

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 metàllic	16
4.3 Forces intermoleculars	17
4.3.1 Forces de van der Waals	17
4.3.2 Ponts d'hidrogen	20
4.4 Exercicis	21
Bibliografia	25

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[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 hidrocarburs com l'octà siguin excellents 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.

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.

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	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 malleables
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'iònic però estan força aprop d'alguns 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[4]

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 (C_2H_6), l'etilè (C_2H_4) i l'acetilè (C_2H_2) 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 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°
	1	bent		<120°
3	0	tetrahedral		109.5°
	1	trigonal pyramidal		<109.5° (~107°)
	2	bent		<109.5° (~105°)
4	0	trigonal bipyramidal		90°, 120°
	1	see-saw		<90°, <120°
	2	T-structure		<90°
5	0	linear		180°
	0	octahedral		90°, 90°
	1	square pyramidal		90°, <90°
6	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:

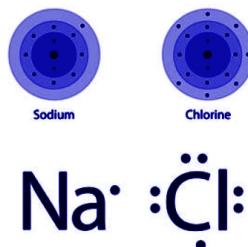


Figura 4.2: Representació amb notació de Lewis de la formació de NaCl

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 conduïx 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[2]:

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 Na^+Cl^- sigui més estable que els àtoms neutres.

Tot i que, com veurem més endavant, l'estrucció 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'estrucció 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:



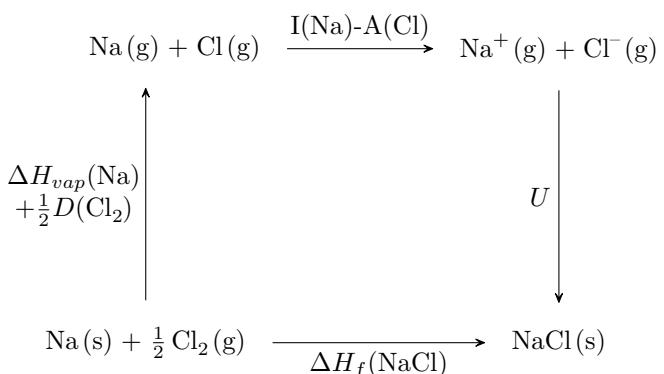
4. Afinitat electrònica del clor:



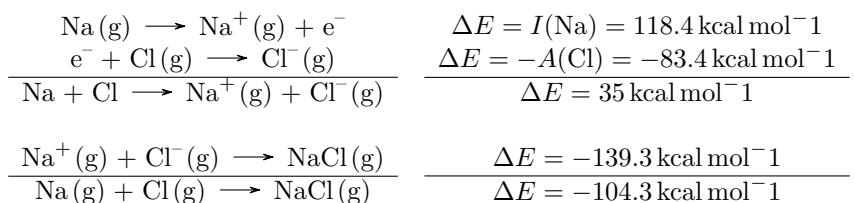
5. Energia de xarxa:



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.



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 $\text{NaCl}(s) \rightarrow \text{Na}^+(g) + \text{Cl}^-(g)$. 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 produueix 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 1 (Equació de Born-Mayer). Dedeix 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 $(\text{Mg}^{2+}) = 72pm$ i que $(\text{O}^{2-}) = 140pm$, 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, CaF₂ o Cs₂O, 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, CaCl₂), però hi ha excepcions (la fluorita o CaF₂ 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 ₂ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂	Tetraèdrica
6	0.414 - 0.732	KCl, Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ , FeO, MnO	Octaèdrica
8	0.732 - 1.0	K ₂ O, Cs ₂ O	Cúbica
12	1.0	K ₂ O	Cúbica/Hexagonal

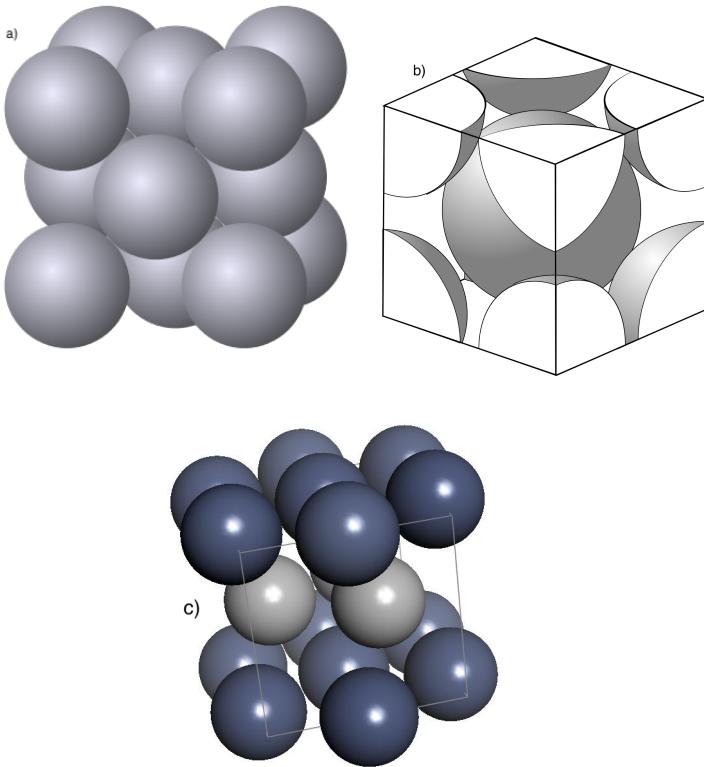


Figura 4.3: Exemples d'estructures: a) cel · la unitat cúbica centrada en la cara, amb 4 àtoms per cel · la unitat; b) cel · la unitat cúbica centrada en el cos, amb 2 àtoms per cel · la unitat; c) hexagonal (en la imatge, Hidrur de Crom, CrH_x)

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 [5]).

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

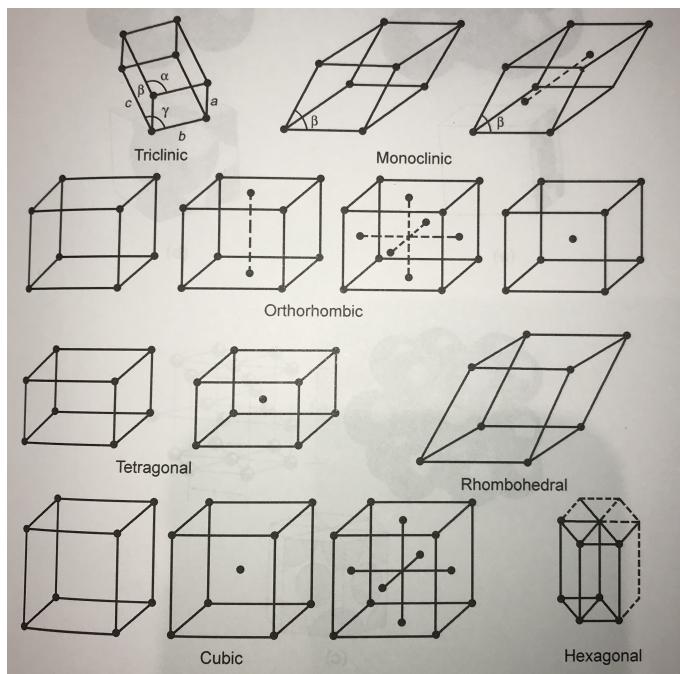


Figura 4.4: Retícules de Bravais i relació amb els 7 tipus de cel · la unitat [5].

Defectes Les xarxes cristal · lines incorporen gran nombre de defectes que, sovint, els donen les seves propietats més interessants. Hi ha diversos tipus de defectes en els cristalls:

Defectes de punt Impliquen una sola posició (veure Figura 4.5). 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 intersticis 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.

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 cm^2 en un metall templat o 10^{12} per cm^2 en un metall treballat en fred).

Defectes de pla Bidimensionals. Els àtoms en l'extrem dels microcristalls poden ser més reactius per estar exposats amb més facilitat.

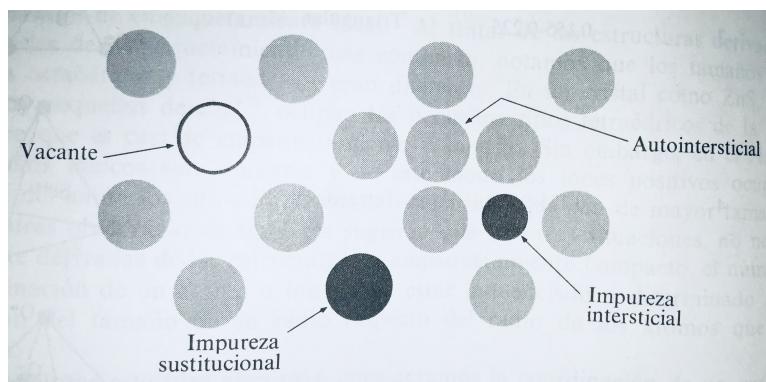


Figura 4.5: Diversos tipus de defecte de punt en un cristall.

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 tèrmicas 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 mes 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 iòiques. 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.

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 θ :

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

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

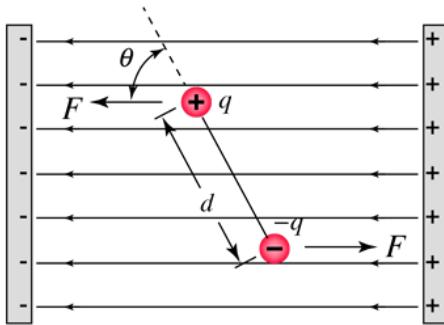


Figura 4.6: Un dipol elèctric en un camp elèctric uniforme.

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 produueixin 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 polaritzables són aquells que responen l'aplicació sobre ells d'un camp elèctric mitjançant una redistribució de la seva càrrega interna[3]. 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 α 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 (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 (H_2O) i l'amoni (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 (CH_3COOH) i la urea (NH_2CONH_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.

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.

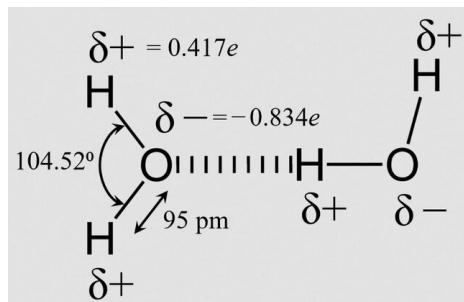


Figura 4.7: Representació esquemàtica del pont d'hidrogen entre dues molècules d'aigua. L'enllaç d'hidrogen es representa com a línies discontinues verticals.

4.4 Exercicis

Exercici 3 (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.

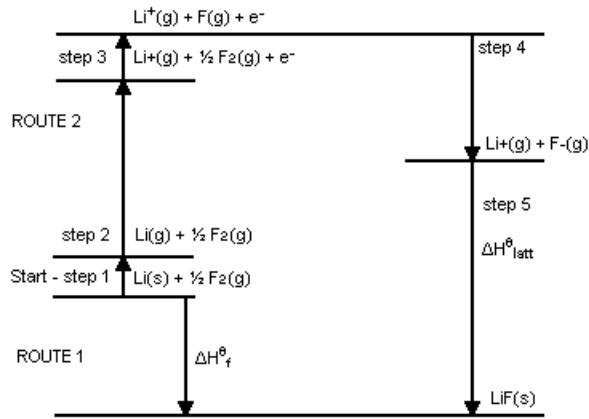
Exercici 4 (Interacció Coulòmbica). L'energia potencial Coulòmbica entre dos ions es pot expressar com:

$$U = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (4.15)$$

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 Å. Quina és l'energia potencial Coulòmbica d'un mol d'aquestes molècules?

Exercici 5 (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⁻¹.
- L'energia d'ionització del liti és 520 kJ mol⁻¹.
- L'energia de dissociació del fluor és 158 kJ mol⁻¹.
- L'afinidat electrònica del fluor és -328 kJ mol⁻¹.
- L'energia de formació del compost és -617 kJ mol⁻¹.

Exercici 6 (). 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 7 (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 Å. Pots suggerir algun tipus d'àtom que es pugui col·locar en els intersticis de la seva xarxa sense distorsionar-la?

Exercici 8 (Defectes de Frenkel). 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 (Defectes de Frenkel i Schottky). 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 cinèticomolecular, 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'ecullció 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 fregipient 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 , H_2 i CH_4 ?

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 (Ag_2CrO_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 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'anion 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] 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] *Chemical bonding | Definition, Types, & Examples | Britannica*. en. Març de 2025. URL: <https://www.britannica.com/science/chemical-bonding> (cons. 24-03-2025).
- [3] 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.
- [4] Bruce H. Mahan. *QUIMICA Curso Universitario*. Español. 1977.
- [5] Teh Fu Yen. *Chemistry For Engineers*. en. Google-Books-ID: FM42DwAAQBAJ. World Scientific, gen. de 2008. ISBN: 978-1-911298-41-0.