

TEMA 3. ENLLAÇ QUÍMIC

3.1 Tipus d'enllaç

1. a) enllaç covalent; b) enllaç iònic; c) enllaç metàl·lic; d) enllaç de coordinació; e) enllaç metàl·lic; f) enllaç iònic; g) enllaç iònic; h) enllaç covalent

3.2 Enllaç Covalent

Mètode de Lewis

2. <http://www.wolframalpha.com/widgets/view.jsp?id=689aa5a01c216d8b16ed0250cebd702>

A la web Wolfram/Alpha Widgets en podem trobar un que serveix per dibuixar estructures de Lewis (les solucions d'aquest exercici són extretes d'aquesta web)

H_2S , SO_4^{2-} , BrF_3 , CO_2 , ICl , CCl_4 , NH_3 , COCl_2 , NO_3^- , PF_6^- i XeF_4

3.

H

|

C = N - H

|

H

4. ||O=|N-F

El mètode VSEPR. Geometria i moment dipolar de les molècules

5. b) si; c) 1.25; d) tetraèdrica

6. a) SnF_2 i OF_2 són angulars; KrF_2 és lineal, BrF_3 té forma de T; b) $\text{BrF}_3 < \text{OF}_2 < \text{SnF}_2 < \text{KrF}_2$; c) SnF_2 , OF_2 i BrF_3 són polars; KrF_2 no és polar.

7. Be-F, major diferència d'electronegativitat

8. NH_2Cl (piràmide triangular distorsionada), CHCl_3 (tetraedre distorsionat). Les dues molècules són polars.

9.

$\text{ZnI}_{2(g)}$ (lineal, 180° , no polar)

PO_4^{3-} (tetraedre, 109.5° , no polar)

XeF_2 (lineal, 180° , no polar)

XeOF_4 (piràmide de base quadrada,

$\text{F-Xe-F} = 90^\circ$, $\text{O-Xe-F} < 90^\circ$, polar)

ClF_3 (forma de T, $< 90^\circ$, polar)

ICl_2^- (lineal, 180° , no polar)

MnO_4^- (tetraedre, 109.5° , no polar)

NO_2 (angular, $< 120^\circ$, polar)

H_3O^+ (piràmide triangular, $< 109.5^\circ$, polar)

SOCl_2 (piràmide triangular distorsionada, $< 109.5^\circ$, $\text{O-S-Cl} > \text{Cl-S-Cl}$, polar)

XeF_4 (plano quadrada, 90° , no polar)

XeO_3 (piràmide triangular, $< 109.5^\circ$, polar)

SeCl_4 (sella de muntar, $\text{Cl}_{\text{axial}}\text{-Se-Cl}_{\text{axial}}$

$< 180^\circ$, $\text{Cl}_{\text{axial}}\text{-Se-Cl}_{\text{equatorial}} < 90^\circ$, $\text{Cl}_{\text{equatorial}}\text{-}$

$\text{Se-Cl}_{\text{equatorial}} < 120^\circ$, polar)

BeF_4^{2-} (tetraedre, 109.5° , no polar)

ClO_4^- (tetraedre, 109.5° , no polar)

CO_3^{2-} (plana trigonal, 120° , no polar)

ClO_2 (angular, $< 109.5^\circ$, polar)

SbF_4^- (sella de muntar, $\text{F}_{\text{axial}}\text{-Sb-F}_{\text{axial}} < 180^\circ$, $\text{F}_{\text{axial}}\text{-Sb-F}_{\text{equatorial}} < 90^\circ$, $\text{F}_{\text{equatorial}}\text{-Sb-F}_{\text{equatorial}} < 120^\circ$, polar)

IO_3^- (piràmide triangular, $< 109.5^\circ$,

polar) SO_2Cl_2 (tetraedre distorsionat, $\text{O-S-O} > 109.5^\circ$, $\text{Cl-S-Cl} < 109.5^\circ$, polar)

POCl_3 (tetraedre distorsionat, $\text{O-P-Cl} > 109.5^\circ$, $\text{Cl-P-Cl} < 109.5^\circ$, polar)

SbF_5 (bipiràmide triangular, 90° , 120° , no polar)

AsF_2^- (angular, $< 109.5^\circ$, polar)

CO_2 (lineal, 180° , no polar)

Teoria d'orbitals moleculars, Teoria d'enllaç de València i Hibridacions

10.

- a) La configuració electrònica és $(\sigma_{1s,g})^2(\sigma_{1s,g}^*)^2(\sigma_{2s,g})^2(\sigma_{2s,g}^*)^2$. OE = $(4-4)/2 = 0$. Segons això la molècula Be₂ no s'hauria de formar. En realitat tant a nivell experimental com a càlculs més precisos es pot veure que existeix un enllaç Be-Be, tot i que molt dèbil
- b) $(\sigma_{1s,g})^2(\sigma_{1s,g}^*)^2(\sigma_{2s,g})^1(\sigma_{2s,g}^*)^1$. OE = $(4-2)/2 = 1$. En aquest estat excitat, l'enllaç Be-Be seria més fort
- c) $(\sigma_{1s,g})^2(\sigma_{1s,g}^*)^2(\sigma_{2s,g})^1$. OE = $(3-2)/2 = 0.5$. L'enllaç Be-Be en el Be₂⁺ és més fort que en el Be₂ en estat fonamental, però menys que el Be₂ en estat excitat.
- d) Com més gran l'OE menor distància interatòmica i major energia de dissociació (més costa trencar l'enllaç)

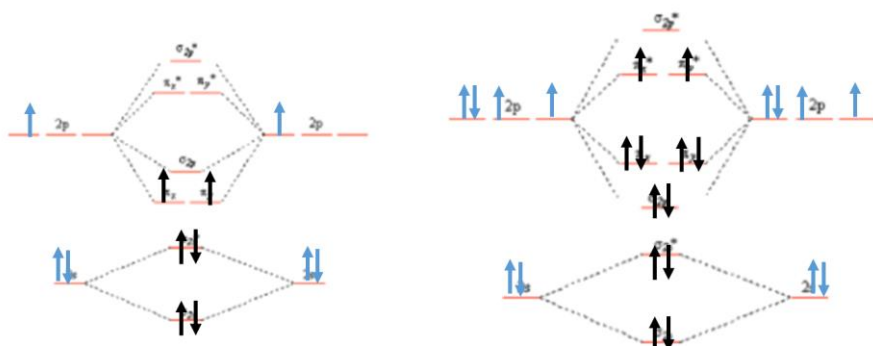
11. La configuració electrònica és $(\sigma_{1s,g})^2(\sigma_{1s,g}^*)^2(\sigma_{2s,g})^2(\sigma_{2s,g}^*)^2(\pi_x)^1(\pi_y)^1$, ja que diatòmiques homonuclears els orbitals pi enllaçants estan per sota del sigma 2pz enllaçant fins al N₂ (14 electrons).

OE = $(6-4)/2 = 1$. Els orbitals HOMO són els pi enllaçants, mentre que el LUMO seria el sigma 2pz enllaçant (en ser enllaçant vindria abans que els pi antienllaçants). Com que els dos últims electrons es col·loquen en orbitals degenerats, per la regla de Hund serà més estable que tinguin els spins paral·lels. Per tant la molècula serà paramagnètica, com el O₂ (estat triplet).

12. Apartats a i b:

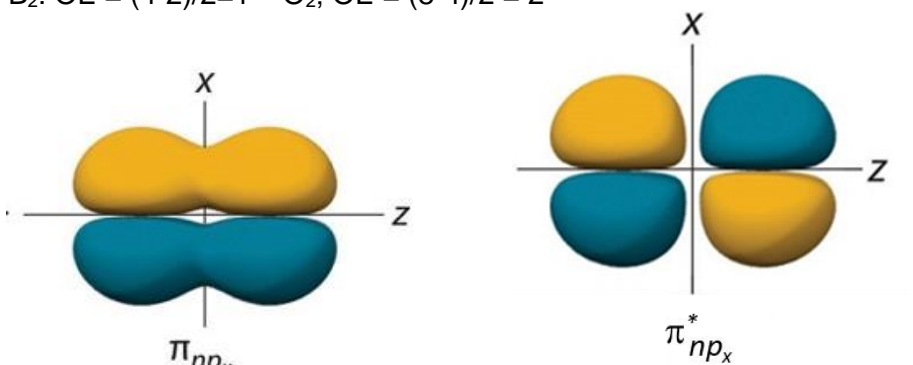
$$\begin{aligned} \text{N}_2: & (\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{x,y})^4(\sigma_{2pz})^2 \quad \text{OE}=3 \\ \text{N}_2^-: & (\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{x,y})^4(\sigma_{2pz})^2(\pi_{x,y}^*)^1 \quad \text{OE}=2.5 \\ \text{N}_2^{2-}: & (\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{x,y})^4(\sigma_{2pz})^2(\pi_{x,y}^*)^2 \quad \text{OE}=2.0 \\ \text{N}_2^+: & (\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{x,y})^4(\sigma_{2pz})^1 \quad \text{OE}=2.5 \\ \text{N}_2^{2+}: & (\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{x,y})^4 \quad \text{OE}=2 \end{aligned}$$

(c) Quant més gran l'OE, més curta la distància. A mateix OE distància semblant.



13. a)

b) B_2 : $OE = (4-2)/2=1$ O_2 : $OE = (8-4)/2 = 2$



c)

Pi enllaçant pel B_2

Pi antienllaçant per l' O_2

d) B_2^+ : 0.5

B_2^- : 1.5

O_2^+ : 2.5

O_2^- : 1.5

14.

15. El diagrama de MO és molt semblant al del NO, amb el N més electronegatiu que el C i per tant OA més baixos en energia.

CN: 13 electrons: $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{x,y})^4 (\sigma_{2pz})^1$

CN: 14 electrons: $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{x,y})^4 (\sigma_{2pz})^2$

CN: $OE=2.5$; CN: $OE=3$

16.

(a) BO $OE=2.5$

(b) NO^+ $OE=3$

(c) CO^+ $OE=2.5$

(d) O_2 $OE=2$

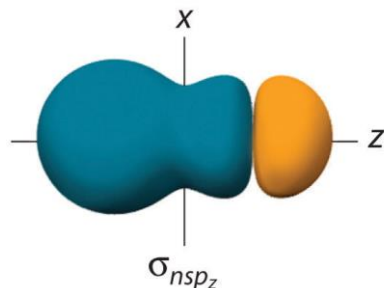
(e) N_2 $OE=3$

Distàncies d'enllaç: $r(N_2) \cong r(NO^+) < r(BO) \cong r(CO^+) < r(O_2)$

17. a) Per que no hi ha cap orbital al H proper en energia que s'hi pugui combinar amb ells (amb el 1s no dona solapament efectiu). Per tant, aquest OM correspon essencialment al 2px i 2py individuals de l'àtom de F

b) Per la mateixa raó, el 2s del F està molt per sota en energia que el 1s de l'hidrogen. Tot i que els dos orbitals de tipus s tenen solapament i es podria formar un OM de tipus sigma, la diferència d'energies fa que hi hagi un OM compost essencialment pel 2s aïllat del F.

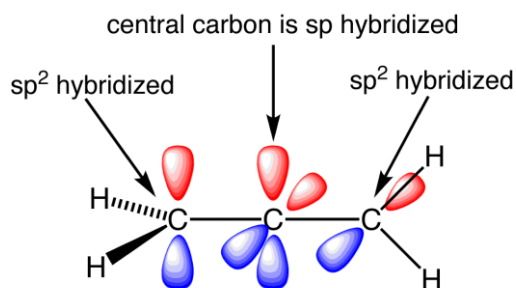
c) Cal col·locar 8 electrons (els 2 1s del F no hi surten). L'OE és de 1, hi contribueixen només els electrons de l'orbital sigma 2p_z (els altres 3 orbitals són no enllaçants)



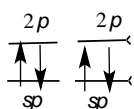
d) (tot i que al dibuix la contribució del 2p_z del F de la dreta hauria de ser més gran que la del 1s del H (perquè el OA 2p_z del F està per sota en energia del 1s del H, i per tant més a prop de l'energia de l'OM))

e) HF⁺ : OE: 0.5. Distància més llarga

18.



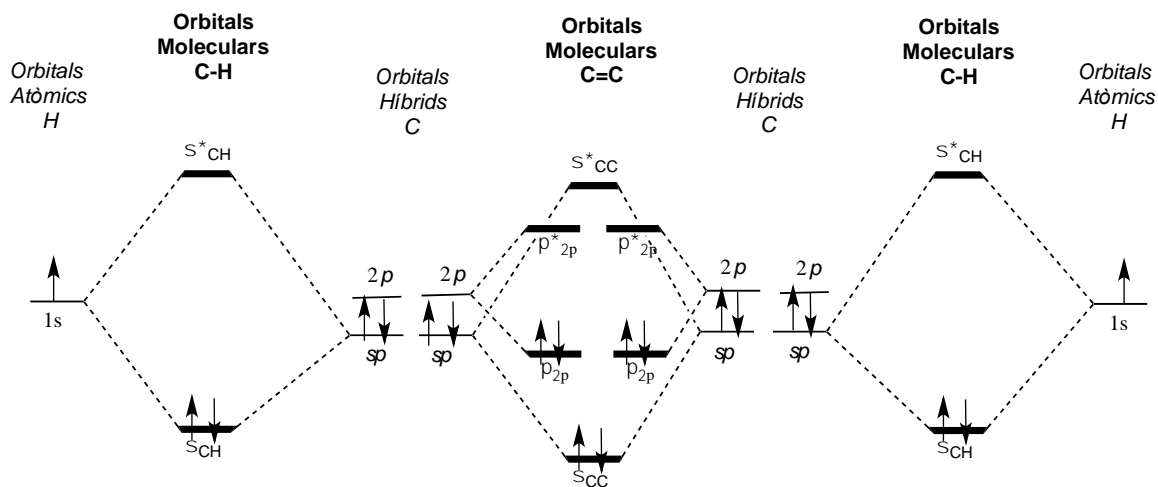
Entenem la molècula com dues unitats CH₂ amb hibridació sp² connectades per un C amb hibridació sp.



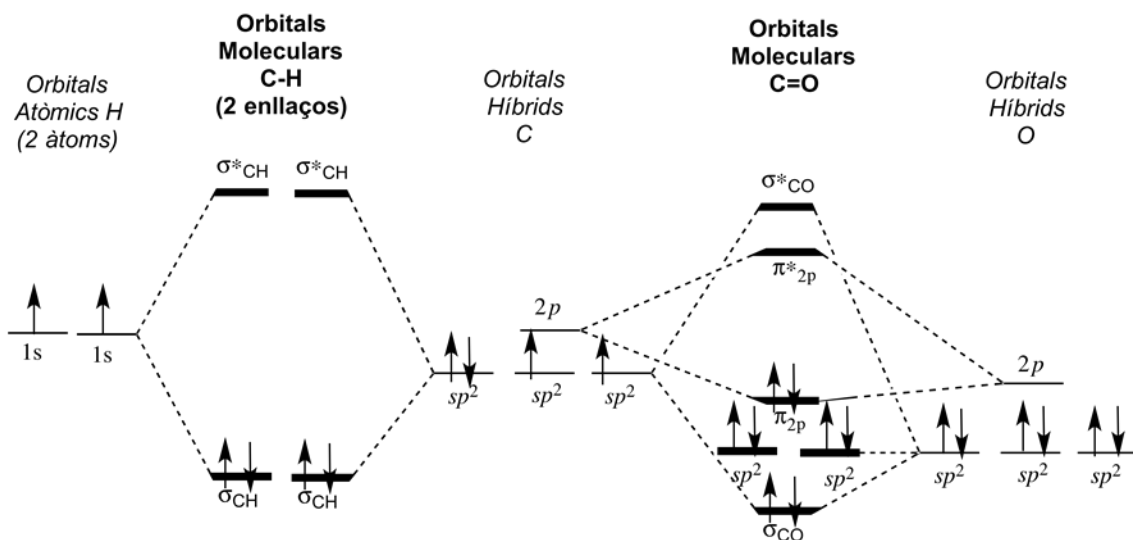
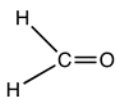
Pel C central tenim doncs . Els dos orbitals p que no s'hibriditzen són perpendiculars als híbrids sp i perpendiculars entre si. Pels grups CH₂ tenim que el carboni central té hibridització sp², per tant li queda un orbital p perpendicular al pla que formen els tres híbrids sp².

Llavors, per tal de que l'orbital p lliure del grup CH₂ de l'esquerra es pugui solapar amb un dels p lliures del C central, aquests han d'estar orientats igual, com es veu a la figura. Com que el segon p lliure del C central és perpendicular a l'anterior, per tal de formar un orbital pi amb el grup CH₂ de la dreta, aquest ha de rotar 90 graus.

19. Etí (acetilè)



20. Formaldehid



Els dos OM σ_{CH} representen cadascun dels enllaços C-H que tenim a la molècula.

En el cas de l'enllaç CO es forma un OM σ i un OM tipus π . Veiem que aquests dos OM representen l'enllaç doblel del C=O.

Per altra banda tenim **dos OM no enllaçants** (sp^2) que representen els parells no enllaçants del O.

3.3 Enllaç iònic i metàl·lic

21. $7846,3 \text{ kg m}^{-3}$

22. $186,2 \text{ kg m}^{-3}$

23. $215,78 \text{ g mol}^{-1}$

24. AB_2 (A bola negra, B blanca)

25. (a) petites: $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$; gran: $8 \times 1 = 8$;

(b) segons estequiometria, els fluorurs són les boles grans

(c) Tetraèdrics

(d) 8

(e) $d = \frac{\sqrt{3}}{4}a$ (repartint el cub en 8 cubs iguals i suposant que en la diagonal gran d'aquests cubs es toquen un catió i un anió.

26. $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_8$.

27. $r_{\text{Tl}^+} = 1,12 \text{ Å}$ i $r_{\text{I}^-} = 2,69 \text{ Å}$.

28. a) 68,6% b) 1,52 Å

29.

(a) 8 cations 4 anions

(b) $6843,7 \text{ kg m}^{-3}$.

(c) 25%.

30.

(a) Suposant que els ions es toquen a les arestes: $6794,68 \text{ kg m}^{-3}$

(b) 70,5%

(c) 6. És com el cas del NaCl. El calculeu mirant el central i veient que té els 6 de les cares com a més a prop, per tant $\text{NC} = 6$

31.

(a) 8:8 (es mira el Cs que està al mig del cub i per estequiometria el F)

(b) $9342,5 \text{ kg m}^{-3}$

(c) $-721,8 \text{ kJ mol}^{-1}$

(d) $r_{\text{F}^-} = 1,27 \text{ Å}$.

32. Per un hipotètic compost MgCl :

(a) $-806,9 \text{ kJ mol}^{-1}$

(b) $-39,0 \text{ kcal mol}^{-1}$

(c) $-75,4 \text{ kcal mol}^{-1}$

(d) Si només ens fixem amb l'entalpia, veiem que el procés és exotèrmic, i per tant podríem dir que la formació del MgCl_e és favorable

33. $AE_2 = -477,3$

34.

(a) Endotèrmica, ja que agafar un segon electró no és favorable degut a les repulsions.

(b) $AE_2 = -917 \text{ kJ mol}^{-1}$ o també podeu escriure: $\Delta H_{AE2} = +917 \text{ kJ mol}^{-1}$

35.

(a) 8

(b) $NC_{Na^+} = 4$; (per fer-ho mireu l'estructura antifuorita de l'exercici 16)

(c) $NC_{O^{2-}} = 8$

(d) $-2549,6 \text{ kJ mol}^{-1}$

(e) $494,6 \text{ kJ mol}^{-1}$

36. (utilitza l'estructura antifuorita de l'exercici 16)

(a) tetraèdric

(b) $NC(Li^+) = 4$ $NC(S^{2-}) = 8$

(c) 4

(d) $1496,4 \text{ kg m}^{-3}$.

(e) $-2465 \text{ kJ mol}^{-1}$:

37. $U = -15437 \text{ kJ mol}^{-1}$

(El resultat està calculat per aquestes dades, lleugerament diferents a les del llibret):

Entalpia de sublimació de l'alumini: $\Delta H_{\text{sub, Al}} = 305 \text{ kJ/mol}$

Primer potencial d'ionització de l'alumini: $PI_{1(\text{Al})} = 578 \text{ kJ/mol}$

Segon potencial d'ionització de l'alumini: $PI_{2(\text{Al})} = 1820 \text{ kJ/mol}$

Tercer potencial d'ionització de l'alumini: $PI_{3(\text{Al})} = 2750 \text{ kJ/mol}$

Entalpia de formació del Al_2O_3 : $\Delta H_f = -1676 \text{ kJ/mol}$

Entalpia de dissociació de l'oxigen: $\Delta H_{D(O_2)} = 498 \text{ kJ/mol}$

Primera afinitat electrònica de l'oxigen: $AE_{1(O)} = 141 \text{ kJ/mol}$

Segona afinitat electrònica de l'oxigen: $AE_{2(O)} = -844 \text{ kJ/mol}$

38.

(a) WO_3

(b) 28,5%

(c) $-5955,5 \text{ kcal mol}^{-1}$

(d) $-1411,5 \text{ kcal mol}^{-1}$

39.

(a) $2,878 \text{ \AA}$ (b) 12 àtoms (c) $19,4 \text{ g cm}^{-3}$

40. $1,37 \text{ \AA}$