

Capítol 4

Enllaç Químic i Forces Intermoleculars

Índex

4 Enllaç Químic i Forces Intermoleculars	1
4.1 Introducció	3
4.2 L'enllaç químic	3
4.2.1 Tipus d'enllaços	3
4.2.2 Enllaç covalent	6
4.2.3 Enllaç iònic	8
4.2.4 Enllaç metàl·lic	12
4.3 Forces intermoleculars	12
4.3.1 Forces de van der Waals	12
4.3.2 Ponts d'hidrogen	13
4.4 Exercicis	14
Bibliografia	18

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 intermoleculars (IM), o les forces que es desenvolupen entre molècules en vapors, líquids i superfícies sòlides. És important distingir la diferència entre les interaccions d'enllaç, que ocorren dins d'una molècula, i les forces entre molècules:

- 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 hidrocarburs 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'H₂O en l'aigua són la raó darrere del punt d'ebullició anòmalament alt d'aquesta petita molècula. 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, però són essencials per entendre la conducta de les substàncies en estat líquid i sòlid.

En aquest capítol, introduïrem els tipus de forces intermoleculars i com es manifesten en la química de l'automòbil. Les més importants d'aquestes forces són les forces de van der Waals, els ponts d'hidrogen i les forces iòniques.

4.2 L'enllaç químic

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

4.2.1 Tipus d'enllaços

És útil usar uns models conceptuals que expliquin l'estructura 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.

Característica	Enllaç covalent	Enllaç iònic	Enllaç metàlic
Formació	Compartició d'electrons	Transferència d'electrons	Mar d'electrons
Àtoms participant	Àtoms no metàlics	Àtoms metàlics amb no metàlics	Àtoms metàlics
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	Generalment insolubles en aigua, solubles en solvents orgànics	Solubles en aigua, insolubles en solvents orgànics	Insolubles en la majoria de solvents
Duresa	Depèn de l'estructura (diamant molt dur, substàncies moleculars toves)	Durs però fràgils	Generalment dúctils i mal·leables
Exemples	H ₂ , O ₂ , CH ₄ , SiO ₂ , diamant	NaCl, KBr, CaF ₂	Fe, Cu, Al, Ag

Taula 4.1: Característiques dels tres tipus d'enllaç

La majoria dels enllaços químics tenen propietats intermèdies entre el covalent i l'iónic 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, depenent 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[2]

Enllaç	BD / Å	Enllaç	BD / Å
F ₂	1.42	HF	0.92
Cl ₂	1.99	HCl	1.27
Br ₂	2.28	HBr	1.41
I ₂	2.67	HI	1.61
ClF	1.63	H ₂	0.74
BrCl	2.14	N ₂	1.094
BrF	1.76	O ₂	1.207
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 (C₂H₆), l'etilè (C₂H₄) i l'acetilè (C₂H₂) les energies d'enllaç entre els àtoms de C varien de 83 a 146 i 200 kcal mol⁻¹, i les distàncies de 1.54 a 1.34 i 1.20, respectivament.

També es dona 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°
3	0	trigonal planar		120°
	1	bent		<120°
4	0	tetrahedral		109.5°
	1	trigonal pyramid		<109.5° (~107°)
	2	bent		<109.5° (~105°)
5	0	trigonal bipyramidal		90°, 120°
	1	see-saw		<90°, <120°
	2	T-structure		<90°
	3	linear		180°
6	0	octahedral		90°, 90°
	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 produeix 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:

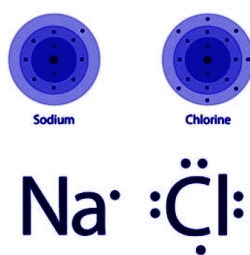


Figura 4.2: Representació amb notació de Lewis de la formació de NaCl

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 Al_2O_3 per a l'òxid d'alumini.

L'Energia en la Formació d'Enllaços Iònics

El fet que la transferència d'electrons representada en aquests diagrames conduïxi a una disminució de l'energia es pot verificar avaluant les energies associades al procés. L'energia total de formació d'un Na^+ ió i un Cl^- ió és la suma de tres termes[1]:

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'anió, 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 $\text{Na}\equiv\text{Cl}^-$ sigui més estable que els àtoms neutres.

Tot i que, com veurem més endavant, l'estructura 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 (NaCl), l'espectroscopia de raigs X mostra que l'estructura del compost és regular amb esferes que contenen 10 i 18 e^- cadascuna, corresponents als ions Na^+ i 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:



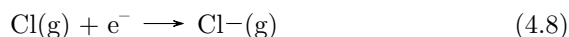
2. Dissociació de les molècules de clor:



3. Ionització del sodi:



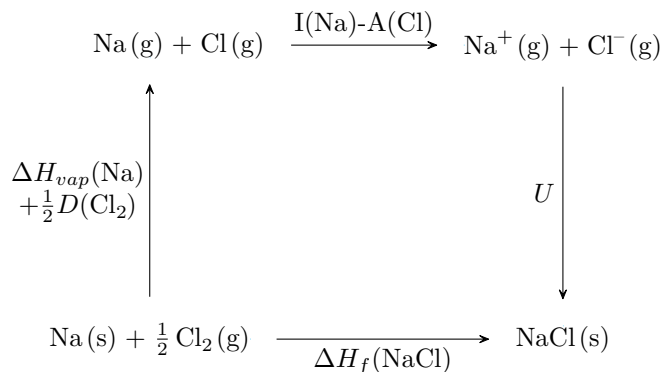
4. Afinitat electrònica del clor:



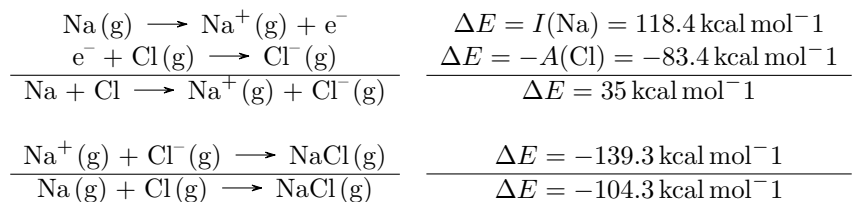
5. Energia de xarxa:



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 metàl·lic i el clor gasós.



A partir del resultat de l'anterior exercici, i 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 ΔH_L . Aquesta és, per al cas que ens ocupa, a l'entalpia molar estàndar (1 atm i 0°C) del procés $\text{NaCl(s)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g})$. A $T = 0\text{K}$, $\Delta H_L = U_L$, 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:

$$E_p = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \left(-\frac{z^2e^2}{d} + \frac{z^2e^2}{2d} - \frac{z^2e^2}{3d} + \frac{z^2e^2}{4d} - \dots \right) \quad (4.10)$$

$$= \frac{z^2e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \times \underbrace{\left(-1 + \frac{1}{2} - \frac{1}{3} + \frac{1}{4} - \dots \right)}_{-\ln 2} \quad (4.11)$$

$$= -\frac{z^2e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \ln 2 \quad (4.12)$$

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:

$$E_p = -A \frac{|z_A z_B| N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 d}$$

on A és la constant de Madelung, que depèn de l'estructura 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:

$$E_{p,min} = -\frac{N_A |z_A z_B| e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \left(1 - \frac{d^*}{d} \right) A \quad (4.13)$$

Exercici 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 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.

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.

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. Les forces de van der Waals es poden dividir en tres tipus: forces de dispersió de London, forces dipol-dipol i forces dipol induït-dipol induït.

Forces de dispersió de London

Les forces de dispersió de London són forces atractives entre molècules no polars. Aquestes forces es produeixen quan els electrons en moviment d'una molècula creen un dipol instantani en una altra molècula. Aquest dipol instantani crea una atracció entre les dues molècules. Les forces de dispersió de London són més fortes en molècules més grans, ja que la superfície de contacte entre les molècules és més gran.

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 més fortes en molècules més polars, ja que els pols són més forts.

Forces dipol induït-dipol induït

Les forces dipol induït-dipol induït són forces atractives entre una molècula polar i una molècula no polar. Aquestes forces es produeixen quan el pol d'una molècula polar induïx un pol en una molècula no polar. Aquest pol induït crea una atracció entre les dues molècules.

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.

4.4 Exercicis

Exercici 3 (). 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 (veure Figura ??).

Exercici 4 (Interacció Coulòmbica). L'energia potencial Coulòmbica entre dos ions es pot expressar com:

$$U = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (4.14)$$

on e és la càrrega de l'ió, ϵ_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\AA . Quina és l'energia potencial Coulòmbica d'un mol d'aquestes molècules?

Exercici 5 (). Usant la descripció del Cicle de Born-Haber que trobaràs a la Wikipedia (https://ca.wikipedia.org/wiki/Cicle_de_Born-Haber) calcula l'energia reticular del Fluorur de Liti.

Exercici 6 (Cicle de Born-Haber del clorur de potassi). El clorur de potassi, KCl, és un compost iònic que es pot obtenir a partir de la reacció de formació de l'ió K^+ i Cl^- a partir dels seus estats atòmics.

1. Calcula l'energia de formació de l'ió K^+ a partir de l'àtom de potassi.
2. Calcula l'energia de formació de l'ió Cl^- a partir de l'àtom de clor.
3. Calcula l'energia de formació del clorur de potassi a partir dels seus elements.
4. Calcula l'entalpia de malla del KCl.

	$\Delta H/(\text{kJ mol}^{-1})$	
1. Sublimation of K(s)	+89	[diss]
2. Dissociation of $\frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g})$	+122	$[\frac{1}{2} \times \text{Cl}]$
3. Ionization of K(g)	+418	[ioni]
4. Electron attachment to Cl(g)	-349	[elect Cl]
5. Formation of solid from gaseous ions	$-\Delta H_L/(\text{kJ mol}^{-1})$	[valu]
6. Decomposition of compound to its elements in their reference states	+437	[nega for]

Exercici 7 (). Compara, per als diferents tipus de sòlids descrits, les següents característiques:

1. pressió de vapor
2. punt de fusió
3. punt d'ebullició
4. duresa
5. fragilitat
6. conducció elèctrica en estat sòlid
7. conducció elèctrica en estat líquid

Exercici 8 (). El coure té una estructura cúbica de cara centrada, i l'aresta de la cel·la unitària és de 3.61\AA . Pots suggerir algun tipus d'àtom que es pugui col·locar en els intersticis de la seva xarxa sense distorsionar-la?

Exercici 9 (). Si la densitat del clorur sòdic sense defectes és de 2.165 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 10 (). Explica, segons la teoria cinètico-molecular, la Figura ??
Com interpretes els termes *equilibri dinàmic* i *saturació*?

Exercici 11 (). És possible que un líquid arribi a estar sobreescalfat: temperatura superior a la d'ebullició per a aquella pressió 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 12 (). 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 13 (). En un recipient hi ha aigua líquida. Es connecta el recipient 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 14 (). Perquè a la Taula ?? no apareix la p_v de l'He, H₂ i CH₄?

Exercici 15 (). Raona com canvia la p_v d'una dissolució en funció de la seva concentració.

Exercici 16 (). Determina la relació entre l'increment de pressió de vapor d'una dissolució i la fracció molar del solut.

Exercici 17 (). La pressió de vapor de l'aigua a 20 °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 18 (). Quina és la constant de solubilitat del cromat d'argent (Ag₂CrO₄) si la concentració d'una dissolució saturada d'aquesta sal té una concentració de 6.7×10^{-5} M d'ions cromat?

Exercici 19 (). S'afegeix ió Ag⁺ a una dissolució que conté Cl⁻ i I⁻, ambdós a una concentració de 0.01 M. Què precipita abans, AgCl i AgI. Quina és la concentració d'ions 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?

Exercici 20 (). 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.

Bibliografia

- [1] *Chemical bonding | Definition, Types, & Examples | Britannica*. en. Março de 2025. URL: <https://www.britannica.com/science/chemical-bonding> (cons. 24-03-2025).
- [2] Bruce H. Mahan. *QUIMICA Curso Universitario*. Español. 1977.