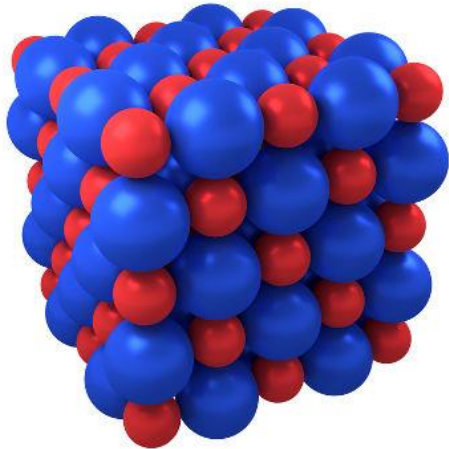


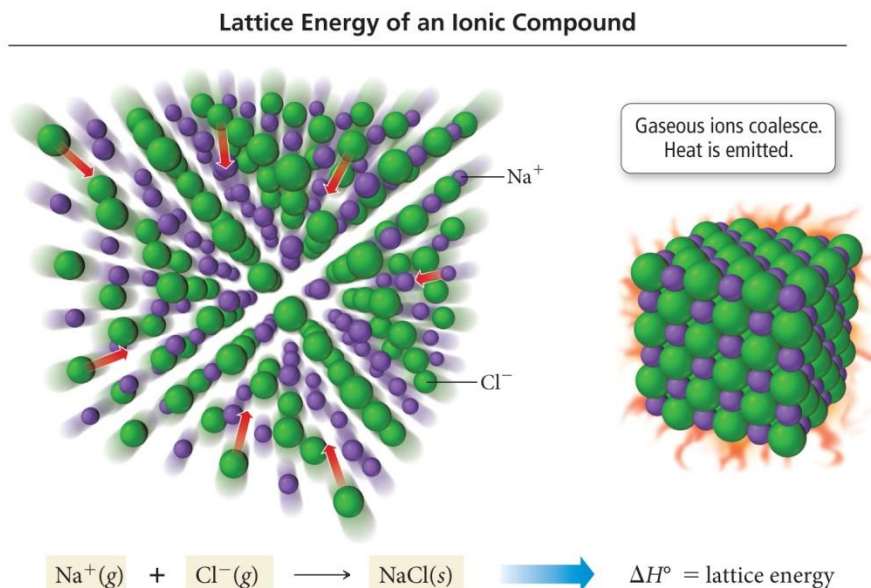
INSTITUTO FEDERAL
SANTA CATARINA
Campus Lages



Energia Reticular em Sólidos Iônicos

Estutura Cristalina

- A fórmula química é uma fórmula empírica, simplesmente dando a proporção de íons com base no equilíbrio de carga.



Entalpia de rede

- A estabilidade adicional que acompanha a formação da rede cristalina é medida como entalpia de rede.
- A energia reticular é a energia liberada quando o cristal sólido se forma a partir de íons separados no estado gasoso. Sempre exotérmico.
- Difícil de medir diretamente, mas pode ser calculado a partir do conhecimento de outros processos.
- A entalpia da rede depende diretamente do tamanho das cargas e inversamente na distância entre os íons.

Uma rede iônica é mais estável do que um sistema que consiste em pares de íons separados.

Forma modificada da lei de Coulomb.

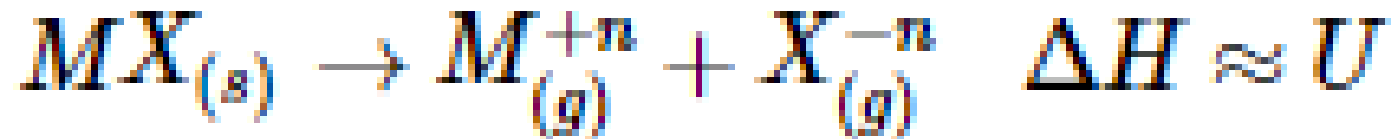
U = representa a quantidade de energia necessária para dissociar 1 mol de um sólido iônico nos íons gasosos.

Q_1 e Q_2 são as cargas dos íons e r_0 é a distância internuclear.

k 'depende da disposição específica dos íons na rede sólida e suas configurações de elétrons de valência.

$$U = -\frac{k'Q_1Q_2}{r_0}$$

Se assumirmos que $\Delta V = 0$, então a energia da rede, U , é aproximadamente igual à mudança na entalpia, ΔH :



Entalpias de rede representativas

Substance	U (kJ/mol)
NaI	682
CaI ₂	1971
MgI ₂	2293
NaOH	887
Na ₂ O	2481
NaNO ₃	755
Ca ₃ (PO ₄) ₂	10,602
CaCO ₃	2804

Source: Data from *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (2004).

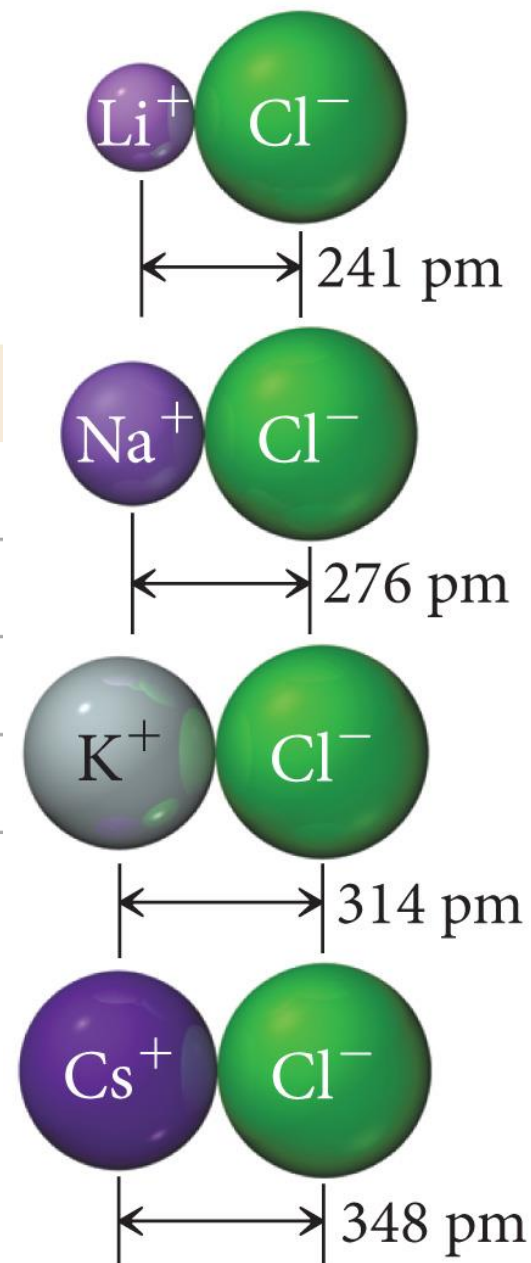
As energias de rede são mais elevadas para substâncias com íons pequenos e altamente carregados.

Tendências na entalpia da rede: tamanho do íon

- A força de atração entre partículas carregadas é inversamente proporcional à distância entre elas.
- Os íons maiores significam que o centro da carga positiva (núcleo do cátion) está mais distante da carga negativa (elétrons do ânion).
- Ion maior = atração mais fraca
- Atração mais fraca = energia de rede menor

Energia em rede versus tamanho iônico

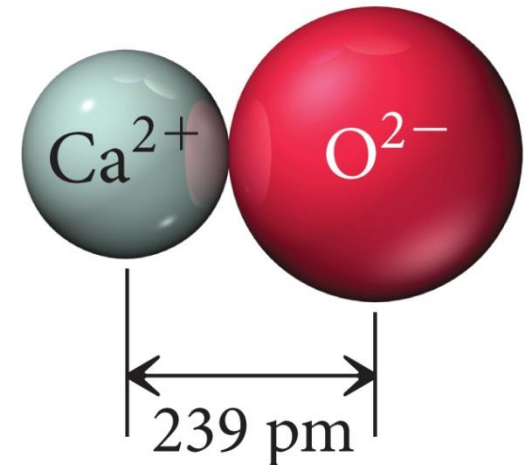
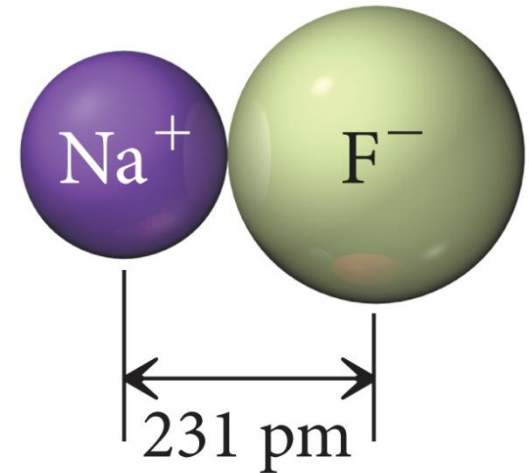
Metal Chloride	Lattice Energy kJ/mol
LiCl	-834
NaCl	-788
KCl	-701
CsCl	-657



Tendências na energia da rede: carga de íons

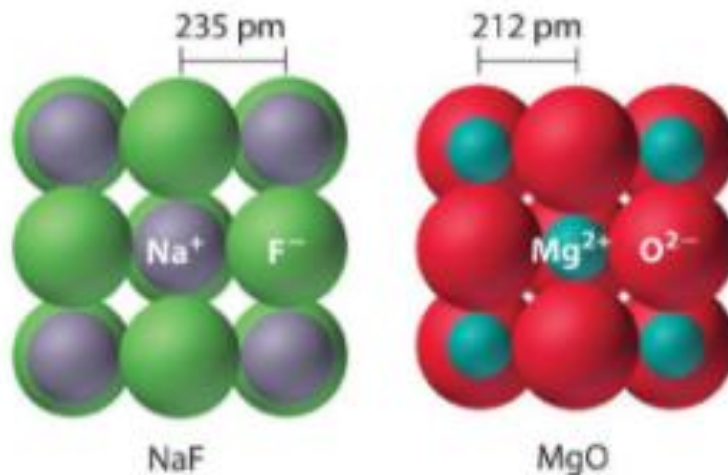
- A força de atração entre partículas carregadas de forma oposta é diretamente proporcional ao produto das cargas.
- Uma carga maior significa que os íons são mais atraídos.
- Maior carga = atração mais forte
Atração mais forte = maior energia de rede

Dos dois fatores, a carga de íons é geralmente mais importante.



Um sal com um cátion metálico com uma carga +2 (M^{2+}) e um ânion não metálico com uma carga -2 (X^{2-}) terá uma energia de rede quatro vezes maior que um com M^+ e X^- , assumindo que os íons são de tamanho comparável (e têm distâncias internucleares semelhantes).

Por exemplo, o valor calculado de U para NaF é 910 kJ/mol, enquanto que U para MgO (contendo íons Mg^{2+} e O^{2-}) é de 3795 kJ/mol.



Relacionando Energia de Estrutura a Estrutura de Cristal

O potencial eletrostático de um único íon em um cristal, aproximando os íons por pontos de carga dos íons circundantes:

$$E_i^{\text{Estrutura iônica}} = \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} M$$

A constante de Madelung, M tem o nome de Erwin Madelung, um físico alemão e é um fator geométrico que depende da disposição dos íons no sólido.

- Z é o número de cargas dos íons, (por exemplo, 1 para NaCl)
- e é a carga de um elétron ($1.6022 \times 10^{-19}\text{C}$)
- $4\pi\epsilon_0$ é $1.11265 \times 10^{-10} \text{ C}^2/(\text{J m})$.

A constante de Madelung depende do tipo de estrutura. Outros valores para outros tipos estruturais são apresentados na Tabela . A é o número de ânions coordenados em cátions e C é o número de cátions coordenados em ânions.

<i>Compound</i>	<i>Crystal Lattice</i>	<i>M</i>	<i>A : C</i>	<i>Type</i>
NaCl	NaCl	1.74756	6 : 6	Rock salt
CsCl	CsCl	1.76267	6 : 6	CsCl type
CaF ₂	Cubic	2.51939	8 : 4	Fluorite
CdCl ₂	Hexagonal	2.244		
MgF ₂	Tetragonal	2.381		
ZnS (wurtzite)	Hexagonal	1.64132		
TiO ₂ (rutile)	Tetragonal	2.408	6 : 3	Rutile
βSiO ₂	Hexagonal	2.2197		
Al ₂ O ₃	Rhombohedral	4.1719	6 : 4	Corundum

Equação de Born-Landé

$$U_0 = -\frac{|Z^+||Z^-|e^2NA}{4\pi\epsilon_0 r_0} (1 - 1/n)$$

Z^+ = carga do cátion

Z^- = carga do ânion

e = carga elétrica = $1,6 \times 10^{-19}$ C

N = número de Avogrado = $6,02 \times 10^{23}$ mol⁻¹

A = constante de Madelung (depende da estrutura cristalina)

n = constante ou expoente de Born

ϵ_0 = constante dielétrica do vácuo = $8,85 \times 10^{-12}$ C²J⁻¹m⁻¹

r_0 = raio iônico

Valores de n para alguns sólidos

<i>Atom/Molecule</i>	<i>n</i>
He	5
Ne	7
Ar	9
Kr	10
Xe	12
LiF	5.9
LiCl	8.0
LiBr	8.7
NaCl	9.1
NaBr	9.5

Determinando Energia de Estrutura: o Ciclo de Born-Haber

- O ciclo Born-Haber é uma série hipotética de reações que representa a formação de um composto iônico a partir de seus elementos constituintes.
- As reações são escolhidas de modo que a mudança de entalpia de cada reação seja conhecida, exceto a última, que é a entalpia da rede.



Max Born (1882-1970)

Fonte: <http://www.do.nw.schule.de/mbr/programm/images/maxborn.gif>



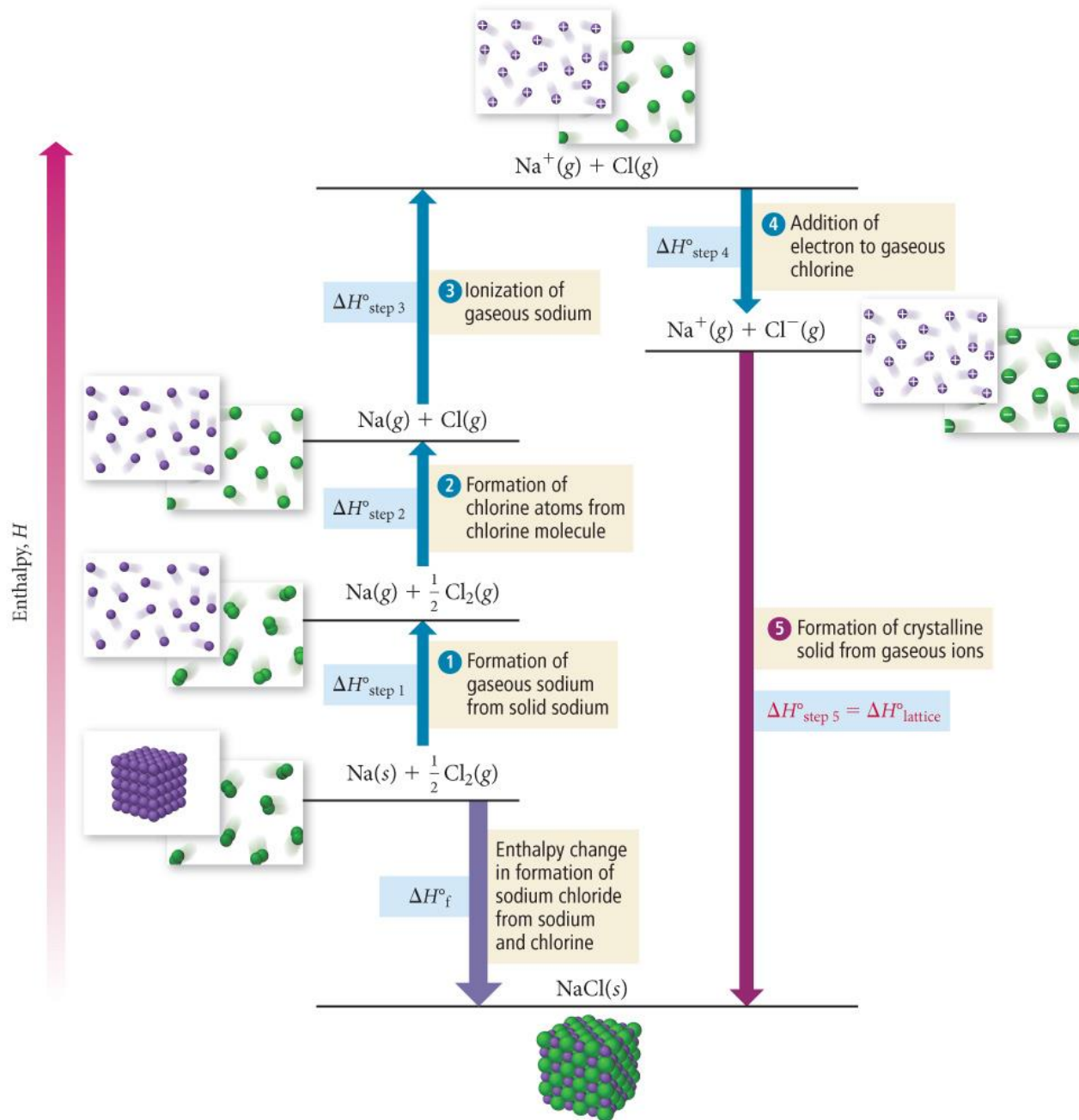
Fritz Haber (1868-1934)

Fonte: http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1918/haber.jpg

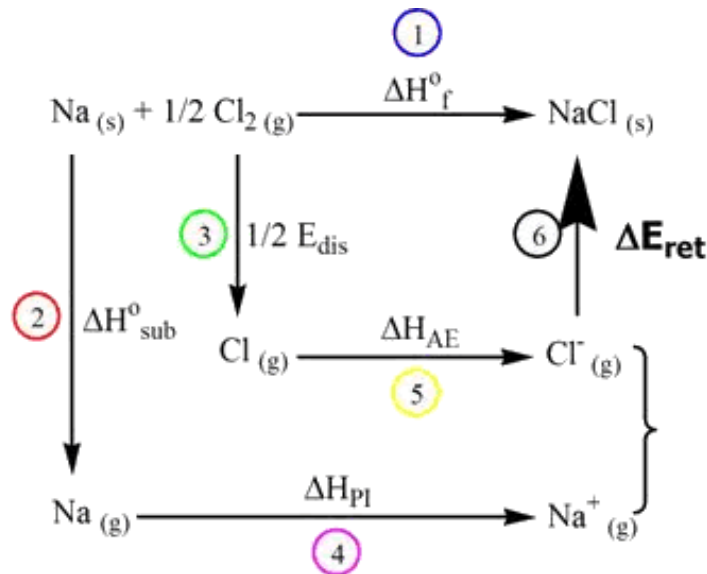
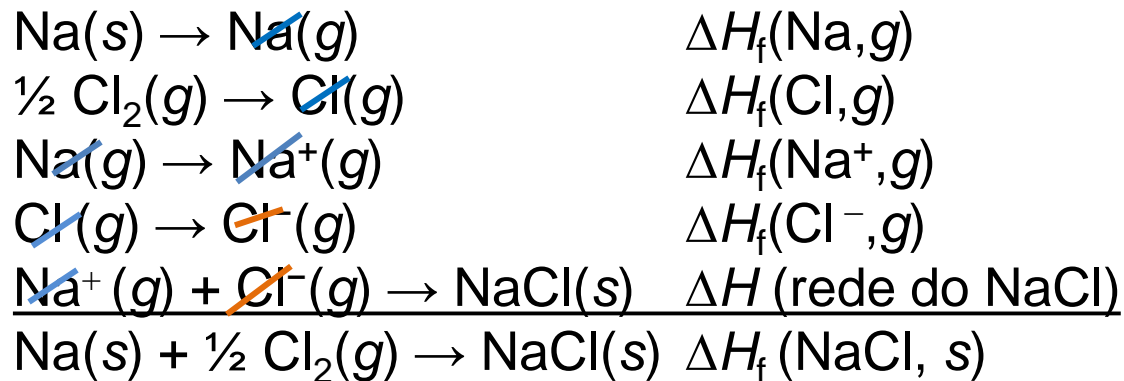
Ciclo de Born–Haber

- Use a lei de Hess para adicionar mudanças de entalpia de outras reações para determinar a entalpia da rede.
- $\Delta H^\circ_f(\text{sal}) = \Delta H^\circ_f(\text{átomos metálicos, } g) + \Delta H^\circ_f(\text{átomos não metálicos, } g) + \Delta H^\circ_f(\text{cations, } g) + \Delta H^\circ_f(\text{anions, } g) + \Delta H^\circ(\text{entalpia de rede})$
- $\Delta H^\circ(\text{entalpia do cristal}) = \text{energia de rede} = \text{entalpia de rede}$
 - Para um átomo metálico(g) \rightarrow cátion(g), $\Delta H^\circ_f =$ primeira energia de ionização
 - Adicionar todas as energias até chegar ao cátion desejado
 - $M^{2+} = 1^\circ \text{ EI} + 2^\circ \text{ EI}$
 - Para átomos não metálicos (g) \rightarrow ânions (g), $\Delta H^\circ_f =$ afinidade eletrônica

Born-Haber Cycle for Production of NaCl from Na(s) and Cl₂(g)



Ciclo de Born–Haber para NaCl

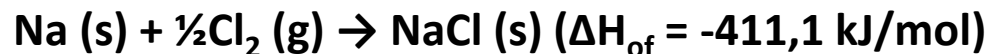


Pela Lei de Hess:

$$\Delta H_f^0 = \Delta H_{\text{sub}}^0 + \frac{1}{2} E_{\text{dis}} + \Delta H_{\text{PI}} + \Delta H_{\text{AE}} + \Delta E_{\text{ret}}$$

As etapas indicadas no ciclo de Born-Haber para o NaCl são as seguintes:

- Reação heterogênea de formação do sal a partir das substâncias simples.



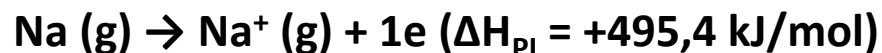
- Vaporização (sublimação) do sódio metálico, que é sólido à temperatura ambiente.



- Dissociação (quebra homogênea) da molécula diatômica de Cl₂, gerando átomos de cloro.



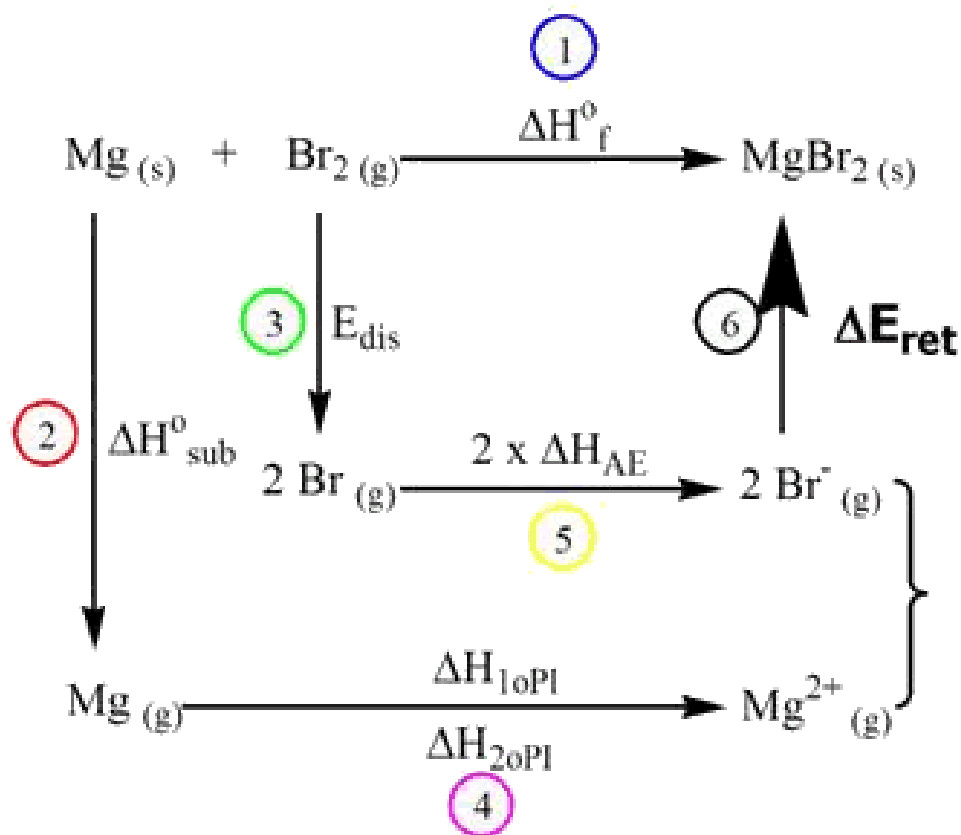
Ionização do sódio em fase gasosa



Formação de Cl⁻ em fase gasosa. Afinidade eletrônica é a energia liberada pela adição de um elétron a um átomo no estado gasoso.



b) Para compostos do tipo MX_2 (por exemplo: CaF_2 , MgBr_2 etc.)



Pela Lei de Hess:

$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_{\text{sub}}^\circ + E_{\text{dis}} + \Delta H_{1\text{oPI}} + \Delta H_{2\text{oPI}} + 2 \times \Delta H_{\text{AE}} + \Delta E_{\text{ret}}$$

Considere os dados termodinâmicos abaixo e calcule, usando o ciclo de Born-Haber, o valor de ΔE_{ret} para o cloreto de prata (AgCl) a 298 K.

$$\Delta H_{\text{f}}^{\circ} (\text{AgCl}) = -127 \text{ kJ/mol}$$

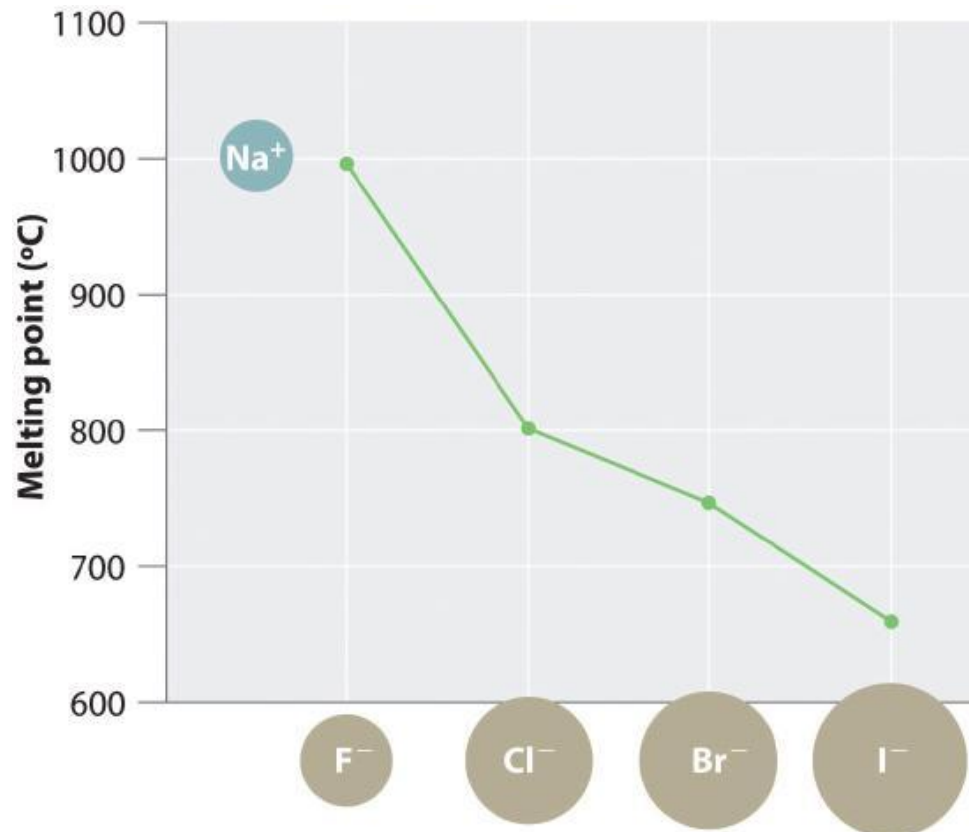
$$\Delta H_{\text{sub}}^{\circ} (\text{Ag}) = +285 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{\text{dis}} (\text{Cl}_2) = +240 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{pl}} (\text{Ag}) = +731 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{AE}} (\text{Cl}) = -349 \text{ kJ/mol}$$

Os pontos de fusão variam com as energias reticulares para substâncias iônicas que possuem estruturas similares. Os pontos de fusão dos halogenetos de sódio, por exemplo, diminuem suavemente de NaF para NaI, seguindo a mesma tendência observada quanto às suas energias de rede.



A dureza de um sólido é proporcional a sua energia reticular.

Como exemplo, o MgO é mais duro do que o NaF, o que é consistente com a sua maior energia reticular.

Quanto maior a energia reticular, menor solubilidade na água

Solubilidade de NaF em água a 25°C é de 4,13 g/100 mL

Solubilidade de MgO em água a 25°C é de apenas 0,65 mg/100 mL

Em suma:

A condensação dos íons para formar o sólido iônico leva a uma diminuição na energia potencial correspondente à energia de retículo;

Quanto menor a distância interiônica cátion-ânion, maior a atração; conseqüentemente, menor (ou maior em módulo) é o valor de ΔE_{ret} . Logo, maior é a estabilidade do retículo cristalino.

A possibilidade de formação do composto iônico a partir de seus elementos ocorre quando a diminuição da energia potencial for maior que o aumento. Em outras palavras, o sal só cristalizará se houver liberação de energia em sua formação. Sendo assim, a energia da rede exotérmica precisa ser maior que a combinação endotérmica dos fatores envolvidos na formação dos íons em fase gasosa. Caso contrário, o composto iônico não se forma ou forma uma rede cristalina instável.