

## 8. COMPOSTOS IÓNICOS

### ÍNDICE

8.1. Objectivos	1
8.2. Introdução	3
8.2.1. A Ligação Iónica como um Caso Limite da Ligação Química	3
8.2.2. Compostos Iónicos mais Comuns	4
8.3. Estruturas dos Cristais Iónicos	4
8.3.1. Factores Determinantes das Estruturas Iónicas	4
8.3.1.1. Estrutura Electrónica de Cristais Iónicos	5
8.3.1.2. Raios Iónicos	6
8.3.1.3. Esferas de Coordenação	8
8.3.2. Construção de Cristais Iónicos a Partir de Estruturas Compactas de Iões Negativos	10
8.3.2.1. Estrutura do Cloreto de Sódio, NaCl	11
8.3.2.2. Estrutura da Blenda, ZnS	12
8.3.2.3. Estrutura do Cloreto de Césio	13
8.3.2.4. Estrutura da Fluorite, CaF <sub>2</sub>	14
8.4. Formação de Cristais Iónicos	15
8.4.1. Energia Reticular	15
8.4.1.1. Ciclo de Born–Haber	17
8.4.1.2. Factores Condicionantes da Energia Reticular	19
8.4.2. Estabilidade	20
8.4.2.1. Energias postas em Jogo	21
8.4.2.2. Consequências para a Estequiometria	22
8.5. Propriedades Físicas dos Cristais Iónicos	22
8.5.1. Temperaturas de Fusão e de Ebulição	23
8.5.2. Propriedades Mecânicas – Dureza, Fragilidade e Indeformabilidade	24
8.5.3. Solubilidade	24
8.5.4. Condutibilidade Eléctrica	25

## 8.1. Objectivos

No fim deste capítulo o aluno deve ser capaz de:

1. Identificar na Tabela Periódica pares de elementos representativos que formem compostos iónicos.
2. Dados dois elementos representativos da Tabela Periódica de electronegatividades muito diferentes, saber prever a estequiometria do composto iónico possível entre eles.
3. Dadas as dimensões relativas dos iões de um dado composto, saber prever o número de coordenação de cada um dos iões.
4. Identificar e visualizar as estruturas-tipo mais frequentes nos compostos iónicos: NaCl, ZnS, CsCl e CaF<sub>2</sub>.
5. Conceber as mesmas estruturas como estruturas HC ou CFC de iões, cujos interstícios, tetraédricos ou octaédricos, são preenchidos, total ou parcialmente, com iões de sinal contrário.
6. Identificar a energia reticular como responsável pela coesão (e portanto pelas propriedades coesivas) num cristal iónico.
7. Relacionar a energia reticular com as cargas e os raios dos iões constituintes do composto.
8. Comparar a energia reticular de dois ou mais compostos iónicos diferentes.
9. Compreender o conceito de estabilidade dos compostos iónicos.
10. Discutir e comparar um conjunto de propriedades físicas dos compostos iónicos (temperaturas de fusão e ebulição, propriedades mecânicas) com base na energia reticular.

## 8.2. Introdução

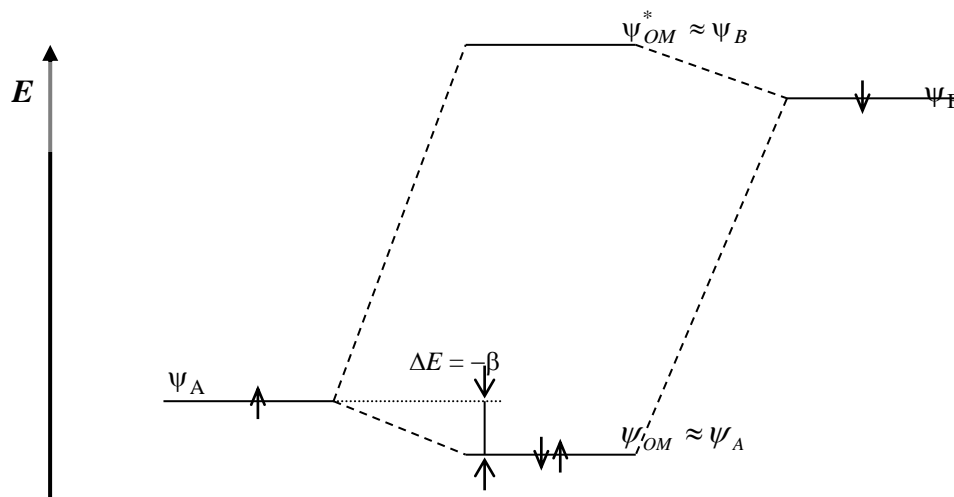
### 8.2.1. A Ligação Iônica como um Caso Limite da Ligação Química

No Capítulo 4 vimos, de forma genérica, como tratar a interação entre átomos.

No caso de átomos muito electronegativos e semelhantes entre si, vimos que se podiam introduzir algumas simplificações à abordagem genérica e conseguimos, com um modelo simplificado (Ligação Covalente), racionalizar os dois aspectos prioritários para o estabelecimento de uma ponte entre o microscópico e o macroscópico: a distribuição espacial dos átomos num conjunto a que chamámos molécula, bem como a energética do sistema.

Referimos também que há duas outras situações limites que possibilitam o tratamento da interação entre átomos de forma simplificada. Uma delas acontece quando os átomos envolvidos têm energias de ionização e electronegatividades baixas (Ligação Metálica).

A outra acontece quando os átomos envolvidos têm electronegatividades muito diferentes (Ligação Iônica). Neste caso, as energias das orbitais valência dos dois átomos são muito diferentes e, de acordo com o critério da semelhança de energias para a CLOA (Cap. 4), a interferência das orbitais é fraca (o valor absoluto do integral de ressonância  $\beta$  é pequeno). Consequentemente, as orbitais moleculares formadas são praticamente coincidentes com as orbitais atómicas. A Fig. 8.1 esquematiza a situação para dois átomos, cada um deles com uma única orbital contendo electrões desemparelhados:



**Fig. 8.1.** Diagrama de orbitais moleculares para dois átomos de electronegatividades muito diferentes. Representa-se apenas uma orbital de cada átomo contendo um único electrão. A pequena diferença  $\Delta E = -\beta$  ( $\beta$  é negativo) significa uma quase ausência de sobreposição e de interferência das nuvens electrónicas de A e de B.

A distribuição dos electrões pelas orbitais moleculares, obedecendo ao princípio da energia mínima, leva o electrão desemparelhado de B a ocupar a orbital  $\psi_A$ . Como consequência, o

átomo A adquire carga negativa e o átomo B carga positiva, daqui resultando uma contribuição iónica (atração de Coulomb entre as cargas) para a ligação A–B (relembrar a percentagem de carácter iónico da ligação).

Quanto maior for a diferença de electronegatividades dos átomos A e B, menor será a contribuição covalente (medida pelo integral de ressonância  $\beta$ ). No caso limite de uma diferença de electronegatividades infinita, o  $\Delta E = -\beta$  da Fig. 7.1 seria nulo, o que significaria uma total ausência de sobreposição das nuvens electrónicas de A e de B. Logo, em termos práticos, ocorreria apenas a transferência de um electrão de B para A e formar-se-iam dois iões  $B^+$  e  $A^-$ . Nesta condição limite (100% de carácter iónico), a ligação entre átomos de A e B resultaria apenas da interacção de Coulomb entre esferas carregadas (iões) e o composto resultante seria 100% iónico. Como sabemos, esta “ligação iónica pura” não existe; mas o respectivo modelo é aplicável e de grande utilidade em muitas situações.

### 8.2.2. Compostos Iónicos mais Comuns

Considera-se um composto como iónico sempre que nele participem entidades entre as quais tenha havido uma transferência de electrões (um, dois ou, mais raramente, três), o que só acontece quando as suas electronegatividades são bem distintas.

Os compostos iónicos mais comuns são formados entre os elementos do bloco s da Tabela Periódica (grupos 1 e 2) e os elementos dos grupos 16 e 17. Exemplos simples são o NaCl (cloreto de sódio), o CsCl (cloreto de cézio), o LiF (fluoreto de lítio) ou o CaO (óxido de cálcio). Outros compostos iónicos bem conhecidos são formados por iões poliatómicos, como os sulfatos, em que o ião negativo é o  $SO_4^{2-}$ , ou os sais de amónio, em que o ião positivo é o  $NH_4^+$ .

## 8.3. Estruturas dos Cristais Iónicos

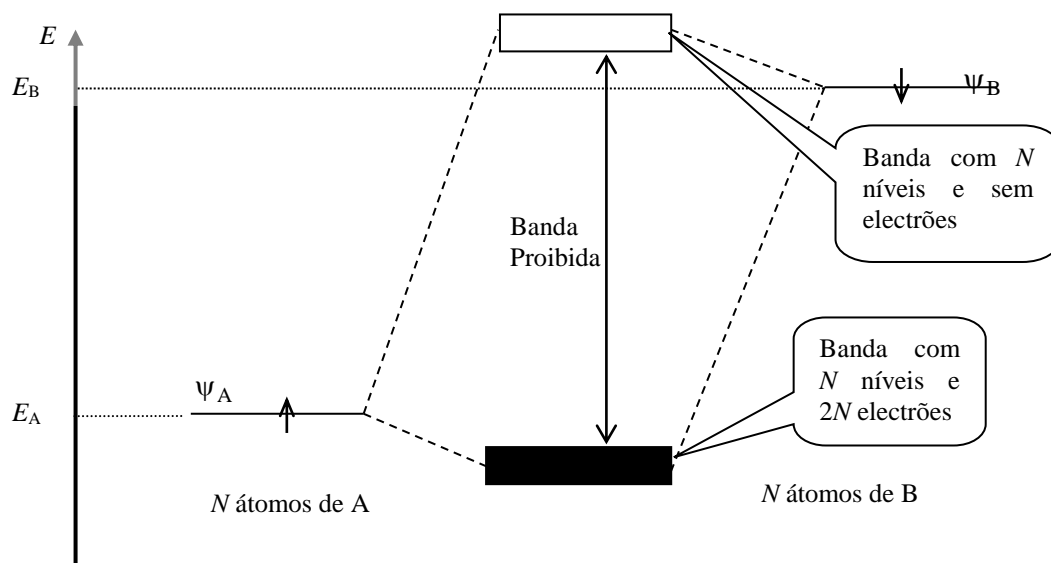
### 8.3.1. Factores Determinantes das Estruturas Iónicas

Na “ligação iónica pura” (caso limite, com total ausência de sobreposição das nuvens electrónicas de  $A^-$  e de  $B^+$ ), a distribuição espacial dos iões  $A^-$  e  $B^+$  é ditada por critérios puramente geométricos, que têm em conta três aspectos: (i) quanto mais iões de sinal contrário rodearem um dado ião, mais forte é a interacção (estabelecem-se “mais ligações”); (ii) iões do mesmo sinal devem estar o mais afastados possível para minimizar as repulsões; e (iii) a estequiometria do composto (ditada pela neutralidade eléctrica) tem de ser respeitada.

### 8.3.1.1. Estrutura Electrónica de Cristais Iónicos

A conjugação dos três critérios anteriores tem como primeira consequência o desaparecimento da noção de molécula. Com efeito, se um dado ião se rodeia de tantos iões de sinal contrário quantos os que couberem à sua volta, não faz sentido identificar uma unidade preferencial constituída por um dado par ião positivo – ião negativo. A fórmula de um composto iónico não tem, por isso, o mesmo significado de uma fórmula molecular: quando se escreve, por exemplo, NaCl, isto significa que em qualquer quantidade de cloreto de sódio existem tantos iões  $\text{Na}^+$  como  $\text{Cl}^-$ <sup>1</sup> (estequiometria 1:1), e, quando se escreve  $\text{CaCl}_2$ , que em qualquer quantidade de cloreto de cálcio existem duas vezes mais iões negativos ( $\text{Cl}^-$ ) do que iões positivos ( $\text{Ca}^{2+}$ ) (estequiometria 1:2).

Esta nova visão de um composto iónico tem uma implicação óbvia sobre o esquema da Fig. 8.1: não faz sentido traçar aquele diagrama para um átomo de A e outro de B, mas sim, no caso de um composto de estequiometria 1:1, representá-lo para  $N$  (com  $N$  muito elevado) átomos de A e  $N$  átomos de B, em analogia com o que já se fez para um cristal metálico, só que, desta vez, com duas espécies atómicas (Fig. 8.2).



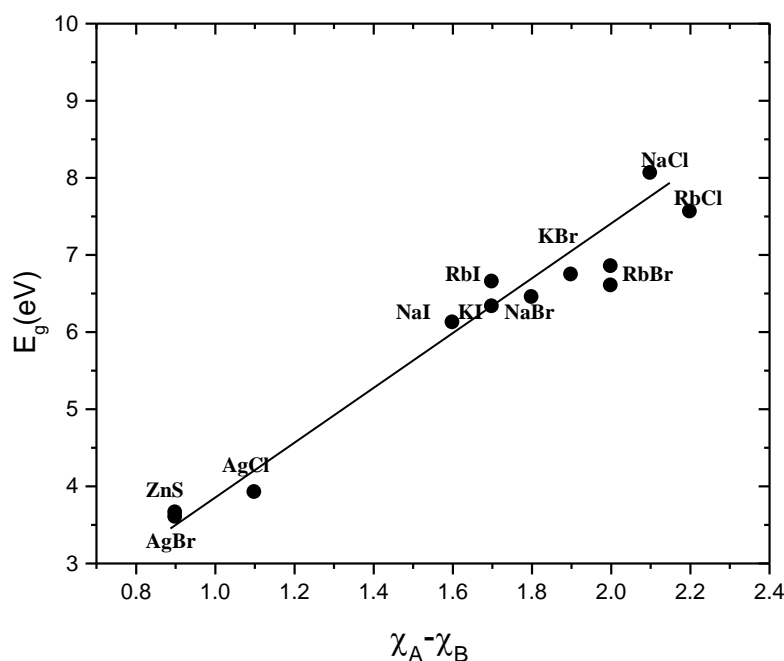
**Fig. 8.2.** Diagrama de orbitais moleculares para um cristal iónico AB, em que A e B são os mesmos elementos da Fig. 8.1.

A estrutura electrónica que daqui resulta é típica de um isolante ou de um semiconductor, dependendo da largura da banda proibida (ver Cap. 12), a qual (Fig. 8.2) está obviamente relacionada com a diferença de energias  $E_B - E_A$ . As energias  $E_A$  e  $E_B$ , são, numa primeira aproximação, o simétrico das energias de ionização de A e de B. No entanto, como foi visto no estudo da ligação química, o rearranjo electrónico conduz a um aumento das repulsões

<sup>1</sup> Sobre a maneira de prever a carga dos iões de um composto iónico, ver secção 8.4.2.2.

interelectrónicas, quer por emparelhamento de electrões, quer por maior confinamento espacial. Assim, todo o diagrama sofre uma translação para maiores energias, ficando  $E_X$  (onde X pode ser A ou B) a meio caminho entre a energia de ionização e a electroafinidade.

Uma boa medida da diferença  $E_B - E_A$  deverá então ser a diferença de electronegatividades,  $\chi_B - \chi_A$ . A Fig. 8.3 representa a largura da banda proibida ( $E_g$ ) para vários halogenetos de metais alcalinos e de prata e para o sulfureto de zinco (blenda), em função da diferença de electronegatividades do não-metal e do metal ( $\chi_A - \chi_B$ ). Como seria de esperar, verifica-se que as duas grandezas são directamente proporcionais.



**Fig. 8.3.** Largura da banda proibida  $E_g$  em função da diferença de electronegatividade de halogenetos de metais alcalinos ( $\chi_A - \chi_B > 1.6$ ) e de três compostos com maior % de carácter covalente (AgCl, AgBr e ZnS).

À semelhança do que acontecia na ligação metálica, também o valor médio das electronegatividades deverá ser importante: quanto maior a média das electronegatividades, mais “agarrados” estão os electrões aos respectivos núcleos e menor é a deslocalização, logo, menor é o alargamento das bandas. Portanto, para uma mesma diferença de electronegatividades, maior é a largura da banda proibida. Neste caso, é obtida uma boa correlação com a função  $(\chi_A - 1,75)^{1/2} + (\chi_B - 1,75)^{1/2}$ .

### 8.3.1.2. Raios Iónicos

A razão dos raios iónicos,  $r_C/r_A$ , (sendo  $r_C$  e  $r_A$  os raios iónicos do catião e do anião considerados esferas indeformáveis) é o factor preponderante na determinação do número de

coordenação (que deve ser tão elevado quanto possível) e, consequentemente, do arranjo geométrico, designado *estrutura cristalina*.

Os factores que condicionam as dimensões de uma espécie atómica, carregada ou não, foram já discutidos no Cap. 3 (Propriedades Periódicas), podendo o leitor fazer previsões sobre o andamento dos raios iónicos dentro de um grupo, ao longo de um período, num conjunto de iões isoelectrónicos, num conjunto de iões que só difiram na carga, etc.

No entanto, quando se quer conhecer os valores numéricos dos raios iónicos, vários problemas se colocam. Conhecida a distância internuclear entre dois elementos X e Y,  $r_X + r_Y$ , o problema básico que se põe é saber que parte dessa distância (que se pode determinar experimentalmente por difracção de raios-X, por exemplo) se deve atribuir a cada um dos elementos. Mesmo tendo valores de distâncias internucleares para uma ou mais famílias de compostos, existem sempre mais incógnitas do que equações. Um problema adicional é o facto de a descrição dos iões como esferas indeformáveis só ser válida para compostos 100% iónicos, que, como se pode verificar na Tabela 8.1, não existem.

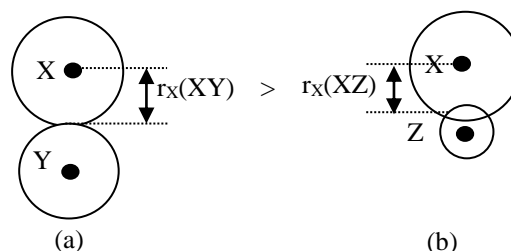
**Tabela 8.1 – Percentagem de carácter iónico<sup>a</sup> em “cristais iónicos” formados por elementos representativos.**

Compostos X <sup>+</sup> Y <sup>-</sup>					Compostos X <sup>2+</sup> Y <sup>2-</sup>			
	Li	Na	K	Rb		Mg	Ca	Sr
<b>F</b>	0,915	0,946	0,955	0,960	<b>O</b>	0,841	0,913	0,926
<b>Cl</b>	0,903	0,935	0,953	0,955	<b>S</b>	0,786	0,902	0,914
<b>Br</b>	0,899	0,934	0,952	0,957	<b>Se</b>	0,790	0,900	0,917
<b>I</b>	0,890	0,927	0,950	0,951	<b>Te</b>		0,894	0,903

(<sup>a</sup>) Segundo a definição de Philips–van Vechten

Num composto real, os iões são polarizados. O grau de polarização (e, portanto, o grau de deformação da nuvem electrónica do ião) é função da polarizabilidade do ião e do vizinho responsável pela criação do campo eléctrico que polariza. Além disso, dada a contribuição covalente que todos os compostos apresentam em diferentes graus, um dado ião não tem de ter a mesma dimensão em todos os compostos em que participa pois o grau de sobreposição da sua nuvem com a do vizinho é diferente. A Fig. 8.4 esquematiza duas situações diferentes para um mesmo ião X.

**Fig. 8.4.** O mesmo ião X pode ter diferentes dimensões consoante o composto em que participa: (a) situação correspondente a uma ligação iónica pura; (b) situação em que há sobreposição de nuvens (contribuição covalente).



O número e as dimensões dos iões de sinal contrário que rodeiam um dado ião podem também alterar as dimensões deste último.<sup>2</sup> Pelas razões atrás apontadas, existem muitas escalas de raios iónicos. Explicar a génese de cada uma delas está fora do âmbito deste curso, pelo que nos limitaremos à escala de valores médios de raios de iões mais antiga (mas ainda muito popular) proposta por Pauling, a qual estabelece que o raio de cada ião é proporcional ao inverso da carga nuclear efectiva que actua sobre os seus electrões de valência. Para um composto iónico AB obtém-se então um sistema de duas equações a duas incógnitas:

$$\begin{cases} r_A = \frac{Z_{\text{ef}}(\text{B})}{Z_{\text{ef}}(\text{A})} r_B \\ r_A + r_B = r_{\text{AB}} \end{cases} \quad (8.1)$$

Os raios iónicos assim determinados são válidos para iões univalentes ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , etc.). Pauling propôs então correcções para determinar os raios dos iões com outros estados de oxidação ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ , etc.). A Tabela 8.2 mostra os valores resultantes para alguns iões comuns.

**Tabela 8.2 – Raios iónicos de Pauling. Entre parênteses, apresentam-se os valores univalentes determinados através do sistema de equações 8.1.**

Catião	$r_c$ , pm	Catião	$r_c$ , pm	Catião	$r_c$ , pm	Anião	$r_A$ , pm	Anião	$r_A$ , pm
<b>Li<sup>+</sup></b>	60								
<b>Na<sup>+</sup></b>	95	<b>Mg<sup>2+</sup></b>	65 (82)	<b>Al<sup>3+</sup></b>	50 (72)	<b>O<sup>2-</sup></b>	140 (176)	<b>F<sup>-</sup></b>	136
<b>K<sup>+</sup></b>	133	<b>Ca<sup>2+</sup></b>	99 (118)	<b>Ga<sup>3+</sup></b>	62	<b>S<sup>2-</sup></b>	184 (219)	<b>Cl<sup>-</sup></b>	181
<b>Rb<sup>+</sup></b>	148	<b>Sr<sup>2+</sup></b>	116	<b>In<sup>3+</sup></b>	72	<b>Se<sup>2-</sup></b>	198	<b>Br<sup>-</sup></b>	195
<b>Cs<sup>+</sup></b>	169	<b>Ba<sup>2+</sup></b>	136	<b>Tl<sup>3+</sup></b>	88	<b>Te<sup>2-</sup></b>	221	<b>I<sup>-</sup></b>	216

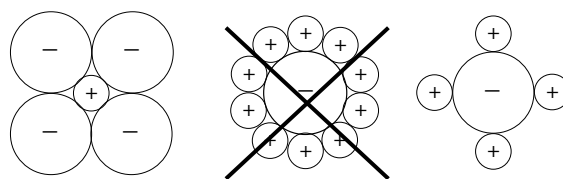
No entanto, dadas as dificuldades de encontrar o valor do raio iónico e sobretudo de encontrar um valor único para cada elemento, esta Tabela, como todas as outras de raios iónicos, deve ser usada com alguma reserva.

### 8.3.1.3. Esferas de Coordenação

Na maior parte dos casos, o menor dos iões é o positivo,<sup>2</sup> e por isso num composto 1:1 o número de coordenação será determinado pelo número de iões negativos que se podem distribuir à volta do ião positivo sem fortes repulsões entre si (ver Fig. 8.5).

<sup>2</sup> Deixa-se ao leitor como exercício, após a leitura do ponto 8.3.1.3, a explicação deste facto.

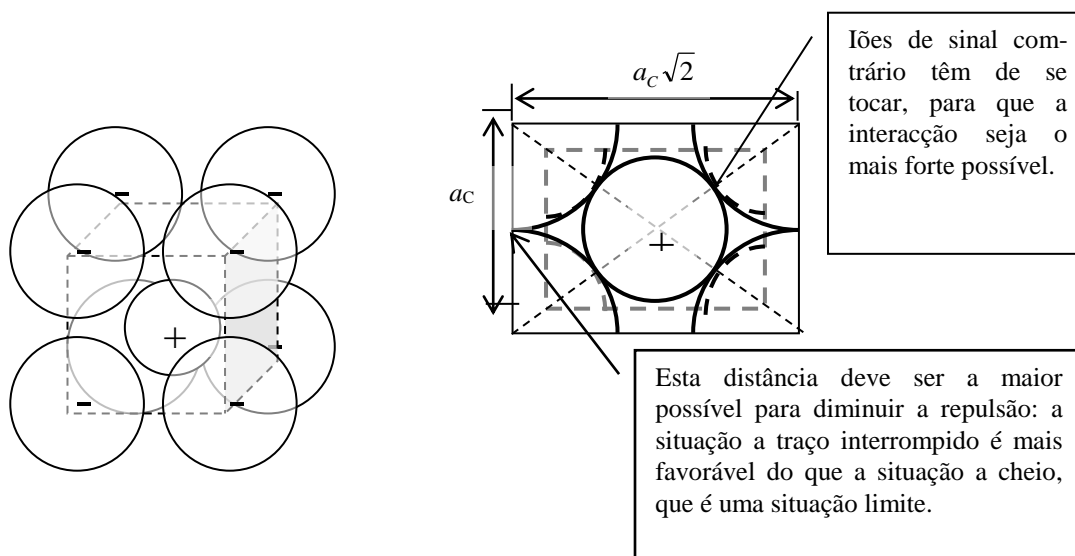




**Fig. 8.5.** Coordenação de íons positivos (à esquerda) e negativos (à direita) para um composto 1:1. Num composto 1:1 formado por íons negativos muito maiores do que os íons positivos, o número de íons de sinal contrário que rodeiam um dado íon é ditado pelo número de “íons grandes” que se podem colocar em torno do “íon pequeno” sem que os “íons grandes” se sobreponham.

Genericamente, o número de coordenação de um dado composto não é maior (do que um dado valor) porque não caberiam à volta do íon pequeno mais íons grandes sem que se sobrepusessem, nem é menor porque quanto maior for o número de ligações, melhor. Tratemos então o problema para as estruturas com os números de coordenação mais comuns: **8, 6 e 4**, designadas respectivamente *coordenação cúbica*, *octaédrica* e *tetraédrica*.

### Coordenação Cúbica:



**Fig. 8.6.** Coordenação cúbica num composto iónico (à esquerda) e corte do plano diagonal do cubo (à direita).

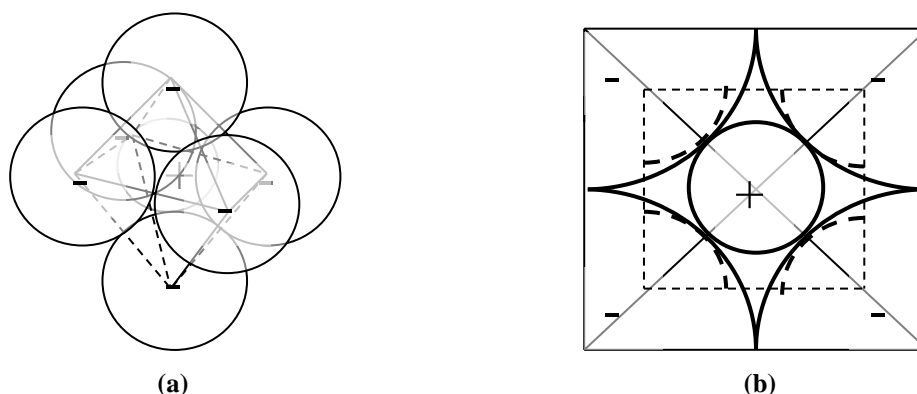
Só na situação limite, Fig. 8.6 (b), é que a aresta do cubo,  $a_c$ , é igual à soma dos raios dos íons negativos,  $r^-$ . No caso geral, temos:

$$\text{Aresta do cubo: } a_c \geq 2r^- \quad (8.2)$$

$$\text{Diagonal do cubo: } d_c = \sqrt{a_c^2 + (a_c\sqrt{2})^2} = a_c\sqrt{3} = 2r^- + 2r^+ \quad (8.3)$$

Substituindo a desigualdade 8.2 na equação 8.3, vem:

$$2r^- \sqrt{3} \leq 2r^- + 2r^+ \Rightarrow r^-(\sqrt{3}-1) \leq r^+ \Rightarrow r^+/r^- \geq \sqrt{3}-1 \Rightarrow r^+/r^- \geq 0,732 \quad (8.4)$$

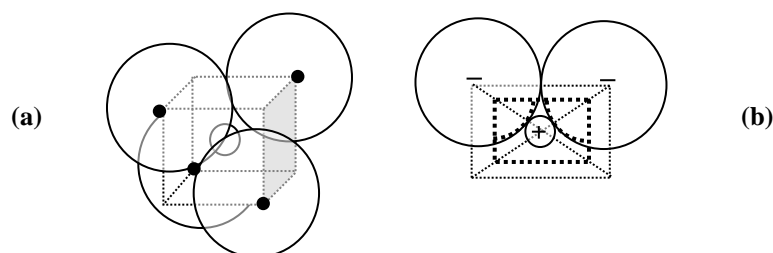
**Coordenação Octaédrica:**

**Fig. 8.7.** (a) Octaedro constituído por íões (por hipótese, negativos) no centro do qual se situa um ião mais pequeno (positivo). (b) Corte do octaedro por um dos planos equatoriais, mostrando as tangências entre íões: a cheio, a situação limite em que todos os íões “grandes” (do mesmo sinal) se tocam; a tracejado, uma situação mais favorável em que os íões do mesmo sinal já não se tocam.

A Fig. 8.7 (b) representa um corte por um dos planos centrais do octaedro. A cheio, está desenhada a situação limite: os íões maiores tocam-se segundo as arestas do octaedro,  $a_O$ . No caso geral temos então, à semelhança do caso anterior:

$$\text{Aresta do octaedro: } a_O \geq 2r^- \quad (8.5)$$

$$\begin{aligned} \text{Diagonal do quadrado: } a_O \sqrt{2} = 2r^- + 2r^+ &\Rightarrow r^-(\sqrt{2}-1) \leq r^+ \Rightarrow r^+/r^- \geq \sqrt{2}-1 \\ &\Rightarrow r^+/r^- \geq 0.414 \end{aligned} \quad (8.6)$$

**Coordenação Tetraédrica:**

**Fig. 8.8.** (a) Tetraedro constituído por íões “grandes” (por hipótese, negativos) no centro do qual se situa um ião mais pequeno (positivo). Para melhor visualização, representa-se o cubo em que se inscreve o tetraedro, definido pelos centros dos íões grandes. (b) Corte do cubo auxiliar por um dos planos diagonais, mostrando as tangências entre íões na situação limite (a ponteadado) e numa situação mais favorável (a ponteadado bold).

Na Fig. 8.8b, que representa um corte por um dos planos diagonais do cubo, está desenhada a ponteadado a situação limite: os íões maiores tocam-se segundo as arestas do tetraedro,  $a_T$ , que coincide com a diagonal da face do cubo. Temos então:

$$\text{Aresta do tetraedro:} \quad a_T \geq 2r^- \quad (8.7)$$

$$\text{Aresta do cubo:} \quad a_C = a_T / \sqrt{2} \quad (8.8)$$

*Diagonal do cubo:*

$$a_C \sqrt{3} = a_T \sqrt{3} / \sqrt{2} = 2r^- + 2r^+ \Rightarrow r^+ / r^- (\sqrt{3/2} - 1) \leq r^+ \Rightarrow r^+ / r^- \geq \sqrt{3/2} - 1$$

$$r^+ / r^- \geq 0,225 \quad (8.9)$$

### 8.3.2. Construção de Cristais Iónicos a partir de Estruturas Compactas de Iões Negativos

As estruturas dos cristais iónicos podem ser consideradas *estruturas compactas* (especialmente CFC e HC) *de iões*, em cujos *interstícios* (*octaédricos ou tetraédricos*, no caso das estruturas CFC e HC) *se situam os iões de carga contrária*; ou ainda *estruturas compactas de iões*, dos quais *uma parte é substituída por iões de carga contrária* (ver à frente o exemplo do cloreto de cério). Daqui resultam os números de coordenação mais habituais das estruturas iónicas, respectivamente, **6** (octaédrica), **4** (tetraédrica) e **8** (cúbica) atrás descritas.

A opção entre estas alternativas é, em geral, ditada por condicionamentos geométricos, ou seja pelo valor do quociente dos raios iónicos ( $r_C/r_A$ ). Mas, tal como acontecia no caso da ligação metálica, não é o único factor: o carácter iónico não é 100 % em nenhum composto – há sempre algum carácter covalente. Por exemplo, para uma razão de raios que imponha que o ião positivo ocupe um interstício tetraédrico, este interstício tetraédrico pode estar inserido numa estrutura CFC de iões negativos num dado composto, enquanto noutro composto pode estar inserido numa estrutura HC. O mesmo se pode dizer para a coordenação octaédrica.

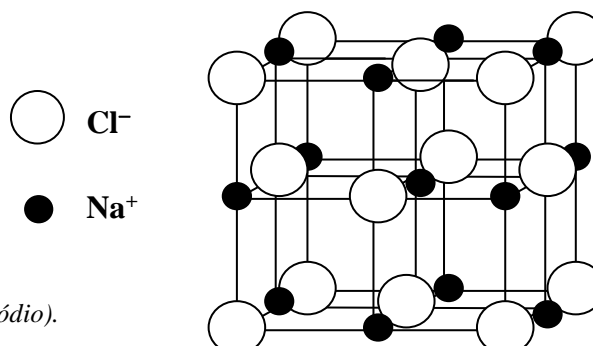
Em geral, a coordenação prevista pela razão de raios iónicos é verificada nos compostos em que a percentagem de carácter iónico é muito elevada (> 90%), tipicamente os halogenetos e os óxidos dos metais dos grupos 1 e 2. Com o aumento da percentagem de carácter covalente, o modelo puramente geométrico deixa de funcionar, como seria de esperar. Segue-se a descrição de alguns tipos de estruturas que ocorrem com maior frequência na natureza.

#### 8.3.2.1. Estrutura do Cloreto de Sódio, NaCl

##### (Coordenação 6 – Preenchimento dos Interstícios Octaédricos)

A estrutura do NaCl (ou estrutura *tipo* NaCl, porque não é apenas o NaCl a cristalizar com esta estrutura) pode visualizar-se como *uma estrutura CFC de iões cloreto* ( $\text{Cl}^-$ ) *em cujos interstícios octaédricos se inserem iões sódio* ( $\text{Na}^+$ ). Sendo o número de interstícios octaédricos, numa estrutura de máxima compacidade, igual ao número de átomos constituintes da estrutura (ver Cap. 7) e exigindo a neutralidade eléctrica do sólido uma

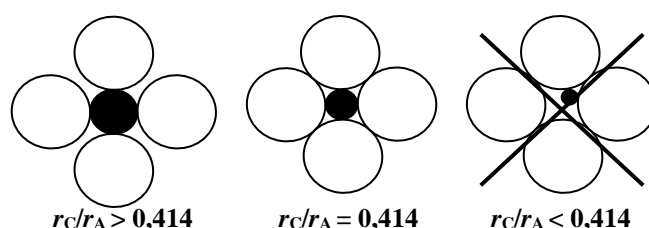
relação estequiométrica de 1:1 (igual número de íons  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Na}^+$ ), concluímos que *todos os interstícios octaédricos* são preenchidos por íons  $\text{Na}^+$ . O número de coordenação dos íons sódio é 6 (seis íons  $\text{Cl}^-$  em coordenação octaédrica), sendo também de 6 o número de coordenação dos íons cloreto (seis íons  $\text{Na}^+$  em coordenação octaédrica).



**Fig. 8.9.** Estrutura tipo NaCl (cloreto de sódio).

Esta estrutura pode também ser encarada como a *interpenetração de duas estruturas CFC*.

A *estabilidade* da estrutura do tipo NaCl implica que o raio do catião seja maior ou igual ao raio do interstício octaédrico, de modo a evitar a repulsão entre os aniões (ver Fig. 8.7). Relembrando que a razão entre o raio do interstício octaédrico e o raio atômico é 0,414 (Eq. 8.6) concluímos que a razão entre os raios do catião e do anião numa estrutura NaCl deverá ser *maior ou igual àquela razão crítica* ( $r_c/r_A \geq 0,414$ ; Fig. 8.10).



**Fig. 8.10.** Catião rodeado por 4 dos 6 átomos da coordenação octaédrica: (a) catião maior que o interstício (situação estável); (b) catião do tamanho do interstício (ainda estável); (c) catião mais pequeno que o interstício (instável).

A Tabela 8.3 apresenta exemplos de compostos iónicos que adoptam a estrutura do NaCl. Note os valores da razão crítica  $r_c/r_A$  maiores do que 0,414 e menores do que 0,732, com uma única excepção, o KCl (o que é notável, atendendo a que as razões aqui apresentadas se baseiam nos raios iónicos de Pauling). Isto não significa um sucesso absoluto do modelo 100 % iónico, mas apenas que ele funciona razoavelmente como ferramenta de previsão para um grande número de compostos.

Para  $r_c/r_A < 0,414$  são preferidos interstícios mais pequenos, nomeadamente os tetraédricos, ou seja, é adoptada outra estrutura cristalina (ver a seguir, secções 8.3.2.2 e 8.3.2.4).

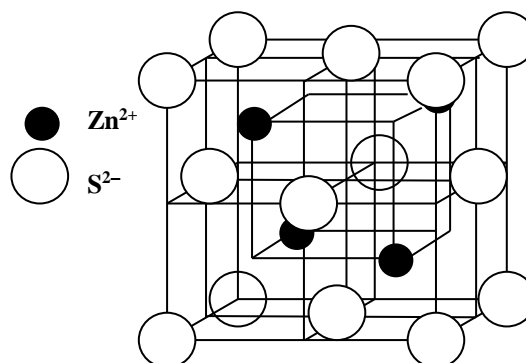
**Tabela 8.3 – Valores da aresta do cubo ( $a$ ), do raio do catião ( $r_c$ ), do raio do anião ( $r_a$ ) e da razão  $r_c/r_a$  de cristais com a estrutura do NaCl.**

Crystal	$a/\text{pm}$	$r_c/\text{pm}$	$r_a/\text{pm}$	$r_c/r_a$
NaCl	563	95	181	0,525
KCl	629	133	181	0,735
KBr	659	133	195	0,682
AgBr	577	126	195	0,646
MgO	420	65	140	0,464
MnO	443	80	140	0,571
PbS	592	84	184	0,457

### 8.3.2.2. Estrutura da Blenda, ZnS

#### (Coordenação 4 - Preenchimento de 50% dos Interstícios Tetraédricos)

A estrutura tipo blenda, ZnS, é adoptada por sólidos iónicos com estequiometria 1:1 e razões  $r_c/r_a < 0,414$ . Pode ser descrita como *uma estrutura CFC de aniões ( $S^{2-}$ , no caso da blenda) em cujos interstícios tetraédricos (1/2 dos interstícios, ver abaixo) se inserem os catiões ( $Zn^{2+}$ , no caso da blenda)*, Fig. 8.11.



**Fig. 8.11.** Estrutura da Blenda, ZnS.

No caso específico da blenda, os raios iónicos do  $Zn^{2+}$  e do  $S^{2-}$  são, respectivamente, 0,740 Å e 1,840 Å (ver Tabela Periódica), o que dá  $r_c/r_a = 0,402$ . Nestas condições, não é possível dispor 6 íões  $S^{2-}$  em torno de um ião  $Zn^{2+}$  sem provocar fortes repulsões entre os íões sulfureto (ocupação dos interstícios octaédricos). O  $Zn^{2+}$  adopta assim a coordenação tetraédrica ( $n^\circ$  de coordenação = 4), ocupando os interstícios tetraédricos. Relembrando que a razão entre o raio do interstício tetraédrico e o raio atómico é 0,225 (Eq. 8.9), concluímos que a ocupação dos interstícios tetraédricos deve satisfazer a *razão crítica* ( $0,414 > r_c/r_a > 0,225$ ), o que acontece no caso da blenda.

Sendo o número de interstícios tetraédricos numa estrutura de máxima compacidade igual ao dobro do número de átomos constituintes da estrutura (ver Cap. 7) e exigindo a neutralidade eléctrica do sólido uma relação estequiométrica de 1:1 (igual número de íões  $S^{2-}$  e de  $Zn^{2+}$ ), concluímos que apenas metade dos interstícios tetraédricos são preenchidos por íões  $Zn^{2+}$ .

A Tabela 8.4 apresenta exemplos de compostos iônicos que adoptam a estrutura do ZnS. Note os valores da razão crítica ( $r_C/r_A$ ) que, de acordo com o modelo 100 % iónico, deveriam ser maiores do que 0,225 e menores do que 0,414, mas têm valores por vezes muito superiores, denotando que outros factores se sobrepõem à razão de tamanhos. A elevada percentagem de carácter covalente da ligação nestes compostos (ver os semicondutores III–V e II–VI, tratados no Cap. 7) é, daqueles, o mais importante.

**Tabela 8.4 – Valores da aresta do cubo (a), do raio do catião ( $r_C$ ), do raio do anião ( $r_A$ ) e da razão  $r_C/r_A$  de cristais com a estrutura tipo ZnS.**

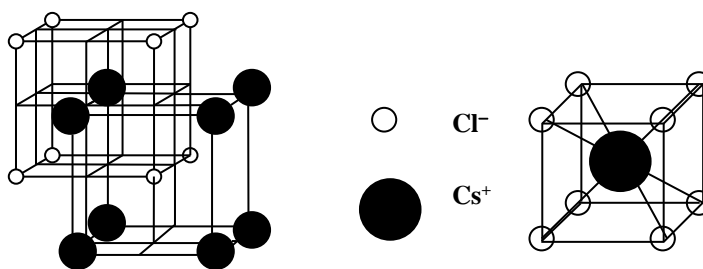
Cristal	a/pm	$r_C$ /pm	$r_A$ /pm	$r_C/r_A$
InSb	646	81	245	0,331
ZnSe	565	74	198	0,374
ZnS	541	74	184	0,402
CdS	582	97	184	0,527
CuCl	541	96	181	0,530
InAs	604	80	140	0,571

### 8.3.2.3. Estrutura do Cloreto de Césio

(Interpenetração de redes CS, ou preenchimento de interstícios cúbicos na rede CS, ou ainda substituição de 50% dos Átomos na Estrutura CCC)

Na estrutura do CsCl, cada ião césio, ocupando o centro do cubo, encontra-se rodeado por 8 iões cloreto e vice-versa (o ião  $\text{Cl}^-$  tem como vizinhos próximos 8 iões  $\text{Cs}^+$ ), Fig. 8.12. Os números de coordenação são 8:8.

**Fig. 8.12.** Estrutura do cloreto de césio,  $\text{CsCl}$ :. À esquerda, interpenetração de duas redes cúbicas simples. À direita, o ião  $\text{Cs}^+$  ao centro, rodeado de 8 oitavos de iões cloreto, nos vértices do cubo.



Esta estrutura pode ser encarada como a *interpenetração de duas estruturas cúbicas simples deslocadas ao longo da diagonal do cubo de meio comprimento desta*. Alternativamente, pode ser considerada uma *estrutura CCC na qual foram substituídos 50 % dos iões cloreto por iões césio*. Pode ainda ser vista como o *preenchimento de interstícios cúbicos numa estrutura cúbica simples*.

A coordenação dos iões  $\text{Cs}^+$  é cúbica, em concordância com a previsão resultante da análise dos raios iónicos: neste caso,  $r_C/r_A = 1,000$  (ver Tabela Periódica), valor que é superior à

razão crítica de transição da coordenação cúbica para a octaédrica ( $r_C/r_A > 0,732$ ).

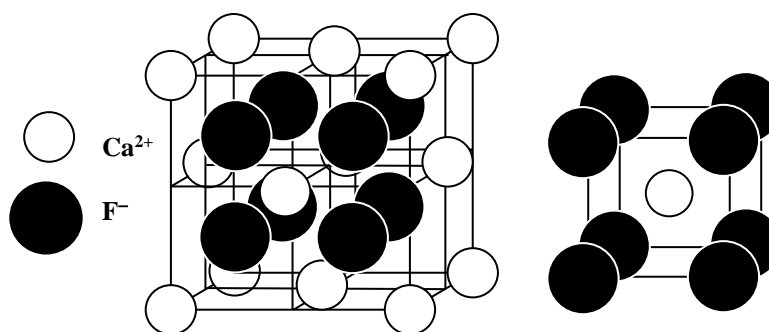
A contagem dos íons por célula unitária, seguindo as regras enunciadas no Cap. 7, conduz a uma unidade de fórmula por célula unitária.

#### 8.3.2.4. Estrutura da Fluorite, $\text{CaF}_2$

##### (Preenchimento de 100% dos Interstícios Tetraédricos)

Uma estrutura muito usual nos compostos de tipo  $\text{AB}_2$  é a da fluorite, ou fluoreto de cálcio,  $\text{CaF}_2$ , na qual o número de íons fluoreto é duplo do de íons cálcio (estequiometria 1:2). *Os íons fluoreto ocupam 100 % dos interstícios tetraédricos de uma estrutura CFC de íons cálcio* (Fig. 8.13), *ficando cada um rodeado por 4 íons cálcio*. Por sua vez, *cada íon  $\text{Ca}^{2+}$  tem 8 íons  $\text{F}^-$  como primeiros vizinhos* (coordenação 8:4). A coordenação cúbica dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  é a esperada com base na razão dos raios iônicos do  $\text{Ca}^{2+}$  e do  $\text{F}^-$  ( $r_C/r_A = 0.73$ ).

**Fig. 8.13.** À esquerda, estrutura da fluorite,  $\text{CaF}_2$ , evidenciando o preenchimento dos interstícios tetraédricos. À direita, detalhe da estrutura, mostrando a coordenação cúbica dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  que à esquerda estão nos vértices.



#### 8.3.2.5. Exemplos de Estruturas de Cristais Iônicos

A Tabela 8.5, apresenta estruturas de compostos iônicos, consideradas como estruturas CFC ou HC de íons com a totalidade ou parte dos interstícios tetraédricos ou octaédricos ocupados pelos respectivos contraíons.

**Tabela 8.5 – Estruturas de Compostos Iônicos consideradas como Estruturas CFC ou HC de Íons com a totalidade ou parte dos Interstícios ocupados pelos respectivos Contraíons.**

Composto	Estrutura	Tipo de interstício preenchido	Fracção de interstícios preenchida
$\text{CaF}_2$ (Fluorite)	CFC	Tetraédrico	1
$\text{NaCl}$	CFC	Octaédrico	1
$\text{NiAs}$	HC	Octaédrico	1
$\text{ZnS}$ (Blenda)	CFC	Tetraédrico	1/2
Wurtzite	HC	Tetraédrico	1/2
$\text{CdCl}_2$	CFC	Octaédrico	1/2
$\text{CdI}_2$	HC	Octaédrico	1/2
$\text{CrCl}_3$	CFC	Octaédrico	1/3
$\text{BiI}_3$	HC	Octaédrico	1/3
$\text{Al}_2\text{O}_3$	CFC	Octaédrico	2/3

A fracção de interstícios preenchida depende da estequiometria do composto e do tipo de interstício preenchido, sendo o número de interstícios octaédricos igual ao número de átomos da célula base e o número de interstícios tetraédricos duplo do número de átomos da célula base. Por exemplo na alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , os iões  $\text{Al}^{3+}$  ocupam  $2/3$  dos interstícios octaédricos de uma rede CFC de iões  $\text{O}^{2-}$ .

## 8.4. Formação de Cristais Iónicos

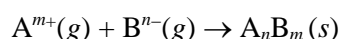
### 8.4.1. Energia Reticular

No modelo de ligação iónica descrito, a ligação química é assegurada por *interacção electrostática* entre iões de sinais contrários. A energia desta interacção é dada pela *lei de Coulomb*:

$$E_{\text{Coulomb}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{Z_{\text{C}}Z_{\text{A}}}{r} \times e^2 \quad (8.10)$$

em que  $Z_{\text{C}}$  e  $-Z_{\text{A}}$  são, respectivamente, as cargas do catião e do anião,  $r$  é a distância internuclear e  $\epsilon_0$  é a constante dieléctrica do vácuo.

A energia de interacção electrostática, quando referida a uma rede tridimensional de um cristal iónico, designa-se *energia reticular* ou *energia de rede* ( $U$ ) e corresponde à energia posta em jogo na formação de 1 mol de um cristal iónico a partir dos iões constituintes no estado gasoso perfeito, a 0 K, considerando que estes se aproximam de uma distância infinita até às suas posições de equilíbrio na rede cristalina:



em que  $m = Z_{\text{C}}$  e  $n = Z_{\text{A}}$ .

A energia reticular tem essencialmente duas componentes: a energia de interacção (atractiva e repulsiva) de todos os iões da rede,  $U'$ ; e a energia de repulsão entre os electrões de iões adjacentes,  $U''$ .

A componente  $U'$  pode ser determinada aplicando a Eq. 8.10 ao cálculo das energias de interacção de cada ião com todos os outros iões da rede cristalina, isto é, considerando os iões em 1ª, 2ª, ...,  $n$ -ésima vizinhança. Consideremos, por exemplo, a estrutura do NaCl e um determinado ião da respectiva rede cristalina. A energia de interacção electrostática exercida sobre esse ião é o somatório de todas as interacções, atractivas e repulsivas, exercidas pelos iões vizinhos: (i) interacções atractivas com os 6 iões com carga de sinal contrário, à distância  $r$ , e interacções repulsivas com os 12 iões com carga do mesmo sinal à distância  $r\sqrt{2}$ ; (ii) interacções atractivas com 8 iões com carga de sinal contrário, à distância  $r\sqrt{3}$ ; (iii) repulsão com 6 iões com carga do mesmo sinal, à distância  $r\sqrt{4}$ ; (iv) atracção com 24



iões de sinal contrário a  $r\sqrt{5}$ ; e assim sucessivamente. Como  $Z_C = Z_A = 1$ , a energia  $U'$  é dada por:

$$U'_{\text{ião}} = -6k/r + 12k/(r\sqrt{2}) - 8k/(r\sqrt{3}) + 6k/(2r) - 24k/(r\sqrt{5}) + \dots \quad (8.11)$$

onde  $k = e^2/4\pi\epsilon_0$ .

Dado que existem  $2N_A$  iões por mole de NaCl, seria necessário multiplicar a Eq. 8.11 por  $2N_A$ , mas para não contabilizarmos duas vezes cada interacção (a interacção entre o ião X com o ião Y é contada quando consideramos as interacção do ião X e as interacções do ião Y), a energia reticular por mole é dada por:

$$U'_{\text{NaCl}} = -N_A k/r [6 + 12/\sqrt{2} - 8/\sqrt{3} + 6/2 - 24/\sqrt{5} + \dots] \quad (8.12)$$

A expressão dentro de parêntesis recto é uma característica da geometria da rede do NaCl. É uma série infinita convergente cujo valor, 1,74756, é designado **constante de Madelung (A)** para a estrutura do NaCl.

Para o caso genérico de um composto iónico constituído por iões de cargas  $+Z_C$  e  $-Z_A$ , numa estrutura cristalina com uma constante de Madelung A, temos:

$$U' = -N_A A Z_C Z_A k/r \quad (8.13)$$

A Tabela 8.5 apresenta os valores da constante de Madelung para diversos tipos de estruturas cristalinas. Note que a constante A é praticamente independente da estrutura, mas fortemente dependente da estequiometria:  $A \approx 1,7$  para a estequiometria 1:1,  $\approx 2,5$  para a estequiometria 1:2 e  $\approx 4,2$  para a estequiometria 2:3.

**Tabela 8.5 – Valores da constante de Madelung, A, para algumas estruturas cristalinas**

Estrutura	Nº Coord.	Iões	A
Cloreto de sódio, NaCl	6:6	$A^+, B^-$ ou $A^{2+}, B^{2-}$	1,748
Cloreto de cézio, CsCl	8:8	$A^+, B^-$	1,763
Blenda, ZnS	4:4	$A^{2+}, B^{2-}$	1,638
Wurtzite	4:4	$A^{2+}, B^{2-}$	1,641
Fluorite, $\text{CaF}_2$	8:4	$A^{2+}, 2B^-$	2,519
Rútilo	6:3	$A^{2+}, 2B^-$	2,408
Corundo, $\text{Al}_2\text{O}_3$	6:4	$2A^{3+}, 3B^{2-}$	4,172

Segundo Max Born, a energia de interacção repulsiva entre as nuvens electrónicas de iões adjacentes,  $U''$ , é da forma:

$$U'' = \frac{b}{r^n} \quad (8.14)$$

em que  $b$  e  $n$  são característicos do composto em causa.

A constante  $b$  é determinada considerando que a energia é mínima à distância de equilíbrio,  $r_0$ . Além disso, atendendo a que as forças repulsivas só são importantes a distâncias relativamente curtas, consideram-se essas interações apenas para os primeiros vizinhos. Obtém-se então:

$$U = U' + U'' = N_A (-A Z_C Z_A k/r + x b/r^n) \quad (8.15)$$

em que  $x$  é o número de coordenação da estrutura.

Derivando em ordem a  $r$  e anulando a derivada para  $r = r_0$ , distância entre iões adjacentes na posição de equilíbrio na rede cristalina, obtém-se:

$$\left( \frac{dU}{dr} \right)_{r=r_0} = N_A (A Z_C Z_A k/r_0^2 + n x b r_0^{n-1}/r_0^{2n}) = 0 \quad (8.16)$$

pelo que:

$$b = A Z_C Z_A k r_0^{n-1}/nx$$

A expressão da *energia reticular* é então:

$$U = -\frac{A k N_A Z_C Z_A}{r_0} \times \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (8.17)$$

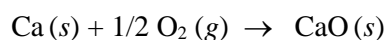
O valor de  $n$  é obtido através da compressibilidade dos cristais, e é característico do tipo de configuração electrónica do ião (Tabela 8.6). Se um cristal contiver iões com dois tipos diferentes de configuração electrónica, utiliza-se o valor médio de  $n$ . Por exemplo, para o cloreto de sódio utiliza-se o valor 8 e para o fluoreto de lítio o valor 6.

**Tabela 8.6 – Valores da constante de compressibilidade de Born,  $n$**

Configuração Electrónica do Ião	Exemplo	$n$
<b>He</b>	Li <sup>+</sup>	5
<b>Ne</b>	F <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup>	7
<b>Ar</b>	Cl <sup>-</sup> , K <sup>+</sup> , (Cu <sup>+</sup> )	9
<b>Kr</b>	Br <sup>-</sup> , Rb <sup>+</sup> , (Ag <sup>+</sup> )	10
<b>Xe</b>	I <sup>-</sup> , Cs <sup>+</sup> , (Au <sup>+</sup> )	12

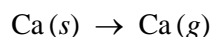
#### 8.4.1.1. Ciclo de Born–Haber

A energia reticular pode ainda ser determinada por recurso a um ciclo termodinâmico denominado **ciclo de Born–Haber**, que assenta na *lei de Hess*: como a entalpia é uma função de estado, a variação de entalpia associada a uma reacção não depende do seu percurso, mas apenas dos estados final e inicial do sistema (ver Cap. 9). Podemos assim analisar a energética da formação de um composto iónico a partir dos elementos constituintes (determinar a sua entalpia de formação) considerando a energética *dos passos em que a reacção de formação se pode dividir*. Concretizemos com o óxido de cálcio, CaO:



A variação de entalpia associada a esta reacção é a entalpia de formação do óxido de cálcio,  $\Delta_f H^0(\text{CaO}, s) = -635,09 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Este valor pode ser reproduzido se dividirmos a reacção global em passos.

**Passo 1: Sublimação do cálcio metálico**



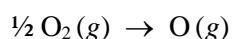
A variação de energia associada a este passo é a energia de sublimação do cálcio,  $178,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

**Passo 2: Ionização do Ca atómico para formar iões  $\text{Ca}^{2+}$  em fase gasosa**



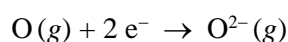
Este passo corresponde à soma das 1ª e 2ª energias de ionização do cálcio,  $590 + 1550 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

**Passo 3: Dissociação da molécula de oxigénio**



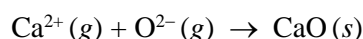
A energia necessária a este passo corresponde a metade da energia necessária para quebrar a ligação O–O no  $\text{O}_2$ ,  $492/2 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

**Passo 4: Formação de iões  $\text{O}^{2-}$  em fase gasosa a partir de oxigénio atómico**



A variação de energia associada a este passo corresponde à soma das 1ª e 2ª energias de electroafinidade do oxigénio,  $-141 + 844 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

**Passo 5: Formação de  $\text{CaO}$  cristalino a partir de  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  no estado gasoso**

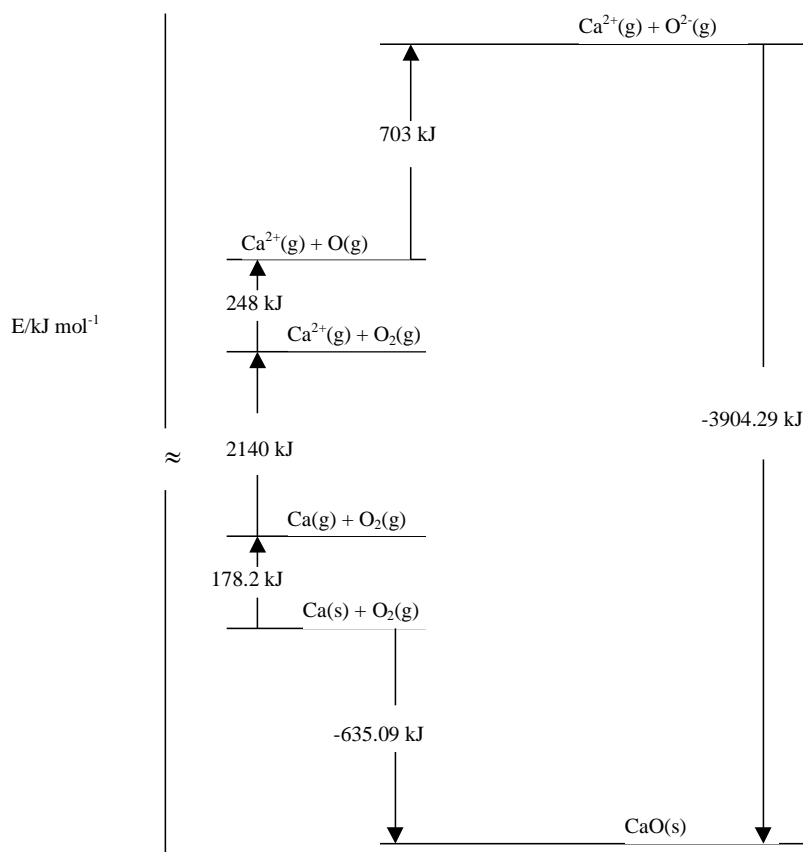


A energia posta em jogo é a energia reticular do óxido de cálcio,  $-3904,29 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Uma vez que a soma destes cinco passos individuais resulta na reacção global desejada, a soma das entalpias associadas a cada passo é igual ao valor da entalpia de formação do óxido de cálcio:

(1) $\text{Ca}(s) \rightarrow \text{Ca}(g)$	$\Delta H_1 = \Delta_s H^0(\text{Ca}, g) = +178,2 \text{ kJ mol}^{-1}$
(2) $\text{Ca}(g) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(g)$	$\Delta H_2 = E_i^1 + E_i^2 = 590 + 1550 \text{ kJ mol}^{-1}$
(3) $1/2 \text{O}_2(g) \rightarrow \text{O}(g)$	$\Delta H_3 = 1/2 E_L(\text{O–O}) = 496/2 \text{ kJ mol}^{-1}$
(4) $\text{O}(g) \rightarrow \text{O}^{2-}(g)$	$\Delta H_4 = E_a^1 + E_a^2 = -141 + 844 \text{ kJ mol}^{-1}$
(5) $\text{Ca}^{2+}(g) + \text{O}^{2-}(g) \rightarrow \text{CaO}(s)$	$\Delta H_5 = -3904,29 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{Ca}(s) + 1/2 \text{O}_2(g) \rightarrow \text{CaO}(s)$	$\Delta H = \Delta_f H^0(\text{CaO}, s) = -635,09 \text{ kJ mol}^{-1}$

Da análise destes valores verificamos que a formação de óxido de cálcio sólido a partir dos seus elementos, esquematizada na Fig. 8.14, é muito exotérmica devido essencialmente à energia reticular. De facto, neste caso concreto, a formação do cristal a partir dos iões é o único passo reacção exotérmica. A formação dos iões isolados a partir de átomos de Ca e O são processos fortemente endotérmicos e termodinamicamente muito desfavoráveis.



**Fig. 8.14.** Ciclo de Born-Haber para o óxido de cálcio.

Embora seja frequente calcular a energia reticular a partir da entalpia de formação do composto e das restantes parcelas envolvidas no ciclo de Born-Haber, a 298,15 K, deve notar-se que isso implica uma aproximação, dado que a energia reticular é definida a 0 K e corresponde a uma energia interna. No entanto, a correcção adequada (conversão da variação de entalpia a 298,15 K em variação de energia interna a 0 K) afecta apenas em alguns kJ mol⁻¹ os valores determinados. Por exemplo, no caso do CaO, a diferença entre a variação de entalpia a 298,15 K e a variação de energia interna a 0 K é facilmente calculável, atendendo a que  $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + \Delta(nRT)$  (ver Cap. 9). A diferença, neste caso, é de  $\Delta H - \Delta U = \Delta(nRT) = 2 \times 8,314 \times 298,15 = 4958 \text{ J mol}^{-1} \approx 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , ou seja, inferior a 1% do valor de  $\Delta H$ . (Note que cada mole de CaO é formada a partir de duas moles de iões no estado gasoso, daí  $n = 2$ ).

### 8.4.1.2. Factores Condicionantes da Energia Reticular

Para uma mesma estequiometria, o valor da energia reticular  $U$  depende fundamentalmente de duas grandezas: a *distância interiónica* e a *carga dos iões*. O efeito das dimensões dos iões pode ser apreciado na Tabela 8.7, quer na sequência dos halogenetos de lítio, em que a energia reticular diminui à medida que aumenta o tamanho do anião,  $r(\text{F}^-) < r(\text{Cl}^-) < r(\text{Br}^-)$ , quer na sequência dos fluoretos de metais alcalinos, em que  $U$  decresce com o aumento o raio iónico dos catiões,  $r(\text{Li}^+) < r(\text{Na}^+) < r(\text{K}^+)$ . O mesmo efeito pode observar-se na série dos óxidos de metais alcalino-terrosos.

O efeito da carga pode observar-se também na Tabela 8.7: a energia reticular dos compostos constituídos por iões divalentes é substancialmente maior do que a energia reticular de compostos formados por iões monovalentes de elementos vizinhos na Tabela Periódica. Por exemplo,  $U_{\text{MgO}} = -3850 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $U_{\text{NaF}} = -914 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Estes compostos têm estequiometria 1:1. Para estequiometrias diferentes, é necessário ter em conta a constante de Madelung, a qual varia fortemente com a estequiometria do composto (ver Tabela 8.5).

**Tabela 8.7 – Energias reticulares ( $U$ ) para compostos iónicos com estequiometria 1:1**

Composto	$-U/\text{kJ mol}^{-1}$	Composto	$-U/\text{kJ mol}^{-1}$
<b>LiF</b>	1034	-	-
<b>LiCl</b>	833	-	-
<b>LiBr</b>	787	-	-
<b>NaF</b>	914	<b>MgO</b>	3850
<b>NaCl</b>	766	-	-
<b>NaBr</b>	728	-	-
<b>KF</b>	812	<b>CaO</b>	3477
<b>KCl</b>	690	-	-
<b>KBr</b>	663	-	-
<b>KI</b>	632	-	-
<b>RbF</b>	780	<b>SrO</b>	3205

Como nota final, deve ter-se presente que a energia reticular, para além da componente electrostática de interacção entre iões, tem também uma contribuição covalente (a ligação não é 100 % iónica). No entanto, o valor calculado só com o modelo electrostático dá resultados muito próximos dos “experimentais” obtidos através de ciclos de Born–Haber. Isto significa apenas que há efeitos de compensação: com efeito, quando há contribuição covalente (desprezada na Eq. 8.17) a separação de cargas não é tão eficaz, isto é, não temos exactamente um  $\text{Na}^+$  e um  $\text{Cl}^-$ , por exemplo, mas  $\text{Na}^{\delta+}$  e  $\text{Cl}^{\delta-}$ . Estamos assim a calcular a contribuição electrostática por excesso, e na maior parte dos casos este excesso é aproximadamente igual à parcela da contribuição covalente.

O modelo iónico é, portanto, um modelo muito simples mas que funciona em grande parte dos casos. E embora isso aconteça um bocado por acaso (sorte a nossa...) não retira nada à sua utilidade.

#### 8.4.2. Estabilidade

A *energia reticular* mede a *coesão* de um cristal iónico: quanto maior for o seu módulo maior é a energia necessária para afastar os iões uns dos outros numa mole de cristal. No entanto, não nos diz nada sobre a *estabilidade* do composto. Se a estabilidade fosse medida pela energia reticular, então cada um dos iões de um dado composto teria a maior carga possível. Retomando o exemplo do CaO, o composto  $\text{Ca}^{3+}\text{O}^{3-}$ , por exemplo, seria mais estável do que o  $\text{Ca}^{2+}\text{O}^{2-}$ . Relembremos, no entanto, que a *estabilidade é medida pela diferença de energia entre o composto e os seus elementos, no estado padrão*. Como o factor entrópico é constante (ver Cap. 9), as diferenças de energia de Gibbs de composto para composto resultam das diferenças entálpicas. Então, a estabilidade de um composto é função da sua *entalpia de formação* (diferença de entalpia entre o composto e os seus elementos, no estado padrão).

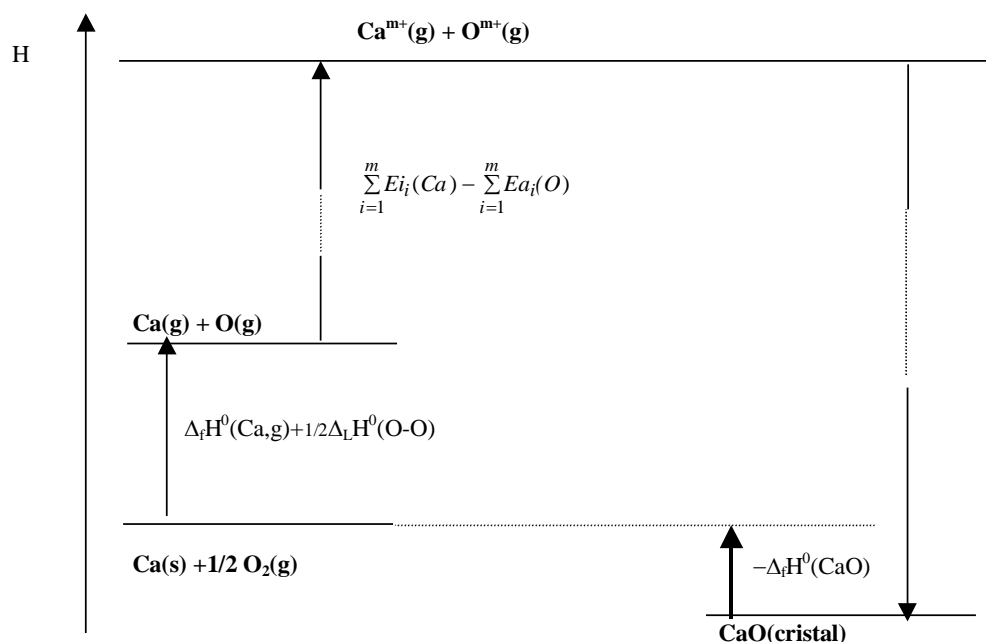
##### 8.4.2.1. Energias postas em Jogo

Retomemos o ciclo de Born–Haber para o *óxido de cálcio* (Fig. 8.15) e analisemos as energias postas em jogo na formação de um cristal de  $\text{Ca}^{m+}\text{O}^{m-}$ . Uma vez que a entalpia é uma função de estado termodinâmica, o somatório das entalpias correspondentes às setas para cima é igual ao somatório das entalpias correspondentes às setas para baixo. Daí resulta que:

$$\Delta_f H^0(\text{CaO}) = \Delta_f H^0(\text{Ca}, g) + 1/2 \Delta_L H^0(\text{O}_2) + \sum_{i=1}^m E_i(\text{Ca}) - \sum_{i=1}^m E_{a_i}(\text{CaO}) - \frac{kN_A A m^2}{r} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (8.18)$$

A estabilidade máxima é conseguida quando  $\Delta_f H^0(\text{CaO})$  for a menor possível. Como foi visto no Cap. 3, a ordem de grandeza das várias energias de ionização não é constante:  $E_i^{m+1}$  é sempre maior do que  $E_i^m$ , mas os “saltos” bruscos dão-se quando o electrão  $m+1$  sai de uma camada mais interna do que o electrão  $m$ . Com a electroafinidade ( $E_a$ ) passa-se o mesmo: quanto maior a ordem menor é o seu valor, mas os grandes saltos dão-se quando o novo electrão entra para uma nova camada. Assim, as parcelas positivas correspondentes às energias de ionização e às afinidades electrónicas (relembremos que, exceptuando a primeira  $E_a$  para alguns elementos, todas as outras  $E_a$  são negativas e cada vez mais baixas à medida que  $m$  aumenta) dão enormes saltos quando o ião positivo perde um electrão de uma camada mais interna e o ião negativo ganha um electrão para a camada mais externa. Logo, ao aumentar o módulo da parcela negativa (correspondente à energia reticular) de um factor

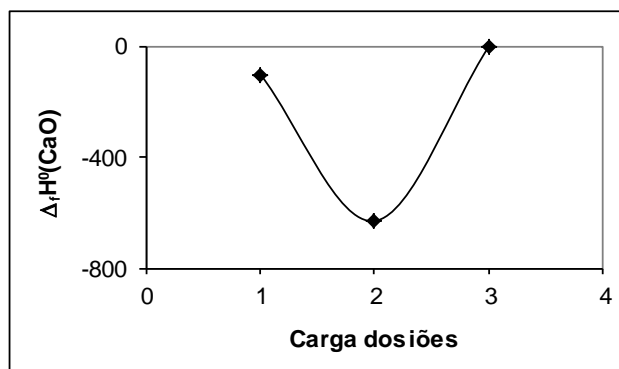
$(m+1)^2/m^2$ , o ganho da parcela negativa é completamente ultrapassado pelo aumento das parcelas positivas, e  $\Delta_f H^0(\text{Ca}^{(m+1)+} \text{O}^{(m+1)-})$  vem maior do que  $\Delta_f H^0(\text{Ca}^{m+} \text{O}^{m-})$ .



**Fig. 8.15.** Esquema de um ciclo de Born-Haber para o óxido de cálcio. As setas  $\uparrow$  e  $\downarrow$  representam os processos que ocorrem com consumo e com liberação de energia, respectivamente. O máximo de estabilidade ocorre quando a seta a traço mais grosso, representando o simétrico da formação do composto, tiver o módulo máximo (a energia de formação tem de ser o menor possível).

A Fig. 8.16 representa esquematicamente o andamento de  $\Delta_f H^0(\text{Ca}^{m+} \text{O}^{m-})$  em função de  $m$ . O valor mínimo é obtido para  $m = 2$ , sendo esta a razão para o composto se encontrar na natureza sob a forma  $\text{Ca}^{2+} \text{O}^{2-}$ .

**Fig. 8.16.** Representação dos valores calculados para a entalpia de formação do óxido de cálcio, para 3 hipóteses do valor da carga dos iões,  $m$ .



De um modo geral, no caso dos elementos representativos os compostos iônicos mais estáveis são aqueles em que os elementos participam com o estado de oxidação que a regra do octeto (modelo de Lewis) prevê: cada elemento ganha ou perde o número de electrões necessário para adquirir estrutura do gás raro mais próximo. Sem grandes “gastos” de energia de ionização e de afinidade electrónica, cada elemento vai tendo “ganhos” substanciais de energia reticular até ao grande “salto”.

A situação dos metais de transição, com um grande número de electrões d em condições de sair com energias de ionização muito semelhantes, é menos clara; assim, na natureza podem ocorrer compostos iónicos destes elementos com vários números de oxidação.

#### 8.4.2.2. Consequências para a Estequiometria

Decorre da análise anterior que, pelo menos para os elementos representativos, o balanço mais favorável para a Eq. 8.18 ocorre quando cada um dos elementos atinge a estrutura do gás raro mais próximo. Assim o Na apresentar-se-á com a carga +1, o Mg com a carga +2, o F e o Cl com carga -1, o O com a carga -2, etc. Para manter a neutralidade eléctrica, teremos de ter, por exemplo,  $(\text{Na}^+)_2 \text{O}^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+} (\text{F}^-)_2$ , e não  $\text{Na}^{2+} \text{O}^{2-}$  ou  $\text{Ca}^{2+} \text{F}^{2-}$ , porque, embora a interacção entre os iões fosse maior, no 2º caso a entalpia de formação seria positiva (ou pelo menos muito mais baixa do que no 1º caso).

### 8.5. Propriedades Físicas dos Cristais Iónicos

Há um conjunto de propriedades físicas, que podemos classificar de *coesivas*, que se correlacionam directamente com a *energia reticular*. São todas as que envolvem a separação dos iões uns dos outros: fusão, ebulição, dureza, etc. Vejamos mais em detalhe cada uma delas e testemos a validade do modelo.

#### 8.5.1. Temperaturas de Fusão e de Ebulição

As *temperaturas de fusão e de ebulição* dos compostos iónicos são particularmente elevadas quando comparadas com as dos compostos moleculares, e de ordem de grandeza semelhante às dos metais, em concordância com os valores geralmente elevados da energia reticular.

Numa série de compostos iónicos, as temperaturas de fusão e de ebulição seguem a mesma ordem da energia reticular. A Tabela 8.8 apresenta as temperaturas de fusão e de ebulição para compostos iónicos de elementos representativos.

A primeira constatação, apesar do pequeno número de dados disponíveis para os compostos com iões bivalentes, é a de que os pontos de fusão e de ebulição aumentam drasticamente quando a carga de cada um dos iões duplica: para iões com somas de raios semelhantes, a energia reticular quadruplica, o que justifica os grandes aumentos verificados.

Para os compostos com iões univalentes (em que o produto das cargas é constante e unitário), as setas ao longo da Tabela indicam o sentido de crescimento expectável para a energia reticular: esta diminui com o aumento da soma dos raios dos iões envolvidos.



**Tabela 8.8 – Temperaturas normais de fusão e de ebulição (em °C) para compostos iônicos de elementos representativos.**

		Compostos $X^+Y^-$				Compostos $X^{2+}Y^{2-}$		
		$F^-$	$Cl^-$	$Br^-$	$I^-$		$O^{2-}$	$S^{2-}$
↑ T. 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. 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	$Ba^{2+}$		

\* temperatura de sublimação.

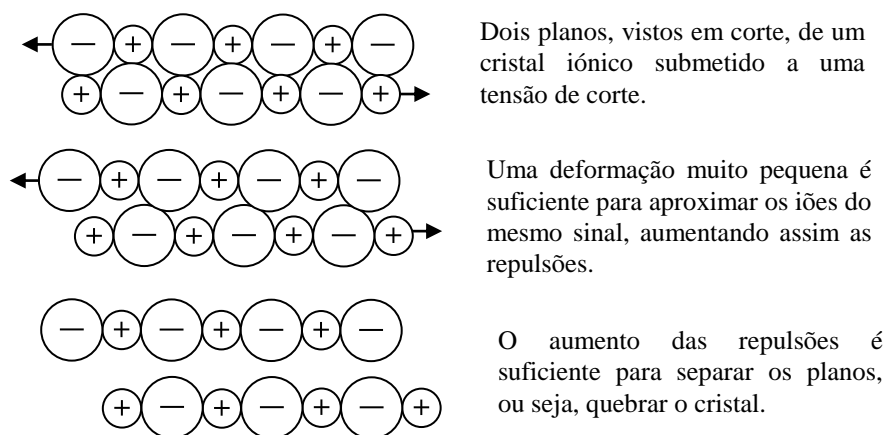
Repare-se que quer os pontos de fusão quer os de ebulição são bastante “bem comportados”. As exceções acontecem quando existe uma grande desproporção de tamanhos entre o anião e catião, como nos casos de todos os compostos de lítio e de sódio com os aniões de maiores dimensões, bromo e iodo. Nessa situação, o que acontece é que os aniões que constituem a esfera de coordenação de um catião de dimensões muito pequenas têm de estar muito próximos uns dos outros (perto das situações críticas representadas nas Fig.s 8.6 a 8.8) e isso acarreta um grande aumento das repulsões entre os aniões.

### 8.5.2. Propriedades Mecânicas – Dureza, Fragilidade e Indeformabilidade

A *dureza* (relativa) é outra propriedade que segue em paralelo com a energia reticular. Isto não é surpreendente se nos lembrarmos de que a dureza é medida pela capacidade de um dado cristal se deixar riscar por outro (mais duro), ou seja, *a dureza mede a maior ou menor facilidade com que é possível separar as entidades que constituem a rede*. Nos óxidos dos metais alcalino-terrosos, a dureza segue exactamente a sequência esperada, sendo o seu valor, na *escala de Mohs*, de 6,5 para o  $MgO$ , 4,5 para  $CaO$ , 3,5 para  $SrO$  e 3,3 para o  $BaO$ . Sendo as cargas e o tamanho do anião constantes, à medida que o tamanho do catião aumenta, aumenta  $r_0$  (Eq. 8.17) e portanto diminui a energia reticular.

**Fragilidade e Indeformabilidade.** Os materiais iónicos são, no entanto, muito frágeis, independentemente da sua dureza. Um material é frágil quando quebra (sem praticamente se

deformar antes da quebra) por aplicação de um esforço de corte pouco intenso. A razão para isso compreende-se facilmente se atendermos a que cada ião de um dado sinal está rodeado por todos os lados por iões de sinal contrário. Sob a aplicação de uma pequena tensão de corte, cada um dos iões desloca-se para posições em que o ião vizinho tem o mesmo sinal. Passa-se assim de uma situação de atracção para uma situação de repulsão, e os dois planos de iões separam-se. A Fig. 8.17 ajuda a perceber a razão pela qual os cristais iónicos são *frágeis* e *indeformáveis*: qualquer pequena deformação conduz à quebra.



**Fig. 8.17.** Fragilidade dos compostos iónicos: representação esquemática da acção de uma tensão de corte sobre dois planos, conduzindo à sua separação.

### 8.5.3. Solubilidade

A **solubilidade** define-se como a quantidade máxima de matéria que consegue dissolver-se num dado solvente (ver Cap. 10).

Os compostos iónicos são normalmente solúveis (embora nem todos na mesma extensão) em solventes polares, em particular na água. Uma vez que a dissolução implica separação de iões, poderia pensar-se que também esta propriedade deveria estar correlacionada com a energia reticular. No entanto, o balanço termodinâmico em jogo é bastante complexo e as correlações difíceis de estabelecer.

Analisemos, *apenas a nível entálpico*, aquilo que está em jogo no processo de dissolução. Os iões passam de um estado em que estão a uma distância muito curta uns dos outros (distância internuclear de equilíbrio) para um estado em que estão separados por distâncias normalmente muito superiores às distâncias internucleares. A energia gasta é assim o simétrico da energia reticular, com as aproximações já referidas. Mas os iões não estão no vácuo, estão no seio do solvente, e vão, por isso, interagir com as moléculas do solvente. Diz-se que os iões estão *solvatados* e a energia libertada nessa interacção chama-se *entalpia de solvatação*. A maior ou menor solubilidade decorre então do balanço entre a energia gasta (a reticular,  $\Delta H$  positivo) e a energia libertada (a de solvatação,  $\Delta H$  negativo). Quanto mais

negativo for esse balanço, isto é, quanto menor for (em módulo) a energia reticular e maior (em módulo) a energia de solvatação, maior é a solubilidade.

Ora, o módulo da energia reticular é proporcional ao inverso de  $r_C + r_A$ . A solvatação, por sua vez, ocorre essencialmente através de *interacções ião-dipolo*, cuja intensidade depende do *inverso do tamanho do ião solvatado*: quanto mais pequeno for o ião, mais se aproximam as moléculas de solvente, e mais forte é a interacção. No entanto, há também que ter em conta o *número de interacções*, que é tanto maior quanto maior for o ião: grosso modo, podemos dizer que é proporcional a  $1/r_C + 1/r_A$ . Isto significa que quer a energia reticular quer a energia de solvatação diminuem com o aumento das dimensões dos iões, mas não variam da mesma maneira, pelo que é difícil fazer previsões. Na Tabela 8.9 apresentam-se as solubilidades em água dos vários halogenetos de metais alcalinos.

**Tabela 8.9 – Solubilidades em água (em mol L<sup>-1</sup>) para compostos iónicos de elementos representativos univalentes**

Ião	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
Li <sup>+</sup>	0,104086	15,02713	16,69545	12,32815
Na <sup>+</sup>	1,005001	6,10883	11,27308	12,27567
K <sup>+</sup>	15,8864	4,65397	4,49374	7,68026
Rb <sup>+</sup>	12,5012	6,367847	5,925747	7,15732
Cs <sup>+</sup>	24,16063	9,635305	5,840891	1,693545

É interessante verificar que, apesar da complexidade do problema, se podem observar alguns padrões de comportamento: a solubilidade é tanto maior quanto mais diferentes forem as dimensões dos iões envolvidos. Repare-se, por exemplo, nos casos extremos: no caso dos fluoretos –em que temos o mais pequeno dos aniões da Tabela– os sais mais solúveis são os que contêm os maiores catiões; no caso dos iodetos –o maior dos aniões da Tabela– os sais mais solúveis são os que contêm os catiões mais pequenos.

#### 8.5.4. Condutibilidade Eléctrica

Como vimos, os compostos iónicos apresentam uma estrutura de bandas de energia típica de um *não condutor* de electrões (ver Fig. 8.2). Como a largura da banda proibida aumenta com a diferença de electronegatividades, para os compostos com maior carácter iónico a largura da banda proibida é tão grande que o cristal iónico é *isolante* no que respeita à condução de electrões e de lacunas electrónicas.

Os compostos iónicos, sendo constituídos por partículas carregadas, os iões, podem também conduzir a corrente desde que os iões se possam mover. Numa rede cristalina, a energia necessária a essa movimentação é extremamente elevada, mas se a rede contiver muitos defeitos –temperatura elevada– ou se estiver completamente desmoronada, como acontece quando o composto funde ou quando está em solução, então os iões são livres de se movimentarem e há *condução iónica*.