

Els fonaments de la Química Bàsica 1



Montserrat Corbella

Revisat 2021



Continguts

INTRODUCCIÓ	1
La curiositat.....	1
Estudiar per aprovar o estudiar per aprendre	1
Desmuntant tòpics	1
Estudiar sol o en grup	2
Qüestionaris en línia.....	2
Com tenir èxit en exàmens i proves	2
Utilització de símbols.....	3
Gràfics.....	3
Xifres significatives.....	4
El llenguatge dels químics.....	4
Què representa la qualificació	4
El mètode científic.....	5
1 EL MON ATÒMIC	6
1.1 Introducció.....	6
1.2 La radiació electromagnètica.....	7
1.3 Espectres atòmics	9
1.4 Efecte fotoelèctric.....	12
1.5 Dualitat ona-partícula	13
1.6 Principi d'incertesa de Heisenberg	14
1.7 Funcions d'ona i nivells d'energia.....	14
1.8 Orbitals atòmics.....	17
1.9 Espín de l'electró i 4 ^{art} nombre quàntic	24
1.10 Àtoms polieletrònics.....	24
Principi d'exclusió de Pauli	26
Regla de Hund.....	26
Configuració electrònica de l'estat fonamental.....	26
Anomalies en la configuració electrònica de l'estat fonamental.....	27
Configuració electrònica de cations i anions	27
Taula periòdica	27
1.11 Periodicitat de les propietats atòmiques	28
Variació de la càrrega nuclear efectiva Z_{ef}	28

Radi atòmic.....	28
Radi iònic.....	29
Energia d'ionització (<i>I</i>)	30
Afinitat electrònica (<i>AE</i>)	31
Parell inert	32
Caràcter metàl·lic.....	32
2 ENLLAÇ QUÍMIC I ESTRUCTURA MOLECULAR.....	34
2.1 Enllaç químic.....	34
Enllaç iònic	34
Enllaç metàl·lic	35
Enllaç covalent	35
Electronegativitat (χ).....	35
2.2 Enllaç covalent en molècules	36
Estructures de Lewis	36
Ressonància.....	39
Polaritat d'un enllaç	44
Paràmetres d'enllaç	45
2.3 Geometria molecular	46
Teoria de les repulsions entre parells d'electrons de la capa de valència (VSEPR).....	46
Polaritat de les molècules	52
2.4 Teoria d'enllaç de valència: orbitals híbrids	53
2.5 Teoria d'orbitals moleculars (TOM).....	59
Molècula d'hidrogen, H ₂	60
Molècules diatòmiques homonuclears A ₂	61
Molècules AH	63
Molècules triatòmiques lineals: BeH ₂	65
3 ESTATS D'AGREGACIO DE LA MATÈRIA.....	66
3.1 Gasos.....	66
Naturalesa dels gasos	66
Lleis dels gasos	66
Mescles de gasos i gas humit.....	69
Teoria cinètica molecular dels gasos ideals.....	70
Gasos Reals	73
3.2 Forces intermoleculars	75
Tipus de forces electrostàtiques	76
3.3 Els líquids.....	79
Propietats dels líquids.....	81

3.3 Sòlids	82
Sòlids moleculars.....	83
Sòlids covalents en xarxa	83
Sòlids iònics.....	85
Sòlids metàl·lics.....	86
4 CINÈTICA.....	87
4.1 Velocitat de reacció	87
Velocitat de reacció: com es determina i com s'expressa	89
4.2 Llei de velocitat i ordre de reacció	92
Mètode de les velocitats inicials	93
Mètode integral.....	95
Temps de semireacció o de semivida	98
4.3 Mecanismes de reacció.....	99
Aproximació de l'etapa limitant de velocitat.....	100
Aproximació de l'estat estacionari.....	101
Efecte de la temperatura en la velocitat de reacció.....	102
Teoria de les col·lisions	104
4.4 Catàlisi	108
RESSOLUCIÓ DE QUESTIONS	110

Versió revisada el maig del 2021 amb la col·laboració de la Sílvia Gómez Coca.

INTRODUCCIÓ

En aquesta primera part es presenten una sèrie de reflexions que poden ser útils tant en la Química Bàsica com en qualsevol altra matèria.

La curiositat

La societat avança amb els reptes i els reptes són un estímul humà que ens empeny a fer coses, a provar coses noves. I va molt lligat amb la curiositat. La curiositat és fonamental en molts aspectes de la vida i té especial rellevància en l'estudi.

La curiositat fa que ens plantejem preguntes. Que vulguem entendre perquè passen les coses o perquè són com són algunes altres coses. Per exemple, perquè l'aigua és líquida a 20 °C i en canvi el ferro no. Voler entendre el que ens envolta és fruit de la curiositat.

Si entenem perquè els compostos tenen unes determinades propietats o característiques podrem dissenyar nous compostos que tinguin propietats lleugerament diferents. Per exemple, els objectes metàl·lics, podem buscar que siguin més lleugers, o més resistents al xoc, o resistents a la humitat o a la sal. Coneixent les característiques dels diferents metalls i aliatges podrem modular les propietats del nou material.

La curiositat també va lligada a l'esperit crític, ja que si ens preguntem el per què de les coses, volem entendre-les, i per tant ja les estem qüestionant.

Estudiar per aprovar o estudiar per aprendre

Aquesta és una qüestió fonamental. Per aprovar cal estudiar i per aprendre també. Ara be, no s'estudia de la mateixa manera i el resultat final tampoc és el mateix. Intentaré explicar-ho:

Quan el que volem és aprovar, ens fixem essencialment en el resultat. Tota l'atenció està posada en el que pot sortir a examen, en el que poden preguntar. Quan es fa un problema numèric l'atenció es fixa en el valor final, i es perden els detalls del camí a seguir.

Quan s'estudia per aprendre, l'atenció es fixa en el procés o el camí per arribar a entendre un concepte o resoldre un exercici. Aquest tipus d'estudi porta més feina, però a la llarga és més rendible.

Quan s'estudia per aprovar en molts casos els esforços es dediquen a aconseguir trucs per recordar i memoritzar coses per poder-les abocar quan les preguntin. Això té una pega i és que quan et plantegen les coses d'una forma lleugerament diferent ja no saps respondre. S'ha après una dinàmica, esperant un tipus de pregunta, però els coneixements no estan consolidats. No es reconeix el concepte que es pregunta.

Quan s'estudia per aprendre l'esforç es dedica a entendre el procés, a anar avançant lentament en un tema, aclarint les idees, plantejant-se qüestions, resolent dubtes. A priori sembla que és un procés lent i tortuós, però a la practica és el millor. S'arriba a entendre el concepte, i per tant no importa com et preguntin les coses, ja que el més rellevant és la idea, i si aquesta s'ha entès se sap respondre. Un altra avantatge és que com que no és un procés memorístic sinó que és raonat, perdura més temps, i quan ho has après, perquè ho has entès, ja no s'oblida.

Desmuntant tòpics

Algunes de les coses que els professors i tutors sentim a dir sovint és que aquesta assignatura no aporta res de nou o que els continguts són els mateixos que s'han estudiat a batxillerat. Si això fos cert, es podria esperar que la nota mitjana de l'assignatura fos d'excel·lent, i no és així.

L'estudi d'una ciència és pot visualitzar com una espiral. Vas passant diversos cops per uns determinats temes, però cada cop portes un bagatge de coneixements més gran i per tant hi pots aprofundir més. És a dir, es parla del mateix, o això sembla, però des d'altres punts de vista, aplicats a altres conceptes, i a un altre nivell.

És cert que en el programa d'aquesta assignatura hi ha molts epígrafs que són iguals que els dels continguts que entren a selectivitat, però el grau de coneixement i de raonament que es demana és més elevat. Cal no confiar-se i ser capaç de veure què és el que aporta de nou. Per altra banda, el llenguatge emprat pot no ser el mateix, cal tenir cura amb això.

Estudiar sol o en grup

Quan s'està estudiant sempre sorgeixen dubtes. Hi ha diferents formes de resoldre el dubte, unes més profitoses que les altres.

L'ideal és buscar la resposta en llibres, en pàgines web que siguin fiables, en els apunts de classe si s'està segur que no hi ha errors, etc. Intentar trobar la solució. Quan es treballa per trobar la solució a un dubte es va concretant més la pregunta, ajudar a delimitar on és realment el problema.

Estudiar en grup permet comentar els dubtes que sorgeixen. Quan és una altra persona la que té el dubte o alguna cosa que no entén, ajudar-lo a comprendre-ho, explicar-li el concepte, ajuda a expressar-ho, ajuda a clarificar idees. Si ets la persona que te el dubte, les teves preguntes ajuden als altres a clarificar idees.

Explicar les coses a una altra persona ajuda a clarificar idees, a estructurar-les i a consolidar-les. Saber escoltar els raonaments dels altres també és bo, ja que aporten una nova perspectiva que potser no s'havia tingut en compte.

No sempre es pot estudiar en grup, per exemple per incompatibilitat horària; en aquest cas poden ser útils les xarxes socials, ja que permeten comentar els dubtes amb altres persones del curs, encara que sigui en línia.

Evidentment sempre hi ha el professor o professora a qui es pot anar a consultar i en cas de no tenir clara la resposta als vostres dubtes, és fonamental anar-hi. Ara be, abans cal haver buscat, treballat el que no es té clar. Algun cop ve alguna persona que et diu: és que no entenc res. Això no té cap sentit. S'ha d'haver treballat i tenir clar què és el que no s'entén.

Qüestionaris en línia

Si en el curs es disposa d'aquesta eina val la pena utilitzar-la. En general, en els qüestionaris s'ha de seleccionar la resposta o respostes correctes. Si es respon sense reflexionar, per provar sort, no se'n treu massa profit. Si realment es vol aprofitar el recurs per aprendre, o per saber si es tenen les idees clares, cal pensar be la resposta.

El més aconsellable es fer el qüestionari en línia tenint un paper al costat, resoldre la qüestió, fer el raonament que ens porta a decidir quina és la resposta que considerem correcta i després marcar-la. En cas de que no haguem marcat la resposta correcta, cal revisar el plantejament que s'ha fet, veure on és l'error. I tornar-ho a provar.

En aquesta assignatura raonar i justificar les respostes és fonamental. Per tant és molt important que en el procés d'estudi ja es vagi fent aquest exercici.

Com tenir èxit en exàmens i proves

Un examen o una prova de síntesi, en general consisteix en una prova escrita amb una sèrie de qüestions i problemes que s'han de respondre i/o resoldre. Un error freqüent, sobretot al començament del grau, és que no se sap respondre de forma correcta.

Per tenir èxit en una prova escrita hi ha tres factors claus:

- Els coneixements que es tenen. El bagatge que es porta.
- Entendre la pregunta i el què s'està demanant.
- Saber expressar de forma correcta la resposta.

Sense el primer punt, els coneixements, no hi ha res a fer. Si no saps, per molt que escriguis no aconseguiràs superar la prova.

En referència al segon punt: pots saber molt, portar la matèria al dia, però llegir massa ràpid l'enunciat, i no entendre bé el que es demana. Doncs una resposta que no es correspon amb l'enunciat. Per evitar això, abans de començar a respondre cal tenir clara la pregunta, o si és un problema tenir la visió global del problema.

El tercer punt és clau ja que és en el que es basa la qualificació que s'obté de la prova. Saber la resposta no és el mateix que saber-la expressar. La resposta mai és un sí o un no, cal elaborar-la, raonar-la. Si és un problema numèric cal indicar tot el procés de càlcul fet, sense oblidar-se d'anar posant les unitats.

Les proves o exàmens serveixen per dues coses:

- El professorat es fa una idea del que sabeu, en base al que heu plasmat al paper.
- Confrontar el que com estudiants penseu que sabeu, amb el que heu demostrat que sabeu.

Hi ha un altre aspecte que també és important: la presentació. En un examen, a l'igual que quan es va a una entrevista de feina, l'objectiu és obtenir la millor qualificació possible. Per tant us heu de fer valdre. Això en un examen vol dir que ha de complir uns mínims per facilitar les coses a la persona que us avalua:

- Lletra clara. Ha de ser llegible per qualsevol persona i de mida raonable (no excessivament petita, o excessivament gran que no us càpiga la resposta en l'espai que teniu).
- Organitzat. Si la resposta segueix en un altre lloc que no és l'indicat, posar una nota indicant-t'ho. Que se sàpiga que s'està fent o perquè.

Que es demani claredat i ordre no treu que en alguns casos calgui tatxar. Si us heu equivocat i alguna cosa no val es tatxa, una o dos ratlles són suficient per deixar clar que allò no val.

Utilització de símbols

Sovint es fan servir símbols matemàtics i s'ha de tenir cura de no confondre'ls.

El símbol **igual** (=) no s'ha de confondre amb el símbol **proporcional** (\propto). Per exemple, $A = 2x$ és diferent que dir $A \propto 2x$. Aquesta darrera expressió si la volem expressar utilitzant el símbol igual hem d'afegir la constant de proporcionalitat i quedaria $A = \text{cnt } 2x$.

També s'ha de tenir cura amb els símbols **major que** (>) i **menor que** (<). L'obertura correspon sempre al cantó on posem el valor més gran. Així doncs per dir que 5 és més gran que 2 posarem $5 > 2$.

Si ens diuen que $a < b$, quin té un valor major a o b?

Gràfics

Molt sovint en química fem servir gràfics. En alguns casos es representa una funció, com per exemple $y = f(x)$, en aquest cas en l'eix vertical es posa la y i la x en l'horitzontal. Cal indicar cada eix a què correspon, i si son dades numèriques, cal indicar les unitats.

En altres casos es dibuixen diagrames d'energia, llavors cal indicar que l'eix *y* (el vertical) correspon a l'energia. En aquest cas hi ha tan sols un eix.

Xifres significatives

En els problemes numèrics no és correcte donar el resultat amb totes les xifres que dona la calculadora. Cal tenir present amb quina precisió ens donen les dades.

Sumes i restes: el mateix nombre de decimals que el que en té menys. $3,5 + 4,27 = 7,77$ però ha de tenir un sol decimal per tant arrodonim a 7,8.

En notació científica, les dades amb les que operem han d'estar en la mateixa potencia de la base i s'aplica el mateix criteri: el mateix nombre de xifres significatives que el que en tingui menys. $3,5 \cdot 10^{-2} + 2,3 \cdot 10^{-3}$ ho hem de posar referit a la mateixa base: $3,5 \cdot 10^{-2} + 0,23 \cdot 10^{-2} = 3,73 \cdot 10^{-2}$ s'ha d'escriure amb 2 xifres significatives $3,7 \cdot 10^{-2}$.

En multiplicacions i divisions: nombre de xifres significatives igual al de la dada de partida que en tingui menys. $3,53 / 2,0 = 1,765$ però s'ha d'expressar en dos xifres significatives: 1,8. En canvi si fos $3,53 / 2 = 1,765$ només pot tenir una xifra significativa: 2.

En fer el logaritme decimal: el nombre de xifres decimals ha de ser igual al nombre de xifres significatives del nombre de partida.

Arrodonir: si tenim 3,24 i hem d'expressar el resultat amb un sol decimal, com que la segona xifra decimal és menor que 5 s'escriu 3,2. En canvi si és 3,26 s'escriurà 3,3. El mateix passa quan es 3,25, s'arrodoneix a 3,3.

El llenguatge dels químics

La formulació i nomenclatura son coneixements bàsics en l'estudi de la química, ja que és una eina, és el llenguatge que es fa servir. Sovint amb el nom d'un compost ja saps les seves característiques químiques.

Formulació: a partir del nom d'un compost escriure la fórmula.

Nomenclatura: a partir de la fórmula donar el seu nom.

No dominar el llenguatge químic comporta molts riscos. Per exemple confondre el NH_3 amb el HNO_3 . Un cop, en un laboratori de pràctiques un estudiant els va confondre i va afegir HNO_3 , enlloc de NH_3 , a una solució que contenia cianur. Un error molt greu i molt perillós. El HNO_3 és l'àcid nítric, per tant, tal i com el seu nom indica és un àcid. El cianur (CN^-) en medi àcid forma cianur d'hidrogen (HCN) que és un gas altament tòxic. El NH_3 és l'amoniac, que és un compost bàsic, i per tant no és perillós afegir-lo a una solució que conté cianur, que era l'objectiu de la pràctica.

Què representa la qualificació

La qualificació que es fa servir habitualment és en l'escala del 1 al 10 i l'aprovat és el 5. És a dir, amb un 5 es considera que tens uns coneixements mínims d'aquella matèria. I en realitat és així, son mínims els coneixements que es tenen amb un 5. De tot el temari saps tan sols la meitat. Sovint passa que una part del temari es porta millor que d'altres, per tant vol dir que hi ha parts del temari de les que no se'n sap gairebé res.

Per evitar aquest fet és pel que s'ha posat en marxa una variació en la forma de qualificar. L'aprovat és el 5, però cal tenir com a mínim un 4 de cada bloc temàtic. Malgrat que hi ha temes que estan relacionats, és una forma d'assegurar-se de que s'ha assolit un nivell just per sota del mínim de coneixements dels diferents temes.

S'ha de ser conscient que aprovar una assignatura amb un cinc és tenir un nivell molt baix de coneixements de l'assignatura. I els blocs en que es té un 4 vol dir que el nivell és per sota dels mínims. Això afectarà a les assignatures posteriors on es fan servir coneixements adquirits en aquesta assignatura.

El mètode científic

Tots els models i teories que es desenvolupen són per explicar uns fets experimentals. Un fet experimental sempre és verídic. I el que fem els científics és trobar una explicació al fet experimental. Un fet experimental pot ser una mesura o una observació.

Les teories i models tenen com a objectiu explicar els fets observats. Es van ajustant i modificant els models i teories per explicar al màxim el fet experimental.

Una teoria o model necessita un fet experimental que la corrobora, sinó és tan sols una hipòtesi.

A vegades es fan exercicis en els que cal justificar si un fet és cert o fals, en altres es demana justificar un fet experimental. Sovint això porta a confusió. Un fet experimental és sempre cert, ja que és experimental, és un fet observat.

Tornant a l'exemple del començament sobre l'aigua. Hi ha dos formes de plantejar la pregunta.

- Justifica perquè l'aigua és líquida a 20 °C. Això és cert, és un fet observat. Cal justificar l'estat en que es troba a aquesta temperatura, en base a les interaccions entre molècules.
- Indica si és cert o fals: l'aigua és líquida a temperatura ambient. Pot ser cert o fals depenent de en quin lloc estiguem. Si estem a Barcelona, en general, és cert. Si estem en alçada o a latituds més fredes, per exemple a l'hivern a Sibèria és fals. Per tant en aquest cas cal discutir de què depèn l'estat en el que es troba.

1 EL MON ATÒMIC

1.1 Introducció

Els primers que van començar a donar respostes a la composició de l'àtom van ser els científics del segle XIX. John Dalton va donar les primeres hipòtesis sobre l'àtom.

Quina diferència hi ha entre element i compost?

En un element tots els àtoms són iguals. En un compost hi ha més d'un tipus d'àtom.

En l'estat elemental l'estat d'oxidació és zero. El C o el Na quan es troben en el seu estat elemental, vol dir que tenen estat d'oxidació zero.

Quan un element està formant part d'un compost, el seu estat d'oxidació no és zero. Per exemple NaCl, el Na té estat d'oxidació +1 i el Cl -1.

Poden desaparèixer àtoms en una reacció química?

La resposta és NO. Durant la reacció els àtoms es recombinen de forma diferent. Es trenquen i formen enllaços, es reparteixen els electrons de diferent forma, però no desapareixen àtoms ni se'n creen de nous.

Quina és la composició dels àtoms?

Un àtom és una espècie neutre. Està format per:

- Nucli, que és la part central, compacta, i carregada positivament. En el nucli hi ha dos tipus de partícules: protons i neutrons.
- Electrons, estan al voltant del nucli, ocupant molt més espai. Són partícules que tenen càrrega negativa.

Per tant, com que l'àtom és neutre, el nombre de protons i d'electrons és el mateix.

Nombre atòmic = **Z** indica el nombre de protons i d'electrons que té l'àtom. És el que ens indica de quin element es tracta.

Massa atòmica = **A** correspon a la massa de l'àtom, és a dir la suma de la massa de totes les partícules que el formen (protons, neutrons i electrons).

La massa de l'electró és més de mil vegades més petita que la del neutró o el protó, per tant la massa d'un àtom depèn essencialment dels neutrons i protons que té.

Què són els isòtops?

Hi ha àtoms que tenen el mateix nombre de protons i electrons però tenen diferent nombre de neutrons. Si el nombre de protons i electrons és igual, vol dir que **Z** és igual i per tant que és el mateix element. És a dir hi ha elements que poden tenir diferent nombre de neutrons al nucli. Aquests elements s'anomenen isòtops.

Per tant en els isòtops **Z** és igual però **A** és diferent.

Quina diferència hi ha entre àtom i ió?

Un **àtom** és una espècie neutre **nombre de protons = nombre d'electrons**.

Un **ió** és una espècie carregada, per tant el nombre de protons i electrons és diferent.

Un **catió** ha perdut algun electró, per tant **nombre de protons > nombre d'electrons**. Per ex Na^+ .

Un **anió** ha guanyat algun electró, per tant **nombre de protons < nombre d'electrons**. Per ex Cl^- .

1.2 La radiació electromagnètica

Per obtenir informació sobre els àtoms i compostos s'analitza l'efecte que té la radiació electromagnètica sobre la substància en qüestió. Això és el que es coneix com tècniques espectroscòpiques.

Estem envoltats de radiacions, les utilitzem, però què és la radiació? A què ens referim quan parlem de la radiació electromagnètica, o de la radiació? Ens referim a l'energia que es transporta en forma d'ones. Quan ens referim a la radiació electromagnètica vol dir que aquestes ones tenen una component elèctrica i una magnètica que varien simultàniament.

La radiació electromagnètica inclou un gran ventall de radiacions, com pot ser la llum visible, la radiació X, les ones de radio, les microones, etc. Ara bé, *què diferencia aquests tipus de radiacions?* Els paràmetres que tenen les ones en cada tipus de radiació.

Longitud d'ona = λ és la separació entre els dos màxims. Les seves unitats són unitats de longitud o de distància, generalment s'expressa en nm. $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$.

Freqüència = ν nombre de cicles per segon, és a dir el nombre de vegades que apareix una ona, en un punt determinat, per unitat de temps. La freqüència s'expressa en Hz i $1 \text{ Hz} = 1 \text{ cicle per segon}$. $1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$.

Amplitud pic a pic = A separació entre el màxim i el mínim de l'ona.

En la figura 1.1 es poden veure dues ones que tenen la mateixa amplitud però diferent longitud d'ona.

Quina de les dues ones presenta una major freqüència, la negra o la vermella? ¹

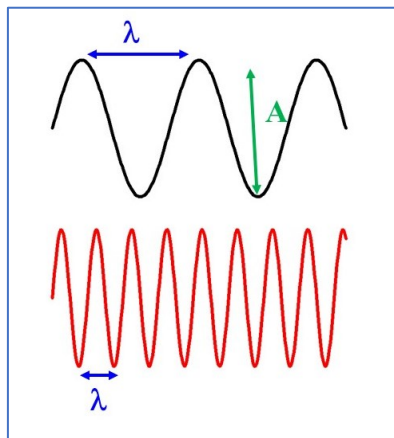


Figura 1.1 Dues ones que presenten la mateixa amplitud i diferent longitud d'ona.

Les ones es desplacen per l'espai amb una determinada velocitat. La velocitat de la radiació en un espai buit (sense aire, ni cap altre gas) és una constant: la **velocitat de la llum = c**.

La velocitat de la radiació en el buit depèn del tipus de radiació (per exemple, si es llum visible o si és radiació X)? ²

Com es pot veure en la figura 1.1, la longitud d'ona i la freqüència estan relacionades. Com més gran és la λ menor és la ν . I com que la velocitat de la llum és la mateixa per totes les radiacions: **$c = \lambda \nu$** .

L'energia de la radiació depèn de la freqüència: **$E = h \nu$** . Per tant una radiació d'elevada energia tindrà una freqüència gran i la seva longitud d'ona serà petita.

La radiació visible inclou radiació de diferent longituds d'ona i per tant de diferent energia. Una forma de recordar l'ordre d'energia que correspon als diferents colors és construir una estrella de la forma següent (figura 1.2):

- Dibuixar un triangle i posar en cada vèrtex un dels tres colors bàsics: blau, groc i vermell.
- Dibuixar a sobre un altre triangle invertit, de forma que ens quedi una estrella. En els vèrtex d'aquest nou triangle posar el color suma dels dos veïns: verd, taronja, lila o violeta.

D'aquesta forma ens queden ordenats els colors segons les seves energies. El que cal recordar és:

La llum **ultraviolada (UV)** té major energia que la llum **visible (V)** i la llum **infraroja (IR)** té menor energia que la llum visible. **Energia: $UV > V > IR$**

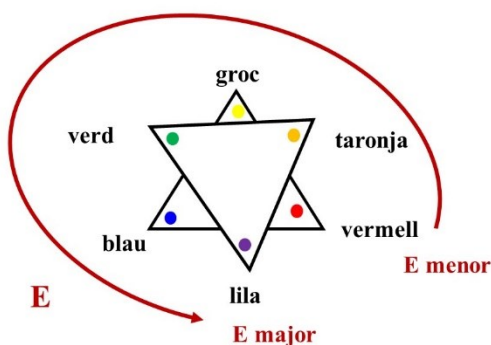


Figura 1.2 Energia dels colors de la llum visible.

Per tant la radiació electromagnètica en ordre decreixent d'energia és:

Raigs X < UV < lila o violeta < blau < verd < groc < taronja < vermell o roig < IR < microones i ones de radio

En la figura 1.3 es pot veure el rang de valors de longitud d'ona que corresponen a les diferents regions de l'espectre electromagnètic. Com es pot veure els valors de λ varien moltíssim d'un tipus de radiació a l'altre. La radiació de més alta energia, radiació X, té una λ molt petita, més petita com més energia té la radiació. En canvi les microones tenen unes ones amb una λ de l'ordre dels cm i són molt menys energètiques. El cas extrem són les ones de radio, en que la λ pot arribar a ser d'un km.

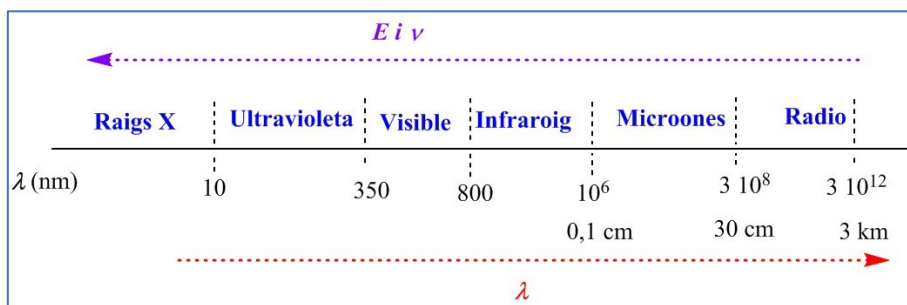


Figura 1.3 Valors de la longitud d'ona dels diferents tipus de radiació electromagnètica.

Com a curiositat: qualsevol objecte està sotmès a la llum solar, per tant quan rep la llum blanca l'absorbeix, però no tota. De tots els colors que té la llum blanca n'absorbeix alguns (els d'una determinada energia) i els altres no. El color que nosaltres veiem és el que no ha absorbit. Si només absorbeix en una franja de color, el que observem és el color complementari, el que està just davant en el dibuix de l'estrella. Per exemple, els

carotens, que donen el color a la pastanaga o a la carbassa, absorbeixen energia que correspon a la regió del blau, per això veiem el seu color complementari, que és el taronja. En el cas de les clorofil·les, que donen el color verd a les fulles, absorbeixen la radiació d'energia entre el blau i lila, i també entre el vermell i el taronja. Per tant la radiació visible no absorbida és la que correspon a la regió del verd o verd-groc.

Ara be, perquè els carotens absorbeixen radiació de diferent energia que la clorofil·la? De què depèn? Depèn de l'estructura del compost, dels seus enllaços i de la disposició dels seus electrons.

1.3 Espectres atòmics

Per tal de conèixer les propietats dels àtoms i dels compostos s'analitza la seva interacció amb la radiació electromagnètica. D'aquesta interacció se n'obté el que s'anomena **espectre**, que és una imatge o una gràfica de la intensitat de la radiació emesa o absorbida per la matèria, en funció de la longitud d'ona o de la freqüència d'aquesta radiació.

Hi ha dos tipus d'espectres:

- Espectres d'emissió, quan la substància a estudiar s'ha excitat d'alguna forma (se l'hi dona energia) i emet radiació en tornar a l'estat de menor energia, en el procés de desexcitació.
- Espectre d'absorció, quan s'irradia la mostra amb radiació continua i el que s'enregistra és la radiació que s'absorbeix.

Un fet experimental: quan s'aplica un corrent elèctric a l'hidrogen gas, s'observa emissió de radiació i quan s'enregistra aquesta radiació sobre una placa fotogràfica s'observen una sèrie de línies amb una separació que no sembla regular: hi ha grups de línies, unes més juntes, altres més separades. És una distribució irregular, però que s'ha vist que segueix una pauta.

L'hidrogen gas és una molècula diatòmica H_2 i quan se l'hi aplica el corrent elèctric es trenca, per tant s'obtenen àtoms d'hidrogen, H, que estan en un nivell d'elevada energia, es diu que estan **excitats**. Com que tenen un excés d'energia no és estable i perd energia fins arribar a la situació més estable, la de mínima energia, que és el que es coneix com estat **fonamental**.

Estat fonamental: estat de menor energia en el que es pot trobar un àtom o molècula.

Estat excitat: són tots els estats de major energia que el fonamental.

L'àtom d'hidrogen té un electró, per tant quan s'ha excitat ha passat a algun estat excitat, de major energia i després perd energia i és el que dona lloc a l'espectre d'emissió, les diferents línies que apareixen.

La radiació no és continua sinó que apareix radiació de diferents longituds d'ona, però no de totes. Per exemple hi ha una línia a 121,6 nm, la següent a 102,6 nm i una altra a 97,3 nm. Entre les dos primeres hi ha 19 nm de separació en canvi entre la segona i la tercera només 5,3 nm. Aquestes línies corresponen a la regió del UV. N'hi ha d'altres que corresponen a la regió del visible, i encara a longituds d'ona més grans, que corresponen a l'infraroig (IR).

Si es repeteix l'experiment dona exactament el mateix: la mateixa seqüència de línies.

Que se n'extreu d'aquest fet ?

- Més enllà de l'estat fonamental hi ha una sèrie de nivells on pot estar l'electró. Quan passa d'aquests nivells al fonamental, que té menys energia, l'energia que perd és en forma de radiació.
- Els nivells no estan tots separats per igual, ja que sinó l'espaiat entre les línies seria sempre el mateix.

Hi va haver diferents científics treballant per esbrinar quina pauta seguien les línies de l'espectre de l'hidrogen.

* **J. Balmer** va veure que les línies que apareixien en la regió del **visible** complien: $\lambda \propto \frac{n^2}{n^2-4}$ i que n tenia que ser un nombre enter $n > 2$.

* **J. Rydberg** va proposar l'expressió matemàtica que explicava **l'espectre d'emissió de l'àtom d'hidrogen**.

Equació de Rydberg: $\nu = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$ en que n_1 i n_2 han de ser nombres **enters** i $n_2 > n_1$.

R és una constant, constant de Rydberg. $R = 3,29 \cdot 10^{15}$ Hz.

Cada línia de l'espectre correspon a una parella de valors de n_1 i n_2 que corresponen a nivells d'energia.

n_1 correspon a l'estat fonamental, el de més baixa energia. n_2 correspon a un estat excitat de major energia que el fonamental.

En la figura 1.4 es pot veure un diagrama d'energia en el que hi ha dos nivells energètics: n_1 i n_2 de diferent energia, que s'ha indicat com E_1 i E_2 . Inicialment l'electró està en l'estat de més energia, l'estat excitat. Després perd energia per passar a un nivell inferior. L'energia que es perd correspon a la radiació emesa.

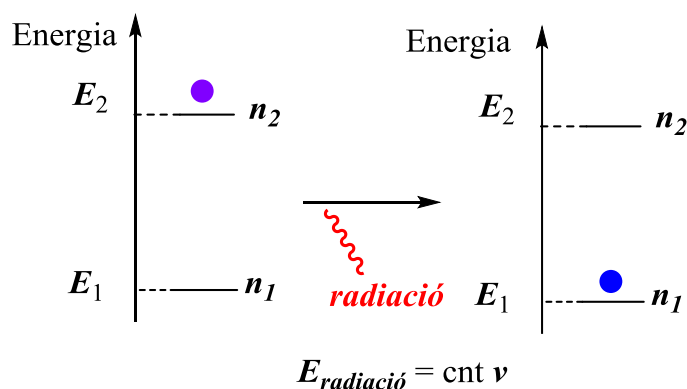


Figura 1.4 Diagrama d'energia corresponent a una línia en l'espectre d'emissió.

Es pot deduir fàcilment que si inicialment tenia una energia E_2 i al final la seva energia és E_1 , la diferència correspon a l'energia que s'ha perdut en forma de radiació. $E_{\text{radiació}} = E_2 - E_1$.

*L'equació de Rydberg serveix per explicar l'observació de Balmer? I a quin nivell va a parar l'electró en aquesta sèrie? Quin és el valor de n_1 ?*³

Les línies corresponents a les transicions des d'un nivell n_2 al $n_1 = 1$ corresponen al que es coneix com la sèrie de **Lyman**.

*Quan l'electró està en el mateix nivell n_2 , la radiació emesa en la sèrie de Lyman té major o menor energia que en la sèrie de Balmer?*⁴

*En l'espectre d'emissió de l'àtom d'hidrogen s'observa que per passar d'un nivell n_2 al n_1 emet una radiació d'una determinada energia. Per excitar l'electró des del nivell n_1 al n_2 : serveix qualsevol radiació? Com serà la seva longitud d'ona comparada amb la de la radiació emesa?*⁵

Per tant, l'espectre d'emissió mostra que s'emet radiació d'unes determinades longituds d'ona, però d'altres no, indica que hi ha uns nivells energètics i que l'electró pot estar en aquests nivells, però **mai** quedar en la regió energètica intermèdia.

Hi ha una sèrie de nivells d'energia i els electrons poden passar d'uns als altres guanyant o perdent energia, en forma de radiació.

Model atòmic de Bohr

La descripció que feia de l'àtom d'hidrogen Bohr en el 1913, considerava que l'electró estava girant en una òrbita al voltant del nucli i que hi havia dos tipus de forces en equilibri: la força centrífuga degut al gir, i l'atracció electrostàtica entre el nucli (+) i l'electró (-). En el seu model descrivia que hi havia diferents òrbites, però que no totes eren possibles. I que per passar d'una a l'altra l'electró intercanviava energia amb l'entorn.

El seu model no explicava tots els fets experimentals però en alguns aspectes s'aproximava força al que s'ha trobat amb la mecànica quàntica.

La distància mínima a la que es pot trobar l'electró seria la primera òrbita de la que parla, i és el que es defineix com el radi de Bohr.

Aquesta idea de que quan està en una òrbita més allunyada i passa a la primera s'assembla al que es descriu amb els espectres de l'àtom d'hidrogen i amb l'equació de Rydberg.

Ara bé, el model de Bohr i les òrbites va ajudar a avançar en el coneixement de l'àtom però actualment està obsolet.

Un electró pot perdre o guanyar qualsevol quantitat d'energia? ⁶

Limitacions de la mecànica clàssica

En la física clàssica es postulava que l'energia d'un sistema no tenia límit. Els espectres atòmics contradieien aquest fet, ja que no s'observa un continu d'energia emesa sinó que s'emet radiació de diferents valors energètics.

Entre Max Planck i Albert Einstein van canviar aquesta visió basant-se en els experiments que s'havien estat fent fins llavors i els seus propis estudis; el seu treball va portar al que es coneix com la física quàntica.

Hi ha un conjunt d'experiments que van posar de manifest que la mecànica clàssica no podia explicar algunes dades experimentals i que calia modificar l'enfoc. Podem destacar-ne tres que han permès avançar en el coneixement de la matèria i la radiació i la interacció entre ambdues:

- Els espectres atòmics d'emissió.
- La radiació del cos negre i la catàstrofe UV.
- L'efecte fotoelèctric.

Quan un objecte s'escalfa emet radiació. Això és el fenomen de la **incandescència**. Per exemple quan escalfem un gresol "al roig": augmentem la temperatura i el gresol de porcellana emet una radiació vermella. En general els estudis d'incandescència es fan amb el que es coneix com un "**cos negre**", és a dir un objecte que ha absorbit tota la radiació visible. Quan s'escalfa el "cos negre" i emet radiació es parla de la **radiació d'un cos negre**.

Hi ha dues observacions sobre la radiació del cos negre:

- La llei de Stefan-Boltzmann: dona la relació entre la intensitat de la radiació emesa i la temperatura a la que s'escalfa la mostra. **$I \propto T^4$** .
- La llei de Wein: el producte de la temperatura per la longitud d'ona de la radiació emesa de major intensitat (λ_{\max}) es mantenia constant. **$T \lambda_{\max} = \text{cnt}$** .

Segons aquestes lleis, si augmentéssim molt la T la intensitat de la radiació emesa augmentaria de forma indefinida i hauria de tenir un λ molt petita, que correspondria a valors d'energia molt grans.

És a dir, segons això es podria esperar que tots els cossos negres emetessin radiació d'elevada energia, com podria ser la radiació UV.

El fet experimental observat s'ajusta en part a aquestes lleis: la intensitat de la radiació emesa sí que depèn de la temperatura, i també és cert que a major temperatura, la radiació emesa té major energia (λ menor), però amb uns cert límits, i és aquí on és necessària la mecànica quàntica. Cal aportar una determinada energia tèrmica per que es pugui donar l'emissió de radiació.

El punt més rellevant de la física quàntica o mecànica quàntica és que l'energia no és continua. **Això que vol dir?** Que l'energia que intercanvia un àtom amb el seu entorn té uns valors determinats, als que s'anomena **quanta d'energia**.

Quàntum: unitat mínima indivisible. En plural, **quanta**. Aquesta unitat mínima, quan es refereix a la radiació electromagnètica s'anomena **fotó**.

S'ha comentat que l'energia d'una radiació $E \propto \nu$, i la constant de proporcionalitat és el que es coneix com la constant de Planck: $E = h \nu$, sent la $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$.

Einstein ja havia postulat que la radiació estava formada per uns paquets d'energia, o "partícules d'energia" a les que s'anomena **fotons**. O sigui que el fotó és la unitat més petita d'energia en forma de radiació. Un fotó o un quantum, no es pot dividir. Un àtom no pot absorbir o emetre mig fotó.

Per tant, quan parlem de l'energia de la radiació estem parlant de l'energia dels fotons que formen part d'aquesta radiació. Així doncs, per una radiació s'ha de diferenciar:

- **Intensitat** de la radiació: depèn del **nombre de fotons**.
- **Energia** de la radiació: depèn de la **freqüència o longitud d'ona dels fotons**.

1.4 Efecte fotoelèctric

Hertz va ser el primer en detectar l'efecte fotoelèctric. Un estudi en més profunditat d'aquest fenomen va donar suport a la teoria de Planck.

Fet experimental: quan sobre un metall es fa incidir una radiació es poden alliberar electrons. Per tal de que això passi la radiació ha de tenir una determinada freqüència, que depèn de quin sigui el metall que s'està irradiant.

Què vol dir això?

- Que cal una energia mínima per arrencar els electrons d'un àtom metàl·lic. Per tant es confirma que hi ha una atracció entre el nucli, que té càrrega positiva, i els electrons, que tenen càrrega negativa. Per tant cal l'energia suficient per vèncer aquesta atracció.
- Que l'atracció nucli····electró no és la mateixa per tots els elements. El nombre de protons i electrons canvia, entre els diferents elements, per tant la seva força d'atracció també.

Per tant, la radiació ha de tenir una energia mínima per poder arrencar l'electró. Aquesta energia correspon a una determinada freqüència, que es coneix com **freqüència llindar ν_0** .

La intensitat de la radiació modifica la freqüència llindar? ⁷

Quan la radiació té suficient energia com per arrencar electrons, l'excés d'energia que han absorbit es converteix en energia cinètica. És a dir que els electrons arrencat es mouen a una certa velocitat.

L'energia necessària per arrencar l'electró es coneix com **funció de treball** i es representa amb la lletra Φ .

Quina relació té la funció de treball i la freqüència llindar? ⁸

L'expressió matemàtica que resumeix l'efecte fotoelèctric és: $E_{\text{rad}} = \Phi + E_{\text{cin}}$

Si es vol expressar en funció de la freqüència de la radiació incident i de la freqüència lliardar, i especificant de què depèn l'energia cinètica dels electrons arrencats, l'expressió que queda és: $h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2} m_e v^2$.

No confondre el símbol de freqüència, la lletra grega nu (ν), amb el símbol de velocitat, ve baixa de l'alfabet llatí (v). Quan es fa servir la lletra tipus times new roman, com en aquest text és gairebé igual el caràcter, però si es fa servir arial es diferencia millor, ja que la ve baixa és: v .

Si s'irradia la superfície de dos metalls diferents, per exemple el sodi i el ferro, amb la mateixa radiació, la velocitat a que surten ejectats els electrons serà la mateix? ⁹

L'efecte fotoelèctric no es pot explicar considerant que la radiació té comportament ondulatori (comportament d'ona). En aquest cas els fotons es comporten com partícules. Ja s'ha comentat que els fotons són les partícules de radiació.

1.5 Dualitat ona-partícula

A nivell macroscòpic, les ones i les partícules tenen propietats molt diferents. Però des del punt de vista de la mecànica quàntica no és així. Tot el que ens envolta presenta els dos comportaments de forma simultània, tot i que segons l'experiment que fem estarem observant un o l'altre comportament.

Característiques de les ones: difracció, refracció, interferència.

Característiques de les partícules: massa, volum.

La radiació, està formada per fotons, que es comporten com a ones (tenen una energia i una longitud d'ona). Però en l'efecte fotoelèctric el seu comportament és de partícula. Per tant, segons quin experiment estem fent, posen de manifest un o l'altre comportament.

Els electrons son partícules, tenen una massa coneguda, quan estan en moviment tenen una determinada velocitat. Ara be, un feix d'electrons s'ha observat que també difracta, i això és una característica de les ones. Per tant, els electrons es poden comportar com a partícules o com a ones.

Una de les característiques de les ones és que es distorsionen quan xoquen amb un obstacle de mida similar a la seva λ .

Més sobre les ones

Quan la radiació es fa passar a través d'un enreixat, en el lloc on troba un obstacle, les ones es desvien, i hi ha interferència entre les ones. Pot haver-hi interferència constructiva (suma), l'amplitud augmenta i es diu que les ones estan en fase. La interferència destructiva (resta), l'amplitud disminueix i es diu que les ones estan fora de fase.

Quan tenim una superfície metàl·lica, el nucli de l'àtom metàl·lic és una part densa, mentre que els electrons al voltant ocupen més espai i no es tant dens. Quan s'hi fa incidir la radiació és com si passés a través d'una reixeta, en alguns llocs les ones passaran fàcilment sense gairebé desviar-se mentre que quan troben el nucli es desviaran. A partir de les desviacions que pateixen les ones és com es determina la separació entre els àtoms, o si és un compost es pot determinar la seva estructura.

De Broglie va ser el que va postular que els electrons podien tenir un comportament ondulatori i després es va poder demostrar. Per tant, que qualsevol partícula té una longitud d'ona associada.

Qualsevol partícula amb una determinada massa m que es desplaça amb una velocitat v té associada una longitud d'ona λ que és inversament proporcional a la seva quantitat de moviment lineal p .

Quantitat de moviment lineal o moment lineal = $p = mv$

Longitud d'ona associada a una partícula en moviment: $\lambda = \frac{h}{mv}$ sent $h = \text{cnt Planck} = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$.

Dues partícules movent-se a la mateixa velocitat, sempre observarem el seu comportament ondulatori? Compareu la longitud d'ona associada a una partícula de 1,0 g de massa i l'associada a un electró, sent la seva massa $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$; ambdues partícules es desplacen a la mateixa velocitat de 1 cm s^{-1} .¹⁰

Cal tenir cura amb les unitats. $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$.

1.6 Principi d'incertesa de Heisenberg

Quan tenim una partícula en moviment, es pot saber amb precisió la seva velocitat i el lloc on es troba?

Segons la mecànica clàssica sí.

Segons la mecànica quàntica, en la que es considera el comportament dual ona-partícula, ja no es pot conèixer però no amb la mateixa precisió les dues magnituds, ja que estan relacionades entre sí. Són magnituds complementaries. Hi ha una certa incertesa en la seva mesura.

Si es considera una partícula que té una determinada quantitat de moviment, p i en un moment donat es troba en una posició x , no podem conèixer de forma precisa la p i la x .

La **incertesa en la quantitat de moviment** = Δp el valor de p es troba en el rang entre $p - \Delta p$ i $p + \Delta p$.

La **incertesa en la posició** = Δx que representa que la seva posició exacta es trobarà entre $x - \Delta x$ i $x + \Delta x$.

Una bona precisió en la posició a què correspon: a un valor de Δx petit o gran?¹¹

El principi d'incertesa es pot expressar matemàticament com:

$$\Delta p \Delta x \geq \frac{h}{4\pi}$$

Què representa aquesta expressió?

El producte de la incertesa de les dues magnituds ha de ser **major o igual** a un valor constant. Per tant, si un valor d'incertesa és molt petit l'altre ha de ser gran per tal de complir la desigualtat anterior.

Per tant, si podem mesurar de forma molt precisa la velocitat, sabem de forma molt precisa la quantitat de moviment, i per tant la posició tindrà més marge d'error o imprecisió.

Unes altres magnituds que estan relacionades i són complementaries són l'**energia** i el **temps**. Hi ha una expressió anàloga: $\Delta E \Delta t \geq \frac{h}{4\pi}$

1.7 Funcions d'ona i nivells d'energia

Erwing Schrödinger va contribuir al desenvolupament de la mecànica quàntica. Va rebre el premi Nobel en el 1933 pel seu estudi sobre la funció d'ona associada a les partícules.

L'**equació de Schrödinger** descriu el comportament de les partícules, tenint en compte que tenen un moviment ondulatori. Per tant si es comporten com a ones, tenen una funció que és la que descriu aquest comportament i es coneix com **funció d'ona** Ψ . L'equació que descriu el comportament d'una partícula en un a caixa unidimensional (en la direcció x) és:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2 \Psi}{dx^2} + V(x) \Psi = E \Psi \quad \text{sent } V(x) = \text{energia potencial i } m = \text{massa de la partícula.}$$

Aquesta equació es pot expressar de forma general com: $H \Psi = E \Psi$

H = operador matemàtic anomenat **Hamiltonià**. Representa un conjunt d'operacions, equacions diferencials de segon ordre, que s'apliquen sobre la funció d'ona.

E representa l'**energia total del sistema**, és a dir que inclou l'energia cinètica i l'energia potencial que correspon a la ona de funció Ψ .

Tot i que la forma d'expressar-ho matemàticament és simple, la seva resolució no ho és, i hi ha molts pocs casos en els que tingui una solució exacta.

Quina informació ens dona aquesta equació? Que cada funció d'ona té una determinada energia, que es pot calcular a partir de l'equació.

Una partícula pot tenir diferents ones associades, Ψ , i cadascuna està definida per una determinada λ . O sigui que canvia la separació entre els seus màxims. La longitud d'ona està relacionada amb l'energia, per tant cada ona té una energia determinada. Com més gran és la λ menor és la seva E . **Per què?**¹²

Schrödinger va treballar primer amb el moviment lineal de la partícula, és a dir quan es troba en una caixa movent-se en una sola direcció i va veure les diferents ones que podien haver-hi en una caixa de llargada determinada, l . En aquest espai es poden dibuixar diferents ones, que tindran diferent energia en funció de la λ .

A la figura 1.5 es poden veure diferents ones que poden quedar confinades en una llargada l .

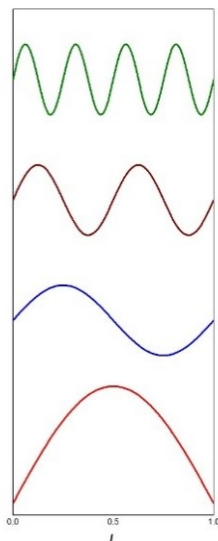


Figura 1.5 Diferents ones que hi pot haver en una caixa unidimensional amb una amplada $l = 1$ (unitats arbitràries).

Un altre concepte important: **probabilitat de trobar la partícula en una regió de l'espai: Ψ^2**

Densitat de probabilitat = Ψ^2 /volum

Una funció d'ona pot tenir signe positiu o negatiu, mentre que la probabilitat, com que està al quadrat, és sempre un valor positiu. Quan es representa

Ψ en funció de x , si la gràfica presenta un màxim i un mínim, la representació de **Ψ^2 en funció de x** dona dos màxims.

En el punt x en que la funció d'ona canvia de signe, passa pel valor de **$\Psi = 0$** que és un **node**.

En aquest mateix punt, la probabilitat de trobar la partícula és nul·la, ja que **$\Psi^2 = 0$** .

En la posició on la funció d'ona canvia de signe no s'hi pot trobar la partícula.

En la figura 1.6 es representen les dues gràfiques superposades, la de la funció d'ona i la probabilitat de trobar la partícula a una determinada distància de l'origen $l = 0$. Com es pot veure els màxims de Ψ^2 apareixen al mateix valor de l que el màxim i el mínim de Ψ i el node apareix al mateix lloc en les dues gràfiques.

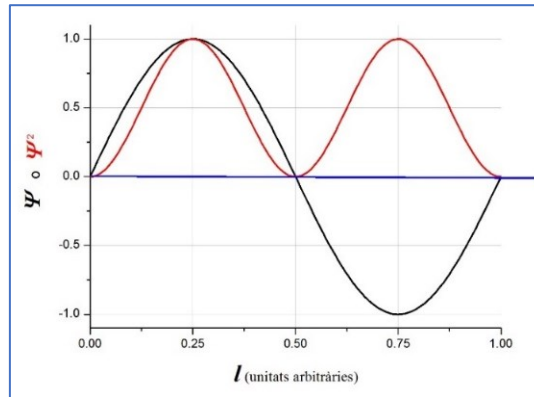


Figura 1.6 Comparació entre la gràfica de la funció d'ona i la de la probabilitat de trobar la partícula a una distància l de l'origen.

Si considerem la funció d'ona Ψ de color vermell de la figura 1.5, quants màxims presentarà la gràfica de Ψ^2 enfront de l ? I per la Ψ de color verd? ¹³

En resoldre l'equació de Schrödinger per la partícula en una caixa unidimensional es va veure que:

- Cada funció d'ona té una determinada energia.
- Que l'energia d'aquestes funcions d'ona depenen d'un **nombre enter i positiu, n** .

Per tant, l'energia està quantitzada, i aquest valor de n s'anomena **nombre quàntic**.

No s'ha de perdre de vista que el que es vol explicar és el comportament dels electrons dels àtoms. L'àtom més senzill és de l'hidrogen que està format pel nucli (amb un protó) i un electró. Es pot comparar la partícula en una caixa amb l'àtom d'hidrogen:

- Tenim una partícula que en aquest cas és l'electró, per tant té una massa m_e .
- L'origen és el nucli.

És a dir es vol explicar el comportament de l'electró que està al voltant del nucli. Per tant aquest electró pot tenir diferents valors d'energia depenent de quina sigui la longitud de la seva ona.

Schrödinger va poder resoldre l'equació per l'àtom d'hidrogen i va poder calcular les energies que pot tenir l'electró en cada nivell n ($n = 1, 2, 3...$).

$$E_n = -\frac{hR}{n^2} \quad \text{sent} \quad R = \frac{m_e e^4}{8 h^3 \epsilon_0^2}$$

El valor de R que es troba a partir de la resolució de l'equació de Schrödinger és igual al valor de la constant de Rydberg, que havia trobat a partir dels espectres atòmics d'emissió.

Què es pot veure en aquesta equació?

- Que tots els nivells tenen valors d'energia negatius $E_n < 0$.

- El nivell de més baixa energia és el que té $n = 1$.

Aquesta equació és vàlida únicament per sistemes amb un sol electró. Les espècies que només tenen **1 electró** s'anomenen **hidrogenoides**. Per exemple els ions He^+ o el Li^{2+} són espècies hidrogenoides, tenen un sol electró, però diferent càrrega al nucli.

L'energia que té l'electró en cada nivell n depèn de l'atracció nucli (+)···electró (-). Per tant si en el nucli hi ha més protons, l'atracció serà més forta, per tant l'energia que tindrà l'electró canvia, respecte a l'àtom d'hidrogen.

Així per **espècies hidrogenoides** $E_n = -\frac{Z^2 h R}{n^2}$

El valor de l'energia del nivell $n = 1$ (E_1) per l'ió He^+ serà més gran o més petita que l'energia del mateix nivell per l'àtom de H ? ¹⁴

Per l'àtom d'hidrogen, la separació que hi ha entre E_1 i E_2 és igual a la que hi ha entre E_2 i E_3 ? ¹⁵

Com es relaciona el resultat de l'equació de Schrödinger amb els espectres d'emissió de l'àtom d'hidrogen?

Aquesta equació permet trobar l'energia de cada nivell E_n , i en els espectres atòmics el que s'observa és la radiació emesa en passar d'un nivell de més energia a un de menor energia. Per exemple, suposem que l'electró passa del nivell $n = 3$ al $n = 2$. El nivell E_3 té major energia que el E_2 per tant, en caure al $n = 2$ perd energia en forma de radiació.

Quanta energia perd? La diferència entre E_3 i E_2 (ΔE)

La radiació emesa pot tenir energia negativa?¹⁶

Si estem parlant d'un sol àtom d'hidrogen, hi ha un sol electró, i quan aquest electró passa d'un nivell d'energia superior a un d'inferior emet **1 fotó** d'energia ($E_{\text{radiació}}$) igual a ΔE . Aquest fotó que té un determinat valor d'energia $E_{\text{radiació}}$ el podem descriure per la seva energia, o bé per la seva freqüència o per la seva longitud d'ona.

1.8 Orbitals atòmics

La descripció del comportament ondulatori de l'electró es troba amb l'equació de Schrödinger, en que es pot trobar per cada funció d'ona la seva energia. La **funció d'ona** és el que anomenem **orbital**. Si es fa el càlcul per un àtom la funció d'ona correspon a un orbital atòmic.

Quan s'extrapola el càlcul fet per un electró en una caixa o un electró en un àtom la cosa canvia una mica. En una caixa, es pot definir la posició de l'electró en funció de les coordenades cartesianes (x , y i z). En canvi quan considerem un àtom, el nucli és esfèric, per tant l'electró està al voltant en un entorn esfèric. Per definir la seva posició respecte al nucli s'ha de definir un altre sistema de coordenades: **coordenades esfèriques**. En aquest sistema de coordenades la posició de l'electró al voltant del nucli es defineix per la distància a l'origen r , el nucli, i dos angles θ i ϕ (figura 1.7). Per tant, la funció d'ona depèn d'aquestes tres coordenades $\Psi(r, \theta, \phi)$. I aquesta funció d'ona es pot expressar separant les dos components: la que depèn només de la distància al nucli, i la que depèn dels angles. Així tenim la component radial o **funció d'ona radial $R(r)$** i la component angular o **funció d'ona angular $Y(\theta, \phi)$** . Per tant, $\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y(\theta, \phi)$.

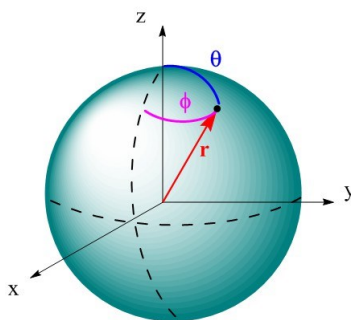


Figura 1.7 Esquema del que representen les coordenades esfèriques: la posició es dona referida a la distància a l'origen, r , i a dos angles θ i ϕ .

Com ja s'ha dit la funció d'ona que descriu el comportament de l'electró en un àtom s'anomena orbital atòmic, i està definit per 3 **nombres quàntics** n , l i m_l .

El nombre quàntic **principal** és n que indica el nivell d'energia.

El nombre quàntic **del moment angular orbital** l , indica la “forma” de l'orbital.

El nombre quàntic **magnètic** m_l que marca la disposició de l'orbital a l'espai.

Quan parlem d'orbitals ens referim a dos idees:

- La funció d'ona, per tant pot tenir signe positiu o negatiu, o anar alternant de signe.
- La probabilitat de trobar l'electró en una regió de l'espai. La probabilitat és sempre positiva, però pot ser gran, petita o zero, quan estem en un node.

Valors que poden tenir els nombres quàntics

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad l = 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad m_l = l, l-1, \dots, 0, \dots, -l$$

Tipus d'orbitals

El nombre quàntic l és el que ens indica el tipus d'orbital, la “forma” que té, mentre que el nombre quàntic m_l , que depèn de l , indica quan orbitals d'un determinat tipus hi ha. A la taula 1.1 s'indica quin tipus d'orbital correspon a cada valor de l , i quants orbitals de cada tipus hi ha. Això depèn del nombre d'orientacions possible, que depèn de m_l . Així per exemple, els orbitals p que tenen $l = 1$, els possibles valors de m_l són $-1, 0, +1$. És a dir tres orientacions possibles, tres orbitals tipus p , que els podem descriure segons les coordenades cartesianes com p_x, p_y i p_z .

Taula 1.1 Relació entre el nombre quàntic del moment angular orbita, el tipus d'orbital i el nombre d'orientacions possibles o nombre d'orbitals.

l	Tipus d'orbital	Nombre d'orbitals
0	s	1
1	p	3
2	d	5
3	f	7

Des del punt de vista de l'energia que tenen aquests orbitals:

- n correspon a nivells d'energia
- l correspon a subnivells d'energia.

- En canvi, els orbitals amb diferent m_l tenen la mateixa energia.

Hem dit que la funció d'ona té una part radial i una angular. I per altra banda, hem dit que ve definida per tres nombres quàntics. Com es relaciona això?

- La part radial $R(r)$ depèn de n i l .
- La part angular $Y(\theta, \phi)$ depèn de l i m_l .

Un orbital tipus s té $l = 0$ i per tant $m_l = 0$. Aquesta funció d'ona no té contribució orbital, per tant, només té la part radial. No hi ha diferents disposicions en l'espai. La seva forma és esfèrica. La probabilitat de trobar l'electró en un punt a una distància r del nucli Ψ^2 serà R^2 .

Com ja s'ha comentat, s'ha pogut resoldre l'equació de Schrödinger per l'àtom d'hidrogen i es troba que

$$R^2(r) = \frac{e^{-2r/a_0}}{\pi a_0^3} \quad \text{en que } a_0 \text{ correspon al radi de Bohr. } a_0 = 0,53 \text{ \AA} \quad (1 \text{ \AA} = 10^{-9} \text{ m}).$$

Bohr havia trobat, que degut a l'atracció **nucli...electró**, la distància a la que es trobava l'electró (aquest científic descrivia l'electró en una òrbita al voltant del nucli) era a_0 . Tot i que la seva descripció dels àtoms no era del tot correcta, aquesta distància ideal on es troba l'electró per l'àtom d'hidrogen coincideix amb els càlculs a partir de l'equació de Schrödinger. Aquest valor del radi de Bohr és el que s'agafa com a referència o com a valor mínim. És a dir que la distància $r = 1$ correspon a a_0 .

R^2 o en general Ψ^2 representa la probabilitat de trobar l'electró en un punt concret, a una certa distància r del nucli. Ara be, el que realment interessa és conèixer la probabilitat de trobar l'electró a una determinada distància, però en qualsevol direcció. Llavors es parla de **Funció de distribució radial** $= r^2 \Psi^2(r)$ (o $r^2 R^2(r)$).

Hi ha dues gràfiques que ens aporten informació:

- La gràfica de $R(r)$ en funció de r . Permet veure el signe de la funció d'ona, a diferents distàncies r del nucli. La funció d'ona pot tenir valors positius o negatius depenent de r .
- La gràfica de $R^2(r)$ en funció de r . En aquesta gràfica els valors son sempre positius. Podem veure a quins valors de r hi ha probabilitat gran de trobar l'electró, o quan la probabilitat és nul·la.

En la figura 1.8 es pot veure la gràfica de la funció de distribució radial en funció de la distància r , pels orbitals s dels tres primers nivells energètics. Com es pot veure hi ha una diferència significativa entre elles:

- Per l'orbital $1s$ la funció sempre té signe positiu.
- Per l'orbital $2s$, a una determinada distància r la funció és $R = 0$ i després és negativa. Per tant, a distàncies curtes, respecte al nucli, la funció és positiva i a valors més grans és negativa.
- Per l'orbital $3s$ hi ha dos distàncies r en les que la funció $R = 0$, és a dir que presenta dos canvis de signe: per r petita, la funció es petita, després es fa negativa, i una mica més enllà torna a ser positiva.

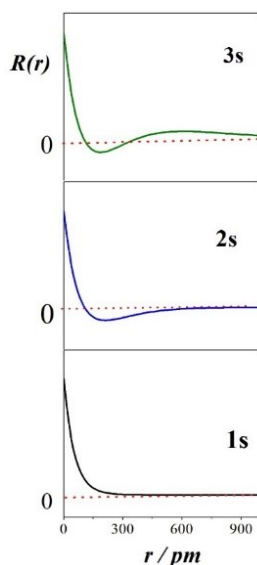


Figura 1.8 Gràfica de la funció radial R enfront de r pels orbitals s dels tres nivells de menor energia. La línia de punts permet visualitzar quan hi ha canvi de signe en la funció d'ona.

En la figura 1.9 es presenta la funció de distribució radial, r^2R^2 en front de r pels orbitals s pels tres nivells de menor energia. Com ja s'ha comentat, aquesta funció representa la probabilitat de trobar l'electró a una determinada distància r .

- Per l'orbital **1s** s'observa un sol màxim, a una distància r que correspon al radi de Bohr.
- Per l'orbital **2s** s'observen dos màxims, el primer força menys intens que el segon. *Què vol dir això?* Doncs que l'electró pot estar en dues regions de l'espai. A una distància r petita ($r < 100$ pm) la probabilitat de trobar-hi l'electró és petita, però no nul·la. On hi ha més probabilitat de trobar-lo és a una distància més gran, al voltant dels 300 pm. Un altre fet rellevant, és que hi ha una distància r en la que la probabilitat de trobar l'electró és nul·la, aquest valor de r coincideix amb el punt en el que la funció d'ona es fa zero. Es lògic ja que si $R = 0$, R^2 també ho serà.
- Per l'orbital **3s** s'observen 3 màxims i en aquest cas també, la probabilitat més gran de trobar l'electró es troba a valors de r més grans.

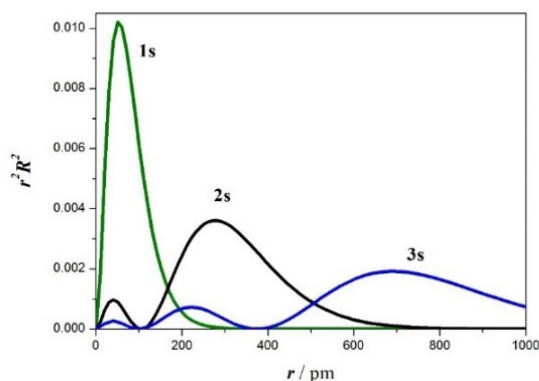


Figura 1.9 Gràfica de la funció de distribució radial r^2R^2 enfront de r pels orbitals s dels tres nivells de menor energia.

Els orbitals de tipus s són esfèrics i presenten algunes diferències entre ells:

- L'orbital $1s$ té forma esfèrica, al voltant del nucli, i la funció d'ona és positiva. És en aquesta capa que es trobarà l'electró. Més enllà dels 300 pm la probabilitat de trobar-hi l'electró és nul·la.

- En el cas del $2s$ hi ha dues superfícies on es pot trobar l'electró, per tant està format per dues capes concèntriques. Entre una capa i l'altre no s'hi pot trobar l'electró. La capa interior correspon a la funció amb signe positiu, i en l'exterior la funció té signe negatiu. La probabilitat de trobar l'electró és major en la capa exterior, però hi ha una certa probabilitat de trobar-lo en la capa interior, que està més propera al nucli. L'orbital està format per les dues capes, tot i que sovint es dibuixa només la més externa.

- L'orbital $3s$ està format per tres capes esfèriques concèntriques. Entre una capa i la veïna la probabilitat de trobar-hi l'electró és nul·la. A l'igual que passa en l'orbital $2s$, és més probable trobar l'electró en la capa més externa, però en algun moment es pot trobar en les capes internes.

En la figura 1.10 es pot veure la forma dels orbitals s , segons a quin nivell pertanyin. El dibuix d'un orbital representa tant la funció d'ona com l'espai on es pot trobar l'electró. Pel que fa a la funció d'ona es posa de diferent color quan representa signe positiu o negatiu. La superfície de contacte entre un color i l'altre correspon a la superfície nodal, on la funció s'anul·la i la probabilitat de trobar-hi l'electró també és zero.

Per tan l'orbital $1s$ no té cap superfície nodal, l'orbital $2s$ en té una i l'orbital $3s$ té dues superfícies nodals.

La superfície nodal és on la funció de distribució radial és zero. Segons el tipus d'orbital podem tenir superfícies nodals esfèriques, com és el cas dels orbitals s , però en altres orbitals podem tenir superfícies planes, llavors es parla de plans nodals, o en un altre cas es pot tenir una superfície nodal cònica.

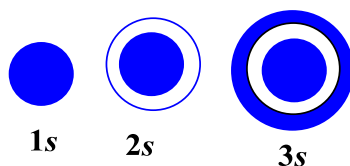


Figura 1.10 Representació dels orbitals s . En blau representa signe positiu de la funció d'ona i en blanc signe negatiu.

Quan es representa la funció de distribució radial en front de r pels orbitals del nivell $n = 2$ (figura 1.11, esquerra) s'observa que l'orbital $2s$ presenta dos màxims, mentre que el $2p$ en presenta tan sols 1. El que ens indica que en l'orbital $2p$ tan sols hi ha una superfície en la que es pugui trobar l'electró. Comparant les gràfiques del $2s$ i el $2p$ s'observa que la màxima probabilitat dels dos orbitals està a uns 200-300 pm. Ara bé, l'orbital $2s$, en tenir la capa interna més propera al nucli, indica que en algun moment l'electró pot estar més atret pel nucli. Es diu que **l'orbital $2s$ és més penetrant que el $2p$** . És a dir, que pot arribar més a prop del nucli.

En la figura 1.11 (dreta) es comparen les funcions de distribució radial dels tres orbitals del nivell $n = 3$. En quant al nombre de màxims que presenta la gràfica es pot veure que l'orbital $3s$ en presenta 3, l'orbital $3p$ en presenta 2 i l'orbital $3d$ tan sols 1. És a dir que el **nombre de màxims = $n - l$** , sent n i l els nombres quàntics.

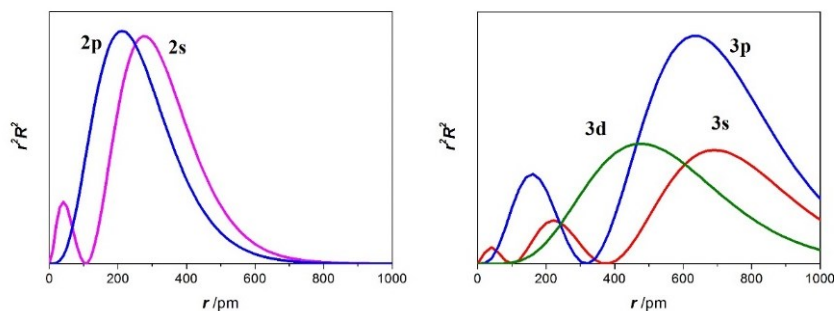


Figura 1.11. Funció de distribució radial en front de r , pels orbitals del nivell $n = 2$ i 3 .

Quin dels orbitals del nivell n té major poder penetrant?¹⁷

En la figura 1.12 es mostra la forma dels orbitals p . Aquests orbitals presenten dos lòbuls, un a cada banda del nucli, en els que la funció d'ona té diferent signe. La funció de distribució radial pels orbitals p , de la figura 1.11 representa només mig orbital, des del nucli cap a la dreta; per l'altra banda, cap a l'esquerra serà equivalent, ja que el quadrat de la funció d'ona negativa dona també valor positiu. Mirant aquests dibuixos es pot veure que hi ha dos tipus de nodes:

- **Nodes radials:** depenen de la distància r al nucli, depenen de la funció radial. L'orbital $2p$ no presenta cap node radial (la funció de distribució radial només presenta un màxim). L'orbital $3p$ que la seva funció de distribució radial presenta dos màxims, i per tant entre ells hi ha un node, en el dibuix que representa l'orbital també es veu aquest node radial: dos superfícies amb la mateixa forma, concèntriques, en les que es pot trobar l'electró, i una superfície nodal, entre elles. En el cas de l'orbital $4p$ tindriem 3 màxims en la gràfica de funció de distribució radial, el que indica que hi ha tres superfícies, on es pot trobar l'electró i per tant, dos superfícies nodals (2 nodes radials).
- **Nodes angular:** depenen del tipus d'orbital, o sigui del nombre quàntic l . En l'orbital p la funció d'ona s'anul·la a $r = 0$ i canvia de signe.

Per tant un orbital p té sempre 1 node angular i segons de quin nivell n sigui pot tenir també nodes radials.

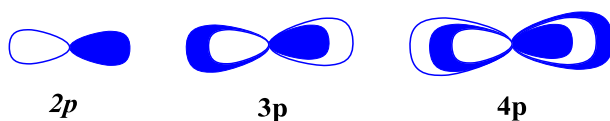


Figura 1.12 Forma dels orbitals p dels nivells $n = 2, 3$ i 4 . El color blau representa que la funció d'ona té signe positiu i el blanc el signe negatiu.

Els orbitals p , que tenen un nombre quàntic $l = 1$, poden presentar tres orientacions, ja que té 3 valors de m_l (-1, 0, +1). En general se'ls situa sobre els eixos de coordenades cartesianes i se'ls anomena segons l'eix en el que estan: p_x, p_y i p_z .

L'orbital $2p_x$: presenta algun node? Quin tipus de node? Si hi ha alguna superfície nodal i és plana, indicar a quin pla correspon.¹⁸

A la figura 1.13 es mostra un orbital $3d$ i un $4d$. La diferencia entre els dos és que el $4d$ té dues superfícies concèntriques en les que es pot trobar el electró, per tant, té un node radial. Els orbitals d , presenten dos nodes angulars. Un orbital d té $l = 2$ i per tant hi ha 5 valors de m_l , o sigui 5 orbitals de tipus d .

Dels 5 orbitals d , n'hi ha 4 que tenen la mateixa forma però estan orientats diferent: $d_{x^2-y^2}$, d_{xz} , d_{xy} , d_{yz} . Aquests 4 orbitals estan formats per 4 lòbuls, disposats en creu, i els lòbuls oposats tenen el mateix signe. El subíndex ens informa de en quin pla es troba l'orbital. Quan el nom dels eixos està elevat al quadrat ens indica que el lòbul es troba sobre l'eix ($d_{x^2-y^2}$), mentre que en els altres tres, els lòbuls estan entre els eixos (d_{xz} , d_{xy} , d_{yz}). La forma del 5è orbital, el d_{z^2} , és diferent. El subíndex al quadrat ja ens indica que els seus lòbuls estan sobre l'eix, en aquest cas l'eix z . Hi ha dos lòbuls del mateix signe en aquest eix, i en el pla xy hi ha un anell, de funció d'ona de signe contrari.

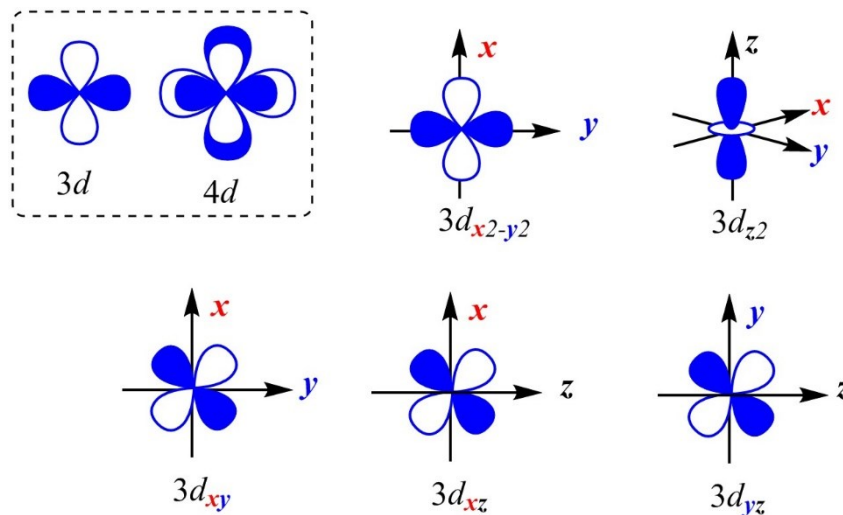


Figura 1.13 Orbitals 3d i 4d (en el requadre). Forma dels orbitals 3d.

Sigui quina sigui la forma dels orbitals d el seu nombre de nodes angulars és el mateix. Els orbitals $d_{x^2-y^2}$, d_{xz} , d_{xy} , d_{yz} presenten dos plans nodals cadascun, corresponent a nodes angulars. Per tant, el d_{z^2} també té dos nodes angulars, tot i que en aquest cas no són plans sinó superfícies còniques. Hi ha dues superfícies còniques, que separen la funció d'ona positiva i la negativa (figura 1.14). Un con dirigit cap a la part positiva de z i l'altra cap a la part negativa.



Figura 1.14 Superfícies còniques nodals (en negre) en un orbital d_{z^2} .

Per tant, el nombre de nodes depèn dels nombres quàntics n i l .

- Nombre de nodes totals (radials + angulars) = $n-1$
- Nombre de nodes angular = l .
- Nombre de nodes radials = $n-1-l$.

Saber aquestes fórmules només serveix per comprovar que s'ha fet bé la representació gràfica. El que realment indica que s'entenen els conceptes de nodes, diferents tipus de nodes i funció de distribució radial, són les gràfiques d'aquesta funció i el dibuix de l'orbital.

1.9 Espín de l'electró i 4^{art} nombre quàntic

No totes les dades experimentals s'aconseguien explicar amb els tres nombres quàntics descrits fins ara. Calia un nou nombre quàntic, calia considerar un nou moment angular que fos propi de l'electró, que no depengués de l'orbital en el que estes. . En un principi es creia que estava relacionat amb el fet que l'electró és una partícula esfèrica que està girant sobre sí mateixa, per això aquest nou nombre quàntic se'l va anomenar **nombre quàntic d'espín** $s = 1/2$. Aquest vector té tan sols dos orientacions possibles, alineat amb el camp magnètic: paral·lela o antiparal·lela. Això es representa amb el **nombre quàntic magnètic d'espín** m_s , que té dos valors possibles: $+1/2$ o $-1/2$. Aquests valors de m_s s'acostumen a representar amb una fletxa amunt o avall segons si és $m_s = +1/2$ (\uparrow) o $m_s = -1/2$ (\downarrow).

Per tant, per descriure l'electró que està en un determinat orbital cal emprar 4 nombres quàntics: n (nivell), l (tipus d'orbital), m_l (orientació, i forma de l'orbital pels d) i m_s (orientació de l'espín).

Com ja s'ha comentat, per espècies hidrogenoides (àtom d'hidrogen o cations com per exemple He^+ , Li^{2+}) en que tan sols hi ha un electró, la solució a l'equació de Schrödinger dona que l'energia de l'electró $E_n = -\frac{Z^2 h R}{n^2}$ depèn:

- del nivell en el que estigui l'electró, n
- de la càrrega nuclear Z .

Per tant no li afecta si es troba en un orbital tipus s , p o d . És a dir que tots els orbitals d'un mateix nivell tenen la mateixa energia: estan degenerats. Per tant podem dir que aquestes espècies l'energia dels diferents orbitals segueix la tendència: $E_{1s} < E_{2s} = E_{2p} < E_{3s} = E_{3p} = E_{3d}$.

Cal tenir present que E_n son valors negatius. Per tant, un valor negatiu de menor magnitud significa que l'orbital és més energètic.

1.10 Àtoms polieletrònics

Fins ara s'ha parlat de sistemes amb un sol electró. L'hidrogen és el cas més senzill ja que té tan sols un electró i un protó al nucli. En les espècies hidrogenoides hi ha més protons al nucli, $Z > 1$, però tan sols hi ha un electró; en ser més gran la càrrega nuclear, l'atracció és més gran, però no hi ha altre factor que intervingui. Ara be, què passa quan hi ha més electrons en l'àtom?

En els àtoms polieletrònics, la Z augmenta, però també el nombre d'electrons. Ara hi ha dos factors que competeixen:

- **Atracció nucli···electró.**
- **Repulsions electró···electró.**

Ja s'ha comentat que Z representa tant el nombre d'electrons com el de protons del nucli. Per tant si les dues augmenten, es podria pensar que el resultat seria una atracció similar a la de l'hidrogen, però no és així. L'atracció deguda a la càrrega nuclear no és realment deguda a Z sinó a un valor menor, que s'anomena **càrrega nuclear efectiva** $= Z_{ef}$. Així doncs, l'expressió de l'energia derivada de l'equació de Schrödinger per espècies hidrogenoides es converteix en: $E_n = -\frac{Z_{ef}^2 h R}{n^2}$.

És la mateixa expressió però s'ha canviat Z per Z_{ef} . *En relació a Z la Z_{ef} serà més gran o més petita?*¹⁹

Aquesta diferència és el que explica que en els àtoms polieletrònics els orbitals de diferent tipus (nombre quàntic l diferent), d'un mateix nivell tinguin valors d'energia diferents. Per l'àtom d'hidrogen $E_{2s} = E_{2p}$, en canvi per altres àtoms, en els que hi ha més d'un electró, $E_{2s} < E_{2p}$.

Apantallament

La força d'atracció que exerceix el nucli sobre un electró depèn de la càrrega + que hi ha al nucli, o sigui de Z . Ara bé, en l'àtom hi ha altres electrons que també estan atrets per aquesta càrrega del nucli. Per tant, l'atracció serà menor que si l'electró estés sol. Els altres electrons poden fer un efecte de pantalla a la càrrega nuclear. Hi ha un cert apantallament de la càrrega nuclear degut als altres electrons.

$Z_{ef} = Z$ - apantallament

De què depèn aquest apantallament? No tots els electrons apantallen per igual al nucli. Generalment el que ens interessa són els electrons de la capa de valència, els més externs, ja que són els que intervenen en les reaccions químiques. Per tant, el que ens interessa és saber quina atracció nuclear pateixen aquests electrons. Per tant, a quina Z_{ef} estan sotmesos. Per això ens interessa saber quins factors influeixen en l'apantallament:

- Els electrons que estan en el mateix nivell energètic, l'apantallament que fan és negligible.
- L'apantallament és essencialment degut als electrons de les capes internes.
- L'apantallament que exerceix un electró és més gran com més poder penetrant té l'orbital en el que es troba.

Com ja s'ha comentat, el poder penetrant d'un orbital ens indica si l'electró pot arribar a estar més proper al nucli. És a dir, si la funció de distribució radial r^2R^2 té el primer màxim a valors de r petits. Com més petit sigui el valor de r a què hi ha el màxim, més penetrant és l'orbital. I si l'electró pot arribar més a prop del nucli, està més atret, i per tant, apantalla més la càrrega nuclear.

- Per un mateix nivell n : el **poder penetrant** dels orbitals és $s > p > d$. I per tant l'**apantallament** va en el mateix sentit. Mirant la forma dels orbitals ja es pot veure de forma intuïtiva que un electró en un orbital s pot esmorteir més la càrrega nuclear que un electró en un orbital d que té els lòbuls dirigits cap a l'exterior.
- Per un mateix tipus d'orbital, com més màxims presenti la seva funció de distribució radial, més penetrant és. Així doncs poder penetrant del $3p > 2p$ i el del $3s > 2s > 1s$.

Per tant hi ha els dos factors a tenir en compte: el nivell al que pertanyen i el tipus d'orbital. Actualment, és possible calcular la constant d'apantallament, i aquests càlculs han corroborat les estimacions que s'havien fet anteriorment.

Coneguda la constant d'apantallament es pot calcular la Z_{ef} per cada àtom i substituir-ho a l'expressió de l'energia de cada orbital. El resultat és que per un nivell n l'energia dels orbitals s , p , d i f ja no és la mateixa, com passava en l'àtom d'hidrogen: $E_{ns} < E_{np} < E_{nd}$. Així doncs podem dir que: $E_{1s} < E_{2s} < E_{2p} < E_{3s} < E_{3p}$.

El problema sorgeix a partir d'aquí ja que en l'apantallament hi ha dos factors oposats:

- Poder penetrant de l'orbital.
- El nivell on estigui l'electró. Com més allunyat del nucli estigui, menys atracció nucli...electró hi haurà i per tant apantallarà menys a la càrrega nuclear.

Així doncs, quin orbital tindrà menys energia el $3d$ o el $4s$? Depèn. A partir de diferents estudis experimentals, s'ha vist que el $4s$ s'omple primer d'electrons, però també es perden primer els electrons d'aquest orbital. Això porta a plantejar-nos com es distribueixen els electrons d'un àtom en els seus orbitals.

La distribució dels electrons en els orbitals ens dona la configuració electrònica de l'àtom. La distribució de **menor energia**, serà la **més estable**, i és la que correspon a l'**estat fonamental**. Les altres configuracions electròniques no seran tant favorables.

Hi ha dues regles que s'han de complir per tenir la configuració electrònica de l'estat fonamental:

Principi d'exclusió de Pauli

S'han de començar a omplir els orbitals de menor energia, i en ordre creixent d'energia. Un àtom no pot tenir dos electrons amb els 4 nombres quàntics iguals. Al menys un d'ells ha de ser diferent. Si n , l i m_l són iguals, el m_s ha de ser diferent. Per exemple, en l'orbital $1s$ s'hi poden posar 2 electrons, ja que m_s pot tenir valor $+1/2$ o $-1/2$. Per tant en aquest orbital els dos electrons estan **aparellats** ($\uparrow\downarrow$)

Regla de Hund

En orbitals degenerats (de la mateixa energia) els electrons es col·loquen el màxim de **desaparellats** possible. És a dir, amb la mateixa orientació de l'espín: m_s igual.

Son orbitals degenerats els que tenen diferent m_l . Per exemple, els tres orbitals tipus p d'un mateix nivell, o els cinc orbitals $3d$.

Per tant, els nombres quàntics n , l i m_s son iguals però m_l diferent. Per exemple: $2p_x(\uparrow) 2p_y(\uparrow) 2p_z(\uparrow)$.

Es parla de **capa tancada** quan tots els orbitals d'un nivell n estan ocupats. Per exemple: He ($1s^2$), Ne ($1s^2 2s^2 2p^6$).

Quan a un àtom se l'hi aporta energia els electrons poden passar a nivell energètic superior, llavors tenim una configuració electrònica d'un estat excitat. Per tornar al seu estat fonamental, de menor energia n'ha de perdre, i hi pot fer emeten radiació, fotons.

Generalment el que interessa és els electrons de l'últim nivell, és el que es coneix com **capa de valència**.

Configuració electrònica de l'estat fonamental

Hi ha una forma senzilla de saber en quin ordre, segons la seva energia, estan els orbitals.

- Escriure els orbitals que hi ha en cada nivell n .
- Dibuixar unes línies en diagonal que ens indiquen l'ordre en què estan (figura 1.15).

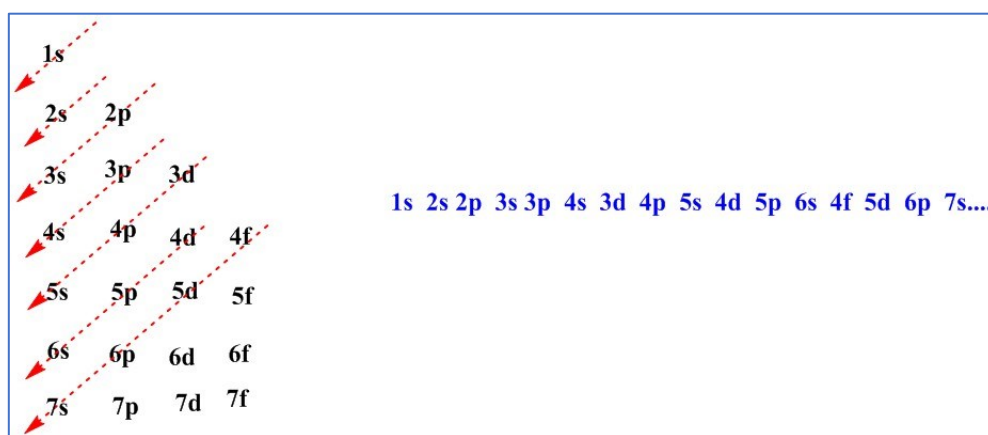


Figura 1.15 Forma de trobar l'ordre en que s'omplen els orbitals. Ordre creixent d'energies.

En general quan s'indica la configuració electrònica d'un element les capes tancades es representen amb el símbol del gas noble corresponent, escrit entre claudàtors. Per exemple, la configuració electrònica del zirconi, Zr, que té un nombre atòmic $Z = 40$ es pot escriure $[\text{Kr}]5s^2 4d^2$.

Tot i que segons l'esquema de la figura 1.15 s'omplen abans els orbitals $5s$ que els $4d$, en general quan s'escriu la configuració electrònica, es posa primer el de la capa més interna. Així que la configuració electrònica que es troba en la taula periòdica és $[\text{Kr}]4d^25s^2$.

Anomalies en la configuració electrònica de l'estat fonamental

Com ja s'ha comentat: s'omplen primer els orbitals $4s$ que els $3d$. Ara be, degut a la semblança d'energies entre els orbitals nd i $(n+1)s$ si es pot tenir configuració de capa plena o semiplena és més favorable. Això passa per exemple pel Cu i el Cr.

Pel Cr: $Z = 24$. La seva configuració electrònica esperada seria $[\text{Ar}]3d^44s^2$ però és més estable $[\text{Ar}]3d^54s^1$ ja que d'aquesta forma els 5 orbitals $3d$ tenen un electró cadascun (capa semiplena).

Pel Cu: $Z = 29$. Per tant la seva configuració electrònica esperada seria $[\text{Ar}]3d^94s^2$ però és més estable $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ ja que d'aquesta forma els 5 orbitals $3d$ estan totalment ocupats (capa plena).

Configuració electrònica de cations i anions

En la formació de cations es perden electrons, i sempre es perden els dels orbitals de major energia, que corresponen a les capes més externes. Per tant es perden primer els electrons que estan en orbitals $4s$ abans que els que estan en orbitals $3d$.

En el cas del coure, la configuració electrònica del Cu^{2+} correspon a treure 2 electrons. En aquest cas perd l'electró que està en l'orbital $4s$ i un dels que estan en els orbitals $3d$. Per tant la seva configuració electrònica és $[\text{Ar}]3d^9$.

En la formació d'anions s'afegeixen electrons a l'àtom neutre, que es posen en l'orbital buit de més baixa energia. Així per trobar la configuració electrònica del O^{2-} es parteix del O que té $Z = 8$ i una configuració electrònica $[\text{He}]2s^22p^4$ i s'hi afegeixen 2 electrons. Com que els orbitals $2p$ tenen 4 electrons, encara n'hi caben dos més. Així que la configuració electrònica pel O^{2-} serà $[\text{He}]2s^22p^6$ que correspon a la del gas noble neó. És a dir que aquest anió té la capa plena.

Taula periòdica

La taula periòdica és la disposició dels diferents elements en funció de la seva configuració electrònica més estable. Es divideix en diferents blocs, en funció dels orbitals de valència que s'ocupen: **bloc s**, **bloc p**, **bloc d** i **bloc f**.

- Les **files** representa els nivells n . S'anomenen **períodes**. Hi ha 7 períodes.

- Les **columnes**, depenen del nombre d'electrons. S'anomenen **grups**. Considerant els orbitals s , p i d , el màxim d'electrons és de 18 ($1 + 3 + 5 = 9$ orbitals). Hi ha 18 grups.

En la major part de taules periòdiques els elements del bloc f, que omplen orbitals f , es posen a part, generalment a sota, com en la figura 1.16. Els elements que no es troben en la naturalesa però que s'han pogut obtenir estan indicats en verd. A partir del poloni, o sigui elements amb $Z > 83$, els nuclis no són estables, són els elements radioactius.

En el sisè període, els dos primers elements (Cs i Ba) han omplert els orbitals $6s$, en el següent element es col·loca un electró en un orbital $5d$, però abans de continuar omplint els següents orbitals d , hi ha els $4f$ que estan buits. Es van col·locant electrons en els 7 orbitals $4f$. Aquests elements s'anomenen lantànids i formen part del bloc f. Un cop plens els orbitals f continuen omplint-se els $5d$. Per tant aquests elements són del bloc d. O sigui que el bloc d queda tallat per la presència dels lantànids, en el sisè període i dels actínids en el setè període.

Els elements del bloc f se'ls coneix també amb el nom de terres rares. S'ha de vigilar a no posar tots els elements del bloc f en el mateix sac. Els lantànids, estan abans del Po ($Z < 83$), per tant no són elements radioactius, en canvi els actínids, $Z > 83$, sí que ho son.

	Grups 1, 2 Bloc s			Grups 3-12 Bloc d										Grups 13-18 Bloc p							
1	H																			He	
2	Li	Be																			
3	Na	Mg																			
4	K	Ca	Sc		Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
5	Rb	Sr	Y		Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
6	Cs	Ba	La		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
7	Fr	Ra	Ac		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub								

Bloc f														
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Figura 1.16 Taula periòdica dels elements. En verd, elements sintètics. Fons lila, elements radioactius. Ombrejat en marró, la zona on van els elements del bloc f.

1.11 Periodicitat de les propietats atòmiques

Hi ha una sèrie de propietats atòmiques que segueixen una tendència, relacionada amb la seva posició a la taula periòdica i per tant, relacionades amb la configuració electrònica i amb la càrrega nuclear efectiva. Per tant el primer que cal veure és com varia la Z_{ef} a la taula periòdica.

Variació de la càrrega nuclear efectiva Z_{ef}

La variació de Z_{ef} a la taula periòdica es posa de manifest, sobretot, al llarg d'un període. En avançar en un període la Z augmenta, per tant hi ha més protons al nucli, però també més electrons. Ara be, els electrons que es van afegint es col·loquen en la mateixa capa. Per tant, no apantallen la càrrega nuclear. És a dir que en avançar en el període cap a la dreta, la Z augmenta i també augmenta Z_{ef} .

En baixar en un grup la cosa no és tan clara. Z augmenta molt, o sigui hi ha més protons al nucli i més electrons. La diferència respecte al que passa en un període és que en baixar en el grup els electrons s'han posat en altres nivells; ha augmentat el nombre de capes. Per tant els elements de més avall en el grup tenen els electrons de l'últim nivell menys atrets, ja que els de les capes internes sí que apantallen a la càrrega nuclear. Per tant en baixar en el grup la Z_{ef} augmenta una mica, però no tant com al llarg d'un període.

Radi atòmic

El radi atòmic és la meitat de la distància que hi ha entre els nuclis de dos àtoms.

Àtom: element en estat d'oxidació zero.

O sigui el radi atòmic depèn de la forma en la que es troba l'element quan té estat d'oxidació zero.

Un element metàl·lic es troba formant un sòlid metàl·lic, per tant el radi atòmic i el radi metàl·lic és el mateix.

Un element que en el seu estat elemental (estat d'oxidació zero) forma molècules, és a dir que està formant enllaços covalents, el seu radi atòmic serà igual al radi covalent. Per exemple el fluor, es troba en forma de molècules diatòmiques, F_2 . Per tant hi ha un enllaç covalent entre aquests dos àtoms. Per tant el radi atòmic del F és la meitat de la distància d'enllaç i com que l'enllaç és covalent, aquest és el radi covalent del F.

Els gasos nobles es troben en forma monoatòmica. Per tant la separació entre dos molècules monoatòmiques, és la distància de Van der Waals, per tant el radi atòmic dels gasos nobles coincideix amb el seu radi de Van der Waals.

En baixar en un grup, es col·loquen electrons en capes cada cop més allunyades del nucli, n augmenta, per tant, el radi atòmic és més gran.

En avançar per un període cap a la dreta la Z_{ef} augmenta, per tant els electrons de la capa de valència estan més atrets. Per tant el radi disminueix.

Contracció dels lantànids

Quan es comparen els radis dels elements del bloc d , segons el període en el que estan s'observa que el radi dels elements del 5^è i 6^è període és molt similar. Per exemple el radi atòmic de Fe és 1,26 Å, el del Ru és 1,34 Å i el de l'Os és 1,35 Å. En passar del Fe al Ru, el radi augmenta ja que hi ha una capa més. Ara be, entre Ru i Os, el nombre de capes també ha augmentat, el radi hauria d'augmentar. Però aquests dos períodes són diferents: han aparegut els lantànids pel mig. La Z ha augmentat en 14 unitats extres ja que hi ha els 14 lantànids. Per tant hi ha 14 càrregues positives extres al nucli, i també hi ha 14 electrons extres que s'han col·locat en els orbitals $4f$, que tot i que són interns, apantallen poc al nucli. Com a resultat, la Z_{ef} augmenta molt. Així doncs es compensen els dos factors: augment de capes (augmentaria el radi), augment de Z_{ef} (disminuiria el radi). Com a resultat, el radi és similar.

Radi iònic

El radi d'un àtom i un ió no és igual. Els ions poden ser positius (cations) o negatius (anions). El radi iònic es determina a partir de la distància entre els dos ions que formen un sòlid iònic. Per exemple, en el clorur de sodi, la distància entre els dos ions Na^+ i Cl^- correspon a la suma dels radis dels dos ions. Per tant, $d(Na^+ \cdots Cl^-) = r(Na^+) + r(Cl^-)$.

A l'igual que el radi atòmic el radi iònic també està relacionat amb la Z_{ef} .

En un catió l'àtom ha perdut electrons, però el nucli segueix tenint la mateixa càrrega. Per tant, els electrons de valència que queden estaran més atrets, i com a conseqüència el radi disminuirà. Si es compara el Na amb el Na^+ : $Z_{ef}(Na) < Z_{ef}(Na^+)$ per tant, $r(Na) > r(Na^+)$. (Els valors d'aquests radis són 1,66 i 1,16 Å respectivament).

En el cas d'un anió, l'àtom ha guanyat electrons, però el nucli segueix tenint la mateixa càrrega positiva, per tant els electrons estaran menys atrets. Així doncs si es compara el Cl amb el Cl^- : $Z_{ef}(Cl) > Z_{ef}(Cl^-)$ per tant, $r(Cl) < r(Cl^-)$. (Els valors d'aquest radis són 1,02 i 1,67 Å respectivament).

En el cas de l'oxigen, el $r(O) = 0,66$ Å i el $r(O^{2-}) = 1,50$ Å; és a dir que en formar l'anió el radi iònic és més gran que el doble del radi atòmic, que representa un augment del 127%. En canvi en el cas del Cl en formar l'anió el seu radi és també més gran, però l'augment correspon a un 64% del radi atòmic.

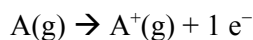
En el cas dels cations passa el mateix, com més càrrega té el catió més important és la reducció del seu radi. En el cas del Na en passar a Na^+ la reducció del radi és del 30%. En canvi, en el cas del Mg (1,41 Å) en passar a Mg^{2+} (0,86 Å) la reducció del radi correspon a un 39%.

Per tant les tendències en els radis iònics depenen de dos factors:

- la variació del radi atòmic, que depèn de la Z_{ef} de l'àtom i el nivell de l'última capa de valència.
- la variació que hi ha per l'augment (en els anions) o disminució (en els cations) d'electrons, que modifica la Z_{ef} i per tant el radi iònic.

Energia d'ionització (I)

L'energia d'ionització (I) és l'energia necessària per arrencar un electró a l'àtom en fase gas.



Com més atret estigui l'electró més energia es requerirà per arrencar-li un electró. Per tant la I depèn de la força d'atracció nucli·electró. Per tant està condicionada pel radi, i aquest per la Z_{ef} i el nivell en que es troba l'electró.

Entre el Na i el Cs quin es pot esperar que tingui una energia de ionització més gran? I entre Na i Al? ²⁰

Una de les qüestions que cal que quedi clara és què representa "arrencar" l'electró. Ens referim a que ja no està sotmès a l'atracció del nucli. I això quina relació té amb el diagrama dels nivells d'energia d'un àtom? Mentre $E_n < 0$ vol dir que l'electró està atret pel nucli, forma part de l'àtom. Com més gran sigui aquesta energia, és a dir com menys negativa, menys atret està l'electró pel nucli. En el moment en que $E_n = 0$ ja no està atret pel nucli, ja no forma part de l'àtom i es forma l'ió.

En general s'indica quin electró s'està arrencant, referit a l'àtom (neutre). La pèrdua del primer electró s'indica com I_1 , la del segon com I_2 i així successivament.

Per l'àtom de beril·li $I_1 = 900 \text{ kJ mol}^{-1}$, $I_2 = 1760 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $I_3 = 14800 \text{ kJ mol}^{-1}$. Com es justifica aquest augment de la I ? El primer que s'ha de tenir clar és quin procés implica cadascun d'aquests valors. A la taula 1.2 es mostra la configuració electrònica del Be i els ions que en deriven a mida que es van traient electrons.

I_1 correspon a arrencar un electró a l'àtom, en canvi I_2 correspon a arrencar l'electró al catió format en el primer procés, o sigui al Be^+ . Per tant en el catió la Z_{ef} és més gran ja que amb la mateixa càrrega nuclear ha d'atraure un electró menys. Per tant $Z_{ef}(\text{Be}^+) > Z_{ef}(\text{Be})$, el que indica que l'atracció nucli·electró pel Be^+ és més gran que en el Be, i per tant $I_2 > I_1$.

Per la mateixa raó (augment de la Z_{ef}) es pot esperar i explicar que $I_3 > I_2$. Ara be, la diferència entre aquests valors és molt gran, molt més que la que hi ha entre les dues primeres energies de ionització. Per tant, hi ha d'haver un altre factor que influeix i fa que en el Be^{2+} l'electró estigui atret molt més fortament. Aquí intervé la configuració electrònica. Aquest ió té configuració de gas noble, capa plena, això confereix a l'espècie una gran estabilitat. En els processos I_1 i I_2 es treuen electrons del nivell $n = 2$, en canvi en I_3 l'electró que s'extreu correspon a la capa més interna $n = 1$, que està molt més propera al nucli. Per això $I_3 \gg I_2 > I_1$.

Taula 1.2 Configuració electrònica de cadascuna de les espècies de Be implicades en les tres primeres energies de ionització.

	Be	Be^+	Be^{2+}	Be^{3+}
I_1	$1s^2 2s^2$	$1s^2 2s^1$		
I_2		$1s^2 2s^1$	$1s^2$	
I_3			$1s^2$	$1s^1$

Per tant, l'energia de ionització depèn de tres factors:

- La càrrega nuclear efectiva, és el factor més rellevant.

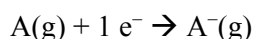
- El nivell del que s'extreu l'electró, especialment quan es comparen àtoms del mateix grup.
- Configuració electrònica. Quan la configuració electrònica és de capa plena (dos electrons en cada orbital) o semiplena (un electró en cada orbital) confereix a l'espècie una major estabilitat, i per tant es requereix més energia per arrencar l'electró.

Justifiqueu perquè $I_1(O) < I_1(N)$. ²¹

Els elements de la taula periòdica que tenen una I més gran són els gasos nobles. I entre ells, el que té un radi menor, que és el He.

Afinitat electrònica (AE)

L'afinitat electrònica és l'**energia alliberada** quan l'àtom en fase gas guanya un electró.



Aquesta propietat atòmica també depèn de l'atracció nucli···electró, però en aquest cas amb l'electró extra que s'afegeix.

Per convenció l'afinitat electrònica es defineix com $AE > 0$ **energia alliberada**, que és al revés que el conveni emprat en termodinàmica. Per tant quan un element té una $AE < 0$ indica que el procés de captar un electró no és favorable, que cal aportar energia per formar l'anió.

Si es compara l'afinitat electrònica de dos elements del segon període: $AE(Li) = +60 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $AE(F) = +328 \text{ kJ mol}^{-1}$, es veu que augmenta significativament. El F allibera molta més energia per passar a F^- que el Li.

Quin és el factor determinant que pot explicar aquest fet experimental?

- En un període la Z_{ef} augmenta en avançar cap a la dreta, per tant el nucli té major tendència a atraure un electró extra.
- En quant a la configuració electrònica: en el Li es passa de $2s^1$ a $2s^2$, per tant a una configuració més estable. En el F es passa de $2s^2 2p^5$ a $2s^2 2p^6$, per tant arriba a configuració de gas noble que és molt estable.

Dels dos factors el més rellevant és el primer, la càrrega nuclear efectiva.

Quin signe té l'afinitat electrònica dels gasos nobles? ²²

La variació de l' AE a la taula periòdica no és tant regular com la variació de I . Això és degut a que a més dels factors d'atracció nucli···electró i hi ha el factor de les repulsions electró···electró. Si un àtom és petit, posar un electró extra en un orbital de menys volum, en un espai més petit, implica majors repulsions.

Si es compara el F i el Cl: podríem esperar que el F tingués una AE major ja que és més petit, i pot atraure amb més força un electró extra. En canvi el fet experimental és que $AE_1(F) = +328 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $AE_1(Cl) = +349 \text{ kJ mol}^{-1}$. Aquesta diferència és deguda a que en el F les repulsions electró···electró són més grans que en el Cl.

En el cas del O: $AE_1(O) = +141 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $AE_2(O) = -844 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Que representen aquests valors?

En la taula 1.3 es pot veure la configuració electrònica del O i les espècies aniòniques derivades. La segona AE comporta la formació de l'anió O^{2-} que té configuració electrònica de gas noble; tot i que arriba a una configuració electrònica molt estable té un valor de $AE < 0$. Això vol dir que cal aportar energia per formar aquest anió. Aquest fet sembla contradictori amb l'existència de molts òxids metàl·lics, com per exemple

l'òxid de calci, CaO. Per tant vol dir que hi ha altres factors que compensen energèticament al sistema, com és l'atracció electrostàtica entre els ions.

Taula 1.3 Configuració electrònica de les espècies de O implicades en les dues primeres afinitats electròniques.

	O	O ⁻	O ²⁻
AE ₁	2s ² 2p ⁴	2s ² 2p ⁵	
AE ₂		2s ² 2p ⁵	2s ² 2p ⁶

Hi ha dos factors a tenir en compte:

- Com ja s'ha comentat, la $Z_{ef}(O^-) < Z_{ef}(O)$. Amb la mateixa càrrega nuclear hi ha més electrons per atraure, per tant la força d'atracció disminueix. Per tant és lògic que $AE_2 < AE_1$.
- Les repulsions electró···electró. Posar un segon electró en els orbitals *p* que són petits fa augmentar les repulsions entre ells.

El conjunt dels dos factors, menor atracció nucli···electró i majors repulsions electró···electró fa que AE_2 disminueixi molt i acabi sent negativa, tot i que la configuració electrònica a la que s'arriba és de capa plena.

Hi ha alguns elements que tenen $AE < 0$, indicant que cal aportar energia per tal de que formin un anió. Això passa pels gasos nobles. Tenen configuració de capa plena o tancada, posar un electró extra serà posar-lo en un nivell superior, per tant aquest procés requereix energia.

Els metalls del bloc s, que tenen Z_{ef} baixa, tenen valors de AE també baixos. Fins i tot en alguns casos poden tenir valors negatius, com és el cas del Be o el Mg. Per aquests elements, que tenen un radi petit, predominen les repulsions entre electrons.

Parell inert

Experimentalment s'ha trobat que pels elements més pesats dels grups 13, 14 i 15, l'estat d'oxidació positiu més estable és dues unitats menor que la resta d'elements del mateix grup. Això vol dir que tenen **dos electrons més atrets** del que en un principi es podria esperar.

Què vol dir parell inert? Parell, dos, i inert que no reacciona, és a dir que no comparteix dos electrons. I això està relacionat amb l'estat d'oxidació.

Aquests elements que presenten efecte del parell inert són: **Tl, Pb i Bi**.

La qüestió està en explicar perquè tenen dos electrons fortament atrets. Aquests elements es troben en el 6^è període de la taula periòdica. En aquest període és on s'han omplert els orbitals *f*, hi ha al mig els lantànids. Per això, la Z_{ef} augmenta molt més, en anar cap a la dreta de la taula periòdica, que en els elements del període anterior. Si Z_{ef} és molt més gran, els electrons estan molt més atrets. El resultat és que els electrons 6s² costen més d'arrencar o compartir.

Caràcter metàl·lic

Els elements poden ser metalls o no metalls, i la classificació en un o altre grup depèn de les seves propietats atòmiques. El caràcter metàl·lic d'un element ve donat per la seva facilitat per donar cations. Així doncs, els elements que tenen una energia de ionització baixa formaran fàcilment cations, i per tant tenen major caràcter metàl·lic.

2 ENLLAÇ QUÍMIC I ESTRUCTURA MOLECULAR

2.1 Enllaç químic

Dos àtoms poden estar junts o separats. El que condiciona que formin o no formin enllaç és l'energia: la forma més estable, o de menor energia. Si formant un enllaç l'energia és menor que la que tenen els dos àtoms per separat, es forma.

Els àtoms tenen diferents formes “d'estar junts”, és a dir que poden formar diferents tipus d'enllaç. Però sempre és perquè tenen menys energia que si estiguessin separats.

Hi ha tres tipus d'enllaços: enllaç iònic, enllaç covalent i enllaç metàl·lic. Hi ha altres enllaços o interaccions que es poden donar: forces de Van der Waals i els enllaços per pont d'hidrogen.

Enllaç iònic

És l'enllaç que es dona entre ions de diferent signe. Hi ha una interacció electrostàtica entre els dos ions de signe oposat. Un dels exemples típics és el NaCl. Hi ha atracció entre $\text{Na}^+\cdots\text{Cl}^-$. Sovint els ions no són monoatòmics sinó poliatòmics, per exemple en el BaSO_4 també hi ha enllaç iònic entre els seus ions $\text{Ba}^{2+}\cdots\text{SO}_4^{2-}$. I no és indispensable que el catió sigui un ió metàl·lic, pot ser un altre tipus de catió, per exemple en el NH_4Cl , l'atracció és $\text{NH}_4^+\cdots\text{Cl}^-$.

En un compost iònic, un sòlid iònic, hi ha diferents tipus de forces:

- Atraccions entre càrregues de signe oposat, $+\cdots-$.
- Repulsions entre càrregues del mateix signe, $+\cdots+$ i $-\cdots-$.

Quan es van apropant els ions l'energia potencial del sistema va disminuint fins a un valor en el que l'energia del sistema és mínima, és a dir la forma més estable possible, on predominen les atraccions per sobre de les repulsions. Si seguim apropant els ions l'energia torna a augmentar, ja que augmenten les repulsions.

L'energia potencial del compost iònic es pot descriure amb l'equació de Born-Meyer:

$$E_p = -A \frac{N_A |q_+ q_-| e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \left(1 - \frac{d^*}{d}\right)$$

A = constant de Madelung, depèn del tipus d'estructura.

d = distància entre els ions, correspon a la suma dels radis iònics. $d = r_+ + r_-$.

q_+ i q_- representen les càrregues del catió i l'anió respectivament.

N_A = número d'Avogadro.

d^* = constant = 34,5 pm, correspon a les repulsions entre els ions a curta distància.

$1/4\pi\epsilon_0$ correspon a l'atracció en el buit entre dues càrregues.

Per tant, podem dir que l'energia potencial depèn de les càrregues dels ions i dels seus radis. $E_p \propto -\frac{|q_+ q_-|}{d}$

El valor és sempre negatiu, s'apropen els ions a la distància en la que l'energia del conjunt és mínima.

Per tant, la força de l'enllaç iònic està relacionada amb aquesta atracció electrostàtica. Generalment en parlar de la força de l'enllaç iònic es parla d'**entalpia de xarxa**, ΔH_{xarxa} .

L'entalpia de xarxa és l'energia necessària per trencar l'enllaç iònic per passar del sòlid iònic als ions en fase gas: $\text{NaCl(s)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g})$.

Per tant, per un compost essencialment iònic l'entalpia de xarxa i l'energia potencial són similars, però de diferent signe: $\Delta H_{xarxa} \sim -E_p$.

L'entalpia de xarxa és l'energia necessària per trencar l'enllaç, mentre que l'energia potencial és la que té el sistema quan s'han apropat els dos ions, per tant sempre ha de ser negativa. Les dues magnituds representen el mateix, la força de la interacció electrostàtica.

Enllaç metàl·lic

L'enllaç metàl·lic és el que es forma entre els elements metàl·lics. Els elements metàl·lics formen sòlids metàl·lics. Hi ha dos tipus de sòlids:

- Metall: quan tots els àtoms són igual. Per ex. el Na, el Fe o el Pb.
- Aliatge: quan hi ha enllaç metàl·lic entre els àtoms però no tots els àtoms són iguals. Dos dels aliatges més coneguts són: l'lató format per Cu i Zn, o el bronze format per Cu i Sn. També es preparen aliatges d'or: l'or de baixa qualitat està format per Au, Ag i Cu.

L'enllaç en els sòlids metàl·lics s'explica per la teoria de bandes. Hi ha una banda d'energia en la que hi ha els electrons dels àtoms metàl·lics.

Enllaç covalent

Els elements no metàl·lics per arribar a tenir 8 electrons al seu voltant, configuració electrònica de gas noble, comparteixen electrons formant enllaços covalents.

L'enllaç covalent entre dos o més àtoms pot donar lloc a molècules, o bé a xarxes tridimensionals on tots els enllaços són covalents.

Hi ha diferents models per explicar les propietats de les molècules. Una molècula està formada per àtoms units per enllaç covalent.

No és el mateix molècula que compost. El clorur de sodi, NaCl, és un compost iònic, no forma molècules sinó que forma un sòlid iònic. El CO₂ és un compost, un compost molecular, perquè està format per molècules.

Els diferents models que expliquen les propietats de les molècules són:

- Estructures de Lewis: donen la distribució dels electrons al voltant d'un àtom. Quan hi ha diferents formes de distribuir els electrons, hi ha ressonància.
- Model de les repulsions entre els parells d'electrons de la capa de valència (VSEPR de la descripció en anglès). Explica la geometria de les molècules.
- Teoria de l'enllaç de valència (TEV), explica la geometria des del punt de vista d'orbitals, construcció d'orbitals híbrids. Considera els diferents enllaços de la molècula per separat.
- Teoria d'orbitals moleculars (TOM), explica la molècula a partir dels orbitals de tota la molècula.

Electronegativitat (χ)

Quan els dos àtoms units per un enllaç covalent són iguals, com passa en el F₂, els dos electrons de l'enllaç estan atrets per igual pels dos àtoms. Ara bé, quan els dos àtoms són diferents, un d'ells té més tendència a atraure els electrons que l'altre. Per exemple en el HF els electrons de l'enllaç estan més atrets pel F que pel H, per tant la densitat electrònica en la regió de l'enllaç està més desplaçada cap al F.

La **tendència** que té un àtom a atraure els electrons de l'enllaç covalent s'anomena **electronegativitat**.

No s'ha de confondre electronegativitat (tendència) amb afinitat electrònica (energia).

Per determinar les electronegativitats dels diferents elements de la taula periòdica es va agafar un element com a referència: el F i se l'hi dona un valor $\chi(\text{F}) = 4,0$.

Analitzant els enllaços covalents entre el F i els altres elements es van determinar les electronegativitats dels altres elements. Hi ha diferents escales d'electronegativitat, com son la de Pauling (que és la que es troba en les taules periòdiques) o la de Mulliken.

Mulliken va calcular l'electronegativitat a partir del valor numèric de l'afinitat electrònica i l'energia de ionització: la mitjana d'aquests dues magnituds. $\chi = (I + AE) / 2$. Però les escales d'electronegativitat són valors numèrics, sense unitats.

Per tant, la tendència que segueix l'electronegativitat en la taula periòdica és la mateixa que segueixen I i AE . És a dir que els elements més electronegatius són els que tenen més caràcter no metàl·lic, amb I més gran i AE també gran. El valor màxim correspon al F.

Els elements més electropositius son els elements metàl·lics, amb valors petits de I i AE petits.

2.2 Enllaç covalent en molècules

Els àtoms tendeixen a envoltar-se de 8 electrons (tots els orbitals s i p plens) per aconseguir configuració de gas noble, que dona estabilitat. Per això han de compartir electrons amb els àtoms als que s'enllacen. L'enllaç covalent es forma entre dos no metalls, tot i que com es veurà més endavant, hi pot haver compostos formats per un metall i un no metall, que s'esperaria que fossin iònics i en canvi tenen caràcter covalent.

Estructures de Lewis

L'enllaç covalent es forma amb els electrons de la capa de valència. Així doncs el fluor, F, de la seva configuració electrònica tan sols ens fixem en l'última capa: $2s^2 2p^5$. Veiem que l'hi manca un electró per arribar a la configuració de gas noble, la configuració del neó. El diagrama d'energia pels orbitals de la capa de valència de l'àtom de fluor es mostra en la figura 2.1. Com ja s'ha comentat, els orbitals $2s$ tenen menor energia que els $2p$, i els tres orbitals $2p$ tenen la mateixa energia, estan degenerats.

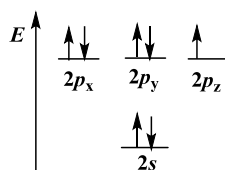


Figura 2.1 Diagrama d'energia dels orbitals de valència de l'àtom de fluor.

Aquest àtom pot aconseguir la configuració de gas noble guanyant un electró, però llavors passa a ser el F^- i com que és un ió formarà enllaç iònic. L'altra possibilitat és que comparteixi l'electró que està desaparellat.

En la molècula de fluor, F_2 o en el fluorur d'hidrogen, HF, el F comparteix l'electró amb un altre àtom que també posa un electró a compartir. Així hi ha dos electrons compartits entre els dos àtoms. Aquests 2 electrons compartits es representen amb un guió llarg horitzontal que uneix els dos àtoms: F—F o be H—F.

Aquest guió entre dos àtoms representa un enllaç covalent, o sigui compartició de dos electrons.

No es correcte dibuixar un guió per unir dos ions en un compost iònic. En un compost iònic per indicar la interacció entre els ions es dibuixen punts, \cdots , per diferenciar-ho de l'enllaç covalent, —.

Les estructures de Lewis de les molècules de F_2 i de HF es poden veure en la figura 2.2. A part del parell d'electrons compartit s'han de col·locar sobre cada àtom la resta de parells d'electrons que té.



Figura 2.2 Estructura de Lewis del F_2 i del HF .

En el cas de l'àtom de F hi ha tres parells d'electrons que no comparteix, i per tant son exclusivament d'aquest àtom; per tant, al voltant del F hi ha 3 parells d'electrons solitaris, sobre seu, i 1 parell d'electrons compartit amb l'altre F. En total, 4 parells d'electrons. O sigui vuit electrons.

La regla de l'octet: l'estructura més favorable és aquella en la que els àtoms compleixen l'octet. O sigui tenen la configuració de gas noble, o la capa plena. Si el F és del nivell $n=2$ els orbitals d'aquest nivell plens.

Què passa en la molècula de fluorur d'hidrogen, HF ? El F igual que en el F_2 , té 3 parells d'electrons solitaris i un parell, d'enllaç, compartit. Per tant compleixi l'octet. El H ha posat l'únic electró que té per compartir. Per tant al seu voltant té només els dos electrons de l'enllaç. Com que el seu nivell de valència és el $n=1$, en que tan sols hi ha l'orbital $1s$, el màxim nombre d'electrons al seu voltant és 2.

Perquè la molècula de clor és diatòmica i la de neó no? ²³

En el cas de la molècula d'oxigen també és diatòmica, però l'àtom d'oxigen a la seva capa de valència té 6 electrons ($2s^2 2p^4$). Per tant n'hi falten dos per arribar a complir l'octet. Per això ha de compartir 2 electrons. Com que sabem que forma una molècula diatòmica comparteix els dos electrons amb un altre àtom d'oxigen. En la figura 2.3 es presenta el diagrama d'energies per l'àtom d'oxigen i l'estructura de Lewis de la molècula d'oxigen. En compartir dos electrons amb l'altre àtom d'oxigen es forma un doble enllaç. I a cada O l'hi queden dos parells d'electrons solitaris, que no comparteix. Per tant, al voltant de cada àtom d'oxigen hi ha 8 electrons (2 parells d'electrons solitaris i 2 parells d'electrons d'enllaç).

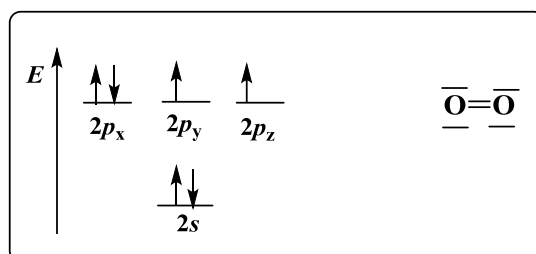


Figura 2.3 Diagrama d'energia dels orbitals de la capa de valència de l'àtom d'oxigen i estructura de Lewis de la molècula diatòmica d'oxigen.

Estructures de Lewis en molècules poliatòmiques

Per dibuixar l'estructura de Lewis en una molècula poliatòmica el primer que s'ha de fer és reconèixer quin àtom és el central.

En la majoria de casos l'àtom central és l'element que té l'estat d'oxidació positiu, el que té menor electronegativitat. És a dir el que té els electrons menys atrets i per tant té més facilitat per compartir-los.

CO_2 : l'àtom central és el C. El C i O estan al mateix període, però la $Z_{ef}(O) > Z_{ef}(C)$, per tant, el C té més facilitat per compartir els seus electrons. $\chi(O) > \chi(C)$.

Configuració electrònica de la capa de valència. C: $2s^2 2p^2$ (4 electrons de valència) i la del O: $2s^2 2p^4$ (6 electrons de valència). Per tant, al C l'hi falten 4 electrons per arribar a l'octet, així que la forma és que

comparteixi els 4 electrons de valència que té. Com que hi ha dos oxígens, comparteix dos electrons amb cadascun, formant dos dobles enllaços (figura 2.4).

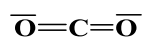


Figura 2.4 Estructura de Lewis del CO_2 .

Sobre el C no hi queda cap parell d'electrons solitari ja que ha compartit els 4 electrons.

H_2O : en aquest cas l'àtom central té que ser l'oxigen (Figura 2.5). *Perquè el H no pot ser l'àtom central?* ²⁴

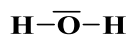


Figura 2.5 Estructura de Lewis de la molècula d'aigua.

L'oxigen és l'àtom central i té dos parells d'electrons solitaris a sobre i forma dos enllaços; per tant té 4 parells d'electrons al seu voltant, complint així l'octet. El H té dos electrons que és el màxim que pot tenir al seu voltant.

Els elements del 3 període i superiors poden sobrepassar l'octet. En el tercer període $n = 3$, per tant hi ha disponibles els orbitals $3s$, $3p$ i $3d$. Per tant, els elements del bloc p, no metàl·lics, que són els que formen enllaços covalents, a més de fer servir els orbitals s i p , poden ocupar els d sobrepassant l'octet.

Existeixen dos molècules diferents formades per clor i fòsfor: la molècula PCl_3 i la molècula PCl_5 . ***Quina diferència presenten?***

El P té cinc electrons de valència, per tant n'hi falten tres per arribar a 8. O sigui que pot compartir 3 electrons dels 5 que té, per formar el triclorur de fòsfor, PCl_3 i al P l'hi quedarà un parell d'electrons solitari, sense compartir. En canvi en el pentaclorur de fòsfor, PCl_5 , com que s'enllaça a 5 àtoms de clor, vol dir que està compartint els 5 electrons que té.

Així doncs en el PCl_3 el P té al seu voltant tres parells d'electrons d'enllaç + 1 parell solitari = 4 parells d'electrons. Compleix l'octet. En canvi el PCl_5 té 5 parells d'electrons d'enllaç, per tant 10 electrons al voltant. Sobrepassa l'octet. Això pot passar perquè el P té orbitals $3d$ buits que pot utilitzar.

Un àtom que sobrepassa l'octet es diu que és **hipervalent**.

Per la molècula de SO_2 indicar: quin és l'àtom central, si aquest àtom compleix l'octet i si hi ha parells d'electrons solitaris a sobre seu. ²⁵

Molècules amb tres tipus d'àtoms.

En les molècules poliatòmiques en que hi ha més de dos tipus d'àtoms no sempre és fàcil de saber quin és l'àtom central. Sovint ajuda conèixer el compost. Per exemple analitzem la molècula **H_2SO_4** .

- Aquesta fórmula correspon a l'àcid sulfúric. Per tant, com el seu nom indica és un àcid, o sigui que en aigua dona protons.
- Aquest tipus d'àcids formen part de la família dels anomenats oxoàcids. Això vol dir que el H està unit a un oxigen.

Per tant, amb aquestes dues pistes es pot deduir que l'àtom central és el S, que està unit a O i que els dos H estan units a dos O. Per tant podem escriure la fórmula com $\text{S}(\text{O})_2(\text{OH})_2$.

Els O que tan sols estan units al S: els hi falten dos electrons per arribar a l'octet, per tant han de compartir dos electrons amb el S. O sigui que formen un doble enllaç $\text{S}=\text{O}$.

Els O que estan units a S i a H: en aquest cas comparteixen un electró amb cada àtom. Així que formen enllaços senzills.

El H: com que tan sols té un electró i només pot tenir dos electrons al voltant, forma únicament un enllaç amb el O, comparteixen dos electrons, un que prové del H i l'altre del O.

El S: té 6 electrons de valència, i com s'ha indicat forma dos dobles enllaços amb dos O, per tant està compartint dos electrons amb cadascun d'aquests O, o sigui utilitza 4 electrons. Per altra banda, forma enllaços senzills amb els dos OH, per tant comparteix un electró amb cadascun, així que en total ha compartit els sis electrons que té. I per acabar, com que ha compartit tots els seus electrons, no l'hi queden electrons solitaris (Figura 2.6). Al seu voltant té un total de 6 parells d'electrons, o sigui que sobrepassa l'octet, però com que és un element del tercer període disposa d'orbitals $3d$ buits que pot utilitzar, així que pot sobrepassar l'octet.

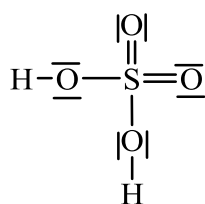


Figura 2.6 Estructura de Lewis de l'àcid sulfúric.

Un cop dibuixada una estructura de Lewis és convenient comprovar que no s'hagin posat més (o menys) electrons del compte. S'han de comptar els electrons de valència totals de la molècula i comprovar que es correspon amb els parells que hi ha dibuixats.

Electrons de valència dels diferents àtoms: $6 (\text{S}) + 6 (\text{O}) \times 4 + 1 (\text{H}) \times 2 = 32$ electrons = 16 parells d'electrons.

En el dibuix: 4 enllaços senzills + 2 enllaços dobles (4 enllaços) + 8 parells d'electrons solitaris = 16 parells d'electrons.

Ressonància

Per algunes molècules pot haver-hi diferents formes de distribuir els electrons al voltant de l'àtom central. Les diferents estructures de Lewis que es poden dibuixar s'anomenen **formes ressonants**.

Cal recordar que els models i teories serveixen per explicar fets experimentals. Per tant, quan tenim diferents formes ressonants no vol dir que existeixi la molècula en diferents formes sinó que la molècula real és una "mitjana" de les diferents formes ressonants.

N₂O: En primer cal saber quin és l'àtom central. Com que el N té una I menor i una AE menor, vol dir que la $\chi(\text{N}) < \chi(\text{O})$ i per tant el N és el que tindrà l'estat d'oxidació positiu, Per tant és l'àtom central. Hi ha un N central unit per un cantó al O i per l'altre a l'altre N.

Nombre total d'electrons de valència: $5 (\text{N}) \times 2 + 6 (\text{O}) = 16$ electrons = 8 parells d'electrons.

Opció 1:

O: com ja s'ha comentat en altres casos, ha de compartir dos electrons, per tant com que està unit tan sols al N central, ha de formar un doble enllaç. I a més, l'hi queden dos parells d'electrons solitaris.

N terminal: té 5 electrons, per tant, l'hi falten 3 electrons per arribar a 8. Una possibilitat seria que en compartís 3 amb el N central formant un triple enllaç. Ara be això ens donaria que el N central formaria un triple enllaç amb el N i un doble amb el O. Per tant tindria 5 enllaços i sobrepassaria l'octet. Això no és possible ja que és un element del segon període i no té orbitals d . Per tant la solució és que tan sols comparteixi dos electrons

(figura 2.7). Dibuixem els dos dobles enllaços i repartim la resta d'electrons, tenint present que l'oxigen té dos parells a sobre seu.

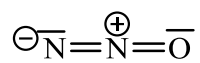


Figura 2.7 Una de les formes de ressonància de la molècula N_2O .

Amb els dos dobles enllaços i els dos parells d'electrons solitaris sobre l'oxigen ja s'han dibuixat 6 parells d'electrons, per tant en queden dos per situar.

- No se'n pot col·locar cap sobre el N central ja que sobrepassaria l'octet. Tindria més de 4 enllaços i això no és possible, ja que no té més orbitals on col·locar-los.
- Els dos parells que ens queden s'han de posar sobre el N terminal, així té 4 parells d'electrons i per tant compleix l'octet.

Amb aquesta distribució d'electrons hi ha els parells d'electrons totals (8) i tots els àtoms compleixen l'octet. Ara be, tal i com es pot veure en la figura cal posar **càrregues formals**.

El N central: com a àtom de N que és té 5 electrons de valència, però en aquesta estructura està compartint 4 electrons, per tant, respecte als que ell aporta a la molècula té un electró menys, per això té càrrega formal positiva.

El N terminal: a l'igual que el N central aporta 5 electrons a la molècula però en aquesta estructura té: 2 parells solitaris (4 electrons) + 2 electrons compartits fer formar el doble enllaç = 6 electrons. Té un electró més dels que ha aportat. Per això té càrrega formal negativa.

Per tant, la càrrega formal ens indica l'excés o dèficit d'electrons en la molècula respecte els que aporta, els de la seva capa de valència.

Com es compten els electrons que aporta a la molècula:

- Els parells solitaris son exclusius de l'àtom, no estan compartits.
- Els enllaços son parells compartits entre dos àtoms per tant compten la meitat.

Càrrega formal = electrons de valència – electrons en la molècula

Electrons en la molècula = 2 x (parells solitaris+ parells compartits/2)

Així doncs pel N terminal: 2 parells solitaris + 2 parells compartits /2 = 3 parells = 6 electrons.

5 electrons de valència – 6 electrons en la molècula = –1 càrrega formal.

Pel N central: en la molècula 4 parells compartits/2 = 2 parells = 4 electrons

5 electrons de valència – 4 electrons en la molècula = + 1 càrrega formal.

Opció 2:

En la molècula de N_2O hi ha una altra forma de col·locar els electrons.

- Pot ser que el N terminal i el N central comparteixin 3 electrons, formin un triple enllaç. Si és així el N terminal que té 5 electrons de valència, si en comparteix 3 l'hi queda un parell solitari a sobre.
- Com ja s'ha comentat en el cas de l'opció 1, si el N central per un costat forma triple enllaç no pot formar un doble enllaç per l'altre. Per tant l'enllaç amb el O ha de ser senzill.

En la figura 2.8 es veu aquesta segona forma ressonant del N_2O . L'àtom d'oxigen si tan sols forma un enllaç senzill vol dir que tan sols comparteix un electró, és a dir que per complir l'octet ha de tenir 3 parells d'electrons

solitaris, sense compartir. Però per tant, en la molècula té aquests 6 electrons a sobre més un que posa a compartir, per tant té 7 electrons en la molècula i aquest àtom n'aporta 6, així que té un excendent de 1 electró, i per tant una càrrega formal negativa de -1 .

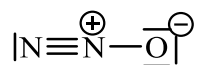


Figura 2.8 Una segona forma de ressonància del N_2O .

El N central aporta 5 electrons i en comparteix 4 electrons per tant, l'hi queda càrrega formal positiva, $+1$.

Quina és la opció correcta? El conjunt de les dues. En la figura 2.9 es poden veure les dues formes ressonants; la ressonància s'indica amb una fletxa de dues puntes (no és la doble fletxa que correspon a un equilibri), i la molècula "mitjana" o molècula "resum" del conjunt de formes ressonants.

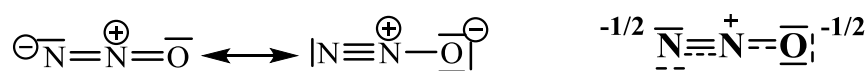


Figura 2.9 Formes ressonants per la molècula N_2O i en negreta l'estructura resum o mitjana.

L'ordre d'enllaç entre els dos N no és ni 2 ni 3, sinó que és aproximadament 2,5, i l'ordre d'enllaç entre N i O no és ni 2 ni 1, sinó aproximadament 1,5.

El mateix passa amb les càrregues formals. La del N central és $+1$, però les càrregues formals dels àtoms terminals son aproximadament la mitjana entre la que té l'àtom en les dues formes. O sigui el N terminal té càrrega -1 o no en té? La seva càrrega formal és aproximadament $-0,5$. El mateix passa amb l'àtom d'oxigen.

És la mitjana o aproximadament la mitjana entre les diferents formes ressonants? Depèn de cada cas. En alguns casos totes les formes ressonants contribueixen per igual i en altres no.

De les dues formes ressonants del N_2O n'hi ha alguna que sigui més favorable que l'altra?

- La càrrega formal negativa preferentment ha d'estar en l'àtom més electronegatiu.
- La càrrega formal positiva ha d'estar preferentment en l'àtom menys electronegatiu.

Per tant, la opció 2 dona una forma ressonant una mica més favorable que l'opció 1, per tant contribuirà més a l'híbrid de ressonància o a la forma real de la molècula.

Una molècula és neutre, per tant, encara que hi hagi càrregues formals, entre elles s'han de compensar. En el N_2O , hi ha una positiva i una negativa, per tant es compensen.

SO_4^{2-} : és un anió que té dues càrregues negatives, per tant en la seva estructura de Lewis en total han de quedar dues càrregues negatives.

Aquest anió, l'anió sulfat, deriva de l'àcid sulfúric que ha perdut els dos H, però com que queden dues càrregues negatives vol dir que els ha perdut en forma de H^+ ; és a dir que han deixat el seu electró a la molècula.

Nombre total d'electrons d'aquest anió: $6 (\text{S}) + 6 (\text{O}) \times 4 + 2$ càrregues negatives = 32 electrons = 16 parells.

Quan és un anió cal sumar tants electrons com càrregues negatives té. Quan és un catió s'han de restar tants electrons com càrregues positives té.

Per dibuixar l'estructura de Lewis de l'anió sulfat el més fàcil és partir de la de l'àcid sulfúric i extreure els 2 H^+ , amb el que el parell d'electrons de l'enllaç queda sobre l'àtom d'oxigen. En aquest enllaç el O aportava 1 sol electró, en quedar-se els 2 electrons de l'enllaç l'hi queda una càrrega formal negativa (Figura 2.10).

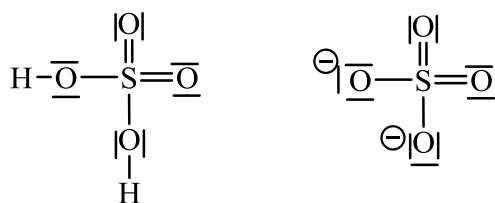


Figura 2.10 Estructura de Lewis de l'àcid sulfúric i una de les formes ressonants de l'anió sulfat.

La distribució d'electrons de l'estructura de Lewis de l'anió sulfat de la figura 2.10, és l'única possible? La càrrega negativa estarà sobre aquests dos oxígens o pot estar sobre els altres? La resposta és que hi ha 4 formes de ressonància (figura 2.11).

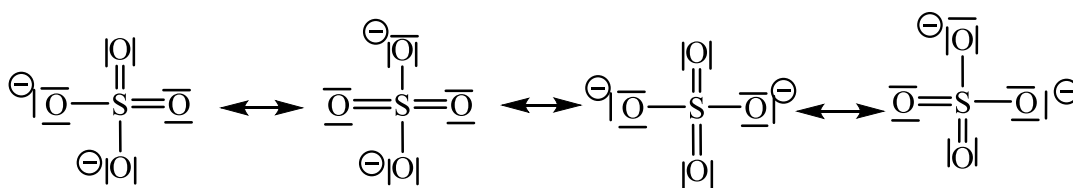


Figura 2.11 Formes ressonants de l'anió sulfat.

Les càrregues negatives poden estar en tots els àtoms d'oxigen i els dobles enllaços també poden estar en totes les posicions. Per tant, l'estructura de Lewis resum, que representa les quatre formes ressonants és la que es mostra en la figura 2.12.

Càrrega negativa sobre cada oxigen: hi ha dues càrregues negatives repartides entre 4 oxígens, per tant la càrrega és $-2/4 = -1/2$.

Ordre d'enllaç S-O: Hi ha dos enllaços dobles repartits entre 4 posicions, per tant en cada posició contribueix en $2/4$. A més hi ha l'enllaç senzill. Per tant l'ordre d'enllaç = $1 + 2/4 = 1,5$.

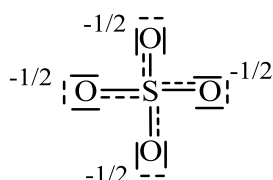


Figura 2.12 Estructura de Lewis resum de les diferents formes ressonants de l'anió sulfat.

En aquest cas, les quatre formes ressonants contribueixen per igual en la descripció de l'anió, ja que la càrrega negativa sempre està en àtoms d'oxigen.

Els dos dobles enllaços estan deslocalitzats entre les quatre posicions.

HSO₄⁻: si l'àcid sulfúric només perd un protó es fa de forma similar a l'anió sulfat, es parteix del H₂SO₄, s'extreu un H⁺ d'un dels oxígens, i a partir de l'estructura que s'obté es dibuixen les possibles formes ressonants (Figura 2.13). A l'igual que en la molècula H₂SO₄, el O unit al H no pot formar doble enllaç amb el S ja que sobrepassaria l'octet, per tant no intervé en la distribució d'electrons que dona les diferents formes de ressonància.

En les formes de ressonància l'únic que canvia és la posició dels electrons; els àtoms no s'han de moure.

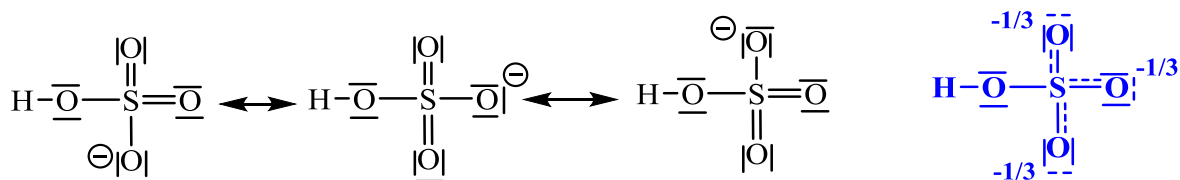


Figura 2.13 Formes de ressonància per l'anió hidrogensulfat. En blau la forma resum de les diferents estructures de Lewis.

Per tant hi ha tres formes de ressonància: la càrrega negativa pot estar en un dels tres O terminals (els que no estan units a H). I l'enllaç senzill S-O es pot dibuixar en qualsevol de les tres posicions, que és el mateix que dir que els dobles enllaços poden estar en qualsevol de les tres posicions, per tant estan deslocalitzats. Així l'ordre d'enllaç S-O terminal és diferent que el del S-OH, que té ordre d'enllaç 1. L'ordre d'enllaç S-O terminal és $1+2/3$, ja que hi ha dos dobles enllaços repartits en tres posicions.

En quant a la càrrega negativa sobre els O terminal: hi ha una càrrega negativa repartida en 3 posicions, per tant sobre cada O hi ha una càrrega de $-1/3$.

Dificultats per complir la regla de l'octet

Hi ha elements que tenen tant pocs electrons de valència que els hi és difícil arribar a complir la regla de l'octet. Això passa amb el B, que té tan sols tres electrons de valència. Encara que els comparteixi els tres no arriba a tenir-ne 8 al voltant.

BF₃: El F té 7 electrons de valència, per tant necessita compartir un electró, i el B en té tres, els pot compartir un amb cada F. Això és la forma més senzilla però el B no compleix l'octet. Necessita formar algun altre enllaç o sigui que el F posi més electrons a compartir. En la figura 2.14 es mostra l'estructura de Lewis que no compleix l'octet i que per tant tindrà una contribució molt petita en la molècula real, i les tres formes de ressonància que expliquen la molècula real.

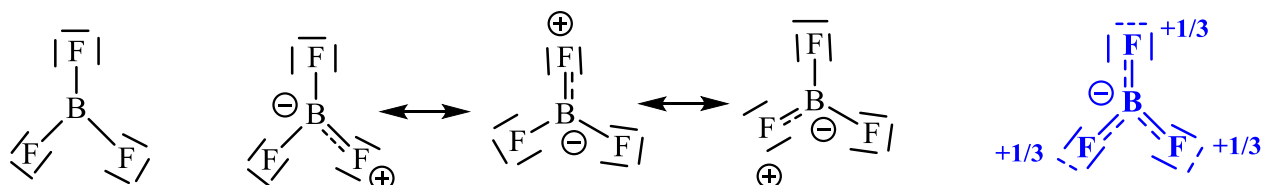


Figura 2.14 Estructures de de Lewis i formes ressonants pel trifluorur de bor. En blau l'estructura que resumeix les diferents formes ressonants.

La formació del doble enllaç B-F comporta que sobre el F que és l'àtom més electronegatiu hi hagi càrrega positiva. Això és poc favorable, ara be, com que hi ha ressonància, en realitat només hi ha $1/3$ de càrrega positiva sobre cada àtom de F. Per tant, el que descriu millor aquesta molècula és la forma en la que hi ha un ordre d'enllaç B-F = $1+1/3$, que correspon a un doble enllaç repartit entre tres posicions, deslocalitzat en tres posicions.

Un compost amb un nombre senar d'electrons és un radical. Sobre un dels àtoms hi ha un electró solitari desaparellat.

NO₂: el nombre total d'electrons és 17, per tant hi ha un electró solitari, no aparellat. *El N pot formar dos dobles enllaços, un amb cada O? Quin és l'ordre d'enllaç N-O? Tots els àtoms compleixen l'octet?* ²⁶

Consideracions importants a tenir en compte en dibuixar les estructures de Lewis:

- Selecció de l'àtom central: en general el menys electronegatiu.
- Nombre total d'electrons: els electrons de valència de tots els àtoms i sumant o restant electrons si és un ió.
- Distribuir els electrons de forma que compleixin l'octet, sempre que sigui possible. Només el poden sobrepassar si la capa de valència és $n \geq 3$.
- Càrregues formals: preferentment que hi hagi les mínimes possibles, i si és possible les negatives sobre l'element més electronegatiu i les positives en els més electropositius.
- Si és una molècula, la suma de totes les càrregues formals ha de ser zero. Si és un ió la suma ha de coincidir amb la càrrega de l'ió.
- Si el nombre total d'electrons és senar queda un electró solitari i la molècula és un radical.

Una molècula que té un electró desaparellat és generalment molt reactiva ja que tendeix a aparellar aquest electró.

Polaritat d'un enllaç

Ja s'ha comentat que quan els dos àtoms units covalentment no són iguals, els electrons de l'enllaç estan més atrets pel nucli d'un àtom que de l'altre. En el cas del fluorur d'hidrogen: H-F, el F és més electronegatiu, per tant hi haurà més densitat electrònica prop del F. Els dos electrons de l'enllaç no es reparteixen per igual entre els dos àtoms, això fa que hi hagi una certa separació de càrregues: el F tindrà una certa càrrega negativa (δ^-) i el H tindrà una certa càrrega positiva (δ^+). El símbol δ indica que no és una càrrega sencera, és una certa quantitat, que no es precisa.

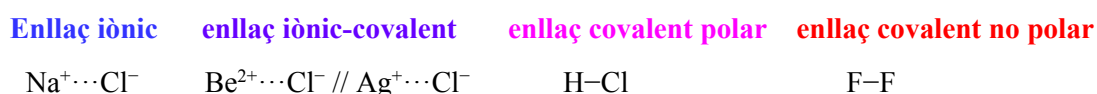
El fet que hi hagi aquestes càrregues fa que l'enllaç, i en aquest cas la molècula sigui polar: $\delta^+ \text{H}-\text{F} \delta^-$. Aquesta molècula té un moment dipolar $\neq 0$.

Correcció al model iònic: polaritzabilitat.

L'enllaç iònic es forma entre un catió, que en molts casos és d'un element metàl·lic i un anió d'un element no metàl·lic. Hi ha una clara separació de càrregues entre els dos ions.

L'enllaç covalent es forma entre dos elements no metàl·lics que comparteixen electrons. Si són elements diferents tenim un enllaç polar: hi ha una certa separació de càrregues.

Per tant en un extrem tenim l'enllaç iònic i en l'altra l'enllaç covalent. Ara be, hi ha una gama entre un i l'altre:



Un enllaç iònic pot tenir una certa contribució covalent per dos motius:

- La diferencia d'electronegativitat entre els dos elements no sigui molt gran: és a dir que estiguin relativament propers a la taula periòdica, com passa en el AgCl. $\Delta\chi(\text{AgCl}) = 1,1$ i $\Delta\chi(\text{NaCl}) = 2,1$.
- Que hi hagi un cert solapament dels orbitals dels dos ions, que afavoreix que puguin compartir una mica els seus electrons. En el cas del BeCl_2 influeixen els dos factors: els dos ions estan molt separats en la taula periòdica (8 bloc s i bloc p) però així i tot la diferencia d'electronegativitat no és tant gran com pel NaCl: $\Delta\chi(\text{BeCl}_2) = 1,5$.

De què depèn que hi hagi un cert solapament entre els orbitals dels dos ions? De dos factors:

- Poder polaritzant del catió.

- Polaritzabilitat de l'anió.

El **poder polaritzant del catió** ve determinat per la relació $Z_{ef}/radi$, que de forma aproximada podem dir que depèn de la relació q/r , sent q la càrrega positiva del catió. Com més gran és la Z_{ef} del catió, i si el radi és petit, pot atraure una mica el núvol electrònic del ió que estigui a la vora, que ha de ser l'anió.

Si es compara el poder polaritzant del Be^{2+} i el Na^+ : el Be^{2+} té una càrrega més gran i un radi més petit, per tant és més polaritzant que el Na^+ . En el cas del $BeCl_2$ pot haver-hi una mica de solapament entre els orbitals del Be^{2+} i del Cl^- , el que indica una certa contribució covalent a l'enllaç.

La **polaritzabilitat de l'anió** està relacionada amb el volum de l'anió. Si és voluminós, vol dir que la Z_{ef} és relativament feble, per tant els electrons en els orbitals més extern estan menys atrets, i per tant poden patir la influència del nucli del ió veí, que és el catió.

La polaritzabilitat dels halurs (nom que reben els anions del grup 17 o grup dels halògens) F^- , Cl^- i Br^- seguirà la gradació $F^- < Cl^- < Br^-$. Amb el mateix catió, per exemple amb el Be^{2+} , els compostos amb F^- tindran més caràcter iònic que els compostos amb Br^- .

Paràmetres d'enllaç

Ja s'ha vist que entre dos àtoms els elements poden compartir diferent nombre d'electrons que donen lloc a diferent ordre d'enllaç:

Ordre d'enllaç = 1, és el que s'anomena enllaç senzill, com en el cas de F_2 .

Ordre d'enllaç = 2, s'anomena doble enllaç. Per exemple en la molècula de O_2 .

Ordre d'enllaç = 3, anomenat triple enllaç, com en el N_2 .

Com més gran és l'ordre d'enllaç més fort és l'enllaç i més propers estan els àtoms, és a dir la distància d'enllaç és menor.

Distància d'enllaç és la distància entre els nuclis dels dos àtoms enllaçats. Com més voluminós és l'àtom, major és la distància d'enllaç. Ara be, també depèn de l'ordre d'enllaç. Per tant el radi covalent d'un àtom dependrà de quin tipus d'enllaç estigui formant (senzill, doble o triple).

Energia de dissociació és l'energia necessària per trencar l'enllaç covalent. Per tant depèn de la força de l'enllaç. Si és més fort, o sigui té un major ordre d'enllaç, o els àtoms son més petits, cal més energia per trencar-lo. A la taula 2.1 es recullen alguns paràmetres d'enllaç per molècules diatòmiques.

Taula 2.1 Paràmetres d'enllaç per diferents molècules.

	$d(A-B)$ (Å)	E_{dis} (kJ mol ⁻¹)
F_2	1,44	158,2
HF	0,92	543
Cl_2	1,98	243,5
O_2	1,21	496,0
N_2	1,09	944,7

Les molècules F_2 i Cl_2 presenten el mateix ordre d'enllaç, per tant seria d'esperar que la $E_{dis}(Cl_2) < E_{dis}(F_2)$ ja que el radi del clor és més gran. Experimentalment s'ha trobat que $E_{dis}(Cl_2) > E_{dis}(F_2)$, això pot explicar-se pel fet que en ser la $d(F-F) < d(Cl-Cl)$ els parells d'electrons solitaris sobre els dos àtoms de F presenten major repulsió que entre els que estan sobre els àtoms de clor.

L'efecte del radi dels àtoms enllaçats es posa de manifest en la molècula de HF que té una energia de dissociació gran, degut a que el H és petit i per tant, la distància d'enllaç és de les més curtes.

Quan s'avança cap a la dreta en un període (N, O, F) la Z_{ef} augmenta i per tant el radi atòmic disminueix. En canvi en el seu estat elemental (A_2) la distància d'enllaç varia en sentit contrari. El N_2 té la distància d'enllaç més curta i conseqüentment l'energia de dissociació és més gran. Per tant, en aquestes tres espècies la variació dels paràmetres d'enllaç no està governada pel radi atòmic sinó per l'ordre d'enllaç. Quan es dibuixa l'estructura de Lewis d'aquestes molècules es veu que tenen ordre d'enllaç diferent, N_2 (3), O_2 (2) i F_2 (1).

Comparar les estructures de Lewis del NO i el CO. Quin d'aquests compostos es pot esperar que tingui una distància d'enllaç més curta? I quin es pot esperar que tingui una energia de dissociació major? ²⁷

2.3 Geometria molecular

El model de Lewis dona informació sobre com estan distribuïts els electrons en la molècula però no aporta informació sobre la geometria que hi ha al voltant de cada àtom. És a dir, no aporta informació sobre els valors esperats o aproximats dels angles d'enllaç.

Hi ha dos models o teories que permeten explicar la geometria i els angles d'enllaç d'una molècula:

- El model de les repulsions de parells d'electrons de la capa de valència (VSEPR les sigles de l'expressió en anglès).
- La teoria de l'enllaç de valència: construcció d'orbitals híbrids.

Teoria de les repulsions entre parells d'electrons de la capa de valència (VSEPR)

Els parells d'electrons que hi ha al voltant d'un àtom s'han de disposar el més allunyats possible per tal de minimitzar les repulsions entre ells.

Els electrons o parells d'electrons que hi ha al voltant d'un àtom poden ser:

- Electrons que formen part d'un enllaç.
- Electrons solitaris, que estan sobre l'àtom en qüestió.

Els passos a seguir per determinar quina serà la geometria d'una molècula que té un àtom central i tots els enllaços son senzills:

- Dibuixar l'estructura de Lewis.
- Comptar quants parells d'electrons hi ha en total al voltant de l'àtom central. S'han de tenir en compte els parells d'enllaç i els parells solitaris.
- Segons el nombre total de parell d'electrons sabrem quina geometria és la més favorable. La geometria més favorable és la que els parells d'electrons estan el més separats possible.

Hi ha alguns casos que és molt evident. Per exemple, una molècula AX_2 , com pot ser el clorur de beril·li, $BeCl_2$, es formen dos enllaços senzills, que han d'estar el màxim d'allunyats. Per tant es col·loquen a 180° i els tres àtoms queden alineats, per això es diu que la geometria de la molècula és lineal.

En el cas de les molècules AX_3 com pot ser el clorur de bor, BCl_3 , hi ha tres enllaços i la major separació entre ells és quan es col·loquen en un pla formant un triangle al voltant de l'àtom central. És a dir que els angles d'enllaç X-A-X són de 120° . La suma dels tres angles que hi ha en el pla és 360° .

En les molècules AX_4 és quan es pot plantejar el dubte de com es col·loquen els 4 àtoms al voltant de X. En un pla o formant un poliedre? És a dir, la molècula tindrà geometria plana quadrada o be tetraèdrica? Per decidir quina de les dues formes és la correcta, cal mirar en quina d'elles els enllaços queden més separats, formant angles més grans.

Com es dibuixa un tetràedre? és un poliedre, per tant no estan tots els àtoms en el mateix pla. En el tetràedre hi ha dos vèrtex en un pla i els altres dos en un altre. Per indicar els àtoms estan fora del pla, els enllaços es dibuixen mostrant la perspectiva: en ratlla discontinua els que van cap a darrera i plens els que van cap enfora (figura 2.15). En un tetràedre els angles són de $109,5^\circ$, per tant s'ha de tenir cura en dibuixar-ho que es vegi be que no són 90° . Comparant els dos dibuixos es veu fàcilment que en la geometria tetraèdrica, que té uns angles d'enllaç X-A-X majors, les repulsions són menors, i per tant és aquesta la geometria que adopten aquestes molècules. Un exemple de molècula AX_4 és el metà, CH_4 .

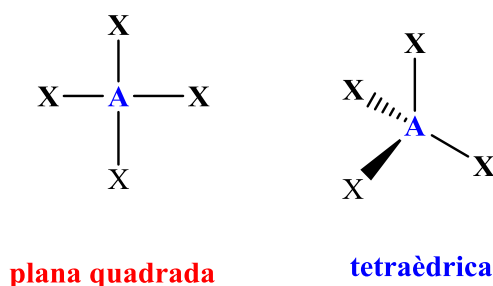


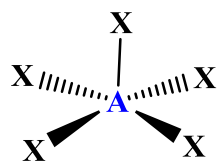
Figura 2.15 Possibles geometries al voltant de l'àtom A per molècules AX_4 . En la forma tetraèdrica els parells d'electrons presenten menys repulsions.

Per les molècules AX_5 , com pot ser el pentafluorur de fòsfor, PF_5 , s'han de col·locar el més separats possibles 5 enllaços. En aquest cas també hi hauria dos possibles geometries: la piràmide de base quadrada i la bipiràmide trigonal. A l'igual que en el cas anterior, cal veure en quina d'elles hi ha menys repulsions. Per això cal dibuixar de forma correcta les dues geometries (figura 2.16).

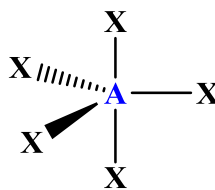
Per dibuixar la piràmide de base quadrada hi ha 4 àtoms (4 enllaços) en un pla perpendicular al paper, per tant s'han de dibuixar dos enllaços dirigits cap a fora (en gruixut) i dos dirigits cap a darrera (a ratlletes). El cinquè enllaç està en el pla del paper. Per tant tots els angles d'enllaç entre àtoms veïns són de 90° . En un pla quadrat els angles X-A-X valen 90° ; hi ha 4 angles de 90° que en total sumen 360° . Entre els enllaços que estan al pla i el que està en vertical, l'angle també és de 90° .

Com es dibuixa una bipiràmide trigonal?

La bipiràmide trigonal, com el seu nom indica son dos piràmides que comparteixen la base que és triangular. Per tant, es dibuixa en l'eix vertical dos enllaços a 180° un de l'altre. I el pla trigonal està perpendicular al paper, per tant cal dibuixar un dels enllaços en el pla del paper i els altres dos un dirigit cap a fora i l'altre cap a dins. En el pla trigonal, els angles, a l'igual que en les molècules AX_3 són de 120° . Els angles entre els enllaços del pla i els que estan en l'eix vertical són de 90° . Per tant, en aquesta geometria, en conjunt hi ha menys repulsions i per tant és la geometria que adopten aquestes molècules.



piràmide de base quadrada



bipiràmide trigonal

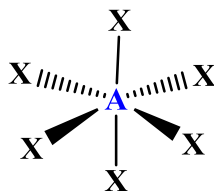
Figura 2.16 Possibles geometries per una molècula AX_5 . La geometria que presenta menors repulsions és la bipiràmide trigonal.

En la bipiràmide trigonal al pla trigonal se'l pot anomenar pla equatorial, de forma que a vegades es parla dels grups X que estan en el pla equatorial, i els que estan en les posicions axials, que són els que estan en l'eix vertical. Per aquesta geometria els angles d'enllaç no són tots iguals: $\alpha(X_{eq}-A-X_{ax}) = 90^\circ$ i $\beta(X_{eq}-A-X_{eq}) = 120^\circ$.

En general l'angle d'enllaç s'indica amb lletres gregues.

Per les molècules AX_6 , com pot ser l'hexafluorur de sofre, SF_6 , els sis parells d'electrons es col·loquen formant un octàedre al voltant de l'àtom central. Un octàedre es pot visualitzar com un pla quadrat en el qual en el centre hi ha l'àtom central A, i en els 4 vèrtex d'aquest quadrat hi ha 4 dels grups X; per sobre i per sota, en l'eix vertical hi ha els altres dos grups X (figura 2.17). Per tant per les molècules amb aquesta geometria tots els angles X-A-X són iguals. $\alpha(X_{eq}-A-X_{ax}) = 90^\circ = \alpha(X_{eq}-A-X_{eq})$.

Per dibuixar un octàedre es dibuixa un eix, vertical, i el pla quadrat s'ha de representar perpendicular al paper, per tant, hi ha dos enllaços que surten cap a l'exterior del paper, pintats gruixuts, i dos que van cap a darrera del paper, pintats en traç discontinu.



octaèdrica

Figura 2.17 Geometria octaèdrica al voltant d'un àtom central.

En la taula 2.2 es resumeix la geometria de cadascuna d'aquestes molècules així com els angles d'enllaç.

Taula 2.2 Geometria esperada segons el nombre de parells d'electrons d'enllaç al voltant d'un àtom central A i angle d'enllaç $\alpha(X-A-X)$ entre àtoms veïns.

molècula	enllaços	geometria	$\alpha(X-A-X)$
AX_2	2	lineal	180°
AX_3	3	plana trigonal	120°
AX_4	4	tetraèdrica	$109,5^\circ$
AX_5	5	bipiràmide trigonal	$120^\circ // 90^\circ$
AX_6	6	octaèdrica	90°

Molècules amb parells d'electrons sobre l'àtom central

Com ja s'ha comentat tots els parells d'electrons que hi ha al voltant de l'àtom central que s'han de col·locar el més allunyats possible. Per tant els parells d'electrons que no formen part de cap enllaç, i que es troben situats sobre l'àtom central també s'han de tenir en compte.

El parell d'electrons que no forma part de l'enllaç es pot representar per E. Per exemple, la molècula d'amoniac, NH_3 , quan es dibuixa l'estructura de Lewis es veu que el N que té 5 electrons de valència, com que forma 3 enllaços, comparteix tres electrons, un amb cada H: per tant n'hi sobren dos, que queden sobre seu. Per tant per poder deduir la seva geometria molecular hem de tenir en compte aquest parell d'electrons extra. Per tant aquesta molècula és del tipus AX_3E , és a dir forma 3 enllaços i té un parell E sobre l'àtom A. Per tant en total presenta 4 parells d'electrons, que s'han de disposar el més separats possible, o sigui en una geometria tetraèdrica. Ara be la geometria de la molècula, és a dir la disposició dels àtoms en aquesta molècula té una altra geometria. S'anomena piramidal (figura 2.18).

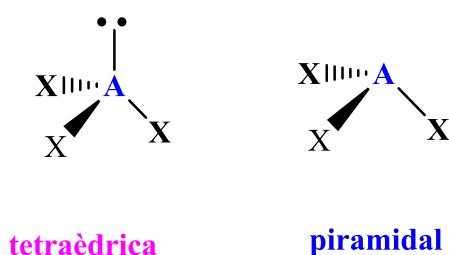


Figura 2.18 Molècula AX_3E . Disposició de tots els parells d'electrons al voltant de l'àtom central (esquerra) i geometria molecular (dreta).

Quan hi ha parells d'electrons solitaris sobre l'àtom central, és a dir parells d'electrons que no estan formant cap enllaç, la geometria amb la que es col·loquen els parells d'electrons i la geometria de la molècula no son iguals.

Per la molècula d'aigua, H_2O , hi ha dos parells d'electrons sobre l'àtom d'oxigen, per tant podem dir que és una molècula del tipus AX_2E_2 . A l'igual que en la molècula d'amoniac hi ha 4 parells d'electrons, la seva disposició es tetraèdrica, però la geometria de la molècula ara és angular (figura 2.19).

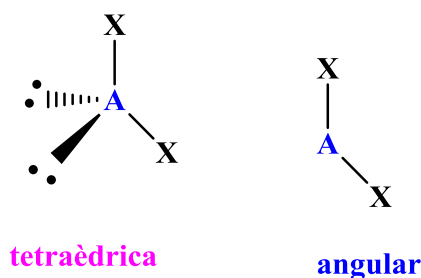


Figura 2.19 Molècula AX_2E_2 . Disposició de tots els parells d'electrons al voltant de l'àtom central (esquerra) i geometria de la molècula (dreta).

La repulsió que fa un parell d'electrons localitzat sobre l'àtom central i les dels parells d'electrons que formen part d'un enllaç són iguals?

La resposta és No. El que es mira és la repulsió que hi ha entre aquests parells d'electrons al voltant de l'àtom A. Els 2 electrons que formen part d'un enllaç estan distribuïts en tota la llargada de l'enllaç, per tant prop de

l'àtom central hi ha menor densitat electrònica que si els 2 electrons estan sobre l'àtom, no compartits amb cap altre àtom. Per tant la repulsió entre parells d'electrons segueix la tendència:



En que \cdots indica la repulsió entre parells d'electrons i els tipus de parells d'electrons s'indiquen E no enllaç, $-$ enllaç senzill.

En un tetràedre totes les posicions són equivalents, ara be, això no és així quan tenim cinc parells d'electrons però un d'ells és un parell solitari, AX_4E , com és el cas del SF_4 . La geometria que adopten els cinc parells d'electrons és la bipiràmide trigonal i en aquesta geometria ja s'ha comentat que els angles entre els angles entre els enllaços no són tots iguals. Els angles en el pla són de 120° mentre que entre el pla i l'eix són de 90° . Així la qüestió és: el parell solitari E es col·loca en el pla o en l'eix?

- Si es col·loca en el pla té dos enllaços a 120° (els del pla) i els dos de l'eix que estan a 90° .
- Si es col·loca en l'eix té els tres enllaços del pla a 90° .

Les repulsions amb els parells d'electrons que estan a 90° són majors que amb els que estan a 120° . Per això el parell d'electrons E es col·loca en el pla trigonal o pla equatorial de la molècula (figura 2.20). La disposició en la que queden els àtoms recorda els gronxadors de palanca o de balança, per això a aquesta geometria se l'anomena de balancí o també tipus sella de muntar.

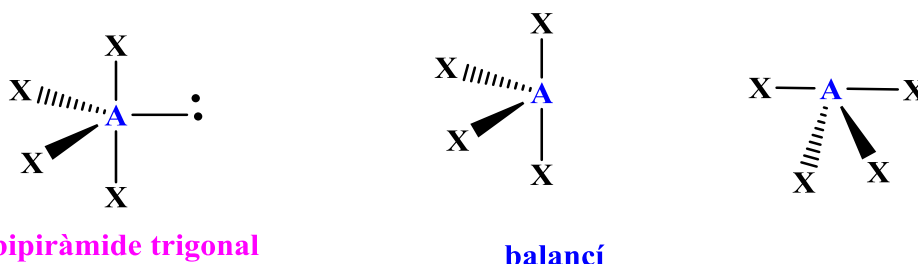


Figura 2.20 Molècula AX_4E . Disposició dels parells d'electrons al voltant de l'àtom central (esquerra), geometria de la molècula (centre) i una altra visió de la geometria molecular (dreta).

Quan es té una molècula del tipus AX_3E_2 el nombre total de parells d'electrons segueix sent 5, o sigui una geometria de bipiràmide trigonal. Els dos parells d'electrons E es col·loquen també en el pla equatorial. D'aquesta forma entre ells estan a 120° (figura 2.21).

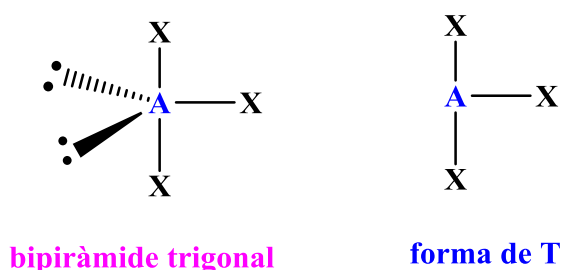


Figura 2.21 Molècula AX_3E_2 . Disposició dels parells d'electrons (esquerra) i geometria de la molècula (dreta).

Posar els dos parells d'electrons en les dues posicions axials NO és correcta. Justifiqueu-ho.²⁸

En canvi per les molècules que deriven d'una geometria octaèdrica, AX_4E_2 els dos parells d'electrons es col·loquen sempre oposats, a 180° i la geometria de la molècula és plana quadrada (figura 2.22).

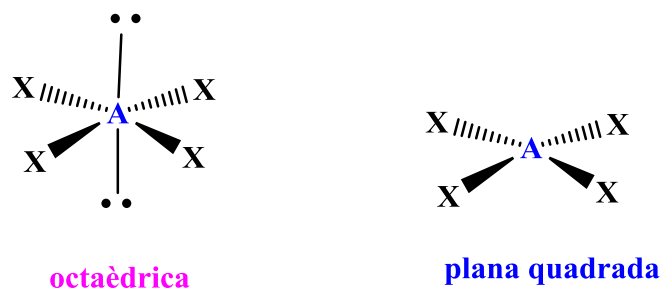


Figura 2.22 Molècula AX_4E_2 . Disposició dels parells d'electrons al voltant de l'àtom central (esquerra), geometria molecular (dreta).

Quan hi ha un sol parell d'electrons AX_5E es pot col·locar on es vulgui ja que tots els angles són iguals. El nom de la geometria molecular és piràmide de base quadrada (figura 2.23).

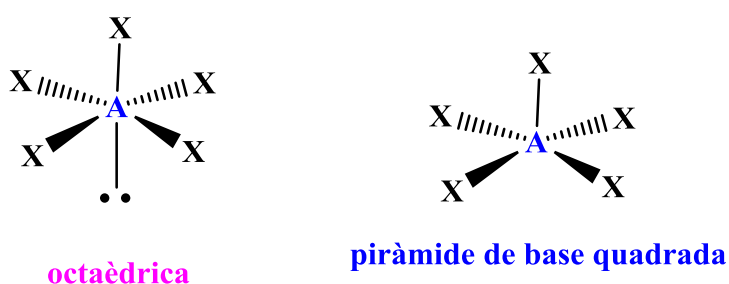


Figura 2.23 Molècula AX_5E . Disposició dels parells d'electrons al voltant de l'àtom central (esquerra), geometria molecular (dreta).

En la taula 2.3 es presenta un recull de la geometria molecular en funció del nombre de parells d'electrons solitaris localitzats sobre l'àtom central.

Taula 2.3 Geometria esperada segons el nombre de parells d'electrons totals que hi ha al voltant d'un àtom central A. E representa parells d'electrons localitzats sobre l'àtom central.

molècula	geometria	Molècula	Geometria	molècula	geometria	Molècula	geometria
AX_2	lineal						
AX_3	Plana trigonal	AX_2E	Angular				
AX_4	tetraèdrica	AX_3E	Piramidal	AX_2E_2	Angular		
AX_5	Bipiràmide trigonal	AX_4E	Balanci	AX_3E_2	Forma de T	AX_2E_3	lineal
AX_6	octaèdrica	AX_5E	piràmide de base quadrada	AX_4E_2	Plana quadrada		

Angle d'enllaç

En una molècula l'angle d'enllaç depèn de la seva geometria. Ara be, una cosa és l'angle esperat, ideal i l'altre l'angle d'enllaç real. Cal recordar que l'angle d'enllaç és l'angle format per tres àtoms: X-A-X, és el que es pot determinar experimentalment.

Fins ara s'ha parlat de l'angle ideal, en funció de la geometria, però cal tenir present que no tots els parells d'electrons generen la mateixa repulsió. Els parells d'electrons localitzats sobre un àtom creen més repulsió sobre un parell d'electrons d'enllaç que un altre parell d'electrons d'enllaç. Per tant, l'angle d'enllaç serà diferent a l'esperat.

Per exemple, en el cas de la molècula d'amoníac, NH_3 , l'angle d'enllaç H-N-H esperat seria $109,5^\circ$ mentre que l'angle real és de $107,8^\circ$. Aquesta diferència entre l'angle esperat i l'observat és deguda a que la repulsió que exerceix el parell d'electrons localitzat sobre el N sobre els enllaços és major que la que hi ha entre dos dels electrons dels enllaços: $\text{E} \cdots - > - \cdots -$. Per això els enllaços es poden apropar una mica i l'angle d'enllaç és menor de l'esperat.

Què es pot esperar per l'angle d'enllaç en la molècula d'aigua: serà igual al de l'amoníac? ²⁹

Molècules amb enllaços múltiples

Un altre qüestió important a considerar és quan en una molècula hi ha dobles o triples enllaços. *Afecta a la geometria molecular? Afecta als angles d'enllaç?*

Quan es parla de la geometria molecular ens referim a la disposició dels àtoms X al voltant d'un altre àtom, que considerem el central (A). Si entre A i X hi ha un enllaç doble o triple, no afecta a la geometria ideal de la molècula, però sí que provoca distorsions, modificant l'angle.

Per la molècula de diòxid de carboni, CO_2 , es formen dos dobles enllaços entre el C i cadascun dels oxígens. Per tant la geometria de la molècula és lineal i l'angle O-C-O serà l'ideal, 180° .

Ara be, si considerem la molècula de fosgè, COCl_2 , un gas altament tòxic (figura 2.24) la distribució dels tres àtoms al voltant del C és plana trigonal. És a dir tenim en compte els tres "blocs" d'enllaços. L'angle ideal seria 120° , però en aquest cas no seran tots els angles igual ja que la repulsió = $\cdots - > - \cdots -$. Per tant hi haurà dos angles diferents: $\alpha(\text{O-C-Cl}) > 120^\circ$ i $\beta(\text{Cl-C-Cl}) < 120^\circ$.

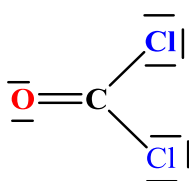


Figura 2.24 Estructura de Lewis de la molècula de fosgè COCl_2 .

Tenint en compte l'estructura de Lewis del NO_2 i del O_3 justifiqueu perquè l'angle d'enllaç O-N-O és de $134,3^\circ$ mentre que el de la molècula d'ozó és de $116,8^\circ$. ³⁰

La molècula d'àcid carbònic i l'anió carbonat presentaran els mateixos valors d'angle d'enllaç O-C-O? ³¹

Polaritat de les molècules

Ja s'ha comentat que els enllaços covalents poden ser polars, quan els àtoms enllaçats tenen diferent electronegativitat. Ara be, que una molècula tingui enllaços polars no indica que obligatòriament la molècula sigui polar.

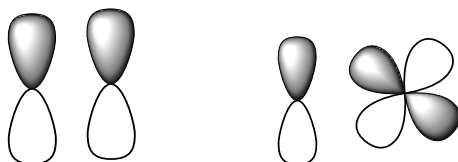


Figura 2.27 Solapaments que propicien la formació d'enllaços π .

- **Solapament que dona lloc a un enllaç tipus delta (δ)** que correspon a la formació d'un enllaç quàdruple. Aquest tipus d'enllaç únicament es pot donar amb elements del bloc d. És un solapament entre orbitals d en els que queden encarats els dos orbitals d , com quan es superposen les dues mans.

L'anió $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ presenta una distància d'enllaç Re-Re molt més curta del que es podria esperar si presentés un triple enllaç (1 tipus σ + 2 tipus π) (figura 2.28). Això és degut a que hi ha un quart enllaç degut al solapament tipus δ entre els orbitals d que estan en el pla ReCl_4 .

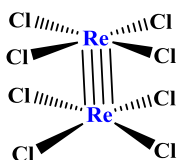


Figura 2.28 Estructura de l'anió $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$.

Aquest tipus d'enllaç és poc usual. En aquest text únicament es parlarà d'espècies amb ordres d'enllaç entre 1 i 3, o sigui que presentin enllaços σ (enllaç senzill) o σ i π (doble o triple enllaç).

En el cas de molècules amb dos àtoms l'enllaç es pot explicar per combinació dels orbitals atòmics dels dos àtoms. Per exemple, **la molècula d'oxigen O_2** :

- Segons l'estructura de Lewis hi ha un doble enllaç entre els dos àtoms d'oxigen. Un ha de ser enllaç σ i l'altre π . Entre dos àtoms no hi pot haver dos enllaços σ .

- Cal dibuixar la molècula i assignar els eixos de coordenades. En les molècules lineals l'eix z és el que està en la direcció de l'enllaç (figura 2.29), en el mateix pla es posa l'eix x o y , el que es vulgui. En la figura 2.29 s'ha posat l'eix x en el pla del paper, és a dir que el pla del paper és el pla xz , i l'eix y estarà perpendicular al paper.

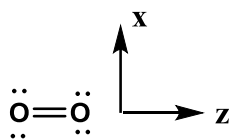


Figura 2.29 Disposició dels eixos per la molècula O_2 .

Per tant, segons aquesta disposició podríem pensar que:

- l'enllaç senzill es forma per solapament entre els orbitals $2s$ de cada àtom, o bé per solapament dels $2p_z$ de cada àtom.

- l'enllaç doble de tipus π es forma per solapament entre els orbitals $2p_x$ de cada àtom o bé per solapament dels orbitals $2p_y$ de cada àtom.

Ara bé, això no serà correcte, ja que els parells d'electrons solitaris sobre els àtoms d'oxigen donen al voltant de cada àtom una distribució dels parells d'electrons plana trigonal.

Es veu més clar quan es mira **la molècula de metà, CH₄**. El C té 4 orbitals ($2s$, $2p_x$, $2p_y$ i $2p_z$) que en principi es podrien solapar amb els orbitals $1s$ dels 4 àtoms d'hidrogen.

Segons les repulsions entre parells d'electrons, en formar 4 enllaços aquest parells d'electrons d'enllaç han d'estar el més allunyats possible, o sigui en una geometria tetraèdrica. Els 4 enllaços son iguals.

Si cada orbital del C es solapa amb un orbital $1s$ els enllaços no serien tots iguals. Com es pot veure en la figura 2.30, en un tetraèdre un dels eixos sí que pot coincidir amb una direcció d'enllaç però els altres no. Els eixos cartesianes estan a 90° mentre que en un tetraèdre els enllaços estan a $109,5^\circ$. Per tant, el solapament $C(2p_x)-H(1s)$ serà millor que el $C(2p_z)-H(1s)$ com es pot veure en la figura. També seria diferent el solapament entre el $C(2s)-H(1s)$.

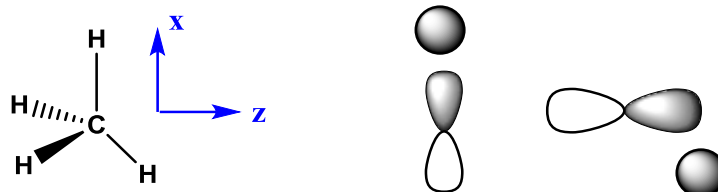


Figura 2.30 Geometria tetraèdrica de la molècula de metà. Visualització de com seria el solapament entre els orbitals atòmics de l'àtom central i els dels àtoms d'hidrogen.

Com que el fet experimental és que tots els enllaços son iguals, s'han de construir 4 orbitals de l'àtom central que siguin iguals i que estiguin orientats en les quatre direccions d'enllaç. Per tant, a partir dels 4 orbitals atòmics (OA) del C fem una combinació lineal i obtenim 4 orbitals híbrids (OH).

La combinació dels 4 OA ($2s$, $2p_x$, $2p_y$ i $2p_z$) dona lloc a 4 OH que s'anomenen sp^3 . El nom dels orbitals híbrids indica de quina combinació d'OA provenen. En aquest cas prové de combinar un orbital s i 3 orbitals p . Aquests 4 OH estan dirigits un cap a cada H (figura 2.31).

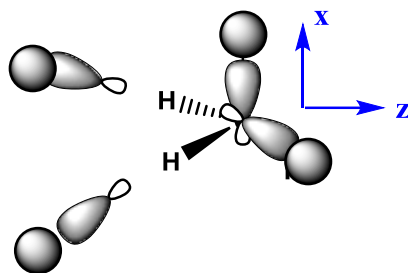


Figura 2.31 Molècula de metà. Orbitals híbrids sp^3 al voltant del C central i solapament amb els orbitals $1s$ dels H. Per major claredat en el dibuix, els dos enllaços que queden fora del pla del paper estan desplaçats.

Els 4 enllaços senzills es poden descriure com el solapament $\sigma(sp^3(C)-1s(H))$. Els 4 OH estan situats sobre el C. El solapament és igual en les quatre direccions, per tant la força de l'enllaç també és igual.

En la figura 2.32 es presenta el diagrama d'energia dels OA de partida de l'àtom de C i l'energia dels 4 OH que s'obtenen a partir d'ells. Com que son 4 orbitals exactament iguals la seva energia és la mateixa, son degenerats. Un cop s'ha construït el diagrama d'energies es procedeix a col·locar els electrons. En el cas del C té 4 electrons en la capa de valència i forma 4 enllaços, per tant es col·loca un electró en cada OH.

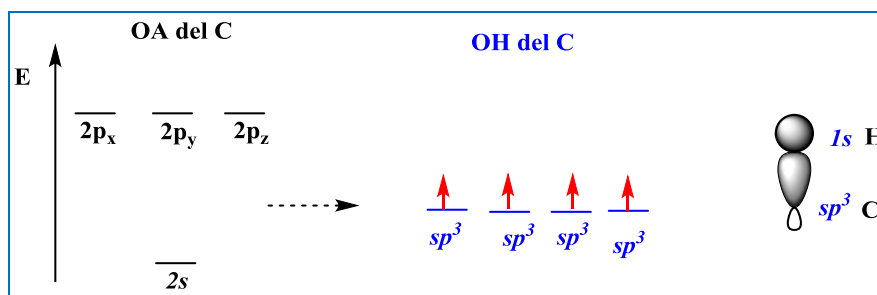


Figura 2.32 Diagrama d'energia per la formació d'orbitals híbrids sp^3 per la molècula de metà. Solapament entre un dels OH de l'àtom de C i l'OA d'un àtom de H.

Per tant, els 2 electrons de cada enllaç estan majoritàriament en l'espai entre els dos àtoms, en la zona fosca, però hi ha una petita probabilitat de trobar l'electró en el lòbul blanc petit a l'altra banda de l'enllaç.

Molècula d'aigua: H_2O . Com que hi ha 4 parells d'electrons al voltant de l'oxigen AX_2E_2 , es requereixen també 4 OH. Per tant la hibridació de l'oxigen és la mateixa que en el cas del metà. Es formaran 4 OH sp^3 , el que canvia és el nombre d'electrons de l'àtom central. en aquest cas el O té 6 electrons de valència. Com que hi ha dos parells d'electrons solitaris sobre el O vol dir que dos dels OH estaran totalment ocupats (2 electrons) i els altres dos, que formaran l'enllaç amb els H tindran un sol electró (figura 2.33).

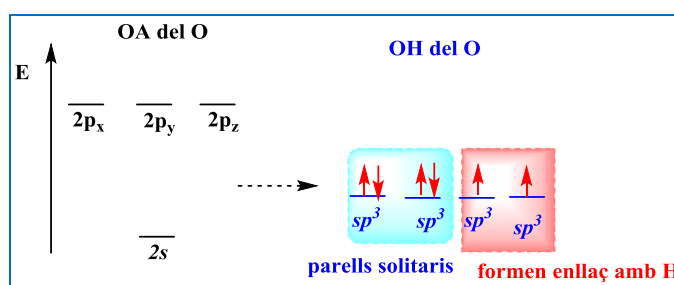


Figura 2.33 Diagrama d'energia per la formació d'orbitals híbrids (OH) sp^3 per la molècula d'aigua.

Com s'explica segons la TEV una molècula poliatòmica amb dobles o triples enllaços? Els orbitals híbrids participen en la formació d'enllaços senzills o be allotgen electrons que no participen en cap enllaç. Els OH no estan involucrats en enllaços π .

Molècula de CO_2 : en dibuixar l'estructura de Lewis es veu que es formen dos dobles enllaços i la geometria de la molècula és lineal. Els dos enllaços σ es formen per solapament d'orbitals híbrids. L'eix z es col·loca en la direcció d'enllaç. Podem posar l'eix x en el pal del paper i el y perpendicular a aquest (figura 2.34).

C: dos enllaços al seu voltant, necessita dos orbitals híbrids que es formaran per combinació de dos orbitals atòmics, o sigui que fa servir una hibridació sp . Tindrà dos OH tipus sp . L'orbital p que fa servir és el que està en la direcció de l'enllaç, per tant és el p_z . La combinació de $s+p_z$ dona un dels híbrids i la $s-p_z$ dona l'altre. Els dos orbitals p que no s'han fet servir en la construcció dels OH s'utilitzaran per la formació dels enllaços π .

O: cada àtom d'oxigen forma un enllaç σ , un π i té dos parells d'electrons solitaris a sobre. Per tant necessita 3 OH per allotjar els dos parells d'electrons solitaris i l'electró que formarà l'enllaç σ amb el C. Per tant farà servir OH tipus sp^2 i quedarà un orbital p sense hibridar i amb un electró, que serà el que formarà l'enllaç π amb el C. En la formació dels tres orbitals híbrids participa en tots dos oxigen l'orbital $2p_z$. El que varia és l'altra orbital p. En el dibuix de la figura 2.33 un dels oxígens fa servir l'orbital p_x per formar l'enllaç π , per tant el p_y

participarà en la hibridació. Per l'altre oxigen serà al revés: el p_x es fa servir en la formació dels OH mentre que el p_y se solaparà amb el p_y del C i formarà l'enllaç π que en aquest cas queda perpendicular al pla del paper.

Per tant, segons la TEV que considera els enllaços localitzats entre dos àtoms, els dos enllaços π (C-O) estan en plans perpendiculars.

Sempre es construeix primer el diagrama i després en els OH i OA no hibridats es distribueixen els electrons que té l'àtom de forma que ens permeti explicar els enllaços que es formen.

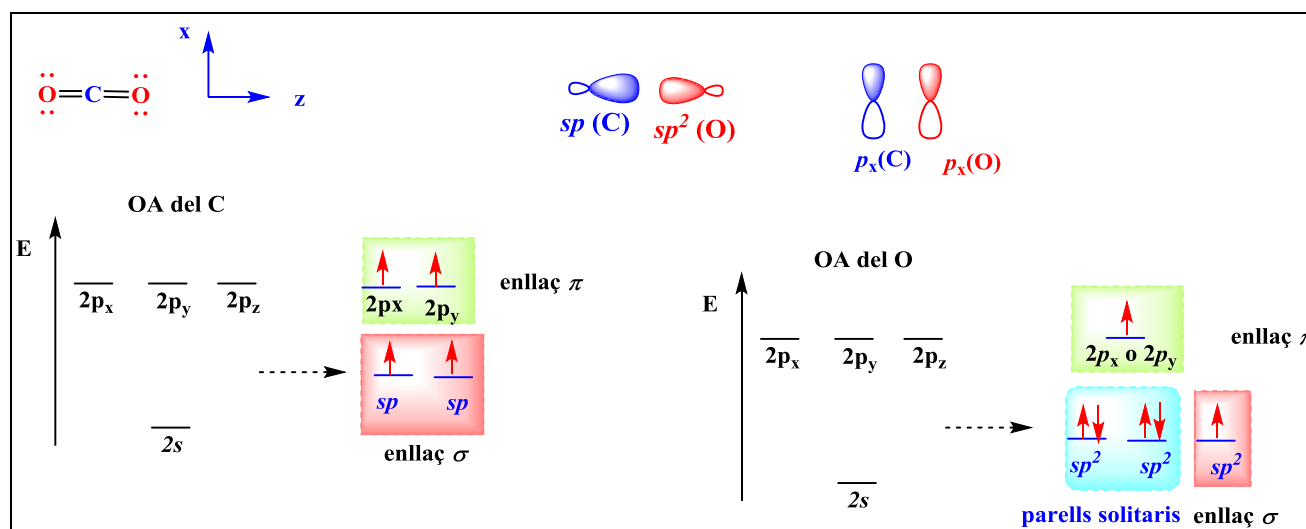


Figura 2.34 Descripció de la molècula de CO_2 segons la TEV.

Quins orbitals híbrids es fan servir quan un àtom sobrepassa l'octet? Per exemple, el pentafluorur de fòsfor, PF_5 . A partir del model de les repulsions de parells d'electrons de la capa de valència, es veu que la seva geometria és de bipiràmide trigonal, per tant es necessiten 5 orbitals híbrids equivalents, orientats apuntant als cinc vèrtex d'aquest poliedre. Per tant, per obtenir 5 OH cal combinar 5 orbitals atòmics, però tan sols amb els $3s$ i $3p$ no n'hi ha prou. El P és del 3^{er} període, per tant té també orbitals $3d$ que estan buits i que podrà utilitzar. Així que la combinació dels orbitals $3s$, els 3 orbitals $3p$ i un dels orbitals $3d$ dona lloc a la formació de 5 OH del tipus sp^3d (figura 2.35).

L'energia dels orbitals híbrids sempre es menor que la dels orbitals atòmics de més energia i major que la dels OA de menor energia. És a dir en el gràfic cal situar-los en un punt entre els dos o tres tipus d'orbitals que es combinen. En aquest cas es combinen tres tipus d'orbitals, per tant una situació entre l'energia dels $3d$ que són els de major energia i els $3s$ que són els de menor energia. Els OA que no participen en la hibridació no canvien d'energia. I tots els orbitals híbrids tenen la mateixa energia, son degenerats.

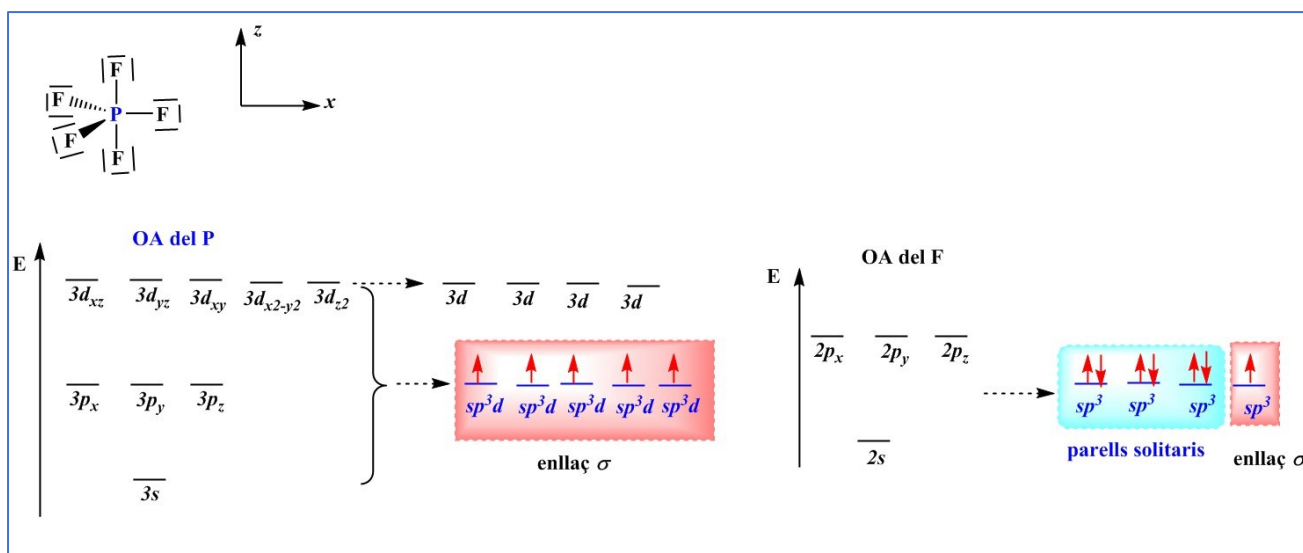


Figura 2.35 Molècula PF_5 explicada segons la TEV.

Molècules que sobrepassen l'octet per formació d'enllaços π

En el cas de molècules o ions que sobrepassen l'octet perquè estan formant enllaços π l'explicació és similar a la dels casos anteriors. Per exemple **l'àcid perclòric $HClO_4$** . Aquesta molècula és un oxoàcid, per tant el H està unit a un dels O, que estarà unit per un enllaç senzill al Cl. Per tant, el Cl que té 7 electrons de valència en comparteix un amb aquest oxigen i n'hi queden 6 més que comparteix amb els tres oxígens restants formant dobles enllaços. En la figura 2.36 es pot veure la seva estructura de Lewis. Com que el Cl forma 4 enllaços i no té parells d'electrons solitaris a sobre, la geometria al voltant del Cl serà tetraèdrica, i ha de fer servir orbitals híbrids, per tant tipus sp^3 . És a dir que els orbitals que es combinen són: el 3s i els tres orbitals tipus 3p. Com que és un element del tercer període té orbitals 3d que pot utilitzar per formar els enllaços π .

Els àtoms d'oxigen no són tots equivalents. Els que formen un doble enllaç amb el Cl presentaran hibridació sp^2 ja que necessiten 3 OH (2 pels parells d'electrons solitaris i 1 per l'electró que formarà l'enllaç σ). El sisè electró es col·loca en l'orbital 2p que no s'ha hibridat. Aquest electró és el que formarà l'enllaç π amb un orbital 3d del Cl.

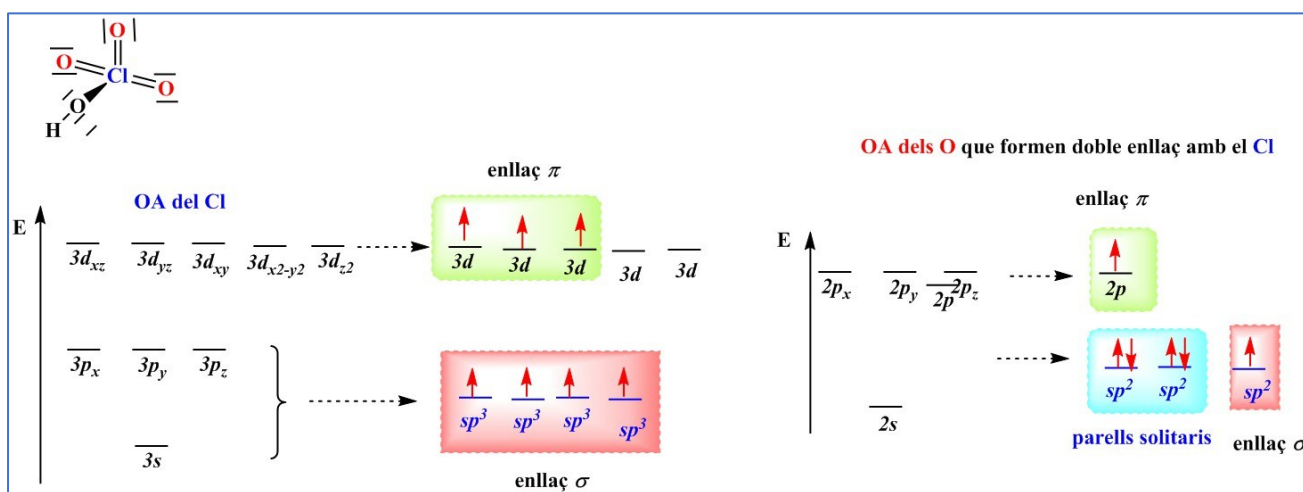


Figura 2.36 Descripció de la molècula $HClO_4$ segons la TEV.

L'oxigen que forma un enllaç senzill amb el Cl i un amb el H, tindrà hibridació sp^3 ; dos dels orbitals híbrids estaran ocupats per 2 electrons i en els altres dos hi ha haurà un de sol. Son aquests darrers els que formaran els enllaços σ .

Així doncs en aquesta molècula els enllaços que es formen son: σ entre $sp^3(O)-1s(H)$, σ entre $sp^3(O)-sp^3(Cl)$, tres enllaços σ entre $sp^2(O)-sp^3(Cl)$, i tres enllaços π entre $2p(O)-3d(Cl)$.

Per explicar la molècula de benzè, C_6H_6 , segons la TEV quins orbitals híbrids dels àtoms de C s'haurien de construir, i com s'explicaria la formació dels enllaços π ?³³

Per tant, cal tenir presents dos punts rellevants de la teoria d'enllaç de valència:

- Els orbitals híbrids participen en la formació dels enllaços σ i quan cal allotgen electrons que no participen en cap enllaç.
- Considera els enllaços en una molècula localitzats. Explica cada enllaç de forma aïllada.

Com a resum, en la taula 2.4 es mostra de forma resumida quina hibridació farà servir un àtom A segons els parells d'electrons que tingui al seu voltant.

*Taula 2.4 Orbitals híbrids (OH) emprats segons el nombre de parells d'electrons que hi ha al voltant de l'àtom central A. **E** representa parells d'electrons localitzats sobre l'àtom central.*

OH	Nombre d'OH				
sp	2	AX_2	AXE		
sp^2	3	AX_3	AX_2E		
sp^3	4	AX_4	AX_2E_2	AXE_3	
sp^3d	5	AX_5	AX_4E	AX_3E_2	AX_2E_3
sp^3d^2	6	AX_6	AX_5E	AX_4E_2	

2.5 Teoria d'orbitals moleculars (TOM)

Els models que s'han comentat fins ara per explicar les propietats de les molècules tenen limitacions. Per exemple, segons el model de Lewis la molècula d'oxigen té tots els seus electrons aparellats, és a dir és diamagnètica; en canvi experimentalment s'ha vist que és paramagnètica, que té dos electrons desaparellats. Cap dels altres models emprats fins ara permet explicar aquest fet.

En la TEV, com ja s'ha comentat, es fa una Combinació Lineal d'Orbitals Atòmics (CLOA), d'un àtom, el que anomenem àtom central. I explica l'enllaç entre dos àtoms veïns.

En la Teoria d'orbitals moleculars (TOM) també es fa la Combinació Lineal d'Orbitals Atòmics (CLOA) però en aquest cas dels orbitals de valència de tots els àtoms que formen la molècula. Aquesta és una diferència fonamental.

Per tant, en la TEV es fa la CLOA d'un àtom i es formen orbitals híbrids, mentre que en la TOM es fa la CLOA de tots els àtoms de la molècula i s'obtenen orbitals moleculars (OM).

En tots dos casos el nombre total d'orbitals es manté. El nombre d'orbitals resultant de la combinació (híbrids o moleculars) és igual al nombre d'OA que s'han combinat.

La diferencia entre els dos models es veu molt be en l'anàlisi de l'enllaç π en la molècula de CO_2 . Segons la TEV cada O forma un enllaç π amb el C que, com s'ha vist abans, estan en plans diferents. Segons la TOM, si tant el C com els O tenen els orbitals $2p_x$ i $2p_y$ disponibles per formar l'enllaç π aquest enllaç es forma entre els tres àtoms, en el pla xz (un orbital) i en el pla yz (l'altre orbital).

Molècula d'hidrogen, H_2

Els orbitals de valència dels dos àtoms són $1s$. Per tant hi ha dos possibles combinacions: suma $1s(\text{H}_1)+1s(\text{H}_2)$ i resta $1s(\text{H}_1)-1s(\text{H}_2)$.

Tots els orbitals són funcions d'ona: tant si son atòmics, híbrids o moleculars. Per tant en les combinacions lineals s'estan sumant o restant funcions d'ona. Quan es dibuixa l'orbital es diferencien els lòbuls segons si la funció és positiva o negativa. Per un orbitals $1s$ la funció d'ona és positiva. Com que es combinen dos OA, suma i resta, s'obtenen dos OM. Les combinacions dels dos orbitals es poden veure en la figura 2.37.

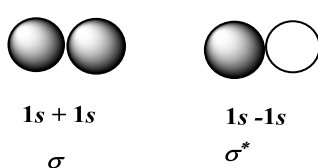


Figura 2.37 Combinació lineal de dos orbitals atòmics $1s$ per donar lloc a la formació de dos orbitals moleculars tipus σ .

Tenint en compte que cada orbital està centrat en un dels àtoms, en el cas de la combinació suma, la resultant és un orbital de funció d'ona positiva que envolta als dos àtoms, per això se l'anomena orbital molecular enllaçant, i com que el tipus de solapament és σ , és un orbital molecular σ enllaçant i es representa com σ o bé com que prové de la combinació d'orbitals tipus s es pot dir σ_s .

L'OM resultant de la resta dels dos OA ens dona que la zona central de l'enllaç la funció canvia de signe, és a dir que la funció té un node, es a dir que passa pel zero. Per tant, la probabilitat de trobar els electrons de l'enllaç en aquest punt (la funció al quadrat) serà nul·la. O sigui que aquest orbital molecular se l'anomena antienllaçant, ja que té un node en la regió de l'enllaç i es representa com σ^* .

Els OM de tipus enllaçant sempre tenen menor energia que els OA dels que parteixen, i els antienllaçants major energia que els OA de partida. El diagrama d'OM per la molècula d'hidrogen es presenta en la figura 2.38.

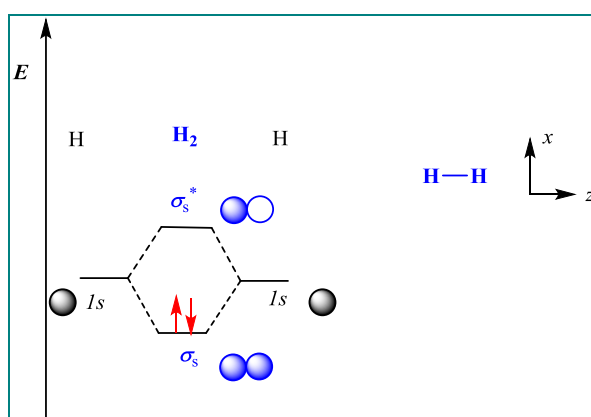


Figura 2.38 Diagrama d'orbitals moleculars per la molècula d'hidrogen.

Un cop construït el diagrama cal posar els electrons en els OM. La molècula H_2 té dos electrons, un de cada H. En el diagrama d'energia els orbitals es van omplint en ordre creixent d'energia. Com ja s'havia comentat pels orbitals atòmics, el nombre màxim d'electrons en un orbital és sempre 2. En aquest cas els dos electrons ocupen l'orbital enllaçant.

Per trobar l'ordre d'enllaç de la molècula:

$$\text{Ordre d'enllaç} = (\text{nombre d'electrons OM enllaçants} - \text{nombre d'electrons OM antienllaçants}) / 2.$$

En aquest cas ordre enllaç = $(2 \text{ electrons } \sigma - 0 \text{ electrons } \sigma^*) / 2 = 1$. Això és el mateix que trobem segons l'estructura de Lewis. La diferència és que el model de Lewis no permet explicar el catió H_2^+ mentre que la TOM sí. En aquest cas el diagrama és el mateix, la diferència és que en l'OM σ hi ha tan sols 1 electró. Per tant l'ordre d'enllaç és $oe = 0,5$.

Si l'ordre d'enllaç és més petit indica que l'enllaç és més feble. Per tant la distància d'enllaç H-H en el catió H_2^+ serà més gran que en la molècula neutre. I l'energia de dissociació $E_{\text{dis}}(H_2) > E_{\text{dis}}(H_2^+)$.

Molècules diatòmiques homonuclears A_2

Una molècula homonuclear vol dir que els seus àtoms son iguals. Si els dos àtoms A que formen la molècula tenen orbitals de valència s i p . En la construcció dels OM es combinen els OA del mateix tipus dels dos àtoms. A l'igual que en el cas de la molècula d'hidrogen es fa la combinació suma i la resta. En la figura 2.39 es poden veure les diferents combinacions d'orbitals atòmics. És important indicar com estan orientats els eixos de coordenades respecte a la molècula. Com ja s'ha comentat anteriorment, en les molècules lineals l'eix z es posa en la direcció de l'enllaç.

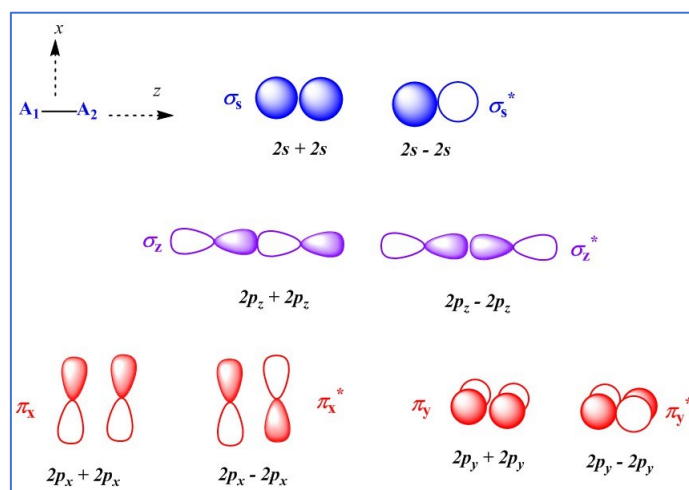


Figura 2.39 CLOA per una molècula A_2 .

El solapament que es dona entre els dos orbitals $2p_z$ serà de tipus σ per això la combinació d'aquests orbitals dona un OM enllaçant σ i un antienllaçant σ^* . Com es pot veure en la figura 2.39 en aquest cas és la combinació resta la que dona l'OM enllaçant.

Un orbital és enllaçant quan no hi ha cap node en la regió de l'enllaç, i és antienllaçant quan hi ha un node en la regió de l'enllaç.

Els orbitals moleculars de tipus p tindran la mateixa forma els x (π_x, π_x^*) i els y (π_y, π_y^*) però estan situats en plans diferents: els plans xz i yz respectivament.

Tenint en compte que s'ha considerat que el pla del paper és el xz , l'orbital π_x té un pla nodal perpendicular al pla del paper, que correspon al pla yz . En canvi l'orbital π_y té els dos lòbuls de la funció d'ona a ambdós costats del paper, per tant el pla del paper és el pla nodal.

Per tant, quan es combinen OA de tipus p encara que sigui un orbital enllaçant hi ha plans nodals, deguts a la forma de l'orbital.

Un cop se sap quins OM es formen cal construir el diagrama d'energies. En total es tenen 4 OA de cada àtom, per tant s'obtenen 8 OM en total.

A l'igual que en la construcció del diagrama per la molècula de H_2 , en els dos costats se situen els OA dels dos àtoms i en el centre els OM de la molècula. S'uneixen amb línia discontinua els orbitals atòmics amb els OM que formen.

L'energia dels orbitals atòmics $2s < 2p$. Per tant, es pot esperar que els orbitals els OM de tipus σ_s i σ_s^* siguin els de menor energia. I que per sobre hi ha les combinacions dels OA $2p$. En general, els orbitals amb menys plans nodals tenen menor energia.

Hi ha dos tipus de diagrama per aquestes molècules en funció de quin àtom les formen. Pels àtoms O i F, que són elements molt electronegatius, els orbitals atòmics $2s$ i $2p$ tenen energies bastant diferenciades i els dos blocs d'OM combinacions de s i combinacions de p no s'interfereixen. En canvi quan hi ha àtoms menys electronegatius la separació entre els dos OA és menor i hi ha una certa interacció els orbitals tipus σ .

Així doncs l'ordre d'energia dels orbitals per les molècules **O₂, F₂ i OF** és: $\sigma_s < \sigma_s^* < \sigma_z < \pi_x, \pi_y < \pi_x^*, \pi_y^* < \sigma_z^*$ mentre que per la resta de molècules **A₂ i AB** és: $\sigma_s < \sigma_s^* < \pi_x, \pi_y < \sigma_z < \pi_x^*, \pi_y^* < \sigma_z^*$ degut al que es coneix com interacció de configuració. En aquest cas els OM σ_s^* i σ_z tenen contribució dels orbitals atòmics $2s$ i $2p_z$. En el diagrama això s'indica connectant aquests OM amb els dos orbitals atòmics que contribueixen a la seva formació.

A la figura 2.40 es poden veure els dos diagrames d'orbitals moleculars. A l'hora de construir el diagrama, per tal de que el dibuix quedi millor, el més fàcil és col·locar primer els orbitals moleculars, i després els orbitals atòmics.

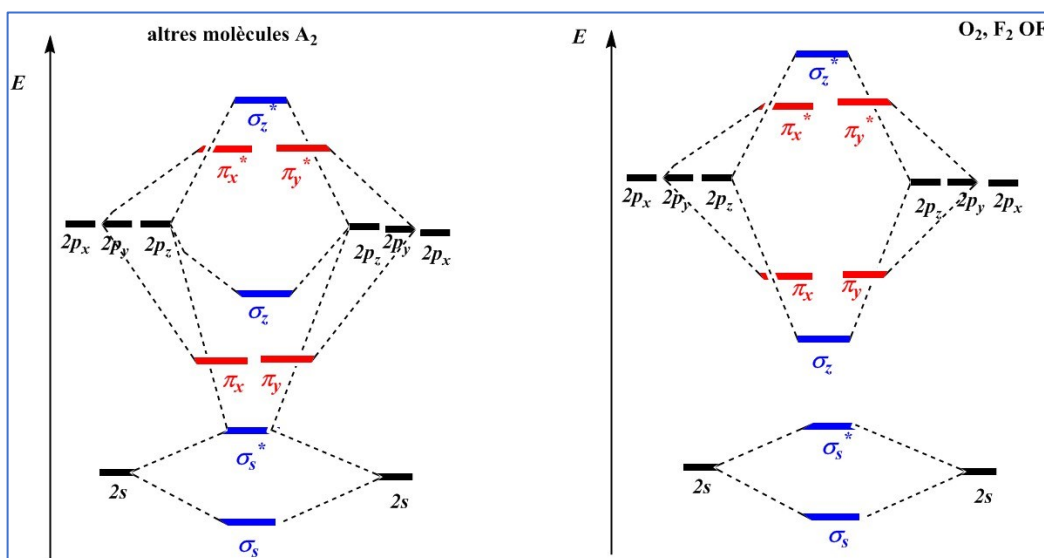


Figura 2.40 Diagrames d'orbitals moleculars per molècules A₂: per molècules F₂, O₂, OF (dreta) i per la resta de molècules A₂ o AB (esquerra).

Per molècules AB en que almenys un dels àtoms no sigui O F es fa servir l'ordre d'energia dels OM del diagrama de l'esquerra de la figura 2.40, en que hi ha interacció de configuració. La diferència és que en ser dos àtoms d'electronegativitat diferent els seus orbitals atòmics tenen diferent energia. L'àtom més electronegatiu serà el que tingui els OA de menor energia.

Un cop s'ha construït el diagrama ja es poden col·locar els electrons totals que té la molècula: electrons de la capa de valència dels dos àtoms.

O₂: cada àtom d'oxigen té 6 electrons en la capa de valència, per tant en total 12 electrons. Es van omplint els OM començant pels de menor energia. Quan s'arriba al π^* queden dos electrons per col·locar: com que hi ha dos OM degenerats (la mateixa energia) es col·loca un en cada orbital, ja que així hi ha menys repulsions i és més favorable. Per tant la seva configuració electrònica serà: $(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_x, \pi_y)^4(\pi_x^*)^1(\pi_y^*)^1$. Per tant la molècula té dos electrons desaparellats, és paramagnètica, fet que concorda amb les dades experimentals.

L'ordre d'enllaç = (8 electrons en OM enllaçants - 4 electrons en OM antienllaçants)/2 = 2. Per tant la molècula presenta un doble enllaç.

L'anió superòxid, O₂⁻, tindrà un enllaç més fort o més feble que la molècula d'oxigen? I quina de les dues espècies presenta una distància d'enllaç més curta?

Aquest anió té una càrrega negativa, per tant un electró més que la molècula d'oxigen. Per tant, en el diagrama s'han de col·locar 13 electrons. O sigui que un més que al O₂. En aquest cas la configuració electrònica serà: $(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_x, \pi_y)^4(\pi_x^*)^2(\pi_y^*)^1$, s'ha col·locat l'electró extra en un OM antienllaçant. Per tant l'ordre d'enllaç disminueix: oe = (8-5)/2 = 1,5. Per tant l'enllaç és més feble, i la seva distància d'enllaç més gran que en el O₂. Ara be, aquest ió segueix sent paramagnètic.

El catió O₂⁺ té un enllaç més fort o més feble que el O₂?³⁴

N₂: en aquest cas el nombre total d'electrons de valència és 10. Es fa servir l'altre diagrama. Per tant la configuració electrònica és: $(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\pi_x, \pi_y)^4(\sigma_z)^2$ per tant la molècula és diamagnètica (tots els electrons estan aparellats) i té un ordre d'enllaç oe = (8-2)/2 = 3, que es correspon amb el que es troba en dibuixar l'estructura de Lewis.

Justifiqueu com varia la distància d'enllaç si afegim un electró per formar l'anió N₂⁻.³⁵

Molècules AH

Analitzem ara com es construeixen els OM per una molècula formada per un element del segon període o superior, que té orbitals s i p, i un hidrogen, que tan sols té un orbital 1s. Un exemple és el fluorur d'hidrogen **HF**.

S'ha de veure quins orbitals del F poden solapar-se amb el s del H: ho pot fer el 2s i dels 2p només pot fer-ho el 2p_z considerant l'eix z en la direcció de l'enllaç (figura 2.41). L'orbital 2p_x no es pot combinar amb el 1s ja que per una banda la funció d'ona té el mateix signe però per l'altre son de diferent signe. Per tant no hi ha una combinació lineal d'aquests dos orbitals i els orbitals 2p_x i 2p_y quedaran com orbitals no enllaçants.

Molècules triatòmiques lineals: BeH₂

Quan tenim molècules triatòmiques en una banda del diagrama es col·loquen els OA de l'àtom central, i en l'altre es fa una combinació dels OA dels àtoms terminals. El cas més senzill és el de les molècules lineals, com pot ser l'hidrur de beril·li, BeH₂.

Com ja s'ha anat comentant, en molècules lineals l'eix z es col·loca en la direcció de l'enllaç. Els OM són la combinació de tots els OA de valència dels tres àtoms: 1s dels dos H i 2s, 2p_x, 2p_y i 2p_z del Be. La forma més fàcil de trobar quines són les combinacions lineals possibles és combinant primer els OA dels dos àtoms terminals, o sigui dels dos H.

Les dues combinacions dels orbitals 1s dels dos H són la suma i la resta. Un cop més, si combinem 2 OA, han de sortir 2 combinacions. Cal recordar que estem parlant de funcions d'ona, sumem i restem aquestes funcions d'ona. Així doncs hi ha la combinació 1s+1s i la combinació 1s-1s.

El Be té orbitals 2s, 2p_x, 2p_y i 2p_z però no tots es poden solapar amb els orbitals s. A l'igual que s'havia comentat en el cas del HF, els OA 2p_x i 2p_y no es poden combinar amb els 1s, ja que la funció d'ona per una banda té el mateix signe i per l'altre signe contrari. Per tant, aquests dos orbitals, que no estan en la direcció de l'enllaç queden com a no enllaçants.

Així doncs els OA que es poden combina són: 2s i 2p_z del Be amb les combinacions 1s+1s i 1s-1s dels dos hidrògens. Per tant es parteix de 4 OA i s'han de formar 4 OM: dos de tipus enllaçant i dos de tipus antienllaçant (figura 2.43). La combinació suma dels OA dels H es combina be amb l'OA del Be 2s, mentre que la combinació resta ho fa amb el 2p_z del Be. En ambdós casos hi ha les combinacions (Be / H···H) suma i resta que donen els OM enllaçants i antienllaçants respectivament.

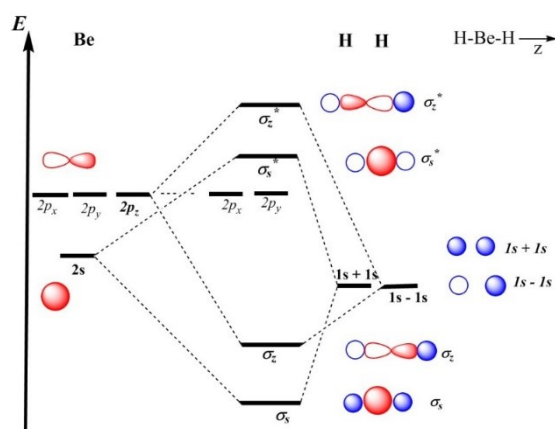


Figura 2.43 Diagrama d'orbitals moleculars per la molècula d'hidrur de beril·li.

En la construcció del diagrama s'ha de tenir present:

- Els orbitals no enllaçants han d'estar a la mateixa energia que els OA de partida.
- Els OM enllaçants han de tenir menor energia que els OA de partida.
- Els OM antienllaçants han de tenir major energia que els OA de partida.

Entre els dos OM enllaçants, el σ_s té menor energia que el σ_z ja que prové d'un OA de menor energia i a més, no té cap pla nodal.

Com s'ha fet en els altres casos, un cop construït el diagrama s'hi col·loquen els electrons. La molècula té un total de 4 electrons de valència. Per tant s'omplen els dos OM tipus σ (σ_s i σ_z). És a dir que hi ha un ordre global d'enllaç de 2, però aquest dos enllaços engloben tota la molècula.

3 ESTATS D'AGREGACIÓ DE LA MATÈRIA

Els elements i compostos es poden trobar en diferent estat segons les condicions. Per exemple, a temperatura ambient (per exemple 20 °C) hi ha compostos que es troben en estat gasós, com per exemple l'hidrogen, l'oxigen, el clor o l'amoniac, en canvi altres compostos es troben en forma líquida, com pot ser l'aigua o el brom. També hi ha espècies que en les mateixes condicions es troben en estat sòlid, com passa amb el ferro, o amb el sofre o el clorur de sodi.

La qüestió que es planteja és perquè els diferents compostos es poden trobar en diferent estat d'agregació, tot i estar en les mateixes condicions de pressió i temperatura. S'estudiarà quines característiques té cada estat d'agregació de la matèria: gasos, sòlids i líquids, i com es justifica que es trobin en unes determinades condicions en un o altre estat.

3.1 Gasos

Naturalitat dels gasos

Hi ha una sèrie de propietats físiques que són iguals per tots els gasos, independentment de quin compost sigui. Una d'aquestes propietats és que *els gasos es poden comprimir*. És a dir, ocupen tot l'espai del que disposen. Per exemple, un globus ple d'heli. El volum d'heli està confinat a l'interior del globus. Ara bé, quan es rebenta el globus l'heli s'escapa i ocupa tot l'espai que troba. Per tant, les molècules del gas es poden trobar molt properes entre elles (per exemple dins del globus) o bé molt separades (quan s'ha expandit per una habitació).

Una altra de les propietats comunes a tots els gasos és que les seves *molècules estan en constant moviment*. En aquest moviment constant les molècules van xocant contra les parets del recipient que conté el gas.

La pressió que exerceix el gas sobre les parets del recipient és deguda als xocs de les molècules contra la paret. La pressió és la força que s'exerceix per unitat de superfície (Pressió = força / superfície).

Les mesures de pressió dels gasos es fan en referència a la pressió atmosfèrica. La pressió atmosfèrica al nivell del mar, és a dir la pressió que fa l'aire en aquestes condicions sobre qualsevol objecte, és igual a la que fa una columna de mercuri líquid d'una alçada de 760 mm. La pressió atmosfèrica es mesura amb el baròmetre i depenent de l'alçada la pressió de l'aire canvia: és menor a major alçada. Antigament s'expressava en funció de l'alçada de la columna de Hg. Com a referència es considerava la pressió atmosfèrica a nivell del mar com 1 atmosfera, que equivalia a una columna 760 mm Hg. Actualment es recomana emprar les unitats del sistema internacional, el pascal Pa, sent $1 \text{ atm} = 101,325 \text{ kPa}$.

Fins a finals del segle XX es considerava com a pressió de referència, quan es parlava de condicions normals, 1 atm. Actualment es recomana considerar que la pressió en condicions estàndard és de 100 kPa .

Lleis dels gasos

Com ja s'ha dit, els gasos poden ocupar un volum gran o bé un de petit. Quan una determinada quantitat de gas està confinada en un espai petit, la seva pressió és més gran que quan està ocupant un espai més gran. Intuïtivament ja es pot veure que si el recipient que el conté és menor, el gas xoca més sovint amb les parets exercint una major pressió. Aquest fet es va veure experimentalment, que hi havia una certa relació entre el volum V ocupat per un gas i la seva pressió P .

La *lleï de Boyle*: mantenint la temperatura constant $T = \text{cnt}$ s'observa que el volum era inversament proporcional a la pressió, $V \propto 1/P$ és a dir que podem escriure-ho com $V = \text{cnt} / P$ i reordenant l'expressió queda que el producte de P per V és constant: $PV = \text{cnt}$.

Quan la temperatura d'un procés es manté constant es diu que el procés és *isotèrmic*. Quan es parla de material isotèrmic, vol dir que conserva la temperatura constant.

Segons la llei de Boyle, per una determinada T s'ha de complir: $P_1V_1 = P_2V_2$. Aquesta llei es pot representar gràficament, en general es representa la P enfront del V , és a dir la P en l'eix y i el V en el x (figura 3.1). Aquesta gràfica no és lineal, en canvi si es representa la P enfront de $1/V$ sí que és una recta.

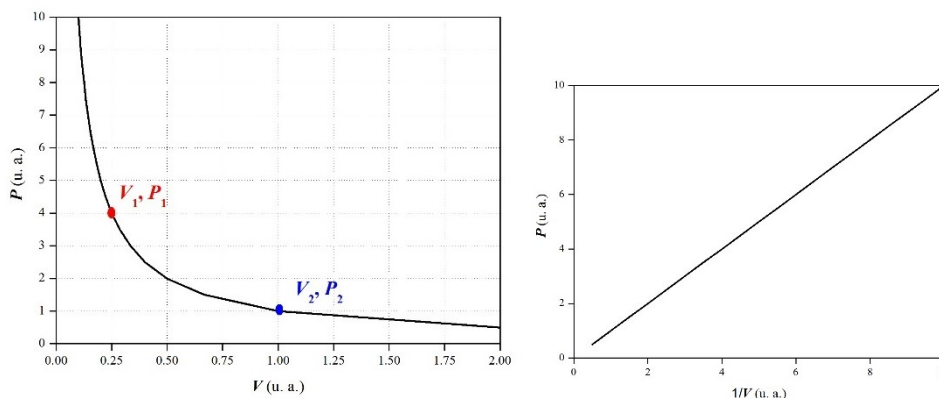


Figura 3.1 Gràfica de P enfront de V i P enfront de $1/V$ (llei de Boyle). Les unitats són arbitràries.

El producte de PV es manté constant a una determinada temperatura, però si canvia la T el valor del producte canvia, és a dir que la gràfica canvia.

Un fet experimental: a pressions elevades la llei de Boyle no es compleix.

Llei de Gay-Lussac: si el volum del gas es manté constant la P és directament proporcional a la T . $P = \text{cnt } T$. Un procés en el que el volum es manté constant es diu que és un procés *isocor*.

Llei de Charles: Quan la pressió es manté constant, el volum del gas augmenta quan s'escalfa. És a dir que el volum del gas canvia amb la temperatura, $V = \text{cnt } T$. Un procés que es realitza a pressió constant és un procés *isobàric*.

Segons la llei de Charles, a mesura que va disminuint la T el volum del gas disminueix, i quan arribes al zero absolut $-273,15\text{ }^\circ\text{C}$, el volum del gas hauria de ser zero. Això és impossible. Un gas mai pot tenir un volum $V = 0$.

D'aquestes tres lleis es pot escriure una llei general: $PV = \text{cnt } T$ que es compleix força be, però no sempre. Aquesta llei es pot escriure com: $\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$.

Aquest seria el comportament esperat per un gas ideal. Hi ha condicions en que els gasos tenen un comportament ideal i altres en les que no. Per altra banda, que s'ajusti més o menys al comportament ideal depèn del tipus de gas.

Principi d'Avogadro: en les mateixes condicions de P i T el nombre de molècules que ocupen un determinat volum és el mateix per tots els gasos, independentment del gas que sigui.

Es pot definir el **volum molar** V_m com el volum que ocupa un mol de gas, és a dir un mol de molècules del gas. Per tant, el volum que ocupa un gas, en unes determinades condicions de P i T es pot relacionar amb el V_m tenint en compte el nombre de mols (n) de gas: $V = nV_m$.

El volum molar d'un gas en condicions normals, $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $P = 100\text{ kPa}$ o a $P = 1\text{ atm}$, que és el que se segueix considerant en molts llocs, és aproximadament de 22 L mol^{-1} . Hi ha una certa variació en funció del gas que sigui.

De totes les lleis que descriuen el comportament dels gasos s'obté la **lleï dels gasos ideals**: $PV = nRT$ sent R la constant dels gasos.

El valor de la constant R en el sistema internacional d'unitats és $R = 8,314\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$, per tant en la lleï dels gasos s'ha d'expressar la P en Pa, el V en m^3 i la T en K.

Una equivalència interessant de fer servir és $1\text{ J} = 1\text{ kPa L}$, per tant en la lleï dels gasos es pot expressar la P en kPa i el V en L.

A partir de la lleï dels gasos ideals es pot trobar la relació entre el volum molar i la P i T , ja que com s'ha comentat abans $V_m = V/n$. Així doncs queda: $V_m = RT/P$.

El V_m d'un gas ideal en condicions normals varia segons quines condicions es considerin:

- utilitzant el sistema internacional i la recomanació actual de que la $P = 100\text{ kPa}$ i el valor de R indicat a dalt, el valor del volum molar és de $22,71\text{ L mol}^{-1}$.

- En canvi, si s'utilitza el conveni anterior de que la $P = 1\text{ atm}$ i s'utilitza la constant dels gasos expressada en atmosferes $R = 0,082\text{ at L K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ el valor que s'obté pel volum molar és de $22,41\text{ L mol}^{-1}$.

*El volum molar del nitrogen gas, N_2 , a la ciutat de Barcelona i a dalt del Pedraforca és el mateix?³⁷
Considerant un comportament ideal, el volum molar del N_2 i del O_2 serà el mateix a dalt del Pedraforca?³⁸*

A partir de la lleï dels gasos ideals es pot trobar:

- la concentració d'un gas, ja que la concentració és els mols que hi ha per unitat de volum:

$$\text{concentració} = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

Per tant la concentració d'un gas no depèn del tipus de gas que sigui sinó tan sols de les condicions de P i T en les que es troba.

- La densitat d'un gas és la massa que hi ha per unitat de volum, per tant es pot relacionar també amb la P i T , sent M = massa molar del gas:

$$\text{densitat} = \frac{m}{V} = \frac{nM}{V} = \frac{PM}{RT}$$

A partir d'aquesta expressió matemàtica es pot veure que la densitat d'un gas sí que depèn del gas. En les mateixes condicions de P , V i T el nombre de mols del gas és el mateix, però no la seva densitat que depèn de la massa molar. Per exemple és molt diferent tenir un recipient que conté 1 mol de H_2 que el mateix recipient contenint 1 mol de Cl_2 . El que conté clor gas pesa molt més, ja que la massa molar d'aquest gas és molt més gran que la del hidrogen H_2 .

Quin gas és més dens, el diòxid de carboni, CO_2 o l'oxigen, O_2 ? Per què en una habitació molt plena de gent no és recomanable seure a terra?³⁹

Com es distribueix l'aire fred i calent en una habitació?⁴⁰

La lleï dels gasos ideals és una **equació d'estat**. És a dir, descriu les condicions en les que es troba el gas, P , V i T , independentment de com haguem arribat a assolir aquestes condicions. I relaciona tres magnituds que també són funció d'estat, com són la P , V i T . El concepte d'equació d'estat i funció d'estat és molt important en termodinàmica.

La llei dels gasos ideals es pot utilitzar en les reaccions químiques que tenen lloc entre espècies en estat gasos, per determinar, per exemple, el rendiment d'un procés, o per conèixer la fórmula empírica d'un compost desconegut.

Mescles de gasos i gas humit

Dalton va ser qui va estudiar la pressió d'un gas quan estava formant part d'una mescla de gasos i va definir la pressió parcial.

Pressió parcial del gas A, P_A és la pressió que exerciria aquest gas si estés ell sol ocupant tot l'espai (el volum del recipient).

En la mescla de gasos la pressió total, P , és la suma de les pressions parcials dels diferents gasos que componen la mescla. Així, si es té un recipient que conté el gas A i el gas B, la $P = P_A + P_B$.

En considerar que els gasos són ideals es menysprea qualsevol tipus d'interacció entre ells.

En la mescla de gasos hi ha un determinat nombre de mols de cada gas, que en el cas de la mescla anterior serà: n_A i n_B . El nombre de mols totals de gas serà la suma dels mols de cada gas: $n_T = n_A + n_B$.

En general, en una mescla de gasos per indicar la quantitat que hi ha de cada gas es parla de la **fracció molar** x_A i x_B , que correspon a la fracció de mols que hi ha d'un dels gasos respecte al total: $x_A = n_A/n_T$. I com és lògic, la suma de les fraccions molars de tots els gasos de la mescla és igual a la unitat. En aquest cas $x_A + x_B = 1$.

Per tant es pot trobar fàcilment la relació entre la pressió total de la mescla i la pressió parcial de cadascun dels gasos que estan en el recipient.

- Per una banda en un recipient de volum V i un nombre total de mols n_T la llei dels gasos ideals queda:

$$PV = n_T RT \quad \text{i d'aquí es dedueix que } n_T = PV/RT$$

- Per altra banda, com que la P_A és la pressió que exerciria aquest gas si ocupés tot el volum V i d'aquest gas hi ha un nombre de mols n_A la llei dels gasos ideals la podem escriure en funció de la fracció molar d'aquest gas:

$$P_A V = n_A RT = (x_A n_T) RT \quad \text{i si se substitueix } n_T \text{ queda: } P_A V = x_A (PV/RT) RT \text{ i simplificant ens dona la } \textit{Llei de Dalton} \text{ de les pressions parcials: } P_A = x_A P$$

Quan es parla d'un gas humit vol dir que és una mescla de gasos, en que un d'ells és el vapor d'aigua. Per exemple, quan es parla d'aire humit i aire sec, la diferència entre un i l'altre és la presència d'aigua gas.

L'aire sec té un 21% en volum d'oxigen que correspon a una fracció molar $x(O_2) = 0,21$. **La pressió parcial de l'oxigen P_{O_2} serà la mateixa si l'aire és sec que si és humit?** ⁴¹.

En alguns casos es fan reaccions en les que el gas es recull sobre aigua. En un got de precipitats amb aigua, es col·loca una proveta invertida també plena d'aigua. El gas que surt del recipient de reacció es fa arribar per medi d'un tub a la proveta. A mesura que el gas va omplint la proveta, l'aigua es desplaça cap avall. La pressió del gas dins de la proveta ha de ser igual a la pressió atmosfèrica que està actuant sobre l'aigua del got de precipitats. La pressió del gas a l'interior de la proveta serà deguda al gas que s'ha generat, però també a una petita quantitat de vapor d'aigua, ja que està en contacte amb l'aigua.

L'aigua, en estat líquid està en equilibri amb el seu vapor, la fase gas. La pressió de vapor de l'aigua és la pressió que exerceix el seu vapor (el gas) en equilibri amb la fase líquida.

La pressió de vapor P_v dels líquids depèn de la facilitat que tingui el compost per passar a l'estat gasós. Per tant està relacionada amb les forces intermoleculares, de les que es parla més endavant.

Tenint això en compte, el gas recollit sobre aigua estarà humit, i es complirà que $P_{\text{gas recollit sobre aigua}} = P_{\text{atm}} = P_{\text{gas}} + P_v(\text{H}_2\text{O})$.

Teoria cinètica molecular dels gasos ideals

Les molècules de gas es mouen de forma aleatòria en l'espai, per tant si hi ha moviment vol dir que hi ha una velocitat. De què depèn la velocitat a la que es desplacen les molècules del gas? Thomas Graham, un científic de començaments del segle XIX va fer un conjunt d'experiments per tal de trobar resposta a aquesta qüestió. Els resultats dels seus experiments van donar lloc a la llei que porta el seu nom, coneguda també com llei de l'efusió de Graham.

Hi ha dos conceptes que estan relacionats:

Efusió: procés pel que un gas passa a través d'una membrana o d'un petit orifici a un espai on la pressió és inferior. Quan un globus es punxa, el gas que hi ha al seu interior s'escapa, hi ha l'efusió del gas.

Difusió: dispersió d'una substància en una altra. Si considerem el globus anterior, el gas que surt de dins el globus es distribueix per la sala on està el globus, és a dir hi ha la difusió del gas en l'aire de l'habitació.

Graham va observar que la velocitat d'efusió del gas és inversament proporcional a la rel quadrada de la seva massa molar M : **velocitat efusió** $\propto \frac{1}{\sqrt{M}}$. En general el que es fa és comparar la velocitat d'efusió de gasos diferents. Així es pot trobar la relació entre les velocitats d'efusió de dos gasos A i B i entre els temps que triga cadascun a difondre en l'espai exterior:

$$\frac{v_A}{v_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \quad \frac{t_A}{t_B} = \sqrt{\frac{M_A}{M_B}}$$

El gas que té una massa molar major és el que té una velocitat menor, i per tant triga més temps a sortir del recipient i començar a difondre. Per tant, aquest tipus d'experiments permeten determinar la massa molar d'un gas desconegut, per comparació de la seva velocitat d'efusió amb la d'un gas conegut, en les mateixes condicions.

Una altra fet observat és que la velocitat d'efusió depèn de la rel quadrada de la temperatura, per tant es pot escriure una relació similar a la que s'ha escrit per les masses molars: $\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}$.

Combinant aquestes dues expressions es pot dir que la velocitat d'un gas està relacionada amb la temperatura i la seva massa molar: $v \propto \sqrt{\frac{T}{M}}$

Ara be, no totes les molècules es desplacen exactament a la mateixa velocitat, per això s'ha de considerar la mitjana d'aquestes velocitats. De fet el que es fa servir és la velocitat quadràtica mitjana v_{rms} (*rms* referit a l'expressió en anglès), que representa la suma del quadrat de la velocitat de cada partícula dividit pel nombre total de partícules.

$$V_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} \quad \text{sent} \quad \langle v^2 \rangle = \frac{\sum_i^n v_i^2}{n}$$

Ara be, si les molècules no es mouen totes a la mateixa velocitat, quantes n'hi ha que duen cada valor de velocitat? Maxwell va ser el que va estudiar la distribució de les velocitats, és a dir va estudiar la dispersió que hi ha en el valor de la velocitat mitjana (figura 3.2).

Analitzant la fracció de molècules que hi ha amb cada valor de velocitat va trobar que:

- A una mateixa temperatura, com més gran és la massa molar, menor és la velocitat a que es mouen i la dispersió en la v_{rms} es menor.
- Per un mateix gas, es a dir amb la mateixa massa molar, com més elevada és la temperatura, major és la velocitat a que es mouen i major és la dispersió en v_{rms} .

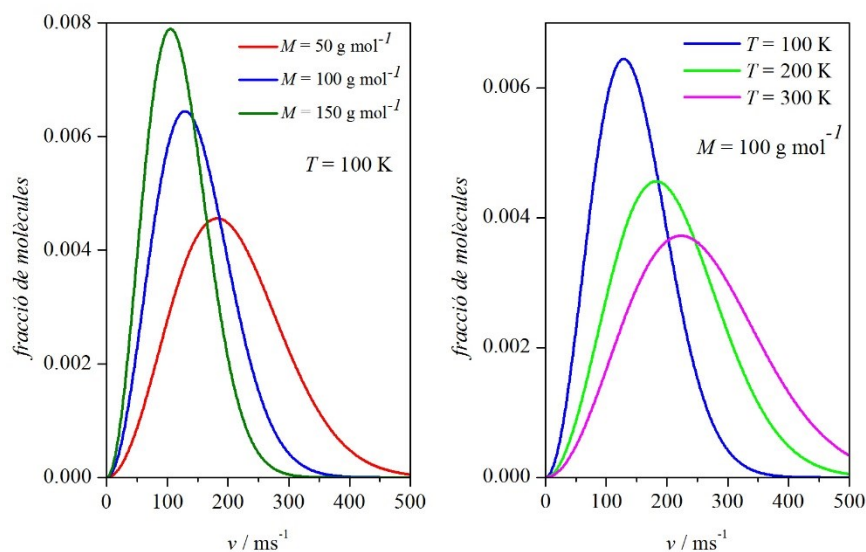


Figura 3.2 Fracció de molècules que presenten una determinada velocitat, segons la llei de Maxwell. A l'esquerra efecte de la massa molar del gas i a la dreta efecte de la temperatura.

Origen del comportament dels gasos

A partir dels diferents experiments realitzats amb gasos, es van postular les diferents lleis que relacionen P , V i T , i es va arribar a la llei dels gasos ideals. Ara be, quin és l'origen del seu comportament? Hi ha dos fets rellevants:

- Gasos de característiques químiques molt diferents tenen un comportament anàleg.
- Encara que hi hagi molt poc gas en un espai molt gran, sempre està exercint una certa pressió sobre les parets de l'entorn.

A finals del segle XIX es va constatar que gairebé totes les propietats dels gasos es podien explicar utilitzant la teoria cinètica molecular desenvolupada per Boltzmann i Maxwell. Aquesta teoria es basa en tres punts rellevants:

- La **separació entre les molècules en el gas és molt més gran que la mida de la pròpia molècula**, per tant les molècules de gas es poden considerar com petites partícules elàstiques.
- Les molècules estan en **constant moviment** i que aquest moviment és en **línia recta**. Quan xoquen amb una altra partícula, o amb la paret del recipient, es desvien de la seva trajectòria, però altra cop el seu moviment serà en línia recta.
- Els **xocs són ràpids i elàstics**. És a dir, no es perd energia en el xoc, l'energia cinètica global es conserva, tot i que quan xoquen les partícules canvien la direcció del seu moviment i la seva energia cinètica de forma individual però no la global.

Quan es llança una pilota contra la paret i després rebota al terra, la pilota va perdent velocitat, la seva energia cinètica disminueix. El xoc és inelàstic. Degut a la fricció es perd part de l'energia inicial.

- Aquest model considera que **no hi ha interacció entre les molècules**, per tant s'està considerant un comportament de gas ideal.
- **L'energia cinètica** mitjana de les molècules de gas és directament **proporcional a la temperatura absoluta**.

A partir d'aquestes premisses es pot trobar la relació entre la pressió d'un gas i la velocitat que duen les seves molècules.

En la llei dels gasos ideals es relaciona la P i la T , és a dir, que experimentalment s'havia vist que en augmentar la temperatura d'un recipient contenint un gas la pressió a l'interior augmenta.

A la vida quotidiana es pot veure fàcilment. Per exemple, si s'escalfa una ampolla que conté una beguda amb gas, acaba saltant el tap. En augmentar la T el terme PV augmenta. Com que l'ampolla no es pot dilatar, el volum del recipient no pot canviar, el que augmenta és la P del gas. Quan la pressió del gas a l'interior de l'ampolla sigui més gran que la pressió exterior, pressió atmosfèrica, el tap saltarà.

Quan augmenta la T s'està proporcionant al gas energia tèrmica, que fa augmentar l'energia cinètica de les partícules. Per tant, el que es vol explicar amb aquest model és quina relació hi ha entre la velocitat de les partícules, la pressió del gas i la temperatura.

La pressió que exerceix un gas sobre les parets és deguda als xocs de les partícules (les molècules de gas) contra la paret. Per tant depèn del nombre de partícules que xoquen i la força amb la que ho facin.

La força amb la que xoquen les partícules contra la paret està relacionada amb la velocitat que duen i la seva massa.

En base a la segona llei de Newton, la força F és el producte de la massa per l'acceleració, sent l'acceleració la el canvi en la velocitat (v) en funció del temps (t). Per tant: $F = ma = m(dv/dt)$ per tant $F = dp/dt$.

Quan una partícula xoca amb la paret, du una quantitat de moviment mv , després del xoc la seva quantitat de moviment és de signe contrari $-mv$, ja que es mou en la direcció oposada després de rebotar. Per tant aquesta el canvi en la quantitat de moviment degut al xoc és: $\Delta p_{xoc} = 2mv$.

Després d'aquest xoc, aquesta partícula es dirigeix cap a l'altra paret, la de davant, s'està movent de forma lineal sobre l'eix x . Xoca amb la paret i torna al punt d'origen. Per tant si la caixa té una llargada l el nombre de xocs que es donen per segon, o freqüència de xoc serà: **freqüència de xoc en la direcció $x = v_x/2l$** .

Per tant, la força que exerceix aquesta partícula sobre la paret serà el producte del canvi en la quantitat de moviment degut al xoc, per la freqüència amb el que es donen els xocs.

$$F = (2mv_x)(v_x/2l) = mv_x^2/l$$

Com que la pressió és la força que s'exerceix per unitat de superfície, hem de dividir per la superfície de la paret. Si considerem que la caixa és cúbica, la superfície serà l^2 i per tant l'expressió per la pressió ens queda referida al volum (l^3): $P = mv^2/V$.

Ara be, en l'interval de temps que aquesta partícula ha fet el recorregut d'anada i tornada, no totes les partícules hauran fet el mateix nombre de xocs, ja que la seva distribució en la caixa és homogènia, per tant estan a diferents distàncies de les parets, unes anant en un sentit i les altres en el contrari, o sigui unes amb velocitat positiva $+v$ i les altres amb velocitat negativa $-v$.

Ara be, com ja s'ha comentat, no totes les molècules duen exactament la mateixa velocitat, per tant en l'expressió de la pressió s'ha de tenir en compte la velocitat quadràtica mitjana. Però encara hi ha més coses a tenir en compte.

- No tenim una sola molècula sinó que hi ha més molècules, considerem que n'hi ha N , la pressió serà deguda a totes elles.

- L'expressió que s'ha obtingut de la pressió és en el moviment en una direcció, però hi ha tres eixos, per tant es pot considerar que hi ha només $1/3$ de les molècules que es mouen en aquesta direcció.

Així que la pressió es pot escriure com: $P = \frac{N m v_{\text{qm}}^2}{3V} = \frac{N m \langle v^2 \rangle}{3V}$.

En aquesta expressió la N representa el nombre de molècules, i convé expressar-ho en mols, per tant, tenint en compte el nombre d'Avogadro N_A , que dona les molècules que hi ha per mol: $N = n N_A$.

Per altra banda, com que en l'expressió de la pressió apareix també la massa de la molècula, podem expressar-ho en funció de la massa molar del compost (M): $N_A m = M$.

Per tant, l'expressió de la pressió queda: $P = \frac{n M \langle v^2 \rangle}{3V}$, aquesta expressió ens dona la relació entre la pressió, la massa molar de les partícules i la seva velocitat. És a dir corrobora el fet observat: que les molècules més pesades exerceixen major pressió i que si la seva velocitat és més alta la pressió també és més gran.

Si es reordena l'expressió anterior i es relaciona amb la llei dels gasos ideals: $P V = \frac{n M \langle v^2 \rangle}{3} = n R T$ es pot trobar la relació existent entre la velocitat de les molècules i la temperatura: $M \langle v^2 \rangle = 3 R T$ o també es pot escriure com: $v_{\text{rms}}^2 = 3 R T / M$.

Segons aquesta expressió la velocitat augmenta amb la temperatura, tal i com s'havia observat experimentalment. I per altra banda, les molècules més pesades, amb major massa molar, presenten una velocitat quadràtica mitjana menor.

Gasos Reals

Fins ara s'ha estat considerant que els gasos tenen un comportament ideal, però a pressions elevades el comportament dels gasos ja no és ideal. És a dir ja no es compleix l'expressió $P V = n R T$. Una evidència d'aquest fet és que si la pressió és elevada un gas es pot liquar.

Una de les consideracions que es fa quan es considera el comportament ideal és que no hi ha interaccions entre les molècules, i això no és cert. Entre les molècules de gas hi ha dos tipus de forces:

- Atraccions entre molècules.
- Repulsions entre molècules.

Aquest conjunt de forces és el que es coneix com *forces intermoleculares*.

En els gasos les molècules es distribueixen per tot l'espai que tenen disponible. Per tant hi ha molt espai buit entre elles. Per això si s'augmenta la pressió es pot fer disminuir el volum. És a dir *el gas es pot comprimir*. Evidentment hi ha un límit que no pot sobrepassar, ja que com s'ha dit hi ha forces d'atracció i de repulsió. Si s'apropen massa dues molècules, hi haurà repulsions entre els electrons d'una i l'altra. Aquest serà el límit, i és diferent per cada molècula.

*Quan es comprimeix un gas el que es fa és apropar les molècules, però el volum de la molècula no canvia. I el volum molar, canvia?*⁴²

Per determinar la desviació de la idealitat en el comportament d'un gas s'introdueix el concepte del *factor de compressibilitat*, Z , que és la relació entre el volum molar que té el gas real en relació amb el que tindria si presentés comportament ideal. $Z = \frac{v_m^{\text{real}}}{v_m^{\text{ideal}}}$. D'aquesta expressió es pot deduir que:

$Z = 1$ en el cas d'un *gas ideal*.

$Z < 1$ vol dir que el volum molar del gas real és menor que el del gas ideal. Per tant que predominen les *atraccions*, ja que són les forces que fan disminuir la distància entre les molècules.

$Z > 1$ vol dir que el volum molar del gas real és més gran que el del gas ideal. Per tant que predominen les *repulsions*, ja que són les forces que fan que les molècules s'allunyin entre elles.

Per tant pels gasos reals el volum molar depèn del balanç entre les forces d'atracció i de repulsió. I aquestes forces es posen de manifest quan s'augmenta la pressió. La gràfica de factor de compressibilitat dels gasos en funció de la pressió (figura 3.3) evidencia quin tipus de forces predominen en determinades condicions pels diferents gasos. Per un gas ideal la relació PV_m/RT ha de ser igual a 1, en canvi pels gasos reals això no és cert. Z es pot expressar també com $Z = PV_m/RT$ i per tant representa la desviació del comportament ideal.

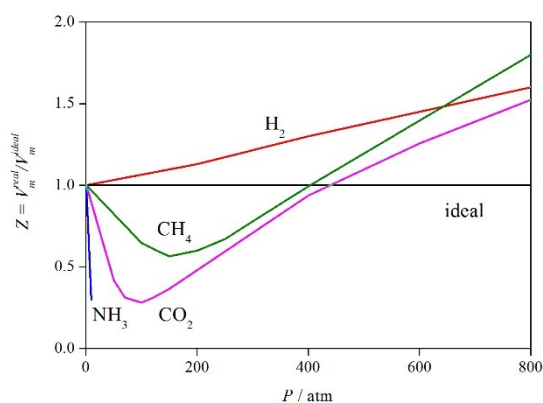


Figura 3.3 Efecte de la pressió en el factor de compressibilitat per gasos reals.

Per l'hidrogen gas, H_2 , ja a pressions baixes el volum molar és més gran del que es podria esperar si tingués un comportament ideal. En canvi pel meta, CH_4 , o pel diòxid de carboni, CO_2 , el comportament varia en funció de la pressió. A pressions relativament baixes, el seu volum molar és menor que l'esperat per un gas ideal, el que indica que hi ha forces d'atracció entre les molècules, ara be en augmentar la pressió el volum de gas disminueix, per tant les molècules estan més properes i presenten repulsions, per això el volum molar augmenta, fent que a una determinada pressió $Z > 1$, i per tant arriba un moment que el seu volum és més gran que el que tindria si es comportés com a gas ideal. És a dir que en aquest cas predominen les repulsions enfront de les atraccions.

En el cas de l'amoníac, NH_3 , Z disminueix ràpidament amb la pressió, és a dir que a mesura que la P augmenta, el volum molar disminueix molt, el que indica que hi ha una forta atracció entre les molècules. Per tant ja es veu que les forces d'atracció intermoleculars són molt diferents en NH_3 , CO_2 , CH_4 i H_2 . L'amoníac és el que presenta major atracció, com es veurà més endavant la interacció intermolecular és per enllaç per pont d'hidrogen. En canvi les altres molècules estaran atretes per forces de Van der Waals, que depenen essencialment del volum. Per això en el cas de l'hidrogen que és una molècula poc voluminosa aquestes forces son molt febles, donant com a resultat que predominin les repulsions entre les molècules.

Efecte Joule-Thomson. Una altra evidència experimental de que els gasos no tenen un comportament ideal és que es en molts casos es poden liquar. Per tal de que això sigui possible cal que les forces d'atracció siguin més grans que les de repulsió.

El fet experimental és que quan es disminueix la pressió sobre un gas i s'expandeix sense que intercanviï calor amb l'entorn, el gas es refreda i pot liquar (si forces atracció > forces de repulsió).

Per una banda, quan el gas s'expandeix, les molècules se separen, ja que ha d'ocupar més volum, per tant, s'han de vèncer les forces d'atracció intermoleculars, fet que afecta a la velocitat a la que es mouen. La velocitat de les molècules disminueix, i com que la velocitat quadràtica mitjana del gas és directament proporcional a la temperatura, $(v_{rms})^2 = \frac{3RT}{M}$, el gas es refreda.

Per altra banda, quan el gas està més fred, la velocitat amb la que es mouen les molècules és menor, i si entre les molècules hi ha forces d'atracció significatives afavorirà el pas a la fase líquida.

Equació de Van de Waals per gasos reals

Hi ha diverses equacions descrites per explicar el comportament dels gasos reals. Una d'elles és la que va postular van der Waals. És menys precisa que d'altres, però és més senzilla d'utilitzar.

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

En aquesta equació a i b són els paràmetres de Van der Waals que són específics per cada gas. El paràmetre a està *relacionat amb les forces d'atracció* mentre que el paràmetre b està *relacionat amb el volum de la molècula*. Aquests paràmetres es determinen de forma experimental. En la taula 3.1 es poden veure els valors d'aquestes constants per diferents gasos.

Taula 3.1 Constant de Van der Waals per diferents gasos

Gas	a (atm L ² mol ⁻²)	b (atm L mol ⁻¹)
H ₂	0,244	0,0266
NH ₃	4,169	0,0371
H ₂ O	5,464	0,0305
CO ₂	3,592	0,0427
C ₆ H ₆	18,57	0,1193

A partir dels valors de la taula 3.1 es pot calcular la pressió que exerceix un gas en diferents condicions. Per exemple si es té un mol de gas a una $T = 300$ K i un $V = 0,3$ L aplicant l'equació de Van der Waals es troba que si el gas és H₂ la $P = 87,3$ atm, molt similar al valor esperat per un comportament ideal ($P = 82$ atm) i lleugerament més gran. En canvi si el gas és NH₃ la $P = 47,3$ atm, molt inferior al valor esperat, igual que passa amb el CO₂, $P = 55,3$ atm. Aquests dos gasos que presenten interaccions més fortes, es desvien més de la idealitat.

3.2 Forces intermoleculares

La matèria es pot trobar en diferents estats: sòlid, líquid o gas. Es parla de fases condensades quan es fa referència a la fase líquida o la fase sòlida. El fet de diferenciar els gasos dels líquids i sòlids és degut a la magnitud de les interaccions intermoleculares. Comparativament, en fase gas les interaccions intermoleculares són més febles que en estat líquid o sòlid.

La matèria està formada per ions, molècules o àtoms, el que dona lloc a diferents tipus de sòlids, com es veurà més endavant (secció 3.4). Quan el material està format per ions o per molècules, hi ha interaccions electrostàtiques entre els ions o entre les molècules.

En el cas dels compostos iònics, l'energia potencial presenta un mínim quan les forces d'atracció entre les càrregues de signe oposat siguin més grans que les forces de repulsió entre les càrregues del mateix signe i això passa a una distància determinada. $E_p \propto -\frac{|q_+q_-|}{d}$. Quan els ions s'apropen massa predominen les repulsions i per tant E_p augmenta, es fa menys negativa, per tant no és la situació estable. La distància a que es troben els ions en el compost iònic es correspon al valor de distància on apareix el mínim en el gràfic de E_p enfront de d .

Quan el material està format per molècules hi ha també forces electrostàtiques entre les molècules i aquestes forces s'anomenen forces intermoleculares. A l'igual que passa amb la interacció entre ions, les molècules es quedaran a la distància en que l'energia potencial del sistema sigui mínima.

Tipus de forces electrostàtiques

La interacció electrostàtica depèn de les càrregues que presenten les dues espècies que estan interaccionant.

Interacció ió-íó: és el cas dels compostos iònics, en els que l'atracció electrostàtica es dona entre dos ions que tenen una càrrega determinada; per exemple en el cas del clorur de sodi, NaCl, les càrregues són +1 i -1, mentre que en l'òxid de calci (CaO) les càrregues són +2 i -2. Tal i com s'ha escrit l'expressió de l'energia potencial $E_p \propto -\frac{|q_1 q_2|}{d}$ (veure secció 2.1, enllaç iònic) és sempre negativa i el producte de les càrregues es posa en valor absolut.

Interacció ió-dipol: aquest tipus d'interacció es dona quan es dissol un compost iònic en aigua. La molècula d'aigua és polar, té un moment dipolar, és a dir una certa separació de càrregues. Per tant, pot haver-hi una certa interacció electrostàtica entre els ions del compost iònic i les molècules d'aigua. El catió interaccionarà amb la molècula d'aigua per on hi ha la densitat de càrrega negativa i l'aníó per la regió amb menor densitat electrònica, és a dir on hi ha una certa càrrega positiva. S'escriu δ^- o δ^+ indicant que és una fracció de càrrega, no una càrrega sencera com en els ions (figura 3.4).

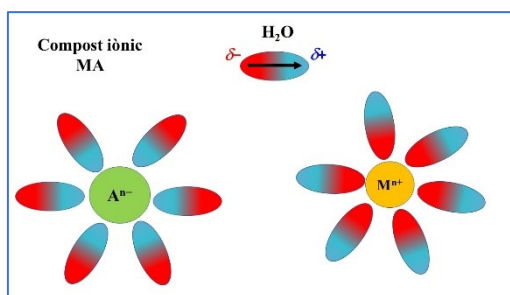


Figura 3.4 Interaccions ió-dipol per un compost iònic en aigua.

Aquesta interacció ió-dipol és la que afavoreix la formació de sals hidratades. Una sal és un compost iònic, i els seus ions tendeixen a envoltar-se de molècules d'aigua que poden conservar en el moment de la cristallització donant lloc a la sal hidratada.

Com ja es va comentar, els cations són generalment més petits que els anions, ja que la Z_{ef} és major que en l'àtom neutre. Per això l'atracció ió-dipol és generalment més gran pels cations que pels anions. I els compostos iònics amb cations de radi més petit són els que tenen més tendència a formar sals hidratades. Pel mateix motiu, els cations amb major càrrega tenen més tendència a hidratar-se, ja que atrauen amb més força a les molècules d'aigua.

Per aquest tipus d'interacció l'energia potencial és directament proporcional al producte de les càrregues que s'atrauen i inversament proporcional al quadrat de la distància. Ara bé, aquí quines càrregues cal considerar? Per l'ió, la seva càrrega, però pel dipol és el moment dipolar de la molècula. Per tant l'expressió en aquest cas queda com: $E_p \propto -\frac{|q|\mu}{d^2}$. A diferència de la interacció entre compostos iònics que és inversament proporcional a d , en aquest cas és inversament proporcional a d^2 .

Interacció dipol-dipol: aquesta és la interacció que es dona entre molècules polars. Per tant, l'energia potencial és directament proporcional al producte dels moments dipolars. I en aquest cas és inversament proporcional a d^3 . Per tant, l'expressió de l'energia potencial queda com: $E_p \propto -\frac{\mu_1 \mu_2}{d^3}$. Per tant, com més gran sigui el moment dipolar més forta és la interacció i més estable és el sistema, ja que tindrà una energia menor.

La interacció entre els dipols es donarà pels llocs on tenen densitat de càrrega de signe oposat: $\delta^+ \cdots \delta^-$ tal i com es mostra en la figura 3.5.

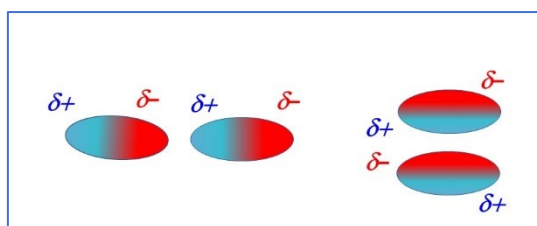


Figura 3.5 Interacció dipol-dipol.

Forces de London: són les interaccions que es donen entre molècules apolars, és a dir, molècules que no tenen moment dipolar. En principi es podria pensar que si no són polars no poden presentar atraccions electrostàtiques. Però s'ha observat que sí que hi ha interaccions. Una evidència de l'existència de forces intermoleculars en molècules no polars és el fet de que els gasos nobles es poden liquidar.

Entre les molècules hi ha interaccions electrostàtiques, que són degudes a la formació momentània de dipols. És a dir que es creen dipols induïts per les molècules veïnes. Per això es parla de **dipol induït** o **dipol instantani**. Quan es genera aquest dipol la distribució de la densitat electrònica no és homogènia.

La facilitat que té una molècula per formar dipols induïts depèn de la seva **polaritzabilitat**, α . La polaritzabilitat és la facilitat que té una molècula per crear dipols, és a dir, que té el núvol electrònic poc retíngut i es pot "distorsionar" per efecte d'una molècula veïna.

Quan s'ha parlat de l'enllaç iònic es parlava d'un catió amb poder polaritzant, quan té capacitat de distorsionar el núvol electrònic de l'anó, i un anó polaritzable, quan el seu núvol electrònic està poc retíngut i es pot distorsionar donant un cert solapament entre els orbitals del catió i l'anó.

El concepte és similar. La polaritzabilitat o ser polaritzable és la mateixa idea. Per tant una molècula voluminosa els electrons en orbitals de la capa de valència estan menys atrets, la densitat electrònica es pot redistribuir més fàcilment que si és una molècula petita.

En aquest cas l'energia potencial és directament proporcional al producte de la polaritzabilitat de les dues molècules implicades en la interacció. I és inversament proporcional a la seva separació a la sisena potencia, d^6 .

Així doncs: $E_p \propto -\frac{\alpha_1 \alpha_2}{d^6}$.

Sabent que el punt d'ebullició de l'heli és $-269\text{ }^\circ\text{C}$ i el del criptó és de $-153\text{ }^\circ\text{C}$, quin tindrà unes forces de London més grans?

El punt d'ebullició (P_{eb}) o temperatura d'ebullició (T_{eb}) és la temperatura en la que es dona el canvi de fase, de líquid a gas. Per tant indica l'energia tèrmica que s'ha d'aportar al líquid per vèncer les interaccions entre les seves molècules. Així doncs el que té una T_{eb} major serà el que presenta interaccions més fortes. Una temperatura més alta, com que són valors negatius és la que sigui menys negativa. A partir de les dades que es donen es veu que les forces de London en el Kr són més grans, de major magnitud, que en el cas del He. **Quina és la justificació d'aquest fet?**

El radi. El Kr està més avall en el grup de la TP, per tant, té un radi major, és més voluminós i serà més polaritzable. La Z_{ef} de les molècules veïnes distorsionen momentàniament el seu núvol electrònic generant dipols instantanis o induïts. En el He els seus electrons estan molt més retínguts, ja que és molt més petit, és menys polaritzable, i les forces de London són més febles.

Interacció dipol-dipol induït: aquesta interacció apareix quan hi ha una molècula polar i una apolar. Per exemple el clor en aigua. Les molècules de clor, Cl_2 , no són polars, mentre que l'aigua sí. Com que l'aigua ja té un

moment dipolar pot provocar la formació de dipols en les molècules de clor. En aquest cas l'energia potencial és: $E_p \propto -\frac{\mu_1^2 \alpha_2}{d^6}$.

Les forces de London, interaccions dipol-dipol induït i dipol-dipol en fase gas, s'agrupen en el que s'anomenen **forces de Van der Waals**. En aquestes forces l'energia potencial és inversament proporcional a d^6 .

Les interaccions entre molècules polars poden presentar dos tipus d'interaccions: les dipol-dipol i Van der Waals. En molts casos les forces de Van der Waals, que son degudes a la polaritzabilitat de la molècula, son les que expliquen el comportament de la substancia.

Les forces de London poden venir condicionades per la forma de la molècula. Una molècula allargada té més punts de "contacte" o d'interacció amb una altra molècula que si és una molècula més esfèrica.

El pentà i el 1,1-dimetilpropà tenen un P_{eb} una mica diferent: un és de 10 °C i l'altre de 36 °C. Quin correspon a cada compost? ⁴³

Interaccions per pont d'hidrogen. Aquestes interaccions són significativament més fortes que les anteriors (exceptuant les de l'enllaç iònic). Hi ha dos requisits indispensables per tal que es formi aquest tipus d'interacció:

- Una de les molècules ha de tenir **un àtom d'hidrogen unit** a un àtom molt electronegatiu com: **F, O i N**.
- L'altra molècula ha de tenir un àtom molt electronegatiu (**F, O o N**) amb al menys **un parell d'electrons solitari**.

Les substàncies que tenen interacció per enllaç per pont d'hidrogen presenten P_{eb} més elevats de l'esperat. Per exemple, els P_{eb} dels halurs d'hidrogen són: HF 19,5 °C; HCl -85,1 °C; HBr -67 °C. Per tant l'ordre és: HF >> HBr > HCl. És a dir que hi ha una "anomalia" ja que no segueixen l'ordre en que estan els halògens en el grup.

Si s'analitzen les possibles interaccions presents:

Son molècules polars, per tant pot haver-hi interacció dipol-dipol. Aquesta interacció serà més forta entre les molècules amb moment dipolar més gran. El moment dipolar decreix amb el volum de l'halogen ja que la seva electronegativitat decreix en el mateix sentit.

Les forces de Van der Waals estan sempre presents. Si aquestes forces son les predominats, depenen de la polaritzabilitat, per tant, com més voluminós és l'halogen més polaritzable la molècula, i per tant les forces de Van der Waals més intenses. Amb el que caldria esperar l'ordre: HBr > HCl > HF. Aquest ordre es compleix per HBr i HCl però no pel F.

El fluorur d'hidrogen presenta un P_{eb} anòmal, molt més alt de l'esperat. Això és degut a que pot presentar enllaç per pont d'hidrogen, ja que compleix els dos requisits: té un H unit a F, i el F té parells d'electrons solitaris. Per tant la formació d'aquest tipus d'interacció ordena les molècules de tal manera que formen una cadena en zig-zaga amb un angle $\alpha(\text{HFH}) = 116^\circ$ (figura 3.6).

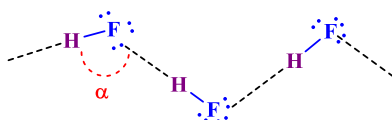


Figura 3.6 Enllaç per pont d'hidrogen en el fluorur d'hidrogen.

Perquè la cadena de HF formada per enllaços per pont d'hidrogen no és lineal? En aquesta cadena totes les distàncies F-H són iguals? ⁴⁴

Aquest tipus d'enllaç és direccional, és a dir té una direcció preferent per on formar l'enllaç, que és la direcció on hi ha un dels parells d'electrons solitaris. En general els tres àtoms units a través del H que fa de pont, per ex. $F-H\cdots F$, estan alineats, formant un angle FHF de 180° . La forma de representar aquest enllaç és amb una línia discontinua o de punts, per diferenciar-lo de l'enllaç covalent, que és una línia continua.

En el cas del HF que tan sols té un àtom d'hidrogen tan sols es pot formar un enllaç d'hidrogen per cada banda, un a través del F i l'altre del H.

Per tant en la seqüència dels punts d'ebullició dels halurs d'hidrogen, l'anomalia del HF és deguda als ponts d'hidrogen mentre que els punts d'ebullició del HBr i HCl s'explica per la diferència en les forces de Van der Waals: la molècula més voluminosa, HBr, és més polaritzable i les forces intermoleculars són més fortes.

Un fenomen anàleg s'observa entre l'aigua H_2O , líquida a temperatura ambient, i el sulfur d'hidrogen H_2S que és un gas a temperatura ambient. En aquest cas la molècula d'aigua, que també té un entorn tetraèdric dels electrons al seu voltant (AX_2E_2) pot interaccionar pels dos àtoms d'hidrogen, i també a través dels dos parells d'electrons solitaris (figura 3.7). Per tant cada molècula pot formar 4 enllaços per pont d'hidrogen. Ara bé, com que l'entorn de cada oxigen és tetraèdric, aquesta estructura no és plana.

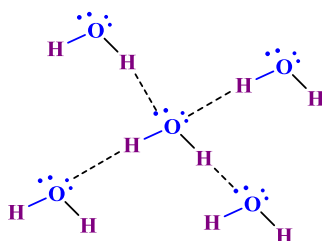


Figura 3.7 Enllaços per pont d'hidrogen en l'aigua. L'entorn de cada oxigen és tetraèdric, per tant no queden totes les molècules d'aigua en un pla, sinó en una estructura tridimensional.

Quin compost es pot esperar que tingui un punt d'ebullició més alt l'amoníac, NH_3 , o la fosfina, PH_3 ? ⁴⁵

Es pot esperar que el metà CH_4 tingui un punt d'ebullició més gran que el silà, SiH_4 ? ⁴⁶

Tants els oxoàcids com els àcids carboxílics (àcids orgànics) formen enllaços per pont d'hidrogen. Justificar perquè l'àcid sulfúric, H_2SO_4 , i l'àcid acètic, CH_3CO_2H poden presentar enllaços per pont d'hidrogen sent així que el seu àtom central S o C no té parells d'electrons solitaris ni són àtoms prou electronegatius com F, O o N. ⁴⁷

En general, els punts de fusió i d'ebullició segueixen tendències similars, ja que ambdós depenen de les forces intermoleculars. Per exemple, els halògens a temperatura ambient es troben en diferent estat: el fluor, F_2 i el clor, Cl_2 , són gasos mentre que el brom, Br_2 , es troba en fase líquida i en canvi el iode, I_2 , està en estat sòlid.

3.3 Els líquids

En fase gas les molècules tenen molta llibertat de moviments: es desplacen i poden girar sobre si mateixes. Això succeeix quan les forces intermoleculars són febles.

En fase sòlida les molècules no tenen mobilitat, estan fixes, estan ordenades d'una determinada forma i no canvien de veïns. Es pot dir que hi ha ordre a llarga distància.

En fase líquida la situació és intermèdia. Les forces intermoleculars ja són una mica més fortes que en el gas, tot i que encara hi ha una certa mobilitat de les molècules. L'energia cinètica venç parcialment les forces d'atracció intermoleculars. En aquest cas hi ha un cert ordre, però a distància curta. És a dir les interaccions intermoleculars són dinàmiques, es van trencant i refent constantment.

Un dels líquids més abundant i que tenim més proper és l'aigua. Ja s'ha vist que pot formar enllaços per pont d'hidrogen i tenir quatre molècules al seu voltant amb les que està interaccionant. L'estructura de l'aigua en fase líquida o en el sòlid, en el gel és similar. La diferència està en que en el gel les quatre aigües que estan al voltant son sempre les mateixes, estan fixes. En canvi en l'aigua líquida van canviant, ja que hi ha mobilitat de les molècules, van trencat la interacció amb unes molècules i la formen amb unes altres.

Com a curiositat: el gel és menys dens que l'aigua líquida i això evita que els llacs es congelin sencers, mantenint-se la vida aquàtica sota de la capa superficial de gel. Per què passa això, si en fase líquida i en el gel el tipus d'enllaços d'hidrogen que formen són iguals? L'explicació està en que aquests enllaços d'hidrogen generen unes cavitats en l'estructura: en el cas del sòlid aquestes cavitats queden buides, ara be en fase líquida, hi ha molècules que estan interaccionant però d'altres no, i es poden col·locar dins d'aquestes cavitats (figura 3.8). Per tant, en el mateix espai hi ha més molècules d'aigua en fase líquida que sòlida. Per tant, hi ha més massa per unitat de volum, o sigui que l'aigua és més densa que el gel. Quan omplim una glaçonera amb aigua, i la posem al congelador, en baixar la temperatura disminueix el moviment i arribem a solidificar, per sota de la temperatura de fusió. Per tant les aigües que hi havia a les cavitats surten i passen a engrandir l'estructura rígida. El resultat és que el volum del glaçó és major que el de l'aigua que s'havia posat.

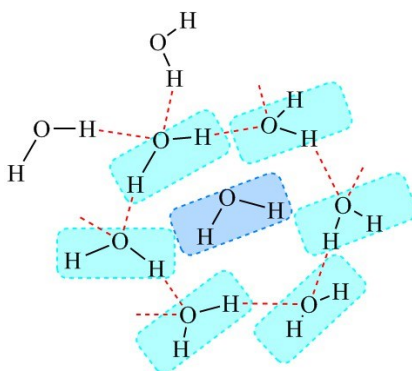


Figura 3.8 Esquema de l'estructura de l'aigua líquida. En blau clar les molècules interaccionant per enllaç d'hidrogen que formen l'estructura del sòlid, i en blau fosc una molècula d'aigua lliure ocupant una cavitat.

Els enllaços per pont d'hidrogen són essencials en moltes estructures presents en els éssers vius. Per exemple, la doble cadena de l'ADN està estabilitzada per la formació d'enllaços per pont d'hidrogen entre les bases nitrogenades com pot ser la interacció adenina-timina o citosina guanina (figura 3.9).

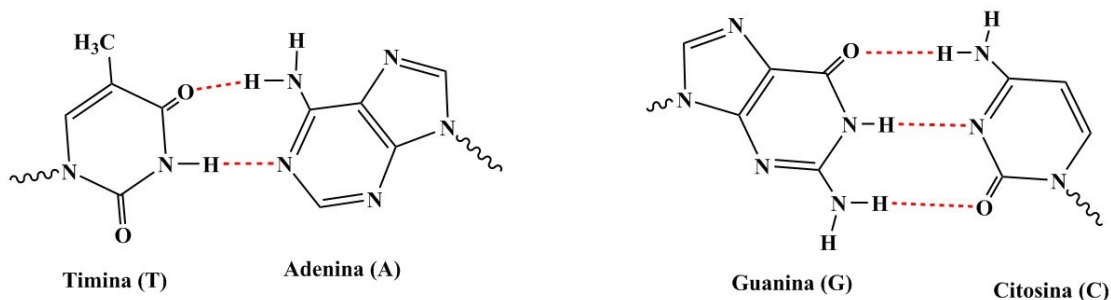


Figura 3.9 Interaccions per enllaç per pont d'hidrogen (---) entre les bases nitrogenades que formen part de l'estructura del ADN.

L'etanol i el dietilèter són líquids a temperatura ambient. Quin dels dos és més volàtil? Quin té una pressió de vapor més elevada? ⁴⁸

Propietats dels líquids

Una de les característiques dels líquids és que adquireixen la forma del recipient que els conté. Això ho poden fer gràcies a que estan constantment refent les interaccions intermoleculars, per anar-se adaptant. Hi ha dues propietats típiques dels líquids, com són la viscositat i la tensió superficial. Ambdues estan relacionades amb les forces intermoleculars.

Viscositat és la resistència que ofereixen els líquids a canviar de forma sota l'acció de forces exteriors. És a dir és la resistència a fluir. Aquesta propietat depèn de dos factors:

- del tipus de forces intermoleculars que hi hagi,
- de la facilitat per reordenar les interaccions.

La resistència a fluir està relacionada amb la facilitat amb la que es puguin moure, o desplaçar-se les molècules. Per tant, a l'igual que s'havia vist pels gasos, les molècules més pesades es mouen més lentament, i l'augment de la temperatura fa augmentar la velocitat. Per tant un determinat líquid serà menys viscos en calent que en fred. Per exemple quan es posa oli en una paella, en fred és molt més viscos que quan ja està calent.

Les molècules grans acostumen a formar líquids més viscosos, ja que els hi costa més lliscar. En el cas dels polímers, o compostos de cadena llarga, es poden "enredar" entre elles dificultant el seu desplaçament, i per tant fent augmentar la viscositat.

Tensió superficial: és la resistència que presenta un líquid a augmentar la seva superfície. La superfície d'un líquid dins d'un recipient és llisa i plana; el líquid està en contacte amb l'aire o amb el gas que hi hagi en el recipient.

Les molècules d'un líquid estan sotmeses a diferents forces segons si es troben a la superfície, a l'interior o en contacte amb la paret del recipient.

- Les molècules de l'interior interaccionen amb totes les molècules que tenen al seu voltant.
- Les molècules que estan a la superfície del líquid interaccionen amb unes quantes molècules de líquid, amb les que tenen al costat i a sota, però per la part de sobre la seva interacció és amb el gas que hi hagi al recipient o amb l'aire si és un recipient obert.

Les interaccions del líquid amb el gas són febles, per això l'aigua en l'aire forma gotes esfèriques, ja que predominen les forces intermoleculars.

- Per les molècules que estan en contacte amb la paret, hi ha una situació similar a les que estan a la superfície. No estan envoltades per tot arreu per altres molècules de líquid, sinó que per alguns punts estan interaccionant amb la paret del recipient.

A l'igual que passa amb la viscositat, la tensió superficial també disminueix amb la temperatura, ja que l'energia cinètica de les molècules permet vèncer les forces intermoleculars.

El líquid en un recipient està sotmès a dos tipus de forces:

- Forces de **cohesió**: són les interaccions intermoleculars.
- Forces d'**adhesió**: són les interaccions entre el líquid i el seu suport. Les interaccions amb la paret del recipient.

Quan les forces intermoleculars són grans, la tensió superficial és gran, ja que costa deformar la superfície del líquid.

La superfície d'un líquid en un recipient es plana, excepte en les vores on està en contacte amb el suport on està. En aquests punts hi ha competència entre les forces de cohesió i les d'adhesió. Si la superfície és gran no s'arriba a observar, ara be si és petita, per exemple si el líquid està en un tub estret, tipus tub d'assaig, es veu una

desviació de la planaritat en la superfície del líquid tocar a la paret del tub. S'observa una certa curvatura que s'anomena *menisc*.

Quan la interacció entre el líquid i la paret és més forta que les interaccions intermoleculars, el líquid a la vora de les parets queda una mica més alt que en la resta del tub. Per tant, això passa quan les forces d'adhesió > forces de cohesió. Un exemple és el de l'aigua en un tub de vidre. Les forces d'atracció de l'aigua amb la superfície del vidre (que conté punts amb càrregues negatives i positives) són més grans que les forces per enllaç per pont d'hidrogen entre molècules d'aigua (figura 3.10).

Quan les forces de cohesió són més grans que les d'adhesió amb la paret el menisc és en sentit contrari, a la vora de la paret el líquid queda una mica més avall que la superfície de la resta de líquid. Això passa en el cas del mercuri líquid. El Hg és un metall, per tant entre els àtoms metàl·lics hi ha un enllaç metàl·lic, que és més fort que el que formen els àtoms de mercuri amb la paret de vidre (figura 3.10).

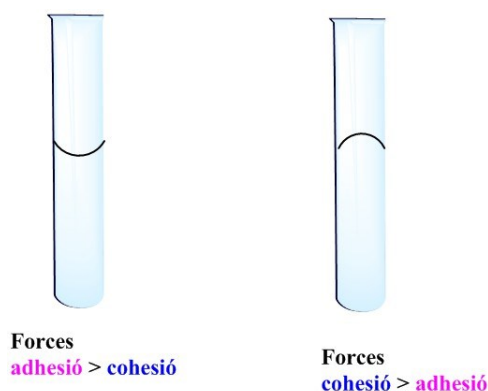


Figura 3.10 Forma del menisc en funció de la relació de forces de cohesió (intermoleculars) i adhesió (líquid -suport).

Per tant, que un líquid s'escampi sobre una superfície o formi gotes depèn del balanç de forces entre cohesió i adhesió. Quan l'aigua cau sobre un teixit de cotó, s'escampa, ja que hi ha una bona interacció amb el teixit. En canvi quan cau sobre un plàstic, les interaccions amb la superfície són febles i predominen les interaccions intermoleculars, per tant es formen gotes: el mínim contacte possible amb la superfície.

3.3 Sòlids

Un compost o un element en estat sòlid pot estar en forma cristal·lina o amorfa. En la forma cristal·lina hi ha un ordre en la disposició de les partícules que formen el sòlid, mentre que en el sòlid amorf no. Com ja s'ha comentat en estat sòlid les molècules o espècies que formen el sòlid no tenen mobilitat, és a dir no es poden desplaçar. No obstant, segons el tipus de sòlid, hi poden haver lleugers moviments, com són els deguts a les vibracions dels enllaços covalents.

Els sòlids poden estar formats per àtoms, ions o molècules i es classifiquen en base a les forces que donen cohesió al material. Es poden classificar en quatre blocs:

- Sòlids moleculars: són els que estan formats per molècules, per tant el que dona cohesió al sòlid són les forces intermoleculars. Per exemple el N_2 , O_2 , CO_2 .
- Sòlids covalents en xarxa: estan formats per àtoms que estan units covalentment formant una xarxa tridimensional com en el carboni diamant, o una capa com el carboni grafit.
- Sòlids metàl·lics: estan formats per àtoms metàl·lics units per enllaç metàl·lic.
- Sòlids iònics: estan formats per ions i l'enllaç entre ells és iònic. Per exemple $NaCl$, CaO , Na_2SO_4 .

Sòlids moleculars

Aquest tipus de sòlid està format per molècules que en general s'empaqueten de la forma més compacta possible. És a dir que es col·loquen de forma que ocupin el mínim espai possible. Les molècules que formen el sòlid estan interaccionant entre elles per les forces intermoleculars. Per tant en un sòlid molecular hi ha dos tipus d'enllaços i/o interaccions:

- **Intramoleculars**: enllaços covalents entre els àtoms que formen la molècula. Excepte en els gasos nobles que són molècules monoatòmiques.
- **Intermoleculars**: són les interaccions entre les molècules i són les responsables de moltes de les propietats dels sòlids moleculars.

El punt de fusió i el punt d'ebullició depèn de les forces intermoleculars, per tant, com que en general són febles, els P_f i P_{eb} dels sòlids moleculars són generalment baixos. Ara bé, com que hi ha tres tipus de forces intermoleculars (Van der Waals, dipol-dipol i enllaç per pont d'hidrogen) segons quines siguin les forces intermoleculars els P_f i P_{eb} seran més grans (si hi ha enllaç per pont d'hidrogen) o menors.

Fusió: passar de sòlid a líquid, per tant, trencar les forces **inter**moleculars de forma que les molècules tinguin mobilitat. La temperatura de fusió és la temperatura a la que l'energia tèrmica venç les forces intermoleculars.

Energia de dissociació: energia necessària per trencar els enllaços covalents, **intra**moleculars.

La duresa del sòlid també està relacionada amb les forces intermoleculars. En general són sòlids tous ja que aquestes forces són febles.

Com s'ha comentat anteriorment, l'enllaç per pont d'hidrogen és direccional. Per tant en els compostos que hi ha aquest tipus d'interacció intermolecular les molècules no s'empaqueten de forma el més compacte possible, sinó que la seva disposició en l'espai ve marcada per aquest enllaços d'hidrogen. Precisament és per això que en l'estructura del gel queden cavitats, on en fase líquida s'hi col·loquen molècules lliures.

Els sòlids moleculars estan formats per molècules, per tant per elements no metàl·lics, que es troben compartint electrons, formant enllaços covalents, per tal de complir l'octet. Per tant, totes les molècules descrites en el capítol 2 formen sòlids moleculars.

Poden haver-hi sòlids moleculars formats per molècules petites, com O_2 , CO_2 , H_2O , però d'altres estan format per molècules més voluminoses, com el benzè, C_6H_6 o hidrocarburs de diferents llargades, alcohols, etc. Els greixos i margarines, també estan en aquest grup. Depenent de la força de les interaccions moleculars, a temperatura ambient es poden trobar en forma líquida o sòlida.

Sòlids covalents en xarxa

Aquests sòlids estan formats per àtoms que formen enllaços covalents entre ells. Per tant, són àtoms d'elements no metàl·lics, d'elements del bloc p. Per tant, tots els enllaços en el sòlid són forts, ja que són covalents. En aquest cas no s'empaqueten els àtoms sinó que s'han de col·locar en la disposició adient per poder formar l'enllaç covalent. Per tant l'entorn dels àtoms es pot explicar pel model de les repulsions de parells d'electrons, a l'igual que en el cas de les molècules. És a dir que aquest enllaç és direccional.

Un dels típics sòlids covalents és el carboni amb estructura cristallina de diamant. És un sòlid molt dur, que es pot "tallar". Hi ha direccions en les que hi ha menys enllaços covalents per trencar i serà per on es pot tallar aquest sòlid. Un diamant és més car, com més cares té, més "tallat" està.

Aquest tipus de sòlids presenten P_f i P_{eb} elevats, ja que per separar els seus components, que en aquest cas són àtoms, cal trencar enllaços covalents. Pel mateix motiu, són sòlids durs.

L'element C es pot trobar o obtenir en diferents formes: diamant, grafit, ful·lerè i amorf, aquesta última forma és la forma no cristal·lina.

La forma al·lotròpica ful·lerè forma un sòlid molecular ja que són entitats C_{60} . Hi ha 60 àtoms de C units covalentment formant una esfera buida per dins. Fon a $280\text{ }^\circ\text{C}$; és un P_f elevat per un compost molecular, però les interaccions intermoleculars son forces de Van der Waals, que depenen de la polaritzabilitat. Per tant, en ser una molècula molt voluminosa aquestes interaccions seran bastant fortes, per ser forces de Van der Waals, però molt més febles que un enllaç covalent.

El C(diamant) i el C(grafit) són sòlids covalents amb punts de fusió molt elevats, per sobre dels $1000\text{ }^\circ\text{C}$. El diamant per sobre dels 2000 K es crema si s'escalfa a l'aire, sense arribar a fondre. L'estructura d'aquestes dues formes al·lotròpiques és diferent. En ambdós casos el C necessita compartir els 4 electrons per poder complir l'octet, i és la forma en que comparteix els electrons el que fa que hi hagi dues formes amb propietats diferents.

En el cas del C(diamant) comparteix cada electró amb un altre carboni, per tant forma 4 enllaços covalents, que es disposen en una geometria tetraèdrica. Per tant aquesta forma al·lotròpica és tridimensional, en que tots els C presenten al seu voltant una geometria tetraèdrica; el sòlid està format per tetràedres compartint vèrtexs. L'enllaç σ entre els àtoms de C es pot explicar pel solapament entre orbitals híbrids de tipus sp^3 dels C (figura 3.11).

En canvi, el C(grafit) presenta una estructura en capes, el que vol dir que els C no tenen un entorn tetraèdric sinó pla trigonal. Per tant utilitza orbitals híbrids sp^2 per formar els enllaços σ i amb l'orbital $2p_z$ (considerant els eixos de la figura 3.11) que no s'ha hibridat es formen els enllaços π . Cada àtom de C té un orbital p perpendicular al pla xy, per tant hi ha solapament entre ells, de forma similar al que passa en el benzè.

En la figura 3.11 es poden veure les dues formes al·lotròpiques del C. A partir de les seves estructures ja es pot deduir que la $d(\text{C-C})_{\text{diamant}} > d(\text{C-C})_{\text{grafit}}$ ja que en el primer cas l'ordre d'enllaç C-C és 1, mentre que en el grafit és de 1,5.

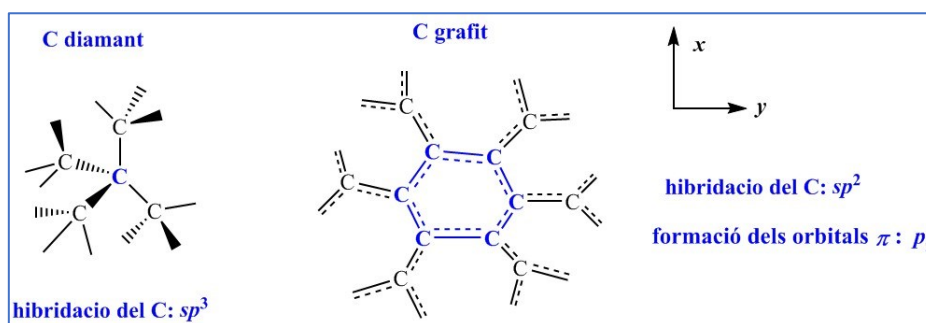


Figura 3.11 Diferents formes de complir l'octet en les formes al·lotròpiques del C diamant i grafit.

Un altre sòlid típic covalent és el diòxid de silici, SiO_2 . El compost anàleg amb el C, que és del mateix grup de la taula periòdica, el CO_2 , forma un sòlid molecular. A temperatura ambient el CO_2 és un gas en canvi el SiO_2 és sòlid; aquest fet ja indica que formen diferent tipus de sòlid (figura 3.12). En tots dos casos l'àtom central ha de complir l'octet. En el cas del CO_2 ho fa formant dos dobles enllaços, en canvi en el SiO_2 ho fa formant 4 enllaços senzills. Per tant el Si forma orbitals híbrids sp^3 que són els que se solapen amb els orbitals híbrids sp^3 de 4 oxígens. La geometria al voltant del Si és tetraèdrica. Cada oxigen està unit a dos Si, compartint un electró amb cadascun. Per tant al voltant del Si hi ha 4 àtoms d'oxigen, però compartits entre 2 Si, per tant podem dir que la seva estequiometria és $\text{SiO}_{4/2}$ en que $4/2$ representa O al voltant i el 2 amb els que està compartit, per tant cadascun compta tan sol la meitat. Així que queda SiO_2 .

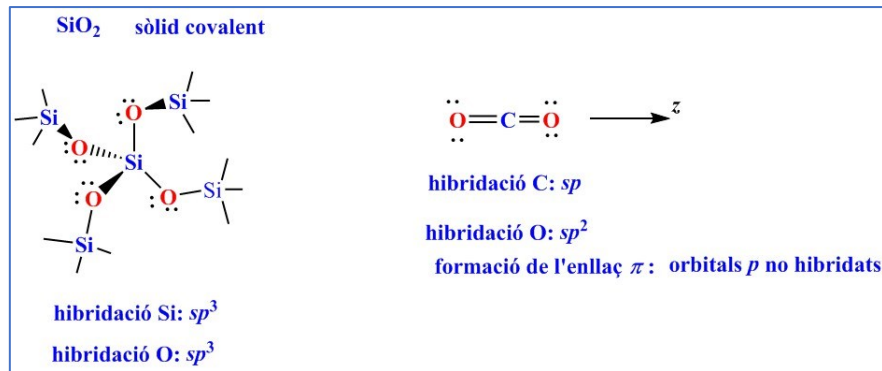


Figura 3.12 Diferents formes de complir l'octet: SiO₂ i CO₂. El SiO₂ forma un sòlid covalent i el CO₂ un sòlid molecular.

Altres sòlids covalents són el P, B o BN. Els elements P i B no tenen 8 electrons, per tant han de compartir electrons per arribar-hi. Com que en la fórmula apareix un sol àtom vol dir que és aquesta unitat la que es repeteix.

En el cas del P hi ha diverses formes al·lotròpiques, dues d'elles són: P (negre) o P, i P (blanc) o P₄. L'espècie P₄, és un sòlid molecular; les molècules estan formades per 4 àtoms de fòsfor formant un tetràedre. Amb aquesta estructura tots els P compleixen l'octet. Quan es diu P, es fa referència al sòlid covalent, en que cada fòsfor s'uneix també a tres P veïns, però en lloc de tancar el tetràedre es forma una xarxa tridimensional.

El nitrur de bor, BN, si es consideres com una molècula el bor no compliria l'octet. Per això és més favorable la formació d'un sòlid tridimensional o bidimensional (una capa). Pot presentar estructura tipus diamant i tipus grafit. Això és així ja que el nombre d'electrons de B+N = 8 que és igual que entre dos C. Per tant en conjunt tenen el mateix nombre d'electrons, el que afavoreix que puguin presentar el mateix tipus d'estructura.

*Dues formes al·lotròpiques del sofre són: S i S₈. Tindran un punt de fusió similar? Formaran el mateix tipus de sòlid?*⁴⁹

Sòlids iònics

Els sòlids iònics estan formats per empaquetament dels anions (que en general tenen un radi més gran) i els cations es col·loquen en les cavitats que queden entre ells, minimitzant les repulsions entre ions del mateix signe.

Al fondre un sòlid iònic cal trencar enllaços iònics. La força de l'enllaç iònic és una atracció electrostàtica i com ja s'ha comentat anteriorment depèn fortament de la càrrega dels ions. Així doncs el punt de fusió pels sòlids iònics depèn molt de quins ions el formen. L'entalpia de xarxa, o energia necessària per trencar l'enllaç ΔH_{xarxa} és, per un sòlid amb molt caràcter iònic, $\Delta H_{\text{xarxa}} \propto \frac{|q_+q_-|}{d}$.

Per exemple el P_f del CaO (2572 °C) és molt més elevat que el del NaCl (801 °C). La distància entre els ions, o sigui el radi dels ions també afecta a la temperatura de fusió. Per exemple, el BaO té un P_f de 1923 °C.

Els sòlids iònics es caracteritzen per tenir punts de fusió i ebullició elevats, i són compostos durs. Tot i que els ions tenen càrregues, en estat sòlid no condueixen el corrent elèctric ja que les càrregues no tenen mobilitat. En canvi quan estan en fase líquida (sòlid fos), o en solució sí que poden conduir el corrent elèctric.

Molts compostos iònics són solubles en aigua. La seva solubilitat depèn de quina interacció sigui més forta: l'enllaç iònic o l'atracció ió-dipol entre els ions i els dipols de l'aigua.

El caràcter iònic de l'enllaç pot disminuir si la diferència d'electronegativitat entre els seus ions disminueix, i/o quan el catió és polaritzant i l'anió polaritzable. En ambdós casos l'enllaç té una certa component covalent d'enllaç, i es troba en una situació intermèdia, és un enllaç iònic-covalent. Quan hi ha aquesta contribució covalent en l'enllaç ΔH_{xarxa} ja no és similar a $-E_p$.

Quin sòlid té més caràcter iònic: NaCl o AgCl? ⁵⁰ Quin sòlid té menor caràcter iònic: BaCl₂ o BeCl₂?⁵¹

Sòlids metàl·lics

Aquest tipus de sòlid el formen els elements metàl·lics. El sòlid està format per l'empaquetament d'àtoms metàl·lics. L'enllaç que hi ha entre ells és l'enllaç metàl·lic.

Quan tots els àtoms son iguals els anomenem metalls, i quan hi ha més d'un tipus d'àtoms s'anomena *aliatge*. Alguns dels aliatges que tenen un nom propi són: llautó, que està format per Cu i Zn, el bronze que conté Cu i Sn, o l'or blanc que és Au i Ni.

Aquest tipus de sòlids son conductors del corrent elèctric i de la temperatura. A més són dúctils i mal·leables: es poden deformar, formar fils o làmines, sense trencar-se. Fent pressió es poden desplaçar els àtoms que estan apilats refent-se els enllaços metàl·lics.

El punt de fusió dels metalls varia molt d'uns als altres; depèn de la força de l'enllaç metàl·lic. El metall amb un punt de fusió més elevat és el tungstè, W, per això s'utilitza en bombetes ja que és el que requereix major temperatura per fondre.

A partir del que s'ha comentat de cada sòlid, i les característiques generals que es recullen en la taula 3.2, hi ha compostos que fàcilment es podrà saber a partir de les seves propietats quin tipus de sòlid formen. Per exemple entre compostos molecular i xarxes iòniques o xarxes covalents, ja que els seus punts de fusió seran molt diferents. Ara be, els punts de fusió dels sòlids iònics i covalents són elevats. En els sòlids iònics depèn molt de les càrregues dels ions, i si les càrregues són elevades la temperatura de fusió pot arribar a ser molt elevada. Per tant per diferenciar aquests sòlids cal mirar la seva composició: si està format per elements no metàl·lics, és un sòlid covalent, mentre que si està format per un element metàl·lic i un no metàl·lic serà un sòlid iònic. Quan està format únicament per àtoms metàl·lics és un sòlid metàl·lic.

Taula 3.2 Classificació dels sòlids i característiques més rellevants.

Tipus de sòlid	Característiques	Exemples
Molecular	P_f i P_{eb} relativament baixos, depenent de les forces intermoleculares. Tous.	I ₂ , Cl ₂ , S ₈ , P ₄ , H ₂ O, C ₆ H ₆ , glucosa, CH ₃ CO ₂ H, C ₄ H ₁₀ .
Covalent	Durs, rígids, punts de fusió i ebullició elevats, insolubles en aigua	B, C(diamant), P(negre), SiO ₂ , BN.
Iònic	Durs, rígids, punts de fusió i ebullició elevats. Si són solubles en aigua la seva solució és conductora del corrent elèctric. També són conductors en estat fos.	KCl, NH ₄ NO ₃ , FeSO ₄ ·7H ₂ O, Pb(NO ₃) ₂ , CaO.
metàl·lic	Dúctils i mal·leables, brillants, conductors tèrmics i elèctrics.	Tots els elements dels blocs s i d, i alguns elements del bloc p. Ba, Ti, Cu, Pb, Tl.

Indiqueu quin tipus de sòlid formen les següents espècies: CaSO₄, H₂SO₄, SiO₂, CO₂, He, Li, Mn i quina d'elles es pot esperar que presenti un P_f i P_{eb} menor. ⁵²

4 CINÈTICA

Els compostos poden reaccionar entre sí per donar productes. Per tal de que la reacció tingui lloc cal que energèticament sigui favorable, si no és així la reacció no es dona; això és el que estudia la termodinàmica. Ara be, una reacció química pot ser energèticament favorable i que no s'arribi a observar. Això passa quan la velocitat de la reacció és molt lenta. Aquest aspecte de les reaccions químiques és el que estudia la cinètica.

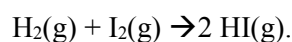
La cinètica estudia de què depèn la velocitat amb la que es dona una reacció, quins factors hi influeixen. Per altra banda, si es vol tenir un bon control sobre una reacció convé conèixer quin és el procés pel que reaccionen uns determinats reactius. És a dir conèixer el mecanisme pel que té lloc la reacció. Per tant, l'estudi cinètic permet modular la velocitat de reacció a conveniència, i si convé, permet modificar els subproductes que puguin aparèixer.

4.1 Velocitat de reacció

El primer que convé saber és quins factors contribueixen o afecten a la velocitat de la reacció i com es pot determinar la velocitat d'una reacció. Ara be, el món de les reaccions químiques és molt ampli, ja que per una banda, hi ha diferents tipus de reaccions, per exemple, reaccions redox o reaccions àcid-base. Per altra banda, hi ha altres factors que influeixen, com pot ser el medi en que es realitzen; hi ha reaccions que tenen lloc en fase gas, d'altres en solució, o també pot haver-hi reaccions en les quals els reactius es trobin en fases diferents: per exemple un sòlid i l'altre en solució. El cas més senzill d'estudiar és el de les reaccions en fase gas.

Si es considera la reacció de formació de iodur d'hidrogen a partir de iode i hidrogen moleculars, aquesta reacció és més fàcil de realitzar en fase gas. Les dues molècules són apolars, i per tant les interaccions intermoleculars que presenten són forces de Van der Waals. Ara be, a temperatura ambient l'hidrogen H_2 és un gas, mentre que el I_2 és un sòlid. Això és degut a la gran diferència de volum entre els àtoms de H i I.

La reacció entre un sòlid i un gas és més difícil que si les dues molècules estan en la mateixa fase. Per tant, considerem que les dues molècules estan en fase gas:



En aquesta reacció passem de tenir l'hidrogen i el iode en estat elemental, o sigui estat d'oxidació zero, a tenir un altre estat d'oxidació: positiu per l'hidrogen i negatiu pel iode. ***No confondre estat d'oxidació amb càrrega d'un ió.*** Aquí ens referim a estat d'oxidació ja que estem parlant de molècules, en les que hi ha un enllaç covalent entre els àtoms.

Les reaccions en les que hi ha canvi en l'estat d'oxidació els elements són reaccions de tipus redox (reducció-oxidació), és a dir que hi ha una redistribució d'electrons entre les dues molècules. Es trenquen enllaços i se'n formen de nous. En aquest cas es trenca l'enllaç H-H i el I-I per formar enllaços H-I.

Com que la reacció es dona en fase gas, les molècules tenen mobilitat, la velocitat dels seus desplaçaments és funció de la temperatura i de la massa de les molècules, o sigui de la seva massa molar, com ja s'ha comentat en parlar dels gasos (capítol 3.1). Aquesta mobilitat de les molècules afavoreix que puguin xocar, i és la via per la que es pot donar la redistribució dels electrons i dels enllaços i un intercanvi energètic.

Hi ha reaccions que són senzilles, que es donen en una sola etapa, és a dir els reactius xoquen entre ells, hi ha la redistribució electrònica i es formen els productes ($A + B \rightarrow C$). En canvi altres reaccions el procés és més laboriós, i per passar de reactius a productes es fa en diverses etapes, en les que es formen espècies intermèdies ($A + B \rightarrow D \rightarrow C$).

Per una reacció química es pot dibuixar un diagrama d'energia en funció del progrés de la reacció, com el que es pot veure en la figura 4.1. En aquest gràfic es representa l'energia que tenen els reactius, i l'energia que tenen

els productes. Si es considera una reacció exotèrmica, els productes han de ser més estables que els reactius, és a dir, han de tenir menor energia que els reactius, el procés allibera energia. Per tal de passar de reactius a productes es passa per un *estat de transició*, que correspon a un estat més energètic, on hi ha el reordenament entre les molècules de reactius. L'energia que tingui aquest estat de transició afecta a la velocitat de la reacció. Tal i com es pot veure en la figura 4.1, és una barrera energètica que cal superar per arribar a formar els productes.

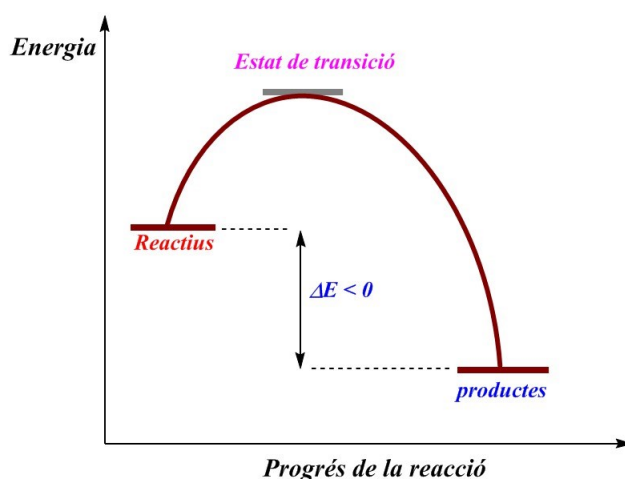


Figura 4.1 Diagrama d'energia en el que es mostra l'evolució d'una reacció exotèrmica, o el perfil de reacció.

La velocitat d'una reacció s'ha **observat** que depèn de tres variables:

- La **temperatura**: com més alta és la temperatura del sistema que es fa reaccionar les molècules tenen més energia, i per tan podran superar més fàcilment la barrera energètica de l'estat de transició.
- La **concentració** dels reactius (i en alguns casos influeix també la d'algun dels productes formats). Concentracions més elevades de reactius augmenten la velocitat de reacció.
- El **temps**: a mesura que avança la reacció la velocitat disminueix. És a dir quan els reactius fa més estona que estan reaccionant, la reacció va més lenta. Part dels reactius s'ha consumit, per tant, la seva concentració disminueix i això afecta a la velocitat de reacció.

Hi ha altres factors que poden modular la velocitat d'una reacció:

- Els catalitzadors: són substàncies que s'afegeixen al medi de reacció i fan augmentar la velocitat.
- Els inhibidors són just el contrari. També s'afegeixen al medi de reacció però fan disminuir la velocitat de reacció.
- El medi de reacció: és a dir en quines condicions es dona la reacció, si és en fase gas o en solució, per una banda; per altra, quan la reacció es dona en solució, la velocitat ve afectada pel dissolvent que s'utilitza, la seva viscositat i la polaritat, per les sals que pugui haver-hi en el medi, etc.
- La superfície: si un dels reactius es troba en estat sòlid la mida de les partícules afecta a la velocitat de reacció, ja que afecta a la superfície de contacte entre els reactius. Per exemple, un reactiu en pols reacciona més ràpid que un que siguin partícules més grans.

En alguns experiments que es realitzen en els laboratoris de pràctiques s'ataca un metall amb àcid: en aquests casos s'ha de tenir cura d'escollir el metall en la forma adequada (la que s'indica en el guió de pràctiques), vigilant la mida de les partícules, ja que si el metall està en pols la reacció pot ser molt ràpida i descontrolar-se

fàcilment. També s'ha de tenir molta cura quan en aquesta reacció es fa servir àcid concentrat; en augmentar la concentració del reactiu la reacció s'accelera, i el gas que es forma en la reacció pot alliberar-se de forma massa ràpida (fins i tot violenta). Un exemple és l'atac del coure amb àcid nítric:



si el metall està en forma de pols, molta superfície de contacte i l'àcid molt concentrat, hi ha la formació sobtada del gas.

Velocitat de reacció: com es determina i com s'expressa

La velocitat de reacció es determina experimentalment, mesurant els canvis que es produeixen en les concentracions. Es pot fer analitzant el canvi en la concentració de reactius o be de productes. En el cas de fer el seguiment de la concentració de reactius el que s'observa és que al llarg del temps la concentració disminueix. En canvi, si el seguiment es fa en la formació dels productes, la concentració va augmentant.

Velocitat mitjana: variació de la concentració en un interval de temps, per tant és la mitja de la velocitat de reacció en l'interval de temps considerat. Per exemple si el seguiment es fa en la formació del producte P l'expressió de la velocitat mitjana serà: $v = \frac{\Delta[P]}{\Delta t}$ en que $\Delta[P] = [P]_f - [P]_i$ sent el punt inicial i finals els de l'interval de temps que s'analitza, per tant $\Delta[P] > 0$. Si s'expressa en funció de la variació en la concentració de reactiu R, com que la concentració disminueix aquí hi ha signe negatiu, ja que $\Delta[R] = [R]_f - [R]_i$ i en aquest cas $\Delta[R] < 0$ i l'expressió queda en la forma: $v = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t}$.

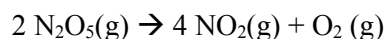
Velocitat instantània: en aquest cas es considera en un moment determinat, un instant, per tant en que l'interval és molt petit. Així l'expressió de la velocitat queda com: $v = \frac{d[P]}{dt}$ o si s'expressa en funció de la concentració de reactiu $v = -\frac{d[R]}{dt}$.

Sigui quina sigui l'expressió de velocitat que es faci servir les unitats són sempre les mateixes: és variació de concentració en funció del temps, per tant les **unitats** són unitats de **concentració x temps⁻¹**, per exemple **M s⁻¹**.

Ara be, cal tenir present que la velocitat instantània o velocitat mitja no és la velocitat de reacció. La velocitat de reacció depèn de l'estequiometria de la reacció.

La **velocitat de reacció és única** i característica de la reacció i és la mateixa, independentment de com es mesuri, és a dir a partir de quin reactiu o producte es determini.

Si es considera la reacció



es pot fer el seguiment de la concentració de N_2O_5 en funció del temps, o be el seguiment de la formació de NO_2 o del O_2 . Sigui quina sigui la mesura que es faci la velocitat de reacció ha de ser la mateixa. El que serà diferent és la velocitat de desaparició del reactiu o de formació dels productes. En la taula 4.1 es presenta la concentració de cadascuna de les tres espècies en diferents moments.

Com es pot veure en aquesta taula la concentració dels dos productes es forma a diferent ritme, fet que està d'acord amb l'estequiometria de la reacció, en la que per cada molècula d'oxigen se'n formen 4 de diòxid de nitrogen. Com es lògic, en l'inici de la reacció tan sols hi ha reactiu, encara no han començat a formar-se els productes.

Taula 4.1 Seguiment de la reacció de descomposició del $N_2O_5(g)$.

temps / min	$[N_2O_5]$ / mM	$[NO_2]$ / mM	$[O_2]$ / mM
0	15	0	0
100	12,3	5,4	1,3
200	9,6	10,8	2,7
300	7,7	14,6	3,7
400	6,2	17,6	4,4
500	5,0	20,0	5,0
600	4,0	22,0	5,5
700	3,3	23,4	5,8

Les dades de la taula 4.1 es poden presentar gràficament (figura 4.2), representant la concentració (eix y) en front del temps (eix x).

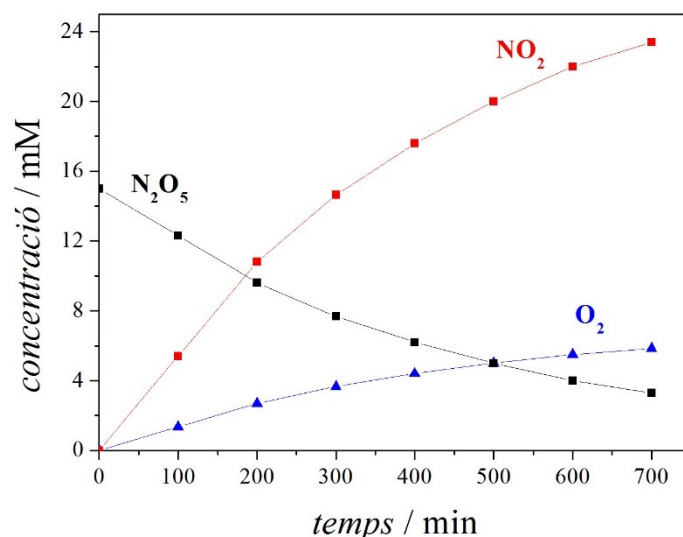


Figura 4.2 Progrés de la reacció de descomposició del $N_2O_5(g)$. Variació de la concentració de les diferents espècies en funció del temps.

Tal i com ja es veu en les dades de la taula 4.1, la $[N_2O_5]$ va disminuint amb el temps, mentre que les concentracions de productes augmenten, augmentant molt més ràpidament la $[NO_2]$ que la $[O_2]$.

A partir de les concentracions en dos moments de la reacció es pot trobar la velocitat mitjana per cada espècie en aquell interval. Si es considera l'interval de temps entre 100 i 200 minuts: $\Delta t = 100$ min, $\Delta(N_2O_5) = (9,6 - 12,3) = -2,7$ mM, $\Delta(NO_2) = (10,8 - 5,4) = 5,4$ mM i $\Delta(O_2) = (2,7 - 1,3) = 1,4$ mM. Per tant, les velocitats mitjanes en aquest interval de temps seran:

$$\text{Velocitat de desaparició del } N_2O_5 = -(-2,7\text{mM}) / 100 \text{ min} = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mM min}^{-1}.$$

$$\text{Velocitat de formació del } NO_2 = 5,4 \text{ mM} / 100 \text{ min} = 5,4 \cdot 10^{-2} \text{ mM min}^{-1}.$$

$$\text{Velocitat de formació del } O_2 = 1,4 \text{ mM} / 100 \text{ min} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mM min}^{-1}.$$

Quina és en realitat la velocitat mitjana de la reacció en aquest interval? Cadascuna d'aquestes velocitats s'ha de dividir pel seu coeficient estequiomètric en la reacció considerada i com que el coeficient per l'oxigen és de 1, la velocitat mitjana en aquest interval de temps és igual a la velocitat de formació del O₂. En aquest cas, com que les concentracions estan expressades com mM i el temps en minuts, es pot expressar la velocitat en aquestes unitats: mM min⁻¹.

Així doncs la velocitat mitjana en un determinat interval de temps per la reacció de descomposició del N₂O₅(g) és:

$$v_{mitjana} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} = \frac{1}{4} \frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = \frac{1}{1} \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$$

La velocitat mitjana serà la mateixa en un altre interval de temps, per exemple entre 300 i 400 minuts? ⁵³

Si el que es vol conèixer és la **velocitat instantània**, en un moment donat de la reacció, aquesta velocitat es determina traçant la tangent a la corba de concentració vs temps (*vs* = *versus*, vol dir en funció del temps). En la figura de la gràfica 4.2 es pot traçar la tangent en la corba de l'evolució de la concentració de NO₂(g) en el punt que es vol determinar la velocitat instantània, per exemple a *t* = 300 minuts (figura 4.3). El pendent de la recta correspon a la velocitat instantània.

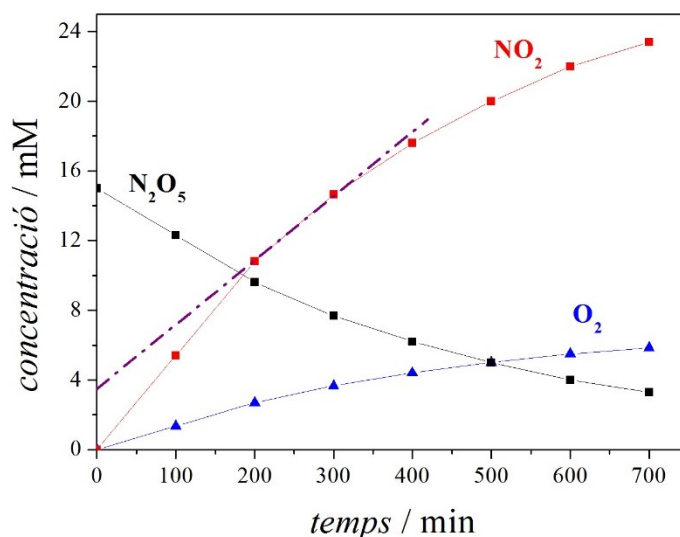


Figura 4.3 Determinació de la velocitat instantània, a *t* = 300 min pel mètode de la tangent. (tangent a la corba: línia discontinua en color porpra).

El pendent de la recta, que correspon a la velocitat instantània de formació del NO₂ serà la diferència de concentració entre el punt a *t* = 300 min i *t* = 0 de la recta tangent, dividit per l'interval de temps, que és de 300 minuts.

Per tant, $v_{ins}(NO_2) = \frac{(14,6-3,6) \text{ mM}}{300 \text{ min}} = 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ mM min}^{-1}$

i la velocitat instantània de reacció en aquest punt serà $v_{inst \text{ reac.}} = \frac{v_{ins}(NO_2)}{4}$.

El problema que presenta aquest mètode és que no és fàcil traçar be la tangent de la corba. Evidentment la determinació de la velocitat instantània es pot fer amb qualsevol de les corbes obtingudes amb les dades experimentals; es pot emprar la gràfica de variació de la concentració de N₂O₅, o be la de variació de [O₂].

4.2 Llei de velocitat i ordre de reacció

A partir de la velocitat de reacció determinada experimentalment es estableix el que s'anomena la llei de velocitat, que és l'equació de la velocitat d'una reacció.

Com que la llei de velocitat s'extreu de dades experimentals, es pot dir que es determina experimentalment i depèn del mecanisme de la reacció. És important tenir present que no es pot deduir a partir de l'estequiometria de la reacció. A vegades pot coincidir, però no sempre.

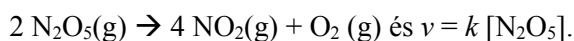
Per una reacció del tipus: $a A + b B \rightarrow \text{productes}$ la velocitat de reacció serà: $v = k [A]^\alpha [B]^\beta$.

En aquesta expressió $k = \text{constant de velocitat}$, i α i $\beta = \text{ordres parcials de reacció}$. En alguns casos l'ordre parcial de reacció coincideix amb l'estequiometria, però no sempre.

L'**ordre global de reacció**, n és la suma dels ordres parcials de reacció. En aquest cas, $n = \alpha + \beta$.

La constant de velocitat sempre tindrà les mateixes unitats? ⁵⁴

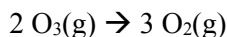
La llei de velocitat de la reacció de descomposició del $N_2O_5(g)$ comentada anteriorment:



Com es pot veure, aquesta reacció és d'ordre $n = 1$, tot i que l'estequiometria de la reacció és de 2. En aquest cas coincideix l'ordre parcial de reacció amb l'ordre global de reacció.

A partir d'aquesta llei s'observa que si $[N_2O_5]$ disminueix, cosa que succeeix a mesura que avança la reacció, la velocitat disminueix.

Hi ha casos en que el producte format intervé en la velocitat de reacció. Això passa en el cas de la descomposició de l'ozó. La reacció de descomposició d'aquesta molècula és:

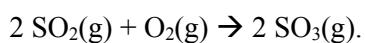


La llei de velocitat per aquesta reacció és: $v = k [O_3]^2 [O_2]^{-1}$.

L'ordre global d'aquesta reacció és $n = 2 + (-1) = 1$; en aquest cas, un dels ordres parcials de reacció és negatiu.

Què implica això? Que a mesura que augmenta la $[O_2]$ la velocitat disminueix; la formació del producte fa disminuir la velocitat de reacció. *Quines unitats tindrà en aquest cas la constant de velocitat?* ⁵⁵

Un altre cas interessant de remarcar és el de la reacció de formació del triòxid de sofre a partir del diòxid de sofre:



La llei de velocitat és: $v = k [SO_2][SO_3]^{-1/2}$.

En aquest cas l'ordre global de reacció és $n = 1 + (-0,5) = 0,5$, és a dir que no és un valor enter, com tampoc ho és un dels ordres parcials de reacció. A l'igual que en el cas de la reacció de descomposició de l'ozó, la formació del producte fa disminuir la velocitat de reacció. La presència de $SO_3(g)$ en el medi alenteix la reacció.

Per tant, a mode de resum:

- L'ordre de reacció no té perquè coincidir amb l'estequiometria.
- L'ordre de reacció pot ser un valor enter o fraccionari, positiu o negatiu.
- Els productes formats poden influir en la velocitat de reacció. En alguns casos poden augmentar la velocitat i en d'altres reduir-la.

Anàlisi de les dades cinètiques. Experimentalment es determina la concentració a diferents temps, però per establir una llei de velocitat cal conèixer els ordres parcials de reacció i saber el valor de la constant de velocitat. Hi ha dos mètodes per fer aquest anàlisi i poder establir una llei de velocitat:

- **Mètode de les velocitats inicials:** s'analitzen les dades molt al començament de la reacció, que és quan la quantitat de producte format és petita, i per tant no afecten gaire a la velocitat de reacció.

- **Mètode integral:** coneixent la llei de velocitat, és a dir els ordres parcials de reacció, s'integra i es troba una expressió de la llei de velocitat que ens permet conèixer en qualsevol moment quina concentració hi ha de reactius i productes.

Mètode de les velocitats inicials

Per qualsevol reacció, la gràfica de concentració en funció del temps, presenta un tram lineal en els primers moments de la reacció. Aquest mètode es basa en l'anàlisi d'aquest tram.

Per una reacció **A → productes**, els primers punts de la gràfica de $[A]$ vs t presenten tendència lineal i el pendent de la recta correspon a la **velocitat inicial, v_0** (figura 4.4).

La metodologia a seguir és:

- Fer diversos experiments, amb diferents **concentracions inicials de reactiu $[A]_0$** , per poder determinar en cada experiment la velocitat inicial, v_0 .

- Es representa v_0 en funció de la concentració inicial de reactiu $[A]_0$. Segons la forma de la gràfica es pot saber quin és l'ordre de reacció, ja que la llei de la velocitat inicial és: **$v_0 = k[A]_0^n$** .

En la figura 4.4 es pot veure que la reacció analitzada té un ordre $n = 1$, i el pendent de la recta correspon a la k .

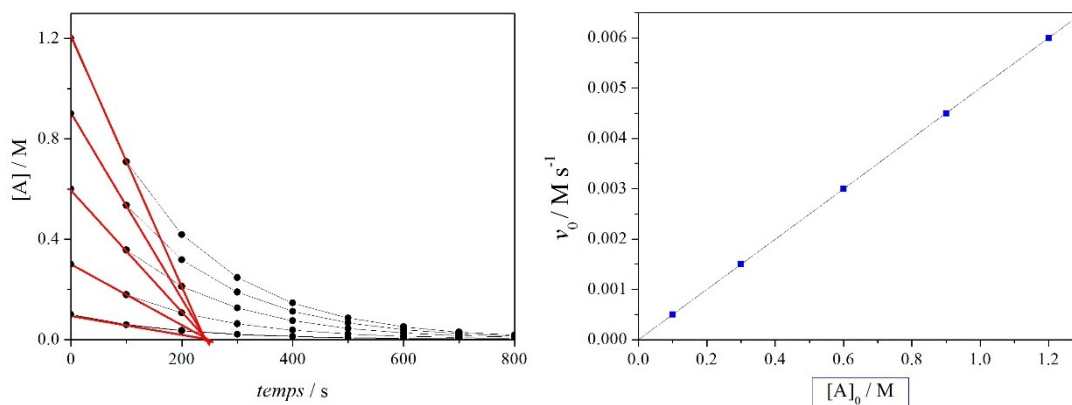


Figura 4.4 Determinació de la llei de velocitat inicial. A l'esquerra determinació de la v_0 per diferents experiments (variant la $[A]_0$), a la dreta determinació del pendent de la recta que correspon a la constant de velocitat, k .

Si $n = 0$ la velocitat inicial v_0 no canvia en modificar la $[A]_0$, per tant dona una recta horitzontal, pendent zero. En canvi si $n = 1$ dona també una recta però en aquest cas té un determinat pendent, que correspon a la constant de velocitat k . Si $n = 2$ la gràfica no dona una línia recta (figura 4.5).

A vegades convé representar la llei de velocitat en forma logarítmica: **$\ln v_0 = \ln k + n \ln[A]_0$** . La gràfica de **$\ln v_0$** en front de **$\ln[A]_0$** és una recta en que el pendent correspon a l'ordre de reacció n i de l'ordenada a l'origen ($\ln k$) es pot obtenir k (figura 4.5 dreta).

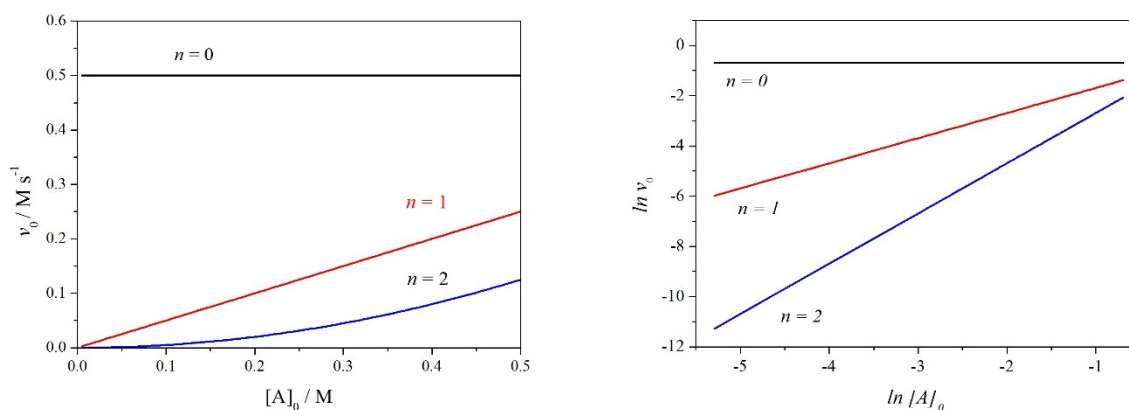


Figura 4.5 Representació de v_0 en funció de la concentració inicial $[A]_0$, per diferents ordres de reacció utilitzant el mateix valor de k (esquerra) i representació de l'expressió logarítmica de la llei general de velocitat $v_0 = k[A]_0^n$ (dreta).

Hi ha reaccions en les que la seva velocitat de reacció depèn de dos o més reactius. Aquest és el cas de la reacció: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HI}(\text{g})$ en que la $v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$, és a dir és d'ordre global 2, i ordre 1 respecte a cadascun dels reactius.

El procediment seria similar a l'anterior, però mantenint primer la $[\text{I}_2]$ constant i variant la $[\text{H}_2]$ i després a la inversa. De fet, amb molt pocs experiments ja es pot trobar l'ordre de reacció. En la taula 4.2 es detallen els possibles experiments a realitzar, modificant en cada experiment una sola concentració i determinant la velocitat inicial, segons el mètode indicat en la figura 4.4 esquerra, és a dir a partir del pendent de la gràfica de concentració en funció del temps en els primers punts quan la tendència és lineal.

Taula 4.2 Dades de la velocitat inicial de formació del $\text{HI}(\text{g})$ obtinguda en tres experiments en els que es varia la concentració inicial de reactius (H_2 i I_2).

Experiment	$[\text{H}_2]_0$	$[\text{I}_2]_0$	v_0
1	A	B	X
2	A	2B	2X
3	2A	B	2X

Si no es coneix la llei de velocitat per aquesta reacció, es parteix de la **llei general** que serà $v = k[\text{H}_2]^\alpha[\text{I}_2]^\beta$. Es pot aplicar aquesta llei general per cada experiment:

experiment 1: $v_1 = X = kA^\alpha B^\beta$ **experiment 2:** $v_2 = 2X = kA^\alpha (2B)^\beta$ **experiment 3:** $v_3 = 2X = k(2A)^\alpha B^\beta$

Dividint els experiment en els que tan sols s'ha variat una concentració:

* Experiment 1 / Experiment 2:

$$\frac{X}{2X} = \frac{kA^\alpha B^\beta}{kA^\alpha (2B)^\beta} \text{ per tant, simplificant queda: } \frac{1}{2} = \frac{B^\beta}{(2B)^\beta} = \frac{B^\beta}{2^\beta B^\beta} = \frac{1}{2^\beta}. \text{ Per tant } \beta = 1.$$

* Experiment 1 / Experiment 3:

$$\frac{X}{2X} = \frac{kA^\alpha B^\beta}{k(2A)^\alpha B^\beta} \text{ i en aquest cas queda: } \frac{1}{2} = \frac{A^\alpha}{(2A)^\alpha} = \frac{1}{2^\alpha}. \text{ Per tant, } \alpha = 1.$$

Amb aquestes dades es podria trobar la constant de velocitat? ⁵⁶

Per determinar la llei de velocitat de la reacció d'obtenció del fosfè a partir de monòxid de carboni i clor, es realitzen els experiments que es mostren a la taula 4.3.

Taula 4.3 Experiments realitzats per determinar la llei de velocitat de la reacció $\text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{COCl}_2(\text{g})$.

Experiment	$[\text{CO}]_0/\text{M}$	$[\text{Cl}_2]_0/\text{M}$	$v_0/\text{M s}^{-1}$
1	0,25	0,25	0,35
2	0,25	0,50	1,00
3	0,50	0,25	0,71

A partir de les dades de la taula 4.3 dedueix la llei de velocitat per aquesta reacció. Cal tenir molta cura en les unitats que tindrà la constant de velocitat. ⁵⁷

Mètode integral

Aquest és un altre mètode per establir la llei de velocitat d'una reacció. Per la reacció $A \rightarrow \text{productes}$ l'expressió de la velocitat és: $v = k [A]^n$. El que es mesura experimentalment és la variació de $[A]$ en funció del temps. Per tant: $v = - \frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$.

Per trobar la llei de velocitat cal integrar aquesta expressió per cada ordre de reacció n . És a dir que s'ha de resoldre: $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$, $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$, $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^3$, etc. Aquí s'integraran únicament les equacions per reaccions de primer i segon ordre. La integració permet establir la llei de velocitat per cada ordre de reacció.

A partir de la gràfica de les dades experimentals, $[A]$ en funció del temps, ja es pot veure si la reacció és de primer ordre o de segon, o bé si és d'ordre zero (veure les figures 4.4 i 4.5).

Un cop es coneix l'ordre de reacció, aplicant la llei de velocitat corresponent es podrà calcular la constant de velocitat, o bé la concentració de reactiu en un determinat moment, o per exemple, el temps que triga a consumir-se la meitat del reactiu, que és el que es coneix com *temps de semivida o temps de semireacció*, $t_{1/2}$.

Mètode integral per reaccions de primer ordre, $n = 1$

Considerem la reacció $A \rightarrow \text{productes}$, com ja s'ha indicat $v = - \frac{d[A]}{dt} = k[A]$. Es poden reordenar els termes:

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k dt \text{ i tenint en compte que } \frac{d[A]}{[A]} = d \ln[A] \text{ ens queda: } d(\ln[A]) = -k dt.$$

Cal integrar aquesta expressió fixant els límits:

- A temps $t = 0$ la $[A] = [A]_0$, que correspon a la concentració inicial.

- A temps t la concentració serà $[A]$.

Per tant ens queda: $\int_{[A]_0}^{[A]_t} d \ln[A] = -k \int_0^t dt$. La resolució d'aquestes integrals dona: $\ln[A]_t - \ln[A]_0 = -kt$. Aquesta expressió també es pot escriure com: $\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$ o en la forma exponencial: $[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$.

Són tres formes de presentar la llei de velocitat per una reacció de primer ordre. Es pot fers servir qualsevol d'elles.

En la figura 4.6 es mostra la gràfica de l'expressió de la llei de velocitat en la forma exponencial. Es pot observar que el valor de $[A]$ a temps $t = 0$ correspon a la concentració inicial. La forma de la gràfica varia molt en funció

de la constant de velocitat: quan $k = 0,05 \text{ s}^{-1}$ a 100 segons la reacció ja està pràcticament finalitzada, e canvi si la constant és deu vegades més petita no s'ha consumit ni tan sols la meitat del reactiu. És a dir que s'observa el que ja se sap per l'expressió de la velocitat, que com més gran és la constant de velocitat major és la velocitat de reacció.

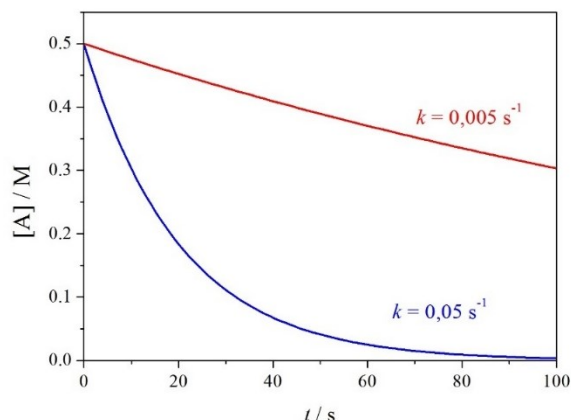


Figura 4.6 Variació de la $[A]$ en funció del temps per una reacció d'ordre $n = 1$.

Si el que interessa és conèixer el valor de la constant de velocitat de forma gràfica es pot utilitzar l'expressió logarítmica, ja que és la representació d'una recta: $\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt$ (figura 4.7); el pendent de la recta correspon a $-k$ i l'ordenada a l'origen és $\ln[A]_0$.

Per tant, en les dues rectes de la figura 4.7 l'ordenada a l'origen és la mateixa, ja que es considera la mateixa concentració inicial. El que canvia és el pendent de la recta, que és el que depèn de la constant de velocitat: el pendent és més pronunciat com més gran és la constant de velocitat.

Per determinar el pendent de la recta s'agafa un interval de l'ordenada, eix y , i es mira quin interval correspon en l'abscissa, eix x , la divisió d'aquests dos intervals correspon al pendent $\Delta y / \Delta x$.

A partir dels valors de la gràfica: pendent = $-5,69 - (-0,69) / (100 - 0) = -5 \cdot 10^{-2}$ i com que pendent = $-k$ es pot veure que el valor obtingut de k és positiu i es correspon amb l'indicat en la figura.

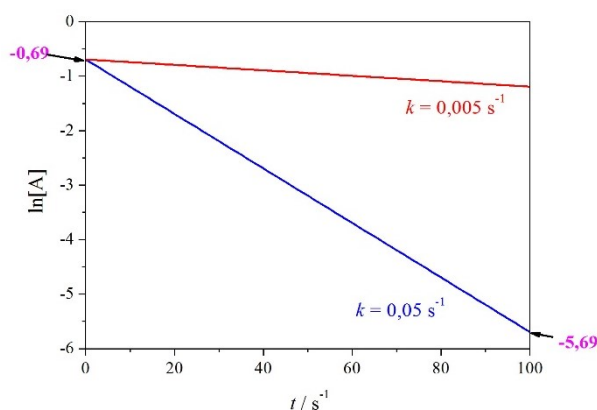


Figura 4.7 Representació de la llei de velocitat per una reacció de primer ordre, en format logarímic.

La llei de velocitat que s'ha obtingut és per la reacció que s'havia considerat: $A \rightarrow \text{productes}$. Ara be, la qüestió que cal plantejar-se és si aquesta expressió és vàlida per una reacció d'ordre 1 del tipus: $2A \rightarrow \text{productes}$.

Com s'ha comentat anteriorment, la velocitat de reacció i la velocitat de desaparició d'un dels reactius no sempre és el mateix. Si l'estequiometria és 1, si que coincideix, que és el que s'ha considerat en integrar l'equació de velocitat, però en el cas que es planteja ara, en que l'estequiometria de la reacció és que es consumeixen 2 mols de A per formar productes ja no és vàlid. En aquest cas la velocitat de la reacció és $v = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k[A]$. És a dir, que $v_{\text{reacció}} = v_{\text{desaparició}} / 2$. Per tant en aquest cas la llei de velocitat queda com: $\ln[A]_t = \ln[A]_0 - 2kt$.

Mètode integral per una reacció de segon ordre, $n = 2$

Si es vol establir la llei de velocitat per la reacció de segon ordre $2A \rightarrow \text{productes}$ de forma que relacioni les dades experimentals de variació de concentració en funció del temps, l'expressió amb la que s'ha de treballar és: $v = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$. Com es pot veure s'ha inclòs l'estequiometria de la reacció per tal de considerar la velocitat de reacció.

A l'igual que s'ha fet abans, es poden reordenar els termes i queda: $-\frac{d[A]}{[A]^2} = 2k dt$. Tenint en compte que $-\frac{d[A]}{[A]^2} = -d \frac{1}{[A]}$ ens queda $d \frac{1}{[A]} = -2k dt$. Aquesta és l'expressió que s'ha d'integrar entre $t = 0$ i t als que correspon una concentració $[A]_0$ i $[A]_t$.

La integració del primer terme dona: $\int_{A_0}^{A_t} d \frac{1}{[A]} = -\frac{1}{[A]_t} - (-\frac{1}{[A]_0})$, per tant ens quedarà:

$$\frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_t} = -2kt \text{ o el que és el mateix: } \frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = 2kt.$$

Cal tenir en compte que el 2 apareix degut a l'estequiometria de la reacció.

Aquesta expressió també es pot escriure com: $\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + 2kt$. Per tant la representació de $1/[A]$ en funció del temps dona una recta amb pendent = $2k$ i ordenada a l'origen $1/[A]_0$ (figura 4.8).

Per tant, el tipus de representació gràfica que es fa per les reaccions amb $n = 2$ i $n = 1$ és diferent, tot i que en ambdós casos s'obté una línia recta. En les d'ordre 2 es representa la inversa de concentració mentre que en les de ordre es representa el logaritme neperià de la concentració.

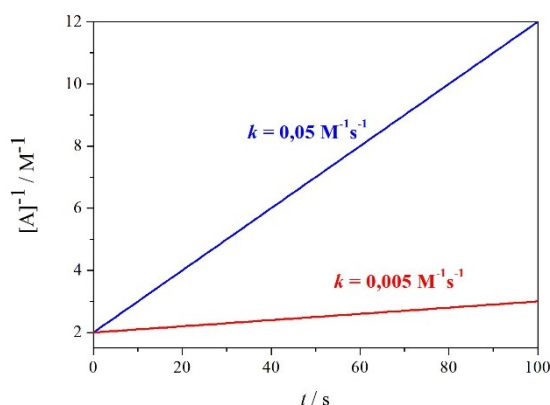


Figura 4.8 Representació gràfica de la llei de velocitat per una reacció de segon ordre ($2A \rightarrow \text{productes}$).

Mètode integral per una reacció d'ordre zero, $n = 0$

Per la reacció $A \rightarrow \text{productes}$ la velocitat serà: $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k$, per tant $-d[A] = k dt$ i integrant aquesta equació, com s'ha fet en els casos anteriors queda: $[A]_t = [A]_0 - kt$

És important no memoritzar les equacions de les lleis de velocitat sinó saber-les deduir, per tal d'evitar errors deguts a l'estequiometria de la reacció.

Temps de semireacció o de semivida

En moltes reaccions és important conèixer el que s'anomena *temps de semireacció* o *temps de semivida* o *temps de vida mitjana*, que és el temps que ha de transcórrer per tal de que la concentració d'un reactiu es redueixi a la meitat. S'expressa com $t_{1/2}$. Aquest terme es fa servir habitualment quan es parla de nuclis radioactius, ja que aporta informació sobre el temps que triga l'espècie radioactiva en descompondre. Per exemple l'isòtop radioactiu del iode que té una massa molar de 131, ^{131}I , té un temps de semivida d'uns 8 dies; aquest és un temps curt i això explica que tingui aplicacions en medicina. El iode radioactiu ^{131}I en un període curt de temps s'haurà eliminat totalment de l'organisme. En canvi un element radioactiu com l'urani, per exemple ^{138}U , té un temps de vida mitjana de més de $4 \cdot 10^9$ anys, és a dir que si entra en el cos humà estarà tota la vida descomponent i emeten radiació.

El $t_{1/2}$ és el moment en que $[A] = [A]_0/2$, per tant, en qualsevol de les lleis de velocitat es pot fer aquesta substitució per tal de trobar l'expressió de $t_{1/2}$.

Així doncs, per reaccions del tipus $A \rightarrow \text{productes}$:

- Si té un ordre de reacció $n = 0$ ens quedarà: $[A]_0/2 = [A]_0 - kt_{1/2}$ per tant $t_{1/2} = [A]_0/2k$.

- Si $n = 1$, quedarà: $\ln([A]_0/2) = \ln [A]_0 - kt_{1/2}$ que queda: $t_{1/2} = \ln 2 / k$.

- Si $n = 2$ tindrem: $\frac{1}{[A]_0/2} - \frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2}$ i per tant, $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$.

Tal i com ja s'ha comentat anteriorment, no és aconsellable memoritzar aquestes equacions ja que s'ha de tenir en compte l'estequiometria de la reacció. El més adient és deduir les equacions pel cas concret en estudi.

En la reacció que s'ha estat considerant, es pot observar que:

- Quan la reacció és d'ordre 1 el $t_{1/2}$ no depèn de la concentració inicial.

- Quan la reacció és d'ordre 0 o ordre 2 sí que afecta la concentració inicial en el $t_{1/2}$. Ara bé, l'efecte es oposat. Quan la reacció té $n = 0$ en augmentar la concentració triga més a descompondre la meitat de reactiu. En canvi quan l'ordre de reacció és $n = 2$ com més gran és la concentració inicial menor és el temps de semivida, és a dir, més ràpidament s'ha consumit la meitat del reactiu.

La figura 4.9 mostra la variació de concentració de A en funció del temps per diferents ordres de reacció, considerant la mateixa concentració inicial i el mateix valor de constant de velocitat.

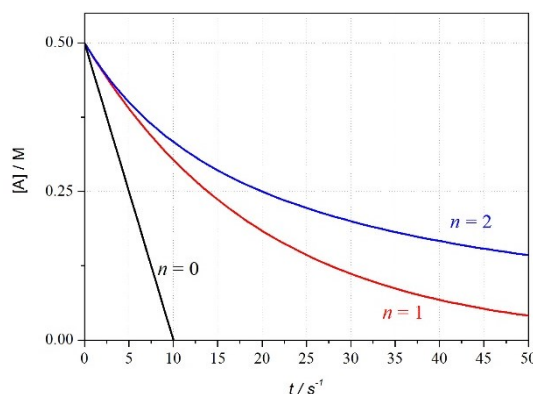


Figura 4.9 Variació de la concentració de A en funció del temps per reaccions $A \rightarrow \text{productes}$ amb diferent ordre de reacció n . La $[A]_0$ i k igual en totes les gràfiques.

Si el temps de semivida d'una reacció és de 3 hores, això vol dir que al cap de 6 hores ja s'ha acabat la reacció? ⁵⁸

4.3 Mecanismes de reacció

Fins ara s'ha vist com a partir de dades experimentals es pot establir la llei de velocitat, determinant els ordres parcials i global de reacció i la constant de velocitat. Ara be, de què depenen aquest paràmetres? La qüestió que es planteja ara és saber què passa a nivell molecular quan es dona una reacció, per poder comprendre quins factors controlen la velocitat de reacció.

La majoria de reaccions es donen en diverses etapes, i *cada etapa* és el que es coneix com *reacció elemental*. El conjunt de totes les etapes elementals que expliquen la reacció química és el que es coneix com *mecanisme de reacció*.

Cal remarcar que el mecanisme de reacció és una proposta que es fa per explicar un conjunt de resultats experimentals, com són l'estequiometria de la reacció i la llei de velocitat.

Un mecanisme per ser vàlid ha de complir una sèrie de condicions:

- Ha de justificar l'estequiometria de la reacció.
- La llei de velocitat que s'obtingui a partir del mecanisme proposat ha de concordar amb la llei de velocitat deduïda a partir de les dades experimentals.
- Els intermedis de reacció que es proposin han de ser lògics des del punt de vista estructural i s'han de poder detectar de forma experimental.

Per tant, un mecanisme és una hipòtesi sobre el camí que segueix la reacció, però no es té la certesa de que sigui el camí real que es dona. A més, per una reacció pot haver-hi més d'un mecanisme possible: es poden trobar dos propostes de mecanismes diferents que s'ajustin totes dues a les dades experimentals.

Per exemple, per la reacció de descomposició de la molècula d'ozó per formar oxigen: $2 \text{O}_3(\text{g}) \rightarrow 3 \text{O}_2(\text{g})$ que segueix una llei de velocitat $v = k[\text{O}_3]^2[\text{O}_2]^{-1}$ (fet experimental) es poden proposar dos mecanismes:

* *En una sola etapa*: $\text{O}_3 + \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{O}_2$. Això representa que dues molècules d'ozó xoquen i reordenen els seus enllaços i electrons per formar tres molècules d'oxigen.

* *En dos etapes*. *Etapa 1*: correspon al trencament d'una de les molècules d'ozó per formar oxigen atòmic O. $\text{O}_3 \rightarrow \text{O} + \text{O}_2$.

Etapa 2: l'àtom d'oxigen que s'ha format en la primera etapa xoca amb la segona molècula d'ozó i hi ha la redistribució per formar les dues molècules restants d'oxigen. $\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow 2 \text{O}_2$.

La reacció global serà la suma de les dues etapes: $\text{O}_3 + \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{O}_2$ i l'intermedi **O** no apareix en la reacció global. Un *intermedi de reacció* és una espècie que apareix en una o més reaccions elementals però no apareix en la reacció global, és a dir, no forma part dels reactius ni dels productes. En una reacció pot haver-hi més d'un intermedi.

Per tant, el mecanisme és el conjunt de totes les reaccions elementals que permeten explicar la reacció global. La *molecularitat* és el *nombre de molècules* que participen en una *reacció elemental*.

Així doncs, en el mecanisme proposat en una sola etapa la molecularitat és 2, i en aquest cas la molecularitat coincideix amb l'estequiometria de la reacció.

En el mecanisme proposat en dues etapes, la molecularitat de la primera etapa o reacció elemental és 1, i és diu que és una reacció elemental unimolecular (intervé una sola molècula). La molecularitat de la segona etapa és de dos, ja que xoquen dues espècies; en aquest cas és una reacció elemental bimolecular.

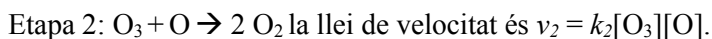
Les reaccions elementals en les que xoquen tres molècules simultàniament són rares, ja que la probabilitat de que es trobin tres molècules és baixa.

Per cada **reacció elemental** es pot escriure la seva llei de velocitat, en la que **l'ordre de reacció** es correspon amb la **molecularitat**.

Així doncs, pel mecanisme proposat en una sola etapa:



En el mecanisme proposat en dues etapes, la llei de velocitat de cadascuna de les reaccions elementals serà:



La reacció de descomposició de l'ozó es pot donar seguint el mecanisme proposat en una sola etapa? ⁵⁹

El nombre estequiomètric no sempre coincideix amb la molecularitat. **El nombre estequiomètric és el nombre de vegades que s'ha de donar una reacció elemental perquè tingui lloc la reacció global.**

Per tant en el mecanisme proposat per una reacció la suma de les diferents reaccions elementals ha de coincidir amb la reacció global, tant en els reactius i productes com en l'estequiometria. Per que quadri l'estequiometria a vegades cal que una de les reaccions elementals es doni més d'un cop.

Per establir un mecanisme de reacció que s'ajusti a la llei de velocitat experimental, s'ha de fer alguna aproximació. Així hi ha dues formes d'abordar el problema:

- Aproximació de l'etapa limitant de velocitat.
- Aproximació de l'estat estacionari.

Aproximació de l'etapa limitant de velocitat

Si una reacció es dona en diverses etapes, cada etapa tindrà una determinada velocitat. Com és lògic, la velocitat de reacció vindrà limitada per l'etapa que sigui més lenta. És a dir la velocitat de reacció no pot ser més alta que la que tingui en l'etapa més lenta.

De totes les reaccions elementals que formen part del mecanisme **l'etapa més lenta serà la que determina la velocitat de reacció**, la que la limita. És l'**etapa limitant**.

Per exemple si es té un mecanisme en tres etapes, amb velocitats per cadascuna d'elles v_1 , v_2 i v_3 si els valors d'aquestes velocitats són: $v_1 > v_2 > v_3$ l'etapa que limita la velocitat de reacció és la 3. Encara que les altres reaccions siguin ràpides, la velocitat de reacció serà aproximadament igual a v_3 .

Si les velocitats de reacció de les diferents etapes segueixen l'ordre: $v_1 > v_3 > v_2$ com que la reacció elemental més lenta és la de l'etapa 2, aquesta serà l'etapa limitant. Que l'etapa 3 sigui més ràpida no influeix en la velocitat de reacció que serà aproximadament v_2 .

Si la reacció elemental més lenta és la primera, la velocitat a que es donin les altres etapes no afecta a la velocitat de reacció ja que l'etapa limitant o determinant de la velocitat de reacció és la 1.

Si tornem al cas de la reacció de descomposició de l'ozó, el mecanisme proposat en una sola etapa ja s'ha vist que no pot ser. Si es considera el mecanisme proposat en dues etapes, les velocitats de reacció de cada etapa són:



Si l'etapa 1 fos la etapa lenta, $v_{\text{reacció}} \approx v_1$ però la llei de velocitat experimental no s'ajusta a la d'aquesta etapa. Per tant, aquesta no és l'etapa lenta.

Si l'etapa 2 fos l'etapa lenta $v_{\text{reacció}} \approx v_2$, ara la comparació entre les dues lleis de velocitat no és evident, ja que apareix la concentració de l'intermedi de reacció que és una dada desconeguda.

Quan es realitza l'experiment es coneixen les concentracions inicials de reactius, però no la dels intermedis. Per tant cal trobar una forma de relacionar la concentració dels intermedis (dada desconeguda) amb la dels reactius (dada coneguda).

Per això es modifica la proposta per la primera etapa: en lloc de considerar la reacció en un sol sentit pot ser un equilibri. És a dir que la molècula d'ozó es trenca per donar O_2 i O però que aquests es poden recombinar de nou. És a dir que la nova proposta de mecanisme és:

Etapa 1: $O_3 \rightleftharpoons O_2 + O$ la reacció directe té $v_1 = k_1[O_3]$ i la reacció inversa $v_{-1} = k_{-1}[O_2][O]$.

Etapa 2: $O_3 + O \rightarrow 2 O_2$ la llei de velocitat és $v_2 = k_2[O_3][O]$.

Tal i com s'ha comentat l'etapa 2 podria ser l'etapa lenta. Llavors vol dir que la 1 és la ràpida. Podem suposar (i veure si així s'obté una llei de velocitat que concordi amb l'experimental) que l'equilibri de l'etapa 1 és ràpid. Si és així la velocitat de reacció en sentit directa i invers és igual: $v_1 = v_{-1}$. Per tant, $k_1[O_3] = k_{-1}[O_2][O]$.

A partir d'aquesta expressió ja es pot trobar la concentració de l'intermedi en funció de concentració de reactiu:

$[O] = \frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2]}$. Aquesta $[O]$ es pot substituir en la llei de velocitat de l'etapa 2: $v_2 = k_2[O_3] \frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2]}$ i aquesta expressió es pot reordenar de forma que queda:

$$v_2 = \frac{k_2 k_1 [O_3]^2}{k_{-1} [O_2]} = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} [O_3]^2 [O_2]^{-1}$$

Comparant aquesta llei de velocitat amb l'**experimental**: $v_{\text{reacció}} = k[O_3]^2[O_2]^{-1}$ es pot veure que els termes de concentracions concorden i per tant la constant de velocitat de la reacció k serà: $k = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}}$.

Així doncs, el mecanisme proposat en que la primera etapa és un equilibri ràpid i la segona és l'etapa lenta s'ajusta a les dades experimentals d'estequiometria de la reacció i a la llei de velocitat determinada experimentalment. Suposar que l'etapa lenta és la 2, vol dir que es considera que $k_2 \ll k_1$ i k_{-1} .

Aproximació de l'estat estacionari

Aquest mètode l'aproximació que fa és considerar que durant la reacció la concentració de l'intermedi de reacció no canvia, es a dir que es manté constant.

Ho aplicarem a la mateixa reacció analitzada segons l'altre aproximació i considerant el mateix mecanisme:

Etapa 1: $O_3 \rightleftharpoons O_2 + O$ la reacció directe té $v_1 = k_1[O_3]$ i la reacció inversa $v_{-1} = k_{-1}[O_2][O]$. Equilibri ràpid

Etapa 2: $O_3 + O \rightarrow 2 O_2$ la llei de velocitat és $v_2 = k_2[O_3][O]$.

L'aproximació que es fa és que $[O] = \text{cnt}$. Això vol dir que la velocitat a la que es va formant el O i a la que va consumint-se (desapareixent) és igual.

El O es forma en l'etapa 1 en sentit directe. Es consumeix en l'etapa 1 en sentit invers i també en l'etapa 2. Per tant es pot escriure: $v_1 = v_{-1} + v_2$.

Substituint cadascuna de les velocitats: $k_1[O_3] = k_{-1}[O_2][O] + k_2[O_3][O] = [O](k_{-1}[O_2] + k_2[O_3])$.

D'aquesta expressió es pot trobar la $[O]$ que queda: $[O] = \frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}$.

Substituint-ho a la velocitat de l'etapa 2 queda: $v_2 = k_2[O_3] \frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]} = \frac{k_2 k_1 [O_3]^2}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}$.

Aproximació: si l'etapa lenta és la 2, llavors $k_2 \ll k_{-1}$ i per tant en el denominador: $k_2[\text{O}_3] \ll k_{-1}[\text{O}_2]$ i com que està sumant serà negligible. Així que quedarà: $v_2 = \frac{k_2 k_1 [\text{O}_3]^2}{k_{-1} [\text{O}_2]}$ que és la mateixa expressió que s'havia trobat fet servir el mètode de l'etapa limitant de velocitat.

Per tant, les dues aproximacions donen el mateix resultat, que s'ajusta be a les dades experimentals.

Comparant les dos metodologies per la reacció estudiada:

- En ambdós casos es considera que la velocitat de reacció serà v_2 però el que varia és la forma de trobar la concentració de l'intermedi de reacció.

- En el mètode de l'etapa limitant la concentració de l'intermedi es troba a partir de l'equilibri ràpid en l'etapa 1: $v_1 = v_{-1}$.

- En el mètode de l'estat estacionari es troba considerant que la seva concentració no canvia: $v_1 = v_{-1} + v_2$.

La reacció entre el fluor gas i el monòxid de nitrogen gas $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NOF}(\text{g})$ segueix la llei de velocitat $v = k[\text{NO}][\text{F}_2]$. El mecanisme proposat és en dues etapes i es forma fluor atòmic com a intermedi de reacció. Per què s'ha descartat el mecanisme en una sola etapa? Quines són les dues etapes que es poden proposar? Quina serà l'etapa lenta? ⁶⁰

Constant d'equilibri i velocitat de reacció

Quan un sistema està en equilibri, per exemple: $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$, la constant d'equilibri ens dona la relació de concentracions en la que es manté aquest equilibri, és a dir que la reacció no va en cap dels dos sentits. En aquest cas, la $K_{\text{eq}} = \frac{[\text{C}][\text{D}]}{[\text{A}][\text{B}]}$. Si la reacció està aturada vol dir que la velocitat en un sentit, $v_1 (\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D})$ és igual a la velocitat de la reacció en sentit contrari $v_{-1} (\text{C} + \text{D} \rightarrow \text{A} + \text{B})$. És a dir que en l'**equilibri** $v = v_{-1}$.

La llei de velocitat de cadascuna d'aquestes reaccions depèn de les concentracions, sent $v_1 = k_1[\text{A}][\text{B}]$ i per la reacció en sentit invers, $v_{-1} = k_{-1}[\text{C}][\text{D}]$

Com que les velocitats son iguals, en substituir els termes de concentració en la constant d'equilibri es troba la relació entre aquesta constant i les constants de velocitat: $K_{\text{eq}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$.

Efecte de la temperatura en la velocitat de reacció

La major part de reaccions es donen més ràpidament quan s'augmenta la temperatura. És a dir, la velocitat de la reacció es pot modificar variant la temperatura. Ara be, en la llei de velocitat no hi apareix la temperatura. Hi ha el terme de concentracions, els ordres parcials de reacció i la constant de velocitat. La concentració no varia amb la temperatura, per tant, ha de ser la constant de velocitat la que depèn de la temperatura. S'ha observat que, en general, si la temperatura s'augmenta 10 graus la velocitat de reacció es pot duplicar o en alguns casos augmentar encara més.

A partir de l'anàlisi de les dades cinètiques de diferents reaccions Arrhenius va observar que, en la majoria dels casos, la constant de velocitat estava relacionada amb la temperatura seguint la següent equació exponencial, que es coneix com **equació d'Arrhenius**: $k = A e^{-E_a/RT}$. En aquesta expressió E_a = **energia d'activació**, i A = **factor pre-exponencial**.

L'energia d'activació E_a tindrà, com és lògic, unitats d'energia, generalment s'expressa en joules o kJ per mol, i el valor de la constant dels gasos R ha de ser $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Per tant, ja es pot deduir veient l'equació que les unitats del factor pre-exponencial, A , han de coincidir amb les unitats de la constant de velocitat.

Cal recordar que les unitats de la constant de velocitat depenen de l'ordre global de reacció.

L'expressió exponencial de la constant de velocitat en funció de la temperatura es pot convertir a la forma logarítmica i queda: $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$.

Aquesta forma d'expressar-ho és útil ja que la representació gràfica de $\ln k$ en funció de $1/T$ dona una línia recta i el seu ajust permet trobar l'energia d'activació de la reacció E_a i el valor de A (figura 4.10), ja que el **pendent** de la recta és $-E_a/R$ i **l'ordenada a l'origen** correspon a $\ln A$.

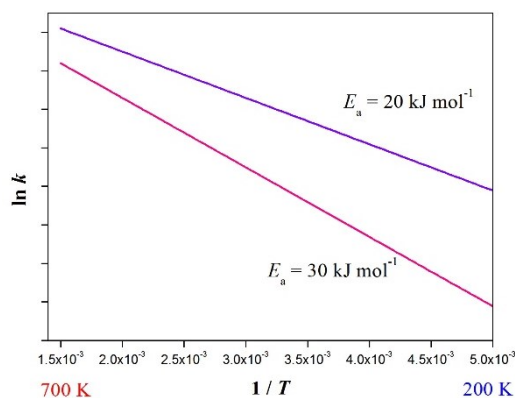


Figura 4.10 Representació gràfica de l'equació d'Arrhenius en la seva forma logarítmica, en la que es pot veure l'efecte del valor d'energia d'activació E_a considerat.

En variar el valor de A únicament canvia l'alçada on apareix la recta, mentre que modificar E_a canvia el pendent de la recta, presentant un major pendent com més gran és el valor de l'energia d'activació. Quan E_a és petita, el pendent de la recta no és molt pronunciat, això vol dir que la temperatura no influeix molt en la velocitat de reacció. En canvi, quan E_a és gran, el pendent és molt més gran, i la influència de la temperatura en la constant de velocitat és més important.

Com a resultat de la diferència en el pendent de la recta es pot observar que per valors de $1/T$ menors les dues rectes estan més properes que quan $1/T$ és gran. Un valor de $1/T$ petit correspon a major temperatura, per tant, a temperatures altes l'efecte del valor de l'energia d'activació en la constant de velocitat és menor que a temperatures baixes.

Per tant, **la constant de velocitat depèn de la temperatura** a la que es du a terme reacció. En canvi **l'energia d'activació no varia amb la temperatura**. Així que, si per una determinada reacció, es coneix la constant de velocitat a dues temperatures diferents, es pot obtenir fàcilment el valor de E_a .

Es resten les equacions a les dues temperatures:

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \left(\ln A - \frac{E_a}{RT_1}\right) - \left(\ln A - \frac{E_a}{RT_2}\right) \text{ i d'aquí simplificant i reordenant: } \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right).$$

Per tant, l'equació d'Arrhenius relaciona la constant de velocitat amb l'energia d'activació i la temperatura. Ara be, cal tenir present que tot i que moltes reaccions segueixen aquesta llei, no és vàlida per totes les reaccions. Hi ha algunes reaccions que no segueixen l'equació d'Arrhenius.

Què representa l'energia d'activació? Per passar dels reactius als productes es passa per un estat de transició que té més energia potencial que els reactius. La diferència d'energia potencial que hi ha entre aquest estat de transició i els reactius és el que s'anomena energia d'activació. És a dir, és la barrera energètica que s'ha de superar per formar els productes (figura 4.11). Si la barrera és baixa, l'energia d'activació és petita, les molècules tindran més facilitat per accedir a l'estat de transició. Si l'estat de transició està a energia alta, E_a gran, llavors cal aportar més energia a les molècules per tal de que superin la barrera energètica. En la figura 4.10 s'ha vist que per valors de E_a petits la temperatura no influeix massa en la constant de velocitat k , mentre que per valors

de E_a gran, una major temperatura dona un valor de k més gran i per tant una major velocitat de reacció. Per tant, l'energia tèrmica ajuda a superar la barrera energètica.

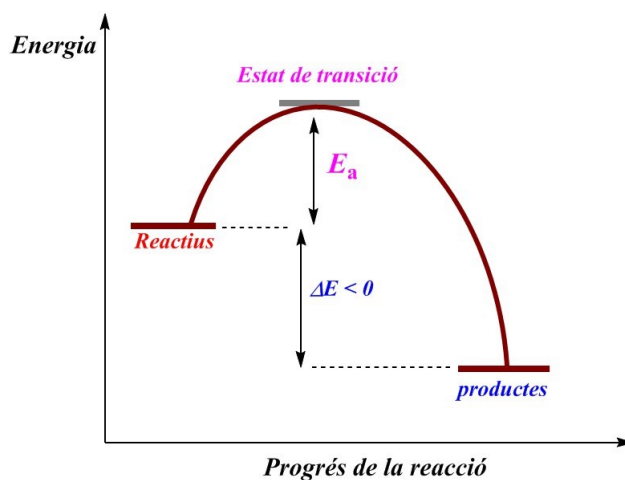


Figura 4.11 Perfil de reacció. L'energia d'activació, E_a , representa la barrera energètica a superar per tal que de la reacció tingui lloc.

A partir de les dades experimentals es pot conèixer la constant de velocitat i trobar l'energia d'activació, que és la barrera energètica que s'ha de superar per que hi hagi reacció. Ara be, això no ens aporta informació sobre què representen aquests paràmetres. Quina relació tenen amb la temperatura? Per poder-ho explicar cal entendre com es produeix una reacció i per això es fa servir la **teoria de les col·lisions**.

Teoria de les col·lisions

Aquesta teoria s'aplica a reaccions bimoleculares en fase gas, o sigui reaccions entre dues molècules, per exemple, A i B.

Quan es dona una reacció química hi ha redistribució electrònica, que pot comportar trencament i/o formació d'enllaços o transferència d'electrons. Per tal de que aquesta redistribució sigui possible cal que les molècules de reactiu xoquin o col·lideixin.

Breu aclariment sobre lèxic català: En català "colisionar" no existeix, es diu col·lidir. Les entitats que han de reaccionar han de topiar, xocar o col·lidir: tot significa el mateix. En canvi, sí que es correcte dir col·lisió: hi ha una col·lisió entre dues molècules, o be hi ha un xoc entre dues molècules.

Les molècules de gas estan en constant moviment, i per tant, tenen una determinada energia cinètica, E_{cin} ; la teoria de les col·lisions considera que aquesta E_{cin} es manté constant si no es modifica la temperatura.

L'altra consideració que fa aquesta teoria és que quan les molècules xoquen entre elles es poden transferir energia una a l'altra.

Per tant, la velocitat de reacció depèn de dos factors:

- La freqüència dels xocs. Com més cops xoquin les molècules, més probabilitats hi ha de pugui produir-se la reacció.

- L'energia involucrada o intercanviada en el xoc. Si l'energia del xoc és baixa, pot no ser suficient per arribar a l'estat de transició (figura 4.11) que és l'estat en el que alguns enllaços han començat a debilitar-se i pot ser que se'n comencin a formar d'altres.

Per exemple en la reacció entre el $\text{Cl}_2(\text{g})$ i el $\text{H}_2(\text{g})$ es pot passar per un estat de transició que involucra els quatre àtoms (figura 4.12). Els enllaços inicials són més febles i es comença a formar un cert enllaç entre els àtoms d'hidrogen i de clor.

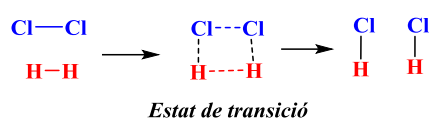


Figura 4.12 Formació de l'estat de transició en la reacció entre $\text{H}_2(\text{g})$ i $\text{Cl}_2(\text{g})$ per formar $\text{HCl}(\text{g})$.

Ara be, per tal de que es pugui formar l'intermedi de reacció les molècules han de topiar de forma adequada, és a dir han de fer-ho en una orientació que afavoreixi el reordenament electrònic. En la figura 4.13 es poden veure diferents orientacions de xoc entre el Cl_2 i H_2 . Només una d'elles permet la formació de l'estat de transició.

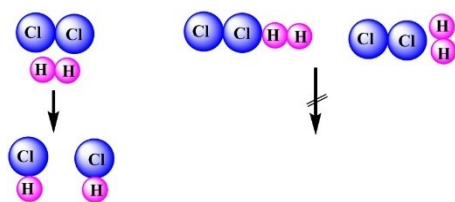


Figura 4.13 Possibles xocs entre una molècula de Cl_2 i una de H_2 per formar HCl ; tan sols les col·lisions que tenen l'orientació adequada permeten la redistribució dels enllaços.

Per tant, cal que les molècules xoquin amb una determinada orientació perquè la reacció sigui possible. De totes formes, aquest factor no és el més rellevant, la fracció de molècules que xoquen i no permeten la redistribució d'electrons és relativament petita.

El factor limitant, que afecta substancialment a la velocitat de reacció, és l'energia involucrada en el xoc. La reacció té lloc si es pot arribar a superar la barrera de l'estat de transició, és a dir que si l'energia del xoc és igual o més gran que l'energia d'activació ($E_{\text{xoc}} \geq E_a$), la reacció progressa. Ara be, si l'energia intercanviada en el xoc és massa petita les molècules se separen després del xoc sense haver sofert cap canvi.

Aquest factor energètic és el més important, ja que bona part dels xocs que es produeixen no tenen prou energia i per tant no són efectius, no es pot formar l'estat de transició.

L'energia de la col·lisió està relacionada amb l'energia cinètica de les molècules de gas. Com més elevada és la temperatura més gran és l'energia cinètica de les molècules i s'afavoreix que les col·lisions siguin efectives.

En el capítol 3.1 en parlar dels gasos ja s'ha vist que hi ha una certa dispersió en la velocitat mitjana amb que es mouen les molècules, en funció de T i la massa molar. La gràfica de fracció de molècules que tenen una determinada velocitat (figura 3.2) es pot reconvertir expressant-ho en funció de l'energia cinètica. Així en la figura 4.14 es presenta la fracció de molècules que tenen una determinada energia cinètica, en funció de la temperatura a la que estigui la mostra. L'energia mínima que s'ha d'assolir per tal de que es formi l'estat de transició, E_a , està marcada en vermell en la gràfica. Es pot veure que hi ha molt poques molècules que a 100 K tinguin energia cinètica suficient per donar un xoc eficaç, mentre que a 300 K la proporció és molt més gran.

L'àrea total sota la corba, a partir del valor de $E_{\text{cin}} = E_a$ és proporcional al nombre de molècules que tenen una energia suficient per donar un xoc efectiu. Per tant, la fracció de molècules que donen un xoc efectiu són les que compleixen que $E_{\text{cin}} \geq E_a$, i correspon a $e^{-E_a/RT}$.

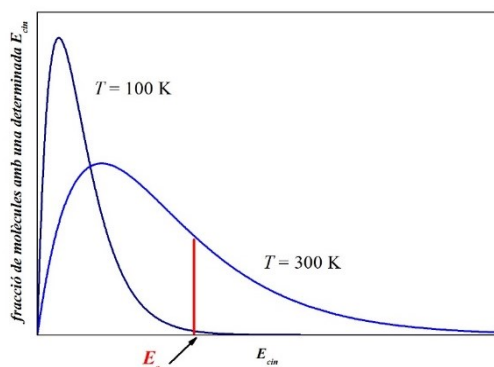


Figura 4.14 Distribució de Maxwell-Boltzmann, en la que es veu la fracció de molècules que tenen un determinat valor de energia cinètica E_{cin} . Les molècules amb $E_{cin} \geq E_a$ donaran un xoc eficaç. La fracció de molècules que ho compleixen és proporcional a la superfície que queda sota la corba.

La velocitat de reacció és el producte del nombre total de xocs multiplicat per la fracció de xocs que superen la barrera energètica.

Per tant, cal saber quantes col·lisions hi ha per segon, és a dir la freqüència de xoc. A partir de la teoria cinètica dels gasos es troba que, per dos gasos A i B, la **freqüència de col·lisió** depèn de les concentracions:

Freqüència de xoc = $\sigma \bar{v}_{rel} N_A^2 [A][B]$ sent σ = àrea de contacte quan es produeix el xoc i \bar{v}_{rel} = velocitat relativa mitjana.

La velocitat relativa mitjana té una expressió similar a la velocitat quadràtica mitjana de la que s'ha parlat en el capítol 3.1 de gasos. En aquest cas, en la velocitat relativa hi influeix la massa molar dels dos gasos involucrats,

així que s'utilitza la **massa reduïda μ** sent $\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$ i $\bar{v}_{rel} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$.

Per tant, es pot veure que:

- La freqüència de xoc depèn de la mida de les molècules de gas: les molècules més voluminoses tindran més superfície de contacte durant el xoc i més possibilitats de topar amb una altra molècula.
- Com més elevada sigui la concentració, més probabilitat hi ha de que les molècules es trobin i xoquin.
- L'augment de la temperatura fa augmentar la velocitat relativa de les molècules i en conseqüència fa augmentar la freqüència de xoc.

Tenint en compte que **velocitat = freqüència de xoc x fracció molècules amb $E_{cin} \geq E_a$** substituint cadascun d'aquest termes queda: $v = \sigma \bar{v}_{rel} N_A^2 [A][B] e^{-E_a/RT}$.

Aquesta expressió es comparable amb la llei de velocitat $v = k[A][B]$ en la que $k = A e^{-E_a/RT}$; per tant si es reordena l'expressió obtinguda: $v = \sigma \bar{v}_{rel} N_A^2 e^{-E_a/RT} [A][B]$ es pot veure que:

- El factor pre-exponencial $A = \sigma \bar{v}_{rel} N_A^2$ depèn de la velocitat de les partícules i de la seva superfície de contacte. En alguns llibres se l'anomena també factor de freqüència.
- L'energia d'activació és l'energia cinètica mínima que han de tenir les partícules per tal de que el xoc sigui eficaç.

Per tant, la teoria de les col·lisions permet entendre l'origen dels paràmetres cinètics, de què depèn la constant de velocitat, el factor de freqüència i l'energia d'activació.

En fase gas les reaccions es poden explicar per la teoria de les col·lisions, és a dir que les molècules xoquen. En les reaccions que tenen lloc en solució, les molècules i/o ions pot ser que no xoquin sinó que tan sols s'apropin.

*La constant de velocitat té valors diferents en funció de la temperatura a la que es realitza la reacció, en canvi, l'energia d'activació és independent de la temperatura. De què depèn?*⁶¹

Els perfils de reacció són molt variats. A mode d'exemple en la figura 4.15 es poden veure dos perfils ben diferents: en un d'ells (esquerra) la reacció és termodinàmicament possible, ja que la variació d'energia potencial és negativa ($\Delta E_p < 0$), els productes tenen menor energia que els reactius, però pot ser que l'energia d'activació sigui massa gran i no es pugui donar la reacció. En aquest cas es, tot i ser termodinàmicament possible, no ho és cinèticament: la velocitat seria extremadament lenta.

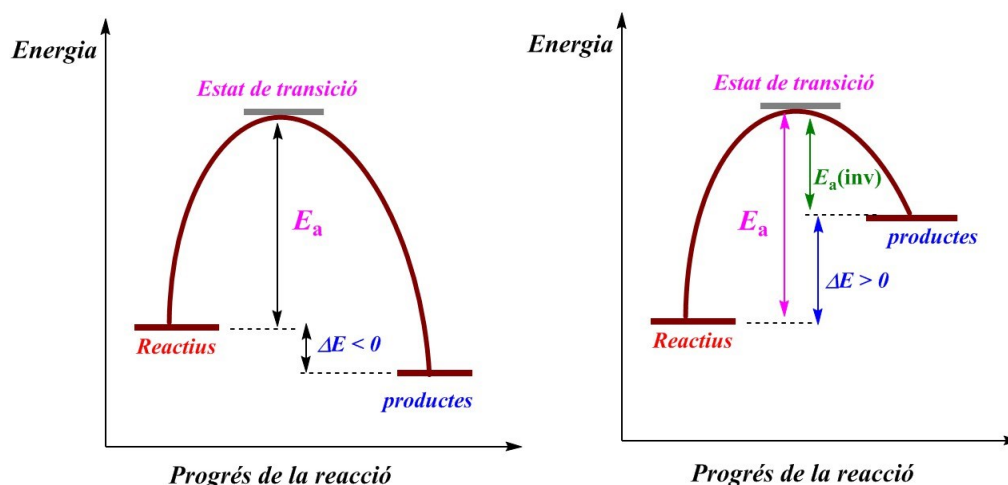
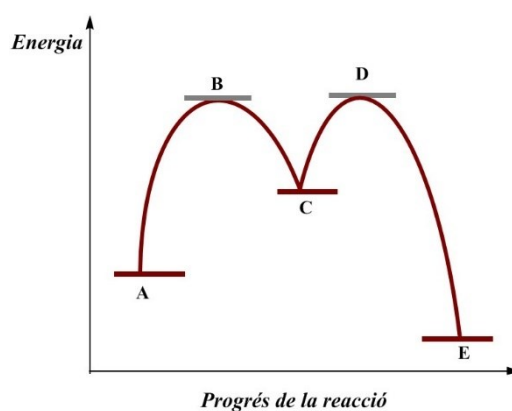


Figura 4.15 Perfil de reacció per una reacció permesa termodinàmicament (esquerra) i prohibida termodinàmicament (dreta).

En la figura 4.15 (dreta) la diferència d'energia entre reactius i productes és positiva, el que indica que termodinàmicament la reacció no és possible, en el sentit que s'ha plantejat, independentment de que l'energia d'activació E_a sigui gran o petita. En canvi, la reacció inversa, serà energèticament favorable i a més, la barrera energètica per formar l'estat de transició és menor, el que indica que en sentit invers la reacció és possible des del punt de vista de la termodinàmica i de la cinètica.

En la figura 4.16 es mostra el perfil d'una determinada reacció. Identifiqueu què representen A, B, C i D. Indiqueu en quantes etapes es dona la reacció i si és en més d'una etapa, indiqueu justificadament quina és l'etapa limitant de la velocitat.



*Figura 4.16 Perfil de reacció.*⁶²

A partir de tot el que s'ha comentat fins ara es pot veure que la velocitat de reacció es pot augmentar, utilitzant una temperatura més elevada, o bé augmentant la concentració de reactius. Quan són reaccions en fase heterogènia, per exemple, un reactiu en fase líquida i l'altre en fase sòlida, la velocitat pot augmentar si augmenta la superfície de contacte. Per exemple triturant bé el sòlid, ja que en ser partícules més petites hi ha més contacte amb el líquid.

Una altra forma d'augmentar la velocitat de reacció és disminuint l'energia d'activació i això s'aconsegueix modificant el mecanisme pel que es dona la reacció. Això és el que fan els catalitzadors.

4.4 Catàlisi

Una forma d'augmentar la velocitat de reacció sense modificar la temperatura o les concentracions és afegint un agent extern, que participi en la reacció, modifiqui el mecanisme i per tant, redueixi la barrera energètica E_a , i que es recuperi al final. Aquest agent extern és el que es coneix com a **catalitzador**.

El catalitzador proporciona un **camí alternatiu**, amb una **E_a menor**; això fa que la reacció sigui més ràpida. Per tant, el mecanisme de reacció és diferent en la reacció catalitzada i no catalitzada.

El catalitzador **participa en la reacció**, però la seva **concentració no varia** al llarg del procés. És a dir al final es recupera en la mateixa concentració. Això és un gran avantatge tant en processos industrials com en els que es donen en els éssers vius, ja que es pot utilitzar diversos cops. Com que el catalitzador intervé en la reacció **apareix en la llei de velocitat**.

Els **productes** que s'obtenen al final de la reacció són **els mateixos** tant si la reacció es fa en presència com en absència de catalitzador.

En alguns casos, un dels productes formats pot actuar de catalitzador, llavors es diu que la reacció és **autocatalitzada**.

Una reacció sempre es dona per la via més ràpida que troba. Per tant, si una reacció és autocatalitzada, inicialment segueix un mecanisme, però quan ja s'ha format una mica del producte que actua com a catalitzador la reacció es dona seguint la via catalitzada, que és més ràpida. És a dir, comença amb un mecanisme i després en fa servir un altre.

En la figura 4.17 es compara el perfil d'una reacció en absència i en presència de catalitzador. L'entalpia de la reacció, o la diferència d'energia entre la que tenen els productes i els reactius, és la mateixa, ja que la reacció global és la mateixa. El que canvia és l'estat de transició, que té menor energia, i per això augmenta la velocitat.

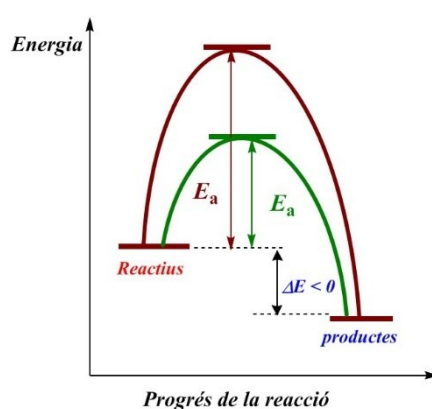


Figura 4.17 Perfil de reacció per veure l'efecte del catalitzador en l'energia d'activació: sense catalitzador (marró) i amb catalitzador (verd).

Aquesta figura és la que es troba en molts llibres de text, per tal de visualitzar l'efecte del catalitzador en l'energia d'activació. No obstant, en presència de catalitzador la reacció es dona en etapes, per tant el perfil ha de ser en dues etapes, com es mostra en la figura 4.18.

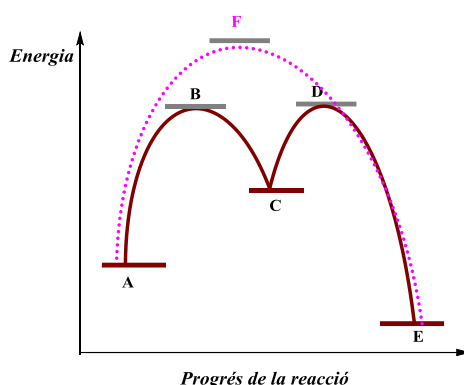


Figura 4.18 Perfil de reacció: sense catalitzador (marró, línia contínua) i amb catalitzador (fucsia, línia discontinua).

El procés pel qual la velocitat d'una reacció augmenta degut a la presència d'un agent extern, el catalitzador, s'anomena catàlisi. Ara be, la catàlisi es pot dividir en tres grups en funció del tipus de catalitzador que s'utilitza:

Catàlisi homogènia: els reactius i el catalitzador estan en la mateixa fase.

Catàlisi heterogènia: els reactius i el catalitzador estan en dos fases diferents. En general el catalitzador és un sòlid, en pols o bé un material molt porós; en ambdues situacions hi ha molta superfície de contacte, el que afavoreix la reacció.

Catàlisi enzimàtica: el catalitzador és un enzim. Les reaccions enzimàtiques es donen en els éssers vius, i el catalitzador és una proteïna que té unes característiques específiques per interaccionar amb un dels reactius i catalitzar la reacció.

RESSOLUCIÓ DE QUESTIONS

¹ La vermella.

² No, ja que és un valor constant.

³ Sí, és un cas concret de l'equació de Rydberg. Per tant, $n_1 = 2$, ja que els nivells superiors tenen $n > 2$. L'electró no arriba fins a l'estat fonamental sinó que va des de nivells superiors al $n_1 = 2$.

⁴ Com que va a parar a un nivell de menor energia, partint del mateix nivell energètic, la radiació emesa tindrà una energia més gran. Per tant si la sèrie de Balmer correspon a la regió del visible, la sèrie de Lyman correspondrà a la regió del UV.

⁵ L'energia que es necessita per excitar l'electró és la mateixa que s'allibera quan es desexcita. Per tant ha de tenir la mateixa longitud d'ona.

⁶ No. Ha de coincidir amb la diferència d'energia entre dos nivells energètics, ja que com hem dit no pot quedar en l'espai intermedi.

⁷ No. El que es necessita és radiació d'una determinada energia i la intensitat no modifica l'energia dels fotons, només modifica el nombre que n'hi ha.

⁸ La funció de treball és una energia per tant $\Phi = h \nu_0$ sent ν_0 la freqüència llindar.

⁹ No. La funció de treball no és la mateixa, per tant l'energia que queda per convertir-se en energia cinètica és diferent. I per tant, com que la massa de l'electró és la mateixa (no depèn del metall ja que els electrons són tots iguals) la velocitat és diferent. Concretament, en aquest cas, el Fe té els electrons més atrets que el Na (més endavant es veurà el perquè) i per tant consumeix més energia per arrencar l'electró, per tant en queda menys de disponible per passar a energia cinètica.

¹⁰ Si es desplacen a la mateixa velocitat el que les diferencia és la seva massa. Com més gran sigui la massa més petita serà la longitud d'ona associada. Si aquest valor és molt petit, vol dir que les ones estan molt juntes, i per tant no serà observable el seu comportament com a ona. Per una massa 1 g $\lambda = 6,63 \cdot 10^{-29}$ m, és un valor molt petit, excessivament petit com per ser observat. Per això se l'hi veu el comportament com a partícula i no el de ona. En canvi per l'electró, la longitud d'ona seria $\lambda = 0,73$ m.

¹¹ Un valor d'incertesa petit indica que la precisió de la mesura és gran.

¹² Per una ona: $E = h \nu = hc/\lambda$.

¹³ Per la vermella 1, i per la verda 8.

¹⁴ L'energia del nivell depèn de Z^2 i $Z_{\text{He}} = 2$ mentre $Z_{\text{H}} = 1$, per tant pel catió He^+ el valor de E_1 és més negatiu que pel H, és a dir que el seu electró té menys energia en el nivell $n = 1$ que l'electró del H en el nivell $n = 1$.

¹⁵ No, ja que l'energia de cada nivell depèn de $1/n^2$. A mesura que n augmenta la separació entre els nivells es fa més petita.

¹⁶ No, mai.

¹⁷ Poder penetrant del $3s > 3p > 3d$.

¹⁸ Presenta un node angular. Com que l'orbital està situat sobre l'eix x, hi ha un pla nodal que correspon al pla yz.

¹⁹ Sempre més petita. La presència dels altres electrons fa disminuir la seva capacitat d'atracció. Mai pot fer augmentar el nombre de protons al nucli.

²⁰ El radi atòmic del Na és més petit que el del Cs ja que l'electró està en un nivell $n = 3$ ($3s$) mentre que en el Cs està en el $n = 6$ ($6s$), per tant el Na atreu més fortament l'electró i requereix més energia per arrancar-lo. $I(\text{Na}) > I(\text{Cs})$.

En comparar Na i Al: els dos elements estan en el mateix període, per tant l'atracció nucli·electró depèn de la Z_{ef} . En avançar cap a la dreta del període la Z augmenta, per tant la càrrega al nucli augmenta. El nombre d'electrons també augmenta, però es col·loquen en el mateix nivell, el més extern, per tant, no apantallen al nucli. El resultat és que la Z_{ef} augmenta, i com a conseqüència l'atracció nucli·electró és més forta. Per tant en el cas del Al cal més energia per arrancar-li un electró.

²¹ La $Z_{\text{ef}}(\text{O}) > Z_{\text{ef}}(\text{N})$ per tant es podria esperar que $I_1(\text{O}) > I_1(\text{N})$, però experimentalment s'ha vist que no és així. Vol dir que hi ha algun altre factor que fa que els electrons del N estiguin més retinguts, o que el N sigui més estable. En tots dos casos el nivell del que s'extreu l'electró és el mateix. Per tant, l'explicació està en la configuració electrònica de la capa de valència. O: $2s^2 2p^4$ i el N $2s^2 2p^3$. En el N els tres orbitals p tenen 1 electró cadascun. En el O en un dels orbitals hi ha dos electrons, per tant hi ha una certa repulsió entre ells que afavoreix que costi menys energia arrancar-lo.

²² Negatiu. Els gasos nobles tenen configuració electrònica de capa plena o capa tancada, per tant guanyar un electró extra implica posar-lo en un nivell superior. Això requereix aportar energia, i per tant, $AE < 0$.

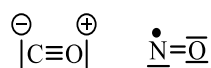
²³ El Cl necessita compartir 1 electró per arribar a tenir els 8 electrons al voltant, per tant s'uneix a un altre Cl, mentre que el Ne ja té 8 electrons al seu voltant, no necessita compartir-los amb ningú.

²⁴ L'àtom d'hidrogen només té 1 electró, per tant només pot formar un enllaç.

²⁵ El S té els electrons menys atrets que el O, per tant és l'àtom central. Tots dos elements tenen 6 electrons en la capa de valència, per tant han de compartir dos electrons. En el cas de l'oxigen en compartir dos electrons amb el S, forma un doble enllaç. En el cas del S si comparteix dos electrons amb cada oxigen forma dos dobles enllaços. Ha compartit 4 electrons, per tant n'hi queden dos a sobre, com parells solitaris. És a dir que el S té 1 parell solitari + 4 parells d'enllaç compartits = 5 parells d'electrons. O sigui que sobrepassa l'octet, però pot fer-ho. $\overline{\text{O}}=\overline{\text{S}}=\overline{\text{O}}$

²⁶ No es poden formar dos dobles enllaços. Si el N comparteix 2 electrons amb cada O el cinquè electró quedarà sobre el N, llavors al seu voltant tindria 9 electrons, i això no pot ser. Per tant hi ha dues formes ressonants, en les que hi ha un doble enllaç repartit entre les dues posicions. Una càrrega formal + sobre el N i una negativa repartida entre els dos O. per tant ordre d'enllaç N-O = 1,5. El N no compleix l'octet ja que al seu voltant té 7 electrons. No pot arribar a 8. Entre quedar-se curt o sobrepassar-lo, com que no té orbitals d disponibles a la capa de valència el més favorable és que no arribi a l'octet.

²⁷ La molècula de CO té 10 electrons i per tal de que els dos àtoms complexin l'octet cal que formin un triple enllaç, quedant la càrrega negativa sobre el C i la positiva sobre el O. En el cas de la molècula de NO hi ha 11 electrons de valència, per tant ha de quedar un electró desaparellat. No es pot formar un triple enllaç ja que el N sobrepassaria l'octet. Per tant, ha de formar-se un doble enllaç.



²⁸ Si es col·loquen els parells d'electrons en l'eix entre ells no hi ha repulsions, ja que estan molt allunyats, però cadascun d'ells està a 90° dels tres enllaços del pla, per tant hi ha 6 repulsions del tipus $E \cdots -$. en canvi si es col·loquen els dos parells d'electrons E en el pla, entre ells la repulsió és petita i hi ha un total de 4 repulsions les repulsions $E \cdots -$.

²⁹ Sobre l'oxigen hi ha dos parells d'electrons, per tant les repulsions $E \cdots E > - \cdots -$; o sigui que els parells d'electrons sobre el O tendeixen a separar-se més i això obliga als dos enllaços a estar més propers. L'angle

d'enllaç H-O-H serà menor que el teòric per un tetràedre ($109,5^\circ$) i es pot esperar que sigui menor que l'angle H-N-H de la molècula d'amoniac. El valor experimental és de $104,5^\circ$ que concorda amb el que es podia esperar.

³⁰ La geometria en la que es disposen els dos enllaços i l'electró solitari sobre el N és plana trigonal. Per tant l'angle esperat seria de 120° . Aquesta molècula presenta un ordre d'enllaç N-O = 1,5 ja que hi ha ressonància. Per tant per una banda hi ha la repulsió entre dos enllaços amb ordre d'enllaç 1,5 i per l'altra la repulsió entre aquests enllaços i l'electró solitari. A priori ja podríem suposar que la repulsió entre els dos enllaços amb ordre d'enllaç 1,5 serà major que la que tenen amb un sol electró sobre el N, per tant es d'esperar que l'angle d'enllaç sigui més gran que l'ideal. Això concorda amb la dada experimental.

En el cas de la molècula d'ozó la geometria és similar, però en aquest cas hi ha un parell d'electrons sobre l'àtom d'oxigen central. En aquest molècula l'angle O-O-O és menor que l'ideal. Això indica que la repulsió entre el parell d'electrons E i l'enllaç d'ordre 1,5 és major que entre dos enllaços.

³¹ L'anió carbonat presenta ressonància i per tant tots els enllaços tenen el mateix ordre d'enllaç $oe = 1 + 1/3$, per tant les repulsions entre ells són totes iguals. Com que sobre el C no hi ha cap parell d'electrons no compartir la geometria al voltant del C és plana trigonal i els angles O-C-O es pot esperar que siguin tots iguals i de 120° . En canvi en la molècula d'àcid carbònic H_2CO_3 no hi ha formes ressonants; hi ha dos enllaços C-O senzills i un de doble. Per tant les repulsions = $\cdots - > - \cdots -$. O sigui que els angles $O=C-O > 120^\circ$ i el $O-C-O < 120^\circ$.

³² La molècula ClF_3 té una geometria en forma de T per tant els moments dipolars en l'eix axial es compensen però no es compensa el del pla. En canvi en la molècula XeF_4 es compensen els 4 moments dipolars que estan en el pla.

³³ Cada C forma tres enllaços s per tant calen tres OH, que es formen per combinació de 3 orbitals atòmics: el $2s$ i dos dels orbitals $2p$. Si considerem que la molècula està en el pla xy els dos orbitals p involucrats en la hibridació seran el $2p_x$ i $2p_y$ i l'orbital $2p_z$ que no s'ha hibridat serà el que formarà un enllaç π amb el mateix orbital del C veí.

³⁴ En aquest cas l'espècie té un electró menys, en queden 11. Per tant estem treient un electró d'un OM antienllaçant, amb el que es reforça l'enllaç. Es pot comprovar calculant l'ordre d'enllaç: $oe = (8-3)/2 = 2,5$. Per tant, l'ordre d'enllaç augmenta, la distància d'enllaç disminueix i l'enllaç serà més fort que en la molècula O_2 .

³⁵ En aquest cas l'electró extra ocupa un OM antienllaçant, per tant fa disminuir l'ordre d'enllaç, i per tant la distància d'enllaç augmenta.

³⁶ Quan s'afegeix un electró (HF^-) l'electró extra ocuparà l'orbital antienllaçant, per tant l'enllaç s'afeblirà, i de retruc la distància H-F augmentarà. En canvi quan s'extreu un electró (HF^+), l'electró que s'extreu està en un orbital no enllaçant, per tant es pot esperar que no afecti a la força de l'enllaç i per tant no es modificaria la distància d'enllaç.

³⁷ No, ja que les condicions de P i T no són les mateixes. La pressió atmosfèrica a més alçada és menor.

³⁸ Considerant un comportament ideal, el seu volum molar serà igual, ja que no depèn del tipus de gas que és sinó tan sols de les condicions de P i T .

³⁹ La massa molar del CO_2 és més gran que la del O_2 , per tant la seva densitat és major en les mateixes condicions de P i T . En ser un gas més dens tendeix a ocupar la part baixa de l'habitació mentre que el O_2 va cap a la part alta de la sala. Hi ha els dos gasos a tot arreu, però en diferent concentració. En un espai molt ple de gent hi ha més concentració de diòxid de carboni, i aquest s'acumula a la part baixa (més a prop del terra) ja que és menys lleuger, per tant hi ha menys oxigen i es respira pitjor.

⁴⁰ La densitat d'un gas és inversament proporcional a la temperatura, per tant l'aire calent té una densitat menor que l'aire fred, i tendeix a ocupar les parts altes de l'habitació mentre que l'aire fred, que és més dens ocuparà les parts més baixes.

⁴¹ El nombre de mols d'O₂ no canvia però el que sí que canvia és el nombre de mols totals. Per tant la fracció molar del O₂ quan l'aire és sec o humit serà diferent. En l'aire humit en la mescla hi ha vapor d'aigua a més dels altres components de l'aire. Per tant $x(\text{O}_2)$ aire humit < aire sec i per la mateixa pressió total P ens donarà que la P_{O_2} serà menor quan l'aire és humit que si està sec.

⁴² Si, ja que en un mol hi ha $6,02 \cdot 10^{23}$ molècules; les molècules tenen un volum fixe, el que canvia és la separació entre elles, el volum que ocupa un mol de molècules varia en funció de la P o la T .

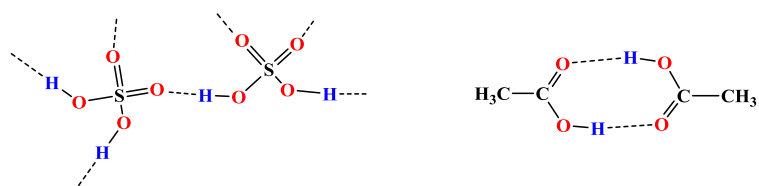
⁴³ El pentà, és una cadena $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ per tant hi ha més punts d'interacció amb les molècules veïnes, més polaritzable que el 2,2-dimetilpropà $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ que té una forma més semblant a una pilota, i per tant menys zones d'interacció. Així que el pentà tindrà un P_{eb} major, el de 36 °C.

⁴⁴ El F té 4 parells d'electrons al seu voltant: 1 d'enllaç i 3 solitaris, per tant és del tipus AXE_3 i l'hi correspon una disposició tetraèdrica dels parells d'electrons al seu voltant. Com que l'enllaç per pont d'hidrogen es forma amb un dels parells d'electrons solitaris l'angle esperat per una geometria tetraèdrica ideal seria de 109,5°. La interacció entre dues molècules amb entorn electrònic tetraèdric no pot donar mai una cadena lineal, i els angles no poden ser 180°. Les distàncies F-H seran de dos tipus: quan hi ha enllaç covalent, dins de la molècula HF la distancia és curta, mentre que quan l'enllaç és per pont d'hidrogen la distancia és major.

⁴⁵ L'amoniac té N amb 1 parell d'electrons solitari i H unit a N, per tant pot formar enllaç per pont d'hidrogen en canvi la fosfina, tot i tenir la mateixa geometria no en pot formar ja que el P és menys electronegatiu que el N. Per tant el $P_{\text{eb}}(\text{NH}_3) > P_{\text{eb}}(\text{PH}_3)$.

⁴⁶ En els grups 15, 16 i 17, el cap de grup pot formar enllaços per pont d'hidrogen i els seus compostos hidrogenats tenen un P_{eb} superior a l'esperat i a la resta de compostos anàlegs del grup. En canvi, en el grup 14, el C ja no és tant electronegatiu com F, O o N, i no pot formar enllaços per pont d'hidrogen. Per altra banda, en els compostos hidrogenats d'aquest grup AX_4 , l'àtom A no té parells d'electrons solitaris. Per tant en el CH_4 no es compleix cap de les condicions per formar enllaços per pont d'hidrogen, per tant el P_{eb} depèn de forces de Van der Waals. És a dir que el SiH_4 que és més voluminós, és més polaritzable que el CH_4 , i per tant les atraccions són més grans així que $P_{\text{eb}}(\text{SiH}_4) > P_{\text{eb}}(\text{CH}_4)$.

⁴⁷ Les interaccions per pont d'hidrogen es donen amb els grups O-H i els grups =O. El H_2SO_4 el podem escriure com $\text{SO}_2(\text{OH})_2$, hi ha dos enllaços S=O en que l'oxigen té dos parells d'electrons solitaris. Per altra banda hi ha dos grups S-O-H que compleixen que el H està unit a O, que és molt electronegatiu. Per tant es pot formar enllaç entre els fragments $\text{S}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}-\text{S}$. El mateix passa amb l'àcid acètic, en que hi ha les interaccions $\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}-\text{C}$.



⁴⁸ La diferencia entre aquests dos líquids és que l'etanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ presenta interaccions intermoleculars del tipus enllaç per pont d'hidrogen, ja que hi ha un H unit a O, i aquest àtom té parells d'electrons solitaris. En canvi en el dietilèter $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ no hi ha cap H unit a O o a cap àtom molt electronegatiu. Per tant no pot formar enllaços per pont d'hidrogen. En aquest cas les interaccions intermoleculars seran forces de Van der Waals i interaccions dipol-dipol que són més febles que l'enllaç per pont d'hidrogen. Per tant el dietilèter és més volàtil que l'etanol (passa més fàcilment a gas, a temperatura més baixa) i en conseqüència la seva pressió de vapor serà més elevada (en les mateixes condicions hi ha una proporció més gran de compost en fase gas en equilibri amb la fase líquida).

⁴⁹ L'àtom de S té 6 electrons de valència, per arribar a 8 electrons, octet, cal que en comparteixi dos, o sigui que ha de formar dos enllaços amb S veïns. Si la seva fórmula és S_8 indica que són molècules formades per 8 àtoms de S, units amb enllaç covalent, per tant aquesta forma al·lotròpica és un sòlid molecular. En canvi quan la fórmula és tan sols S indica que és un sòlid covalent. Per tant quan és un sòlid covalent té un P_f més gran que si és sòlid molecular.

⁵⁰ En el NaCl la diferencia d'electronegativitat entre Na i Cl és gran, són dos elements molt allunyats en la taula periòdica. Per tant el seu enllaç és molt iònic. En canvi en el clorur de plata, la diferencia d'electronegativitats entre el Cl i Ag és menor, estan més propers a la TP, per tant l'enllaç és iònic amb una certa contribució covalent d'enllaç i el compost és menys soluble en aigua.

⁵¹ Aquests dos compostos estan formats per un catió alcalinoterri, del grup 2, la diferencia d'electronegativitats amb el Cl és gran, estan molt allunyats a la TP. Es podria esperar que en ambdós casos fossin sòlids amb un marcat caràcter iònic. Ara bé, el Be^{2+} és un catió amb radi molt petit i una càrrega força gran, és a dir que té una relació q/r gran, per tant és un catió polaritzant. En quant a l'aníó, el clorur és una mica voluminós, per tant el seu núvol electrònic es pot distorsionar, és a dir és polaritzable. La presència d'un catió polaritzant i una anió polaritzable fa que hi hagi un cert solapament entre els seus orbitals, i per tant una certa contribució covalent a l'enllaç. És a dir en el cas del $BaCl_2$ l'enllaç és essencialment iònic, mentre que en el cas del $BeCl_2$ és iònic-covalent.

⁵² $CaSO_4$ sòlid iònic, enllaç iònic entre els dos ions i enllaços covalents S-O, amb un ordre d'enllaç 1,5; H_2SO_4 sòlid molecular amb forces intermoleculars del tipus enllaç per pont d'hidrogen; SiO_2 sòlid covalent, tots els enllaços Si-O són covalents; CO_2 , sòlid molecular, amb forces intermoleculars tipus Van der Waals, i intramoleculars enllaç covalent C-O amb ordre d'enllaç 2; He sòlid molecular, entre les molècules monoatòmiques hi ha forces de Van der Waals; Li sòlid metàl·lic, amb enllaç metàl·lic. Els P_f i P_{eb} més baixos corresponen als sòlids moleculars, i entre el CO_2 i He el tindrà el que presenti unes forces intermoleculars més febles. Les forces de Van der Waals depenen de la polaritzabilitat, és a dir del volum de la molècula. Com que el He és més petit, és menys polaritzable i les forces de Van der Waals seran més febles. Per tant tindrà els P_f i P_{eb} menor.

⁵³ No, en cada interval de temps la velocitat mitjana serà diferent. En quedar menys concentració de reactiu la velocitat va disminuint.

⁵⁴ No, dependrà de l'ordre de reacció. La velocitat de reacció ha de quedar amb unitats concentració x temps⁻¹, per tant si l'ordre global és $n = 1$, la k ha de tenir unitats de temps⁻¹, en canvi si $n = 2$, per tal de que la velocitat ens quedi amb les unitats adequades cal que les unitats de k siguin concentració⁻¹ x temps⁻¹.

⁵⁵ Unitats de temps⁻¹.

⁵⁶ Si. Un cop es coneixen els ordres parcial de reacció a partir de qualsevol dels experiments se substitueixen els valors d'elles concentracions i es coneix la velocitat, per tant tan sols queda trobar la k . Per exemple a partir de l'experiment 1: $X = k A B$, ja que els ordres parcials de reacció són 1.

⁵⁷ La llei de velocitat es pot escriure com: $v_0 = k[CO]^\alpha[Cl_2]^\beta$. Comparant els experiments 1 i 3, es pot veure que quan es duplica la $[CO]$ la v_0 també es duplica, per tant l'ordre parcial respecte a aquest reactiu és 1, $\alpha = 1$. En canvi quan es comparen els experiments 1 i 2 s'observa que en duplicar la $[Cl_2]$ la v_0 també augmenta però és més del doble, el que indica que l'ordre parcial no és 1. Per tant $\frac{0,25^\beta}{0,5^\beta} = \frac{1}{2^\beta} = \frac{0,35}{1,00}$, d'aquí es pot treure que $2^\beta = 2,86$ i aplicant logaritmes: $\beta \log 2 = \log 2,86$, amb el que es troba que $\beta = 1,5$. I a partir d'un dels experiments es pot calcular la k que serà: $k = 11,2 M^{-1,5} s^{-1}$.

⁵⁸ Depèn de l'ordre de reacció. Per una reacció d'ordre $n=1$ la velocitat de reacció no depèn de la concentració de A per tant, en aquest cas si que és cert, com es pot veure en la figura 4.9. En canvi quan $n = 1$ o $n = 2$ no és

cert, ja que la velocitat de reacció depèn de la $[A]$ i per tant, a mesura que avança la reacció aquesta concentració disminueix, per tant la reacció va més lenta. Així que la primera meitat de reactiu es consumeix més ràpid que la resta, tal i com es pot veure en la figura 4.9.

⁵⁹ No, ja que la llei de velocitat de l'etapa ha de coincidir amb la llei de velocitat obtinguda experimentalment. Per tant aquest mecanisme no és possible.

⁶⁰ Si fos en una sola etapa seria el xoc de tres molècules, que és poc freqüent i la reacció elemental $2 \text{ NO} + \text{F}_2 \rightarrow 2 \text{ NOF}$ tindria una $v = k[\text{NO}]^2[\text{F}_2]$ que no concorda amb la trobada experimentalment. Com que se sap que s'ha de formar el F, vol dir que s'ha de trencar la molècula de F_2 . Si es proposa una primera etapa en la que es trenqui el F-F vol dir que en la segona etapa haurien de xocar 4 espècies, els dos F i les dues de NO, això és molt poc probable. Es pot proposar que l'enllaç F-F es trenca en xocar amb una molècula de NO i després l'àtom de F reaccioni amb l'altre molècula de NO. Així la proposta seria:

Etapa 1: $\text{F}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{F} + \text{NOF}$ i a aquesta reacció elemental l'hi correspon una velocitat $v_1 = k_1[\text{F}_2][\text{NO}]$

Etapa 2: $\text{F} + \text{NO} \rightarrow \text{FNO}$ i la reacció d'aquesta etapa serà $v_2 = k_2[\text{F}][\text{NO}]$

Com es pot veure la v_1 coincideix amb la velocitat de reacció, per tant vol dir que l'etapa 1 és l'etapa lenta, la que limita a la velocitat de reacció. Per tant el mecanisme proposat és vàlid. .

⁶¹ L'energia d'activació depèn del mecanisme de reacció, ja que és el que fa que es formi un o altre estat de transició.

⁶² A són els reactius, E els productes. B i D són estats de transició. C són els intermedis de reacció, és a dir que es forma en la primera etapa, ja que la reacció es dona en dues etapes. L'etapa lenta o limitant de la velocitat és la primera ja que $E_a(1) = E_B - E_A$ i $E_a(2) = E_D - E_C$, com es pot veure en la gràfica $E_a(1) > E_a(2)$, per tant, com que la constant de velocitat depèn de E_a , segons l'equació d'Arrhenius $k = A e^{-E_a/RT}$, en augmentar E_a la k disminueix i per tant la velocitat d'aquesta etapa és menor.