

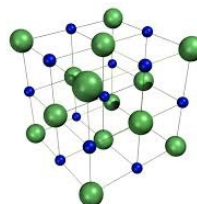
Compostos iônicos

CQ132 - 2014

Tipos de sólidos

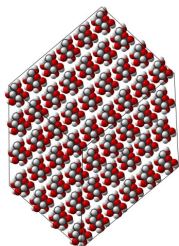
1.1) Sólidos iônicos

- Interações eletrostáticas
- altas T.F., baixa condutividade elétrica, alta dureza e quebradiços



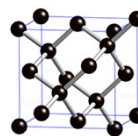
1.2) Sólidos Moleculares

- Formados por moléculas unidas por forças de van der Waals
- Presença de forças fracas que mantém as moléculas unidas acarreta em sólidos de baixa T.F.



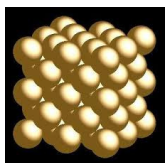
1.3) Sólidos Covalentes

- Sólidos formados por arranjos covalentes por toda a sua extensão
- sólidos com alta dureza e altas T.F.

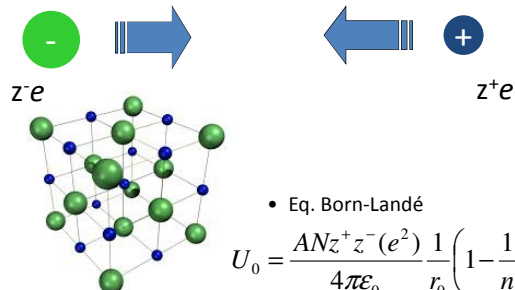


1.4) Sólidos Metálicos

- Sólidos formados somente por átomos metálicos mantido por ligações metálicas
- bons condutores de calor e de eletricidade. Maleáveis. Baixas T.F.

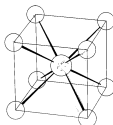


Ligação iônica



Estruturas Cristalinas

- Estrutura do NaCl (Halite)
 - Tipo cúbico de face centrada (*fcc*)
 - Coordenação (6,6) - octaedral
 - Ex. Hales de metais alcalinos e alguns óxidos
- Estrutura do CsCl
 - Cúbico
 - Coordenação (8,8) - cúbico
 - Ex. CsX (X = Cl, Br, I) e sais de NH_4^+



CsCl

Estrutura Cristalina

- ZnS cristaliza em duas estruturas (polimorfos)
- Wurtzita: hexagonal
 - (4,4) - tetraedral
- Blenda de Zn (esfalerita): cúbica
 - (4,4) - tetraedral
- Ex. AgI, SiC, ZnO



Wurtzita



Blenda de zinco

Estrutura Cristalina

- Fluorita (CaF_2)
 - Cúbica
 - (8,4) - cúbico
 - Antifluorita (K_2O)
- Rutilo (TiO_2)
 - Hexagonal
 - (6,3) - octaedral

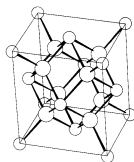
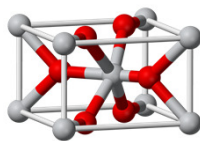


Fig. 4.3 Unit cell of the fluorite structure; smaller circle is Ca (not drawn to scale); cubic, space group $Fm\bar{3}m$. [From Ladd, M. F. C. *Structure and Bonding in Solid State Chemistry*; Wiley: New York, 1979. Reproduced with permission.]



Constante de Madelung

Structure	Coordination number	Geometrical factor, A	Conventional factor, A^a
Sodium chloride	6:6	1.74756	1.74756
Cesium chloride	8:8	1.76267	1.76267
Zinc blende	4:4	1.63806	1.63806
Wurtzite	4:4	1.64132	1.64132
Fluorite	8:4	2.51939	5.03878
Rutile	6:3	2.408 ^b	4.816 ^b
β -Cristobalite	4:2	2.298	4.597
Corundum	6:4	4.1719 ^b	25.0312 ^b

^a Use Z_{\pm} = highest common factor.

^b Exact values depend upon details of structure.

Expoente de Born

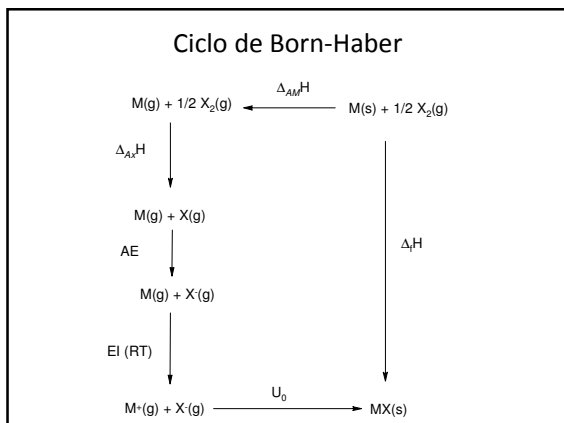
Configuração do íon n

- He 5
- Ne 7
- Ar 9
- Kr 10
- Xe 12

Cálculo de U_0 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

- Ex. (NaCl)
- $N = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- $\epsilon_0 = 8.854188 \times 10^{-12} \text{ C}^2\cdot\text{J}^{-1}\text{m}^{-1}$
- $r_0 = ?$; $r\{\text{Na}^+\} = 98 \text{ pm}$, $r\{\text{Cl}^-\} = 181 \text{ pm}$; $\rho = 10^{-12}$
- $e = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ C}$

$$U_0 = \frac{ANz^+z^-}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$



Ciclo de Born-Haber

- Ex: NaCl: Calcule U_0 (kJ.mol⁻¹)
 - PI(Na)= 496 kJ.mol⁻¹
 - RT (298 K) = 2.5 kJ.mol⁻¹
 - AE(Cl)=349 kJ.mol⁻¹
 - $\Delta_{dissoc}H (Cl_2) = 121$ kJ.mol⁻¹
 - $\Delta_{subl}H (Na) = 108$ kJ.mol⁻¹
 - $\Delta_fH (NaCl) = -411$ kJ.mol⁻¹

Salt	Experimental (Born-Haber cycle)	Simple model (Eq. 4.13)	"Best values" ^a	Kapustinskii approximation ^b
LiF	1034	1008	1033	952.7
LiCl	840.1	811.3	845.2	803.7
LiBr	781.2	766.1	797.9	792.9
LiI	718.4	708.4	739.7	713.0
NaF	914.2	902.0	915.0	884.9
NaCl	770.3	755.2	777.8	752.9
NaBr	728.4	718.8	739.3	713.4
NaI	680.7	663.2	692.0	673.6
KF	812.1	797.5	813.4	788.7
KCl	701.2	676.5	708.8	680.7
KBr	671.1	659.8	679.5	674.9
KI	632.2	623.0	640.2	613.8
RbF	780.3	761.1	777.8	760.2
RbCl	682.4	661.5	686.2	661.9
RbBr	654.0	636.4	659.0	626.3
RbI	616.7	602.5	622.2	589.9
CsF	743.9	723.0	747.7	713.0
CsCl	629.7	622.6	652.3	625.1
CsBr	612.5	599.6	632.2	602.1
CsI	584.5	568.2	601.2	563.6

^a Calculated using a modified Born equation with corrections for polarization effects, repulsion between nearest and next nearest neighbors, and zero-point energy (Cubicciotti, D. J. *Chem. Phys.* 1959, 31, 1646-1651; *ibid.*, 1961, 34, 2189).

^b See Eq. 4.20.

Raio iônico

- Aumenta no grupo: $Li^+ < Na^+ < K^+$
- Diminui no período: $Ca^{2+} > Mn^{2+} > Zn^{2+}$
- Diminui com o número de oxidação: $Fe^{2+} > Fe^{3+}$
- Aumenta com o número de coordenação*

Regras de Pauling para sólidos iônicos

- 1ª. Razão em raios: Um poliedro de coordenação de ânions é formada sobre cada um cátion, distância cátion-ânion é determinada pela soma dos raios iônicos e o número de coordenação (NC) pela razão entre raios.

$$\rho = \frac{r_<}{r_>}$$

Previsão da possível estrutura com base em ρ

Ion	CN	$R_i/\text{Å}$	Ion	CN	$R_i/\text{Å}$
NaCl			Fe ²⁺	4	0.63
FeO				6	0.61
SnO ₂				8	0.92
SrF ₂			Na ⁺	4	0.99
				6	1.02
				8	1.18
				9	1.24
				12	1.39
Ion	CN	$R_i/\text{Å}$	Sr ²⁺	4	0.55
F ⁻¹	6	1.33		6	0.69
Cl ⁻¹	6	1.81		8	0.81
O ⁻²	2	1.21		6	1.18
	6	1.40		8	1.26
	8	1.42		10	1.36

2ª Regra: A regra da soma das valências.

- A valência de um ânion situado no centro de um poliedro de uma estrutura iônica estável irá compensar as cargas eletrostáticas dos cátions situados nos vértices, e vice-versa.

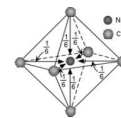
$$\xi = -\sum s_i \quad s_i = \frac{Z^i}{C.N.}$$

2ª Regra: A regra da soma das valências.

- NaCl: Estrutura da halita, geometria octaédrica.

$$s_{(Na^+)} = \frac{+1}{6}$$

$$\xi_{(Cl^-)} = -\sum \frac{1}{6} = 6 \times \frac{1}{6} = -1$$



2ª Regra: A regra da soma das valências.

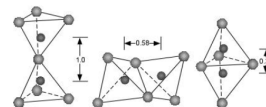
- Rutilo: Geometria octaédrica ao redor do Ti^{4+}

$$s_{(Ti^{4+})} = \frac{+4}{6}$$

$$\xi_{(O^{2-})} = -2 = -\sum \frac{4}{6} \Leftrightarrow n \left(\frac{4}{6} \right) = 2 \Leftrightarrow n = 3$$

Regras de Pauling para sólidos iônicos

- Existem: 3ª: Conexão entre poliedros;



- 4ª: Alta valência e baixo número de coordenação;
- E 5ª regra: A regra da parcimônia.

Exercício

- Por meio das regras de 1 e 2 de Pauling para os cristais iônicos, preveja qual deve ser a geometria ao redor do metal, a estrutura iônica e o número de coordenação do ânion para o ZnS.
- Dados: Zn^{2+} : r (CN4)=0,60; (CN6)=0,74; (CN8) = 0,90; S^{2-} : r = 1,84.

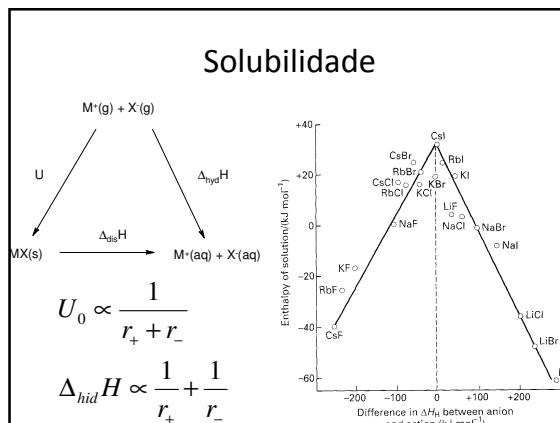
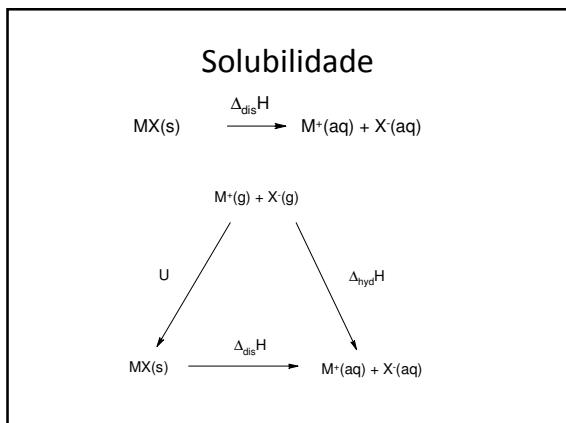
Propriedades de substâncias iônicas

- São normalmente solúveis em solventes polares de alta permissividade (constante dielétrica).

- H_2O : $82\epsilon_0$ ($\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} C^2m^{-1}J^{-1}$)
- CH_3CN : $33\epsilon_0$
- NH_3 : $25\epsilon_0$

$$U_0 = \frac{ANz^+z^-}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

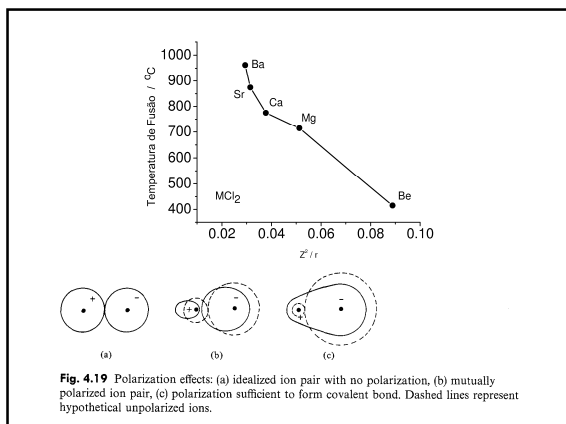
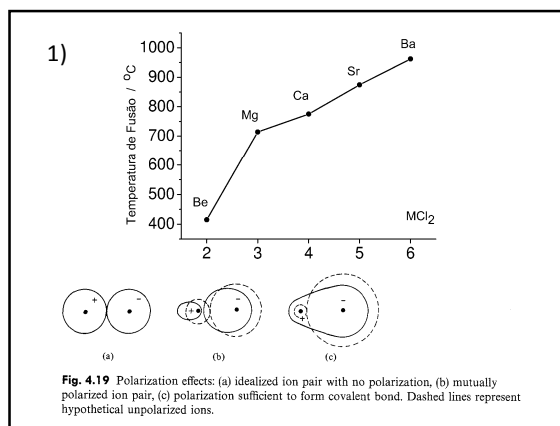
- Normalmente a interação íon-dipolo fornece energia suficiente para romper a rede cristalina



Caráter covalente em ligações iônicas

- Regras de Fajans
 - Cátions de alta densidade de carga exercem maior efeito sobre ânions maiores.
 - Ânions mais carregados e mais polarizáveis sofrem mais efeitos de polarização
 - Configuração eletrônica do cátion; elétrons *d* blindam pouco ⇒ metais de transição são mais polarizáveis

Fig. 4.19 Polarization effects: (a) idealized ion pair with no polarization, (b) mutually polarized ion pair, (c) polarization sufficient to form covalent bond. Dashed lines represent hypothetical unpolarized ions.



Efeitos de polarização

2) LiF (845 °C); LiCl (605 °C); LiBr (550 °C)

3) CaCl₂ pf = 782 °C x HgCl₂ pf = 276 °C
 $r(\text{Ca}^{2+}) = 106 \text{ pm}$ $r(\text{Hg}^{2+}) = 112 \text{ pm}$

Fig. 4.19 Polarization effects: (a) idealized ion pair with no polarization, (b) mutually polarized ion pair, (c) polarization sufficient to form covalent bond. Dashed lines represent hypothetical unpolarized ions.