

## Capítol 4

# Enllaç Químic i Forces Intermoleculars

# Índex

<b>4 Enllaç Químic i Forces Intermoleculars</b>	<b>1</b>
4.1 Introducció . . . . .	4
4.2 L'enllaç químic . . . . .	4
4.2.1 Tipus d'enllaços . . . . .	4
4.2.2 Enllaç covalent . . . . .	6
4.2.3 Enllaç iònic . . . . .	8
4.2.4 Enllaç metàllic . . . . .	17
4.3 Forces intermoleculars . . . . .	18
4.3.1 Forces de van der Waals . . . . .	18
4.3.2 Ponts d'hidrogen . . . . .	21
4.4 Líquids i dissolucions . . . . .	22
4.4.1 Teoria cinètica (M) . . . . .	22
4.4.2 Equilibris de fase (M) . . . . .	24
4.4.3 Propietats crítiques . . . . .	25
4.5 Dissolucions i solubilitats . . . . .	27
4.5.1 Solucions ideals i no ideals . . . . .	29
4.6 Exercicis . . . . .	35

Bibliografia

40



## 4.1 Introducció

Sovint, les observacions macroscòpiques fetes amb els sentits estan arrelades en els tipus i les intensitats de les atraccions/repulsions entre espècies químiques a escala molecular. Per exemple, els teus ulls et diuen que encerar un cotxe fa que l'aigua formi grans gotes anomenades perles, però com ho fa, i com protegeix la cera el cos del cotxe de l'oxidació? Per què els sabons fan escuma i per què hi ha sabons i detergents especialitzats per a l'automòbil? Per què hi ha diferents "pesos" per a l'oli de motor i per què el teu cotxe necessita un en particular? Totes aquestes preguntes estan relacionades amb les forces que es desenvolupen **entre** molècules en vapors, líquids i superfícies sòlides, a diferència de les interaccions d'enllaç, que ocorren dins d'una molècula[1]:

- Per a un àtom individual i per a les reaccions químiques, les forces d'enllaç dins de les molècules són importants. És l'energia emmagatzemada en els enllaços químics la que fa que els hidrocarburis com l'octà siguin excel·lents combustibles per al motor.
- Per entendre grans col·leccions de molècules que podem veure, agafar i tocar, les forces intermoleculars esdevenen més importants. Per exemple, les forces intermoleculars molt fortes entre les molècules d'H<sub>2</sub>O en l'aigua són la raó darrere del punt d'ebullició anòmalament alt d'aquesta petita molècula. Aquestes forces són més febles que els enllaços covalents o iònics, però són essencials per entendre la conducta de les substàncies en estat líquid i sòlid.

## 4.2 L'enllaç químic

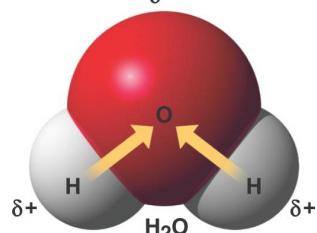
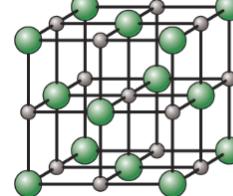
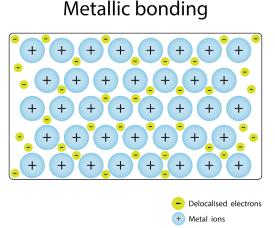
Què entenem per molècula? Què és un enllaç? De quins tipus n'existeixen?

### 4.2.1 Tipus d'enllaços

És útil usar uns models conceptuais que expliquin l'estruccura molecular. Són models extrems que no sempre es segueixen de manera exacta per les substàncies químiques. Sovint tenim barreges d'aquests models en un sistema real, però serveixen per conceptualitzar la manera en què la matèria s'organitza a nivell molecular i atòmic.

Els enllaços químics són les forces que mantenen els àtoms units en una molècula. Hi ha tres tipus d'enllaços químics: enllaços covalents, enllaços iònics i enllaços metàl·lics. La taula 4.1 mostra les característiques de cada tipus d'enllaç.

Taula 4.1: Característiques dels tres tipus d'enllaç

Característica	Enllaç covalent	Enllaç iònic	Enllaç metàlic
Formació	Compartició d'electrons	Transferència d'electrons	Mar d'electrons
Àtoms participant	Àtoms no metàl·lics	Àtoms metàl·lics amb no metàl·lics	Àtoms metàl·lics
Força	Forta	Molt forta	Variable
Punt de fusió	Variable (alt en xarxes covalents, baix en molècules)	Alt	Variable (generalment alt)
Conductivitat elèctrica	No conductors (excepte grafit)	Conductors en solució o fosos	Bons conductors en estat sòlid i fos
Solubilitat	Depenent de la seva polaritat	Solubles en aigua, insolubles en solvents orgànics	Insolubles en la majoria de solvents
Duresa	Depèn de l'estrucció (diamant molt dur, substàncies moleculars toves)	Durs però fràgils	Generalment dúctils i malleables
Exemples	$\text{H}_2$ , $\text{O}_2$ , $\text{CH}_4$ , $\text{SiO}_2$ , diamant	$\text{NaCl}$ , $\text{KBr}$ , $\text{CaF}_2$	Fe, Cu, Al, Ag
Figures	 <p><math>\text{H}_2\text{O}</math></p>	 <p><math>\text{Na}^+</math>    <math>\text{Cl}^-</math></p>	 <p>Metallic bonding</p> <p>Delocalised electrons</p> <p>Metal ions</p>

La majoria dels enllaços químics tenen propietats intermèdies entre el covalent i l'iònic però estan força aprop d'algun dels dos models.

#### 4.2.2 Enllaç covalent

Els enllaços covalents es formen quan dos àtoms comparteixen electrons. Aquest tipus d'enllaç és molt comú en molècules orgàniques i inorgàniques. Els enllaços covalents poden ser simples, dobles o triples, depenen del nombre d'electrons compartits. Els enllaços covalents poden ser polars o no polars. En un enllaç covalent polar, els electrons es comparteixen de manera desigual entre els àtoms. Això es deu a la diferència d'electronegativitat entre els àtoms. En un enllaç covalent no polar, els electrons es comparteixen de manera igual entre els àtoms. Els enllaços covalents no polars són més forts que els enllaços covalents polars. Els enllaços covalents polars són més forts que els enllaços iònics. Els enllaços covalents són els més forts dels tres tipus d'enllaços químics.

Els enllaços vibren constantment per la  $T$  no nul·la de les molècules. No obstant això, podem mesurar distàncies d'enllaç promig que es pot mesurar a partir d'estudis de raigs X o l'espectroscopia molecular (Taula 4.2). Els valors de la

Taula 4.2: Distàncies d'enllaç típiques de molècules diatòmiques[6]

Enllaç	BD / Å	Enllaç	BD / Å
$\text{F}_2$	1.42	HF	0.92
$\text{Cl}_2$	1.99	$\text{HCl}$	1.27
$\text{Br}_2$	2.28	$\text{HBr}$	1.41
$\text{I}_2$	2.67	$\text{HI}$	1.61
$\text{ClF}$	1.63	$\text{H}_2$	0.74
$\text{BrCl}$	2.14	$\text{N}_2$	1.094
$\text{BrF}$	1.76	$\text{O}_2$	1.207
$\text{ICl}$	2.32	NO	1.151
		CO	1.128

taula són molt constants a totes les molècules que contenen aquests enllaços, fins i tot més que no pas el que succeïa amb les energies d'enllaç promig de la Taula ???. Quan això no es compleix és perquè hi ha enllaços diferents (dobles, triples...). Per exemple, entre l'età ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), l'etilè ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) i l'acetilè ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) les energies d'enllaç entre els àtoms de C varien de 83 a 146 i 200 kcal mol<sup>-1</sup>, i les distàncies de 1.54 a 1.34 i 1.20, respectivament.

També es dóna constància en les geometries de les molècules, com s'aprecia a la Figura 4.1.

Molecular Geometry Chart				
# of Electron Groups	Number of Lone Pairs	Electron Pair Arrangement	Molecular Geometry	Approximate Bond Angles
2	0	linear		180°
	0	trigonal planar		120°
3	1	bent		<120°
	0	tetrahedral		109.5°
	1	trigonal pyramidal		<109.5° (~107°)
4	2	bent		<109.5° (~105°)
	0	trigonal bipyramidal		90°, 120°
	1	see-saw		<90°, <120°
5	2	T-structure		<90°
	3	linear		180°
	0	octahedral		90°, 90°
6	1	square pyramidal		<90°, <90°
	2	square planar		90°

Figura 4.1: Estructures moleculars típiques, mostrant alguns angles d'enllaç rellevants

### 4.2.3 Enllaç iònic

Els enllaços iònics es formen quan un àtom cedeix electrons a un altre àtom. Aquest tipus d'enllaç és comú en compostos iònics com el clorur de sodi (NaCl). En un enllaç iònic, un àtom es converteix en un ió positiu (catió) i l'altre àtom es converteix en un ió negatiu (anió).

#### Formulació de Lewis d'un enllaç iònic

En termes de Lewis, la formació d'un enllaç iònic sorgeix de la transferència d'electrons d'un àtom a un altre. Quan es produceix aquesta transferència, tots els electrons de valència de l'element més electropositiu (d'un dels tres primers grups de l'esquerra de la taula periòdica) són eliminats per exposar el nucli de l'àtom. Els electrons alliberats són acceptats als orbitals buits de la capa de valència de l'àtom més electronegatiu (normalment dels grups immediatament a l'esquerra dels gasos nobles), omplint així la capa de valència (Figura 4.2).

Així, la formació del compost iònic clorur de sodi es pot representar pel següent procés:

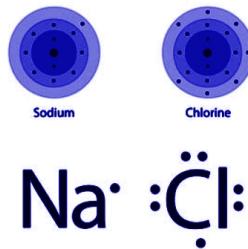


Figura 4.2: Representació amb notació de Lewis de la formació de NaCl

La formació de l'òxid d'alumini (alúmina) implica seleccionar prou àtoms d'alumini i oxigen per assegurar que tots els electrons alliberats pels àtoms d'alumini

(tres de cadascun) siguin acomodats pels àtoms d'oxigen (cadascun dels quals pot acceptar dos electrons):



El nombre d'àtoms requerits per equilibrar els electrons donats i acceptats s'indica en la fórmula química  $\text{Al}_2\text{O}_3$  per a lòxid d'alumini.

### L'Energia en la Formació d'Enllaços Iònics

El fet que la transferència d'electrons representada en aquests diagrames conduixi a una disminució de l'energia es pot verificaravaluant les energies associades al procés. L'energia total de formació d'un  $\text{Na}^+$  ió i un  $\text{Cl}^-$  ió és la suma de tres termes[3]:

1. L'energia d'ionització necessària per ionitzar un àtom de sodi.
2. L'energia alliberada quan un electró del sodi s'adhereix a un àtom de clor.
3. L'energia d'interacció entre el catió i l'anion, anomenada energia de xarxa.

Aquesta última contribució és fonamental, ja que compensa el cost energètic de la ionització del sodi i l'atracció entre les càrregues oposades fa que l'espècie final  $\text{Na}=\text{Cl}^-$  sigui més estable que els àtoms neutres.

Tot i que, com veurem més endavant, l'estruktura electrònica d'un àtom és complexa, podem pensar que des de la distància la distribució dels electrons segueix una forma propera a esfèrica. Per tant, i seguint la llei de Coulomb, aquestes esferes es comporten com si la seva càrrega estigués concentrada al seu centre, de manera que podem considerar els ions com a càrregues puntuals.

En el cas del clorur de sodi ( $\text{NaCl}$ ), l'espectroscopia de raigs X mostra que l'estruktura del compost és regular amb esferes que contenen 10 i 18  $e^-$  cadascuna, corresponents als ions  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$ , respectivament. Això demostra que els ions existeixen i que, per tant, les forces que uneixen aquests ions han de ser, per força, elèctriques.

### El Cicle de Born-Haber

L'anàlisi de la formació d'un compost iònic a partir dels seus elements es tracta comunament en termes d'un cicle de Born-Haber, que desglossa el procés en

una sèrie de passos amb energia coneguda. Per exemple, el cicle de Born-Haber per a la formació de NaCl inclou:

1. L'atomització del sodi:



2. Dissociació de les molècules de clor:



3. Ionització del sodi:



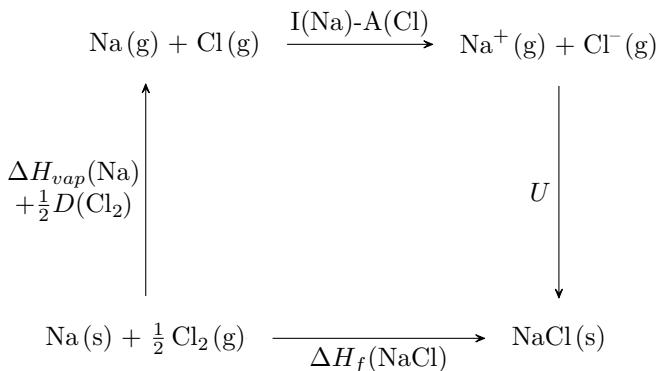
4. Afinitat electrònica del clor:



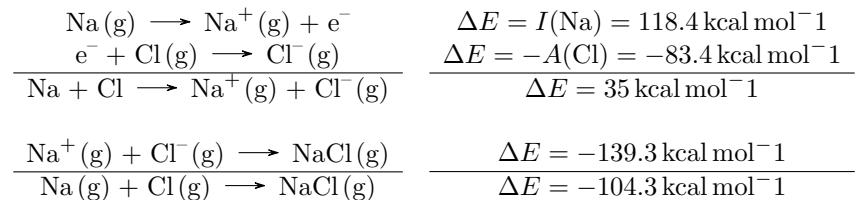
5. Energia de xarxa:



L'energia de xarxa és tan gran que més energia és alliberada en aquest pas que la necessària per als passos anteriors combinats, fent que el NaCl sòlid tingui menor energia que el sodi metàllic i el clor gasós.



Tenint en compte altres dades experimentals, podem veure que la formació d'un mol de molècules de NaCl implica les següents relacions energètiques:



L'esquema ens mostra que, d'entrada, els ions no tendiran per ells mateixos a formar-se, i necessiten de l'energia que es desprèn en formar les interaccions Coulòmbiques entre aquests ions per tal de que sigui favorable.

No obstant, ens interessa entendre com es formen els cristalls de NaCl. De fet, aquests cristalls tenen pressions de vapor extremadament baixes i, per tant, difícilment trobarem aquestes molècules gasoses. Per a calcular quanta energia es desprèn en formar aquests sòlids hem de tenir en compte l'entalpia de malla  $\Delta H_L$ . Aquesta és, per al cas que ens ocupa, a l'entalpia molar estàndar (1 atm i 0°C) del procés  $\text{NaCl}(s) \rightarrow \text{Na}^+(g) + \text{Cl}^-(g)$ . A  $T = 0K$ ,  $\Delta H_L = U_L$ , l'energia de malla, que només depèn de les interaccions Coulòmbiques dels ions. A  $T$  normals, la diferència entre les dues és relativament menor.

Fem un càlcul d'aquesta energia potencial. Imaginem una disposició lineal d'ions positius i negatius amb càrregues  $+z$  i  $-z$ , respectivament, separats per una distància  $d$ . L'energia potencial del primer ió seria:

$$E_p = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \times \left( -\frac{z^2 e^2}{d} + \frac{z^2 e^2}{2d} - \frac{z^2 e^2}{3d} + \frac{z^2 e^2}{4d} - \dots \right) \quad (4.10)$$

$$= \frac{z^2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 d} \times \underbrace{\left( -1 + \frac{1}{2} - \frac{1}{3} + \frac{1}{4} - \dots \right)}_{-\ln 2} \quad (4.11)$$

$$= -\frac{z^2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 d} \ln 2 \quad (4.12)$$

Quantitat que haurem de multiplicar per 2 per tal de considerar els dos costats de l'ió, així com per  $N_A$  per tal d'obtenir el valor molar. Finalment, podríem generalitzar el resultat per a qualsevol xarxa d'ions de càrregues de diferent signe  $z_A$  i  $z_B$ , tot obtenint el resultat:

$$E_p = -A \frac{|z_A z_B| N_A e^2}{4\pi\varepsilon_0 d}$$

on  $A$  és la constant de Madelung, que depèn de l'estrucció tridimensional del cristall (per al NaCl,  $A = 1,748$ ).

No obstant, aquesta no és l'única contribució a l'energia de malla, ja que cal incorporar el solapament que es produeix entre els orbitals dels dos ions quan s'apropen. Aquesta és proporcional al factor  $\exp -\frac{d}{d^*}$ , on  $d^*$  es pren amb valor 34.5pm.

Si sumem les dues contribucions i trobant-ne el mínim, obtenim l'equació de Born-Mayer:

$$E_{p,min} = -\frac{N_A |z_A z_B| e^2}{4\pi\varepsilon_0 d} \left( 1 - \frac{d^*}{d} \right) A \quad (4.13)$$

**Exercici 4.1 (Equació de Born-Mayer).** Dedueix l'equació de Born-Mayer a partir de considerar, de forma simplificada, que l'energia d'atracció Coulòmbica es pot expressar com  $-\frac{Me^2}{r}$  i que la repulsió entre ions es pot expressar com  $\frac{B}{r^n}$ .

**Exercici 4.2 (Energia de malla).** L'òxid de magnesi, MgO, té la mateixa estructura que el NaCl. Sabent que  $(\text{Mg}^{2+}) = 72\text{pm}$  i que  $(\text{O}^{2-}) = 140\text{pm}$ , calcula l'energia de malla d'aquest compost iònic.

### Propietats dels sòlids iònics

Els sòlids iònics són compostos formats per ions que es mantenen units per forces electrostàtiques. Aquestes forces són molt fortes, de manera que els sòlids iònics tenen punts de fusió i ebullició molt alts. Els sòlids iònics són generalment durs i fràgils, i no condueixen l'electricitat en estat sòlid, però sí quan es fonen o es dissolen en aigua.

Un sòlid iònic és una xarxa tridimensional de cations i anions atrets per forces electrostàtiques. Aquest és el cas, per exemple, del NaCl, CaF<sub>2</sub> o Cs<sub>2</sub>O, en què la diferència d'electronegativitats entre els elements és molt gran. En canvi, si aquesta diferència és menor (p. ex. NB), es diu que l'enllaç iònic presenta un cert caràcter covalent.

- En un sòlid iònic ideal, els electrons es troben totalment localitzats en els seus ions respectius, de manera que no hi ha una localització electrònica com ens passa en els sòlids covalents. És precisament aquest el motiu pel qual els sòlids iònics no condueixen el corrent (només el condueixen quan estan fosos).
- Els sòlids iònics són generalment menys densos, menys durs i més fràgils i trencadissos que els metalls. Per això no són mecanitzables com els metalls.
- Els sòlids iònics són generalment solubles en aigua (p. ex. halita o NaCl, CaCl<sub>2</sub>), però hi ha excepcions (la fluorita o CaF<sub>2</sub> és molt insoluble en aigua).

Els sòlids iònics són sòlids cristal · lins que compleixen:

1. Cada catió té al seu voltant el màxim nombre possible d'anions i cada anió el màxim nombre possible de cations (màxim nombre de coordinació (N.C.) possibles per a cations i anions).
2. La separació entre ions de la mateixa càrrega és la màxima possible i entre ions de càrrega oposada la mínima possible (generalment hi ha contactes directes anió-catió).
3. La proporció entre el nombre d'anions i cations ha de correspondre a l'estequiometria del sòlid.

La major part d'estructures dels sòlids iònics es poden considerar derivades d'un empaquetament més o menys compacte d'anions amb els cations ocupant tots o una part dels forats que deixen els anions, ja que generalment els cations són més petits que els anions. Segons les **regles de Pauling**:

1. Al voltant de cada catió, es forma un poliedre de coordinació d'anions. La distància catió-anió en aquest poliedre es determina per la suma dels radis del catió i l'anió, i el nombre de coordinació es determina pel ratio entre els radis del catió i l'anió. El nombre de coordinació augmenta a mesura que el ratio de radis augmenta, amb diferents geometries corresponents a diferents nombres de coordinació.
2. La compartició d'arestes i, especialment, de cares entre dos poliedres d'anions en una estructura cristal · lina disminueix la seva estabilitat.
3. En una estructura cristal · lina que conté diversos cations, aquells amb alta valència i un nombre de coordinació petit tendeixen a no compartir elements polièdrics.
4. El principi de la parsimònia. El nombre de diferents tipus de constituents en un cristall tendeix a ser petit.

Taula 4.3: Nombre de Coordinació, Ràtio Catió/Anió i Geometria en Sòlids Iònics

N.C.	$r_{\text{catió}}/r_{\text{anió}}$	Exemples de Sòlids Iònics	Geometria
2	<0.155	BeO	Lineal
3	0.155 - 0.225	NaCl, ZnS	Triangular
4	0.225 - 0.414	CaF <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	Tetraèdrica
6	0.414 - 0.732	KCl, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , FeO, MnO	Octaèdrica
8	0.732 - 1.0	K <sub>2</sub> O, Cs <sub>2</sub> O	Cúbica
12	1.0	K <sub>2</sub> O	Cúbica/Hexagonal

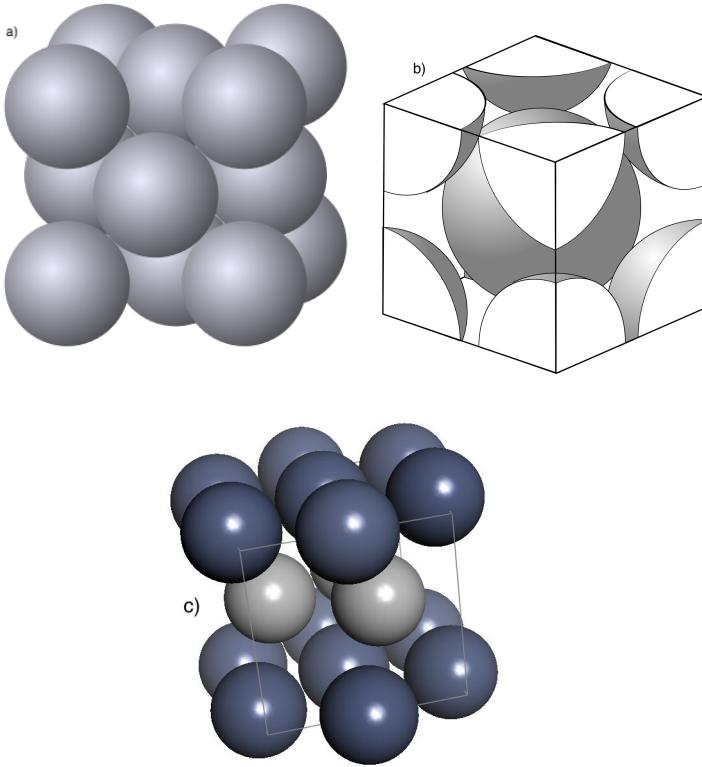


Figura 4.3: Exemples d'estructures: a) cel · la unitat cúbica centrada en la cara, amb 4 àtoms per cel · la unitat; b) cel · la unitat cúbica centrada en el cos, amb 2 àtoms per cel · la unitat; c) hexagonal (en la imatge, Hidrur de Crom,  $\text{CrH}_x$ )

Taula 4.4: Sistemes cristal · lins i retícules de Bravais (veure Figura 4.4). P: centrada en les cantonades; I: centrada en el cos; F: centrada en la cara; C: amb punt central (adaptat de [8]).

Sistema	Cel · la unitat	Retícula de Bravais
Cúbic	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I (Fig. 4.3b), F (Fig. 4.3a)
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I
Ortoròmbic	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, C, F
Romboèdric	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	R(P)

Taula 4.4: (Continuació)

Sistema	Cel · la unitat	Retícula de Bravais
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	P (Fig. 4.3c)
Monoclínic	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma \neq \beta$	P, C
Triclínic	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	P

**Defectes** Fins ara hem suposat que els cristalls són perfectes. En realitat, tots els cristalls presenten defectes, els quals afecten lleugerament la densitat, la capacitat calorífica i l'entropia dels cristalls, però alteren profundament la resistència mecànica, la conductivitat elèctrica, la velocitat de difusió i l'activitat catalítica. Les imperfeccions en els sòlids es classifiquen en defectes puntuals, lineals o de plans[5].

**Defectes de punt** Impliquen una sola posició (veure Figura 4.5). Un *forat* és l'absència d'un àtom, ió o molècula en un lloc que hauria d'estar ocupat en un cristall perfecte. Una *impuresa substitucional* és una impuresa (àtom, molècula o ió) situada en un lloc ocupat per una altra espècie en un cristall perfecte; una *impuresa intersticial* està situada en un lloc (buit) que estaria desocupat en un cristall perfecte. Un *intersticial propi* és una no impuresa (àtom, molècula o ió) situada en un buit. Quan augmenta la temperatura del cristall, el nombre d'àtoms, molècules o ions que tenen suficient energia vibracional per sortir dels seus llocs en el cristall perfecte augmenta, incrementant així el nombre de forats i d'intersticials propis.

Identifiquem els defectes de Schottky com aquells on apareixen vacants catió-anió en parelles. En un defecte de Frenkel, en canvi, hi ha un desplaçament d'un catió cap a una posició intersticial. En els dos casos es manté la neutralitat de l'estructura (a la fluorita, per exemple, els intersticials són grans, i per tant és fàcil trobar defectes de Frenkel). Si el defecte és l'absència d'un anió podem tenir un defecte de tipus centre F.

Els llocs o centres catalítics de les superfícies dels òxids metà·lics són normalment deguts a forats d'anions o cations. La difusió en els sòlids i la conducció iònica en les sals sòlides impliquen forats i intersticials. Els semiconductors utilitzats en transistors són generalment semiconductors *extrínsecos* (o amb impureses) en contrast amb els semiconductors *intrínsecos*, en els quals la conductivitat elèctrica es deu principalment a defectes. Per exemple, l'addició d'una petita quantitat de P com a impuresa substitucional al Si augmenta significativament la seva conductivitat.

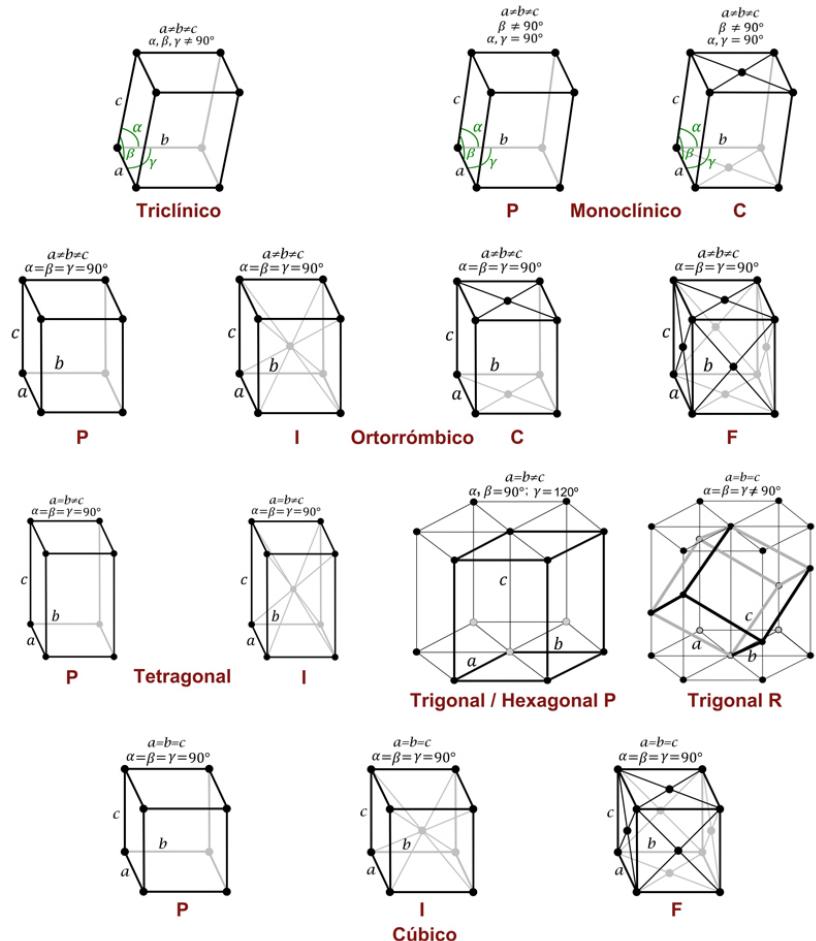


Figura 4.4: Reticles de Bravais i relació amb els 7 tipus de cel · la unitat [8] (extret de [https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte\\_03\\_4.html](https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_03_4.html)).

Els àtoms de P tenen cinc electrons de valència en comparació amb els quatre del Si, cosa que produeix nivells d'energia electrònica addicionals situats lleugerament per sota de la banda de conducció, facilitant així l'excitació dels electrons cap a aquesta banda en el Si pur.

**Defectes de línia** Tenen a veure amb desplaçaments o alteracions d'una fila de posicions a la xarxa. Es poden provocar dislocacions d'aresta (de l'ordre de  $10^6$  per  $\text{cm}^2$  en un metall templat o  $10^{12}$  per  $\text{cm}^2$  en un metall treballat en fred. Una *dislocació de vora* és un pla extra d'àtoms que s'estén parcialment a través del cristall, distorsionant així la seva estructura.

tura en els plans veïns i fent que el cristall sigui mecànicament feble. Una dislocació d'un tipus més complex és la *dislocació de cargol*.

**Defectes de pla Bidimensionals.** Els àtoms en l'extrem dels microcristalls poden ser més reactius per estar exposats amb més facilitat. Per exemple, un cristall d'empaquetament dens hexagonal pot contenir alguns plans on l'empaquetament és cúbic dens. La majoria dels sòlids cristal·lins no consisteixen en cristalls únics, sinó que estan formats per múltiples cristalls petits que es mantenen units. Els cristalls veïns tenen orientacions aleatòries, i les fronteres entre les seves cares són defectes de plans.

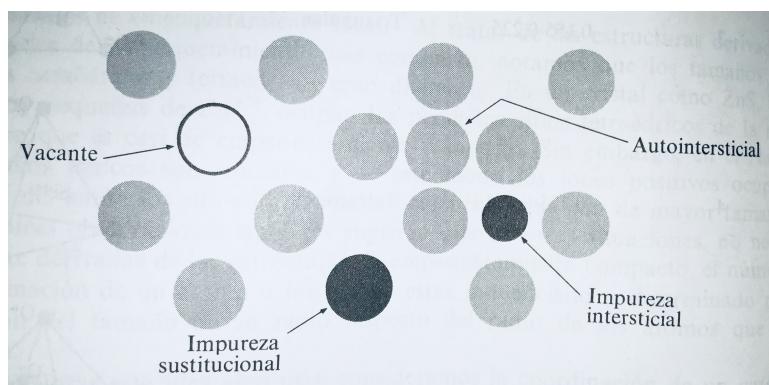


Figura 4.5: Diversos tipus de defecte de punt en un cristall.

#### 4.2.4 Enllaç metàl·lic

Els enllaços metàl·lics es formen quan els electrons es comparteixen entre molts àtoms. Aquest tipus d'enllaç és comú en metalls com el ferro, el coure i l'alumini. En un enllaç metàl·lic, els electrons es mouen lliurement entre els àtoms. Això fa que els metalls siguin bons conductors d'electricitat i calor. Els metalls també són dúctils i malleables, el que significa que es poden estirar i moldre sense trencar-se.

L'enllaç metàl·lic es produeix en els metalls i aliatges. En els metalls, els electrons de valència externs de cada àtom formen part d'una col·lectiva nuvol d'electrons lliures o gas que permea tota la reixa. Tot i que les interaccions individuals entre electrons són repulsives, hi ha prou atracció electrostàtica entre el gas d'electrons lliures i els nuclis d'ions positius per provocar l'enllaç.

El que distingeix els metalls de tots els altres sòlids és la capacitat dels electrons per respondre fàcilment als camps elèctrics aplicats, els gradients tèrmics i la llum incident. Això dóna lloc a altes conductivitats elèctriques i tèrmiques

així com a altes reflectivitats òptiques. Curiosament, es poden observar propietats comparables en els metalls líquids, el que indica que aspectes de l'enllaç metàl·lic i el model d'electrons lliures es mantenen en gran mesura, fins i tot en absència d'una estructura cristal·lina. Les resistivitats elèctriques metàl·liques, que generalment van de  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$  ohm·cm, s'han de contrastar amb els valors molt més grans de les altres classes de sòlids.

A més, el coeficient de temperatura de la resistivitat és positiu. Així doncs, els metalls es converteixen en conductors elèctrics més pobres a mesura que augmenta la temperatura. El contrari és cert per a totes les altres classes de sòlids. També, la conductivitat dels metalls purs es redueix sempre amb nivells baixos d'aliatge d'impuresa, un comportament contrari al d'altres sòlids. L'efecte tant de la temperatura com de l'addició d'elements d'aliatge sobre la conductivitat metàl·lica és augmentar la dispersió d'electrons, la qual cosa redueix el component net de moviment dels electrons en la direcció del camp elèctric aplicat.

Els electrons d'enllaç en els metalls no estan localitzats entre els àtoms i s'ha de dir que existeixen enllaços no direccionals. Això provoca que els àtoms llisquin uns sobre altres i es deformin plàsticament més fàcilment que no pas en el cas, per exemple, dels sòlids covalents que tenen enllaços atòmics direccionals.

## 4.3 Forces intermoleculars

Les forces intermoleculars són les forces que actuen entre les molècules i determinen les propietats físiques de les substàncies. Aquestes forces són més febles que els enllaços covalents o iònics (tot i que els anomenats enllaços iònics vist més amunt no són més que manifestacions *extremes* de les forces intermoleculars), però són essencials per entendre la conducta de les substàncies en estat líquid i sòlid. Les forces intermoleculars són responsables de moltes propietats físiques de les substàncies, com ara el punt d'ebullició, el punt de fusió i la solubilitat. En aquesta secció discutirem dos tipus de forces intermoleculars: les forces de van der Waals i els ponts d'hidrogen.

### 4.3.1 Forces de van der Waals

Les forces de van der Waals són forces atractives entre molècules que no són covalents ni iòniques. Aquestes forces són importants en molècules no polars i en molècules polars. Les forces de van der Waals són més fortes en molècules més grans, ja que la superfície de contacte entre les molècules és més gran. Les forces de van der Waals són responsables de moltes propietats físiques de les substàncies, com ara el punt d'ebullició, el punt de fusió i la solubilitat, i es

poden dividir en tres tipus: forces de dispersió de London, forces dipol-dipol i forces dipol induït-dipol induït.

Tots els àtoms es repel·leixen mútuament a curta distància a causa de les interaccions coulombianes nucli-nucli, però s'atreuen a una distància més gran a causa de les interaccions electròniques amb els nuclis. Aquestes forces atractives són conegudes com a *forces de van der Waals* (anomenades així en honor al científic neerlandès Johannes Diderik van der Waals). Són molt més febles que els enllaços covalents i les interaccions iòniques. La majoria dels enllaços d'hidrogen i els moviments tèrmics poden trencar-les.

Aquestes forces són causades per correlacions en la polarització electrònica fluctuant dels àtoms o molècules. Depenen de la seva orientació relativa, però no tenen una característica direccional. El potencial d'interacció de van der Waals depèn aproximadament de  $r^{-6}$ , on  $r$  és la distància entre els centres dels àtoms, o de  $L^{-2}$ , on  $L$  és la distància entre superfícies planars. Així, són forces de curt abast i desapareixen ràpidament amb la distància. Varien poc amb la temperatura.

La potent força repulsiva de curt abast, que varia aproximadament com  $r^{-12}$ , estableix la distància mínima entre àtoms a causa de la repulsió mútua dels nuclis. Tot i que una interacció individual de van der Waals és dèbil, en certes circumstàncies es poden sumar moltes interaccions d'aquest tipus, com succeeix en una molècula central dins d'una cavitat de clatrat o entre macromolècules.

### Moment dipolar

El moment dipolar és una mesura de la separació de càrrega en una molècula. Un dipol és una disposició de càrregues  $+q$  i  $-q$  separades per una distància (vegeu la Figura 4.6). Un dipol es defineix com una càrrega  $-q$  en un extrem i exactament la mateixa càrrega però oposada a l'altre extrem.

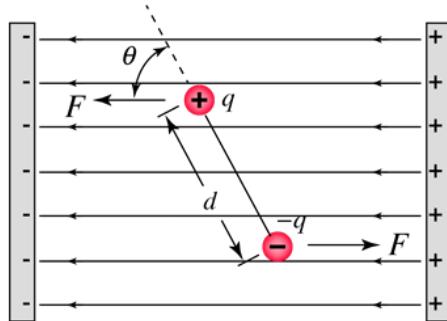


Figura 4.6: Un dipol elèctric en un camp elèctric uniforme.

Avaluem l'energia d'un dipol en un camp elèctric La Figura 4.6 mostra un dipol amb el seu centre fixat a l'espai. El dipol està subjecte a una força restauradora d'un camp elèctric  $E$ . Computem el treball  $w$  que el camp efectua en rotar el dipol des de  $\theta = 0$  (paral·lel al camp) fins a un angle  $\theta$ :

$$w = \int \mathbf{F} \cdot d\mathbf{l} = -2Eqa \int_0^\theta \sin \theta' d\theta' = Eqa(\cos \theta - 1).$$

Aquesta equació és útil per modelitzar molècules polars orientant-se en camps elèctrics.

### Forces de dispersió de London

Les interaccions atractives són universals. Les molècules no han de tenir càrrega neta ni tampoc asimetria de càrregues, per tal que es produixin forces intermoleculars. Fins i tot àtoms inerts no carregats poden condensar en líquid a temperatures molt baixes.

Les molècules no polars poden experimentar forces intermoleculars a través de les forces de dispersió de London. Aquestes forces són el resultat de la distribució temporal dels electrons en una molècula, que pot induir un dipol en una altra molècula. Un àtom o un medi polarizables són aquells que responen l'aplicació sobre ells d'un camp elèctric mitjançant una redistribució de la seva càrrega interna[4]. En el cas més senzill, quan apliquem un camp electrostàtic a un àtom polaritzable, la càrrega negativa dels electrons es desplaça lleugerament en direcció oposada al camp, mentre que el nucli positiu es desplaça lleugerament en la mateixa direcció. Això crea un dipol temporal, que pot induir un dipol en una altra molècula. El moment dipolar induït és proporcional a la intensitat del camp elèctric aplicat (especialment si el camp és relativament petit), i la polaritzabilitat  $\alpha$  és una constant que depèn de la molècula:

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha \mathbf{E} \quad (4.14)$$

Aquest procés crea una atracció entre les dues molècules, que és més forta en molècules més grans amb més electrons. Les forces de dispersió de London són responsables de la cohesió entre molècules no polars, com el gas noble argó (Ar) i el gas metà ( $\text{CH}_4$ ). Aquestes forces són més fortes en molècules més grans, ja que la superfície de contacte entre les molècules és més gran.

- Totes les espècies químiques, cations i anions, tenen una determinada capacitat de polarització i presenten una polaritzabilitat característica.
- Els cations polaritzen els anions:

1. La capacitat de polarització dels cations serà més gran com més gran sigui la seva relació càrrega/radi.
2. La polaritzabilitat dels anions serà més gran com més gran sigui el seu radi i la seva càrrega.
3. A igualtat de relació càrrega/radi, la capacitat de polarització d'un metall de transició és més gran que la d'un metall dels grups principals.

### Forces dipol-dipol

Les forces dipol-dipol són forces atractives entre molècules polars. Aquestes forces es produeixen quan els pols d'una molècula s'ajunten amb els pols d'una altra molècula. Les forces dipol-dipol són responsables de la cohesió entre molècules polars, com l'aigua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) i l'amoni ( $\text{NH}_3$ ). Les forces dipol-dipol són més fortes en molècules més polars, ja que els pols són més forts.

#### 4.3.2 Ponts d'hidrogen

Els ponts d'hidrogen són forces atractives entre molècules que contenen hidrogen enllaçat a un àtom molt electronegatiu com l'oxigen, el nitrogen o el fluor. Aquestes forces són més fortes que les forces de van der Waals i són importants en molècules com l'aigua, l'amoni i els àcids orgànics. Per exemple, un pont d'hidrogen es pot formar entre una amida i un àcid carboxílic, com en el cas de l'àcid acètic ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) i la urea ( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ ). En aquest cas, el grup N–H s'anomena donador del pont d'hidrogen i el grup C=O s'anomena acceptor. En una primera aproximació, els ponts d'hidrogen es poden considerar com a forces electrostàtiques entre dos dipols.

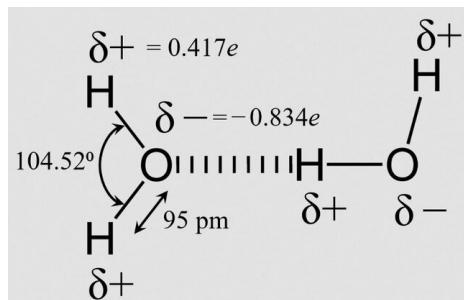


Figura 4.7: Representació esquemàtica del pont d'hidrogen entre dues molècules d'aigua. L'enllaç d'hidrogen es representa com a línies discontinues verticals.

Les distàncies d'enllaç entre els àtoms d'hidrogen i oxigen en un pont d'hidrogen són més curtes que les distàncies de van der Waals, però més llargues que les distàncies covalents. Els ponts d'hidrogen són diferents de les forces de van der Waals perquè són més forts i tenen una direccionalitat més marcada. La clau de la diferència és que els ponts d'hidrogen, típicament, tenen un cert caràcter covalent i una penetració mútua d'electrons dins del radi de van der Waals dels àtoms. Segons la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), un pont d'hidrogen és una interacció atractiva en la que:

- l'àtom d'hidrogen en el grup donador X–H és més electropositiu que X, i
- les forces físiques involucrades han d'incloure interaccions electrostàtiques, és a dir, no poden ser únicament forces de dispersió.

## 4.4 Líquids i dissolucions

### 4.4.1 Teoria cinètica (M)

Les partícules que conformen un líquid es poden moure en el seu sí, i Robert Brown (1827) va suggerir que ho feien de forma aleatòria. Això era degut a la petita mida de les partícules (de l'ordre de  $1 \times 10^{-6}$  m) i el seu constant xoc.

El moviment Brownià es pot representar per un model estocàstic en el qual els canvis de posició des d'un instant a l'altre estan produïts per moviments aleatoris extrets d'una distribució normal amb mitjana  $\mu = 0.0$  i variança  $\sigma^2 \times \Delta t$ , o  $N(0, \sigma^2 \times \Delta t)$ . En altres paraules, la variança augmenta amb el temps de forma lineal amb pendent  $\sigma^2$ .

**Exercici 4.3 (Moviment Brownià).** Usant R, prova d'executar aquest script que mostra com simular el moviment Brownià d'una partícula en un líquid (extret de <http://www.phytools.org/eqp/phytools/>):

```
1 t <- 0:100 # temps de simulacio
2 sig2 <- 0.01
3 ## primer, calcula un conjunt de desviacions aleatòries
   # puntaus
4 x <- rnorm(n = length(t) - 1, sd = sqrt(sig2))
5 ## després, acumula 'n' els resultats
6 x <- c(0, cumsum(x))
7 plot(t, x, type = "l", ylim = c(-2, 2))
```

Després, executa el següent script, que produeix 10000 simulacions diferents:

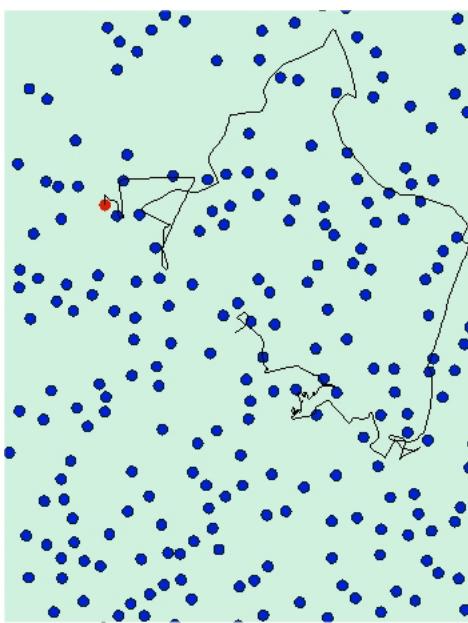


Figura 4.8: Representació del moviment Brownià d'una partícula petita en un fluïd. La seva mida fa que els xocs amb les molècules del fluïd facin variar la seva trajectòria de forma globalment aleatòria.

```

1 nsim <- 1000
2 ## creo una matriu que hostatgi totes les simulacions
3 X <- matrix(0, nsim, length(t))
4 for (i in 1:nsim) X[i, ] <- c(0, cumsum(rnorm(n = length(
  t) - 1, sd = sqrt(sig2))))
5 plot(t, X[1, ], xlab = "temps", ylab = "desviacions",
  ylim = c(-2, 2), type = "l")
6 for (i in 1:nsim) lines(t, X[i, ])

```

**Exercici 4.4 (Variança).** Per saber la variança que s'obté de la simulació podem fer

```
1 var(X[, length(t)])
```

i per mostrar l'histograma de posicions finals:

```
1 hist(X[, length(t)])
```

o bé:

```
1 plot ( density (X[ , length (t) ] ) )
```

Calcula la variança de la distribució per a diferents valors del nombre de simulacions o el temps simulat.

A partir de la teoria cinèticomolecular es pot veure que l'energia mitjana de les partícules en un moviment Brownià és  $3/2RT$ , la mateixa que la de les molècules d'un gas a la mateixa temperatura. Només cal pensar en què passa en la interície d'un líquid i un gas a la mateixa temperatura.

#### 4.4.2 Equilibris de fase (M)

El pas de líquid a vapor s'anomena *vaporització*, i es pot donar a la superfície del líquid (*evaporització*) o en tot el seu volum (*ebullició*). Es tracta d'un procés endotèrmic. El seu procés contrari és la *condensació*.

**Exercici 4.5 (Equilibri dinàmic i saturació).** Explica, segons la teoria cinèticomolecular, la Figura 4.9. Com interpretes els termes *equilibri dinàmic i saturació*?

La pressió que exerceix el vapor d'una substància a una temperatura determinada un cop és en equilibri amb la mateixa substància líquida és el que anomenem *pressió de vapor* d'aquesta substància,  $p_v$ . La pressió de vapor augmenta en augmentar  $T$ , com es veu a la Figura 4.10. Tots els líquids presenten corbes similars, amb pendent positiva.

La *temperatura d'ebullició normal* és la que presenta un líquid a pressió 1 atm. La temperatura d'ebullició d'un líquid dependrà de la pressió exterior i de la natura del líquid.

Hi ha una relació forç directa entre la pressió de vapor, la temperatura d'ebullició i la calor de vaporització (veure Taula 4.5). En general, com més intenses són les forces intermoleculars més alta és  $\Delta H_v$  i  $T_e$ .

La Figura 4.11 mostra com la  $T_e$  evoluciona en paral·lel a la taula periòdica, i també com algunes substàncies són significativament excepcions d'aquesta norma degut a la seva capacitat d'establir ponts d'hidrogen.

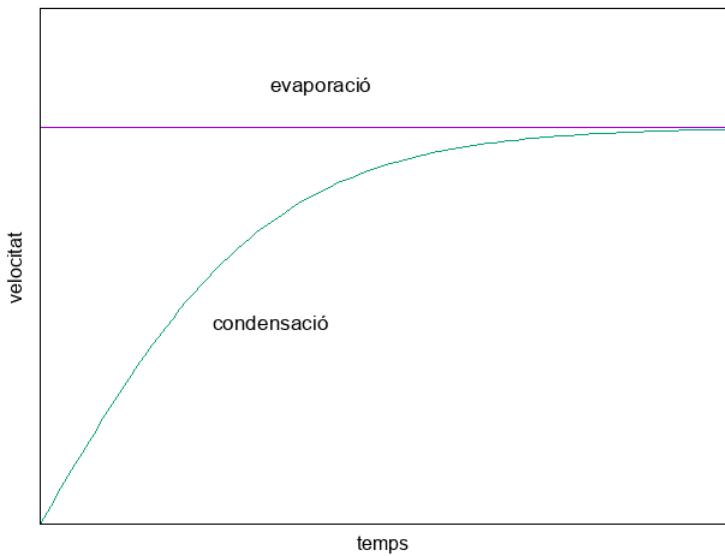


Figura 4.9: Esquema de la dependència de les velocitats d'evaporació i condensació respecte el temps en un líquid que s'evapora dins d'un recipient tancat.

Taula 4.5: Pressió de vapor a 20°C, temperatura d'ebullició i calor de vaporització d'alguns líquids (adaptat de [2]).

Líquid	naturalesa	$p_v/10^5\text{Pa}$	$T_e/^\circ\text{C}$	$\Delta H_v/\text{kJ mol}^{-1}$
He	no polar	—	-268.9	0.1003
H <sub>2</sub>	no polar	—	-252.7	0.9028
CH <sub>4</sub>	no polar	—	-161.4	9.263
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	no polar	2.03	-1.5	24.24
CCl <sub>4</sub>	no polar	0.121	76.7	34.57
NH <sub>3</sub>	polar	10.1	-33-6	20.15
H <sub>2</sub> O	polar	0.0233	100.0	40.62
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	polar	0.0586	78.5	40.44
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	polar	5.06	-23.7	22.61
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	polar	0.247	56.5	31.94

#### 4.4.3 Propietats crítiques

Michael Faraday va licuar gas clor el 1823, però per a d'altres gasos (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> o O<sub>2</sub>) no es va aconseguir. No va ser fins que Thomas Andrews que es va aconseguir liquar CO<sub>2</sub>, però sempre treballant a temperatures inferiors a 31°C. Així va sorgir el concepte de *temperatura crítica*,  $T_c$ , com a propietat característica dels gasos, i que es defineix com aquella a partir de la qual no és possible liquar-los

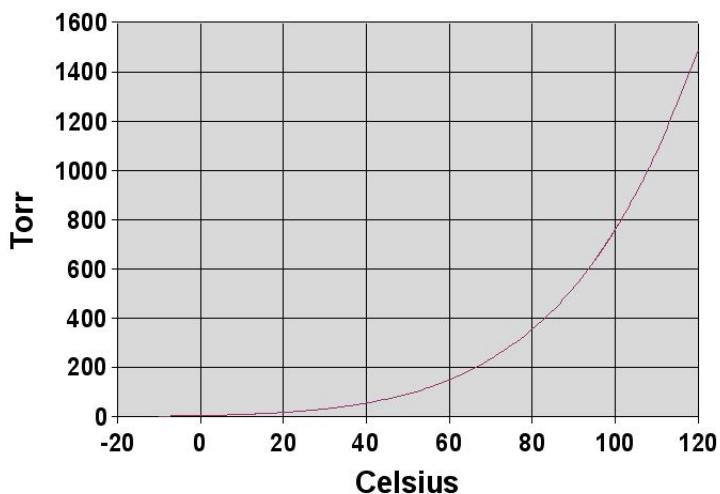


Figura 4.10: Pressió de vapor de l'aigua en funció de la temperatura.

(veure Figura 4.12). En el punt crític, la  $P_c$  és la pressió de vapor del líquid a  $T_c$ . És la màxima pressió de vapor del líquid, ja que a més  $T$  no té sentit parlar-ne, ja que no existeix l'estat líquid. La corba de pressió front a la temperatura finalitza, doncs, en aquest punt.

Al PC, la concentració molecular i tota la resta de propietats es fan iguals per al líquid i el gas.

**Exercici 4.6 (Què crema més?).** Què ens produirà una cremada més gran: una massa  $m$  d' $\text{H}_2\text{O(g)}$  a 100 graus o la mateixa quantitat d'aigua líquida a la mateixa temperatura?

**Exercici 4.7 (Ebullició aigua).** En un recipient hi ha aigua líquida. Es connecta el recipiente a una bomba de buit i es va abaixant la pressió sobre el líquid. Si la temperatura és de 60 graus, a quina pressió bullirà l'aigua?

A partir de tot el què hem treballat fins a aquest punt, queda clar que hi ha dues forces motores dels processos moleculars. D'una banda tots tendeixen a la mínima energia, però això no explicaria perquè els gasos existeixen com a tals. És necessari considerar la necessitat de tendir a un màxim desordre. El primer efecte ve determinat per l'entalpia del sistema i el segon per l'entropia. Podem determinar quatre característiques importants que tornarem a retrobar i formular:

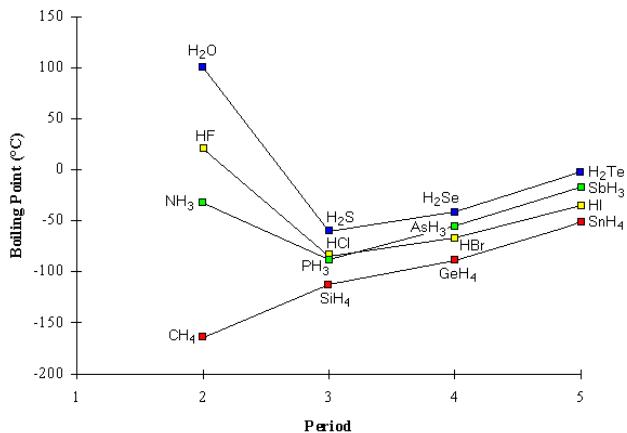


Figura 4.11: Punts d'ebullició de diversos hidrurs relacionats amb la posició dels seus elements no metà·lics a la taula periòdica.

1. L'equilibri en els sistemes moleculars és dinàmic, conseqüència de velocitats de reacció oposades.
2. El sistema passa espontàniament a l'estat d'equilibri.
3. Un cop assolit l'equilibri, les seves propietats són sempre les mateixes.
4. L'equilibri és fruit de dues tendències oposades: la necessitat d'assolir el mínim d'energia i la tendència al màxim caos.

Això es pot escriure en base a l'energia lliure del procés d'equilibri. Recordem que, en equilibri,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$ , i per a tot procés espontani,  $\Delta G < 0$ .

## 4.5 Dissolucions i solubilitats

Una dissolució és una substància complexa homogènia que, dins d'uns límits racionables, té una composició que pot variar contínuament. Veurem més endavant que aquesta definició no és massa clara (pensem en el sabó en l'aigua).

La mesura de la concentració d'una dissolució pot donar-se en:

- *Unitats de fracció molar.*  $x_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2}$  i  $x_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2}$
- *Molalitat* Número de mols de solut que hi ha en 1000g de solvent.
- *Molaritat* Número de mols per 1 litre de dissolució.

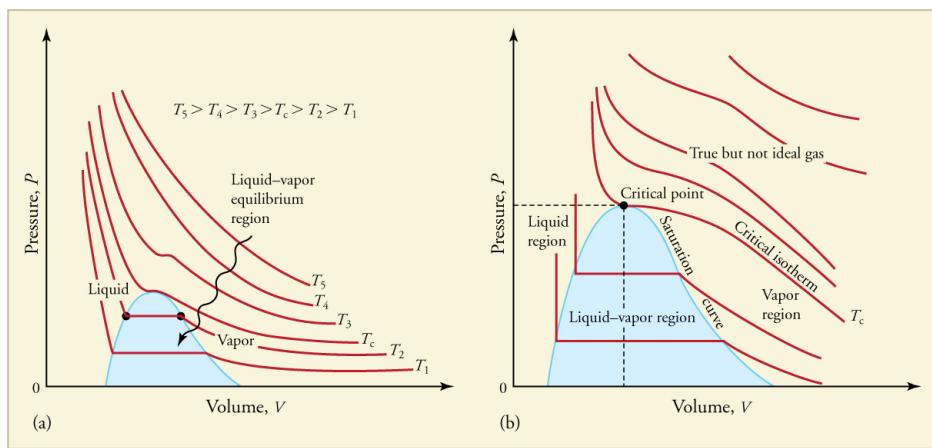


Figura 4.12: a) Cada corba isotèrmica representa la relació entre  $P$  i  $V$  a una temperatura donada. Les corbes inferiors deixen de ser hipèrboles perquè el gas es torna no ideal; b) el terme “vapor” es refereix a gas a una temperatura inferior al punt d’ebullició. Veure valors de punts crítics de substàncies comunes a <http://philschatz.com/physics-book/contents/m42218.html>.[7]

- *Normalitat* Número de pesos equivalents-gram del solut en un litre de dissolució.

La solubilitat és la quantitat màxima d'un solut que es pot dissoldre en un dissolvent a una temperatura i pressió determinades. La solubilitat depèn de la naturalesa del solut i del dissolvent, així com de les condicions ambientals. La solubilitat es pot expressar en diverses unitats, com ara molaritat, molalitat o percentatge en pes.

La solubilitat d'un solut en un dissolvent pot ser influenciada per diversos factors, com ara la temperatura, la pressió i la naturalesa química del solut i del dissolvent. En general, la solubilitat augmenta amb l'augment de temperatura per a la majoria dels sòlids, però pot disminuir per a alguns gasos. La pressió té un efecte significatiu sobre la solubilitat dels gasos, ja que un augment de pressió pot augmentar la solubilitat d'un gas en un líquid.

En la majoria dels casos, dues substàncies no es poden dissoldre l'una en l'altra en qualsevol proporció. La solubilitat d'una substància en un determinat dissolvent, a una temperatura donada, és la concentració del solut en la dissolució saturada. És una propietat fonamental per separar components d'una dissolució. La solubilitat depèn de la natura del dissolvent i solut, així com de la  $T$  i la  $P$ .

Per entendre l'efecte de la  $T$  en la solubilitat usarem el principi de LeChatelier,

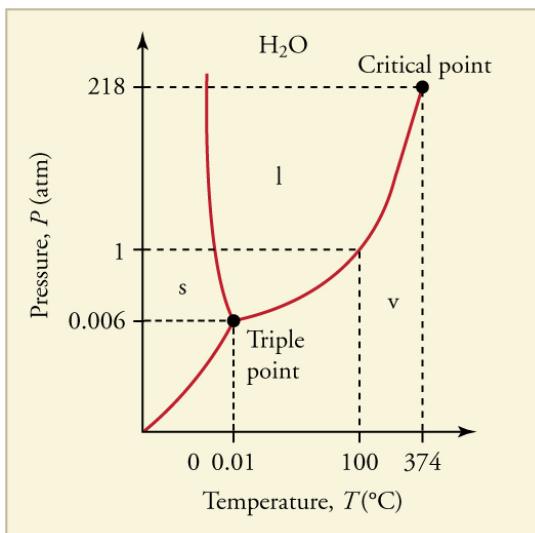


Figura 4.13: Diagrama de fases simplificat de l'aigua. El gràfic no és a escala i tampoc conté diverses variants específiques que el farien molt complex.<sup>[7]</sup>

segons el qual “si s’exerceix alguna acció sobre un sistema que inicialment està en equilibri que afecti algun dels factors que l’identifiquen com a tal, el sistema es regularà ell mateix de manera que tendeixi a reduir l’efecte d’aquell canvi”.

**Exercici 4.8 (Efecte de  $T$  en la solubilitat).** Raona perquè per a una dissolució en la qual  $\Delta H_{sol} < 0$ , un augment de la temperatura fa que la solubilitat disminueixi, i a l'inrevés.

#### 4.5.1 Solucions ideals i no ideals

Una dissolució ideal es forma sense desprendiments de calor i amb una pressió de vapor que evoluciona segons la llei de Raoult:

$$P_{\text{dissolució}} = P_{\text{dissolvent}} = P_1 = P_1^0 x_1 = P_1^0 \left( \frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) \quad (4.15)$$

A partir de la llei de Raoult es pot arribar amb relativa facilitat a una expressió que relaciona la molalitat amb l'increment del punt d'ebullició:

$$\Delta T = K_b m \quad (4.16)$$

on  $K_b$  és la constant d'elevació molal del punt d'ebullició respecte la concentració.

Taula 4.6: Temperatura d'ebullició i constant ebulloscòpica de diversos dissolvents.<sup>[2]</sup>

Dissolvent	Fórmula molecular	$T_b$ (°C)	$k_b$ (°C kg mol <sup>-1</sup> )
Aigua	H <sub>2</sub> O	100.0	0.51
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	78.4	1.22
Benzè	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	80.1	2.53
Éter etílic	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	34.6	2.02
Cloroform	CHCl <sub>3</sub>	64.3	3.63

Quelcom similar es pot deduir per al punt de fusió:

$$\Delta T = K_f m \quad (4.17)$$

Cal notar que, si en lloc de només un solut n'hi ha més d'un, hem de tenir en compte la molalitat total de la dissolució. En el cas de tenir més d'un component volàtil a la dissolució, només hem de tenir present que la llei de Raoult s'acomplirà per a tots ells, i per tant la pressió parcial de cadascuna de les substàncies volàtils s'haurà de sumar. En el cas de dos components, per exemple:

$$P_T = P_1 + P_2 = x_1 P_1^0 + x_2 P_2^0$$

En una dissolució ideal de dos components, el vapor sempre es troba enriquit amb aquella de les dues substàncies que sigui més volàtil. A partir de la diferència de volatilitat de dos components en una dissolució podem analitzar la composició del vapor fent servir diagrames com el de la Figura 4.14a. Usant aquesta mena de diagrames podem estudiar la destil·lació fraccionada d'una dissolució líquida de dues substàncies volàtils (Figura 4.14b).

En una dissolució ideal no es desprèn ni absorbeix calor ( $\Delta H = 0$ ) i per tant, el procés és purament entròpic, cosa que el fa espontani (si  $\Delta H = 0$ ,  $\Delta G = -T\Delta S < 0$ ).

En dissolucions no ideals, observem una desviació respecte la llei de Raoult que pot ser positiva o negativa (veure, per exemple, <https://www.youtube.com/watch?v=4hmrDSxEN-Q> o la Figura 4.15).

És interessant separar les dissolucions entre aquelles que:

- Absorbeixen calor en formar-se ( $\Delta H > 0$ ). Això succeeix en els casos en els què barregem substàncies polars amb no polars i, per tant, eliminem



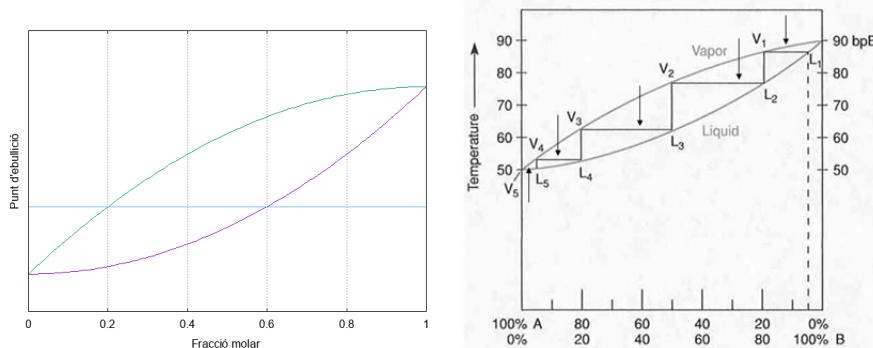


Figura 4.14: a) La corba inferior mostra el punt d'ebullició d'una dissolució ideal per a diferents composicions. La corba superior mostra la composició del vapor, si connectem, per a una  $T_{\text{ebullició}}$  d'ebullició donada, els punts de tall de les dues corbes a aquesta  $T$ . b) Destil·lació fraccionada d'una dissolució ideal.

moltes interaccions que altrament ja serien prou favorables. Per exemple, si barregem acetona (veure estructura de la dreta a 4.16) amb bisulfur de carboni (SCS). Veure Figura 4.15a).

- Desprenen calor en formar-se ( $\Delta H < 0$ ). Per exemple, si dissolem cloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) en acetona ( $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ), es desprèn calor, en tant que es formen ponts d'hidrogen entre les molècules dels dos tipus de substància, però no dins de cadascuna d'elles (veure Figura 4.16). En aquest cas, la pressió de vapor serà menor a l'esperada a partir de la llei de Raoult (Figura 4.15b).

Per tant, si la  $T$  canvia en fer una dissolució de dues substàncies, la dissolució és no ideal. Si observem amb atenció la Figura 4.15 veiem que en el límit de dilució (dilució infinita) el corresponent dissolvent es comporta de forma propera a la ideal. En una dissolució no ideal de dos components, a diferència del què passava amb les dissolucions ideals, no sempre el vapor es troba enriquit amb la substància més volàtil.

Les dissolucions que destil·len sense canvi en la composició s'anomenen *azeòtrops*. Per exemple, si fem una barreja d'agua i àcid clorhídric i la fem bullir un temps suficient, la seva composició arribarà a un pes d'HCl del 20.22% respecte el pes total.

**Exercici 4.9 (Azeòtrops).** Un azeòtrop positiu prové d'una desviació també positiva de la llei de Raoult. a) Dibuixa la corba de Temperatura d'ebullició vs composició per a un azeòtrop positiu basant-te en les Figures 4.14a i 4.15a.

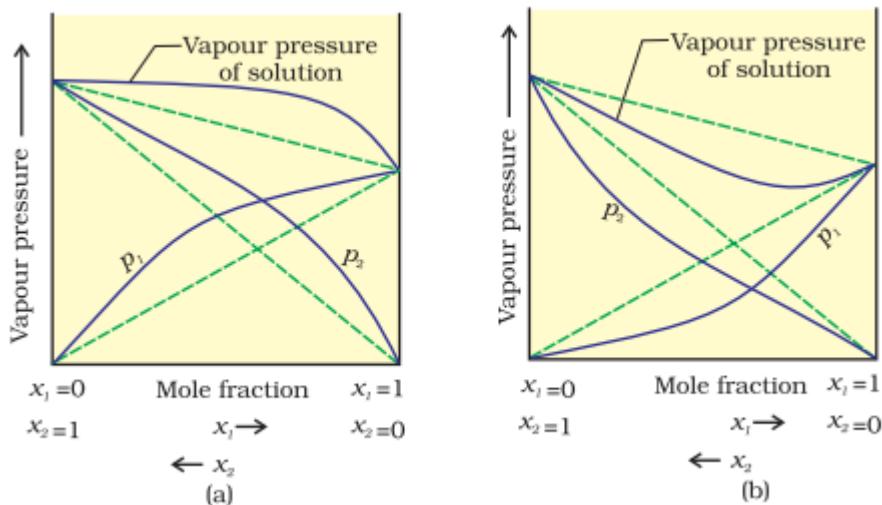


Figura 4.15: a) en una desviació positiva respecte la llei de Raoult, els dos líquids que formen la barreja les forces d'atracció entre les dues substàncies són menors que les que es produueixin dins d'una d'elles: A i B escapen fàcilment i mostren, per tant, major pressió de vapor que l'esperada; b) en una desviació negativa, els dos líquids mostren una atracció mútua més gran que en cadascun per separat: les substàncies A i B tendeixen a marxar de la dissolució menys que en la situació ideal.

b) Raona el resultat de fer una destil·lació a partir de diverses composicions d'aquesta mescla. c) què succeiria en un azeòtrop negatiu?

**Exercici 4.10 (Barreges equimolars).** Volem separar una barreja equimolar d'etanol i acetat etílic per destil·lació en productes relativament purs. La barreja forma un azeòtrop de mínim punt d'ebullició segons la Figura 4.17. No obstant, la composició de l'azeòtrop és sensible a la pressió, mostrant un

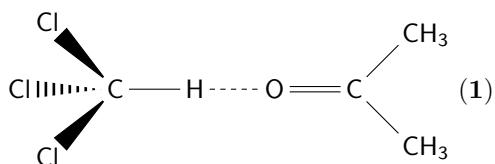


Figura 4.16: La interacció de pont d'hidrogen entre el cloroform i l'acetona provoca un comportament no ideal de la llei de Raoult.

Component	Boiling temperature (°C) and azeotrope composition at	Boiling temperature (°C) and azeotrope composition at
	1 atm	5 atm
Ethanol	78.2	125.6
Ethyl acetate	77.1	135.8
Ethanol-ethyl acetate azeotrope	72.2 °C, 0.465 mole fraction of ethanol	122.7 °C, 0.677 mole fraction of ethanol

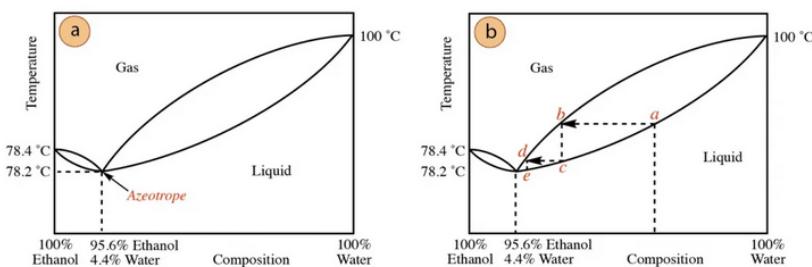


Figura 4.17: Azeòtrop al sistema etanol - acetat etílic.

increment significatiu de la fracció molar de l'etanol quan incrementa la pressió, com es mostra a la Figura. Dibuixa un esquema aproximat per a la separació de les dues components de la barreja que tregui profit d'aquest fet.

### Solubilitat de Sals

La solubilitat de les sals en aigua depèn de la seva naturalesa química i de les condicions ambientals. En general, les sals que contenen ions petits i càrregues altes són menys solubles en aigua que les que contenen ions més grans i càrregues més baixes. La solubilitat de les sals també pot ser influenciada per la temperatura, la pressió i la presència d'altres ions en solució. La solubilitat de les sals es pot expressar en diverses unitats, com ara molaritat, molalitat o percentatge en pes. La solubilitat d'una sal en aigua es pot determinar experimentalment mitjançant mètodes com la titració o la filtració. La solubilitat d'una sal en aigua es pot veure afectada per la temperatura, la pressió i la presència d'altres ions en solució. En general, la solubilitat de les sals augmenta amb l'augment de temperatura, però pot disminuir per a algunes sals. La pressió té un efecte significatiu sobre la solubilitat dels gasos, però té poc efecte sobre la solubilitat

de les sals sòlides.

### Solubilitat de Gasos

La solubilitat dels gasos en líquids depèn de la temperatura, la pressió i la naturalesa química del gas i del líquid. En general, la solubilitat dels gasos disminueix amb l'augment de temperatura i augmenta amb l'augment de pressió. La llei de Henry descriu la relació entre la solubilitat d'un gas en un líquid i la pressió parcial del gas sobre el líquid: Es pot relacionar les pressió d'un gas i la seva solubilitat a una  $T$  donada en un líquid segons la llei de Henry<sup>1</sup>:

$$C = k_H \cdot P \quad (4.18)$$

on:

- $C$  és la concentració del gas dissolt en el líquid,
- $k_H$  és la constant de Henry, que depèn de la naturalesa del gas i del líquid (veure Taula 4.7), així com de la temperatura, i
- $P$  és la pressió parcial del gas sobre el líquid.

Taula 4.7: Constants de la llei de Henry per a diferents gasos en aigua a 20°C.

Gas	constant de Henry / mol l <sup>-1</sup> atm <sup>-1</sup>
He	3.9
Ne	4.7
Ar	15
H <sub>2</sub>	8.1
N <sub>2</sub>	7.1
O <sub>2</sub>	14
CO <sub>2</sub>	392

La llei de Henry estableix que la solubilitat d'un gas en un líquid és proporcional a la seva pressió parcial sobre el líquid. Això significa que si augmentem la pressió parcial d'un gas, la seva solubilitat en el líquid també augmentarà. Aquesta llei és vàlida per a gasos poc solubles i a temperatures baixes.

<sup>1</sup>William Henry, 1775-1836

## 4.6 Exercicis

**Exercici 4.11 (Ratio d'empaquetament).** La ratio d'empaquetament d'una cel·la unitat es defineix com la fracció entre el volum omplert pels àtoms que la formen i el seu volum total. Calcula el RE de la cel·la unitat cúbica centrada en la cara i de la cel·la unitat cúbica centrada en el cos.

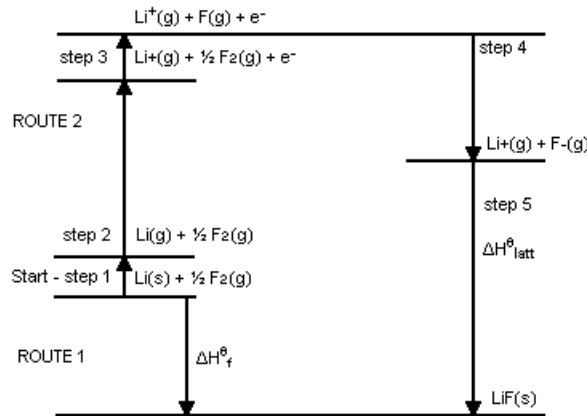
**Exercici 4.12 (Interacció Coulòmbica).** L'energia potencial Coulòmbica entre dos ions es pot expressar com:

$$U = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (4.19)$$

on  $e$  és la càrrega de l'ió,  $\epsilon_0$  és la permitivitat del buit i  $r$  és la distància entre els ions.

Se sap que una molècula gasosa de NaCl té una distància interatòmica de 2.38 Å. Quina és l'energia potencial Coulòmbica d'un mol d'aquestes molècules?

**Exercici 4.13 (Born-Haber).** Calcula l'energia reticular del Fluorur de Liti usant l'esquema del cicle de Born-Haber que en trobaras a la [Wikipedia](#):



sabent que:

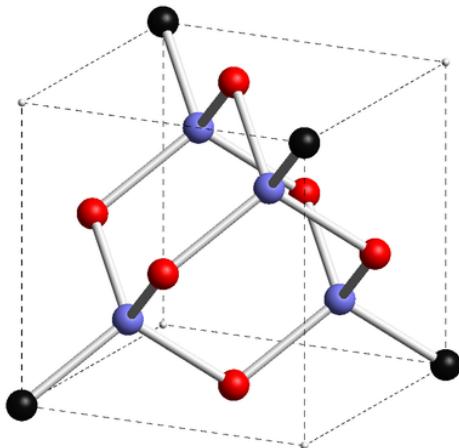
- L'energia de sublimació del liti és 161 kJ mol<sup>-1</sup>.



- L'energia d'ionització del liti és  $520 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- L'energia de dissociació del fluor és  $158 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- L'afinidat electrònica del fluor és  $-328 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- L'energia de formació del compost és  $-617 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

**Exercici 4.14 (Propietats sòlids).** Compara, per a diferents tipus de sòlids (covalents, iònics, metàl·lics o moleculars), les següents característiques: pressió de vapor, punt de fusió, punt d'ebullició, duresa, fragilitat, conducció elèctrica en estat sòlid, i conducció elèctrica en estat líquid.

**Exercici 4.15 (Distància d'enllaç C-C).** L'estructura cristal·lina del diamant és equivalent a una xarxa cúbica centrada en la cara (FCC), amb una base de dos àtoms de carboni idèntics: un a la posició  $(0,0,0)$  i l'altre a  $(1/4, 1/4, 1/4)$ , on les coordenades es donen com a fraccions al llarg dels costats del cub. Això és equivalent a dues xarxes FCC interpenetrants, desplaçades una respecte a l'altra al llarg d'una diagonal del cos en un quart de la seva longitud. A la figura, els carbonis en els vèrtex es mostren en color negre, els que són a les cares en color vermell i els que són interiors en color blau.



Si la densitat del diamant és  $3,51 \text{ g cm}^{-3}$  a  $25^\circ\text{C}$  i  $1,00 \text{ atm}$  de pressió, calculeu la distància de l'enllaç C-C en aquest cristall covalent.

**Exercici 4.16 (Defectes de Frenkel).** El coure metàl·lic té una estructura cúbica de cara centrada, i l'aresta de la cel·la unitària és de  $3.61\text{\AA}$ . Pots suggerir algun tipus d'àtom que es pugui col·locar en els intersticis de la seva xarxa sense distorsionar-la?

**Exercici 4.17 (Defectes de Frenkel i Schottky).** Si la densitat del clorur sòdic sense defectes és de  $2.165 \text{ g cm}^{-3}$ , quina seria la densitat si tingués un ratio de  $10^{-3}$  defectes de a) Frenkel; b) Schottky. (el volum no varia amb els defectes)

**Exercici 4.18 ( $P_v$  gasos ideals).** Perquè en una taula de pressió de vapor típicament no apareix la  $p_v$  de l'He, H<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub>?

**Exercici 4.19 (Sobreescalfar un líquid).** És possible que un líquid arribi a estar sobreescalfat: temperatura superior a la d'ecullció per a aquella presió però encara estat líquid, la qual cosa succeeix quan és molt pur i no hi ha partícules de pols. Com aconseguiries que no es produeixi aquest sobreescalfament?

**Exercici 4.20 (Aigua gas-líquida).** Què ens produirà una cremada més gran: una massa  $m$  d'H<sub>2</sub>O(g) a 100 graus o la mateixa quantitat d'aigua líquida a la mateixa temperatura?

**Exercici 4.21 (Ebullició aigua).** En un recipient hi ha aigua líquida. Es connecta el recipiente a una bomba de buit i es va abaixant la pressió sobre el líquid. Si la temperatura és de 60 graus, a quina pressió bullirà l'aigua?

**Exercici 4.22 (Ebullició dissolucions).** Respon les següents preguntes:

1. Exactament 1.00g d'urea dissolts en 75.00g d'aigua donen una dissolució que bull a  $100.114^\circ\text{C}$ . El pes molecular de la urea és 60.1. Quina és la  $K_b$  de l'aigua?
2. Una dissolució preparada dissolent 12,00g de glucosa en 100g d'aigua bull a  $100.34^\circ\text{C}$ . Quin és el pes molecular de la glucosa?

**Exercici 4.23 (Llei de Raoult).** Raona l'efecte d'un solut en la pressió de vapor d'un solvent, usant una visió macroscòpica o bé microscòpica.

**Exercici 4.24 (Relació entre  $P_v$  i  $x_s$ ).** Determina la relació entre l'increment de pressió de vapor d'una dissolució i la fracció molar del solut.

**Exercici 4.25 (PM sucrosa).** La pressió de vapor de l'aigua a  $20^\circ\text{C}$  és 17,54 mmHg. Quan dissolem 114 g de sucrosa en 1000 g d'aigua, la pressió de vapor es redueix en 0,11 mmHg. Quin és el pes molecular de la sucrosa?

**Exercici 4.26 (PM naftalè).** La temperatura de congelació del benzè pur és  $5,40^\circ\text{C}$  i la seva constant crioscòpica és  $5,12^\circ\text{C mol}^{-1}\text{ kg}^{-1}$ . Si es dissolen 1,15 g de naftalè en 100 g de benzè, la dissolució resultant congela a  $4,95^\circ\text{C}$ . Calcula el pes molecular del naftalè.

**Exercici 4.27 (Mescla etanol-metanol[6]).** L'etanol i el metanol formen una dissolució aproximadament ideal. La pressió de vapor de l'etanol és de 44,5 mmHg i la del metanol és de 88,7 mmHg a  $20^\circ\text{C}$ .

- Trobar les fraccions molars del metanol i l'etanol en una dissolució que s'obté mesclant 60 g d'etanol amb 40 g de metanol.
- Trobar les pressions parcials i la pressió de vapor total de la dissolució, així com la fracció molar de l'etanol en el vapor.

**Exercici 4.28 (Dissolució benzè-toluè[6]).** A  $20^\circ\text{C}$ , la pressió de vapor del benzè pur és 75 mmHg i la del toluè pur de 22 mmHg. Quina és la composició d'una dissolució d'aquests dos components, que té una pressió de vapor de 50 mmHg a aquesta temperatura? Quina serà la composició del vapor en equilibri d'aquesta dissolució?

**Exercici 4.29 (Solubilitat  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ).** Quina és la constant de solubilitat del cromat d'argent ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ) si la concentració d'una dissolució saturada d'aquesta sal té una concentració de  $6.7 \times 10^{-5}\text{M}$  d'ions cromat?

**Exercici 4.30 (Solubilitat AgCl).** S'afegeix ió  $\text{Ag}^+$  a una dissolució que conté  $\text{Cl}^-$  i  $\text{I}^-$ , ambdós a una concentració de 0.01 M. Què precipita abans,  $\text{AgCl}$  o  $\text{AgI}$ ? Quina és la concentració d'ions  $\text{Ag}^+$  quan la primera sal comença a precipitar? I quina és la concentració de l'anió del primer precipitat quan la segona sal comença a precipitar?

**Dades:**

$$K_{\text{ps}}(\text{AgCl}) = 1,8 \times 10^{-10}$$

$$K_{\text{ps}}(\text{AgI}) = 8,3 \times 10^{-17}$$

**Exercici 4.31 (Solubilitat del bòrax[6]).** La solubilitat del bòrax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) a l'aigua augmenta a mesura que augmenta la temperatura. Quan la sal es dissol, es desprèn o s'absorbeix calor? És l'entalpia del procés de dissolució positiva o negativa?

**Exercici 4.32 (Desviació de la llei de Raoult[6]).** A 55 °C, l'etanol té una pressió de vapor de 168 mmHg, i la pressió de vapor del metil ciclohexà és de 280 mmHg. Una dissolució dels dos components, en la qual la fracció molar de l'etanol és  $x_{\text{EtOH}} = 0,68$ , té una pressió de vapor total de 476 mmHg. És el procés de formació de la dissolució exotèrmic o endotèrmic?



# Bibliografia

- [1] Geoffrey M. Bowers i Ruth A. Bowers. *Understanding Chemistry through Cars.* en. CRC Press, nov. de 2014. ISBN: 978-1-4665-7184-6. DOI: [10.1201/b17581](https://doi.org/10.1201/b17581). URL: <https://www.taylorfrancis.com/books/9781466571846>.
- [2] Aureli Caamaño Ros, Armand Servent Tarragona i Damià Obach Muntada. *Química, COU.* spa. Teide, 1991. ISBN: 978-84-307-3338-5. URL: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/libro?codigo=53646> (cons. 09-08-2023).
- [3] *Chemical bonding | Definition, Types, & Examples | Britannica.* en. Març de 2025. URL: <https://www.britannica.com/science/chemical-bonding> (cons. 24-03-2025).
- [4] Ken A. Dill i Sarina Bromberg. *Molecular driving forces: statistical thermodynamics in biology, chemistry, physics, and nanoscience.* eng. 2nd ed. Boca Raton, Florida: CRC press, Taylor & Francis group, 2011. ISBN: 978-0-8153-4430-8.
- [5] Ira N. Levine. *Physical chemistry.* eng. 5. ed., internat. ed., [Nachdr.] Boston: McGraw-Hill, 2003. ISBN: 978-0-07-253495-5 978-0-07-231808-1 978-0-07-112242-9 978-0-07-123213-5.
- [6] Bruce H. Mahan. *QUIMICA Curso Universitario.* Español. 1977.
- [7] Paul Peter Urone i Roger Hinrichs. *College Physics.* Ed. d'OpenStax. 2012. URL: <http://cnx.org/contents/031da8d3-b525-429c-80cf-6c8ed997733a@11.1..>
- [8] Teh Fu Yen. *Chemistry For Engineers.* en. Google-Books-ID: FM42DwAAQBAJ. World Scientific, gen. de 2008. ISBN: 978-1-911298-41-0.