

BLOC 3. FORCES INTERMOLECULARS i ESTATS D'AGREGACIÓ

3. FORCES INTERMOLECULARS

Els diferents estats de la matèria són conseqüència dels enllaços que es formen **en** les molècules (és a dir, entre els àtoms o ions que constitueixen les molècules) i, també, **entre** les molècules. La clau per interpretar les propietats d'una substància química és conèixer la seva **estructura** i els **enllaços** que la formen. L'estructura es refereix a la manera en què els àtoms estan ordenats a l'espai, mentre que els enllaços fan referència al tipus i natura de les forces que mantenen units els àtoms o ions.

A pesar d'haver vist que hi ha tres tipus principals d'enllaç entre els àtoms d'una molècula (covalent, iònic, metàl·lic), no se'ns escapa que a la natura hi ha diferents tipus de compostos i en diferents estats (sòlids, líquids i gasosos). Per explicar les seves característiques cal anar més enllà del concepte d'enllaç entre dos àtoms i preguntar-nos si aquest tipus d'enllaç s'estén en tota la substància. També ens cal tenir molt present que hi ha altres tipus d'interaccions (intermoleculars) que condicionen les propietats macroscòpiques de la substància.

3.1. Forces intermoleculars

Tal com ja hem vist, dintre d'una molècula existeixen principalment els tipus d'enllaç següents entre àtoms (forces intramoleculars):

Covalent: Es manifesta quan hi ha un parell electrònic compartit entre dos àtoms.

Iònic: Es pot obtenir a partir de l'atracció electrostàtica entre dues càrregues oposades. En el límit es pot considerar que no hi ha electrons compartits. L'enllaç iònic i el covalent són dos casos extrems d'una mateixa interacció. Aquest enllaç i el covalent són les interaccions d'enllaç químic més intenses.

Metàl·lic: És el tipus d'enllaç que presenten els metalls. Es tracta d'una situació en la qual els àtoms estan ordenats en una xarxa tridimensional i els electrons de valència (els més externs de cada àtom original) tenen mobilitat per tot el cristall metàl·lic. De fet, és com si tots els àtoms compartissin electrons de valència (concepte associat a l'enllaç covalent), però també és com si els àtoms cedissin els seus electrons (i generessin ions i cations, un concepte lligat a l'enllaç de tipus iònic).

D'altra banda, entre molècules hi ha altres tipus d'**interaccions** (forces intermoleculars) que permeten explicar moltes de les propietats físiques dels líquids. Dintre d'aquest grup podem distingir entre tres tipus de forces atractives: les forces dipol-dipol, les forces dispersives (o forces de London) i l'enllaç per pont d'hidrogen. El terme **forces de Van der Waals** és un terme general per

les forces intermoleculars que inclouen les forces dipol-dipol i les forces de London.

3.1.1. Forces de Van der Waals

Es tracta de forces molt febles que es produeixen per atraccions entre dipol-dipol o dipols induïts en molècules neutres. Recordeu que una molècula amb una part que suporta una càrrega positiva (electropositiva) i amb una part que suporta una càrrega negativa (electronegativa) forma un dipol.

3.1.1.1. Dipols induïts (forces de London o de dispersió)

Els dipols induïts en molècules neutres es poden produir per:

- xocs tèrmics
- presència d'un ió
- presència d'un altre dipol

La formació de dipols induïts dona lloc a unes forces d'atracció intermolecular molt febles que normalment es coneixen com a **forces de dispersió** o **forces de London**.

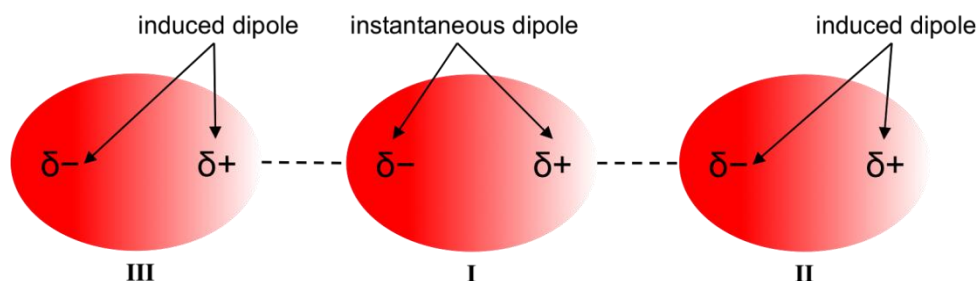


Figura 3.1. Quan es forma un dipol de forma temporal a la molècula I (dipol instantani) aquesta atrau els electrons de la molècula II i repel·l els electrons de la molècula III, formant-se dipols induïts a les dues molècules.

En general, les forces de London tendeixen a incrementar amb el pes molecular. Això és degut a que les molècules grans tenen més electrons, alguns d'ells es troben més lluny del nucli de l'àtom i són atrets per aquest més feblement, pel que poden desplaçar-se més fàcilment per crear dipols instantanis. Això explica perquè els punts de fusió i ebullició dels halògens s'incrementa amb l'ordre $F_2 < Cl_2 < Br_2 < I_2$.

Les forces de London també depenen de l'estructura molecular. Els electrons es poden desplaçar més fàcilment en molècules allargades que en molècules esfèriques, petites i compactes. Així, per a molècules de pes molecular similar, les forces de London disminueixen quan més compacta és la molècula.

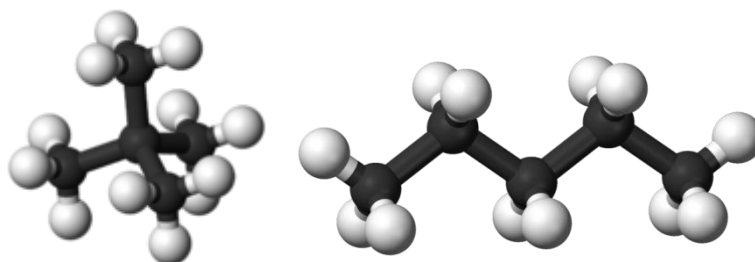


Figura 3.2. Molècules de 2,2-dimetilpropà (neopentà) (esquerra) i pentà (dreta). Les dues molècules tenen la mateixa fórmula molecular (C_5H_{12}), però el punt de fusió del pentà ($36.1^{\circ}C$) és superior al del neopentà ($9.5^{\circ}C$).

3.1.1.2. Interaccions dipol-dipol

En una substància polar les molècules tenen moments dipolars permanents, de manera que tendeixen a alinear-se amb l'extrem positiu d'un dipol dirigint-se cap a l'extrem negatiu d'un dipol veí. Aquest ordenament parcial de les molècules pot provocar que una substància es trobi en forma líquida o sòlida a temperatures superiors que les esperades sense tenir en compte les forces intermoleculars.

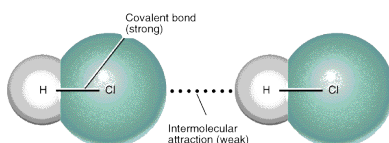


Figura 3.3. Forces dipol-dipol a les molècules d'àcid clorhídric.

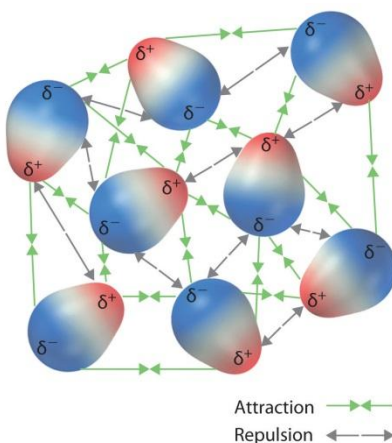


Figura 3.4. Moltes molècules, a l'estat líquid, presenten forces dipol-dipol tant d'atracció com de repulsió. De mitjana, les interaccions atractives dominen.

3.1.2. Enllaç per pont d'hidrogen

Un enllaç per pont d'hidrogen es produeix quan un àtom d'hidrogen, enllaçat a un àtom molt electronegatiu, és a la vegada atret per un altre àtom molt electronegatiu d'una molècula veïna. Els exemples més típics són el HF, H₂O i NH₃. L'àtom electronegatiu, a més, ha de tenir parells d'electrons no enllaçants. Aquestes interaccions són direccionals i la seva força és intermèdia entre les forces de Van der Waals i l'enllaç covalent.

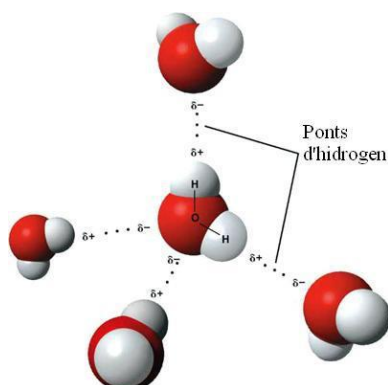


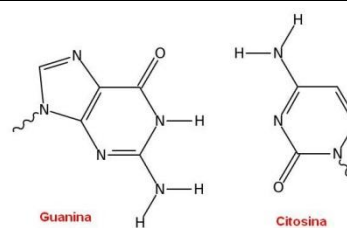
Figura 3.5. Els enllaços per pont d'hidrogen augmenten considerablement les forces de cohesió entre les molècules d'aigua.

Exercici 3.1. Identifiqueu en la figura anterior quins són els enllaços per ponts d'hidrogen. Per què es formen?

Exercici 3.2. Considereu parelles de molècules de HF (un dímer HF...HF) i també de H₂O (un dímer de molècules d'aigua) i per a cada cas representeu el pont d'hidrogen que es pot formar.

Exercici 3.3. Considereu la parella de bases nitrogenades representada a la dreta. S'hi ha representat la disposició relativa dels dos residus de DNA (guanina i citosina). Completeu la figura tot indicant els ponts d'hidrogen que es poden formar.

Creieu que aquest tipus d'interacció pot ser rellevant per a l'estructura de la doble hèlix del DNA?



3.2. Tipus de substàncies

Segons les seves propietats, es classifiquen en gasos, líquids i sòlids.

3.2.1. Gasos a temperatura ambient

Són les substàncies que experimenten interaccions molt febles entre les seves molècules. Per exemple, el nitrogen (N_2) és un gas diatòmic. Té un enllaç N-N molt fort (enllaç triple), però aquest només uneix els dos àtoms de nitrogen de la molècula. No hi ha gaires forces d'interacció entre diferents molècules. Aquesta és la raó principal que provoca que, a pressió i temperatura ambient, aquesta substància es presenti com un gas.

3.2.2. Líquids i gasos liquables

Formen part d'aquesta família els compostos que experimenten forces de Van der Waals ja importants o/i enllaços d'hidrogen.

Taula 3.1. Fortalesa relativa d'algunes forces intermoleculars

Forces de Van der Waals	Enllaç per pont d'hidrogen
$I_2 > Br_2 > Cl_2 > F_2$ I_2 : sòlid que sublima fàcilment Br_2 : líquid de punt d'ebullició baix Cl_2 : gas liquable F_2 : gas	$HF > H_2O > NH_3$ $\chi_F > \chi_O > \chi_N$

En aquest grup hi trobem substàncies com l'aigua (H_2O) o el fluorur d'hidrogen (HF), les quals són molècules covalents que estableixen enllaços per pont d'hidrogen (forces atractives) entre les seves molècules. Això comporta que aquestes substàncies siguin líquides en condicions de pressió i temperatura ambient.

Exercici 3.4. En condicions de temperatura i pressió habituals, l'aigua (H_2O) es presenta en fase líquida per efecte dels enllaços per pont d'hidrogen. El sulfur d'hidrogen és una substància composta per una molècula amb una estructura molt semblant a la de l'aigua: H_2S (molècula també angular). En condicions de temperatura i pressió habituals el H_2S és un gas. Creieu que s'estableixen ponts d'hidrogen importants entre les molècules d'aquesta substància de la mateixa manera que succeeix amb l'aigua?

Exercici 3.5. A la figura de la dreta es pot observar com un insecte es desplaça per sobre l'aigua. La *tensió superficial* de l'aigua líquida permet exercir certa pressió sobre la seva superfície sense que l'animal s'enfonsi. Justifiqueu aquest comportament de l'aigua basant-vos en les forces atractives que s'estableixen entre les seves molècules (ponts d'hidrogen).



3.2.3. Sòlids

Un sòlid consisteix en unitats estructurals (àtoms, molècules o ions) que són atretes unes a les altres de forma suficientment forta (en alguns casos per forces intermoleculars i en altres per enllaços químics) per donar lloc a una estructura rígida.

La taula que segueix mostra els diferents tipus d'enllaç que es poden establir entre els àtoms i molècules i com això condiciona les propietats.

Taula 3.2. Algunes propietats genèriques dels sòlids cristal·lins

Propietats	Sòlid covalent	Sòlid iònic	Sòlid metàl·lic	Sòlid molecular
Unitat constitutiva	molècula	Ió	àtom	Molècula
Tipus d'enllaç	covalent	lònic	metàl·lic	intermolecular
Duresa	dur	Dur	variable	Tou
Punt de fusió	elevat	Elevat	variable	Baix
Conducció	poca (grafit)	Iònica	electrònica	Aïllant
Fràgils?	sí	Sí	no	Sí
Mal·leables?	no	No	sí	No
Exemples	diamant, grafit	sals: NaCl	Ag, Na, Au	iode, aigua sòlida (gel)

3.2.3.1. Sòlids moleculars

Consisteix en àtoms o molècules discretes unides entre elles per forces de Van der Waals (forces intermoleculars), molt més febles que les forces d'enllaç existents entre els àtoms de la molècula (forces intramoleculars). Exemples d'aquests compostos són el neó sòlid, l'aigua sòlida (gel) o el diòxid de carboni sòlid (gel sec). En el cas de substàncies de baixa massa molecular solen trobar-se en estat gasos a temperatura ambient.

Les forces intermoleculars d'enllaç d'aquestes substàncies són molt febles, per tant s'originen cristalls moleculars que són tous, compressibles i fàcils de distorsionar. En alguns casos es tracta de sòlid tou (iode, I_2) que sublimen (passen de manera espontània directament de l'estat sòlid al gasós).

Els punts de fusió i ebullició d'aquestes substàncies són baixos, són solubles en solvents apolars i no conduiran el corrent ni en estat pur ni en dissolucions. Per exemple el SF_6 s'utilitza d'aïllant en sistemes elèctrics d'alta potència.

3.2.3.2. Sòlids metàl·lics

Consisteix en nuclis d'àtoms positius units entre ells per un "mar" d'electrons (enllaç metàl·lic) deslocalitzats. La força de l'enllaç metàl·lic varia molt d'un metall a un altre. Per exemple, és molt fort en els metalls de transició i feble en els altres metalls. Això provoca una gran varietat de punts de fusió. Per exemple, a pressió d'1 atm el cesi (Cs) fon a 30 °C, mentre que el wolframi (o tungstè, W) ho fa a 3380 °C.

Exercici 3.6. Basant-vos en el que s'acaba de comentar, quin es pot considerar que té un enllaç metàl·lic més fort, el Cs o el W? Per què creieu que el filament de les bombetes clàssiques incandescentes són de tungstè?

3.2.3.3. Compostos iònics

Cations i anions units conjuntament per atracció de càrregues oposades. De manera genèrica, l'enllaç iònic és molt fort i dona lloc a estructures tridimensionals molt cohesionades que presenten punts de fusió molt alts. Hi ha sals que tenen punts de fusió normals de fins a 3500 °C.

3.2.3.4. Polímers covalents

Àtoms units entre ells en una xarxa o cadena mitjançant enllaços covalents. Es formen per l'extensió de l'enllaç covalent en una, dues o tres direccions de l'espai. Aquests polímers són molt importants tant si són orgànics, com per exemple el DNA, com si són inorgànics, com ara la família de les silicones. No es pot parlar de molècules, sinó que tot el cristall esdevé una macromolècula gegant amb estructura mono, di o tridimensional.

Si els enllaços covalents només s'estenen independentment en una direcció s'obté una fibra formada per enllaços covalents. Aquesta fibra s'unirà amb les altres mitjançant forces de Van der Waals. Un exemple d'aquesta substància seria el SiS₂.

Si els enllaços covalents s'estenen indefinidament en dues direccions, formant capes d'àtoms que estan unides entre elles per forces de Van der Waals, s'obtenen sòlids fàcilment exfoliables a través de plans interlaminars i, per tant, seran tous i lubricants. L'exemple típic d'aquest tipus de substàncies és el **grafit**. Dins de cada capa, cada carboni està unit a uns altres tres de la mateixa capa amb un enllaç covalent.

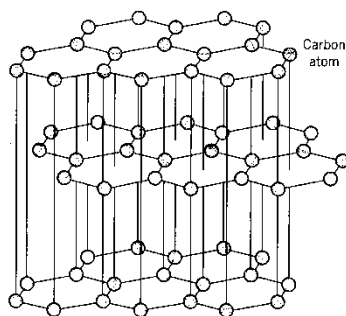


Figura 3.6. Estructura en capes del grafit

Exercici 3.7. En la figura anterior indiqueu quins enllaços són covalents i quins són més febles i pertanyen a la categoria d'interaccions moleculars (forces de Van der Waals).

Si en el compost covalent els enllaços entre els àtoms s'estenen indefinidament a les tres dimensions en tot el cristall, llavors els punts de fusió i ebullició seran alts. A més, els cristalls seran molt difícils de distorsionar. Realment aquestes substàncies són les més dures i incompressibles que existeixen. Com resulta obvi, tampoc no conduiran el corrent. Un exemple d'aquest tipus de compostos és el **diamant**, que està format per una xarxa tridimensional de carbonis amb coordinació tetraèdrica on els enllaços entre carbonis són covalents purs.

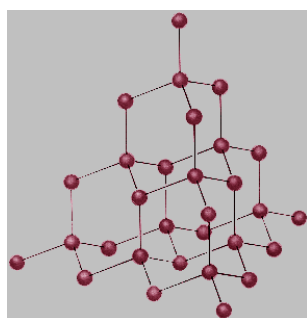


Figura 3.7. Estructura del diamant. Aquest és un fragment del cristall macromolecular

Exercici 3.8. Considereu la figura anterior i digueu quants enllaços covalents presenta cada àtom de carboni. Procureu estendre el dibuix tot representant com cal ampliar-lo.

Per comparar l'energia d'aquests compostos amb altres cristalls, ens fixem en la Taula 3.3, on hi ha el valor de l'energia necessària per trencar el cristall.

Taula 3.3. Taula d'energies per a diferents compostos cristal·lins

Cristalls iònics		Cristalls moleculars		Cristalls macromoleculars	
Compost	Energia (kcal/mol)	Compost	Energia (kcal/mol)	Compost	Energia (kcal/mol)
LiF	246,7	Cl₂	4,88	C(diamant)	171
NaCl	186,2	CO₂	6,03	Si	105
AgCl	216,0	CH₄	1,96	SiO₂	433
Energia	E. reticular^a		Forces de V.der W.		Enllaç covalent

^a Energia que cal per separar 1 mol d'un compost iònic en els seus ions gasosos.