

TEMA 42

Enllaç covalent: orbitals moleculars.

Diagrames d'energia.

Geometria Molecular.

Estructura i Propietats de les substàncies covalents.

42.1 L'enllaç covalent. Orbitals Moleculars. Les molècules H_2^+ , H_2 , He_2^+ i He_2 .

42.2 Orbitals Moleculars: Combinació Lineal d'Orbitals Atòmics.

42.2.1 OM de les molècules diatòmiques homonuclears del segon període

42.2.2 Descripció de les molècules de Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 , N_2 , O_2 i F_2

42.2.3 Molècules diatòmiques heteronuclears

42.3 Geometria Molecular

42.3.1 Efectes dels electrons no enllaçants i dels enllaços múltiples sobre els angles d'enllaç.

42.3.2 Polaritat de les molècules

42.4. Geometria Molecular raonada mitjançant hibridació d'orbitals

42.4.1 Teoria de l'enllaç de valència

42.4.2 Hibridació d'orbitals

42.5 Enllaços dobles i triples. Enllaços π deslocalitzats

42.6 Estructura i Propietats de les substàncies covalents

42.6.1 Sòlids moleculars

42.6.2 Cristalls moleculars

42.6.3 Els Polímers

42.6.4 Sòlids de Xarxa Covalent

42

Enllaç covalent: orbitals moleculars. Diagrames d'energia. Geometria Molecular. Estructura i Propietats de les substàncies covalents.**42.1 L'enllaç covalent. Orbitals Moleculars. Les molècules H_2^+ , H_2 , He_2^+ i He_2 .**

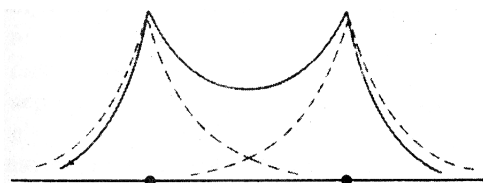
L'enllaç covalent és el tipus d'enllaç típic entre àtoms d'elements no metàl·lics amb electronegativitats semblants.

Començarem estudiant l'enllaç covalent més senzill, el de la molècula de H_2^+ . Aquesta molècula admet un tractament matemàtic exacte. A partir de l'estudi d'aquesta molècula traurem conclusions que tindran una validesa general. Després abordarem diversos mètodes aproximats per poder tractar molècules més complicades.

La molècula H_2^+ és la molècula més senzilla de totes. Aquesta molècula es troba en les descàrregues elèctriques a través del gas hidrogen. L'enllaç del H_2^+ és molt fort, es necessiten 64 kcal/mol per dissociar la molècula. La separació d'equilibri dels dos nuclis és de 1.07 Å, una distància que és semblant a d'altres molècules.

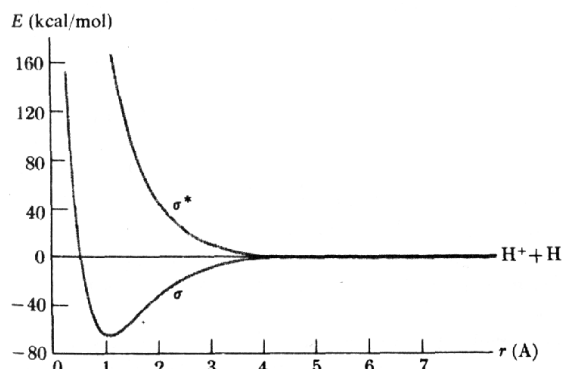
La mecànica quàntica permet un tractament exacte de la molècula H_2^+ . D'aquesta manera resulta possible el càlcul de l'energia d'enllaç i la longitud de l'enllaç, que coincideixen amb el que es troba experimentalment. Quan es calcula la probabilitat de trobar l'electró en un lloc determinat de l'espai es troba que l'electró es reparteix simètricament al voltant d'ambdós nuclis de la molècula. Per tant diem que l'electró es mou en un **orbital molecular**. La distribució electrònica exacta està d'acord amb el concepte qualitatiu de què l'enllaç covalent és una compartició d'electrons.

Tal i com veiem a la figura, si es compara la distribució de l'electró quan forma part dels àtoms no enllaçats i quan si que hi forma part s'observa que la formació de l'enllaç desplaça en part la densitat electrònica de les regions externes als nuclis cap a les regions properes i intermitges dels nuclis. L'energia potencial del sistema és més baixa quan l'electró és molt a prop de qualsevol dels dos nuclis o quan està en una regió que està relativament a prop dels dos nuclis alhora. La formació de l'enllaç suposa la compartició d'un electró per dos nuclis, cosa que permet a l'electró mantenir-se en regions de l'espai on l'energia potencial és molt petita, disminuint així l'energia total de la molècula.



L'orbital molecular que hem estat estudiant fins ara és l'orbital de més baixa energia i donat que la seva ocupació implica un enllaç estable l'anomenem **orbital molecular enllaçant**. En el H_2^+ l'electró també pot ocupar orbitals moleculars de més alta energia. A l'estat excitat de més baixa energia l'electró passa la major part del temps en les regions perifèriques, relativament lluny d'ambdós nuclis. Això fa que existeixi una potent força de repulsió entre els dos fragments. Per tant aquesta distribució electrònica excitada rep el nom d'**orbital antienllaçant**.

Resulta interessant observar com varia l'energia de la molècula H_2^+ en funció de la distància entre els nuclis. Si la distància entre els nuclis és gran l'energia és zero. Quan els nuclis estan a prop l'un de l'altre hi ha dues possibilitats. Si l'electró està en un orbital enllaçant l'energia total del sistema és menor que quan estan separades. El mínim de l'energia correspon a la configuració més estable i representa la distància d'equilibri de l'enllaç. Si l'electró ocupa l'orbital antienllaçant l'energia total de H_2^+ a qualsevol distància finita és superior a la dels nuclis per separat, el que implica forces de repulsió.

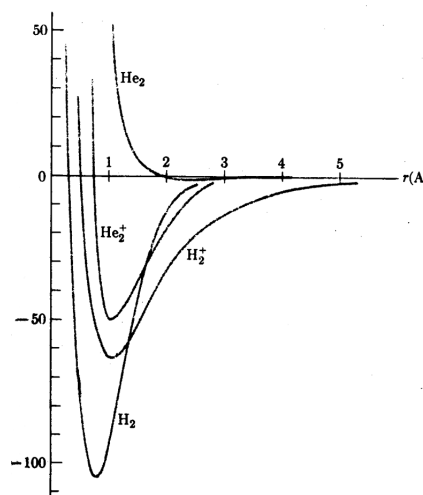


En la molècula d'hidrogen, els dos electrons poden ocupar l'orbital enllaçant sota la condició que els spins dels dos electrons estiguin aparellats. L'efecte sobre l'enllaç és notori. Es necessiten 104 kcal/mol per dissociar l'hidrogen i la separació internuclear és de 0,7Å. Per tant l'energia d'enllaç és més gran i la longitud d'enllaç és més curta que en el cas del H_2^+ . Els dos electrons estan més capacitats per vèncer la repulsió nuclear coulòmbica i aproximar els dos nuclis a menys de la separació d'equilibri del H_2^+ . La majoria d'enllaços covalents implica la participació de dos electrons per unir dos àtoms.

Considerem ara la construcció d'una molècula hipotètica de He_2 . Els dos primers electrons ocuparan l'orbital enllaçant i els dos restants hauran d'ocupar l'orbital antienllaçant. L'efecte dels electrons antienllaçants és més fort que el dels electrons enllaçants i en conseqüència existeix una força de repulsió quan els dos àtoms s'apropen a distàncies per sota de 2Å.

La molècula He_2^+ té dos electrons en un orbital enllaçant i un en un orbital antienllaçant, cosa que fa que s'estableixi un enllaç estable, encara que amb una energia d'enllaç inferior a la de la molècula de He_2^+ .

En el gràfic es pot veure com varia l'energia amb la distància entre els nuclis per a totes les molècules que hem estudiat.



En general, als orbitals enllaçants amb simetria de revolució se'ls anomena orbitals σ i als corresponents orbitals antienllaçants se'ls anomena σ^* .

42.2 Orbitals Moleculars: Combinació Lineal d'Orbitals Atòmics.

És possible aconseguir una descripció matemàtica relativament senzilla i aproximada considerant que els Orbitals Moleculars es poden escriure com Combinació Lineal d'Orbitals Atòmics. Això significa que per obtenir la funció d'ona d'un orbital molecular es considera la combinació lineal (sumant o restant) de la funció d'ona de l'orbital atòmic d'un àtom a amb la funció d'ona de l'orbital atòmic d'un altre àtom b:

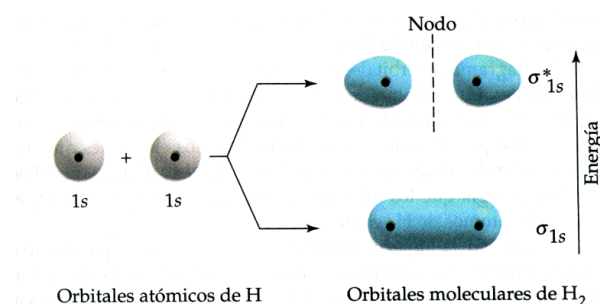
$$\sigma_{1s} \cong \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} [\psi_a(1s) + \psi_b(1s)]$$

$$\sigma^*_{1s} \cong \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} [\psi_a(1s) - \psi_b(1s)]$$

Els factors $1/\sqrt{2(1+S)}$ són factors de normalització; S és la integral de superposició:

$$S = \int \psi_a \psi_b dV$$

Quan es sumen les dos funcions 1s, es reforcen en tot lloc, però més notablement en la regió compresa entre els dos nuclis, cosa que contribueix a disminuir l'energia potencial coulòmbica. Per tant aquest orbital té caràcter enllaçant i es denota per σ_{1s} . Quan es resten, apareix un pla nodal entre els dos nuclis i la funció ondulatoria és de signe oposat a les dues bandes del pla. A la regió internuclear es produeix un dèficit de probabilitat que contribueix a elevar l'energia potencial del sistema i el node produeix un augment de l'energia cinètica de l'electró. En conseqüència l'energia total és elevada i per tant l'orbital resultant és anti-enllaçant. Aquest orbital es denota com σ^*_{1s} .



Resumint, la combinació lineal de dos orbitals atòmics produirà dos orbitals moleculars, un d'energia més alta i un d'energia més baixa que la dels orbitals atòmics. Si l'orbital molecular té un node entre els nuclis serà anti-enllaçant i si hi ha un augment de la densitat de probabilitat entre els nuclis l'orbital serà enllaçant.

42.2.1 OM de les molècules diatòmiques homonuclears del segon període

Els orbitals 1s d'aquests àtoms són molt propers al nucli i per tant amb prou feines són afectats pel fet que l'àtom estigui lliure o enllaçat químicament. Per tant aquests electrons es consideren no enllaçants.

Per la combinació lineal d'orbitals 2s de dos àtoms a i b obtenim els orbitals moleculars:

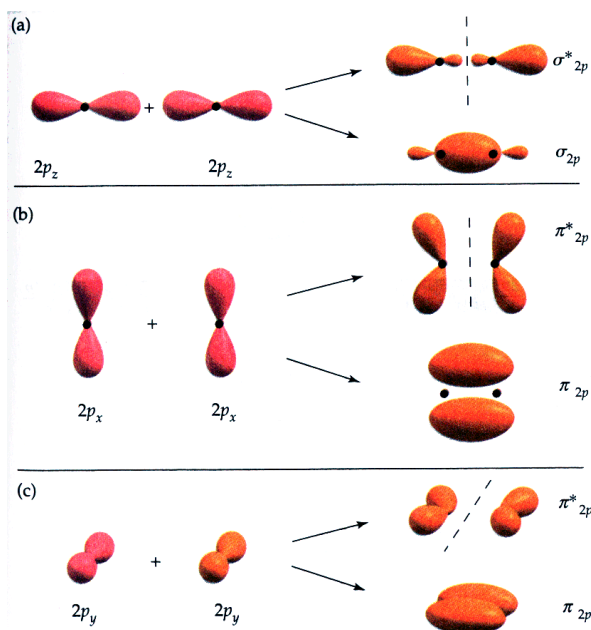
$$\sigma_{2s} \cong \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} [\psi_a(2s) + \psi_b(2s)]$$

$$\sigma^*_{2s} \cong \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} [\psi_a(2s) - \psi_b(2s)]$$

Tant en l'orbital enllaçant σ_{2s} com en l'orbital antienllaçant σ^*_{2s} hi ha una superfície nodal que envolta als nuclis (tal i com passa a cada orbital atòmic $2s$).

Pasem ara a combinar orbitals $2p$. Considerem primer orbitals $2p_z$. Mitjançant la combinació lineal d'aquests orbitals obtindrem un orbital enllaçant σ_{2p_z} , en el que es produeix un augment considerable de la densitat electrònica internuclear, i un orbital $\sigma^*_{2p_z}$, en el que apareix un pla nodal entre els nuclis i un augment de la densitat fora de la regió internuclear.

A partir dels orbitals $2p_x$ s'obtenen orbitals moleculars que no tenen simetria cilíndrica, i reben el nom d'orbitals π . En resulta un orbital enllaçant π_{2p_x} i un orbital antienllaçant $\pi^*_{2p_y}$. Anàlogament a partir dels orbital $2p_y$ s'obtenen orbitals moleculars π_{2p_y} i $\pi^*_{2p_x}$ que tenen exactament les mateixes característiques que els orbitals π_{2p_x} i $\pi^*_{2p_x}$.

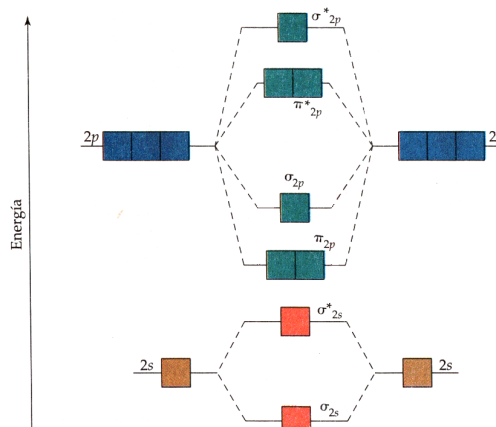


El següent pas és ordenar en ordre d'energia creixent els 8 orbitals moleculars dels que disposem per descriure les molècules. Hi ha tres regles útils per a dur a terme aquesta tasca:

1. L'energia dels orbitals moleculars depèn en gran mesura dels orbitals atòmics a partir dels quals han estat construïts.
2. Si dos orbitals atòmics no es superposen extensament, aleshores els orbitals moleculars als que donen lloc no són ni fortament enllaçants ni fortament antienllaçants.
3. Si dos orbitals atòmics es superposen extensament, aleshores els orbitals moleculars als que donen lloc són fortament enllaçants i fortament antienllaçants.

42.2.2 Descripció de les molècules de Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 , N_2 , O_2 i F_2

L'energia dels orbitals per a aquestes molècules ve donada pel dibuix. En principi semblaria que l'orbital σ_{2p_z} hauria de tenir una energia inferior als orbitals π_{2p} . Degut, però a que l'orbital σ_{2p_z} comparteix el mateix espai que l'orbital σ_{2s} , la repulsió entre els electrons provoca una elevació de l'energia. Aquest efecte disminueix en el O_2 i en el F_2 , degut a que l'energia dels orbitals $2s$ és bastant baixa i els electrons es troben confinats majoritàriament al voltant del nucli. Per tant en les molècules de O_2 i F_2 l'orbital σ_{2p_z} té una energia inferior a la dels orbitals π_{2p} .



A partir d'aquí anem a examinar l'estructura electrònica i d'enllaç agregant un a un el nombre apropiat d'electrons en els nivells energètics del dibuix del costat.

Comencem pel Li_2 , que té un total de 6 electrons. 4 d'aquests electrons corresponen a orbitals $1s$, però com l'energia és molt baixa i estan confinats a regions molt properes al nucli no contribueixen a l'enllaç químic i per tant seran ignorats en aquesta molècula i en totes les altres. Ens queden dos electrons aparellats que es situen en l'orbital σ_{2s} .

Al Be_2 hi ha 4 electrons de valència i per tant 2 es situen a l'orbital σ_{2s} i 2 a l'orbital σ^*_{2s} . L'efecte és similar al del He_2 i per tant no existeix.

Al B_2 , que és una molècula que existeix en forma gas, s'hi afegeixen dos electrons més de valència que es situen en els orbitals π_{2p_x} i π_{2p_y} ; aquests dos electrons queden, doncs desaparellats. El Be_2 té 4 electrons en orbitals enllaçants i 2 electrons en orbitals enllaçants, que dona una quantitat neta de 2 electrons enllaçants. Per tant podem dir que en el Be_2 hi ha un enllaç simple.

La molècula de C_2 existeix en les flames i en les descàrregues elèctriques a través de gasos que contenen carboni. La molècula té 8 electrons de valència i la seva configuració electrònica és: $(\sigma_{2s})^2 (\sigma^*_{2s})^2 (\pi_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2$. La quantitat neta d'electrons enllaçants és de 4 i per tant equival a un doble enllaç. La configuració $(\sigma_{2s})^2 (\sigma^*_{2s})^2 (\pi_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^1 (\sigma_{2p_z})^1$ està només 2,3kcal/mol per sobre de la configuració de més baixa energia, la qual cosa implica que l'energia dels orbitals π_{2p} i σ_{2p} és molt semblant.

La molècula següent és el N_2 . La seva configuració electrònica és $(\sigma_{2s})^2 (\sigma^*_{2s})^2 (\pi_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\sigma_{2p_z})^2$, que correspon a un enllaç triple. En aquesta molècula els parells enllaçant-antienllaçant σ_{2s} - σ^*_{2s} poden pràcticament considerar-se com si fossin dos orbitals no enllaçants $2s$, només lleugerament deformats per la

interacció d'un amb l'altre. D'aquesta manera l'enllaç triple consisteix en dos enllaços π i un enllaç σ . En el N_2 tots els orbitals enllaçants ja es troben plens i els electrons addicionals de les següents molècules hauran d'entrar en orbitals antienllaçants.

La molècula d'oxigen té 12 electrons de valència, i els dos últims van a parar als orbitals antienllaçants π^*2p . L'ordre energètic dels orbitals com ja hem comentat canvia, i per tant la configuració electrònica de més baixa energia és: $(\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p_z)^2 (\pi 2p_x)^2 (\pi 2p_y)^2 (\pi^* 2p_x)^1 (\pi^* 2p_y)^1$. Hi ha una quantitat neta de $8-4 = 4$ electrons enllaçants, que equivalen a un doble enllaç. L'oxigen és una molècula paramagnètica degut al desaparellament dels electrons en els orbitals π^* .

La molècula de fluor té dos electrons més i per tant la seva configuració és: $(\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p_z)^2 (\pi 2p_x)^2 (\pi 2p_y)^2 (\pi^* 2p_x)^2 (\pi^* 2p_y)^2$ i per tant hi ha una quantitat neta de $8-6 = 2$ electrons enllaçants. L'energia de dissociació és petita, de 35kcal/mol, la qual cosa deu ser deguda a que els orbitals antienllaçants π^* tenen un efecte superior als orbitals enllaçants π .

Tot el que hem dit d'aquestes molècules queda resumit en el quadre següent:

	Interacción 2s-2p grande			Interacción 2s-2p pequeña		
	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2	Ne_2
σ_{2p}^*						
π_{2p}^*						
σ_{2p}						
π_{2p}						
σ_{2s}^*						
σ_{2s}						
Orden de enlace	1	2	3	2	1	0
Energía de enlace (kJ/mol)	290	620	941	495	155	—
Longitud de enlace (Å)	1.59	1.31	1.10	1.21	1.43	—
Comportamiento magnético	Paramagnético	Diamagnético	Diamagnético	Paramagnético	Diamagnético	—

Fixem-nos en que en aquesta descripció de l'enllaç covalent es prediu que determinades molècules presenten parells d'electrons desaparellats. Aquest fet té importants conseqüències en les propietats magnètiques d'aquestes molècules. Les molècules que tenen electrons desaparellats són paramagnètiques. Les que tenen electrons aparellats són diamagnètiques.

42.2.3 Molècules diatòmiques heteronuclears

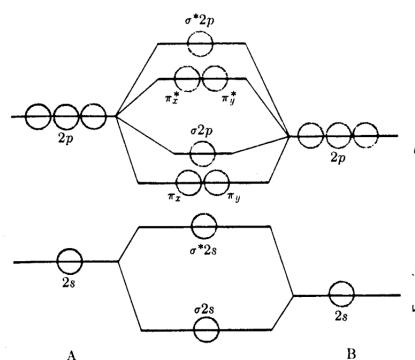
Per establir les aproximacions de la CLOA hem fet combinacions lineals d'orbitals atòmics del mateix tipus, per poder conservar la simetria de la molècula. Els orbitals moleculars de les molècules heteronuclears no són simètrics. Si la molècula diatòmica està formada per àtoms de nombres atòmics similars, com ara el CO, NO i CN, la asimetria no és pronunciada i es pot descriure satisfactòriament l'estructura electrònica en termes d'orbitals moleculars semblants als que s'utilitzen per descriure les molècules diatòmiques homonuclears.

Considerem la molècula de BN. Podem formar orbitals $\sigma 2s$ i $\sigma^* 2s$ a partir dels orbitals $2s$ dels dos àtoms. Com que el nitrogen té més càrrega nuclear, l'orbital atòmic $2s$ d'aquest nucli és de menor energia que l'orbital $2s$ del nucli de bor. En conseqüència, esperem que l'orbital de més baixa energia, o orbital enllaçant σ format per aquesta combinació estarà principalment concentrat prop de l'àtom de nitrogen, ja que aquesta és la regió de més baixa energia potencial. Aquesta asimetria es pot produir sumant els orbitals amb els coeficients adequats:

$$\sigma 2s = C_B \psi_B(2s) + C_N \psi_B(2s)$$

$$\sigma^* 2s = C'_B \psi_B(2s) - C'_N \psi_B(2s)$$

on $C_N > C_B$. El corresponent orbital antienllaçant ha de tenir un node entre els nuclis i ser de més alta energia, per tant esperem que l'orbital antienllaçant estigui concentrat prop del nucli de bor majoritàriament. Per tant $C'_B > C'_N$. La resta d'orbitals moleculars s'obtenen de la mateixa manera. Un possible diagrama de nivells d'energia és el de la figura del costat, on B és un àtom més electronegatiu que A. D'aquest diagrama podem deduir que la configuració electrònica de la



molècula BO es pot escriure com: $(\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi_x 2p)^2 (\pi_y 2p)^2 (\sigma 2p)^1$. La configuració del BN, tot i que no és evident del diagrama, és: $(\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi_x 2p)^2 (\pi_y 2p)^1 (\sigma 2p)^1$.

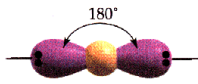
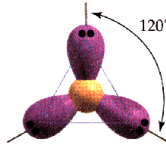
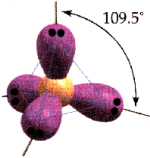
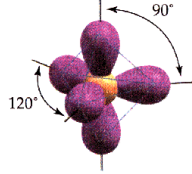
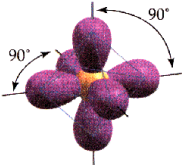
Quan la diferència entre els nombres atòmics és gran els orbitals moleculars es formen per la combinació dels orbitals d'energia similar. Un exemple és la molècula de HF. L'energia de l'orbital $1s$ de l'hidrogen i l'energia dels orbitals $2p$ del fluor són prou similars i donen lloc a un parell d'orbitals enllaçant-antienllaçant. Els orbitals $2p_x$ i $2p_y$ del fluor queden com orbitals atòmics no enllaçants. Com que el fluor és més electronegatiu, s'espera que el parell d'electrons de l'orbital enllaçant σ de HF estigui més temps prop del nucli de fluor i que en conseqüència la molècula del HF ha de ser polar, tal i com s'observa.

42.3 Geometria Molecular

Fins ara hem tractat molècules diatòmiques senzilles. Anem ara a estudiar quines geometries adopten molècules més complexes i després explicarem aquestes geometries en termes d'orbitals moleculars.

El model més senzill que explica la geometria de les molècules és el model de Repulsió del Parell Electrònic del Nivell de València (RPENV). Hem vist en les molècules diatòmiques que els àtoms s'uneixen entre si compartint parells d'electrons del nivell de valència. En una molècula els parells d'electrons es repel·leixen entre si. Per tant la geometria d'una molècula correspondrà a la que minimitzi la repulsió entre els parells d'electrons. Per tant depenent del nombre de parells d'electrons les molècules adoptaran geometries diferents tal i com veiem a la figura.

TABLA 9.1 Geometrías de los pares electrónicos en función del número de pares de electrones

Número de pares electrónicos	Acomodo de pares electrónicos	Geometría de pares electrónicos	Ángulos de enlaces predichos
2		Lineal	180°
3		Plana trigonal	120°
4		Tetraédrica	109.5°
5		Bipiramidal trigonal	120° 90°
6		Octaèdrica	90° 180°

42.3.1 Efectes dels electrons no enllaçants i dels enllaços múltiples sobre els angles d'enllaç.

Quan en una molècula hi ha parells d'electrons no enllaçants o enllaços múltiples s'observen petites desviacions en els angles d'enllaç que hem comentat abans.

Els parells d'electrons enllaçants són atrets pels dos nuclis dels àtoms enllaçats. En canvi, l'única influència sobre el moviment dels electrons no enllaçants és l'atracció d'un sol nucli i per tant ocupen una extensió major en l'espai. El resultat és que els parells d'electrons no enllaçants exerceixen forces de repulsió més intenses sobre els parells d'electrons adjacents i per aquest motiu tendeixen a comprimir els angles que hi ha entre els parells enllaçants.

TABLA 9.2 Geometrías de los pares de electrones y formas moleculares para moléculas con dos, tres y cuatro pares de electrones alrededor del átomo central



















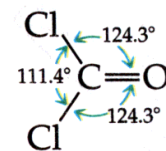
Total de pares de electrones	Geometría de pares de electrones	Pares enlazantes	Pares no enlazantes	Geometría molecular	Ejemplo
2 pares	 Lineal	2	0	 Lineal	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$
3 pares	 Plana trigonal	3	0	 Plana trigonal	BF_3
		2	1	 Angular	$[\text{O}=\text{N}-\text{O}]^-$
4 pares	 Tetraédrica	4	0	 Tetraédrica	CH_4
		3	1	 Piramidal trigonal	NH_3
		2	2	 Angular	H_2O

TABLA 9.3 Geometrías de pares de electrones y formas moleculares para moléculas con cinco y seis pares de electrones alrededor del átomo central

Número de pares de electrones	Geometría de pares de electrones	Pares enlazantes	Pares no enlazantes	Geometría molecular	Ejemplo
5 pares	 Bipiramidal trigonal	5	0	 Bipiramidal trigonal	PCl_5
		4	1	 Balancín	SF_4
		3	2	 Forma de T	ClF_3
		2	3	 Lineal	XeF_2
6 pares	 Octaédrica	6	0	 Octaédrica	SF_6
		5	1	 Piramidal cuadrada	BrF_5
		4	2	 Cuadrada plana	XeF_4

Els enllaços múltiples contenen una densitat de càrrega electrònica més alta que els enllaços senzills i també afecten als angles d'enllaç. Un exemple n'és la molècula de fosgeno, Cl_2CO , que té un doble enllaç amb l'oxigen i enllaços simples amb el clor. L'angle entre un enllaç doble i un enllaç simple és de 124.3° , mentre que l'angle entre els enllaços simples és de 111.4° .



42.3.2 Polaritat de les molècules

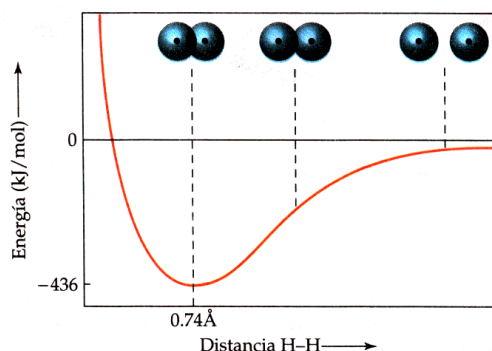
La geometria d'una molècula i la polaritat dels enllaços determinen conjuntament la polaritat d'una molècula. Un enllaç en particular és polar si els dos àtoms que s'uneixen tenen electronegativitats diferents. A cada enllaç doncs, s'hi pot associar un moment dipolar. El moment dipolar de la molècula es podrà calcular fent la suma vectorial dels moments dipolars de cada enllaç de la molècula. Es pren com a unitat de moment dipolar el Debye ($1\text{D}=3.34 \times 10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$). Dues càrregues $+e$ i $-e$ separades una distància de 1\AA tindrien un moment dipolar equivalent a 4.79D .

42.4. Geometria Molecular raonada mitjançant hibridació d'orbitals

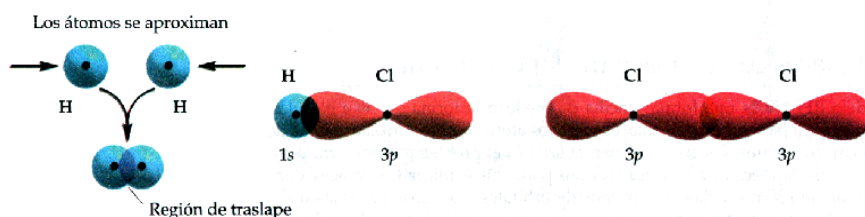
42.4.1 Teoria de l'enllaç de valència

Ara tractarem d'explicar la geometria de les molècules a partir d'un model d'orbitals moleculars. Utilitzarem, però un model més senzill que l'anterior, anomenat teoria de l'enllaç de valència. En aquest model, els orbitals moleculars es formen per la superposició de dos orbitals de valència de dos àtoms. Això implica una acumulació de densitat electrònica entre dos nuclis. La superposició d'orbitals permet, doncs, a dos electrons amb espí oposat compartir l'espai comú entre dos nuclis i formar un enllaç covalent.

Sempre hi ha una distància òptima entre els dos nuclis enllaçats en qualsevol enllaç covalent. A mesura que els àtoms s'apropen augmenta la superposició, augmenta la densitat electrònica entre els nuclis i l'energia disminueix fins a un cert mínim, que representa la longitud d'enllaç. Si els nuclis s'apropen més apareixen forces de repulsió electrostàtiques que fan que l'energia pugi ràpidament. Així doncs, la longitud d'enllaç correspon a un equilibri entre forces d'atracció entre càrregues diferents (electrons i nuclis) i forces de repulsió entre càrregues iguals (electró-electró i nucli-nucli).



Anem a veure algun exemple. En la figura podem veure la formació de la molècula d'hidrogen. Al superposar-se els orbitals, la densitat electrònica es concentra entre els nuclis. Com que ambdós electrons són atrets simultàniament pels nuclis, mantenen units als àtoms i es forma un enllaç covalent. Un altre exemple pot ser la molècula HCl. Tots els orbitals de valència del clor estan plens amb excepció de l'orbital 3p que conté un sol electró. Aquest electró s'aparella amb l'únic electró de l'hidrogen per formar l'enllaç. A la figura es pot veure la superposició de l'orbital 1s de l'hidrogen amb el 3p del clor. Anàlogament es pot descriure la molècula de clor com a superposició dels orbitals 3p de tots dos àtoms.



42.4.2 Hibridació d'orbitals

Anem ara a veure com es construeixen els orbitals d'enllaç a partir dels orbitals atòmics per tal de poder explicar la geometria de les molècules. Per a aquest motiu cal introduir el concepte d'orbital híbrid. Un orbital atòmic híbrid és el resultat d'una combinació lineal de dos o més orbitals atòmics.

Híbrids sp . Geometria Lineal: Si es suma un orbital s i un p resulta una nova funció híbrida. Si restem obtenim una segona funció híbrida. Aquestes funcions híbrides s'anomenen orbitals híbrids sp i són equivalents llevat en un gir de 180° . Amb aquests orbitals és fàcil d'explicar l'enllaç de molècules lineals, tipus $HgCl_2$, BeF_2

Híbrids sp^2 . Geometria Trigonal Plana: Hi ha tres maneres possibles de combinar un orbital s i dos orbitals p per produir tres orbitals híbrids equivalents sp^2 . Els tres orbitals híbrids són idèntics en tot llevat de l'orientació, doncs presenten un gir de 120° entre ells. Amb aquests orbitals es descriuen molècules amb geometria trigonal plana, com ara BF_3 , BCl_3 , $B(CH_3)_3$.

Híbrids sp^3 . Geometria Tetraèdrica: Hi ha quatre maneres independents de combinar un orbital s amb tres orbitals p per produir 4 nous orbitals híbrids equivalents sp^3 . Cada orbital híbrid sp^3 es dirigeix cap al vèrtex d'un tetraedre regular. Aquests híbrids permeten descriure molècules com ara CH_3Cl , CF_4 , CH_4 , NH_4^+ , BH_4^- .

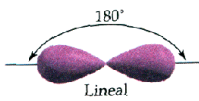
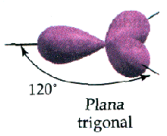
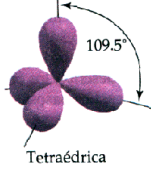
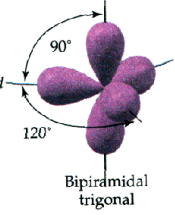
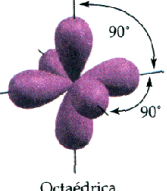
Híbrids dsp^3 . Geometria Bipiramidal Trigonal.

La combinació d'un orbital d_{z^2} , un orbital s i tres orbitals p dona lloc a un conjunt de tres orbitals híbrids equivalents situats en un pla equatorial formant angles de 120° i dos orbitals híbrids més allargats perpendiculars als orbitals equatorials. Aquesta hibridació permet descriure geometries bipiramidals trigonals com les de les molècules PCl_5 .

Híbrids d^2sp^3 . Geometria Octaèdric: La combinació de dos orbitals d , un s i tres p dona lloc a 6 orbitals híbrids equivalents dirigits cap al vèrtex d'un octaedre regular. Permet descriure molècules com ara el SF_6 .

Els orbitals híbrids estan formats per lòbuls que s'estenen a major distància del nucli que els propis orbitals atòmics da partir dels quals es formen. Això fa que siguin capaços de superposar-se amb orbitals d'altres àtoms de manera molt més efectiva. Per tant els enllaços formats per orbitals híbrids seran més forts que els enllaços formats per simples orbitals atòmics.

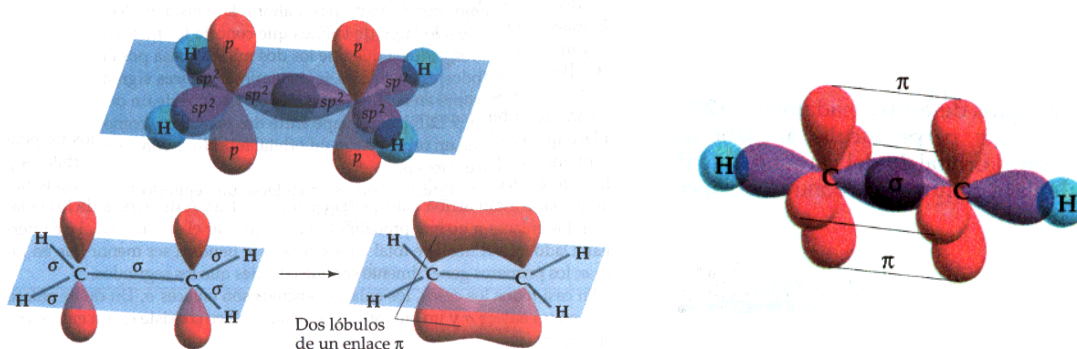
TABLA 9.5 Acodos geométricos característicos de los conjuntos de orbitales híbridos

Conjunto de orbitales atómicos	Conjunto de orbitales híbridos	Geometría	Ejemplo
s, p	Dos sp	 Lineal	$BeF_2, HgCl_2$
s, p, p	Tres sp^2	 Plana trigonal	BF_3, SO_3
s, p, p, p	Cuatro sp^3	 Tetraédrica	CH_4, NH_3, H_2O, NH_4^+
s, p, p, p, d	Cinco sp^3d	 Bipiramidal trigonal	$PF_5, SF_4, BrF_3, SbCl_5^{2-}$
s, p, p, p, d, d	Seis sp^3d^2	 Octaédrica	$SF_6, ClF_3, XeF_4, PF_6^-$

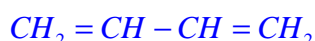
42.5 Enllaços dobles i triples. Enllaços π deslocalitzats

Els enllaços dobles consten normalment d'un enllaç σ i un enllaç π i els enllaços triples consten d'un enllaç σ i dos enllaços π . Anem a veure com a exemple molècules d'hidrocarbur.

Per poder tractar molècules d'hidrocarbur, primer es genera un sistema d'enllaços σ localitzats formant orbitals híbrids del carboni que siguin apropiats per a la geometria de la molècula i després es superposen aquests híbrids per formar enllaços σ amb els àtoms d'hidrogen o de carboni. Després es genera el segon component d'enllaços dobles per la superposició dels orbitals p del carboni. Dos exemples en són l'etilè i l'acetilè:

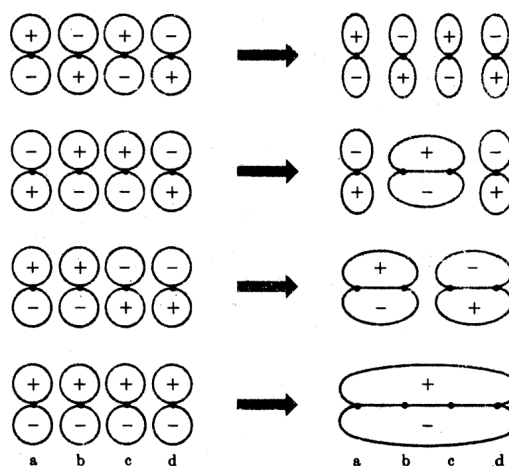


Aquest procediment va bé per descriure els enllaços dobles aïllats que existeixen en aquestes molècules i en d'altres, com per exemple el 1-butè o en el 1,4-pentadiè: $CH_2 = CH - CH_2 - CH_3$, $CH_2 = CH - CH_2 - CH = CH_2$. Si els enllaços dobles són conjugats, és a dir, estan separats únicament per un enllaç simple C-C, aleshores es produeixen "efectes especials", com en el 1,3-butadiè:



Anem a analitzar aquesta molècula.

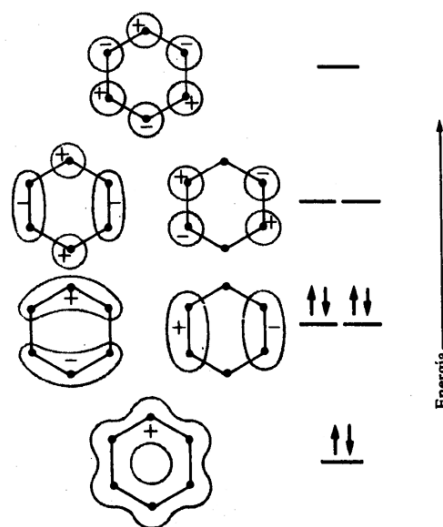
Comencem suposant que ja hem establert el sistema orbital σ i que hem de tractar únicament amb un orbital atòmic p de cada àtom de carboni. A partir dels 4 orbitals p, utilitzant el mètode CLOA obtindrem 4 orbitals moleculars en els que haurem d'acomodar 4 electrons. Els orbitals moleculars els veiem a la figura. En l'orbital de més baixa energia no hi ha nodes i és enllaçant per a tots els nuclis. En el següent orbital hi ha un node entre els àtoms de carboni interns: per tant aquest orbital és enllaçant pels àtoms a-b i c-d i és antienllaçant per b-c. En el tercer orbital veiem que és enllaçant per b-c i antienllaçant per a-b i c-d. Finalment l'últim orbital, de més alta energia és antienllaçant per tothom.



Com que en butadiè hi ha 4 electrons, aquests electrons ocuparan els dos orbitals de més baixa energia. L'efecte global serà el d'un orbital π entre a-b i c-d. Entre els àtoms b i c

hi ha un lleuger efecte d'enllaç degut a que l'efecte enllaçant d'un orbital és més fort que l'efecte antienllaçant de l'altre.

Una altra molècula orgànica interessant és la molècula de benzè C_6H_6 . Comencem suposant com abans l'existència del sistema d'enllaç σ i de 6 orbitals p perpendiculars al pla de la molècula. Amb aquests 6 orbitals es poden establir 6 orbitals moleculars π que es poden veure a la figura ordenats segons el nivell d'energia. El de més baixa energia no té cap node. Els dos següents tenen la mateixa energia i tenen un pla nodal; aquests orbitals són predominantment enllaçants. Els dos següents són de caràcter antienllaçant i tenen la mateixa energia; tenen tres plans nodals. Finalment l'orbital de més alta energia té nodes entre tots els nuclis. Els electrons ocupen els tres orbitals de més baixa energia, la qual cosa suposa 6 electrons enllaçants π que cobreixen tota la molècula.



Una conseqüència molt important lligada a la formació d'enllaços π deslocalitzats és la important disminució de l'energia d'enllaç en comparació amb els enllaços "localitzats". Si intentéssim descriure la molècula de benzè en termes d'enllaços simples i dobles la predicció del calor normal de formació del benzè es situa al voltant de 230kJ/mol, quan a la realitat el calor normal de formació és de prop de 146kJ/mol. Aquesta disminució d'energia s'anomena energia de resonància.

42.6 Estructura i Propietats de les substàncies covalents

42.6.1 Sòlids moleculars

Els sòlids moleculars consisteixen molècules unides per forces intermoleculars: forces dipol-dipol, forces de dispersió de London i ponts d'hidrogen. Com que aquestes forces són dèbils, els sòlids moleculars són tous i tenen punts de fusió relativament baixos (generalment menys de 200°C). Quasi totes les substàncies que són gasos o líquids a temperatura ambient formen sòlids moleculars a temperatures baixes, com per exemple Ar, CH₄, H₂O i CO₂.

Els sòlids moleculars acostumen a tenir una conductivitat tèrmica molt baixa i en estat pur no són conductors de l'electricitat. Els sòlids moleculars poden ser amorfs, cristal·lins o part amorf part cristal·lí.

42.6.2 Cristalls moleculars

L'energia d'enllaç és molt petita comparada amb cristalls iònics o cristalls amb enllaç covalent. Aquest tipus de cristalls tendeixen a ser volàtils i posseeixen punts de fusió i d'ebullició baixos. Els cristalls moleculars tendeixen a ser tous, compressibles i fàcilment deformables.

Els cristalls moleculars són, en general, bons aïllants de l'electricitat. Les molècules no tenen càrrega elèctrica neta i per tant no poden transportar electricitat. A més, com que el cristall es compon de molècules discretes, els electrons tendeixen a estar localitzats al voltant d'un grup específic de nuclis. Exemples: H₂O, CO₂, I₂, naftalina, etc.

42.6.3 Els Polímers

Un tipus molt particular de sòlids moleculars són els polímers. Els polímers són molècules amb una massa molecular molt gran formats a partir de la unió (polimerització) de monòmers (molècules de pes molecular petit). Els polímers acostumen a ser molècules molt llargues que en alguns casos presenten ramificacions. Aquestes molècules interactuen entre si mitjançant forces intermoleculars com les que ja hem explicat (de vegades, però, també s'hi afegixen substàncies que produeixen enllaços covalents entre les molècules, però ara exclourem aquesta possibilitat).

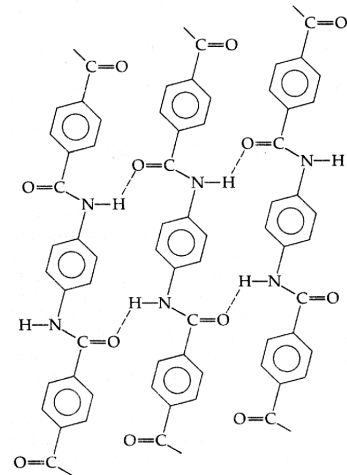
Molts polímers són en gran part materials amorfs (no cristal·lins). En lloc de tenir fases cristal·lines ben definides, amb punts de fusió definits, els polímers s'estoven dins d'un interval de temperatures. Molts polímers amorfs poden posseir determinades regions on les molècules estiguin disposades de forma regular. El grau d'aquest tipus d'ordenament s'anomena cristal·linitat del polímer. En les regions cristal·lines les forces intermoleculars són més fortes, doncs les cadenes de polímer es troben alineades. Conseqüència de la cristal·linitat és, doncs que el polímer esdevé més dens, més dur, menys soluble i més resistent a la calor. Un polímer cristal·lí pot ser molt dur, però també molt fràgil, per la qual cosa en molts casos s'evita una cristal·linitat excessiva; les zones amorfes permeten al polímer plegar-se sense trencar-se. Per a la fabricació de fibres, en canvi, es necessita la màxima cristal·linitat possible. De fet, les fibres sintètiques són polímers disposats en cristalls molt llargs.

Un exemple important de polímer és el polietilè, que és forma per la polimerització de molècules d'etilè. Les cadenes de polietilè interaccionen mitjançant forces d'interacció de London. En el mercat es distingeixen dues categories bàsiques de polietilè, el polietilè de baixa densitat LDPE i polietilè d'alta densitat HDPE. El LDPE està format per molècules amb una massa molecular al voltant de 10^4 uma i les cadenes de polímer presenten ramificacions. Aquestes ramificacions impedeixen la formació de regions cristal·lines i redueixen la densitat del material. El LDPE és apte per a fer-ne les bosses de plàstic que tots fem servir. El HDPE està format per cadenes amb una massa molecular superior, al voltant de 10^6 uma. Aquestes cadenes tenen poques ramificacions, la qual cosa en permet l'aparició de regions cristal·lines. El HDPE s'utilitza per a la fabricació d'envasos. També hi ha l'anomenat polietilè de pes molecular ultraalt UHMWPE, 6×10^6 uma fet de cadenes lineals que formen cristalls, la qual cosa li confereix una extraordinària resistència i es fa servir per l'elaboració de fibres per a xalecs antibales. És notable el fet de que les forces d'interacció entre les molècules de polietilè són forces d'interacció de London, que en principi són molt petites, però com que el pes molecular és tant elevat les forces d'atracció entre les molècules són globalment molt fortes.

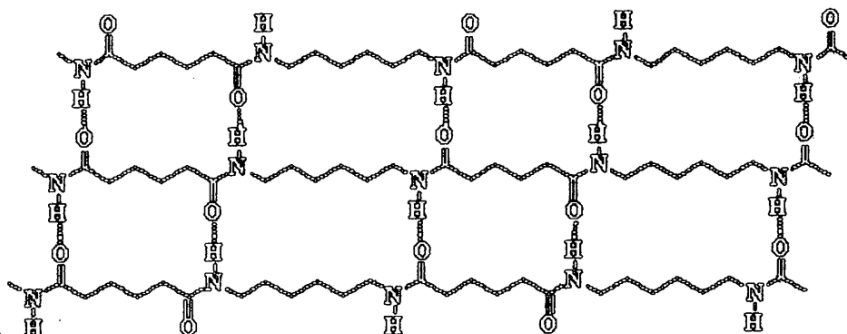
Els ponts d'hidrogen són fonamentals per explicar les propietats d'altres polímers que s'utilitzen per a l'obtenció de fibres. Exemples en són el kevlar, el nomex (protectors tèrmics dels bombers) i el nylon 6,6. Tots aquests polímers contenen grups amida (son poliamides), entre els que s'estableixen ponts d'hidrogen. Aquest tipus de polímers formen cristalls moleculars amb un grau de cristal·linitat molt elevat.

En el kevlar per exemple les cadenes individuals són invariablement lineals i estan unides per ponts d'hidrogen a les cadenes adjacents. Aquesta xarxa de ponts d'hidrogen fa que les molècules s'alineïn i formin una estructura de làmina. El kevlar té propietats excepcionals degut als forts enllaços en les cadenes de polímer individuals, la forta xarxa de ponts d'hidrogen en les làmines i la disposició regular de les làmines a les fibres.

Les cordes de kevlar han substituït les cordes d'acer en les plataformes petrolíferes marines i tenen 20 vegades la resistència de l'acer.



Hi ha altres fibres que també deuen les seves característiques als ponts d'hidrogen. Un altre exemple és nylon 6,6. En el nylon 6,6 els oxígens i els hidrògens dels grups amida formen ponts d'hidrogen que obliguen a les cadenes a alinear-se, la qual cosa possibilita l'obtenció de fibres molt resistents.



42.6.4 Sòlids de Xarxa Covalent

Els sòlids de xarxa covalent consisteixen en àtoms units en grans xarxes o cadenes mitjançant enllaços covalents. Com que els enllaços covalents són molt més forts que les forces intermoleculares, aquests sòlids generalment són molt més durs i tenen punts de fusió més elevats que els sòlids moleculars. Exemples típics en són el diamant, el carbur de silici SiC i el nitrur de bor BN. Els cristalls covalents són mals conductors de l'electricitat degut a que els electrons en el sòlid estan localitzats en els enllaços covalents i no tenen llibertat de moure's dins del cristall.

En el diamant cada àtom de carboni està unit a quatre àtoms de carboni formant una matriu tridimensional interconnectada d'enllaços senzills carboni-carboni. El punt de fusió del diamant és de 3550°C.

En el grafit els àtoms de carboni estan disposats en capes d'anells hexagonals interconnectats. Cada àtom de carboni està unit a d'altres tres de la capa; la longitud de l'enllaç és de 1.42 Å. Els orbitals p formen enllaços moleculars π deslocalitzats i això fa que el grafit sigui conductor de l'electricitat. Les capes estan separades una distància de 3.41 Å i es mantenen unides per forces de dispersió. Les capes llisquen fàcilment les unes sobre les altres, cosa que fa apte al grafit per a ser utilitzat com a lubricant i per les mines dels llapis.