

# Compostos Iônicos

## Química Geral Teórica

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

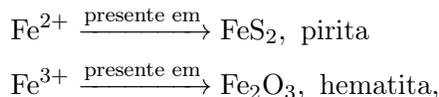
### 1 Cátions e ânions formam compostos iônicos

Vimos na última aula que átomos frequentemente se apresentam na natureza sob a forma iônica, como cátions ou ânions. Também vimos que elementos representativos têm a tendência de seguir a chamada **regra do octeto**, ou seja, procurar replicar a estrutura eletrônica de gases nobres para adquirir estabilidade. Elementos mais eletronegativos (isto é, com maior afinidade eletrônica e maior energia de ionização) tendem a fazer isso capturando elétrons e se tornando **ânions**, enquanto elementos mais eletropositivos tendem a atingir esse estado por meio da perda de elétrons e se tornando **cátions**.



Chamamos de **ligação iônica** a força eletrostática que mantém os cátions e ânions coesos e os compostos resultantes da formação de tal ligação são chamados compostos iônicos.

Ao analisar uma fórmula molecular de um composto iônico, devemos ser capazes de identificar prontamente qual espécie é o cátion e qual espécie é o ânion. No caso dos metais alcalinos, metais alcalinos terrosos e dos halogênios, essa tarefa é razoavelmente simples mas no caso da maioria dos elementos da tabela periódica, assim como no estudo do  $N_{\text{ox}}$ , é necessário ter atenção aos demais átomos conectados a eles. Por exemplo, metais de transição podem ser encontrados na natureza em diversos **estados de oxidação**:



que dependem das condições em que o composto foi preparado, do meio em que foi preservado etc. Elementos como o zinco (Zn), por ter todos os orbitais  $(n-1)d$  preenchidos, será encontrado na forma iônica sempre como  $\text{Zn}^{2+}$ . Elementos no meio dos metais de transição, principalmente os mais pesados e com acesso a orbitais  $(n-1)d$  e/ou  $(n-2)f$  vazios ou semi-preenchidos, podem ser encontrados com diversas cargas distintas. Discutiremos mais sobre esses tipos de íons na próxima seção.

Ligações iônicas podem envolver íons monoatômicos e íons poliatômicos. O íon cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), por exemplo, é um ânion monoatômico, assim como o cátion  $\text{Na}^+$ . Juntos, formam o cloreto de sódio (NaCl). Outros compostos iônicos envolvem íons poliatômicos como o sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ), o nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ), e o hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Uma forma simples de descobrir a carga de cada íon é mediante a análise do índice subscrito após cada espécie, seja monoatômica ou poliatômica. Se analisarmos o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , os índices subscritos de cada elemento devem

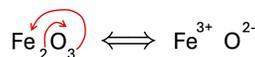
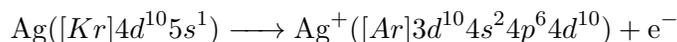


Figura 1: Como identificar as cargas de íons em compostos iônicos simples.

estar relacionados à carga dos átomos para garantir a neutralidade do composto (Figura 1), assim 2 íons  $\text{Fe}^{3+}$  são capazes de neutralizar três íons  $\text{O}^{2-}$ . Uma grande parte dos compostos iônicos envolve íons – cátions ou ânions – poliatômicos, como o íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), o íon sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), o íon dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), o acetato ( $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ) etc. Para identificar a carga desses íons, deve-se prestar atenção no contra-íon, que normalmente é mais facilmente identificável e que orienta a compreensão das cargas presentes. Sempre procure por elementos do grupo 1, 2 ou do 17 para ajudar na determinação das cargas dos íons em um composto iônico. Por exemplo, se quiséssemos descobrir a carga do íon sulfato a partir de seu compostos, poderíamos constatar que sua carga é  $2-$  devido a existência de compostos como sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4$ ) e sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

## 2 Cargas iônicas em metais de transição e elementos representativos pesados.

Ao contrário dos metais alcalinos e alcalinos terrosos, muitos metais de transição não têm um único estado de oxidação (logo uma carga iônica facilmente identificável). Considere a prata ( $Z = 47$ ), que tem a configuração eletrônica  $[\text{Kr}]5s^14d^{10}$ . Para adquirir uma configuração eletrônica de gás nobre, a prata teria que perder 11 elétrons o ganhar sete. Se pensarmos em termos de energias de ionização e de afinidades eletrônicas, a energia necessária para tal feito seria proibitivamente grande. O estado de oxidação mais comum da prata é o  $1+$  porque a perda de um elétron  $5s^1$  torna a sua camada de valência fechada, mesmo que não esteja igual a de um gás nobre:



Perceba que os orbitais energeticamente acessíveis da camada  $n = 4$  estão totalmente preenchidos. Assim, o íon  $\text{Ag}^+$  é relativamente estável e a sua configuração eletrônica, com 18 elétrons na camada mais externa nomeia uma segunda regra para a predição de estruturas eletrônicas: a **regra dos dezoito elétrons**. Essa regra explica a estabilidade de diversos íons metálicos como o  $\text{Zn}^{2+}$ .

Outra configuração comumente observada é ilustrada pelo elemento tálio Tl, que quando neutro e em seu estado fundamental tem a configuração  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$ . São dois os estados de oxidação estáveis, o  $\text{Tl}^{3+}$  e o  $\text{Tl}^+$ . No primeiro caso, o cátion obedece à regra dos 18 elétrons ( $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}$ ), mas no segundo caso ( $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$ ), apesar de não seguir a regra, o cátion possui todas as suas subcamadas ocupadas. Isso é explicado pela natureza do par de elétrons no orbital  $6s$ : nos períodos mais avançados da tabela a diferença de energia entre os níveis  $ns$  e  $np$  se acentua devido à sua capacidade de penetração na eletrosfera e à baixa capacidade de blindagem dos elétrons nos orbitais  $(n - 1)d$ .

### 3 Nomenclatura de compostos iônicos

Saber reconhecer o composto pelo nome é uma habilidade importante no dia-a-dia do trabalho que envolve química. De forma geral, no caso de compostos iônicos, a nomenclatura é razoavelmente simples: *nome do ânion de nome do cátion*. Nomear o cátion é uma tarefa mais direta: quando forem metálicos, basta dizer o nome do metal. NaCl é cloreto de sódio, por exemplo.

No caso de cátions metálicos com mais de um estado de oxidação, utiliza-se o sufixo “ico” para o maior estado de oxidação e “oso” para o menor estado de oxidação (ex.: sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ) e cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ )). Essa nomenclatura tradicional não é recomendada, bastando o uso do nome do metal mais a indicação do seu estado de oxidação em algarismos romanos entre parêntesis (ex.: sulfato de ferro (II) e cloreto de ferro (III)). Quando o cátion for poliatômico (ex.: amônio ( $\text{NH}_4^+$ )) seu nome está relacionado ao composto que o originou com o sufixo “nio” (ex.: amônia  $\rightarrow$  amônio; piridina  $\rightarrow$  piridínio).

A nomenclatura de ânions é mais complexa que a de cátions. Ânions monoatômicos são formados pelo nome do elemento acrescido dos sufixos “eto” ou “ido” (ex.: sulfeto ( $\text{S}^{2-}$ ), óxido ( $\text{O}^{2-}$ ), cloreto ( $\text{Cl}^-$ )). Ânions formados pela adição de hidrogênio a um ânion polivalente são nomeados da mesma forma, apenas com o acréscimo dos prefixos “hidro” ou “hidrogeno” (ex.: hidróxido ( $\text{OH}^-$ ), hidrossulfeto ( $\text{SH}^-$ ), hidrogenossulfato ( $\text{HSO}_4^-$ ), dihidrogenofosfato ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ )).

Ânions poliatômicos, em geral, têm regras de nomenclatura simples.  $\text{I}_3^-$  é chamado de triiodeto por ter três átomos de iodo na sua constituição, assim como o íon dissulfeto ( $\text{S}_2^{2-}$ ). Outros ânions têm nomes originados dos nomes tradicionais das espécies químicas que os originaram (ex.: cianeto ( $\text{CN}^-$ )  $\rightarrow$  ácido cianídrico (HCN), acetilto ( $\text{C}_2^{2-}$ )  $\rightarrow$  acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), azoteto/azida ( $\text{N}_3^-$ )  $\rightarrow$  ácido hidrazoico ( $\text{HN}_3$ )).

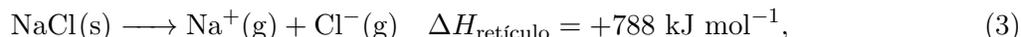
Oxiânions (ânions poliatômicos com um ou mais átomos de oxigênio) têm uma nomenclatura particular:

- Quando o átomo central formar apenas um oxiânion, usa-se o sufixo “ato.” Ex.:  $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow$  carbonato;  $\text{SiO}_4^{4-} \rightarrow$  silicato.
- Quando há dois oxiânions com o mesmo átomo central com estados diferentes de oxidação, usamos os sufixos “ito”, para o caso do menor estado de oxidação, e “ato”, para o caso do maior estado de oxidação. Ex.:  $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow$  sulfito e  $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow$  sulfato.
- Quando o átomo central tiver mais de dois estados de oxidação diferentes, usamos uma combinação de prefixos (“per” e “hipo”) e sufixos (“ato” e “ito”) para nomear os ânions. Ex.: perclorato ( $\text{ClO}_4^-$ ), clorato ( $\text{ClO}_3^-$ ), clorito ( $\text{ClO}_2^-$ ) e hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ).

### 4 Compostos iônicos são mantidos coesos por forças eletrostáticas

A principal razão pela qual os compostos iônicos são estáveis é a atração entre as cargas positivas dos cátions e as negativas dos ânions. Uma forma de medir a estabilidade de um composto iônico

se dá pela *energia de retículo*, isto é, a energia necessária para separar completamente um sólido iônico em seus íons gasosos. No caso do cloreto de sódio:



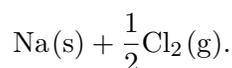
em que (s) simboliza o estado sólido, (g), estado gasoso e  $\Delta H_{\text{retículo}}$  é a energia de retículo. O valor positivo de  $\Delta H_{\text{retículo}}$  significa que energia deve ser adicionada ao cloreto de sódio para que ele possa ser convertido em um gás de íons.

A energia de interação entre duas cargas deve obedecer à lei de Coulomb:

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{r}, \quad (4)$$

em que  $Q_1$  e  $Q_2$  são as cargas iônicas e  $r$  é a distância entre os íons. Da Equação 4 podemos inferir que a energia de retículo será mais elevada quanto maior for a magnitude das cargas interagindo e quanto menor forem as distâncias entre os íons. Por conta disso, para uma série de íons com a mesma carga, a energia de retículo será maior quanto menor for a distância entre os íons de cargas opostas.

Energias de retículo não podem ser medidas diretamente por experimentos. Para isso, normalmente imaginamos uma sequência de processos simples (“passos”) que se combinem para nos dar o valor da energia de retículo. Essa sequência de passos é chamada de **ciclo de Born-Harber**. Se quisermos calcular a energia de retículo do NaCl, escolhemos um estado inicial. É rotineiro escolher os reagentes em seus estados mais estáveis em condições ambiente de temperatura e pressão, portanto o estado inicial será:



Definido o ponto inicial, criamos os seguintes passos:

1. Transformação de todos os componentes em gases monoatômicos.
2. Ionização da espécie que se tornará o cátion.
3. Ionização da espécie que se tornará o ânion.
4. Formação do retículo.

Assim, a formação do retículo do cloreto de sódio pode ser imaginada como a sequência dos seguintes processos:

- (a)  $\text{Na(s)} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Na(g)} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g})$ , associada à entalpia de formação do Na(g);
- (b)  $\text{Na(g)} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Na(g)} + \text{Cl(g)}$ , associada à entalpia de formação do Cl(g);
- (c)  $\text{Na(g)} + \text{Cl(g)} \longrightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{e}^- + \text{Cl(g)}$ , associada à energia de ionização (EI) do Na(g);
- (d)  $\text{Na}^+(\text{g}) + \text{e}^- + \text{Cl(g)} \longrightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g})$ , associada à afinidade eletrônica (AE) do Cl(g);
- (e)  $\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \longrightarrow \text{NaCl(s)}$ , associada à energia de retículo do NaCl(s);
- (f)  $\text{NaCl(s)} \longrightarrow \text{Na(s)} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g})$ , associada ao oposto da energia de formação do NaCl(s).

Assim, podemos desenhar o diagrama do ciclo de Born-Harber do NaCl(s):

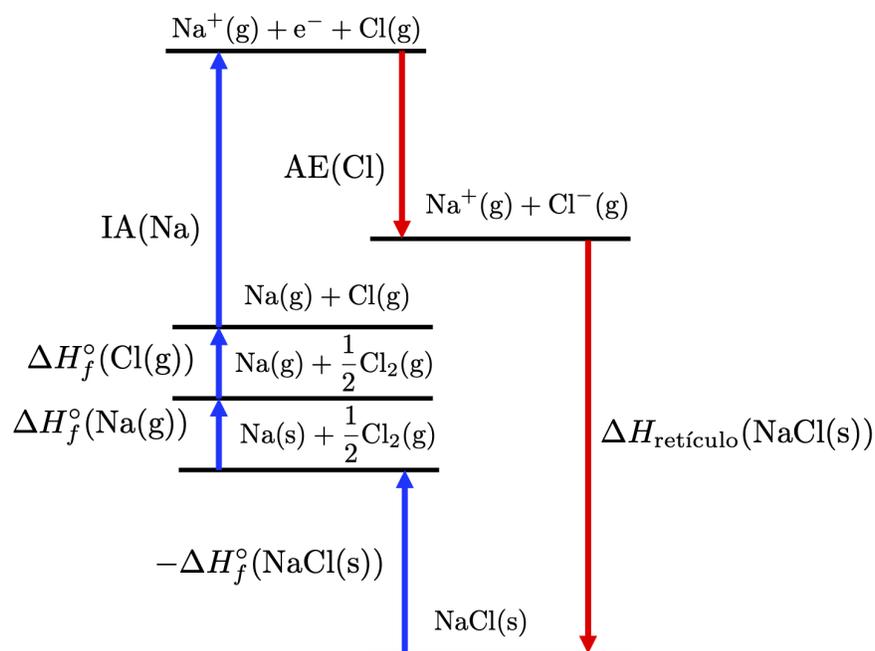


Figura 2: Ciclo de Born-Harber para a formação do cloreto de sódio ( $\text{NaCl(s)}$ ).

## 5 Exercícios de Fixação

1. Determine as cargas dos íons nos seguintes compostos iônicos:

- (i)  $\text{CaO}$
- (ii)  $\text{Sr}_3\text{N}_2$
- (iii)  $\text{MnO}_2$

2. Porque os íons  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  são estáveis?

3. Dê o nome aos compostos a seguir:

- (i)  $\text{NH}_4\text{NO}_2$
- (ii)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
- (iii)  $\text{IO}_4^-$
- (iv)  $\text{FeS}$

4. Organize em ordem **decrescente** de energia de retículo as séries de compostos iônicos dos itens a seguir. Justifique sua resposta.

(i) KCl, CsCl, LiCl, NaCl, RbCl.

(ii) NaI, NaF, NaBr, NaCl.

**5.** Esquematize o ciclo de Born-Harber para a formação do iodeto de potássio e responda como, a partir dele, seria possível determinar a energia de formação de retículo.