

COMPOSTOS IÔNICOS A-B

B (baixa E_i , logo baixa χ)

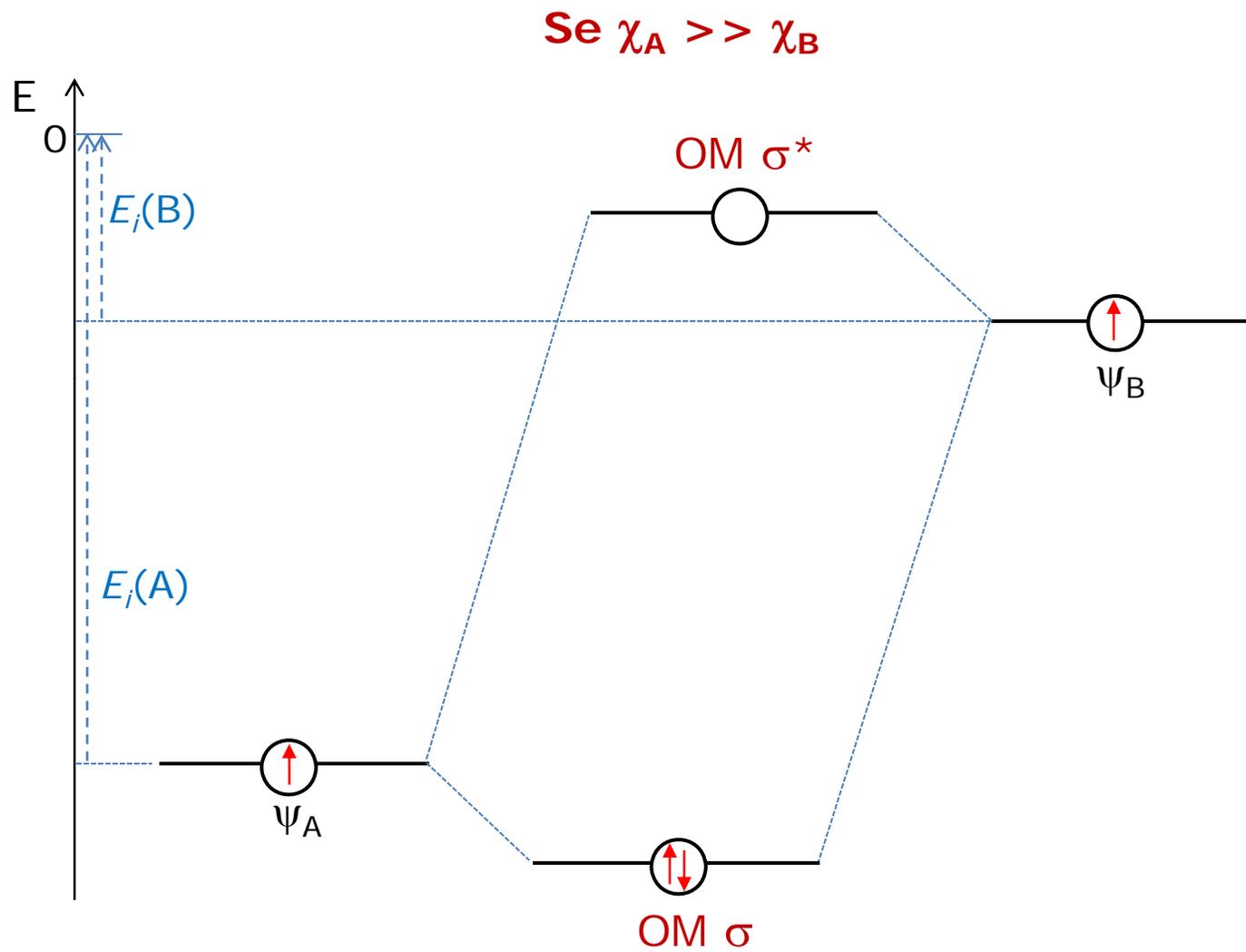
A (alta E_i , logo alta χ)

■ Hidrogénio
■ Metais alcalinos
■ Metais alcalino-terrosos
■ Metais de transição
□ Metalóides
□ Não metais
■ Gases raros
■ Terras raras

1																	2
H 1s ¹																	He 1s ²
3											5	6			8	9	10
Li 1s ² 2s ¹											B 1s ² 2s ² 2p ¹	C 1s ² 2s ² 2p ²	N 1s ² 2s ² 2p ³	O 1s ² 2s ² 2p ⁴	F 1s ² 2s ² 2p ⁵	Ne 1s ² 2s ² 2p ⁶	
11	12											13	14	15	16	17	18
Na [Ne]3s ¹	Mg [Ne]3s ²											Al [Ne]3s ² 3p ¹	Si [Ne]3s ² 3p ²	P [Ne]3s ² 3p ³	S [Ne]3s ² 3p ⁴	Cl [Ne]3s ² 3p ⁵	Ar [Ne]3s ² 3p ⁶
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K [Ar]4s ¹	Ca [Ar]4s ²	Sc [Ar] 3d ¹ 4s ²	Ti [Ar] 3d ² 4s ²	V [Ar] 3d ³ 4s ²	Cr [Ar] 3d ⁵ 4s ¹	Mn [Ar] 3d ⁵ 4s ²	Fe [Ar] 3d ⁶ 4s ²	Co [Ar] 3d ⁷ 4s ²	Ni [Ar] 3d ⁸ 4s ²	Cu [Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	Zn [Ar] 3d ¹⁰ 4s ²	Ga [Ar]4s ² 4p ¹	Ge [Ar]4s ² 4p ²	As [Ar]4s ² 4p ³	Se [Ar]4s ² 4p ⁴	Br [Ar]4s ² 4p ⁵	Kr [Ar]4s ² 4p ⁶
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb [Kr]5s ¹	Sr [Kr]5s ²	Y [Kr] 4d ¹ 5s ²	Zr [Kr] 4d ² 5s ²	Nb [Kr] 4d ⁴ 5s ¹	Mo [Kr] 4d ⁵ 5s ¹	Tc [Kr] 4d ⁵ 5s ²	Ru [Kr] 4d ⁷ 5s ¹	Rh [Kr] 4d ⁸ 5s ¹	Pd [Kr] 4d ¹⁰ 5s ⁰	Ag [Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹	Cd [Kr] 4d ¹⁰ 5s ²	In [Kr]5s ² 5p ¹	Sn [Kr]5s ² 5p ²	Sb [Kr]5s ² 5p ³	Te [Kr]5s ² 5p ⁴	I [Kr]5s ² 5p ⁵	Xe [Kr]5s ² 5p ⁶
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs [Xe]6s ¹	Ba [Xe]6s ²	La [Xe] 5d ¹ 6s ²	Hf [Xe] 5d ² 6s ²	Ta [Xe] 5d ⁴ 6s ²	W [Xe] 5d ⁴ 6s ²	Re [Xe] 5d ⁵ 6s ²	Os [Xe] 5d ⁶ 6s ²	Ir [Xe] 5d ⁷ 6s ²	Pt [Xe] 5d ⁹ 6s ¹	Au [Xe] 5d ¹⁰ 6s ¹	Hg [Xe] 5d ¹⁰ 6s ²	Tl [Xe]6s ² 6p ¹	Pb [Xe]6s ² 6p ²	Bi [Xe]6s ² 6p ³	Po [Xe]6s ² 6p ⁴	At [Xe]6s ² 6p ⁵	Rn [Xe]6s ² 6p ⁶
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116		
Fr [Rn]7s ¹	Ra [Rn]7s ²	Ac [Rn] 6d ¹ 7s ²	Rf [Rn] 6d ² 7s ²	Db [Rn] 6d ³ 7s ²	Sg [Rn] 6d ⁴ 7s ²	Bh [Rn] 6d ⁵ 7s ²	Hs [Rn] 6d ⁶ 7s ²	Mt [Rn] 6d ⁷ 7s ²	Ds [Rn] 6d ⁸ 7s ²	Rg [Rn] 6d ⁹ 7s ²	Uub [Rn] 6d ¹⁰ 7s ²	Uut [Rn] 6d ¹⁰ 7s ² 7p ¹	Uuq [Rn] 6d ¹⁰ 7s ² 7p ²	Uup [Rn] 6d ¹⁰ 7s ² 7p ³	Uuh [Rn] 6d ¹⁰ 7s ² 7p ⁴		

6	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
	Ce [Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	Pr [Xe]4f ³ 6s ²	Nd [Xe]4f ⁴ 6s ²	Pm [Xe]4f ⁵ 6s ²	Sm [Xe]4f ⁶ 6s ²	Eu [Xe]4f ⁷ 6s ²	Gd [Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	Tb [Xe]4f ⁹ 6s ²	Dy [Xe]4f ¹⁰ 6s ²	Ho [Xe]4f ¹¹ 6s ²	Er [Xe]4f ¹² 6s ²	Tm [Xe]4f ¹³ 6s ²	Yb [Xe]4f ¹⁴ 6s ²	Lu [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²
7	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	Th [Rn]6d ² 7s ²	Pa [Rn] 5f ² 6d ¹ 7s ²	U [Rn] 5f ³ 6d ¹ 7s ²	Np [Rn] 5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	Pu [Rn] 5f ⁶ 7s ²	Am [Rn] 5f ⁷ 7s ²	Cm [Rn] 5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	Bk [Rn] 5f ⁷ 6d ² 7s ²	Cf [Rn] 5f ¹⁰ 7s ²	Es [Rn] 5f ¹⁴ 7s ²	Fm [Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²	Md [Rn] 5f ¹⁴ 6d ² 7s ²	No [Rn] 5f ¹⁴ 6d ³ 7s ²	Lr [Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²

Diagrama de Orbitais Moleculares para dois átomos



**Diagrama de Orbitais Moleculares
para um cristal com N átomos de A e N átomos de B**

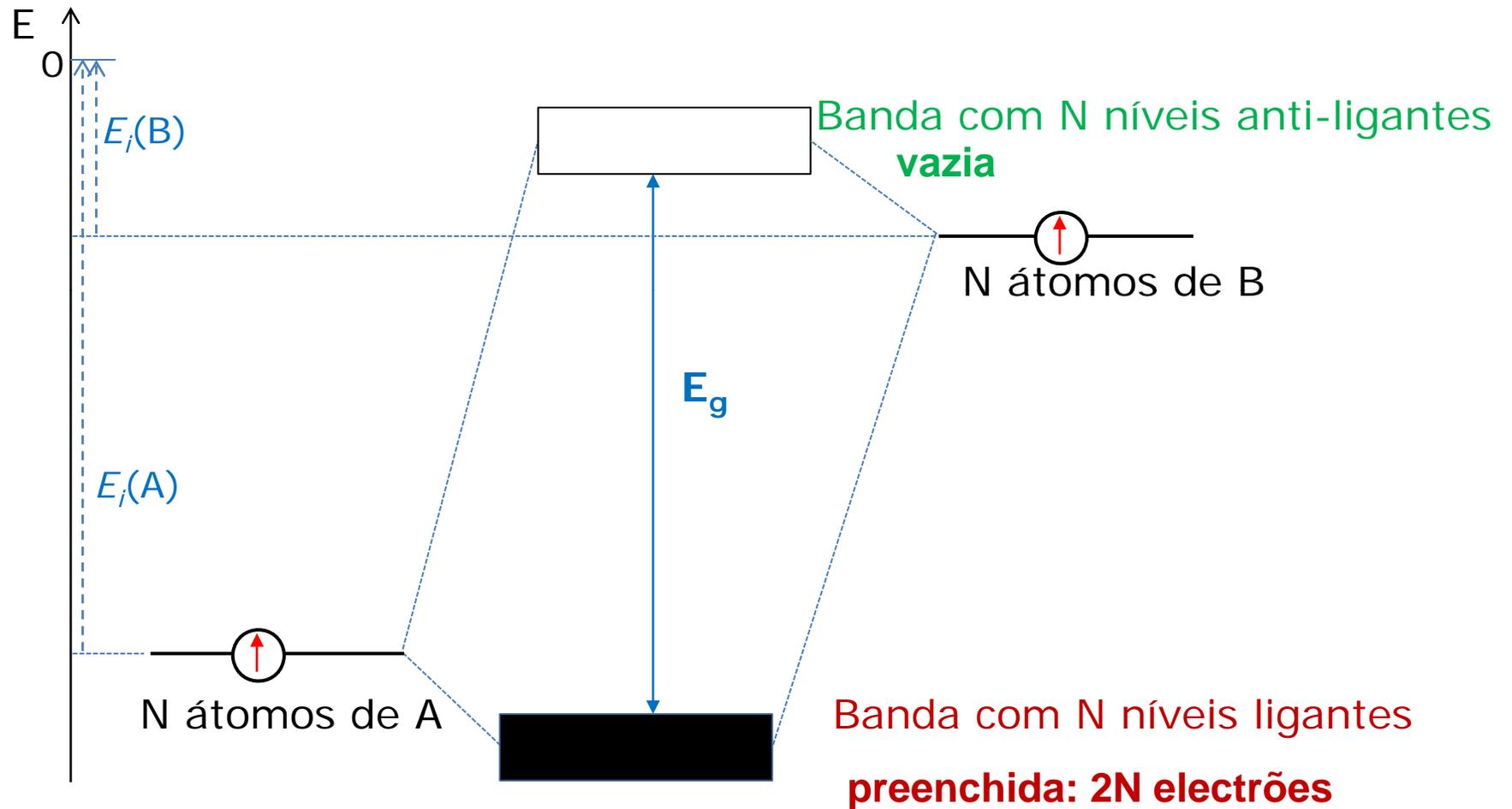
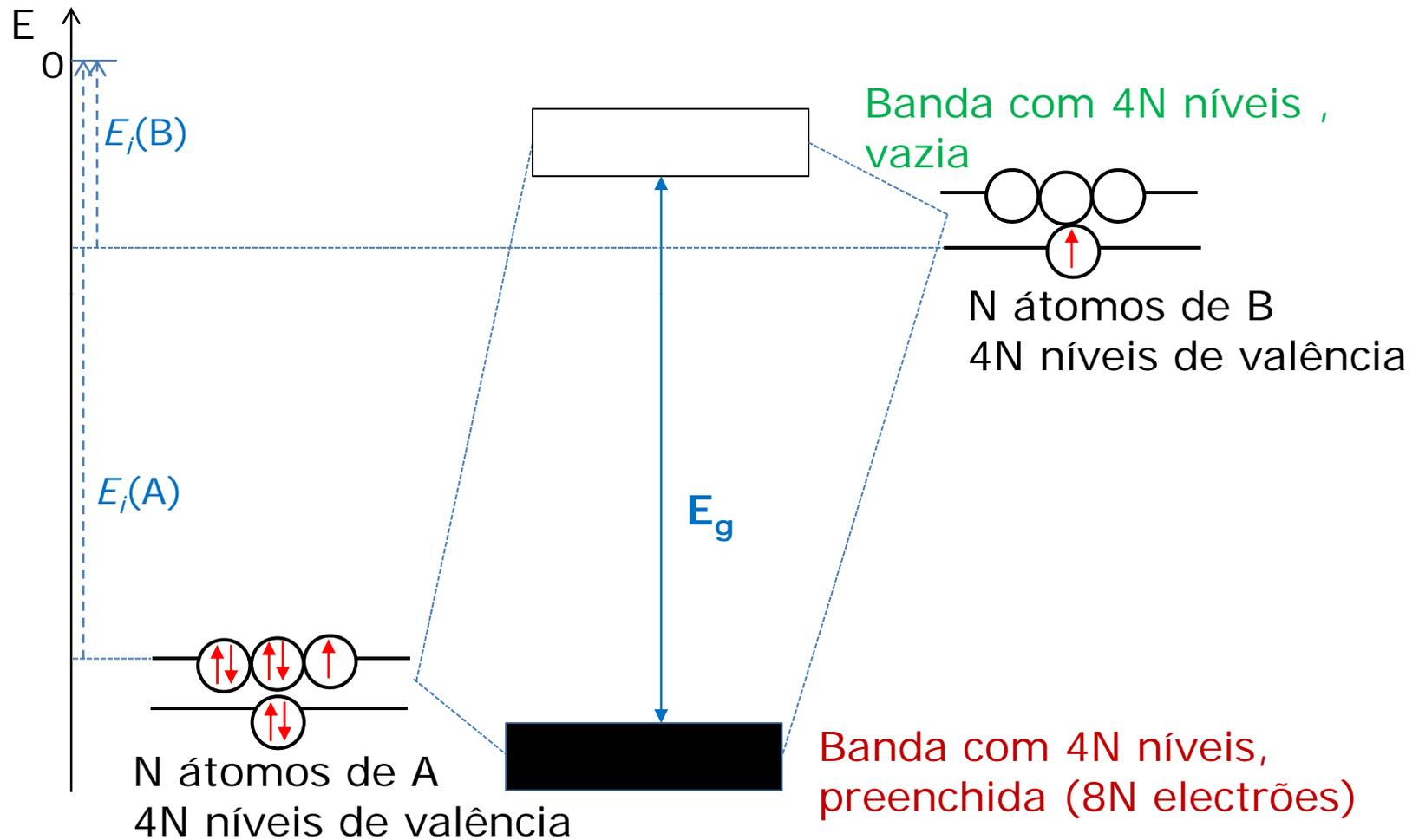
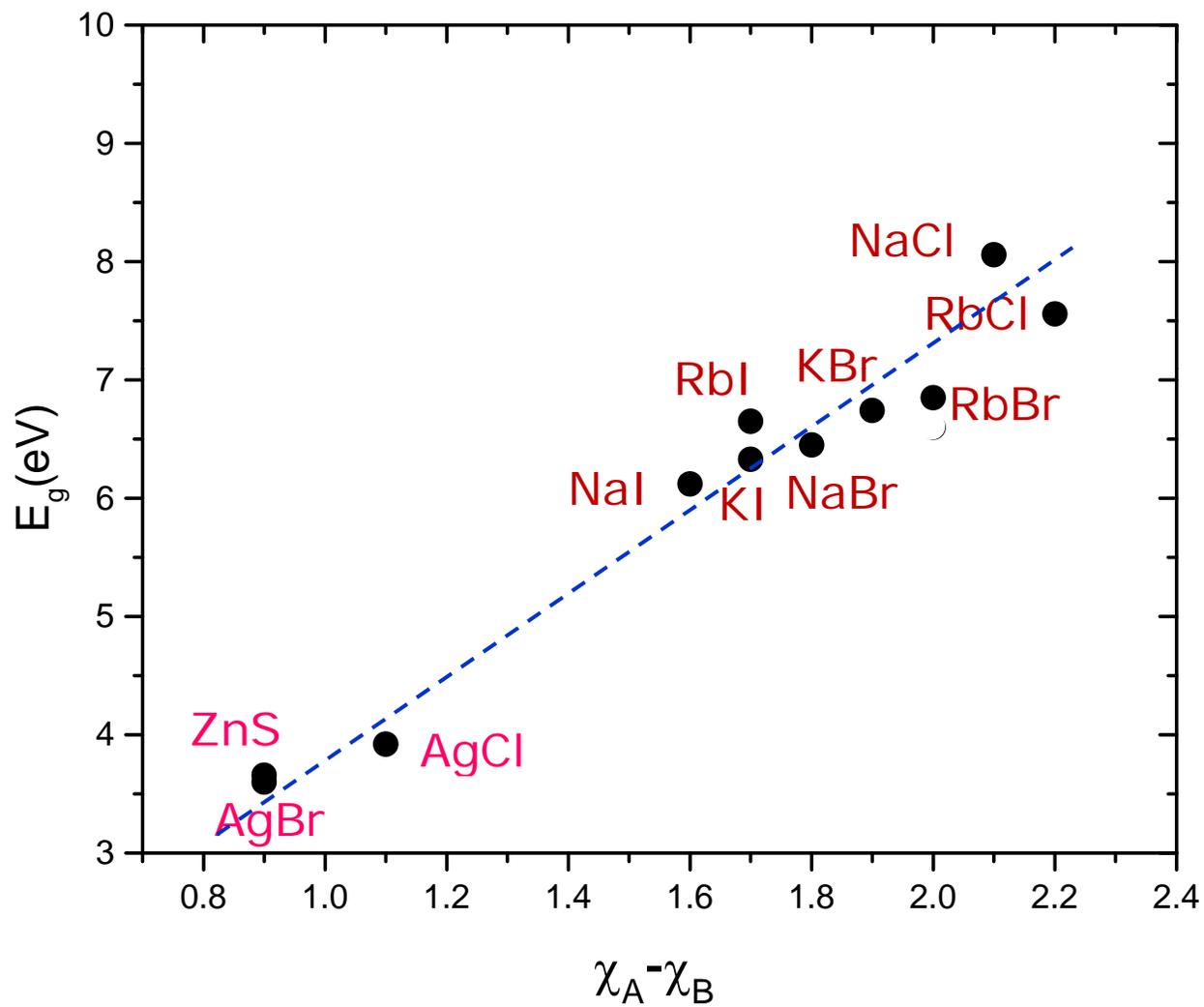


Diagrama de Orbitais Moleculares

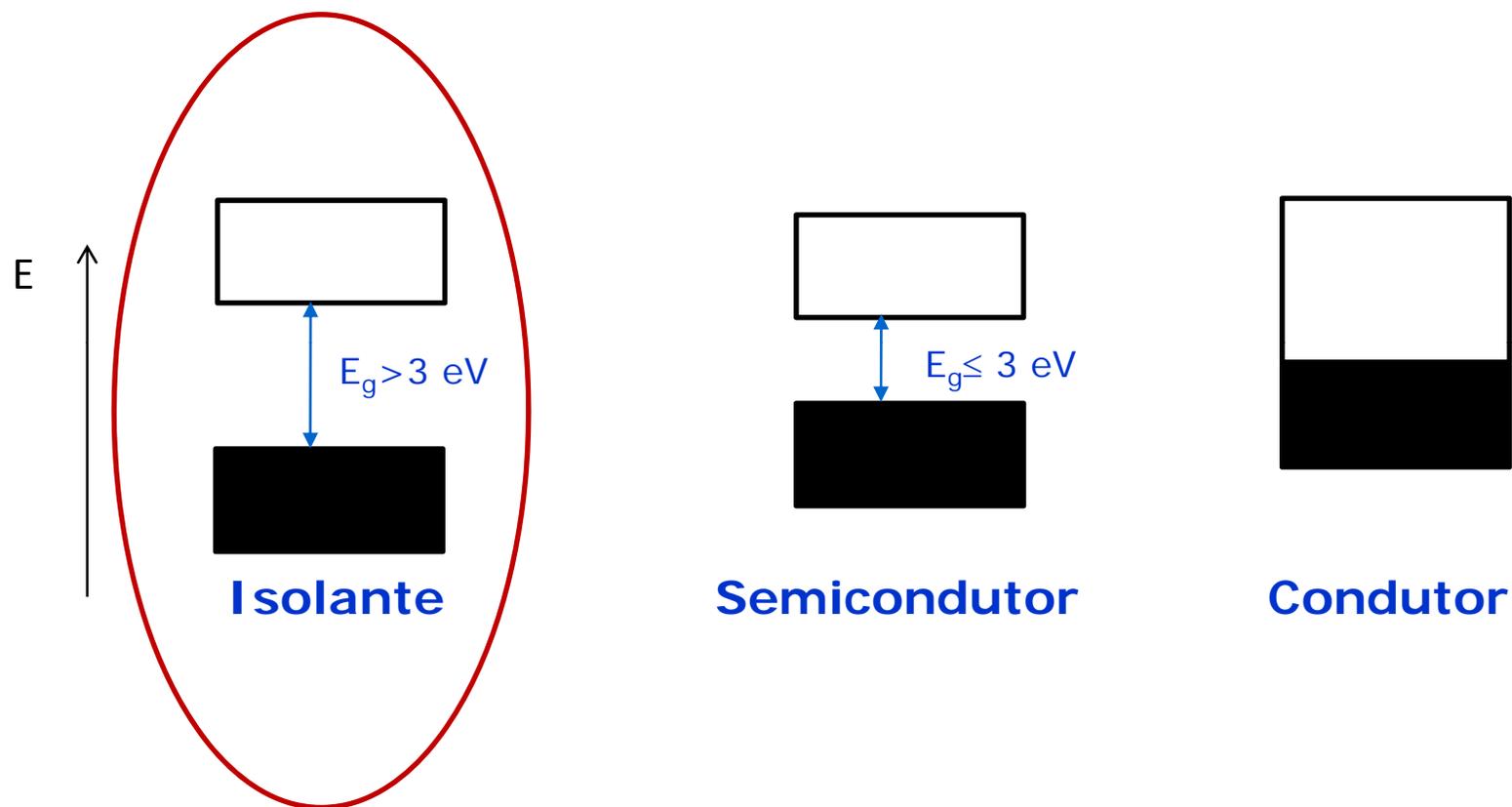
A do grupo 17 (np^5) e **B** do grupo 1 (ns^1)



Variação de E_g com a diferença de Electronegatividades



Diagramas de bandas de níveis de energia



Os compostos iônicos são isolantes

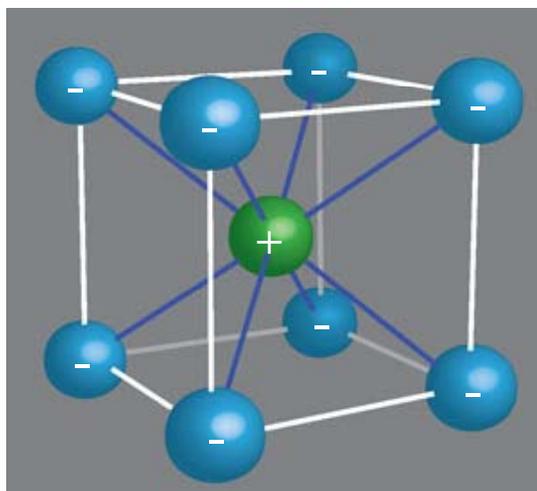
***Percentagens de Carácter Iónico
de Halogenetos e Óxidos dos Metais Alcalinos e Alcalino-Terrosos***

Compostos X⁺Y⁻					Compostos X²⁺Y²⁻			
	Li	Na	K	Rb		Mg	Ca	Sr
F	0.915	0.946	0.955	0.960	O	0.841	0.913	0.926
Cl	0.903	0.935	0.953	0.955	S	0.786	0.902	0.914
Br	0.899	0.934	0.952	0.957	Se	0.790	0.900	0.917
I	0.890	0.927	0.950	0.951	Te	-	0.894	0.903

Estruturas Cristalinas dos Compostos Iônicos

Coordenação cúbica

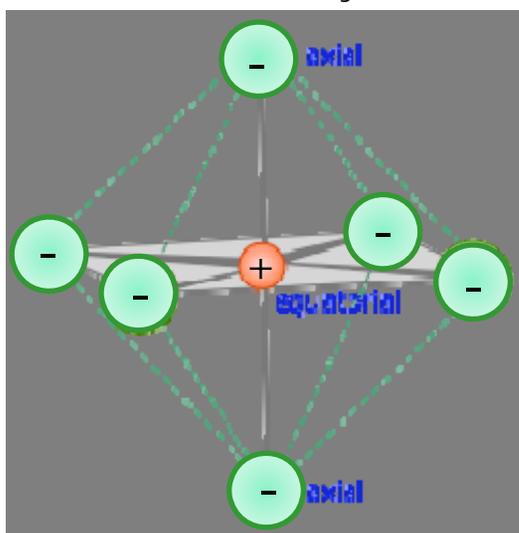
Nº Coordenação = 8



$$r_C/r_A \geq 0.732$$

Coordenação octaédrica

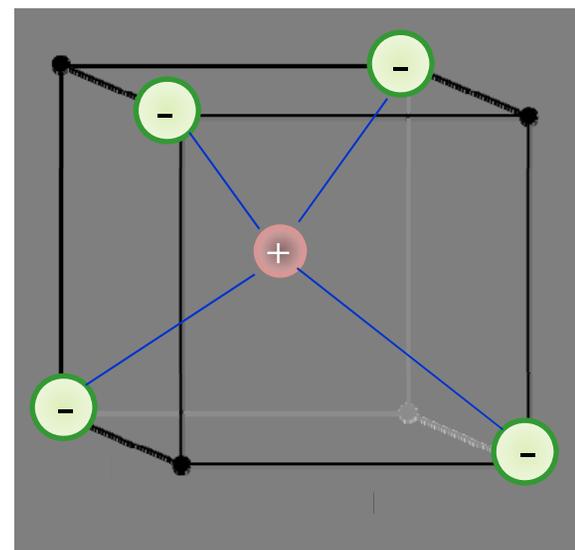
Nº Coordenação = 6



$$r_C/r_A \geq 0.414$$

Coordenação tetraédrica

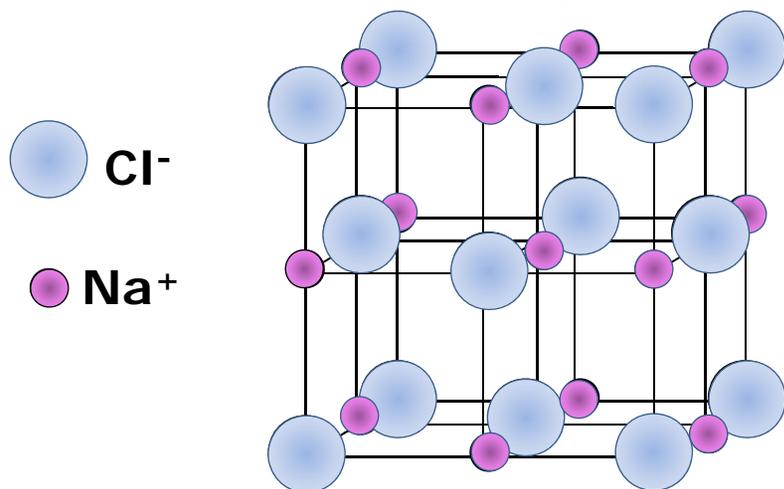
Nº Coordenação = 4



$$r_C/r_A \geq 0.225$$

Estruturas Cristalinas dos Compostos Iônicos

Estrutura do Cloreto de Sódio, NaCl



CFC de íons Cl⁻, com 100% dos interstícios octaédricos preenchidos por Na⁺

ou

Interpenetração de duas estruturas CFC

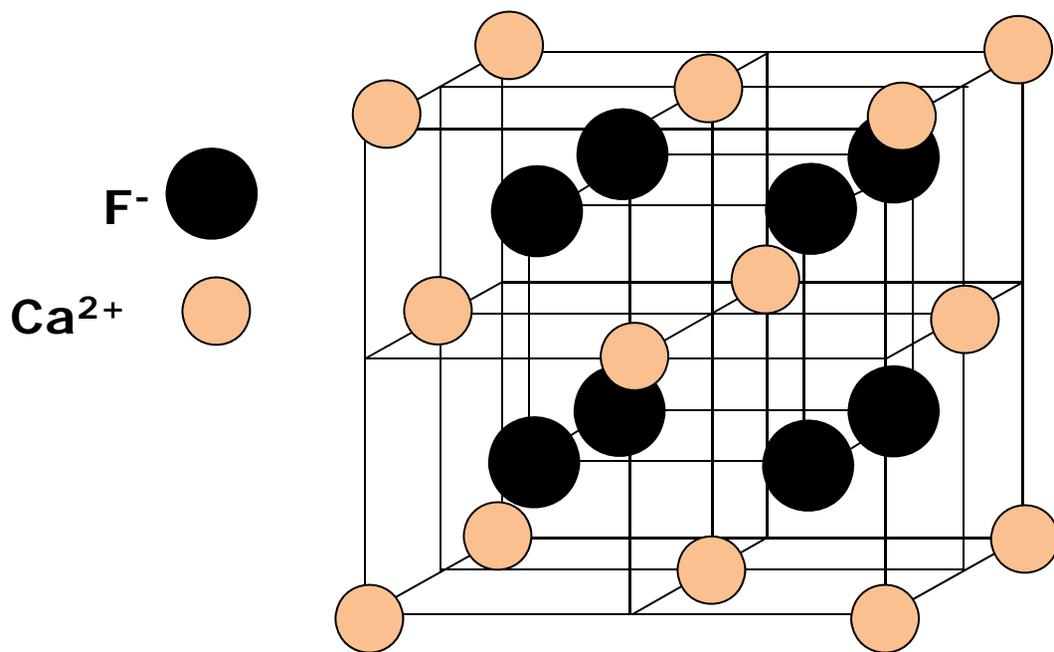
Coordenação: 6

$$r_C/r_A \geq 0.414$$

Cristal	r_C / pm	r_A / pm	r_C/r_A
NaCl	95	181	0.525
KCl	133	181	0.735
KBr	133	195	0.682
AgBr	126	195	0.646
MnO	80	140	0.571

Estruturas Cristalinas dos Compostos Iônicos

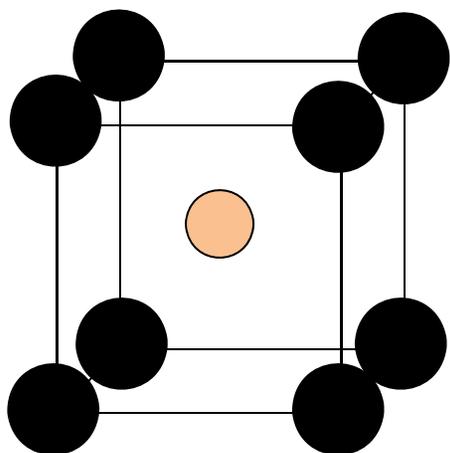
Estrutura do Fluoreto de Cálcio, CaF_2 (Fluorite)



CFC de íões Ca^{2+} , com 100% dos interstícios tetraédricos preenchidos por F^-

Coordenação: 8:4

$$r_{\text{C}}/r_{\text{A}} \geq 0.73$$



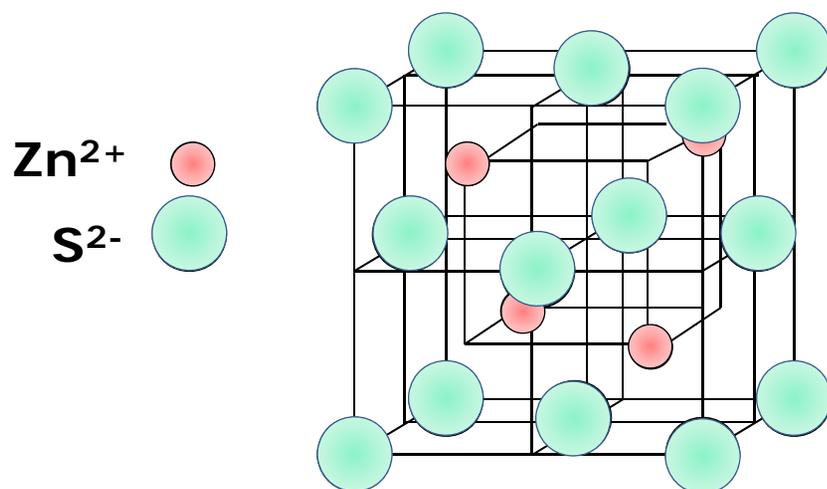
$$r_{\text{Ca}^{2+}} = 99 \text{ pm}$$

$$r_{\text{F}^-} = 136 \text{ pm}$$

$$r_{\text{C}}/r_{\text{A}} = 0.728$$

Estruturas Cristalinas dos Compostos Iônicos

Estrutura do Sulfureto de Zinco, ZnS (Blenda)



CFC de íões S^{2-} com com 50% dos interstícios tetraédricos preenchidos por íões Zn^{2+}

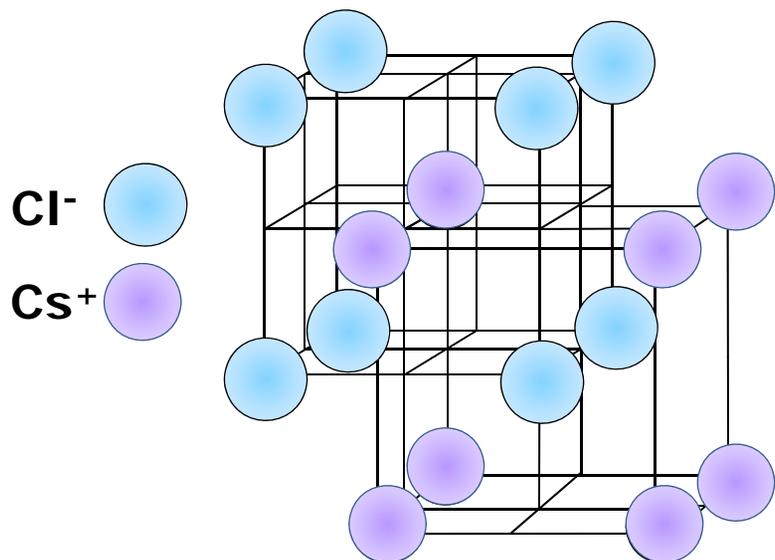
Coordenação: 4

$$r_C / r_A \geq 0.402$$

Cristal	r_C / pm	r_A / pm	r_C / r_A
ZnS	74	184	0.402
CdS	97	184	0.527
ZnSe	74	198	0.374
CuCl	96	181	0.530

Estruturas Cristalinas dos Compostos Iônicos

Estrutura do Cloreto de Césio, CsCl - Semicompacta



*CCC de iões Cl⁻ com 50%
substituídos por iões Cs⁺
ou
Interpenetração de duas
redes CS*

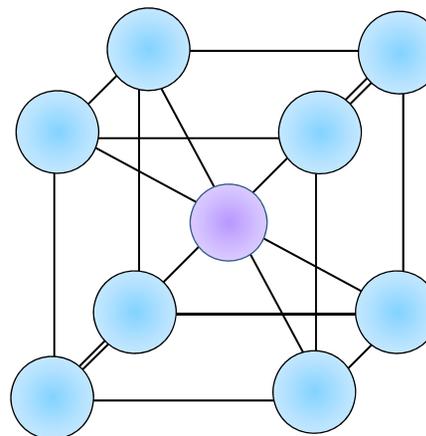
Coordenação: 8

$$r_C/r_A \geq 0.732$$

$$r_{\text{Cs}^+} = 169 \text{ pm}$$

$$r_{\text{Cl}^-} = 181 \text{ pm}$$

$$r_C/r_A = 0.933$$

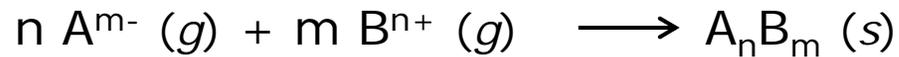


***Estruturas de Compostos Iônicos
consideradas como Estruturas CFC ou HC de Iões
com a totalidade ou parte dos Interstícios Tetraédricos ou Octaédricos
ocupados pelos respectivos Contra-Iões***

Composto	Estrutura	Tipo de interstício preenchido	Fracção de interstícios preenchida
CaF₂ (Fluorite)	CFC	Tetraédrico	1
NaCl	CFC	Octaédrico	1
NiAs	HC	Octaédrico	1
ZnS (blenda)	CFC	Tetraédrico	1/2
(Fe,Zn)S (Wurtzite)	HC	Tetraédrico	1/2
CdCl₂	CFC	Octaédrico	1/2
CdI₂	HC	Octaédrico	1/2
CrCl₃	CFC	Octaédrico	1/3
BiI₃	HC	Octaédrico	1/3
Al₂O₃	CFC	Octaédrico	2/3

Energia de Rede ou Reticular: U

Energia posta em jogo na formação de uma mole de um cristal iónico a partir dos iões constituintes no estado gasoso perfeito, a 0 K.



$$E_{Coulomb} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{Z_C Z_A}{r} e^2$$

Z_A, Z_C – cargas dos iões ; r – distância entre cargas

$$U = U' + U''$$

Energia de interacção atractiva e repulsiva de todos os iões da rede

Energia de repulsão entre os electrões de iões adjacentes

Energia de Rede ou Reticular: U

Para um composto iônico genérico:

$$U = - \frac{A k N_A Z_C Z_A}{r_0} \times (1 - 1/n)$$

Onde: $k = e^2/4\pi\epsilon_0$

$r_0 = r_A + r_C$ (*distância entre os íons próximos na rede cristalina*)

A - constante característica da geometria da rede
(constante de Madelung)

n - constante característica de cada íon ($n > 5$)

A Energia de Rede depende de:

- Cargas dos Íons Z_A e Z_C
- Raios Iônicos r_A e r_C
- Constante de Rede A (*Madelung*)

Valores da Constante de Rede, A (Madelung)

Tipo de Estrutura	Coordenação	Iões	A
NaCl	6:6	+,- ou 2+,2-	1,748
CsCl	8:8	+,-	1,763
ZnS (Blenda)	4:4	+,-	1,638
(Zn,Fe)S (Wurtzite)	4:4	2+,2-	1,641
CaF ₂ (Fluorite)	8:4	2+,2(-)	2.519
TiO ₂ (Rútilo)	6:3	2+,2(-)	2.408
Al ₂ O ₃ (Corundo)	6:4	2(3+),3(2-)	4.172

Influência dos Raios Iônicos e Cargas dos Iões sobre U

Composto (+1,-1)	-U/kJ mol ⁻¹	Composto (+2,-2)	-U/kJ mol ⁻¹
LiF	1034	-	-
LiCl	833	-	-
LiBr	787	-	-
NaF	914	MgO	3850
NaCl	766	-	-
NaBr	728	-	-
KF	812	CaO	3477
KCl	690	-	-
KBr	663	-	-
KI	632	-	-
RbF	780	SrO	3205

A energia de rede aumenta com as cargas dos iões e diminui com o aumento dos raios iônicos

Propriedades dos Compostos Iônicos

Temperaturas de Fusão e de Ebulição (°C)

Efeito do Raio

← T_f, T_e

		Compostos X ⁺ Y ⁻				Compostos X ²⁺ Y ²⁻			
		F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻		O ²⁻	S ²⁻	
T_f	Temp. de Fusão	Li ⁺	845	605	550	449	Be ²⁺	2530	
		Na ⁺	993	801	747	661	Mg ²⁺	2852	>2000
		K ⁺	858	770	734	681	Ca ²⁺	2614	
		Rb ⁺	795	718	693	647	Sr ²⁺	2420	
		Cs ⁺	682	645	636	626	Ba ²⁺	1918	
T_e	Temp. de Ebulição	Li ⁺	1676	1325	1265	1180	Be ²⁺	3900	
		Na ⁺	1695	1413	1390	1304	Mg ²⁺	3600	
		K ⁺	1505	1500*	1435	1330	Ca ²⁺	2850	
		Rb ⁺	1410	1390	1340	1300	Sr ²⁺	3000	
		Cs ⁺	1251	1290	1300	1280	Ba ²⁺		

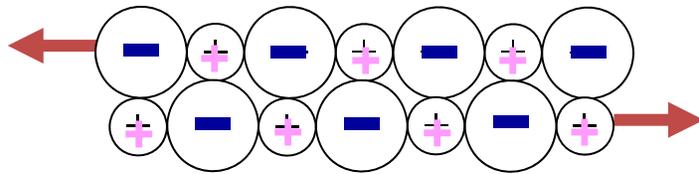
exceções

Efeito da Carga

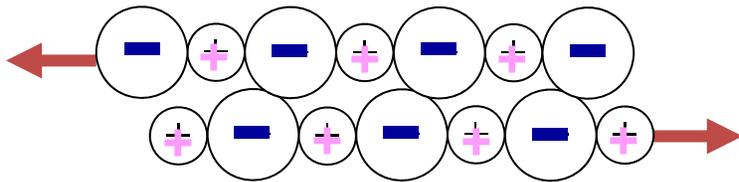
Composto	$r / 10^{-10} \text{ m}$	T. Fusão / °C
NaF	2.31	992
CaO	2.40	2570

A temperatura de fusão aumenta com o produto das cargas dos íons, em consequência do aumento de U

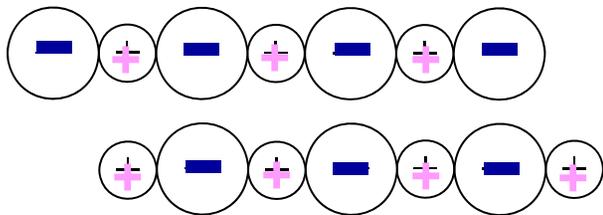
Fragilidade e Indeformabilidade



Dois planos de um cristal iônico submetidos a uma tensão de corte



Uma deformação muito pequena é suficiente para aproximar íons do mesmo sinal



O aumento das repulsões é suficiente para separar os planos e **quebrar o cristal**

Dureza

Composto	Cargas	$r / 10^{-10} \text{ m}$	$-U / \text{kJ mol}^{-1}$	Dureza/ esc. Mohs
MgO	-2, +2	2.10	3929	6.5
CaO	-2, +2	2.40	3477	4.5
SrO	-2, +2	2.57	3205	3.5
BaO	-2, +2	2.77	3042	3.3
NaBr	-1, +1	2.75	728	2.5

A dureza aumenta como aumento da Energia Reticular:

- aumenta com as cargas dos íões***
- diminui com o aumento dos raios iónicos***

Solubilidade em Água (mol l⁻¹)

Ião	F⁻	Cl⁻	Br⁻	I⁻
Li⁺	0.10	15.03	16.70	12.33
Na⁺	1.00	6.11	11.27	12.28
K⁺	15.89	4.65	4.49	7.68
Rb⁺	12.50	6.37	5.93	7.16
Cs⁺	24.16	9.64	5.84	1.69

A solubilidade aumenta com a diferença de tamanho dos iões

Sumário 14

- **Ligação Iónica**
- **Modelo da Ligação Iónica**
- **Estrutura Electrónica dos Cristais Iónicos**
- **Estruturas dos Cristais Iónicos**
 - Factores Determinantes das Estruturas Iónicas
 - Esferas de Coordenação: Cúbica; Octaédrica; Tetraédrica
 - Construção de Cristais Iónicos a partir de Estruturas Compactas de Iões Negativos: NaCl; ZnS; CaF₂
 - Estruturas Semicompactas: CsCl
- **Formação de Cristais Iónicos. Energia Reticular**
 - Factores condicionantes da Energia Reticular
- **Propriedades Físicas dos Cristais Iónicos**
 - Temperaturas de Fusão e de Ebulição; Propriedades Mecânicas; Solubilidade; Condutibilidade Eléctrica.