

TEMA 3 - ENLLAÇ QUÍMIC

Organització del Tema 3:

3.1 TIPUS D'ENLLAÇ	5
3.1.1. Enllaç iònic	5
3.1.2. Enllaç covalent	6
3.1.3. Enllaç metàl·lic	6
3.1.4. Enllaç de coordinació	7
3.2 ENLLAÇ COVALENT	8
3.2.1. Enllaç covalent. Mètode de Lewis	8
3.2.1.1. Regla de l'octet. Fòrmules de Lewis	8
3.2.1.2. Regles per dibuixar les estructures de Lewis	9
3.2.1.3. Ressonància entre formes canòniques	12
3.2.1.4. Octets incomplets i expandits	13
3.2.2. El mètode VSEPR. Geometria i moment dipolar de les molècules ..	14
3.2.3. Polaritat de l'enllaç	19
3.2.4. Mecànica Quàntica: Molècula ió hidrogen	21
3.2.5. Teoria d'orbitals moleculars (TOM)	23
3.2.5.1. Molècules diatòmiques: H_2	26
3.2.5.2. Molècules diatòmiques homonuclears	27
Noció 1. Combinació de dos OA de tipus s: OM tipus σ	27
Noció 2. L'enllaç σ també es dóna entre OA de tipus p_z	29
Noció 3. Les interaccions π	30
Noció 4. Diagrames d'OM complets	33
3.2.5.3. Molècules diatòmiques heteronuclears	37
3.2.6. Teoria de l'enllaç de valència	39
3.2.6.1. TEV i TOM – Semblances i diferències, H_2	39
3.2.6.2. Molècules poliatòmiques: Hibridacions	42
3.2.6.3. Molècules poliatòmiques: TOM i orbitals híbrids	50
3.3 ENLLAÇ IÒNIC	51
3.3.1. Estructures cristal·lines	51
3.3.1.1. Tipus de cel·la elemental	53
3.3.1.2. Nombre de coordinació	54
3.3.2. Difracció de Raigs X	54
3.3.2.1. Interferències	54
3.3.2.2. L'equació de Bragg	55
3.3.3. Tipus d'empaquetaments	56
3.3.4. L'energia reticular	63
3.3.4.1. Constant de Madelung	64
3.3.4.2. Equació de Born-Landé	66
3.3.4.3. Equació de Born-Mayer	68
3.3.4.4. Equació de Kapustinskii	68
3.3.5. Cicle de Born-Haber	70
3.3.6. Estabilitat dels compostos iònics	74
3.3.7. Característiques generals dels compostos iònics	74

3.4 ENLLAÇ METÀL·LIC.....	77
3.4.1. Models per a l'enllaç metàl·lic	77
3.4.2. Empaquetaments	78
3.4.3. Propietats generals dels compostos metàl·lics	78
 APÈNDIX I	 81
Què cal saber?	81
Què cal saber fer?	84
Paraules clau:.....	86
Lectures recomanades.....	88
Llibres de text	88
Articles, altres llibres,.....	89
Material addicional	90

3.1 TIPUS D'ENLLAC

En aquesta secció es repassen breument els diferents tipus d'enllaços químics, els quals seran tractats més profundament al llarg de tot el tema.

3.1.1. Enllaç iònic

En el capítol anterior hem vist que els elements de l'esquerra de la taula periòdica (alcalins i alcalinoterris, grups 1 i 2, respectivament) poden perdre electrons per formar ions positius monoatòmics. Els àtoms dels grups 6 i 7, en canvi, poden guanyar electrons per formar ions negatius monoatòmics. Les claus d'aquest comportament es troben en els valors de l'electronegativitat dels elements.

Els elements de l'esquerra de la taula periòdica tenen electronegativitats baixes, el que vol dir que atreuen dèbilment els electrons de la capa de valència. En canvi, els de la dreta de la taula periòdica (no els gasos nobles) tenen electronegativitats altes i atreuen fortemet els electrons.

La figura següent representa la formació d'un enllaç iònic. En aquesta figura, un electró és transferit des d'un àtom de sodi a un àtom de fluor. Aquesta transferència deixa el nucli de sodi, amb onze protons, i envoltat només per deu electrons. Això és un catió sodi (Na^{+1}). La transferència deixa el nucli de fluor amb nou protons però ara amb deu electrons. Això és un anió fluorur (F^{-1}). Entre ambdós ions es produeix una atracció electrostàtica, i aquesta interacció és el que es coneix com a enllaç iònic.

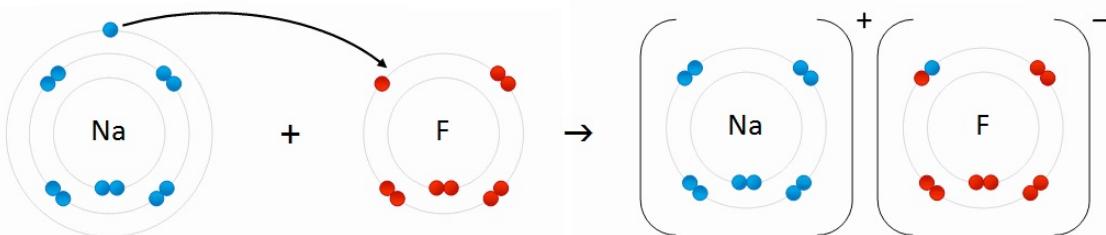


Figura 3.1. Model de formació d'un enllaç iònic. A partir dels elements sodi (poc electronegatiu) i fluor (molt electronegatiu) es formen els ions sodi (Na^+) i fluorur (F^-). Els ions s'atreuen per atracció culòmbica (electrostàtica).

Tot i que formar ions a partir dels elements requereix energia, sabem que existeixen nombrosos compostos iònics. El factor que compensa aquesta despresa en energia, és la formació d'una xarxa tridimensional d'ions. És el que anomenem energia reticular.

La força que manté units els ions és electrostàtica (entre càrregues). Tots aquests factors microscòpics comporten unes característiques macroscòpiques.

3.1.2. Enllaç covalent

El 1916, Lewis va proposar que per al cas d'una molècula covalent es dóna una compartició d'electrons entre els seus àtoms de tal manera que tots ells poden assolir la configuració electrònica del gas noble més proper (generalment amb 2 o 8 electrons) o, com a mínim, que tendeixin a assolir-la. L'enllaç format d'aquesta manera entre cada parella d'àtoms s'anomena enllaç covalent. Aquest tipus d'enllaç justifica la formació de molècules a partir dels àtoms.

La figura següent representa l'enllaç entre dos àtoms d'hidrogen, H, per formar la molècula d'hidrogen, H_2 . Quan se solapen les capes d'electrons dels dos àtoms es forma una nova distribució dels electrons. En aquesta distribució els electrons són compartits i atrecls pels dos nuclis. En l'apartat 2.2 s'estudiarà amb més detall aquesta interacció.

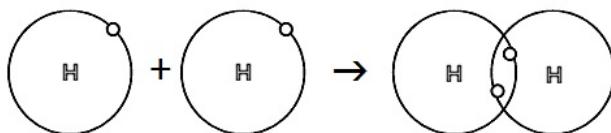


Figura 3.2. Model de formació d'un enllaç covalent. Els electrons dels àtoms es comparteixen en la formació de l'enllaç.

L'enllaç covalent és un enllaç fort, tot i que les molècules formades no tenen unes propietats físiques generals gaire definides (a diferència dels compostos iònics i especialment els metàl·lics). Així, per exemple, tant podem trobar compostos covalents en estat gasós (CO_2) com líquid (H_2O) o sòlid (SiO_2). Aquestes diferents formes dependran de les forces de cohesió (interaccions **entre** les diferents molècules. Aquestes forces de cohesió entre molècules les veurem en un tema posterior.

3.1.3. Enllaç metàl·lic

L'estabilitat de l'enllaç metàl·lic es basa en el fet que els àtoms se situen organitzant una xarxa cristal·lina de manera que cada àtom aporta un o més electrons que comparteix amb tots els altres. Així es forma el que s'anomena un **mar d'electrons**, tal com es mostra en la figura que segueix:

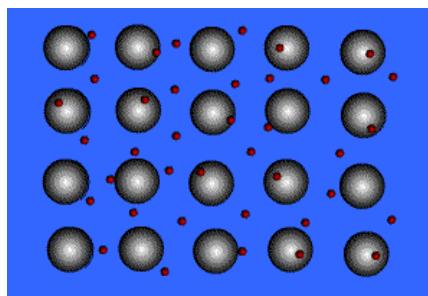


Figura 3.3. Els punts petits representen els electrons compartits a tota la xarxa. Les boles grans representen els àtoms originals (ara ja cations) que es disposen ben organitzats, formant una xarxa cristal·lina.

Així, l'enllaç metàl·lic es pot concebre com un enllaç de tipus covalent (en el sentit de compartir electrons de valència), però estès en tota la xarxa. Tots els electrons, doncs, estan deslocalitzats i ja no pertanyen a cap àtom en concret. Més endavant veurem altres teories per poder descriure l'enllaç metàl·lic.

3.1.4. Enllaç de coordinació

L'enllaç de coordinació es produeix entre un metall o unió metàl·lic (que té orbitals de valència buits) i una substància (àtom,ió o molècula) que té parells d'electrons sense compartir. Aquest darrer concepte es veurà amb més detall en un capítol de més avall.

El metall, que sovint és un element de transició, pot acceptar electrons perquè té orbitals buits (això és un **àcid de Lewis**). La substància que té electrons sense compartir s'anomena lligand. Com que pot cedir aquests electrons que no comparteix, pot actuar com a **base de Lewis**. Aquests conceptes d'àcid i base de Lewis es veuran en capítols posteriors. La figura següent pot ajudar a comprendre aquest enllaç:

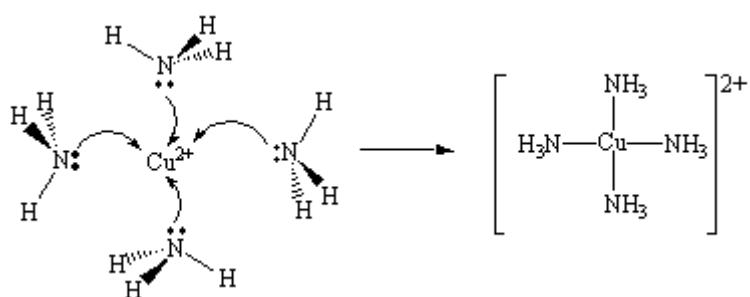


Figura 3.4. Enllaç de coordinació entre l'amoníac i el coure per donar el complex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

La diferència principal amb l'enllaç covalent és que els dos electrons que formen l'enllaç provenen tots dos del mateix component, en aquest cas el lligand.

3.2 ENLLAÇ COVALENT

3.2.1. Enllaç covalent. Mètode de Lewis

3.2.1.1. Regla de l'octet. Fòrmules de Lewis

Les consideracions teòriques al voltant del concepte de l'enllaç covalent són més complicades del que aquí presentarem. Tot i això, mitjançant les **regles de Lewis** en podem fer un estudi aproximat. Els fonaments d'aquestes regles són els que segueixen:

- 1) Per formar un enllaç es necessita aparellar electrons. Aquesta regla és conseqüència de la mateixa definició de l'enllaç covalent i del principi d'exclusió de Pauli (si han de compartir la mateixa zona de l'espai, els electrons han d'estar aparellats). Perquè l'enllaç es formi els àtoms s'han d'acostar i els seus orbitals atòmics s'han de solapar. Aquests electrons han de ser descrits en l'estat atòmic per orbitals d'energia similar.
- 2) Un àtom representatiu té una tendència natural a assolir una configuració de capa tancada amb 8 electrons de valència. Per tant, moltes molècules tendiran a un màxim de 8 electrons a la capa de valència dels seus àtoms, comptant-hi els compartits. És el que s'anomena **regla de l'octet**. Aquesta regla no és general. Per exemple, l'hidrogen, en formar molècules, assoleix l'estructura del gas noble He. Això vol dir que per a aquest àtom la regla es tradueix a aconseguir només dos electrons a la capa de valència. Des del punt de vista quàntic, l'àtom d'hidrogen no pot prendre més de dos electrons a la capa de valència. Aquest mateix cas es dóna per al LiCH₃, BeH₂ o BCl₃, en què no s'assoleix l'octet.
- 3) A partir dels àtoms del tercer període, atès que disposen d'orbitals *nd* buits, es poden acomodar més de 8 electrons a la capa de valència. Això és el que s'anomena (erròniament) un **octet expandit**. Els casos més típics amb què ens trobarem són els dels àtoms de P i S, que moltes vegades poden assolir fins a 10, 12 o més electrons a la capa de valència. El Cl pot presentar fins a 14 electrons a la seva darrera capa plena. Per exemple, PF₅, SF₆ i IF₇ ultrapassen l'octet.

En totes les regles anteriors se suposa que la molècula assolirà la major estabilitat (la menor energia) possible. És a dir, en general es formaran el màxim nombre d'enllaços possibles que seran el més forts possible i a més la disposició espacial dels àtoms serà la que els acomodi millor.

Dibuixar les molècules que tenen un enllaç covalent ens permet estudiar-les i deduir-ne algunes propietats. D'aquí la importància de conèixer les regles per dibuixar aquestes estructures. Tot i això, cal tenir present que les estructures de Lewis són planes. No se'ls atribueixen distribucions tridimensionals.

3.2.1.2. Regles per dibuixar les estructures de Lewis

- Establir el nombre total d'electrons de valència a partir dels àtoms constituents. Si es tracta d'un anió o d'un catió, cal sumar o restar tants electrons addicionals com indica la càrrega de l'ió.
- Distribuir els àtoms de tal manera que es dóna preferència a estructures el més simètriques possible. Normalment, l'element més electropositiu fa el paper d'àtom central. L'hidrogen i els halògens habitualment són àtoms terminals.
- Unir els àtoms mitjançant una línia que representa un enllaç senzill. Cada enllaç senzill representa la compartició d'un parell d'electrons.
- Disposar la resta dels electrons de 2 en 2 fins a aconseguir que els àtoms perifèrics estiguin envoltats de 8 electrons (2 pel cas de l'hidrogen). La resta d'electrons cal assignar-los a l'àtom central.
- Si l'àtom central resulta tenir menys de 8 electrons cal desplaçar parells d'electrons dels àtoms perifèrics per tal de formar dobles i triples enllaços fins que l'àtom central adquereixi la configuració de gas noble. L'hidrogen i els halògens terminals només admeten enllaços senzills.
- Determinar la càrrega formal sobre cada àtom. Hi ha diverses maneres de fer-ho. Una forma és partir del nombre d'electrons de valència (*ev*) de l'àtom que estem considerant. Aquest nombre coincideix amb el grup de la taula periòdica:

IA	IIIB	IVB	VIB	VIB	VIIIB
1	13	14	15	16	17
H	B	C	N	O	F
			P	S	Cl
					Br
					I

La nomenclatura (antiga) del grup en nombres romans indica el nombre d'electrons de valència de cada element.

A aquest valor se li ha de restar els electrons que «pertanyen» a l'àtom. És a dir, cal restar els electrons dels parells lliures no enllaçants o electrons no compartits (*enc*) i també cal restar la meitat dels que pertanyen als enllaços (electrons compartits, *ec*). Així, el càlcul de la càrrega formal (*cf*) és el que segueix:

$$cf = ev - enc - \frac{ec}{2}$$

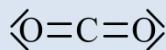
- Si l'àtom central té càrrega formal no nul·la i pertany al tercer període o posteriors, caldrà continuar movent parells d'electrons dels àtoms perifèrics a situacions d'enllaç fins a aconseguir que la càrrega formal de

l'àtom central sigui la més baixa possible (0 o 1). En cas de no poder prescindir de les càrregues formals no nul·les, és preferible que els elements més electronegatius assoleixin una càrrega negativa. També es recomana que les càrregues formals de signes diferents es trobin a prop.

Exemple 3.1. A continuació veurem alguns exemples de càlcul de les càrregues formals:

Molècula de CO₂

Podem assignar a la molècula de CO₂ l'estructura de Lewis següent:



Les càrregues formals del carboni ($1s^22s^22p^2$, del grup IV, 4 electrons de valència) i l'oxigen ($1s^22s^22p^4$, del grup VI, 6 electrons de valència) són:

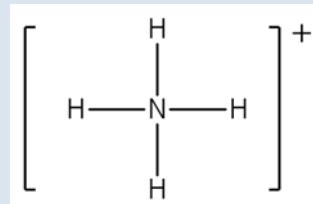
$$cf_C = 4 - 0 - \frac{8}{2} = 4 - 4 = 0 \quad \text{i} \quad cf_O = 6 - 4 - \frac{4}{2} = 6 - 6 = 0,$$

respectivament.

Veiem, doncs, que el càlcul de la càrrega formal consisteix a veure en quina mesura (en excés, de manera justa o en defecte) els electrons de valència de l'àtom s'han repartit en haver-hi les comparticions.

Molècula de NH₄⁺

Considerem per a l'iò amoni l'estructura que segueix:

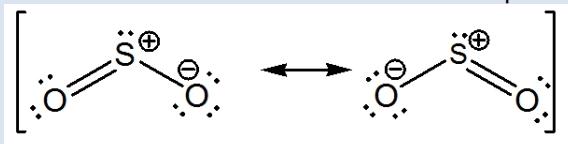


Les càrregues formals del nitrogen (grup V, 5 electrons de valència) i de lhidrogen (grup I, 1 electró de valència) són, respectivament:

$$cf_N = 5 - 0 - \frac{8}{2} = 5 - 4 = +1 \quad \text{i} \quad cf_H = 1 - 0 - \frac{2}{2} = 1 - 1 = 0.$$

Molècula de SO₂

Veurem més endavant com una de les estructures de Lewis vàlides per al diòxid de sofre és



Els tres àtoms són del grup VI i, per tant, tenen 6 electrons de valència. Les càrregues formals de cada àtom ja estan especificades. Respectivament a l'ordre en què els hem escrit, aquestes càrregues s'han obtingut de la manera següent:

$$cf_O = 6 - 4 - \frac{4}{2} = 0, \quad cf_S = 6 - 2 - \frac{6}{2} = +1 \quad \text{i} \quad cf_O = 6 - 6 - \frac{2}{2} = -1.$$

A efectes pràctics, val la pena recordar que, quan les càrregues formals implicades en l'estructura són nul·les, els fragments moleculars més habituals que s'obtenen són els de la taula que segueix, on s'ha considerat que a partir dels elements del tercer període (P, S, Cl...) l'octet es pot expandir (tal com veurem més endavant).

Exemple 3. 2. Obtenir l'estructura de Lewis de la molècula de CO₂.

El carboni té la configuració electrònica $1s^22s^22p^2$ amb 4 electrons de valència. L'oxigen és un $1s^22s^22p^4$ amb 6 electrons de valència. Els electrons de valència totals són $4 + 2 \times 6 = 16$, és a dir, 8 parelles d'electrons. Per criteris de simetria, escollim el carboni com a àtom central.

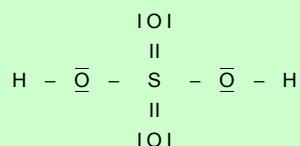
L'estructura inicial és $\text{IIIO} - \text{C} - \text{OIII}$ i per completar les valències (per tal que les càrregues formals siguin nul·les) s'adopta la forma definitiva: $\text{IIO} = \text{C} = \text{OII}$. Es distingeixen clarament els electrons que formen parells no compartits (propis d'un àtom) i els de parells compartits o d'enllaç.

Exercici 3.1: Obteniu l'estructura de Lewis de la molècula d'aigua, H_2O .

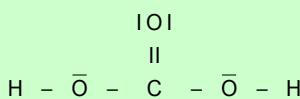
Exercici 3.2: Obteniu les estructures de Lewis dels compostos H_2SO_4 i H_2CO_3 .

Resposta:

- H_2SO_4 . Es pot arribar a escriure una estructura sense càrregues formals:



- H_2CO_3 . No hi ha parells d'electrons deslocalitzats. La distribució electrònica real ja està ben representada per l'estructura que sequeix:

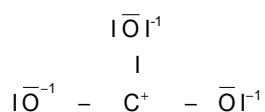


Exercici 3.3: Obteniu les estructures de Lewis dels compostos següents: $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$, CO_2 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (considera el cas de la formació d'un anell) i de l'anió $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

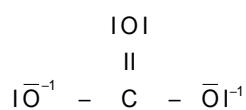
Element	Estat d'oxidació més habitual (enllaços o parells enllaçants)	Algunes formes habituals (generalment sense càrregues formals)	Parells lliures habituals	Es compleix la regla de l'octet?
H	1	H-	0	Sí, a 2 electrons
B	3	$\begin{array}{c} \\ -B- \end{array}$	0	No
C	4	$\begin{array}{c} \\ -C- \\ \end{array}$ $\begin{array}{c} \\ -C= \\ \end{array}$ $=C=$ $-C\equiv$	0	Sí
N	3	$\begin{array}{c} \\ -N- \\ \end{array}$ $=\bar{N}-$ $\equiv Ni$ $\begin{array}{c} \\ -N^+ \\ \end{array}$	0, 1	Sí
P	3, 5	$\begin{array}{c} \\ -\bar{P}- \\ \end{array}$ $\begin{array}{c} \\ -P= \\ \end{array}$	0, 1	Sí, però pot expandir l'octet
O	2	$-\bar{O}-$ $=\bar{O}$	2	Sí
S	2, 4 o 6	$-\bar{S}-$ $\begin{array}{c} \\ -\bar{S}- \\ \end{array}$ $\begin{array}{c} \\ -S- \\ \end{array}$ $\begin{array}{c} \\ -S- \\ \end{array}$ $=\bar{S}=$ $-\bar{S}\equiv$ $\begin{array}{c} \\ -S\equiv \\ \end{array}$	0, 1 o 2	L'expandeix a 10 o 12 electrons
X halogen	1	$\begin{array}{c} \\ -\bar{X}- \\ \end{array}$ $\begin{array}{c} \\ -X= \\ \end{array}$	3	Sí, però es pot expandir l'octet

3.2.1.3. Ressonància entre formes canòniques

Podem considerar les estructures de Lewis de l'anió carbonat: CO_3^{2-} . El nombre d'electrons és $4(\text{C}) + 3 \times 6(\text{O}) + 2(\text{anió}) = 4 + 18 + 2 = 24 = 12$ parelles. Podem descriure una estructura de Lewis que és simètrica però presenta 4 càrregues formals:



També hi ha una segona estructura que només té dues càrregues formals:

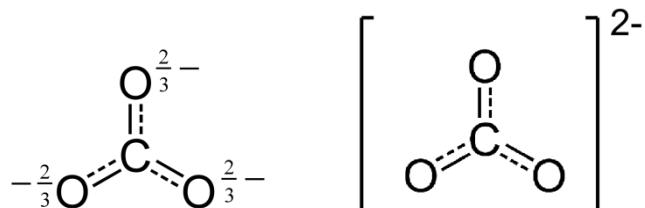


Aquesta darrera estructura sembla la més plausible, però en aquest cas el carboni presenta un enllaç doble i dos de senzills. D'estructures com aquesta darrera en podem considerar tres d'equivalents entre elles: totes presenten un doble enllaç, però aquest cada vegada es troba en un lloc diferent (i de manera similar, les dues càrregues formals també van canviant de posició).

Exercici 3.4: Representeu les tres estructures ressonants equivalents de l'anió carbonat.

Per anàlisi de difracció de raigs X se sap que, realment, els tres enllaços C-O són equivalents entre ells i que els angles d'enllaç són tots de 120° . En la teoria de Lewis, es justifica això en parlar de les **estructures ressonants o híbrids de ressonància**, els quals es combinen per obtenir una estructura compatible amb la simetria experimental.

En aquest cas podem considerar que l'estructura de Lewis considera quatre estructures ressonants: d'una banda, la primera de més amunt i que té quatre càrregues formals, i després les tres d'equivalents i relacionades per simetria entre elles. S'admet que l'estructura molecular real és una mitjana de les quatre estructures ressonants. Aquesta mitjana s'obté emprant pesos de ponderació. Aquesta forma de repartició és el que s'anomena híbrid de ressonància i tindria la forma següent:



Aquesta representació indica que cada enllaç és una mica més que simple (és $1 + 1/3$ d'enllaç). També indica que la càrrega dels oxígens no pot ser assignada a un àtom d'oxigen determinat, sinó que la càrrega formal també està repartida.

Exercici 3.5: Per al cas de l'anió carbonat, penseu que els pesos de les quatre estructures ressonants són tots iguals entre ells? Hi ha una estructura que ha de tenir un pes diferent? Quina? Creieu que aquest pes és major o menor que els altres? Els altres pesos són iguals entre ells?

El concepte de ressonància es fa necessari per les mancances que acabem de veure que té el model de Lewis, referides a angles i distàncies d'enllaç.

3.2.1.4. Octets incomplets i expandits

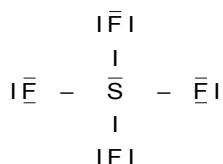
Hi ha molècules en les quals els àtoms constituents no poden arribar a estar envoltats de justament 8 electrons. Vegem-ne alguns exemples:

- 1) Per al cas del BF_3 tenim un àtom amb l'octet incomplet. Disposem de $3 + 3 \times 7 = 3 + 21 = 24 = 12$ parells d'electrons. La forma més simètrica de repartir els àtoms consisteix que cada àtom de F perifèric tingui 3 parells d'electrons no compartits i un parell de compartit amb el B:



En aquest cas el B només queda envoltat de 6 electrons. Acceptem aquesta estructura perquè la majoria dels àtoms adopten l'octet i, alhora, el que no ho fa és l'àtom més electropositiu.

- 2) Un altre exemple d'octet incomplet el trobem en el cas que hi ha un nombre total d'electrons senar. Vegem el cas del NO: tenim $5 + 6 = 11$ electrons, és a dir, 5 parells d'electrons i un altre d'addicional. L'oxigen s'envolta de 2 parells d'enllaç i de 2 parells no compartits. El nitrogen acaba tenint 2 parells d'enllaç, un parell no compartit i un electró desaparellat: • N I = II O. La molècula és el que s'anomena un **radical**. L'element més electropositiu no posseeix l'octet, sinó una capa oberta d'electrons.
- 3) Per al cas del SF₄ tenim un àtom amb l'**octet expandit**. Disposem de $6 + 4 \times 7 = 6 + 28 = 34 = 17$ parells d'electrons. La forma més simètrica de disposar-los consisteix que cada àtom de F perifèric tingui 3 parells no compartits i un parell de compartit amb el S:



En aquest cas el S s'envolta de 4 parells d'enllaç i d'un parell no compartit. Així doncs, formalment se li assignen 10 electrons. Això és possible perquè **els àtoms del tercer període o superiors tenen orbitals d buits**. Els electrons addicionals s'ubiquen en aquests orbitals.

3.2.2. El mètode VSEPR. Geometria i moment dipolar de les molècules

El mètode de Lewis presenta certes mancances, especialment pel fet que no atorga a les molècules una estructura tridimensional. Les molècules covalents adquireixen una estabilitat màxima (és a dir, mínima energia) no sols segons el repartiment o reorganització dels electrons, sinó també quan adopten certes estructures espacials. Per tant, la disposició i orientació dels enllaços també ha de ser aquella en la qual es minimitzen les repulsions entre electrons. Aquest aspecte també condiciona la geometria de les molècules. El model que ens quantifica aquestes nocions és la **teoria de la repulsió dels parells electrònics de la capa de valència** (VSEPR, segons les seves sigles en anglès: *Valence Shell Electron Pair Repulsion*).

El mètode VSEPR és un model electrostàtic que tracta els parells electrònics com si fossin càrregues elèctriques negatives puntuals. Per tant, considera un enllaç com una càrrega puntual negativa situada entre els dos àtoms enllaçats. L'enllaç múltiple també es considera com un sol parell d'electrons però amb la diferència que la càrrega serà encara més negativa. D'altra banda, els parells no enllaçants actuen com a càrregues negatives que només pertanyen a l'àtom en qüestió. Llavors, si les molècules han de ser el més estables possible, l'àtom central disposarà els seus parells d'electrons el més allunyats que pugui uns dels altres.

El mètode VSEPR parteix de les estructures de Lewis, però hi afegeix un component de tridimensionalitat. Respecte de l'àtom central del compost es defineixen els paràmetres:

- SN (*steric number*): El **nombre estèric**. El nombre de parells d'electrons que hi ha en la capa de valència de l'àtom central. Aquest paràmetre és el condicionador principal de la forma geomètrica que adoptarà la molècula.
- LP (*lone pairs*): **Parells solitaris** o **parells localitzats** sobre l'àtom central. És el nombre de parells electrònics localitzats no compartits per l'àtom central.
- DE: nombre de **parells electrònics d'enllaç** o **direccions d'enllaç**. Es tracta de les direccions de l'espai reservades per ubicar-hi enllaços covalents. Cada enllaç, ja sia senzill, doble, triple o aromàtic, es reserva i ocupa una direcció a l'espai.

Es compleix que

$$\mathbf{SN = LP + DE}$$

En altres paraules, de tots els parells d'electrons que hi ha al voltant de l'àtom central, uns són enllaçants i els altres, no. Així, per a cada geometria electrònica, es poden obtenir diferents geometries moleculars dependent del nombre de parells electrònics enllaçants que hi hagi. La taula que segueix ens ho exposa:

Taula 3.1 Taula d'aplicació de la teoria VSEPR: SN = direccions d'enllaç (DE) + LP

SN i geometria base	DE	LP	Geometria global	Geometria molecular	Exemples
-	-	-	-	Diatòmica (Lineal)	H_2
2 Lineal	2	0		 Lineal	CO_2 , HCN , BeH_2 , BeCl_2 , (no el BeF_2)
3 Plana trigonal 	3	0		 Plana trigonal	BF_3 , BCl_3
3 Plana trigonal 	2	1		 Angular	SnCl_2 (SO_2 , NO_2^-)
4 Tetraèdre 	4	0		 Tetraèdre	CH_4 , cloroform (CHCl_3)
4 Tetraèdre 	3	1		 Piràmide triangular	NH_3
4 Tetraèdre 	2	2		 Angular	H_2O
5 Bipiràmide triangular 	5	0		 Bipiràmide triangular	PF_5 , PCl_5
5 Bipiràmide triangular 	4	1		 Tetraèdre distorsionat (balancí, sella)	SF_4
5 Bipiràmide triangular 	3	2		 Forma de T	ClF_3
5 Bipiràmide triangular 	2	3		 Lineal	XeF_2
6 Octàedre 	6	0		 Octaèdrica	SF_6
6 Octàedre 	5	1		 Piràmide de base quadrada	BrF_5 , IF_5
6 Octàedre 	4	2		 Planoquadrada	XeF_4

Taula 3.2 Angles d'enllaç associats a geometries moleculars.

Steric No.	Basic Geometry 0 lone pair	VSEPR Geometries			
		1 lone pair	2 lone pairs	3 lone pairs	4 lone pairs
2					
3					
4					
5					
6					

Taula 3.3 Geometries moleculars en funció dels valors de SN i LP d'un àtom central
Dades complementàries a la Taula 3.2

SN	LP	Disposició espacial dels àtoms	Angle d'enllaç ideal	Exemples
2	0	lineal	180°	BeH ₂ , CO ₂ , HCN
3	0	plana trigonal	120°	BF ₃
4	0	tetraèdrica	109,5°	CH ₄
4	1	piràmide triangular	<109,5°	NH ₃
4	2	angular	<109,5°	H ₂ O
5	0	bipiràmide triangular	90° i 120°	PCl ₅
5	1	sella de muntar		SF ₄
5	2	forma de T	90°	ClF ₃
5	3	lineal	180°	XeF ₂
6	0	octaèdrica	90°	SF ₆
6	1	piràmide quadrada	90°	IF ₅
6	2	plana quadrada	90°	XeF ₄

Pot semblar que caldria aprendre de memòria aquesta taula, però això no és així. La deducció de les geometries moleculars obtingudes basant-se en l'aplicació de la teoria VSEPR es pot fer de manera lògica a partir del nombre estèric (valor de SN).

Tot i que la teoria VSEPR tracta tant els parells enllaçants com els no enllaçants com a càrregues puntuals negatives, els parells d'electrons no enllaçants estaran més estesos per l'espai i això provocarà repulsions més grans.

Això també serveix per als enllaços múltiples que es consideren com càrregues més negatives que els simples, per la qual cosa provocaran més repulsions. També es posaran als llocs més amples.

Amb la VSPER es pot arribar a conèixer la geometria molecular ideal. Per exemple, si es considera les molècules de CH₄, NH₃ i H₂O, totes presenten una geometria electrònica tetraèdrica. Tot i això, el metà és tetraèdric, l'amoníac té geometria piramidal trigonal i l'aigua és angular. La geometria molecular ve donada pels enllaços, i no pels parells d'electrons no enllaçants.

En qualsevol dels tres casos anteriors, els angles entre els enllaços haurien de ser de 109,3° i això només succeeix en el CH₄. Per al NH₃ aquest és de 107° i per a la molècula de H₂O, de 105°. Això és degut al fet que **les repulsions entre els diferents tipus de parells d'electrons no són iguals**:

L'amoníac, que té un parell d'electrons no enllaçants, crea més repulsions amb els parells d'electrons enllaçants que aquests entre ells, i aleshores l'angle entre els parells d'electrons enllaçants es tanca.

Amb l'aigua l'efecte és el mateix, però més exagerat, ja que té dos parells electrònics no enllaçants que es repel·leixen molt entre ells i provoquen l'obertura de l'angle entre aquests. Això significa que la repulsió entre els parells no enllaçants i els enllaçants és més gran que la que hi ha entre els parells enllaçants entre ells i l'angle d'enllaç encara es tancarà més.

Si en lloc de parells no enllaçants el que tenim són enllaços múltiples, passarà el mateix, ja que la repulsió entre un enllaç múltiple i un de senzill serà més gran que la que hi ha entre dos enllaços senzills. D'aquesta manera, l'angle Cl-Cl de la molècula de O = PCl₃ és només de 103,3° en lloc dels ~109° teòrics.

En el moment de procurar minimitzar les repulsions electròniques, hem de tenir en compte que hi ha tres tipus de repulsions no equivalents entre elles:

- R_{pe-pe} : repulsions parell enllaçant – parell enllaçant
- R_{pe-ps} : repulsions parell enllaçant – parell solitari.
- R_{ps-ps} : repulsions parell solitari – parell solitari.

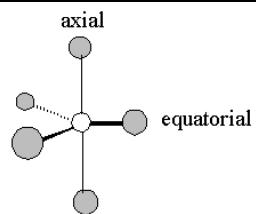
Les repulsions són més grans com més intervenció hi hagi de parells solitaris:

$$R_{pe-pe} < R_{pe-ps} < R_{ps-ps}$$

(pe = parell enllaçant, ps=parell solitari)

Exercici 3.6: Consulteu en la taula 2.1 la geometria que pertoca per als valors DE = 4 i LP = 2 (provinent de la geometria de base octaèdrica). Per què en aquest cas els parells lliures es queden totalment oposats? No seria possible una altra disposició relativa entre ells?

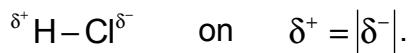
Exercici 3.7: El cas de la pentacoordinació. La figura de la dreta mostra les disposicions equatorials i axials de les substitucions en una estructura de bipiràmide de base triangular ($SN=5$). Si el compost presenta parells solitaris, on creieu que tendeixen a posar-se aquests, a la zona equatorial o a l'axial? Per què?



3.2.3. Polaritat de l'enllaç

Tot i que hem dit que en els enllaços covalents hi ha una compartició dels electrons, aquesta compartició no és simètrica. Els àtoms més electronegatius suporten major càrrega electrònica.

També, la disposició geomètrica dels enllaços i les electronegativitats dels àtoms determinen les distribucions de càrrega electrònica a la molècula. En conseqüència, determinen el moment dipolar molecular i els moments dipolars d'enllaç. Per exemple, atesa la diferent electronegativitat dels àtoms de H i de Cl, podem dir que a la molècula de HCl s'estableix el desequilibri de càrregues següent:



Les dues càrregues iguals en valor absolut i de signe oposat, separades una distància d (en aquest cas la distància d'enllaç), defineixen un dipol que es pot descriure quantitativament mitjançant el moment dipolar, el qual representem com un vector:

$$-q \leftarrow +q$$

Totes les molècules diatòmiques homonuclears són apolars i totes les heteronuclears són polars. Per a les poliatòmiques, la geometria molecular pot迫car que el moment dipolar total sigui nul, tot i que es donin moments dipolars d'enllaç.

Molècula	Mòdul del moment dipolar / 10^{-30} Unitats: C.m (Debye)
HF	6,36
HCl	3,43
HBr	2,63
H ₂ O	6,17
CO ₂	0
H ₂	0

Les molècules del tipus AX_2 poden ser o no polars en funció de la seva geometria. Per a l'aigua (moment dipolar no nul) o el CO₂ (moment dipolar nul) tenim unes estructures diferents que expliquen els moments dipolars respectius.

La molècula de BF_3 és plana i simètrica, i això està en consonància amb el fet que el seu moment dipolar és nul.

En general, el moment dipolar és una magnitud vectorial. Això obliga a fer-ne representacions a l'espai tridimensional. En els exemples que segueixen es mostra com la suma dels moments dipolars associats a cada enllaç permet obtenir el moment dipolar total de la molècula.

La simetria molecular té un paper cabdal en l'estructura, comportament, propietats, reactivitat... de les molècules. Per exemple, la simetria és la responsable de les diferències que hi ha entre el metà (moment dipolar nul) i el seu derivat monofluorat (moment dipolar no nul), o, millor encara, entre el CO_2 i l'aigua.

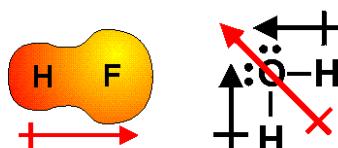
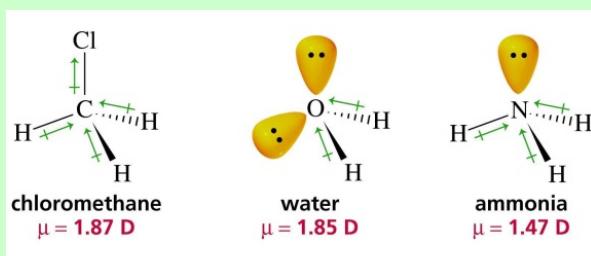


Figura 3.5. En una molècula diatòmica el moment dipolar d'enllaç coincideix amb el moment dipolar total molecular. En altres casos (com en el de l'aigua que s'ha representat), el moment dipolar total molecular s'ha d'obtenir per la suma vectorial dels moments dipolars d'enllaç.

Exercici 3.8: Dibuixeu de manera aproximada en els casos següents quin és el moment dipolar total de cada molècula.



Exercici 3.9: L'enllaç C-H té un moment dipolar? Aleshores, quin és el moment dipolar total de la molècula de metà, CH_4 ?

3.2.4. Mecànica Quàntica: Molècula ió hidrogen

Fins ara s'han analitzat dues teories qualitatives que es ajudaven a descriure l'estructura molecular. Per una banda la Teoria de Lewis, la qual proposa una compartició d'electrons dels diferents àtoms enllaçats de forma que aquests assoleixen la configuració electrònica del gas noble més proper. Però aquesta teoria presentava diferents mancances, especialment pel fet que no atorgava a les molècules una estructura tridimensional. La *Teoria de la repulsió dels parells electrònics de la capa de valència* (VSEPR, segons les seves sigles en anglès: Valence Shell Electron Pair Repulsion), basada en la minimització de les repulsions entre parells d'electrons ens permetia poder establir una geometria molecular. En aquest cas no es tenien en compte només els parells d'electrons enllaçats, sinó que també es tenia en compte els parells no enllaçats.

Per tant les teories anteriors ens permetien saber perquè la H_2O és angular i no pas lineal, però no ens diu res sobre la fortalesa de l'enllaç O-H en aquesta molècula. Tampoc podem analitzar si l'enllaç O=O s'afebleix o es fa més fort quan aquestes molècules s'ionitzen.

La química quàntica ens ha donat respostes quantitatives als problemes associats a l'estructura electrònica. De la mateixa manera, la resolució de l'equació de Schrödinger per als sistemes moleculars ens permetrà tenir un anàlisis quantitatiu de l'enllaç entre els seus àtoms.

Per tal d'estudiar l'estructura molecular hi ha dues aproximacions principalment: *La Teoria de l'Enllaç de València (TEV)* i *la Teoria d'Orbitals Moleculars (TOM)*. Tot i que actualment en la majoria dels estudis computacionals sobre estructura molecular s'utilitza la TOM, la TEV ens dóna una imatge més qualitativa sobre la formació de l'enllaç. És per aquesta raó que en aquesta capítol s'estudiaran ambdues teories.

Per tal de poder analitzar l'estructura molecular, i l'enllaç químic, es seguirà un procediment molt semblant al del tema 1. En primer lloc resoldrem l'equació de Schrödinger per a un sistema molecular monoelectrònic. La solució trobada per aquest sistemes s'aplicarà a la descripció de l'enllaç en molècules polielectròniques.

Comencem estudiant el sistema més senzill possible, el format per dos protons i un electró H_2^+ . Aquells es pot obtenir per descarregues elèctriques sobre el gas H_2 . A part de ser una de les espècies més abundant en el nostre planeta té l'avantatge de que és monoelectrònica.

Per aquesta molècula difícilment podrem parlar de compartició d'electrons, tot i això la seva estructura electrònica és característica d'un enllaç covalent. La seva energia de dissociació és de 64 kcal mol^{-1} mentre que la seva distància d'enllaç és $d_{\text{H-H}} = 106 \text{ pm}$

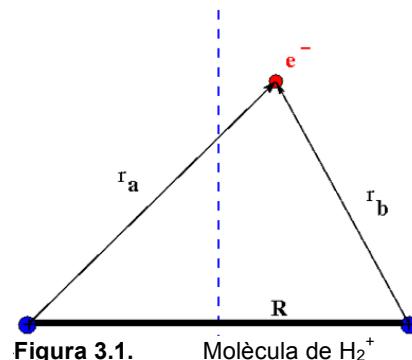


Figura 3.1.

Molècula de H_2^+

Per tal de descriure l'estructura molecular procedirem a la resolució de l'equació de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi_i(x,y,z) = E_i \Psi_i(x,y,z) \quad (2.1)$$

$$\hat{H} = \hat{T}_{x,y,z} + \hat{V}_{x,y,z}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_a} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_b} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R} \quad (2.2)$$

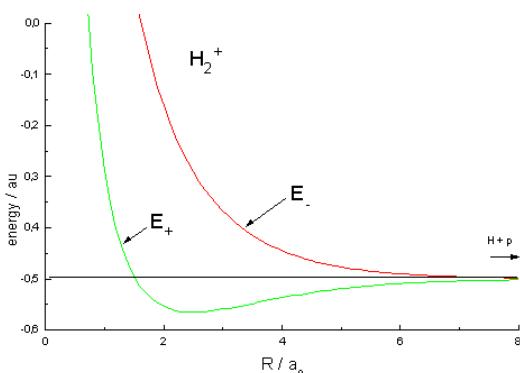
$$\hat{H} = (\hat{T}_N + \hat{V}_{NN}) + (\hat{T}_e + \hat{V}_{eNa} + \hat{V}_{eNb}) = \hat{H}_N + \hat{H}_{ele}$$

El nostre hamiltonià el podem escriure com una part que depèn de les coordenades nuclears (l'energia cinètica dels nuclis, \hat{T}_N , i l'energia de repulsió nucli-nucli, \hat{V}_{NN}), i una altre part, anomenada electrònica, \hat{H}_{ele} , que depèn de les coordenades del electró (l'energia cinètica de l'electró, \hat{T}_e , i les energies d'atracció nucli-electró, \hat{V}_{eN}).

Degut a que la massa dels nuclis és molt més gran que no la dels electrons (1837 vegades), es pot considerar que aquests es mantenen a una distància fixa R. Aquesta és l'anomenada **aproximació de Born-Oppenheimer** (1927). Els electrons sempre tenen la capacitat d'adoptar molt ràpidament la configuració més estable compatible amb la geometria molecular concreta. Aquesta separació ens permet resoldre l'equació de Schrödinger electrònica per a cada R (és a dir, per a cada configuració nuclear diferent).

La resolució de l'equació de Schrödinger per a la molècula H_2^+ es pot portar a terme de forma exacte, obtenint-se dues solucions Ψ_1 i Ψ_2 . A la Figura 2.2 hi teniu representada dues de les solucions d'aquesta equació per a diferents distàncies d'enllaç (R).

A distàncies grans veiem que les solucions tendeixen al mateix valor d'energia, ja que tenim el sistema dissociat en els seus àtoms ($H + H^+$), és a dir, la molècula dissociada ($D_e=64$ kcal/mol). A distàncies curtes les dues energies esdevenen positives, les repulsions predominen sobre les atraccions. Per a distàncies properes a 106 pm cada una de les solucions es comporta diferent.



Ψ_1 està representada per la corba verda, la de més baixa energia. Aquesta funció representa una solució enllaçant. Podeu veure que existeix un mínim d'energia a la distància de 106 pm. La Ψ_2 , corba vermella, té l'energia superior i a més no presenta cap mínim d'energia, és a dir, la molècula tendirà a dissociar-se. En aquest cas tenim una solució antienllaçant.

Figura 3.6. Dues primeres solucions per a la molècula de H_2^+

La forma matemàtica que adopta la molècula H_2^+ és massa complexa. A més, a partir de que hi afegim més electrons la resolució no es pot fer de forma exacte, per tant haurem de buscar-ne mètodes aproximats. D'aquí la necessitat d'utilitzar les dues teories que a continuació treballarem: La Teoria d'Orbitals Moleculars (TOM) i la Teoria de l'Enllaç de València (TEV).

3.2.5. Teoria d'orbitals moleculars (TOM)

La primera part d'aquest apartat es dedicarà al fonament matemàtic, per després generalitzar les solucions amb unes nocions més general que ens portaran a alguns exemples diferents de les molècules diatòmiques homonuclears. Aquest mètode suposa que cada electró ocupa un **orbital molecular** (OM) que s'estén per tota la molècula (deslocalització dels electrons). En aquesta aproximació cada OM es considera format per la combinació lineal **d'orbitals atòmics** (OA). La manera d'obtenir els OM a partir dels OA és simplement fer sumes i restes ponderades dels darrers per obtenir els primers. A aquestes combinacions matemàtiques d'OA se'ls anomena

CLOA: Combinacions Lineals d'Orbitals Atòmics

Tot i que també se solen emprar les sigles angleses:

LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals

Comencem analitzant els OM per al sistema molècula-ió H_2^+ . La manera més senzilla de començar és suposar que els OM es formen a partir de la combinació lineal dels orbitals atòmics del tipus 1s per cadascun dels H. Aquests tenen la següent forma matemàtica:

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}} \quad (2.3)$$

Per tant podem construir els OM a partir de combinar dues funcions del tipus 1s, cada una d'elles centrades en un àtom diferent. El factor de ponderació serà el

mateix, ja que es tracta d'una molècula simètrica. A partir de dos OA s'obtindran dos OM, un enllaçant i un altre antienllaçant.

$$\sigma_{g1s} = N(\psi_{1sA} + \psi_{1sB}) \quad \sigma_{g1s}' = N'(\psi_{1sA} - \psi_{1sB}) \quad (2.4)$$

Per tal de poder contestar-nos la pregunta de perquè una de les funcions és enllaçant i l'altre antienllaçant haurem de analitzar com varia la probabilitat de trobar l'electró en aquest sistema. Tal i com ja vareu fer a la part d'estructura atòmica, la probabilitat de trobar l'electró ens ve donada per la funció d'ona al quadrat.

$$\begin{aligned}\sigma_{g1s}^2 &= N^2 (\psi_{1sA} + \psi_{1sB})^2 = N^2 (\psi_{1sA}^2 + \psi_{1sB}^2 + 2\psi_{1sA}\psi_{1sB}) \\ \sigma_{u1s}^2 &= N^2 (\psi_{1sA} - \psi_{1sB})^2 = N^2 (\psi_{1sA}^2 + \psi_{1sB}^2 - 2\psi_{1sA}\psi_{1sB})\end{aligned} \quad (2.5)$$

justament el terme $2\psi_{1sA}\psi_{1sB}$ és el responsable de donar-li el caràcter enllaçant o antienllaçant.

Per tal de conèixer els coeficients de la combinació linear tindrem en compte la condició de normalització de la funció d'ona (igual que la teníem en compte en els orbitals atòmics)

$$\int (\sigma_{g1s})^2 d\tau = 1 \quad (2.6)$$

Si tenim en compte que els OA estan normalitzats, que per tant $\int \psi_{1sA}^2 d\tau = \int \psi_{1sB}^2 d\tau = 1$, podem trobar que el coeficient N i N' valen:

$$N = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{AB})}} \quad i \quad N' = \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{AB})}}$$

on S_{AB} és la integral de solapament: $S_{AB} = \int \psi_{1sA}\psi_{1sB} d\tau$

Si representem la densitat electrònica al llarg de l'eix internuclear per al nostre sistema trobem:

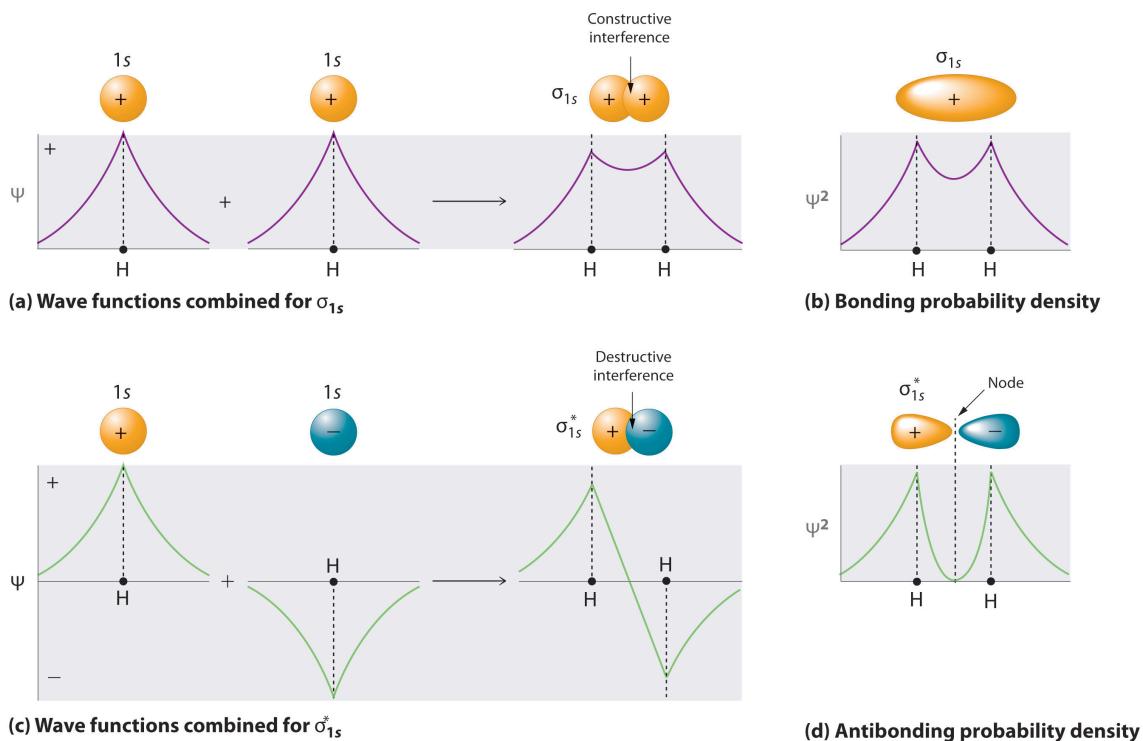
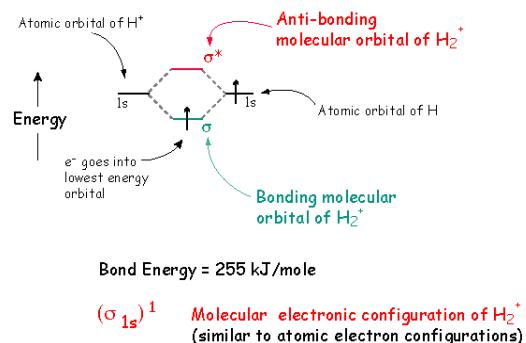


Figura 3.7. Formació dels OM enllaçants i antienllaçant (UC Davis ChemWiki)

Es pot veure que aquestes dues solucions s'aproximen molt a les solucions trobades directament amb la resolució de l'equació de Schrödinger. Per la funció enllaçant es troba que la zona a on és més probable trobar l'electró és a la regió internuclear, cosa que descriu perfectament la formació d'un enllaç entre els dos àtoms. Per altra banda, la funció antienllaçant presenta un node just al centre de la zona internuclear, donant-li el caràcter antienllaçant.

Pel que fa a la nomenclatura utilitzada pels OM, tal com s'explica a les següents nocions, un orbital tipus σ és aquell que presenta una simetria cilíndrica respecte a l'eix internuclear (normalment eix z). Els subíndexs g i u (*gerade* i *ungerade*, senar i parell en alemany), indica que la funció presenta simetria o antisimetria respecte al centre de la molècula (en el cas que no en presentés aquest subíndex no s'utilitza, com veureu en les molècules heteronuclears).

La representació de la formació dels OM a partir dels OA dels dos àtoms de H ens ve donada per la figura del costat. Un cop s'han format els OM, a on se'n genera un d'enllaçant i un d'antienllaçant, s'omplen amb els electrons que conté la molècula. D'aquesta forma s'obté la configuració electrònica molecular.



En els següents apartats, de la mateixa manera que hem construït els OM a partir de la LCAO de orbitals s, també podem construir els corresponents a

partir dels OA p , d , ... Sempre s'ha de tenir present que de la combinació de **n** OA s'obté el mateix nombre **n** de OM.

Veurem que per tal de poder combinar linealment OA s'ha de complir que el solapament entre els orbitals sigui diferent de zero (que no siguin ortogonals) i que la diferència d'energia entre aquesta OA no sigui massa gran.

3.2.5.1. Molècules diatòmiques: H_2

La molècula de H_2 està formada per dos electrons i dos protons (nuclis). El hamiltonià electrònic per aquest sistema és:

$$\hat{H} = \hat{T}_{x,y,z} + \hat{V}_{x,y,z}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_a} \frac{e^2}{r_a} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_b} \frac{e^2}{r_b} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R} \frac{e^2}{R} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \frac{e^2}{r_{12}} \quad (2.7)$$

$$\hat{H} = (\hat{T}_N + \hat{V}_{NN}) + (\hat{T}_e + \hat{V}_{eNa} + \hat{V}_{eNb} + \hat{V}_{ee}) = \hat{H}_N + \hat{H}_{ele}$$

En el moment que hi ha dos electrons apareix el terme de repulsió electrònica que fa que aquesta equació no es pugui resoldre de forma exacte. Per poderne trobar les solucions s'hauran d'aplicar mètodes aproximats que ja veureu dins de l'assignatura de Química Quàntica i Espectroscopia.

En la part d'estrucció atòmica (Tema 1), la descripció de l'estrucció electrònica per àtoms amb més d'un electró es va fer a partir de les funcions d'ona (orbitals) que s'havien calculat de forma exacte a partir de la resolució de l'equació de Schrödinger per l'àtom de H. En aquest punt procedirem de la mateixa manera a nivell molecular. A partir dels OM que s'han obtingut amb la molècula H_2^+ es descriurà la configuració electrònica de les molècules polielectròniques. En aquest cas només es tractarà amb molècules de dos àtoms.

La molècula de H_2 presentarà el següent diagrama de OM:

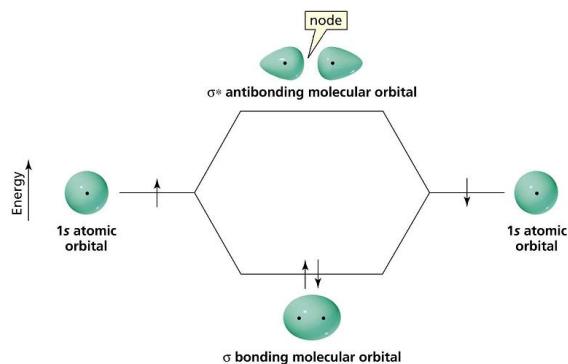


Figura 3.8. Diagrama d'OM per la molècula de H_2 .

Experimentalment es troba que la distància d'enllaç d'equilibri és de 74 pm (106 per la molècula-io H_2^+) mentre que l'energia de dissociació és de 109,9 kcal/mol (64 kcal/mol). Com podem veure ara tenim dos electrons en els orbitals enllaçants, el que fa que aquest enllaç sigui més fort i la seva distància més curta.

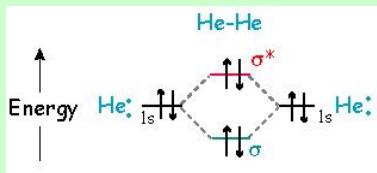
La configuració electrònica per a la molècula de H_2 serà:

$$\begin{aligned}\psi_{\alpha\beta} &= \sigma_{g1s}(1)\sigma_{g1s}(2) = \sigma_{g1s}(1)\alpha(1)\sigma_{g1s}(2)\beta(2) \quad o \\ \psi_{\beta\alpha} &= \sigma_{g1s}(2)\sigma_{g1s}(1) = \sigma_{g1s}(2)\alpha(2)\sigma_{g1s}(1)\beta(1)\end{aligned}\quad (2.8)$$

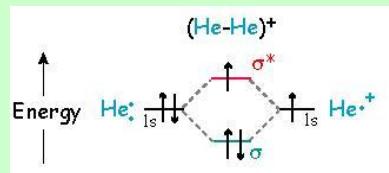
Exercici 3.10: Què li passaria a la molècula de H_2 si s'excités, és a dir, si un electró passés a l'orbital antienllaçant? Com canviaria el seu enllaç?

Exercici 3.11: Considereu la formació de les molècules de He_2^+ i de He_2 . Demostreu que, a aquest nivell de descripció, una espècie pot existir i l'altra no.

Resposta: Els diagrames correctes són els que es donen a continuació.



Esquema per a la molècula de He_2



Esquema per a la molècula de He_2^+

En el primer cas hi ha tants electrons en OM enllaçants com antienllaçants. El balanç total d'energia és pràcticament igual a zero i la molècula no es forma. En el segon cas hi ha només un electró a l'OM antienllaçant. El seu efecte desestabilitzador el compensa un dels electrons enllaçants. L'altre electró de l'OM enllaçant confereix al sistema una energia total més baixa (de fet l'energia d'enllaç és d'uns 251 kJ/mol) que la inicial (situació dels dos àtoms separats). En conseqüència, l'ió hauria d'existir.

3.2.5.2. Molècules diatòmiques homonuclears

Fins ara només hem tractat la combinació lineal d'OA tipus *s*, però també els OA *p*, *d*,... es combinen per formar OM. Per tal de construir aquests OM, presentem unes nocions que són molt pràctiques a l'hora de construir el diagrama d'OM per molècules, en aquest cas diatòmiques. A les properes 5 nocions s'hi repeteixen conceptes que ja han sortit matemàticament en el moment de resoldre el sistema H_2^+ , tot i que ara és un anàlisis més qualitatiu de la solució.

Noció 1. Combinació de dos OA de tipus *s*: OM tipus σ

Tal com ja ha sortit a l'apartat anterior, en aquest esquema veiem com dos OA de tipus *s* (a l'esquerra) es poden sumar per obtenir l'OM (la funció d'ona total) de la dreta:

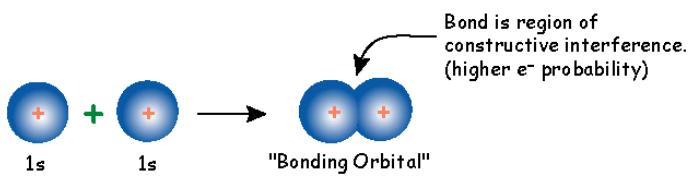


Figura 3.9. Els dos OA 1s de l'esquerra se sumen i en resulta l'OM enllaçant de la dreta.

La suma incrementa el valor de la funció d'ona total a les regions intermèdies

A l'esquema de sota veiem com dos OA de tipus s (a l'esquerra) es poden restar entre ells (o, equivalentment, se sumen dos OA de diferent signe, tal com s'indica en el dibuix) per obtenir un OM a la dreta.

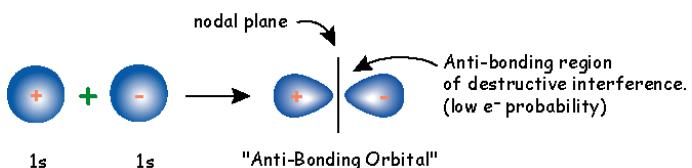


Figura 3.10. Els dos OA 1s de l'esquerra es resten i en resulta l'OM antienllaçant de la dreta. Aquest OM antienllaçant presenta un pla nodal.

Tal com ja s'ha trobat abans, aquest últim s'anomena **orbital antienllaçant**. S'empra aquesta nomenclatura perquè, si en aquest OM s'hi ubiquen electrons, la funció d'ona total tendeix a mantenir separades les dues parts de la molècula. Es tracta d'un OM que opera en contra de la formació de l'enllaç molecular i, en conseqüència, en contra de la formació de la molècula diatòmica. Això és així perquè aquesta combinació provoca la disminució de la densitat electrònica internuclear, com en aquest esquema:

Malgrat el que s'ha comentat, no es pot assignar sempre el concepte d'OM enllaçant al resultant de sumar dos OA ni sempre es podrà assignar a un OM la característica d'antienllaçant pel fet que s'hagi obtingut restant dos OA. En general, la suma i la resta d'OA permeten obtenir els OM enllaçant i antienllaçant, però no és obligat que això sigui així de manera respectiva, atès que el resultat també depèn de quins tipus d'OA s'han combinat.

Tal com ja s'ha comentat, la forma d'ordenar-los en un diagrama és mitjançant l'energia. En aquests tipus de representacions, la direcció vertical és una escala energètica (vegeu la figura) i **l'OM enllaçant sempre té una energia menor que l'OM antienllaçant correspondent** i que els OA de partida. És per això que l'OM antienllaçant s'ha dibuixat per sobre (a la zona d'energia més elevada).

Aquest tipus d'esquemes de la figura se'ls anomena **diagrama d'orbitals moleculars** i el més habitual és representar els OA a banda i banda del diagrama (cada costat s'assigna a un dels àtoms constituents de la molècula diatòmica). Llavors, els OM resultants es representen al mig, tal com es fa en la figura que segueix:

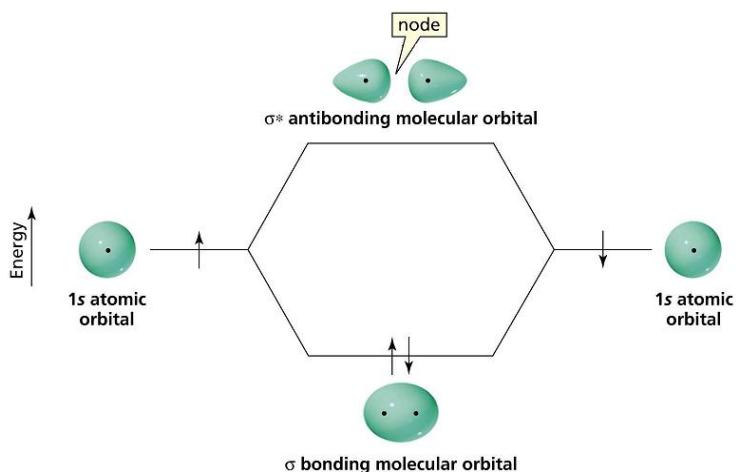


Figura 3.11. Representació habitual en un diagrama d'OM. A cada costat es representen els OA i els seus electrons (en aquest cas orbitals 1s de l'àtom d'hidrogen). Al mig es representen els OM enllaçant i antienllaçant que s'originen en combinar linealment els OA.

Tal com acabem de veure, en els diagrames d'OM també es poden representar els electrons. A banda i banda es dibuixen els electrons provinents dels àtoms lliures: en aquest cas es tracta dels electrons 1s de cada àtom d'hidrogen. En el nostre exemple disposem de dos electrons i, una vegada es forma la molècula, aquests dos electrons es disposen en els OM seguint el procediment d'Aufbau (emplenent primer els OM d'energia menor) tal com s'ha representat.

Si sumem les energies dels electrons abans (en els OA) i després (en els OM) de la formació de la molècula diatòmica, trobem en aquest exemple que l'energia total del sistema ha disminuït. Aquesta és la raó per la qual es formen les molècules de H_2^+ i de H_2 (i també totes les altres molècules!).

Podem també recordar de l'apartat anterior, que els OM enllaçants i antienllaçants que s'obtenen en apropar OA de manera frontal (com en el cas dels OA 1s que hem vist fins ara) s'anomenen **orbitals sigma**, i s'etiqueten emprant la lletra grega corresponent, σ . Alhora, els orbitals antienllaçants s'etiqueten posant un asterisc a sobre de la lletra sigma. L'OM antienllaçant que hem construït a la secció precedent s'anomena **orbital molecular antienllaçant sigma**.

Noció 2. L'enllaç σ també es dóna entre OA de tipus p_z

Considerem una molècula diatòmica i els dos orbitals de tipus p_z de cada àtom.¹ En aquesta figura:

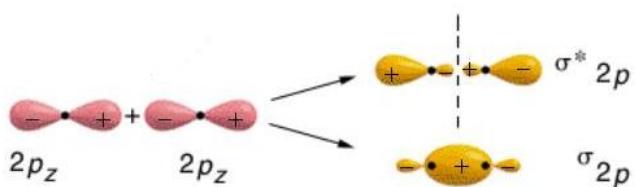


Figura 3.12. Suma i resta de dos OA p_z per donar dos OM σ

¹ Recordem que, en una molècula diatòmica, la direcció de l'enllaç (la direcció nucli-nucli) defineix l'eix de les z.

es mostra com la suma i la resta d'aquests dos OA generen els respectius OM enllaçant i antienllaçant. Atès que la interacció entre els lòbuls és frontal, aquests OM també s'anomenen σ . La nomenclatura completa és σ_{2p_z} i $\sigma^*_{2p_z}$, de manera que el subíndex indica quins OA s'han emprat per construir cada OM.

La figura anterior és correcta en el sentit que cada orbital p_z té els lòbuls positiu i negatiu orientats de manera escaient i coherent respecte a l'eix internuclear z.

Exercici 3.12: Considereu els dos OM del diagrama anterior. Quin s'ha obtingut fent la suma dels OA? I quin fent la resta?

Resposta: Les operacions de sumar i restar no s'han d'associar de manera automàtica i respectiva als conceptes d'enllaç enllaçant i antienllaçant. En aquest cas, l'OM enllaçant s'ha obtingut restant els dos OA, mentre que l'antienllaçant s'obté sumant-los.

Així doncs, si els dos àtoms de la molècula diatòmica tenen prou electrons, alguns d'aquests es poden posar en els orbitals σ_{2p_z} i $\sigma^*_{2p_z}$, com en aquest diagrama:

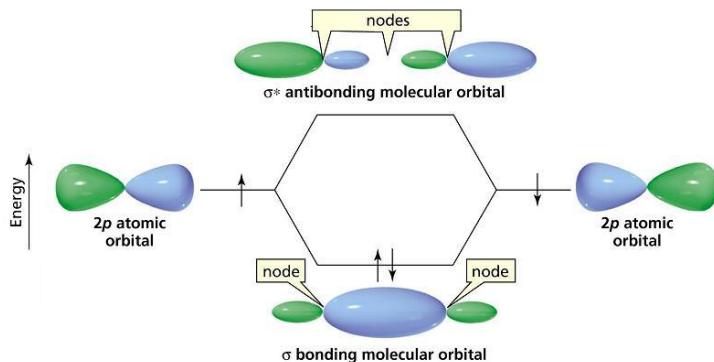


Figura 3.13. Representació del diagrama d'OM quan es combinen dos OM p_z .

Més endavant veurem quina és l'energia relativa dels OM σ_{1s} i σ^*_{1s} en comparació de l'energia dels σ_{2s} i σ^*_{2s} o dels σ_{2p_z} i $\sigma^*_{2p_z}$, entre altres.

Els OM etiquetats com a σ tenen sempre la particularitat de posseir simetria cilíndrica respecte a l'eix internuclear (eix z). En altres paraules, si féssim rotar la molècula i els seus orbitals sobre l'eix de les z no notaríem cap canvi d'orientació ni en els OA ni en els OM.

Noció 3. Les interaccions π

Ara ens podem preguntar quin tipus d'interaccions i OM originen entre ells els OA p_x o els p_y . No hi ha interacció (i no originen OM) si es vol mesclar un orbital p_x amb un de p_y de diferents àtoms. Així doncs, només hem de considerar les interaccions p_x-p_x i la p_y-p_y .

Pel que fa a la combinació lineal dels dos OA p_x , tal com es veu en aquesta figura,

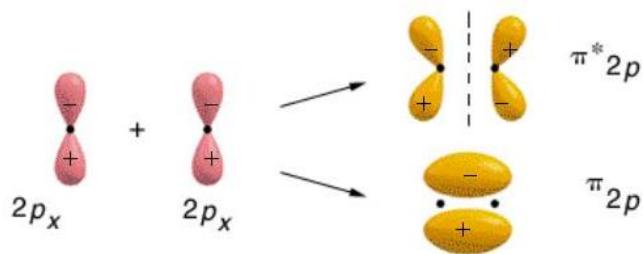


Figura 3.14. Suma i resta d'OA p_x per donar dos OM π

les interaccions són laterals. És per això que els OM resultants s'etiqueten com a OM de tipus π . La nomenclatura és π_{2px} per a l'OM enllaçant i π^*_{2px} per a l'OM antienllaçant.

Exercici 3.13: Considereu els dos OM del diagrama anterior. Quin s'ha obtingut fent la suma dels OA? I quin fent la resta?

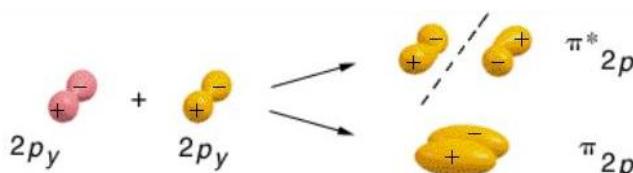
Resposta: Atesa l'orientació original dels dos OA, l'orbital enllaçant (l'inferior) s'ha obtingut sumant-los, mentre que l'antienllaçant s'ha obtingut restant-los.

L'OM enllaçant π_{2px} presenta dos lòbuls de diferent signe i un pla nodal, mentre que l'OM antienllaçant π^*_{2px} té quatre lòbuls amb signes alternats i dos plans nodals.

Exercici 3.14: En la figura de dalt, dibuixeus els tres plans nodals que s'acaben d'esmentar en el text.

A diferència dels OM σ , els OM π ja no tenen simetria cilíndrica al voltant de l'eix Z.

De manera similar, la combinació lineal dels dos OA p_y permet obtenir sengles OM enllaçant i antienllaçant:



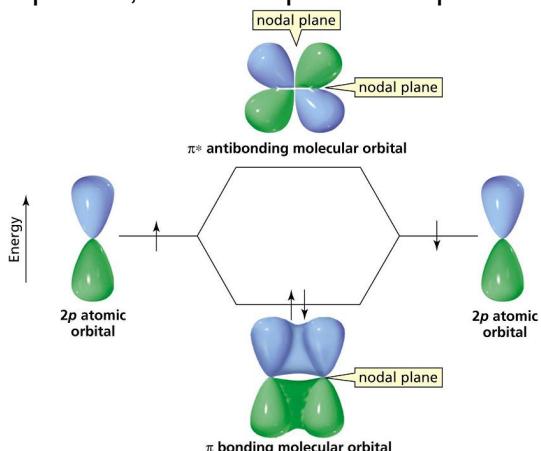
De fet, aquesta interacció és la mateixa del cas p_x-p_x , però amb la diferència que els OA i els OM estan orientats de manera diferent a l'espai.

Exercici 3.15: Quants graus cal girar els OA i els OM del cas p_x per obtenir els diagrames dels orbitals p_y ?

Òbviament, aquestes interaccions també són laterals de tipus π . La nomenclatura ara és π_{2py} per a l'OM enllaçant i π^*_{2py} per a l'OM antienllaçant.

Exercici 3.16: Considereu els dos OM del diagrama anterior. Quin s'ha obtingut fent la suma dels OA? I quin fent la resta?

De nou, els OM de simetria π es poden emplenar de manera total o parcial si hi ha prou electrons a disposició, com en aquest exemple:



Exercici 3.17: Un orbital atòmic $2p_z$, en combinar-se amb un orbital $2s$, quin tipus d'orbital molecular origina? El sabréu dibuixar? Quina simetria té, σ o π ?

En general, amb relació a la notació σ i π es poden ressaltar les característiques següents:

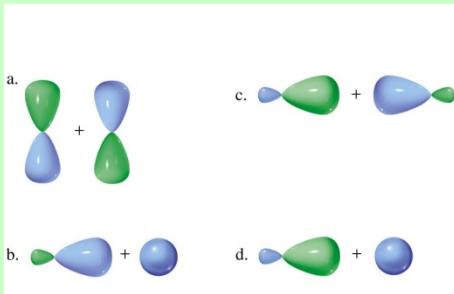
- Els orbitals de tipus σ provenen d'una interpenetració frontal d'OA. Són simètrics respecte a l'eix interatòmic z.
- Els orbitals de tipus π provenen d'una interpenetració lateral d'OA. Són no simètrics respecte a l'eix z.
- Els orbitals $\pi 2p_x$ i $\pi 2p_y$ estan degenerats energèticament però no ho estan respecte a l'orbital molecular $\sigma 2p_z$.

Exercici 3.18: Per què l'OM $\sigma 2p_z$ no està degenerat respecte als OM $\pi 2p_x$ i $\pi 2p_y$? I per què aquests dos darrers OM sí que ho estan entre ells?

Exercici 3.19: S'ha parlrat dels OM π_{2px} , π^*_{2px} , π_{2py} i π^*_{2py} . Tenen tots quatre la mateixa energia? La tenen tots diferent? Dibuixeu un esquema on es representin els quatre estats en una escala energètica.

Resposta: La resposta es pot consultar més endavant en els diagrames de la noció 8.

Exercici 3.20: Sumeu gràficament els orbitals indicats a sota i feu un esquema de l'OM resultant. Indiqueu-ne els plans nodals, si n'hi ha. Poseu els signes correctes de tots els lòbuls (sigueu coherents: a cada color o intensitat d'ombrejat se li ha d'assignar sempre el mateix signe).



Noció 4. Diagrames d'OM complets

Fins aquest punt hem vist com es formen diferents tipus d'OM. En cada cas sempre hem dit que l'energia de l'OM enllaçant sempre és menor que la de l'OM antienllaçant *correspondent*. El que cal saber també, és quina energia relativa tenen tots aquests OM entre ells. Això ens condueix a parlar de dos esquemes generals d'OM per a molècules diatòmiques senzilles: un ens val per a les molècules diatòmiques de Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 i N_2 . L'altre ens val per a les molècules de O_2 i F_2 .

Cas de les molècules diatòmiques de Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 i N_2 .

En el cas de les molècules diatòmiques de Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 i N_2 i els seus ions, els orbitals $\pi_u 2p_x$ i $\pi_u 2p_y$ són de més baixa energia que els $\sigma_g 2p_z$. La raó d'això es troba en la repulsió que hi ha entre els electrons $\sigma_g 2s$ i $\sigma_u^* 2s$ i els que ocupen els orbitals $\sigma_g 2p_z$. Així, el diagrama d'OM per aquestes molècules és el que segueix (en el diagrama no s'han dibuixat els OM provinents de la interacció entre OA 1s):

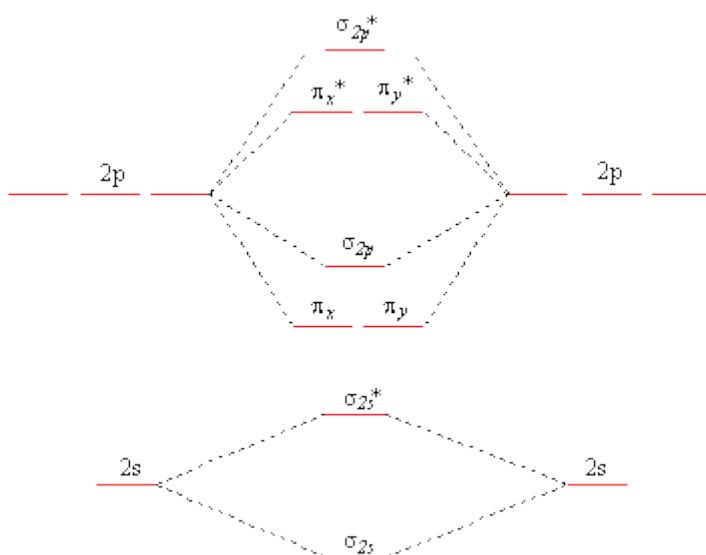


Figura 3.15. Disposició dels OM en molècules diatòmiques homonuclears (des del Li_2 fins el N_2 , i tots els seus ions). Per a cada cas cal ubicar en els OM els electrons de què es disposi, seguin el procediment Aufbau. En el diagrama no s'han representat els OM provinents de la interacció entre OA 1s.

Cas de les molècules diatòmiques de O_2 i F_2 .

L'efecte comentat en el cas anterior és menor perquè l'energia atòmica dels orbitals 2s és més baixa i els electrons es troben més propers als nuclis. Per aquesta raó, les molècules de O_2 i F_2 i els seus ions presenten el diagrama d'OM que segueix (en el diagrama no s'han dibuixat els OM provinents de la interacció entre OA 1s):

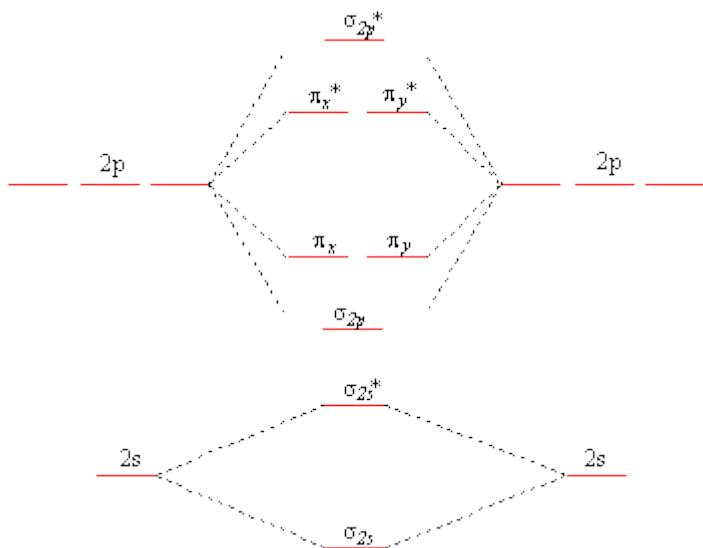


Figura 3.16. Disposició dels OM en molècules diatòmiques homonuclears de O₂ i F₂ i els seus ions. Per a cada cas cal ubicar en els OM els electrons de què es disposi, seguin el procediment Aufbau. En el diagrama no s'han dibuixat els OM provinents de la interacció entre OA 1s.

Noció 5. Ompliment dels OM. Ordre d'enllaç

Una vegada es disposa del diagrama d'OM, cal omplir-lo de la manera adequada i amb el nombre d'electrons de què es disposi (de manera similar a com ho hem fet més amunt a la Noció 7):

- La manera de fer-ho és seguint el procediment Aufbau, és a dir, posant electrons des de baix cap a dalt. Això vol dir que primer s'omplen els OM menys energètics. Val a dir que això normalment és així perquè el més habitual és considerar els estats fonamentals (de menor energia) de la molècula. Altres vegades, però, en estudiar els estats excitats moleculars, s'han de tenir en compte altres tipus de distribucions electròniques.
- El nombre d'electrons que s'han de posar en els OM és el que pertoca segons si l'espècie considerada és la molècula neutre o algun dels seus ions. Cal tenir en compte que s'han de posar en els OM tots els electrons provinents de cada àtom. S'ha de vigilar en el cas dels diagrames que no representen els OM σ_{1s} (com a la secció anterior o en aquesta mateixa): en aquests casos hem de descomptar un total de 4 electrons que no es dibuixaran.

En el diagrama que segueix s'han posat tots els electrons per a la primera sèrie de molècules diatòmiques homonuclears neutres i en el seu estat fonamental:

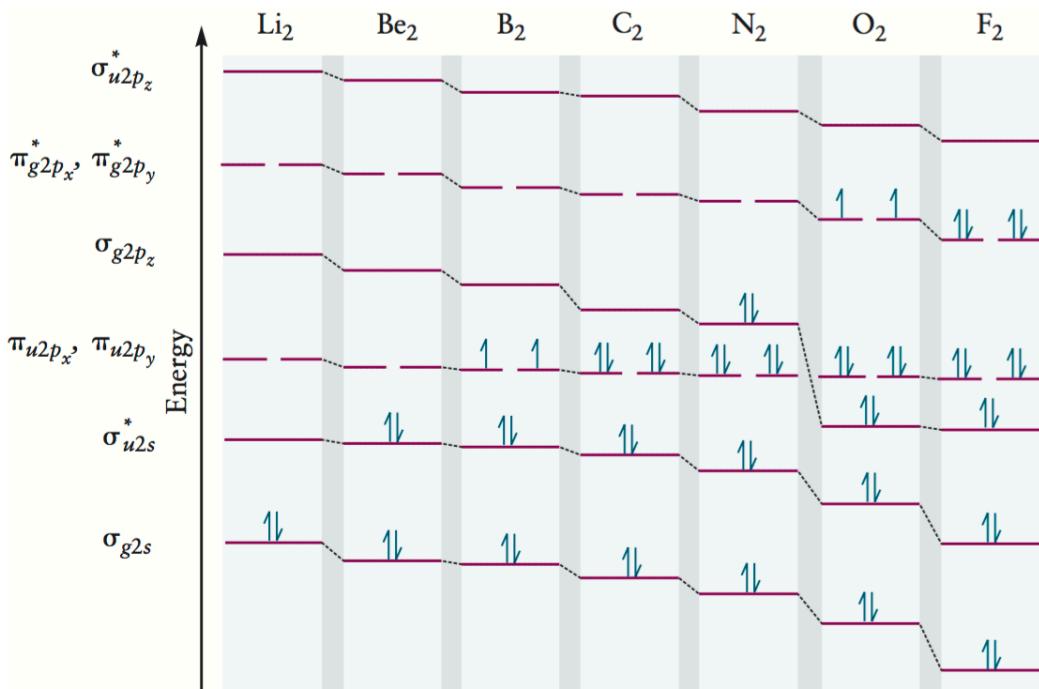


Figura 3.17. OM omplerts amb electrons i per a la primera sèrie de molècules diatòmiques homonuclears neutres. Totes les molècules es troben en el seu estat fonamental.

Així, la manera correcta d'omplir els orbitals moleculars consisteix en seguir les passes que s'indiquen a continuació:

1. Triar el diagrama d'OM escaient.
2. Comptabilitzar el nombre total d'electrons disponibles (tenint en compte si es fa un recompte per una molècula neutra o un dels seus ions).
3. Vigilar si el diagrama mostra els OM σ_{1s} . En el cas de no fer-ho (com a l'esquema anterior) cal descomptar un total de 4 electrons que no es dibuixaran.
4. Posar els electrons seguint el procediment Aufbau o bé deixant una configuració d'estat excitat si es demana.
5. Si no s'especifica res en contra, cal procurar que els electrons que es troben en un mateix nivell tinguin, en la mesura del possible, els espins paral·lels (regla de Hund).

Una vegada s'ha omplert de manera correcta el diagrama es pot procedir a calcular l'**ordre d'enllaç de la molècula**. Per fer-ho es pot emprar la fórmula que segueix:

$$\text{ordre enllaç} = \frac{\text{nombre electrons en orbitals enllaçants} - \text{nombre electrons en orbitals antienllaçants}}{2}$$

Aquest nombre ens indica si l'enllaç és senzill, doble, triple, ... o altres tipus intermedis, atès que l'ordre d'enllaç pot ser també fraccionari.

Exercici 3.21: Considera la sèrie d'orbitals moleculars de dalt. Per a cada molècula calcula quin és el seu ordre d'enllaç.

Solució: En ordre correlatiu d'esquerra a dreta els ordres d'enllaç són 1, 0, 1, 2, 3, 2, 1, 0. En el cas dels valors 1, 2 i 3 es formen el que anomenem enllaços senzills, dobles o triples, respectivament.

Exercici 3.22: Per a la sèrie d'orbitals moleculars de dalt i per a cada cas, calcula quin és el seu ordre d'enllaç si es considera (en el seu estat fonamental) el primer catió i el primer anió moleculars.

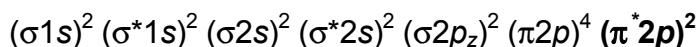
Solució: En formar el primer catió els ordres d'enllaç són 0.5, 0.5, 0.5, 1.5, 2.5, 2.5, 1.5, 0.5. En formar el primer anió els ordres d'enllaç són 0.5, 0.5, 1.5, 2.5, 2.5, 1.5, 0.5 i 0.5 (suposant pel Ne_2 que s'omple un OM enllaçant que no s'ha dibuixat).

Noció 10. Diamagnetisme i paramagnetisme

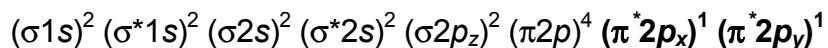
De la teoria de l'electromagnetisme de Maxwell (1867) se sap que qualsevol partícula carregada en moviment origina un camp magnètic i que les propietats magnètiques macroscòpiques de la matèria son el resultat de les propietats de les partícules que la componen. El **paramagnetisme** i el **diamagnetisme** en són dos exponents ben clars d'això.

Substàncies paramagnètiques

Les substàncies paramagnètiques són aquelles que estan atretes per un camp magnètic. Aquestes substàncies estan constituïdes per molècules amb electrons desaparellats que posseeixen el mateix nombre quàntic d'espin m_s . L'exemple típic és la molècula de O_2 amb 16 electrons. La seva configuració electrònica és:

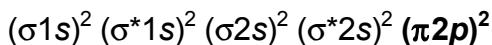


que, per la regla de Hund, té l'estructura interna

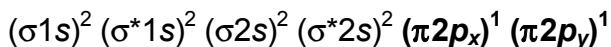


Precisament els dos electrons desaparellats en els orbitals moleculars π_g i que tenen el mateix espín confereixen a cada àtom un petit camp magnètic global, el qual interaccionarà amb un eventual camp magnètic extern. De fet, en sotmetre un raig d' O_2 líquid sota l'efecte d'un cap magnètic s'observa que el fil líquid se separa en dos. Cada nou raig líquid de la substància té els dos electrons aparellats de la mateixa manera: un raig en α i l'altre en β .

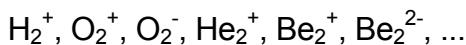
Quelcom similar li succeeix a la molècula de B_2 (de 10 electrons, veure el diagrama de dalt):



que internament és



Aquest tipus de configuració electrònica també es pot donar en alguns ions com, per exemple,



Exercici 3.23: Comprova quin és la configuració electrònica dels orbitals moleculars dels ions que s'acaben de llistar. Deduix a partir d'aquí que aquests ions, en el seu estat fonamental, són paramagnètics.

Substàncies diamagnètiques

Tot i el que s'ha comentat, el més habitual no és que una molècula sigui paramagnètica. Quan una molècula no té electrons desaparellats és diamagnètica i, en aquest cas tant comú, experimenta una petita repulsió (inapreciable a simple vista) quan és sotmesa a un camp magnètic.

3.2.5.3. Molècules diatòmiques heteronuclears

Per a les molècules heteronuclears farem servir un tractament molt semblant al que hem fet a l'apartat anterior. La diferència principal és que ara els OM no donaran simètrics, ja que els àtoms seran diferents, els quals tindran electronegativitat diferent. Això fa que els coeficients de les combinacions lineals siguin diferents (a diferència dels homonuclears que els havíem considerat iguals).

Tot seguit passem a analitzar el diagrama OM per a la molècula de CO. En aquest cas, al ser àtoms amb nombre atòmics similar, el diagrama no quedarà pas tant lluny del de la molècula de N₂, que n'és isoelectrònica (ambdós tenen 14 electrons).

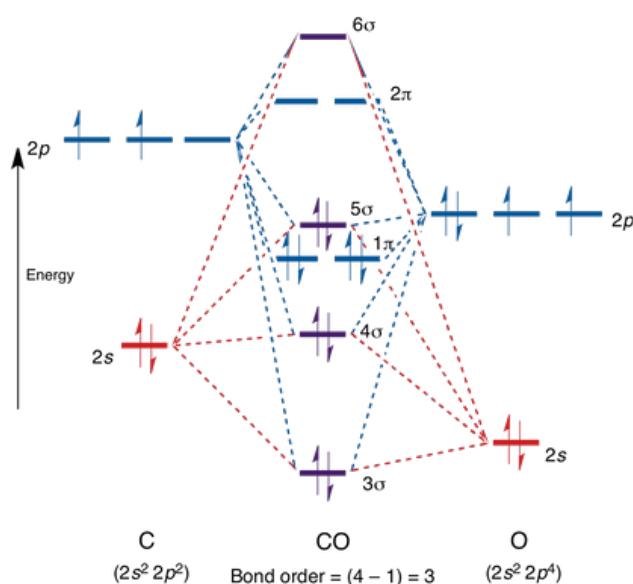


Figura 3.18. Diagrama d'OM per la molècula de CO (ChemTube3D, University of Liverpool)

Les diferències principals amb el diagrama de MO del N₂ son:

- L'oxigen és més electronegatiu ($\chi_O=3,5$) que no pas el carboni ($\chi_O=2,5$), això fa que l'energia dels seus OA sigui inferior.
- La seva configuració electrònica serà la següent, amb ordre d'enllaç 3 (la segona és utilitzant la nomenclatura de la figura anterior)

$$\psi = (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p})^4 (\sigma_{2p}^*)^2$$

$$\psi = (1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (3\sigma)^2 (4\sigma)^2 (1\pi)^4 (5\sigma)^2$$

- Al ser l'O més electronegatiu, la densitat electrònica estarà més desplaçada sobre el O en el cas de OM enllaçants, mentre que en els OM antienllaçants s'observa l'efecte contrari.

Per exemple, els OM

$$\sigma_{g2s} = C_c \psi_c(2s) + C_o \psi_o(2s) \quad \sigma_{g2s}^* = C_c' \psi_c(2s) - C_o' \psi_o(2s)$$

$$C_o > C_c > 0 \quad i \quad C_c' > C_o' > 0 \quad (2.9)$$

A continuació s'estudiarà el diagrama d'OM per a una molècula a on els OA dels seus àtoms tinguin energia bastant diferent. Per això agafem la molècula de HF.

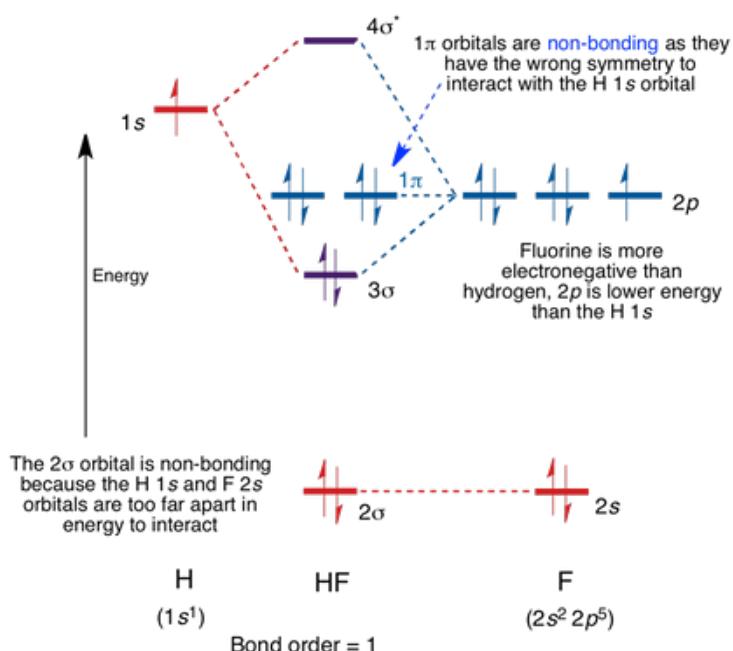


Figura 3.19. Diagrama d'OM per la molècula de HF (ChemTube3D, University of Liverpool)

Tal com era d'esperar, com que el F és molt més electronegatiu ($\chi_O=4.0$) que no pas el hidrogen ($\chi_O=2.1$) els seus OA seran molt més baixos en energia. Això farà que els OA que són energèticament semblants entre els dos àtoms són els 1s del H i els 2p del F. Però ja hem comentat que s'ha de tenir en compte també la ortogonalitat d'aquests orbitals, de forma que el solapament entre ells sigui diferent de zero. En aquests cas només l'orbital 2p que va en la direcció internuclear és el que es combinàrà amb l'orbital 1s del H.

Exercici 3.24: Calcula l'OE per a la molècula de HF.

Els dos orbitals de simetria sigma que forma la molècula també estaran polaritzats, tenint més contribució del F en el enllaçant i de l'H en l'antienllaçant. (podeu consultar la forma del OM a <http://www.chemtube3d.com/orbitalsHF.htm>)

3.2.6. Teoria de l'enllaç de valència

3.2.6.1. TEV i TOM – Semblances i diferències, H_2

De fet aquesta teoria és la primera que es va desenvolupar (Heitler i London, 1927), abans que la teoria d'orbitals moleculars. Per tal d'introduir aquesta teoria ho farem a partir de la molècula de H_2 , que ens servirà per comparar amb la TOM per a la mateixa molècula.

En aquest cas tenim una funció d'ona per descriure la molècula que l'anomenem ϕ^{TEV} . Aquesta funció, igual com passava amb la teoria MO, està construïda a partir de OA.

La diferència principal entre els mètodes TEV i TOM és la següent. En el mètode TOM els electrons es situen en orbitals moleculars construïts a partir de l'aproximació LCAO. La funció d'ona del sistema és producte de MO. El mètode TEV és molt més senzill conceptualment parlant. Els enllaços es descriuen mitjançant el solapament (producte) d'electrons d'àtoms adjacents. Aquesta segona aproximació està basada en les estructures de Lewis que ja coneixeu.

Per tant la nostra funció d'ona l'escriurem com:

$$\phi^{TEV} = \Psi_{1s_A}(1)\Psi_{1s_B}(2) \quad (2.10)$$

Ara, els electrons són idistingibles, per tant en realitat la nostra funció l'escriurem com a combinació lineal de les dues possibilitats:

$$\phi^{TEV} = C_1 \left(\Psi_{1s_A}(1)\Psi_{1s_B}(2) \right) + C_2 \left(\Psi_{1s_B}(1)\Psi_{1s_A}(2) \right) \quad (2.11)$$

Un cop normalitzada, la combinació ens porta a dues solucions, una de simètrica (enllaçant) i una d'aontisimètrica (antienllaçant).

$$\phi_g^{TEV} = \Psi_{1s_A}(1)\Psi_{1s_B}(2) + \Psi_{1s_B}(1)\Psi_{1s_A}(2) \quad (2.12)$$

$$\phi_u^{TEV} = \Psi_{1s_A}(1)\Psi_{1s_B}(2) - \Psi_{1s_B}(1)\Psi_{1s_A}(2) \quad (2.13)$$

Comparem aquestes funcions amb les que obteníem per la molècula de hidrogen aplicant la teoria OM:

$$\begin{aligned} \psi_{\alpha\beta} &= \sigma_{g1s}(1)\sigma_{g1s}(2) = (\Psi_{1s_A}(1) + \Psi_{1s_B}(1))(\Psi_{1s_A}(2) + \Psi_{1s_B}(2)) = \\ &= \Psi_{1s_A}(1)\Psi_{1s_A}(2) + \Psi_{1s_A}(1)\Psi_{1s_B}(2) + \Psi_{1s_B}(1)\Psi_{1s_A}(2) + \Psi_{1s_B}(1)\Psi_{1s_B}(2) \end{aligned} \quad (2.14)$$

Si mirem aquesta última funció podem identificar quatre termes diferents:

- $\Psi_{1s_A}(1)\Psi_{1s_B}(2)$ Un electró a cada àtom – Contribució covalent ($H : H$)
- $\Psi_{1s_B}(1)\Psi_{1s_A}(2)$ Un electró a cada àtomRes – Contribució covalent ($H : H$)
- $\Psi_{1s_A}(1)\Psi_{1s_A}(2)$ - Els dos electrons sobre l'Àtom A – Contribució iònica $H^- : H^+$
- $\Psi_{1s_B}(1)\Psi_{1s_B}(2)$ - Els dos electrons sobre l'Àtom B – Contribució iònica $H^+ : H^-$

Els dos primer termes corresponent a les dues contribucions que tenim en la funció d'ona basada en la TEV. Per tant aquesta és una de les particularitats de la TEV, que només descriu el comportament covalent de la funció d'ona. Per altra banda, la TOM dóna la mateixa importància a la contribució iònica i a la covalent. Un millora de la TEV va tenir lloc el 1933 per Weinbaum amb la incorporació de la descripció de les estructures iòniques en la funció d'ona, tot i que amb un pes diferent de les contribucions covalents. La funció d'ona TEV l'escriurem com:

$$\psi^{TEV} = \Psi_{1s_A}(1)\Psi_{1s_B}(2) + \Psi_{1s_B}(1)\Psi_{1s_A}(2) + \delta \left(\Psi_{1s_A}(1)\Psi_{1s_A}(2) + \Psi_{1s_B}(1)\Psi_{1s_B}(2) \right) \quad (2.1)$$

Un dels avantatges que presenta el mètode TEV és justament la combinació lineal de diferents estructures ressonants per descriure la funció d'ona del sistema. En el cas de la molècula de H_2 la contribució de les estructures iòniques és de $\delta=0,26$.

Dependent dels OA que es solapin, es pot obtenir distribucions electròniques de diferent simetria (semejants al OM que s'han introduït a l'apartat anterior). Per una banda podem tenir els orbitals σ (com en el cas de la molècula de H_2), però també els orbitals π .

En el cas de la molècula de H_2 que hem tractat teòricament a dalt tindrem que quan s'acosten dos àtoms d'hidrogen, els seus electrons 1s s'aparellen i els orbitals atòmics es fusionen:



Figura 3.20. Formació d'un enllaç tipus σ entre dos orbitals tipus s . Els dos electrons de l'enllaç es troben majoritàriament entre els nuclis dels dos àtoms. Figura adaptada de 100ciaquimica.net.

La distribució d'electrons que en resulta té forma allargada amb la densitat electrònica situada entre els nuclis. Aquest tipus d'enllaç s'anomena *sigma* (σ). L'associació dels dos orbitals atòmics s'anomena *solapament d'orbitals*. Com més gran és el solapament, més fort és l'enllaç.

També presenta un enllaç tipus σ la molècula de fluorur d'hidrogen (HF). En aquest cas, els dos orbitals que es combinen són el $1s$ de l'hidrogen i el $2p_z$ del fluor. Suposem que l'eix z és el que correspon a la direcció de l'enllaç. La forma resultant d'aquest solapament és un xic més complicada que l'anterior, i es troba representada en la Figura 3.21.



Figura 3.21. Formació d'un enllaç tipus σ entre un orbital tipus s i un tipus p_z . Figura adaptada de 100ciaquimica.net.

També es forma un orbital tipus σ en la molècula de fluor (F_2) per solapament frontal entre els orbitals $2p_z$ de cadascun dels àtoms de fluor, com es pot veure en la Figura 3.22.



Figura 3.22. Formació d'un enllaç tipus σ entre un orbital tipus s i un tipus p_z . Figura adaptada de 100ciaquimica.net.

Una classe diferent d'enllaç és el que es forma en la molècula de nitrogen (N_2). Cada orbital $2p$ té un sol electró, i dels tres orbitals, dos es troben en l'eix de les z . Aquests darrers es trobaran frontalment quan els àtoms s'acostin per formar la molècula, i donaran lloc a un enllaç tipus σ , com el de la Figura 3.22. Els altres dos orbitals p_x i p_y , són perpendiculars a l'eix z . Quan s'acostin es trobaran lateralment i es produirà un altre tipus de solapament. Aquest solapament lateral s'anomena enllaç π . A la Figura 3.23 es pot observar que la interacció (la zona de contacte entre orbitals) és menor que en el solapament σ , pel que la força de l'enllaç també és menor.



Figura 3.23. Representació de la superposició lateral de dos orbitals atòmics tipus p per donar un orbital molecular tipus π . Figura adaptada de 100ciaquimica.net.

Per altra banda també presenta una sèrie de inconvenients, entre altres, no pot explicar perquè l' O_2 és una molècula paramagnètica. També quan aquesta teoria s'aplica directament sobre molècules poliatòmiques dóna resultats molt allunyats de la realitat.

3.2.6.2. Molècules poliatòmiques: Hibridacions

També es va tractar de forma exhaustiva la formació d'orbitals híbrids pels diferents àtoms per poder explicar l'estructura molecular que tenen alguns sistemes.

La TEV no ens permet poder explicar la geometria de les molècules, per exemple la forma tetraèdrica del CH_4 , ja que els seus orbitals (tipus p) formen angles de 90°. Per tal de poder-ho explicar s'introduceix el concepte de orbital híbrid, que no és res més que una combinació dels orbitals atòmics de un àtom per poder-ne formar uns de híbrids els quals presenten la geometria necessària per explicar-ne l'enllaç. Es tracta d'un procés matemàtic. A continuació veurem les hibridacions sp , la sp^2 i la sp^3 per l'àtom de C, que ens permetrà explicar la geometria de la majoria de molècules orgàniques. Tot i això, les hibridacions també són molt important en la descripció de l'estructura geomètrica de compostos inorgànics, a on els orbitals tipus d prenen una gran importància.

Hibridació sp^3

Quan l'àtom de carboni està unit a quatre àtoms iguals (ex. hidrògens) els quatre enllaços són idèntics. Per explicar com el carboni pot fer quatre enllaços iguals a partir dels seus orbitals de valència (un orbital $2s$ i tres orbitals $2p$, que no són tots quatre iguals), s'utilitza el concepte d'**hibridació**. La hibridació no és res més que la combinació lineal dels quatre orbitals atòmics de valència per obtenir quatre **orbitals atòmics híbrids**, anomenats **orbitals sp^3** (perquè provenen de la mescla d'un orbital s i tres orbitals p).

$$\begin{aligned}\Psi_{sp_1^3} &= \frac{1}{2}\Psi_s + \frac{1}{2}\Psi_{p_x} + \frac{1}{2}\Psi_{p_y} + \frac{1}{2}\Psi_{p_z} \\ \Psi_{sp_2^3} &= \frac{1}{2}\Psi_s - \frac{1}{2}\Psi_{p_x} - \frac{1}{2}\Psi_{p_y} + \frac{1}{2}\Psi_{p_z} \\ \Psi_{sp_3^3} &= \frac{1}{2}\Psi_s + \frac{1}{2}\Psi_{p_x} - \frac{1}{2}\Psi_{p_y} - \frac{1}{2}\Psi_{p_z} \\ \Psi_{sp_4^3} &= \frac{1}{2}\Psi_s - \frac{1}{2}\Psi_{p_x} + \frac{1}{2}\Psi_{p_y} - \frac{1}{2}\Psi_{p_z}\end{aligned}$$

Gràficament, aquests orbitals tenen la forma següent:

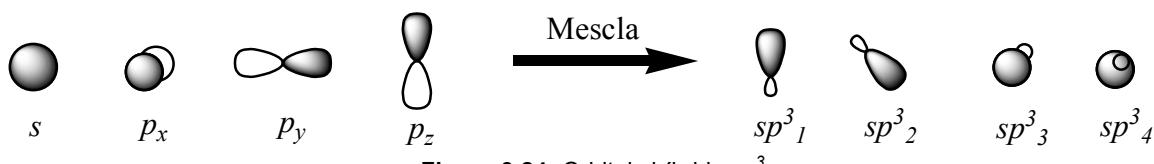


Figura 3.24. Orbitals híbrids sp^3

Aquests quatre orbitals atòmics híbrids tenen exactament les mateixes característiques a excepció de la seva orientació a l'espai. Situant el carboni al centre d'un tetràedre regular, cada orbital atòmic híbrid es dirigeix cap un dels vèrtexs del tetràedre, i formen entre ells angles de $109,5^\circ$.

El fet que els quatre orbitals atòmics híbrids tinguin exactament les mateixes característiques implica que també representaran la mateixa energia pels electrons que descriguin.

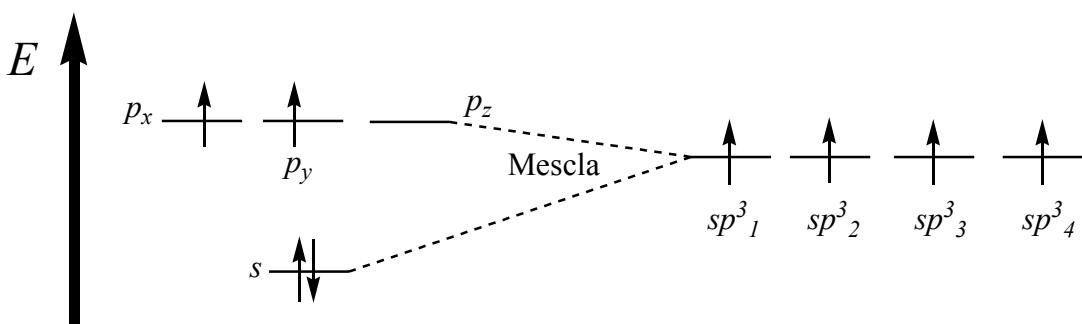


Figura 3.25. Diagrama d'orbitals híbrids sp^3

Amb els quatre electrons de valència, ara situats un en cadascun dels quatre orbitals atòmics híbrids, l'àtom de carboni forma quatre enllaços covalents, compartint els seus quatre electrons amb electrons d'altres àtoms. Per exemple, en el metà, cada enllaç es forma compartint dos electrons entre l'àtom de carboni i un àtom d'hidrogen, i en el tetraclorur de carboni per la compartició d'electrons entre el carboni i els àtoms de clor. Malgrat que aquests compostos tenen una geometria tetraèdrica amb angles d'enllaç de $109,5^\circ$, sovint es dibuixen amb angles rectes. A més, fixeu-vos que també s'acostuma a no posar els parells d'electrons no enllaçants dels heteroàtoms.

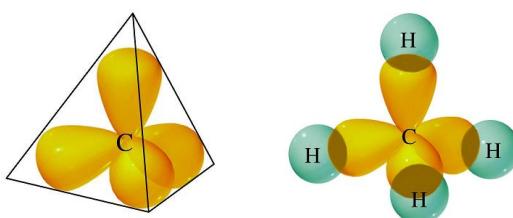


Figura 3.26. Disposició geomètrica dels quatre orbitals híbrids sp^3 (esquerra). Aquesta disposició justifica la geometria tetraèdrica de la molècula de metà (dreta).

Hibridació sp^2

De la mateixa manera que la hibridació d'orbitals atòmics explica la geometria tetraèdrica del carboni, també pot explicar les geometries triangular plana i lineal. En el cas de la geometria triangular plana, es fa la combinació lineal de tres orbitals atòmics de valència per obtenir tres **orbitals atòmics híbrids**, anomenats **orbitals sp^2** (perquè provenen de la mescla d'un orbital s i dos orbitals p).

$$\begin{aligned}\Psi sp_1^2 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \Psi s + \sqrt{\frac{2}{3}} \Psi p_x \\ \Psi sp_2^2 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \Psi s - \frac{1}{\sqrt{6}} \Psi p_x + \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi p_y \\ \Psi sp_3^2 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \Psi s - \frac{1}{\sqrt{6}} \Psi p_x - \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi p_y\end{aligned}$$

Gràficament aquests orbitals tenen la forma següent:

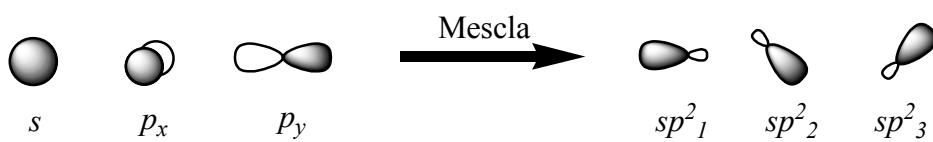


Figura 3.27. Orbitals híbrids sp^2

Aquests tres orbitals atòmics híbrids tenen exactament les mateixes característiques, a excepció de la seva orientació a l'espai. Tots tres queden situats en un mateix pla, el pla descrit pels orbitals p de partida. Així, en el nostre cas, com que els orbitals p de partida eren el p_x i el p_y , els tres orbitals atòmics híbrids sp^2 estan situats en el pla xy i formen entre ells angles de 120° . Conseqüentment, proporcionen una geometria plana triangular al voltant de l'àtom de carboni.

L'orbital p que no s'ha fet servir en la hibridació, el p_z , queda perpendicular al pla molecular, al pla definit pels tres orbitals atòmics híbrids.

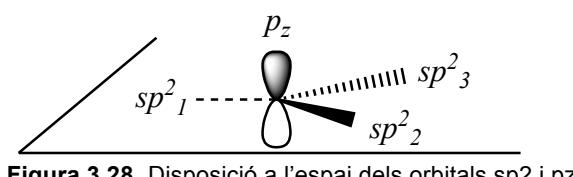


Figura 3.28. Disposició a l'espai dels orbitals sp^2 i p_z

Com en el cas dels quatre híbrids sp^3 , també els tres híbrids sp^2 presenten la mateixa energia.

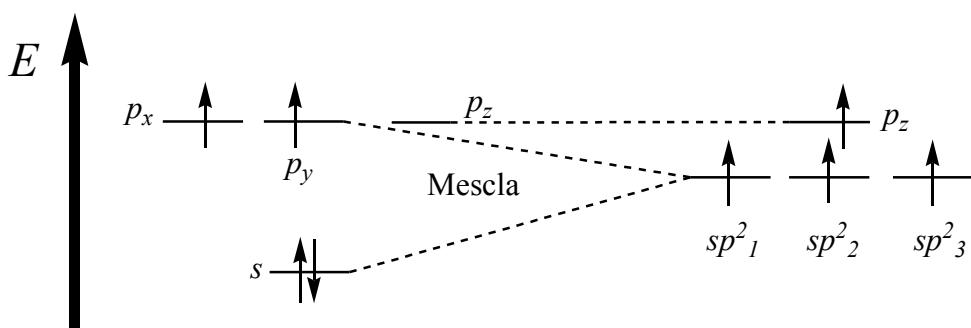


Figura 3.29. Diagrama d'orbitals híbrids sp^2

L'orbital no hibridat p_z serà el causant de la formació d'enllaços dobles entre àtoms de carboni o entre un àtom de carboni i un heteroàtom (bàsicament oxigen i nitrogen), mitjançant interaccions π .

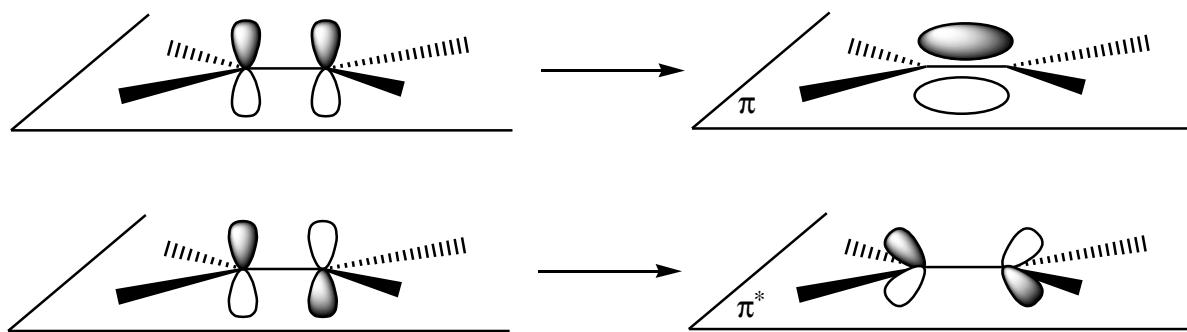


Figura 3.30. Formació dels enllaços π

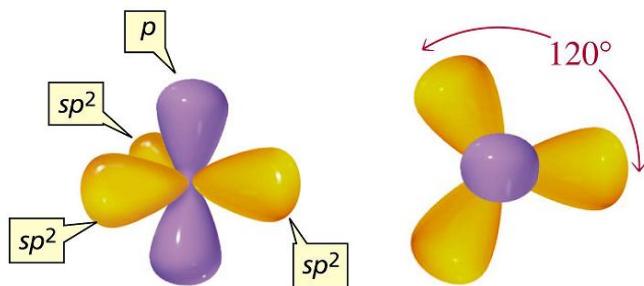


Figura 3.31. Disposició geomètrica de l'orbital p del carboni i els tres orbitals híbrids sp^2 . A la dreta es mostra una vista des de dalt i es pot apreciar l'angle de 120 graus (i la disposició plana trigonal) que formen entre ells els orbitals híbrids

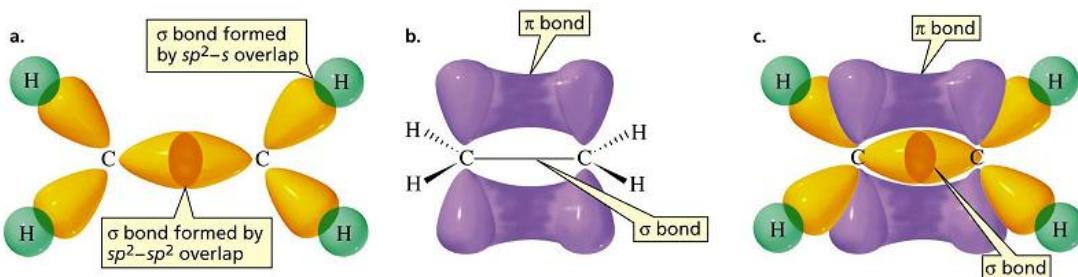


Figura 3.32. a) Enllaç σ entre carbonis format a través d'un orbital híbrid sp^2 de cada carboni. b) Orbital $2p$ de cada carboni que no s'ha hibridat i que intervé en la formació d'un enllaç de tipus π . c) Estructura orbitalística de la molècula.

Hibridació sp

Finalment, la geometria lineal s'explica mitjançant la combinació lineal de dos orbitals atòmics de valència per obtenir dos **orbitals atòmics híbrids**, anomenats **orbitals sp** (perquè provenen de la mescla d'un orbital s i d'un orbital p).

$$\Psi_{sp_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{p_z}$$

$$\Psi_{sp_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_s - \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{p_z}$$

Gràficament, aquests orbitals tenen la forma següent:

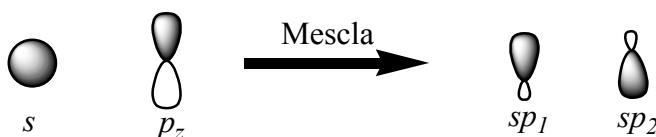


Figura 3.33. Orbitals híbrids sp

Aquests dos orbitals atòmics híbrids tenen exactament les mateixes característiques, a excepció de la seva orientació a l'espai. Tots dos queden situats sobre un mateix eix, l'eix descrit per l'orbital p de partida. Així, en el nostre cas, com que l'orbital p de partida era el p_z , els dos orbitals atòmics híbrids sp estan situats sobre l'eix z i formen entre ells angles de 180° . Conseqüentment, proporcionen una geometria lineal al voltant de l'àtom de carboni.

Com passava en el cas anterior, els orbitals p que no s'han fet servir a la hibridació, el p_x i el p_y , queden perpendiculars a l'eix molecular, l'eix definit pels dos orbitals atòmics híbrids.

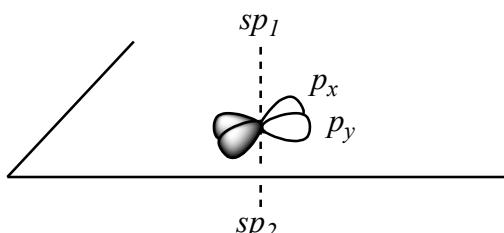


Figura 3.34. Disposició a l'espai dels orbitals sp_2 , p_x i p_y

Com en els casos anteriors, els dos híbrids sp presenten la mateixa energia.

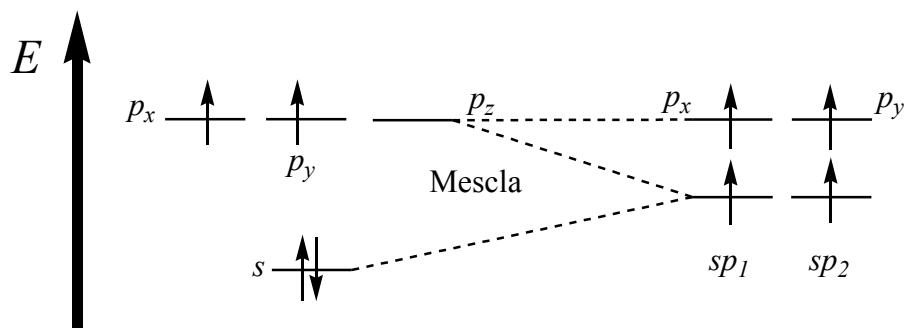


Figura 3.35. Diagrama d'orbitals híbrids sp

Els orbitals no hibridats, p_x i p_y , seran els causants de la formació d'enllaços triples entre àtoms de carboni o entre un àtom de carboni i un heteroàtom (bàsicament nitrogen), mitjançant interaccions π .

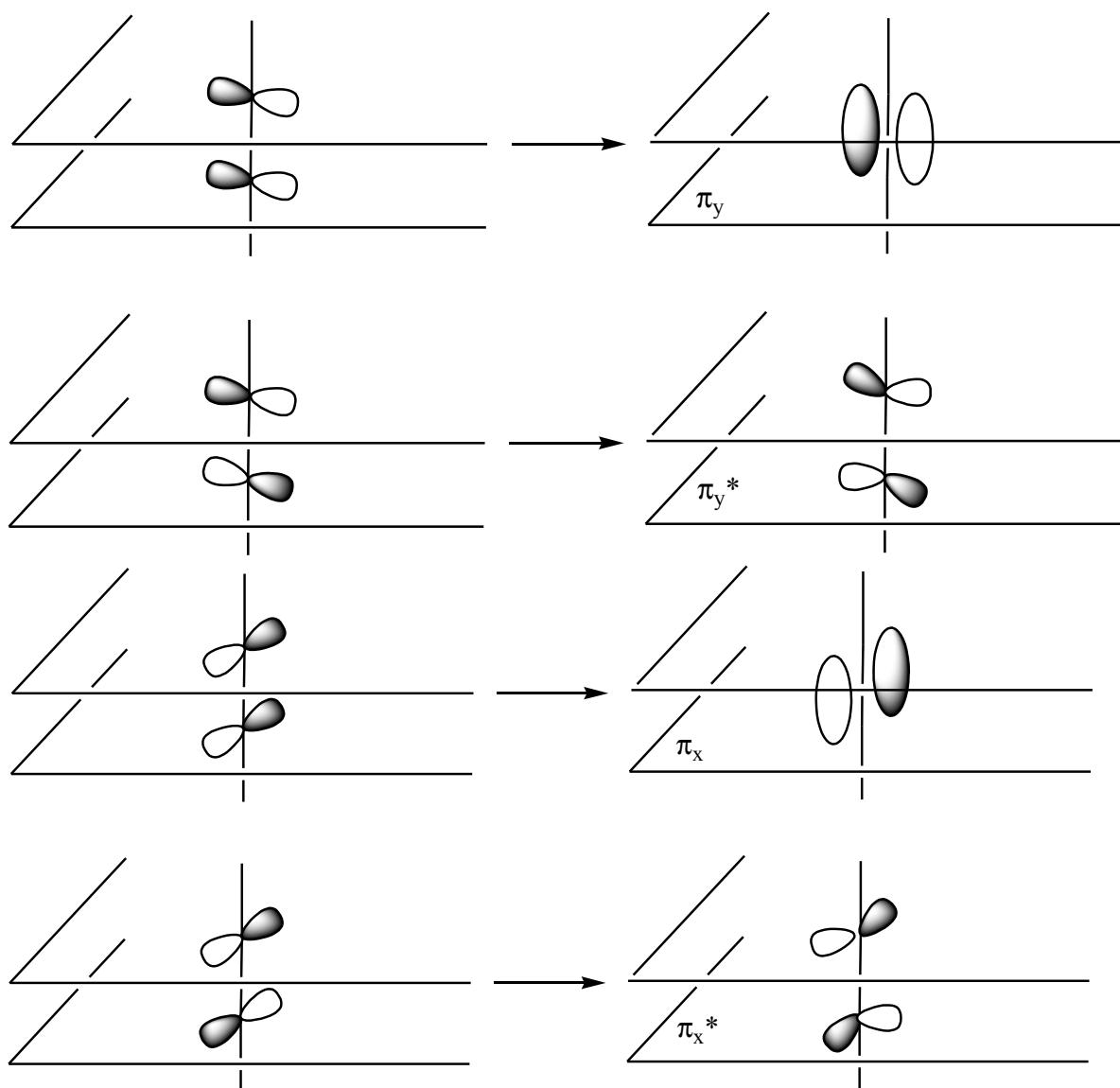


Figura 3.36. Formació dels enllaços π

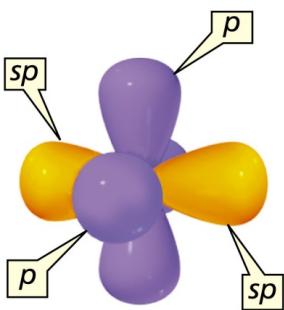


Figura 3.37. Els dos OA p i els dos OA híbrids sp del carboni.

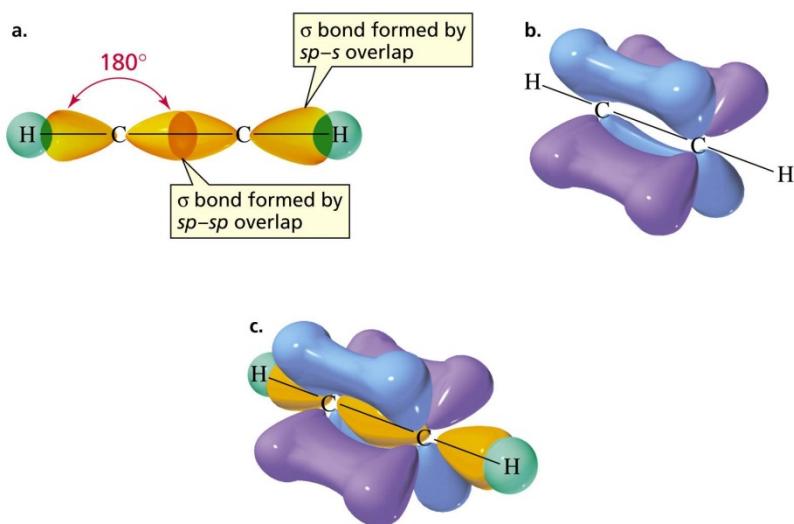


Figura 3.38. Hibridació sp del carboni en el cas de l'etí (acetilè, $H-C\equiv C-H$). a) Enllaç C–C de tipus σ , com els enllaços C–H. b) Els orbitals $2p$ dels carbonis que no s'han hibridat formen dos nous enllaços de tipus π . c) Estructura orbitalàtica de la molècula al complet

Hibridació sp^3d

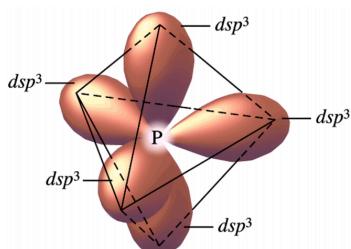


Figura 3.39. Hibridació sp^3d (dsp^3) per l'àtom de P

A part de la formació d'orbitals híbrids entre els OA s i p, els orbitals d també poden combinar-se amb els anteriors per poder donar la geometria corresponent a la bipiràmide trigonal i a octaèdrica. En el primer cas s'obtindran 5 orbitals híbrids formant una bipiràmide trigonal que es combinin un orbital s, tres orbitals p i un orbital d, de forma que tindrem una hibridació del tipus sp^3d .

Els 5 orbitals no són equivalents entre ells, si no que trobem dues posicions. Per una banda dos orbitals en posició equatorial i tres en posició axial. Aquests 5 orbitals es formen a partir de la combinació lineal dels OA del P. En aquest cas trobem aquests 5 combinacions:

$$\begin{aligned}\psi_{dsp^3eq1} &= \sqrt{\left(\frac{1}{3}\right)}\left(\psi_{3s} + \sqrt{2}\psi_{3p_x}\right) \\ \psi_{dsp^3eq2} &= \sqrt{\left(\frac{1}{3}\right)}\left(\psi_{3s} - \sqrt{\frac{1}{2}}\psi_{3p_x} + \sqrt{\frac{3}{2}}\psi_{3p_y}\right) \\ \psi_{dsp^3eq3} &= \sqrt{\left(\frac{1}{3}\right)}\left(\psi_{3s} - \sqrt{\frac{1}{2}}\psi_{3p_x} - \sqrt{\frac{3}{2}}\psi_{3p_y}\right) \\ \psi_{dsp^3ax1} &= \sqrt{\left(\frac{1}{2}\right)}\left(\psi_{3p_z} + \psi_{3d_{z^2}}\right) \\ \psi_{dsp^3ax2} &= \sqrt{\left(\frac{1}{2}\right)}\left(\psi_{3p_z} - \psi_{3d_{z^2}}\right)\end{aligned}$$

Hibridació sp^3d^2

Quan tenim 6 orbitals atòmics (un s, tres p i dos d) que es combinaran per formar 6 orbitals híbrids equivalents, aquests es disposaran en una geometria octaèdrica.

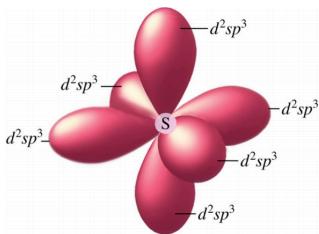


Figura 3.40. Hibridació sp^3d^2 (d^2sp^3) per l'àtom de S

Aquests 6 orbitals es formen a partir de la combinació lineal dels OA del P. En aquest cas trobem aquests 5 combinacions:

$$\begin{aligned}\psi_{d^2sp^31} &= \sqrt{\left(\frac{1}{6}\right)}\left(\psi_{3s} + \sqrt{3}\psi_{3p_z} + \sqrt{2}\psi_{3d_{z^2}}\right) \\ \psi_{d^2sp^32} &= \sqrt{\left(\frac{1}{6}\right)}\left(\psi_{3s} + \sqrt{3}\psi_{3p_z} - \sqrt{\frac{1}{2}}\psi_{3d_{z^2}} + \sqrt{\frac{3}{2}}\psi_{3d_{x^2-y^2}}\right) \\ \psi_{d^2sp^33} &= \sqrt{\left(\frac{1}{6}\right)}\left(\psi_{3s} + \sqrt{3}\psi_{3p_z} - \sqrt{\frac{1}{2}}\psi_{3d_{z^2}} - \sqrt{\frac{3}{2}}\psi_{3d_{x^2-y^2}}\right) \\ \psi_{d^2sp^34} &= \sqrt{\left(\frac{1}{6}\right)}\left(\psi_{3s} - \sqrt{3}\psi_{3p_z} - \sqrt{\frac{1}{2}}\psi_{3d_{z^2}} + \sqrt{\frac{3}{2}}\psi_{3d_{x^2-y^2}}\right) \\ \psi_{d^2sp^35} &= \sqrt{\left(\frac{1}{6}\right)}\left(\psi_{3s} - \sqrt{3}\psi_{3p_z} - \sqrt{\frac{1}{2}}\psi_{3d_{z^2}} - \sqrt{\frac{3}{2}}\psi_{3d_{x^2-y^2}}\right) \\ \psi_{d^2sp^36} &= \sqrt{\left(\frac{1}{6}\right)}\left(\psi_{3s} - \sqrt{3}\psi_{3p_z} + \sqrt{2}\psi_{3d_{z^2}}\right)\end{aligned}$$

Podeu observar que hi ha un paral·lelisme molt important entre el tipus de hibridació (el nombre de orbitals híbrids que s'obtenen) i les geometries predites a partir de la teoria VSEPR estudiada dins l'assignatura de FQ.

3.2.6.3. Molècules poliatòmiques: TOM i orbitals híbrids

En aquest últim apartat veurem com la utilització de orbitals híbrids (OH) en fa més senzill la construcció dels OM de molècules poliatòmiques. Tal com ja s'ha comentat anteriorment, aquests OH donen una imatge de l'enllaç molt més semblant al proposat per Lewis.

A continuació trobareu els diagrames d'OM a partir d' OH per a una sèrie molècules.

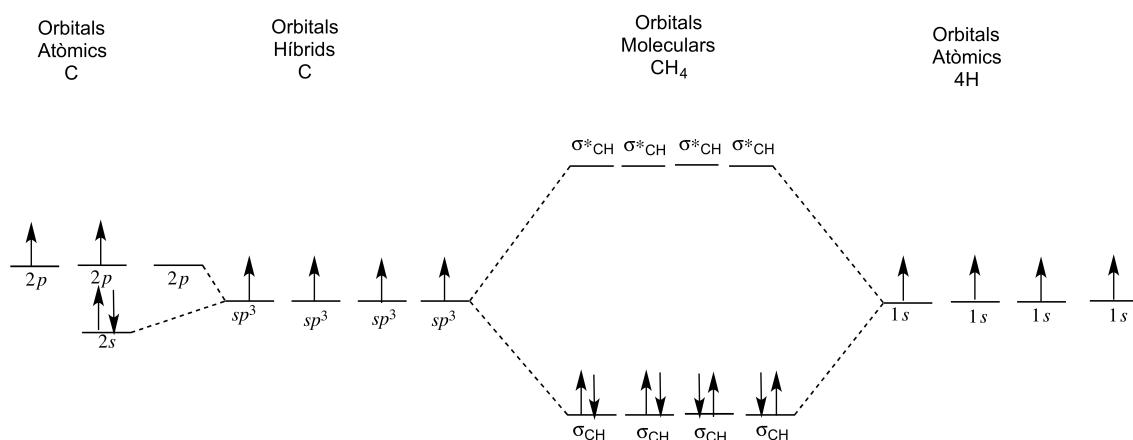


Figura 3.41. Diagrama d'OM per a la molècula de CH_4 a partir dels orbitals híbrids sp^3 del C.

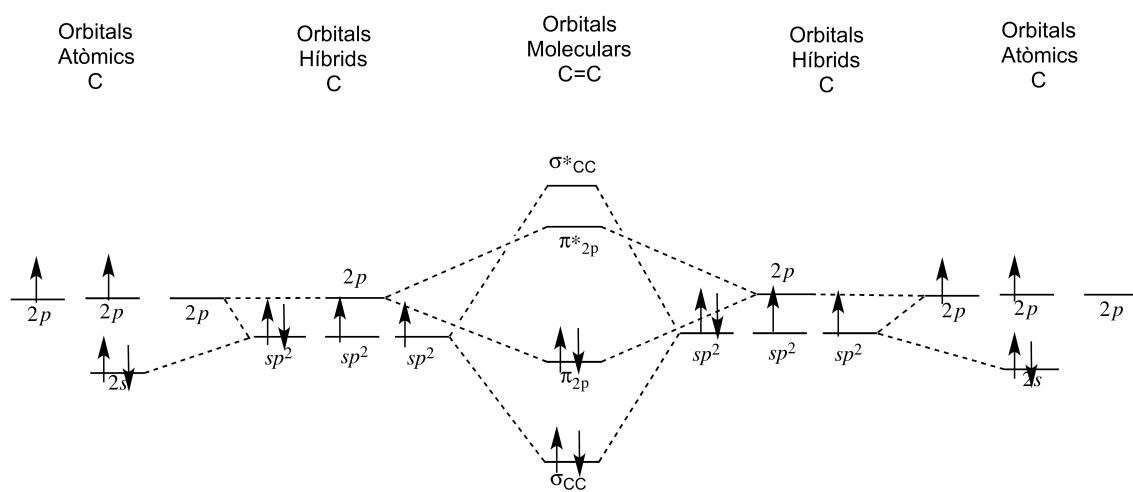


Figura 3.42. Diagrama d'OM per a l'enllaç $\text{C}=\text{C}$ de la molècula de C_2H_4 a partir dels orbitals híbrids sp^2 . Fixeu-vos en que la formació de l'enllaç doble es deu a un enllaç σ_{CC} i a un enllaç π . Per cada un dels C queden dos OH sp^2 per enllaçar-hi els H, i així es formarien 4 OM σ_{CH} .

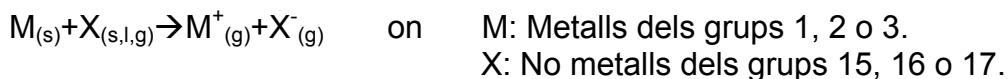
3.3 ENLLAÇ IÒNIC

L'enllaç iònic es pot definir com la interacció electrostàtica, forta i sense propietats direccionals que es produeix entre espècies carregades. Es pot definir un compost iònic com un sòlid format per càrregues oposades formant una xarxa tridimensional.

Aquesta distribució d'ions és de tal forma que es maximitzen les forces atratives entre ions amb càrregues oposades i es minimitzen les forces repulsives entre els ions amb la mateixa càrrega, mantenint els ions units de la forma més compacta possible.

L'enllaç iònic es dóna entre elements de baix potencial d'ionització, com el sodi, i elements d'elevada afinitat electrònica, com el clor, és a dir, entre elements d'electronegativitat molt diferent.

Cal tenir en compte però que el procés



és sempre endotèrmic si no es considera l'estabilització per l'atracció electrostàtica entre partícules de càrrega oposada.

Existeixen compostos iònics formats per ions simples, com ara el NaCl, MgO,... i també per ions complexes, com ara NH_4MnO_4 , NMe_2Cl , ...

3.3.1. Estructures cristal·lines

Els sòlids iònics es presenten en forma de cristall. Una estructura cristal·lina és una dispersió (iònica, atòmica o molecular) ordenada que presenta una determinada periodicitat en l'espai. S'anomena **node** a cadascuna de les posicions de l'espai on s'ubica el motiu que es va repetint en el cristall.

Podem pensar que un cristall perfecte és aquella disposició d'àtoms o molècules que segueix una pauta de regularitat i periodicitat a l'espai tridimensional. En aquesta assignatura només considerarem cristalls perfectes i modelitzarem els ions, àtoms o molècules que els formen com a punts a l'espai.

Segons la natura de l'entitat que ocupa cada node, els cristalls es classifiquen en:

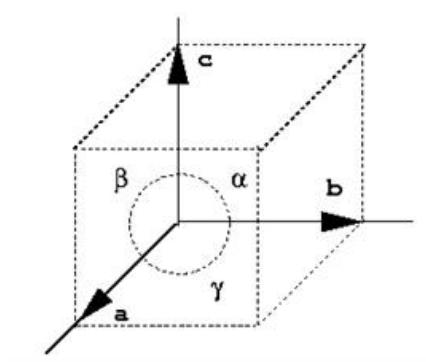
- **Iònics:** a cada node hi ha un ió. Són els que estudiarem en aquest apartat de la lliçó.
- **Metàl·lics:** els nodes vénen determinats per la posició dels nuclis dels àtoms metàl·lics
- **Moleculars:** el motiu és una molècula (per exemple, els cristalls de molècules orgàniques)
- **Covalents:** el motiu és un àtom, tot i que entre ells poden estar units per enllaços covaments (cas del diamant)

Tal com hem dit, en aquest apartat es tractaran els sòlids iònics. Segons criteris cristal·logràfics, aquests es poden classificar en:

- Sòlids cristal·lins: L'ordre es manté en distàncies llargues.
- Sòlids amorfs: Només es manté per a certes distàncies.

Quan un motiu coherent es repeteix a l'espai obtenim un ordre. Si aquest motiu coherent és un grup d'àtoms, llavors es parla de cristall. En un cristall, el grup d'àtoms que es repeteix s'anomena **cel·la elemental**, i es defineix com la unitat més estructurada (amb més simetria) i més petita que reproduceix el cristall per repetició mitjançant tres únics vectors de translació: a , b i c .

Els vectors de translació a , b i c i les seves posicions relatives alfa (α), beta (β) i gamma (γ) defineixen la cel·la i el sistema cristal·lí. Hi ha 7 sistemes cristal·lins distints.



Per exemple:

Sistema cúbic:	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Sistema ortorròmbic	$a \neq b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Sistema triclinic	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Figura 3.43. Representació dels vectors de translació d'una cel·la primària i dels seus angles.

Auguste Bravais va demostrar que, associats a aquests 7 sistemes hi ha únicament 14 possibles xarxes cristal·lines, les quals s'anomenen **xarxes de Bravais**. Cada cristall de la natura està basat en reproduir una de les 14 xarxes de Bravais, les quals es mostren a la següent taula:

Taula 3.4 : Xarxes d'Auguste Bravais

Sistema	(a, b, c)	(α, β, γ)	Xarxa de Bravais	Exemple
Cúbic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple	CsCl (cada ió)
			Cos centrat	Cations de TiO_2
			Cara centrada	Clorurs del NaCl Anions de ZnS (Benda) Cations de CaF_2
Ortoròmbic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple	
			Cos centrat	
			Extrem centrat	
			Cara centrada	
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple	
			Cos centrat	
Monoclínic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Simple	
			Extrem centrat	
Romboidal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Simple	Calcita
Triclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Simple	Dicromat de potassi
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Simple	Grafit, NiAs, CaCl_2 Anions de ZnS (Wurtzita)

SYSTEMES CRYSTALLINS	cubique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	quadratique $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	orthorhomboïque $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	monoclínique $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$	rhomboédrique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	triclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
RESEAUX DERIVÉS (réseaux de BRAVAIS)	simple centré à faces centrées	simple centré à faces centrées	simple centré à faces centrées	simple à deux faces centrées à faces centrées	à deux faces centrées	à deux faces centrées	

Figura 3.44. Representació gràfica dels 7 sistemes cristal·lins i de les 14 xarxes de Bravais.

3.3.1.1. Tipus de cel·la elemental.

Segons l'estructura de la cel·la elemental, aquesta es classifica en:

- **Cel·la primitiva (P).** Quan només hi ha àtoms al vèrtex de la cel·la.
- **Cel·la centrada al cos (I).** És una cel·la primitiva amb un àtom al mig.
- **Cel·la centrada a una cara A, B, C.** És una cel·la primitiva amb un àtom en dues cares oposades. A, B, C indiquen si la cara ocupada és perpendicular al vector a, b o c.
- **Cel·la centrada a les cares (F).** És una cel·la primitiva on totes les cares tenen al mig un àtom.

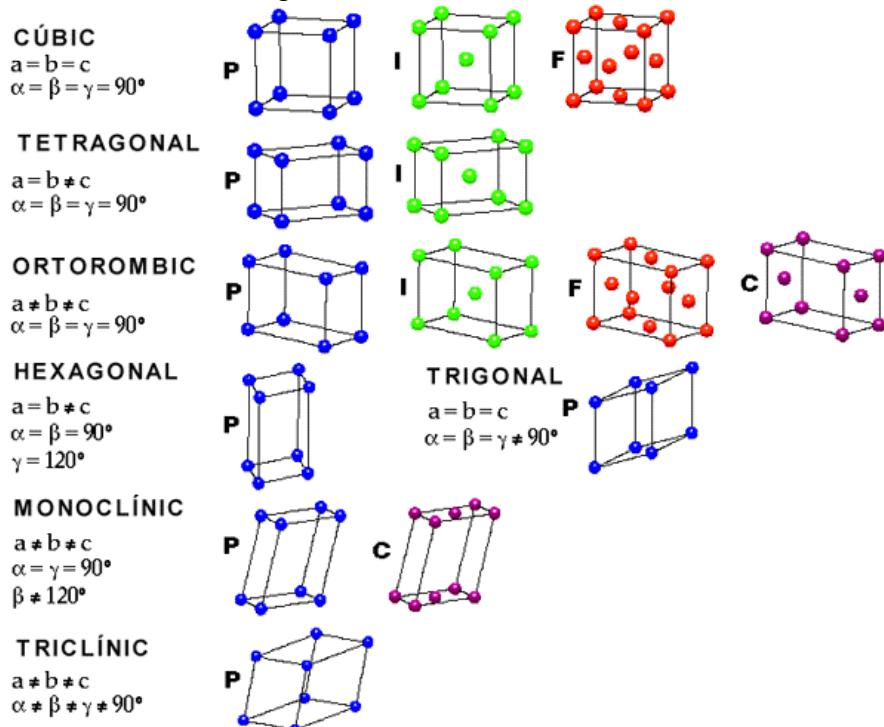
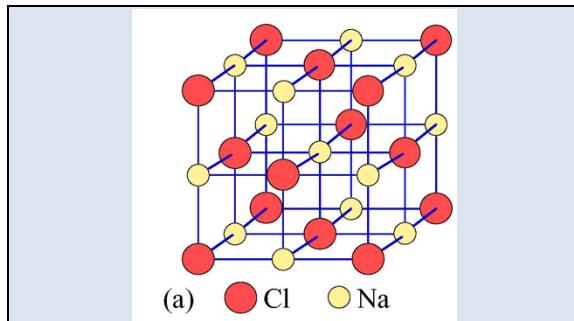


Figura 3.45. Cel·les elementals

Figura 3.46. L'estructura de tipus NaCl. Es tracta de dues xarxes cúbiques centrades a les cares interpenetrades (una d'anions i l'altra de cations), on totes les posicions son equivalents i intercanviables entre cations i anions (veure la figura de la dreta). Aquest tipus de xarxa o estructura l'acostumen a adoptar compostos iònics d'estequiometria MX amb els ions simples o bé complexos amb simetria esfèrica.



3.3.1.2. Nombre de coordinació

El nombre de coordinació d'un ió es defineix com el nombre de contraions més propers a aquest. Aquests ions propers formen l'esfera de coordinació.

Cal tenir present que pot haver-hi una primera esfera de coordinació, una segona, ... A la figura que segueix es mostra com a l'estructura de tipus clorur de sodi (NaCl) el nombre de coordinació és 6: cada catió es troba envoltat de 6 anions i a l'inrevés. El nombre de coordinació serà en tots dos casos 6.

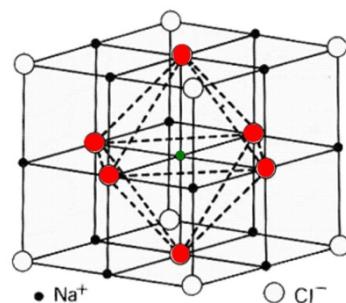


Figura 3.47. Els sis anions marcats mostren que el nombre de coordinació del Na^+ és 6 pel cristall de NaCl. Aquest nombre de coordinació també és 6 pels cations.

3.3.2. Difracció de Raigs X

En un cristall és possible determinar la distància mitjana que hi ha entre ions i la disposició d'aquests. Una de les tècniques experimentals més emprades és la de **difracció de raigs X**.

3.3.2.1. Interferències

A partir de l'experiment de la doble reixa de Huygens es pot veure quin és el comportament de dues ones que interfereixen (cadascuna d'elles com a resultat de la primera passant per una escletxa).

Si ens fixem amb la figura, veiem que el resultat dóna unes zones més il·luminades (interferències constructives) i parts fosques (interferència destructiva).

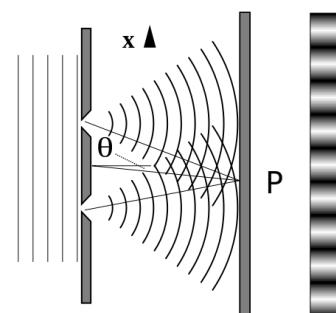


Figura 3.48.

Experiment de Young de la doble escletxa

La diferència entre distància recorreguda pels dos feixos es pot escriure com:

$$|r_1 - r_2| = h \sin \theta \quad (2.16)$$

on h és la distància entre les dues escletxes.

Per tal de que la interferència entre els dos feixos sigui constructiva, la diferència de distància recorreguda ha de ser una nombre sencer de vegades la longitud d'ona de la radiació electromagnètica (Raig X), és a dir: $|r_1 - r_2| = n\lambda$

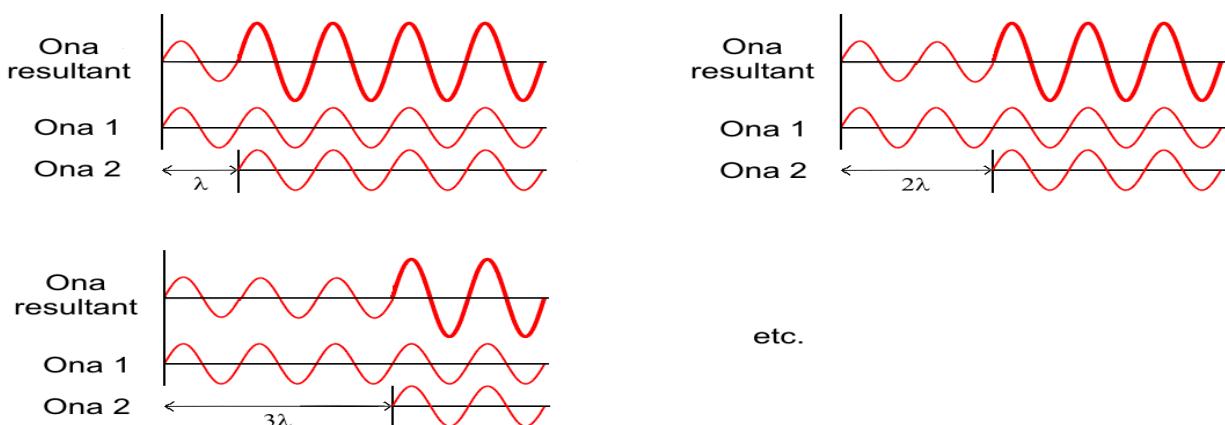


Figura 3.49. Interferència constructiva d'ones

Fixeu-vos que si la distància entre les dues ones fos de la meitat de la longitud d'on, les interferències serien destructives: $|r_1 - r_2| = (n + \frac{1}{2})\lambda$

Per tal de que el diagrama de difracció pugui ser observat, cal que la distància de separació entre feixos (h) sigui del mateix ordre que la longitud d'ona de la radiació utilitzada. Normalment la distància entre ions en una cristall és de l'ordre de 1\AA , el que fa que els raigs X siguin els més convenientss a utilitzar.

3.3.2.2. L'equació de Bragg

Quan els raigs X arriben a la superfície del cristall amb un angle d'incidència θ . Veiem que aquesta radició és difractada degut a la reflexió sobre una sèrie de plans cristal·lins que presenta el nostre cristall.

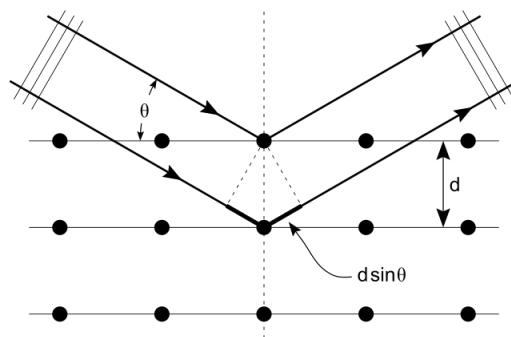


Figura 3.50. El feix d'entrada es reflecteix amb un angle 2θ , produint un zona de reflexió en el patró de difracció.

Tal com ja s'ha comentat, per tal de que la interferència sigui constructiva, la diferència de distància recorreguda (en aquesta cas dependrà la distància entre plans d i l'angle d'incidència θ) ha de ser un nombre enter de vegades la longitud d'ona.

Sabent aquesta condició podem escriure la coneguda equació de Bragg com:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.17)$$

amb ordres de reflexió iguals a $n=1,2,3 \dots$

A partir de la longitud d'ona de la radiació incident es pot determinar els diferents angles respecte els quals hi ha difracció, i per tant s'en poden trobar les distàncies interplanars. Cada compost químic cristal·lí té la seva pròpia sèrie de distàncies, i per tant la difració ens permet identificar els diferents tipus de cristalls.

3.3.3. Tipus d'empaquetaments

La forma en què s'ordenen els ions per formar un cristall és el que es coneix com empaquetament. Aquest concepte serà molt important quan tractem l'enllaç metàl·lic, tot i que també té lloc en la formació dels cristalls iònics.

El primer que s'ha de considerar és el fet que una sal és un conjunt d'anions idèntics, els quals obeyeixen a una disposició tridimensional cristal·lina. Es pot fer un estudi d'aquestes estructures o **empaquetaments** considerant-les la superposició de diverses capes d'àtoms. Dins dels forats que generen aquests empaquetaments s'hi col·locaran els cations, per així tenir l'estructura cristal·lina corresponent.

Els diferents tipus d'empaquetaments que estudiem són els següents:

Tipus d'empaquetaments d'esferes

- No compactes
 - Cúbica simple
 - Cúbica centrada en el cos
- Compactes
 - Hexagonal compacte
 - Cúbic compacte centrat a les cares

Els tipus d'estructures més freqüents per les disposicions de motius cristal·lins (usualment anions en els compostos iònics o bé àtoms en els metàl·lics) són les compactes i les no compactes. Per a cada cas en senyalem els tipus més habituals:

- No compactes:

En el sistema d'esferes no compactes, aquestes es disposen seguint una pauta de quadrícula. Un model bidimensional d'això ho constitueix

la figura següent, que s'ha obtingut en arrenglerar de la manera escaient un grup de taronges que aquí actuen a mode de motiu:

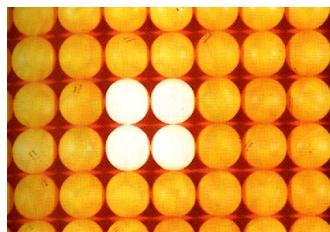


Figura 3.51. Sistema bidimensional cúbic no compacte.

- **Cúbica simple.** El sistema cristal·lí cúbic simple s'obté apilonant diferents capes no compactes (com la bidimensional de sobre) però de tal manera que cada motiu d'una capa quedi exactament per sobre de la taronja de la capa inferior. A continuació es mostra l'estructura i la **cel·la unitat** que li correspon al sistema cristal·lí cúbic simple:

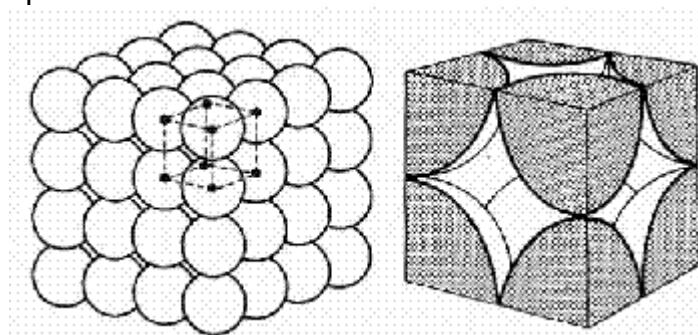


Figura 3.52. Sistema cúbic simple. A l'esquerra es representa el cristall i una cel·la unitat. A la dreta es mostra l'estructura de la cel·la unitat.

Les principals característiques geomètriques d'aquest arranjament són:

- Com a mitjana, hi ha 1 motiu per cel·la: a la cel·la unitat que s'ha dibuixat a dalt s'observa com aquesta conté vuit octants d'esfera (un octant a cadascun dels vèrtexs del cub). Vuit octants sumen un motiu. Veiem, doncs, que segons aquest recompte, *un motiu pot pertànyer a diferents cel·les unitat*.
- El nombre de coordinació és 6 (cada motiu té 6 motius que es troben a una mateixa distància mínima).
- El factor d'ocupació de volum o d'empaquetament és del 52.3% (suposant que tots els motius són esfèrics i que es toquen).

Exercici 3.25: Amb l'ajuda de les fotos i diagrames, comprova que en el sistema cúbic no compacte hi ha un motiu per cel·la i que el nombre de coordinació és 6.

- **Cúbica centrada en el cos.** Es correspon amb el sistema cristal·lí del mateix nom. S'obté aquest empaquetament en superposar

capes no compactes però ara procurant que, en una capa, cada motiu quedí encaixonat per quatre de la capa de sota (i de sobre), com en aquest cas:

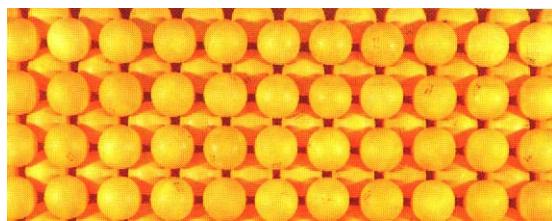


Figura 3.53. Empaquetament cúbic centrat al cos

Figura 3.54.

D'aquesta manera, la xarxa queda disposada tal i com es mostra a continuació:

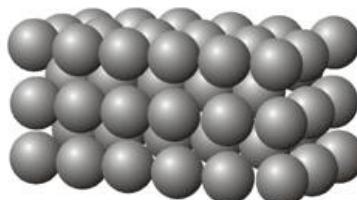


Figura 3.55. Empaquetament cúbic centrat al cos

En aquest cas, la cel·la unitat es la que es mostra a continuació en tipus diferents de representació:

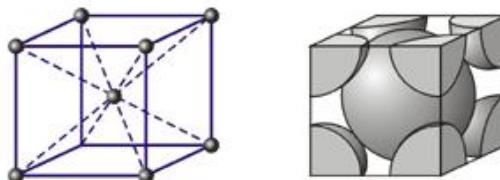


Figura 3.56. Cel·la unitat del sistema no compacte cúbic centrat en el cos. Es veu clarament (a l'esquerra) com el nombre de coordinació és 8. En el centre es mostra com cada cel·la unitat conté 2 motius.

Les principals característiques geomètriques del sistema cúbic centrat en el cos són:

- Com a mitjana, hi ha 2 motius per cel·la.
- El nombre de coordinació és 8.
- **El factor d'ocupació o d'empaquetament** és del 68.0%

Exercici 3.26: Amb l'ajuda dels diagrames i esquemes, comprova que en el sistema cúbic centrat en el cos hi ha, de mitjana, dos motius per cel·la i que el nombre de coordinació és 8.

- **Compactes (empaquetaments compactes d'esferes).** Es tracta de l'empaquetament conegut més eficaç en el cas d'empaquetar esferes idèntiques. De fet, en apilonar de manera més eficaç un conjunt d'esferes (de taronges, per exemple) la disposició que adopten és la

d'empaquetament compacte. En aquest tipus d'empaquetament, la capa bidimensional bàsica és la que es mostra a continuació:

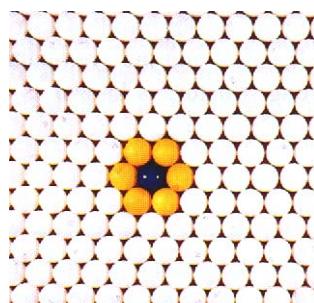


Figura 3.57. Sistema bidimensional compacte d'esferes. Alguns motius es mostren de diferent color per tal de poder apreciar millor la disposició relativa entre ells.

En aquest sistema, la segona capa d'esferes es posa sobre la primera de tal manera que cada motiu (esfera) s'acomoda sobre tres per sota i tres per sobre (aquesta és la disposició més estable i compacte). En aquesta figura es mostra com dues esferes de la segona capa (grogues) es posen per sobre de tres esferes de la capa inferior (esferes fosques):

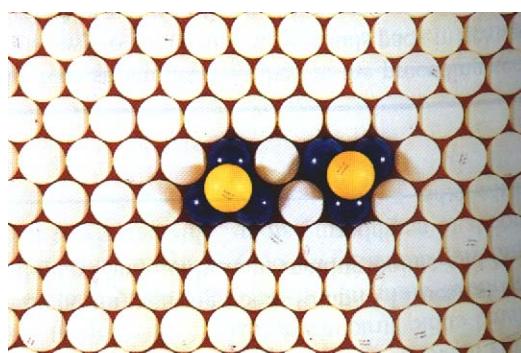


Figura 3.58. Disposició de dues esferes (motius grocs) de la segona capa per sobre de la primera (esferes blanques i fosques).

Pel que diem, la primera i segona capes sempre es disposen de la mateixa manera relativa. Es poden obtenir diferents tipus d'empaquetaments en disposar la tercera i successives capes de maneres diferents. En destaquem dues opcions bàsiques:

- *Hexagonal compacte*. La disposició de les capes és ABA, és a dir, la tercera capa es posa justament superposada a la primera, com en aquest esquema:

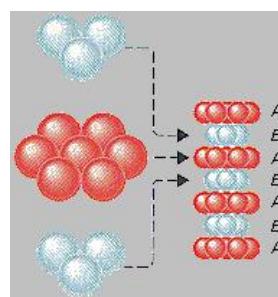


Figura 3.59. Disposició relativa de les tres primeres capes en el sistema compacte hexagonal. Les capes es disposen segons la pauta ABABABA....

A les fotos que segueixen², es mostren diferents perspectives i composicions de boles disposades en capes que segueixen la pauta ABA (es pot apreciar com la capa de dalt està perfectament superposada verticalment sobre la primera capa):



Figura 3.60. Empaquetament en capes ABA

En aquest cas, la cel·la unitat es pot entendre com un prisma recte de base hexagonal que té un motiu a cadascun dels 12 vèrtexs, un altre en el centre de cada base i 3 més en el centre del prisma i distribuïts de forma simètrica en el pla equatorial del prisma. Ho podem veure a la foto que segueix:



Figura 3.61. Capes en disposició ABABA..., on es mostra el sistema hexagonal.

Les característiques geomètriques del sistema hexagonal compacte són:

- Com a mitjana, hi ha 6 motius per cel·la.
- El nombre de coordinació és 12.
- **El factor d'ocupació o d'empaquetament** és del 74.0%

Exercici 3.27: Amb l'ajuda de diagrames, fotos i esquemes, comprova que, en el sistema hexagonal compacte, el nombre de coordinació és 12. Amb força més dificultat es pot veure que hi ha, de mitjana, 6 motius per cel·la.

² Podeu consultar altres fotos a http://iqc.udg.es/~emili/docent/eqem/galeria/eqem_galeria.html.

- **Cúbic compacte centrat a les cares.** Per obtenir el sistema cúbic compacte es disposen les capes d'esferes compactes segons la pauta ABCABCABC... És a dir, de les tres primeres capes cap d'elles està superposada verticalment de manera exacta sobre cap altra. Aquesta disposició es mostra a les fotos que segueixen:

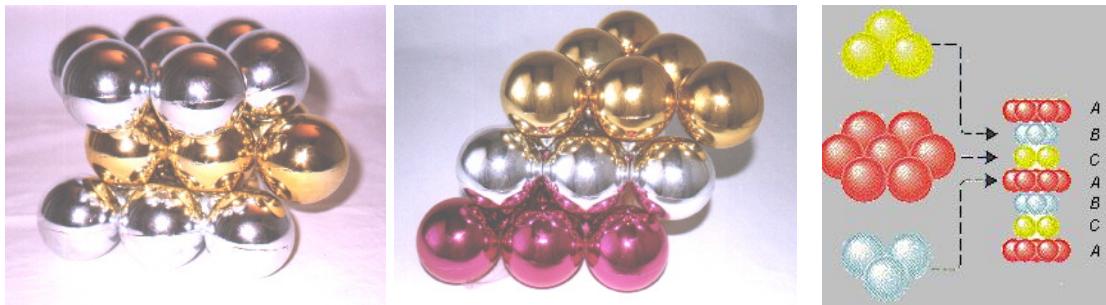


Figura 3.62. Empaquetament en capes ABC

Exercici 3.28: Una vegada es disposen les dues primeres capes A i B, caldria que comprovessis que la tercera capa té dues opcions: o posar-se justament superposada a la capa A (originant l'esquema ABA) o bé disposar-se d'una manera alternativa i de tal manera que no se sobreposa exactament ni sobre la capa A ni sobre la capa B (originant l'esquema ABC).

La cel·la unitat que es troba a l'esquema de capes ABCABCABC... es correspon amb el sistema cristal·lí cúbic centrat a les cares. Els esquemes que segueixen ho mostren:

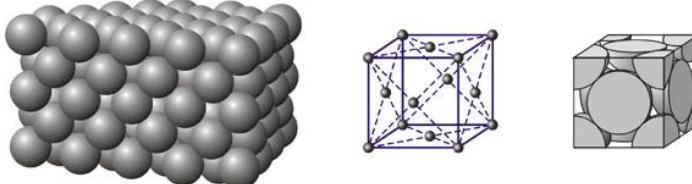


Figura 3.63. Capes en disposició ABCABC... A la dreta es mostra la cel·la unitat.

Les característiques més rellevants d'aquest sistema són:

- Com a mitjana, hi ha 4 motius per cel·la.
- El nombre de coordinació és 12.
- El factor d'ocupació és del 74.0%

Exercici 3.29: Amb l'ajuda dels diagrames, fotos i esquemes, comprova que en el sistema cúbic compacte centrat a les cares hi ha, de mitjana, 4 motius per cel·la i que el nombre de coordinació és 12.

En aquest esquema es pot apreciar com el sistema cúbic s'obté a partir de la disposició de capes ABCA i de tal manera que

aquestes capes formen plans que *no* són paral·lels a les cares del cub:

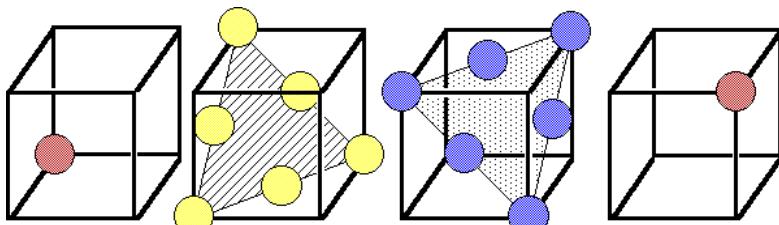


Figura 3.64. Les capes ABCA es van superposant successivament d'esquerra a dreta. El resultat és l'empaquetament cúbic compacte centrat a les cares.

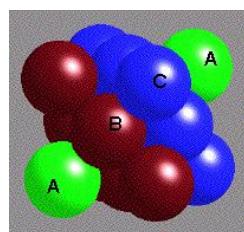


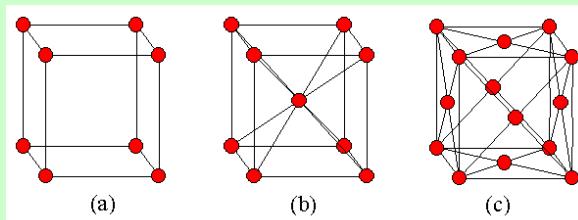
Figura 3.65. Disposició de les capes en el sistema cúbic compacte centrat a les cares.

El cub que es forma es mostra també en aquesta foto:



Figura 3.66. Les capes ABCA es van superposant successivament, es tracta de les capes obliquës (a l'esquerra) i planes (a la dreta) de colors diferents. El cub és la cel·la unitat del sistema cúbic compacte centrat a les cares. D'aquest cub se'n mostren dues vistes: a l'esquerra l'estructura de cub i, girant 45 graus la figura s'obté la vista de la dreta que mostra la disposició de les capes.

Exercici: A sota es representen tres cel·les unitat. Indica'n els seus noms i digues si es tracta de sistemes compactes d'esferes o no.



En els empaquetaments compactes es generen dos tipus d'intersticis o forats: es tracta dels forats octaèdrics o dels tetraèdrics, tal i com es mostra a les imatges següents:



Figura 3.67. Els dos tipus de forats que es generen en superposar dues capes compactes d'esferes.

Esquerra: grups d'esferes que formen, en el centre de l'agrupament, un forat amb simetria tetraèdrica. Dreta: el grup d'esferes forma un forat octaèdric al centre de l'agrupament. Girant 45 graus la figura de la dreta es pot observar el pla equatorial que a sobre i a sota té boles sobre els eixos axials.

Així, per exemple, si les boles de les fotos de dalt representen els anions en un cristall iònic, els cations es poden ubicar dins de tots o alguns d'aquests tipus de forats.

Exercici 3.30: Quin nombre de coordinació presenta un catió que es troba dins d'un forat tetraèdric? i dins d'un forat octaèdric?

3.3.4. L'energia reticular

Una de les propietats característiques dels compostos iònics és l'elevat punt de fusió. Aquesta propietat està directament relacionada amb l'energia de l'enllaç, que en el cas dels compostos iònics s'estén en les tres direccions de l'espai.

El procés $M_{(s)} + X_{(s,l,g)} \rightarrow M^+_{(g)} + X^-_{(g)}$ és el d'obtenció dels ions (isolats) a partir dels elements en el seu estat estàndard (sòlid, líquid o gasós). Aquest procés necessita energia. Ara bé, si posteriorment es formessin parells iònics es produiria una estabilització electrostàtica. Els compostos iònics però no es poden descriure com un sol parell iònic, sinó com una xarxa formada per molts ions (i els seus contraions) i, per tant s'hauran de considerar totes les interaccions electrostàtiques possibles entre tots els ions.

D'aquestes interaccions es pot deduir l'**energia reticular**, que és l'energia despesa en la formació d'un cristall iònic a partir dels ions en estat gasós separats una distància infinita entre tots ells.

L'energia reticular la modelarem com la suma de l'energia d'atracció entre els diferents ions que formen la xarxa cristal·lina i l'energia de repulsió deguda als núvols electrònics.

3.3.4.1. Constant de Madelung

En el següent quadre trobareu deduïda la constant de Madelung en el cas de considerar un cristall de NaCl i en el cas de tenir una xarxa fictícia monodimensional de ions. El més important és observar com la disposició dels ions en l'espai és el que dóna una constant de Madelung o una altra. És a dir, aquesta constant M dependrà de l'estructura cristal·lina que formi el nostre compost iònic. A la Taula 2.2 es llisten les constants per les estructures més típiques.

Taula 3.5 : Constants de Madelung per algunes estructures típiques.

Estequiomètria de la sal	Estructura de tipus...	M	Número de coordinació catió : anió
1:1 (MX)	Clorur de sodi o sal de roca (NaCl)	1.747558	6 : 6
	Clorur de cesi (CsCl)	1.762670	8 : 8
	Esfarelita = Blenda de zinc (ZnS)	1.63806	4 : 4
	Wurtzita (ZnS)	1.64138	4 : 4
1:2 (MX_2)	Beta-quars ($\beta\text{-SiO}_2$)	2.201	4 : 2
	Rutil (TiO_2)	2.408	6 : 3
	Fluorita (CaF_2)	2.51939	8 : 4
2:1 (M_2X)	Cuprita (Cu_2O)	(4.44248)	
2:3 (M_2X_3)	Corindó (Al_2O_3)	4.1719	6 : 4

* Pel rutil hi ha dues constants, una per cada dimensió i que pot variar de manera independent en el cristall.

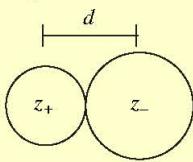
Per tant en aquest punt podem escriure l'energia d'atracció dels diferent ions com:

$$U_{\text{atracció}} = -\frac{N_A M e^2 |Z^+ Z^-|}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.18)$$

Podem veure que aquesta energia sempre és negativa. En gran part aquest terme és el responsable de la existència del cristall. Quant més propers estiguin els ions, en principi més estable seria el sistema.

Recuadro 4.1. Deducción de la ecuación de Born-Landé.

En un modelo puramente iónico, se supone que un sólido iónico está formado por esferas cargadas indeformables. En tal caso la energía de atracción entre dos esferas de distinta carga viene dada por la expresión:



$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_+ z_- e}{d}$$

z_+, z_- = Cargas iónicas (catión, anión)

ϵ_0 = permitividad del vacío ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1} \text{ J}^{-1}$)

d = distancia entre catión y anión

e = unidad elemental de carga ($1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)

En un sólido iónico, hay más interacciones que en un par iónico. Así, un catión sodio en el cloruro sodio sufre la atracción de los seis cloruros que le rodean inmediatamente, pero las repulsiones de 12 cationes sodio situados más lejos, etc. (ver 4.6). La suma de todas esas atracciones-repulsiones se puede calcular geométricamente (recuadro 4.2) y su resultado es la *constante de Madelung* (M).

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{M z_+ z_- e}{d}$$

Si sólo existiera la atracción entre los iones, éstos se aproximarían infinitamente hasta fundirse. Si ésto no es así es porque la repulsión existente entre sus cortezas electrónicas acaba por detener la aproximación a una distancia en la que la energía se hace mínima. La energía de repulsión se puede expresar como

$$E_R = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{B}{d^n}$$

donde B es una constante y n es el factor de Landé, que refleja la resistencia a acercarse estrechamente un ion al otro. La energía total queda como:

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{M z_+ z_- e}{d} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{B}{d^n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{M z_+ z_- e}{d} + \frac{B}{d^n} \right) \quad (1)$$

En el equilibrio, los iones se colocan a una distancia d_0 en la que la energía se hace mínima:

$$\frac{dE}{dd} = 0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{M z_+ z_- e}{d_0^2} - \frac{nB}{d_0^{n+1}} \right) \quad (2)$$

lo que físicamente equivale a decir que la fuerza de atracción y repulsión se hacen iguales. Despejando B en (2)

$$B = -\frac{M z_+ z_- e d_0^{n-1}}{n}$$

y sustituyendo en (1) (E_0 es la energía en el equilibrio)

$$E_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{M z_+ z_- e}{d_0} - \frac{M z_+ z_- e}{nd_0} \right) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{B}{d^n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{M z_+ z_- e}{d_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

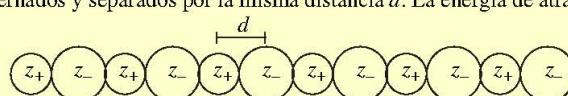
Para expresar el resultado en forma de entalpía de red hay que cambiar el signo de la expresión y multiplicarla por el número de Avogadro para contener 1 mol de sustancia:

$$\Delta H_U(\text{estimada}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{N_A M z_+ z_- e}{d_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

Se han propuesto otras ecuaciones que emplean funciones distintas de la aquí empleada para la modelizar la energía de repulsión o que consideran otros factores como las atracciones de Van der Waals.

Recuadro 4.2. Cálculo de la constante de Madelung

Calculemos la constante de Madelung para una red ficticia de una sola dimensión formada por igual número de cationes y aniones alternados y separados por la misma distancia d . La energía de atracción entre los iones de un par iónico es:



$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_+ z_- e}{d}$$

Pero en la red cada ion es atraído por *dos* iones de carga contraria situados a la distancia d , repulsado por *dos* iones de la misma carga situados a una distancia $2d$, pero a la vez atraído por *dos* iones de carga contraria situados a $4d$... La energía de atracción culómbica es la suma de todas contribuciones:

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2z_+ z_- e}{d} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2z_+ z_- e}{2d} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2z_+ z_- e}{3d} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2z_+ z_- e}{4d} + \dots = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_+ z_- e}{d} \times 2 \times \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right)$$

La suma de la serie entre paréntesis converge en $\ln 2$, por lo que la energía de atracción en la red es $2 \ln 2 = 1,386$ veces la del par iónico. Este es el valor de la constante de Madelung que, obsérvese, depende sólo de la geometría de la red.

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2z_+ z_- e}{d} \times 1,386$$

Extret dels apunts de EQYEM de Jesús Alcañiz. Universidad de Alcalá

3.3.4.2. Equació de Born-Landé

Si només tinguéssim en compte l'energia d'atracció entre els ions de la xarxa, aquests col·lapsarien entre ells (quan més petita la distància més negativa seria l'energia). Aquest fet es dóna perquè els ions no són esferes rígides no puntuals, sinó que presenten una estructura electrònica pròpia, i per tant apareixen forces repulsives entre ells a mesura que s'acosten. Aquestes es coneixen com les **repulsions de Pauli**.

Sabem que les forces repulsives augmenten (es fan més positives) a mesura que la distància interiòrica (r) disminueix. Aquestes forces es poden modelar fent servir diferents equacions:

$$U_{\text{repulsió}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{B}{r^n} \text{ proposada per Born o } U_{\text{repulsió}} = b e^{\frac{-r}{a}} \text{ proposada amb Mayer.}$$

La suma de les dues contribucions ens donarà l'energia reticular (U_0):

$$U_0 = U_{\text{atracció}} + U_{\text{repulsió}} = -\frac{N_A}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{M|Z^+||Z^-|e^2}{r_0} - \frac{B}{r^n} \right) \quad (2.19)$$

A partir de considerar que aquesta energia ha de ser mínima (és a dir, que la seva derivada respecte a la distància interiòrica, r , s'ha d'anular) es pot trobar una relació entre les constant B i r_0 (distància òptima entre ions). Aquesta expressió ens permet escriure la coneguda com equació de **Born-Landé**:

$$U_0 = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{N_A M |Z^+||Z^-| e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (2.20)$$

amb $r_0 \approx r_M^+ + r_X^-$

Aquesta expressió teòrica de l'energia reticular té errors només de l'ordre de l'1 al 10%.

Tal com ja s'ha dit, la constant de Madelung, M , depèn de l'estructura cristal·lina del nostre compost. Per altra banda, els valors de n es poden obtenir a partir de mesures de compressibilitat del sòlid, però també a partir de consideracions teòriques, com és el mètode de Pauling.

Pauling parteix de la base que els ions amb més electrons tenen una densitat de càrrega superior i radis més grans. Aquests, doncs, donen lloc a repulsions més importants i, per tant, valors de n superiors. És per això que proposa diversos valors teòrics de n pels ions.

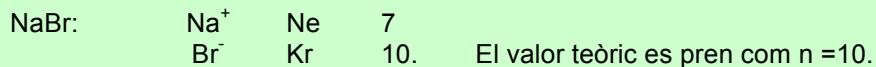
Taula 3.6 : Valors de n per a diferents configuracions de gasos nobles

Configuració de gas noble de l'ió	n
He	5
Ne	7
Ar	9
Kr	10
Xe	12

Per a una determinada sal, es mira quin és l'ió amb configuració de gas noble de nombre atòmic Z major. A partir d'aquest gas noble es troba el valor de n que correspon al cristall i que cal emprar a la fórmula de Born-Landé. Ho podem veure a l'exemple següent:

Exercici 3.31: Obtenir el valor de n a emprar a l'equació de Born-Landé pel cas de la sal de NaBr.

Procediment: Primer es consideren els ions de Na^+ i de Br^- que es formen. A continuació es comprova quin gas noble els correspon en completar els seus octets. En aquest cas el Ne i el Kr, respectivament. Per a cada gas noble es considera el valor de n de la taula de més amunt. Es pren el valor més gran dels dos:



En aquest cas, el valor experimental és n=9.5.

Exercici 3.32: Exercici: Obtenir el valor de n a emprar a l'equació de Born-Landé pel cas de la sal de LiF.

Solució: n=7.

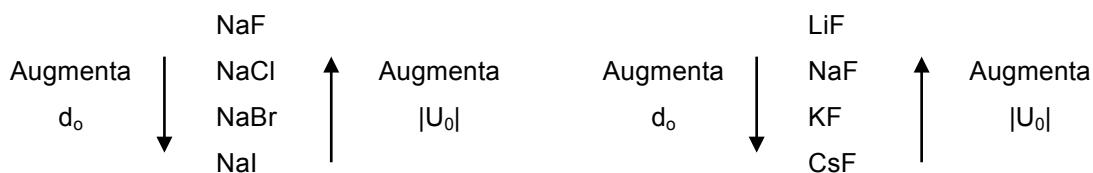
Una altra opció és la que recomana Cotton: emprar la mitjana dels valors de n de cada ió. En aquest cas, pel NaBr es prendria $n=(7+10)/2=8.5$ i pel LiF es consideraria el valor $(5+7)/2=6$.

Si s'analitza l'equació de Born-Landé, podem afirmar que l'energia reticular d'un cristall iònic depèn de:

- Els radis iònics.
- Les càrregues dels ions
- L'estequiometria
- La configuració electrònica

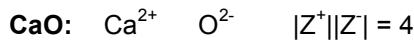
Aquests factors estan relacionats entre ells i els que afecten més són la distància interiònica i sobretot, l'estequiometria i la càrrega dels ions.

Exemple: La U_0 augmentarà en valor absolut en disminuir la distància interiònica.



Per tant, l'halogenur alcalí amb major U_0 (en valor absolut) serà el LiF.

Exemple: La U_0 augmenta en valor absolut en augmentar la càrrega dels ions



BN: B^{3+} N^{3-} $|Z^+||Z^-| = 9 \rightarrow$ si fos iònic pur. És un dels compostos més durs que existeixen.

3.3.4.3. Equació de Born-Mayer

A partir de l'equació de Born-Landé, es varen trobar diferents aproximacions que permetien calcular l'energia reticular sense conèixer totes les dades iòniques i cristal·logràfiques.

Concretament Born i Mayer varen trobar una bona relació entre el valor de n i r_0 . Ambdós creixien al mateix temps, amb la següent relació de proporcionalitat:

$$n = \frac{r_0}{\rho} \text{ on } \rho = 34,5 \text{ pm} \quad (2.21)$$

Aquesta relació es compleix en la majoria dels cristalls. D'aquesta forma podem reescriure l'equació de Born-Landé com l'equació de Born-Mayer com:

$$U_0 = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{N_A M |Z^+||Z^-| e^2}{r_0} \left(1 - \frac{\rho}{r_0} \right) \quad (2.22)$$

3.3.4.4. Equació de Kapustinskii

Un altre dels problemes que pot comportar l'equació de Born-Landé (i encara també la de Born-Mayer) és el fet de que s'ha de conèixer l'estructura cristal·lina de la sal per tal de poder-ne calcular l'energia reticular. Al 1956, Kapustinskii, va deduir una expressió que dóna l'energia reticular sense

necessitat de conèixer l'estructura cristal·lina, i per tant sense conèixer-ne la constant de Madelung.

Definint el nombre de ions que intervenen a la fórmula empírica d'un compost com γ , es pot veure que el quotient de la constant de Madelung, M, respecte aquest valor (M/γ) es manté pràcticament constant per a tots els cristalls. Fins i tot tenint en compte la distància interiònica ($\frac{M}{r_0\gamma}$) encara presenta una relació

més constant. Kapustinskii dedueix un valor α , com $\alpha = \frac{2M}{\gamma}$, a on aquest paràmetre és quasibé constant. Prendent el valor de $\alpha=1,747558$, i substituint els diferents valors de les constant, trobem la següent equació:

$$U_0 = -\frac{290,4\gamma|Z^+Z^-|}{r_0} \left(1 - \frac{0,345}{r_0}\right) \text{kcal mol}^{-1} \quad (2.23)$$

(a on r_0 és amb Å)

En tots els casos, les energies reticulars són sempre molt negatives i, per tant els compostos iònics sempre tenen tendència a formar xarxes tridimensionals a partir dels seus ions si és que inicialment es trobessin separats una distància infinita entre ells.

Si estudiem, per exemple el punt de fusió, aquest augmenta en valor absolut quan augmenta l'energia reticular U_0 (en valor absolut). Així, atès que U_0 disminueix en augmentar la distància interiònica, el punt de fusió també ho farà. També el punt de fusió augmentarà amb la càrrega dels ions. Ho podem veure a les taules que segueixen:

	NaF	NaCl	NaBr	NaI
d_0 (Å)	2.31	2.81	2.98	3.23
Pf (°C)	988	800	740	660

	NaF	CaO
d_0 (Å)	2.31	2.40
q	1:1	2:2
Pf (°C)	988	2570

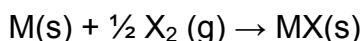
Llegenda: d_0 = distància interiònica, Pf = punt de fusió, q = càrrega absoluta dels ions.

Aquestes característiques poden ser sinèrgiques. Així, per exemple, existeixen compostos com l'alúmina (Al_2O_3) amb distàncies interiòniques petites i càrregues altes que tenen energies reticulars molt grans. Per aquest motiu resulten ser materials refractaris.

3.3.5. Cicle de Born-Haber

L'energia reticular d'un cristall no es pot mesurar directament. La seva definició és teòrica i només es pot obtenir experimentalment d'una forma indirecta a través del **cicle de Born-Haber**, un cicle termodinàmic. Aquest cicle no és res més que l'aplicació de la llei de Hess, ja que ens permet calcular l'energia associada a un procés químic a partir de un camí alternatiu representat per la suma d'altres processos a on se'n coneix la seva energia associada.

El procés de formació d'un cristall iònic d'un halogenur alcalí (MX) a partir dels elements corresponents es pot descriure com:



Aquest procés, però es pot dividir en diferents processos més senzills:

Figura 2.0 : Sublimació del metall:

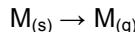


Figura 2.1 : Sublimació o vaporització del no metall:

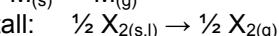


Figura 2.2 : Dissociació del no metall:

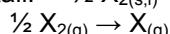


Figura 2.3 : Ionització del metall:

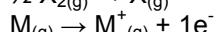


Figura 2.4 : Ionització del no metall:

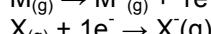
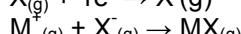
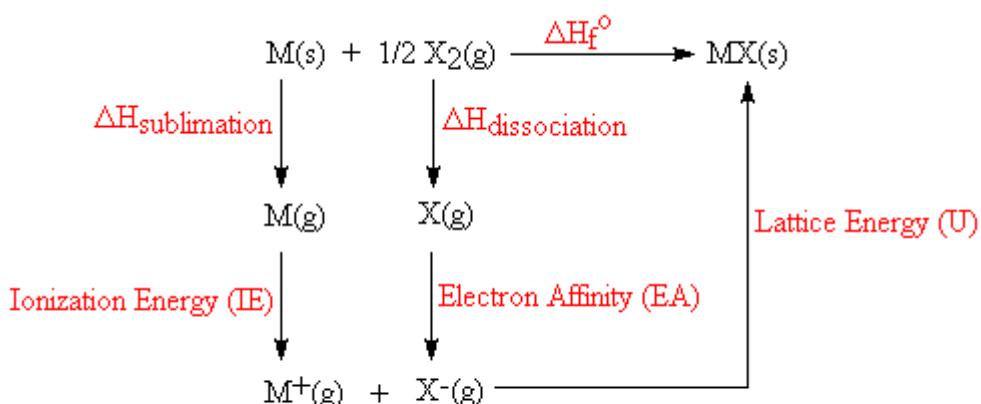


Figura 2.5 : Solidificació del cristall iònic:



Tots aquest conjunt de reaccions es poden representar mitjançant un diagrama d'entalpies o cicle de Born-Haber que implica un balanç energètic (que serà particular de cada cicle a tractar):

$$\Delta H_{\text{formació}} = \Delta H_{\text{sublimació}} + I_{\text{metall}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{dissociació}} - A_{\text{no metall}} + U$$



$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_{\text{sub}} + \text{IE} + \Delta H_{\text{diss}} - \text{EA} + U$$

Figura 3.68. Cicle de Born-Haber

Per a la majoria de compostos no té cap sentit emprar el cicle de Born-Haber amb la finalitat de calcular l'energia reticular, U_0 , tenint en compte els bons resultats de l'equació de Born-Landé. Normalment coneixem les dades

cristal·lines del cristall, el que ens permet poder trobar l'energia reticular de forma teòrica. La dada més important que es pot extreure dels cicles de Born-Haber són els **calors de formació** del cristall, que són un bon criteri per saber si un compost iònic és estable o no.

El proper exercici sintetitza, en forma d'exercici model, com se sol formular una pregunta típica sobre el cicle de Born-Haber.

Exercici 3.33: Ateses les dades termodinàmiques següents:

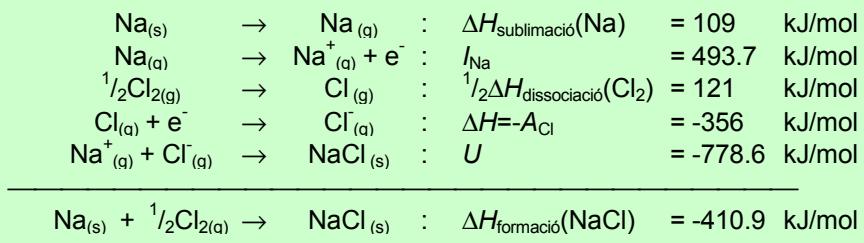
- Potencial de ionització del sodi: 493.7 kJ/mol
- Afinitat electrònica del clor: 356 kJ/mol
- Entalpia de vaporització (sublimació) del sodi: 109 kJ/mol
- Energia de dissociació del clor: 242 kJ/mol
- Energia reticular de la sal de NaCl: -778.6 kJ/mol

calcula quina és l'entalpia de formació del clorur de sodi.

Solució: Cal aplicar correctament les equacions que s'han explicat, sempre d'acord amb la llei de Hess. El resultat es planteja a través de l'equació del balanç energètic:

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{formació}} &= \Delta H_{\text{sublimació}} + I + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{dissociació}} - A + U \\ &= (109 + 493.7 + 121 - 356 - 778.6) \text{ kJ/mol} = -410.9 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

El resultat negatiu indica que la formació de la sal és un procés favorable energèticament. La dificultat en l'aplicació de la fórmula rau en el fet de saber emprar correctament el signe de l'afinitat electrònica i en aplicar bé els coeficients estequiomètrics. Aquest càlcul es pot establir també a través de la llei termodinàmica de Hess:



La formulació que s'ha presentat és general i l'esquema següent ens ho representa de manera simbòlica:

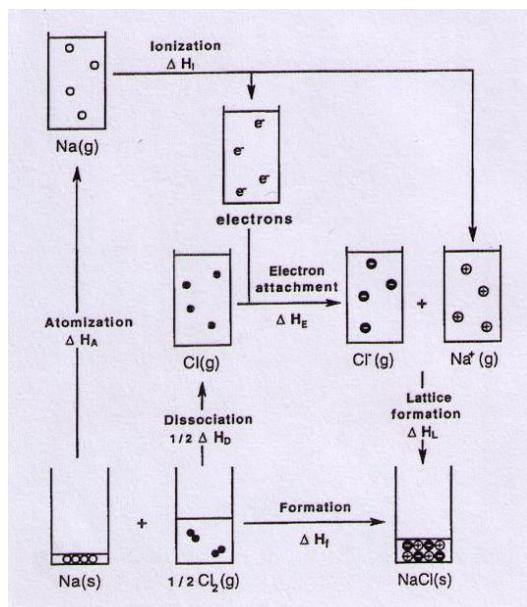


Figura 3.69. Representació gràfica del cicle de Born-Haber pel cas de la formació del cristall de la sal de roca (NaCl). Cal parar atenció en els signes de les entalpies dels diferents processos involucrats, així com en l'estequiometria del compost en relació a la fórmula de cada substància original.

En aquest esquema es mostren els ‘salts’ energètics involucrats en el cicle, també en l'exemple de la formació del cristall de NaCl:

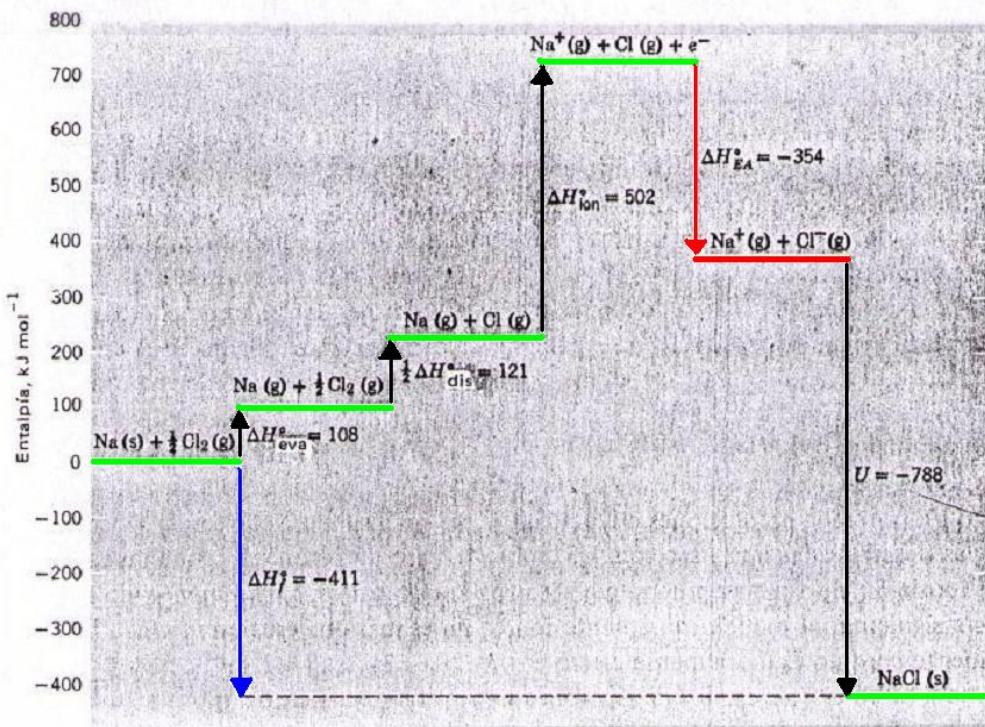


Figura 3.70. Representació de les diferents demandes energètiques involucrades en el cicle de Born-Haber pel cas de la formació del cristall de NaCl. Cal parar atenció en dos aspectes essencials: en l'estequiometria i en els signes de les entalpies. L'afinitat electrònica no sempre apareix en els cicles amb el mateix signe.

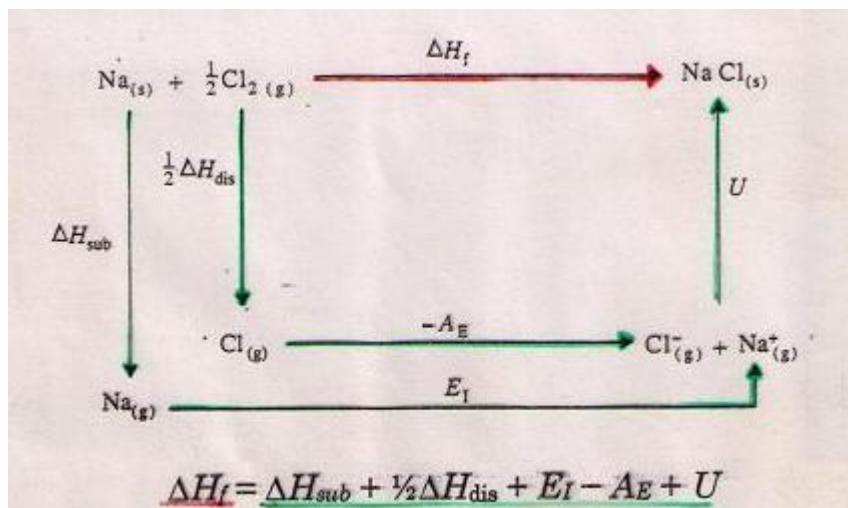
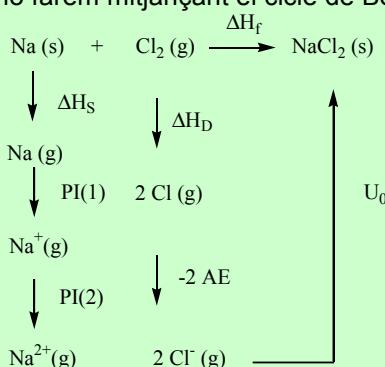


Figura 3.71. Cicle de Born-Haber per a calcular l'energia reticular del clorur de sodi.

Exercici 3.34: És estable la sal de diclorur sòdic (NaCl_2)? Considera només els termes entàlpics.

Solució: Per respondre aquesta pregunta s'ha de veure si el procés $\text{Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaCl}_2$ és espontani. Si no és espontani (si no té una entalpia negativa), el procés natural serà l'invers (el de dissociació $\text{NaCl}_2 \rightarrow \text{Na} + \text{Cl}_2$) i, per tant el NaCl_2 no serà estable. Per calcular el valor de l'increment d'entalpia, ΔH_f , ho farem mitjançant el cicle de Born-Haber corresponent:



Segons aquest cicle de Born-Haber, $\Delta H_f = \Delta H_S + \Delta H_D + \text{PI}(1) + \text{PI}(2) - 2AE + U_0$.

El factor U_0 no el coneixem però es pot calcular amb l'equació de Born-Landé:

$$U_0 = -\frac{2.52N_A|Z^+||Z^-|e^2}{4\pi\varepsilon_0 d_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

$$d_0 = r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-} = 1.10 + 1.88 \text{ \AA}$$

$$n(\text{Na}^{2+}) = 7 \text{ com el [Ne]}$$

$$|Z^+||Z^-| = 2 \times 1 = 2$$

$$n(\text{Cl}^-) = 9 \text{ com [Ar]}$$

Així, el valor de n és 8

Substituint a l'equació, $U_0 = -2056 \text{ KJ mol}^{-1}$

$$\Delta H_f = 109 + 242 + 500 + 4560 - (2 \times 358) - 2056 \text{ KJ.mol}^{-1} \rightarrow \Delta H_f = 2639 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

Com que $\Delta H_f > 0$ es verifica que la reacció no està afavorida energèticament. En aquest cas la causa és el segon potencial d'ionització del sodi, que és molt alt.

3.3.6. Estabilitat dels compostos iònics

Des d'un punt de vista teòric, ja hem dit que les estructures cristal·lines es modelaven com empaquetaments (compactes o no) de ions (en general anions) a on els forats estaven ocupats pels contraions (en general cations). A partir d'aquestes estructures es pot calcular quines serien les dimensions òptimes per tenir cadascun dels empaquetaments diferents. Per tant passem a definir per quina relació de radis iònics tindrem un tipus o un altre d'estructura.

Definim el següent paràmetre: $\gamma = \frac{r^+}{r^-}$ com la relació entre el radi catiònic i l'anionínic.

En la següent taula podem veure quins són els valors frontera per cada tipus d'estructura cristal·lina

Taula 3.7 Nombres de coordinació o formes geomètriques per compostos XY a partir de la relació de radis iònics

Rang de la relació $\gamma = \frac{r^+}{r^-}$	Nombre de coordinació del catió	Forma geomètrica	Exemple
0-0,155	2	Diagonal, lineal	
0,155-0,225	3	Triangular	
0,225-0,414	4	Tetraèdrica, plana quadrada	
0,414-0,732	6	Octaèdrica	NaCl
0,732-1,00	8	Cubica Centrada	CsCl
>1	12	Hexagonal o cúbica compacte	

Podem veure que al augmentar la relació de radis també augmenta el nombre de coordinació.

Els valors extrems de la relació de radis ens ve donada pel valor màxim que pot prendre dependent de l'empaquetament. A les classes de GM els calcularem en el cas del NaCl i CsCl.

El que ens dóna la relació de radis és que si aquesta és una mica superior a 0,414, la forma preferent serà amb nombre de coordinació 6. Si aquesta relació és inferior, el catió no ocuparà tot l'espai disponible entre anions. Aquests entraran en contacte donant-li inestabilitat al cristall i passarà preferiblement a una altra estructura amb nombre de coordinació inferior.

3.3.7. Característiques generals dels compostos iònics

En general, les característiques macroscòpiques dels compostos que presenten enllaç iònic són les que segueixen:

Baixes conductivitats elèctriques en estat sòlid. Els sòlids iònics són gairebé aïllants elèctrics, si bé en estat fos o en dissolució condueixen el

corrent. Això és causat per què en estat sòlid els ions no tenen mobilitat, mentre que en estat líquid o en dissolució si que poden moure's amb molta llibertat.

Punts de fusió alts. Aquesta propietat és conseqüència de la gran força de l'enllaç iònic i del fet que aquest no és direccional. Això significa que no s'estableixen simplement forces d'atracció entre parelles de ions, sinó que també s'estén en tres direccions, fent que l'enllaç sigui molt més fort.³ La no direccionalitat de l'enllaç és un fet important. Si no es tingués en compte es podria arribar a la conclusió que l'enllaç iònic és més fort que el covalent, i això no és així: compostos amb enllaços covalents multidireccionals com ara el diamant també presenten punts de fusió molt elevats.

Són compostos durs però fràgils. La raó és la mateixa xarxa estructural que formen. Una xarxa tridimensional fa que el sòlid sigui molt compacte i, per tant, molt dur. Tot i així, quan es produeix un petit desplaçament entre les diferents capes, el resultat es que llavors s'enfronten càrregues del mateix signe i que per tant es repel·leixen i així el sòlid es treuca. El cristall esdevé altament inestable en un pla cristal·logràfic determinat i es treuca l'estructura, tal i com es representa a la figura següent:

Taula 3.8 : Duresa per a diferents cristalls.

Cristall	MgO	CaO	SrO	LiF	CaF ₂	SrF ₂	PbF ₂
Duresa a l'escala de Mohs	6.5	4.5	3.5	3.3	6	3.5	3.2

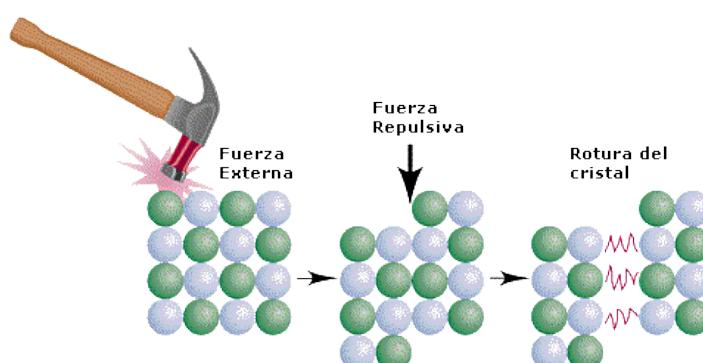


Figura 3.72. En picar un cristall en un *pla cristal·logràfic* es pot provocar un desplaçament global, de tal manera que es juxtaposin ions del mateix signe. Això provoca unes repulsions tals que provoquen el trencament del cristall.

Són solubles en dissolvents molt polars. Per a la dissolució d'aquests compostos s'ha de trencar la xarxa cristal·lina, i això només és possible si s'aconsegueix assolir una situació de més estabilitat energètica. Per tant, els solvents polars poden interaccionar bé amb els ions perquè són dipols.

³ L'alt punt de fusió del NaCl, per exemple, és resultat de les fortes interaccions electrostàtiques entre els ions Na⁺ i Cl⁻, però també de la xarxa tridimensional en la que es troben i en la qual cada ió Na⁺ atreu sis ions Cl⁻ i aquests, a la vegada, atrauen 6 ions Na⁺.

Els ions quedarán envoltats de **capes de solvatació** que permetran que es mantinguin a la fase líquida.

Els ions són especialment solubles en aigua. Això és degut tant al moment dipolar de l'aigua, que permet estabilitzar els ions formats amb capes d'hidratació, com a la seva elevada constant dielèctrica ($\epsilon_{aigua} = 78.4\epsilon_0$), la qual fa reduir 78.4 vegades respecte el buit les forces atractives i repulsives que hi ha entre els cations i anions en dissolució.⁴

No són solubles en dissolvents apolars. Això és la contrapartida al que s'ha comentat en el punt anterior.

No són mal·leables.

⁴ Recordem que la força d'atracció entre dos ions ve donada per l'expressió $F=qq'/(4\pi \mathcal{E}_{medi} r^2)$.

3.4 ENLLAÇ METÀL·LIC

3.4.1. Models per a l'enllaç metàl·lic

L'estabilitat de l'enllaç metàl·lic es basa en el fet que els àtoms es situen organitzant una xarxa cristal·lina de tal manera que cada àtom aporta un o més electrons que comparteix amb tots els altres. D'aquesta manera es forma el que s'anomena un **mar d'electrons**, tal i com es mostra a la figura que segueix:

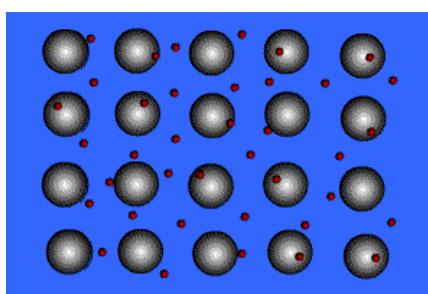


Figura 3.73. Els punts petits representen els electrons compartits a tota la xarxa. Les boles grans representen els àtoms originals (ara ja cations) que es disposen ben organitzats, formant una xarxa cristal·lina.

Així, l'enllaç metàl·lic es pot concebre com una enllaç de tipus covalent (en el sentit de compartir electrons de valència) però estès en tot el sí de la xarxa. Tots els electrons, doncs, estan deslocalitzats i ja no pertanyen a cap àtom en concret.

Exercici 3.35: Justifica, en el context del model del mar d'electrons, que els metalls són bons conductors del corrent elèctric.

Un altre model que descriu l'enllaç metàl·lic és el **model de bandes**. Es tracta de considerar la Teoria dels Orbitalis Moleculars (TOM) però involucrant a una infinitat d'orbitalis atòmics: un per a cada àtom de la xarxa cristal·lina. D'aquesta manera s'obtenen també una infinitat d'orbitalis moleculars enllaçants que s'estenen en tota la xarxa. Les energies de tots aquests orbitalis moleculars descriuen un continu energètic, es tracta de la **banda de valència**. Per altra part també s'obtenen infinitat d'orbitalis moleculars antienllaçants, les energies dels quals formen també una banda contínua, anomenada **banda de conducció**. Això es pot observar a la figura que segueix:

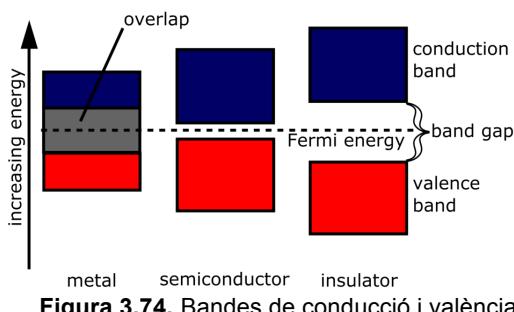


Figura 3.74. Bandes de conducció i valència.

La disposició relativa d'aquestes dues bandes ens permet parlar de tres casos:

- En els metalls, les bandes de valència i de conducció se superposen, la qual cosa permet la lliure circulació en tota la xarxa dels electrons quan accedeixen a la banda de conducció. Això justifica la conductivitat elèctrica dels metalls.
- En els materials no conductors hi ha una separació gran entre les dues bandes, de tal manera que els electrons no poden passar de la de valència a la de conducció. Per aquesta raó no hi ha conductivitat.
- Quan la separació energètica entre les dues bandes és petita, llavors es parla de **semiconductors**. En aquests casos cal subministrar una petita quantitat d'energia per provocar el salt electrònic de la banda de valència a la de conducció. El germani i el silici són semiconductors.

Exercici 3.36: En el dibuix de sobre, identifica els casos corresponents a metall conductor, no conductor i semiconductor.

Exercici 3.37: Justifica per què en augmentar la temperatura en un semiconductor també augmenta la seva conductivitat.

Exercici 3.38: En un metall, en augmentar la temperatura augmenten les vibracions dels àtoms, de tal manera que aquests "xoquen" més freqüentment amb els electrons compartits. Quan creus que un metall serà més bon conductor del corrent, a altes o a baixes temperatures?

3.4.2. Empaquetaments

Tal com ja s'ha comentat en l'enllaç iònic, l'estructura dels metal·l·ics ens ve donada pels empaquetaments. El primer que s'ha de considerar és el fet que un metall és un compost homonuclear, és a dir, la seva estructura tridimensional estarà formada per àtoms (considerats aquí esferes) idèntics. Hem vist també que l'estructura obedeix a una disposició tridimensional cristal·lina. Es pot fer un estudi d'aquestes estructures o **empaquetaments** considerant-les la superposició de diverses capes d'àtoms.

3.4.3. Propietats generals dels compostos metà·l·lics

Els metalls tenen en comú una colla de propietats físiques molt característiques:

- Alta reflectivitat (és a dir, brillen).
- Alta conductivitat elèctrica que disminueix amb la temperatura.
- Alta conductivitat tèrmica.
- Són mal·leables i dúctils.

Tot i això, les característiques químiques varien molt entre els diferents metalls.

Moltes d'aquestes propietats, com la reactivitat química, la duresa, el punt de fusió, ... poden ser relacionades amb l'energia d'enllaç entre els àtoms del metall.

La manera més fàcil de quantificar aquesta energia d'enllaç és mesurar-la com l'energia necessària per trencar el metall en els seus àtoms, és a dir, l'energia d'atomització, vaporització o sublimació. Així, és d'esperar que els metalls amb baixos calors d'atomització siguin, en general, tous i amb baixos punts de fusió, mentre que els metalls amb alt calor de vaporització seran durs i tindran alts punts de fusió.

En la següent taula hi ha les dades dels calors de vaporització i dels punts de fusió per a alguns metalls que estan d'acord amb el que s'ha dit anteriorment. Cal fixar-se, a més, que pels metalls dels grups principals, l'energia d'atomització augmenta d'esquerra a dreta, i que aquesta tendència també s'observa als tres primers grups de transició. Això significa que l'energia de l'enllaç metàl·lic (la seva força) està directament relacionada amb el nombre d'electrons de valència.

Taula 3.9 : Calors de vaporització (en Kcal/mol a 25°C) i punts de fusió (en graus Celsius) d'alguns metalls.

Li	Be	Metalls		
38,1	77,5	<i>Calors de vaporització (Kcal/mol)</i>		
180	128,3	<i>punts de fusió (graus Celsius)</i>		
Na	Mg	Al		
25,6	35,0	78,7		
97,5	650	660		
K	Ca	Sc	Ti	V
21.3	42.6	90.3	112.5	123
63.4	850	1539	1725	1730
Rb	Sr	Y	Zr	Nb
19.3	39.5	101.0	144.5	175.2
38.8	770	1509	1852	2487
Cs	Ba	La	Hf	Ta
18.2	43.5	103.1	148.5	187
28.7	704	920	2300	2997

En resum, es pot dir que l'energia de l'enllaç en un metall o aliatge depèn del nombre mitjà d'electrons desaparellats per àtom enllaçant. Aquesta és la primera regla d'Engel i Brewer. Aquesta regla té conseqüències importants. Per exemple, es pot fer la hipòtesis que els aliatges més forts són els que es donen entre els metalls de transició de la part esquerra de la taula i els de la part dreta.

La segona regla d'Engel i Brewer considera l'estructura cristal·lina dels metalls i anuncia que l'estructura cristal·lina adoptada pel metall depèn de la mitjana d'electrons s i p utilitzats per cada àtom a l'enllaç:

Taula 3.10 : Resum d'estructures depenent del nombre d'electrons desaparellats.

Nombre d'electrons s i p desaparellats	Estructura que adopta el metall
Igual o menor a 1.5	Cúbica centrada al cos
Entre 1.7 i 2.5	Empaquetament hexagonal compacte
Entre 2.5 i 3.2	Empaquetament cúbic compacte

Un fet curiós d'aquesta segona llei és que només relaciona l'estructura dels metalls amb el nombre d'electrons s i p desaparellats. És a dir, mentre que el nombre d'electrons *d* desaparellats és important en quant a la força de l'enllaç, resulta irrelevat en l'estudi de l'estructura.

APÈNDIX I

Què cal saber?

Estructures de Lewis

- Quin és el concepte de càrrega formal.
- Com s'obtenen les estructures de Lewis.
- Que les estructures de Lewis no permeten conèixer la geometria molecular.
- Que les estructures de Lewis no reflecteixen la realitat dels enllaços i que per això cal recórrer al concepte de formes ressonants.

El mètode VSEPR

- Que el mètode VSEPR permet conèixer en molts casos quina serà la geometria de les molècules senzilles.
- Que aquest mètode es basa en la manipulació de conceptes espacials (estèrics) com són els valors de SN i LP.
- Que en el context VSEPR es pot parlar de dues geometries: una és la de l'entorn immediat de l'àtom central, considerant tant la direccionalitat dels enllaços com la dels parells lliures (SN); l'altra és l'anomenada geometria molecular, que només té en compte la presència dels enllaços químics al voltant de l'àtom central.
- Que el mètode VSEPR es basa a quantificar (de manera molt aproximada i de forma relativa) els diferents tipus de repulsions: entre parells lliures, entre parell lliure i parell enllaçant o bé entre parells enllaçants.

Polarització d'enllaç i polaritat molecular

- Que els enllaços covalents poden estar polaritzats.
- Que el moment dipolar és una magnitud vectorial i que les sumes i restes s'han de fer de manera consequent amb això.
- Que la polarització dels enllaços, juntament amb la geometria molecular, permet saber si una molècula serà polar o no.

Tractament Quàntic de l'enllaç

- Saber definir el hamiltonià per al sistema H_2^+
- Entendre les solucions que s'obtenen de la resolució del sistema H_2^+ , la enllaçant i la antienllaçant.
- Utilitzar la Teoria d'orbitals Moleculars (TOM) i entendre que som les combinacions lineals d'OA per obtenir OM (CLOA o LCAO)
- Que es poden construir de manera aproximada els OM fent sumes i restes (combinacions lineals) d'OA (mètode o aproximació LCAO).
- Que la suma i la resta d'OA genera OM enllaçants i antienllaçants.
- Que els diferents OM obereixen a determinades notacions (σ , π , ...) en funció de la seva forma o topologia.
- Que els diferents OM es poden ordenar energèticament, conformant el diagrama d'OM.

- Que hi ha dos tipus bàsics de diagrames d'OM per molècules diatòmiques senzilles: el diagrama per molècules fins el N₂ i el diagrama per les molècules de O₂ i de F₂.
- Que per omplir els diagrames cal fer un recompte d'electrons i aplicar el procediment Aufbau (si no s'indica el contrari) i la regla de Hund.
- Que el correcte compliment dels electrons en aquests diagrames permeten dir si una molècula serà diamagnètica o paramagnètica.
- Que a partir dels diagrames podrem saber quin serà l'ordre d'enllaç d'una molècula diatòmica o un dels seus ions.
- Que l'ordre d'enllaç està correlacionat amb la seva fortalesa, amb l'energia de dissociació.
- Que l'ordre d'enllaç és un paràmetre aproximat semiquantitatiu.
- Que el diagrama d'OM permet escriure la configuració electrònica de les molècules.
- Saber construir un diagrama d'OM per a amolècules diatòmiques tant homonuclears com heteronuclears.
- A partir del caràcter enllaçant o antienllaçant (o no enllaçant) dels OM saber quin serà l'efecte en la distància d'enllaç davant de una excitació o ionització.
- Saber les diferències principals entre la TEV i la TOM
- Aplicar la TEV a molècules poliatòmiques a partir del concepte de hibridacions
- Saber combinar TEV i TOM a partir de construir un diagrama de OM a partir de orbitals híbrids.

Hibridacions

- Què és una hibridació.
- Que les hibridacions més importants en química orgànica són la sp, sp² i sp³.
- De quina manera es combinen alguns OA per originar les hibridacions.
- Que els orbitals híbrids intervenen en la formació dels enllaços senzills, dobles o triples.
- Que les diferents hibridacions estan associades a diferents geometries base moleculars, i especialment amb el tema de VSEPR

Enllaç iònic

- Quin és el concepte d'estructura cristal·lina i de cel·la unitat.
- Quines xarxes de Bravais hi ha i com s'agrupen en sistemes cristal·lins en funció de les relacions entre els 6 paràmetres de cel·la.
- Com es genera la difracció, interferències constructives i destructives
- Utilitzat de la difracció de raig X, l'equació de Brag i la seva relació amb l'estructura cristal·lina
- Que hi ha dos tipus bàsics d'empaquetaments: compactes i no compactes.
- Que algunes de les cel·les unitat més importants són les cúbiques (simple, centrada en el cos o centrada a les cares) i l'hexagonal compacta.
- Com es generen aquests empaquetaments a partir de capes d'esferes.
- Per cada tipus d'empaquetament, el nombre de motius (ions) per cel·la, el nombre de coordinació i el factor de ocupació (si és més gran o més petit comparant-los entre ells)
- Què s'entén per nombre de coordinació en una xarxa i per nombre de coordinació d'un ió.
- Quin és el concepte d'energia reticular.
- L'origen de la constant de Madelung.
- Quin significat té el factor de Born, n , i amb què està relacionat
- Mètode de Pauling per calcular el valor de n
- Relació entre l'equació de Born-Landé, la de Born-Mayer i la de Kapustinskii
- Què és i perquè serveix el cicle de Born-Haber.
- Relació de radis iònics per tal de trobar quina és l'estructura més estable,
- Les característiques d'una de les estructures cristal·lines més comunes: la de tipus NaCl.
- Quines són les propietats fisico-químiques generals dels compostos iònics.

Enllaç metàl·lic

- Conèixer els models per descriure l'enllaç metàl·lic: molde de bandes
- Relacionar els empaquetaments (explicats a la part d'enllaç iònic) amb l'enllaç metàl·lic
- Propietats generals dels compostos metà·lics

Què cal saber fer?

Estructures de Lewis

- Calcular càrregues formals en el context d'una estructura de Lewis.
- Obtenir les estructures de Lewis de compostos covalents representatius.
- Justificar la presència d'octets, octets incomplets o expandits.
- Justificar la presència d'enllaços covalents datius coordinats.
- Si cal, justificar per a alguns compostos la necessitat de parlar en termes de formes ressonants i estructures canòniques.

Mètode VSEPR, geometria molecular i polaritat

- Obtenir la geometria molecular emprant el mètode VSEPR.
- Conèixer els noms de les diferents disposicions geomètriques d'àtoms i de parells lliures al voltant d'un àtom central.
- Justificar la disposició relativa dels enllaços i els parells lliures en una molècula.
- Avaluar la polarització correcta dels enllaços covalents, basant-se en l'electronegativitat dels àtoms constituents.
- Relacionar el moment dipolar amb la geometria i simetria moleculars.
- Obtenir, de manera aproximada i qualitativa, el moment dipolar d'una molècula a partir dels moments dipolars d'enllaç.

Teoria dels Orbitals Moleculars (TOM)

- Per a molècules diatòmiques homonuclears i heteronuclears:
 - o Dibuixar els OM enllaçants o antienllaçants a partir dels OA que s'han combinat.
 - o Treballar i treure conclusions (ordre d'enllaç, comparativa de distàncies d'enllaç o energies de dissociació) a partir de l'estudi dels diagrames d'OM.
 - o Predir i justificar si una molècula serà diamagnètica o paramagnètica.
 - o Calcular l'ordre d'enllaç d'una molècula diatòmica o un dels seus ions i en base a això saber fer comparacions entre distàncies d'enllaç o energies de dissociació.
 - o Escriure la configuració electrònica de les molècules.
- Identificar les hibridacions dels àtoms en una molècula
- Dibuixar un diagrama d'orbital molecular de molècules poliatòmiques senzilles fent servir orbitals híbrids.

Hibridacions

- Identificar els diferents tipus d'hibridacions més comunes en un àtom de carboni.
- Justificar l'estructura dels enllaços senzills, dobles i triples de la química del carboni.
- Justificar la geometria molecular en la teoria VSEPR basant-se en el concepte d'hibridació.

Enllaç iònic, enllaç metàl·lic.

- Identificar i reconèixer els tipus de cel·la unitat més comunes.
- Resoldre problemes senzills de determinació de la densitat d'un cristall.
- Distingir i reconèixer els diferents tipus d'empaquetaments compactes i no compactes i en cada cas identificar els diferents tipus de cel·les unitat que es poden generar.
- Saber comptar quants motius hi ha, de mitjana, en una cel·la unitat.
- Saber comptar el nombre de coordinació de cada motiu en una xarxa compacta o no compacta.
- Saber comptar el nombre de coordinació d'unió per part d'altres ions del mateix tipus o de contraions.
- Calcular l'energia reticular a partir de les diferents fórmules de Born-Landé, Born-Mayer i Kapustinskii
- Resoldre problemes relacionats amb el cicle de Born-Haber: saber calcular l'energia reticular d'un cristall a partir de paràmetres termodinàmics o viceversa.
- Saber aproximar l'energia reticular tot emprant les equacions escaients.
- Aplicar el mètode de Pauling.
- Saber calcular, a partir de les estructures cristal·lines, quin és la relació de radis òptima i el factor de ocupació.

Paraules clau:

Mètode de Lewis

- Estructures o fòrmules de Lewis
 - Càrrega formal d'un àtom
 - Nombre d'oxidació
 - València
- Regla de l'octet
 - Octets incomplets
 - Octets expandits
- Ressonància
 - Formes canòniques
 - Estructures resonants
 - Híbrid de ressonància
- Enllaç covalent coordinat

Teoria VSEPR, geometria molecular i polaritat

- El mètode VSEPR
 - SN (*steric number*): el nombre estèric
 - LP (*lone pairs*): parells solitaris o parells localitzats
- Geometria molecular
- Predicció de geometries moleculars
- Moment dipolar
 - Moment dipolar d'enllaç
 - Moment dipolar molecular

Enllaç covalent i TOM

- Enllaç covalent
- Corba d'energia potencial
- OA
- OM
- Característiques generals de la TOM
 - Orbitals moleculars enllaçants i antienllaçants
 - Notació σ i π
 - Notació u i g
 - Ordre d'enllaç
 - Diamagnetisme i paramagnetisme
- Mètode LCAO
- Energia d'enllaç o l'energia de dissociació de la molècula
- Diagrama d'orbitals moleculars
 - Procediment Aufbau
 - Regla de Hund
 - Configuracions electròniques
- Teoria d'Enllaç de València
- Hibridacions

Enllaços iònic i metàl·lic. Empaquetaments.

- Enllaç iònic
- Enllaç metàl·lic
- Sòlid iònic
- Nombre de coordinació
- Cel·la unitat
- Xarxes de Bravais
- Sistemes cristal·lins
- Tipus d'empaquetaments d'esferes
 - No compactes
 - Cúbica simple
 - Cúbica centrada en el cos.
 - Compactes
 - Hexagonal compacte
 - Cúbic compacte centrat a les cares
- Cicle de Born-Haber
 - Energia reticular
 - Constant de Madelung
 - Equació de Born-Landé
 - Equació de Born-Mayer
 - Equació de Kapustinskii
- Regles de Pauling

Lectures recomanades

Llibres de text

- P. W. Atkins, *General Chemistry*, Scientific American Books, New York, 1989. En el capítol 8 es comenten les nocions de l'enllaç iònic. Presenta primer les estructures de Lewis abans que els paràmetres d'enllaç. Més endavant explica el concepte de càrrega formal. Al final del tema 8 es comenten els moments dipolars d'enllaç i molecular. El mètode VSEPR es desenvolupa en una primera part del tema 9. En el tema 9 (VSEPR) també tracta la TOM. En el tema 8 (The Chemical Bond) tracta de seguida el tema de l'enllaç iònic i el cicle de Born-Haber. Després el tema continua amb la teoria de l'enllaç covalent. En el tema 10 (Liquids and solids) tracta els empaquetaments (secció 10.7) en el context dels empaquetaments dels compostos metàl·lics. L'exemple 10.10 presenta un problema típic del càcul de la densitat d'un cristall.
- P. Atkins, L. Jones, *Principios de Química*, Editorial Médica Panamericana, Buenos Aires, 2006. En el Capítol 2 (seccions 2.4 i 2.5-2.12) hi trobareu el tema de les estructures de Lewis. El mètode VSEPR es troba a les seccions 3.1-3.3 (inici del capítol 3). En els Capítols 2 i 3 es tracten diferents tipus d'enllaços. L'enllaç iònic s'explica en algunes de les seccions del capítol 2 (2.1-2.3, 2.14). En el capítol 5, dedicat als líquids i sòlids, es presenten conceptes dels models iònics i metàl·lics.
- E. Colacio, *Fundamentos de enlace y estructura de la materia*, Grupo Anaya, Madrid, 2004. En poques planes (al capítol 2 d'enllaç químic) explica els aspectes més importants del mètode de Lewis (octets, càrrega formal, mètode) i de VSEPR (que allà s'anomena amb l'acrònim castellà o català RPECV). Tracta els temes de la TOM i la TEV al capítol 2 d'enllaç químic (secció 5 de la plana 72) la descripció és senzilla i ràpida i passa de seguida a explicar també les hibridacions (les veurem més endavant) i les molècules poliatòmiques. Tracta els tema de l'enllaç iònic en el Capítol 2. A la secció 13 introduceix el concepte de xarxa cristal·lina i en el 14 el cicle de Born-Haber i energia reticular. A la secció 15 aborda els temes de polarització. A la secció 16 introduceix el concepte d'enllaç metàl·lic i la teoria de bandes. A la secció 17 reprèn el tema de la polarització i presenta els diagrames de van Arkel (o de Ketelaar). Finalment, a la secció 18 explica les propietats dels compostos en relació al tipus d'enllaç.
- Petrucci, R. H.; Harwood, W. S.; Herring, F. G.; *Química General. Enlace químico y estructura de la materia*. Prentice Hall, Madrid, 2002. Volum I. El tema 11 és el de l'enllaç químic (en revisa els aspectes bàsics, després en el tema 12 en fa una ampliació). La teoria de Lewis la passa molt per sobre, però en dóna una estratègia per obtenir les estructures, fins i tot en dóna un diagrama de flux. Després presenta el concepte de càrrega formal i en mostra alguns exemples. També parla del concepte de ressonància, octets incomplets, etc. A continuació presenta el mètode VSEPR (que en la versió en castellà aquí s'anomena RPECV). Els dibujos i fotografies són molt il·lustratives. Ja cap al final tracta el moment dipolar i deixa per últim parlar dels paràmetres d'enllaç (longitud, energia, angle...). El tema 12 tracta la TOM (i també la hibridació, que nosaltres veurem més endavant). El contingut és també gràfic i il·lustratiu. Es mostren varis diagrames així com una foto on es veu l'O₂ com, en ser paramagnètic, queda atret pels pols d'un imant. Tracta el tema de les xarxes cristal·lines a la secció 13.8. Les fotos i els dibujos son molt il·lustratius. També explica la difracció de raigs X i la determinació dels radis dels cations i anions i les seves relacions. A la taula 13.7 llista les propietats dels compostos en relació a la seva estructura i tipus d'enllaç. A la secció 13.9 explica el cicle de Born-Haber i també el concepte d'energia reticular o energia de xarxa.
- Centellas, F; Brillas, E.; Domènech, X.; Bastida, R.M., 1992, *Fonaments d'Estructura i Atòmica i de l'Enllaç Químic*, Publicacions de la Universitat de Barcelona (Barcanova), Barcelona.
- Costa, J.M.; Lluch, J.M.; Pérez, J.J., 1993, *Química. Estructura de la matèria*. Biblioteca Universitària. Encyclopédia catalana, Barcelona. En aquest llibre es comenta la regla 6n+2, la qual permet obtenir les estructures de Lewis. Consulteu

els capítols 7 (Molècules senzilles) i 8 (Molècules diatòmiques). Aquest llibre explica prou bé els conceptes bàsics de l'enllaç iònic (i també les tècniques de difració). Consulteu-ne els capítols 14 (Estructura dels sòlids cristal·lins) i 15 (Els cristalls segons els motius).

- Casabó, J., 1996, *Estructura Atómica y Enlace Químico*, Editorial Reverté, Barcelona. Aquest llibre es recomana especialment en aquesta assignatura pel seu contingut de la part d'enllaç iònic.

Articles, altres llibres,....

- R. S. H. Liu, “ ‘You’re repulsive! – Teaching VSEPR in a Not-So-Elegant Way”, *Journal of Chemical Education*, 82(4) (Abril 2005) 558-560.
- J. W. Hovick, J. C. Poler, “Misconceptions in Sign Conventions: Flipping the Electric Dipole Moment”, *Journal of Chemical Education* 82(6) (Juny 2005) 889. Breu article on s’explica quina és la manera correcta de representar el vector moment dipolar. Justifica la manera incorrecta emprada per molts químics en base a un text de Linus Pauling publicat el 1939 (el llibre *The Nature of chemical bond*).
- L. Pauling, “The Nature of Chemical Bond” (títol complet “The Nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry”), 2a. edició: Cornell University Press, Ithaca, NY, 1945. També hi ha la 3a. edició de l’any 1960 de la mateixa editorial.
- Gwendolyn P. Shusterman, Alan J. Shusterman , “Teaching Chemistry with Electron Density Models”, *Journal of Chemical Education*, 74(7) (juliol 1997) 771-776.
- Ronald J. Gillespie, “The Great Ideas of Chemistry”, *Journal of Chemical Education*, 74(7) (juliol 1997) 862-864.

Mètode de Lewis

- Juan Quilez Pardo , “Teaching a Model for Writing Lewis Structures”, *Journal of Chemical Education*, 66(6) (juny 1989) 456-458.
- James Allen Carroll, “Drawing Lewis Structures without Anticipating Octets”, *Journal of Chemical Education*, 63(1) (gener 1986) 28-31.
- Laila Suidan, Jay K. Badenhoop, Eric D. Glendening, Frank Weinhold, “Common Textbook and Teaching Misrepresentations of Lewis Structures”, *Journal of Chemical Education*, 72(7) (juliol 1995) 583-586.
- S. R. Logan, “The Role of Lewis Structures in Teaching Covalent Bonding”, *Journal of Chemical Education*, 78(11) (2001) 1457-1458.

Mètode VSEPR

- R. J. Gillespie “The Valence-Shell Electron-Pair Repulsion (VSEPR) Theory of Directed Valency”, *Journal of Chemical Education*, 40(6) (juny 1963) 295-301.
- R. J. Gillespie, “The Electron-Pair Repulsion Model for Molecular Geometry”, *Journal of Chemical Education*, 47(1) (gener 1970) 18-23.
- Kenneth C. Kemp, “A Novel, Simple and Inexpensive Model for Teaching VSEPR Theory”, *Journal of Chemical Education*, 65 (1988) 222.
- H.O.Desseyn, M.A.Herman, J.Mullens, “Molecular Geometry”, *Journal of Chemical Education*, 62(3) (març 1985) 220-222.

- E. R. Talaty , “Keeping Track of Directions of Atomic Orbitals. A useful device in Organic Chemistry”, *Journal of Chemical Education*, 67(8) (agost 1990) 655-657.
- G. P. Haight, Jr., “Energy Cicles”, *Journal of Chemical Education* 45(6) 1968, 420-422.
- R. S. Treptow, “Determination of ΔH for reactions of the Born-Haber Cycle”, *Journal of Chemical Education* 74(8) 1997, 919-922.
- V. Schomaker i E.C.Lingafelter, “Crystal Systems”, *Journal of Chemical Education* 62(3) 1985, 219-220.
- B. D. Sharma, “Crystal Systems and General Chemistry”, *Journal of Chemical Education* 59(9) 1982, 742-743.
- B. S. Kelly, A. G. Splitgerber, “The Pythagorean Theorem and the Solid State”, *Journal of Chemical Education* 82(5) 2005, 756-760.
- H. D. B. Jenkins, D. Tudela, “New Methods to Estimate Lattice Energies” , *Journal of Chemical Education* 81(12) 2003, 1482-1487.
- S. Singh, “El enigma de Fermat”, Serie Booket divulgació. Editorial Planeta, Barcelona, 1998. En el capítol 8 (La gran unificación de las matemáticas, plana 266) es comenta el problema de l'empaquetament compacte i quina és la situació actual en relació a demostrar que aquest és el més eficient de tots els possibles.

Material addicional

- Exercicis d'autoavaluació: http://iqc.udg.es/~emili/docent/eqem/auto_web/
- <http://www.chemtube3d.com/> Pàgina web a on es poden trobar diagrames de OM amb els corresponents orbitals en 3D
- <http://winter.group.shef.ac.uk/orbitron/> The Orbitron, a gallery of orbitals on the WWW. Prof. Mark Winter, The University of Sheffield.
- Planes WEB de E. Besalú: sistemes compactes d'esferes. L'adreça és http://iqc.udg.es/~emili/docent/eqem/galeria/eqem_galeria.html
- Plana WEB: <http://jchemed.chem.wisc.edu/JCEDLib/WebWare/collection/WWeg3/closepack2a.swf>. Aquí es poden moure les tres capes A, B, C per configurar estructures compactes d'esferes.
- Els científics ja poden “veure” les molècules: Visualitzeu el vídeo de YouTube següent: http://www.youtube.com/watch?v=jnLRI_74BZs. El vídeo mostra com amb un microscopi electrònic es pot acabar “veient” la densitat electrònica d'una molècula. Es comenta que la nanopunta del microscopi pot “sentir” les forces atractives de la molècula estudiada, de tal manera que el reconeixement es fa a un nivell atòmic estricte.