

Tema repàs

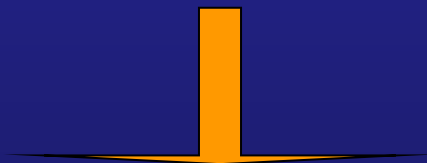
Enllaç químic

CONTINGUT

- 1.- Introducció: Per què s'uneixen els àtoms?
- 2.- Enllaç iònic
- 3.- Enllaç covalent.
- 4.- Enllaç metàl·lic.
- 5.- Enllaços intermoleculars

Per què aquest tema?

- *Per què Cl_2 i no Cl ? Per què CH_4 i no CH_5 ?*
- *Per què el nitrogen és tan inert?*
- *Per què la molècula de CO_2 és lineal i no angular?*
- *Per què l'aigua és polar?*
- *Per què el NO és paramagnètic?*
- *Per què els metalls condueixen l'electricitat?*



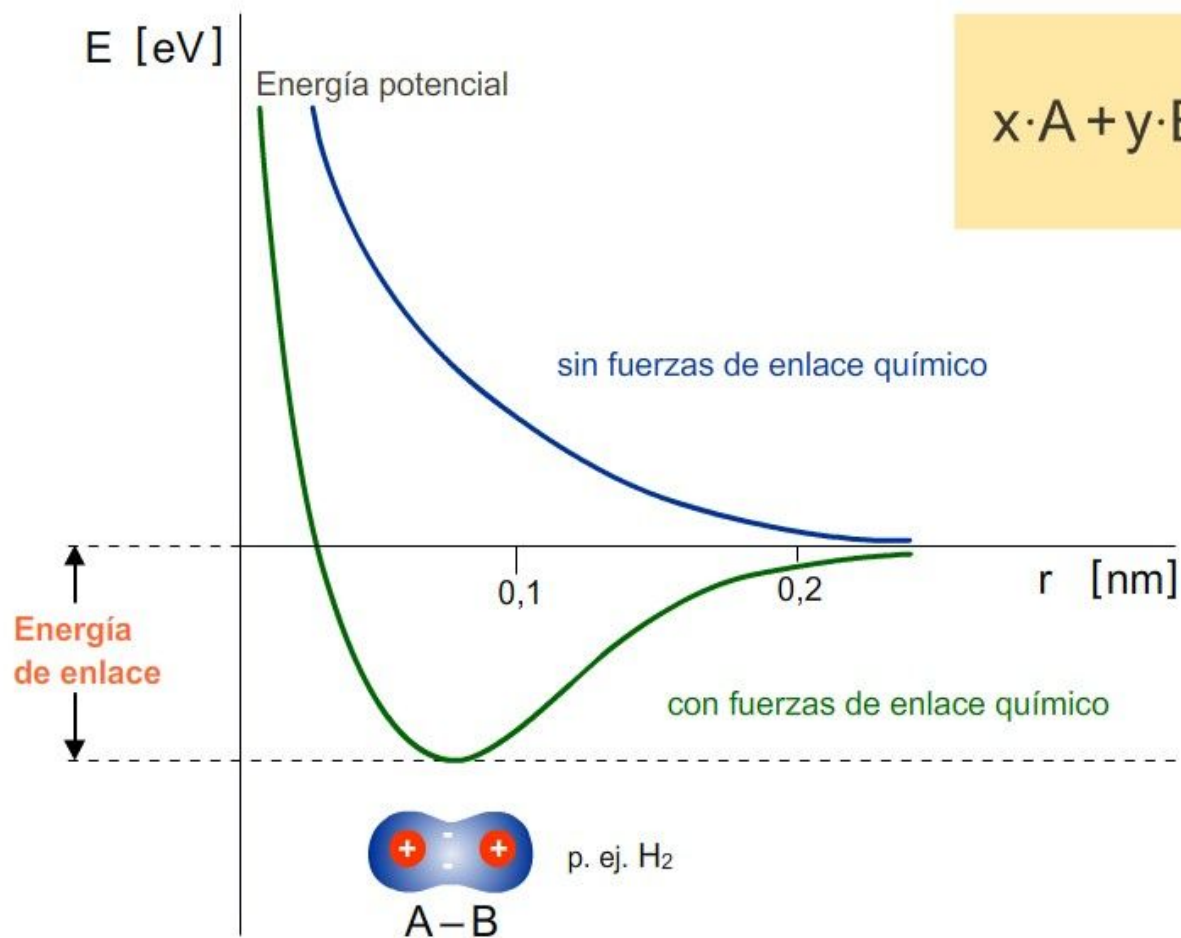
Teoria de l'enllaç químic

Visió General

- La idea o concepte d'enllaç es simultània a la d'àtom:
 - Demòcrit d'Abdera (V a.C): considera que els àtoms s'uneixen per una mena de “ganxos”.
- Actualment Mecànica Quàntica: model actual àtom
 - se sap que l'enllaç es degut a forces electrostàtiques entre el nucli i els electrons.
 - A la natura, tret dels gasos nobles i d'alguns metalls en estat gasós els elements s'enllacen.
- Enllaç Químic: és la unió de dos àtoms iguals o diferents.
 - aquesta unió es dona perquè:
Els àtoms busquen assolir la configuració de gas noble (última capa plena) i això ho poden fer amb la transferència o acceptació parcial o total d'electrons.

- L'Univers funciona sota dos grans principis:
 - Mínim d'energia
 - Màxim de desordre
- Amb un enllaç s'allibera E
 Quan els àtoms es troben a infinita distància la interacció entre ells "es mínima ($E \sim 0$)
 - A l'anar-se apropant dominen les forces atractives (+/-).
 - A una distància (r_0 =distància d'enllaç):
 - es dona el mínim d'Energia
 - l'estabilitat és màxima
 - la distància és diferent per cada parell d'àtoms
 - Si els àtoms continuen apropant-se, predominen les forces repulsives (+/+ o -/-) i l'Energia augmenta.
- Energia d'enllaç= E que s'allibera quan es forma un mol d'enllaços i coincideix amb l'E necessària per trencar-los

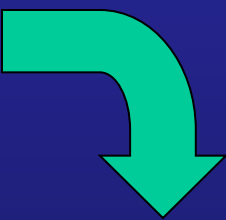
Energía química – energía de enlace entre átomos



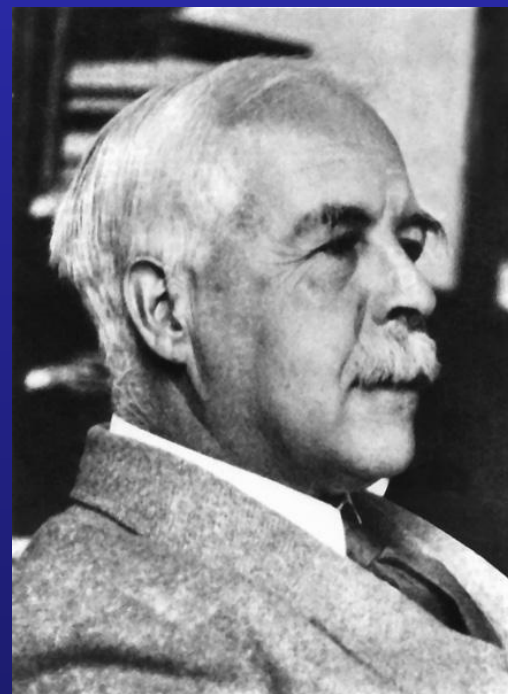
VISIÓ GENERAL DE LA TEORIA DE LEWIS

Claus:

- Els gasos nobles presenten una inèrcia química notable.
- Tots (excepte l'He) tenen 8 electrons de valència.
- Els àtoms tracten d'assolir configuracions electròniques de gasos nobles.


estabilitat

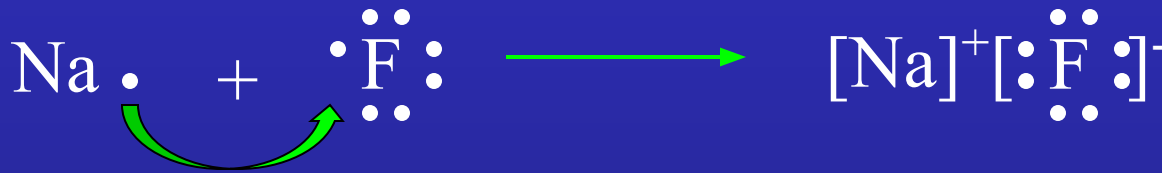
Símbols de Lewis $\Rightarrow$ $\cdot\ddot{\text{F}}\cdot$



Gilbert Newton Lewis
(1875-1946)

Com obtenir configuració de gas noble?

1) Guanyant o perdent electrons



**Enllaç
iònic**

2) Compartint electrons



**Enllaç
covalent**

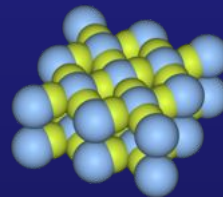
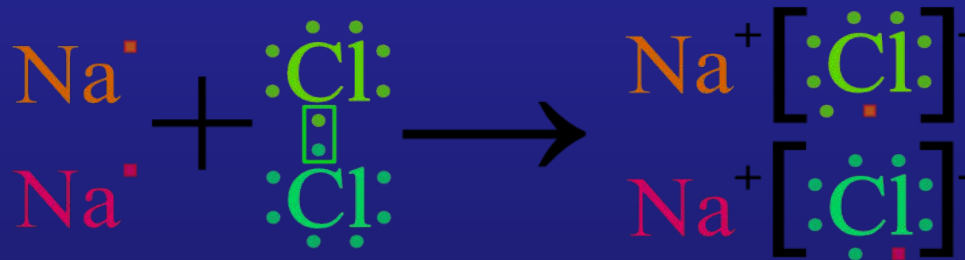
Regla de l'octet: Els àtoms tendeixen a guanyar, perdre o compartir electrons per tal d'envoltar-se de 8 electrons en la capa de valència.

Tipus d'enllaç químic

- Les substàncies poden presentar tres tipus de partícules:
 - àtoms
 - ions
 - molècules
- Hi ha diferents MODELS d'enllaç:
 - els àtoms s'uneixen per enllaç: COVALENT O METÀL·LIC
 - els ions s'uneixen per enllaç: IÒNIC
 - les molècules interaccionen: F. INTERMOLECULARS

1. Enllaç Iònic (Metall+No Metall)

- L'enllaç iònic correspon a la unió d'ions de signe oposat per atracció electrostàtica. Aquest tipus d'enllaç va ser proposat per W. Kossel en 1916.
- Sempre ve format per un Metall (Catió) i un No metall (Anió).
- Es constitueixen xarxes cristal·lines iòniques formades per un gran nombre d'anions i de cations.



- L'enllaç iònic només es forma quan la diferència d'electronegativitat entre els elements que el formen és elevada
- Electronegativitat (X): és una mesura de la força d'atracció que exerceix un àtom sobre els electrons d'un altre en un enllaç químic.
 - Existeixen diferents escales per mesurar l'electronegativitat, la més emprada la de Pauling

Escala de Pauling

- Creada per Linus Pauling al 1932 és àmpliament usada. En aquesta escala s'assigna a l'element més electronegatiu (el fluor) un valor de 4.0, i al menys electronegatiu (el franci) un valor de 0.7. Els altres elements tenen valors intermitjos.

H 2.1																	He
Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne
Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	Ar
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.9	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Kr
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe
Cs 0.7	Ba 0.9	Lu	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.9	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2	Rn
Fr 0.7	Ra 0.9	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Uuu	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

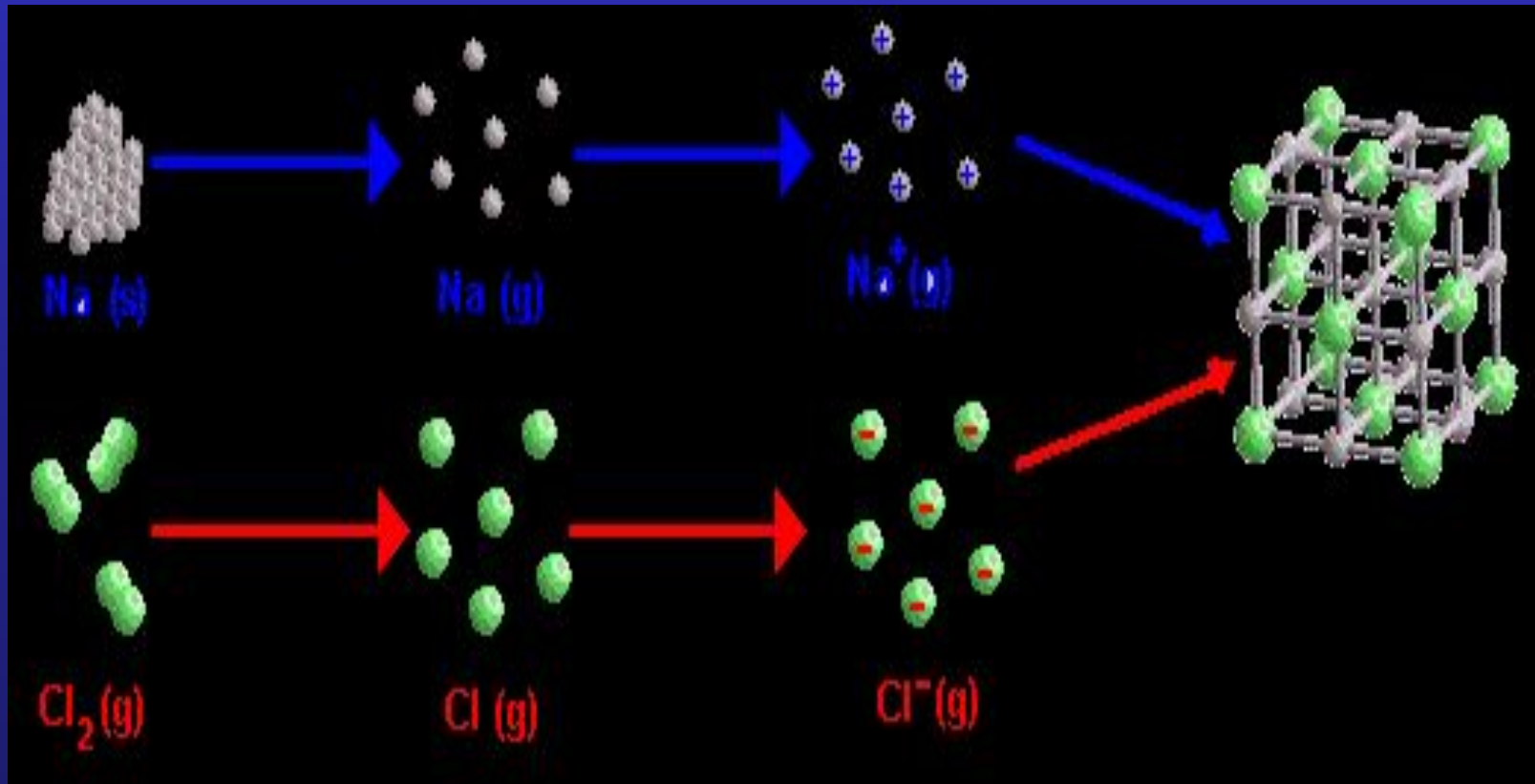
Un enllaç serà més iònic quan:

- més estables siguin els ions que es formen (depèn de l'electronegativitat dels àtoms)
 - P ex. és més estable un F^- que un Cl^- , perquè el fluor és més electronegatiu.
- més petites siguin les càrregues dels ions
 - P ex. És més estable un Na^+ que un Al^{3+}
- més gran sigui el catió (li és més fàcil cedir electrons) i més petit l'anió (li és més fàcil atreure electrons)
 - P ex. El KCl és més iònic que el NaCl

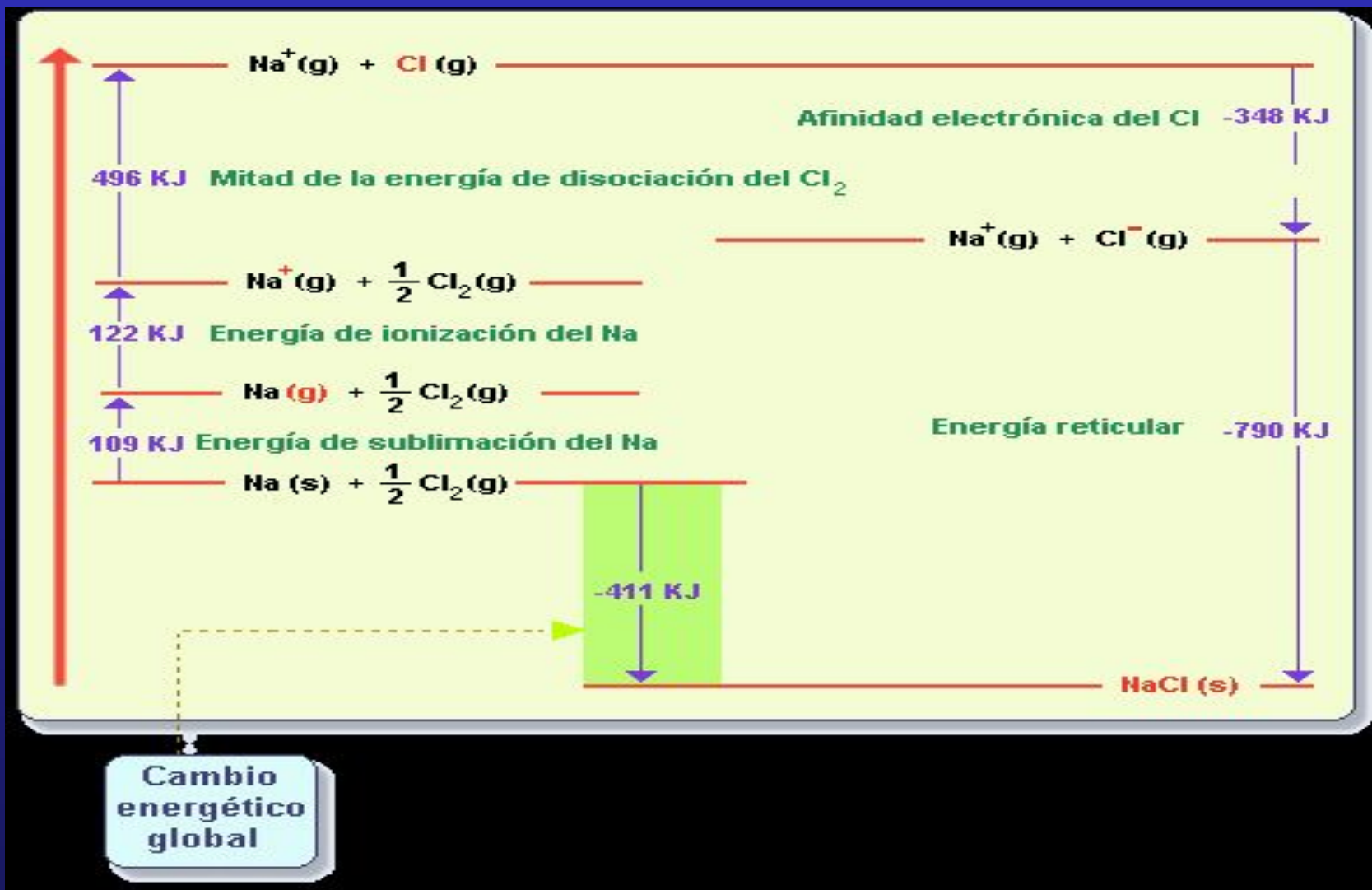
Xarxes cristal·lines iòniques

- Els compostos iònics formen agrupacions regulars d'ions, amb formes geomètriques definides.
- Són les anomenades **xarxes cristal·lines** a les quals els ions es col·loquen de forma que les F atracció siguin màximes i les F repulsió mínimes

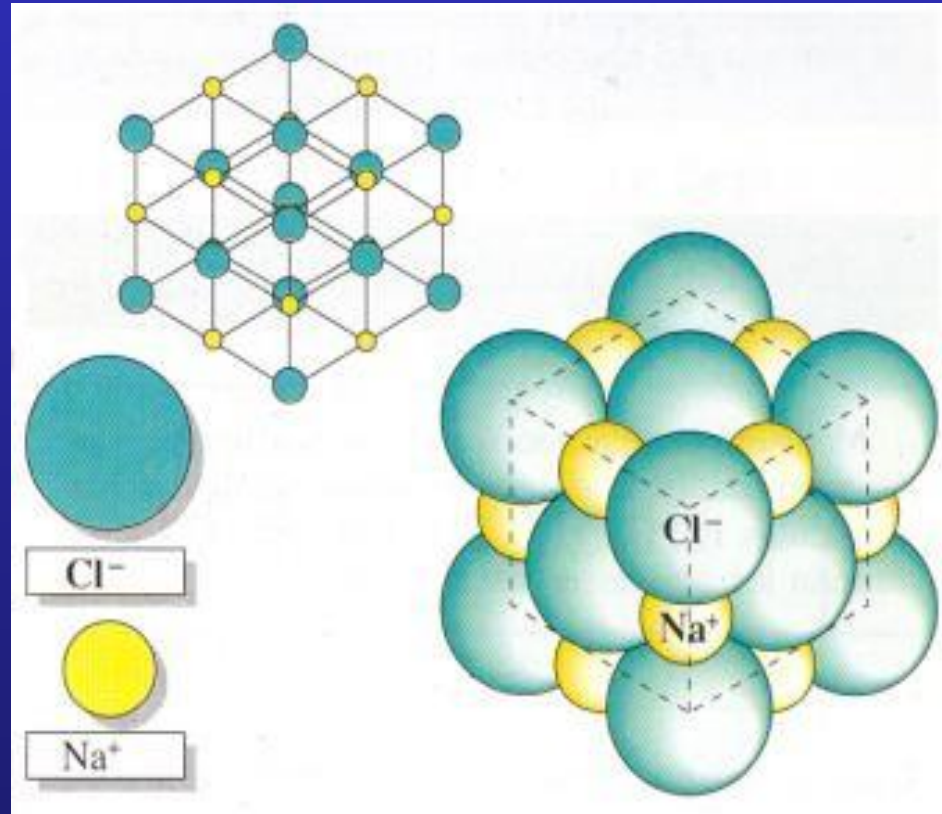
Formació d'un cristall iònic



Ciclo de Born-Haber



Geometria xarxa tridimensional NaCl



- El **cicle de Born-Haber** és un cicle termodinàmic és un cicle termodinàmic que té la finalitat de determinar experimentalment les energies reticulars dels cristalls iònics de forma indirecta utilitzant la lleï de Hess, ja que la seva determinació directa és difícil.
- Quant més negativa és l'energia reticular, més estable és el cristall format.

Propietats de les substàncies iòniques:

- Tenen punts de fusió i ebullició elevats
- Són durs:
 - la xarxa és compacta, presenten resistència a ser ratllats.
 - A més % Iònic, més durs.
- Són fràgils: si els ions es desplacen, hi ha una elevada F repulsió = trencament
- No condueixen el corrent elèctric en estat sòlid però sí quan es fonen o dissolen.
- Són solubles en aigua o qualsevol solvent polar

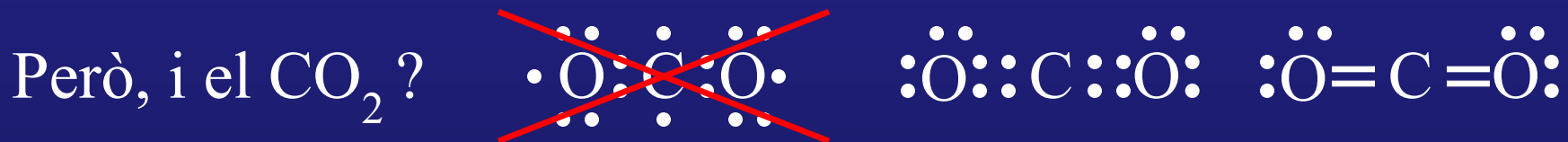
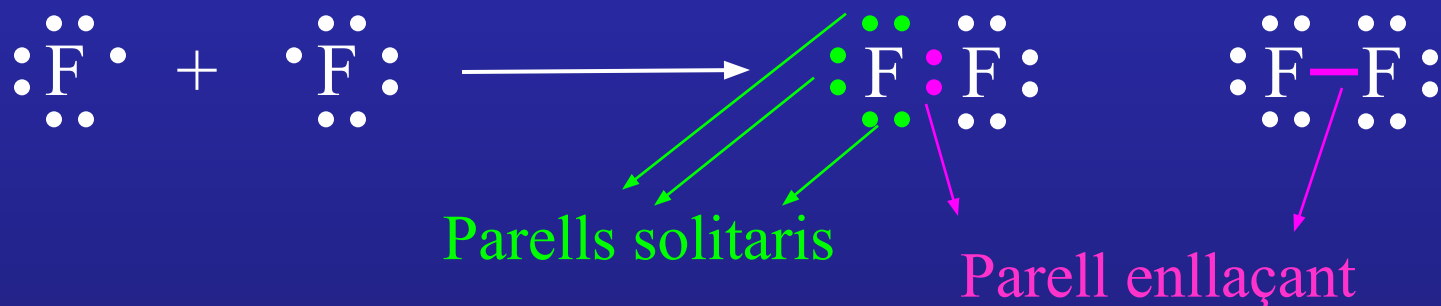
Exemples de compostos iònics

- Sals binàries:
 - fluorurs
 - clorurs
- Sals d'oxoàcids:
 - clorats
 - fosfats
 - nitrats
- Altres:
 - alguns òxids
 - alguns hidròxids

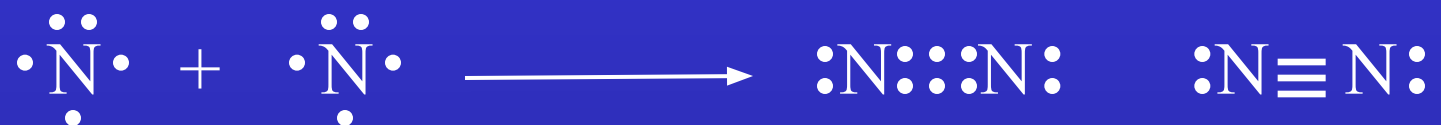
2. L'ENLLAÇ COVALENT

Compartició d'electrons $\Leftrightarrow$ Enllaç covalent

1 parell $\rightarrow$ Enllaç covalent senzill



2 parells $\rightarrow$ Enllaç covalent doble



3 parells → Enllaç covalent triple

Propietats del N_2 : congruents amb l'estructura de Lewis



Distància d'enllaç molt curta

Reactivitat excepcionalment baixa

COM DIBUIXAR ESTRUCTURES DE LEWIS?

- 1) Col·locar els àtoms en les seves posicions relatives, el central acostuma a ser el més electropositiu.
- 2) Determina el nombre total d'electrons que hauria de tenir cada àtom per tenir la capa completa (n) i els de valència (v) sumant el de tots els àtoms.
- 3) Calcular els pe enllaçants $c = (n - v)$ i els no enllaçants $s = v - c$
- 4) Escriu l'esquelet estructural de la molècula, unint els àtoms mitjançant enllaços senzills.

COM DIBUIXAR ESTRUCTURES DE LEWIS?

- 5) Col·loca els parells d'electrons enllaçants sobre l'àtom central i després els no enllaçants.
- 6) Si falta un octet a un àtom central, desplaça parells d'electrons solitaris dels àtoms terminals i forma enllaços múltiples.
- 7) Determinar la càrrega formal de cada àtom
$$cf = \text{electrons de valència} - \text{electrons estructura de Lewis de cada element.}$$
- 8) Les Càrregues formals han de ser les mínimes possibles

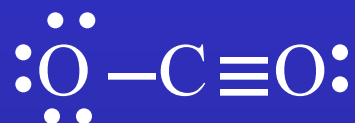
Exercicis

- Dissenya les estructures de lewis dels següents compostos: aigua, amoníac, metà àcid cianhídric, triòxid de sofre...

I si tenim diverses estructures de Lewis?



?



Càrrega formal d'un àtom: nombre d'electrons de l'àtom lliure menys el nombre d'electrons assignats a aquest àtom en l'estructura de Lewis.

$$\text{CF} = e^-_{\text{val}} \text{ àtom lliure} - e^- \text{ p.solitaris} - \frac{1}{2} e^- \text{ p.enllaçants}$$

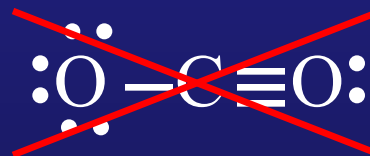
	$:\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}:$			$:\ddot{\text{O}}-\text{C}\equiv\text{O}:$		
$e^-_{\text{val}} \text{ àtom lliure}$	6	4	6	6	4	6
$- e^-_{\text{val}} \text{ assignats}$	6	4	6	7	4	5
CF	0	0	0	-1	0	+1

	$:\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}:$	$:\ddot{\text{O}}-\text{C}\equiv\text{O}:$
e^-_{val} àtom lliure	6 4 6	6 4 6
$- e^-$ assignats	6 4 6	7 4 5
CF	0 0 0	-1 0 +1

La suma de les càrregues formals ha de ser igual a la càrrega total de la molècula o ió.

Quina és l'estructura acceptable?

- La que tingui càrregues formals més petites
- La que tingui les càrregues negatives en els àtoms més electronegatius



Ressonància



Experiments:

Dos enllaços iguals

Longitud d'enllaç: 1.278 Å

Longituds d'enllaç:

O-O : 1.475 Å

O=O : 1.207 Å

La veritable estructura de Lewis no és cap de les dos, sinó una combinació d'elles.



Estructures de ressonància

EXCEPCIONS A LA REGLA DE L'OCTET

1) Nombre senar d'electrons



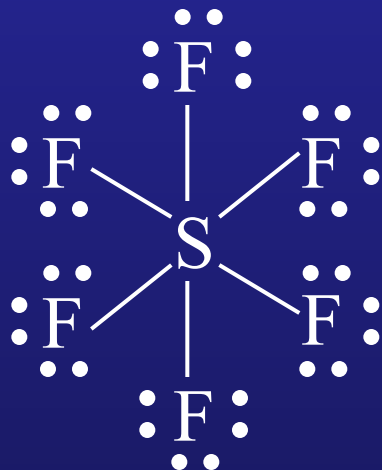
Presència d'electrons desaparellats $\Rightarrow$ espècie
paramagnètica

2) Menys d'un octet:



H, Be i B

3) Més d'un octet: P, S



Capa de valència expandida

Habitualment amb àtoms no metàl·lics
situats a partir del 3er període + àtoms
molt electronegatius.

ENLLAÇOS COVALENTS POLARS

Enllaç covalent no polar: aquell en què els dos àtoms comparteixen per igual els electrons. P.ex.: F_2

Enllaç covalent polar: aquell en què els dos àtoms no comparteixen per igual els electrons. P.ex.: HF

Un dels àtoms atrau més als electrons d'enllaç que l'altre.

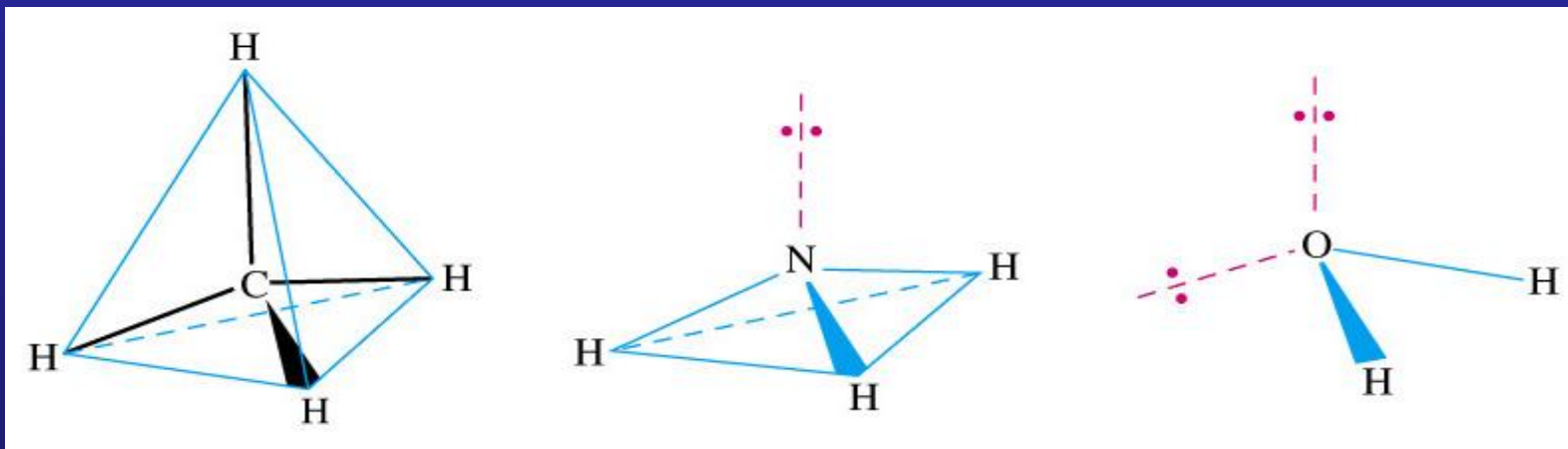


més electronegatiu

LA FORMA DE LES MOLÈCULES.

Teoria de la repulsió entre parells d'electrons de la capa de valència (teoria RPECV).

Clau: Els parells d'electrons es disposen al voltant d'un àtom amb orientacions que minimitzen les repulsions.



Distribució electrons

Tetraèdrica

Tetraèdrica

Tetraèdrica

Geometria molecular

Tetraèdrica

Piramidal trigonal

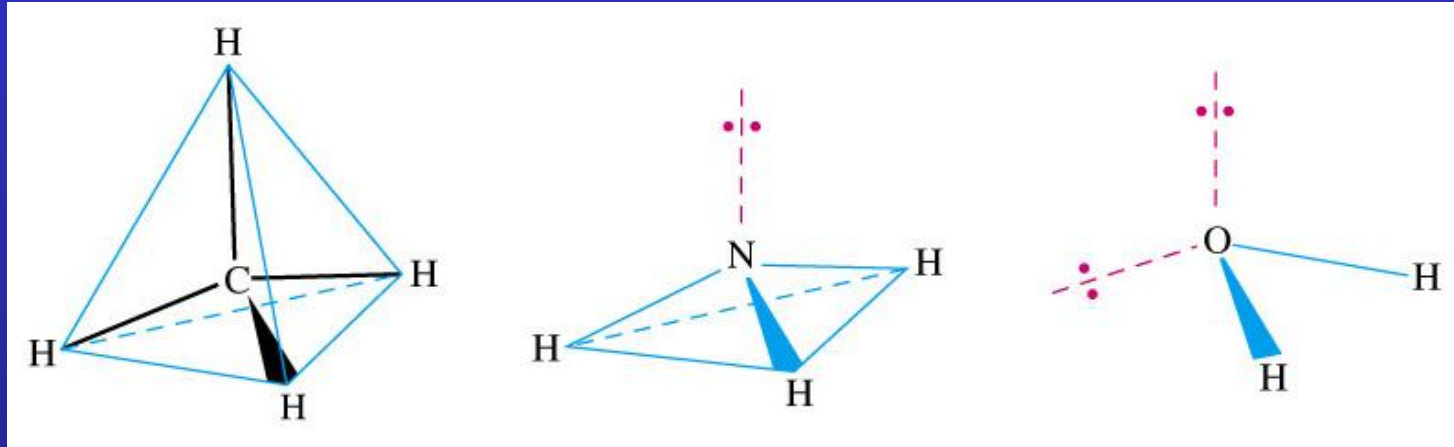
Angular

Estratègia per tal de predir geometries moleculars:

- 1) Dibuixar l'estructura de Lewis.
- 2) Determinar la distribució dels electrons al voltant de l'àtom central que minimitza les repulsions.
- 3) Descriure la geometria molecular, tenint en compte si les posicions estan ocupades o no per nuclis atòmics.
(Un enllaç múltiple es considera com un parell enllaçant)

Mirar estructures pàgina 285

Com s'expliquen les variacions en els angles d'enllaç?



Angle d'enllaç

109.5°

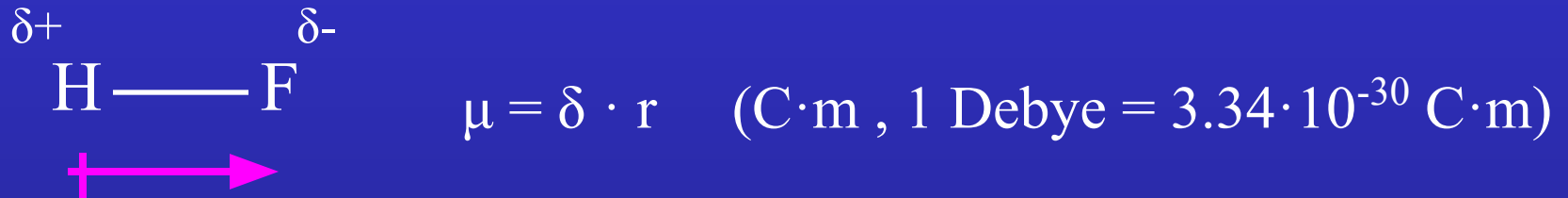
107°

104.5°

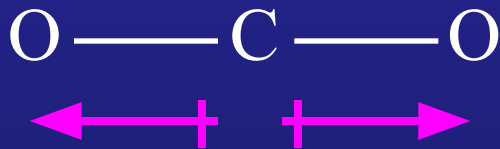
L'ordre de les forces repulsives és:

p.solitari-p.solitari > p.solitari-p.enllaçant > p.enllaçant-p.enllaçant

Moment dipolar de les molècules

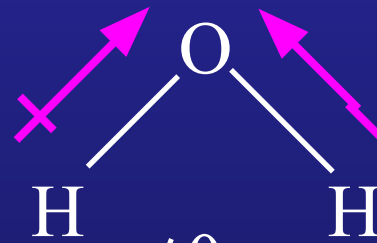


En una molècula poliatòmica hem de considerar **la suma vectorial** dels moments dipolars dels enllaços.



$$\mu = 0$$

No polar



$$\mu \neq 0$$

Polar

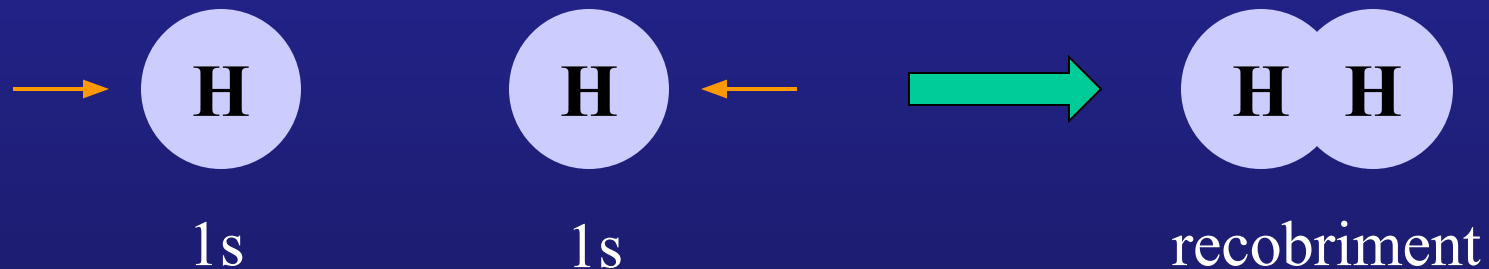
MÈTODE DE L'ENLLAÇ DE VALÈNCIA

Per què un altre model?

La teoria de Lewis:

- Presenta diverses excepcions.
- No proporciona informació quantitativa.
- No explica les variacions en les energies d'enllaç.

Mètode de l'enllaç de valència: descripció de la formació de l'enllaç covalent pel recobriment d'orbitals atòmics.



La densitat de càrrega dels electrons d'enllaç es concentra en la regió del recobriment d'orbitals.

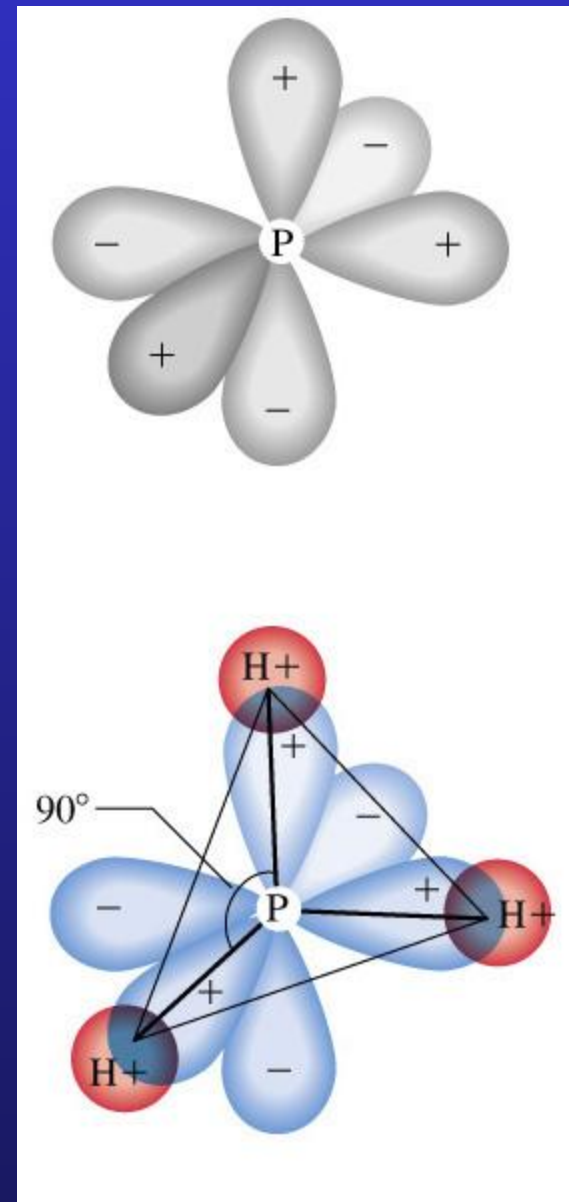
Exemple:
L'enllaç en la molècula de PH_3

P: $3s^2 3p^3$

H: $1s^1$

Geometria: piràmide trigonal

Angle H-P-H experimental:
93-94°



3. L'ENLLAÇ DELS METALLS

Propietats típiques dels metalls:

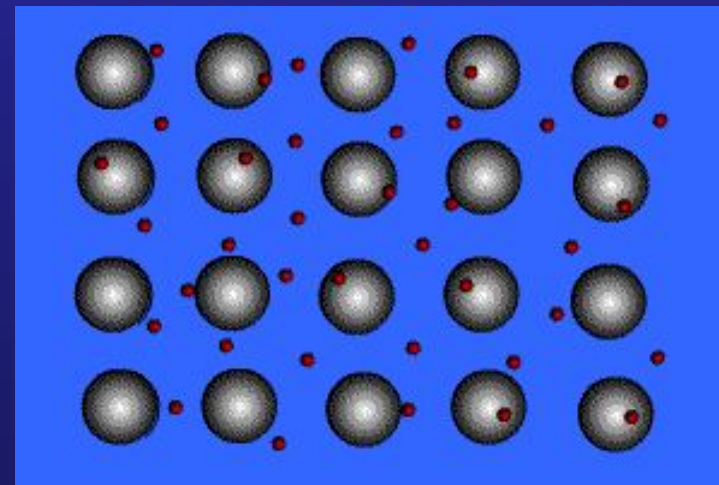
- Conduueixen l'electricitat
- Facilitat de deformació (làmines, fils...)

Com explicar-les?

Model del mar d'electrons

Metall sòlid: xarxa d'ions positius immersa en un mar d'electrons essencialment lliures o itinerants.

Explica la conductivitat i la facilitat de deformació.



Enllaç metàl·lic

Teoria de bandes (TOM)

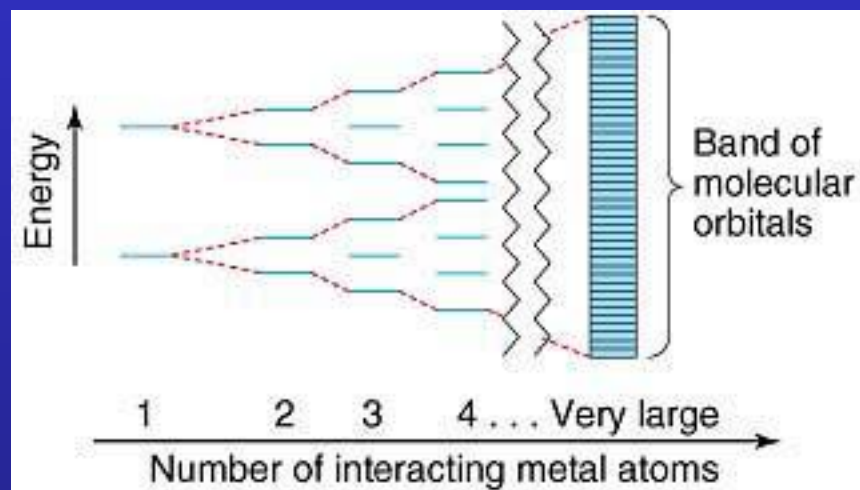
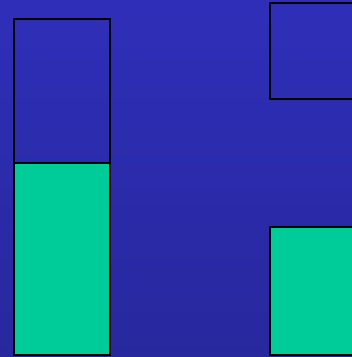


TABLE 23.2 Melting Points of Selected Transition Metals

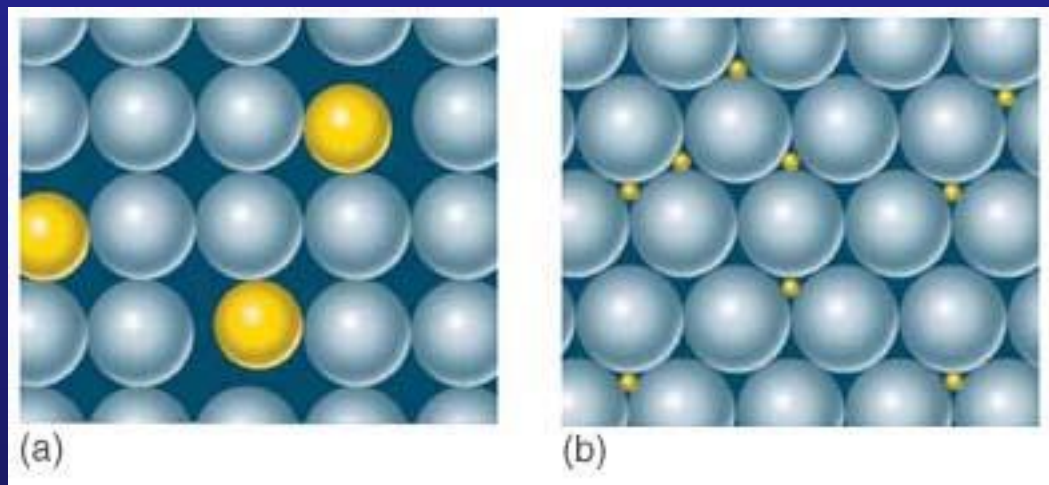
	Group 3B	Group 6B	Group 8B
Metal	Sc	Cr	Ni
Melting point (°C)	1541	1857	1455
Metal	Y	Mo	Pd
Melting point (°C)	1522	2617	1554
Metal	La	W	Pt
Melting point (°C)	918	3410	1772

Enllaç metàl·lic

Conductors
Aïllants
Semiconductors



Aliatges
Compostos intermetàl·lics

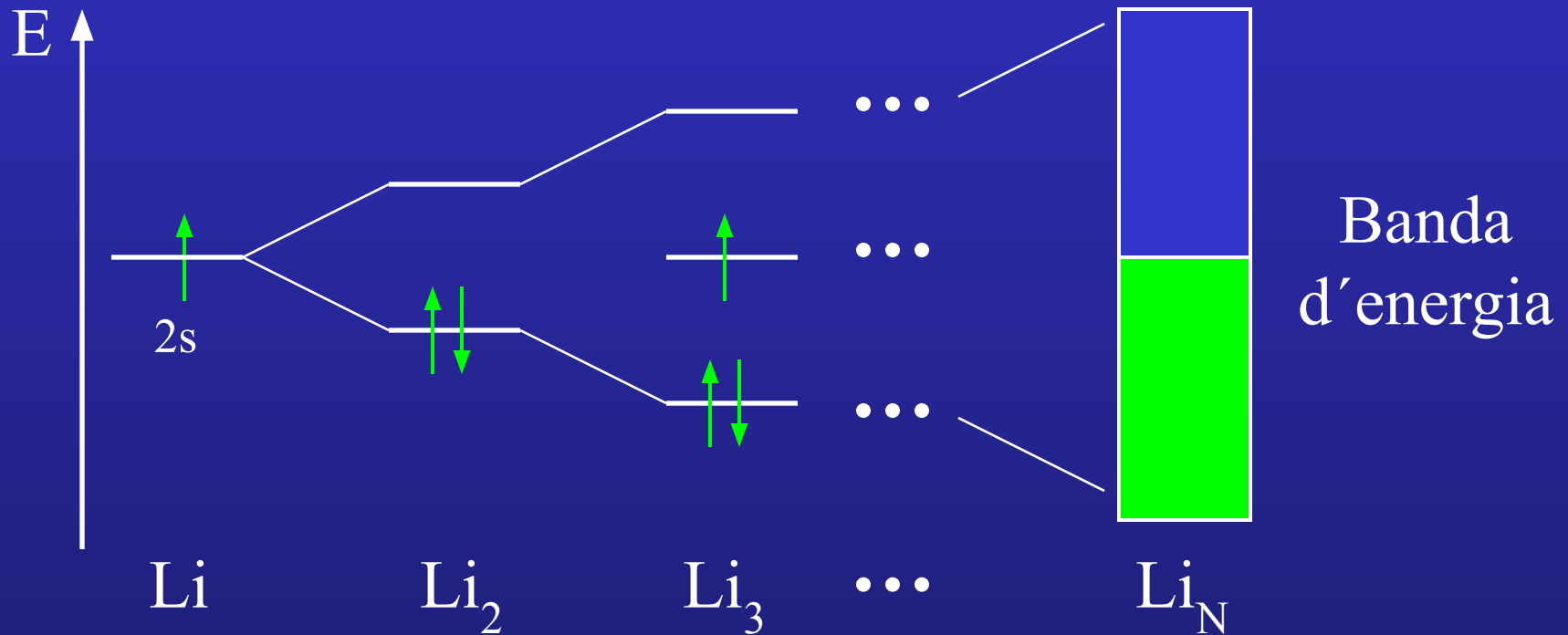


Enllaç metàl·lic

TABLE 23.4 Some Common Alloys

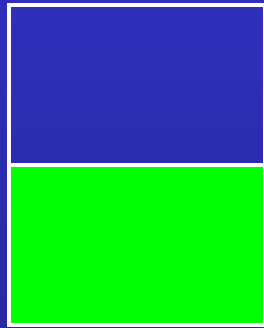
Primary Element	Name of Alloy	Composition by Mass	Properties	Uses
Bismuth	Wood's metal	50% Bi, 25% Pb, 12.5% Sn, 12.5% Cd	Low melting point (70°C)	Fuse plugs, automatic sprinklers
Copper	Yellow brass	67% Cu, 33% Zn	Ductile, takes polish	Hardware items
Iron	Stainless steel	80.6% Fe, 0.4% C, 18% Cr, 1% Ni	Resists corrosion	Tableware
Lead	Plumber's solder	67% Pb, 33% Sn	Low melting point (275°C)	Soldering joints
Silver	Sterling silver	92.5% Ag, 7.5% Cu,	Bright surface	Tableware
	Dental amalgam	70% Ag, 18% Sn, 10% Cu, 2% Hg	Easily worked	Dental fillings

Teories de bandes

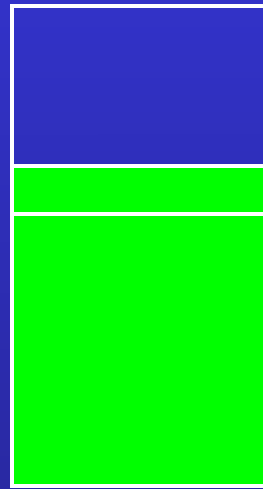


Banda de valència: banda on es troben els electrons de valència

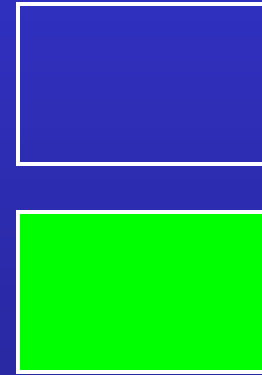
La conductivitat s'explica per la existència d'una banda parcialment plena d'electrons: **banda de conducció**.



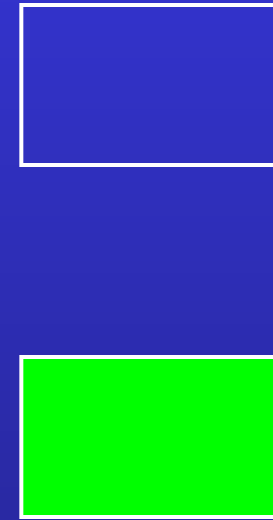
Metall
(Li)



Metall
(Be)



Semiconductor
(Si, **intrínsec**)

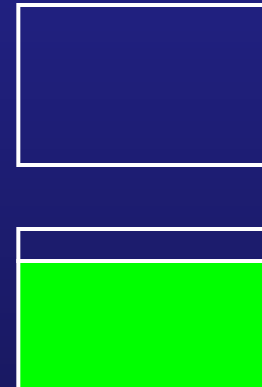


Aïllant
(diamant)

Semiconductor extrínsec: La conductivitat es controla mitjançant l'addició d'impureses (**dopatge**).

Semiconductor
tipus-n

(Si → P)



Semiconductor
tipus-p

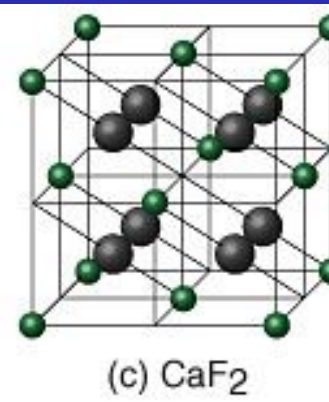
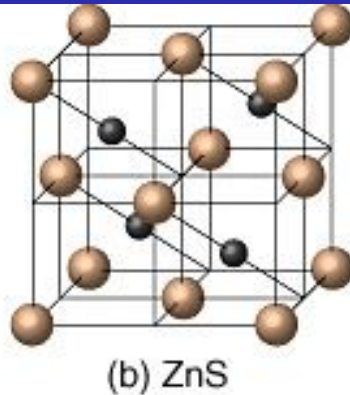
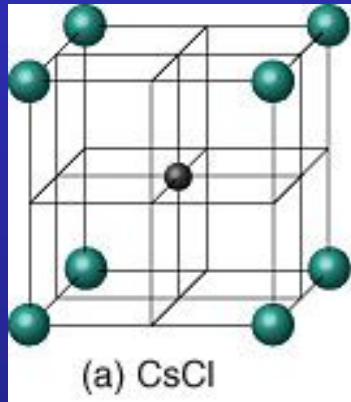
(Si → Ga)

Resum de Sòlids

Tipus de sòlids	Partícules	Forces entre partícules	Propietats	Exemples
Molecular	àtoms/molècules Enllaç hidrogen	Dipol/Dispersió	Tous, P_f baix, conductivitat baixa	Ar (s), sacarosa gel sec
Xarxa covalent	àtoms units per enllaços covalents	Enllaç covalent	Durs, P_f alt, conductivitat baixa	C (diamant) quars (SiO_2)
Iònics	Ions	Enllaç iònic	Durs, trencadissos P_f alt, conductivitat baixa	NaCl $\text{Ca}(\text{NO}_3)$
Metàl·lics	Àtoms	Enllaç metàl·lic	Tous-durs P_f baix-alt conductivitat alta maleables, ductils	Hg, Rh Sn, W Cu Pb

Estructures dels sòlids

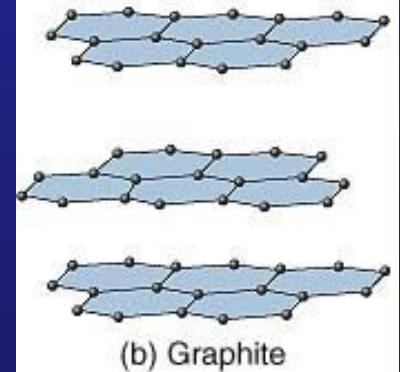
Sòlids cristal·lins/Sòlids amorfs
Cel·la unitària



Empaquetament compacte d'esferes



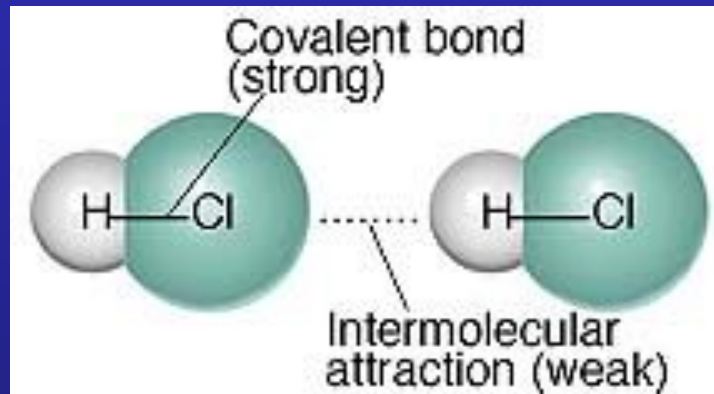
Xarxes covalents



Forces intermoleculars

Forces intermoleculars < Forces d'enllaç (iònic, covalent, metàl·lic)

431 kJ/mol



16 kJ/mol

Ió-dipol

Forces de Van der Waals

Dipol-dipol

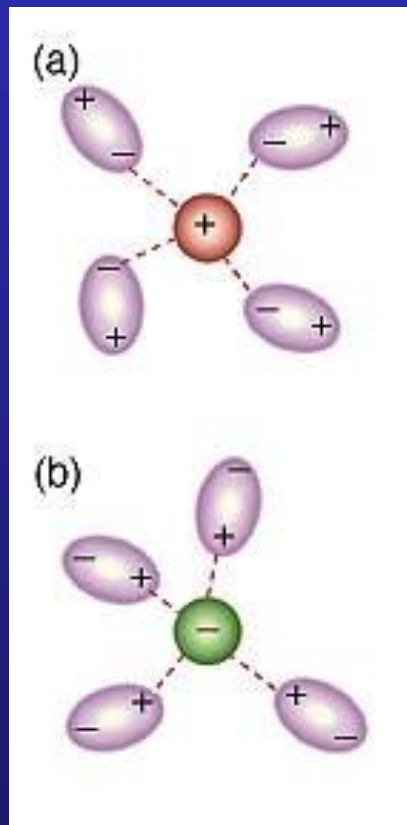
Forces de dispersió de London

Enllaç d'hidrogen

Forces intermoleculars

Forces ió-dipol

Ex: dissolucions aquoses de sals



Forces intermoleculars

Forces dipol-dipol

A igual grandària la força d-d augmenta en augmentar la polaritat

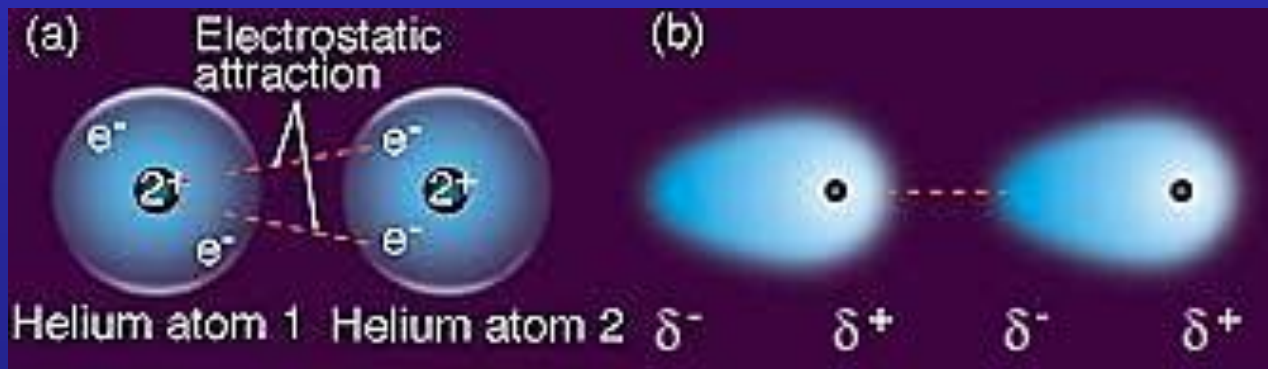


Substància	Massa molecular (uma)	Moment dipolar $\mu(\text{D})$	T_e ($^{\circ}\text{C}$)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	44	0,1	- 42
CH_3OCH_3	46	1,3	- 25
CH_3Cl	50	1,9	- 24
CH_3CHO	44	2,7	21
CH_3CN	41	3,9	81

Forces intermoleculars

Forces dispersió London

Moment dipolar instantani
Polaritzabilitat



Substància	Massa molec. (uma)	T_e (°C)
F_2	38,0	- 188,1
Cl_2	71,0	- 34,6
Br_2	159,8	58,9
I_2	253,8	184,5

Forces intermoleculars

Enllaç d'hidrogen (pont d'hidrogen)

