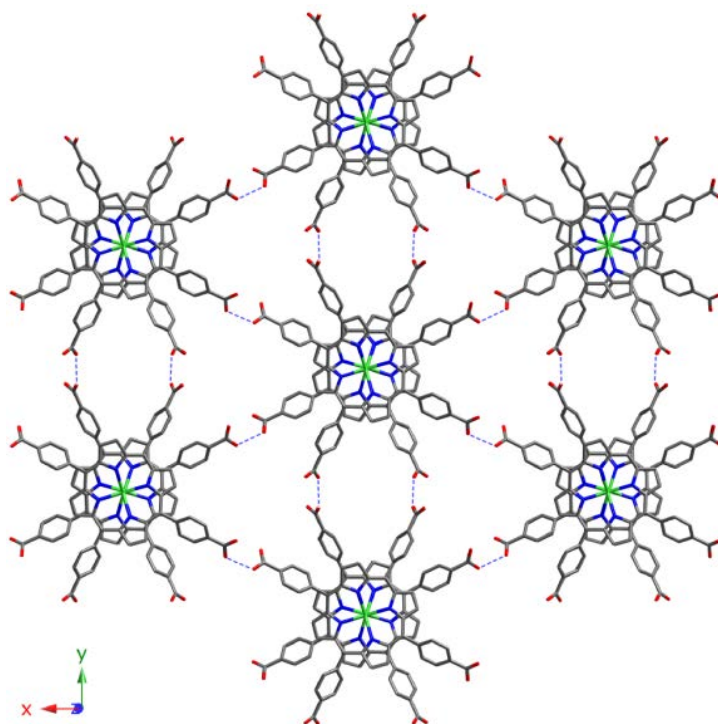


# KIMIKA EZ-ORGANIKOAREN SARRERA



Gotzone Barandika Argoitia

eman ta zabal zazu



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea

Egilea: Gotzone Barandika Argoitia

Kimika Ez-organikoaren Saila, UPV/EHU

2014ko Azaroak



## **1. MEKANIKA KUANTIKOAREN OINARRIAK**

- 1.1. Uhin-gorpuzkulu dualtasuna
- 1.2. Heisenberg-en ziurgabetasunaren printzipioa
- 1.3. Energiaren kuantizazioa
- 1.4. Schrödinger-en ekuazioa
- 1.5. Dimentsio bakarreko kutxan dagoen partikula
- 1.6. Hiru dimentsioko kutxan dagoen partikula

**Gai osagarria:** Espektror elektromagnetikoa

## **2. ATOMO HIDROGENOIDEAK**

- 2.1. Atomo hidrogenoideen deskribapen kuantikoa
- 2.2. Kuantu-zenbakiak
- 2.3. Atomo hidrogenoideen energia baimendua
- 2.4. Uhin-funtzio hidrogenoideak
- 2.5. Elektroiarren momentu angeluar-orbitala
- 2.6. Elektroiarren spina

**Gai osagarria:** Espektroskopia elektronikoen hastapenak

## **3. ATOMO POLIELEKTRONIKOAK**

- 3.1. Hurbilketa orbitalaren metodoa
- 3.2. Atomo polielektronikoen konfigurazio elektronikoa eta taula periodikoa
- 3.3. Propietate periodikoak

**Gai osagarria:** Efektu erlatibistak

## **4. LOTURA KIMIKOAREN SARRERA**

- 4.1. Eredu klasikoak
- 4.2. Mekanika kuantikoan oinarritutako teoriak

## **5. EGITURA MOLEKULARRA ETA LOTURA KOBALENTEAK**

- 5.1. Elektroibikoteen bidezko lotura
- 5.2. BGEBA teoria
- 5.3. Balentzia-loturaren teoria

## **6. ORBITAL MOLEKULARREN TEORIA**

- 6.1. Orbital molekularren eraikuntza
- 6.2. H<sub>2</sub> molekularren orbital molekularrak
- 6.3. Lotura-ordena
- 6.4. Molekula diatomikoen orbital molekularrak
- 6.5. Molekula triatomikoen orbital molekularrak
- 6.6. Beste molekula poliatomikoen orbital molekularrak

## **7. LOTURA-PARAMETROAK ETA MOLEKULEN PROPIETATEAK**

7.1. Lotura-parametroak

7.2. Molekulen propietateak

**Gai osagarria:** Ur likidoaren ezaugarriak

## **8. SOLIDO KRISTALINOAK**

8.1. Solido kristalinoen egitura-antolaketa

8.2. Paketaketa trinkoak

8.3. Sare-akatsak

## **9. SOLIDO METALIKOAK**

9.1. Solido metalikoen egitura kristalinoa

9.2. Aleazioak

9.3. Lotura metalikoa

**Gai osagarria:** Aleazio komertzialak

## **10. SOLIDO IONIKOAK**

10.1. Solido ionikoen egitura kristalinoak

10.2. Lotura ionikoa

## **11. KOHESIO-INDARRAK, SOLIDO MOLEKULARRAK ETA KOBALENTEAK**

11.1. Kohesio-indarrak

11.2. Solido molekularrak

11.3. Solido kobalenteak

## 1. MEKANIKA KUANTIKOAREN OINARRIAK

Gertaera makroskopikoak deskribatzeko erabiltzen ditugun lege fisikoak **mekanika klasikoan** bilduta daude. Mekanika honetan partikulen legeak eta uhinen legeak erabat bereizturik daudela azpimarratu behar da. Hain zuzen, partikulak deskribatzeko legerik ezaguena Newton-ena da, eta uhinen portaera azaltzeko Maxwell-en ekuazioak ditugu aipatzekoak.

XX. mendearen hasieran zenbait gertaera enpiriko aurkitu ziren, zeinetan materiak aldi berean uhin-modura eta partikula-modura jokatzeko baitzuen. Gertaera enpiriko horiek sistema mikroskopikoetan suertatzen dira hainbat baldintzaren menpe. Hots, mekanika klasikoa materiaren aldi bereko bi izaera hauek deskribatzeko baliabide aproposa ez denez, lege fisiko berrien beharra sortu zen. Garatu ziren lege horiek osatzen dute **mekanika kuantikoa**.

Bi pentsamolde fisiko hauen arteko desberdintasunak nabariak dira. Aipatu bezala, mekanika kuantikoan partikula eta uhin-izaerak ezin bananduzkoak dira (honi uhin-gorpuzkulu dualtasuna deritzo). Bestalde, mekanika kuantikoan, klasikoan ez bezala, zenbait magnitude fisiko ez dira elkarren independenteak, osagarriak baino. Horren ondorioz sortzen den probabilitatearen kontzeptua ezinbestekoa da mekanika kuantikoan. Azkenik, mekanika klasikoan magnitude jarraitzat jotzen da energia eta mekanika kuantikoan, berriz, kuantizatua dago.

Kapitulu honetan, oso sistema sinplean helduko diegu alderdi hauei: alegia, dimentsio bakarreko kutxa batean dagoen partikula baten kasuan. Geroago, ateratako ondorioak sistema konplexuago batean aplikatuko ditugu: hain zuzen, hiru dimentsioko kutxa batean dagoen partikula baten kasuan. Horrela, hurrengo kapituluetakoa atomoen azterketan erabiliko ditugun mekanika kuantikoaren oinarriak jarriko ditugu kapitulu honetan.

### 1.1. Uhin-gorpuzkulu dualtasuna

Atomoen jokabidea deskribatu nahian, 1913an Bohr-ek eta Rutherford-ek eredu planetario bat proposatu zuten, atomoaren azken eredu klasikoa izango zena. Eredu horren arabera, nukleoaren eta elektroien arteko erakarpen indarra coulombiarra denez, elektroien energia eta ibilbidea ezagunak dira une guztietan. Zer esanik ez, kargaturiko gorpuzkulutzat jotzen ziren elektroiak eredu horretan.

1927an C. J. Davisson-ek eta L. Germer-ek elektroien difrakzioa aurkitu zuten elektroien-sorta batek zenbait kristal mineral zeharkatzean. Urte berean, G. P. Thomson-ek fenomeno berbera aurkitu zuen elektroien-sortak urrezko xafla mehe bat zeharkatzean. Pentsamolde klasikoan, difrakzioa uhinekin zerikusia duen jokabidea da eta ez partikulekin. Beraz, gertaera hauek azaltzeko, partikula-izaera ez ezik, elektroiek uhin-izaera ere adierazten zutela onartu beharra sortu zen.

Era berean, zenbait baldintzatan argi-izpi batek partikula-sorta modura joka dezakeela frogatu zen efektu fotoelektrikoaren bidez. Hain zuzen, metal-xafla baten gainean argi-izpi batek inziditzen duenean, elektroiak erauzi egiten dira, eta erauzitako elektroien energiak inzidituriko argiaren frekuentziarekiko mendekotasuna adierazten du (eta ez intentsitatearekikoa, mekanika klasikoan legez). Efektu hori azaldu ahal izateko, argi-izpia fotoiez (partikulez) osaturik dagoela onartu behar da nahitaez.

**Uhin-gorpuzkulu dualtasuna** ezinbesteko abiapuntua da mekanika kuantikoan. Dualtasunaren printzipio hau honela formulatzen da: baldintza esperimental egokietan,  $m$  masa duen eta  $v$  abiaduran higitzen den partikula batek,  $\lambda$  uhin-luzera duen uhin batek bezalaxe jokatu du.

Magnitude hauen arteko erlazio matematikoa L. de Broglie-k proposatu zuen 1924an (1.1. ekuazioa):

$$mv = p = \frac{h}{\lambda} \quad (1.1)$$

$p$ =momentu lineala eta  $h=6.6262 \cdot 10^{-34}$  J·s (Planck-en konstantea)

Beraz, partikularen momentu lineala eta uhin-luzera alderantziz proportzionalak dira. Formulazio hau kontrako zentzuan ere baliagarria da: hots, baldintza esperimental egokietan,  $\lambda$  uhin-luzera duen uhin batek  $h/\lambda$  momentu lineala duen partikula batek bezalaxe jokatzen du. Uhin baten uhin-luzeraren eta frekuentziaren arteko erlazioa  $\lambda \cdot v = c$  da, non  $c$  uhinaren hedapen abiadura baita.

## 1.2. Heisenberg-en ziurgabetasunaren printzipioa

Esan bezala, mekanika kuantikoan zenbait magnitude elkarren osagarriak dira: partikula baten momentu lineala eta posizioa, esaterako. Hori dela eta, magnitude hauek neurtzean, zehaztasun eza suertatzen da.  $X$  eta  $Y$  magnitude osagarrien neurketari dagokion ziurgabetasuna  $\Delta X$  eta  $\Delta Y$  balioen bidez adierazten da (hurrenez hurren), eta ziurgabetasun hauen arteko erlazio matematikoa 1.2. ekuazioa da.

$$\Delta X \cdot \Delta Y \geq \frac{h}{4\pi} \quad (1.2)$$

1.2. ekuazioaren bidez **Heisenberg-en ziurgabetasunaren printzipioa** formulatzen da. Ikus daitekeenez, magnitude baten neurketaren ziurgabetasuna zenbat eta txikiagoa izan, magnitude osagarriaren neurketarena hainbat eta handiagoa izango da.

Partikula baten momentu lineala eta posizioa osagarriak direnez, partikularen posizioa eta abiadura zehatzak aldi berean ezagutzerik ez dagoela ondorioztatzen da Heisenberg-en ziurgabetasunaren printzipioaren bidez. Geroago ikusiko dugunez, magnitude bat zehazki determinatzen bada, magnitude osagarriari buruz izango dugun informazioa, zehatza izan beharrean, probabilitatearen kontzeptuarekin erlazionaturik egongo da.

## 1.3. Energiaren kuantizazioa

Mekanika kuantikoan uhin-gorpuzkulu dualtasunaz eta Heisenberg-en ziurgabetasunaren printzipioaz gain, nahitaezkoa den beste kontzeptu bat dugu: **energiaren kuantizazioa**, hain zuzen.

Efektu fotoelektrikoa adibidetzat hartuz, uhin-izpiak (erradiazio elektromagnetikoak) elektroi batekin elkarreragin ahal izateko energia minimo bat izan behar du, frekuentziarekin zerikusia duena: hain zuzen, fotoi bati dagokion  $h\nu$  energia, non  $\nu$  erradiazioaren frekuentzia baita. Energia fotoien energi unitatearen multiplo osoetan elkar trukutzen denez, energiaren balio guztiak ez daude baimenduak. Hori adierazteko energia kuantizatua dagoela esaten da. Zer esanik ez, mekanika kuantikoak kuantizazio kontzeptu honetatik hartzen du bere izena.

## 1.4. Schrödinger-en ekuazioa

Newton-en legea sistema makroskopikoen higidura deskribatzeko zutabea den bezala, sistema kuantikoen oinarritzko ekuazio matematikoa Schrödinger-en ekuazioa da, 1926an formulatua.

Mekanika kuantikoan, sistemen propietate fisikoak  $\psi$  uhin-funtzioetatik ondorioztatzen dira, zeinak sistema horren Schrödinger-en ekuazioa ebatziz lortzen diren. Oro har, Schrödinger-en ekuazioen planteamendua eta ebazpena zailak dira, bigarren mailako ekuazio diferentzialak baitira.

Sistema geldikor baterako Schrödinger-en ekuazioa ondoko eran formulatzen da (1.3. ekuazioa):

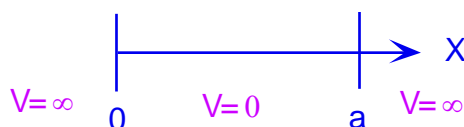
$$H\psi = E\psi \quad (1.3)$$

non H operatzaile hamiltondarra bigarren mailako operatzaile diferentziala den eta E, sistemaren energia osoa (zinetikoa eta potentziala). Operatzaile bat funtzio bati egin behar zaion eragiketa-taldea da. Adibidez, aldagai baten lehen deribatua eta integrala operatzaile matematikoak dira.

Schrödinger-en ekuazioa ebatzi eta gero, emaitzak uhin-funtzio jakin batzuk izango dira. Horrela, sistemaren ezaugarri fisikoak (momentu lineala, energia, ...) uhin-funtzioei egindako eragiketa matematikoen bidez lortzen dira. Magnitude fisiko bakoitzari berezko operatzaileak aplikatzen zaizkiela gaineratu behar da.

## 1.5. Dimentsio bakarreko kutxan dagoen partikula

Atal honetan sistema kuantiko baten Schrödinger-en ekuazioa ebatziko da. Aukeratutako sistema sinpleenetako bat da: dimentsio bakarreko kutxa batean dagoen partikula bat, hain zuzen. Sistema honi dagokion eredu fisikoa 1.1. irudian ikus daiteke. Hots, kutxa barruan dagoenean, partikularen energia potentziala zero da, eta kutxatik kanpo dagoenean, infinitoa. Beraz, kutxa barruan dagoenean, partikularen energia bakarra zinetikoa da.



1.1. irudia. Dimentsio bakarreko kutxaren eredu fisikoa.

### 1.5.1. Dimentsio bakarreko kutxako partikulari dagokion Schrödinger-en ekuazioa

Dimentsio bakarreko kutxako partikularen sistema hau deskribatzen duen Schrödinger-en ekuazioa 1.4. adierazpena da.

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \cdot \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \quad (1.4)$$

H operatzaile hamiltondarrak (1.5. ekuazioa) partikularen energia zinetikoa hartzen du kontuan, non m partikularen masa den eta x, dimentsio bakarreko kutxaren edozein posizio ( $0 \leq x \leq a$ ).

$$H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \cdot \frac{d^2}{dx^2} \quad (1.5)$$

Ekuazio hau ebatziz, sistemaren energi maila baimenduak (1.6. ekuazioa) eta uhin-funtzio baimenduak (1.7. ekuazioa) lortzen dira:

$$E(n) = \frac{n^2\hbar^2}{8ma^2} \quad (1.6)$$

$$\psi(n) = \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen} \frac{n\pi}{a} x \quad (1.7)$$

E energiak eta  $\psi$  uhin-funtzioak,  $x$  parametroarekiko ez ezik,  $n$  aldagaiarekiko mendekotasuna ere adierazten dute. Izan ere,  $E$  eta  $\psi$  magnitudeen balio baimenduak,  $n$  balio jakin batzuei dagozkienak dira. Energiak eta uhin-funtzioak  $n$  jakin hauetarako hartzen dituzten balioei ekuazioaren **berezko balio** eta **berezko uhin-funtzio** deritze, hurrenez hurren.

### 1.5.2. Kuantu-zenbakiak

Sistema honetan  $n=1,2,3,\dots$  izan daiteke. Balio hauek eredu fisikoa bete beharraren ondorioak direla azpimarratu behar da. Hain zuzen, partikula kutxa barruan aurkitzeko ziurtasun osoa izan behar dugunez,  $x=0$  eta  $x=a$  direnean,  $\psi(x)=0$  izan behar du,  $n$  edozein izanda.

Nahitaezko  $n$  magnitude hau **kuantu-zenbaki** bat da. Mekanika kuantikoan, kuantu-zenbakiak sistemaren uhin-funtzio baimenduak ez ezik, energi maila baimenduak ere definitzen dituzte. Beraz, kuantizazioa kuantu-zenbakiak energiari ezarritako ezaugarria da.

Laburbilduz, dimentsio bakarreko kutxako partikula  $n$  egoera posibleetan egon daiteke. Egoera bakoitzari uhin-funtzio jakin bat eta energi balio jakin bat dagozkio,  $n$  kuantu-zenbakiaren balioek definitutakoa.

### 1.5.3. Probabilitate-banaketa funtzioa

Esan bezala, uhin-funtzioak  $n$  kuantu-zenbakiaren arabeko balio desberdinak hartzen ditu. 1.2. irudian, dimentsio bakarreko kutxako partikularen uhin-funtzioak adierazita daude  $n=1$ ,  $n=2$ ,  $n=3$  eta  $n=4$  kasuetan.

Ikus daitekeenez,  $n>1$  denean, uhin-funtzioek balio positiboak eta negatiboak har ditzakete. Horrela,  $x=0$  eta  $x=a$  posizioetan ez ezik, kutxaren zenbait  $x$  posiziotan ere  $\psi=0$  izan behar du  $n>1$  denean. Hitz batean,  $n$  kuantu-zenbakiaren balioa uhin-funtzioak  $a$  luzeran duen erdizikloen kopurua da.  $\psi=0$  direneko posizioei ( $x=0$  eta  $x=a$  posizioei salbu) **nodo** deritze, eta beraz  $\psi(n)$  uhin-funtzio batek  $n-1$  nodo dauzka.

Dimentsio bakarreko kutxan dagoen partikularen kasuan uhin-funtzio guztiak errealak izan arren, hainbat sistema kuantiko konplexuagotan uhin-funtzioek balio irudikariak ere har ditzakete. Hau dela eta, uhin-funtzioak ez du inolako esangura fisikorik.

Uhin-funtzioaren karratuak, berriz, badu esangura fisikoa, M. Born-ek postulatu. Dimentsio bakarreko kutxako partikulari dagokionez,  $\psi^2(x)$  magnitudearen bidez partikula bat aurkitzeko  $dP$  probabilitate infinitesimala kalkula daiteke  $dx$  luzera infinitesimalean. Hain zuzen,  $dx$  elementu diferentziala  $x_0$  posizioan zentratua baldin badago, probabilitate infinitesimala 1.8. ekuazioaren bidez kalkulatzen da.

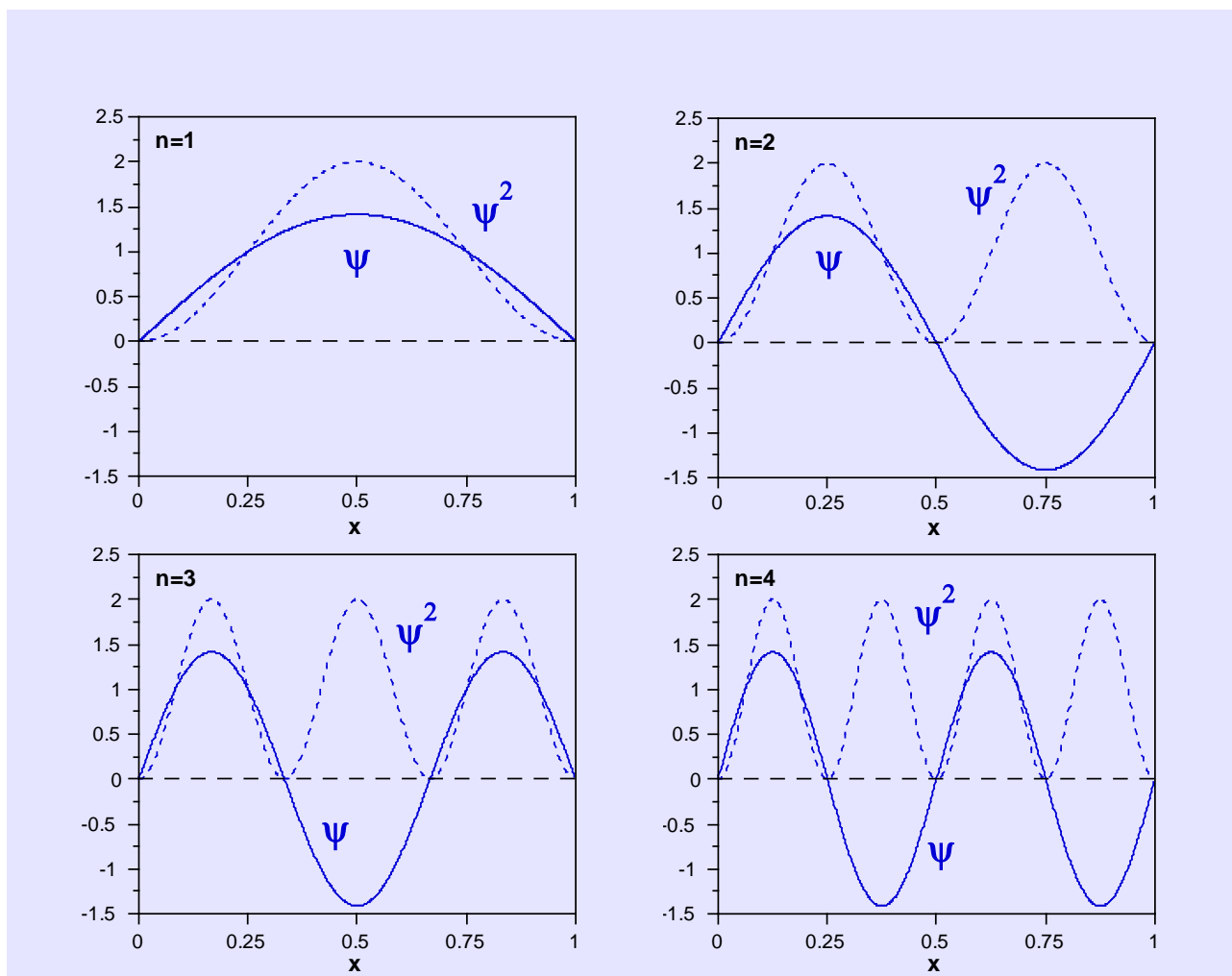
$$dP = \psi^2(x_0) dx \quad (1.8)$$

Horrela, partikula  $x_2-x_1$  luzera-tartean aurkitzeko **P probabilitatea**, 1.9. ekuazioaren bidez kalkula daiteke.

$$P = \int_{x_1}^{x_2} \psi^2(x) dx = \frac{2}{a} \int_{x_1}^{x_2} \sin^2\left(\frac{n\pi}{a}\right) dx \quad (1.9)$$

Luzera-tarte osoan integratuz,  $x=0$  baliotik  $x=a$  baliora arte, partikula kutxa barruan aurkitzeko ziurtasun osoa izan beharko genuke. Ziurtasun osoari  $P=1$  balioa egokitzen badiogu, 1.10. ekuazioa bete behar da.

$$\int_{x=0}^{x=a} \psi^2(x) dx = \frac{2}{a} \int_{x=0}^{x=a} \sin^2\left(\frac{n\pi}{a}\right) dx = 1 \quad (1.10)$$



**1.2. Irudia. Dimentsio bakarrekotxan dagoen partikularen uhin-funtzioa ( $\psi$ ) eta probabilitate-banaketaren funtzioa ( $\psi^2$ ),  $n=1$ ,  $n=2$ ,  $n=3$  eta  $n=4$  kuantu-zenbakietarako ( $a=1$ ).**

1.10. ekuazioari normalizazio-baldintza deritzo, non  $\sqrt{\frac{2}{a}}$  bidertzailea **N** normalizazio-faktorea baita. Bai normalizatu gabeko uhin-funtzioa (1.11. ekuazioa) eta bai normalizatutakoa (1.12. ekuazioa) Schrödinger-en ekuazioaren emaitza baimenduak izan arren, normalizazio-baldintza betetzen duen bakarra normalizaturiko uhin-funtzioa da. Horrela, normalizatu gabeko uhin-funtzioaren karratua probabilitateari proportzionala da eta normalizatutako uhin-funtzioaren karratuak probabilitate bera adierazten du.

$$\psi_{\text{NG}}(x) = \text{sen} \frac{n\pi}{a} x \quad (1.11)$$

$$\psi(x) = N \cdot \psi_{\text{NG}} = \sqrt{\frac{2}{a}} \text{sen} \frac{n\pi}{a} x \quad (1.12)$$

$\psi^2(x)$  uhin-funtzio normalizatuaren karratuari **probabilitate-banaketaren funtzioa** deritzo. 1.2. irudian,  $\psi^2(x)$  funtzioak ere irudikatu dira  $n=1$ ,  $n=2$ ,  $n=3$  eta  $n=4$  kasuetan. Ikus daitekeenez, probabilitate-banaketaren funtzio bakoitzak  $n$  maximo dauzka zeinetan partikula aurkitzeko probabilitatea maximoa den. Hots, energia  $n^2$ -ari proportzionala denez (1.6. ekuazioa), uhin-funtzioak zenbat eta nodo gehiago izan, partikularen energia orduan eta handiagoa da.

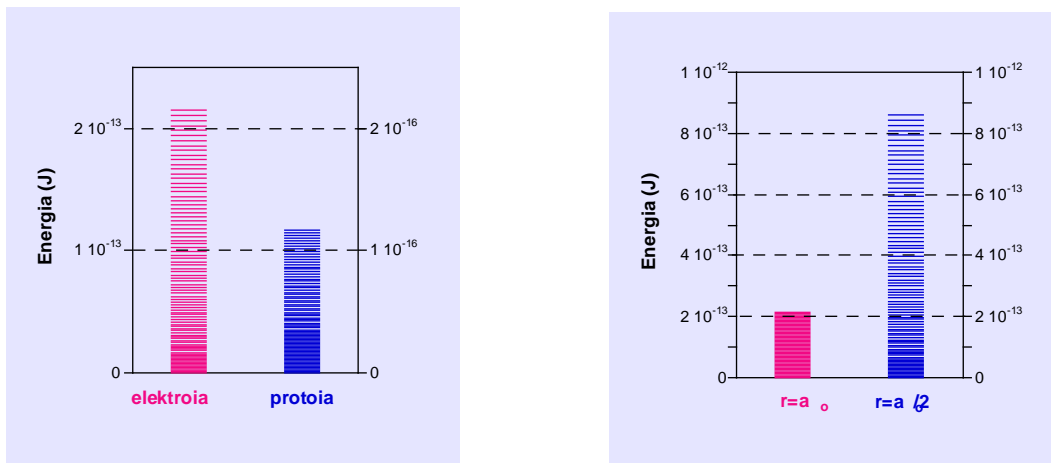


Mekanika klasikoan, partikula baten energia zinetikoa  $E=1/2mv^2$  da. Beraz, alde batetik jarraia da eta, beste batetik, abiadurarekiko mendekotasun soila adierazten du. Halaber, ibilbidearen edozein puntutan partikula aurkitzeko probabilitatea bera da. Mekanika kuantikoan, ordea,  $n$  kuantu-zenbakiarekiko mendekotasuna duenez, energia kuantizatua dago. Bestalde, partikula aurkitzeko probabilitatea ibilbidean puntuz puntu aldatuz doa, eta posizio jakin batzuetan maximoa da. Muga-kasuan,  $n$  balioak infinitorantz jotzen duenean ( $n \rightarrow \infty$ ), sistemaren jokabidea egoera klasikorantz hurbiltzen da. Hots, probabilitate-banaketaren funtzioaren maximoen kopuruak infinitorantz jotzen duenez, partikula aurkitzeko probabilitateak ibilbidearen puntu guztietan berbera izatera jotzen du.

Dimentsio bakarreko kutxako partikularen deskripzio hau eta Heisenberg-en ziurgabetasunaren printzipioa bat datozela azpimarratu behar da. Izan ere, Schrödinger-en ekuazioaren emaitzak energiaren balio zehatzak direnez, partikularen posizio zehatza determinatu gabe geratzen da. Sistema honetan partikularen posizioari buruzko informazio bakarra probabilitate-banaketaren funtzioak ematen duena da. Partikularen posizio zehatza determinatzeko sistemaren deskripzioari heldu bazaio, energia zehatza ezagutzerik ez dago. Hots, sistema kuantiko gehienak energia zehatzak determinatzeko asmoz planteatzen dira.

#### 1.5.4. Dimentsio bakarreko kutxako partikulari dagozkion energi mailak

Demagun  $r$  luzerako dimentsio bakarreko kutxa batean dagoen elektroia bat dugula. 1.6. ekuazioaren bidez, elektroia horren  $n$  balioen arabeko energi maila baimenduak erraz kalkula daitezke ( $m_e=0.91096 \cdot 10^{-30}$  kg). Antzeko beste kutxa batean dagoen protoi baten energi mailak era berean kalkula daitezke ( $m_p=1.672614 \cdot 10^{-27}$  kg). 1.3. irudian, lehen ehun energi mailak adierazita daude elektroia eta protoiaren kasuetan:  $r=a_0$  da, non  $a_0$  Bohr-en erradioa den. Mekanika kuantikoan Bohr-en erradioa ( $a_0=0.52917 \text{ \AA}$ ) oso unitate erabilia da, Bohr-Rutherford teoriaren arabeko hidrogenoaren lehen orbita elektronikoaren erradioa baita. Elektroia kasuan,  $r=a_0$  luzeraz gain,  $r=a_0/2$  luzerako kutxaren kasuan ere egin dira kalkuluak.



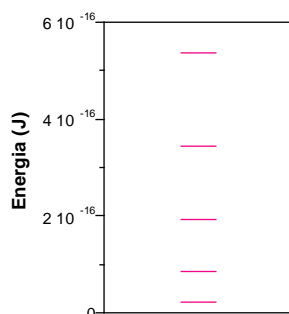
### 1.3. irudia. Lehen ehun energi mailak (ezk.) $r=a_0$ luzerako dimentsio bakarreko kutxan dagoen elektroia eta protoi partikulentzat eta (esk.) $r=a_0$ eta $r=a_0/2$ luzerako kutxetan dagoen elektroia batentzat.

Ikus daitekeenez,  $n$  balioa zenbat eta handiagoa izan, orduan eta handiagoa da elkarren segidako bi balioen arteko energi diferentzia ( $E_{n-1}-E_n$ ). Sistema honen berezitasuna da hori, eta ezin da orokortzat hartu. Halaber, protoiaren energi mailak elektroia batenak baino elkarrengandik hurbilago daudela ikusten da.

Bestalde, kutxaren dimentsioak konparatzean,  $r=a_0$  luzerako kutxaren diagrama  $r=a_0/2$  luzerako kutxarena baino estuagoa dela aurkitzen da.

Beraz, sistema 'mikroskopikoagoa' den heinean (partikularen masa eta kutxaren luzera txikiagoak diren heinean), energi mailen taldea hedatuagoa da eta, horren ondorioz, partikulen jokabidea 'kuantikoagoa' da. Orokortzat har daitekeen ondorioa da azken hau sistema kuantikoetan.

1.3. irudian, diagrametako beheko energi mailak elkarrengandik oso hurbil ikusten dira. Hala ere, eskala egokian jarriz gero energi mailen arteko diferentziak igartzen dira. Hots, 1.4. irudian,  $r=a_0$  luzerako kutxan dagoen elektroien lehen bost energi mailak baino ez dira adierazi.



#### 1.4. irudia. Lehen bost energi mailak $r=a_0$ luzerako dimentsio bakarreko kutxan dagoen elektroien batentzat.

##### 1.5.5. Egoeren arteko trantsizioak

Demagun dimentsio bakarreko kutxa batean dagoen partikula bat dugula,  $n$  kuantu-zenbakiak definitutako energia duena. Partikula hau  $n+1$  kuantu-zenbakiak definitutako goi-mailako energi egoera batera pasa daiteke, baldin eta partikulak bi egoera hauen arteko energi diferentzia ( $\Delta E$ ) zurgatzen badu. Energi diferentzia hau 1.13. ekuazioaren bidez kalkula daiteke. Partikulak zurgatu behar duen energia hori erradiazio elektromagnetiko egoki batek eman behar diola gogoan izan behar da.

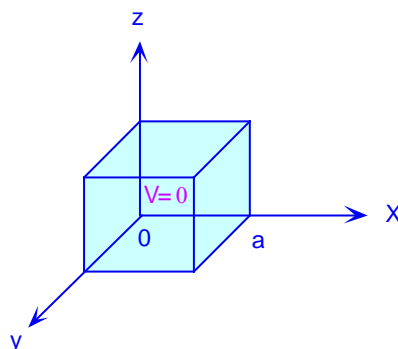
$$\Delta E_n^{n+1} = E_{n+1} - E_n = (2n+1) \frac{h^2}{8ma^2} \quad (1.13)$$

Erradiazio elektromagnetiko batek partikula honekin elkarreragin dezan, ondokoa bete behar da: erradiazio elektromagnetikoaren fotoiaren energia,  $h\nu$ , eta partikulak zurgatu behar duen energia,  $\Delta E$ , berdina izan behar du ( $\Delta E = h\nu$ ).

$\Delta E = h\nu$  adierazpenari **Bohr-en frekuentzia-baldintza** deritza. Baldintza honen arabera, elkarrengandik urrun dauden energi egoeren arteko trantsizioak gerta daitezten, frekuentzia altuko erradiazioaren interakzioa beharrezkoa da, eta alderantziz.

#### 1.6. Hiru dimentsioko kutxan dagoen partikula

1.5. atalean aztertutako sistemaz baliatuz, hiru dimentsioko kutxa batean dagoen partikula batez osatutakoari helduko diogu atal honetan. Kasu honetan ere, kutxa barruan dagoenean, partikularen energia potentziala zero da, eta kutxatik kanpo, infinitoa (1.5. irudia). Horrela, partikula kutxa barruan aurkitzeko ziurtasun osoa daukagu.



### 1.5. Irudia. Hiru dimentsioko kutxaren eredu fisikoa.

Hiru dimentsioko kutxa dagoen partikularen Schrödinger-en ekuazioa 1.14. ekuazioan adierazi da:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) = E\psi \quad (1.14)$$

Ekuazio hau ardatz kartesiarren norabideen arabera hiru ekuazio independentetan bana daiteke. Horrela, kutxa kubikoaren aldea  $a$  izanik, lortutako uhin-funtzioak 1.15. ekuazioak dira. Zer esanik ez, dimentsio bakarreko kutxako partikularen kasuan lortutakoa eta  $x$ ,  $y$  eta  $z$  ardatzetako hauek antzekoak dira.

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen} \frac{n_x \pi}{a} x \\ \psi(y) &= \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen} \frac{n_y \pi}{a} y \\ \psi(z) &= \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen} \frac{n_z \pi}{a} z \end{aligned} \quad (1.15)$$

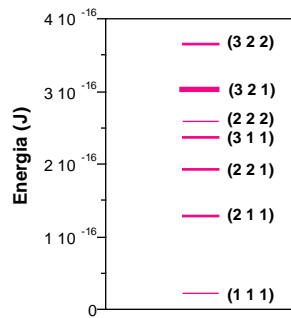
Hiru dimentsioko kutxa dagoen partikulak hiru askatasun-gradu dituenaz, hiru kuantu-zenbaki suertatzen dira:  $n_x$ ,  $n_y$  eta  $n_z$ . Kuantu-zenbaki hauek har ditzaketen balio posibleak positiboak eta osoak dira 1-etik hasita.

Bestalde, energi balio posibleak 1.16. ekuazioaren bidez kalkula daitezke.

$$E = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \frac{\hbar^2}{8ma^2} \quad (1.16)$$

Sistema hau hiru dimentsiokoa denez, degenerazioaren kontzeptua hartu beharko da kontuan. Hots, hiru kuantu-zenbakiak elkarren independenteak direnez, haien arteko konbinazio determinatu batzuk energia bereko egoerei dagozkie. Egoera hauei **degeneratu** deritze. Energia bera badute ere, egoera hauek desberdinak dira. Sistema kuantikoetan hain arruntak diren egoera degeneratuak bereziki azpimarratzekoak izaten dira atomo zein molekulez osatutako sistemetan.

1.6. irudian  $r=a_0$  aldeko kutxa kubiko batean dagoen elektro baten lehen hogei energi mailak adierazita daude. Ikus daitekeenez, (2,1,1) labela duen energi maila hiru aldiz degeneratua da, (2,1,1), (1,2,1) eta (1,1,2) egoerei baitagokio. Era berean, (2,2,1), (3,1,1) eta (3,3,2) energi mailak ere hiru aldiz degeneratuak dira. (3,2,1) energi maila, ordea, sei aldiz degeneratuta dago. Hots, energi maila ez degeneratu bakarrik (1,1,1) eta (2,2,2) dira, bakoitzari egoera bakarra baitagokio.



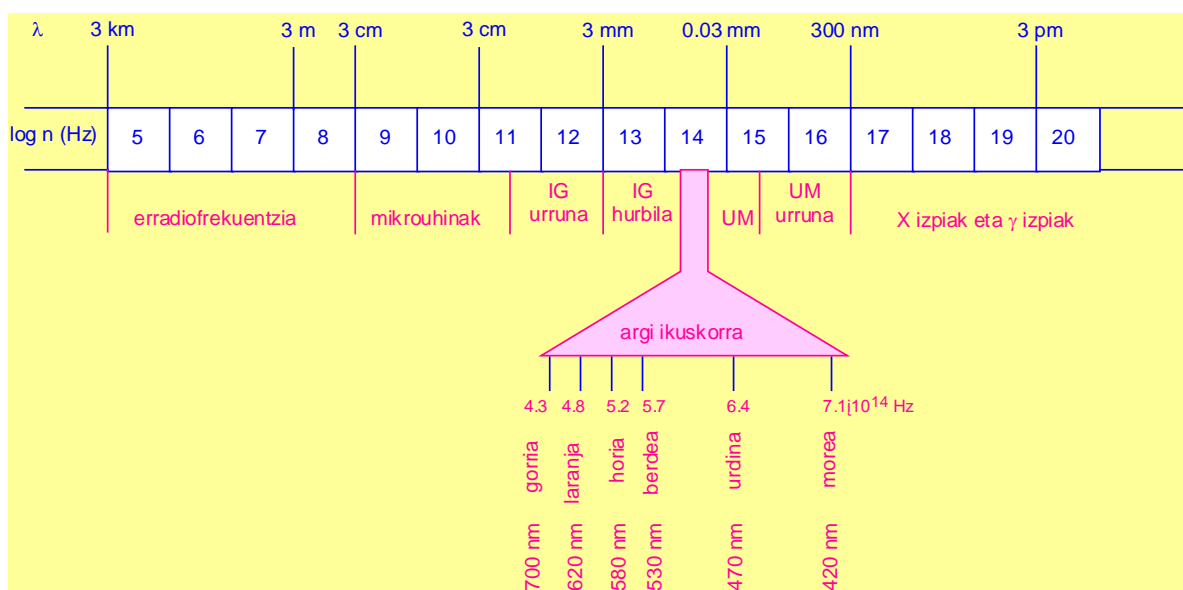
### 1.6. irudia. Lehen hogei energi mailak $r=a_0$ aldeko hiru dimentsioko kutxan dagoen elektroi batentzat.

#### Gai osagarria: Espektro elektromagnetikoa

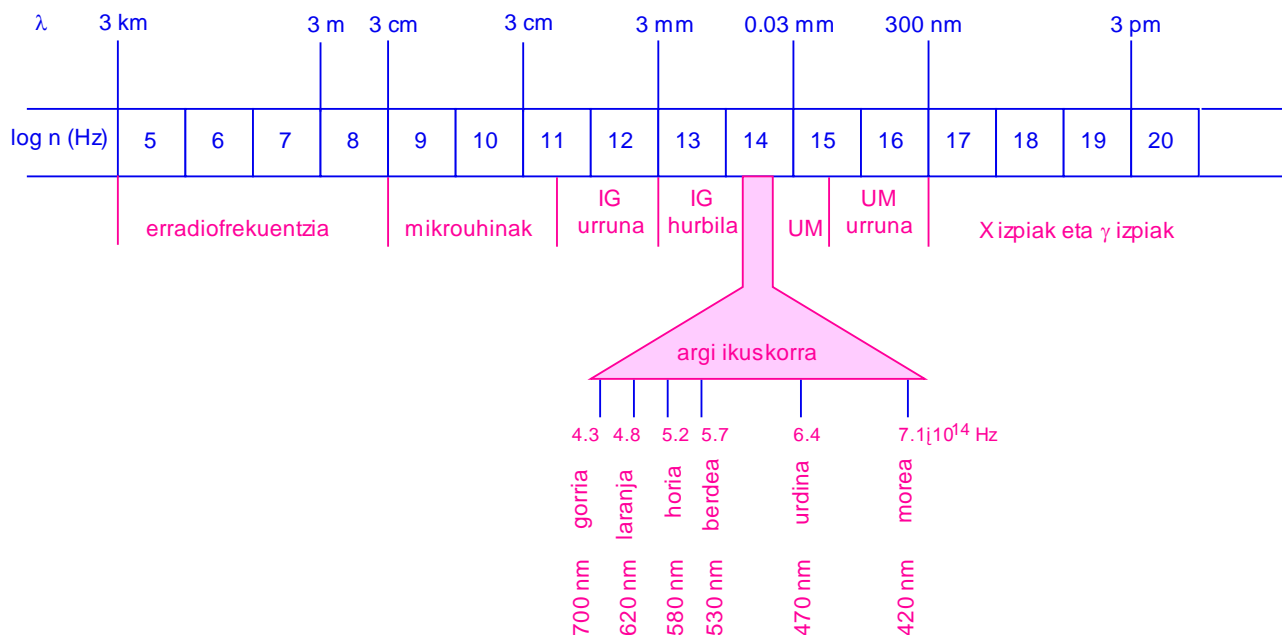
Erradiazio elektromagnetikoak elkarren perpendikularki oszilatzen diren eremu elektriko eta magnetikoak dira, hutsean argiaren  $c$  abiaduran hedatzen direnak. Hots, erradiazioen arteko diferentzia  $\nu$  frekuentzian (edota  $\lambda$  uhin-luzeran) datza, eta bi magnitude hauen arteko erlazio matematikoa  $\lambda \cdot \nu = c$  da. Frekuentziaren unitatea den  $s^{-1}$  delakoari Hertz (Hz) deritzo. Askotan,  $\bar{\nu}$  uhin-zenbakia ere erabiltzen da, non  $\bar{\nu} = (\lambda)^{-1}$ .

Erradiazio elektromagnetiko guztien multzoari **espektro elektromagnetiko** deritzo (1.7. irudia). Espektro elektromagnetikoaren frekuentzia txikieneko (uhin-luzera handieneko) erradiazioak telekomunikazioetan erabilitako erradiofrekuentziak dira. Frekuentzia handieneko (uhin-luzera txikieneko) erradiazioak, ordea,  $X$  eta  $\gamma$  izpiei dagozkie.

Gizakiak ikus dezakeen erradiazioak oso atal txikia okupatzen du espektro elektromagnetikoan; hots, argi ikuskorra gorritik morerako atalari dagokio (700-420 nm). Erradiazio ultramorea (UM), argi ikuskorrena baino frekuentzia handiagokoa da, eta erradiazio infragorria (IG), argi ikuskorrena baino frekuentzia txikiagokoa.



## Mekanika kuantikoaren oinarriak



## 1.7. irudia. Espektrua elektromagnetikoa

## BIBLIOGRAFIA AURRERATUA

Mecánica cuántica : teoría general, Francisco José Ynduráin, Ariel, Barcelona, 2003 (ISSN/ISBN: 8434480603).

Elementos de mecánica cuántica molecular, Manuel Fernández Núñez *et al.*, Universidad de Cádiz, Cádiz, 2002 (ISSN/ISBN: 8477866554).

La construcción de la mecánica cuántica, Juan José Icaza, Universidad del País Vasco, Leioa, 1991 (ISSN/ISBN: 8475852904).

Introducción a la mecánica cuántica, Daniel T. Gillespie, Reverté, Barcelona, 1991 (ISSN/ISBN: 8429140395).

Atomoen osagaiak elektroiez osatutako geruza elektronikoa eta nukleoa dira. Atomoaren masa gehiena nukleoan biltzen da, protoiak eta neutroiak bertan baitaude ( $m_p=m_n=1.6725\cdot 10^{-27}$  Kg eta  $m_e=9.1091\cdot 10^{-31}$  Kg). Protoiek eta elektroiek kontrako zeinuko eta balio berbereko karga dute ( $c_p=c_e=1.60\cdot 10^{-19}$  C), eta neutroiak kargarik gabeko partikulak dira. Hots, atomoak neutroak direnez, elektroien kopurua eta protoien kopurua bera da atomo guztietan. Alabaina, atomoek elektroiak gal edo beregana ditzakete ioi bilakatuz. Elektroiak askatzen direnean, ioiari katioi deritzo (positiboki kargaturik) eta elektroiak onartzen direnean, ioiari anioi deritzo (negatiboki kargaturik).

Atomo bateko protoien kopurua (Z) zenbaki atomikoa da, eta protoi eta neutroien kopurua (M) zenbaki masikoa da. Atomoen ezaugarri hauek elementuen ikurraren ezker aldean adierazten dira azpiindize eta goiindize bezala, hurrenez hurren:  ${}^1_1\text{H}$  eta  ${}^4_2\text{He}$ , esaterako.

Elementu baten atomo guztiek Z bera badute ere, M desberdinak izan ditzakete. Horrela, M desberdinetako elementu beraren atomoak isotopoak dira. Elementu baten isotopo guztiek ez dute zertan egonkorrak izan. Izan ere, isotopo ezegonkorak erradiazioa askatuz desintegratu egiten dira, eta, horregatik, erradiaktibo deritze. Isotopoen egonkortasunak nukleoan dauden partikulen arteko interakzioekin du zerikusia, baina indar hauen azterketa testuliburu honetatik kanpo geratzen da.

Atomoen egonkortasuna ulertzeko, ikuspuntu kimikotik aztertu behar ditugun indarrak, nukleoaren eta elektroien arteko erakarpenak eta elektroien arteko aldarapenak dira, besteak beste. Lehen atal honetan atomoen deskribapen kuantikoari ekingo diogu, eta, horretarako, kapitulu honetan kasurik sinpleena joko dugu abiapuntutzat: atomo hidrogenoideak, hain zuzen ere.

## 2.1. Atomo hidrogenoideen deskribapen kuantikoa

Atomo hidrogenoideek elektro bakar bat dute. Hau dela eta, atomo hauen jokabidea nukleoaren eta elektroien arteko erakarpenean datza soilik; horrela, atomoen deskribapena zeharo sinplifikatzen da, elektroien arteko aldarapen indarrek eragiten ez baitute. Praktikan, hidrogenoaz gain, oso atomo hidrogenoide gutxi ezagutzen dira: adibidez,  $\text{He}^+$  atomo-ioia.

### 2.1.1. Atomo hidrogenoideen energia potentziala

Esan bezala, atomo hidrogenoideetan, nukleoaren erakarpen indarraren menpe dagoen elektroien jokabidea deskribatu behar da. Horretarako,  $+Ze$  karga duen nukleoa erreferentzizko koordinatu-sistemaren jatorrian kokatzen da. Elektroiak ( $-e$  karga duen partikulak), energia zinetikoaz gain, 2.1. ekuazioaren bidez adierazitako nukleoa eta elektroien arteko  $r$  distantziaren araberako energia potentziala (V) izango du.

$$V = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \quad (2.1)$$

2.1 ekuazioan agertzen den  $\epsilon_0$  konstante unibertsala hutsaren permitibitatea da ( $4\pi\epsilon_0=1.11264\cdot 10^{-10}$  C<sup>2</sup>N<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>). Ikus daitekeenez, adierazitako potentziala kontrako zeinua duten bi kargen arteko erakarpen indarrarekin (F) du zerikusia (2.2. ekuazioa).

$$F = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_+q_-}{r^2} \quad (2.2)$$

### 2.1.2. Atomo hidrogenoideen Schrödinger-en ekuazioa

Edozein sistema mekano-kuantiko deskribatzeko, Schrödinger-en ekuazioa (1.3. ekuazioa) planteatu eta ebatzi behar da. Atomo hidrogenoideen kasuan, 2.3. ekuazioa dugu ebatzi behar den Schrödinger-en ekuazioa.

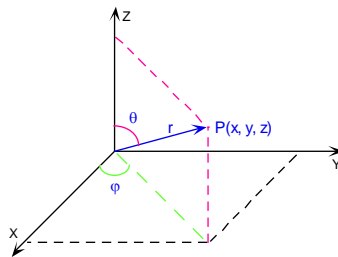
$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\psi = E\psi \quad (2.3)$$

Hiru dimentsioko kutxako partikularen Schrödinger-en ekuazioarekin konparatuz (1.10. ekuazioa), 2.3. ekuazioaren operatzaile hamiltondarreen gainerako termino bat dagoela ikus daiteke. Izan ere, 2.3. ekuazioaren lehen terminoa energia zinetikoari dagokio (2.4. ekuazioa), eta gainerakoa, energia potentzialari (2.5. ekuazioa).

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) \quad (2.4)$$

$$-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \quad (2.5)$$

Elektroiaren energia potentzialari dagokion operatzailearen terminoak simetria esferikoa duenez (r distantziarekiko mendekotasun soila adierazten duenez), koordenatu kartesiarretatik esferikoetara pasatzea komeni da.



### 2.1. irudia. Koordenatu esferikoak

Erreferentzizko sistema berri honetan, (x, y, z) aldagai-hirukotea erabili beharrean, (r, θ, φ) hirukotea erabiliko dugu. Aldagai hauen arteko erlazioak hurrengoak dira:

$$x = r \sin\theta \cos\varphi$$

$$y = r \sin\theta \sin\varphi$$

$$z = r \cos\theta$$

Aldaketa hau egin ondoren, 2.6. ekuazioa dugu, zeina 2.3. ekuazioaren baliokidea den.

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{1}{r^2 \sin\theta} \left[ \sin\theta \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial\psi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial\psi}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} \right] - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \psi = E\psi \quad (2.6)$$

Ekuazio honek konplexuagoa ematen badu ere, abantaila nabariak ditu 2.3. ekuazioarekin konparatuz. Izan ere, 2.6. ekuazioa ebatziz lortzen diren uhin-funtzio bakoitza bi funtzio desberdinen biderkadura izango

da (2.7. ekuazioa): R funtzio erradiala, r distantziarekiko mendekotasuna adierazten duena, eta A funtzio angeluarra,  $\theta$  eta  $\varphi$  angeluekiko mendekotasuna adierazten duena.

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot A(\theta, \varphi) \quad (2.7)$$

## 2.2. Kuantu-zenbakiak

Hiru dimentsioko kutxako partikularen kasuan bezala, atomo hidrogenoideen kasuan ere, hiru kuantu-zenbaki agertzen dira Schrödinger-en ekuazioa ebatzi eta gero. Kuantu-zenbaki hauek nagusia ( $n$ ), azimutala ( $l$ ) eta magnetikoa ( $m_l$ ) dira, eta ez dira elkarren independenteak. Hots,  $n$  kuantu-zenbaki nagusiak balio osoak har ditzake zerotik hasita. Kuantu-zenbaki azimutalak,  $l$  delakoak, zerotik ( $n-1$ )-erako balioak har ditzake, eta  $m_l$  kuantu-zenbaki magnetikoa  $-l$  baliotik  $+l$  baliora artekoa izan daiteke.

Laburbilduz,

$$n=1,2,3,\dots$$

$$l=0,1,2, \dots, (n-1)$$

$$m_l = -l, -l+1, \dots, -1, -2, 0, 1, 2, \dots, l-1, l$$

Hiru kuantu-zenbakiaren konbinazio bakoitzak uhin-funtzio bat definitzen du. Uhin-funtzio hauek izendatzeko, ondokoari jarraitzen zaio:  $n$ -ren balioaren ondoan,  $l$  kuantu-zenbakia adierazten duen letra idazten da.

|       |   |   |   |   |   |
|-------|---|---|---|---|---|
| $l$   | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| letra | s | p | d | f | g |

Horrela, 3d uhin-funtzioaren kuantu zenbaki nagusia eta azimutala, 3 eta 2 dira, hurrenez hurren. Kuantu-zenbaki magnetikoa adierazi nahi bada, azpiindize modura idazten da:  $3d_2$ , esaterako. 2.1. taulan kuantu-zenbakiaren lehen konbinazio posibleak bildu dira. Ikus daitekeenez,  $l$  balio bakoitzeko,  $(2l+1)$  uhin-funtzio daude: adibidez,  $l=2$  denean, bost  $nd$  uhin-funtzio lortzen dira. Bestalde,  $n$  balio bakoitzeko, uhin-funtzioaren emaitza baimenduak  $n^2$  dira: esaterako,  $n=3$  denean, bederatziko emaitza lortzen dira (3s bat, hiru 3p eta bost 3d).

### 2.1. taula. Kuantu-zenbakiaren lehen konbinazio posibleak atomo hidrogenoideentzat

| kuantu-zenbakiak |     |                  | uhin-funtzioak   | $l$ balio<br>berbereko<br>hirukote-<br>kopurua | $n$ balio<br>berbereko<br>hirukote-<br>kopurua |
|------------------|-----|------------------|--|--|--|
| $n$              | $l$ | $m_l$            |  | $2l+1$   | $n^2$  |
| 1                | 0   | 0                | 1s   | 1  | 1  |
| 2                | 0   | 0                | 2s   | 1  | 4  |
| 2                | 1   | -1,0,1           | $2p_{-1}, 2p_0, 2p_{+1}$                                     | 3  | 4  |
| 3                | 0   | 0                | 3s   | 1  | 9  |
| 3                | 1   | -1,0,1           | $3p_{-1}, 3p_0, 3p_{+1}$                                     | 3  | 9  |
| 3                | 2   | -2,-1,0,1,2      | $3d_{-2}, 3d_{-1}, 3d_0, 3d_{+1}, 3d_{+2}$                   | 5  | 9  |
| 4                | 0   | 0                | 4s   | 1  | 16   |
| 4                | 1   | -1,0,1           | $4p_{-1}, 4p_0, 4p_{+1}$                                     | 3  | 16   |
| 4                | 2   | -2,-1,0,1,2      | $4d_{-2}, 4d_{-1}, 4d_0, 4d_{+1}, 4d_{+2}$                   | 5  | 16   |
| 4                | 3   | -3,-2,-1,0,1,2,3 | $4f_{-3}, 4f_{-2}, 4f_{-1}, 4f_0, 4f_{+1}, 4f_{+2}, 4f_{+3}$ | 7  | 16   |



### 2.3. Atomo hidrogenoideen energia baimendua

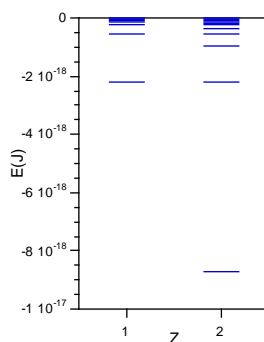
2.6. ekuazioa ebatzi eta gero, atomo hidrogenoideek izan ditzaketen energi balioak 2.8. ekuazioaren bidez lortzen dira, non R Rydberg konstantea den.

$$E = -\frac{2\pi m e^4 Z^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2 n^2} = -R \frac{Z^2}{n^2} \quad (2.8)$$

non  $R = \frac{2\pi m e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2} = 2.1798 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 13.605 \text{ eV}$

Baimendutako energi mailek n kuantu-zenbakiarekiko mendekotasun bakarra adierazten dutenez, n balio bakoitzeko  $n^2$  egoera degeneratu daude. Horrela,  $n=1$  egoera izan ezik, beste guztiak degeneratuak dira atomo hidrogenoideetan. Hots, 2s egoeraren energia eta hiru 2p egoerena bera da. Modu berean,  $n=3$  kuantu-zenbakia duten bederatzi egoerek (3s bat, hiru 3p eta bost 3d) energia bera dute. Beraz, n handitzen den heinean, egoeraren degenerazioa gero eta handiagoa da.

2.8. ekuazioaren bidez kalkulaturako lehen zortzi energi maila baimenduak 2.2. irudian adierazi dira H atomo ( $Z=1$ ) eta  $\text{He}^+$  atomo-ioi ( $Z=2$ ) delakoentzat. Kontrako zeinuko kargak osatutako sistemaren energia potentziala kargen arteko distantziarekin handitzen dela besterik ez du adierazi nahi energi balioak negatiboak izateak: hain zuzen, distantziak infinitorantz jotzen duenean ( $r \rightarrow \infty$ ), sistemaren energia potentzialak zerorantz jotzen du ( $V \rightarrow 0$ ). Horrela, kuantu-zenbaki nagusiak infinitorantz jotzen duenean ( $n \rightarrow \infty$ ), elektroien energia osoak zerorantz jotzen du ( $E \rightarrow 0$ ).



### 2.2. irudia. Lehen zortzi energi maila baimenduak H atomo ( $Z=1$ ) eta $\text{He}^+$ atomo-ioi ( $Z=2$ ) espezieentzat

Elkarren segidako energi mailak zerotik gero eta gertuago daudenez, elkarrengandik gero eta hurbilago daude. Kuantu-zenbaki nagusia infinitoa izango balitz ( $n \rightarrow \infty$ ), elektroia nukleotik zeharo askaturik egongo litzateke, eta atomoa ioi bilakatuko litzakete. Behin nukleoaren eraginetik kanpo egonez gero, elektroien isolatuaren energia ez dago kuantizaturik. Izan ere, elektroien energi mailek banda jarrai bat eratzen dute.

H atomoaren eta  $\text{He}^+$  atomo-ioiaren energi mailak konparatzean,  $\text{He}^+$  atomo-ioiaren balioak negatiboagoak direla ikus daiteke, espezie honen karga nuklearra (Z) handiagoa baita. Hots, elektroia  $n=1$  egoeran izanik,  $\text{He}^+$  atomo-ioiaren ionizazioak H atomoarenak baino energia gehiago behar du.

## 2.4. Uhin-funtzio hidrogenoideak

Esan bezala, 2.6. ekuazioa ebatziz, energi mailak ez ezik, atomo hidrogenoideen uhin-funtzioak ere lortzen dira. Hala ere, energiak  $n$  kuantu-zenbakiarekiko mendekotasun soila adierazten badu ere, uhin-funtzioek ( $n, l, m_l$ ) hirukote posibleen arabera hartuko dituzte balio baimenduak.

### 2.4.1. Uhin-funtzioen emaitzak

2.2. taulan atomo hidrogenoideen lehen bost uhin-funtzioak adierazita daude funtzio erradial eta funtzio angeluar direlakoetan banandurik. 2.9. ekuazioan ikus daitekeenez (non  $V_{\text{osoa}}$ , espazio osoa den), funtzio hauek dagoeneko normalizaturik daude.

$$\int_{V_{\text{osoa}}} \psi^2(r, \theta, \varphi) dV = \int_{r=0}^{\infty} R^2(r) \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} A^2(\theta, \varphi) dV = 1 \quad (2.9)$$

### 2.2. taula. Lehen bost uhin-funtzio hidrogenoide normalizatuak: $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot A(\theta, \varphi)$

| n | l | $m_l$ | $\psi(r, \theta, \varphi)$ | R(r)  | A( $\theta, \varphi$ )  |
|---|---|-------|----------------------------|---|---|
| 1 | 0 | 0     | 1s                         | $2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$  | $\left( \frac{1}{4\pi} \right)^{1/2}$                           |
| 2 | 0 | 0     | 2s                         | $\left( \frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \left( 2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$                | $\left( \frac{1}{4\pi} \right)^{1/2}$                           |
| 2 | 1 | 0     | 2p <sub>0</sub>            | $\frac{1}{\sqrt{3}} \left( \frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \left( \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$ | $\left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \cos \theta$               |
| 2 | 1 | +1    | 2p <sub>+1</sub>           | $\frac{1}{\sqrt{3}} \left( \frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \left( \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$ | $\left( \frac{3}{8\pi} \right)^{1/2} \sin \theta e^{-i\varphi}$ |
| 2 | 1 | -1    | 2p <sub>-1</sub>           | $\frac{1}{\sqrt{3}} \left( \frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \left( \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$ | $\left( \frac{3}{8\pi} \right)^{1/2} \sin \theta e^{+i\varphi}$ |

Z= zenbaki atomikoa eta  $a_0$ =Bohr-en erradioa

2.2. taulan ikus daitekeenez,  $n$  eta  $l$  berberak dituzten uhin-funtzioen atal erradiala bera da: adibidez, 2p<sub>0</sub>, 2p<sub>+1</sub> eta 2p<sub>-1</sub>. Halaber,  $l$  eta  $m_l$  berberak dituzten uhin-funtzioek atal angeluar bera dute: 1s eta 2s, esaterako. Beraz,  $R(r)=R(n, l)$  eta  $A(\theta, \varphi)=A(l, m_l)$ .

Bestalde, 2p<sub>+1</sub> eta 2p<sub>-1</sub> uhin-funtzioen atal angeluarrak irudikariak dira. Gertaera hau  $n > 1$  mailetan maiz suertatzen denez, uhin-funtzio errealak lortzeko konponbide matematikoa aurkitu behar da. Hain zuzen, normalizatutako funtzio degeneratuen konbinazio matematikoak egiten dira (hauek linealki independenteak izan behar dute). Hots, mekanika kuantikoan, uhin-funtzio degeneratuen konbinazio lineal guztiak Schrödinger-en ekuazioaren emaitza baliagarriak dira.

Aipatutako 2p<sub>+1</sub> eta 2p<sub>-1</sub> uhin-funtzio irudikarien ordean, uhin-funtzio errealak lortzeko egiten diren konbinazio matematikoak hurrengo hauek dira:

## Atomo hidrogenoideak

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2p_{+1}} + \psi_{2p_{-1}}) = \psi_{2p_x}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}i}(\psi_{2p_{+1}} - \psi_{2p_{-1}}) = \psi_{2p_y}$$
(2.10)

Eragiketa matematiko hauek hurrengo erlazioak erabiliz burutzen dira:

$$e^{i\varphi} = \cos\varphi + i\sin\varphi$$

$$\frac{1}{2}(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}) = \cos\varphi$$

$$\frac{1}{2i}(e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}) = \sin\varphi$$
(2.11)

Horrela kalkulaturako uhin-funtzio errealek 2.3. taulan adierazi dira. Kalkulaturako uhin-funtzio berrien ikurrak  $2p_x$  eta  $2p_y$  izanda (2.10. ekuazioa), 2.2. taulako  $2p_0$  uhin-funtzioari orain  $2p_z$  ikurra egokitu zaio. Aurrerago ikusiko dugunez, ikur berri hauek uhin-funtzioen geometriarekin eta simetriarekin dute zerikusia.

### 2.3. taula. Hiru $2p$ uhin-funtzio hidrogenoide errealek eta normalizatuak

| $\psi(r,\theta,\varphi)$ | $R(r)$   | $A(\theta,\varphi)$                                      |
|--------------------------|--|--|
| $2p_z$                   | $\frac{1}{\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}$ | $\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}\cos\theta$            |
| $2p_x$                   | $\frac{1}{\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}$ | $\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}\sin\theta\cos\varphi$ |
| $2p_y$                   | $\frac{1}{\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}$ | $\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}\sin\theta\sin\varphi$ |

$Z$ = Zenbaki atomikoa eta  $a_0$ =Bohr-en erradioa

Aurreko uhin-funtzio guztietan  $a_0$  agertzen denez,  $r$  distantzia Bohr-en erradio-unitateetan adierazi ohi da (alegia,  $a_0=1$ ). Hau eginda, 2.4 eta 2.5. tauletan lehen funtzio erradialak,  $R(n,l)$ , eta funtzio angeluarrek,  $A(l,m_l)$ , adierazi dira, hurrenez hurren; guztiak normalizatuak eta errealek.

### 2.4. taula. $R(n,l)$ funtzio erradial hidrogenoide normalizatuak

|    |  |
|----|--|
| 1s | $2Z^{3/2}e^{-Zr}$                                      |
| 2s | $\frac{Z^{3/2}}{2\sqrt{2}}(2-Zr)e^{-Zr/2}$             |
| 2p | $\frac{Z^{3/2}}{2\sqrt{6}}Zre^{-Zr/2}$                 |
| 3s | $\frac{2Z^{3/2}}{81\sqrt{3}}(27-18Z+2Z^2r^2)e^{-Zr/3}$ |
| 3p | $\frac{4Z^{3/2}}{81\sqrt{6}}(6Zr-Z^2r^2)e^{-Zr/3}$     |
| 3d | $\frac{4Z^{3/2}}{81\sqrt{30}}Z^2r^2e^{-Zr/3}$          |

## Atomo hidrogenoideak

|    |  |
|----|--|
| 4s | $\frac{Z^{3/2}}{786} (192-144Zr+24 Z^2r^2-Z^3r^3) e^{-Zr/4}$     |
| 4p | $\frac{Z^{3/2}}{256\sqrt{15}} (80Zr-20 Z^2r^2+Z^3r^3) e^{-Zr/4}$ |
| 4d | $\frac{Z^{3/2}}{768\sqrt{5}} (12 Z^2r^2-Z^3r^3) e^{-Zr/4}$       |
| 4f | $\frac{Z^{3/2}}{768\sqrt{35}} Z^3r^3 e^{-Zr/4}$                  |

Z= zenbaki atomikoa

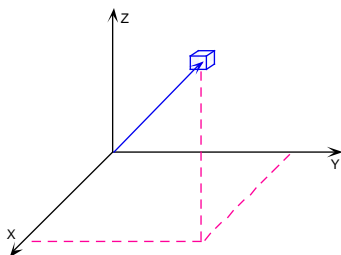
## 2. 5. taula. A(l,m) funtzio angeluar hidrogenoide normalizatuak

|  |  |                  |  |
|--|--|------------------|--|
| s  | $\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$  | $f_{z^3}$        | $\frac{\sqrt{7}}{4\sqrt{\pi}} 5\cos^3\theta 3\cos\theta$                         |
| p <sub>z</sub>                           | $\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos\theta$                          | $f_{z^2x}$       | $\frac{\sqrt{42}}{8\sqrt{\pi}} (5\cos^2\theta - 1)\sin\theta\cos\varphi$         |
| p <sub>x</sub>                           | $\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin\theta\cos\varphi$               | $f_{z^2y}$       | $\frac{\sqrt{42}}{8\sqrt{\pi}} (5\cos^2\theta - 1)\sin\theta\sin\varphi$         |
| p <sub>y</sub>                           | $\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin\theta\sin\varphi$               | $f_{z(x^2-y^2)}$ | $\frac{\sqrt{105}}{4\sqrt{\pi}} \cos\theta \sin^2\theta (2\cos^2\varphi-1)$      |
| d <sub>z<sup>2</sup></sub>               | $\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} (3\cos^2\theta-1)$                   | $f_{zxy}$        | $\frac{\sqrt{105}}{2\sqrt{\pi}} \cos\theta \sin^2\theta \cos\varphi \sin\varphi$ |
| d <sub>zx</sub>                          | $\frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}} \cos\theta\sin\theta\cos\varphi$    | $f_{x^3}$        | $\frac{\sqrt{70}}{8\sqrt{\pi}} \sin^3\theta (4\cos^2\varphi-3\cos\varphi)$       |
| d <sub>zy</sub>                          | $\frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}} \cos\theta\sin\theta\sin\varphi$    | $f_{y^3}$        | $\frac{\sqrt{70}}{8\sqrt{\pi}} \sin^3\theta (3\sin\varphi-4\sin^2\varphi)$       |
| d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> | $\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2\theta(2\cos^2\varphi - 1)$   |                  |  |
| d <sub>xz</sub>                          | $\frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}} \sin^2\theta\sin\varphi\cos\varphi$ |                  |  |

## 2.4.2. Uhin-funtzioen esangura fisikoa

Espazioko puntu bakoitzean uhin-funtzio batek hartzen duen balioa positiboa, zero nahiz negatiboa izan daiteke. 1.5.3. atalean adierazi den bezala,  $\psi$  uhin-funtzioak inolako esangura fisikorik izan ez arren,  $\psi^2$  funtziotik Born-en interpretazioa egin daiteke. Hots,  $\psi^2$  **probabilitate-banaketaren funtzioak**,  $(x_0, y_0, z_0)$

posizioan zentratutako  $dV$  bolumen diferentzial batean elektroia aurkitzeko probabilitate diferentziala ( $dP$ ) adierazten du (2.3. irudia): alegia,  $\psi^2(x_0, y_0, z_0)dV=dP$ .



### 2.3. irudia. $(x_0, y_0, z_0)$ posizioan zentratutako $dV$ elementu diferentziala

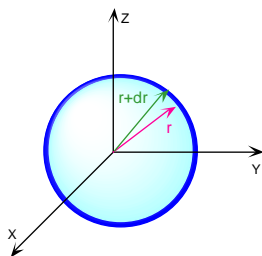
Bolumen jakin batean ( $V$ ) elektroia aurkitzeko probabilitatea ( $P$ ) 2.12. ekuazioaren bidez kalkula daiteke. Beraz,  $\psi^2(x, y, z)$  probabilitate-banaketaren funtzioa espazio osoan integratuz gero, elektroia aurkitzeko ziurtasun osoa izango dugu. Ziurtasun osoari  $P=1$  balioa emanez, 2.9. ekuazioaren bidez adierazitako normalizazio-baldintza bete behar da.

$$P = \int_V \psi^2(x, y, z) dv = \int_V \psi^2(r, \theta, \varphi) dv \quad (2.12)$$

Hiru askatasun-gradu dituen, probabilitate-banaketaren funtzioaren azterketa ez da erraza. Horren ordez, uhin-funtzioaren atal erradialarekin eta angeluarrekin erlazionaturik dauden probabilitate-funtzioak bereizturik aztertzea komeni da.

$R(r)$  funtzio erradial batek  $r$  erradioko esfera bateko puntu guztietan balio bera hartzen duenez, funtzio erradial guztiek simetria esferikoa dute. Era berean,  $R^2(r)$  funtzioak ere esferikoa dira. Beraz,  $r_0$  erradioan zentratutako  $dr$  lodierako koroa esferikoa batean (2.4. irudia) elektroia aurkitzeko probabilitatea ( $dP$ ) kalkulatzeko, 2.13. ekuazioa hartu behar da kontuan. Hots,  $r$  erradioko esfera baten bolumena  $(4/3)\pi r^3$  izanik, esferaren erradioa  $dr$  luzeran handitzen bada, esferak duen gainerako bolumena ( $dV$ ),  $4\pi r^2 dr$  izango da.

$$dV = \frac{d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)}{dr} dr = 4\pi r^2 dr \quad (2.13)$$



### 2.4. irudia. $r$ erradioko eta $dr$ luzerako koroa esferiko diferentziala (zonalde iluna)

Horrela,  $r_0$  erradioko eta  $dr$  lodierako koroa esferikoa batean ( $dV$ ) elektroia aurkitzeko probabilitatea ( $dP$ ), 2.14. ekuazioaren bidez adierazten da, non  $4\pi r^2 R^2(r)$  **banaketa erradialaren funtzioa** den.

$$dP = R^2(r_0) dV = 4\pi r^2 R^2(r_0) dr \quad (2.14)$$

Laburbilduz,  $\psi^2$  **probabilitate-banaketaren funtzioak** ( $x_0, y_0, z_0$ ) posizioan zentratutako  $dV$  bolumen diferentzial batean elektroia aurkitzeko probabilitatea adierazten du.  $4\pi r^2 R^2$  **banaketa erradialaren funtzioak**  $r_0$  erradioko eta  $dr$  lodierako koroa esferiko batean elektroia aurkitzeko probabilitatea adierazten du.

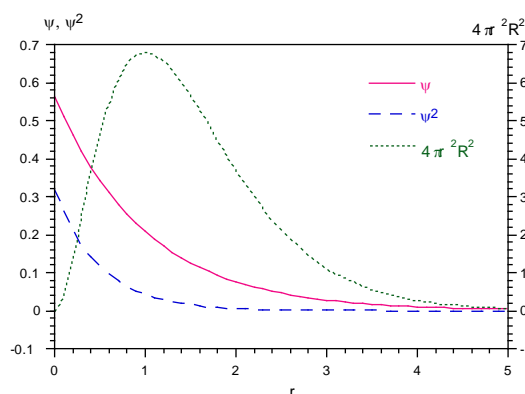
Funtzio anguluarrekin erlazionaturik dagoen probabilitateak geroxeago definituko dugun orbitalaren kontzeptuaren simetria eta orientazioarekin du zerikusia.

### 2.4.3. $\psi_{n,0,m_l}$ uhin-funtzioak: s orbitalak

2.4 eta 2.5. tauletan agertzen diren funtzioak erabiliz, 1s uhin-funtzioa idatz daiteke (2.15. ekuazioa).

$$\psi_{1s} = R_{1s} \cdot A_s = 2Z^{3/2} e^{-Zr} \cdot \frac{1}{2\sqrt{\pi}} = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} e^{-Zr} \quad (2.15)$$

Hots,  $A_s$  funtzio anguluarra konstantea denez,  $4\pi r^2 R_{1s}^2$  funtzioak ez ezik,  $\psi_{1s}$  eta  $\psi_{1s}^2$  direlakoek ere simetria esfetakoa dute. 2.5. irudian, hiru funtzio hauek irudikatu dira  $r$  distantziaren aurrean. Ikus daitekeenez,  $r=0$  denean  $\psi_{1s} \rightarrow \infty$ ,  $\psi_{1s}^2 \rightarrow \infty$  eta  $4\pi r^2 R_{1s}^2 = 0$ . Bestalde,  $r$  distantziak infinitorantz jotzen duenean ( $r \rightarrow \infty$ ), hirurek jotzen dute zerorantz ( $\psi_{1s} \rightarrow 0$ ,  $\psi_{1s}^2 \rightarrow 0$  eta  $4\pi r^2 R_{1s}^2 \rightarrow 0$ ). Hau dela eta,  $4\pi r^2 R_{1s}^2$  funtzioak maximo bat du  $r=1$  distantzian (gogoan izan  $a_0=1$ ). Elektroia aurkitzeko probabilitate maximoa  $a_0$  erradioko eta  $dr$  lodierako koroa esfetako diferentzial bati dagokiola adierazten du honek.  $\psi_{1s}^2$  funtzioak, ordea,  $dV$  bolumen diferentzian elektroia aurkitzeko probabilitate maximoa nukleotik gero eta gertuago dagoela adierazten du.  $\psi_{1s}^2$  probabilitate-banaketaren funtzioaren eta  $4\pi r^2 \psi_{1s}^2$  banaketa erradialaren funtzioaren arteko desberdintasun hau azaltzeko,  $r$  zenbat eta txikiagoa izan, koroa esfetako diferentzialaren bolumena orduan eta txikiagoa dela hartu behar da kontuan.

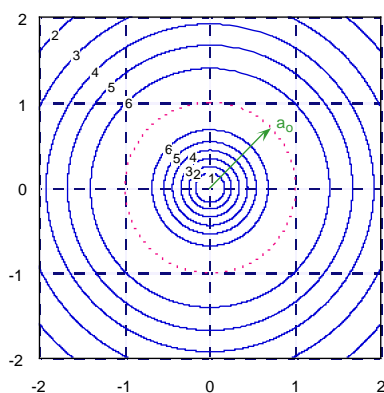


### 2.5. irudia. 1s funtzio erradiala, probabilitate-banaketaren funtzioa eta banaketa erradialaren funtzioa H atomoarentzat

Nahiz eta  $\psi_{1s}$  funtzioak  $r$  distantziarekiko mendekotasun soila adierazi, orokorrean  $\psi(n,l,m_l)$  funtzioek hiru askatasun-gradu dituzte. Hiru aldagaiko funtzioen adierazpen grafiko tridimentsionala zaila suertatzen denez, horren orde **maila-azalak** irudikatzen dira **maila-kurba** gisa. Maila-azal bateko puntu guztietan funtzioaren balioa bera da, eta maila-kurbak azal horien eta plano baten arteko intersekzioak dira

(orokorrean aukeratutako plano  $xy$  da). Beraz, maila-kurbetako puntu guztietan ere, funtzioak balio bera hartzen du. Maila-kurbak asko erabiltzen dira mapa topografiko zein meteorologikoetan.

Zer esanik ez,  $\psi_{1s}$ ,  $\psi_{1s}^2$  eta  $4\pi r^2 R_{1s}^2$  funtzioen maila-azalak esferikoak direnez, maila-kurbak zirkunferentziak dira. 2.6. irudian,  $4\pi r^2 R_{1s}^2$  funtzioaren  $xy$  planoaren gaineko maila-kurbak adierazi dira. Ikus daitekeenez, kota txikiak nukleotik hurbil daude. Zonalde horretan kurbak elkarrengandik oso gertu egoteak kotak azkar handiagotzen direla adierazten du. Bohr-en erradioari dagokion kota maximora iritsiz gero ( $4\pi r^2 R_{1s}^2 = 0.679$ ), hurrengoak gero eta txikiagoak dira baina jaisiera hau aurreko igoera baino geldoagoa da (kurbak aldenduagoak daude). Hots, irudi honetan eta 2.5. irudian agertzen den informazioa bera da. Hala ere, elektroia aurkitzeko probabilitate maximoa duen  $r=a_0$  distantzian zentratutako koroa esferiko diferentziala espresuki ikus daiteke 2.6. irudian.



### 2.6. irudia. H atomoaren 1s banaketa erradialaren funtzioari dagozkion maila-kurbak, $xy$ planoaren gainean (Bohr-en erradioari dagokion kota maximoa lerro ez jarraien bidez adierazi da)

Maila-kurba adierazpen grafiko hauek oso lagungarriak badira ere, kimikariok beste adierazpen mota bat erabiltzen dugu. Hots, elektroia aurkitzeko  $P$  probabilitateari balio jakin bat ematen zaio ( $P=0.85-0.90$  tipikoenak dira) eta horrela definitutako bolumena irudikatzen da.

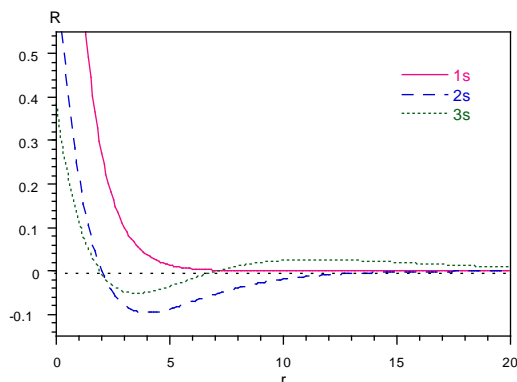
Kimikan ari garela, kontzeptu batzuk argitu beharra dago. Horretarako, Bohr eta Rutherford-en eredu planetarioetan partikulen ibilbideari **orbita** deritzola gogoratu behar dugu. Mekanika kuantikoan, termino horrek ez du inolako zentzurik elektroien ibilbide zehatza ez baitugu ezagutzen. Horren ordez, **orbital** terminoa erabiltzen da. Batzuetan termino hori uhin-funtzioekin identifikatzen da zuzenean: horrela,  $\psi_{1s}$  uhin-funtzioari 1s orbital deritso. Beste batzuetan, berriz, orbital batek probabilitatearen bidez definitutako bolumen jakin bat dela esaten da: adibidez,  $P=0.85$  harturik, 1s orbitala espazioko bolumen zat jotzen da, non  $n=1$ ,  $l=0$  eta  $m_l=0$  egoeran dagoen elektroia aurkitzeko probabilitatea %85 den. Ikusiko dugunez, erabilera biak dira arruntak.

Bigarren erabileran, bolumenaren 'itxurak' probabilitate angeluarrekin du zerikusia, orbitalaren simetria eta orientazioa definitzen baitu.  $\psi_{ns}$  uhin-funtzioei dagokienez, 2.16 eta 2.17. ekuazioetan 2s eta 3s orbitalen uhin-funtzioak adierazita daude, hurrenez hurren. Esan bezala,  $A_s(\theta, \varphi)$  funtzio angeluarra konstantea denez,  $ns$  orbitalen itxura esferikoa da.

$$\psi_{2s} = R_{2s} \cdot A_s = \frac{Z^{3/2}}{2\sqrt{2}} (2 - Zr) e^{-Zr/2} \cdot \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \quad (2.16)$$

$$\Psi_{3s} = R_{3s} \cdot A_s = \frac{2Z^{3/2}}{81\sqrt{3}} (27 - 18Zr + 2Z^2r^2) e^{-Zr/3} \cdot \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \quad (2.17)$$

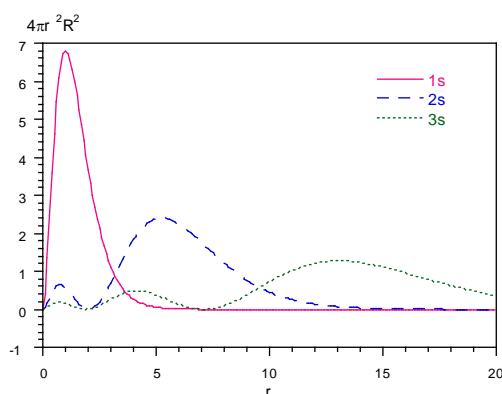
2.15, 2.16 eta 2.17. ekuazioak erabiliz, 1s, 2s eta 3s orbitalen uhin-funtzioak irudika daitezke r-ren aurrean (2.7. irudian). Ikus daitekeenez, 2s eta 3s orbitalen uhin-funtzioek (1s orbitalenak ez bezala), balio negatiboak har ditzakete. Hau dela eta, 2s eta 3s uhin-funtzioetan **nodo-azalak** agertzen dira, zeinetan uhin-funtzioak zero balioa hartzen duen. 2s eta 3s orbitalek nodo-azal bat eta bi (hurrenez hurren) dutela ikus daiteke.



### 2.7. irudia. 1s, 2s eta 3s orbitalen funtzio erradialak H atomoarentzat

Nodo-azal baten ezerraldean (r txikiagoetan) eta eskumaldean (r handiagoetan) uhin-funtzioaren zeinuak kontrakoak dira. Zeinu horrek elektroia aurkitzeko probabilitatearekin zerikusirik izan ez arren, lotura kimikoan badu azpimarratzeko eragina (geroago aipatuko dena).

1s, 2s eta 3s orbitalen  $4\pi r^2 R_{ns}^2$  banaketa erradialaren funtzioek bat, bi eta hiru maximo dituzte, hurrenez hurren. 2.8. irudian ikus daitekeenez, n handitzean probabilitate maximoa gero eta txikiagoa denez, nukleotik gertu aurkitzeko probabilitaterik handiena 1s elektroiarri dagokio. Hala ere, nahiz eta denboraren batez bestean (n+1)s elektroia ns delakoa baino kanpokoagoa izan, (n+1)s elektroia ez dago une guztietan ns elektroia baino urrunago nukleotik. Izan ere, 3s orbitalaren lehen maximoa 2s orbitalarena baino nukleotik hurbilago dago eta 2s orbitalarena, 1s delakoarena baino gertuago. Hau adierazteko, s orbitalak **sarkariak** direla esaten da. Geroxeago ikusiko dugunez, s orbitalen izaera hau eragin handikoa izango da atomo polielektronikoetan.





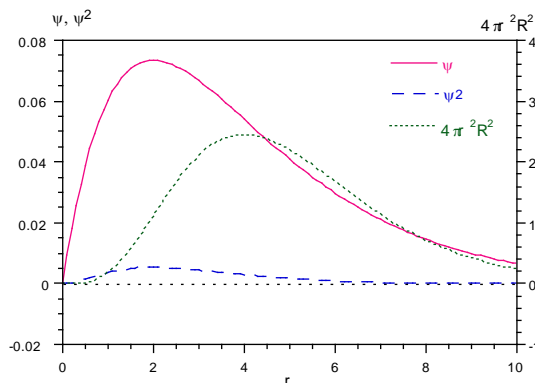
## 2.8. irudia. 1s, 2s eta 3s orbitalen banaketa erradialaren funtzioak H atomoarentzat

### 2.4.4. $\psi_{n,1,m_l}$ uhin-funtzioak: p orbitalak

2.4 eta 2.5. tauletan agertzen diren funtzioak erabiliz, 2p orbitalen uhin-funtzioak idatz daitezke (2.18. ekuazioa).

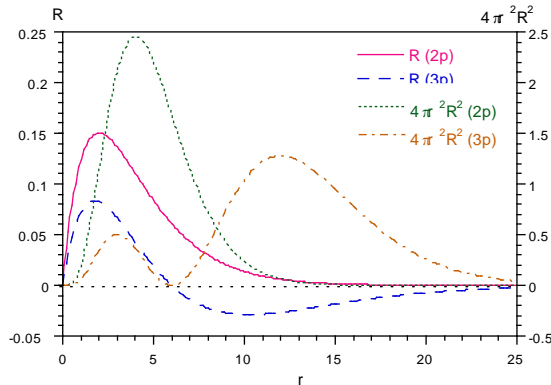
$$\begin{aligned}\psi_{2p_z} &= R_{2p} \cdot A_{p_z} = \frac{Z^{3/2}}{2\sqrt{6}} Zr e^{-Zr/2} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos\theta \\ \psi_{2p_x} &= R_{2p} \cdot A_{p_x} = \frac{Z^{3/2}}{2\sqrt{6}} Zr e^{-Zr/2} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin\theta \cos\varphi \\ \psi_{2p_y} &= R_{2p} \cdot A_{p_y} = \frac{Z^{3/2}}{2\sqrt{6}} Zr e^{-Zr/2} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin\theta \sin\varphi\end{aligned}\quad (2.18)$$

Ekuazio hauen arabera,  $\psi_{2p_z}$ ,  $\psi_{2p_x}$  eta  $\psi_{2p_y}$  funtzioak zenbait norabidetan baliokideak dira (2.1. irudia): esaterako,  $2p_z$  orbitalaren uhin-funtzioak z ardatzean ( $\theta=0^\circ$  denean,  $\cos\theta=1$ ),  $2p_x$  orbitalaren uhin-funtzioak x ardatzean ( $\theta=90^\circ$  eta  $\varphi=0^\circ$  direnean,  $\sin\theta\cos\varphi=1$ ) eta  $2p_y$  orbitalaren uhin-funtzioak y ardatzean ( $\theta=90^\circ$  eta  $\varphi=90^\circ$  direnean,  $\sin\theta\sin\varphi=1$ ), balio maximoak hartzen dituzte. Hau dela eta, 2.9. irudian,  $\psi_{2p_z}$  eta  $\psi_{2p_z}^2$  funtzioak adierazi dira  $\theta=0^\circ$  denean (z ardatzean). Zer esanik ez, z ardatzeko puntu guztietan,  $\psi_{2p_x}$  ( $\sin\theta\cos\varphi=0$ ) eta  $\psi_{2p_y}$  ( $\sin\theta\sin\varphi=0$ ) funtzioek zero balioa hartzen dute. Halaber, 2.9. irudian  $4\pi r^2 R_{2p}^2$  funtzioa ere irudikatu da. Ikus daitekeenez,  $2p_z$  uhin-funtzioa, ns uhin-funtzioek ez bezala, zero balioa hartzen du  $r=0$  denean ( $l>1$  duten orbital guztien ezaugarria da hau). Bestalde, r distantziak infinitorantz jotzen duenean,  $2p_z$  uhin-funtzioak zerorantz jotzen du asintotikoki ( $r \rightarrow \infty$ ,  $\psi_{2p_z} \rightarrow 0$ ).  $\psi_{2p_z}^2$  funtzioak,  $\psi_{1s}^2$  funtzioek ez bezala, zero balioa hartzen du  $r=0$  denean.  $\psi_{2p_z}^2$  eta  $4\pi r^2 R_{2p}^2$  funtzioak konparatuz, ondorioztatzen da dV bolumen diferentzian elektroia aurkitzeko probabilitate maximoa dr distantzia diferentzian aurkitzeko probabilitate maximoa baino r distantzia txikiagoan suertatzen dela.



## 2.9. irudia. $2p_z$ orbitalaren funtzio erradiala, probabilitate-banaketaren funtzioa eta banaketa erradialaren funtzioa H atomoarentzat z ardatzean ( $\theta=0^\circ$ denean)

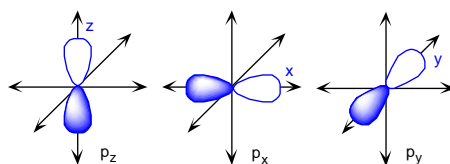
2.10. irudian, 2p eta 3p orbitalen funtzio erradialak eta banaketa erradialaren funtzioak irudikatu dira. Ikus daitekeenez, funtzio erradialek  $n-2$  nodo erakusten dituzte eta banaketa erradialaren funtzioek  $n-1$  maximo dituzte. Halaber, batez beste, 2p elektroiak nukleotik hurbil aurkitzeko probabilitatea 3p elektroiak aurkitzekoa baino handiagoa da. Hala ere, une jakin batean 3p elektroia 2p elektroia baino hurbilago egon daiteke nukleotik,  $4\pi r^2 R_{3p}^2$  funtzioaren lehen maximoa  $4\pi r^2 R_{2p}^2$  funtzioarena baino  $r$  distantzia txikiagoan baitago.



## 2.10. irudia. 2p eta 3p orbitalen funtzio erradialak eta banaketa erradialaren funtzioak H atomoarentzat

Funtzio angeluarrei dagokienez,  $np$  orbitalenak simetria zilindrikoa dutela esan behar da. Hori oso erraz froga daiteke  $np_z$  orbitaletan,  $\theta$  koordenatuarekiko mendekotasun soila adierazten baitute. Horrela,  $r$  eta  $\theta$  koordenatu berberak dituzten puntuak (uhin-funtzioaren balio berberak dituztenak),  $z$  ardatzean zentratutako zirkunferentzia batean egongo dira. Orduan  $r$  balio baterako,  $np_z$  orbitalen uhin-funtzioaren baliorik handienak (positiboak eta negatiboak)  $z$  ardatzaren gainean daude ( $\cos\theta = \pm 1$ ). Horrela,  $xy$  planoko puntu guztietan ( $\theta = 90^\circ$ ),  $np_z$  orbitalen uhin-funtzioak zero balioa hartzen du ( $\cos 90^\circ = 0$ ). Hori dela eta,  $xy$  planoak  $np_z$  orbitalen **nodo-planoa** da. Era berean,  $yz$  eta  $xz$  planoak  $np_x$  eta  $np_y$  orbitalen nodo-planoak dira, hurrenez hurren.

Funtzio erradialak  $n$  eta  $l$  kuantu-zenbakiarikiko mendekotasun soila adierazten duela kontuan hartuz,  $np_z$  orbitalen simetria eta orientazioa ( $np_x$  eta  $np_y$  orbitalenak bezalaxe) berberak izango dira  $n$  edozein izanda ere. Horrela, baldin eta  $p$  elektroia bat aurkitzeko  $P$  probabilitate bat finkatzen badugu (adibidez,  $P=0.85$ ),  $p$  orbitalen itxura irudika daiteke  $A_p$  funtzio angeluarrak erabiliz. Hots, 2.11. irudian  $p_z$ ,  $p_x$  eta  $p_y$  orbitalen ohiko adierazpen grafikoa adierazi da. Ikus daitekeenez, zonalde argiak eta ilunak agertzen dira, uhin-funtzioaren balio positiboak eta negatiboak adierazten dituztenak, hurrenez hurren.

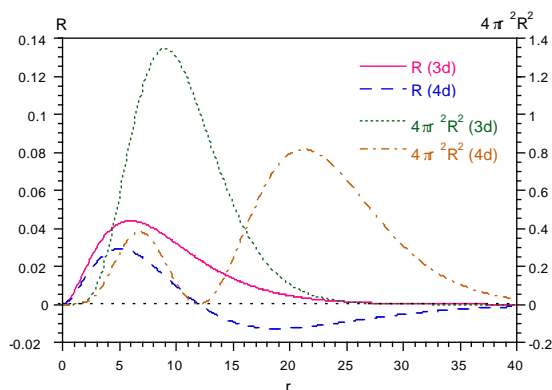


## 2.11. irudia. Atomo hidrogenoideen $p_z$ , $p_x$ eta $p_y$ orbitalen ohiko adierazpen grafikoa ( $n$ kuantu-zenbakiarekiko independenteak)

### 2.4.5. $\psi_{n,2,m_l}$ uhin-funtzioak: d orbitalak

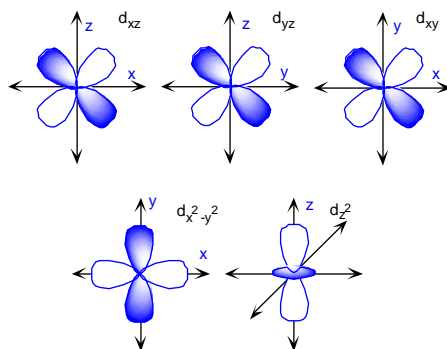
## Atomo hidrogenoideak

$\psi_{n,2, m_l}$  uhin-funtzioak nd orbitalak dira. 2.12. irudian 3d eta 4d orbitalen uhin-funtzioak eta banaketa erradialaren funtzioak adierazi da. Ikus daitekeenez, nd uhin-funtzioek n-3 nodo dituzte eta banaketa erradialaren funtzioak n-2 maximo. Halaber, ns eta np orbitalentzat adierazi den bezala, batez beste, nd elektroiak nukleotik hurbil aurkitzeko probabilitatea (n+1)d elektroiak aurkitzekoa baino handiagoa da. Era berean, une jakin batean (n+1)d elektroia nd elektroia baino hurbilago egon daiteke nukleotik.



### 2.12. irudia. 3d eta 4d orbitalen funtzio erradialak eta banaketa erradialaren funtzioak H atomoarentzat

2.13. irudian d orbitalen ohiko adierazpen grafikoak ikus daitezke. Orbital hauen funtzio angeluarrek bi nodo-plano dituzte: esaterako,  $d_{xz}$  orbitalen nodo-planoak xy eta yz dira.



### 2.13. irudia. Atomo hidrogenoideen d orbitalen ohiko adierazpen grafikoak (n kuantu-zenbakiarekiko independenteak)

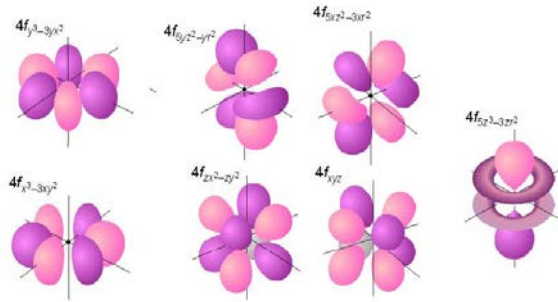
#### 2.4.6. $\psi_{n,3, m_l}$ uhin-funtzioak: f orbitalak

Kuantu-zenbaki azimutal berbereko orbitalen azterketa amaitzeko, esan beharra dago funtzio erradialari zein funtzio erradialaren banaketari buruz aurreko kasuetarako aipatutakoa nf orbitaletan ere betetzen dela. Hots,  $R_{n,l}$  funtzio erradialek n-l-1 nodo (nodo-azal esferiko) dituzte eta  $4\pi^2R^2$  banaketa erradialaren funtzioek n-l maximo dituzte. Kuantu-zenbaki azimutal berbereko elektroiak konparatuz, batez beste, n elektroiak nukleotik hurbil aurkitzeko probabilitatea (n+1) elektroiak aurkitzekoa baino handiagoa da. Halaber, une jakin batean (n+1) elektroia n elektroia baino nukleotik hurbilago egon daiteke.

2.14. irudian, nf orbitalen ohiko adierazpen grafikoak irudikatu da. Ikus daitekeenez, orbitalek definitzen dituzten espazioko zonaldeak zortzira ere iritsi daitezke. Orbital hauen funtzio angeluarrek hiru nodo-plano

### Atomo hidrogenoideak

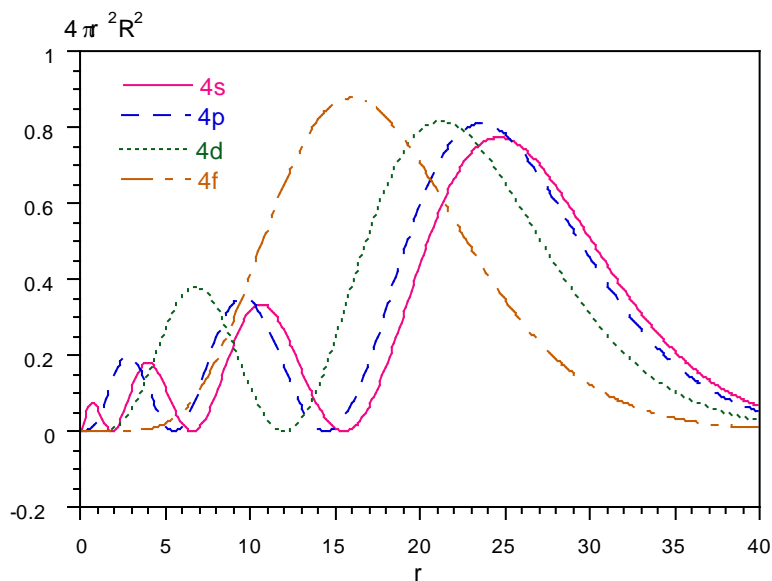
dituzte: esaterako,  $f_{xyx}$  orbitalen nodo-planoak  $xy$ ,  $yz$  eta  $xz$  dira. Laburbiduz, orbital baten funtzio angeluarrak  $l$  nodo-plano ditu eta funtzio erradialak  $n-l-1$  nodo-azal esferiko dituenez, uhin-funtzioak  $n-l$  nodo-azal ditu.



### 2.14. irudia. Atomo hidrogenoideen f orbitalen ohiko adierazpen grafikoa (n kuantu-zenbakiarekiko independenteak)

#### 2.4.7. $R_{n,l}$ funtzio erradialen konparazioa (n balio baterako)

Kuantu-zenbaki nagusi berebereko funtzio erradialak konparatzeko, 4s, 4p, 4d eta 4f orbitalei erreparatuko diegu. 4s orbitalarena izan ezik ( $l=0$ ), gainerakoen funtzioa erradialek ( $l>1$ ) zero balioa hartzen dute  $r=0$  denean. Banaketa erradialaren funtzioari dagokionez (2.15. irudia), esan beharra dago kuantu-zenbaki azimutala handitzen den heinean, probabilitate maximoa distantzia txikiagoetan aurkitzen dela. Beraz, batez beste, 4f orbitala 4d orbitala baino hurbilago dago nukleotik. Hala ere, une jakin batean 4s elektroiak 4p delakoak baino probabilitate handiagoa du nukleotik hurbilen egoteko.



### 2.15. irudia. 4s, 4p, 4d eta 4f orbitalen (a) funtzio erradialak eta (b) banaketa erradialaren funtzioak H atomoarentzat

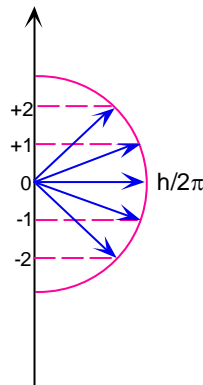
Laburbilduz, kuantu-zenbaki nagusi berbereko orbitaletan, nukleotik hurbil egoteko probabilitate maximoa honela aldatzen da:  $n_s < n_p < n_d < n_f$ . Bestalde, une jakin batean, nukleotik hurbilen egoteko probabilitate handiena duen orbitala  $n_s$  da, eta kuantu-zenbaki azimutalaren arabera ondokoa da:  $n_s > n_p > n_d > n_f$ .

## 2.5. Elektroiaren momentu angeluar-orbitala

Elektroia nukleoaren inguruan higitzen ari denez, **momentu angeluar-orbital** izeneko momentu zinetikoa du. Magnitude bektorial honen moduluak kuantu-zenbaki azimutalarekin du zerikusia (2.19. ekuazioa). Ekuazio horren arabera, s elektroi baten momentu angeluar-orbitala zero da.

$$|\text{momentu angeluar-orbitala}| = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (2.19)$$

Momentu angeluar-orbitalaren bektorea espazioan kuantizaturik dago eta orientazio baimenduak aurrez determinatutako norabide baten gaineko proiektzio baten bidez definituta daude. Momentu angeluar-orbitalaren bektorearen proiektzioa aurrez determinatutako norabidean,  $m_l$  kuantu-zenbaki magnetikoarekin erlazionaturik dago. Hain zuzen, momentu angeluar-orbitalaren proiektzioa z ardatzean  $m_l \frac{h}{2\pi}$  da. 2. 16. irudian ikus daitekeenez, d elektroi baten momentu angeluar-orbitalaren bektoreak, aurrez determinatutako norabide batekiko bost orientazio ( $m_l = +2, +1, 0, -1, -2$ ) har ditzake.



### 2.16. irudia. Momentu angeluar-orbitalaren proiektzio baimenduak aurrez determinatutako norabide batean, d elektroi batentzat ( $l=2$ ).

Elektroia partikula kargatua denez, korrante elektriko bat sorrarazten du higitzean, eta honek, eremu magnetiko bat, elektroiaren momentu zinetikoarekin erlazionatua. Beraz, s elektroiak ez dute eremu magnetikorik sorrarazten momentu angeluar-orbital nuloa dute eta.

## 2.6. Elektroiaren spina

Atomo hidrogenoideen azterketa bukatzeko, egoera orbitalarekin zerikusia ez duen elektroiaren ezaugarri bat aztertu behar dugu: **spinaren momentu angeluarra**, alegia. Magnitude honen izaera mekano-kuantikoa da, eta ez du mekanika klasikoarekin inolako parekotasunik.

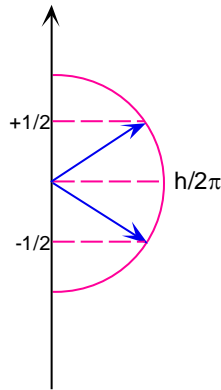
Askotan, spinaren momentu angeluarra elektroia bere buruaren inguruko errotazio hipotetikoarekin erlazionatzen bada ere, paralelismo hau ez da bat ere zehatza. Izan ere, spinaren momentu angeluarra, momentu angeluar-orbitalak bezala, elektroiaren momentu magnetikoarekin du zerikusia.

Spinaren momentu angeluarra magnitude bektoriala da; horren modulua 2.20. ekuazioan adierazita dago.

$$|\text{spinaren momentu angeluarra}| = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (2.20)$$

2.20. ekuazioan, **spinaren kuantu-zenbakia** da **s**. Spinaren kuantu-zenbakiak 1/2 balio bakarra du edozein elektroientzat. Spinaren momentu angeluarraren bektorea ere espazioan kuantizatua dago. Edozein espaziotako norabidea aurrez determina badaiteke ere, orientazio baimenduak aurrez determinatzen dituen norabidea kanpo-eremu magnetiko baten bidez inposa daiteke spinaren momentu angeluarraren kasuan.

Aurrez determinatutako norabide baten gaineko spinaren momentu angeluarraren bektorearen proiektzioaren balioa  $m_s \cdot \frac{h}{2\pi}$  da, non  $m_s$  **spinaren kuantu-zenbaki magnetikoa** den. Spinaren kuantu-zenbaki magnetikoak  $\pm 1/2$  balio bakarrak dituzenez, spinaren momentu angeluarraren proiektzioaren balioak  $\pm \frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$  izan daitezke (2.17. irudia).



### 2.17. irudia. Elektroi baten spinaren momentu angeluarraren proiektzio baimenduak, z ardatzean.

Beraz, elektroi baten egoera erabat definitzeko bost kuantu-zenbaki erabili beharko genituzke: hala nola,  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ,  $s$  eta  $m_s$ . Spinaren kuantu-zenbakiak balio bakarra duenez ( $s=1/2$ ), nahitaezko kuantu-zenbakiak lau dira:  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  eta  $m_s$ . Praktikan, elektroi baten spinaren egoera biak (positiboa eta negatiboa) adierazteko, geziak erabiltzen dira: goranzko bat ( $\uparrow$ ) eta beharanzko bat ( $\downarrow$ ), hurrenez hurren.

Esan bezala, spinaren momentu angeluarrak elektroiaren momentu magnetikoarekin du zerikusia, eta elektroi guztien momentu magnetikoa bera da. Hots, spinaren kuantu-zenbaki magnetikoaren zeinua momentu magnetikoaren orientazioarekin erlazionaturik dago aurrez determinatutako norabide batean.

Kanpo-eremu magnetiko baten bidez aurrez determinatutako norabidea **kuantizazio-norabidea** da. Spinaren momentu angeluarraren bektorea  $m_s$  spinaren kuantu-zenbaki magnetikoaren bi balioen arabera orientatzen da kuantizazio-norabidean. Horrela,  $m_s=+1/2$  egoera, kuantizazio-norabidearen alde positiboan lerrotatzen da eta  $m_s=-1/2$  egoera, kuantizazio-norabidearen alde negatiboan (2.17. irudia). Hots, asoziatuak dauden spinaren momentu angeluarraren bektoreak eta momentu magnetikoaren bektoreak norabide bera eta kontrako norantza dituzte. Hau dela eta,  $m_s=-1/2$  egoerari dagokion momentu magnetikoa kanpo-eremu magnetikoaren norabidean (norantza positiboan) dago lerrotatuta, eta alderantziz. Beraz, kanpo-eremu magnetiko baten menpe,  $m_s=\pm 1/2$  egoera biak ez dira degeneratuak. Izan ere, energia txikieneko  $m_s=-1/2$  egoera da.

Hots, eremu-magnetiko batetik kanpo, hidrogeno atomoz osatutako talde batean, elektroien %50 dago  $m_s$  egoera bakoitzean, biak degeneratuak baitira. Kanpo-eremu-magnetiko baten menpe, berriz,  $m_s = -1/2$  egoeran dauden atomo-portzentaia %50 baino handiagoa da. Honen ondorioz, atomo-talde honek kanpo-eremu-magnetikoak sorrarazitako magnetizazio jakin bat lortzen du. Hots, atomo-talde honek **jokabide paramagnetikoa** duela esaten da.

### Gai osagarria: Espektroskopia atomikoaren hastapenak

#### GO.1. Mekanika estatistikoa

Hidrogeno atomo isolatu baten elektroien  $n$  kuantu-zenbaki nagusia, elektroien energiari dagokiona da. Energia minimoa duen egoera  $n=1$  dela kontuan izanik, hidrogeno atomoz osatutako talde batean, elektroio guztiak  $n=1$  egoeran ez daudela azpimarratu behar da, atomoen arteko talkak suertatzen direlako (baita atomoen eta ontziaren hormen artekoak ere). Talken ondorioz, atomoek energia elkar trukutzen dute elektroien hasierako energia aldatuz. Energi truke hau dela eta, elektroiek energi maila baimendu guztiak okupatzen dituzte sistema oreka termodinamikoan egonik. Oreka honek denboran zehar dirau temperatura konstante mantentzen bada.

Temperatura konstante batean, energi maila bakoitzean dagoen elektroio-populazioa ( $N_i$ ) **populazio-banaketa** da. Hala ere, populazio-banaketaren denborarekiko iraunkortasunak ez du esan nahi elektroiek energi maila aldatzen ez dutenik. Izan ere, atomoen arteko talkak direla eta, elektroiek goranzko zein beheranzko "saltoak" egiten dituzte une guztietan, energi maila aldatzen dutela. Hots, gora-behera hauek gertatu arren, energi maila bakoitzean dagoen elektroien portzentaia konstante dirau.

Esan bezala, populazio-banaketak temperaturarekiko mendekotasuna adierazten du. Temperatura baxuetan, populatuta dauden energi egoerak beheko mailak dira, eta temperatura goraka doan heinean, goi-mailako energi egoerak gero eta populatuagoak daude. Horrela, oso temperatura altuetan maila guztietako populazioa bera izan behar da.

Energi mailen populazioen arteko erlazioa ( $N_i/N_j$ ), Maxwell-Boltzman-en legearen bidez kalkula daiteke (2.21. ekuazioa).

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{q_i}{q_j} e^{-(E_i - E_j)/kT} \quad (2.21)$$

non  $k$ , Boltzman-en konstante unibertsala den ( $k=1.3806 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ );  $T$ , temperatura absolutua; eta  $q_i$  eta  $q_j$ ,  $i$  eta  $j$  egoeren degenerazioa, hurrenez hurren.

Hidrogeno atomoz osatutako talde bateko  $n_i=2$  eta  $n_j=1$  egoeren populazioen arteko erlazioa kalkulatzeko, egoera hauen degenerazioa ( $n^2$ ) izan behar dugu kontuan. Hots,  $n=1$  egoera ez da degeneratua ( $q_1=1$ ),  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  kuantu-zenbakien konbinazio posible bakarra (1,0,0) delako.  $n=2$  egoera, berriz, lau aldiz degeneratua da ( $q_2=4$ ), lau konbinazio posible baitaude: (2,0,0), (2,1,-1), (2,1,0) eta (2,1,+1). 2.8. ekuazioaren bidez kalkulatuak energiaren balioak (2.2. irudian irudikatu direnak), 2.6. taulan adierazi dira. Ikus daitekeenez,  $n=2$  eta  $n=1$  egoeren arteko energi diferentzia ( $E_2 - E_1 = 10.2037 \text{ eV} = 1.365 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ ), giro-temperaturako  $kT$  balioa ( $0.02 \text{ eV} = 3.77 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ ) baino askoz handiagoa da. Horren ondorioz, giro-temperaturan dagoen hidrogeno atomoz osatutako talde batean, ia maila populatu bakarra  $n=1$  egoera dugu ( $T=273 \text{ K}$ etan,  $N_2/N_1 = 1.1 \cdot 10^{-22}$ ). Beraz, giro-temperaturan energia minimoa duen 1s egoera, hidrogeno atomoen **oinarrizko egoera** da. Bigarren maila,  $n=2$  delakoa, populatua izan dadin, oso temperatura altuak

behar dira. Adibide gisa,  $T=5000$  K denean,  $N_2/N_1=2.0 \cdot 10^{-10}$  da ( $kT=0.43$  eV= $6.90 \cdot 10^{-20}$  J dela kontuan hartu behar da).

### 2. 6. taula. Lehen zortzi energi maila baimenduak hidrogeno atomoan ( $Z=1$ )

| n | E(J)                   | E(eV)   |
|---|------------------------|---------|
| 1 | $-2.18 \cdot 10^{-18}$ | -13.605 |
| 2 | $-5.45 \cdot 10^{-19}$ | -3.4013 |
| 3 | $-2.42 \cdot 10^{-19}$ | -1.5117 |
| 4 | $-1.36 \cdot 10^{-19}$ | -0.8503 |
| 5 | $-8.72 \cdot 10^{-20}$ | -0.5442 |
| 6 | $-6.06 \cdot 10^{-20}$ | -0.3779 |
| 7 | $4.45 \cdot 10^{-20}$  | -0.2777 |
| 8 | $-3.41 \cdot 10^{-20}$ | -0.2126 |

### GO.2. Energi mailen arteko trantsizioak

Elektroiak oinarrizko egoeratik goi-mailetara kitzika daitezten, aktibazio termikoa ez da baliabide bakarra. Izan ere, erradiazio elektromagnetikoa askoz eraginkorragoa da. Esan bezala, erradiazio elektromagnetikoaren fotoien energia ( $h\nu$ ) eta elektroien bi egoera baimenduen arteko energi diferentzia ( $\Delta E=E_j-E_i$ ) bera bada (hau da, Bohr-en frekuentzia-baldintza,  $\Delta E=h\nu$ , betetzen bada), energi trukea gertatuko da, elektroia  $n_i$  egoeratik  $n_j$  egoerara pasatuz.

2.7. taulan,  $n_i=1$  eta  $n_j$  egoeren arteko hainbat energi diferentzia ( $\Delta E=E_j-E_1$ ) bildu dira. Adierazi dira, halaber, trantsizio bakoitzeko Bohr-en frekuentzia-baldintza betetzen duten erradiazio elektromagnetikoaren frekuentzia ( $\nu$ ) eta uhin-luzera ( $\lambda$ ) ere.

### 2. 7. taula. Oinarrizko egoeratik goi-mailako egoerarako trantsizioen energia ( $\Delta E=E_j - E_1$ ) eta asoziatutako erradiazio elektromagnetikoen frekuentzia ( $\nu$ ) eta uhin-luzeera ( $\lambda$ ).

| j        | $\Delta E(J)$         | $\nu(Hz)$            | $\lambda(\text{\AA})$ |
|----------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| 2        | $1.63 \cdot 10^{-18}$ | $2.47 \cdot 10^{15}$ | 1215.09               |
| 3        | $1.94 \cdot 10^{-18}$ | $2.92 \cdot 10^{15}$ | 1025.23               |
| 4        | $2.04 \cdot 10^{-18}$ | $3.08 \cdot 10^{15}$ | 972.07                |
| 5        | $2.09 \cdot 10^{-18}$ | $3.16 \cdot 10^{15}$ | 949.29                |
| 6        | $2.12 \cdot 10^{-18}$ | $3.20 \cdot 10^{15}$ | 937.35                |
| 7        | $2.14 \cdot 10^{-18}$ | $3.22 \cdot 10^{15}$ | 930.30                |
| 8        | $2.15 \cdot 10^{-18}$ | $3.24 \cdot 10^{15}$ | 925.78                |
| $\infty$ | $2.18 \cdot 10^{-18}$ | $3.29 \cdot 10^{15}$ | 911.31                |

2.7. taulan agertzen diren datuen arabera, oinarrizko egoeratik goi-mailako egoerarako trantsizioak gerta daitezten erabili behar den erradiazio elektromagnetikoa ultramorea dela ondorioztatzen da. Izan ere,

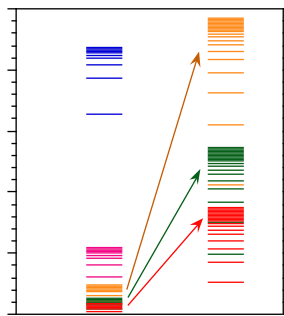


hidrogeno atomoaren ionizazioa lortu ahal izateko ( $j=\infty$ ),  $\lambda=911.31 \text{ \AA}$  duen argi ultramorearen erabili beharko zen.

Elektroiak goi-mailetara kitzikarazteko, deskarga elektrikoak ere erabili daitezke. Honela, elektroien populazio-banaketa ezegonkorra lortzen da, elektroiak atomo-taldearen tenperaturari dagozkion egoeretan baino energi maila altuagoetan daudelako. Kitzikatutako elektroiak berehala hasten dira deskitzikatzen, populazio-banaketa egonkorra lortu nahian. Hau egitean, elektroiak soberako energia askatzen dute erradiazio elektromagnetikoa emitituz (lanpara halogenoak era berebean dabilta). Zer esanik ez, emititutako erradiazio elektromagnetiko honek Bohr-en frekuentzia-baldintza bete behar du. Beraz, atomo-talde batek emititutako erradiazio elektromagnetikoa ezinbesteko baliabidea da elektroien energi egoerei buruzko informazioa lortzeko. Hain zuzen, hauxe dugu espektroskopia atomikoaren oinarria.

### GO.3. Espektroskopia atomikoa

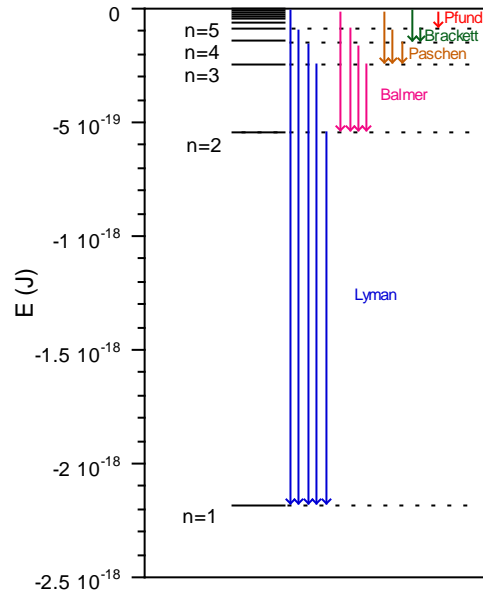
Espektroskopia atomikoa aurrez kitzikatutako atomo-talde batek emititutako erradiazio elektromagnetikoaren azterketan datza. Emititutako erradiazio elektromagnetikoa era desberdinetan 'graba' daiteke; metodorik tipikoenetako bat xafra fotografikoa da. Hidrogeno atomoari dagokionez, grabatutako xafra fotografiko baten itxura 2.18. irudian adierazi da.



2.18. irudia. Hidrogenoaren lerro espektralak xafra fotografiko baten gainean

Ikus daitekeenez, energiaren araberrako zenbait lerro agertzen dira, **lerro espektral** deritzenak. Lerro espektral bakoitza emititutako erradiazio bati dagokio. Halaber, lerro hauek taldekaturik agertzen dira, aurkitu zituen zientzialariaren izena duten segida diskretoetan. Honela, Lyman-en segida, 2.7. taulan agertzen diren oinarriko egoeratik goi-mailako egoeratarako trantsizioen energiarekin asoziatu dauden erradiazioei dagokie. Balmer-en segidak, berriz, bigarren egoeratik goi-mailako egoeratarako trantsizioen berri ematen du. Horrela, Paschen, Brackett eta Pfund-en segidek  $n=3$ ,  $n=4$  eta  $n=5$  egoeretatik (hurrenez hurren) goi-egoeratarako trantsizioak adierazten dituzte. (2.19. irudia). Esan bezala, Lyman-en segida espektro elektromagnetikoaren zonalde ultramorean agertzen da, Balmer-ena ikuskorrean eta hurrengoak, zonalde infragorrian eta infragorri urrunean. Zer esanik ez, segida bakoitzean agertzen den lerroen kopurua infinitoa da ( $j \rightarrow \infty$ ,  $n_i$  egoeratik  $n_j$  egoeratarako trantsizio elektronikoetan).

## Atomo hidrogenoideak



2.19. irudia. Lyman-en segidako  $n_1 \rightarrow n_j$  trantsizio elektronikoak

Elektroi bakarrek atomoetat arduratuz gero, kapitulu honetan gainontzekoei helduko diegu; hain zuzen, atomo polielektronikoak, elektroi bat baino gehiago dituztenak, aztertuko ditugu. Horietako sinpleena helio atomoa da, bi elektroi dituena. Gaur egun, baina, ehun elektroitik gora dituzten atomoak ezagutzen direla esan beharra dago.

Atomo polielektronikoen deskribapenean arituko garenez, atomo hauen konfigurazio elektronikoa determinatzea ezinbestekoa izango da. Hau egiteko, hidrogeno atomoarekin egin bezala, atomo polielektronikoen Schrödinger-en ekuazioak ebatzi behar dira. Ikusiko dugunez, Schrödinger-en ekuazioak oso konplexuak dira atomo polielektronikoen kasuetan. Horregaitik, emaitza zehatzak baino, uhin-ekuazio eta energi maila hurbilduak erabiliko ditugu: hain zuzen, hurbilketa orbitalaren metodoaren bidez lortutakoak.

Behin konfigurazio elektronikoa determinatuz gero, atomoen oinarriko propietate kimikoak sistematizatzen saiatuko gara eta, hori lortzeko, eskuragarri daukagun erraminta egokiena erabiliko dugu: taula periodikoa, hain zuzen ere.

### 3.1. Hurbilketa orbitalaren metodoa

Atomo hidrogenoideen deskribapen kuantikoan, Schrödinger-en ekuazioak elektroi bakarraren hiru koordinatuekiko menpekotasuna adierazten du. Atomo polielektronikoetan, berriz, Schrödinger-en ekuazioak  $3Z$  koordinatuekiko menpekotasuna adierazten du, non  $Z$  elektroiaren kopurua den. Bestalde, atomo polielektronikoen Schrödinger-en ekuazioak, nukleoaren eta elektroi bakoitzaren arteko erakarpen coulombiarra ez ezik, elektroiaren arteko aldarapenak ere izan behar ditu kontuan. Bi alderdi hauen ondorioz, atomo polielektronikoen Schrödinger-en ekuazioa ezin daiteke ebatzi era analitiko baten bidez, ez eta kasurik sinpleenean ere: helio atomoan, hain zuzen ere.

Azken honek ez du esan nahi atomo polielektronikoetarako eredu kuantikorik ez dagoenik; ereduak egon badaude. Hala ere, Schrödinger-en ekuazioa ebazteko, zenbait hurbilketa matematiko egin behar dira nahitaez. Eredu hurbilduen artean kimikarientzat emaitza baliagarrienak lortzen dituen **hurbilketa orbitalaren metodoa** dela esan beharra dago.

Eredu honen arabera, elektroi bakoitzak  $+Ze$  karga duen nukleoak eragindako erakarpena eta gainontzeko ( $Z-1$ ) elektroiak eragindako aldarapena 'sentitzen' dituela onartzen da. Horrela, atomo polielektroniko baten uhin-funtzioa ( $\psi$ ), elektroi guztien uhin-funtzioen biderkadura dela onartzen da (3.1. ekuazioa). Zer esanik ez, hipotesi hau ez dator bat errealitatearekin, elektroiak elkarrekiko harremanean baitaude.

$$\psi = \psi(1) \cdot \psi(2) \cdot \psi(3) \cdot \psi(4) \cdots \psi(Z) = \prod_Z \psi(i) \quad (3.1)$$

Errealitatearekin ez adostasunean dagoen beste hurbilketa bat ondokoa da: kalkuluak sinplifikatu nahian, karga-banaketa esferikoa dela onartzen da. Zer esanik ez, hipotesi hau oso urrun dago errealitateatik atomo polielektronikoetan. Are gehiago, hidrogeno atomoaren kasuan ere, s orbitalak ez ezik, beste guztien simetria ez da esferikoa.

Teoria elektrostatikoko klasikoan, banaketa esferiko uniformearen duen karga elektrikoaren jokabidea eta esfera horren inguruan kokaturik dagoen karga puntual batena baliokideak dira. Hau dela eta,  $Z-1$  elektroiak eragindako aldarapenak, nukleoan dagoen karga negatibo puntual batek eragindakoa bezalaxe jokatzen du eredu honetan.

Bigarren hipotesi honen bidez, atomo polielektronikoen  $V$  energia potentzialaren simetria esferikotzat jotzen da ( $V$  eta  $r$  alderantziz proportzionalak dira, non  $r$  elektroia eta nukleoaren arteko distantzia den). Hipotesi honi esker, atomo hauen deskribapen kuantikoa zeharo sinplifikatzen da.

2.1. Ekuazioan atomo hidrogenoideen energia potentziala ikus zitekeen non  $Z_e e$  magnitudearen bidez nukleoaren kargaren eta elektroien kargaren arteko biderkadura adierazten zen. Hurbilketa orbitalaren metodoan, protoien karga positiboaren eta gainontzeko ( $Z-1$ ) elektroien karga negatiboaren biderkadura  $Z_e e \cdot e$  izango da, non  $Z_e$  **karga nuklear eraginkorra** den. Horrela, orotara, elektroio bakoitzak sentitzen duen  $F$  nukleoarekiko erakarpen-indarra 3.2. ekuazioaren bidez kalkula daiteke.

$$F = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_+ q_-}{r^2} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_e e \cdot e}{r^2} \quad (3.2)$$

Hurbilketa orbitalaren metodoak egindako hipotesien arabera, atomo hidrogenoideen eta atomo polielektronikoen arteko diferentzia bakarra energia potentzialean datza. Kasu bietan eremu elektrostatikoa esferikoa denez, uhin-funtzioak desberdinak  $r$  koordenatu esferikoarekiko menpekotasuna duenak baino ez dira izango. Hots,  $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot A(\theta, \varphi)$  dela kontuan izanik (2.7. ekuazioa),  $A(\theta, \varphi)$  funtzio angeluar hidrogenoideak baliagarriak izango dira atomo polielektronikoetarako eta  $R(r)$  funtzio-erradial berriak kalkulatu beharko dira soilik. Hau dela eta, 3.1. ekuazioa baino 3.3. ekuazioa idatz daiteke atomo polielektronikoentzat.

$$R = R(r_1) \cdot R(r_2) \cdot R(r_3) \cdot R(r_4) \cdots R(r_Z) = \prod_Z R(r_i) \quad (3.3)$$

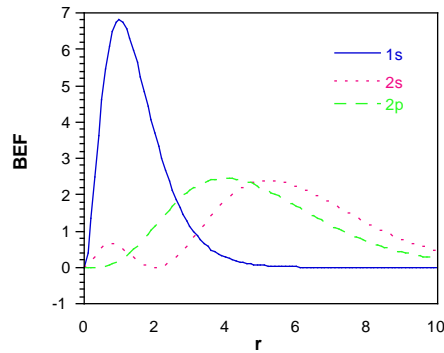
### 3.1.1. Pantailaketa

Aurrekoaren ondorioz, atomo polielektronikoen  $R(r_i)$  funtzio erradialak kalkulatzeko, funtzio erradial hidrogenoideetan  $Z$ -ren ordez  $Z_e$  jarri baino besterik ez da egin behar. Beraz,  $Z_e$  karga nuklear eraginkorra determinatu behar da. Zer esanik ez, magnitude hau kalkulatzeko, elektroien banaketa espaziala ezinbesteko alderdia dugu.

Hots, 1s, 2s eta 2p orbital hidrogenoideen banaketa erradialak konparatuz da (3.1.irudia), denboraren batez bestean 1s orbitaleko elektroia 2s orbitalekoa baino nukleotik hurbilago dagoela ikus daiteke. Azken honi **pantailaketa-efektu** deritzen; hau da, 1s orbitalak 2s orbitala pantailatzen duela esaten da. Hala ere, une konkretu batean 2s orbitaleko elektroia 1s orbitalekoa baino nukleotik gertuago egon daiteke. Hau dela eta, 1s elektroien karga 'osoak' ez du pantailatzen 2s elektroia. Beraz, 1s elektroien kontribuzioa 2s orbitaleko karga nuklear eraginkorrean ez da  $-e$  baliokoa, txikiagoa baizik. Bestalde, 2s eta 2p orbitalek jasaten duten pantailaketa konparatzeko, 2s orbitala 2p orbitala baino sarkariagoa dela hartu behar da kontuan. Honen ondorioz, 1s orbitalak eragindako pantailaketa handiagoa da 2p orbitalaren kasuan, 2s orbitalaren kasuan baino.

Laburbilduz, barne-elektroiek kanpokoagoak diren elektroioak pantailatzen dituzte. Halaber, alderantzizko kontribuzioa ere ematen da. Hots, denboraren une jakin batean 2s elektroia 1s delakoa baino nukleotik gertuago egon daitekeenez, 2s elektroien kontribuzioa 1s elektroien karga nuklear eraginkorrean ezin da erabat mexprezatu, oso txikia bada ere.

## Atomo polielektronikoak



## 3.1. irudia. 1s, 2s eta 2p orbital hidrogenoideen banaketa erradialaren funtzioa

Atomo polielektronikoen  $Z_e$  karga nuklear eraginkorra kalkulatzeko 3.4. ekuazioa erabiltzen da non  $\sigma$  **pantailaketa-konstantea** den. Konstante hau elektroik bakoitzarako ( $R(r_i)$  bakoitzarako) kalkulatu da ( $Z-1$ ) gainontzeko elektroien pantailaketa-efektua kontuan hartuz.

$$Z_e = Z - \sigma \quad (3.4)$$

Pantailaketa-konstantea balioztatzeko zenbait metodo erabil daitezke. Metodirik zaharrenetako bat Slater-ek proposaturikoa da zeinean  $\sigma$  kalkulatzeko oso arau sinpleak erabiltzen diren. Gaur egun, ordenagailuei esker, kalkulu sofistikatukoak egin daitezke. Euren artean, eremu autokonsistentearena aipatu beharra dago zeinaren bidez makina bat hurbilketa egiten diren, balio konbergenteak lortu arte.

Eremu autokonsistentearen metodoaren bidez lortutako karga nuklear eraginkorraren balioak 3.1 taulan bilduta daude lehen hamazortzi elementuetarako. Ikus daitekeenez, helio atomoan 1s elektroiek sentitzen duten karga nuklear eraginkorra ( $Z_e=1.69$ ) protoi biko karga baino txikiagoa da ( $1.69 < 2$ ) elektroik biek elkarri pantailatzen baitiote ( $\sigma=0.31$ ). Beraz, parekatu dauden elektroien arteko pantailaketa ere gertatzen da. Litoari dagokionez, 2s elektroiak  $Z_e=1.28$  duela ikus daiteke; beraz, 1s elektroik biek 2s elektroia guztiz pantailatuko balio biko baino balio handiagoa ( $1.28 > 3-2$ ).

Zer esanik ez, pantailatuagoak dauden elektroiak kanpokoagoak dira atomo berean: adibidez, Al atomoan,  $\sigma_{1s}=13-12.59=0.41$  eta  $\sigma_{3p}=13-4.07=8.93$ . Bestalde, elementu desberdinak konparatzen baditugu,  $Z$  handitzean pantailaketa gero eta handiagoa dela ikusten da elektroik-mota baterako. Igoera hau oso txikia da barneko elektroietarako: adibidez, 1s elektroik baterako,  $\sigma_{He}=2-1.69=0.31$  eta  $\sigma_{Ar}=18-17.51=0.49$  dira. Kanpo-elektroietarako, aldiz, pantailaketa-konstantearen igoera  $Z$ -arekin askoz nabariagoa da (3p elektroik baterako,  $\sigma_{Al}=13-4.07=8.93$  eta  $\sigma_{Ar}=18-6.76=11.24$  dira). Hau azaltzeko, balentzia-elektroiek eragindako barne-elektroiekiko pantailaketa nuloa ez dela oroitu behar da.

Laburbilduz, ondokoa daukagu: barne-elektroiek balentzia-elektroiek pantailatzen dituzte eta atomo astun baten elektroik bat, atomo arin baten elektroik-mota bera baino pantailatuagoa dago.

### 3.1. Taula. $Z_e$ karga nuklear eraginkorra, lehen hamazortzi elementuetarako

| atomoa | Z  | 1s    | 2s    | 2p    | 3s   | 3p   |
|--------|----|-------|-------|-------|------|------|
| H      | 1  | 1     |       |       |      |      |
| He     | 2  | 1.69  |       |       |      |      |
| Li     | 3  | 2.69  | 1.28  |       |      |      |
| Be     | 4  | 3.68  | 1.91  |       |      |      |
| B      | 5  | 4.68  | 2.58  | 2.42  |      |      |
| C      | 6  | 5.67  | 3.22  | 3.14  |      |      |
| N      | 7  | 6.66  | 3.85  | 3.83  |      |      |
| O      | 8  | 7.66  | 4.49  | 4.45  |      |      |
| F      | 9  | 8.65  | 5.13  | 5.10  |      |      |
| Ne     | 10 | 9.64  | 5.76  | 5.76  |      |      |
| Na     | 11 | 10.63 | 6.57  | 6.80  | 2.51 |      |
| Mg     | 12 | 11.61 | 7.39  | 7.83  | 3.31 |      |
| Al     | 13 | 12.59 | 8.21  | 8.96  | 4.12 | 4.07 |
| Si     | 14 | 13.57 | 9.02  | 9.94  | 4.90 | 4.29 |
| P      | 15 | 14.56 | 9.82  | 10.96 | 5.64 | 4.89 |
| S      | 16 | 15.54 | 10.63 | 11.98 | 6.37 | 5.48 |
| Cl     | 17 | 16.52 | 11.43 | 12.99 | 7.07 | 6.12 |
| Ar     | 18 | 17.51 | 12.23 | 14.01 | 7.76 | 6.76 |

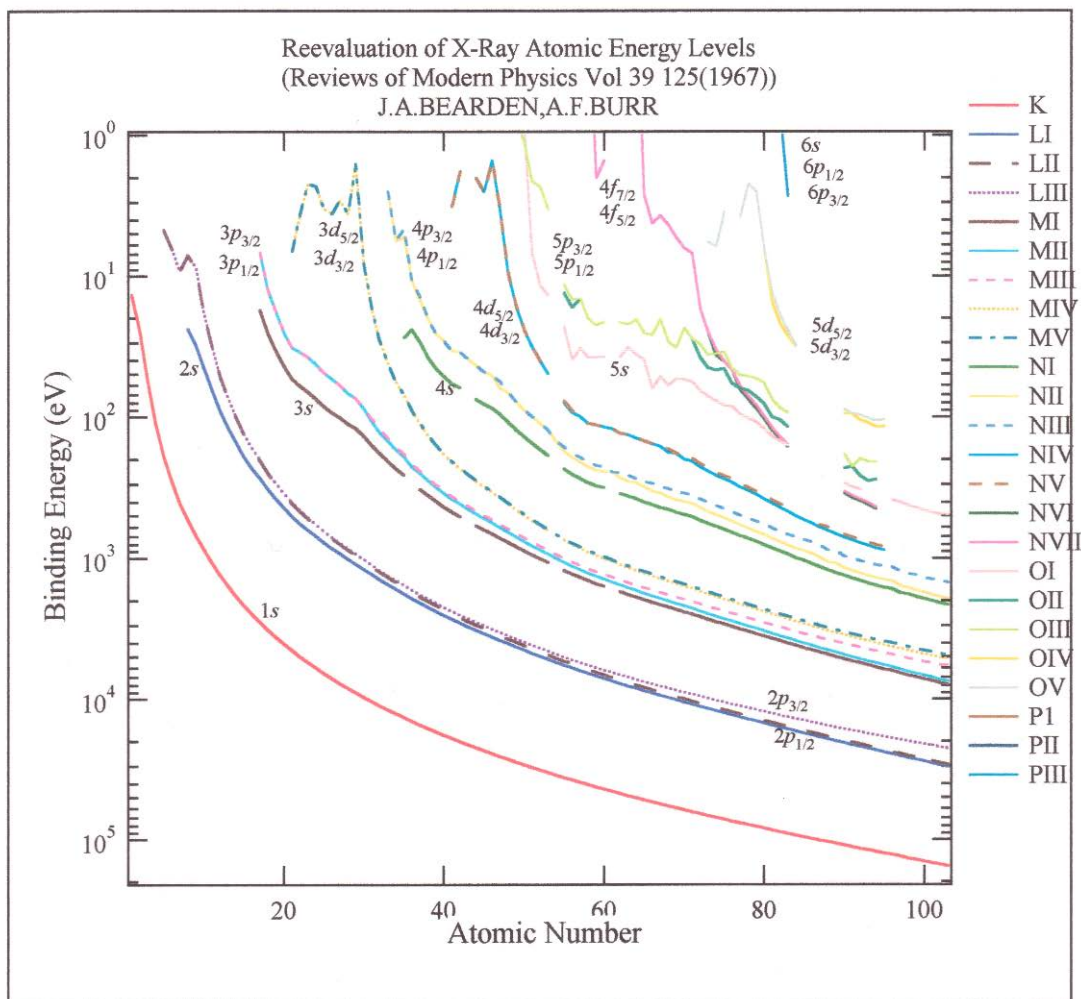
#### 3.1.2. Atomo polielektronikoen energi maila baimenduak

Esan bezala,  $R(r_i)$  funtzio erradialen kalkulatzeko, funtzio erradial hidrogenoideetan  $Z$ -ren ordean  $Z_e$  jarri behar dira. Era berean, energi maila baimenduak 3.5. ekuazioaren bidez kalkulatu dira.

$$E = -R \frac{Z_e^2}{n^2} \quad (3.5)$$

3.5. Ekuazioa eta atomo hidrogenoideetarako 2.8. ekuazioa antzekoak badira ere, desberdintasun nabariak daude. Hots, atomo hidrogenoideetan  $n$  berberako egoerek energia bera dute. Horrela,  $n=2$  egoera lau aldiz degeneratua da (2s bat eta hiru 2p). Atomo polielektronikoetan, hala badirudi ere (3.5. ekuazioan  $n$ -rekiko menpekotasuna espreski adierazita delako),  $Z_e$  karga nuklear eraginkorrek  $l$  kuantu-zenbakiarekiko menpekotasuna duela ez da ahaztu behar.

3.2. irudian, orbitalen energia zenbaki atomikoaren aurrean irudikatu da. Ikus daitekeenez, atomo polielektronikoetan (hidrogenoideetan ez bezala)  $l$  desberdinetako egoerak ez dira degeneratuak (esaterako, 2s eta 2p egoera orbitalek energia desberdina dute). Bestalde, energi egoerak  $Z$ -rekin egonkortzen direla ikus daiteke (hots, 1s orbitalaren energia gero eta negatiboagoa da  $Z$  handitzean). Gehienetan energia  $n$ -rekin handitzen da eta  $n$  egoera baten barruan  $l$ -rekin. Hala ere, zenbait kurbetan orokortasun honi huts egiten dio joera honek. Orokortasunaren aurkako hauek azaltzeko, pantailaketa-efektuak eta orbitalen sarkaritasun-izaerak izan behar dira kontuan.



### 3.2. irudia. Energi mailak Z zenbaki atomikoaren arabera, atomo polielektronikoetan

#### 3.2. Atomo polielektronikoen konfigurazio elektronikoa eta taula periodikoa

Atomo polielektronikoen energi mailak kalkulatu eta gero, atomo hauen **konfigurazio elektronikoa** determinatu behar da. Horretarako, orbitalen betetze-ordena finkatzeaz gain, egoera orbital bakoitzean kokaturik egon daitezkeen elektroien kopurua ezagutu beharra dago. Bestalde, orbital degeneratuetan elektroien bat baino gehiago kokatu behar direnean, konfigurazio egonkorrena identifikatu beharko da.

##### 3.2.1. 'Building-up'-aren printzipioa

Konfigurazio elektronikoa egonkorrena lortzeko, elektroiak hutsik dauden energi maila baxuenetan kokaturik egotea espero liteke. Beraz, 3.3. irudiko energi mailak behetik gora beteko lirateke. Betetze-logika honi, **'building-up'-aren printzipio** (ingelesez) edo **Aufbau-ren printzipio** (alemanez) deritzen.

##### 3.2.2. Pauli-ren eskusioaren printzipioa

Aurreko printzipioa praktikara eraman baino lehen, orbital berean egon daitezkeen elektroien kopurua ezagutu behar da. Hau egiteko, Pauli-ren eskusioaren printzipioa erabiltzen da ondokoa diona: kuantu-zenbaki berberetako bi elektroien ezin daitezke egon atomo polielektroniko batean.

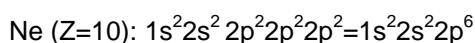
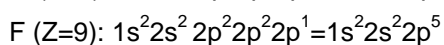
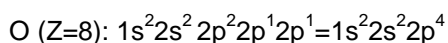
Elektroien egoera definitzeko, lau kuantu-zenbaki beharrezkoak dira ( $n, l, m_l$  eta  $m_s$ ). Lehen hirurak ( $n, l, m_l$ ) elektroien egoera orbitala definitzen dute eta laugarrenak ( $m_s$ ), spinaren egoera. Beraz, bi elektroi  $n, l$  eta  $m_l$  kuantu-zenbaki berberak eta  $m_s$  kuantu-zenbaki desberdina izan ditzaketenez, **egoera orbital bakoitzean bi elektroi egon daitezke**:  $m_s=+1/2$  balioa duena eta  $m_s=-1/2$  balio duena, besteak beste. Hau adierazteko, orbital bakoitzean bi elektroi **parekatutarako** lekua dagoela esaten da (elektroiak bien spinak antiparaleloak  $\uparrow\downarrow$  dira).

Hots, 'building-up'-aren printzipioa eta Pauliren printzipioa aplikatuz, He ( $Z=2$ ) atomoaren konfigurazioa elektronikoa  $1s^2$  da eta elektroi biek energia bera dute. Hutsik dagoen hurrengo egoera orbitala  $2s$  denez, Li ( $Z=3$ ) eta Be ( $Z=4$ ) elementuen konfigurazio elektronikoak ondokoak dira: Li:  $1s^2 2s^1$  eta Be:  $1s^2 2s^2$ . Boroaren kasuan, B ( $Z=5$ ), oinarrizko konfigurazio elektronikoa  $1s^2 2s^2 2p^1$  da, hutsik dagoen hurrengo orbitala  $2p$  baita. Hots, boroaren bostgarren elektroien  $m_s$  balioa ez da adierazi behar hiru  $2p$  orbitalak degeneratuak bait dira.

### 3.2.3. Hund-en arauak

Karbono atomoak sei elektroi dituenez, bi posibilitate planteatu daitezke:  $1s^2 2s^2 2p^1 2p^1 2p^0$  eta  $1s^2 2s^2 2p^2 2p^0 2p^0$ . Lehenetan,  $2p$  elektroi biak espazioko zonalde desberdinetan daude eta bigarrenetan, zonalde berberetan (ikus 2.11. irudia). Zer esanik ez, elektroien arteko aldarapenak txikiagoak dira elektroiak zonalde desberdinetan badaude. Beraz, energia minimoari dagokion konfigurazio elektronikoa  $1s^2 2s^2 2p^1 2p^1$  da. Konfigurazio elektroniko honetan, bi  $2p$  elektroiak **desparekatuak** daude (elektroien spinak paraleloak  $\uparrow\uparrow$  dira). Horrela, nitrogenoaren konfigurazio elektronikoa ( $Z=7$ )  $1s^2 2s^2 2p^1 2p^1 2p^1$  da eta hiru  $2p$  elektroiak desparekatuta daude. Orbital degeneratuen betetze-orden hau, Hund-en arauaren bidez adierazten da eta arau horrek ondokoa dio: orbital degeneratuetan elektroi bat baino gehiago badaude,  $m_l$  egoera orbital desberdinetan kokatzen dira (eta, beraz, desparekatuta).

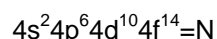
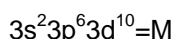
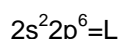
Aurreko printzipioak eta arauak erabiliz, elementuen oinarrizko konfigurazio elektronikoak idatz daitezke. Hurrengo hiru elementuena ondokoak dira:



$Z$  handitzen den heinean, gero eta elektroi gehiago adierazi behar dira eta konfigurazio elektronikoak ondoko bi era laburbilduetan idatz daitezke:

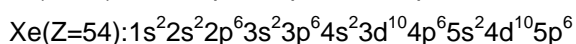
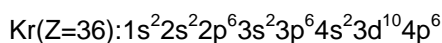
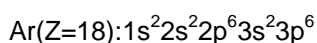
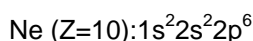
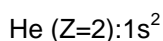
1) Geruza beteko ikurrak erabiliz.

Era honen arabera,  $n=1$  geruza beteta dagoenean  $K$  ikurra erabiltzen da,  $n=2$  geruza beteta dagoenean  $L$  ikurra erabiltzen da, etabar.

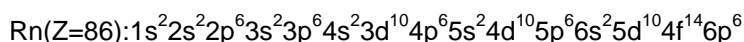


2) Gas nobleen konfigurazioen ikurrak erabiliz.

Era honen arabera, gas nobleen konfigurazio elektronikoak erabiltzen dira beste elementuena adierazteko.







Horrela, nikelaren konfigurazio elektronikoa (Ni (Z=28):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$ ) ondoko bi eratan adieraz daiteke:  $KL3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$  eta  $[\text{Ar}]4s^2 3d^8$ .

Elementuen konfigurazio elektronikoak liburu honetan dagoen taula periodikoan adierazi dira. **Taula periodiko modernoa** atomoen konfigurazio elektronikoetan oinarritzen bada ere, lehen bertsioak, 1869an Mendeleiev-ek eta Meyer-ek egindakoak, elementuen propietate kimikoetan eta fisikoak, hurrunez hurren, zituzten ordenatzeko kriterio gisa. Dударik gabe, geroztik kimikarientzat elementuak aztertzeko erraminta aproposena izan da taula periodikoa.

### 3.2.4. Oinarrizko konfigurazio elektronikoak

Orbitalen betetze-ordena energi-mailen arabera dela onartuz, atomo polielektronikoen oinarrizko konfigurazio elektronikoak determinatzeko orbitalen energi mailak ezagutu behar dira. 3.2. irudian ikus daitekeenez, maila baxuenetan betetze ordena hau da: 1s, 2s, 2p, 3s eta 3p. Ondoren, K eta Ca elementuetarako izan ezik, 3p orbitalak bete beharko ziren. K eta Ca elementuetarako 4s orbitalaren energia 3d orbitalarena baino txikiagoa denez, elementu hauen konfigurazio elektronikoak  $[\text{Ar}]4s^1$  eta  $[\text{Ar}]4s^2$  dira, hurrenez hurren. 4s eta 3d orbitalen artean gertatzen den bezala, energi-maila altuenetan beste gainezarketa batzuk ere ikus daitezke 3.2. irudian.

Orbitalen energia oinarrizko konfigurazioaren energiaren partaide bakarra ez dela azpimarratu behar da. Hain zuzen, konfigurazio baten energia osoan, orbitalen energiak ez ezik, elektroien arteko aldarapenei dagokien energiak ere hartzen du parte. Esaterako, Sc elementurako energia txikieneko 3d orbitala bada ere, eskandioaren konfigurazio elektronikoa  $[\text{Ar}]3d^1 4s^2$  da (eta ez  $[\text{Ar}]3d^3$ ), (n-1)d elektroien arteko aldarapena ns elektroien artekoa baino handiagoa baita. Arrazoi beragatik, Z=21 (Sc) eta Z=30 (Zn) balioen arteko elementuek, Z=39 (Y) eta Z=48 (Cd) balioen artekoek eta Z=57 (Y) eta Z=80 (Cd) balioen artekoek  $ns^2(n-1)d^n$  oinarrizko konfigurazioa adierazten dute.

Esandako honek salbuespenak dituela esan beharra dago. Hots, zenbait kasuetan ns orbitalean bi elektroio egon beharrean, elektroio bakarra dago. Esaterako, Cr-aren konfigurazio elektronikoa  $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$  da (eta ez  $[\text{Ar}]3d^4 4s^2$ ). Hau azaltzeko, beste kontribuzio bat energia osoan hartu behar da kontuan: alegia, geruza beteko konfigurazioa zein geruza erdi-betearen egonkortasuna. Hots, zenbaitetan  $(n-1)d^{10}ns^1$ ,  $(n-2)f^{14}(n-1)d^{10}ns^1$ ,  $(n-1)d^{10}ns^0$  eta  $(n-1)d^5ns^1$  konfigurazioak  $(n-1)d^9ns^2$ ,  $(n-2)f^{14}(n-1)d^9ns^2$ ,  $(n-1)d^8ns^2$  eta  $(n-1)d^5ns^1$  konfigurazioak (hurrenez hurren) baino egonkorrak dira. Hau kontuan hartuz, Cr-arena ez ezik, Cu ( $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ ), Mo ( $[\text{Kr}]4d^5 5s^1$ ), Pd ( $[\text{Kr}]4d^{10}$ ), Ag ( $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$ ) eta Au ( $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$ ) elementuen konfigurazio elektronikoa azaltzen da. Era berean, Gd eta Cm elementuen oinarrizko konfigurazioa azaltzeko  $f^7$  geruza erdi-betearen egonkortasuna egonkortasuna hartu behar da kontuan: Gd ( $[\text{Xe}]4f^7 5d^1 6s^2$ ) eta Cm ( $[\text{Rn}]5f^7 6d^1 7s^2$ ).

Beste kasuetan, (Nb:  $[\text{Kr}]4d^4 5s^1$ ) eta Ru ( $[\text{Kr}]4d^7 5s^1$ ) esaterako, oinarrizko konfigurazio elektronikoa hiru kontribuzio hauen konpromisua da.

Laburbilduz, oinarrizko konfigurazioa azaltzeko, orbitalen energia ez ezik, elektroien arteko aldarapenak zein geruza betearen zein erdi-betearen egonkortasuna ere hartu behar dira kontuan.



Elementu hauetarako ( $Z=21-30$ , Sc-tik Zn-era) 3d orbitalak betetzen dira: Sc:[Ar]3d<sup>1</sup>4s<sup>2</sup> konfiguraziotik Zn:[Ar]3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup> konfiguraziora arte. Hurrengo sei elementuetarako ( $Z=31-36$ , Ga-tik Kr-era), 4p orbitalak betetzen dira: Ga:[Ar]3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>4p<sup>1</sup> konfiguraziotik Kr:[Ar]3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>4p<sup>6</sup> konfiguraziora arte.

**Bostgarren periodoan**, Rb ( $Z=37$ ) eta Sr ( $Z=38$ ) elementuek 5s orbitalean dute azken elektroia: Rb:[Kr]5s<sup>1</sup> eta Sr:[Kr]5s<sup>2</sup>. Jarraian, **bigarren trantsiziozko seriea** agertzen da, Y-tik ( $Z=40$ ) Cd-ra ( $Z=48$ ), zeinean 4d orbitalak betetzen diren: Y:[Kr]4d<sup>1</sup>5s<sup>2</sup> konfiguraziotik Cd:[Kr]4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup> konfiguraziora arte. Ondoren, 5p orbitalak betetzen dira ( $Z=49-54$ , In-tik Xe-era) zeinen konfigurazio elektronikoa [Kr] 4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>5p<sup>n</sup> den.

**Seigarren periodoan**, Cs ( $Z=55$ ) eta Ba ( $Z=56$ ) elementuen konfigurazioak [Xe]6s<sup>1</sup> eta [Xe]6s<sup>2</sup> dira, hurrenez hurren. Ondoren, 5d eta 4f orbitalak daude erabilgarri. Hurrengo elementurako (La,  $Z=57$ ) erabiltzen den orbitala 5d da: La:[Xe]5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup>. Horrela, **hirugarren trantsiziozko serieko** lehen elementua La da. Hala ere, ondorengo hamalau elementuetarako ( $Z=58-71$ , Ce-tik Lu-era), 4f orbitalak erabiltzen dira. Hots, Gd eta Lu elementuena ezik (Gd:[Xe]4f<sup>7</sup>5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup> eta Lu:[Xe]4f<sup>14</sup>5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup>), beste guztien konfigurazio elektronikoa [Xe]4f<sup>n</sup>5d<sup>0</sup>6s<sup>2</sup> da. Behin 4f orbitalak betez gero, Hf-tik ( $Z=72$ ) Hg-ra ( $Z=80$ ) 5d orbitalak betetzen dira: ([Xe]4f<sup>14</sup>5d<sup>n</sup>6s<sup>2</sup>). Ondoren, 6p orbitalak betetzen dira ( $Z=81-86$ , Tl-tik Rn-era) [Xe]4f<sup>14</sup>5d<sup>10</sup>6s<sup>2</sup>6p<sup>6</sup> konfigurazio elektronikoa lortu arte.

**Zazpigarren periodoan**, Fr ( $Z=87$ ) eta Ra ( $Z=88$ ) elementuek 7s orbitalean dute azken elektroia: Fr:[Rn]7s<sup>1</sup> eta Ra:[Rn]7s<sup>2</sup>. Seigarren periodoan gertatutakoa bezalaxe, ondorengo orbital erabilgarriak 6d eta 5f dira. Hurrengo elementuak, Ac-k ( $Z=89$ ), 6d orbitala erabiltzen du **laugarren trantsiziozko serieari** hasiera emanez: Ac:[Rn]6d<sup>1</sup>7s<sup>2</sup>. Hurrengo hamalau elementuek ( $Z=90-103$ , Th-tik Lr-ra), berriz, 5f orbitalak erabiltzen dituzte. Hauen artean, gehienek [Rn]5f<sup>n</sup>6d<sup>0</sup>7s<sup>2</sup> konfigurazioa dute. Pa ( $Z=91$ ), U ( $Z=92$ ), Np ( $Z=93$ ), Cm ( $Z=96$ ) eta Lr ( $Z=103$ ) elementuena, ordea, [Rn]5f<sup>n</sup>6d<sup>1</sup>7s<sup>2</sup> da. Behin 5f orbitalak betez gero, hurrengo bederatzi elementuek ( $Z=104-112$ ) 6d gainontzeko orbitalak betetzen dituztenek, laugarren trantsiziozko seriea osotzen dute: [Rn]5f<sup>14</sup>6d<sup>n</sup>7s<sup>2</sup>. Ondorengo seiak ( $Z=113-118$ ), 7p orbitalak betetzen dituzte: [Rn]5f<sup>14</sup>6d<sup>10</sup>7s<sup>2</sup>7p<sup>n</sup>.

Np-tik ( $Z=93$ ) aurrera, elementu guztiak sintetikoak dira. Hauetaz gain, Tc ( $Z=43$ ) eta Pm ( $Z=61$ ) elementuak ere sintetikoak direla aipatu beharra dago.

### 3.2.6. Balentzia-elektroiak

Ikuspuntu kimikotik, elementuen jokabidea baldintzatzen duten elektroiak kanpokoak dira **balentzia-elektroiak** deritzenak. Konfigurazio elektronikoak era erregular batean aldatzen dutenez, balentzia-elektroien kopuruak ere erregulariki aldatzen du taula periodikoan.

Gas nobleek (18. taldekoek) s eta p geruzak beteta dituztenez ( $ns^2np^6$ ), oso elementu geldoak dira kimikoki. Hau dela eta, gas nobleen konfigurazioa egonkorrenzat jotzen da. Beraz, s eta p blokeko elementuen kimika gas nobleen konfigurazioa lortzeko abiatuta dagoela esan daiteke orokorrean.

Hots, alkalinoek (1. taldekoek) ns balentzia-elektroi bakarra dute eta lurralkalinoek (2. taldekoek) ns bi balentzia-elektroi. Beraz, alkalinoek katioi monobalente modura jokatzen dute elektroi bat galduz gero:  $(n-1)s^2(n-1)p^6ns^1 \rightarrow (n-1)s^2(n-1)p^6$ . Lurralkalinoek, berriz, katioi dibalente modura jokatzen dute gehienetan:  $(n-1)s^2(n-1)p^6ns^2 \rightarrow (n-1)s^2(n-1)p^6$ .

Balentzia-elektroien kopurua  $t-10$  da p blokean ( $t$  taldearen zenbakia da): adibidez, 14. taldeko elementuena,  $14-10=4$  da. Izan ere, p blokeko elementuen jokabide kimikoa oso anitza da. 17. taldean, esaterako, zazpi balentzia-elektroietatik sei parekatuta daude eta zazpigarrena, desparekatuta. Honen ondorioz, halogenoek erraz harrapatzen dute beste elektroi bat anioi monobalente bilakatuz:  $ns^2np^5 \rightarrow ns^2np^6$ . Hala ere, beste batzuetan elektroi bat baino gehiago erabil ditzakete gas nobleen konfigurazioa lortzeko (kasu

batzuetan zapiak erabil ditzakete). Hau egiten dutenean, elektroiak harrapatu edo galdu baino, partekatu egiten dituzte beste atomo batekin. Hurrengo kapituluetan ikusiko dugunez, posibilitate hauek **loturaren izaera** baldintzatzen dute.

Trantsiziozko elementuei dagokienez, bai ns orbitalean eta bai (n-1)d orbitaletan daudenak dira balentzia-elektroiak. Beraz, balentzia-elektroien kopurua, taldearen zenbakia da. Era berean, barne-trantsiziozko elementuen balentzia-elektroiak, ns orbitaleko biak, (n-1)d orbitalekoa eta (n-2)f orbitaletakoak dira.

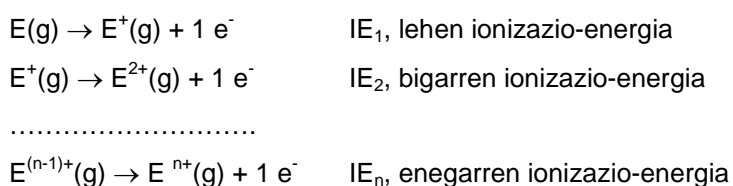
### 3.3. Propietate periodikoak

Konfigurazio elektronikoek periodoz periodo eta taldez talde erregulariki aldatzen dutenez, konfigurazio elektronikoetan oinarritzen den edozein propietate atomikok (esaterako, dentsitateak, fusio-entalpiak, baporizazio-entalpiak, sublimazio-entalpiak, gogortasunak, erreduziozko potentzial estandarrak, bero-erorkortasunak, erresistentzia elektrikoak, hedapen-koefizienteak, ...) aldaketa periodikoa jasan behar du.

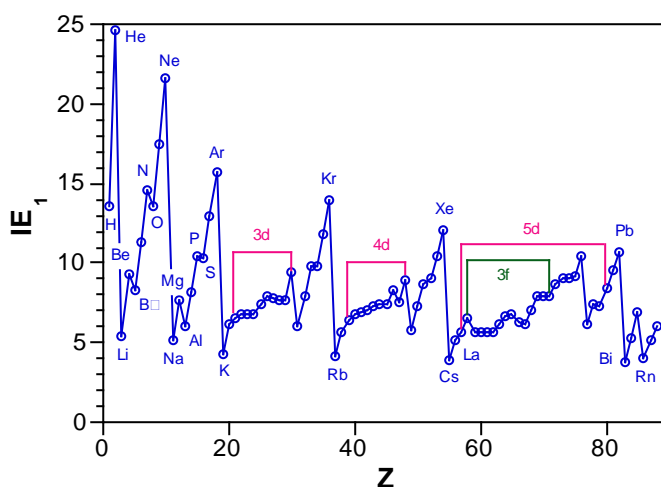
Esan bezala, atomo baten elektroiz guztietatik garrantzizkoenak ikuspuntu kimikotik balentzia-elektroiak dira. Hau dela eta, elementuen oinarritzko ezaugarri kimikoak deskribatzeko, elektroiak galtzeko eta onartzeko joerak nolabait kuantifikatzea ezinbestekoa da. Izan ere, joera hauek, ionizazio-energia, afinitate-elektroniko eta elektronegatibotasun magnitudeen bidez defini daitezke. Hiru funtsezko propietateetat gain, atal honetan erradio atomikoa ere aztertuko dugu zeinen bidez atomoen tamainaren eragina ezaugarri kimikoetan aztertuko baitugu.

#### 3.3.1. Ionizazio-energia

Ionizazio-energia (IE) atomo gaseoso batetik elektroiz bat erauzteko behar den energia minimoa da. Prozesu hau atomo guztietarako endotermikoa denez, ionizazio-energia magnitude positiboa da:  $IE > 0$ . IE esperimenterki neurtzen dela esan beharra dago. Bestalde, atomo batean n elektroiz baldin badaude, atomoak elektroiz guztiak aska ditzake eta, horrela, n ionizazio-energia definitzen dira.



3.4. irudian **lehen ionizazio-energia** ( $IE_1$ ) irudikatu da Z-ren aurrean. Ikus daitekeenez, baliorik altuenak gas noblei dagozkie eta baxuenak, alkalinoei. Gas nobleak ionizatzerakoan konfiguraziorik egonkorrena galtzen dutenez ( $ns^2np^6 \rightarrow ns^2np^5$ ), energia gehien xurgatu behar duten elementuak dira. Alkalinoek, berriz, gas nobleen konfigurazioa lortzen dute elektroiz bat galtzean ( $((n-1)s^2(n-1)p^6ns^1 \rightarrow ((n-1)s^2(n-1)p^6)$ ) eta, horregaitik, energia gutxien xurgatu behar duten elementuek dira.



### 3.4. irudia. $IE_1$ lehen ionizazio-energia (eV) $Z$ zenbaki atomikoaren aurrean.

Alkalino batetik gas noble batera abiatzen bagara (periodo batean ezkerretik eskumaldera),  $IE_1$  handitzen dela ikusten dugu (adibidez, Li-tik Ne-era). Hau azaltzeko, balentzia-elektroiek jasaten duten karga nuklear eraginkorra hartu behar dugu kontuan. Izan ere,  $Z_e$  gero eta handiagoa denez (ikus 3.1. taula), balentzia-elektroiek sentitzen duten nukleoarekiko erakarpina handiagoa da eta, horren ondorioz, atomoak gero eta energia gehiago xurgatu beharko du elektroi horiek askatzeko: esaterako,  $Z_e(\text{Li}, 2s)=1.28$ ,  $Z_e(\text{Be}, 2s)=1.91$ ,  $Z_e(\text{B}, 2p)=2.42$ ,  $Z_e(\text{C}, 2p)=3.14$ ,  $Z_e(\text{N}, 2p)=3.83$ ,  $Z_e(\text{O}, 2p)=4.45$ ,  $Z_e(\text{F}, 2p)=5.10$  eta  $Z_e(\text{Ne}, 2p)=5.76$ .

Taldeetan, berriz, goitik behera goazela (adibidez, Li-tik Fr-era)  $IE_1$  gero eta txikiagoa da. Talde bateko elementua zenbat eta astunagoa izan, balentzia-elektroiak orduan eta pantailatuagoak daude eta, horren ondorioz, balentzia-elektroiek sentitzen duten nukleoarekiko erakarpina gero eta txikiagoa da. Beraz, gero eta energia gutxiago xurgatu beharko du atomoak balentzia-elektroiak askatzeko. 3.1. taulako datuak erabiliz, Li eta Na elementuen  $\sigma$  balioak konpara daitezke:  $\sigma(\text{Li}, 2s)=3-1.28=1.72$  eta  $\sigma(\text{Na}, 3s)=11-2.51=8.49$ . Laburbilduz, lehen ionizazio-energia ezkerretik eskumaldera eta behetik gora handitzen da taula periodikoan

Periodoetan joera nagusia gorakorra bada ere, orokortasunaren aurkakoak komentatu beharra dago, bigarren eta hirugarren periodoetan bereziki nabariak direnak. 3.4. irudian ikus daitekeenez, bigarren periodoko Be eta N elementuak (hirugarren periodoko Mg eta P elementuak bezala) espero zitezkeen baino  $IE_1$  balioak altuagoak dituzte. Hauxe alderantziz ere esan daiteke: alegia, bigarren periodoko B eta O elementuen  $IE_1$  balioak (eta hirugarren periodoko Al eta S elementuena) espero zitezkeenak baino baxuagoak dira.

Hau azaltzeko elementu hauen konfigurazio elektronikoa izan behar dugu kontuan. Hots, Be eta Mg elementuen balentzia-geruzaren konfigurazioa elektronikoa  $ns^2$  da; B eta Al elementuena, berriz,  $ns^2np^1$ . B eta Al elementuen  $np$  elektroiek jasaten duten pantailaketa,  $ns$  elektroiek eragindakoa, nabaria da. Beraz, pantailaketa-efektuak karga nuklear eraginkorraren gorakadak baino eragin handiagoa duela ondorioztatu behar da elementu hauetarako. Bigarren periodoko N eta O elementuei dagokienez (hirugarren periodoko P eta S elementuei dagokien bezala) ondokoa hartu behar da kontuan: N eta P elementuen balentzia-geruzaren konfigurazio elektronikoa  $ns^2np^3$  da eta O eta S elementuena,  $ns^2np^4$ . Hau dela eta, O eta S elementuen  $np$  orbital batean bi elektroi parekatu daude. Honen ondorioz, aldarapen elektrostatisak handiagoak dira O eta S

elementuetan, N eta P elementuetan baino. Berrero ere, efektu honek karga nuklearraren igoerak baino handiagoa izan behar du  $IE_1$  balioak azaltzeko.

Trantsiziozko serieetan beste azpimarratzekoak badaude. Laugarren periodoan, Sc elementutik hasita, trantsiziozko metalen ionizazio-energia gorantza joan badoa baina espero zitekeen moduan baino motelago. Izan ere, gehitzen den 3d elektroio bakoitzak sorrarazten duen  $Z_e$  balioaren igoera s eta p elektroiek sorrarazten dutena baino askoz motelagoa da,  $Z=20$  balioaren inguruko 4s eta 3d elektroioen energiak oso antzekoak dira eta. 5. eta 6. periodoetan berrero aurkitzen ditugu aipatutako ezaugarri hauek. Bestalde, joera orokorraren arabera 5. periodoko  $IE_1$  balioak, 4. periodokoak baino txikiagoak dira baina 6. periodokoak 4. eta 5. periodoetakoak baino altuagoak dira. Joera orokorraren aurkako hau azaltzeko, 6d orbitalak bete aurretik lur arraroak (14 elementu) agertzen direla izan behar da kontuan. Beraz, 6. periodoan karga nuklear "estra" agertzen da, lur arraroen elementuei dagokiona eta 6. periodoko elementuen  $IE_1$  balio altuak azaltzen duena.

Hots, ns eta (n-1)d elektroioen energiak antzekotasunaren ondorioz, trantsiziozko metalen oxidazio-egoera ugariak dira mota bietakoak balentzia-elektroiak baitira. Erraz ioniza daitezkeen elementuak metalak dira. Beraz, trantsiziozko eta barne-trantsiziozko elementuak ez ezik, alkalinoak eta lurralkalinoak ere **metalak** dira. Beraz, Taula Periodikoan elementu metalikoen kopurua, ez metalikoarena baino askoz handiagoa da. Are gehiago, p blokean ere zenbait metal daude. Hots, B eta Bi elementuen arteko lerro diagonalatik eskumalderantz metalak daude eta ezkerralderantz, ez metalak. Hala ere, elementu mota bien arteko muga ez dago zehazki definituta: adibidez, Si eta Ge elementuek semimetal modura jokatzeko dute.

$IE_n$  **enegarren ionizazio-energiaren** balioek n balioarekin egite dute gora. Zer esanik ez, gero eta elektroio gutxiago badaude, askoz zailago izango da hurrengo elektroia eruztea, aldezturik eraturiko katioiak gainontzeko elektroioak sendoago erakartzen ditu eta. Adibidez, Li elementurako: a)  $IE_1=520 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , b)  $IE_2=7300 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  eta c)  $IE_3=11808 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  non a)  $\text{Li}\rightarrow\text{Li}^+$  ( $3p^+-3e^-\rightarrow 3p^+-2e^-$ ), b)  $\text{Li}^+\rightarrow\text{Li}^{2+}$  ( $3p^+-2e^-\rightarrow 3p^+-1e^-$ ) eta c)  $\text{Li}^{2+}\rightarrow\text{Li}^{3+}$  ( $3p^+-1e^-\rightarrow 3p^+-0e^-$ ).

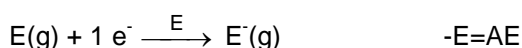
3.5. irudian **enegarren ionizazio-energiak** bildu dira Z-ren aurrean lehen hamabi elementuetarako. Ikus daitekeenez,  $IE_2$  balioen joera orokorra eta  $IE_1$  balioena antzekoak dira, alkalinoetan salbu. Hots, alkalinoen  $IE_2$  balioak oso altuak dira, lehen ionizazioaren ostean ( $ns^1\rightarrow ns^0$ ) askatu behar den (n-1) elektroia askoz erakarriagoa baitago.

|    | 1    | 2    | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     |
|----|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| H  | 1312 |      |       |       |       |       |       |       |
| He | 2372 | 5250 |       |       |       |       |       |       |
| Li | 520  | 7297 | 11810 |       |       |       |       |       |
| Be | 899  | 1757 | 14845 | 21000 |       |       |       |       |
| B  | 800  | 2426 | 3659  | 25020 | 32820 |       |       |       |
| C  | 1086 | 2352 | 4619  | 6221  | 37820 | 47260 |       |       |
| N  | 1402 | 2855 | 4576  | 7473  | 9442  | 53250 | 64340 |       |
| O  | 1314 | 3388 | 5296  | 7467  | 10987 | 13320 | 71320 | 84070 |
| F  | 1680 | 3375 | 6045  | 8408  | 11020 | 15160 | 17860 | 92010 |
| Ne | 2080 | 3963 | 6130  | 9361  | 12180 | 15240 |       |       |
| Na | 496  | 4563 | 6913  | 9541  | 13350 | 16600 | 20113 | 25666 |
| Mg | 737  | 1450 | 7731  | 10545 | 13627 | 17995 | 21700 | 25662 |

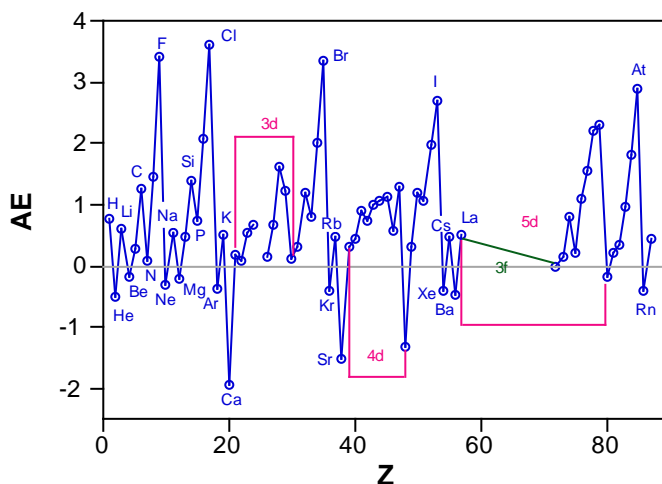
### 3.5. irudia. $IE_n$ enegarren ionizazio-energia (kJ/mol) Z zenbaki atomikoaren aurrean.

### 3.3.2. Afinitate elektronikoa

Afinitate elektronikoa (AE) atomo gaseoso batek elektroi bat onartzean askatu edo xurgatu behar duen energia minimoa da. Prozesu hauek exotermikoak dira gehienetan eta, beraz, negatibotzat jo beharko lirateke. Hala ere, kimikariek tradizioz akordio honen aurkako zeinuak erabiltzen ditugu AE balioak adierazteko eta testu honetan azken honi jarraituko diogu. Beraz, AE balio positiboak, prozesu exotermikoei dazgokie (atomoak anioi bilakatzean energia askatzen duela adieraziz) eta AE balio negatiboak, prozesu endotermikoei dazgokie (atomoak anioi bilkatzean energia xurgatzen duela adieraziz).



3.6. irudian, AE balioak irudikatu dira Z-ren aurrean. Propietate honen periodikotasuna azaldu baino lehen, 3.6. irudiko balio guztiak zehatzak ez direla esan beharra dago. Zehaztasun eza, afinitate elektronikoen neurketa esperimentalean datza, elementu batzuetarako oso zaila baita. Are gehiago, zenbait elementutarako dauzkagun balioak ez dira esperimentalki neurtu; ordea, erlazionaturik daude magnitude fisikoen bidez kalkulatu egin dira.



3.6. irudia. AE afinitate elektronikoa (eV) Z zenbaki atomikoaren aurrean.

3.6. irudian ikus daitekeenez, AE balioek periodikotasuna adierazten badute ere, joera orokorrak finkatzea askoz zailagoa da. IE-rekin gertatzen den ez bezala, AE negatiboak eta positiboak dituzten elementuak daude. Gas nobleek (18. taldekoek), lurralinoek (2. taldekoek) eta 12. taldeko Cd eta Hg elementuek, AE balio negatiboak dituzte. Beste elementu guztietarako, berriz, elektroien onartze-prozesua exotermikoa da. Gas nobleen balioak negatiboak dira, elektroia onartzean  $ns^2np^6$  konfigurazio egonkorra galtzen baitute (He-aren kasuan  $1s^2$ ). Onartzen den elektroia  $(n+1)$  geruzan sartzen denez, ez dago oso erakarria eta onartze prozesua ez da faboragarria. 2. taldeko atomoek  $ns^2$  konfigurazioa galtzen dute onartzen den elektroia  $np$ ,  $(n-1)d$  edo  $(n-2)f$  geruzan kokatzen baita. Hots,  $ns$  elektroiek eragindako pantailaketak elektroien berria beraganatzearen aurka jokatzen du. Cd ( $[Kr]4d^{10}5s^2$ ) eta Hg ( $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$ ) elementuetan efektu bera suertatzen da, elektroien berria  $np$  azpigeruzan kokatzen baita. Hala ere, Zn elementua ( $[Ar]3d^{10}4s^2$ ) 12. taldekoa izan arren, AE positiboa du. Beraz, erabiltzen ari garen kontzeptu sinple hauek ez dira nahikoak



elementu guztien ezaugarriak azaltzeko. Izan ere, elementu batzuren ezaugarrien azalpenari ez diogu hemen helduko, erabili beharko genituzkeen kontzeptuak liburu-honetatik kanpo geratzen baitira.

Beste taldeetan, goitik behera goazela AE balio positiboak gero eta txikiagoak dira oro har. Onartzen den elektroia gero eta kanpago dagoen geruza batean sartzen da eta, horregatik, nukleoak gero eta erakarpen txikiagoa eragiten du. Periodoetan, eskumalderantz goazela, gas nobleenak eta lurralkalinoenak ezik AE balioak gero eta handiagoak dira,  $Z_e$  balioen igoerarekin adostasunean. Halogenoek AE baliorik altuenak dauzkate, gas nobleen konfigurazioa lortzeko elektroi bakarra falta baitzaie.

### 3.3.3. Elektronegatibotasuna

Orain arte azaldutakoaren arabera, elementu metalikoek IE eta AE txikiak dituzte eta ez metalikoek, berriz, IE eta AE altuak. Elementuen izaera nolabait kuantifikatzeko asmoz, kimikariek parametro enpiriko bat erabiltzen dugu:  $\chi$  **elektronegatibotasuna**, atomo baten kanpo-elektroi bat erakartzeko joera adierazten duena. Zer esanik ez, atomoak isolatuak badaude joera hau AE-ren bidez kuantifika daiteke. Alabaina, kanpo-elektroi bat erakartzeko joera bereziki adierazgarria da atomoa isolatuak ez daudenean; hau da, loturan parte hartzen dutenean. Molekuletan, atomo bakoitzaren elektronegatibotasunak molekulen elektroiak kontrolatzeko gaitasuna adierazten du. Horrela, balentzia-elektroiak atomo elektronegatiboen menpe daudela esan daiteke.

Definizioz joera bat denez, elektronegatibotasuna kuantifikatzeko kriterio desberdinak erabil daitezke, horrenbeste eskala sorraraziz. Pauling-ek lehen elektronegatibotasunen eskala proposatu zuela oroitu behar da.

**Pauling-en eskala** 3.6. ekuazioan datza non  $\chi_P(A)$  eta  $\chi_P(B)$ , A eta B atomoen elektronegatibotasunak diren eta  $\Delta_{AB}$  parametroa 3.7. ekuazioan adierazita dagoen ( $D_{AB}$  AB molekularen lotur energia da,  $D_{AA}$   $A_2$  molekularen lotur energia da eta  $D_{BB}$   $B_2$  molekularen lotur energia da). Beraz, Pauling-en eskalaren arabera, bi atomoen arteko elektronegatibotasun-diferentziak atomo hauek eratzen dituzten molekulen egonkortasunarekin du zerikusia.

$$|\chi_P(A) - \chi_P(B)| = 0.102 \sqrt{\Delta_{AB}} \quad (3.6)$$

$$\Delta_{AB} = D_{AB} - \frac{1}{2} [D_{AA} + D_{BB}] \quad (3.7)$$

3.6. ekuazioaren bidez elektronegatibotasun-diferentziak lortzen direnez, eskala absolutu bat lortu ahal izateko, H atomoari  $\chi_P=2.2$  balioa egokitzen zaio eta, konparazioz, beste gainontzeko atomoen balio absolutuak egokitzen zaizkie.

Oso erabilia den beste eskala bat **Mulliken**-ena da. Eskala hau absolutua da (3.8. ekuazioa) elektronegatibotasuna IE eta AE balioen arteko batez beste aritmetikotzat jotzen baita. Mulliken-en eskala atomoen ondoko bi joeren arteko konpromisua adierazten du: balentzia-elektroiak askatzeko joera eta kanpo-elektroiak bereganatzekoa.

$$\chi_M = \frac{IE + AE}{2} \quad (3.8)$$

**Allred-Rochow**-en ustez, elektronegatibotasunak eta nukleoak eragiten duen erakarpen indar elektrostatiakoak ( $F_{\text{elek}}$ ) proportzionalak izan behar dute. Hots,  $F_{\text{elek}}$  indarra karga nuklear eraginkorrarekin zuzenean proportzionala eta atomoaren erradioaren karratuarekin alderantziz proportzionala denez, Allred-ek eta Rochow-ek, 3.9. ekuazioa asmatu zituzten elektronegatibotasuna kalkulatzeko. Ekuazioan agertzen diren konstanteak, Allred-Rochow-en eta Pauling-en eskalaren bidez lortutako balioak konparagarriak izan daitezke erabiltzen dira.



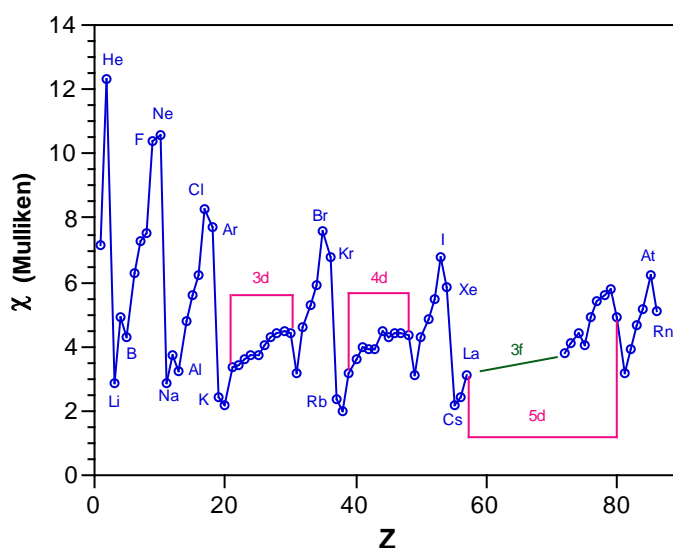
$$\chi_{A-R} = \frac{0.3590Z_e}{r^2} + 0.744 \quad (3.9)$$

Askenez, kimikariok erabiltzen ditugun artean **Allen**-en elektronegativotasun espektroskopikoak aipatuko ditugu, 3.10. ekuazioan oinarritutakoak.

$$\chi_A = \frac{N_e \epsilon_e + N_p \epsilon_p}{N_e + N_p} \quad (3.10)$$

3.10.ekuazioan,  $\epsilon_e$  eta  $\epsilon_p$  datu espektroskopikoen bidez lortutako elektroien eta protoien energiak dira, hurrenez hurren, eta  $N$  partikula hauen kopurua da. Allen-en definizioa bereziki baliagarri suertatu da gas nobleen elektronegativotasunaren balioak kalkulatzeko, elementu hauetarako datu termokimiko erabilgarririk ez dago eta. Nahiz eta Pauling-ek 1933.an aurkakoa aldarrikatu, XX. mendearen lehen erdian, elementu hauek erreakzionatzeko gaitasuna ez zutela onartzen zen. Izan ere, denbora luzea itxaron behar izan zen lehen konposatua gas noble batekin lortu ahal izateko (Bartlett-ek<sup>1</sup> XePtF<sub>6</sub> molekula 1962.an sintetizatu zuen). Geroztik, Kr eta Rn konposatuak ere karakterizatu dira. Lehen konposatua Ar elementuarekin(HArF)<sup>2</sup> 2000.urtean lortu dela esan behar dago. Beraz, He eta Ne konposatuak sintetizatzen diren erronka hor dago.

3.7. irudian, Mulliken-en elektronegativotasuna adierazi da  $Z$ -ren aurrean. Ikus daitekeenez, periodoetan elektronegativotasuna alkalinoetatik halogenoetara handitzen da etengabe. Trantsiziozko eta barne-trantsiziozko serieetan  $\chi_M$  balioen  $Z$ -rekiko aldaketa hain monotonoa ez dela ohartu behar da. Taldeetan, elektronegativotasunaren baliorik altuenak elementu arinek dituzte, IE eta AE txikia baitituzte. Laburbilduz, elektronegativotasun altua duten elementuak, IE eta AE altuak dituztenak, elektronegatiiboak eta ez-metalikoak dira eta elektronegativotasun baxua duten elementuak, IE eta AE baxuak dituztenak, elektropositiboak eta metalikoak dira.



3.7. irudia. Mulliken-en elektronegativotasuna  $Z$  zenbaki atomikoaren aurrean.

### 3.3.4. Erradio atomikoa

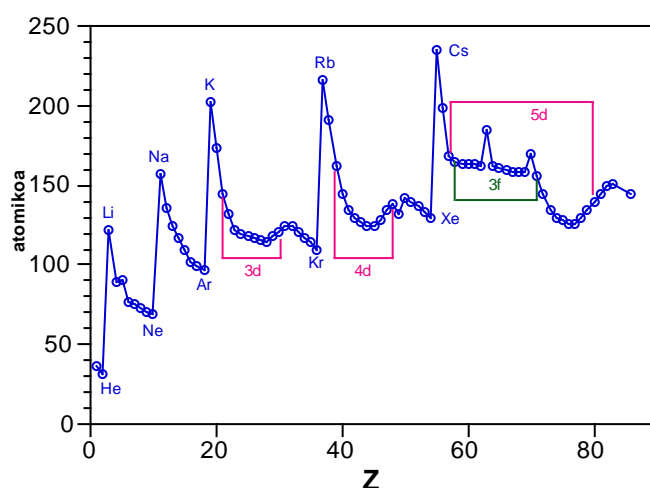
Kimikan beste parametro erabilgarrienetako bat bolumen atomikoa da erradio atomikoaren bidez definitzen dena. Zer esanik ez, ziurgabetasunaren printzipioa dela eta, erradio atomikoaren kontzeptua ez da zehatza,

<sup>1</sup> N. Bartlett, "Xenon hexafluoroplatinato(V), Xe<sup>+</sup>[PtF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>". *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, 218.  
Gozone Barandika

atomo isolatuetan geruza elektronikoa infinitorantz hedatzen baita (gogoan izan uhin-funtzioek zerorantz jotzen dutela asintotikoki,  $r$  parametroak infinitorantz jotzen duenean). Beraz, atomo isolatuetan ez dago erradioa neurtzerik. Orduan, zelan defini daiteke erradio atomikoa?

Zenbait atomok molekula diatomikoak ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$ , ...) eratzen dituzte eta, beraz,  $d_{\text{kob}}$  nukleoen arteko distantzia esperimentalki neur daiteke. Izan ere, nukleoen arteko distantzia horren erdia erradio kobalentea da, erradio atomikotzat jotzen dena ( $r_{\text{atom}}=r_{\text{kob}}=1/2 d_{\text{kob}}$ ) erradio kobalenteari baitdagokio. Bestalde, metal gehienek paketaketa trinkoen bidezko sare kristalinoak eratzen dituzte non nukleoen arteko distantzia guztiak berberak diren. Kasu hauetan ere,  $d_{\text{met}}$  nukleoen arteko distantzia esperimentalki neur daiteke. Distantzia honen erdia erradio metalikoa da, erradio atomikotzat jotzen dena ( $r_{\text{atom}}=r_{\text{met}}=1/2 d_{\text{met}}$ ).

3.8. irudian, erradio atomikoa irudikatu dira  $Z$ -ren aurrean. Ikus daitekeenez, periodoetan erradio atomikoa alkalinoetatik gas nobleetara egiten du behera  $Z_e$  magnitudea gora joan ahala. Elektroien kopurua gero eta handiagoa izateak ez du karga nuklear eraginkorraren igoera konpensatzen, periodo bateko elektro guztiak maila energetiko beran kokatuta daudelako eta euren arteko pantailaketa oso txikia delako. Izan ere, eskumalderantz goazela balentzia-elektroiak gero eta erakarriagoak daude, atomoak gero eta trinkoagoak dira eta. Taldeetan erradio atomikoa goitik behera handituz doa balentzia-elektroien  $n$  maila gero eta altuagoa baita.



3.8. irudia. Erradio atomikoa (pm)  $Z$  zenbaki atomikoaren aurrean.

Beraz, elementu elektropositiboek erradio atomiko handienak dituzte eta elektronegatiboenak, aldiz, txikiak. Horrek elementuen erreaktibilitatean eragin handia du **polarizazioaren** kontseptuaren bidez. Hots, atomo baten **polarizagarritasuna** altua denean, erraz deformatzen da kanpo-eremu elektriko baten barne. Zer esanik ez, kimikan kanpo-eremu elektriko hori beste atomo batek eragindakoa da gehienetan. Geruza elektronikoko trinkoak deformatzea zaila denez, atomo txikiak polarizagarritasun baxua dute eta atomo **gogor** deritze (gogortasun kimikoa, noski). Ostera, polarizazioa jasaten duten atomoak handiak dira eta kimikoki **bigunak** direla esaten da. Hots, atomo txikiak (polarizatzaileak) atomo handiak (polarizagarriak) deformatzeko gauza dira. Solido ionikoen kapituluan ikusiko dugunez, kontzeptu hauek ioietan ere erabiltzen dira,

Trantsiziozko serieetan zenbait ezaugarri azpimarratzekoak dira. Hain zuzen, erradio atomiko txikiena hurrengo hirukoteen partaideren bati dagokio (Fe-Co-Ni, Ru-Rh-Pd eta Os-Ir-Pt). Hots,  $(n-1)d$  azpigeruza erdi-beteta baino gehiago dagoenean,  $(n-1)d$  elektroiek gehiago pantailatzen dituzte  $ns$  elektroiak eta, horregaitik,

(n-1)d azpigeruza bete arte  $Z_e$ -k behera egiten du eta erradio atomikoak, gora. Bestalde, bigarren (Y...Cd) eta hirugarren (La...Hg) trantsiziozko serieetako elementuen erradio atomikoak konparagarriak dira balentzia-elektroiak n maila desberdinetan izan arren. Hau azaltzeko, **lantanidoen murrizpenaren** efektura jo behar dugu. Hots, La elementutik aurrera lehen barne-trantsiziozko seriea agertzen da zeinean  $Z_e$ -ren efektuak erradio atomikoaren gainean eragin handia duen. Hain zuzen, gehitzen diren hamalau elektroiak f orbitaletan kokatuta daude eta orbital hauek eragiten duten pantailaketa oso txikia da. Honen ondorioz, atomoen tamainak espero litezkeenak baino askoz txikiagoak dira.

### Gai osagarria: Efektu erlatibistak

Orain arte, uhin-funtzioaren emaitzak kalkulatzeko ez dugu kontuan hartu Einstein-ek erlatibitatearen teoriaren eragina. Alabaina, bai uhin-funtzioen atal erradialean eta bai angeluarrean ere, erlatibitatearen teoria bada eraginkorra.

Atal erradialean sortzen den efektuari, **murrizpen erlatibista** deritzo. Hots, nukleoaren inguruan higitzen denez, elektroiak azelerazio erradialak jasaten du. Nukleoaren erakarpen-indarra eta elektroien abiadura erradiala proportzionalak direnez, karga nuklearra handitzen den heinean elektroien abiadura gero eta handiagoa izango da. Hain zuzen,  $Z=137.036$  baliorako, abiadura erradialak  $c$  argiaren abiadurarantz jotzen du. Hain zuzen, 1s elektroien  $v$  abiadura erradiala 3.11 ekuazioaren bidez kalkula daiteke (esaterako, Hg atomo baten 1s elektroien  $v=0.58c$  da).

$$v = \frac{Z}{137.036} \cdot c \quad (3.11)$$

Erlatibitatearen teoriaren arabera,  $v$  abiaduran higitzen den partikula baten masa ( $m$ ) 3.12. ekuazioaren bidez kalkulatzen da.

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \quad (3.12)$$

non  $m_0$  partikularen masa den  $v=0$  denean.

Beraz, Hg atomo baten 1s elektroien masa  $m \approx 1.2m_0$  da. Masaren igoera erlatibista honek, orbitalen erradioetan eragina duela azpimarratu behar da, elektroien masa eta erradioa alderantziz proportzionalak baitira. 3.13. ekuazioan, Bohr-en erradioa kalkulatzeko adierazpen matematikoa dugu zeinean alderantzizko proportzionaltasuna ikus daitekeen. Gogoan izan Bohr-en erradioa Bohr-Rutherford teoriaren arabeko hidrogenoaren lehen orbita elektronikoaren erradioa dela.

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} \quad (3.13)$$

Hau dela eta, Hg-atomoan 1s orbitaleko erradioa espero zitekeena baino %20 txikiagoa da efektu erlatibistak kontuan hartuz eta hauxe murrizpen erlatibistaren ondorioetako bat dugu.

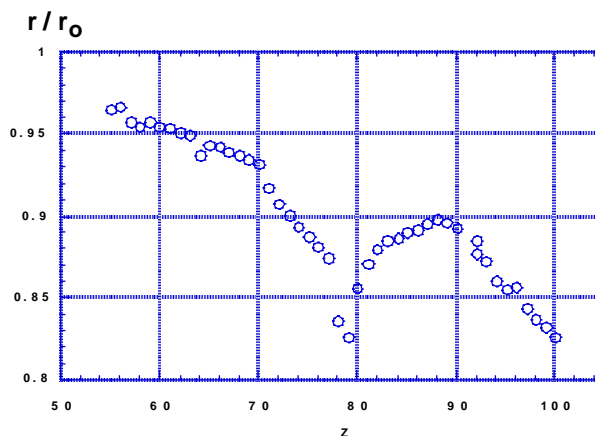
Efektu hau ns gainontzeko elektroietan ere eragina du s orbital guztiek nukleotik hurbil egoteko probabilitatea adierazten baitute. Modu berean, p orbitalek murrizpen erlatibista jasaten dute baina s orbitalena baino txikiagoa. Gainera, s (eta p) orbitalen murrizpenaren ondorioz gero eta pantailatuagoak daudenez, d eta f orbitalek hedapen erlatibista jasaten dute. Esaterako, 5d orbitalen hedapena dela eta, elektroia aurkitzeko probabilitate maximoari dagokion  $r$  balioa eta 6s orbitalena antzekoak dira. Aldi berean, 5d

orbitalen energia handitzen da eta horrek elektroien hauen erauzketa erraztarazten du. Horrela, hirugarren trantsiziozko serieko elementuen gaitasuna oxidazio-egoera altuetan agertzeko azal daiteke.

Murrizpen erlatibistak 6. periodoan ditu efekturik nabariak. Hots, 3.9. irudian  $r/r_0$  parametroa Z-ren aurrean ikus daiteke non r efektu erlatibista kontsideratuz kalkulaturako atomoen erradio den eta  $r_0$ , efektu hau kontsideratu barik kalkulaturakoa. Ikus daitekeenez, murrizpen maximoa Au (Z=79) eta Hg (Z=80) elementuen 6s orbitalari dagokio. Hau dela eta, Au ( $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$ ) eta Hg ( $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$ ) elementuen elektronegatibotasuna beren ingurukoena baino askoz altuagoa da. Hots, 5d orbitalak beteta daudenean, elektronegatibotasuna 6s orbitalek definitzen dute 11. taldean eta ondorengoetan. Hg eta Au elementuetako 6s orbitalak oso murriztuak eta erakarriak daudenez, 6p eta 6s orbitalen energia-diferentzia handia da nabarmen. Hau dela eta, Hg eta Au elementuen 6p orbitalak ezin dira balentzia-orbitaltzat onartu. Modu honetan, Hg elementua "likido noble" bezala jokatu zuen eta Au elementua I halogeno bezala jokatzen duela onar daiteke (konfigurazio egonkorra lortzeko elektroien bakarren falta egongo balitz bezala). Izan ere, halogenoen AE balioen ostean, urreak du hurrengo baliorik altuena.

Au eta Hg elementuen ondorengoak diren Tl, Pb eta Bi direlakoan 6s orbitalak ere ionizagaitzak dira. Horregaitik, hiru elementu hauen oxidazio-egoera egonkorra ez da taldearena bi unitate gutxiagokoa baino. Horri bikote **inertearen efektu** deritzo eta ondorioak hauek dira: espezierik egonkorrenak  $Tl^+$ ,  $Pb^{2+}$  eta  $Bi^{3+}$  dira (eta ez  $Tl^{3+}$ ,  $Pb^{4+}$  eta  $Bi^{5+}$  direlakoak).

Azkenez, efektu erlatibistak eragindakoen artean, **espin-orbita** gainezarketa aipatu besterik ez dugu egin behar zeinak atomo astunetan p, d eta f orbitalen ionizazioa baldintzatzen duen.



3.9. irudia. 6s orbitalen murrizpen erlatibista Cs-tik Fm-ra (Z=55-100)

Salbuespen batzuk badaude ere, gehienetan isolatuta egon beharrea, atomoek elkarrekin eratzen dituzte Naturan. Elkarte hauetako atomen arteko lotura kimikoari buruzko lehen kontzeptu teorikoak XIX. mendean aldarrikatu ziren elektroien ezinbesteko funtzioa onartzearekin batera.

Mekanika kuantikoan oinarritutako teoriak garatu baino lehen landu ziren lotura kimikoaren ereduak egitura-unitate desberdinetan oinarritzen ziren. Hots, modu sinple batean honela laburbil daitezke garatutako **eredu klasikoak**: hain zuzen, molekuletako atomoen arteko elkarrekin deskribatzeko garatu ziren lotura kobalentearen ereduak, solido ionikoen ioien artekoa azaltzeko landu zen lotura ionikoaren ereduak eta solido metalikoen katioien artekoa deskribatzeko proposatu zen lotura metalikoaren ereduak.

Planteamendu klasiko honek oso oinarri matematiko sinplea badu ere, biderik aproposena da lotura kimikoari hurbiltzeko. Hots, ikuspuntu klasikotik landutako kontzeptuak barneratuz gero, askoz errezago ulertzen dira mekanika kuantikoaren bidez garatutakoak. Kontzeptu kuantiko hauek bi teoriatan biltzen dira: balentzia-loturaren teoria (BL) eta orbital molekularren teoria (OM), besteak beste.

Kapitulu honetan, lotura kimikoari buruzko egindako proposamen garrantzizkoenak aurkeztu besterik ez ditugu egin behar. Horrela, bidea zabaldua geratuko da hurrengo kapituluetan honetan lehenbiziz aipatzen diren teoretara heltzeko.

#### 4.1. Eredu klasikoak

Lotura azaltzeko eredu klasikoak, materiaren egoerekin dute zerikusia. Materiaren ohiko egoerak hiru dira: gas-egoera, likido-egoera eta solido-egoera, hain zuzen ere. Gas-egoeran atomo isolatuak eta molekulak egon daitezke egitura-unitate gisa. Egitura-unitateen arteko kohesio-indarrak oso ahulak direnez, gasek ez dute forma konstanterik ez eta bolumen konstanterik ere tenperatura eta presio jakin batzuetan. Likido-egoeran molekulen arteko kohesio-indarrak sendagoak dira eta, horren ondorioz, likidoen forma ontziari egokitu arren, bolumena konstantea da tenperatura eta presio jakin batzuetan. Bestalde, molekulak solido egoeran egon daitezke, bolumenak ez ezik, formak ere konstante izan behar du eta, horretarako, kohesio-indarrek askoz sendagoak izan behar dute. Hots, hiru egoera fisikoetan daudenean, molekulen arteko kohesio-indarrak aldatu egiten dira baina molekulen atomoen arteko lotura ez eta hauxe dugu **lotura kobalentea** da. Solido egoeran paketatzen diren egitura-unitateak kontrako zeinuko ioiak izan daitezke. Solido horiek ionikoak dira eta ioien arteko **lotura ionikoa** da. Bestalde, solido metalikoetan paketatzen diren egitura-unitateak katioiak dira eta horien arteko **lotura metalikoa** da. Berriro ere, ideia hauek oso sinplifikatuak daudela azpimarratu behar da.

Solido kobalenteetan ioiak baino atomoak paketatzen dira eta, horregaitik, lotura kobalentearen bidez azal daitezke. Solido hauek molekula infinito modura deskriba daitezke eta elementu bakarreko zein desberdinetako atomoak paketa daitezkeela izan behar da kontuan. Halaber, atomo ez metalikoz osaturiko ioi polinuklearretan, atomoen arteko ere lotura kobalentea da. Zer esanik ez, ioi polinuklear hauek solido ionikoetan har dezakete parte.

Loturaren izaera horrela finkatzean, muturreko kategoriak deskribatzen ari gara. Alabaina, geroago ikusiko dugunez, makina bat espezie daude kategoria hauetan guztiz sartzen ez direnak.

##### 4.1.1. Lotura kobalentea

Lotura kobalentean parte hartzen duten atomoak ez metalikoak dira. Hots, atomo partaideak elektronegatiboak direnez, lotura elektro-bikoteak partekatzean datza. Esan bezala, eratzen diren egitura-

unitateak molekularak zein ioiak izan daitezke, bai elementu bakarreko atomoak eta bai elementu desberdinetako atomoak izan ditzaketenak.

Elektroietan oinarritutako lehen eredu Lewis-ek eta Langmuir-ek proposatu zuten arren, bigarrenaren meritua baztertua izan dela esan beharra dago. 1916. urtearen inguruan, Lewis-ek partekatutako elektroibikoteen bidez definitu zuen lotura kobalentea. Halaber, **zortzikotearen araua** proposatzeaz gain, egitura molekularra deskribatzeko ikurrak definitu zituen. Izan ere, gaur egun erabiltzen ditugun lotura bakunarako, bikoitzarako eta hirukoitzarako ikurrak Lewis-ek asmatu zituen.

Eredu hau oso arrakastatsua izan arren, zenbait alderdietan huts egiten zuen. Hain zuzen, zortzikotearen arauak salbuespen asko zituen eta hainbat molekulen eta ioien egitura azaltzeko beste kontzeptu bat definitu behar zen: alegia, **erresonantziaren** kontzeptua. Pauling izan zen kontzeptu hau landu zuena, elektronegativitatearekin batera.

Lewis-en teoriaren hedapenez, Gillespie-k 1972an balentzia-geruzako elektroibikoteen arteko aldarapenaren teoria (BGEBA) garatu zuen, egitura molekularra azaltzeko aurrerapen nabaria izan zena. BGEBA teoriaren arabera, molekula baten geometria determinatzeko, balentzia-elektroien kopurua besterik ez da ezagutu behar. Hain zuzen, elektroibikoteak molekularen atomoen inguruan kokatu behar dira atomo zentralerako konfiguraziorik egonkorrena lortuz. Teoria honek kasu askori huts egiten badie ere, oso erabilgarria da makina bat konposatuen geometria azaltzeko.

#### 4.1.2. Lotura ionikoa

Lotura ionikoa atomo metalikoen eta ez-metalikoen artean gauzatzen da. Atomo metalikoek (elektropositiboek) zenbait elektro transferitzen dizkiete atomo ez-metalikoei (elektronegatiboei) eta horrela suertatutako katioien eta anioien arteko erakarpen-indarrean du oinarri lotura ionikoak. Katioiak eta anioiak egitura-unitate infinitoak eratzen dituzte, **sare ioniko** deritzenak. Egitura-unitate infinitoak esatean, unitate ez-diskretoetaz ari gara. Hots, ioiak espazioko hiru dimentsioetan paketatzen dira kristal solidoak osatuz. Kristalen tamaina aldakorra bada ere, eraturiko txikienetan ere milioika ioi paketatzen dira.

Solido ionikoak ikuspuntu teorikotik deskribatzeko, partikula esferiko kargatutzat jotzen dira ioiak tradizioz. Pentsamolde honen barruan, 1918. eta 1924. urteen bitartean lotura ionikoaren alderdi kuantitatiboak garatu ziren, Born, Landé, Madelung eta Haber zientzilarien lanei esker. Born-ek eta Landé-k **sarearen teoria kristal ionikoetan** garatu zuten. Teoria honen arabera, ioi bakoitzak gainontzeko ioi guztiekin elkarrengaitan du. Horrela, kristal ionikoaren egonkortasuna ioi guztien arteko erakarpen eta aldarapen-indarrek sorrarazitako orekan datza. Bestalde, Madelung-ek sarearen geometriaren araberako konstante bat proposatu zuen sare-energiaren kalkulua hipotesi teorikoen bidez nahitaezkoa dena. Born-ek eta Haber-ek metodo zuzena proposatu zuten sare-energia kalkulatzeko, parametro fisikoen erabileran oinarritua. Metodo honi, **Born-Haber-en ziklo** deritzen.

Lehen kontribuzio hauetaz gain, beste geroagoko batzuk ere nabariak izan ziren. Hain zuzen, Kaputinskii-k sare-energia kalkulatu nahian, beste metodo bat proposatu zuen 1956an, erradio ionikoetan oinarritua. Bestalde, Mooser-ek eta Pearson-ek, 1959an, mapa egituralak landu zituzten zeinen bidez egitura ionikoak sistematizatzeko prozedura bat lortu zuten.

Eredu hauen huts egiteak nolabait konpontzeko asmoz, Fajans-ek **polarizazioaren** kontzeptua proposatu zuen 1928an. Kontzeptu honen bidez, Coulson-ek solido ionikoetako kontribuzio kobalentea azaldu zuen 1961ean. Polarizazioarekin zerikusia duen beste kontzeptu bat **polaritate** da. Polaritatearen bidez, esfera kargatuen bidezko deskribapenaren eta solido ioniko errealean arteko diferentzia kuantifika daiteke.

### 4.1.3. Lotura metalikoa

Lotura metalikoa atomo elektropositiboen artean gauzatzen da. Atomo partaideen balentzia-elektroiak amankomuneko hodei elektronikoa osatzen dute, katioi metalikoak erakartzen dituena. Horrela, atomo partaideak sare metalikoak eratzen dituzte espazioko hiru dimentsioetan paketatuz. Sare ionikoak bezelaxe, metalikoak ere infinitoak dira eta gehienetan sare trinkoak dira non atomoen paketatzeak espazioaren aprobetxamendu maximoa lortzen duen. Metal batzu paketatze-mota desberdinetan kristaliza dezaketenez, horrenbeste solido metalikoak eratzen dira, propietate fisiko desberdinak dituztenak.

Solido metalikoen amankomuneko propietateak oso nabariak dira: hala nola, distira, deformagarritasuna eta eroankortasun termikoa eta elektrikoa. Hala ere, beste propietate fisikoak oso aldakorak dira metal batetik bestera. Hau dela eta, ikuspuntu klasikotik egindako ahaleginak lotura metalikoa azaltzeko ez dute lortu eredu batu egokirik. Dena dela, zenbait zientzilarien lanak aipatu beharra dago. Engel-ek, Brewer-ek eta Griffith-ek lotura-energiatan ihardun zuten eta Pauling-ek propietate magnetikoetan. Bestalde, Altman, Coulson eta Hume-Rothery metalen egiturak sistematizatzeko saiatu ziren.

Eredu klasikoak lotura ionikoa eta kobalentea ulertzeko baliagarriak badira ere, Newton-en fisika ez da egokia metalen jokabidea deskribatzeko. Hots, solido metalikoetan elektroien portaera Fermi-Dirac-en estatistikaren bidez nahitaez deskribatu behar denez, lotura metalikoari buruzko eredu batua garatu ahal izateko, mekanika kuantikoaren printzipioak kontuan hartzea ezinbestekoa da.

### 4.1.4. Bestelakoak: koordinazio-konposatuak

Kimika Ezorganikoan oso garrantzi handiko espezieak koordinazio-konposatuak dira zeinetan atomo metaliko baten inguruan zenbait ligando lotuta dauden. Biokimikan ezinbesteko funtzioak betetzen dituzten hainbat espezie koordinazio-konposatuak dira: adibidez, hemoglobina bezalako metaloproteinak. Konposatu hauetako lotura azaltzeko beste eredu batzuk garatu dira zeinak 12.kapituluan azalduko diren.

## 4.2. Mekanika kuantikoan oinarritutako teoriak

Loturari buruzko eredu batua lortzeko, atomoa ikuspuntu kuantikoa deskribatu behar da nahitaez. Bigarren eta hirugarren kapituluetan ikusi bezala, atomo bateko elektroietaz daukagun informazioa orbital atomikoetan datza (gogoan izan orbital atomikoei asoziatutako probabilitatearen kontseptua).

Interakzio-potentziala definituz gero, Schrödinger-en ekuazioa partikulez osatutako edozein sisteman aplikatu daiteke; beraz, bai eta sistema kimikoetan ere. Hala ere, emaitza zehatzak lortzeko posibilitatea gero eta baxuagoa da sistemaren partikulen kopurua handitzen den heinean. Hots, Hetler-ek eta London-ek 1927ean lehenbiziz  $H_2$  molekula diatomikoaren uhin-funtzioak kalkulatu zituzten eta, horretarako, Born-Oppenheimer-en hurbilketa erabili behar izan zuten. Hurbilketa honen bidez, nukleo atomikoen higidura mezprezatzen da elektroien higidurarekin konparazioz (kontuan izan,  $H_2$  molekulan lau partikula, bi protoi eta bi elektroio, besterik ez daudela).

Esan bezela, molekula konplexuagoak azaltzeko balentzia-loturaren teoria (BL) eta orbital molekularren teoria (OM) garatu ziren mekanika kuantikoaren kontseptuak barneratuz.

#### 4.2.1. Balentzia-loturaren teoria

Balentzia-loturaren teorian, Lewis-en proposamenak moldatzen dira mekanika kuantikoaren printzipioekin bat etor daitezzen. Berriro ere, Pauling daukagu BL teoriaren protagonista nagusia. BL teorian, Lewis-en ereduan bezala, atomo zentrala da molekularren geometria determinatzen duena. Horretarako, atomo zentralak orbital atomikoak hibridatzen ditu **orbital hibridoak** sorterraziz. Elektroik-bikoteetan oinarritzeaz gain, eredu honek erresonantziaren kontzeptua berreskuratzen du deslekupena bihurtuz. Eredu honen bidez lortzen dugun loturaren irudia oso grafikoa eta sinplea da baina ikuspuntu fisikotik ez da oso zehatza.

#### 4.2.2. Orbital molekularren teoria

Orbital molekularren teorian, Hund-ek eta Mulliken-ek garatutakoan, abiapuntua guztiz desberdina da. Hain zuzen, atomo guztien orbital atomikoak konbinatuz orbital molekularrak lortzen dira. Horrela, elektroiak orbital molekularretan kokatzen dira eta, beraz, ez daude atomoei elkartuta molekula osoari baino. Orbital molekularrak (atomikoak bezela) energia eta simetria jakina dituztela azpimarratu behar da. Hau dela eta, elektroien banaketak orbital molekularretan sustantziaren ezaugarriak determinatzen ditu.

Orbital molekularren kontseptuaren ezaugarri nabariena bere izaera batua da. Horrela, lotura polarrak azaltzeko, elementu elektronegatiboen orbital atomikoen partaidetza elektropositiboena baino handiagoa dela jotzen da. Bestalde, solidoak molekula infinitozat jotzen dira, atomoen kopurua milioika baita. Hots,  $n$  orbital atomiko konbinatzen direnean  $n$  orbital molekular lortzen direnez,  $n$  balioa infinitorantz jotzen badu lortutako orbital molekularren energiek elkarrengandik oso hurbil egon behar dute. Orduan, orbital molekularretaz osatutako bandetaz hitz egin behar dugu.

**Banden teoria**, Sommerfield-ek, Bloch-ek eta Brillouin-ek proposatua, solido metalikoetarako garatu zen hasiera batean. Horrela, eredu klasikoaren bidez esplikagaitzak ziren metalen propietate aldakorak azal bazitezkeen. Banden teoria, ordea, metalak ez ezik, solido kobalenteak deskribatzeko ere eredu aproposa da: izan ere, hain propietate desberdinak dituzten 14. taldeko elementuz eratutako solidoak deskriba daitezke eredu hone bidez.

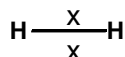


Atomo ez-metalikoek molekulak eta ioiak era ditzakete **lotura kobalentearen** bidez. Molekulak egitura-unitate diskretoak dira zeinetan atomoen kopurua jakina den. Hots,  $\text{Cl}_2$  eta  $\text{HCl}$  bezalako molekula diatomiko sinpleen izaera lotura kobalentearen bidez azal daiteke eta bai milaka atomo dituzten molekula konplikatuena ere (esaterako, proteina batzu). Kapitulu honetan, molekula sinpleak zein konplikatuak azaltzeko beharrezko kontseptuak aurkeztuko ditugu zenbait ereduren bidez. Halaber, ioi polinuklearretaz ere arduratuko gara, kargatutako molekulatzat joko ditugu eta.

Lehendabizi garatuko dugun eredu **elektroi-bikoteen bidezko loturarena** da, zortzikotearen arauan eta Lewis-en egituretan oinarritzen dena. Ondoren, **BGEBA** teoriaren bidez, molekulen estereokimika azaltzen saiatuko gara, atomo zentralaren inguruko elektroi-bikoteak espazioan kokatuz (BGEBA izenak balentzia-geruzako elektroi-bikoteen arteko aldarapena esangura du). Bestalde, alderdi hauek guztiak orbital atomikoen erabilerarekin bateratuko dugu balentzia-loturaren teorian (**BL** teorian).

## 5.1. Elektroi-bikoteen bidezko lotura

Elektroi-bikoteen bidezko loturaren ereduaren mamia lotura kobalentea elektroi-bikoteen partekatzean datzela onartzea da. Kasurik sinpleenean,  $\text{H}_2$  molekula diatomikoan, elektroi-bikote bakarra dugu (1s elektroi biez osatutakoa) zeinak bi nukleo erakartzen dituen. Horrela, atomo biek lotura kobalentearen bidez elkarrekin diraute (5.1. irudia).

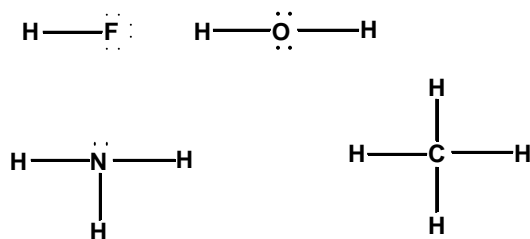


5.1.irudia. Elektroi-bikotearen bidezko lotura  $\text{H}_2$  molekulatan

### 5.1.1. Zortzikotearen araua eta Lewis-en egiturak

Elektroi-bikotea partekatzean H atomo biak bi elektroiz inguratuta daude, He gas noblearen konfigurazio egonkorra lortu izango balute bezala. H atomoak izan ezik, gainontzeko p blokeko elementuek ere zortzi elektroi behar dituzte  $ns^2np^6$  gas noblearen konfigurazio lortzeko. Horrela, hiru balentzia-elektroi dituzten 13. taldekoei bost elektroi falta zaizkie zortzikotea lortzeko; lau balentzia-elektroi dituzten 14. taldekoei lau falta zaizkie; hiru balentzia-elektroi dituzten 15. taldekoei, hiru; sei balentzia-elektroi dituzten 16. taldekoei, bi eta zazpi balentzia-elektroi dituzten 17. taldekoei, bat. Lewis-en **zortzikotearen arauaren** arabera, atomoak zortzikotea betetzen saiatzen dira elektroi-bikoteak partekatuz; hau da, lotura kobalenteak eratuz.

Idea sinple honen bidez, makina bat molekulen lotura azal daiteke. Adibidez, 5.2. irudian lau hidrurotako atomoen arteko loturak irudikatu dira: puntu-bikoteak partekatzen ez diren elektroi-bikoteak adierazten dituzte eta marratxoek, partekatzen direnak. Mota hauetakoak, molekulen **Lewis-en egiturak** dira.

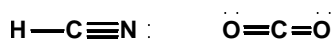


5.2.irudia.  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  eta  $\text{CH}_4$  molekulen Lewis-en egiturak

Hidruro hauen Lewis-en egiturek ondokoa adierazten dute. C atomo isolatuari falta zaizkion lau elektroiak zortzikotea betetzeko, lau lotura kobalente eratuz lortzen ditu metanoan. Modu berean, amoniakoan ( $\text{NH}_3$  hidruroan) N-ak hiru lotura eratzen ditu,  $\text{H}_2\text{O}$  hidruroko O-ak, bi lotura eta azido fluorhidrikoan ( $\text{HF}$  hidruroan) F-ak, lotura bat.

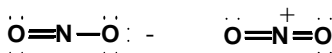
Diatomikoetan ezik, gainontzeko molekula poliatomikoetan **atomo zentrala** eta **muturreko atomoak** bereiztu beharra dago. Horrela,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  eta  $\text{CH}_4$  molekuletan atomo zentralak O, N eta C dira (hurrenez hurren); H atomoak, berriz, muturrekoak dira kasu guztietan. Loturan parte hartzen ez duten elektroibikoteei, **bikote bakarti** deritze. Beraz,  $\text{HF}$  molekulan hiru bikote-bakarti daude F-aren inguruan,  $\text{H}_2\text{O}$  molekulan, bi bikote-bakarti O-aren inguruan eta  $\text{NH}_3$  delakoan, bikote-bakarti bat N-aren inguruan.

Elektroibikote bakarra partekatzen denean, lotura **bakuna** dugu. Dena den, batzuetan bi eta hiru elektroibikote partekatu beharra sortzen da zortzikotearen araua bete dadin. Kasu hauetan lotura anizkoitzetaz hitz egiten dugu: bi elektroibikote partekatzen direnean **lotura bikoitza** dugu eta hiru elektroibikote partekatzen direnean, **hirukoitza**, hain zuzen ere. Adibide gisa, 5.3. irudian  $\text{HCN}$  eta  $\text{CO}_2$  molekulen Lewis-en egiturak ikus daitezke. Hots,  $\text{HCN}$  molekulan C eta N atomoen arteko lotura hirukoitza da eta  $\text{CO}_2$  delakoan, C eta O atomoen arteko lotura biak, bikoitzak dira.



### 5.3.irudia. $\text{HCN}$ eta $\text{CO}_2$ molekulen Lewis-en egiturak

Lehenago aipatu bezala, ioi polinuklearrak molekula kargatutzat har daitezke eta, beraz, espezie hauetako lotura azaltzeko ere baliagarriak dira Lewis-en egiturak. Adibide gisa, 5.4. irudian,  $\text{NO}_2^-$  eta  $\text{NO}_2^+$  ioien Lewis-en egiturak irudikatu dira.



### 5.4. Irudia. $\text{NO}_2^-$ eta $\text{NO}_2^+$ ioien molekulen Lewis-en egiturak

Ikus daitekeenez,  $\text{NO}_2^-$  anioiko karga negatiboa oxigeno bati egokitu zaio eta  $\text{NO}_2^+$  katioiko karga positiboa, nitrogenoari. Hau ulertzeko geroago azalduko dugun **karga formalaren** kontzeptua erabiliko dugu.

Lewis-en egiturak irudikatzeke hurrengo arauak hartu behar dira kontuan:

1. Molekularen atomo guztien balentzia-elektroiak zenbatu (anioia baldin bada, elektroibikote bat gehitu karga negatibo bakoitzeko eta katioia baldin bada, elektroibikote bat kendu karga positibo bakoitzeko).
2. Muturreko atomoen inguruan lau elektroibikote kokatu (H eta He elementuen inguruan elektroibikote bat).
3. Soberako elektroibikoteak geratuko balira, atomo zentralaren inguruan jarri.
4. Soberako elektroibikoterik ez badago, atomo zentralaren inguruan lau elektroibikote daudela konprobatu. Holan ez bada, lotura anizkoitzak proposatu atomo zentralaren inguruan

Jarraian, pausu hauei jarraituz zenbait molekulen Lewis-en egiturak irudikatu ditugu.

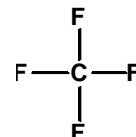
a)  $\text{CF}_4$  molekularen Lewis-en egitura

1)  $4C + 4 \times 7F = 32 \rightarrow 16$  elektro-bikote



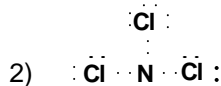
3) ez dago soberako elektro-bikoterik

4) atomo zentralaren inguruan, lau elektro-bikote daude; beraz,



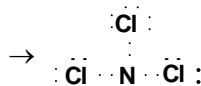
b)  $\text{NCl}_3$  molekularen Lewis-en egitura

1)  $5N + 3 \times 7Cl = 26 \rightarrow 13$  elektro-bikote



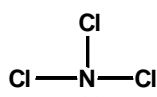
3) 12 elektro-bikote kokatuz gero,

elektro-bikote bat atomo zentralaren inguruan jarri



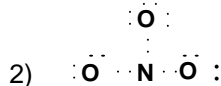
4) atomo zentralaren inguruan,

lau elektro-bikote daude; beraz,  $\rightarrow$



c)  $\text{NO}_3^-$  anioiaren Lewis-en egitura

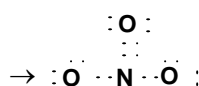
1)  $5N + 3 \times 6O + 1 = 24 \rightarrow 12$  elektro-bikote



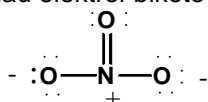
3) ez dago soberako elektro-bikoterik

4) lotura bikoitza bat falta da atomo zentralaren

inguruan lau elektro-bikote egon daitezten

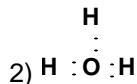


beraz,



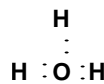
d)  $\text{H}_3\text{O}^+$  katioiaren Lewis-en egitura

1)  $6O + 3 \times 1H - 1 = 8 \rightarrow 4$  elektro-bikote



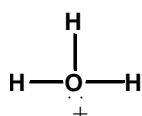
3) 3 elektro-bikote kokatuz gero,

elektro-bikote bat atomo zentralaren inguruan jarri



4) atomo zentralaren inguruan,

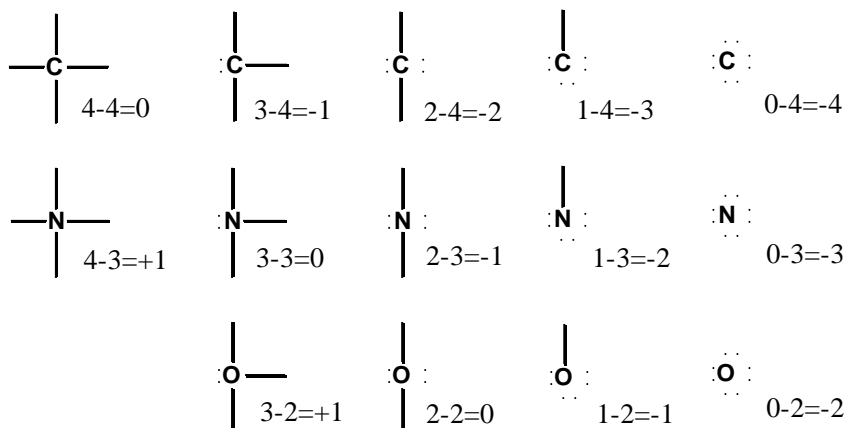
lau elektro-bikote daude; beraz,  $\rightarrow$



### 5.1.2. Karga formala

Aurreko kasu batzuetan, karga bat egokitu diegu atomoei. Esaterako,  $\text{H}_3\text{O}^+$  katioian, karga positibo bat elkartu diegu oxigenoari.  $\text{NO}_3^-$  anioian, N-ari karga positibo bat egokitu diegu eta lotura bakunen bidez lotuta dauden bi O atomoei, karga negatiboa: horrela, orotara, karga negatibo bakarra elkartzen zaio ioiari. Lewis-en egituretan atomo bakoitzari elkartzen zaiona, **karga formala** (KF) da eta honela kalkulatzen da: loturen kopurua (LK) ken onartutako elektroien kopurua (OEK): hau da,  $KF = LK - OEK$ . Zer esanik ez, zortzikotearen araua betetzen bada,  $OEK = 8 - BEK$  da, non BEK, balentzia-elektroien kopurua den. 5.5. Irudian, C, N eta O atomoen karga formala adierazi da zenbait egoeratan.

## Egitura molekularra eta lotura kobalentea

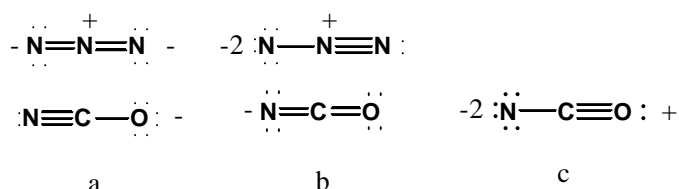


## 5.5. irudia. C, N eta O atomoen karga formala zenbait egoeratan

5.5. irudian adierazitako loturak bakunak zein anizkoitzak izan daitezke. Esaterako, C atomoaren karga formala nuloa da lau lotura bakunak eratzen baditu eta bai bi lotura bikoitza edo eta lotura bakuna bat eta lotura hirukoitza bat eratzen baditu.

Zenbait kasuetan, Lewis-en egitura bakarra proposatu beharrean bat baino gehiago proposa daitezke. Kasu hauetan, karga formalaren eta elektronegatibitatearen kontzeptuak oso baliotsuak dira egiturarik egokiena aukeratzeko orduan. Hots, Lewis-en egitura egokiena ahalik eta atomoen karga formal txikiena adierazten duena da. Bestalde, aukeraturako Lewis-en egituran karga formalaren banaketak ezin du joan atomoen elektronegatibitatearen kontra.

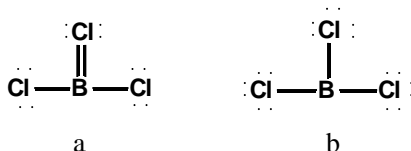
5.6. irudian  $\text{N}_3^-$  eta  $\text{NCO}^-$  anioien zenbait Lewis-en egitura irudikatu dira.  $\text{N}_3^-$  azidurorako, b egitura baztertzen da a delakoak baino karga formal altuagoak baitu. Gainera, aziduroan  $\text{N}\cdots\text{N}$  distantzia biak berberak dira eta a Lewis-en egitura adostasunean dago horrekin. Zer esanik ez, irudikatu ez dugun hirugarren posibilitatea dugu aziduroan: hain zuzen, b egituraren eskumaldeko N atomoak  $-2$  karga formala duenean. Modu berean, zianatoaren kasuan c posibilitatea ez da ontzat hartzen. Izan ere, a izango genuke egiturarik egokiena karga negatiboa atomo elektronegatiboenean (O atomoan) kokatuta baitago. Distantziei dagokionez,  $\text{N}\cdots\text{C}$  distantzia  $\text{C}\cdots\text{O}$  delakoa baino laburragoa dela esan beharra dago onartutako Lewis-en egiturarekin adostasunean. Hala ere, zianatoan  $\text{N}\cdots\text{C}$  distantzia  $\text{N}\equiv\text{C}$  lotura hirukoitzarena baino luzeagoa da eta  $\text{C}\cdots\text{O}$  distantzia,  $\text{C}-\text{O}$  lotura bakunarena baino laburragoa. Honek b egitura erabat baztertzerik ez dagoela aditzera ematen du. Hau azaltzeko, geroago ikusiko dugun erresonantziaren kontzeptua erabiliko dugu.

5.6.irudia.  $\text{N}_3^-$  eta  $\text{NCO}^-$  anioietarako Lewis-en egiturak

## 5.1.3. Zortzikotearen araua betetzen ez duten molekula

Orain arte, bigarren periodoko C, N, O eta F atomo zentralak dituzten molekula ikusi ditugu zeinetan zortzikotearen araua betetzen den. Hala ere, jarraian ikusiko dugun bezala, arau hau betetzen ez duten Lewis-en egiturak ere egon badaude.

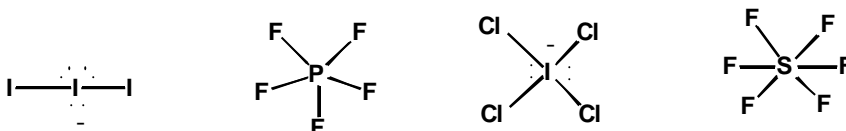
$\text{BCl}_3$  molekulak (5.7. irudia) zortzikotearen araua bete dezan (a posibilitatea), B atomoak  $\text{KF} = -1$  izango zuen eta lotura bikoitzeko Cl atomoak,  $\text{KF} = 1$ . Zer esanik ez, karga-banaketa hau atomo bien elektronegativitatearen kontra doa. Gainera, b posibilitatean karga formal guztiak nuloak dira. Beraz, nahiz eta B atomoaren inguruan hiru elektroi-bikote besterik ez egon, b posibilitatea jotzen da egokientzat.



5.7.irudia.  $\text{BCl}_3$  anioiaren Lewis-en egiturak

Bestalde, atomo zentralaren inguruan lau elektroi-bikote baino gehiago dituzten makina bat molekula ezagutzen direla azpimarratu behar da. Hau dela eta, zortzikotearena ez da absolututzat har daitekeen araua. Molekula hauetan, atomo zentrala ez da bigarren periodokoa eta, horregatik, ns eta np orbitalak ez ezik,  $(n-1)d$  orbitalak hartu behar dira kontuan. Hots, bigarren periodokoak (3d delakoak) hutsik egon arren, hirugarren energi mailatik aurrera d orbitalak egon badaude eta nahitaez erabili behar dira espezie hauetako loturak eratzeko.

Adibide gisa, 5.8. irudian  $\text{I}_3^-$ ,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{ICl}_4^-$  eta  $\text{SF}_6$  espezieen Lewis-en egiturak irudikatu dira. (Beharrezkoa ez bada, hemendik aurrera muturreko atomoen inguruko elektroiak adieraziko ez direla esan beharra dago). Ikus daitekeenez,  $\text{I}_3^-$  eta  $\text{PF}_5$  espezieetan, bost elektroi-bikote daude atomo zentralaren inguruan eta  $\text{ICl}_4^-$  eta  $\text{SF}_6$  delakoetan, sei elektroi-bikote.

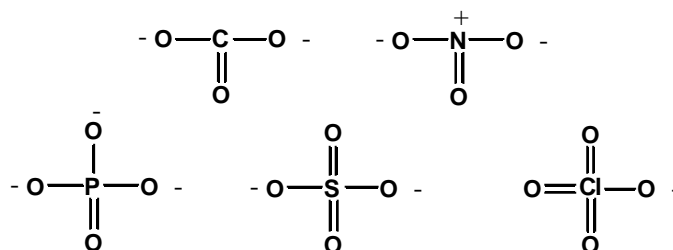


5.8. Irudia.  $\text{I}_3^-$ ,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{ICl}_4^-$  eta  $\text{SF}_6$  espezieen Lewis-en egiturak

Espezie hauetan karga formala lehenago adierazitako modu berean kalkulatzen da. Hots,  $\text{I}_3^-$  espeziean atomo zentralak bi lotura eratzen ditu ( $\text{LK} = 2$ ) eta hiru elektroi onartu ditu ( $\text{OEK} = 3 = 10 - 7$ , atomo isolatuak zazpi balentzia-elektroi dauzka eta molekula honetan hamar elektroi ditu inguruan). Beraz,  $\text{KF} = 2 - 3 = -1$ .  $\text{ICl}_4^-$  anioian, I atomoak lau lotura eratzen ditu ( $\text{LK} = 4$ ) eta bost elektroi onartu ditu ( $\text{OEK} = 5 = 12 - 7$ , atomo isolatuak zazpi balentzia-elektroi dauzka eta molekula honetan hamabi elektroi ditu inguruan). Beraz,  $\text{KF} = 4 - 5 = -1$ .

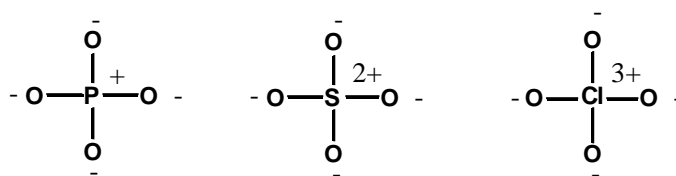
#### 5.1.4. Erresonantzia

Karbonato, nitrato, fosfato, sulfato, eta perklorato anioien Lewis-en egituren bidez (5.9. irudia), azido karboniko, nitriko, fosforiko, sulfuriko eta perklorikoen egiturak ere azal daitezke. Horretarako, negatiboki kargatuta dauden oxigeno atomoei H atomo bat lotu besterik ez zaie egin behar



### 5.9.irudia. $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ eta $\text{ClO}_4^-$ anioien Lewis-en egiturak

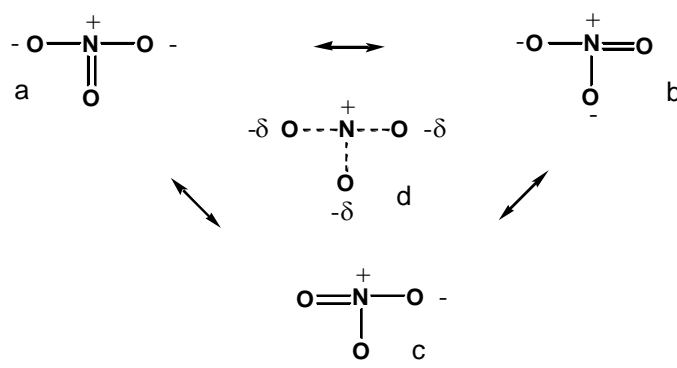
Ikus daitekeenez, hirugarren periodoko atomo zentrala duten ioien egituretan (fosfato, sulfato eta perklorato anioietan, hain zuzen) ez da zortzikotearen araua betetzen. Hots, zortzikotearen araua betetzen diren  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  eta  $\text{ClO}_4^-$  anioien Lewis-en egiturak irudikatzea egon badago (5.10. irudian). Alabaina, egitura hauetan beharrezkoa ez den karga-banaketa azaltzen da elkartutako azidoen formazioarekin adostasunean ez dagoena.



### 5.10.irudia. $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ eta $\text{ClO}_4^-$ anioien Lewis-en egitura ez egokiak

5.9. irudiko Lewis-en egitura ontzat onartuz gero, kontuan hartu beharreko beste datu esperimentalak badago. Hots,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  eta  $\text{ClO}_4^-$  anioietan  $\text{X}\cdots\text{O}$  ( $\text{X}$ =atomo zentrala) distantzia guztiak berdinak izateaz gain, ez dira  $\text{X}\cdots\text{O}$  lotura bikoitzenak bezain laburrak eta ez  $\text{X}\cdots\text{O}$  lotura bakunenak bezain luzeak. Zer esanik ez, datu esperimental hauek azaltzerik ez dago 5.9. irudiko Lewis-en egituren bidez. Hots, aipatutako hauek Lewis-en egiturak eta errealitatea bat ez datozela aditzera emateko aukeratu ditugun zenbait adibide dira. Izan ere, konposatu mordoan dauzkagu teoria honen huts egiteak.

Azalpena eman nahian, **erresonantziaren** kontzeptua asmatu zen. Kontzeptu hau bikote-bakartien eta lotura anizkoitzen bikoteen mugikortasunean datza, muturreko ligandoak baliokideak (eta, beraz, distingaezinak) direnean. 5.11. irudian agertzen diren  $\text{NO}_3^-$  anioirako hiru posibilitateak (a, b eta c) nitratoaren hiru **egitura erresonanteak** dira eta guztiz baliokideak dira. Horrela, orotarako egitura (d) hiru **egitura erresonante hauen** batuketa da. Modu berean,  $\text{PO}_4^{3-}$  anioiak lau egitura erresonante ditu, bost oxigeno atomoak baliokideak baitira.



### 5.11.irudia. $\text{NO}_3^-$ anioiaren Lewis-en egitura erresonanteak

Orotarako egituran lotura bakunei dagozkien hiru elektroi-bikoteetaz gain, laugarren bikotea dugu hiru N...O loturen artean partekatzen dena (hau adierazteko marra ez-etenen bidez irudikatu dira loturak). Hau dela eta, O atomoei  $-\delta$  ikurra egokitu zaie karga negatibo biak hiru oxigenoen artean banatzen delako. Beraz, karga partziala bateko balioa baino txikiagoa da: hain zuzen,  $\delta=2/3$  da.

5.6. irudiko  $N_3^-$  eta  $NCO^-$  anioien Lewis-en egiturak ere erresonanteak dira elektroi-bikoteen desplazamenduaren bidez elkartuta baitaude. Izan ere, aziduroaren a egitura b egitura bien batuketa da. Zianatorako, a aukeratu badugu ere, lotura-distantziak azaltzeko b egitura ezin genuela erabat baztertu esan dugu. Hots, aurreko kasuetan ( $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$  eta  $ClO_4^-$  direlakoetan) egitura erresonante guztiak baliokideak direnez, euren pisu portzentuala orotarako egituran bera da.  $N_3^-$  eta  $NCO^-$  anioien kasuetan, berriz, proposaturiko egitura erresonanteak pisu portzentual bera ez dutela onartu behar dugu. Horrela, erresonantziaren kontzeptua erabiliz, honela mintzatu behar gara: aziduroaren kasuan b egitura erresonanteak oso garrantzi txikikoak dira orotarako egituran (eta gauza bera, c egiturarako zianatoaren kasuan). Bestalde, zianatoan b egitura a delakoa baino garrantzi txikiagokoa izan arren beren pisu portzentuala orotarako egituran ezin da mexprezatu. Adibide hauen bidez, teoria eta ereduaren arteko eguneratzea ikus daiteke terminologiaren aldetik.

## 5.2. BGEBA teoria

Elektroi-bikoteen bidezko teorian atomoen arteko loturaren izaera azaltzen den arren, molekulen geometria aipatzen ez dela azpimarratu beharra dago. Betiko legez, jarraian adibide pare bat ikusiko ditugu teoria honen abiapuntua ulertu ahal izateko.

5.12. irudian,  $NO_2^+$  eta  $NO_2^-$  ioien estereokimika ikus daitezke. Kasu bietan, N atomo bat eta bi O atomo egon arren, lehena lineala da eta bigarrena, angeluarra. Orduan, zelan azaldu ioi hauen geometria?



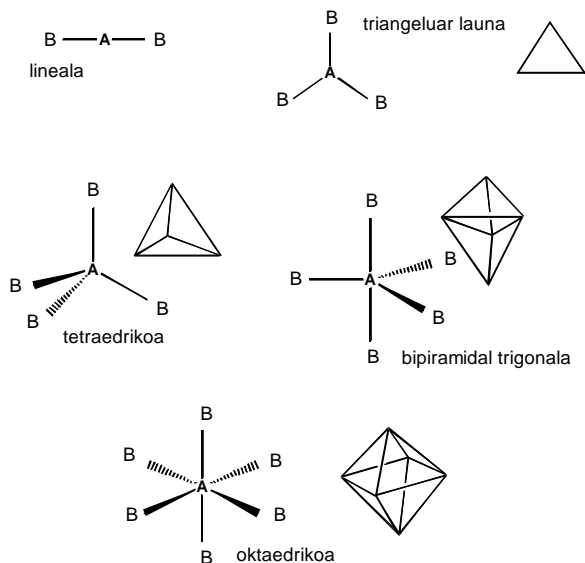
### 5.12. Irudia. $NO_3^-$ eta $PO_4^{3-}$ anioien Lewis-en egitura erresonanteak

Ioi bietako elektroien kopurua desberdina izateaz gain ( $NO_2^+$  katioiak 16 elektroi ditu eta  $NO_2^-$  anioiak, 18 elektroi), atomo zentralaren inguruko lau elektroi-bikoteen izaera ere desberdina da. Izan ere,  $NO_2^+$  katioian lau bikoteak dira loturazkoak eta  $NO_2^-$  anioian, berriz, lauetatik bat bikote-bakartia da.

**Balentzia-geruzako elektroi-bikoteen arteko aldarapenaren teoria** (BGEBA delakoa) molekula eta ioien geometria azaltzeko garatutako eredu dugu. Teoria honen arabera, atomo zentralaren inguruko elektroi-bikoteek molekulen geometria determinatzen dute. Eredu hau 1949ean Sidwick-ek eta Powell-ek proposaturiko ideietan oinarritzen da zeinak 1977an Nyholm-ek eta, batez ere, Gillespie-k garatu zituzten. Horregaitik, eredu honi **Gillespie-ren eredu** ere deritzo.

Atomo zentralaren inguruko karga-banaketa faboragarria izan dadin, elektroi-bikoteen arteko aldarapenek ahalik eta txikienak izan behar dute eta, horretarako, elektroi-bikoteek hainbat geometriatan kokatuko dira beren kopuruaren arabera. Hots, atomo zentralaren inguruan bi elektroi bikote daudenean ( $AB_2$ ) dudarik gabeko geometria faboragarria lineala da (5.13. irudian).  $AB_3$  kasuan, berriz, hiru elektroi-bikoteak triangelu baten erpinetan kokatutuz lortzen da aldarapen minimoa. Halaber, atomo zentralaren inguruan lau ( $AB_4$ ), bost

( $AB_5$ ) eta sei ( $AB_6$ ) elektro-bikote daudenean, geometria faboragarriak tetraedrikoa, bipiramide trigonala eta oktaedrikoa dira, hurrenez hurren.



### 5.13.irudia. Elektro-bikoteen banaketa espazial faboragarrienak

Banaketa-espazial hauetan oinarrituz, molekulen geometria auresaten du BGEBA metodoak. Horretarako, lotura anizkoitzak elektro-bikote bakartzat hartzen direla azpimarratu behar da. Jarraian, pausuz pausu helduko diegu molekulen geometria azaltzeari. Horretarako, 5.1. taulan adierazitakoa erabiliko dugu non X=lotura-bikotea eta E=bikote bakartia diren.

#### 5.1. Taula. $AB_n$ espezieen geometria X lotura-bikoteen eta E bikote-bakartien kopuruaren arabera

| GEOMETRIA            | $AB_n$ MOTA | ADIBIDEAK       |
|----------------------|-------------|-----------------|
| LINEALA              | $AX_2$      | $BeF_2$ (16 e-) |
| ANGELUARRA           | $AX_2E$     | $O_3$ (18 e-)   |
| ANGELUARRA           | $AX_2E_2$   | $OF_2$ (20 e-)  |
| LINEALA              | $AX_2E_3$   | $XeF_2$ (22 e-) |
| TRIGONALA            | $AX_3$      | $BF_3$ (24 e-)  |
| PIRAMIDE TRIGONALA   | $AX_3E$     | $NF_3$ (26 e-)  |
| T-FORMA              | $AX_3E_2$   | $ClF_3$ (28 e-) |
|                      | $AX_3E_3$   | (30 e-)         |
| TETRAEDRIKOA         | $AX_4$      | $CF_4$ (32 e-)  |
| TETRAEDRO DISTORTS.  | $AX_4E$     | $SF_4$ (34 e-)  |
| KARRATU LAUNA        | $AX_4E_2$   | $XeF_4$ (36 e-) |
|                      | $AX_4E_3$   | (38 e-)         |
| BIPIRAMIDE TRIGONALA | $AX_5$      | $PF_5$ (40 e-)  |
| PIRAMIDE KARRATUA    | $AX_5E$     | $ClF_5$ (42 e-) |
|                      | $AX_5E_2$   | (44 e-)         |
|                      | $AX_5E_3$   | (46 e-)         |
| OKTAEDRIKOA          | $AX_6$      | $SF_6$ (48 e-)  |

Ikus daitekeenez, bi muturreko atomo dituzten molekulak linealak ( $AX_2$  eta  $AX_2E_3$ ) eta angeluarrak ( $AX_2E$  eta  $AX_2E_2$ ) izan daitezke; hiru muturreko atomo dituztenak, trigonalak ( $AX_3$ ), piramide trigonalak ( $AX_3E$ ) eta T-

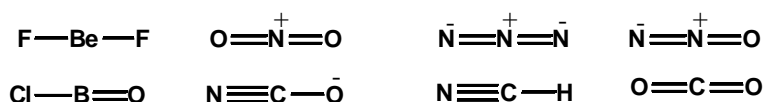


formakoak ( $AX_3E_2$ ) izan daitezke; lau muturreko atomo dituztenak, tetraedrikoak ( $AX_4$ ), tetraedro distortsionatuak ( $AX_4E$ ) eta karratu launak ( $AX_4E_2$ ) izan daitezke; bost muturreko atomo dituztenak, bipiramide trigonalak ( $AX_5$ ) eta piramide karratuak ( $AX_5E$ ) izan daitezke eta sei muturreko atomo dituztenak, oktaedrikoak ( $AX_6$ ) izan daitezke.

### 5.2.1. $AB_2$ espezieak

Bi muturreko atomo dituzten molekuletako atomo zentralaren inguruan bi elektroi-bikote daudenean, biak lotura-bikoteak izango dira nahitaez eta, beraz,  $AB_2$  molekulak 16 elektroiko  $AX_2$  motakoak dira ( $BeF_2$  bezalakoak). Metal lurralkalinoa bada ere, Be elementuak ez-metal modura jokatzeko askotan eta bere kimika kobalentez jotzen da. Izan ere,  $BeF_2$  ez ezik,  $BeCl_2$ ,  $BeBr_2$  eta  $BeI_2$  molekula linealak eratzen dituzten zortzikotearen araua betetzen ez den.

Lotura anizkoitzak elektroi-bikote bakartzat jotzen direnez, 16 elektroiko  $NO_2^+$ ,  $N_3^-$ ,  $N_2O$ ,  $BOCl$ ,  $NCO^-$  eta  $CO_2$  espezieak ere  $AX_2$  motakoak dira eta, beraz, BGEBA teoriaren arabera, linealak (errealitatearekin adostasunean). Zer esanik ez, muturreko atomoa H denean (HCN kasu), elektroien kopurua desberdina da.

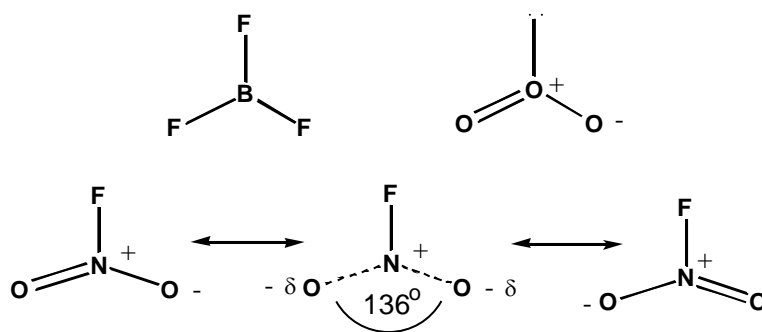


### 5.14. irudia. $BeF_2$ , $CO_2$ , $NCO^-$ , $N_3^-$ , $NO_2^+$ eta HCN espezie linealak

Elektroien kopuru bera duten espezieak **isoelektronikoak** dira eta, adibide askotan ikusiko dugunez, espezie isoelektronikoek geometria bera izaten dute.

### 5.2.2. $AB_3$ espezieak

Atomo zentralaren inguruan hiru elektroi-bikote daudenean ( $AB_3$ ) bi posibilitate agertzen dira (5.15. irudia). Hiruak lotura-bikoteak baldin badira ( $AX_3$ ), 24 elektroiko molekula triangeluarrak izango ditugu  $BF_3$ ,  $BCl_3$ ,  $BBr_3$  eta  $BI_3$  bezalakoak. Bestalde, bikote bat bakartia baldin bada, 18 elektroiko  $AX_2E$  molekula angeluarra izango da bikote-bakartia triangeluaren erpin batean kokatuta baitago. Mota hauetako adibidea ozonoa ( $O_3$ ) eta nitritoa ( $NO_2^-$ ) ditugu.



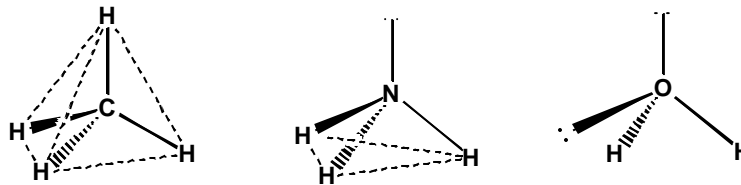
### 5.15. irudia. $BF_3$ eta $O_3$ molekulen egiturak

$NO_2F$  eta  $NO_2Cl$  espezieak ere 24 elektroiko molekulak dira baina euren geometria ez da triangelu perfektu bati dagokiona. Hots, 5.15. irudian ikus daitekeenez, molekula hauetarako bi egitura erresonante proposatzen

dira lotura bikoitzako elektroibikotea O atomo batetik bestera desplazatuz. Orotarako egituraren N...O loturaren izaera, bakunaren eta bikoitzaren artekoa izango da eta O atomo bakoitzari  $-\delta$  karga egokitzen diogu (kasu honetan,  $\delta=0.5$ ). Hitz batean, N...O loturretan elektroibikote eta erdia partekatzen dela onartzen dugu. Hau dela eta, elkarri gehien aldaratzen dioten elektroibikoteek N...O loturakoak dira eta beraz, O-N-O angelua triangulu perfektu bati dagokiona ( $120^\circ$ ) baino handiagoa da ( $136^\circ$ ). Alderdi hauek sakonago aztertuko ditugu 7. Kapitulan.

### 5.2.3. AB<sub>4</sub> espezieak

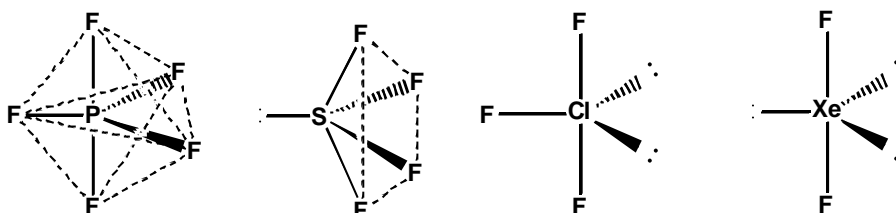
Atomo zentralaren inguruan lau lotura-bikote daudenean (AX<sub>4</sub>), 32 elektroiko molekula tetraedrikoak izango ditugu: CF<sub>4</sub>, CCl<sub>4</sub>, CBr<sub>4</sub>, Cl<sub>4</sub> eta BF<sub>4</sub><sup>-</sup> espezieak, esaterako. Elektroibikoteetatik bat bakartia denean (AX<sub>3</sub>E), molekularren geometria piramide trigonala da eta NF<sub>3</sub>, NCl<sub>3</sub> eta PF<sub>3</sub> bezalako espezie hauek 26 elektroibikote dituzte. Azkenez, bi bikote-bakarti daudenean (AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub>), molekula angeluarra da. Espezie hauen adibide gisa 20 elektroiko OF<sub>2</sub> eta SF<sub>2</sub> molekulak aipa daitezke. Muturreko atomoak H baldin badira, elektroien kopurua desberdina dela gogoratu behar da. Hots, CH<sub>4</sub> eta NH<sub>4</sub><sup>+</sup> espezieak tetraedrikoak dira, NH<sub>3</sub> eta H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> direlakoak, piramide trigonala eta H<sub>2</sub>O eta NH<sub>2</sub><sup>-</sup>, angeluarrak. 5.16. irudian, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> eta H<sub>2</sub>O molekulen geometria ikus daitezke.



5.16. irudia. CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> eta H<sub>2</sub>O molekulen geometria

### 5.2.4. AB<sub>5</sub> espezieak

AB<sub>5</sub> motako 40 elektroiko molekulak bipiramide trigonala dira: adibidez, PF<sub>5</sub>, PCl<sub>5</sub> eta AsF<sub>5</sub>. Bikote bakartiak daudenean, bipiramide trigonalean erpin guztiak baliokideak ez direla izan behar da kontuan. Izan ere, plano ekuatorialean X-A-X angelua  $120^\circ$  da eta leku axialetan,  $90^\circ$ . Beraz, leku axialetako bikoteen arteko aldarapena, ekuatorialetakoen artekoa baino handiagoa da eta, horren ondorioz, muturreko atomo axialak gehiago urruntzen dira atomo zentralatik. Lotura-bikoteek baino aldarapen handiagoa eragiten dutenez, bakartiak bipiramide trigonalaren leku ekuorialetan kokatzen dira. Hau dela eta, AX<sub>4</sub>E motako molekulak (34 elektroibikote) piramide karratuak dira, AX<sub>3</sub>E<sub>2</sub> motakoak (28 elektroibikote), T-formakoak eta AX<sub>2</sub>E<sub>3</sub> motakoak (22 elektroibikote), linealak. Espezie hauen adibideak ondokoak ditugu: SF<sub>4</sub> eta SeF<sub>4</sub> molekulak piramide karratuak dira, ClF<sub>3</sub> eta BrF<sub>3</sub>, T-formakoak eta I<sub>3</sub><sup>-</sup> eta XeF<sub>2</sub>, linealak. 5.17. irudian PF<sub>5</sub>, SF<sub>4</sub>, ClF<sub>3</sub> eta XeF<sub>2</sub> molekulen geometria ikus daitezke.

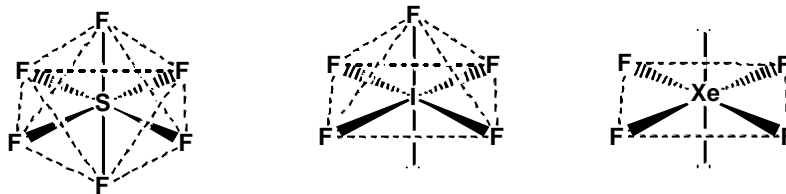


5.17. irudia. PF<sub>5</sub>, SF<sub>4</sub>, ClF<sub>3</sub> eta I<sub>3</sub><sup>-</sup> espezieen geometria

Bipiramide trigonaleko posizioak baliokideak ez direnez, muturreko atomoak berdinak ez direnean elektronegatibitatea izango dugu kontuan atomoen kokapena ulertzeko. Izan ere, atomo elektronegatiboak leku axialetan kokatzen dira dentsitate elektronikoa atomo zentralatik urruntzen baitute. Hots, F atomoa Cl delakoa baino elektronegatiboagoa denez, 40 elektroiko  $\text{Cl}_4\text{FP}$  molekulan F atomoa leku axial batean dago eta  $\text{ClF}_4\text{P}$ ,  $\text{Cl}_2\text{F}_3\text{P}$  eta  $\text{Cl}_3\text{F}_2\text{P}$  espezieetan Cl atomoak posizio ekuatorialetan kokatzen dira.

### 5.2.5. $\text{AB}_6$ espezieak

Atomo zentralaren inguruan sei lotura-bikote daudenean ( $\text{AX}_6$ ) 48 elektroiko molekula oktaedrikoa da; adibidez,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{SeF}_6$ ,  $\text{TeF}_6$  eta  $\text{PF}_6^-$  espezieak. Bikote-bakartia dagoenean ( $\text{AX}_5\text{E}$ ), 42 elektroiko molekulak izango ditugu zeinen adibideak  $\text{ClF}_5$ ,  $\text{BrF}_5$  eta  $\text{IF}_5$  diren. Bi bikote-bakarti daudenean, molekula karratu launa da bikoten arteko aldarapena ahalik eta txikien izan dadin (5.18. irudia). Mota honetako espezieek 36 elektroiti dituzte:  $\text{XeF}_4$  eta  $\text{ICl}_4^-$ , esaterako.



5.18. irudia.  $\text{SF}_6$ ,  $\text{IF}_5$  eta  $\text{XeF}_4$  espezieen geometria

### 5.2.6. Bestelakoak

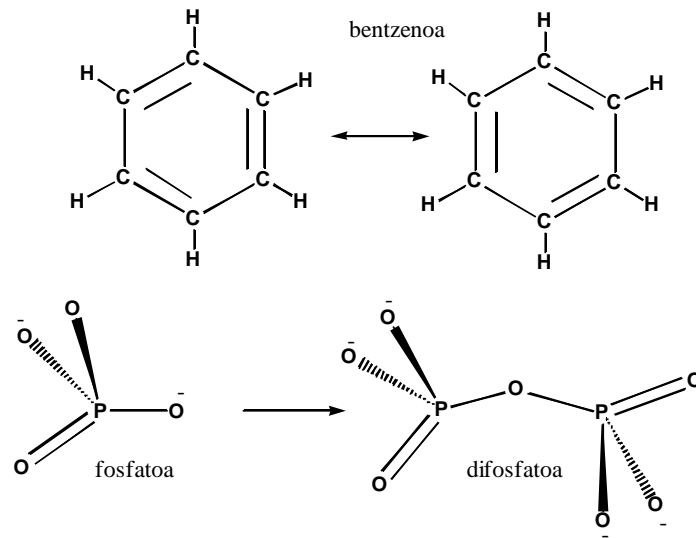
5.1. taulan  $\text{AX}_n$  espezieak agertzen dira non  $n \leq 6$  den. Izan ere,  $n > 6$  balioko oso espezie gutxi ezagutzen dira. Baten bat aipatu nahian,  $\text{IF}_7$  molekula dugu zeinen geometria bipiramide pentagonala den. Halaber, ikus daitekeenez,  $\text{AX}_3\text{E}_3$  (30 elektroiti),  $\text{AX}_4\text{E}_3$  (38 elektroiti),  $\text{AX}_5\text{E}_2$  (44 elektroiti) eta  $\text{AX}_5\text{E}_3$  (46 elektroiti) molekula-motetarako adibiderik ez dago zeren eta halako espezierik ezagunak ez diren.

### 5.2.7. Molekula konplexuagoak

Lewis-en egiturak, erresonantziaren kontzeptua eta BGEBA metodoa erabiliz, molekula eta ioi askoren lotura eta geometria azal daitezke. Ikusitako adibideetaz gain, molekula eta ioi konplexuagoak ere deskriba daitezke. Horrela, hidrokarburoetan C atomoak lau lotura eratzen dituen ingurune tetraedrikoa du, lotura bikoitza bat eta bi lotura bakuna eratzen dituen ingurune trianguluarra eta lotura hirukoitza bat eta lotura bakuna bat eratzen dituen ingurune lineala.

5.20. irudian bentzeno, fosfato eta pirofosfato espezieen egiturak adierazi dira. C atomo bakoitzaren inguruko geometria trianguluarra denez, bentzenoa ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) molekula hexagonala da. Bestalde, C-C distantzia guztiak berdinak direla azaltzeko, bi egitura erresonante proposatzen dira bentzenorako. Difosfatoaren geometria azaltzeko, fosfatoarena irudikatzea da komeni da, tetraedrikoa dena. Horrela, difosfatoa erpin bat (O atomo bat) partekatzen duten bi tetraedroz osatuta dago. Amankomuneko O atomo hau ingurune angeluarra du  $\text{H}_2\text{O}$  molekulan bezala. Zer esanik ez, fosfatoaren  $\text{P}\cdots\text{O}$  lotura guztiak baliokideak direnez, kasu honetan ere egitura erresonanteak proposa daitezke.

## Egitura molekularra eta lotura kobalentea

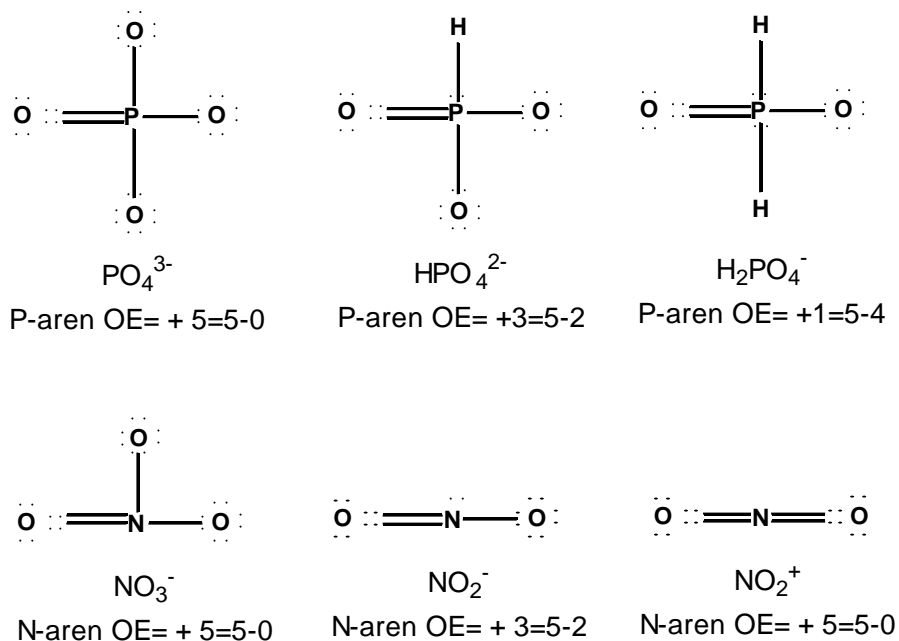


## 5.20. irudia. Bentzeno, fosfato eta difosfato espezieak

## 5.2.8. Oxidazio-egoera

Molekuletako atomoen karga formalaz gain, beste kontzeptu erabilgarri bat elkartzen zaie: alegia, **oxidazio-egoera**. Oxidazio-egoera kalkulatzeko, partekatzen diren elektroioak atomo elektronegatiboek bereganatzen dituztela onartzen da. Horrela, oxidazio-egoera (OE) honela kalkulatzen da:  $OE = EK_i - EK_m$  non  $EK_i$  atomo isolatuak dituen elektroio-kopurua den eta  $EK_m$  atomoak molekulan dituen elektroio-kopurua den. Uraren molekulan, adibidez, oxigenoak zortzikotea bereganatzen duela suposatuz,  $EK_m = 8$  da. O atomoaren balentzia-elektroien kopurua sei denez,  $EK_i = 6$  da eta, beraz, oxidazio-egoera  $OE = 6 - 8 = -2$  da. Modu berean, H atomoetarako  $EK_i = 1$  eta  $EK_m = 0$  direnez,  $OE = +1$  da.

5.21. irudian hiru fosfoanioi ikus daitezke. Kasu guztietan O atomoen oxidazio-egoera  $-2$  da  $P \cdots O$  eta  $N \cdots O$  loturetako elektroioak O atomoak bereganatzen dituela onartzen baita



## 5.21. irudia. Atomo zentralaren oxidazio-egoera (OE)

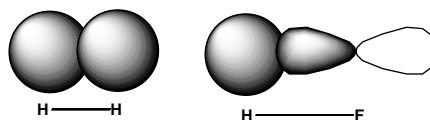
Orduan, fosfato ioian ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), P-aren oxidazio egoera  $5-0=+5$  da. Fosfitoan ( $\text{HPO}_3^{2-}$ ), berriz, P atomoari P...H loturaren elektroibikotea elkartzeko, oxidazio-egoera  $5-2=+3$  da. Bestalde, hipofosfitoan ( $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ ), P atomoak P...H lotura bien elektroibikoteak bereganatzen dituela onartzean, P-aren oxidazio egoera  $5-4=+1$  da. Nitrato ioian ( $\text{NO}_3^-$ ) eta nitronio katioian ( $\text{NO}_2^+$ ) N-aren oxidazio-egoera  $+5$  da partekatzen diren elektroiguztiak O atomoek bereganatzen baitu.  $\text{NO}_2^-$  Nitrito anioian, berriz, N-aren inguruan bikote-bakarti bat dagoenez, oxidazio-egoera  $+3$  da.

Zer esanik ez, atomo guztien oxidazio-egoeren batuketa espeziearen karga da (espeziea molekula bada, nuloa eta ionikoa bada, positiboa katioietarako eta negatiboa anioietarako). Hots,  $\text{PO}_4^{3-}$  kasuan,  $-3=5_P+4\cdot(-2)_O$  eta  $\text{H}_3\text{PO}_4$  kasuan,  $0=5_P+4\cdot(-2)_O+3\cdot1_H$ .

### 5.3. Balentzia-loturaren teoria

Orain arte, molekulen lotura eta estereokimika deskribatzeko ez ditugu orbitalak aipatu. Hau da, aurreko ereduak ez dute adierazten partekatzen diren elektroiak zeintzu diren eta non daude kokatuta molekuletan. Zer esanik ez, molekulak bere osotasunean deskribatu ahal izateko informazio hau dugu premiazko. Orbitaletan aritzen bagara, euren esangura fisikoa ezin dugu ahaztu. Hain zuzen ere, orbital batek espazioko zonalde bat definitzen du non elektroia aurkitzeko probabilitatea maximoa den eta elektroiak energia jakina duen.

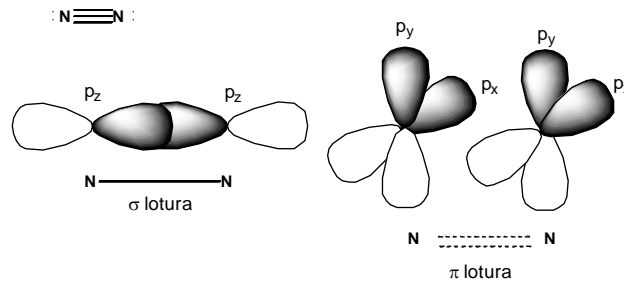
Molekula diatomikoen kasuan, orbitalen erabilerak erraza dirudi lotura bakunak daudenean.  $\text{H}_2$  molekulan, esaterako, lotura-bikoteko elektroibiak  $1s$  direnez,  $1s$  orbital biak gainezarrita daudela onartzen da (5.22.irudia). Horrela, nukleo bien artean amankomuneko zonalde bat dago non elektroibikotea aurki daitekeen. Modu berean, HF molekulan, H-aren  $1s$  orbitala eta F-aren  $2p_z$  delakoa elkarri gainezarriko zioten lotura sorrarazteko. Gainezarketa zuzen hauei  **$\sigma$  lotura** deritze eta kimikariok z norabidea lotura-norabidetzat onartzen dugula esan beharra dago.



#### 5.22. irudia. $\text{H}_2$ eta HF molekuletarako orbitalen gainezarketa

Orbital atomikoen bidez lotura bakunak ez ezik, lotura anizkoitzak ere azaltzea dagoela ematen du molekula diatomikoetan. Adibide gisa, 5.23. irudian  $\text{N}_2$  molekula diatomikoaren orbital atomikoak ikus daitezke. Hots, N atomoaren balentzia-konfigurazio elektronikoa  $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ enez,  $\text{N}_2$  molekula deskribatzeko ondokoa proposa daiteke:  $2p_z$  orbitalen gainezarketaren bidez,  $\sigma$  lotura bat lortzen da (elektroibikote bat). Lotura bikoitzari dagokion bigarren elektroibikotea  $2p_y$  (edo  $2p_x$ ) orbitalen gainezarketa ez-zuzenaren ondorioz suertatutako zonaldean kokatuko zen eta lotura hirukoitzari dagokion hirugarren elektroibikotea,  $2p_x$  (edo  $2p_y$ ) orbitalen gainezarketa ez-zuzenaren ondorioz suertatutakoan. Gainezarketa ez-zuzen hauei  **$\pi$  lotura** deritze. Horrela, N atomo bakoitzaren inguruan bi  $2s$  elektroibikote geratuko ziren bikote-bakarti gisa.

## Egitura molekularra eta lotura kobalentea

5.23. irudia. Orbital atomikoen gainezarketa  $N_2$  molekulan

Era beran  $O_2$  molekula diatomikoaren lotura bikoitza honela deskriba daiteke:  $2p_z$  orbitalen arteko gainezarketaren bidezko  $\sigma$  lotura bat eta  $2p_y$  (edo  $2p_x$ ) orbitalen arteko gainezarketaren bidezko  $\pi$  lotura bat. Horrela, oxigeno atomo bakoitzaren inguruan  $2s$  bikote-bakarti bat eta  $2p_x^2$  (edo  $2p_y^2$ ) bikote-bakarti bat daude, loturan pare hartzen ez dutenak, hain zuzen.

Molekulak bi atomo baino gehiago dituztenean, gauzak konplikutzen hasten dira: ikus ditzagun bi adibide.  $H_2O$  molekulan, bi  $O\cdots H$  lotura bakuna daude. Beraz, batek  $O$ -aren  $2p_z$  eta  $H$  atomo baten  $1s$  orbitalen arteko  $\sigma$  lotura izan daiteke eta bestea,  $O$ -aren  $2p_y$  eta beste  $H$ -aren  $1s$  orbitalen arteko  $\sigma$  lotura. Horrela,  $O$ -aren bikote-bakartiak,  $2s^2$  eta  $2p_x^2$  izango ziren baina,  $2p_z$  eta  $2p_y$  orbitalak elkarri perpendikularrak direla jakina, zelan azaldu  $104.5^\circ$ -ko  $H-O-H$  angelua? Izan ere, orbital atomikoen bidez erantzunik gabeko galdera dugu hau. Bestalde, galdera bera egin daiteke  $CH_4$  molekulan. Hots, molekula honetako lotura azaltzeko  $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$  oinarritzko konfiguraziotik  $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$  konfigurazio kitzikaturako aldaketa proposatu daiteke, horrela  $C$ -ak lau parekatu gabeko elektro lortzen dituelako. Dena den,  $2s$  eta  $2p$  orbitalen simetriak eta norabidenaltasunak oso desberdinak dira. Hain zuzen,  $2s$  orbitala esferikoa da eta  $2p$  direlakoak, ez. Gainera, hiru  $2p$  orbitalak elkarri perpendikularrak dira. Beraz, orbital hauen bidez, zelan azaldu metanoaren geometria tetraedrikoa?

Galdera hauei erantzuna emateko, orbital atomikoen bidez eraikitako beste orbitalen bidezko ereduak landu behar izan ziren. Lehen ahaleginak, balentzia-loturaren teorian gauzatu zirenak, aurreko ereduetan proposaturikoa berreskuratzeko asmoz egin ziren. Aldi berean, askoz eredu batuagoa garatzen hasten zen: orbital molekularren teoria, hain zuzen ere. Atal honetan, balentzia-loturaren teorian ikusiko dugu, orbital molekularren teoria azaltzen hurrengo kapitulu osoan arituko gara eta.

BGEBA metodoaren arabera atomo zentralaren inguruko konfigurazioak molekularren estereokimika determinatzen du. Espezie askoren geometria auresateko hain arrakastatsua zen ideia hau dugu balentzia-loturaren teoriako abiapuntu. Izan ere, teoria honek **orbital hibrido**en eraketa proposatzen du atomo zentralaren orbital atomikoen konbinazioz.

## 5.3.1. Orbital hibridoak atomo hidrogenoideetan

Mekanika kuantikoan uhin-funtzio degeneratuak elkarrekin konbina daitezke. Lortutako uhin-funtzio berriak Schrödinger-en ekuazioaren emaitza baliagarriak direla eta aurrekoen energia dutela oroitu beharra dago. Horrela, atomo hidrogenoideetan  $n$  kuantu-zenbaki bereko orbitalak degeneratuak direnez, euren arteko konbinazio guztiak Schrödinger-en ekuazioaren emaitza baliagarriak dira. Jarraian, maila-bereko  $s$ ,  $p$  eta  $d$  orbitalen arteko zenbait hibridazio-mota ikusiko ditugu.

5.3.1.1.  $sp$  hibridazioa

Energi maila jakin bateko  $s$  orbital bat eta  $p$  orbital bat konbinatuz, 5.1.ekuazioetako bi  $sp$  orbital hibrido lortzen dira zeinen uhin-funtzioak linealki independenteak eta normalizatuak diren.

$$\Psi_{sp^+} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_s + \Psi_p) \quad (5.1)$$

$$\Psi_{sp^-} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_s - \Psi_p)$$

5.24. irudian ikus daitekeenez, sp orbital hibrido biek simetria esferikoa dute erabilitako p orbital atomikoaren norabidearekikoa: esaterako,  $p_z$  erabili bada, z ardatzarekikoa. Halaber, biek nodo-azal bat dute koordinatu-ardatzaren jatorrian. Bestalde, probabilitate maximoko zonaldeak kontrakoak dira.



5.24. irudia. sp orbital hibridoak

### 5.3.1.2. $sp^2$ hibridazioa

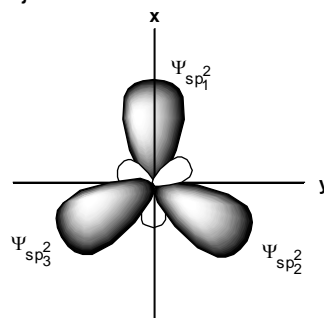
5.2.ekuazioak energi maila jakin bateko s orbital baten eta bi p orbitalen konbinazioak adierazten dituzte:  $sp^2$  orbital hibridoak.

$$\Psi_{sp_1^2} = \frac{1}{\sqrt{3}} \Psi_s + \frac{2}{\sqrt{6}} \Psi_{p_x}$$

$$\Psi_{sp_2^2} = \frac{1}{\sqrt{3}} \Psi_s - \frac{1}{\sqrt{6}} \Psi_{p_x} + \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{p_y} \quad (5.2)$$

$$\Psi_{sp_3^2} = \frac{1}{\sqrt{3}} \Psi_s - \frac{1}{\sqrt{6}} \Psi_{p_x} - \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{p_y}$$

Aukeratutako p orbitalak  $p_x$  eta  $p_y$  direnez, orbital hibrido hauen probabilitate maximoko zonaldeak xy planoan daude. Orbitalen lobuloak triangulu baten erpinetara abiatuta daude (5.25.irudia). Halaber, hiruak dute nodo-plano bat koordinatu-ardatzaren jatorrian.



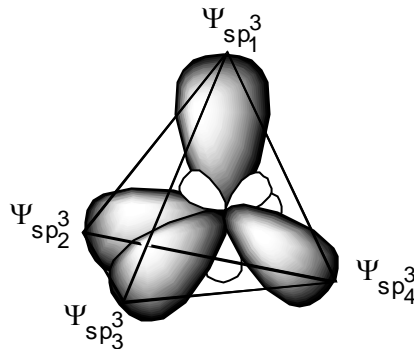
5.25. irudia.  $sp^2$  orbital hibridoak

Egindako konbinazio linealetan  $\Psi_{p_x}$  uhin-funtzioaren ordean  $\Psi_{p_y}$  jarriko bagenu eta alderantziz, lortutako  $sp^2$  orbital hibridoak baliokideak izango lirateke baina  $90^\circ$ -tan biratura (lehena y ardatzaren gainean egongo litzateke). Halaber,  $p_x$  eta  $p_y$  orbital atomikoak baino  $p_x$  eta  $p_z$  direlakoak konbinatuz, lortutako orbitalak ere baliokideak izango lirateke baina xz planoan. Modu berean,  $p_y$  eta  $p_z$  orbitalen konbinazioak, hiru  $sp^2$  orbital hibrido sortertzatzen ditu yz planoan.

### 5.3.1.3. $sp^3$ hibridazioa

Lau orbital atomiko konbinatuz lau orbital hibrido sorrarazten direnez, s orbital bat eta hiru p orbital erabiliz lau  $sp^3$  orbital hibrido lortzen dira. Orbital hauen lobuloak tetraedro baten erpinetara abiatuta egon daitezen egin beharreko konbinazioak 5.3. ekuazioetan adierazi dira. 5.26. irudian lau  $sp^3$  orbital hauek irudikatu dira.

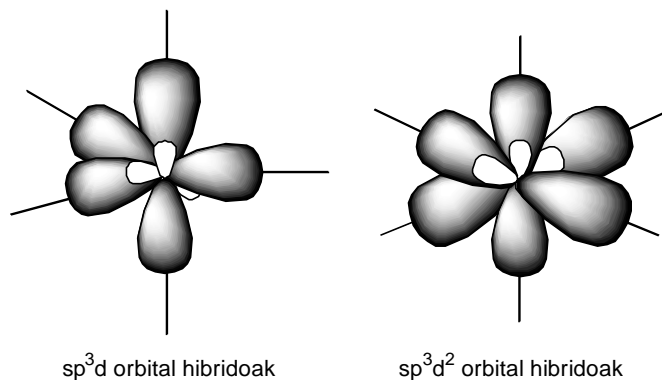
$$\begin{aligned}\Psi_{sp_1^3} &= \frac{1}{2}(\Psi_s + \Psi_{p_x} - \Psi_{p_y} + \Psi_{p_z}) \\ \Psi_{sp_2^3} &= \frac{1}{2}(\Psi_s - \Psi_{p_x} + \Psi_{p_y} + \Psi_{p_z}) \\ \Psi_{sp_3^3} &= \frac{1}{2}(\Psi_s - \Psi_{p_x} - \Psi_{p_y} - \Psi_{p_z}) \\ \Psi_{sp_4^3} &= \frac{1}{2}(\Psi_s + \Psi_{p_x} + \Psi_{p_y} - \Psi_{p_z})\end{aligned}\quad (5.3)$$



5.26. irudia.  $sp^3$  orbital hibridoak

### 5.3.1.4. $sp^3d^n$ hibridazioa

Hirugarren energi mailatik aurrera, d orbital atomikoak ere erabili daitezke  $sp^3d^n$  orbital hibridoak lortzeko. Horrela, konbinazio aproposak eginez bipiramide trigonal baten erpinetara abiatutako lobuloak dituzten bost  $sp^3d$  orbital hibrido zein oktaedro baten erpinetara abiatutako lobuloak dituzten sei  $sp^3d^2$  orbital hibrido lor daitezke. 5.27. irudian orbital hauek irudikatu dira.



5.27. irudia.  $sp^3d$  eta  $sp^3d^2$  orbital hibridoak

### 5.3.2. Orbital hibridoak atomo polielektronikoetan

Esan bezala, atomo hidrogenoideen n maila bereko orbital atomikoak degenaratuak dira. Hau dela eta,  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ,  $sp^3d$  eta  $sp^3d^2$  orbital hibridoaren energia eta erabiliko orbital atomikoena bera da. Dena dela, atomo



polelektronikoetan  $n$  mailako orbital atomikoak ez dira degenaratuak eta, beraz, ezin dira konbinatu orbital hibridoak lortzeko. Orduan zelan lor daitezke orbital hibridoak atomo polielektronikoetan?

Hurbilketa orbitalaren metodoan (3.1.atala), orbital atomiko hidrogenoideak erabiltzen dira atomo polielektronikoen orbitala atomikoak kalkulatzeko. Hots, atomo polielektronikoen orbital hibridoak lortzeko gauza bera egiten da: hau da, orbital hibrido hidrogenoideak abiapuntutzat hartu eta, ondoren, orbital hibridoetako elektroiek jasaten duten karga nuklear eraginkorra determinatu. Horrela, orbital hibridoaren energia balioztatzen da

Orbital atomikoekin gertatzen den bezala, atomo hidrogenoideen eta polielektronikoen orbital hibridoaren itxura bera da. Halaber, mota bateko orbital hibridoak degeneratuak dira; esaterako,  $sp$  orbital hibrido biak energia bera dute, erabilitako  $s$  eta  $p$  orbital atomikoen bitartekoa.

### 5.3.3. Lotura-ordena

BGEBA teoriako terminologian lotura bakuna, bikoitza eta hirukoitza hitzak erabili ditugun bezalaxe, BL teorian  $\sigma$  eta  $\pi$  loturetz mintzatuko gara. Halaber, adibideetan ikusiko dugun bezala, BGEBA teoriarren erresonantziaren bidez azaldutako alderdiak, BL delakoan **deslekupenaren** kontzeptu berriaren bidez deskribatutako dira. Azken honi helduko dieguen, lotura-ordena aipatuko dugu zeren eta elektroibikote bat bi nukleok baino gehiagok parteka dezaketen. Beraz, parametro hau definitzea komeni da (5.4. ekuazioa). Hots, lotura-ordena (LO) partekatutako elektroien kopurua (KEK) zati nukleoen kopurua (NK) da.

$$LO = \frac{KEK}{NK} \quad (5.4)$$

### 5.3.4. Orbital hibridoak eta estereokimika

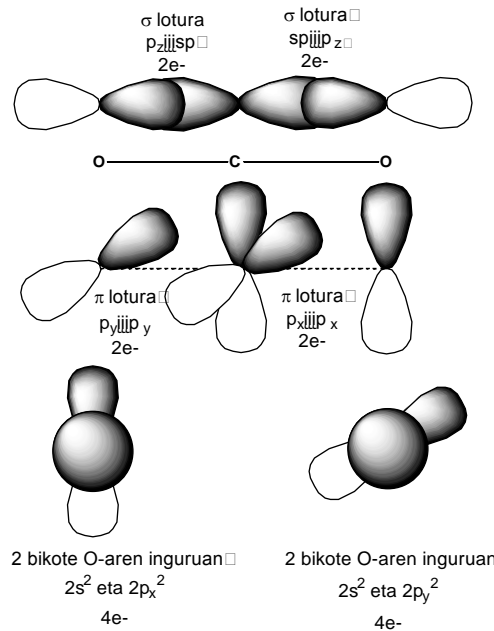
Orbital hibridoaren eredu hau ezin da BGEBA teoriatik banandu zeren eta proposatutako orbital atomikoen konbinazioak egiteko molekulen estereokimika alde aurretik jakin behar baita. Dena dela, loturaren irudi grafiko eta zuzena ematen digu eredu honek eta, horregatik, BGEBA metodoa oso erabilgarria da.

#### 5.3.4.1. $sp$ orbital hibridoak $AB_2$ molekuletan

Ikusi bezala (5.2.1.atala)  $AX_2$  espezieak linealak dira. Hauetarako atomo zentralaren  $sp$  hibridazioa proposatzen du balentzi-loturaren teoriak. Hots,  $BeF_2$  molekulan bi  $\sigma$  lotura eratzen dira, Be-aren  $sp$  orbital hibridoaren eta F-aren  $2p_z$  orbital atomikoen artekoak, hain zuzen.

Lotura anizkoitzak daudenean,  $\pi$  loturetz hitz egin behar dugu BL teoriarren. Horrela, 5.28. irudian ikus daitekeenez,  $CO_2$  molekula honela deskribatzen da: bi  $C \cdots O$   $\sigma$  lotura (C-aren  $sp$  orbital hibridoaren eta O-aren  $2p_z$  orbital atomikoen artekoak) eta bi  $C \cdots O$   $\pi$  lotura (C-aren  $2p_y$  eta O baten  $2p_y$  orbital atomikoen artekoa eta C-aren  $2p_x$  eta beste O-aren baten  $2p_x$  orbital atomikoen artekoa). Horrela, zortzi elektroibikote hartzen dute parte loturan. Gainontzekoak O atomoen inguruan geratzen dira.

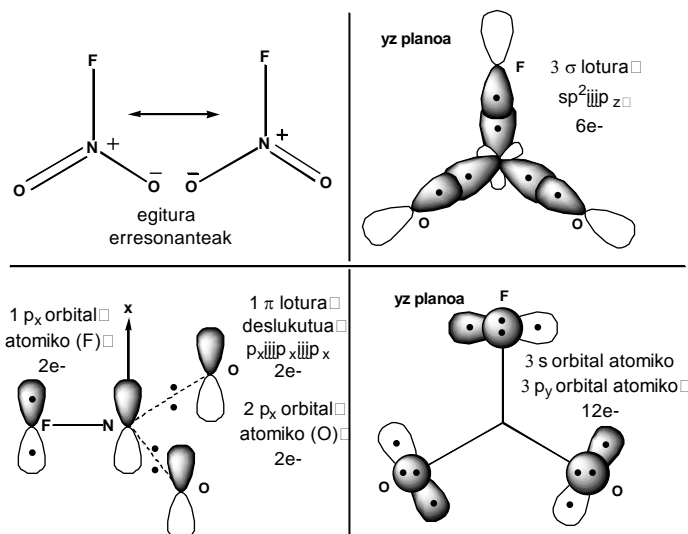
## Egitura molekularra eta lotura kobalentea

5.28. irudia. BL teoriaren arabeko  $CO_2$  molekula

5.28. irudian, ezkerreko O atomoaren  $p_y$  orbitala  $\pi$  lotura eratzeko erabiltzen da eta  $p_x$  delakoa, ez. Eskumaldeko O atomoan, berriz,  $p_x$  orbitalak loturan hartzen du parte eta  $p_x$  delakoak, ez. Zer esanik ez, alderantzizko egoera hau bezain probablea dela onartu behar da. Hurrengo kapituluan molekula hau askoz hobeto deskribatuko dugu orbital molekularren bidez.

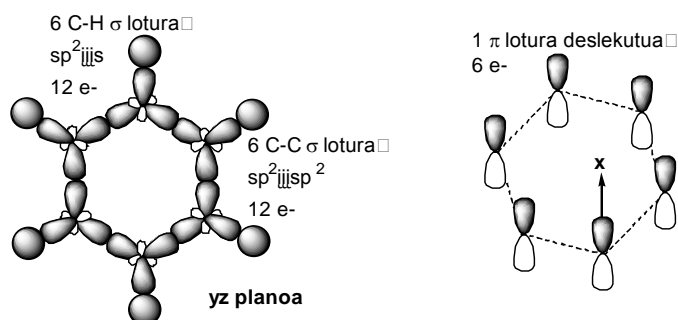
5.3.4.2.  $sp^2$  orbital hibridoak  $AB_3$  molekuletan

$AB_3$  molekuletarako  $sp^2$  hibridazioa proposatzen du BL teoriak.  $BF_3$  molekulan, beraz, hiru  $\sigma$  lotura daude.  $NO_2F$  (24 elektro) molekula deskribatzeko, bi  $N \cdots O$   $\sigma$  lotura (4 elektro),  $F \cdots N$   $\sigma$  lotura bat (bi elektro) eta  $N \cdots O$   $\pi$  lotura bat (2 elektro) proposatzen dira (5.29. irudia). Loturan parte hartzen duten 8 elektroiez gain, beste 14 elektro daude: hiru bikote F-aren inguruan eta lau bikote O atomoen inguruan. Azken hauetako bat O batetik bestera desplazatzen egon beharko zen  $\pi$  loturako bikotearekin batera. BGEBA metodoan, molekula honek bi egitura erresonante ditu  $N=O$  lotura bikoitza desplazatuz. Hots, BL teorian  $\pi$  elektro-bikotea **deslekutua** dagoela esaten da. Horrela, hiru nukleoak (N atomoak eta O atomo biek) partekatzen dute  $\pi$  elektro-bikotea.

5.29. irudia. BGEBA eta BL teoriaren arabeko  $NO_2F$  molekula

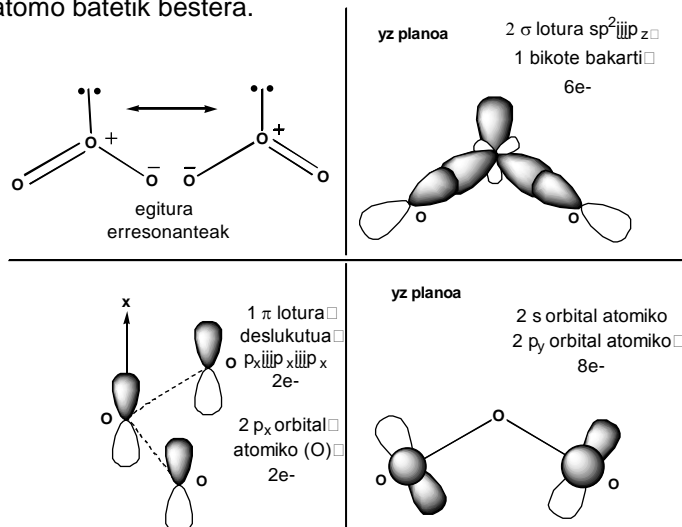
Era honetan, erresonantziaren ondorioz sortzen ziren  $\delta$  karga partzialak erraz azal daitezke. Baina, horretarako, lotura-ordena kalkulatu behar dugu. Hots,  $N\cdots O$  bi loturetan 6 elektroie daudenez, 3 elektroie loturako partekatzen dira eta, beraz,  $3/2=1.5$  lotura-ordena dugu. Balio hau da O eta N atomoen karga formalak kalkulatzeko erabiliko duguna. Hain zuzen, N-aren karga formala (5.1.2.atala)  $2 \times 1.5 + 1 - 3 = +1$  da. Nitrogenoak 1.5-eko ordenako bi  $N\cdots O$  lotura eratzeaz gain, 1-eko ordenako  $N\cdots F$  lotura bat ere eratzen du (LK=4) eta 3 elektroie onartzen ditu (OEK=3). O atomo bakoitzaren karga formala, berriz,  $1.5 - 2 = -0.5$  da. Beraz, honela kalkulaturako karga formalek  $\delta$  karga partzialekin koinziditzen dute.

Bentzenoan ( $C_6H_6$ , 30 balentzia-elektroi), C atomo guztietarako  $sp^2$  hibridazioa proposatzen da (5.30 irudia). Horrela, C eta H atomoen artean sei  $sp^2-s$   $\sigma$  lotura (12 elektroie) daude eta sei  $sp^2-sp^2$   $\sigma$  lotura, C atomoen artean (12 elektroie). Gainontzeko sei elektroiek  $\pi$  lotura deslektutan daude sei karbono atomoen artean. Horrela, orotara, hamazortzi elektroie daude  $C\cdots C$  loturetan eta hamabi  $C\cdots H$  loturetan; beraz,  $C\cdots C$  loturako hiru elektroie daude eta 1.5eko lotura-ordena dago. Halaber,  $C\cdots H$  loturen ordena 1 denez, C atomo bakoitzak  $1.5 \times 2 + 1 = 4$  lotura eratzen ditu, BGEBA metodoeraekin adostasunean.



### 5.30. irudia. BL teoriaren araberako bentzeno molekula

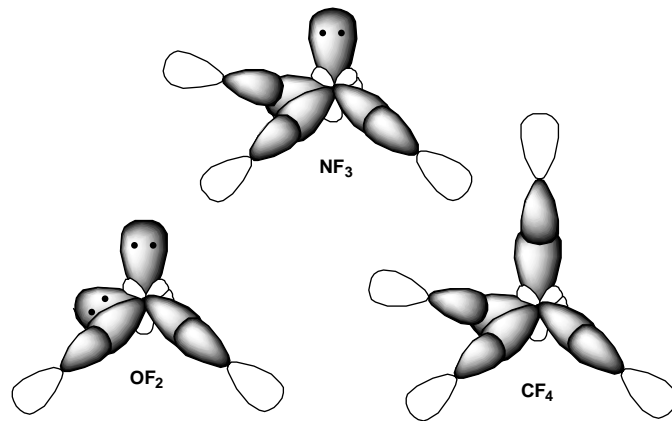
$AB_3$  motako  $AX_2E$  molekula angeluarrak deskribatzeko, bikote-bakartia  $sp^2$  orbital hibrido batean kokatua dagoela onartzen du BL teoriak. Horrela,  $O_3$  molekulan (6.10.irudia) honako loturak proposatzen dira: bi  $O\cdots O$   $\sigma$  lotura (4 elektroie),  $O\cdots O\cdots O$   $\pi$  lotura deslektuta bat (2 elektroie), bikote-bakarti bat atomo zentralaren inguruan (2 elektroie) eta loturan parte hartzen ez duten 10 elektroie. Hauetako bi  $\pi$  loturako bikotearekin batera desplazatu behar da O atomo batetik bestera.



### 5.31. irudia. BGEBA eta BL teoriaren araberako $O_3$ molekula

### 5.3.4.3. $sp^3$ orbital hibridoak $AB_4$ molekuletan

$AX_4$  molekula tetraedrikoak  $sp^3$  hibridazioaren bidez deskribatzen dira.  $CF_4$  molekulan, adibidez, lau C...F s lotura proposatzen dira C-aren  $sp^3$  orbital hibridoen eta F atomoen  $p_z$  orbital atomikoen artean.  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$  eta  $ClO_4^-$  bezalako espezie tetraedrikoak deskribatzeko 3d orbitalak hartu behar dira kontuan  $\pi$  loturak azaltzeko.  $AX_3E$  molekula piramidalak eta  $AX_2E_2$  molekula angeluarrak ere,  $sp^3$  hibridazioaren bidez azal daitezke bikote-bakartiak  $sp^3$  orbital hibridoetan kokatuz. 5.32. irudian,  $CF_4$ ,  $NF_3$  eta  $OF_2$  molekulak BL teoriaren arabera ikus daitezke.



5.32. irudia. BL teoriaren araberako  $OF_2$ ,  $NF_3$  eta  $CF_4$  molekulak

### 5.3.4.4. $sp^3d^n$ orbital hibridoak $AB_5$ molekuletan

Aurreko kasuetan bezalaxe,  $AX_5$ ,  $AX_4E$ ,  $AX_3E_2$  eta  $AX_2E_3$  molekuletarako atomo zentralaren  $sp^3d$  hibridazioa proposatzen da eta  $AX_6$ ,  $AX_5E$  eta  $AX_4E_2$  molekuletarako,  $sp^3d^2$  hibridazioa.

Aurreko kapituluaren balentzia-loturaren teoria eta BGEBA teoria oso harreman estuan daudela finkatu dugu. Hots, bietan atomo zentralaren inguruko elektroik-bikoteak dira molekularren geometria determinatzen dutenak. BGEBA teoriaran aipatu ere egiten ez diren orbitalak BL teoriako protagonistak diren arren, eredu hau oso mugatua dela esan beharra dago. Izan ere,  $\pi$  lotura deslekuak primeran azaltzen du hidrokarburoen estereokimika (bentzeno kasu) baina beste zenbait kasutan ez du ematen hain azalpen onik. Esaterako, ozonoaren molekulan muturreko atomoen lau elektroik ez daude zehazki kokatuta orbitaletan.

BL teoriaren huts egiteen gainontzeko adibide bat  $O_2$  molekularren propietate magnetikoetan dugu. Hots, sustantzia diamagnetikoek ez dute ematen erantzunik kanpo-eremu magnetiko baten menpe, elektroik guztiak parekatuta dituzte eta. Beraz,  $O_2$  molekula diamagnetikotzat hartu beharko genuke Lewis-en eta Gillespie-ren ereduaren arabera.  $O_2$  molekula, ordea, paramagnetikoa da eta, beraz, paraketu gabeko elektroik dituela onartu behar dugu. BL teoria hori azaltzeko gauza ez denez, eredu berria aurkitu beharko dugu errealitate hau azaldu ahal izateko. Eredu berri hau **orbital molekularren teoria** da.

Eredu honen arabera, balentzia-elektroien dentsitate elektronikoa molekula osoan zehar deslektuzten dira. Horrela, atomo-elkarte guztiak azaltzeko gai denez, orbital molekularren teoria **eredua batua** da. Kapitulu honetan, orbital molekularren teoriaren baliatuko gara molekularren deskribatzeko baina, ondorengo kapituluetan, bestelako atomo-elkarteak aztertzeko ere erabiliko dugu eredu hau.

### 6.1. Orbital molekularren eraikuntza

Orbital atomikoek atomoaren elektroik aurkitzeko probabilitate maximoko zonaldeak definitzen dituzten legez, orbital molekularrak molekularren elektroik aurkitzeko probabilitate maximoko zonaldeak dira. Orbital molekularrak eraikitzeke orbital atomikoen konbinazio linealak egingo ditugu. Gogoan izan orbital hibridoak lortzeko gauza bera egin dugula. Hala ere, orbital hibridoak atomo zentralerako orbital atomikoen konbinazioz lortzen diren bitartean, orbital molekularrak eraikitzeke molekularren atomo guztien orbital atomikoak erabiltzen dira.

Atomoen konfigurazio elektronikoa determinatzean egin bezala, molekularren determinatzeke ere Schrödinger-en ekuazioa ebatzi behar da. Molekularren kasuan, H operatzaile hamiltondarrak elektroik eta nukleo guztien energia potentziala eta zinetikoa hartu behar ditu kontuan, elektroik bakoitza nukleo guztiek erakarria dagoela onartuz. Hots, orbital molekularren kalkuluen atzetik makina bat hurbilketa eta eragiketa matematiko daudela gaineratu behar da.

Atomo polielektronikoetarako Schrödinger-en ekuazioaren emaitza zehatzak lortzen ez diren bezala, are gutxiago kalkula daitezke molekuletan,  $n$  nukleoerako eta  $m$  elektroikerako molekula baterako  $\Psi$  uhin-funtzioek  $3n+3m$  koordenatuen menpekotasuna adierazten dutelako.

Egin daitezkeen lehen hurbilketa bat Born-Oppenheimer-ena da, nukleoaren energia zinetikoa kontuan hartzen ez duena. Izan ere, elektroik baino askoz astunagoak direnez, nukleoaren higidura elektroienaren aurrean mexpreza daitezke. Hurbilketa honen ondorioz,  $\Psi$  uhin-funtzioek  $3m$  koordenatuen menpekotasun soilari adierazten dute. **Born-Oppenheimer-en hurbilketa** erabilita,  $H_2^+$  bezalako elektroik bakarreko molekularren uhin-funtzio zehatzak kalkulatu dira. Gainontzeko molekuletarako, baina, hurbilketa gehiago egin beharra dago.

**Orbital molekularren hurbilketa** egin beharreko bigarren hurbilketa da eta horren arabera elektro bakoitzeko  $\Psi_i$  uhin-funtzio bat kalkulatu da.  $\Psi_i$  uhin-funtzio bakoitzak  $i$  elektroaren menpekotasun soila adierazten du. Horrela, orotarako  $\Psi$  uhin-funtzioa  $\Psi_i$  uhin-funtzio guztien biderkadura da. Hots, 6.1. ekuazioan adierazitako  $\Psi_i$  uhin-funtzio bakoitza orbital molekular bat da baina, oraindik, orbital hauek nolakoak diren ez dakigula ohartu behar gara.

$$\Psi = \Psi(1) \cdot \Psi(2) \cdot \Psi(3) \cdot \Psi(4) \dots \Psi(m) = \prod_m \Psi_i \quad (6.1)$$

$\Psi_i$  orbital molekularrak kalkulatu ahal izateko hirugarren hurbilketa egin behar dugu: **orbital atomikoen konbinazio linealena**, hain zuzen, **OAKL metodo** deritzona. OAKL metodoaren arabera,  $\Psi$  orbital molekularren uhin-funtzioak molekularren atomo partaideen  $\psi$  orbital atomikoen konbinazio lineal aproposaz lor daitezke.

Azkenez, laugarren hurbilketa bat egiten da orbital molekularren teorian. Hain zuzen, atomo partaideen balentzia-orbital atomikoak baino ez dira konbinatzen orbital molekularrak eraikitzeke. Erabiltzen diren balentzia-orbital atomikoei **funsezko talde** deritze.

Demagun  $n$  atomoko molekula dugula eta atomo bakoitzak balentzia-orbital bakarra duela. OAKL metodoaren arabera,  $n$  orbital atomikoen konbinazioz,  $n$  orbital molekular lortuko dira, molekularren konfigurazio elektronikoa deskribatuko dutenak.

Zer esanik ez, orbital molekularren eta atomikoen esangura fisikoek antzekotasunak dituzte. Izan ere,  $\Psi^2$  probabilitate-banaketaren funtzioa denez,  $\Psi^2 dV$  parametroaren bidez, elektroia aurkitzeko  $P$  probabilitatea kalkulatu da. Beraz,  $\Psi$  uhin-funtzioa normalizatua baldin badago, espazio osoan integratuz elektroia aurkitzeko ziurtasuna izan behar dugu ( $P=1$ ), 6.2. ekuazioan adierazita dagoen bezala.

$$\int_{V_{\text{osoa}}} \Psi^2 dV = 1 \quad (6.2)$$

Molekula gehien orbital molekularrak kalkulatzeko orbital hidrogenoideak erabiltzen dira. Dena den, hau guztia kontuan hartuta, ondorengo galdera egin behar dugu: zeintzu orbital atomiko konbinatu behar dira kasu bakoitzean? Erantzun zehatza ez da erraza eta liburu honetatik kanpo dago. Alabaina, zenbait arrazoibide kualitatibo egin daitezke galdera honi erantzuteke. Hurrengo ataletan arrazoibide horrei helduko diegu hainbat adibideen bidez.

## 6.2. $H_2$ molekularren orbital molekularrak

$H_2$  molekula azaltzeko z norabidea hartuko dugu lotura norabidetzat eta koordenatu-jatorria nukleo bien arteko erdiko puntuan kokatuko dugu. Molekula honetako funsezko taldean bi  $1s$  orbital besterik ez daudenez, bi konbinazio lineal egin daitezke: 6.3. ekuazioetan adierazita daudenak, hain zuzen, non  $N_g$  eta  $N_u$ ,  $\sigma_g$  eta  $\sigma_u$  orbital molekularren normalizazio-faktoreak diren, hurrenez hurren.

$$\begin{aligned} \sigma_g &= N_g(\psi_{1s}(A) + \psi_{1s}(B)) \\ \sigma_u &= N_u(\psi_{1s}(A) - \psi_{1s}(B)) \end{aligned} \quad (6.3)$$

### 6.2.1. S gainezarketa-integrala

Geroago ikusiko dugunez, erabilitako  $\sigma$  ikurrak eta  $g$  eta  $u$  azpi-indizeek orbitalen simetriarekin dute zerikusia. Normalizazio-faktoreak kalkulatzeko normalizazio-baldintza hartu behar dugu kontuan (6.4.

ekuazioak). Hemendik aurrera, adierazpenak sinplifikatzearen,  $\Psi_{1s}(A)$ -ren ordez  $s_A$  idatziko dugu eta  $\Psi_{1s}(B)$ -ren ordez,  $s_B$ .

$$\begin{aligned} \int_V \sigma_g^2 dV &= \int_V N_g^2 (s_A + s_B)^2 dV = N_g^2 \int_V (s_A)^2 dV + N_g^2 \int_V (s_B)^2 dV + 2N_g^2 \int_V (s_A \cdot s_B) dV = 1 \\ \int_V \sigma_u^2 dV &= \int_V N_u^2 (s_A - s_B)^2 dV = N_u^2 \int_V (s_A)^2 dV + N_u^2 \int_V (s_B)^2 dV - 2N_u^2 \int_V (s_A \cdot s_B) dV = 1 \end{aligned} \quad (6.4)$$

Orbital atomiko hidrogenoideak normalizatuak daudenez, 6.5. ekuazioak betetzen dira.

$$\int_V (s_A)^2 dV = \int_V (s_B)^2 dV = 1 \quad (6.5)$$

Orduan, normalizazio-faktoreak 6.6. ekuazioen bidez kalkulatzen dira.

$$\begin{aligned} N_g &= \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \\ N_u &= \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} \end{aligned} \quad (6.6)$$

non  $S$  **gainezarketa-integrala** den.

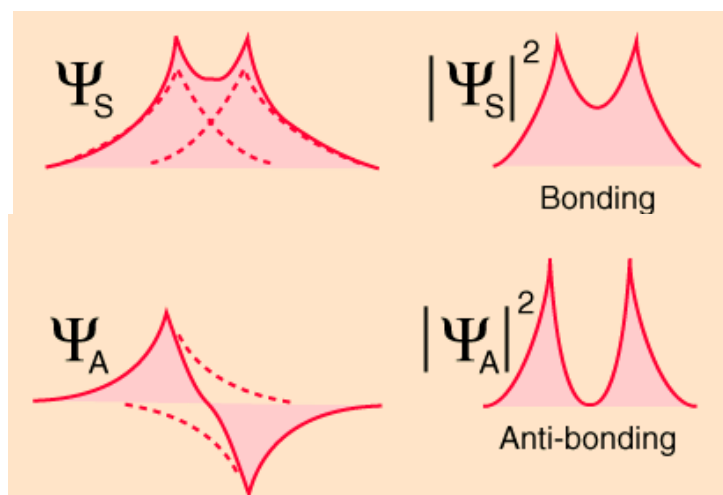
$S$  integrala 6.7. ekuazioaren bidez definitzen da  $H_2$  molekularako eta  $S=0.75$  balioa hartzen du  $0.74 \text{ \AA}$ eko  $H \cdots H$  distantzia esperimentalaren erabiliz. Beraz,  $N_g=0.54$  eta  $N_u=1.41$ .

$$S = \int_V s_A s_B dV \quad (6.7)$$

$S$  balioak bi orbitalen arteko gainezarketa kuantifikatzen du; hau da,  $S$  integrala gainezarketaren eraginkortasunaren neurria dugu. Hau dela eta, konbinatzen diren orbitalen izaerarekiko ez ezik,  $S$  integralak nukleo bien arteko distantziarekiko menpekotasuna ere adierazten du. Bestalde, geroago ikusiko dugunez, simetria-alderdiek  $S$ -arekin dute zerikusia; izan ere,  $S=0$  izan ez dadin, konbinatzen diren orbitalek simetria bera izan behar dute.

### 6.2.2. Orbital molekularren izaera

6.1. irudian  $\sigma_g$  eta  $\sigma_u$  orbital molekularren probabilitate-banaketaren funtzioaren maila-kurbak irudikatu dira  $xy$  planoaren gainean. Orbital biek  $z$  ardatzarekiko simetria zilindrikoa dute,  $\sigma$  deritzona: hain zuzen,  $z$  ardatzarekiko errotazioak ez du aldatzen orbitalen 'itxura'. Dena dela,  $\sigma_g$  orbitala koordinatu-ardatzen **jatorriarekiko simetrikoa** den bitartean,  $\sigma_u$  orbitala **antisimetrikoa** da: hau da, jatorritik pasatzen den lerro baten gaineko bi puntu hartuz, puntu bietatik jatorrirako distantzia bera baldin bada,  $\sigma_g^2$  probabilitate-banaketaren funtzioak balio bera hartzen du puntu bietan baina  $\sigma_u^2$  funtzioak kontrako zeinuko balioak hartzen ditu. Hau guztia beste modu batean esan daiteke: hain zuzen,  $s_A$  uhin-funtzioaren ordez  $s_B$  jartzen badugu 6.3. ekuazioetan,  $\sigma_g$  orbitalak ez du aldatzen baina  $\sigma_u$  orbitalak zeinuan aldatzen du.



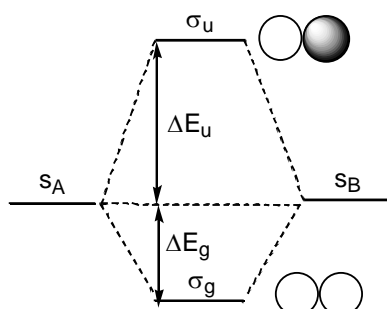
### 6.1. irudia. $\sigma_g$ ( $\Psi_S$ ) eta $\sigma_u$ ( $\Psi_A$ ) orbital molekularren probabilitate-banaketaren funtzioaren maila-kurbak.

Ikus daitekeenez,  $\sigma_g^2$  funtzioak nukleo bien arteko zonaldean hartzen ditu baliorik altuenak. Zonalde honetan, berriz,  $\sigma_u^2$  funtzioak nodo-plano bat du. Elektroia aurkitzeko probabilitate maximoa nukleoien arteko zonaldean duenez,  $\sigma_g$  orbitala **lotzailea** da.  $\sigma_u$  orbitalak, berriz, probabilitate maximoa nukleoien arteko zonaldetik urrun du eta, beraz, **antilotzailea** da.

Orbitalen informaziorik baliagarriena ematen duten arren, 6.1. irudian adierazitako maila-kurbak irudikatzea zaila da. Hau dela eta, kimikariok askoz adierazpen grafiko sinpleagoa erabiltzen dugu orbital molekularrak irudikatzeko. Hots, 6.2. irudian ikus daitekeenez,  $\sigma_g$  eta  $\sigma_u$  orbitalak bi s orbital atomikoen bidez irudikatzen dira: konbinazio linealean s orbitalak zeinu positiboa erabiltzen badu, zuriz uzten da eta zeinu negatiboa erabiltzen badu, beltzez koloratzen da. Aldi berean, orbitala antilotzailea denean \* ikurra erabiltzen da askotan ( $\sigma_u^*$ , esaterako), izaera hau argi eta garbi adierazteko asmoz.

#### 6.2.3. Orbital molekularren energi mailen diagramak

Orbital molekularren energia determinatzeko, kalkulu mekanokuantiko konplexuak egin behar dira, liburu honetatik kanpo geratzen direnak. Beraz, hemendik aurrera egingo dugun energi analisia kualitatiboa izango dela gaineratu beharra dago. Hots, 6.2. irudikoa  $\sigma_g$  eta  $\sigma_u$  **orbital molekularren energi mailen diagrama** kualitatiboa da. Ikus daitekeenez, orbital lotzailearen energia konbinazioan erabilitako orbital atomikoena baino txikiagoa da eta orbital antilotzailearena, orbital atomikoena baino handiagoa. Izan ere, s orbital atomikoen eta  $\sigma_g$  orbital molekularren mailen artekoari  $\Delta E_g$  **egonkortze-energia** deritzo eta s eta  $\sigma_u$  orbitalen mailen artekoari,  $\Delta E_u$  **desegonkortze-energia**. Erabilitako s orbital atomikoen energia bera bada ere,  $\Delta E_g$  eta  $\Delta E_u$  ez dira berdinak, baizik eta  $\Delta E_g$  energia  $\Delta E_u$  delakoa baino txikiagoa da.



### 6.2. irudia. $\sigma_g$ eta $\sigma_u$ orbital molekularren ohizko adierazpen grafikoak



#### 6.2.4. $\Delta E_g$ eta $\Delta E_u$ energien eta S gainezarketa-integralaren arteko harremana

Erabilitako s orbital atomikoen arteko gainezarketa zenbat eta eraginkorragoa izan, orbital lotzailea hainbat eta gehiago egonkortzen da eta orbital antilotzailea orduan eta gehiago desegonkortzen da. Izan ere, gainezarketarik ezean orbital lotzailea egonkortzen ez denez eta antilotzailea desegonkortzen ez denez, orbital molekular biek funtsezko taldearen energia bera izango zuten.

#### 6.2.5. Orbital molekularrak betetzeko arauak

Orbital molekularren energi mailen diagramen bidez, molekulen konfigurazioa elektronikoak determinatzen dira. Funtsezko taldea balentzia-orbitalez soilik osatuta dagoenez, orbital molekularren energi mailen diagrametan balentzia-elektroiak besterik ez dira kokatu behar.

Atomo polielektronikoen oinarrizko konfigurazio elektronikoa determinatzeko egin bezala, molekulena finkatzeko hurrengo arauak jarraitu behar zaie:

1. "Building-Up"-aren printzipioa.

Lehen bete beharreko orbitala energia gutxienekoa da eta, jarraian, energia gutxieneko hurrengoak: alegia, energi mailen diagramak behetik gora betetzen dira.

2. Pauli-ren eskusioaren printzipioa.

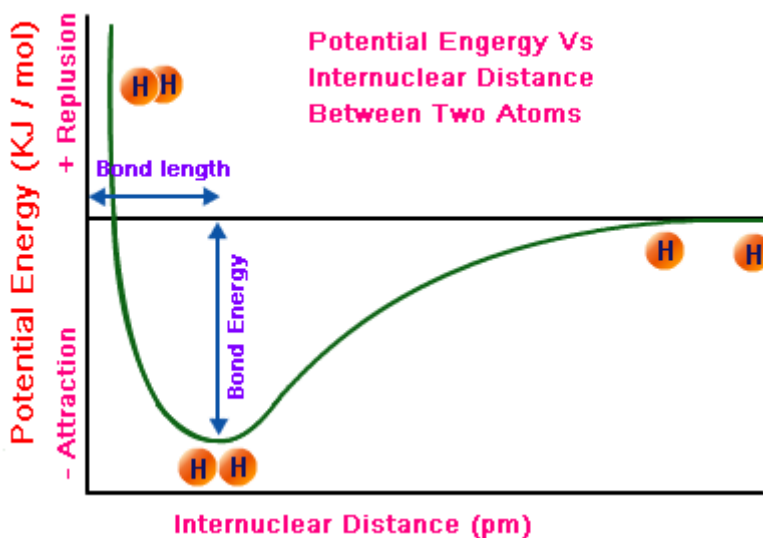
Orbital molekular bakoitzean bi elektroi koka daitezke; orbital bereko elektroien espinak antiparaleloak dira.

3. Hund-en araua.

Orbital degeneratuak erabilgarri badaude, elektroien kokapenaren bidez ahalik eta parekatu gabeko elektroien kopuru handiena lortu behar da.

$H_2$  molekularren kasuan, oinarrizko konfigurazio elektronikoa bi elektroi biak orbital lotzailean kokatuta daude eta hau adierazteko konfigurazioa  $(\sigma_g)^2$  dela esaten da. Hau dela eta,  $\sigma_g$  orbitaleko elektroiek  $2 \cdot \Delta E_g$  balioan egonkortzen dute molekula. Beraz,  $\Delta E_g$  balioak S gainezarketa-integralaren menpekotasuna adierazten duenez,  $H \cdots H$  distantzia laburragoa den heinean  $\Delta E_g$  balioa gero eta handiagoa izango da. Planteamendu honen arabera, H atomoak gero eta elkarrengandik hurbilago egongo ziren molekula egonkortzeko asmoz. Alabaina, beste aldagai bat hartu behar dugu kontuan: nukleo bien arteko aldarapena, hain zuzen ere.

6.3. irudian energia potentzialen kurbak irudikatu dira. Zer esanik ez, molekularren energia potentzial osoa elektronikoaren eta nuklearraren batuketara izango da. Ikus daitekeenez,  $H \cdots H$  distantzia zenbat eta txikiagoa izan energia potentzial elektronikoa ( $\Delta E_g$  energiari dagokiona) orduan eta balio txikiagoak hartzen ditu. Aldi berean, energia potentzial nuklearra  $H \cdots H$  distantziarekin batera gero eta handiagoa da. Horrela, energia potentzial osoak minimo bat du  $H \cdots H$  distantzia jakin batean. Distantzia hau, **d lotura-distantzia** da eta energiaren balioa d distantzia honetan,  **$E_l$  lotura-energia** da.  $H_2$  molekularako  $E_l = 104 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  eta  $d = 0.74 \text{ \AA}$  (lehenago aipatu bezala).



6.3. irudia. Energia potentzialaren kurbak  $H_2$  molekulan

### 6.2.6. $H_2$ molekularekin harremanetan dauden espezieen orbital molekularrak

$H_2$  molekularako eraikitako orbital molekularren diagrama kualitatiboa, beste espezie batzutarako ere erabilgarria da:  $1s$  orbitala balentzia-orbitaltzat duten espezieetarako, hain zuzen ere. Espezi hauek ondokoak dira:  $H_2^+$ ,  $He_2^+$ ,  $He_2^{2+}$  eta  $He_2$ . Azken hau molekula hipotetikoa dela esan beharra dago.

$H_2^+$  espeziearen oinarritzko konfigurazioa  $(\sigma_g)^1$ enez, egonkortze-energia  $1 \cdot \Delta E_g$  da. Hau dela eta,  $H_2$  molekula  $H_2^+$  espeziea baino egonkorragoa da eta lotura-energia handiagoa du ( $H_2^+$  espeziearako  $d=1.1 \text{ \AA}$  eta  $E_I=83 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  dira).

$He_2$  molekularen konfigurazioa  $(\sigma_g)^2(\sigma_u)^2$ enez, molekula desegonkortuta egongo litzateke. Hots,  $\Delta E_u$  energia  $\Delta E_g$  delakoa baino handiagoaenez,  $\Delta E$  egonkortze-energia negatiboa suertatzen da (6.8.ekuazioa).

$$\Delta E = -2 \cdot \Delta E_g + 2 \cdot \Delta E_g = -2(\Delta E_g - \Delta E_g) > 0 \quad (6.8)$$

Errealitatean  $He_2$  molekula ez da inoiz detektatu, esandakoarekin adostasunean.  $He_2^+$  ( $d=1.08 \text{ \AA}$ ) eta  $He_2^{2+}$  ( $d=0.74 \text{ \AA}$ ) espezieak, ordea, karakterizatu egin dira baina baldintza oso berezietan.

### 6.3. Lotura-ordena

Orbital molekularren ereduaren bidez, LO **lotura-ordena** 6.13. ekuazioaren bidez definitzen da, non  $E_{K_i}$ =elektroien kopurua orbital lotzailleetan den,  $E_{K_{ai}}$ =elektroien kopurua orbital antilotzailleetan den eta  $KOK$ =konbinatutako orbital atomikoen kopurua den.

$$LO = \frac{E_{K_i} - E_{K_{ai}}}{KOK} \quad (6.9)$$

Lotura-ordena  $H_2$ ,  $H_2^+$ ,  $He_2^+$ ,  $He_2^{2+}$  eta  $He_2$  espezieetarako, beraz, 1, 0.5, 0.5, 1 eta 0 dira, hurrenez hurren. Aurreko espezie guztietan konbinatutako orbital atomikoen kopurua bi da, baina geroago ikusiko dugunez, orbital atomiko gehiago erabil daitezke konbinazio lineal batean.

#### 6.4. Molekula diatomikoen orbital molekularrak

Aurreko kasuetan konbinatutako orbital atomikoak berberak dira. Dena den, AB edozein molekula funtsezko taldearen partaideek ez dute zertan energia berekoak izan behar. Izan ere, A eta B atomoen mota berberako orbital atomikoak (s-s, p-p, d-d eta f-f gainezarketak) ez ezik, mota desberdinetakoak ere konbina daitezke; orduan, **gainezarketa gurutzatu** deritze (s-p direlakoak, esterako). Jarraian, s-s, s-p eta p-p motatako gainezarketak aztertuko ditugu. Hots, d eta f orbitalen gainezarketak ez ditugu aztertuko atal honetan, trantsiziozko eta barne-trantsiziozko elementuetarako soilik garrantzitsuak baitira.

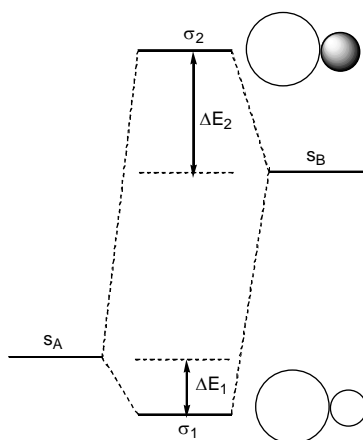
##### 6.4.1. s-s gainezarketa

Demagun AB molekularren atomo biek s orbital bat balentzia-orbital bakartzat dutela eta A atomoa B delakoa baino elektronegatiboagoa dela. Orduan A atomoaren s orbitalaren energia, B atomoarena baino txikiagoa da: hots, ( $E(s_A) < E(s_B)$ ) da.

Funtsezko taldeko orbital atomiko biek energia bera ez dutenez, 6.3. ekuazioak erabili beharrez, 6.10. ekuazioetako konbinazioak egin behar dira: alegia, lau normalizazio-faktore ( $N_{1A}$ ,  $N_{1B}$ ,  $N_{2A}$  eta  $N_{2B}$ ) hartu beharko genituzke kontuan.

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= N_{1A} \cdot \psi_{1s}(A) + N_{1B} \cdot \psi_{1s}(B) \\ \Psi_2 &= N_{2A} \cdot \psi_{1s}(A) - N_{2B} \cdot \psi_{1s}(B)\end{aligned}\quad (6.10)$$

Normalizazio-faktoreen kalkulua izugarri korapilatzen da. Hau dela eta, kalkulu hauetan aritu beharrez,  $\sigma_1$  eta  $\sigma_2$  orbital molekularren diagrama analizatuko dugu ikuspuntu kualitatibotik, Terminologia sinplifikatzearen lehen egin bezala,  $\Psi_1$  eta  $\Psi_2$  ikurren ordean,  $\sigma_1$  eta  $\sigma_2$  erabiliko ditugu eta  $\psi_{1s}(A)$  eta  $\psi_{1s}(B)$  ikurren ordean,  $s_A$  eta  $s_B$ . Hots, 6.4. irudian ikus daitekeenez,  $\sigma_1$  orbital lotzaileak  $s_A$  orbital atomikoa baino energia baxuagoa du eta  $\sigma_2$  orbital antilotzaileak,  $s_B$  orbital atomikoa baino energia altuagoa du. Halaber,  $\sigma_1$  orbitala egonkortzen dena  $\sigma_2$  orbitala desegonkortzen dena baino txikiagoa dela ikus daiteke: alegia,  $\Delta E_1 < \Delta E_2$  da. Simetriari dagokioenean, bai  $\sigma_1$  eta bai  $\sigma_2$  orbitalek z lotura-norabidearekiko simetria zilindrikoa adierazten dute baina simetria-zentruak ez dagoenez, g eta u azpi-indizeak ezin dira erabili.

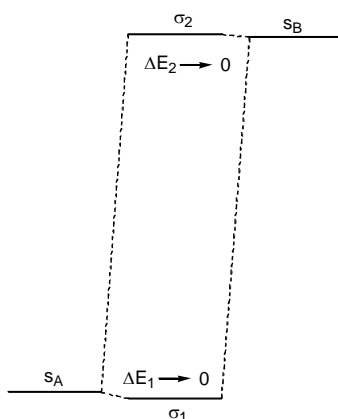


**6.4. irudia. AB espezie baten orbital molekularren diagrama (A atomoa B atomoa baino elektronegatiboagoa da)**

$\Delta E_1$  egonkortze-energia eta  $\Delta E_2$  desegonkortze-energia funtsezko taldearen S gainezarketa-integralaren karratuarekiko proportzionalak dira. Beraz, gainezarketa zenbat eta eraginkorragoa izan, orbital lotzailea orduan eta egonkorragoa da eta orbital antilotzailea, hainbat eta desengokorragoa da.

Bestalde,  $\Delta E_1$  eta  $\Delta E_2$  energiak eta  $s_A$  eta  $s_B$  orbital atomikoen arteko energi diferentzia alderantziz proportzionalak dira. Horren ondorioz,  $s_A$  eta  $s_B$  orbital atomikoen arteko energi diferentzia zenbat eta txikiagoa izan, orbital lotzailea orduan eta egonkorragoa da eta orbital antilotzailea hainbat eta desengokorragoa da.

Mugako egoeran,  $s_A$  eta  $s_B$  orbital atomikoen arteko energi diferentzia ikaragarri handia denean,  $\sigma_1$  orbital lotzailearen energiak  $s_A$  orbital atomikoaren energiarantz jotzen du eta  $\sigma_2$  orbital antilotzailearen energiak,  $s_B$  orbital atomikoaren energiarantz. Hau gerta dadin A eta B atomoen arteko elektronegatibitate-diferentziak izugarri handia izan behar du; atomo elektropositibo baten eta elektronegatibo baten artean dagoena bezalakoa, hain zuzen. Baldintza horren menpe, A eta B atomoen arteko lotura kobalenteaz mintzatzeak ez du inolako zentzurik. Hots, 6.5. irudian ikus daitekeenez,  $s_B$  orbital atomikoaren kontribuzioa  $\sigma_1$  orbitalean oso txikia izango zen; beraz,  $\sigma_1$  orbitalean bi elektroi baldin badaude, B atomoaren balentzia-ektroia A atomoak bereganatu duela esan daiteke. Atomo bien arteko elkarte honen izaera, ionikotzat jotzen dugu.

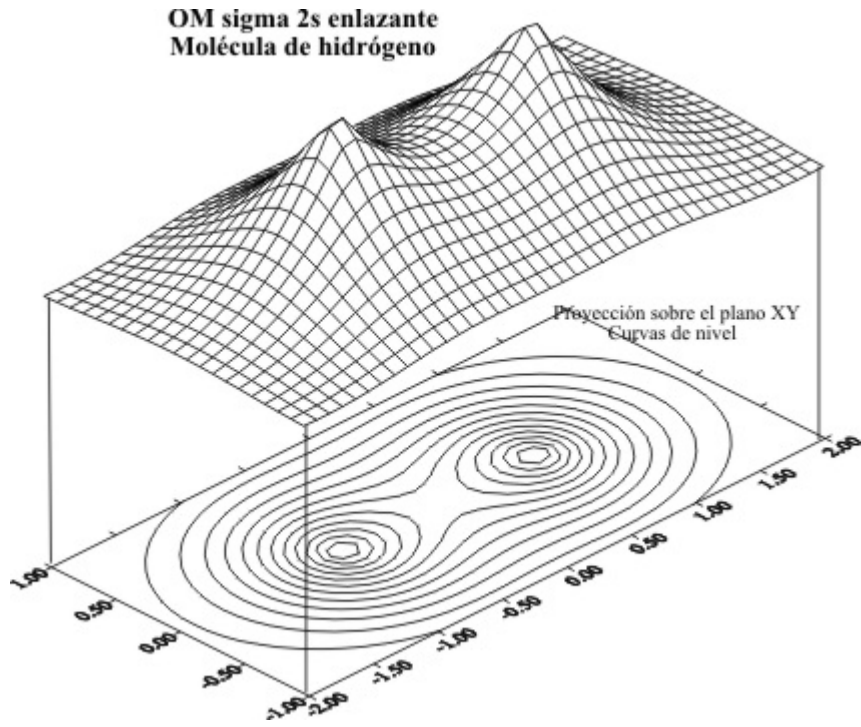


### 6.5. irudia. AB espezieen orbital molekularren diagrama A atomoa B atomoa baino askoz elektronegatiboagoa denean

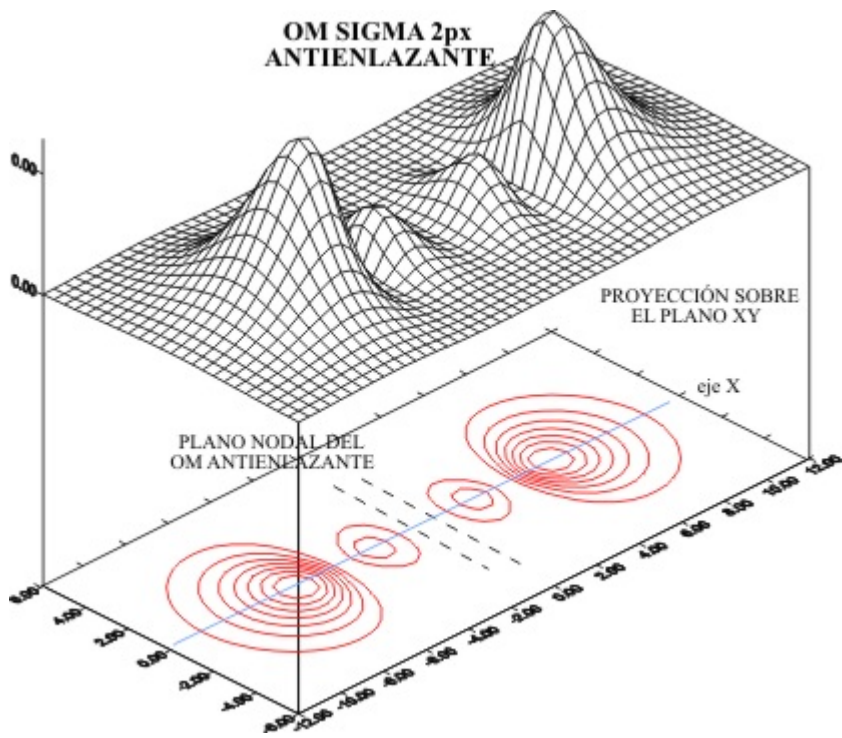
A eta B atomoen arteko lotura kobalentera itzuliz, azaldutakoa honela laburbil daiteke:

- 1) Funtsezko taldeko orbital egonkorrena orbital molekular lotzailearen partaide nagusia da. Normalizazio-faktoreen bidez, hauxe dugu:  $N_{1A} > 0$ ,  $N_{1B} > 0$  eta  $N_{1A}^2 > N_{1B}^2$ .
- 2) Funtsezko taldeko orbital desegonkorrena orbital molekular antilotzailearen partaide nagusia da. Normalizazio-faktoreen bidez, hauxe dugu:  $N_{2A} < 0$ ,  $N_{2B} > 0$  eta  $N_{2A}^2 < N_{2B}^2$ .

Funtsezko taldeko orbital atomikoen partaidetza berbera ez denez, orbital lotzailearen probabilitate maximoa (6.6. irudia) elektronegatiboagoa den A atomoaren inguruan kokatzen da eta orbital antilotzailearen probabilitate maximoa (6.7. irudia), B atomoaren inguruan.



6.6. irudia.  $\sigma_1$  orbital lotzailearen probabilitate-banaketaren funtzioaren maila-kurbak xy planoan

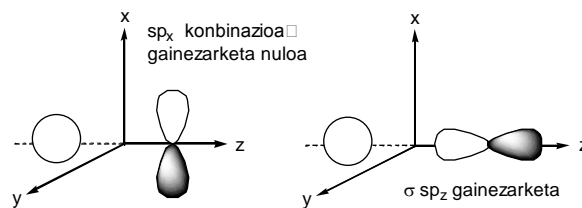


6.7. irudia.  $\sigma_2$  orbital antilotzailearen probabilitate-banaketaren funtzioaren maila-kurbak xy planoan

Orbitalen izaera lotzailea edo antilotzailea den erabakitzeke, energiari ez ezik, maila-kurbeeire begiratu behar diegu. Izan ere,  $\sigma_1$  orbital lotzailean gertatzen den ez bezala,  $\sigma_2$  orbital antilotzailean A eta B atomoen arteko zonaldean nodo-azala bat dago.

#### 6.4.2. s-p gainezarketa

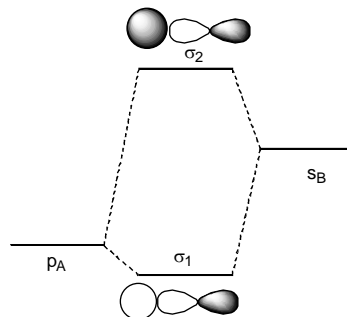
Funtsezko taldeko partaideak s orbital bat eta p orbital bat direnean, euren arteko gainezarketak elkarrekiko orientazioarekiko menpekotasuna du. 6.8. irudian gerta daitezkeen posibilitate biak irudikatu dira z lotura-norabidetzat onartuz.



#### 6.8. irudia. s-p gainezarketa

Ezkerraldeko orientazioan zy nodo-planoaren ondorioz,  $p_x$  orbitalaren dentsitate-elektronikoa espazioko bi zonaldeetan banatuta dago. Zonalde horrei **lobulo** deritze eta uhin-funtzioak zeinu kontrako balioak hartzen ditu (positiboak lobulo zurian eta negatiboak, ilunean), ardatzaren norantzekin adostasunean. Hau dela eta, s- $p_x$  biderkadura zy planoarekiko antisimetrikoa da eta beraz, S gainezarketa-integrala nuloa da. Modu berean,  $sp_y$  konbinazioa ere gainezarketa nuloa sortertzten du z lotura-norabidea bada. Eskumaldeko orientazioan, ostera,  $p_z$  orbitala z norabidearekiko simetria zilindrikoa du eta bai s- $p_x$  biderkadurak ere. Beraz, S gainezarketa-integrala ez da nuloa. Simetria zilindrikoa duenez, gainezarketa hau  $\sigma$  motakoa da.

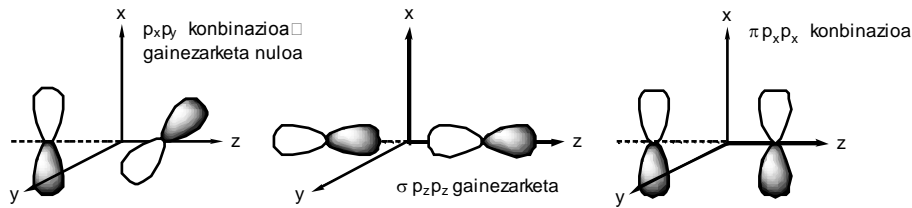
6.9. irudian,  $sp_z$  gainezarketari dagokion orbital molekularren diagrama irudikatu da. Ikus daitekeenez, orbital lotzailea 6.8. irudian adierazi den s eta  $p_z$  orbitalen elkarrekiko orientazioari dagokio eta orbital antilotzailea, aurkakoari.



#### 6.9. irudia. $\sigma sp_z$ gainezarketari dagokion orbital molekularren diagrama

#### 6.4.3. p-p gainezarketa

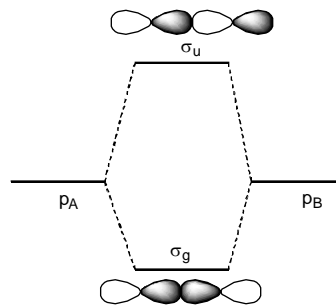
Gainezarketan parte hartzen duten orbital biak p motakoak baldin badira, 6.10. irudiko hiru posibilitateak suertatzen dira.



### 6.10. irudia. p-p gainezarketa

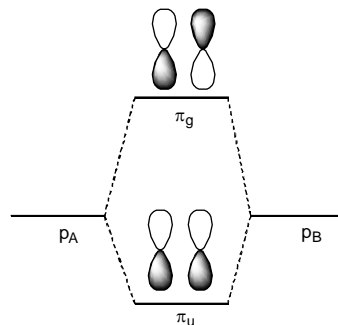
Ezkerraldekoan,  $p_x p_y$  konbinazioa adierazi da, gainezarketa nuloa sorrarazten duena. Izan ere, orbital bien nodo-planoak perpendikularrak direnez, S integrala balio nuloak hartzen ditu espazio osoan. Hain zuzen, nodo-plano biek zortzi ataletan banatzen dute espazioa eta  $p_x \cdot p_y$  biderkadurak elkarren segidan balio positiboak eta negatiboak hartzen ditu espazioko zortzi atal hauetan. Modu berean,  $p_x p_z$  eta  $p_y p_z$  konbinazioen bidez, gainezarketa eza suertatzen da.

Zentruko posibilitatean, orbital biek z lotura-norabideko simetria zilindrikoa dute eta, beraz,  $\sigma$  gainezarketa suertatzen da. Hots,  $p_z$  orbital biek lobulo positiboa dute z koordenatu positiboetan eta, horregatik, horrela gertatutako gainezarketa antilotzailea da. 6.11. irudian  $\sigma$  gainezarketa honen orbital molekularren diagrama irudikatu da. Ikus daitekeenez, orbital lotzailea koordenatu-ardatzaren jatorriarekiko simetrikoa da eta orbital antilotzailea, antisimetrikoa. Hau dela eta,  $\sigma_g$  eta  $\sigma_u$  ikurriak erabiltzen ditugu.



### 6.11. irudia. $\sigma p_z p_z$ gainezarketari dagokion orbital molekularren diagrama

Azkenez,  $p_x p_x$  posibilitatea dugu eskumaldean, non konbinatutako p orbitalen nodo-planoak planokideak diren eta z lotura-norabidea plano horretan dagoen. Hau dela eta,  $p_x \cdot p_x$  biderkadura yz planoarekiko simetrikoa eta, beraz, ez nuloa. Zer esanik ez, gauza bera esan daiteke  $p_y p_y$  gainezarketari buruz xz planoari dagokionez. Mota honetakoari  $\pi$  gainezarketa deritzo. 6.12. irudiko orbital molekularren diagraman ikus daitekeenez, orbital lotzailea ( $\pi_u$ ) koordenatu-ardatzaren jatorriarekiko antisimetrikoa da eta orbital antilotzailea ( $\pi_g$ ), simetrikoa.

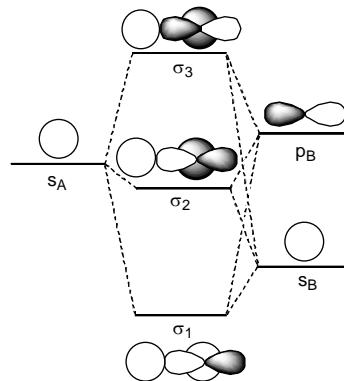


### 6.12. irudia. $\pi p_x p_x$ gainezarketari dagokion orbital molekularren diagrama ( $\pi p_y p_y$ diagrama baliokidea da)

#### 6.4.4. Hiru orbital atomikoen gainezarketa

Orain arte aztertutako gainezarketetan orbital molekularrak eraikitzeko orbital atomiko bat hartu dugu kontuan atomo bakoitzeko. Alabaina, zenbait kasuetan bi orbital atomiko baino gehiago erabil daitezke konbinazio berean. Atal honetan, hauetako kasurik sinpleena ikusiko dugu: alegia, hiru orbital atomikoen gainezarketa bi nukleoaren artean.

AB molekula hipotetikoa hartuta, A atomoak s orbital atomiko bat konbinatzen duela onartuko dugu eta B atomoak, s orbital bat eta p orbital bat. 6.13. irudian, kasu honi dagokion energi mailen diagrama kualitatiboa irudikatu da. Ikus daitekeenez,  $\sigma_1$  orbitaleko  $s_A-p_B$  eta  $s_A-s_B$  gainezarketak lotzaileak dira eta  $\sigma_3$  orbitalekoak, antilotzaileak;  $\sigma_2$  orbitalean, berriz,  $s_A-p_B$  gainezarketa lotzailea da eta  $s_A-s_B$  delakoa, antilotzaileak. Hau dela eta,  $\sigma_2$  orbitalaren izaera determinatzeko, gainezarketa bien artean sendoena zein den jakin behar da. 6.13. irudiko  $\sigma_2$  orbitala lotzaile ahula modura irudikatu da  $p_B$  orbital atomikoa baino egonkorragoa baita.



#### 6.13. irudia. Hiru orbital atomikoz eraikitako orbital molekularrak

$\sigma_1$  orbital lotzailea funtsezko taldeko orbital egonkorrena baino egonkorragoa da. Modu berean,  $\sigma_3$  orbital antilotzailea funtsezko taldeko orbital desegonkorrena baino desegonkorragoa da. Esa bezala,  $\sigma_2$  orbitala lotzaile ahula modura irudikatu arren, ondorio orokorrik atera ezin daitekeela azpimarratu beharra dago. Hots,  $\sigma_2$  orbitala antilotzailea edo ez-lotzailea suerta daiteke. Izan ere,  $p_B$  delakoa baino desegonkorragoa izango balitz,  $\sigma_2$  orbitala antilotzailatzat joko genuke. Orbitalen izaera ez-lotzailea kontzeptu berria dugu. Hain zuzen,  $\sigma_2$  orbital molekularren energia eta  $p_B$  orbital atomikoa berberak baldin badira,  $\sigma_2$  **orbitalari ez-lotzaile** deritzo.

Hainbatetan, aipatutakoaz gain beste terminologia erabiltzen da orbital atomikoen arteko konbinazioetaz mintzatzeko. Hain zuzen, zeinu bereko lobuloak konbinatzen direnean orbital atomikak **fasean** daudela esaten da eta kontrako zeinukoak konbinatzen direla adierazteko, orbitalak **oposizioan** daudela esaten da.

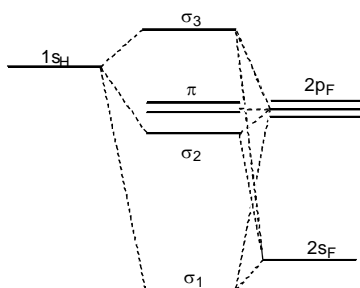
#### 6.4.5. Hidruro diatomikoak

Aurreko ataletan ikusitakoa adibide errealetan aplikatu nahian, jarraian zenbait hidruro diatomiko aztertuko ditugu: hidrogeno fluoruroa (HF) eta litio hidruroa (LiH), besteak beste. Formula kimikoak idaztearekin batera, molekula hauen berezitasunak aditzera ematen ari gara. Hain zuzen, F atomoa H delakoa baino elektronegatiboagoa da eta azken hau, Li atomoa baino elektronegatiboagoa.

6.14. irudian HF hidruroaren orbital molekularren diagrama irudikatu da. Lehen baino lehen, adierazitako hiru 2p orbital atomikoak degeneratuak direla azpimarratu beharra dago. Elektronegatibitate-diferentziaren



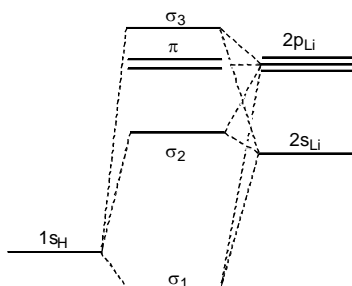
ondorioz, H atomoaren 1s orbitalaren energia F atomoaren 2s eta 2p orbitalen energia baino altuagoa da. H atomoaren 1s orbitalarekin konbina daitezkeen orbitalak F atomoaren 2s eta  $2p_z$  direla oroitu behar da. Beraz,  $\pi$  simetriako  $2p_x$  eta  $2p_y$  orbital atomikoek ez dute H...F loturan parte hartzen eta orbital ez-lotzaile modura geratzen dira energi mailen diagraman. Zer esanik ez,  $\pi$  orbital biak degeneratuak dira.  $1s_H$ ,  $2s_F$  eta  $2p_F$  orbital atomikoen konbinazioz eraikitzen diren orbital molekularrak  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  eta  $\sigma_3$  dira, besteak beste.  $\sigma_1$  orbital lotzailearen partaide nagusia  $2s_F$  orbital atomikoa da eta, horren ondorioz, orbital molekular honen dentsitate elektronikoa F atomo elektronegatiboaren inguruan finkatuta dago batipat.  $\sigma_3$  orbital antilotzaileko partaide nagusia  $1s_H$ enez, orbital honen dentsitate elektronikoa H atomoaren inguruan dago kokatua, batez ere. Energia ertaina duen orbital molekularra  $\sigma_2$  da non  $1s_H$  eta  $2s_F$  orbitalak oposizioan eta  $1s_H$  eta  $2p_F$  orbitalak fasean dauden. Orbital honen izaera lotzaile ahula da eta bere dentsitate elektroniko gehiena F atomoaren ingurua dago  $\sigma_2$  eta  $2p_F$  orbitalen energiak antzekoenak baitira.



#### 6.14. irudia. HF hidruroaren orbital molekularren diagrama

HF molekulan zortzi balentzia-elektroi daudenez,  $(\sigma_1)^2(\sigma_2)^2(\pi)^2(\pi)^2$  oinarrizko konfigurazio elektronikoa dugu. Lewis-en eta Gillespie-en esanetan, molekula honetan lotura bakuna dago bikote bakarra partekatzen baita. Hots,  $(\sigma_2)^2$  bikotea lotzaile oso ahulaenez,  $(\sigma_1)^2$  delakoa lotura bakunaren bikotetzat onar dezakegu, teoria biak bat etorrarazi nahian. Dena dela, orbital molekularren deskribapenaren arabera, HF molekularren dentsitate elektroniko gehiena atomo elektronegatiboaren inguruan kokatuta dago.

Giro-baldintzetan solido ionikoa bada ere, LiH molekularak tenperatura altuetan esistitzen direla esan beharra dago. Hots, 6.15. irudian LiH molekularren orbital molekularren diagrama ikus daiteke. Esan bezala, Li atomoa H delakoa baino elektropositiboagoa da eta, horregatik, orbital atomiko egonkorrena H-aren 1s da. Hau dela eta,  $\sigma_1$  orbital lotzailearen partaide nagusia  $1s_H$  da.  $\sigma_3$  orbitala antilotzailea da eta  $\sigma_2$  orbitala, lotzaile ahula. Aurreko kasuan bezala, bi  $\pi$  simetriako orbital ez-lotzaile ere badaude diagraman. LiH molekularren oinarrizko konfigurazioa  $(\sigma_1)^2$ enez, hidruro honen dentsitate elektroniko gehienak H atomoaren inguruan egon behar du, atomoen elektronegatibitatearekin adostasunean.



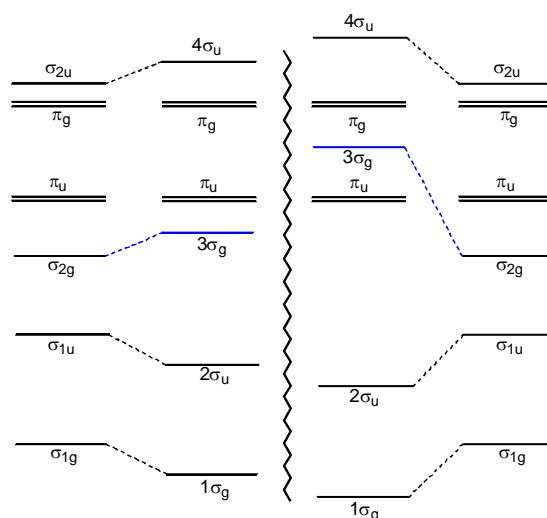
#### 6.15. irudia. LiH hidruroaren orbital molekularren diagrama





Ikus daitekeenez,  $\sigma_{1g}$  eta  $\sigma_{2g}$  orbital molekularrak konbinatuz,  $1\sigma_g$  eta  $3\sigma_g$  orbital berriak eraiki dira.  $1\sigma_g$  orbital lotzailea  $\sigma_{1g}$  delakoa baino egonkorragoa da s eta p orbital atomikoak fasean baitaude. Bestalde,  $3\sigma_g$  orbital antilotzailean s eta p orbital atomikoak oposizioan daudenez,  $3\sigma_g$  orbitala  $\sigma_{2g}$  delakoa baino desegonkorragoa da.  $\sigma_{1u}$  eta  $\sigma_{2u}$  orbital molekularrak konbinatzean,  $2\sigma_u$  eta  $4\sigma_u$  orbital berriak lortu direla ikusten da.  $2\sigma_u$  orbitalean bai  $s_A$  eta  $p_B$  orbital atomikoak eta bai  $s_B$  eta  $p_A$  direlakoak fasean daude eta, horregatik,  $2\sigma_u$  orbitalaren energia  $\sigma_{1u}$  orbitalarena baino baxuagoa da. Modu berean, bai  $s_A$  eta  $p_B$  orbital atomikoak eta  $s_B$  eta  $p_A$  direlakoak oposizioan daudenez,  $4\sigma_u$  orbitala  $\sigma_{2u}$  orbitala baino desegonkorragoa da.

Orbital molekularren diagrama osoa irudikatzeko,  $\sigma$  eta  $\pi$  gainezarketak aldi berean hartu behar ditugu kontuan eta, horretarako, beste zera bat finkatu beharra dago. Esan bezala,  $\sigma$  gainezarketa gurutzatuak kontuan hartzean,  $3\sigma_g$  orbitalak  $\sigma_{2g}$  delakoa baino energia altuagoa du. Beraz,  $3\sigma_g$  orbitalaren energi maila  $\pi_u$  orbitalarena baino baxuagoa edo altuagoa den jakin behar da. Arazo horri,  **$3\sigma_g$  eta  $\pi_u$  orbitalen inbertsio** deritzo. 6.20. irudian posibilitate biak irudikatu dira.



### 6.20. irudia. Molekula diatomiko homonuklearretarako orbital molekularren diagramak:

(ezk)  $3\sigma_g$  orbitala  $\pi_u$  baino egonkorragoa denean ( $O_2$  eta  $F_2$ ) eta

(esk)  $3\sigma_g$  orbitala  $\pi_u$  baino desegonkorragoa denean ( $Li_2$ ,  $Be_2$ ,  $B_2$ ,  $C_2$  eta  $N_2$ )

$3\sigma_g$  eta  $\pi_u$  orbitalen inbertsioaren arazoa kualitatiboki burutu ezin daitekeela azpimarratu behar da. Hau dela eta,  $3\sigma_g$  eta  $\pi_u$  orbitalen inbertsioa gertatzen den ala ez molekula bakoitzeko determinatu behar da. Izan ere,  $Li_2$ ,  $Be_2$ ,  $B_2$ ,  $C_2$  eta  $N_2$  molekuletarako eskumaldeko diagrama erabili behar da inbertsioa gertatzen baita. Gainontzeko bigarren periodoko molekula diatomiko homonuklearretarako ( $O_2$  eta  $F_2$ ), berriz, ezkerrekoa da diagrama kualitatibo aproposa. Hots, gerta dadin gainezarketa oso sendoa izan behar da eta, bigarren periodoan ezkerrealdetik eskumaldera goazela 2s eta 2p balentzia-orbitalen arteko energi diferentzia gero eta handiagoa denez, gainezarketa gurutzatuak gero eta ahulagoak izango dira. Jarraian, molekula hauek deskribatuko ditugu orbital molekularren teoriaren arabera.

**Li<sub>2</sub> molekula: bi balentzia-elektroi**

Li<sub>2</sub> molekula gas egoeran detekta daitezke. Molekula honek bi balentzia-elektroi dituenez,  $(1\sigma_g)^2$  oinarritzko konfigurazioa elektronikoa du eta, beraz, bateko lotura-ordena (LO=1). Lewis-Gillespie-ren ereduari Li<sub>2</sub> espezieak lotura bakuna duenez, teoria biak bat datoz molekula honetan.

**Be<sub>2</sub> molekula: lau balentzia-elektroi**

Espezie hau inoiz detektatu ez dela azpimarratu behar da. Izan ere,  $(1\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2$  oinarritzko konfigurazioa elektronikoa izango zuenez, LO=0 lortzen da. Beraz, orbital molekularren teoriak molekula honen egonkortasun eza azaltzen du.

**B<sub>2</sub> molekula: sei balentzia-elektroi**

B<sub>2</sub> molekula oso baldintza berezien menpe detektatu da. Bestalde, paramagnetikoa dela gaineratu beharra dago: hau da, parekatu gabeko elektroiak izan behar ditu. Orbital molekularren teoriaren arabera  $(1\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^1(1\pi_u)^1$  dugu molekula honen oinarritzko konfigurazioa elektronikoa. Horrela, molekularren paramagnetismoa azaltzen da. Beraz, molekula honetan  $\sigma$  gainezarketa gurutzatuak kontuan hartu beharrekoak direla frogatzen da. Izan ere,  $3\sigma_g$  eta  $\pi_u$  orbitalen inbertsioa gertatuko ez balitz,  $(1\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2$  konfigurazioa proposatu beharko genuke eta horrela, molekularren paramagnetismoa ezingo genuke azaldu. Bestalde, bateko lotura-ordena (LO=1) egokitzen diogu B<sub>2</sub> molekulari ( $\sigma_g$  eta  $\pi_u$  orbitalak lotzaileak dira eta  $2\sigma_u$  orbitala, antilotzailea). Lewis-Gillespie-ren ereduari, sei balentzia-elektroiak horrela kokatzen dira: B...B lotura bakuna bat eta B atomo bakoitzaren inguruan, bikote-bakarti bat. Lotura-ordenean koinziditzen badute ere, beste konparazioak egitean teoria bien artean zerikusi handirik ez dagoela somatzen da. Izan ere,  $(1\pi_u)^1$  eta  $(1\pi_u)^1$  lotura-elektroiek ez dute osatzen bikote bat parekatu gabe baitaude. Gainera, Lewis-Gillespie-ren ereduari, lotura bakunak  $\sigma$  motakoak dira. Bestalde,  $(1\sigma_g)^2$  eta  $(2\sigma_u)^2$  bikoteek ez dute energia bera eta Lewis-en eta Gillespie-ren esanetan, bikote-bakartiak baliokideak dira.

**C<sub>2</sub> molekula: zortzi balentzia-elektroi**

C<sub>2</sub> espezie diamagnetikoa grafitoaren lurrinean identifikatu da. Molekula honen oinarritzko konfigurazioa elektronikoa  $(1\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2$  denez, orbital molekularren teoriak biko lotura-ordena (LO=2) egokitzen dio molekula honi. Lewis-en eta Gillespie-ren ustez, molekula honetan C...C lotura bikoitza dago eta C atomo bakoitzaren inguruan bikote-bakarti bat kokatua dago. Beraz, osteria ere, teoria biak bat datoz zenbait alderdietan. Bestalde,  $3\sigma_g$  eta  $\pi_u$  orbitalen inbertsioaren beste froga esperimentalak dugu haxe. Hots, inbertsioa ezean,  $(1\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^1(1\pi_u)^1$  konfigurazioa izango genuke eta molekula paramagnetikoa izan beharko zuen. Kasu honetan ere,  $(1\pi_u)^2$  bikote biak lotura bikoitzakotzat onartuz, lotura nagusia  $\sigma$  gainezarketa ez dela onartu behar dugu. Gainera,  $(1\sigma_g)^2$  eta  $(2\sigma_u)^2$  bikoteak ez dira baliokideak.

**N<sub>2</sub> molekula: hamar balentzia-elektroi**

Giro-baldintzetan esistitzen den bigarren periodoko lehen molekula diatomiko homonuklearra dugu N<sub>2</sub> espeziea. Orbital molekularren teoriaren arabera  $(1\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(3\sigma_g)^2$  konfigurazioa oinarritzko denez, hiruko lotura-ordena lortzen da. Lewis-ek eta Gillespie-k lotura hirukoitza proposatzen dutenez, teoria biak bat datoz berriro. Gainera, molekula honetan lotura hirukoitza  $\sigma$  bikote batean  $((1\sigma_g)^2)$  eta bi  $\pi$  bikoteetan datza  $((1\pi_u)^2)$ . Hala ere, aurreko kasuetan bezala,  $(2\sigma_u)^2$  eta  $(3\sigma_g)^2$  bikoteak bakartizat onartuz, euren baliokidetasun eza hartu behar dugu kontuan.

**O<sub>2</sub> molekula: hamabi balentzia-elektroi**

N<sub>2</sub> espeziea ez ezik, O<sub>2</sub> molekula ere giro-baldintzetan esistitzen da. Esan bezala, molekula honetarako  $3\sigma_g$  eta  $\pi_u$  orbitalen inbertsiorik ez da gertatzen eta, beraz,  $(1\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(2\pi_g)^1(2\pi_g)^1$  oinarritzko

konfigurazioa dugu. Horrela, Lewis-Gillespie-ren ereduaren arabera azalezina zen paramagnetismoa orbital molekularren ereduaren bidez azal badaiteke. Biko lotura-ordenaren eta lotura bikoitzaren arteko konparaketa oso zaila da kasu honetan. Izan ere,  $(1\sigma_g)^2$  bikotea  $\sigma$  loturazkotzat hartuta eta  $(1\pi_u)^2$  bikote biak baliokideak izanda, zein da  $\pi$  loturari egokitzen diogun bikotea  $(1\pi_u)^2$  bikote biak baliokideak izanik? Egia esan, adibide honen bidez, Lewis-Gillespie-ren ereduaren eta orbital molekularren teoriaren arteko desadostasunak gaineratu nahi dugu.

### **F<sub>2</sub> molekula: hamalau balentzia-elektroi**

F<sub>2</sub> molekula izugarri erreaktiboa da; izan ere, silizea eta beira erasotzeko gai diren espezie gutxienetako bat da. Orbital molekularren teoriaren arabera,  $(1\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(2\pi_g)^2(2\pi_g)^2$  da oinarritzko konfigurazioa eta, beraz, bateko lotura-ordena du molekula honek (Lewis-ekin eta Gillespie-rekin adostasunean). Molekula honetan  $\pi$  lotura-ordena zero denez, lotura bakuna  $(1\sigma_g)^2$  bikote lotzaileari egokitzen zaio.

### **Ne<sub>2</sub> molekula: hamasei balentzia-elektroi**

Ne<sub>2</sub> molekularako  $(1\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(2\pi_g)^2(2\pi_g)^2(4\sigma_u)^2$  oinarritzko konfigurazioa proposatzen denez, lotura-ordena zero da. Izan ere, molekula hau ez da inolako baldintzen-menpe detektatu. Berrito ere, orbital molekularren teoria molekula honen egonkortasun eza azaltzeko gai da.

6.1. taulan molekula hauen zenbait lotura-parametro bildu dira. Ikus daitekeenez, lotura-ordena zenbat eta handiagoa izan, lotura-energia hainbat eta handiagoa da eta lotura-distantzia, orduan eta txikiagoa. Parametro hauek prezieski definituta daude 7. Kapituluan.

### **6.1. Taula. Bigarren periodoko molekula diatomikoen lotura parametroak**

|  | Li <sub>2</sub> | Be <sub>2</sub> | B <sub>2</sub>                | C <sub>2</sub>                | N <sub>2</sub>                     | O <sub>2</sub>   | F <sub>2</sub> | Ne <sub>2</sub> |
|--|-----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|--|----------------|-----------------|
| Lewis-Gillespie                          | Li-Li           |                 | $\cdot\text{B}-\text{B}\cdot$ | $\cdot\text{C}=\text{C}\cdot$ | $\cdot\text{N}\equiv\text{N}\cdot$ | $\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{O}=\text{O} \\ \cdot\cdot \end{array}$ | F-F            |                 |
| orotarako lotura-ordena                  | 1               | 0               | 1                             | 2                             | 3                                  | 2  | 1              | 0               |
| $\sigma$ lotura-ordena                   | 1               | 0               | 0                             | 0                             | 1                                  | 1  | 1              | 0               |
| $\pi$ lotura-ordena                      | 0               | 0               | 1                             | 2                             | 2                                  | 1  | 0              | 0               |
| lotura-distantzia (Å)                    | 2.67            | -               | 1.59                          | 1.24                          | 1.09                               | 1.21   | 1.44           | -               |
| lotura-energia (kcal·mol <sup>-1</sup> ) | 24              | -               | 69                            | 140                           | 226                                | 118  | 37             | -               |

Li<sub>2</sub> molekularren lotura-distantzia azpimarratzekoa da, oso distantzia luzea baita B<sub>2</sub> eta F<sub>2</sub> molekulekin konparatuz (hiruretan bateko lotura-ordena dago). Izan ere, hau azaltzeko Li<sub>2</sub> molekulan zehar oso dentsitate elektroniko gutxi hedatzen dela hartu behar da kontuan. Izan ere,  $\pi$  gainezarketarik ez dagoenez, molekularren orbital bete bakarra  $1\sigma_g$  dela oroitu behar da.

Eraikitako orbital molekularren diagrama aprobeztatuz, O<sub>2</sub> molekularrekin harremanetan daude beste espezie batzuk azter daitezke: hala nola, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup> eta O<sub>2</sub><sup>2-</sup> ioiak. O<sub>2</sub><sup>+</sup> dioxigenilo katioia baldintza oxidatzaile sendoetan eraten da. Hamaika elektroiko espezie paramagnetiko honen konfigurazio elektronikoa  $(1\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(2\pi_g)^1$  da. Bestalde, O<sub>2</sub><sup>-</sup> superoxido ioia O<sub>2</sub> molekularak elektroio bat onartzean eraten da. Anioi paramagnetiko honen konfigurazioa, beraz,  $(1\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(2\pi_g)^2(2\pi_g)^1$  da. Espezie hauetan elektroien kopurua bakoitia denez, ioi hauek deskribatzeko daukagun erraminta teoriko

bakarra orbital molekularren teoria dela azpimarratu behar da. Azkenez,  $O_2^{2-}$  peroxido ioia ioia dugu,  $O_2$  molekula bi elektro onartzean eratzten dena. Beraz, ioi diamagnetiko honen konfigurazio elektronikoa  $(1\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(2\pi_g)^2(2\pi_g)^2$  da.

Laburbiluz, espezie hauen konfigurazio elektronikoa  $(1\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(2\pi_g)^n$  da non  $1 \leq n \leq 4$  den. 6.2. taulan espezie hauen lotura-ordenak eta lotura-distantziak  $O_2$  molekularrekin konpara daitezke. Ikus daitekeenez,  $\pi$  elektro antilotzaileen kopurua handitzen den heinean, O...O lotura-distantzia gero eta handiagoa da.

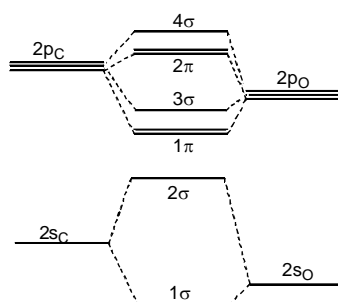
**6.2. Taula. Dioxigeno espezieen lotura parametroak**

|                         | $O_2^+$ | $O_2$ | $O_2^-$ | $O_2^{2-}$ |
|-------------------------|---------|-------|---------|------------|
| n                       | 1       | 2     | 3       | 4          |
| orotarako lotura-ordena | 2.5     | 2     | 1.5     | 1          |
| $\sigma$ lotura-ordena  | 1       | 1     | 1       | 1          |
| $\pi$ lotura-ordena     | 1.5     | 1     | 0.5     | 0          |
| lotura-distantzia (Å)   | 1.12    | 1.21  | 1.33    | 1.49       |

#### 6.4.7. Molekula diatomiko heteronuklearrak

Makina bat espezie diatomiko heteronuklear ezagutzen badira ere, atal honetan CO, CN<sup>-</sup> eta NO<sup>+</sup> espezieak besterik ez ditugu aztertu behar. Kasu hauetan orbital molekularrak eraikitzeko, atomoen elektronegatibitate-diferentzia hartu behar da kontuan.

6.21. irudian CO molekularren diagrama irudikatu da. Ikus daitekeenez, O atomoa C baino elektronegatiagoa denez, bere balentzia-orbital atomikoak C-arenak baino egonkorragoak dira. Bestalde, CO molekula koordenatu-ardatzaren jatorriarekiko simetriarik adierazten ez duenez, orbitalak izendatzeko g eta u azpi-indizeak erabili ezin daitezkeela gogoan izan behar da.



**6.21. irudia. CO molekularren orbital molekularren diagrama**

Kualitatiboki CO-aren diagrama eta  $Li_2$ ,  $Be_2$ ,  $B_2$ ,  $C_2$  eta  $N_2$  molekuletarako eraikitakoa berberak dira. Dena den, C eta O atomoen partaidetza orbital molekularretan desberdina dela azpimarratu behar da. Hau dela eta,  $1\sigma$  eta  $2\sigma$  orbitalen dentsitate elektronikoa O atomoaren inguruan kokatua dago batipat:  $1\sigma$  orbital lotzaileko nukleoaren arteko lotura-zonaldean eta  $2\sigma$  orbital antilotzailean, lotura-zonaldeetik urrunduta. Modu berean,  $2\sigma$  eta  $3\sigma$  orbitalen dentsitate elektronikoa gehiena C atomoari dagokio:  $3\sigma$  orbital lotzailekoa lotura-zonaldean kokatua eta  $4\sigma$  orbital antilotzailekoa, zonalde honetatik kanpo.

Eraikitako diagrama hau CO molekularako ez ezik, CN<sup>-</sup> eta NO<sup>+</sup> ioietarako ere baliogarria da. Beraz, espezie isoelektroniko hauen konfigurazioa  $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(1\pi)^2(1\pi)^2(3\sigma)^2$  da.

### 6.5. Molekula triatomikoen orbital molekularrak

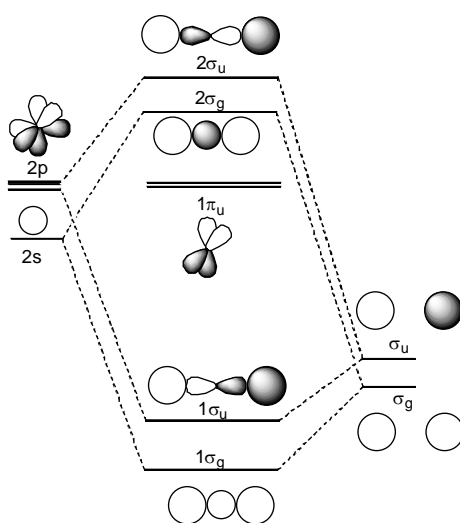
Molekularen atomoen kopurua handitzen den heinean, orbital molekularren kalkulu zehatza gero eta zailagoa da. Betiko legez, arazoari konponbidea emateko kalkulu-metodo ez-zuzenak erabil daitezke molekula polinuklearren orbital molekularren diagramak eraikitzerakoan. **Molekula-pusken metodoa** dugu metodo ez-zuzen horietakoa. Izan ere, molekula zenbait pusketan zatitzen da zeinetarako orbital molekularrak jakinak diren. Ondoren, molekula-pusken orbital molekularrak elkarrekin konbinatzen dira molekula osoarenak lortzeko asmoz. Atal honetan, metodo honetaz baliatuko gara zenbait molekulen orbital molekularren diagramak eraikitzeko.

#### 6.5.1. Hidruro triatomikoak

Molekula-pusken metodoari heltzeko, molekula triatomiko simple bat aukeratu dugu: **BeH<sub>2</sub> hidruroa**, hain zuzen ere. Lineala denez, molekula hau koordinatu-ardatzaren jatorriarekiko simetrikoa dela izan behar da gogoan. BeH<sub>2</sub> hidruroa bi puska hipotetikoetan zatituko dugu: alde batera, H...H puska eta, bestera, Be puska.

H...H pusken orbital molekularren diagrama eta H<sub>2</sub> molekularena antzekoak dira. Izan ere, 6.2.2.1. atalean esan bezala, S gainezarketa-integralak H...H distantziarekiko menpekotasun soil a adierazten du. Hots, H...H puskan H<sub>2</sub> molekulan baino nukleoaren arteko distantzia luzeagoa denez,  $\sigma_g$  eta  $\sigma_u$  orbitalen energi diferentzia H...H puskan H<sub>2</sub> molekulan baino txikiagoa izango da. Hala ere,  $\sigma_g$  orbital lotzaileak  $\sigma_u$  orbital antilotzaileak baino egonkorragoa izan behar du. Bestalde, Be puskarako 2s eta 2p orbital atomikoak hartuko dira kontuan.

6.22. irudian bi puska hauen konbinazioaren bidez eraikitako orbital molekularren diagrama irudikatu da. Ikus daitekeenez, H...H pusken  $\sigma_g$  eta  $\sigma_u$  orbitalak Be atomoaren 2s eta 2p orbital atomikoak baino egonkorragoak dira. Bestalde,  $\sigma_g$  orbitalarekin konbina daitekeen orbital atomiko bakarra 2s da, koordinatu-ardatzaren jatorriarekiko simetrikoa den bakarra baita. Halaber, z ardatzarekiko simetria zilindrikoa duenez,  $\sigma_u$  orbitala 2p<sub>z</sub> orbital atomikoarekin konbina daiteke baina ez p<sub>x</sub> eta p<sub>y</sub> direlakoekin, azken hauek z ardatzarekiko  $\pi$  simetria adierazten baitute.



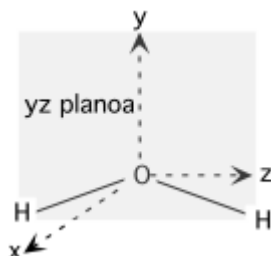
6.22. irudia. BeH<sub>2</sub> molekularren orbital molekularren diagrama



Gehienetan, nodo-azalen kopurua handituz doan heinean, orbitala gero eta desegonkorragoa da (nodo-azalengan probabilitate-banaketa funtzioa balioa zero da). Hots,  $1\sigma_g$ ,  $1\sigma_u$ ,  $2\sigma_g$  eta  $2\sigma_u$  orbitalen nodo-azalak 0, 1, 2 eta 3 dira, hurrunez hurren. Izan ere,  $1\sigma_g$  orbitala  $1\sigma_u$  baino egonkorragoa izateak s-s gainezarketak s-p direlakoak baino eraginkorragoak direla adierazten du. H eta Be atomoen arteko zonaldean nodo-azalik ez dutenez,  $1\sigma_g$  eta  $1\sigma_u$  orbitalak lotzaileak dira ( $1\sigma_u$  orbitalaren nodo-azala Be atomoaren zentrutik pasatzen da). Bestalde,  $1\sigma_g$  eta  $1\sigma_u$  orbital lotzaileetan H atomoen orbitalek dute partaidetza nagusia eta  $2\sigma_g$  eta  $2\sigma_u$  orbital antilotzaileetan, Be atomoaren orbitalek. Azkenez,  $p_x$  eta  $p_y$  orbitalak ez-lotzaile modura jokatzen dutela esan beharra dago, z norabide-ardatza orbital hauen nodo-planoetan baitago.

Orbital molekularren diagrama honen arabera,  $\text{BeH}_2$  molekularren konfigurazio elektronikoa  $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2$  da eta, beraz, biko lotura-ordena dagokio ( $\text{LO}=2$ ). Lewis-en eta Gillespie-ren deskribapenean,  $\text{BeH}_2$  molekulan bi  $\text{Be}\cdots\text{H}$  lotura bakuna baliokideak daude. Orbital molekularren teoriaren arabera, berriz, lotura-bikoteak baliokideak ez izateaz gain, biak hedatzen dira molekula osoan zehar eta bien dentsitate elektronikoa gehiena H atomoen inguruan kokatua dago.

Jarraian beste hidruro triatomiko bat aztertuko dugu: hain zuzen,  **$\text{H}_2\text{O}$  molekula**. Hidruro hau angeluarra denez, molekularren koordenatu-ardatzekiko orientazioa finkatzea dugu premiazko (6.23. irudia). Aukeratutako orientazioan, molekularren plano  $yz$  da. Molekula honek simetria-ardatz bat du, O atomotik pasatzen dena eta molekula bi zatitan moztu duena; hain zuzen, simetria-ardatz honen inguruan  $180^\circ$ ko errotazioa emanda, molekula ez du bere abiapuntuko itxura aldatzen. Hots,  $180^\circ=360^\circ/n$  da non  $n=2$  denez; beraz, simetria-ardatza biko ordenakoa da eta  $C_2$  ikurraren bidez izendatzen da.



### 6.23. irudia. $\text{H}_2\text{O}$ molekularren koordenatu-ardatzekiko orientazioa

Halaber,  $\text{H}_2\text{O}$  molekulan beste bi simetria-elementu daude: hain zuzen, bi erreflexio-plano. Plano hauek ispilu modura jokatzen dute: hau da, planoaren bi aldeetan dagoena bera da.  $\text{H}_2\text{O}$  molekulan, plano hauek  $yz$  eta  $xy$  dira.  $C_2$  simetria-ardatza plano bi hauetan dagoenez, planoak  $\sigma_v$  ikurraren bidez izendatzen dira. Hiru hauetatik gain, E identitate-eragiketa hartu behar da kontuan. Eragiketa honen bidez, molekulak ez du aldatzen posizioz ez eta orientazioz. Zer esanik ez, molekula guztiek E simetria-eragiketa daukate gutxienez. Molekula baten simetria-eragiketen taldeari, **talde puntual** deritzen.  $\text{H}_2\text{O}$  molekularena,  $C_{2v}$  ikurraren bidez adierazten da. Simetria-motak sailkatzeko **simetria-talde puntualen teoria** matematikoa dago, liburu honetan eztabaidatuko ez duguna (baina konposatuen kontzeptu aurreratuagoak azaltzeko ezinbestekoa dena).

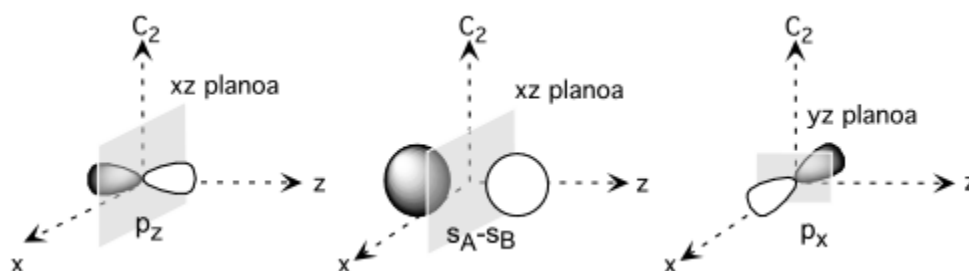
Aztertu ditugun simetria-elementu hauek nahitaezkoak dira orbital molekularrak eraikitzeko, S gainezarketa-integrala nuloa izan ez dadin konbinatzen diren orbitalek simetria-elementuekiko jokabide bera izan behar baitute. Orbitalen jokabidea aztertzeko, honela arituko gara. Lehenbizi, molekula-puskak identifikatuko ditugu eta, ondoren, talde puntualari dagozkion simetria-elementuak bilduko ditugu taula batean, konbinatuko diren orbitalekin batera. Zutabetan antolatuta, orbitalen jokabidea adierazten da simetria-elementu bakoitzarekiko.

Hain zuzen, orbitala simetrikoa baldin bada, 1 ikurra idazten da eta antisimetrikoa baldin bada, -1 ikurra. 6.3. taulan, H<sub>2</sub>O molekularren orbitalen jokabidea adierazi da.

**6.3. Taula. H<sub>2</sub>O molekularren orbitalen simetria-jokabidea**

|             | C <sub>2v</sub>                | E | C <sub>2</sub> | σ <sub>v(xz)</sub> | σ <sub>v(yz)</sub> |                |
|-------------|--------------------------------|---|----------------|--------------------|--------------------|----------------|
| O puska     | s                              | 1 | 1              | 1                  | 1                  | A <sub>1</sub> |
|             | p <sub>x</sub>                 | 1 | -1             | 1                  | -1                 | B <sub>1</sub> |
|             | p <sub>y</sub>                 | 1 | 1              | 1                  | 1                  | A <sub>1</sub> |
|             | p <sub>z</sub>                 | 1 | -1             | -1                 | 1                  | B <sub>2</sub> |
| H...H puska | s <sub>A</sub> +s <sub>B</sub> | 1 | 1              | 1                  | 1                  | A <sub>1</sub> |
|             | s <sub>A</sub> -s <sub>B</sub> | 1 | -1             | -1                 | 1                  | B <sub>2</sub> |

Ikus daitekeenez, molekula bi pusketan zatitu dugu: H...H puska, alde batetik eta, bestetik, O puska. Bestalde, taularen eskumaldeko ikurrak orbitalen jokabidea izendatzeko erabiltzen direla jakitea aski da oraingoz. Hots, simetria-eragiketa guztien ondorioz aldatzen ez duten orbitalei (s, p<sub>y</sub> eta s<sub>A</sub>+s<sub>B</sub>) A<sub>1</sub> ikurra dagokie. B<sub>2</sub> ikurraren bidez, C<sub>2</sub> eta σ<sub>v(xz)</sub> eragiketeriko antisimetrikoak diren orbitalak izendatu dira: hala nola, p<sub>z</sub> eta s<sub>A</sub>-s<sub>B</sub>. Azkenez, p<sub>x</sub> orbitalari B<sub>1</sub> ikurra egokitu zaio C<sub>2</sub> eta σ<sub>v(yz)</sub> eragiketeriko antisimetrikoa baita (6.24. irudia).

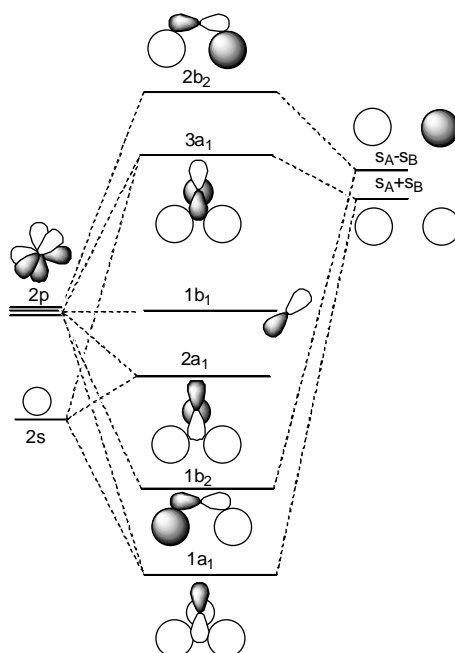


**6.24. irudia. p<sub>z</sub> eta s<sub>A</sub>-s<sub>B</sub> orbitalen C<sub>2</sub> eta σ<sub>v(xz)</sub> eragiketeriko jokabide antisimetrikoa eta p<sub>x</sub> orbitalaren C<sub>2</sub> eta σ<sub>v(yz)</sub> eragiketeriko jokabide antisimetrikoa**

Behin orbitalen simetria-jokabidea finkatuz gero, H<sub>2</sub>O molekularren funtsezko taldea hiru azpitaldeetan antolatuta geratzen zaigu: s, p<sub>y</sub> eta s<sub>A</sub>+s<sub>B</sub> orbitalez osatutako A<sub>1</sub> azpitaldea, p<sub>z</sub> eta s<sub>A</sub>-s<sub>B</sub> orbitalez osatutako B<sub>2</sub> azpitaldea eta p<sub>x</sub> orbitalaz osatutako B<sub>1</sub> azpitaldea.

6.25. irudian, H...H eta O pusken konbinazioz eraikitako orbital molekularren diagrama irudikatu da. Ikus daitekeenez, orbitalen ikurtzat azpitaldeenak erabiltzen dira. Halaber, BeH<sub>2</sub> molekularrenarekin konparatzen badugu, pusken orbitalen energi mailen kokapena desberdina dela somatzen da. Hain zuzen, O atomoa elektronegatiagoa den bezala, bere orbital atomikoak egonkorrenak dira funtsezko taldean.

## Orbital molekularren teoria

6.25. irudia. H<sub>2</sub>O molekularren orbital molekularren diagrama

Hots, a<sub>1</sub> simetriako orbitaleetako egonkorrena 1a<sub>1</sub> da konbinatutako hiru orbitalak fasean baitaude. Hurrengoan, 2a<sub>1</sub> orbitalean, p<sub>y</sub> eta s<sub>A</sub>+s<sub>B</sub> orbitalak fasean daude eta s eta s<sub>A</sub>+s<sub>B</sub>, oposizioan. Azkenez, bai p<sub>y</sub> eta s<sub>A</sub>+s<sub>B</sub> eta bai s eta s<sub>A</sub>+s<sub>B</sub> oposizioan daudenez, 3a<sub>1</sub> orbitala hiruetatik desegonkorrena da. Aldi berean, 1b<sub>2</sub> orbitalean p<sub>z</sub> eta s<sub>A</sub>-s<sub>B</sub> orbitalak fasean daude eta 2b<sub>2</sub> orbitalean, oposizioan. Bestalde, 1b<sub>1</sub> orbitalak ez-lotzaile modura jokatzen du.

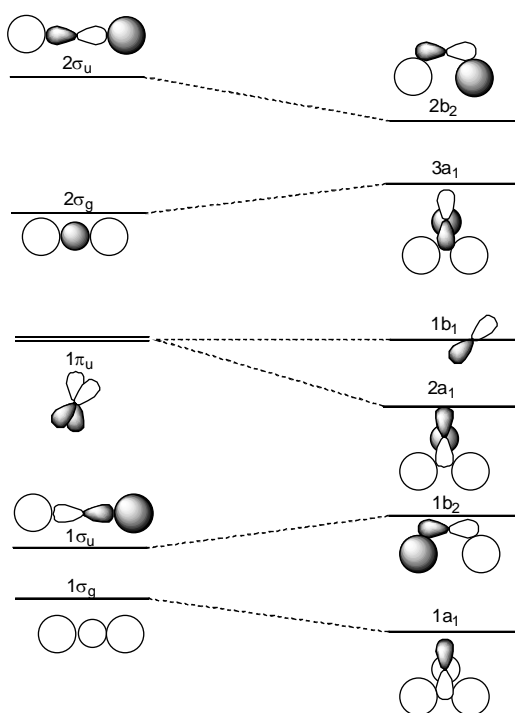
Hau dela eta, zortzi elektroiko H<sub>2</sub>O molekularren oinarritzko konfigurazioa (1a<sub>1</sub>)<sup>2</sup>(1b<sub>2</sub>)<sup>2</sup>(2a<sub>1</sub>)<sup>2</sup>(1b<sub>1</sub>)<sup>2</sup> da. 1a<sub>1</sub> eta 1b<sub>2</sub> orbitalak lotzaileak dira. Hiru atomoen s orbitalek 1a<sub>1</sub> orbitalean parte hartzen duten bitartean, 1b<sub>2</sub> orbitala osatzen duen O atomoaren orbital atomiko bakarra p<sub>y</sub> da. Bi bikote hauek eta Lewis-Gillespie-ren ereduan O...H lotura bakuna bietakoak berberetzat onar daitezke. 2a<sub>1</sub> orbitalaren izaera nagusia ez-lotzailea da, O atomoaren inguruan (y norabidean) baitago (dentsitate elektronikoa gehiena nukleoen arteko zonaldeetan egon beharrenean). Hau dela eta, 2a<sub>1</sub> eta 1b<sub>1</sub> bikoteak eta Lewis-Gillespie-ren ereduko bikote-bakarti biak baliokidetzat har daitezke.

## 6.5.2. Walsh-en diagramak

Orain arte orbital molekularren diagramak eraikitzeko, molekularren geometria aldeztetik jakina zen. Beraz, oraingoz orbital molekularren teoria ez dugu erabili molekularren esteorekimika aurreratzeko. Jarraian horretan arituko gara.

Molekulen geometria aurreratzeko geometria hipotetiko guztien orbital molekularren diagramak eraiki beharko ziren. Diagrama bakoitzeko molekularren konfigurazio elektronikoa bat lortuko genuenez, molekularren konfiguraziotzat energia gutxienekoa joko genuen. Prozedura hau zehatzena bada ere, metodo ez-zuzenak egon badaude molekularren geometria aurreratzeko. **Walsh-en diagramak** eraikitzea dugu metodo hauetako bat.

Jarraian, edozein AH<sub>2</sub> hidruo triatomikoren geometria aurreratu saiatuko gara, BeH<sub>2</sub> molekula linealaren eta H<sub>2</sub>O molekula angeluarraren diagramak konparatuz (6.26. irudia). Horretarako, ondoko planteamendua egingo dugu. Demagun AH<sub>2</sub> hidruo hipotetiko lineala dugula eta angeluar bilakatzen dela. Zer nolako harreman daude orbital molekularren artean geometria batetik bestera aldatzean?



### 6.26. irudia. $\text{AH}_2$ hidruro linealen eta angeluarren orbital molekularren arteko harremanak

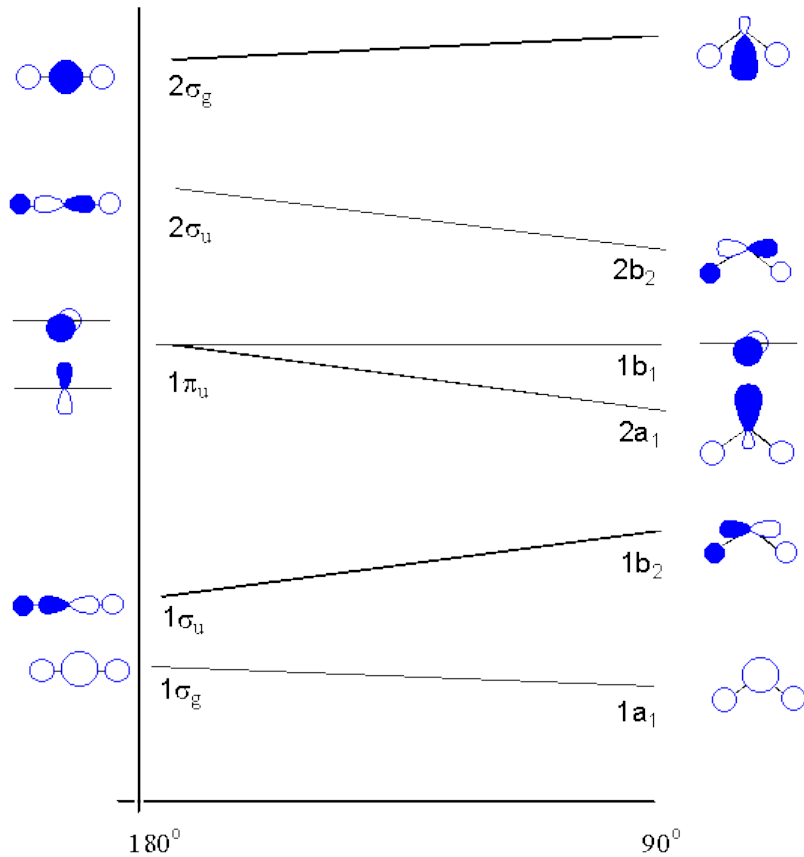
Harreman hauek finkatzeko, orbital partaideak hartu behar ditugu kontuan. Hots,  $1\sigma_u$  eta  $1b_2$  orbitalen arteko harremana eta  $2\sigma_u$  eta  $2b_2$  orbitalen artekoa argi daude. Gainera, molekula linealean gainezarketa eraginkorragoa denez,  $1\sigma_u$  orbitala  $1b_2$  baino egonkorragoa da eta  $2\sigma_u$  orbitala  $2b_2$  baino desegonkorragoa da. Halaber,  $1b_1$  orbitala eta  $1\pi_u$  orbital bat, A atomoaren  $p_x$  orbital atomikotik datozela somatzen da erraz. Beraz, gainontzeko harremanak determinatu behar ditugu.

Molekula linealean  $p_y$  orbitalak ez du loturan parte hartzen eta  $1\pi_u$  orbitala ez-lotzaille modura geratzen da. Molekula y norabiderantz bihurtzean, berriz,  $p_y$  orbitala A eta H atomoen s orbitalekin konbinatzen da. Orbital honen gainezarketaren ondorioz lortzen den  $1a_1$  orbitala  $1\sigma_g$  orbitala baino egonkorragoa da  $p_y$  eta  $s_A+s_B$  orbitalak fasean baitaude. Arrazoi beragatik,  $2a_1$  orbitala  $1\pi_u$  orbitala baino egonkorragoa da. Azkenez,  $3a_1$  orbitala  $2\sigma_g$  orbitala baino desegonkorragoa da  $p_y$  eta  $s_A+s_B$  orbitalak oposizioan daude eta.

Behin Walsh-en diagramak eraikiz gero, alderdi kualitatiboetaz baliatuko gara  $\text{AH}_2$  hidruoen geometria azaltzeko. Hain zuzen,  $\text{BeH}_2$  molekula angeluarra izan dadin,  $(1a_1)^2$  bikotea egonkortzen dena,  $(1b_2)^2$  bikotea desegonkortzen dena baino handiagoa izango beharko zen. Hau gertatzen ez denez, molekula lineala da. Bestalde, lineala izango balitz,  $\text{H}_2\text{O}$  molekula  $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2$  konfigurazioa izango luke. Walsh-en diagramari begiratuz, argi dago konfigurazio honek  $(1a_1)^2(1b_2)^2(2a_1)^2(1b_1)^2$  delakoak baino desegonkorragoa dela. Izan ere, molekula bihurtzean  $1\sigma_g$  orbitala egonkortzen den neurrian,  $1\sigma_u$  orbitala gero eta desegonkorragoa da ( $1b_1$  eta  $1\pi_u$  orbitalek energi maila bera dute). Beraz,  $(2a_1)^2$  bikotearen energian datza  $\text{H}_2\text{O}$  molekularren geometria,  $(1\pi_u)^2$  bikotea baino egonkorragoa baita.

Kalkulu zehatzen bidez, energi maila bakoitzaren  $\text{H}\cdots\text{A}\cdots\text{H}$  angeluarekiko aldaketa determina daiteke. 6.28. irudian, horrela eraikitako  $\text{AH}_2$  hidruoen diagrama adierazi da. Berez, mota honetakoei deritze Walsh-en diagramak. Zer esanik ez, konfiguraziorik egonkorrena balentzia-elektroien kopuruaren arabera izango

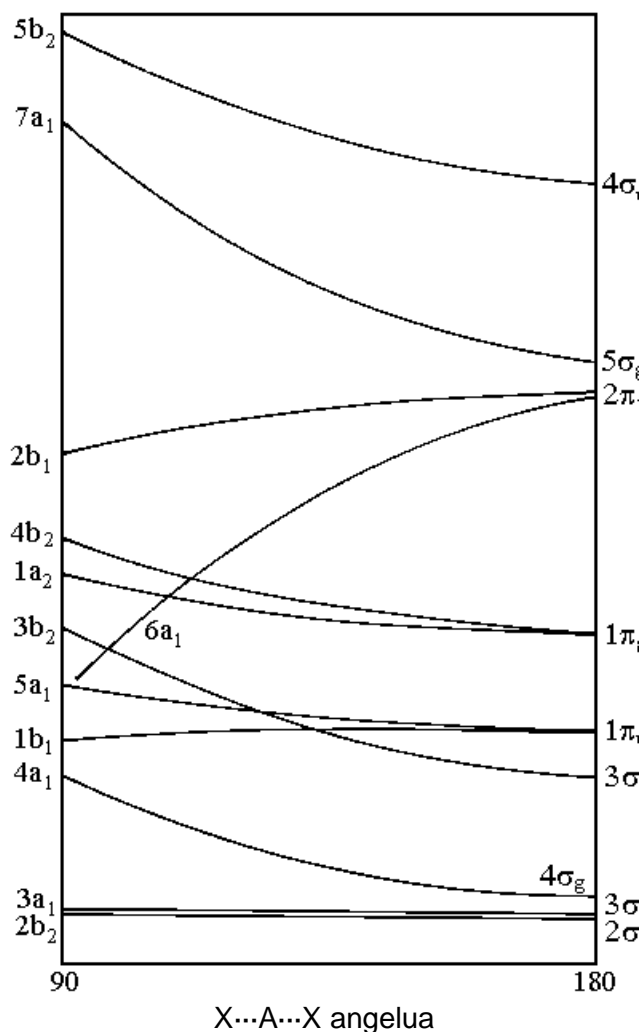
da. 6.27. irudiko Walsh-en diagramaren bidez  $\text{BeH}_2$  eta  $\text{BH}_2^+$  bezalako lau elektroiko  $\text{AH}_2$  hidruroak ezik, beste guztiak ( $\text{H}_2\text{O}$  eta  $\text{NH}_2^-$ , esaterako) angeluarrak direla ondorioztatzen da, datu esperimentalekin adostasunean.



**6.27. irudia. H---A---H angeluarekiko orbitalen energi aldaketa adierazten duen  $\text{AH}_2$  hidruroetarako Walsh-en diagrama**

### 6.5.3. $\text{AX}_2$ molekula triatomikoak

$\text{AX}_2$  molekula triatomikoen funtsezko taldean hamabi orbital daude (atomo bakoitzeko s bat eta hiru p orbitalak, hain zuzen). Hau dela eta, orbital molekularren diagrama eraikitzea askoz zailagoa da. Atal honetan detailetan aritu beharrean, 6.28. irudiko Walsh-en diagrama komentatu besterik ez dugu egin behar.



### 6.28. irudia. X...A...X angeluarekiko orbitalen energi aldaketa adierazten duen AX<sub>2</sub> espezieetarako Walsh-en diagrama

Ikus daitekeenez, AX<sub>2</sub> molekulen diagraman hamabi orbital molekularren energi mailen aldaketa adierazi da aurrean. Sakonean ez sartzearren, Walsh-en diagrama honetatik ondorioztatzen dena 6.4. taulan bilduta dago. Hots, kalkulu zehatzak egin ondoren, ondokoa determinatzen du orbital molekularren teoriak: hamasei elektroi edo gutxiagoko AX<sub>2</sub> molekulak linealak dira, hamatzortitik hogeira artekoak, angeluarrak eta hogeitabi edo gehiagokoak, linealak. Ikus daitekeenez, Lewis-Gillespie-ren ereduaren bidez, ondorio berberara ailegatzen da.

### 6.4. Taula. H<sub>2</sub>O molekularren orbitalen jokabidea

| Orbital molekularren teoria |               |  | Lewis-Gillespie                |
|-----------------------------|---------------|--|--------------------------------|
| BEK                         | estereokimika | adibidea   | Molekula-mota                  |
| 16                          | lineala       | BeCl <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> | AX <sub>2</sub>                |
| 18                          | angeluarra    | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>                                       | AX <sub>2</sub> E              |
| 20                          | angeluarra    | OF <sub>2</sub> ,  | AX <sub>2</sub> E <sub>2</sub> |
| 22                          | lineala       | XeF <sub>2</sub> , I <sub>3</sub> <sup>-</sup>                     | AX <sub>2</sub> E <sub>3</sub> |

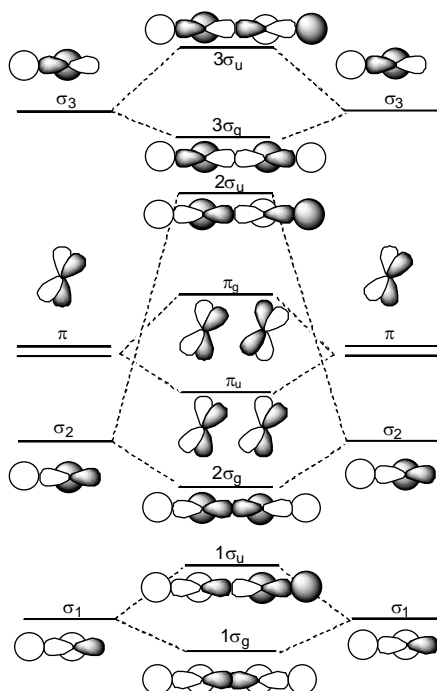
BEK=balentzia-elektroien kopurua

## 6.6. Beste molekula poliatomikoen orbital molekularrak

Esan bezala, pusken bidez molekula konplexuagoen orbital molekularren diagramak ere lor daitezke. Adibide gisa, etinoaren (edo azetilenaren,  $\text{H-C}\equiv\text{C-H}$ ) eta etenoaren (edo etilenoaren,  $\text{H}_2\text{-C}=\text{C-H}_2$ ) diagramak eraikiko ditugu atal honetan. Horretarako, molekulak bi puska baliokideetan zatituko ditugu: HC puskek azetilenaren kasuan eta  $\text{H}_2\text{C}$  puskek, etilenoaren kasuan.

### 6.6.1. Azetilenaren orbital molekularren diagrama

Azetilenoa molekula lineala da, bi  $\text{C}\cdots\text{H}$  puska baliokideetan zati daitekeena. Pusken diagrama eraikitzeke HF eta LiH hidruoetarako adierazitakoa hartu behar da kontuan. Alabaina, kasu honetan C eta H atomoen elektronegativitatea parekoa dela oroit beharra dago. Dena den, kualitatiboki HF eta LiH hidruoen diagramak antzekoak dira. Energi maila behetik gora aipatuz, ondoko orbital molekularrak ditugu:  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ ,  $\pi$  (bi) eta  $\sigma_3$ , besteak beste. Hots, orbital huek konbinatuz 6.29. irudiko diagrama lortzen da.

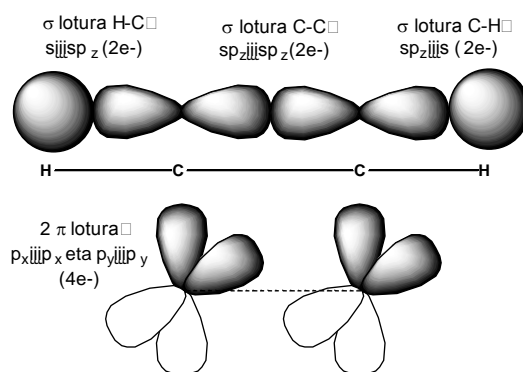


6.29. irudia.  $\text{H-C}\equiv\text{C-H}$  azetilenaren orbital molekularren diagrama

Diagraman hamar orbital molekular eraiki dira, bi  $\sigma_1$ , bi  $\sigma_2$ , lau  $\pi$  eta bi  $\sigma_3$  orbital konbinatuz. Puska bietarako orbital berberak ditugunez, konbinatu beharreko orbitalak bikoteetan hartu dira. Horrela,  $\sigma_1$  orbital biak erabiliz,  $1\sigma_g$  eta  $1\sigma_u$  orbitalak lortu dira;  $\sigma_2$  orbitalen bidez,  $2\sigma_g$  eta  $2\sigma_u$ ; eta  $\sigma_3$  orbitalak konbinatuz,  $3\sigma_g$  eta  $3\sigma_u$ . Aldi berean,  $\pi$  orbital ez lotzaileen bidez, bi  $\pi_u$  orbital lotzaile eta bi  $\pi_g$  orbital antilotzaile eraiki dira.

Ikus daitekeenez, diagrama hau eraikitzerakoan gainezarketa gurutzatuak ez dira kontuan hartu. Gainezarketa gurutzatuak premiazkoak ziren molekula diatomiko batzuetan, s eta p orbitalen arteko energi diferentzia txikia zen eta. Kasu honetan, berriz, kontuan hartu beharreko gainezarketa gurutzatuak  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  eta  $\sigma_3$  orbitalen artekoak izango ziren baina orbital hauen arteko energi diferentzia handia da. Hau dela eta, lehen hurbiketa honen bidez lortutako diagrama ontzat hartuko dugu.

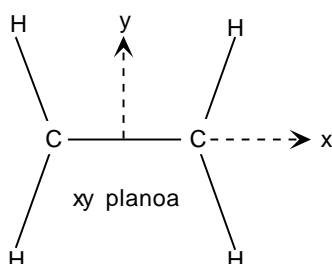
Diagrama honen arabera, azetilenaren oinarriko konfigurazio elektronikoa  $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2$  da. C...H pusketan  $\sigma_1$  orbitala oso lotzaile sendoa izan arren,  $1\sigma_g$  eta  $1\sigma_u$  orbitalak lotzaile eta antilotzaile ahulak dira hurrenez hurren. Beraz,  $(1\sigma_g)^2$  eta  $(1\sigma_u)^2$  bikoteak C...H lotura bakunen elektroibikotetzat onar ditzakegu. Izan ere, orbital hauen dentsitate elektronikoa gehiena C eta H atomoen arteko zonaldeetan kokatzen dela somatzen da. Bestalde,  $\sigma_2$  orbitala lotzaile oso ahula den bitartean,  $2\sigma_g$  orbitala lotzaile sendoa da. Hots,  $\sigma_2$  orbitalek pusken C...H loturetan partaidetza txikia izan arren, euren konbinazioz lortutako  $2\sigma_g$  orbitalak dentsitate elektronikoa altua jartzen du C atomo baten arteko zonaldean. Hau dela eta,  $(2\sigma_g)^2$  bikotea C...C lotura bakuneko bikotetzat onar daiteke. Azkenez,  $(1\pi_u)^2$  bikote biek lotura hirukoitza osatzen dute. Lewis-Gillespie-ren erudian molekula hau azaltzeko (6.30. irudia), C atomoek s eta  $p_z$  orbitalek erabiltzen dituzte  $sp_z$  orbital hibridoak sortzeko. Horrela, C...H lotura biak H atomoaren  $\sigma$  orbitalaren eta  $sp_z$  orbitalen arteko gainezarketen bidez suertatzen dira, C...C  $\sigma$  lotura,  $sp_z$ - $sp_z$  gainezarketa da eta  $\pi$  lotura biak, C atomoen  $p_x$  eta  $p_y$  orbitalen bidez lortzen dira. Beraz, deskribapen biak oso antzekoak dira.



### 6.30. irudia. $\text{H-C}\equiv\text{C-H}$ azetilenaren lotura eta estereokimika orbital hibridoaren arabera

#### 6.6.2. Etilenoaren orbital molekularren diagrama

Etileno molekula launa da eta  $\text{H}_2\text{C}$  puskek angeluarrak dira. Beraz, etilenoaren diagrama eraikitzeko,  $\text{H}_2\text{C}$  puska angeluarren orbital molekularrak konbinatu behar dira plano berean. Zer esanik ez,  $\text{H}_2\text{C}$  pusken orbitalek  $\text{H}_2\text{O}$  molekula angeluarraren diagrama bezalakoak izango dira,  $1a_1$ ,  $1b_2$ ,  $2a_1$ ,  $1b_1$ ,  $3a_1$  eta  $2b_2$  orbitalez osatutakoa (energi maila behetik gora aipatuz). Koordinatu-ardatzetikiko orientazioa aldatuko dugunez (6.31. irudia), erabilitako p orbitalen izaeran aldaketa dagoela hartu behar da kontuan.



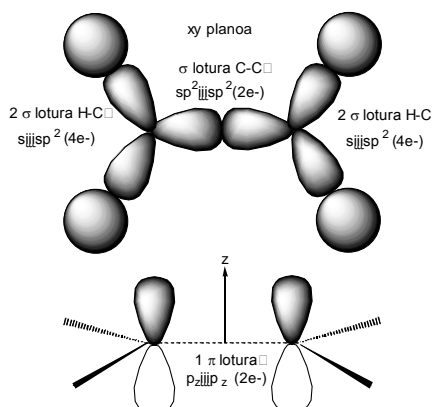
### 6.31. irudia. $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{H}_2$ etilenoaren orientazioa

Lortutako diagrama 6.32. irudian ikus daiteke. Kasu honetan ere ez dira  $1a_1$ - $2a_1$ - $3a_1$  eta  $1b_2$ - $2b_2$  gainezarketa gurutzatuak kontuan hartu. Diagrama gehiegi ez konplikatzearren,  $1a_1$ ,  $1b_2$ ,  $2a_1$  eta  $1b_1$  orbitalen konbinazioz





gutziz baliokideak diren lau bikote hauek energi maila desberdina dute orbital molekularren teorian. Gainera,  $(1a_g)^2$  eta  $(1b_{3u})^2$  bikoteak  $\sigma$  motakoak dira eta  $(1b_{2u})^2$  eta  $(1b_{1g})^2$  bikoteak,  $\pi$  motakoak.



### 6.33. irudia. $H_2C=C-H_2$ etilenoaren lotura eta estereokimika orbital hibridoaren arabera

Ikusi bezala, etileno molekularren diagraman simetria-mota berriak sortu dira. Izan ere, etilenoaren molekula  $H_2C$  puskek baino simetria-elementu gehiago dituena gaineratu behar da: identitatea (E), hiru biko ordenako simetria-ardatz ( $C_2(z)$ ,  $C_2(y)$  eta  $C_2(x)$ ), hiru erreflexio-plano ( $\sigma(xy)$ ,  $\sigma(xz)$  eta  $\sigma(yz)$ ) eta simetria-zentrua bat (i ikurrak izendatzen dena), besteak beste. 6.5. taulan orbitalen simetria-jokabidea adierazi da elementu hauen arabera.

### 6.5. Taula. Etileno molekularren orbitalen simetria-jokabidea

|  | $D_{2h}$  | E | $C_2(z)$ | $C_2(y)$ | $C_2(x)$ | i  | $\sigma(xy)$ | $\sigma(xz)$ | $\sigma(yz)$ |          |
|--|-----------|---|----------|----------|----------|----|--------------|--------------|--------------|----------|
|  | $1a_g$    | 1 | 1        | 1        | 1        | 1  | 1            | 1            | 1            | $A_g$    |
|  | $1b_{3u}$ | 1 | -1       | -1       | 1        | -1 | 1            | 1            | -1           | $B_{3u}$ |
|  | $1b_{2u}$ | 1 | -1       | 1        | -1       | -1 | 1            | -1           | 1            | $B_{2u}$ |
|  | $2a_g$    | 1 | 1        | 1        | 1        | 1  | 1            | 1            | 1            | $A_g$    |
|  | $1b_{1g}$ | 1 | 1        | -1       | -1       | 1  | 1            | -1           | -1           | $B_{1g}$ |
|  | $1b_{1u}$ | 1 | 1        | -1       | -1       | -1 | -1           | 1            | 1            | $B_{1u}$ |
|  | $1b_{2g}$ | 1 | -1       | 1        | -1       | 1  | -1           | 1            | -1           | $B_{2g}$ |
|  | $2b_{3u}$ | 1 | -1       | -1       | 1        | -1 | 1            | 1            | -1           | $B_{3u}$ |

Simetria-talde puntualen teoriak jokabide-motei ikurrak ( $A_g$ ,  $B_{3u}$ , etabar) egokitzen dizkio. Esan bezala liburu honetan teoria hau eztabaidatuko ez dugun arren, ondorengo alderdiak besterik ez ditugu azpimarratu behar. Hots, orbitalak izendatzeko  $\sigma$  eta  $\pi$  ikurrak molekulak linealak direnean soilik erabili ditugu. Bestalde, g eta u azpi-indizeak molekula simetria-zentrua dutenean erabil daitezke. Hau dela eta, HF, LiH eta CO molekula eta CH puska diatomiko heteronuklearren orbitaletan azpi-indize hauek ez dute inolako zentzurik eta ez  $H_2O$  molekula eta  $H_2C$  puska angeluarretan ere. Hots, bi  $H_2C$  pusken konbinazioz lortzen den etilenoak simetria-zentrua baduenez, molekula honetan g eta u azpi-indizeak erabiltzen dira.

Gizakia jarduera kimikoetan antzinetatik aritu bada ere, gehienetan ez da horretaz jabetu. Izan ere, askotan konturatu barik, molekula desberdinetaz baliatzen gara euren jokabide kimikoa aprobetxatuz: esaterako, ura, amoniakoa, libixaren sodio hipokloritoa, atmosferako oxigenoa, ... Maiz sustantzia baten erabilera azido-base edo eta oxidazio-erredukzio jokaeran datza. Askotan ere, disolbatzaile gisako izaerak determinatzen du sustantziaren erabilera.

Molekulen ezaugarriak atomoen arteko loturaren arabera direnez, lotura-parametroak nolabait sistematizatzea komeni da zalantzarik gabe. Hots, aurreko kapituluetan lotura deskribatzen aritu gara zenbait eredu bidez. Bide honetatik aurreriteko, lotura-parametroak definitu eta euren arteko harremanak eztabaidatuko ditugu kapitulu honetan. Ondoren, molekularen berezitasunak aztertuko ditugu konfigurazioa elektronikoen eta lotura-parametroen arabera.

## 7.1. Lotura-parametroak

Atomoak oso txikiak direnez, molekulen itxura ezin daiteke "ikusi" metodo zuzenen bidez (mikroskopia baten bidez, adibidez). Hau dela eta, metodo ez-zuzenak erabiltzen dira atomoen posizioak determinatu ahal izateko. Teknika desberdinen bidez, atomoen informazioa jaso eta interpretatzen da molekularen "argazkia" lortzeko. Horrela, atomoen arteko **lotura-distantzia** zein **lotura-angelua** determinatzen dira. Beraz, hauek datu esperimentalak dira. Modu berean, molekulen egonkortasuna esperimentalki neurtzea egon badago eta **lotura-energia** parametroaren bidez kuantifikatzen da. Aurreko kapituluetan aipatutako **lotura-ordena** datu esperimentalak ez dela azpimarratu beharra dago. Izan ere, lotura-ordena erabilitako ereduaren arabera definitzen den zenbaki bat besterik ez da. Esperimentalki neur daitekeen beste parametroa momentu dipolarra da zeinaren bidez **loturaren polaritatea** definitzen den. Momentu dipolarra edozein dipolo elektrikori asoziatutako bektorea da eta zenbait molekulek dipolo elektriko modura jokatzen dute.

Esan bezala, zientzilariek garatzen dituzten ereduak errealitatearekin adostasunean egon behar dira. Hots, jarraian, garatutako ereduak duten lotura-parametro esperimentalak azaltzeko gaitasuna eztabaidatuko dugu.

### 7.1.1. Lotura-distantzia

3.3.4. atalean ikusi bezala, molekula diatomiko homonuklearretan lotura-distantziaren erdia erradio kobalentea da eta erradio atomikotzat hartzen da. 7.1. taulako datuetatik ondorioztatzen denez, erradio kobalenteak ezin dira batu molekula baten lotura-distantzia aurreratzeko. Hots,  $H_2$  eta  $Cl_2$  molekulen lotura-distantziak 0.74 Å eta 1.99 Å direnez, erradio kobalenteak 0.37 Å eta 1.00 Å dira, hurrenez hurren; alabaina, HCl molekularen lotura-distantzia ez da H eta Cl atomoen erradioen batuketa, txikiagoa baino:  $1.27 \text{ \AA} < (0.37 + 1.00) \text{ \AA}$ . Zer esanik ez, HCl molekularen orbitalen arteko gainezarketak eta  $H_2$  eta  $Cl_2$  molekulen orbitalen artekoak ez dute zertan parekoak izan behar. Hala ere, batuketaren ondorioz lortutako 1.27 Å-eko balioa ez dago datu esperimentalatik oso urrun eta hori azpimarratu beharra dago. Ikus daitekeenez, taula periodikoaren talde bereko atomoz osatutako molekulak konparatuz ( $F_2$ ,  $Cl_2$  eta  $I_2$  alde batera eta HF, HCl, HBr eta HI, bestera), tadean behera joan ahala, lotura-distantzia gero eta handiagoa da atomoen tamainak gora egiten baitu.

### 7.1. taula. Zenbait molekula diatomikoen lotura-distantzia (Å)

| molekula          | $H_2$ | $F_2$ | $Cl_2$ | $I_2$ | HF   | HCl  | HBr  | HI   |
|-------------------|-------|-------|--------|-------|------|------|------|------|
| lotura-distantzia | 0.74  | 1.44  | 1.99   | 2.67  | 0.92 | 1.27 | 1.41 | 1.60 |

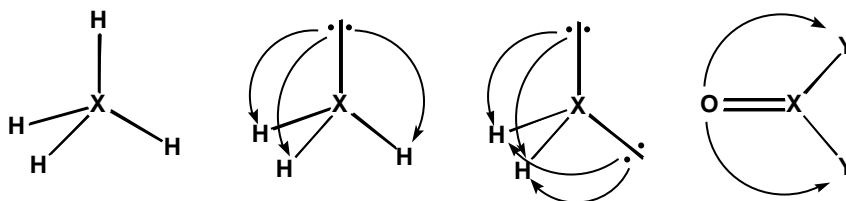
Atomoen tamainarekiko menpekotasuna ez ezik, lotura-distantziek lotura-ordenarekikoa ere adierazten dute. Hots, taula periodikoan eskumaldera goazela, periodo bereko atomoen erradio atomikoa ( $r_{\text{atom}}$ ) gero eta txikiagoa da ( $r_{\text{atom}}(\text{N})=0.74 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{atom}}(\text{O})=0.66 \text{ \AA}$  eta  $r_{\text{atom}}(\text{F})=0.64 \text{ \AA}$ ). Alabaina,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  eta  $\text{F}_2$  molekulen lotura-distantziaren arabera erradioa kobalenteak gero eta handiagoak dira: alegia,  $r_{\text{kob}}(\text{N})=0.55 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{kob}}(\text{O})=0.57 \text{ \AA}$  eta  $r_{\text{kob}}(\text{F})=0.64 \text{ \AA}$ . Hau azaltzeko, lotura-ordena hartu behar da kontuan. Izan ere,  $\text{F}_2$  molekulan lotura bakuna dagoenez, erradio kobalentea eta atomikoa berberak dira baina  $\text{N}_2$  molekulan, lotura hirukoitza dagoela onartu dugu eta  $\text{O}_2$  molekulan, bikoitza. Horregatik, erradio kobalenteak definitzerakoan lotura-ordena adierazi behar da (7.2. taula).

### 7.2. taula. Zenbait atomoen erradio kobalenteak ( $\text{\AA}$ ) lotura-ordenaren arabera

| elementua | lotura bakuna | lotura bikoitza | lotura hirukoitza |
|-----------|---------------|-----------------|-------------------|
| H         | 0.37          |                 |                   |
| F         | 0.64          |                 |                   |
| O         | 0.66          | 0.57            |                   |
| N         | 0.74          | 0.65            | 0.55              |
| C         | 0.71          | 0.67            | 0.60              |
| Cl        | 0.99          |                 |                   |
| S         | 1.04          | 0.95            |                   |
| P         | 1.10          |                 |                   |

#### 7.1.2. Lotura-angelua

Lewis-en egiturak oso erabilgarriak dira lotura-angeluak aztertzeko (7.1. irudia). Hots,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  eta  $\text{H}_2\text{O}$  molekuletako H-X-H (X=C, N, O) angeluak ondokoak dira:  $109^\circ28'$ ,  $106^\circ47'$  eta  $104^\circ27'$ , hurrenez hurren. Hiru molekulan  $\text{AB}_4$  motakoak dira eta hiruetan atomo zentrala 2. periodokoa da. Metanoak ( $\text{AX}_4$ ) bikote-bakartirik ez duenez, tetraedro perfektu bati dagokion angelua du. Amonikoak, berriz, bikote-bakarti bakarra du ( $\text{AX}_3\text{E}$ ) eta urak, bi ( $\text{AX}_3\text{E}_2$ ). Beraz, zenbat eta bikote-bakarti gehiago egon, H-X-H angelua gero eta txikiagoa dela ondorioztatzen da. Izan ere, bikote-bakartiek lotura-bikoteek baino aldarapen handiagoa eragiten duela hartu behar da kontuan.



### 7.1. irudia. Bikote-bakartien eta lotura anizkoitzen eragina lotura angeluan

Atomo zentralaren eragina aztertzeko bikote-bakartiak daudenean, 7.3. taulako datuak erabiliko ditugu. Hots, talde batean behera goazela, lotura-angelua gero eta txikiagoa dela somaten da: adibidez,  $\text{NH}_3$ -tik  $\text{SbH}_3$ -ra eta  $\text{H}_2\text{O}$ -tik  $\text{H}_2\text{Te}$ -ra. Talde batean behera goazen heinean, atomo zentralaren elektronegativitatea gero eta txikiagoa da eta, horren ondorioz, bikote-bakartiak orduan eta gutxiago erakarriak daude. Horrela, bikote-bakartien aldarapena hedatuagoa dago molekulan zehar eta angelua gero eta txikiagoa da.

**7.3. taula. H-X-H lotura-angeluak (°) p blokeko hidruroetan**

|                 |         |                  |         |                   |         |
|-----------------|---------|------------------|---------|-------------------|---------|
| XH <sub>4</sub> | H-X-H   | XH <sub>3</sub>  | H-X-H   | XH <sub>2</sub>   | H-X-H   |
| CH <sub>4</sub> | 109°28' | NH <sub>3</sub>  | 106°47' | H <sub>2</sub> O  | 104°27' |
|                 |         | PH <sub>3</sub>  | 93°37'  | H <sub>2</sub> S  | 92°16'  |
|                 |         | AsH <sub>3</sub> | 92°     | H <sub>2</sub> Se | 91°     |
|                 |         | SbH <sub>3</sub> | 91°     | H <sub>2</sub> Te | 90°     |

BF<sub>3</sub> espeziea triangeluarra denez, F-B-F angelua triangelu perfektu bati dagokiona da: 120°, hain zuzen ere. F<sub>2</sub>C=O molekularak, ordea, balio hori baino F-C-F angelu txikiagoa du C...O lotura bikoitzeko bikote biek C...F lotura bakunetako bikoteek baino aldarapen handiagoa eragiten dutelako (7.2. irudia).

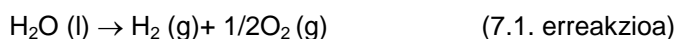
Lotura anizkoitzak daudenean, atomo zentralaren izaeraren eragina lotura-angeluan hurrengo adibideen bidez aztertuko ditugu. Hots, F<sub>2</sub>C=O molekularen F-C-F angelua 108° da eta F<sub>2</sub>S=O molekularen F-S-F angelua, 93°. Izan ere, S atomoaren elektronegativitatea C delakoarena baino txikiagoa denez, C...O lotura bikoitzeko bikote biek aldarapen hedatuagoa eragiten dute F<sub>2</sub>S=O molekulan eta, horregaitik, F-S-F angelua txikiagoa da.

Muturreko atomoei dagokienean, bereb eraginak tamainarekin zerikusia duela gaineratu beharra dago. Hots, Cl atomoa F delakoa baino handiagoa denez, Cl<sub>2</sub>C=O molekularen Cl-C-Cl angelua 111° da; F-C-F angelua baino txikiagoa F<sub>2</sub>C=O molekulan. Arrazoi beragatik, F-C-F angelua (103°) PF<sub>3</sub> molekulan Cl-C-Cl angelua (104°) PCl<sub>3</sub> molekulan baino txikiagoa da.

**7.1.3. Lotura-energia**

Lotura kimikoen eraketak prozesu exotermikoak direnez, atomoen arteko elkarte hauek desegiteko energia xurgatu behar dute molekulek. Molekula diatomikoetan (homonuklearretan zein heteronuklearretan) oso erraz definitzen da lotura-energia. Hain zuzen ere, A<sub>2</sub> molekula hipotetikoaren disozia dadin behar dena A...A **lotura-energia** dugu eta AB molekula hipotetikoari dagokiona, A...B lotura-energia.

Molekula poliatomikoetan lotura-mota bakarria baldin badago, **batez besteko lotura-energia** definitzen da. Adibidez, H<sub>2</sub>O molekularen disoziaziaztean (7.1. erreakzioa) bi O...H lotura baliokide desegiten dira. Disoziazio-erreakzioaren entalpia estandarra 220.8 kcal·mol<sup>-1</sup> denez, balio honen erdia (110.4 kcal·mol<sup>-1</sup>) O...H lotura-energiatzat jotzen da.



Kimikariontzat lotura-energiaren balioak oso erabilgarriak dira, loturaren sendotasuna adierazten baitigute. Hau dela eta, atomo partaideen izaerak eragina handia du lotura-energian. Hots, 7.4. taulan zenbait H-X lotura-energiaren balio bildu dira. Ikus daitekeenez, X atomoaren elektronegativitatea zenbat eta handiagoa izan, lotura-energiaren balioak orduan eta handiagoak dira.

**7.4. taula. H-X lotura-energia (kcal·mol<sup>-1</sup>)**

|      |    |      |    |      |     |      |     |
|------|----|------|----|------|-----|------|-----|
| H-C  | 99 | H-N  | 93 | H-O  | 111 | H-F  | 135 |
| H-Si | 77 | H-P  | 77 | H-S  | 83  | H-Cl | 103 |
| H-Ge | 69 | H-As | 59 | H-Se | 66  | H-Br | 87  |

Zer esanik ez, lotura-energia handitzen den heinean, lotura-distantzia gero eta txikiagoa da eta halogenoen hidruroak ditugu harreman horren adibidea; hain zuzen, 7.1 eta 7.4. tauletako datuak konparatuz, lotura-distantzia HF-tik HBr-ra behera doan ahala, lotura-energia gero eta handiagoa dela ikus daiteke.

Modu berean, lotura-energia lotura-ordenarekin du zerikusia. 7.5. taulako balioak konparatuz, lotura-ordena handitzean lotura-energia gero eta handiagoa dela ondorioztatzen da.

### 7.5. taula. Lotura-energia (kcal·mol<sup>-1</sup>) lotura-ordenaren arabera

|   | X-X | X=X | X≡X |
|---|-----|-----|-----|
| C | 85  | 141 | 194 |
| N | 38  | 99  | 226 |
| O | 35  | 119 |     |

#### 7.1.4. Lotura kobalentearen polaritatea

Lotura kobalenteaz mintzatzen garenean, atomoek elektroi-bikoteak era berean partekatzen dituztela onartzen dugu. Dena den, partekatze hau egiazkoa izan dadin, atomo biek berdinak izan behar dute. Baldintza hau ezean, atomo elektronegatiboak elektroi-bikotea gehiago erakartzen du eta partekatzea ez da %50-koa. Horren ondorioz, dentsitate elektronikoaren banaketa loturan ez da simetrikoa eta loturari **polar** deritza. Beraz, loturaren **polaritatea** izaera polar horren neurria da. Izan ere, karga negatiboa dago kokatua atomo elektronegatiboaren inguruan eta kontrako zeinuko karga bera, bestearen inguruan. Elektroi bati dagokiona baino txikiagoa denez ( $\delta < 1$ ), karga horri partzial deritza (dagoeneko aipatu ditugu  $\delta$  karga partziala 5.2.4.2. atalean). Mugako kasuan ( $\delta = 1$  denean), atomo elektronegatiboak bikotea bereganatuko zuen eta anioi bilakatuko zen; hori, baina, lotura ionikoa izango zen.

Elektrostatikan, deskribatu dugun sistema **dipolo elektriko** bat da: hain zuzen,  $r$  distantzia batera dauden kontrako zeinuko bi karga ( $q_+$  eta  $q_-$ ) baliokidez osatutako sistema. Dipolo elektriko bati  $\vec{\mu}$  momentu dipolar bat dagokio, 7.1. ekuazioen bidez kalkulatzen dena; karga negatibotik positibora doana momentu dipolarraren norabidetzat jotzen da.

$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{r} \quad (7.1. \text{ ekuazioa})$$

Momentu dipolarra esperimentalki neur daiteke eta kuantifikatzeko erabiltzen den unitatea Debye-a (D) da, Nazioarteko Sistemarena ez dena ( $1 \text{ D} = 3.338 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ ). Beraz, elektroi baten karga  $1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  dela jakina, elektroiaren karga duten bi kontrako zeinuko kargei dagokien momentu dipolarra 1D-koa izan dadin, kargen arteko distantziak  $2.09 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 0.209 \text{ \AA}$  izan beharko zuen.

Lotura polarretan karga partziala bateko baliotik (elektroiaren kargatik) zenbat eta urrunago izan, loturaren polaritatea hainbat eta handiagoa da. Hots, polaritatea (P) hurbiltasun horren neurria dugu, ondoko eran definitzen baita (7.2. ekuazioa): momentu dipolar esperimentalak ( $\mu = \delta e \cdot d$ , non  $d$ =karga partziala,  $e$ =elektroiaren karga eta  $d$ =lotura-distantzia) zati elektroiaren karga duten bi zeinu kontrako kargez osatutako dipoloari dagokion momentu dipolarra ( $e \cdot d$ ).

$$P = \frac{\mu}{e \cdot d} = \frac{\delta e \cdot d}{e \cdot d} = \delta \quad (0 \leq P = \delta \leq 1) \quad (7.2. \text{ ekuazioa})$$

Beraz, polaritatea dentsitate elektronikoaren banaketaren neurri zuzena da karga partzialaren balioa adierazten baitu. Hots, polaritatearen balio maximoa  $P=1$  da, ioien eraketa hipotetikoari dagokiona. Bestalde, karga banaketarik ezean,  $P=\delta=0$  da eta **lotura apolarra** dela esaten da.

7.6. taulan halogeno-hidruoen momentu dipolarraren, lotura-distantziaren eta polaritatearen balioak bildu dira. Espero zitekeen legez, halogenoaren elektronegabititateak behera egiten duen heinean (F-tik I-ra) polaritateak gero eta balio txikiagoak hartzen ditu.

**7.6. taula. Halogenoen hidruoen  $\mu$  momentu dipolarrak (D), d lotura-distantziak (Å) eta P polaritatearen balioak**

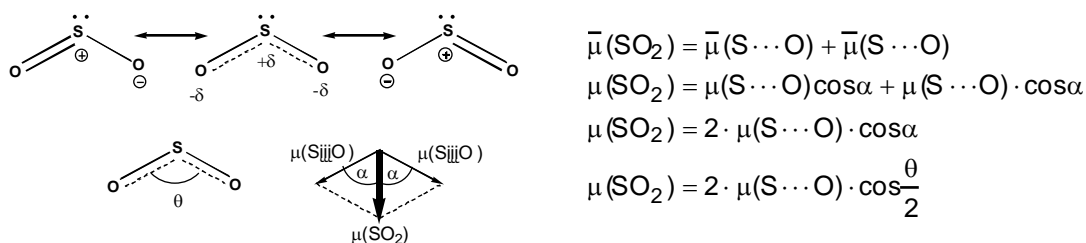
|     | $\mu$ | d    | P    |
|-----|-------|------|------|
| HF  | 1.91  | 0.92 | 0.43 |
| HCl | 1.03  | 1.27 | 0.17 |
| HBr | 0.78  | 1.41 | 0.11 |
| HI  | 0.38  | 1.60 | 0.05 |

## 7.2. Molekulen propietateak

Behin loturaren parametroak ikusiz gero, molekularen oinarriko ezaugarriak aztertuko ditugu jarraian. Hots, ikuspuntu kimikotik loturaren izaera molekularen erreaktibitatea determinatzen du. Hurrengo ataletan molekulen polaritateari, azido-base eta erredez jokaerei eta egitura-isomeriari helduko diegu zeinak molekularen funtsezko ezaugarriak diren.

### 7.2.1. Molekulen polaritatea

Molekula diatomikoen lotura polarra baldin bada, molekulak ere polarra izan behar du. Gainontzeko molekulatan, ordea, loturak polarrak izateak ez du esan nahi molekula polarra izango denik, molekularen momentu dipolarra lotura guztien momentu dipolarren batuketa bektoriala baita. Beraz, molekularen geometria eta polaritatea harreman estuan daude. Adibide gisa, CO eta CO<sub>2</sub> molekulak ditugu. Hots, CO molekularen momentu dipolarra 0.12 D da eta CO<sub>2</sub> molekula apolarra da. Beraz, C...O lotura polarra izan arren, CO<sub>2</sub> molekula lineala denez lotura bien momenu dipolarraren batuketa zero da. Modu berean, SO<sub>2</sub> molekulak polarra izan behar du ( $\mu=1.61$  D) angeluarra baita. Hots, 7.2. irudian SO<sub>2</sub> molekularen eta S...O loturen momentu dipolarraren eta lotura-angeluaren arteko harreman bektoriala ikus daiteke



### 7.2. irudia. SO<sub>2</sub> molekularen momentu dipolarraren eta lotura-angeluaren arteko harremana

Molekularen geometriaren eragina polaritatean adibide askoren bidez frogatu daiteke. Hots, BF<sub>3</sub> molekula trianguluar launa apolarra den bitartean, NF<sub>3</sub> delakoa polarra da piramide trianguluarra baita. Era berean, molekularen simetria galtzen denean ordeztzen baten bidez, molekula apolar bat polar bilakatzen da: CH<sub>4</sub> molekula, esaterako, apolarra da baina CH<sub>3</sub>X (X=OH, F, Cl, Br, I) direlakoak polarrak dira (7.7. taula).



**7.5. taula. Zenbait molekulen  $\mu$  momentu dipolarrak (D)**

|                    |      |                                  |      |                               |      |
|--------------------|------|----------------------------------|------|-------------------------------|------|
| CH <sub>4</sub>    | 0    | H <sub>3</sub> C-CH <sub>3</sub> | 0    | H <sub>2</sub> O              | 1.85 |
| CH <sub>3</sub> OH | 1.60 | H <sub>2</sub> C-CHOH            | 1.69 | H <sub>2</sub> S              | 0.95 |
| CH <sub>3</sub> F  | 1.81 | HC≡CH                            | 0    | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 2.20 |
| CH <sub>3</sub> Cl | 1.87 | HC≡CCl                           | 0.44 | NH <sub>3</sub>               | 1.49 |
| CH <sub>3</sub> Br | 1.80 | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>    | 0    | SO <sub>2</sub>               | 1.61 |
| CH <sub>3</sub> I  | 1.64 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH | 1.70 | HCN                           | 2.93 |

Molekulen polaritateak likidoen disolbatzaile-izaerarekin du zerikusi handia. Izan ere, disolbatzaileen sendotasuna definitzeko **konstante dielektrikoa** erabiltzen da, momentu dipolarrekin harremanean dagoena. Konstante dielektrikoa ( $\epsilon$ ) 7.3. ekuazioaren bidez definitzen da non,  $F_h$  indarra  $d$  distantziara dauden bi kontrako zeinuko kargen arteko erakarpen-indarra hutsean den eta  $F_d$ , ingurune dielektrikoan. Zer esanik ez, disolbatzaileetaz ari garenez, gure intereseko ingurune dielektrikoa likido egoeran dauden molekula polarrez osaturik dagoena da. Ingurune dielektriko horietan molekula polarrek pantaila modura jokatzen dute eta, horregaitik, kargen arteko erakarpen-indarra hutsean baino txikiagoa da. Beraz,  $\epsilon > 1$  da.

$$\epsilon = \frac{F_h}{F_d} > 1 \quad (7.3. \text{ ekuazioa})$$

Hutsean,  $F_h$  erkarpen-indarra 7.4. ekuazioaren bidez kalkulatzen da non  $q$  kargen balioa den eta  $d$ , kargen arteko distantzia.

$$F_h = \frac{q^2}{d^2} \quad (7.4. \text{ ekuazioa})$$

Beraz,  $F_d$  erakarpen-indarra 7.5. ekuazioaren bidez kalkula daiteke.

$$F_d = F_h \frac{1}{\epsilon} = \frac{q^2}{d^2} \frac{1}{\epsilon} \quad (7.5. \text{ ekuazioa})$$

Ikus daitekeenez,  $\epsilon$  konstante dielektrikoa zenbat eta handiagoa izan, kargen arteko  $F_d$  erakarpen-indarra orduan eta txikiagoa da. Beraz, konstante dielektriko altuko disolbatzaileak oso egokiak dira konposatu polarrak disolbatzeko. Horien artean, solido ionikoetaz gain, solido molekular batzuk ere badaude. Geroago ikusiko dugun bezala,  $F_d$  erakarpen-indarrak molekulen arteko indarrak dira solido molekular horietan eta ioien arteko indarrak solido ionikoetan.

7.6. taulan zenbait likidoren konstante dielektrikoak bildu dira. Ikus daitekeenez, H atomo baten ordez CH<sub>3</sub> talde bat dagoenean konstante dielektrikoa txikiagoa, da CH<sub>3</sub>...X (X=C, N, O) loturen polaritatea H...X direlakoena baino txikiagoa baita.

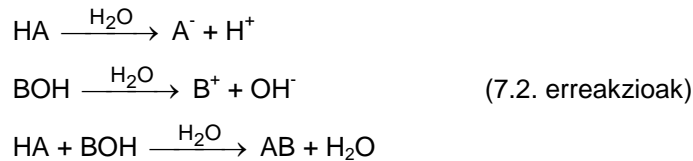
**7.6. taula. Zenbait likidoren  $\epsilon$  konstante dielektrikoa**

|  |       |  |       |                                   |      |
|--|-------|--|-------|-----------------------------------|------|
| H <sub>2</sub> O                       | 78.54 | CH <sub>3</sub> OH                                   | 32.64 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O | 5.02 |
| CH <sub>3</sub> -CO-NH-CH <sub>3</sub> | 75.7  | CH <sub>3</sub> -CO-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 37.8  |                                   |      |
| H-C≡N                                  | 120   | CH <sub>3</sub> -C≡N                                 | 38.8  |                                   |      |

Disolbatzaile-izaeraz gain, polaritateak molekulen erreaktibilitatea ere baldintzatzen du. Horrela, polaritate baxua dutenez, metano eta etano bezalako hidrokarburo ez-asetuen erreaktibilitatea oso murriztua da baina euren deribatu halogenatuak oso erreaktibo sendoak dira.

### 7.2.2. Molekulan azido-base jokaera

XIII. mendean azido mineralak aipatuta agertzen dira zenbait idazlanetan. Kimikan nahitaezkoak diren azidotasunaren eta basikotasunaren kontzeptuak aspalditik definituta daude. Izan ere, XIX. mendean Arrhenius-ek ondokoa iragarri zuen: azidoak (HA) protoiak askatzen dituzten sustantziak dira eta baseak (BOH), hidroxilo taldeak. Horrela askatutako protoiek eta hidroxiloek ur molekulak eratzen dituztenez, azidoek eta baseak elkarri neutralizatzen diote (7.2. erreakzioak).

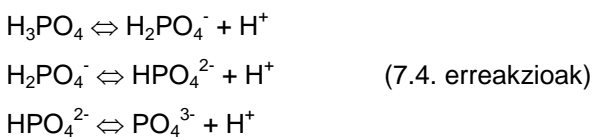


**Arrhenius**-en definiziotik kanpo geratzen diren sustantzia asko daudela azpimarratu behar da. Adibidez,  $\text{NH}_3$  molekulak base modura jokutzen du eta ez dauka hidrolixo talderik. Hots, kimikariok gehien erabiltzen ditugun definizioak Brønsted-Lowry-rena eta Lewis-ena dira.

**Brønsted-Lowry**-ren definizioan protoiak elkartrukutzen dira. Horrela, azidoak protoiak askatzen dituzten sustantziak dira eta baseak, protoiak onartzen dituztenak. Azidoak, protoiak askatzean base bihurtzen dira eta baseak, protoiak onartzean, azido. Azidoak (a) eta baseak (b) orekan daude elkarrekiko menpekotasuna adierazten baitute. Hots, 7.3. erreakzioan adierazi denez, a eta b **protolitoak** dira, a/b **sistema konjokatua** eratzen dutenak.



Protoien trukez orekan dauden protolito guztiek, **protolito-sistema** bat osatzen dute; adibidez,  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$  protolitoek eratazen dutena (7.4. erreakzioak).

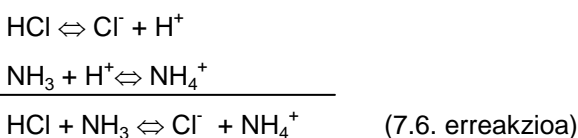


Zer esanik ez,  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$  azido/base sistema konjokatua da eta bai  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$  eta  $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$  sistemak ere.

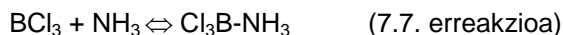
$\text{H}^+$  protoia espezie ezegonkorra denez, bi azido/base sistema konjokatuk jokatu behar dute aldi berean. Horrela, orotarako erreakzioari **protolisia** deritzo (7.5. erreakzioa).



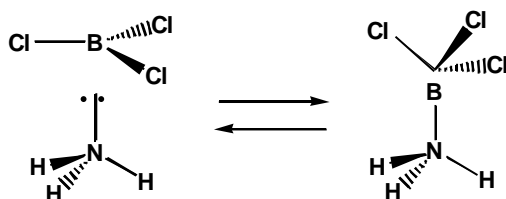
Definizo honen ondorioz,  $\text{HCl}/\text{Cl}^-$  ( $a_1/b_1$ ) eta  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  ( $a_2/b_2$ ) sistema konjokatuek 7.6. erreakzioetan bezala jokutzen dute.



Brønsted-Lowry-ren definizioa maiz erabiltzen da kimikan. Hala ere, zenbait kasutan protoirik gabeko sustantzia batek azido modura joka dezake eta, orduan, definizio hau ez da baliagarria; 7.7. erreakzioa, horren adibide bat dugu. Izan ere,  $\text{BCl}_3$  molekulak azido baten jokabidea adierazten du protoirik izan ez arren.



Aurreko azido-base erreakzioan protoien trukea baino elektroi-bikoteena dago. Hori onartuz, **Lewis-en definizioa** dugu zeinaren arabera azido bat elektroi-bikoteak onartzen dituen sustantzia den eta base bat, bikoteak askatzen dituen dituen sustantzia den (7.4. irudia).



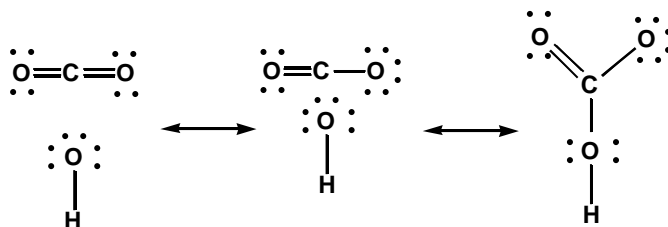
#### 7.4. irudia. $\text{BCl}_3$ eta $\text{NH}_3$ espezieen arteko Lewis-en azido-base erreakzioa

Lewis-en azido-base erreakzio horren bidez, **lotura kobalente koordinatu** bat eratu da. Izatez, behin eraturik gero lotura koordinatuak eta arruntak parekoak dira. Boroaren eta aluminioaren haluroak Lewis-en azidoen ohiko adibideak dira atomo zentralaren inguruan hiru elektroi-bikote besterik ez daudelako. Hots, p orbital bat loturan erabili gabe dutenez, Lewis-en base baten bikote-bakartia bete gabeko orbital horretan koka daiteke.

Lewis-en azido modura jokatzeko zortzikotearen araua ez betetzea ez da nahitaezko baldintza. Izan ere, zortzikotearen araua betetzen duten zenbait sustantziak beren balentzia-geruza berrantola dekete beste bikote bat onartzeko, zortzikotearen araua betetzen jarraituz. Bigarren mota horretako Lewis-en azidoa dugu  $\text{CO}_2$  molekula,  $\text{OH}^-$  basearekin erreakziona dezakeena bikarbonato anioi (hidrogenokarbonato anioi) bilakatuz (7.8. erreakzioa).

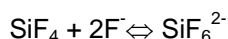


7.5. irudian, atomo zentralaren berrantolaketa irudikatu da. Ikus daitekeenez, erdiko pausuan C atomoaren inguruan hiru elektroi-bikote besterik ez dagoenez, molekula laugarren bikotea onartzeko prest dago.



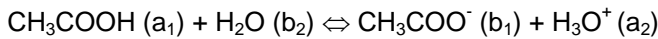
#### 7.5. irudia. $\text{CO}_2$ eta $\text{OH}^-$ espezieen arteko Lewis-en azido-base erreakzioa

Hirugarren eta ondorengo periodoetako elementuak atomo zentralizat dituzten molekulak lau bikote baino gehiago izateko gauza dira eta, beraz, horiek ditugu Lewis-en azidoen hirugarren mota bat. Horrela, nahiz eta zortzikotearen araua bete, Lewis-en azido hauek bikote gehiago onar ditzakete. Silizioaren tetrahaluroak kasu honen adibideak ditugu (7.9. erreakzioa).



Lewis-en azidoen sendotasuna kuantifikatzeko, erreferentzizko base batenarekin konparatzen da. Alabaina, basearen hautaketa ez da erabat determinatuta dagoen prozedura bat. Brønsted-Lowry-ren definizioaren arabera, berriz, azidoen eta baseen sendotasuna urarenarekin konparazioz finka daiteke. Ura erreferentzizko sustantzia aukeratzean disolbaitzailetakoa erabiliena dela eta molekula protoiduna dela hartzen dira kontuan. Hau dela eta, jarraian uraren azido-base jokaera aztertuko dugu Brønsted-Lowry-ren definizioaren arabera.

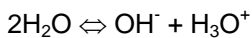
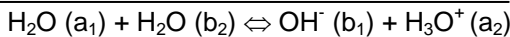
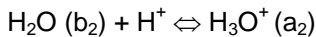
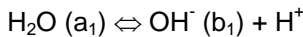
Ura konposatu **anfoteroa** da; alegia, azido eta base modura joka dezake. 7.10. erreakzioetan jokaera anfoetaroaren bi adibide ikus daitezke: base modura, azido azetikoaren aurrean eta azido modura, amoniakoaren aurrean, hain zuzen ere.



(7.10. erreakzioak)



Berezitasun horri esker, ur molekulek **autoprotolisia** (7.11. erreakzioa) jasaten dute. Izan ere, autoprotolisiaren orekan ur molekula batek azido modura jokatzen du (bere base konjokatua  $\text{OH}^-$  da) eta beste ur molekula batek base modura jokatzen du (bere azido konjokatua  $\text{H}_3\text{O}^+$  da).



(7.11. erreakzioa)

Uraren autoprotolisiaren  $K_w$  oreka-konstantea baldintza estandarretan ( $P=1$  atm eta  $T=298$  K),  $K_w=[\text{H}_3\text{O}^+]\cdot[\text{OH}^-]=10^{-14}$  da. Beraz, ur puruan hidroxilo eta hidronio ioien kontzentrazioa bera da: hots,  $[\text{H}_3\text{O}^+]=[\text{OH}^-]=10^{-7}$ .  $K_w$  konstanteari **uraren biderkadura ioniko** ere deritzo.

Uretan edozein protolito disolbatutakoan hidroxilo eta hidronio ioien kontzentrazioa ez da izango berbera:  $[\text{H}_3\text{O}^+] \neq [\text{OH}^-]$ . Hala ere, tenperatura eta presioa konstanteen menpe biderkadura ionikoak aldatzen ez duenez, hidroxilo eta hidronio ioien kontzentrazioen biderkadura bera da: hain zuzen, baldintza estandarretan  $[\text{H}_3\text{O}^+]\cdot[\text{OH}^-]=10^{-14}$  da.

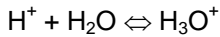
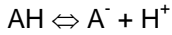
Uretan disolbatutako propolitoa azidoa bada, hidronio ioien kontzentrazioak gora egiten du ( $[\text{H}_3\text{O}^+]>10^{-7}$ ) eta, beraz, hidroxilo ioien kontzentrazioak behera egiten du ( $[\text{OH}^-]<10^{-7}$ ),  $K_w$  konstanteak agintzen duen legez. Bestalde, disolbatutako propolitoa basea bada, hidronio ioien kontzentrazioak behera egiten du ( $[\text{H}_3\text{O}^+]<10^{-7}$ ) eta hidroxilo ioien kontzentrazioak, gora ( $[\text{OH}^-]>10^{-7}$ ), Protolitoen ondorioz sorraraziko hidroxilo eta hidronio ioien kontzentrazioen aldaketa adierazteko, Sørensen-ek proposatutako **pH eskala** erabiltzen da, non  $\text{pH}=\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ . Horrela, ur purutan  $\text{pH}=7$  da, disoluzio azidoetan  $\text{pH}<7$  da ( $[\text{H}_3\text{O}^+]>10^{-7}$ ,  $[\text{OH}^-]<10^{-7}$ ) eta disoluzio basikoetan  $\text{pH}>7$  ( $[\text{H}_3\text{O}^+]<10^{-7}$ ,  $[\text{OH}^-]>10^{-7}$ ).

$\text{AH}/\text{A}^-$  sistema konjokatua  **$K_a$  azidotasun-konstantea** 7.6. ekuazioaren bidez definitzen da.

$$K_a(\text{AH}/\text{A}^-) = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{AH}]} \quad 7.6. \text{ ekuazioa}$$

Protolito baten azidotasuna  $H^+$ -ak askatzeko joera (eta basikotasuna,  $H^+$ -ak onartzekoa) dela onartuz, joera hori nolabait kuantifikatzeko beharra dago. Hots,  $AH/A^-$  sistema baten azido-base jokabidea eta urarena konparatuz gero,  $K_a$  (eta  $K_b$ ) balioak determinatzen dira.

Demagun  $AH$  protolitoa ura baino azidoagoa dela. Orduan, urak base modura jokatzen du (7.12. erreakzioa).



Beraz, oreka horren konstantea 7.7. ekuazioaren bidez kalkulatzen da

$$K_{\text{OREKA}} = \frac{[A^-] \cdot [H^+]}{[AH]} \frac{[H_3O^+]}{[H^+] \cdot [H_2O]} = K_a(HA/A^-) \cdot K_a(H_3O^+/H_2O) \quad (7.7. \text{ ekuazioa})$$

Sistema konjokatu bakoitzaren orekaren konstantea ( $K_a(AH/A^-)$  eta  $K_a(H_3O^+/H_2O)$ , hain zuzen ere) ezin daiteke esperimenalki neurtu baina sistema konjokatu biez osatutakoarena ( $K_{\text{OREKA}}$ ), bai. Beraz,  $K_a(AH/A^-)$  konstantearen balioa jakiteko,  $K_a(H_3O^+/H_2O)$  konstantearena ezagutu beharko genuke (eta alderantziz). Arazo hori konpontzeko,  $H_3O^+/H_2O$  sistema konjokatuaren azidotasun konstanteari  $K_a(H_3O^+/H_2O)=1$  balioa egokitzen zaio akordioz (7.8. ekuazioa).

$$K(H_3O^+/H_2O) = \frac{[H_3O^+]}{[H_2O][H^+]} = 1 \quad (7.8. \text{ ekuazioa})$$

Horrela, 7.9. ekuazioan ikus daitekeenez,

$$K_{\text{OREKA}} = K_a(HA/A^-) \cdot K(H_3O^+/H_2O) = K_a(HA/A^-) \cdot 1 = K_a(HA/A^-) \quad (7.9. \text{ ekuazioa})$$

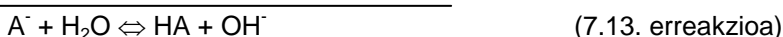
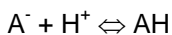
$K_{\text{OREKA}}$  beste modu batean berrantolatuz gero, 7.10. ekuazioa daukagu.

$$K_{\text{OREKA}} = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[AH]} \frac{[H^+]}{[H^+] \cdot [H_2O]} = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[AH] \cdot [H_2O]} = K_a(HA/A^-) \quad (7.10. \text{ ekuazioa})$$

Urak disolbatzaile modura jokatzen duenez,  $[H_2O]=1$  baliotzat jotzen dugu eta, beraz, 7.11. ekuazioa lortzen dugu.

$$K_a(AH/A^-) = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \quad (7.11. \text{ ekuazioa})$$

Sistematika beraren arabera,  $A^-$  protolitoa ura baino basikoa baldin bada, urak azido modura jokatzen du (7.13. erreakzioa) eta orekaren konstantea 7.12. ekuazioaren bidez kalkulatzen da.



$$K_{\text{OREKA}} = \frac{[AH]}{[A^-] \cdot [H^+]} \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = \frac{[AH] \cdot [OH^-]}{[A^-] \cdot [H_2O]} \quad (7.12. \text{ ekuazioa})$$

$[H_2O]=1$  dela gogoratu, 7.13. ekuazioa lortzen dugu non  $K_b$   $A^-/AH$  sistema konjokatuaren **basikotasun-konstantea** den.

$$K_b(A^- / HA) = \frac{[AH] \cdot [OH^-]}{[A^-]} \quad (7.13. \text{ ekuazioa})$$

$K_a$  eta  $K_b$  harremanetan daude sistema konjokatuaren azidotasuna eta basikotasuna adierazten baitituzte uraren jokabidearekin konporazioz (7.14. ekuazioa).

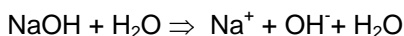
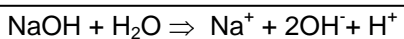
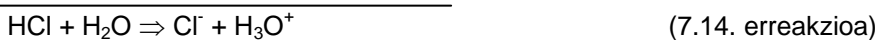
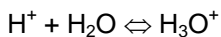
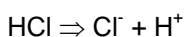
$$K_a K_b = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \frac{[AH][OH^-]}{[A^-]}$$

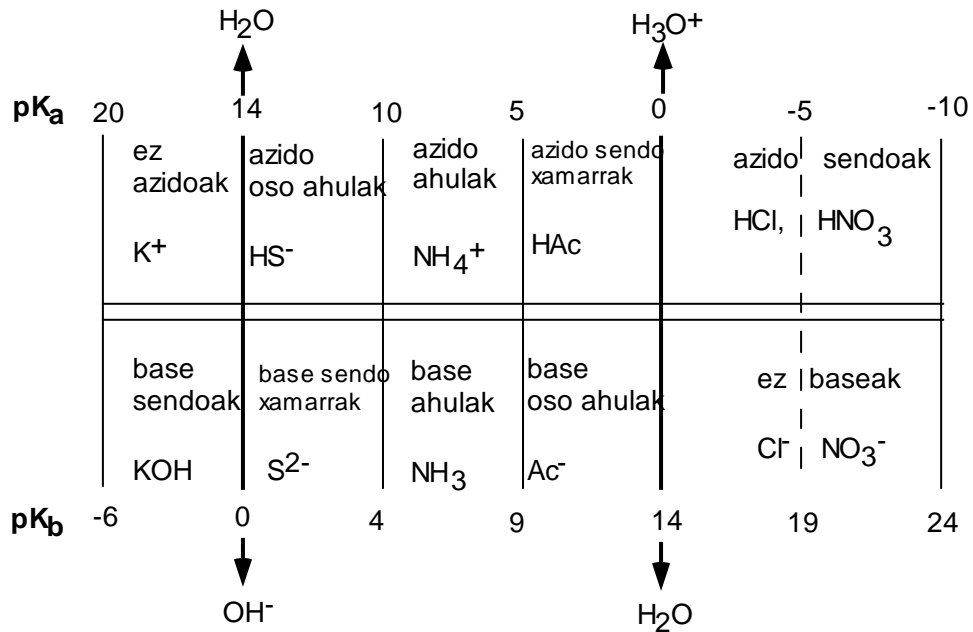
$$K_a K_b = [H_3O^+][OH^-] = K_w \quad (7.14. \text{ ekuazioa})$$

Nahiz eta  $K_b$  ura baino basikoagoa den protolito baten ezaugarria izan, tradizioz  $K_a$  balioak taulatzen dira: hots, protolito basiko horien azido konjokatuak dagozkienak. Askotan, konstante hauek baino,  $pK_a$  balioak agertzen dira bilduta non  $pK_a = -\log K_a$ . Era berean,  $pK_b = -\log K_b$  eta  $K_a \cdot K_b = 10^{-14}$  denez,  $pK_a + pK_b = 14$ .

7.6. irudian ikus daitekeenez,  $H_3O^+/H_2O$  sistemak  $pK_a=0$  du ( $K_a(H_3O^+/H_2O)=10^0=1$ ) eta  $H_2O/OH^-$  sistemak,  $pK_a=14$  du ( $K_a(H_2O/OH^-)=10^{-14}$ ). Azido sendoek  $pK_a < 0$  dute (HCl esaterako) eta beren base konjokatuak  $pK_b < 0$  ( $pK_a > 14$ ) dute. Hain basikotasun txikiko protolitoei (adibidez,  $Cl^-$ ) ez-base deritze. Era berean, base sendoen  $pK_b < 0$  da eta beren azido konjokatuak  $pK_a < 0$  ( $pK_b > 14$ ) dute. Horregaitik,  $Na^+$  ioiak, NaOH base sendoaren azido konjokatuak, ez-azido modura jokatzen du.

Ez-azidoen eta ez-baseen konstanteak hain txikiak direnez, ez dute pH-ren aldaketarik sorrarazten. Azido eta base sendoen konstanteak, berriz, oso handiak dira eta, horregaitik, orekak erabat eskumalderantz desplazatutu daudela onartzen da; alegia, 7.14 eta 7.15. erreakzioetan orekaren gezi bikoitza ( $\Leftrightarrow$ ) ez dugu erabiliko.





### 7.6. irudia. Zenbait protolitoen $pK_a$ eta $pK_b$ balioak

Beraz, kontzentrazio jakin bateko HCl disoluzioa (demagun  $c_{\text{HCl}}=1$  M dela), kontzentrazio bereko  $\text{Cl}^-$  eta  $\text{H}_3\text{O}^+$  ioiak ditu (adibidez,  $[\text{Cl}^-]=[\text{H}_3\text{O}^+]=1$  M= $10^0$  M eta, beraz,  $\text{pH}=1$ ). Era berean, NaOH disoluzio batean,  $c_{\text{NaOH}}=1$  M baldin bada,  $[\text{Na}^+]=[\text{OH}^-]=1$  M= $10^0$  M da eta  $\text{pH}=14$  dugu.

Bestalde, uretan disolbatzen den gatz baten ioiak ez-azido eta ez-base modura jokatzen badute (NaCl gatzarenak bezala, esaterako), disoluzioa neutroa izango da ( $\text{pH}=7$ ). Gainontzeko protolitoek,  $0 < pK_a < 14$  dutenek, sorrarazten duten  $\text{pH}$ -ren aldaketa kalkulatzeko, azidotasun eta basikotasun-konstanteak erabili behar dira nahitaez.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gatza uretan disolbatzean, adibidez,  $\text{pH}$  azidoa lortuko dugu;  $\text{NH}_4^+$  katioiek azido ahula modura jokatzen dute eta hidrolizatzean  $\text{NH}_3$  eratuko da. Hots, azetato anioiek ( $\text{Ac}^-$ ) base modura jokatzen dutenez, NaAc gatza disolbatzean disoluzio basikoa lortuko dugu azido azetiko (HAc) eratuko baita. Halaber,  $\text{NH}_4\text{Ac}$  gatzak ez du ea  $\text{pH}$ -aren aldaketarik sorraraziko protolito bien indarra parekoa baita:  $K_b(\text{Ac}^-/\text{HAc})=10^{-9.35}$  eta  $K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)=10^{-9.55}$  dira. Hots, disoluzioaren  $\text{pH} < 7$  izan arren ( $\text{NH}_4^+$ -aren azidotasuna,  $\text{Ac}^-$ -aren basikotasuna baino pittin bat handiagoa da), neutrotzat har daiteke.

7.7. taula, zenbait hidruoen  $pK_a$  balioak daude bilduta. Hidruo horien azidotasuna aztertzen ari garenez, 7.16. erreakzio orokorra hartu behar dugu kontuan (beraz,  $\text{NH}_3/\text{NH}_2^-$  eta  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$  sistema konjokatuetaz ari gara eta ez  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  eta  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$  direlakoetaz). Izan ere, eratzen den anioia zenbat eta egonkorragoa izan, oreka orduan eta eskumalderantz desplazatuagoa egongo da eta  $\text{XH}_n$  hidruoaren azidotasuna hainbat eta handiagoa da.

### 7.7. taula. Zenbait hidruoen $pK_a$ balioak

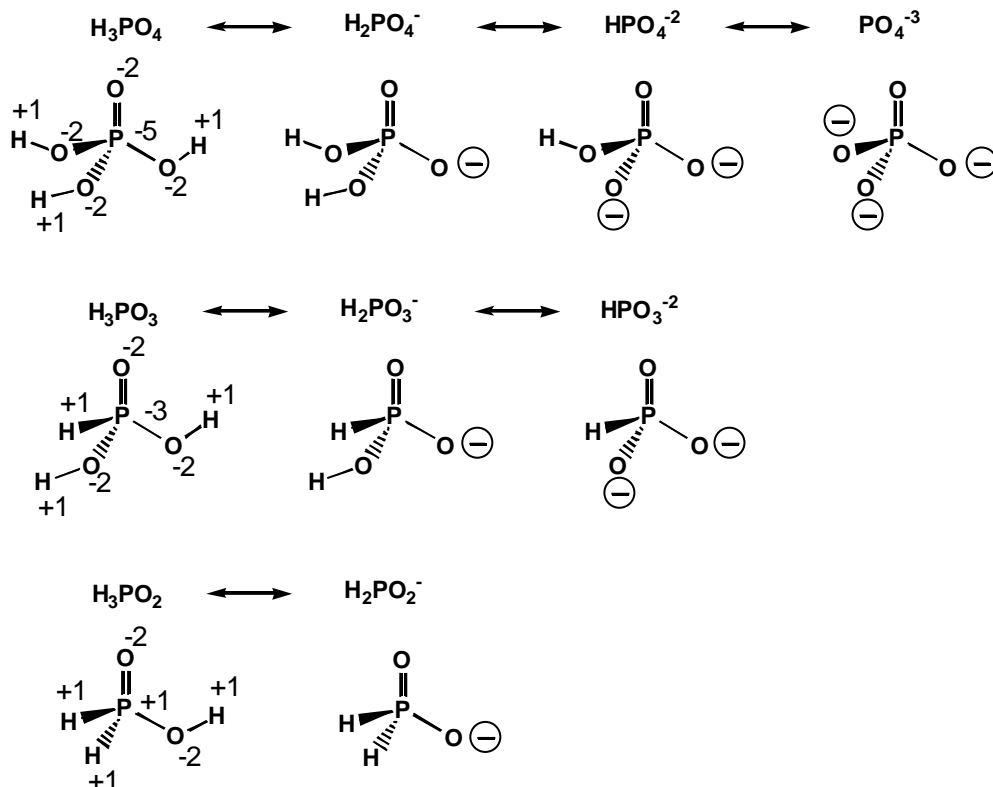
|                    |                    |                             |                     |
|--------------------|--------------------|-----------------------------|---------------------|
| $\text{CH}_4$ (52) | $\text{NH}_3$ (35) | $\text{H}_2\text{O}$ (14)   | $\text{HF}$ (3.17)  |
|                    | $\text{PH}_3$ (27) | $\text{H}_2\text{S}$ (7)    | $\text{HCl}$ (-7.4) |
|                    |                    | $\text{H}_2\text{Se}$ (3.8) | $\text{HBr}$ (-9)   |
|                    |                    | $\text{H}_2\text{Te}$ (3.8) | $\text{HI}$ (-9.5)  |



Ikus daitekeenez, atomo zentralaren karga nuklear eraginkorra handitzen den heinean (periodoetan eskumalderantz), azidotasuna gero eta handiagoa da. Hots, atomo zentralaren karga nuklear eraginkorra zenbat eta handiagoa izan, eratzen den anioia hainbat eta egonkorragoa izango da eta 7.16. erreakzioaren oreka orduan eta eskumalderantz desplazatuagoa egongo da ( $\text{CH}_4$ -tik  $\text{HF}$ -ra arte, esaterako). Bestalde, anioiaren karga-dentsitatea behera doan heinean, anioia gero eta egonkorragoa da karga negatiboa oso hedatua egongo baita molekula osoan. Hots, atomo zentralaren tamaina handitu ahala (taldeetan beherantza), karga-dentsitatean txikiagoa da eta, beraz, azidotasuna gero eta handiagoa da ( $\text{HF}$ -tik  $\text{HI}$ -ra arte, adibidez).

Oxoazidoetan oxigeno eta hidrogeno atomoak zein hidroxilo taldeak egon daitezke lotuta atomo zentralari. Beraz, bi motako protoiak egon daitezke: zuzenean atomo zentralari lotuta daudenak eta hidroxilo taldekoak, besteak beste. Hots, oxoazidoek askatzen dituzten protoiak oxigeno atomoei lotuta daudenak dira  $\text{O}\cdots\text{H}$  lotura oso polarra baita.

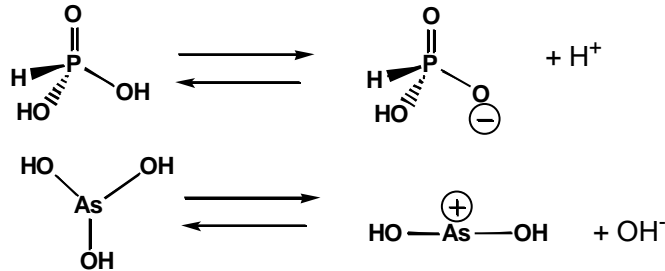
7.7. irudian, fosforoaren oxoazidoak eta oxoanioak irudikatu dira. Ikus daitekeenez, azido ortofosforikoan ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) hidrogeno atomo guztiak azidoak dira; azido ortofosforosoan ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ), hiruetatik bi eta azido ortohipofosforosoan ( $\text{H}_3\text{PO}_2$ ), hiruetatik bat baino ez. Hiru azido hauen  $\text{pK}_a$  balioak ondokoak dira:  $\text{pK}_a(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4^-)=2.16$ ,  $\text{pK}_a(\text{H}_3\text{PO}_3/\text{H}_3\text{PO}_3^-)=1.51$  eta  $\text{pK}_a(\text{H}_3\text{PO}_2/\text{H}_3\text{PO}_2^-)=0.76$ . Beraz,  $\text{OH}$  talde (hidrogeno azido) gutxien daukana oxoazido sendoena dela ondoriztatzen da. Izan ere,  $\text{OH}$  taldeen kopurua behera doan heinean,  $\text{O}\cdots\text{H}$  loturaren polaritatea gero eta handiagoa da oxigeno atomo bakoitzak jasan behar duen karga partzial negatiboa handitzen baita.



### 7.7. irudia. Fosforoaren orto-oxoanioak

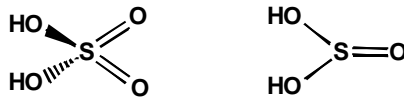


Estekiometria bera izanda ere, molekularen estereokimika desberdina izan daitezkeenez, azido-base jokabidea ere desberdina suertatzen da. Azken horren adibideak, azido fosforosoan ( $pK_a(\text{H}_3\text{PO}_3/\text{H}_3\text{PO}_3^-)=1.51$ ) eta azido artseniosoan ( $pK_a(\text{As}(\text{OH})_2^+/\text{As}(\text{OH})_3=9.2$ ) dauzkagu (7.8. irudia).  $\text{H}_3\text{AsO}_3/\text{As}(\text{OH})_3$  eta  $\text{H}_3\text{PO}_3$  formulak koinziditzen direnez,  $\text{H}_3\text{AsO}_3/\text{As}(\text{OH})_3$  molekularako azido artsenioso izena erabiltzen dugu baina espezia honek base modura jokatzen du,  $\text{As}\cdots\text{OH}$  loturak  $\text{O}\cdots\text{H}$  loturak baino polarragoak dira eta.



### 7.7. irudia. $\text{H}_3\text{PO}_3$ eta $\text{H}_3\text{AsO}_3$ molekulen azido-base jokabidea

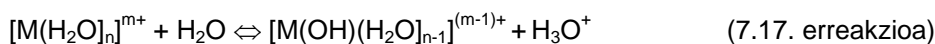
Oxoazidoetan oxo taldeen kopuruak ere eragina du azidotasunean. Horrela,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  molekula oso azido sendoa den bitartean,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  espezia ahulagoa da. Izan ere, oxigeno atomoak oso elektronegatiboak direnez, zenbat eta oxo talde gehiago egon atomo zentralak jasaten duen karga partzial negatiboa hainbat eta handiagoa da. Horren ondorioz,  $\text{S}^{\delta+}\cdots\text{O}^{\delta-}\cdots\text{H}^{\delta+}$  loturetako karga partziala handiagoa da (loturak polarragoak dira) eta, beraz, H atomoak azidoagoak dira.



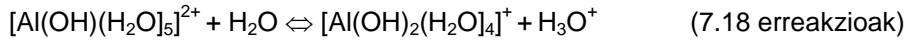
### 7.8. irudia. $\text{H}_2\text{SO}_4$ eta $\text{H}_2\text{SO}_3$ azidoak

Zer esanik ez, atomo zentralak ere badu eragina oxoazidoen sendotasunari dagokioenean. Adibide gisa,  $\text{HXO}$  oxoazidoak ( $\text{X}=\text{C}, \text{Br}, \text{I}$ ) konparatuko ditugu jarrian,  $\text{X}^{\delta+}\cdots\text{O}^{\delta-}\cdots\text{H}^{\delta+}$  karga-banaketa kontuan hartuz. Hots, X atomoa zenbat eta txikiagoa izan (taldean gorantz), karga partziala hainbat eta handiagoa izango da eta H atomoa orduan eta azidoagoa; beraz,  $\text{HClO}$ -tik  $\text{HIO}$ -rantza azidotasun beherakorra dugu. Ikusi bezala, halogenoen hidrazidoetan ( $\text{HF}, \text{HCl}, \text{HBr}$  eta  $\text{HI}$ ), berriz, kontrako joera geneukan (taldean beherantza, azidotasun gorakorra), H atomo azidoa halogenoari zuzenean lotuta dagoelako. Kasu horretan, beraz, eratzen den anioiaren karga negatiboa halogenoaren inguruan dago eta oxoazidoetan, ordea, oxigenoaren gainean. Hau dela eta, halogenoaren tamainak alderantziz jokatzen du; hidrazidoetan tamaina handiagoak  $\text{X}^-$  anioia egonkortzen laguntzen du (azidotasuna gorakorra) eta oxoazidoetan, polaritatea behera joaten.

Orain arte, azido-base jokabidea molekuletan aztertu dugu baina ez dugu ahaztu behar ioi metalikoek ere azido-base jokabidea adierazten dutela. Jokabide hau aztertzeko, gatzak disolbatzean ioietan banatzen direla eta horiek solbatatu egiten direla gogoratu behar da. Izan ere, ioi metalikoak m karga duten eta n ur molekulez inguratuta dauden  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{m+}$  katioi solbatatuek modura daude disolbaturik. Mota hauetako espeziaek koordinazio-konposatuak dira zeinak sakonean aztertuko ditugun 12. Kapitulan.  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{m+}$  katioi solbatatuek azido modura joka dezake 7.17. erreakzioaren arabera.



Protolito-sistemak, beraz, ur molekulen kopuruarekiko eta katioiaren kargarekiko menpekotasuna izango du. Horrela,  $\text{Al}^{3+}$  katioiako ondoko protolito sistema daukagu 7.18 erreakzioetan oinarrituta:



Katioi metaliko solbatatuak azido sendo samarrak izan daitezke. Hain zuzen,  $K_a([\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}/[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+})=1.1 \cdot 10^{-5}$  denez,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  katioiaren azidotasuna azido azetikoaren sendotasunarekin konparagarria da ( $K_a(\text{HAc}/\text{Ac}^-)=1.8 \cdot 10^{-5}$ ).

Eskematikoki ondoko eran adieraz daiteke katioi metaliko baten hidrolisia:  $\text{M}^{n+} \Leftrightarrow \text{M}(\text{OH})^{(n-1)+} \Leftrightarrow \dots \Leftrightarrow \text{M}(\text{OH})_n \downarrow$ . Beraz, hidrolisi maila zenbat eta handiagoa izan,  $\text{M}^{n+}$  katioia hainbat eta azidoagoa izango da eta  $\text{M}(\text{OH})_n$  base konjokatua, hainbat eta ahulagoa.

Katioi metalikoen azidotasuna konparatzeko, **P potentzial ionikoa** erabiliko dugu, katioiaren karga-dentsitatea adierazten duen kontseptua baita. Potentzial ionikoa 7.15. ekuazioaren bidez definitzen da non  $m$  katioiaren karga den eta  $r$ , erradio ionikoa (10. kapituluan arguratuko gara erradio ionikoetaz). Katioi egonkorrenak, hidrolisi maila txikia adierazten dutenek, potentzial ioniko baxua dute. Asko hidrolizatzen direnak, berriz, potentzial ioniko altua dute (karga handia eta tamaina txikia). Horrela, hidrolizatzean karga txikiagoa lortzen dute eta egonkortzen dira. Beraz, katioiaten potentzial ionikoa zenbat eta handiagoa izan, azidotasuna hainbat eta handiagoa da. Hau dela eta,  $\text{Li}^+$ -tik  $\text{Cs}^+$ -era arte, katioien azidotasuna gero eta txikiagoa da eta, ordea,  $\text{Li}(\text{OH})$ -tik  $\text{Cs}(\text{OH})$ -ra arte, base konjokatuen basikotasuna gero eta handiagoa.

$$PI = \frac{m}{r_{\text{ionikoa}}} \quad (7.15. \text{ ekuazioa})$$

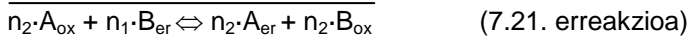
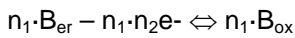
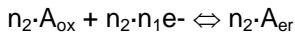
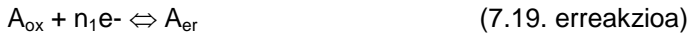
Potentzial ionikoa oso parametro egokia da periodo desberdinetako ioi metalikoen azido-base jokabidea aztertzeke baina horretarako konparatzen diren katioiek gas-noble berberako konfigurazioa izan behar dute:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  eta  $\text{Al}^{3+}$ , adibidez. Hain zuzen, katioi lurralkalinoek alkalinoek baino karga handiagoa dutenez, periodo bereko katioi lurralkalinoak alkalinoak baino azidoagoak dira baina base alkalinoak lurralkalinoak baino sendoagoak dira: esaterako,  $\text{NaOH}$   $\text{Mg}(\text{OH})_2$  baino base sendoagoa da eta  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  baino katioi azidoagoa.

### 7.2.3. Molekulen erredox jokaera

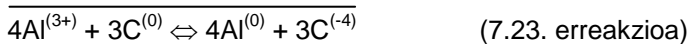
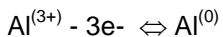
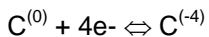
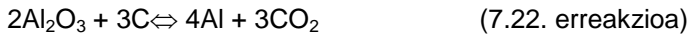
Erredox erreakzioetan sustantzien arteko elektroien trukea gertatzen da eta, horren ondorioz, zenbait atomok beren oxidazio-egoera aldatzen dute. Hots, Lewis-en azido-base erreakzioetan elektro-bikoteak transferitzen dira basetik azidora baina honek ez du esan nahi horiek erredox erreakzioak direnik, oxidazio-egoeraren aldaketarik ez baitago.

Erredox erreakzioak oso arruntak dira kimikan; esaterako, ur-purifikazioan eta izaki bizidunetan gertatzen diren makina bat erreakzio erredox-motakoak dira. Ikuspuntu teorikotik, azido-base erreakzioak bezala, erredox direlakoak bi erdi-erreakzioetan banatzen dira: erredukzioa eta oxidazioa, besteak beste. Praktikan bananezinak diren erdi-erreakzio biak elkarrekiko menpekotasuna adierazten dute aldi berean gertatzen baitira.

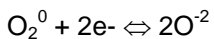
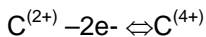
**Erredukzioan** (7.19. erreakzioa),  $A_{ox}$  espezie **oxidatzaileak**  $n_1$  elektroi onartzen ditu da  $A_{er}$  espezie **erreduzitu** bilakatuz;  $A_{er}$  espezie erreduzituaren atomo baten oxidazio-egoera  $A_{ox}$  espezie oxidatzailearen atomo batena baino txikiagoa da. **Oxidazioan** (7.20. erreakzioa),  $B_{er}$  espezie **erreduzitzaileak**  $n_2$  elektroi galtzen ditu da  $B_{ox}$  espezie **oxidatu** bilakatuz;  $B_{ox}$  espezie oxidatuaren atomo baten oxidazio-egoera  $B_{er}$  espezie erreduzitzailearen atomo batena baino handiagoa da. Bi erdi-erreakzioak aldi berean gertatzen direnez, erredox erreakzioa (7.21. erreakzioa) doitzeko elkarrekin trukutzen diren elektroien kopuruak bera izan behar dela hartu behar da kontuan.



7.22. erreakzioa aluminioaren ekoizpenari dagokio, oxidoa abiapuntutzat edukiz eta zelula elektrolitiko baten bidez. Ikus daitekeenez,  $CO_2$  espeziean, C atomoaren oxidazio-egoera  $-4$  da eta O atomoarena,  $-2$ . Bestalde,  $Al_2O_3$  oxidoan, Al atomoaren oxidazio-egoera  $+3$  da eta O atomoarena,  $-2$ . Zer esanik, C eta Al espezieetan atomoen oxidazio-egoera  $0$  da. Beraz,  $CO_2$  molekula erreduzitzailea da eta  $Al_2O_3$  oxidoa, oxidatzailea. Halaber, O atomoek ez dute beren oxidazio-egoera aldatzen erdi-erreakzioetan eta, horreagaiti, ez dira adierazi 7.23. erreakzioan.



7.24. erreakzioa beste erredox erreakzioa da; hain zuzen, karbono monoxidoaren oxidazioa dioxigenoaren bidez. Erreakzio honen ondorioz, karbono dioxidoa lortzen da. CO molekulan, C atomoaren oxidazio-egoera  $-2$  da eta O atomoarena,  $-2$ .  $O_2$  molekulak zeroko oxidazio-egoera du.



Erredox erreakzioetan elektroi-garraioia neur daiteke **E indar elektroeragilearen** bidez. Hots, erreakzioa amaitzen denean  $E=0$  da eta sistema orekan dago. Izan ere, 7.21. erreakzioari dagokion oreka-konstantea 7.16. ekuazioaren bidez kalkulatzen da.

$$K_{OREKA} = \frac{[A_{er}]^{n_2} [B_{ox}]^{n_1}}{[A_{ox}]^{n_2} [B_{er}]^{n_1}} \quad (7.16. \text{ ekuazioa})$$

Ikuspuntu kimikotik, sistema bat orekan dagoenean **energia askearen aldaketa**  $\Delta G=0$  dela hartu behar da kontuan. Beraz,  $\Delta G$  eta  $E$  parametroek harreman egon behar dute. Hain zuzen, 7.17. ekuazioa dugu  $\Delta G$  magnitude kimikoaren eta  $E$  magnitude elektrikoaren arteko erlazioa finkatzen duen adierazpena.

$\Delta G = -nFE$  7.17. ekuazioa

non  $n$  trukutzen den elektroio-kopurua den eta  $F$ , Faraday-en konstantea ( $96500 \cdot C \cdot mol^{-1}$ ).

Faraday-en konstantea elektroio-mol bati dagokion karga da ( $F = e \cdot N = 1.602 \cdot 10^{-19} C \cdot 6.023 \cdot 10^{23} mol^{-1} = 96485.31 C \cdot mol^{-1} \approx 96500 C \cdot mol^{-1}$ ). Bestalde,  $1V = 1J \cdot A^{-1} \cdot s^{-1}$  dela eta  $1C = 1A \cdot s$  dela gogoan izan behar da. Horrela,  $n \cdot F \cdot E$  magnitudearen unitateak  $(C \cdot mol^{-1})(V) = (A \cdot s \cdot mol^{-1})(J \cdot A^{-1} \cdot s^{-1}) = J \cdot mol^{-1}$  dira,  $\Delta G$  parametroari dagokion bezala.

Azido-base sistemetan egin bezala, erredox erreakzioak aztertzeko ere,  $A_{ox}/A_{er}$  eta  $B_{ox}/B_{er}$  bikoteen sendotasuna bereiztuta aztertuko ditugu eta, horretarako,  $E$  indar elektroeragilea 7.18. ekuazioaren bidez adieraziko dugu.

$$E = E(A_{ox}/A_{er}) + E(B_{er}/B_{ox}) = E(A_{ox}/A_{er}) - E(B_{ox}/B_{er}) \quad (7.18. \text{ ekuazioa})$$

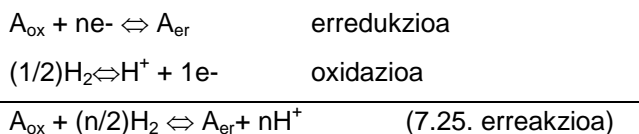
non  $E(A_{ox}/A_{er})$  eta  $E(B_{ox}/B_{er})$  **elektrodo-potentzialak** diren.

Honela definituta,  $E(A_{ox}/A_{er})$  elektrodo-potentzialak  $A_{ox}$  eta  $A_{er}$  espeziez osaturiko elektrodo baten erreduzitzeko ahalmena adierazten du eta  $E(B_{ox}/B_{er})$  elektrodo-potentzialak,  $B_{ox}$  eta  $B_{er}$  espeziez osaturiko elektrodo batena. Hau dela eta, 7.21. erreakzioa ezkerretik eskumaldera joan dadila,  $A_{ox}/A_{er}$  bikotearen erreduzitzeko ahalmenak  $B_{ox}/B_{er}$  bikotearena baino handiagoa izan behar du: alegia,  $E(A_{ox}/A_{er}) > E(B_{ox}/B_{er})$ . Zer esanik ez, orekara iritsiz gero,  $E(A_{ox}/A_{er}) = E(B_{ox}/B_{er})$  da.

[A] kontzentrazioarekiko,  $T$  tenperaturarekiko eta  $P$  presioarekiko menpekotasuna adierazten dutenez, komeni da elektrodo-potentzialak definitzea aldagai jakin batzuetan. Hots,  $[A] = 1M$ ,  $T = 25^\circ C$  eta  $P = 1 \text{ atm}$  denean, elektrodo-potentzialei **estandar** deritze eta  $E^0(A_{ox}/A_{er})$  ikurrak adierazten dira.

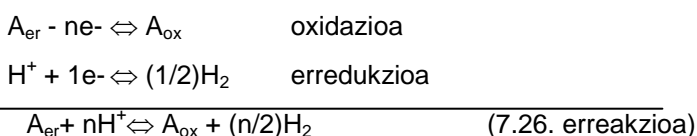
Ostera ere, azido-base sistemetan egin bezala, erredox direlakoetan erreferintzizko elektrodo-potentzial estandar bat finkatu beharra dago eta, konparazioz, beste guztien balioak determinatu. Hori **hidrogenoaren elektrodo-potentzial estandarra** dugu zeinari  $E^0(H^+/1/2 H_2) = 0$  balioa egokitzen zaion (akordio hau 1953an hartu zen).

Horrela,  $A_{ox}/A_{er}$  bikotearen sendotasuna  $H^+/1/2 H_2$  bikotearena baino handiagoa baldin bada ( $E^0(A_{ox}/A_{er}) > E^0(H^+/1/2 H_2) = 0$ ), 7.25. erreakzioa gertatuko da eta 7.19. ekuazioa dugu.



$$E = E^0(A_{ox}/A_{er}) - E^0(H^+/1/2 H_2) = E^0(A_{ox}/A_{er}) \quad (7.19. \text{ ekuazioa})$$

Bestalde,  $A_{ox}/A_{er}$  bikotearen sendotasuna  $H^+/(1/2)H_2$  bikotearena baino txikiagoa baldin bada ( $E^0(A_{ox}/A_{er}) < E^0(H^+/1/2 H_2) = 0$ ), 7.26. erreakzioa gertatuko da eta 7.20 ekuazioa dugu.



$$E = E^0(H^+/1/2 H_2) - E^0(A_{ox}/A_{er}) = -E^0(A_{ox}/A_{er}) \quad (7.20. \text{ ekuazioa})$$

Zer esanik ez, kimikaren praktikan espezioen kontzentrazioak ez du zertan  $[A]=1M$  izan behar eta, horregatik, komeni da elektro-potentzial ez-estandarrek kalkulatu ahal izatea. Horretarako, 7.25. erreakzioaren  $\Delta G$  kalkulatu dugu  $[A_{ox}] \neq 1$  eta  $[A_{er}] \neq 1$  direla suposatuz. Halaber,  $T=25^\circ C$ ,  $[H^+]=1 M$  eta  $p(H_2)=1 atm$  onartuko dugu  $H^+/(1/2)H_2$  bikotea baldintza estandarretan egon dadin.

7.21. ekuazioa  $K$  orekaren konstantearen eta  $\Delta G$  energia askearen aldaketaren harremana adierazten duena da.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[H^+]^n [A_{er}]}{[A_{ox}] p_{H_2}^{1/2}} \quad (7.21. \text{ ekuazioa})$$

$H^+/(1/2)H_2$  bikotea baldintza estandarretan dagoenez, 7.22. ekuazioa lortzen dugu.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[A_{er}]}{[A_{ox}]} \quad (7.22. \text{ ekuazioa})$$

Bestalde,  $\Delta G = -nFE$  eta  $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$  direnez, 7.23. ekuazioa daukagu.

$$-nFE_{ox/er} = -nFE_{ox/er}^\circ - RT \ln \frac{[A_{ox}]}{[A_{er}]} \quad (7.23. \text{ ekuazioa})$$

Jarraian  $\ln x = 2.3026 \log x$  dela kontuan hartuz, 7.24. ekuazioa lortzen dugu.

$$E_{ox/er} = E_{ox/er}^\circ + \frac{RT}{nF} 2.3026 \log \frac{[A_{ox}]}{[A_{er}]} \quad (7.24. \text{ ekuazioa})$$

Eta azkenez,  $\frac{R(Jmol^{-1}K^{-1})T(K)}{F(Cmol^{-1})} 2.3026 = 0.059V$  dela kontuan hartuz, 7.25. ekuazioa geratzen zaigu.

$$E_{ox/er} = E_{ox/er}^\circ + \frac{0.059}{n} \log \frac{[A_{ox}]}{[A_{er}]} \quad (7.25. \text{ ekuazioa})$$

7. 25 ekuazioa **Nerst-en ekuazioa** da eta erdi-erreakzio bati dagokiola azpimarratu beharra dago. Esan bezala, ekuazio honen bidez, elektrodo-potentzialak kalkula daitezke elektrolitoen edozein kontzentrazio izanda. Horrela,  $A_{ox}/A_{er}$  eta  $B_{ox}/B_{er}$  bikoteen arteko erreakzio posibleak aurrean daitezke.

Kimikan disolbatzaile erabiliena ura denez, jarraian erredox bikoteen jokabidea aztertuko dugu ur-disoluzioetan. Horretarako,  $H_2 / H_2O (H^+) / O_2$  espeziez osatutako sistema elektrolitikoa hartuko dugu kontuan. 7.23. erreakzioa  $O_2$ -aren erredukzioa da eta elektrodo-potentzial estandarra ( $E^\circ(1/2O_2/H_2O)=1.23 V$  da.



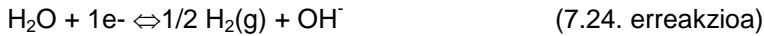
Ikus daitekeenez, erreakzio horrek  $[H^+]$  kontzentrazioarekiko menpekotasuna adierazten du eta, beraz, elektrodo-potentziala edozein pH-an kalkula daiteke Nert-en ekuazioaren bidez (7.26. ekuazioa).

$$E_{1/2O_2/H_2O} = E_{1/2O_2/H_2O}^\circ + \frac{0.059}{2} \log \frac{p_{O_2}^{1/2} [H^+]^2}{[H_2O]} \quad (7.26. \text{ ekuazioa})$$

Orain,  $p(O_2)=1 atm$  dela gogoratu, 7. 27. ekuazioa lortzen dugu.

$$E_{1/2O_2/H_2O} = 1.23 - 0.059pH \quad (7.27. \text{ ekuazioa})$$

Modu berean, 7.24. erreakzioa uraren erredukzioa dugu. Erreakzio hau eta 7.25. erreakzioa guztiz baliokideak dira eta, horregatik,  $(E^0(\text{H}_2\text{O}/1/2\text{H}_2)=0 \text{ V da.}$



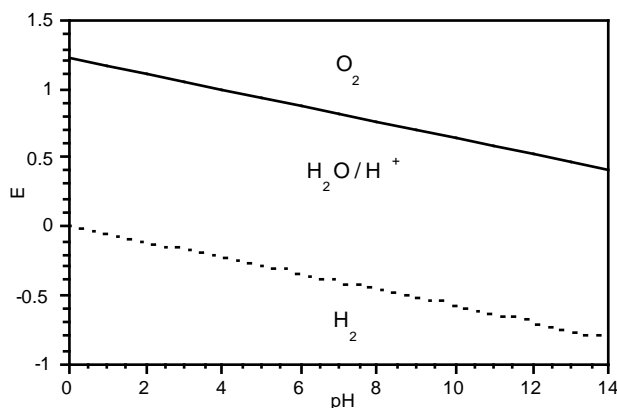
Hots, 7.24. erreakzioaren pH-erikiko menpekotasuna elektrodo-potentzian adierazteko, 7.28. ekuazioa erabiliko dugu.

$$E_{\text{H}^+/1/2\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/1/2\text{H}_2}^0 + \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{H}^+]}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} \quad (7.28. \text{ ekuazioa})$$

Berrito ere,  $p(\text{H}_2)=1 \text{ atm}$  dela onartuz, 7. 29. ekuazioa lortzen dugu.

$$E_{\text{H}^+/1/2\text{H}_2} = -0.059\text{pH} \quad (7.29. \text{ ekuazioa})$$

7.9. irudian horrela kalkulaturako elektrodo-potentzialak irudikatu dira pH-aren aurrean. Grafika honen bidez, uretan egonkorak diren elektrolitoak jakin daiteke.



### 7.9. irudia. Uraren sistema elektrolitikoaren elektrodo-potentzialak pH-aren aurrean.

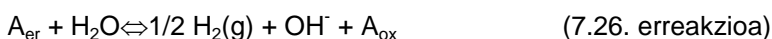
Azter ditzagun derta daitezkeen hiru kasuak:

$$1 \quad E(1/2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})=1.23-0.059\text{pH} > E(\text{A}_{\text{ox}}/\text{A}_{\text{er}}) > E(\text{H}_2\text{O}/1/2\text{H}_2)=-0.059\text{pH}$$

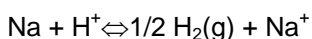
$\text{A}_{\text{ox}}/\text{A}_{\text{er}}$  bikotearen elektrodo-potentziala  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$  espezieen zonaldean dagoenez, bai  $\text{A}_{\text{ox}}$  eta bai  $\text{A}_{\text{er}}$  uretan egonkorrok izango dira. Adibidez,  $\text{pH}=0$  bada, bai  $\text{Fe}^{2+}$  eta bai  $\text{Fe}^{3+}$  ere egonkorak dira  $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.77 \text{ V}$  baita.

$$2 \quad E(\text{A}_{\text{ox}}/\text{A}_{\text{er}}) < E(\text{H}_2\text{O}/1/2\text{H}_2)=-0.059\text{pH}$$

$\text{A}_{\text{ox}}/\text{A}_{\text{er}}$  bikotearen elektrodo-potentziala  $\text{H}_2$  espeziearen zonaldean dagoenez,  $\text{A}_{\text{er}}$  espeziea uretan ezgonkorroka da eta oxidatu egingo da (7.26. erreakzioa). Beraz,  $\text{A}_{\text{ox}}$  espeziea egonkorra izango da.

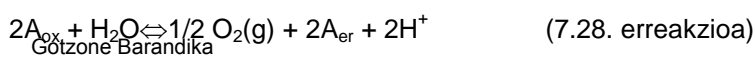


Adibidez,  $\text{pH}=0$  bada, Na metala oxidatuko da  $\text{Na}^+$  bilakatuz, 7.27. erreakzioaren arabera,  $E^0(\text{Na}/\text{Na}^+)=-2.71 \text{ V}$  baita.

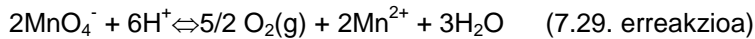


$$3 \quad E(1/2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})=1.23-0.059\text{pH} > E(\text{A}_{\text{ox}}/\text{A}_{\text{er}})$$

$\text{A}_{\text{ox}}/\text{A}_{\text{er}}$  bikotearen elektrodo-potentziala  $\text{O}_2$  espeziearen zonaldean dagoenez,  $\text{A}_{\text{ox}}$  espeziea uretan ezgonkorroka da eta erreduzitu egingo da (7.28. erreakzioak). Beraz,  $\text{A}_{\text{er}}$  espeziea egonkorra izango da.



Adibidez, pH=0 bada,  $\text{MnO}_4^-$  ioia erreduzituko da 7.29. erreakzioaren arabera,  $E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+})=1.52 \text{ V}$  baita.



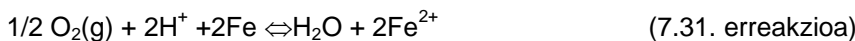
Permanganato ioia askotan erabiltzen da kimikan oxidatzaile modura baina uretan ezegonkorra dela finkatu dugu oraintxe bertan. Hau azaltzeko, oraindik aipatu ez dugun beste kontseptu bat hartu beharko genuke kontuan: alegia, erreakzioen **zinetika**. Hots, permanganatoaren erredukzioa uretan gertatu egiten da baina ez da berehalako erreakzioa, oso motela baino. Modu berean,  $\text{Co}^{3+}$  ( $E^\circ(\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}^{2+})=1.81 \text{ V}$ ) eta  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ( $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+})=1.81 \text{ V}$ ) espezieak luzaroan dira uretan erabat erreduzitu barik.

7.8. taulan zenbait metalen elektrodo-potenzialak bildu dira. Uretan disolbatzen diren metalei **ez-noble** deritze eta disolbatzen ez-direnei, **metal noble**.

### 7.8. taula. Zenbait metalen elektrodo-potenzial estandarrik

| Metal ez-nobleak                                     | $E^\circ$ | Metal nobleak  | $E^\circ$ |
|--|-----------|--|-----------|
| $\text{Na}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Na}$    | -2.71 V   | $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ | 0.34 V    |
| $\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$ | -2.36 V   | $\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$    | 0.80 V    |
| $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$ | -1.66 V   | $\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}$ | 0.85V     |
| $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$ | -0.76 V   | $\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}$ | 1.20 V    |
| $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$ | -0.41 V   | $\text{Au}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$    | 1.69 V    |
| $\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$ | -0.14 V   |  |           |

Metal ez-noble batzuk, alkalinoak esaterako, berehala disolbatzen dira uretan. Beste batzuk, ordea, zinetika motelaren ondorioz, denbora luzea behar dute disolbatzeko; burdinaren herdoilketa uretan ohiko adibideetako bat dugu (7.30. erreakzioa). Jakina, burdina airean ere herdoiltzen da bereziki ingurune azidoetan (7.31. erreakzioa).

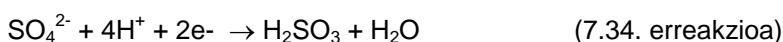


Metalen oxidazioa uretan oso motela denean, disoluzioa arintzeko azidoak erabiltzen dira. Azidoaren anioia ez-base modura jokatzen badu, azidoari **ez-oxidatzaile** deritzo; HCl, esaterako. Bestalde, oxidatzaile modura jokatzen duena azidoaren anioia denean, azidoari **oxidatzaile** deritzo; adibidez,  $\text{HNO}_3$  eta  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Zer esanik ez, metal ez-nobleak azido ez-oxidatzaileetan zein oxidatzaileetan disolbatzen dira. Metal nobleak, ordea, azido oxidatzaileetan baino ez disolba daitezke.

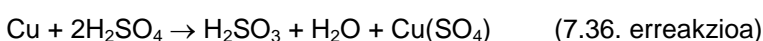
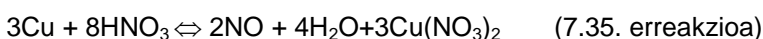
Beraz, azido ez-oxidatzaileen bidezko disoluzioaren ondorioz (7.32. erreakzioa),  $\text{H}_2$  gasa askatzen da espezie erreduzitua baita



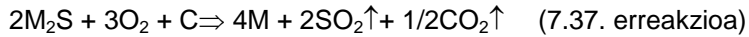
7.33. eta 7.34. erreakzioak nitrato ( $E^\circ(\text{NO}_3^- / \text{NO})=0.96 \text{ V}$ ) eta sulfato ( $E^\circ(\text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{SO}_3)=0.20 \text{ V}$ ) anioien erredukzioaren erdi-erreakzioak dira, hurrenez hurren.



Hots, 7.35. eta 7.36. erreakzioak Cu metal noblearen disoluzioak dira azido nitrikoan eta sulfurikoan, hurrenez hurren.



Metalen erredox-jokabidearen ondorioz, metal ez-nobleak konbinatuta daude naturan; hau da,  $M^{n+}$  oxidazio-egoeretan. Metal nobleak, ordea, ez konbinatuta ere ager daitezke; alegia,  $M^0$  modura. Natura elementuen iturria denez, gizakiaren adinak metalak lortzeko prozedurarekin dute zerikusia. Izan ere, brontzea lortzeko  $100^\circ\text{C}$  baino tenperatura altuagoak behar dira eta brontze-aroan (K. a. 4000 urte), kobrearen aleazio hau ikatza (C karbono begetala) erabiltzen zen erragai modura. Brontzearen lorpena (7.37. erreakzioa), bi erreakziotan banatzen da: xigorketa airean (7.38. erreakzioa) eta fundizioa (7.39. erreakzioa), besteak beste.



Burdina lortzeko,  $750^\circ\text{C}$ -tik gorako tenperatura behar da eta, bera, ikatza ez da erregai egokia. Hala ere, ikatza karaitzarekin ( $CaCO_3$ ) nahasten bada, askoz tenperatura altuagoak lortzen dira (7.40. erreakzioa). Karaitzaren deskonposizioz (7.41. erreakzioa), karbono dioxidoa askatzen da eta horrek ikatza oxidatzen du (7.42. erreakzioa). Horrela eratutako karbono monoxidoak burdinaren minerala ( $Fe_3O_4$ ) erreduzitzen du (7.43. erreakzioa). Gizakiak hau deskubritu ahal izateko luzaro itxaron zuen; hain zuzen, burdin-aroa K. a. 1000 urtearen inguruan hasi zen. Izatez, 7.43. erreakzioa dugu burdinaren lorpena, Euskal Herrian hain tradizio handiko pirometalurgiaren oinarria dena.



Beste metal batzuk lortu ahal izateko prozesu pirometalurgikoaren bidez, tenperatura izugarri altuak beharko ziren eta lortzeko prozesuak ez dira errentagarriak ikuspuntu industrialetik. Aluminio lortzeko, esaterako,  $1750^\circ\text{C}$ -tik gorako tenperatura beharko zen pirometalurgiaren bidez. Hau dela eta, aluminioa prozesu elektrolitiko baten bidez ekoizten da industria-arloan; 1886an asmatutako Hall-Héroult-en prozesua, hain zuzen. Metodo hau 7.44. erreakzioan datza non aluminiaren minerala  $Al(OH)_3$  bauxita den. Izan ere, aluminioa metal modernotzat jotzen dugu bere erabilera XX. mendera arte hedatu ez baitzen



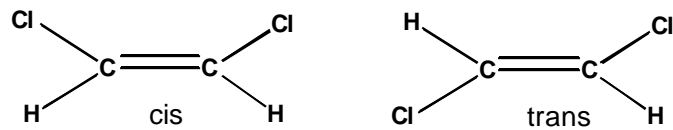
#### 7.2.4. Isomeria

Molekuletan atomo zentralari lotuta dauden atomoak edo taldeak desberdinak direnean, beste kontzeptu bat hartu behar da kontuan: **isomeria**, hain zuzen ere. Formula bera izanda ere, molekulek era desberdinetan antola ditzakete beren partaideak eta, horren ondorioz suertatutako **isomeroak** ezaugarri desberdinak adierazten dituzte.

**Egitura-isomeroek** simetria desberdina dute eta horien artean **diastereoisomeroak**, **konformomeroak** eta **eraketa-isomeroak** daude.

7.10. irudian 1,2-dikloroetenoaren egitura-isomeroak irudikatu dira. Ikus daitekeenez, ezkerraldekoari *cis* deritzo eta eskumaldekoari, *trans*. Egitura-isomeria hori diastereoisomeria da. Diastereoisomeroen ezaugarri kimikoak eta fisikoak antzekoak izan arren, desberdinak direla gaineratu beharra dago; esaterako, *cis*-diastereoisomeroa polarra da eta *trans*-diastereoisomeroa, ordea, ez.

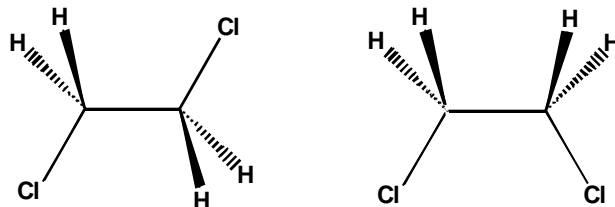




### 7. 10. irudia. 1,2-dikloroetenoaren diasteroisomeroak

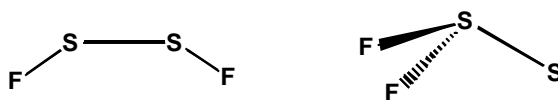
Molekula diasteroisomeroak ez dira erraz elkar bilakatzen, prozesu horretan behar den energia altua baita. Izan ere, euren identitatea mantentzen dutenez, diasteroisomeroak bereizgarriak dira.

Zenbait egitura-isomero, ordea, erraz elkar bilakatzen dira. 1,2-dikloroetanoan adibidez, C...C loturak biratzeko ahalmena duenez, hainbat egitura-isomero daude molekula-talde batean (7.11. irudia). Mota hauetako egitura-isomeroak, **konformomero** deritzenak, bereiztezinak dira.



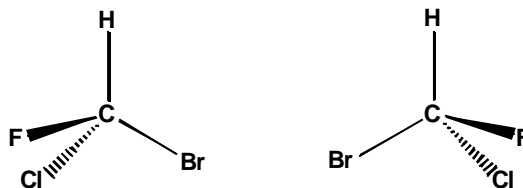
### 7. 11. irudia. 1,2-dikloroetanoaren bi konformomero

Eraketa-isomeroen ezaugarriak, berriz, guztiz desberdinak dira loturen antolaketa desberdina baita. Adibide modura, 7.12. irudian, S<sub>2</sub>F<sub>2</sub> espeziaren eraketa-isomeroak irudikatu dira; izatez, isomero biak kimikoki zein fisikoki guztiz desberdinak diren molekulak dira.



### 7. 12. irudia. Disufre fluoruaren isomero konstituzionalak

Egitura-isomeriaz gain, **isomeria optika** ere aipatu beharra dago. Hots, bi isomero optiko ispilu-irudiak dira; eskuak bezalakoak. Beraz, isomero optikoak, **enantiomero** deritzenak, ezin dira gainezarri (7.13. irudian).



### 7. 12. irudia. Enantiomeroak

Oso antzekoak izan arren, enantiomeroen ezaugarri fisikoak eta kimikoak ez dira berberak. Hots, enantiomero biak bereiztarazten dituen ezaugarria argi polarizatuarekiko portaera da; hain zuzen, enantiomero biek guztiz kontrako jokabidea adierazten dute. Zer esanik ez, isomeria mota honetako izena, ezaugarri honetatik dator.

Enantiomeroen bereizketa oso prozesu konplikatua izaten da. Hala ere, izaki bizidunen makina bat molekula enantiomero puruak dira eta bai farmako asko ere. Hau dela eta, farmazia-industrian ahalegin bereziak egiten ari dira enantiomero puruen sintesian eta bereizketan.

### Gai osagarria: Ur likidoaren ezaugarriak

Ura baldintza estandarretan likidoa den disolbatzaile arruntena da; izan ere, ea leku guztietan (izaki biziduneta, itsasoan, lurrinean, ...) aurkitzen dugun sustantzia da. Hau dela eta, bizitza eta ura harreman estuan daude. Bizitzak ur likidoarekin daukan menpekotasun hau azaltzeko, uraren ezaugarri fisikoak aztertu beharra dago.

Uraren fusio-puntuaren ( $273\text{ K}=0^{\circ}\text{C}$ ) eta irakite-puntuaren ( $393\text{ K}=100^{\circ}\text{C}$ ) artean, izugarri tarte handia dago. Horri esker, ura likido-egoeran dago gure planetaren leku gehienetan dauzkagun tenperaturetan. Hots, 16. taldeko gainontzeko hidruoen joera jarraituko balu, urak gasa izan beharko luke baldintza estandarretan  $123\text{ K}$ -etan funditu eta  $193\text{ K}$ -etan lurrindu beharko bailuke.

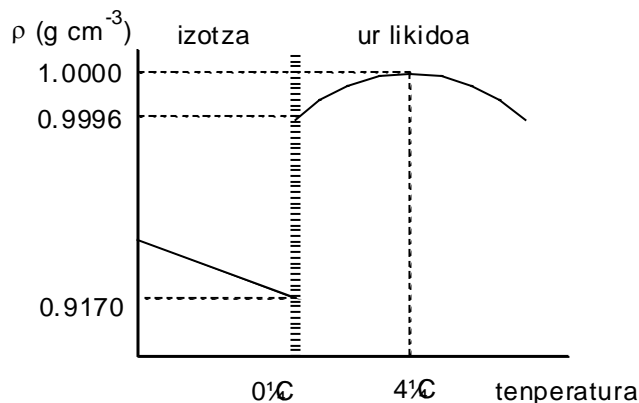
Uraren fusio-beroa  $123\text{ K}$ -etan ( $0^{\circ}\text{C}$ -tan) likido guztien artean handienetako bat da ( $6.02\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}=79.7\text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Bero hau, izotza funditzeko behar den energia da eta bai ur likidoa izozten denean behar dena ere. Hau dela eta, ur/izotz nahasteak ikaragarri termostato eraginkorra da eta, horren ondorioz, Lurreko tenperaturak (oro har hartuta) konstante dirau.

Bestalde, uraren baporazio-beroa handiena da ezagunen artean:  $44.1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}=539.6\text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $293\text{ K}$ -etan, hain zuzen ere. Hau dela eta, ura lurrinarazteko energia mordoa behar da. Horri esker, gure gorputzak izerditzean soberako beroa askatzen du modu ezinhobearen bidez.

Bero-ahalmena sustantzia baten tenperatura gradu bat igotzeko behar den beroa da eta urarena,  $18\text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  da, solido eta likido ezagun guztien artean bigarrena da (lehen postua amoniakoari dagokio). Horren ondorioz, ozeanoen tenperatura konstantetzat jo daiteke.

Halaber, uraren tenperaturarekiko dentsitate-aldaketa ere oso berezia da. Izan ere, tenperatura jaisten den heinean dentsitateak gora egitea dugu joera arrunta. Alabaina, 7.13. irudian ikus daitekeenez, uraren kasuan solidoaren dentsitatea likidoarena baino txikiagoa da. Horri esker, izotza ez da urperatzen eta ibaiak, lakuak eta itsasoak izozten direnean, bizitzak dirau izotz-geruzaren azpian.

Amaitzeko, uraren konstante dielektrikoa (78.54) eta momentu dipolarra (1.85 D) aipatu behar dira. Hots, ur-molekulu polaritateari esker, ura disolbatzaile aproposa da sustantzia polarrak disolbatzeko. Gainera, azido-base jokabidearen ikuspuntutik, anfoteroa da eta erreodox erreakzioei dagokienean, makina bat espezie uretan egonkorak direla ez da ahaztu behar.



### 7. 13. irudia. Uraren dentsitate-aldaketa tenperaturekin

Orain arte molekulen zein ioi diskretoen ezaugarrietaz arduratu gara lotura kobalentearen kontzeptuaren bidez eta, esan bezala, espezie hauek hiru egoera fisikoetan ager daitezke. Hala ere, lotura ionikoa eta metalikoa azaltzeko solidoetatik mintzatu behar gara nahitaez. Bestalde, molekulak solido-egoeran daudenean beste kontzeptu bat erabili behar dugu: Van der Waal-en indarrak, hain zuzen. Hau dela eta, hemendik aurrera ikuspuntua aldatuko dugu eta haria, lotura-mota baino, solido-mota izango da; beraz, solido ionikoak, metalikoak, molekularrak eta kobalenteak aztertuko ditugu hurrengo kapituluetan. Betiko legez, baina, sailkapen honetan sartzan ez diren solidoak ere egon badaude eta hauetan ere ihardungo dugu.

Solido-mota bakoitza aztertu baino lehen, kapitulu honetan solido kristalino guztien amankomuneko ezaugarriak aztertuko ditugu

## 8.1. Solido kristalinoen egitura-antolaketa

Solidoetako atomoen, molekulen edo ioien arteko indarrak agitzio termikoaren baino handiagoa izan behar du; ostarantzean, solidoak ezingo lituzke mantendu forma eta tamaina. Bestalde, atomoek, molekulek edo ioiek ordenatuta paketatzen dira solidoak **kristalinoak** eratuz. Orden-maila hau txikia denean, berriz, beira-solidoak dauzkagu. Liburu honetan solido kristalinoei helduko diegula azpimarratu behar da.

Solido kristalinoak naturalak eta ekoiztuak izan daitezke. Adibidez, diamantea solido kristalinoa da baina laborategian ere ekoiz daiteke. Izan ere, naturan dauden mineral solido gehienak kristalinoak dira.

4. Kapituluak, solidoak infinitozat jotzen genuen eratzan diren kristaletan miloika atomo baitauden. Hots, kristalen tamaina aldakorra da eta beren haziketa inguruko baldintzen menpe dago. Hots, naturan aurkitutako diamante batzuk famatuak badira, euren tamainagatik da. Hala ere, kristal handien tamaina zentrimetroetan neurtzen da. Are gehiago, orokorrean kristalak mikroskopikoak eta nanoskopikoak dira. Orduan, gure bizitza arruntako solidoak (zeramikak, metalezko piezak, ...) zelan izan ditzakete tamaina makroskopikoak? Galdera horri erantzuteko, **mikroegituraz** hitz egin beharko genuke. Mikroegitura kristalen antolamendua denez, solidoen ezaugarri makroskopikoak baldintzatzen ditu.

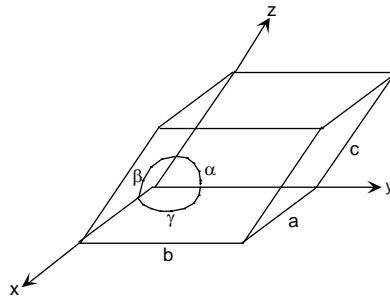
### 8.1.1. Sare kristalinoak

Solidoen eraketan bi prozesu bereizten dira: **nukleazioa** eta **haziketa**. Lehenean, zenbait atomo-talde txiki ordenatzen hasten dira kristalizazio-nukleoak sorraraziz. Bigarrenetan, miloika atomo paketatzen dira nukleo horietan finkatu den ordenaren arabera. Horrela, nukleo bakoitzaren inguruan kristal bat eratzen da (**monokristal** deritzona) eta prozesua amaitzen denean makina bat monokristalez osatutako solidoa izango dugu.

Haziketean, egitura-unitateak espazioko hiru dimentsiotan paketatzen dira **sare kristalinoa** eratuz. Paketatzen diren unitateen arabera eta beste kanpo-parametroen arabera (temperatura, presioa, etabar), sare-kristalino desberdinak sortzen dira; hau da, orden-mota desberdinak agertzen dira. Solido baten orden-mota deskribitzeko kristalografia-arlora jo beharko genuke; zientzia-arlo honetan ordenaren posibilitate guztiak sailkatuta daude. Liburu honetan, kristalografiaren funtsezko kontzeptu batzuk besterik ez dugu erabili behar.

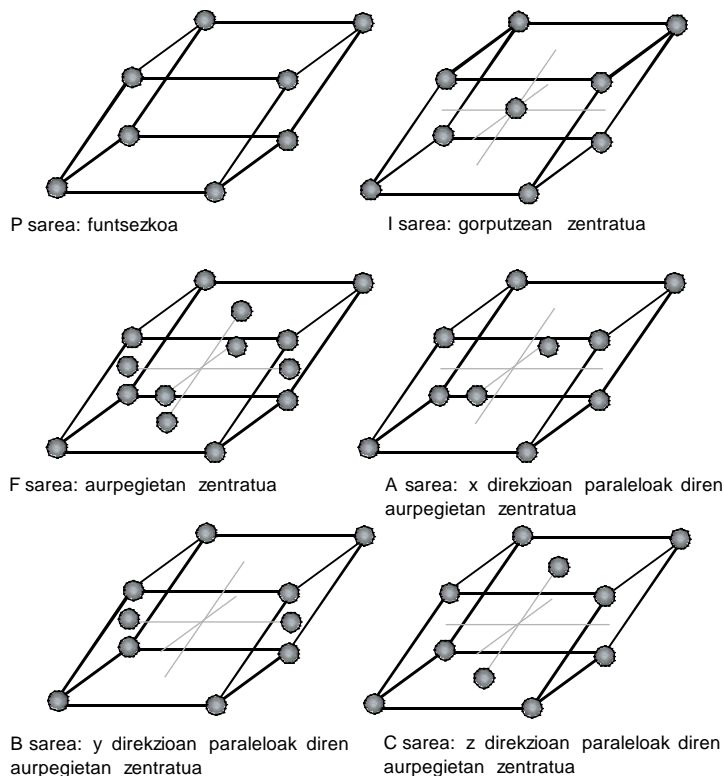
Hots, sare kristalinoetan espazioko hiru dimentsioetan errepikatzen den unitate bat dago: **sare-unitatea**, hain zuzen. Sare-unitatearen parametroak aldean distantziak ( $a$ ,  $b$  eta  $c$ ) eta ardatzen arteko angeluak ( $\alpha$ ,  $\beta$  eta  $\gamma$ ) dira (8.1. irudian).

## Solido kristalinoak



## 8.1. Irudia. Sare unitatearen parametroak

Funtsezko sare-kristalino batean (**P sare** deritzona) errepikatzen den unitate bakarra dugu  $(x,y,z)=(0,0,0)$  koordenatuetan (8.2. irudia). Horrela, beste unitateak desplazamendu oso baten bidez lortzen dira: hau da, x norabidean a luzerako desplazamendua, y norabidean b luzerakoa eta z norabidean c luzerakoa. I sare batean, berriz, errepikatzen den unitatean bi azpiunitate daude: lehena,  $(0,0,0)$  koordenatuetan eta bigarrena,  $(1/2,1/2,1/2)$  direlakoetan eta gainontzekoak, azpi-unitate hauen desplazamenduz lortzen dira. Era beran, A, B eta C sareetan bi azpiunitatez osatutako unitate errepikatzen da. Kasu hauetan, azpiunitateen koordenatuak ondokoak dira: A sarean,  $(0,0,0)$  eta  $(0,1/2,1/2)$ ; B sarean,  $(0,0,0)$  eta  $(1/2,0,1/2)$ ; eta C sarean,  $(0,0,0)$  eta  $(1/2,1/2,0)$ . Azkenez, F sareko unitatean lau azpi-unitate daude  $(0,0,0)$ ,  $(0,1/2,1/2)$ ,  $(1/2,0,1/2)$  eta  $(1/2,1/2,0)$  koordenatuetan.



## 8.2. Irudia. Sare unitatearen motak

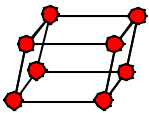
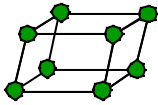
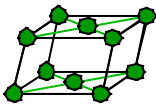
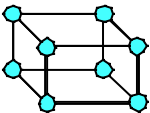
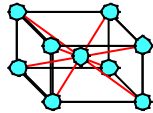
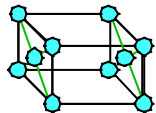
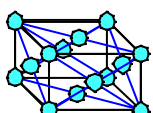
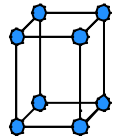
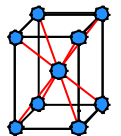
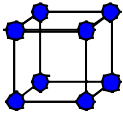
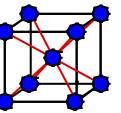
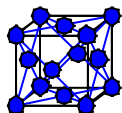
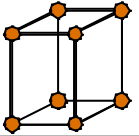
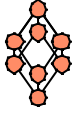
## 8.1.2. Sistema kristalinoak eta Bravais-en sareak

8.1. irudian irudikatu dugun sare-unitatea orokorra denez simetria gutxienekoa da: alegia,  $a \neq b \neq c$  eta  $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ . Hala ere, sare-unitatean simetria-elementuak egon daitezke, parametroen arteko harremanen araberrakoak. Hau dela eta, sare-unitateak sistemetan sailkatzen dira (8.1. taula).

## 8.1. taula. Sistema kristalinoak, sare unitatearen parametroak eta simetria-beharrak

| Sistema kristalinoa | Parametroak  | Simetria-beharrak  |
|---------------------|--|--|
| Triklinikoa         | $a \neq b \neq c$ eta $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$    | Bat ere ez   |
| Monoklinikoa        | $a \neq b \neq c$ eta $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$          | Biko ordenaren ardatz bat edo plano bat  |
| Ronbikoa            | $a \neq b \neq c$ eta $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$             | Elkarrekiko perpendikularrak diren hiru biko ordenaren ardatz edo hiru plano         |
| Tetragonala         | $a = b \neq c$ eta $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                | lauko ordenaren ardatz bat (propio edo impropioa)                                    |
| Kubikoa             | $a = b = c$ eta $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                   | Elkarrekiko $109.49^\circ$ -ko angeluak eratzen dituzten lau hiruko ordenaren ardatz |
| Hexagonala          | $a = b \neq c$ eta $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma = 120^\circ$ | seiko ordenaren ardatz bat (propio edo impropioa)                                    |
| Trigonalala         | $a = b = c$ eta $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$                | hiruko ordenaren ardatz bat  |

Simetria-beharrak direla eta, sare-mota guztiak ezin dira gauzatu sistema kristalino guztietan. Hots, 8.2. taulan bateragarritasun-posibilitateak bildu dira.

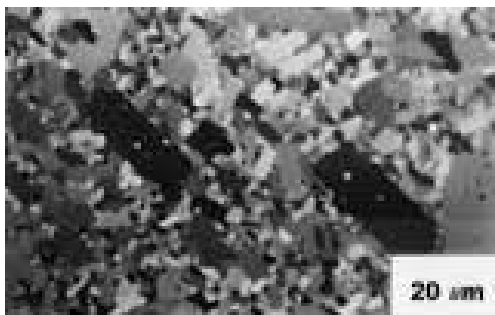
|              | P   | I   | C   | F   |
|--------------|---|---|---|---|
|              |   | <b>8.2. taula. Bravais-en sareak</b>  |   |   |
| TRIKLINIKOA  |      |   |   |   |
| MONOKLINIKOA |     |   |   |   |
| RONBIKOA     |    |  |  |  |
| TETRAGONALA  |    |  |   |   |
| KUBIKOA      |    |  |   |  |
| HEXAGONALA   |    |   |   |   |
| TRIGONALA    | R  |   |   |   |

Hain berezia denez, P sareari sistema trigonalean **R sare** deritza eta, horregatik, zazpi sistema kristalino daudela esaten da: P, I, F, A, B, C eta R. Hots, bateragarritasuna kontuan hartuta, hamalau sare kristalino suertatzen dira, **Bravais-en sareak** deritzenak.

### 8.1.3. Materialen mikroegitura

Zenbait solido monokristal gisa solidifikatzen dira; esaterako, sukaldean erabiltzen dugun gatz, NaCl solido ionikoaren monokristalak dira eta, horregatik, hauts-itxura du. Beste kasu batzuetan, aldiz, solidifikazio-prozesuan monokristalen arteko indarrak sorrarazten dira eta solido makroskopikoak eratzen dira **material deritzenak**. Material hitza aplikazio teknologikoekin harreman estuan dago; hots, egitura-materialak (plater baten zeramika eta kotxeetako txasi metalikoa, adibidez), elektrikoak (hari metalikoa), elektronikoak (txipeetako erdieroaleak), makina-erremintarako materialak (mekanizazio-prosezueta erabiltzen diren konposite zeramiko-metalikoak) etabarrekoak daude. Material-arloan monokristalei **ale** deritzela esan beharra dago.

Aleen naturaz gain, beren tamainak, morfologiak eta banaketak ere materialaren ezaugarriak determinatzen dituzte. Aldagai hauek materialen **mikroegitura** definitzen dute eta solidifikazio-prozesuaren aldagaien ondorioak dira. Hau dela eta, ale-mota berberaz osatutako materialak ezaugarri desberdinak dituzte (8.3. irudia).



### 8.3. irudia. Bi $TiB_2$ -zaramiko monolitikoen mikroegiturak. Fabrikazioaren aldagaien bidez, mikroegitura kontrola daiteke. Irudiko adibidean, hasierako hautsen partikulek tamaina ezberdinak zituzten

Solidifikazio-prozesu ideal batean, monokristalen artean ez da hutsunerik geratu behar eta, ondorioz, sare unitatearen dentsitateak eta material makroskopikoarenak berbera izan behar dute. Zoritxarrez, solidifikazio-prosezueta aleen artean hutsuneak ez ezik, ezpurutasunak geratzen dira mikroegituran parte hartzen dutenak. Hots, materialaren ezaugarri makroskopikoak ulertzeko (eroankortasun termikoa, eroankortasun elektrikoa, gogortasuna, zurruntasuna, hausturarekiko erresistentzia, zailtasuna, hedapentasun termikoa, etabar) mikroegiturara jo beharra dago nahitaez.

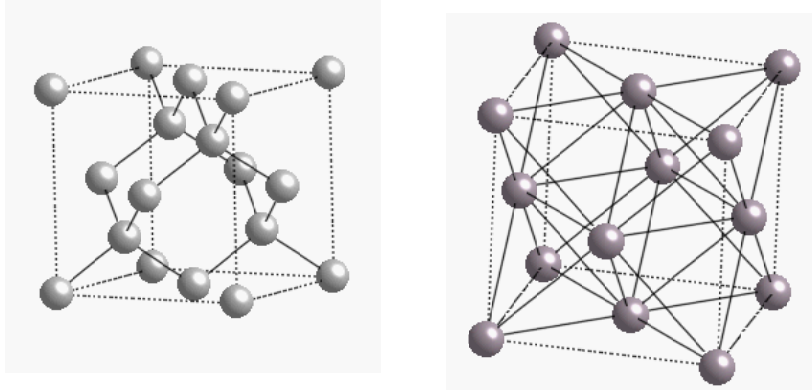
Liburu honetan solidoak deskribatzean, monokristaletaz arituko gara eta ez mikroegituretaz. Azken hauek materialen arloan eztabaidagaiak dira.

### 8.1.4. Solidoen parametroak

Solido baten egitura deskribatzeko zenbait kontzeptu berri erabili beharko ditugu: hala nola, koordinazio-zenbakia, koordinazio-esfera, espazioaren betetze-frakzioa eta atomoen kopurua sare unitateko. Jarraian

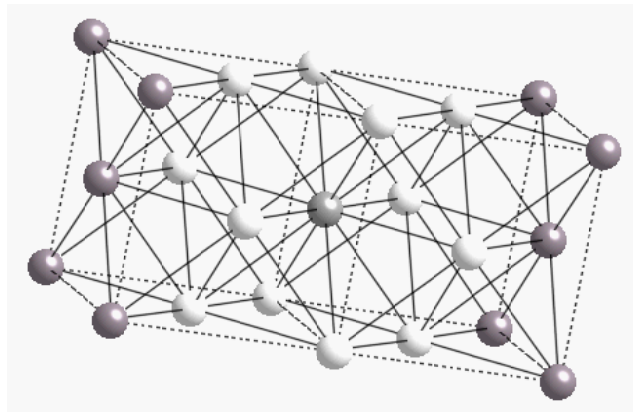
parametro hauek definituko ditugu bi adibideen bidez (8.3. irudia): C-diamantearen eta  $\gamma$ -Fe solidoaren egiturak, hain zuzen.

Solido bi hauen sare-unitateak F motakoak dira baina errepikatzen diren unitateak desberdinak dira. Hots,  $\gamma$ -Fe kasuan atomo bakarra dago (0,0,0) koordinatuetan eta C-diamantean, berriz, bi (0,0,0) eta (3/4,1/4,1/4) koordinatuetan.



### 8.3. Irudia. (ezk) C-diamantearen eta (esk) $\gamma$ -Fe solido metalakoaren sare unitateak

Aurreko irudian ez bada ikusten ere, Fe atomo bakoitzaren inguruan hamabi hauzoko atomo daude distantzia txikienera; atomo hauek Fe atomo zentralaren koordinazio-esfera osatzen dute. Beraz, burdinaren koordinazio-zenbakia KZ=12 dela esaten da. C atomo bakoitza, berriz, beste lau atomo ditu hauzoko bezala eta horregaitik C atomoaren KZ=4 da. Fe atomoen hauzoko guztiak ikusi ahal izateko, ondorengo sarean atomoak irudikatu beharko genituzke. Hots, 8.4. irudian bi sare unitate irudikatu dira Fe atomo baten koordinazio-esfera ikusi ahal izateko.



### 8.4. Irudia. Fe atomo baten koordinazio-esfera $\gamma$ -Fe solido metalalikoan

Espazioaren betetze-frakzioa ( $F_v$ ) kalkulatzeko 8.1. ekuazioa erabiliko dugu non  $V_{at}$  atomo bakoitzak okupatutako bolumena den, n sare unitatean dauden atomoen kopurua den eta  $V_s$  sarearen bolumena den.

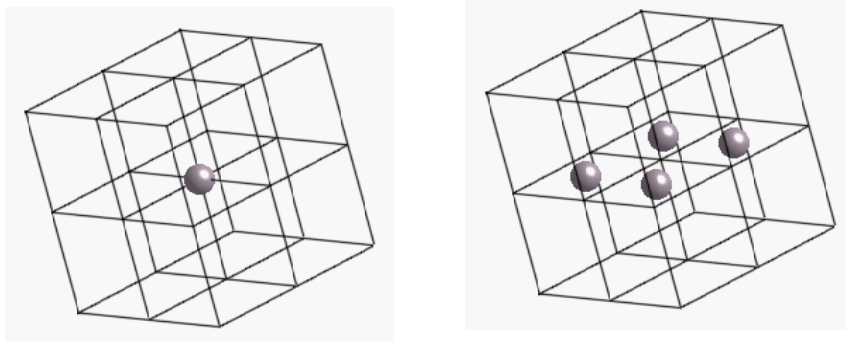
$$F_v = \frac{n \cdot V_{at}}{V_s} \quad (8.1. \text{ ekuazioa})$$

Atomo bakoitzaren bolumena 8.2. ekuazioaren bidez kalkulatu da eta F sare bateko bolumena  $V_s = a^3$  da.

$$V_{at} = \frac{4\pi r^3}{3} \quad (8.2. \text{ ekuazioa})$$

Sare unitateko atomoen kopurua determinatzeko bi kalkulu egin daitezke, erantzun berberara ailegatzen direnak. Hain zuzen,  $\gamma$ -Fe solidoan atomo bakarra dago (0,0,0) koordinatuetan eta F sarearen desplazamenduen ondorioz, beste hiru lortzen dira; beraz, n=4 da. Alabaina, 8.3. irudian hamalau Fe atomo

ikus daitezke: zortzi, sarearen erpinetan eta sei, aurpegietan zentratuak. Erpinetan dauden atomoak beste zortzi sare unitateetan ere agertzen dira; beraz, euren partaidetza zortziren batekoa (0.125) da. Bestalde, aurpegietan dauden atomoen partaidetza erdi batekoa (0.5) da beste bi sare unitateetan ere agertzen baitira (8.5. irudia). Hau dela eta,  $\gamma$ -Fe kasuan  $n=0.125 \cdot 8 + 0.5 \cdot 6 = 1 + 3 = 4$ , esandakoa bezala.



### 8.5. Irudia. (ezk) Erpinetan dauden atomoek zortzi sare unitateetan dauden eta (esk) aurpegietan daudenak, bitan.

C-diamantearen kasuan,  $n=8$  da. Izan ere, 8.3. irudiko hamazortzi atomoetatik, zortzi sarearen erpinetan daude, sei, aurpegietan zentratuak eta lau, sarearen barnean. Beraz,  $n=0.125 \cdot 8 + 0.5 \cdot 6 + 1 \cdot 4 = 1 + 3 + 4 = 8$ . Beste kalkularen arabera, errepikatzen den azpi-unitatean bi atomo daudenez eta F sareari lau desplazamendu dagozkionez,  $n=2 \cdot 4 = 8$ .

Behin  $n$  balioak kalkulatu gero, jarraian  $F_v$  betetze-frakzioak determinatuko ditugu. Hots, C atomoaren erradio kobalentea  $r=0.77 \text{ \AA}$  eta sarearen parametroa  $a=3.56 \text{ \AA}$  denez,  $F_v = 8 \frac{4\pi}{3} \frac{0.77^3}{3.56^3} = 0.34$  da. Bestalde,  $\gamma$ -

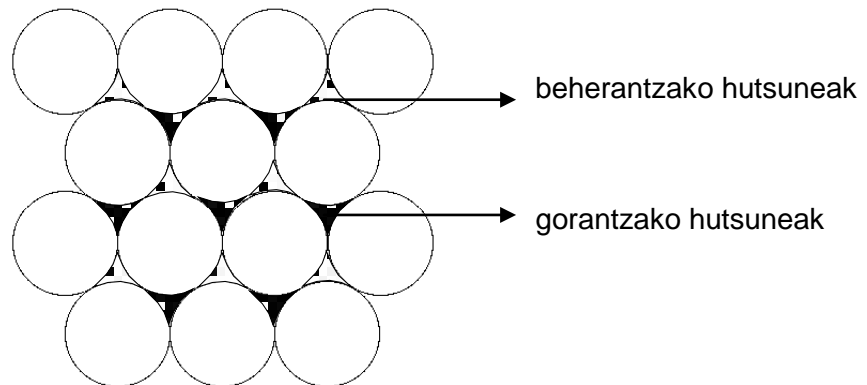
Fe kasuan,  $r=1.29 \text{ \AA}$  eta  $a=3.65 \text{ \AA}$  dira eta, beraz,  $F_v = 4 \frac{4\pi}{3} \frac{1.29^3}{3.65^3} = 0.74$  da.

## 8.2. Paketaketa trinkoak

Aurreko adibideetan tamaina bereko atomoen paketaketak ikusi ditugu. C-diamantearen koordinazio-zenbakia txikia denez, espazioaren aprobetxamendua ez da oso eraginkorra.  $\gamma$ -Fe-aren kasuan, berriz, ea espazioaren hiru laurden betetzen dira koordinazio-zenbakia hamabikoa baita. Hots, ikuspuntu teorikotik ondoko galdera planteatu daiteke: zein da lor daitekeen tamaina bereko atomoen paketaketa eraginkorrena?

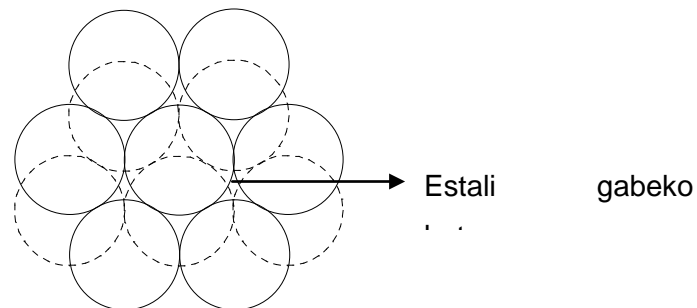
Tamaina bereko esferak plano batean jartzen saiatzen bagara, esfera bakoitzaren inguruan beste sei esfera baino ezin dira kokatu (gogoan izan billarretan jolasean egiten duguna). Honela lortzen dugun kokapena plano trinko bat da (8.6. irudia) eta bertan, hutsune-hilerak daude: hain zuzen, gorantzakoak eta beherantzakoak.





### 8.6. irudia. Plano trinkoa: esfera bakoitzaren inguruan sei esfera daude

Xafla honen gainean (A plano trinkoaren gainean), beste plano trinko bat (B plano) kokatzen badugu mota bateko hutsuneak estaliko dira baina beste motakoak, ez. Hots, 8.7. irudian ikus daitekeenez, A planoaren beherantzako hutsuneak estaltzen badira B xaflako esferen bidez, A planoaren gorantzakoak estali barik gelditzen dira (eta alderantziz).



### 8.6. irudia. B plano trinkoa (lerro etenenetan) A plano trinkoaren gainean (etengabeko lerroetan): B xaflako esfereak A planoaren beherantzako hutsuneen gainean daudenez, A gorantzako hutsuneak estali barik geratzen dira.

Orain, B planoaren gainean hirugarren bat kokatzerakoan, bi aukera daude:

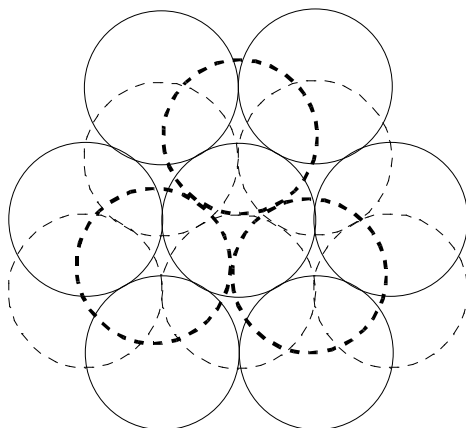
1) ABA aukera

Hirugarren planoaren kokapenak A planoarenarekin koinziditzen du eta, horren ondorioz, B planoaren gorantzako hutsuneak estaltzen dira. Hots, A gorantzako hutsuneek<sup>3</sup> eta B beherantzako hutsuneek estali barik daudenez, hutsune oktaedrikoak daude (geroago aztertuko ditugunak).

2) ABC aukera

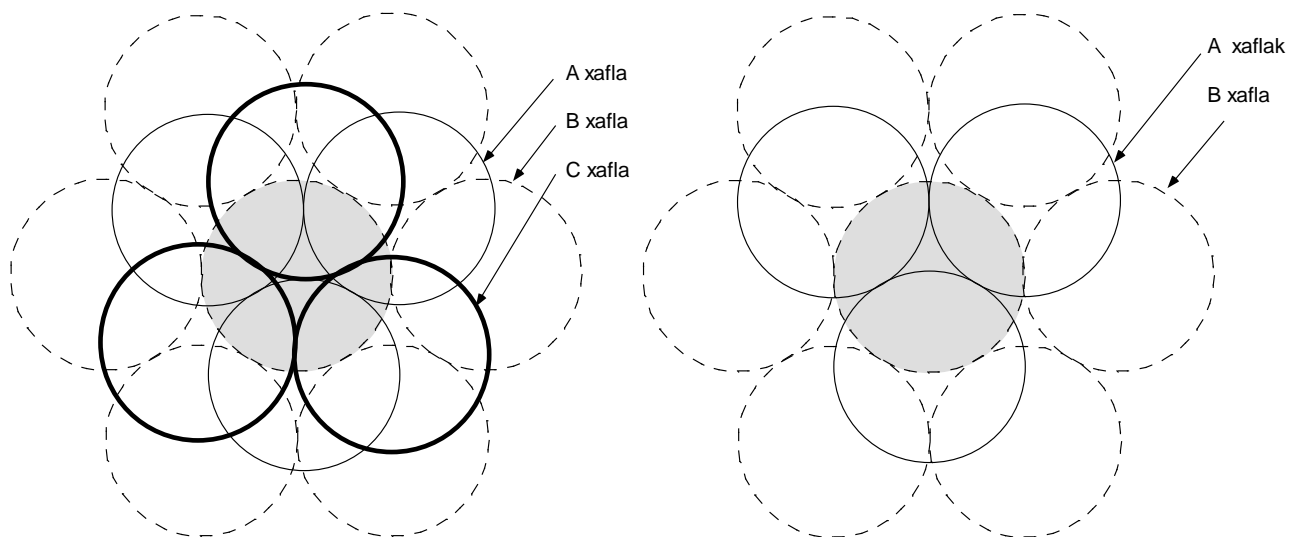
C hirugarren planoaren kokapena ez du koinziditzen ez A ez B planoarenarekin (8.7. irudia).

Kasu honetan, hirugarren planoaren esferak, A planoko gorantzako eta B planoko beherantzako hutsuneen gainean kokatzen dira. Horrela, hutsune guztiak estalita daude.



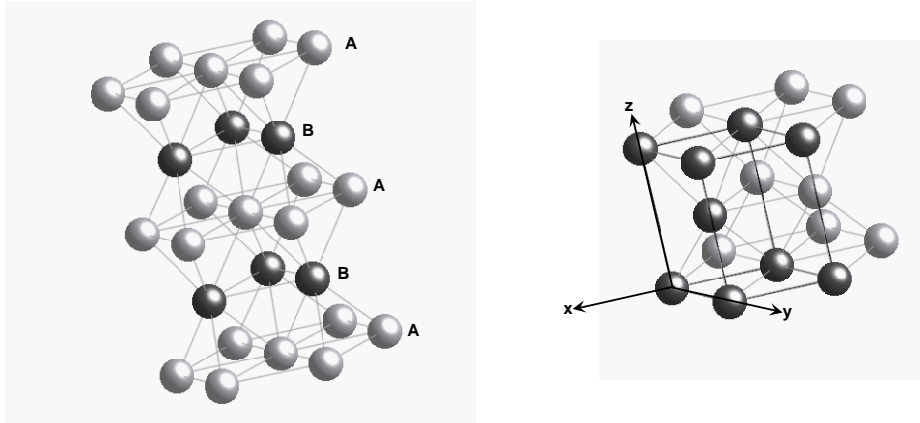
**8.7. irudia. C plano trinkoaren esferak (lerro eten lodietan) A eta B planoen arteko esatli gabeko hutsuneen gainean daude. Beraz, ez dago hutsunerik.**

8.8. irudian ikus daitekeenez, aukera bietan esfera bakoitzaren inguruan hamabi esfera daude (KZ=12): sei plano berean, hiru gaineko planoan eta hiru azpiko planoan. Hots, biak **paketaketa trinkoak** dira tamaina bereko esferak kokatzeko aukera eraginkorrenak baitira



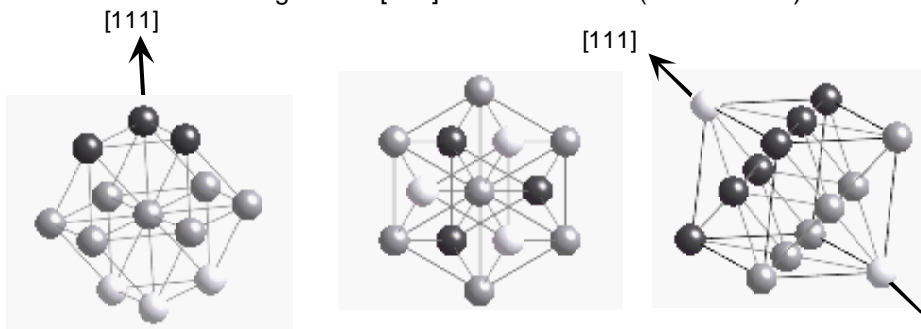
**8.8. irudia. (ezk) ABC eta (esk) ABA paketaketa trinkoak. B planoko esfera baten inguruan (ilunduta dagoenaren inguruan) hamabi esfera daude..**

Kristalografiaren ikuspuntutik, ABA motakoari **paketaketa hexagonal trinko (PHT)** deritzen eta paketatze-norabidea [001] da (z norabidea hain zuzen). Hots, 8.9. irudian paketaketa hexagonal adierazi da ohiko eran; hau da, esferen tamaina txikiagoa irudikatzen da (ez dago euren arteko ukimena), hiru dimentsioko adierazpena erraztu nahian. Ikus daitekeenez, P sare unitatean bi atomo daude: bata (0,0,0) koordinatuan eta bestea, (2/3,1/3,1/2) direlakoetan.



**8.9. irudia. ABA paketaketa trinkoa ohiko adierazpen grafikoaren bidez: (ezk) ABA planoen segida (plano bakoitzeko atomoak kolore desberdinetan irudikatu dira) eta (esk) sare unitate hexagonalala (sare unitatearen atomoak ilinago koloreztatu dira).**

ABC paketaketa, berriz, sistema kubikoaren F sare da non lau azpi-unitateetan atomo bakarra dagoen. Mota hau **paketaketa kubiko trinkoa** da (PKT) eta, PHT-an ez bezala, plano trinkoen paketatze-norabideak ez du koinziditzen sarearen ardatz nagusiekin [111] noranidea baita (8.10. irudian).

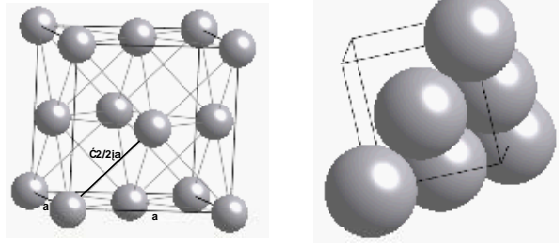


**8.10. irudia. ABC paketaketa trinkoa ohiko adierazpen grafikoaren bidez: (ezk) ABC planoen segida, (zentruan) [111] norabidearekiko ikuspegi perpendikularra eta (esk) sare unitate kubikoa.**

Lehenago  $\gamma$ -Fe solidoaren PKT sarearen espazioaren betetze-frakzioa kalkulatu dugu datu esperimentalak erabiliz eta, jarraian, kalkulu bera egingo dugu ikuspuntu teorikotik. Sare kubikoetan  $a=b=c$  eta  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$  direnez, aurpegiaren diagonalak  $d_a=\sqrt{2} \cdot l$  da, non  $l=a$  den. Bestalde, sarearen aurpegiaren diagonaletan elkar ukitzen dioten atomoak daudenez (8.11. irudia),  $d=4r$  da, non  $r$  esferen/atomoen erradioa den. Beraz,  $r=\sqrt{2}/4 \cdot a$  da eta  $F_v=0.74$  lortzen da.

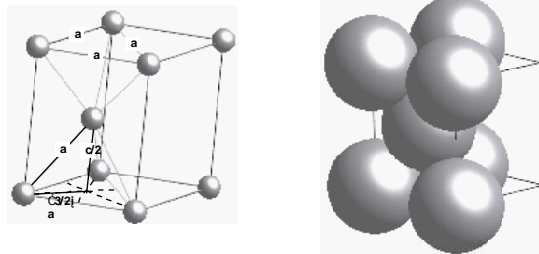
$$F_v = n \frac{V_{at}}{V_s} = n \frac{4\pi/3 \cdot r^3}{l^3} = n \frac{4\pi}{3} \frac{\left(\frac{\sqrt{2}}{4} \cdot a\right)^3}{a^3} = n \frac{\sqrt{2}}{6} \pi$$

$$n=1 \Rightarrow F_v = \frac{\sqrt{2}}{6} \pi = 0.74$$



**8.11. irudia. Sare unitatearen parametroen harremana PKT-an: (ezk) ohiko adierazpen grafikoa eta (esk) esferen ukimenaren detailea**

Sare hexagonalean, kalkulu teorikoa pittin bat konplikatuagoa da. Hots, esferen/atomoen erradioa  $r=a/2$  dela argi ikusten da. Bestalde sare hexagonalaren bolumena  $V_s = a^2 c \cdot \sin 120^\circ = (\sqrt{3}/2) \cdot a^2 c$ . Beraz,  $a$  eta  $c$  parametroen harremana bilatu behar dugu esferak elkarri ukitzen diotela baieztatzeko (8.12. irudia); hain zuzen,  $c = (2\sqrt{2}/\sqrt{3}) \cdot a$  da.



**8.12. irudia. Sare unitatearen parametroen harremana PHT-an: (ezk) ohiko adierazpen grafikoa eta (esk) esferen ukimenaren detailea.**

Kalkuluak eginez,  $F_v = 0.74$  lortzen da. Beraz, ikus daitekeenez, PKT-an eta PHT-an espazioa modu berean aprobetxatzen da, bietan koordinazio-zenbakia hamabikoa baita.

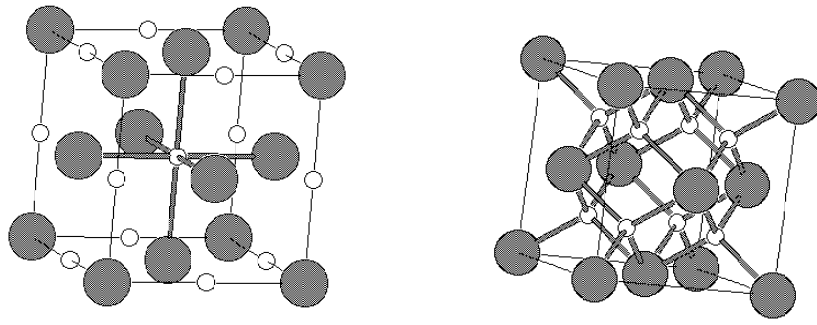
$$F_v = n \frac{V_{at}}{V_s} = n \frac{\frac{4\pi}{3} \cdot \left(\frac{a}{2}\right)^3}{\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a^2 c} = n \frac{\frac{4\pi}{3} \cdot \left(\frac{a}{2}\right)^3}{\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a^2 \cdot \left(\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\right) \cdot a} = n \frac{\pi}{6\sqrt{2}}$$

$$n = 2 \Rightarrow F_v = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0.74$$

Paketaketa trinkoetan espazioaren aprobetxamendua %100-ekoa ez denez, bete gabeko espazioa geratzen da hutsune geometrikoetan antolatuta dagoena Hots, bai PHT eta bai PKT-an hutsune oktaedrikoak eta tetraedrikoak daude sare kristalografikoan.

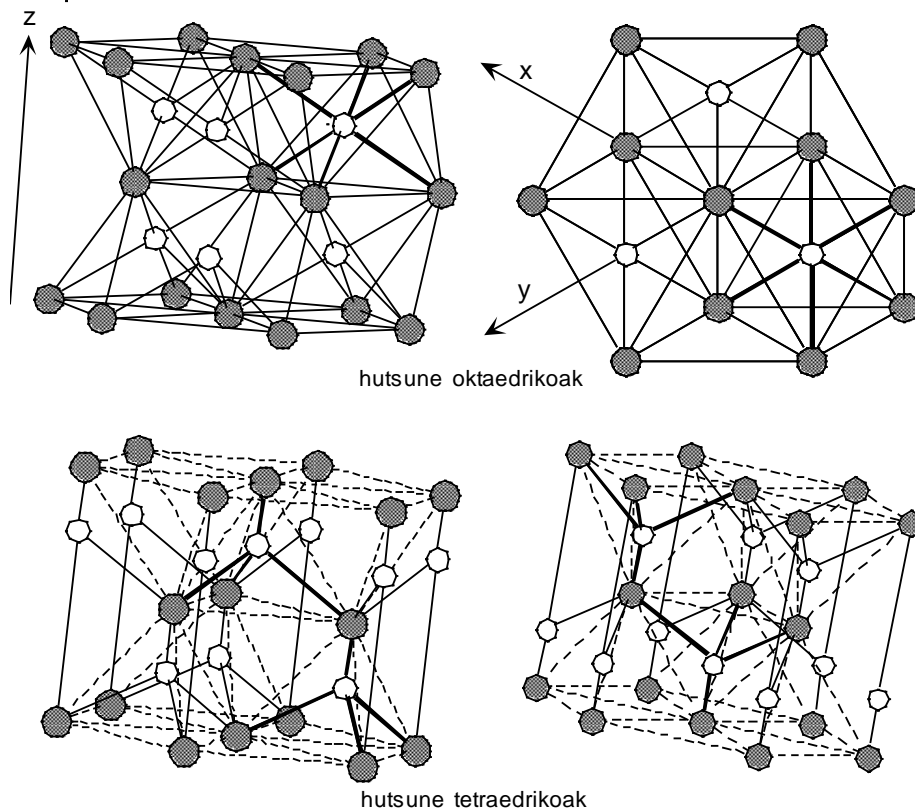
PKT-an hutsune oktaedrikoak sarearen aldean zentruetan daude. Bestalde, hutsune tetraedrikoak finkatzeko sarea zortzi kuboz osatuta dagoela emango dugu; orduan, hutsune tetraedrikoak sarearen zortzi azpi-kuboen erdian daude (8.13. irudia).

## Solido kristalinoak



**8.13. irudia. Hutsuneak PKT-an: (ezk) oktaedrikoak eta (esk) tetraedrikoak (hutsuneen zentruak puntu zurien bidez adierazi dira)**

PHT-an hutsune oktaedrikoak A eta B plano trinkoek estaltzen ez dutenak dira. Bestalde, bi motako hutsune tetraedrikoak daude planokideak direnak (8.14. irudia).



**8.14. irudia. Hutsuneak PHT-an: (goian) oktaedrikoak eta (behian) tetraedrikoak (hutsuneen zentruak puntu zurien bidez adierazi dira).**

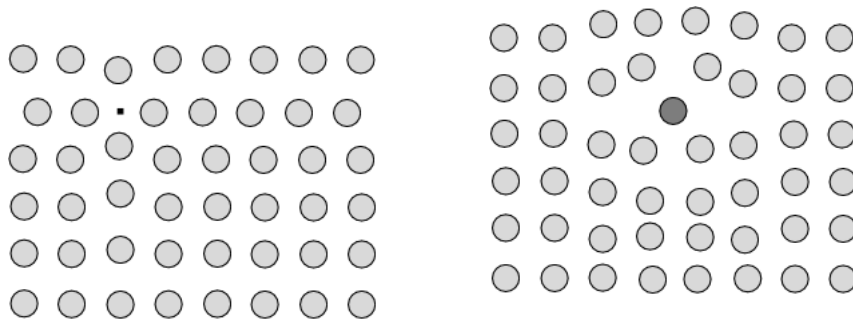
### 8.3. Sare-akatsak

Solido kristalinoak atomoen, ioien zein molekulen paketaketak dira. Sarearen mamia ordena bada ere, solido kristalinoak ez dira perfektuak. Hots, kristal errealetan akatsak egon badaude eta mota askotakoak izan daitezke: adibidez, sarearen gune batean egon behar duen atomoa, ioia zein molekula ez egotea, egon behar ez duena egotea eta bestelako egoerak.

Sare-akatsak zenbait guneetan egon daitezke inolako orden gabe eta, orduan, **puntu-akatsak** deritze. Besteetan, norabide batean suertatzen direnez, **lerro-akatsak** deritze eta plano batean gertatzen direnei, **plano-akatsak**.

Kristal guztietan akatsen kontzentrazio jakin bat dago, tenperaturekiko menpekotasuna duena. Izan ere, akatsik gabeko kristala 0 K-eko tenperaturan baino ez da existitzen. Zer esanik ez, akatsek solidoaren ezaugarriak baldintzatzen dituzte eta, horregaitik, material baten aplikazioak definitzerakoan nahitaezko aldagaiak dira

Adibide gisa, 8.15. irudian bi puntu-akats irudikatu dira: zirrikitu-akatsa eta hutsune-akatsa, hain zuzen ere. Ikus daitekeenez, akatsek sarearen distortsioa sorrarazten dute



**8.15. irudia. Puntu-akatsak: (ezk) hutsune-akats batek eta (esk) zirrikitu-akats batek sorraraziko distortsioak**

Gizakiaren historia eta metalen erabilera banaezinak direla gaineratu beharra dago. Hots, metalak eroale elektriko eta termiko onak dira eta harikortasuna eta zailtasuna handia dute. Ezaugarri hauek gizakiaren garapen teknologikorako ezinbestekoak izan dira mendeetan zehar. Are gehiago, metalak distiratsuak direnez apaingarri gisa erabili dira betidanik.

Metalak harikorrek direnez, kanpo-indar baten menpe erraz deformatzen dira eta zailak direnez, energia asko xurgatzen dute hautsi baino, lehen kanpo indar baten menpe. Zer esanik ez, material harikorrek, zailak izaten dira deformatzean energia asko xurgatzen baitute. Konparazioz, solido kobalenteetan oinarritutako material zeramikoa zurrunka dira eta kanpo indar baten menpe deformatu beharrean hautsi egiten dira.

Aleazioek ere ezaugarri hauek izaten dituzte zenbait metalen konbinazioak baitira. Aleazioak prestatzeko metalak elkarrekin funditzen dira eta, hozketaren ondorioz suertatzen solidifikazio-prozesuan, metalek sare berean kristalizatzen dute. Gaur egun, aleazioak alde aurretik 'diseinatzen' dira aplikazio jakin baterako. Hala ere, zenbait aleazio aintzinatik ezagutzen dira: adibidez, brontzeak (Cu eta Sn), letoiak (Cu eta Zn) eta amalgamak (Hg-aren konbinazioak).

Amankomunekoak ezagunak badira ere, metalen beste ezaugarri batzu oso anitzak dira. 9.1. taulan zenbait metalen atomizazio-entalpiak eta fusio-puntuak bildu dira anizkoitasun honen frogatzat.

### 9.1. Taula. Zenbait metalen atomizazio-entalpiak ( $\text{Kcal mol}^{-1}$ ) 25 °C-tan (Hg-aren kasuan, 15.3 °C-tan) eta fusio-puntuak (°C)

|           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <b>Li</b> | <b>Be</b> |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
| 38.6      | 77.5      |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
| 180°      | 1283°     |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
| <b>Na</b> | <b>Mg</b> | <b>Al</b> |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
| 25.9      | 35        | 78        |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
| 97.5°     | 650°      | 660°      |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
| <b>K</b>  | <b>Ca</b> | <b>Sc</b> | <b>Ti</b> | <b>V</b>  | <b>Cr</b> | <b>Mn</b> | <b>Fe</b> | <b>Co</b> | <b>Ni</b> | <b>Cu</b> | <b>Zn</b> |
| 21.5      | 42.5      | 90        | 112       | 123       | 95        | 68        | 99.3      | 102.4     | 102.8     | 81.1      | 31.2      |
| 63.4°     | 850°      | 1539°     | 1725°     | 1730°     | 1900°     | 1247°     | 1535°     | 1493°     | 1455°     | 1083°     | 420°      |
| <b>Rb</b> | <b>Sr</b> | <b>Y</b>  | <b>Zr</b> | <b>Nb</b> | <b>Mo</b> | <b>Tc</b> | <b>Ru</b> | <b>Rh</b> | <b>Pd</b> | <b>Ag</b> | <b>Cd</b> |
| 19.5      | 39        | 101.5     | 145.5     | 172       | 157       | 158       | 153       | 133       | 91        | 68        | 26.7      |
| 38.8°     | 770°      | 1509°     | 1852°     | 2487°     | 2610°     |           | 2400°     | 1960°     | 1550°     | 961°      | 321°      |
| <b>Cs</b> | <b>Ba</b> | <b>La</b> | <b>Hf</b> | <b>Ta</b> | <b>W</b>  | <b>Re</b> | <b>Os</b> | <b>Ir</b> | <b>Pt</b> | <b>As</b> | <b>Hg</b> |
| 18.7      | 42.5      | 103       | 148       | 187       | 203       | 187       | 188       | 160       | 135       | 88        | 15.3      |
| 28.7°     | 704°      | 920°      | 2300°     | 2997°     | 3380°     | 3150°     | 2700°     | 2454°     | 1769°     | 1063°     | -38.9°    |

Ikus daitekeenez, atomizazio-entalpiaren zein fusio-puntuaren baliorik handienak hirugarren periodoko zentraldean daude. Hots, wolframioa metal errefraktarioa dugu (3380°C-ko fusio-puntua du) eta, horregatik, bonbiletako harietan erabiltzen da. Bestalde, halogenoen fusio-puntuak oso baxuak direnez, lanpara halogenoetan erabiltzen dira gas-egoeran.

Lotura kobalentera eta ionikora hurbiltzeko erraminta teorikoak mekanika klasikoaren bidez garatu ziren ez bezala, lotura metalikoa aztertzeko mekanika kuantikora jo beharra dago nahitaez, solido metalikoetako elektroien portaera Fermi-Dirac-en estatistikaren arabera baita. Hots, lotura metalikorako garatutako orbital molekularren bidezko teoria Block-ek bandena da. Hala ere, alde aurretik lotura metalikoa azaltzen ahaleginak egin ziren ikuspuntu klasikotik; horien artean, Engel-en, Brewer-en eta Griffith-en lanak aipatu beharra dago lotura-energiaren arloan. Bestalde, Pauling ezaugarri magnetikoak azaltzen saiatu zen eta Altman, Coulson eta Hume-Rothery zientzilariek, metalen egitura kristalinoak sistematizatzen.

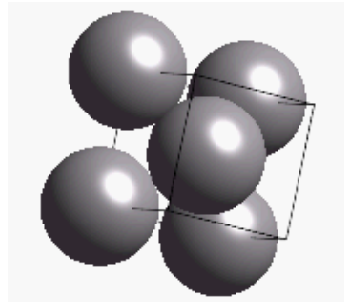
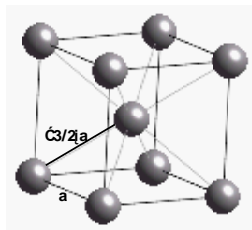
## 9.1. Solido metalikoen egitura kristalinoak

Metalen sare kristalografikoak oso sinpleak izaten dira paketatzen diren atomoak berdinak baitira. Gehienetan, metalek paketaketa trinkoetan kristalizatzen dute baina zenbaitetan, paketaketa ez-trinkoetan ere. Jarraian ikusiko dugunez, metalen paketaketa-moten artean ez dago diferentzia nabaririk espazioaren aprobetxamenduan eta, beraz, metal askok polimorfismoa erakusten dute. Polimorfismoaren fenomenoaren ondorioz, metalek sare kristalino desberdinak eratzeko gaitasuna dute temperatura eta presioaren arabera.

### 9.1.1. Sare kristalinoak

Solido metalikoen ohiko sare kristalinoak ondoko hiruak dira: paketaketa kubiko trinkoa (PKT), paketaketa hexagonal trinkoa (PHT) eta paketaketa kubikoa gorputzean zentratua (PKGZ).

Paketaketa trinkoak jadanik ikusi ditugunez, jarraian PKGZ aztertuko dugu (9.3. irudia). Hori I sare kubiko ez-trinkoa da koordinazio-zenbakia zortzi duena. Hori baieztatzeko, espazioaren betetze-frakzioa kalkulatu besterik ez dugu egin behar eta, horretarako, elkarri ukitzen dioten esferak kuboaren diagonaletan daudela hartu behar dugu kontuan: beraz,  $d_k = \sqrt{3} \cdot a$  denez,  $r = \sqrt{3}/4 \cdot a$  da eta  $F_v = 0.68$ .



### 9.3. irudia. Sare unitatearen parametroen harremana gorputzean zentratutako pakekatekan: (ezk) ohiko adierzpen grafikoa eta (esk) esferen ukimenaren detailea

$$F_v = n \frac{V_{at}}{V_s} = n \frac{\frac{4\pi}{3} \cdot r^3}{a^3} = n \frac{4\pi}{3} \frac{\left(\frac{\sqrt{3}}{4} \cdot a\right)^3}{a^3} = n \frac{\sqrt{3}}{16} \pi$$

$$n = 2 \Rightarrow F_v = \frac{\sqrt{3}}{8} \pi = 0.68$$

Metal gehienek aurreko paketaketetan kristalizatzen dute; izan ere, ezagutzen dira salbuespenak oso eskasak dira (adibidez,  $\alpha$ -Po solidoak P funtsezko sare kubikoan kristalizatzen du). Horrek Naturak jarraitzen dion **espazioaren aurrekiaren irizpidea** baieztatzen du eta solido guztietan betetzen dela ikusiko dugu hurrengo kapituluan.

### 9.1.1. Polimorfismoa

Paketaketa trinko bien antzekotasunaren ondorioz, oso energia gutxi behar da bata beste bilakatzeko eta, horregatik, metalek **polimorfismoa** erakusten dute. Ezaugarri honi **alotropia** ere deitzen zaio. 9.2. taulan zenbait metalen sare kristalinoak giro-presioan bildu dira. Ikus daitekeenez, giro-tenperaturan metal askok gorputzean zentratutako sare ez-trinkoan kristalizatzen dute.



### 9.2. taula. Zenbait metalen sare kristalinoak

|         | K    | Ca                 | Sc         | Ti          | V    | Cr   | Mn          | Fe                  | Co         | Ni  |
|---------|------|--------------------|------------|-------------|------|------|-------------|---------------------|------------|-----|
| T↑<br>↓ | PKGZ | PHT<br>PKT         | PKT<br>PHT | PKGZ<br>PHT | PKGZ | PKGZ | PKGZ<br>PKT | PKGZ<br>PKT<br>PKGZ | PKT<br>PHT | PKT |
|         | Rb   | Sr                 | Y          | Zr          | Nb   | Mo   | Tc          | Ru                  | Rh         | Pd  |
| T↑<br>↓ | PKGZ | PKGZ<br>PHT<br>PKT | PHT        | PKGZ<br>PHT | PKGZ | PKGZ | PHT         | PHT                 | PKT        | PKT |

Beherago daudenak, tenperatura altuagoetako polimorfoak dira

Adibide modura burdinaren polimorfismoa aipatuko dugu. Hain zuzen, burdinaren lau polimorfo ezagutzen dira:  $\alpha$ -Fe,  $\gamma$ -Fe,  $\delta$ -Fe eta  $\beta$ -Fe, besteak beste. Presio estandarrean eta 912°C-ra arte,  $\alpha$ -Fe da polimorfo egonkorra, gorputzean zentratutako sare kubikoa (I sarea) duena. Ondorengo tenperatuetan eta 1394°C-ra arte  $\gamma$ -Fe solidoak kristalizatzen du PKT-an (F sarea). Jarraian, fusio-puntura arte (1538°C), gorputzean zentratutako sare kubikoa duen  $\delta$ -Fe eratzten da;  $\alpha$ -Fe eta  $\delta$ -Fe solidoen arteko desberdintasuna a parametroa da,  $\alpha$ -Fe sarean txikiagoa dena. Bestalde, laugarren polimorfoak,  $\beta$ -Fe solidoak, PHT-an kristalizatzen du oso presio altuetan.

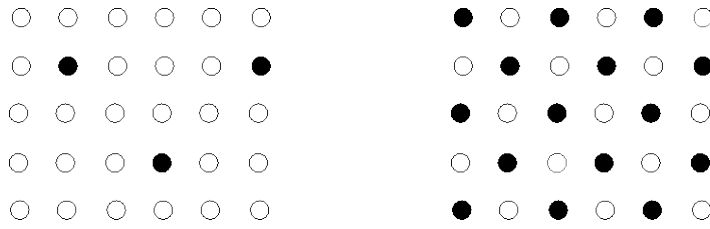
Fase-trantsizio hauek egoera-trantsizioak baino mekanismo konplikatuena bidez gauzatzen dira eta, beraz, askoz motelagoak dira. Hau dela eta, solidifikazioan hozketa oso azkarra baldin bada, termodinamikoki egonkorrak ez diren faseak (**fase metaegonkorrak**) lor daitezke giro-tenperaturan, fase-trantsizioa erabat burutzeko astirik egon ezean.

Burdinaren polimorfoak direla eta, metalurgiaren bidez makina bat material ekoizten dira fase egonkorren eta metaegonkorren proportzioaren eta banaketaren arabera: adibidez, altzairuak, fundizioak, etabar. Horretarako, fase metaegonkorrak lortzeko bero-tratamenduetaz gain, beste osagaiak nahasten dira materialen ezaugarri jakin batzuei lortu nahian.

### 9.2. Aleazioak

Metal bat beste metal batekin (edo gehiagorekin) funditzen denean, disoluzio homogeneoa eratzten da gehienetan. Horrela, hori hoztutakoan lortzen den fase solidoa **aleazio** bat da. Oro har, aleazioa era dadin metalen erradioen arteko diferentziak ez du %15 baino handiagoa izan behar eta aleatzen diren metalen elektronegatibitateek antzekoak izan behar dute.

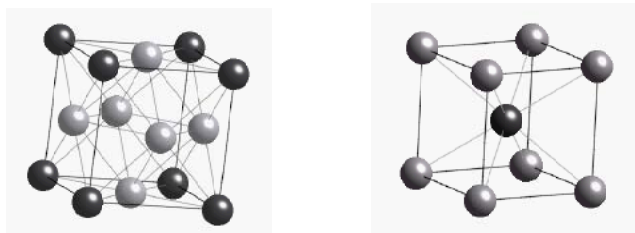
Aleazioetan atomoen paketaketak mota desberdinetakoak izan daitezke (9.4. irudia). Hots, bigarren metalaren atomoak metal nagusiaren posizioetan kristalizatzen badute, **ordezpen-aleazioa** dugu. Batzuetan, bigarren metalaren proportzioa oso handia da eta atomo hauek metal nagusiaren sare kristalografikoaren posizio jakin batzuei betetzen dituzte: hauek, **ordezpen-aleazio ordenatuak** dira, **konposatu intermetaliko** deritzenak.



#### 9.4. irudia. (ezk) ordezen-aleazioa eta (esk) ordezen-aleazio ordenatua

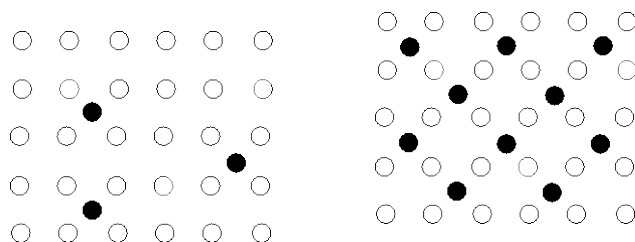
Ordezen-aleazioek ez bezala, konposatu intermetalikoak ezin daitezke solido metalikotzat hartu euren ezaugarriak desberdinak baitira; hain zuzen, konposatu kobalenteen eta metalikoen arteko jokabidea adierazten dute. Beraz, intermetalikoak solido metalikoak baino gogorragoak eta zurrungoak dira.

Adibide gisa,  $\text{Ni}_3\text{Al}$  eta  $\text{NiAl}$  konposatu intermetalikoak aipa daitezke (9.5. irudia). Hots, Ni solidoak PKT-an kristalizatzen du ( $\alpha\text{-Ni}$ ) eta Al metalarekin alea dezake horren proportzioa pisutan %10koa izan arte. Proportzio handiagotarako, Ni-Al disoluzio homogeneoa bi faseetan kristalizatzen du:  $\alpha\text{-Ni}$ -%10Al aleazioa eta  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Aleazioa ordezen-motakoa da eta Al atomoak sare kristalografikoaren edozein posizioetan ager daitezke.  $\text{Ni}_3\text{Al}$  konposatu intermetalikoan, berriz, Al atomoek F sare kubikoaren lau posizioetatik bat betetzen du proportzio molarra %25 baita. Proportzio molarra gora badoa,  $\text{Ni}_3\text{Al}$  faseaz gain, beste fase bat eratu beharra dago estekiometria bete dadin: fase hau NiAl intermetalikoa da, gorputzean zentratutako sare kubikoan kristalizatzen duena. Fase honetan Al-aren proportzio molarra %50 denez, atomoek sarearen posizio-erdietan daude.



#### 9.5. irudia. (ezk) $\text{Ni}_3\text{Al}$ eta (esk) NiAl konposatu intermetalikoen sare kristalografikakoak. Ni atomoak argienak dira eta Al atomoak, ilunagoak.

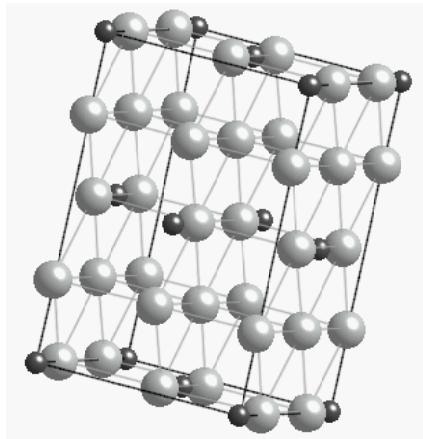
**Zirrikituek** bigarren aleazio-mota bat ostzen dute zeinetan bigarren elementuaren atomoek metal nagusiaren posizioak baino, sarearen hutsuneak betetzen dituzten (9.6. irudia). Hau dela eta, bigarren atomoa nagusia baino askoz txikiagoa da eta, gehienetan, ez da elementu metalikoa, ez-metalikoa baino; H, C, N eta O aleazio zirrikatuen ohiko osagaiak dira. Bigarren elementuen atomoek solido puruaren ezaugarriak aldarazten duten arren, aleazio zirrikatuen jokabidea material metaliko batena da.



#### 9.6. irudia. (ezk) aleazio zirrikatua eta (esk) aleazio zirrikatu ordenatua

Aleazio-mota hauetan ere bigarren elementuaren proportzio molarra estekiometrikoa baldin bada, sarea ordenatu egiten da eta, ordezen-aleazioetan gertatzen den bezala, suertatzen den solidoa intermetalikoa da.

Adibide gisa, Fe-C aleazio zirrikatuak aipa daitezke. Hots, esan bezala, bai PKT eta PKGZ sareetan hutsune oktaedrikoak eta tetraedrikoak daude. Hots,  $\gamma$ -Fe solidoaren PKT sarean C atomoek zenbait hutsune oktaedrikoak betetzen badituzte, **austenita** izeneko aleazio zirrikatua dugu, %2.11ko C-aren pisuko proportzio maximoa onartzen duena. Bestalde, C atomoek  $\alpha$ -Fe solidoaren PKGZ sareko zenbait hutsune oktaedriko betetzen badituzte, **ferrita** aleazio zirrikatua eratzen da zeinaren C-aren pisuko proportzio maximoa askoz txikiagoa da: %0.02koa, hain zuzen ere. C atomoen proportzio molarra askoz handiagoa denean,  $\text{Fe}_3\text{C}$  **zementita** aleazio zirrikatu ordenatua eratzen da (9.7.irudia) sare ortorronbikoa duena.



**9.7. irudia. Zementita aleazio zirrikatuaren sarea: Fe atomoak handienak dira eta C atomoak, txikiak.**

### 9.3. Lotura metalikoa

Esan bezala, lotura metalikoaren eredu batu bakarra orbital molekularren teorian oinarrituta dago. Hots, solido metalikoa molekula infinitotzat hartzen da non balentzia-elektroi guztiak deslukuruta dauden kristalean zehar. Horrela, metal guztiek erakartzen dute hodei elektroniko hau eta elkarrekin mantentzen dira.

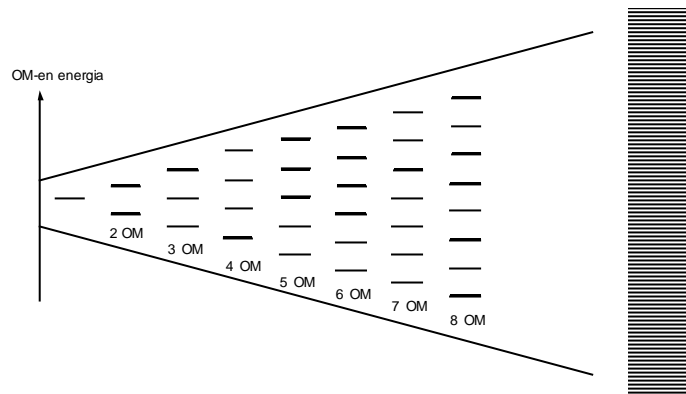
Solido metalikoen irudi grafiko hau oso lagungarria da metalen ezaugarri termikoetara eta elektrikoetara hurbiltzeko zeren eta elektroien mugikortasuna ereduaren mamia baita. Hala ere, ideia hau gehiago landu daiteke banden teoriaren bidez. Geroago ikusiko dugunez, teoria honen arabera eroaleen ezaugarri elektrikoak ez ezik, erdi-eroaleenak eta isolatzaileenak ere azal daitezke.

#### 9.3.1. Banden teoria

Banden teoria orbital molekularren kasu berezia da molekula infinito batean oinarrituta baitago. Hots, demagun 0.23 g-ko Na kristal bat dugula; kantitate hau 0.01 mol denez,  $6.023 \times 10^{21}$  Na atomo daude eta kopuru hau nahikoa da solidoa infinitotzat har dezagun. Bestalde Na atomoaren konfigurazioa  $[\text{Ne}]3s^1$  denez,  $6.023 \times 10^{21}$  3s orbital atomiko erabiliko ditugu orbital molekularrak eraikitzeko eta lortutako diagraman  $6.023 \times 10^{21}$  elektroikokatu beharko ditugu.

Orbital molekularren diagrama eraikitzeko kristala atomoz atomo eratzen dela onartuko dugu. Horrela, bi orbital atomiko konbinatzen direnean, bi orbital molekular lortzen dira: bata, lotzailea (3s orbitala baino egonkorragoa) eta bestea, antilotzailea (3s orbitala baino desegonkorragoa). Hirugarren atomoa gehitzean, horrenbeste orbital molekular lortzen dira: lehena, lotzailea; bigarrena, ez lotzailea eta hirugarrena,

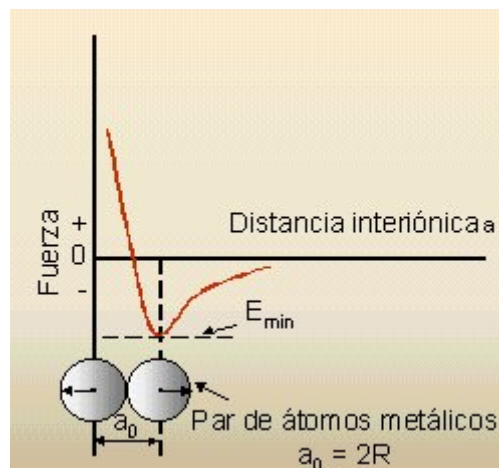
antilotzailea. Horrela, 9.8. irudian, eraikitzen diren orbital molekularren diagramak ikus daitezke N atomoen kopuruaren arabera.



### 9.8. irudia. Orbital molekularren diagramak solido metaliko batean atomoen kopuruaren arabera eta banda baten adierazpen grafikoa.

Atomoen kopurua handitzen den heinean, orbital lotzaileenaren eta antilotzaileenaren arteko energi diferentzia gero eta handiagoa da baina, aldi berean, orbitalen energi mailen artekoa, gero eta txiliagoa. Horrela, atomoen kopurua oso handia denean, orbitalen mailen arteko energia oso txikia izango da eta energi egoerak elkarrengandik oso hurbil egongo dira. Horri, orbital molekularren bidez eraikitako **banda** deritzo.

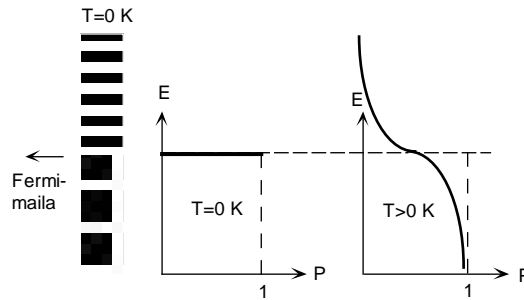
9.9. irudian ikus daitekeenez, bandaren orbital molekularren energia nukleoaren arteko distantziarekiko menpekotasuna adierazten duenez, energia minimoko konfigurazioari dagokion distantzia, lotura-distantzia izango da.



### 9.9. irudia. Orbital molekularren E energia nukleoaren arteko r distantziare aurrean: $r_0$ lotura-distantzia da

Zer esanik ez, orbital molekularren banda batean, elektroiak beheko energi mailak betetzen hasten dira. Hau dela eta, N mailez osatutako banda batean  $2N$  elektroientzako lekua dago. Beraz, Na metalaren kasuan, kristalizatutako atomo bakoitzeko balentzia-elektroi bat dagonez, N elektroi kokatu behar dira. Hau dela eta, Na metalaren kasuan, banda erdi-beteta dago. Populazio-banaketa hau 0 K-eko tenperaturari dagokiola

azpimarratu behar da. Gainontzeko temperaturetan, berriz, agitazio termikoaren ondorioz, zenbait elektroien energi-maila altuagoetan egon daitezke eta, beraz, maila baxuenetan populazioa behera doa. Hots, 0 K-etan beteta dagoen energi maila altuena **Fermi-ren maila** deritzo. Horrela, zero absolutuan P populazio osoaren E energia Fermi-ren mailarena baino txikiagoa da. Gainontzeko temperaturetan, berriz, elektroiak bandaren energi maila guztietan daude (9.10. irudia).



**9.10. irudia. Fermiren mailarekiko elektroien populazioa temperaturaren arabera**

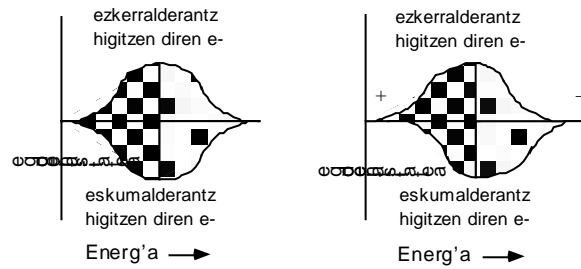
Bandak adierazteko beste modu grafikoa, 9.11. irudian ikus daiteke non egoera-dentsitatea energiaren aurrean irudikatu den. Ikus daitekeenez, metal alkalino baten kasuan 0 K-eko temperaturan beteta dagoen azken energi maila Fermirena baina gainontzeko temperaturetan maila altuagoetan ere dentsitatea dago.



**9.11. irudia. Metal alkalinoen egoera-dentsitatea energiaren aurrean**

### 9.3.2. Eroankortasun elektrikoa

Aurreko diagramei esker, metalen eroankortasun elektrikoa erraz azal daiteke. Izan ere, elektrizitate-iturri batetik kanpo ( $\Delta V=0$ ), hari metaliko batean ezkeralderantz eta eskumalderantz mugitzen diren elektroien kopurua bera da. Alabaina, potentzial-diferentzia baten barne ( $\Delta V \neq 0$ , ezkeraldean polo positiboa eta eskumaldean, negatiboa), polo positiborantzako/ezkeralderantzako elektroien energia behera doa eta polo negatiborantzako/eskumalderantzako elektroien energia, gora. Hau dela eta, elektroien gehiago joaten dira ezkeralderantz eskumalderantz baino energia jeistarazi nahian eta, horren ondorioz, korrante elektrikoaren garratza suertatzen da (9.12. irudia).

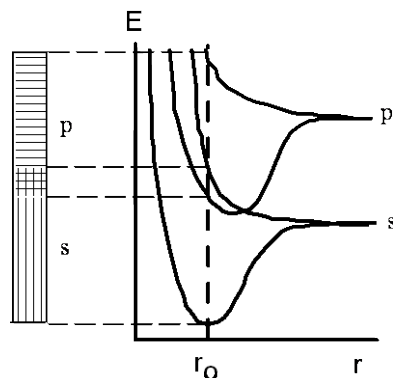


**9.12. irudia. Korrante elektrikoaren garraioa: (ezk) elektrizitate-iturritik kanpo, hari metaliko batean ezkerralderantz eta eskumalderantz mugitzen diren elektroien kopurua bera baina (esk) potentzial-diferentzia baten barne, polo positiborantzako elektroien energia behera doa eta polo negatiborantzako elektroien energia, gora.**

Alkalinoen kasuan balentzia-orbitalez eraikitako banda guztiz beteta ez dagoenez, elektroiak bandan zehar mugi daitezke elektrizitatea garraiatuz; hau dela eta, balentzia-banda **eroapen-banda** da alkalinoetan.

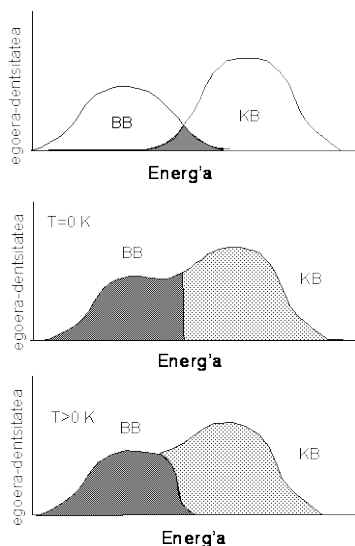
Metal lurralkalinoetan, berriz, eroapen-banda erabat beteta dago, atomo bakoitzeko bi balentzia-elektroi baitaude. Hala ere, lurralkalinoak, beste metal guztiak bezala, eroaleak dira. Orduan, zelan azal daiteke elektroien mugikortasuna?

Galdera honi erantzuteko, s orbital atomikoz eraikitako banda ez ezik, p orbitalez lortutakoa ere hartu behar dugu kontuan. 9.13. irudian ikus daitekeenez, banda biak gainezarrita daude zenbait energi maila amankomunean dituzte eta.



**9.13. irudia. Lurralkalinoen s eta p banden E energia nukleoaren arteko r distantziaren aurrean**

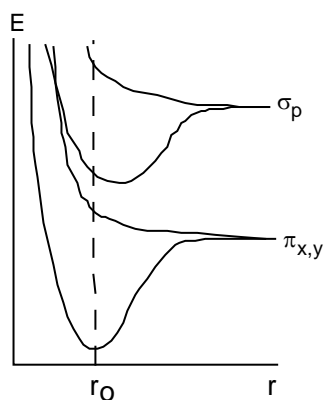
Lurralkalinoen s eta p banden gainezarketaren ondorioz, egoera-dentsitatea jarraia da eta elektroiak erraz pasa daitezke p bandaren energi maila altuagoetara (9.14. irudia). Hau dela eta, lurralkalinoetako eroapen-banda, p orbitalez osatutakoa da.



**9.14. irudia. Egoera-dentsitatea energiren aurrean luralkalinoetan: (goian) s orbitalez osatutako balentzi-banda (BB) eta p orbitalez osatutako eroapen-banda (KB); (zentruan) banda bien gainezarketaren ondorioa T=0 K-etan eta (behean) banda bien gainezarketaren ondorioa T≠0 K-etan**

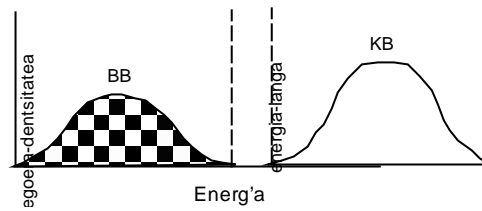
Hots, metalen ezaugarri elektrikoak ez ezik gainontzekoak ere ulertzeko ezinbestekoa den elektroien mugikortasuna banden teoriaren baitan dagoela azpimarratu beharra dago. Are gehiago, eredu hau, metalen eroankortasuna ez ezik, zenbait solido erdi-eroaleen zein isolatzaileen jokabide elektrikoak azaltzeko ere baligarria da. Adibide gisa, jarraian 14. taldeko elementuak aztertuko ditugu.

Aurreko kapituluan ikusi bezala, C-diamantearen eta sare metaliko baten artean antzekotasun nabariak daude, bietan paketatzen diren egitura-unitateak elementu-mota bakarreko atomoak baitira. Horretarako,  $C_2$  molekularen konfigurazio elektronikoa hartuko dugu kontuan:  $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\sigma_{2p})^0(\pi_x^*)^0(\pi_y^*)^0(\sigma_{2p}^*)^0$ , hain zuzen ere. Beraz, C-diamantean balentzia-banda  $p_x$  eta  $p_y$  orbitalez osatuta egongo da eta eroapen-banda,  $p_{2p}$  orbitalez.



**9.15. irudia. Diamantearen banden E energia nukleoaren arteko r distantziaren aurrean**

9.15. irudiko diagramaren arabera, balentzia-banda erabat beteta dago eta beraz, egoera-dentsitateak 9.16. irudian moduan aldatzen du energiaren aurrean. Hots, balentzia eta eroapen-banden artean energi langa dago biak gainezarrita ez daude eta.



**9.16. irudia. Egoera-dentsitatea energiaren aurrean 14. Taldeko elementuentzat**

Lortutako diagrama (9.16. irudikoa) 14. taldeko lau elementuentzat baliagarria denez, 9.3. taulan langaren balioak bildu dira C-diamante, Si, Ge eta Pb solidoetarako. C-diamantean energi langa oso handia denez, baldintza estandarretan elektroiak ez dira gai eroapen-bandara pasatzeko eta, beraz, solido hau isolatzaile elektrikoa da. Bestalde, Sn elementuan energia-langa oso txikia da eta, agitazio termikoari esker, elektroiak erraz mugitu daitezke eroapen-bandan zehar. Izan ere, Sn p blokeko metaltzat jotzen dugu. Azkenez, Si eta Ge solidoetan, energia-langa ertaina da eta **erdi-eroale** modura jokatzeko dute. Hau dela eta, elementu hauei **erdi-metaliko** deritze.

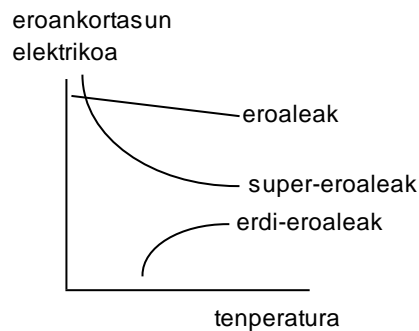
**9.3. taula. 14. taldeko elementuez osatutako solidoen energia-langa ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) eta fusio-puntua ( $^{\circ}\text{C}$ )**

| Solidoa       | C    | Si   | Ge  | Sn  |
|---------------|------|------|-----|-----|
| Energia-langa | 508  | 105  | 58  | 8   |
| Fusio-puntua  | 3550 | 1410 | 937 | 232 |

Temperaturaren eragina solidoen eroankortasun elektrikoan ondoko bi efektuetan somatzen da. Alde batetik temperatura gora doan heinean, eroapen-bandan zehar mugitu daitezkeen elektroien kopurua gero eta handiagoa da eta, beraz, eroankortasunak ere gero eta altuagoa izan behar du. Bestalde, temperatura igotzean loturaren izaera aldatuz doa. Hots, C-diamantean, Si eta Ge solidoetan lotura kobalentea suertatzen da (koordinazio-zenbakia oso txikia da) eta, beraz, loturak norabidezkoak direla esaten da; alegia, loturen elektroien dentsitatea atomoen arteko zonaldeetan kokatzen da batipat. Solido metalikoetan, berriz, koordinazio-zenbakiak altuak direnez, loturak **ez-norabidezkoak** dira: hau da, loturen elektroien dentsitatea solido osoan zehar hedatua dago. Temperatura igotzean, loturak norabidezkoatasuna irabazten dute, solidoaren ordena mantendu nahian eta horek eroankortasunaren aurka egiten du.

Erdi-eroaleetan lehen efektua bigarrena baina eraginkorragoa da, sare kristalinoen loturak oso norabidezkoak baitira jadanik. Eroaleetan, aldiz, loturak norabidezkoagoak izateak, eraginik nabariena dugu eta, beraz, temperatura igotzean eroankortasuna gero eta txikiagoa da (9.17. irudia). Zenbait solidoen eroankortasuna izugarri handitzen da temperatura jeistean; zero absolututik hurbileko tenperaturan, solidoak ez dio ea erresistentzairik jartzen korrontearen garraioari. Solido hauei **super-eroale** deritze eta azken urteotan sakonean ikertu dira aplikazio teknologiko berrien bila.





### 9.17. irudia. Tenperaturaren eragina eroankortasun elektrikoan

Solidoen loturaren izaera desberdina dela frogatzeko, fusio-puntuak konparatu besterik ez da egin behar. Hots, 9.3. taulan ikus daitekeenez, fusio-puntua C-tik Sn-ra behera doa lotura kobalentetasuna galtzen duen neurrian.

#### Gai osagarria: Aleazio komertzialak

Gure bizitza arruntean makina bat aleazio erabiltzen ditugu eta atal honetan burdin, urre eta kobre elementuen zenbait aleazio aipatuko ditugu aspalditik ezagunak baitira.

Munduan zehar siderurgiaren produktu nagusia **altzairua** dela gaineratu behar da. Burdinaren aleazio hauek materialen familia izugarri handia osatzen dute, XIX. mendearen hasieran industrialki ekoizten hasi zirenak. Zer esanik ez, burdin-aroa hasi zenetik (duela 3000 urte), gizakiak burdina erabili du eta Euskal Herrian toponimiko eta abizen asko ditugu horren lekuko (esaterako, Rementería, Burdinola, Galdakao????).

Altzairu guztien amankomumeko partaidea karbonoa da baina beste elementu batzuk egon daitezke aleatuta. Karbonoaren edukina handitzen den heinean, altzairua gero eta trakzio-erresistentzia handiagoa du baina gero eta hauskorragoa ere. Gainontzeko elementuak hurrengo arrazoiengatik egon daitezke altzairuetan:

1. Ekoizpenaren prozesuaren ondorioz zenbait elementu aleazioan sartzen dira: adibidez, manganesoa eta silizioa
2. Ez-purutasun modura dauden zenbait elementu ezin daitezke aleaziotik erabat kanporatu; hain zuzen, sofre, fosforo, oxigeno, nitrogeno eta hidrogeno ez-metalek.
3. Elementu bat aplikazio baterako beharrezkoa da eta guretan sartzen da aleazioan.

Altzairuak sailkatzeko ikuspuntu desberdinak hartu daitezke: esaterako, aplikazioak, konposizioa eta ekoizpen-prozesua. Aplikazioen arabera, altzairuak hiru ataletan sailka daitezke: eraikuntzakoak, erramintakoak eta herdoilgaitzak.

Ohiko **eraikuntza-altzairuen** karbonoaren pisiko portzentaia 0.03 eta 0.70 balioen artekoa izaten da. Bestalde, Mn-aren edukina pisutan %0.90 baino txikiagoa izaten da; Si-arena, %0.50 baino txikiagoa; P-arena, %0.10 baino txikiagoa eta S-arena, %0.10 baino txikiagoa. Altzairu hauek, kotxeetan, edifizioen zenbait piezetan, trenbideetan, makinetan eta abarretan erabiltzen dira euren ezaugarri mekanikoen arabera.

Euskal Herrian makina-erramintarena tradizio handiko industria-arloa da eta bertan **erraminta-altzairuak** erabiltzen dira mekanizazio-prozesuetan. Mekanizatzean, beste materialen forma, tamaina edo eta dimentsioak aldarazten direnez, erramintaren lan-baldintzak latzak dira eta, beraz, erraminta-altzairuen karbonoaren edukina altua izaten da (%0.30 baino handiagoa). Adibide gisa, altzairu lasterrak aipatuko ditugu fusio-puntuaren inguruko tenperaturetan (alegia, gorian) lan egin dezaketenak eta XX. mendearen hasieratik ekoizten direnak. Orokorrean W, Cr, Co eta V elementuak aleazioaren partaideak dira; C = %0.75, W = %18, Cr = %4 eta V = %1 altzairu laster baten konposizio adierazlea da.

**Altzairu herdoilgaitzek** kromoa daukate bigarren osagai nagusitzat (gutxienez %12 pisutan) eta, kromoaren oxidoez eratutako geruzari esker, ez dira airean herdoiltzen. Hau dela eta, agian famatuena diren altzairu hauek XX. mendearen erdian izugarri hedatu ziren. Izenak adierazten duen legez, altzairu hauen herdoilketa-erresistentzia handia da eta, beraz, material hauek luzaro irauten dute eta kimikoki geldikorrak dira. Hau dela eta, aplikazio kimiko, farmakologiko eta kirurgiko anitzak izateaz gain, elikagaien eta edarien industrian ere erabiltzen dira; hala nola, orratz hipodermikoak eta bestelako kirugi-treseneria, produktu kimikoak, farmakoak, edariak eta janariak ekoizteko ontziak, hiri-altzariak, etabar. Zer esanik ez, gure bizitza arruntan ere, altzairu herdoilgaitzez egindago elementuak erabiltzen ditugu: lapikoak, grifoak, erlojuak, garagardo-kupelak, eta beste makina bat adibide aipa daitezkeenak.

Urrea eta kobreak aleazioei dagokioenean, elementu hauek aspalditik aleatzen direla gaineratu beharra dago. Gaur egun, eroankortasun elektriko altua duenez, urre purua aplikazio teknologikoetan erabiltzen da. Dena den, gehienetan kobreakin aleatuta erabiltzen da. Izan ere, urre purua lar biguna eta harikorra da eta, horregaitik, eliza-apaingarrietan eta bestelako luxuzko arteetan (bitxigintzan, esaterako) betidanik erabili dena Au-Cu aleazio gogorragoa da.

Aleazio hauen konposizioa kilatetan neurtzen da zeintzu urrearen edukinaren indikatzaile zuzenak diren. Hots, aleazioaren konposizioa adierazteko, hogeita lau zenbakia hartzen da erreferentzi modura. Horrela, kilate bateko balioak ondoko adierazten du: parte bat urre eta hogeita hiru parte kobre. Bitxigintzan erabiltzen den aleazioa 18 kilatekoa izaten denez (18 parte urre eta 6 parte kobre), pisuko %75 urrea dugu.

Duela 2000 urte erabiltzen hasi zirenetik, **letoiak** gure bizitzan hartzen dute parte. Letoiak Cu-Zn aleazioak dira zinkaren proportzioa pisutan %40 baino txikiagoa dutenak. Letoiak altzairuak baino askoz deforgarriagoak dira eta gure bizitza arruntaren elementu askotan aurki ditzakegu: adibidez, sarrailagintza-produktuetan (lehietako eta ateetako bandak, heldulekoak eta kisketak), balbulagintza-produktuetan (txorrotal eta kanilak), apaingarrietan (lanparak, erlojuak, ispilak), torlojuetan, osagai elektrikoatem (entxufeak eta lokiak) eta bestelakoetan (boligrafo-muturrak, betaurrekoen armazoiak etabar).

Azkenez, Cu-aren aleazioen artean, **brontzeak** aipatu beharra dago. Esan bezala, aleazio hau gizakiak ekoiztu zuen lehena da (duela 6000 urte hasi zen brontze-aroa) eta geroztik, aplikazio arruntetan ez ezik, teknologikoetan ere erabiltzen da. Brontzeetako partaideak anitzak izan daitezke eta ohikoek ezta baina sekula ere ez zinka ez eta nikela). Brontzearen aplikazio arruntak oso ezagunak dira: ontziak, bitxiak eta bestelako apaingarriak, kortxeteak, txanponak, torlojuak, etabar. Gaur egun, baina, ekoizten den brontze gehiena aplikazio elektrikoetan erabiltzen da hariak eta alanbreak gisa. Hala ere, badaude beste aplikazio teknologiko ez elektrikoak aipatu beharrekoak: alegia, higiene-hodietan eta gas-garraioan.

Orain arte elementu ez-metalikoz osatutako molekulak ikusi ditugu eta elementu metalikoz eratutako solido metalikoak. Kapitulu honetan, berriz, elementu metalikoen eta ez-metalikoen artean sortzen diren elkarreak aztertuko ditugu: alegia, solido ionikoak.

Solido ionikoetan katioiak eta anioiak daude, indar elektrostakikoen bidez elkarrekin mantentzen direnak. Elektroiak galduz gero, elementu metalikoak katioi bilakatzen dira eta elektroien hauek onartuz gero, elementu ez-metalikoak anioi bilakatzen dira. Zer esanik ez, katioiak eta anioiak elementu bakarrekoak ez ezik (NaCl solido ionikoan bezala), poliatomikoak ere izan daitezke;  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  solidoan bezala.

Betiko legez, oso sinplifikatua izan arren, lehen deskribapen hau oso baliagarria da, solido ionikoen irudi grafikoa eta zuzena adierazten baitu. Hala ere, irudi hau ez da sekula ere ez errealitateari dagokiona. Izan ere, solido ioniko idealean elkarrekin trukutzen diren elektroiak ez daude deslekuak (solido metalikoetan bezala) eta ez dira partekatzen (hurrengo kapituluan ikusiko ditugun solido kobalenteetan bezala), baizik eta anioien eragin-zonaldean dauden. Alabaina, geroago aztertuko dugunez, solido ioniko errealetan katioien eta anioen arteko elkarreak ez dira erabat ionikoak, nahasiak baino.

Hala eta guztiz ere, deskribapen ideala oso egokia da solido ionikoen zenbait ezaugarri aztertzeko. Hots, elektroiak lekututa daudela onartuz, solido ionikoak isolatzaile elektrikoak direla ulertzen da erraz. Bestalde, solido ionikoa fundituz gero, likido egoeran dauden ioiak korrante elektrikoa garraia ditzakete eta, beraz, eraole bihurtzen da.

Ezaugarri mekanikoen ikuspuntutik, solido ionikoak metalikoak baino gogorragoak eta hauskorragoak dira mugikortasuna oso murriztua baitago elektroien lekupenaren ondorioz; hau dela eta, solido ionikoak ezin daitezke mekanizatu. Bestalde, solido ionikoak ura bezalako disolbatzaile polarretan disolbagarriak dira ioiak erraz solbatatzen baitira. Berriz ere, ezaugarri hauek solido ioniko idealarenak direla azpimarratu beharra dago. Izan ere, beste ereduekin gertatzen den bezala, lotura ionikoa azaltzeko aztertuko dugunak ez ditu barneratzen solido ionikoak euren osotasunean. Kapitulu honetan alderdi hauek lantzen saiatuko gara eta, horretarako, solido ionikoak bi ataletan aztertuko ditugu: alde batetik, solido ionikoen egitura-ezaugarriak eta, bestetik, lotura-alderdiak.

### 10.1. Solido ionikoen egitura kristalinoak

Naturan bi irizpide argi daude solidoen egonkortasuna lortzeko: hala nola, espazioaren aprobetxamendu maximoa eta kargen arteko aldarapen minimoa. Jarraian, solido ionikoen sare kristalinoak bi irizpide hauen arabera direla ikusiko dugu.

Solido ionikoek metalikoek baino dentsitate txikiagoa izaten dute eta horrek egitura kristalinoarekin zerikusia du. Paketaketa trinkoak aztertu ditugunean egin bezala, eredu geometriko bat lan daiteke solido ionikoen egiturak ulertzeko. Eredu horretan, ioiak esferatzat onartzeaz gain, tamaina desberdinetakoak direla eta espezie kargatuak direla hartu behar da kontuan.

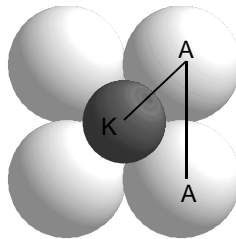
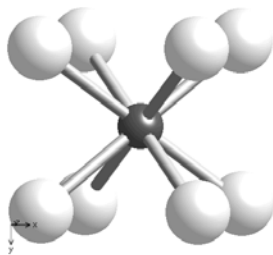
Paketaketa trinkoetan esfera guztiak tamaina berberakoak dira eta, ikusi bezala, bakoitzaren inguruan koka daitezkeen esferen kopurua hamabi da. Beraz, paketaketa hauetan inguratuta dagoen esfera katioitzat hartuko bagenu eta ingurukoak, anoitzat, horrela sortutako solido ionikoan hamabiko koordinazio-zenbakia izango zuten katioiek.

### 10.1.1. loien tamainen araberako egitura-posibilitate teorikoak

Zer esanik ez, solido ionikoetan katioiek eta anioiek ez dute zertan tamaina berekoak izan; are gehiago, anioiak katioiak baino espezie handiagoak izaten dira. Hau dela eta, katioien eta anioien tamainen arteko diferentzia handitzen den heinean, koordinazio-zenbakiak gero eta txikiagoa izan behar du.

Jarraian koordinazio-zenbaki desberdinetarako posibilitate geometrikoak irudikatuko ditugu. Hain zuzen, 8, 6, 4 eta 3 balioetako koordinazio-zenbakiak hartuko dira kontuan eta bai horiei dagozkien geometria egokienak (seinu bereko kargen arteko aldarapenak ahalik eta txikiak izan daitezten).

Katioien tamaina anioiena baino txikiagoa baldin bada, katioien inguruan ez dago lekua hamabi anioientzat, gutxiagoentzat baino; beraz,  $r_K/r_A < 1$  bada, orduan  $KZ < 12$  izan behar du. Koordinazio-zenbakia zortzi izan dadin, badago katioien eta anioien tamainen arteko erlazio maximo bat, geometrikoki kalkula daitekeena (10.1. irudia). Horretarako, zortzi anioiak kubo baten erpinetan kokatuta daudela onartu beharra dago, horixe baita anioien arteko aldarapenak minimizatzeko geometriarik egokiena. Horrela, anioiek kuboaren a aldeetan elkarri ukitzen diote eta anioiek eta katioiek,  $d$  diagonalean ( $d = \sqrt{3}a$ ). Beraz, lortzen dugun balio maximoa  $r_K/r_A = 0.752$  da.



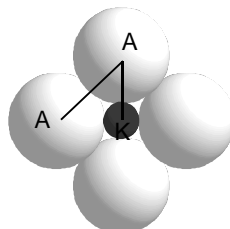
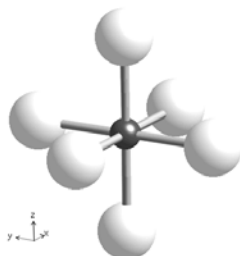
$$2r_A = a$$

$$2(r_A + r_K) = \sqrt{3}a$$

$$\frac{r_K}{r_A} = \frac{\sqrt{3}a/2 - a/2}{a/2} = \frac{\sqrt{3} - 1}{1} = 0.752$$

### 10.1. irudia. loien tamaina koordinazio-esfera kubikoan.

Katioien eta anioien erradioen arteko erlazioa, are txikiagoa baldin bada ( $r_K/r_A < 0.752$ ), koordinazio-zenbakia ere txikiagoa izango da. Izan ere,  $KZ = 6$  izan dadin, geometria egokiena oktaedrikoa da eta  $r_K/r_A = 0.414$  lortzen da (10.2. irudia). Horretarako, anioen ukipena a aldeko laukietan gertatzen dela hartu behar dugu kontuan eta anioen eta katioen artekoa,  $d$  laukiaren diagonalean ( $d = \sqrt{2}a$ ).



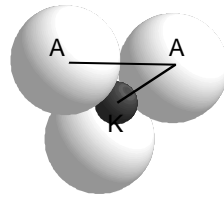
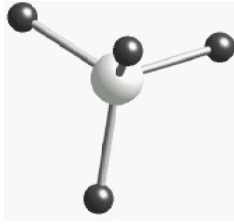
$$2r_A = a$$

$$2(r_A + r_K) = \sqrt{2}a$$

$$\frac{r_K}{r_A} = \frac{\sqrt{2}a/2 - a/2}{a/2} = \frac{\sqrt{2} - 1}{1} = 0.414$$

### 10.2. irudia. loien tamaina koordinazio-esfera oktaedrikoan.

Kalkulu bera egiten badugu  $KZ = 4$  izan dadin, geometria tetraedrikoa onartu beharra dago. Tetraedroa a aldeko kubo batean finkatuta dagoela onartuz, anioen ukipena kuboaren aurpegien  $d_a$  diagonaletan gertatzen da ( $d_a = \sqrt{2}a$ ) eta anioen eta katioen artekoa, kuboaren  $d_k$  diagonalean ( $d_k = \sqrt{3}a$ ). Beraz,  $r_K/r_A = 0.225$  lortzen dugu (10.3. irudia).



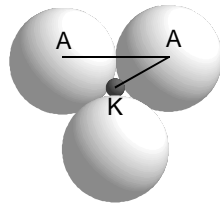
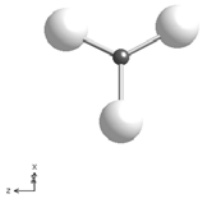
$$2r_A = \sqrt{2}a$$

$$2(r_A + r_K) = \sqrt{3}a$$

$$\frac{r_K}{r_A} = \frac{\sqrt{3}a/2 - \sqrt{2}a/2}{\sqrt{2}a/2} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 = 0.225$$

### 10.3. irudia. Iaien tamaina koordinazio-esfera tetraedrikoan

Azkenez, KZ=3 kasua aztertuko dugu zeinetarako anioien geometria triangeluarra onartuko dugun. Geometria honetan, anioen ukipena  $a$  aldeko triangeluan suertatzen da eta anioien eta katioien artekoa,  $\sqrt{3}/3 \cdot a$  distantzian. Horrela,  $r_K/r_A = 0.225$  proportzio maximoa lortzen dugu.



$$2r_A = a$$

$$r_K + r_A = \frac{\sqrt{3}}{3}a$$

$$\frac{r_K}{r_A} = \frac{\frac{\sqrt{3}}{3}a - \frac{1}{2}a}{\frac{1}{2}a} = \frac{\frac{\sqrt{3}}{3} - \frac{1}{2}}{\frac{1}{2}} = \frac{2\sqrt{3}}{3} - 1 = 0.155$$

### 10.4. irudia. Iaien tamaina koordinazio-esfera triangeluarrean

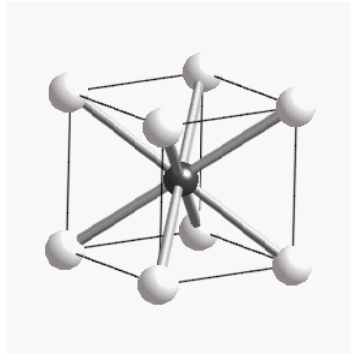
Zer esanik ez, ioien erlazioen tamaina are txikiagoa izango balitz, KZ=2 lortuko genuke geometria linealean.

#### 10.1.2. Sare ionikoak eta anioien paketaketa

Egindako kalkulu hauek teorikoak dira eta solido ionikoen parametroekin konparatu beharra dago. Alabaina, hori egin baino lehen, solido ionikoen egitura kristalinoak ezagutu behar ditugu. Hots, solido ioniko askok zenbait ohiko sare kristalinoetan kristalizatzen dute non katioien koordinazio-zenbakiak zortzi, sei eta lau diren. Sare ioniko hauek paketaketa trinkoekin harreman estuan daudenez, sarritan sare ionikoak sailkatzeko anioen paketaketak deskribatzen dira, katioiak sare horietako hutsuneetan daudela onartuz. Horrela, solido ioniko gehienetan anioiek paketaketa kubikoak eta hexagonalak eratzen dituzte jarraian ikusiko dugun bezala.

#### Anioien paketaketa kubikoetan oinarritutako sare ionikoak

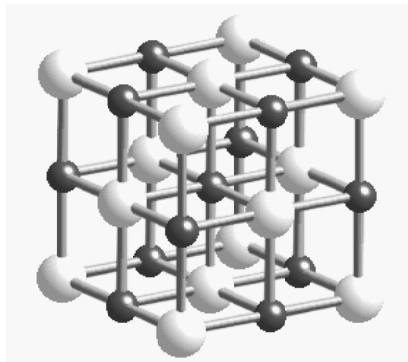
**CsCl-aren sarea** aipatu beharreko ohiko daeetako bat da non katioien koordinazio-zenbakia zortzi den (10.5. irudia). Beraz, solidoaren estekiometria 1:1 motakoa denez, anioien koordinazio-zenbakia ere zortzi da. Hori adierazteko, sarearen koordinazioa 8:8 dela esaten da. Aurreko azterketaren arabera ioien erradioien tamainen arteko erlazioak 1 eta 0.752 balioen artean egon behar du, geometria hau gerta dadin. Hots,  $r_{Cs}/r_{Cl} = 0.91$  da, aurreikusitakoarekin adostasunean. Sare-mota honetan, anioek sare kubiko sinplea eratzen dute eta katioiek hutsune kubikoetan daude.



### 10.5. irudia. CsCl-aren sare (katioia kolore ilunekoa da eta anioiak, kolore argikoak)

Beste haluro batzu ere CsCl-aren sarean kristalizatzen dute: adibidez, CsBr, CsI, TlCl eta TlBr. Hots, ohar daitekeenez, guztietan katioia handia da. Ezaugarri hau betetzen duten beste solido ioniko batzuk, zenbait amonio-gatz dira: hala nola,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$  eta  $\text{NH}_4\text{I}$ . Anioi poliatomikoa duten eta CsCl-aren sarean kristalizatzen duten adibide modura, zenbait zianuro aipa daitezke: esaterako, CsCN eta TlCN. Bestalde, ionikoak izan ez arren, hainbat konposatu intermetalikoetan ere sare hau aurkitzen dugu: NiAl, FeAl eta LiHg konposatuetan, besteak beste.

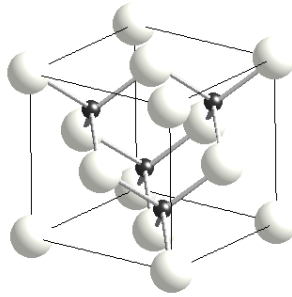
1:1 estekiometria-motakoen artean, **NaCl-aren sare** dugu (10.6. irudia), non bai katioien eta bai anioien koordinazio-zenbakia sei den (6:6 koordinazioa). Kasu honetan ere,  $r_{\text{Na}^+}/r_{\text{Cl}^-} = 0.54$  balioa aurreikusitakoarekin bat dator, 0.752 eta 0.414 balioen artekoa baita. Sare honetan anioiek paketaketa kubiko trinkoa eratzen dute eta katioiek hutsune oktaedriko guztiak betetzen dituzte.



### 10.6. irudia. NaCl-aren sare (katioiak kolore ilunak dira eta anioiak, kolore argikoak)

NaCl-aren sare solido ioniko askotan aurki daiteke. Izan ere, haluro alkalino gehienek sare honetan kristalizatzen dute: hala nola, LiCl, LiBr, LiI, NaBr, NaI, KF, KCl, KBr, KI, RbF, RbCl eta RbI. Monoxido askok ere, sare honetan kristalizatzen dute: MgO, CaO, SrO, BaO, TiO, MnO, FeO, CoO, NiO eta CdO, adibidez. Monosulfuroen artean zenbait adibide aipa daitezke: esaterako, MgS, CaS, SrS, BaS eta PbS-galena.

**ZnS-blendaren sarean** ere, anioiek paketaketa kubiko trinkoa eratzen dute (10.7. irudia) baina katioiek hutsune tetraedrikoetan daude; beraz, katioiek lauko koordinazio-zenbakia dute sare honetan eta bai anioiek ere (4:4 koordinazioa). Bestalde hutsune tetraedrikoen erdia baino ez daude beteta 1:1 estekiometria baita. Egitura honetan espazioa ez da aprobetxatzen erradioen proportzioa  $r_{\text{Zn}^{2+}}/r_{\text{S}^{2-}} > 0.414$  baita. Beraz, alderdi geometrikoetara baino bestelakoetara jo beharko genuke sare honen egonkortasuna azaltzeko. Izan ere, konfigurazio elektronikoarekin zerikusia duen energi alderdien ondorioz,  $\text{Zn}^{2+}$  katioiak koordinazio-esfera tetragonalak eratzeko joera handia duela hiru behar dugu kontuan.

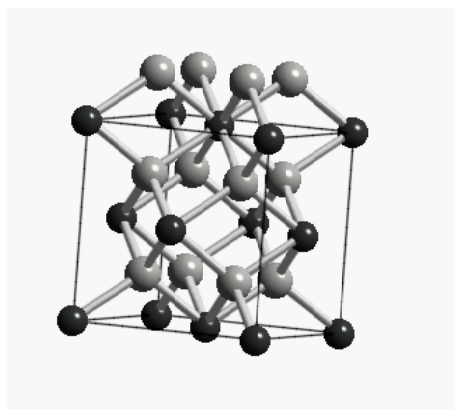
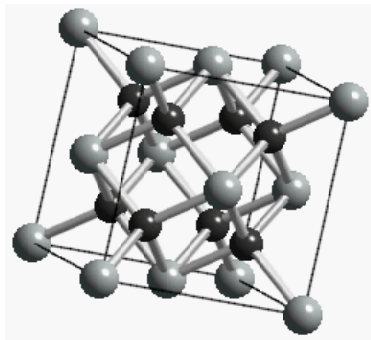


### 10.7. irudia. ZnS-blendaren sarea (katioiak kolore ilunekoak dira eta anioiak, kolore argikoak)

Kobrearen haluroek (CuF, CuCl, CuBr eta CuI) zink-blendaren sarea eratzen dute. Monoxido eta monosulfuroei dagokienez, ZnO, BeS, MnS, CdS eta HgS-zinabrio solidoak aipa daitezke.

1:2 estekiometria aztertuz, beste hiru sare deskribatuko ditugu: CaF<sub>2</sub> fluoritaren sarea (eta honekin harremanean dagoen antifuoritarena), TiO<sub>2</sub> errutiloaren sarea eta BeF<sub>2</sub>-aren sarea.

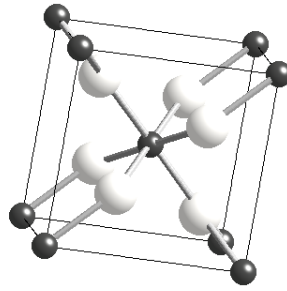
**CaF<sub>2</sub>-fluoritaren sarea** (10.8. irudia) katioiek paketaketa kubiko trinkoa osatzen dute eta anioek hutsune tetraedriko guztiak betetzen dituzte (1:2 estekiometriako solidoei egokitzen baitzaie). Horrela, anioien koordinazio-zenbakia lau da eta katioiena, zortzi (8:4 koordinazioa). Fluoritan, Ca<sup>2+</sup> katioiak F<sup>-</sup> anioiak baino handiagoak dira eta hori ez da ohikoa solido ionikoetan. Kasu honetan  $r_F/r_{Ca} = 0.80$  da, 0.732-1 tartearen barne. Beraz, sare honen antiegituran, **antifuoritaren sarea**, aurkitzen dugu anioien paketaketa kubikoa (2:1 estekiometria eta 4:8 koordinazioa).



### 10.8. irudia. (ezk) M<sub>2</sub>A Antifuoritaren sarea eta (esk) CaF<sub>2</sub>-fluoritaren sarea (katioiak kolore ilunekoak dira eta anioiak, kolore argikoak).

Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O eta Rb<sub>2</sub>O oxido alkalinoek antifuoritaren sarea kristalizatzen dute eta bai Li<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>F, K<sub>2</sub>F sulfuro alkalinoek ere. Bestalde, CeO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub> oxidoek eta SrF<sub>2</sub> eta BaF<sub>2</sub> fluoruroek fluoritaren sarea eratzen dute, katioien tamaina anioiena baino handiagoa baita.

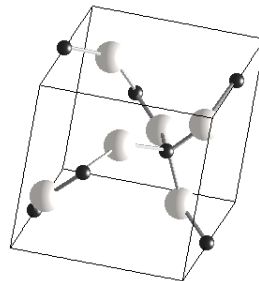
Errutiloa, TiO<sub>2</sub>-aren polimorfo bat da 1:2 estekiometria-motakoa. **Errutiloaren sarea** (10.9. irudia) katioien koordinazio-zenbakia sei da eta anioiena, hiru (6:3 koordinazioa). Sare hau ez da kubikoa tetragonala baino. Hala ere, kubiko distortsionatu modura onar daitekeenez, atal honetan aztertzen ari gara. Izan ere, anioien paketaketa trinko samarra da eta katioien inguruko koordinazio-esfera NaCl-aren sareko ioienaren antzekoa da. Sare honetan,  $r_{Ti}/r_O = 0.53$  (0.414-0.732 tartearen barne).



### 10.9. irudia. Errutiloaren sarea (katioiak kolore ilunean daude eta anioiak, kolore argian)

TiO<sub>2</sub> ez ezik, CrO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub> eta IrO<sub>2</sub> oxidoek ere sare honetan kristalitzen dute. Bestalde, zenbait sulfuro aipa daitezke: MgF<sub>2</sub>, CrF<sub>2</sub>, MnF<sub>2</sub>, FeF<sub>2</sub>, CoF<sub>2</sub>, NiF<sub>2</sub>, CuF<sub>2</sub> eta ZnF<sub>2</sub>, hain zuzen ere.

Azkenez, **kuartzoaren sarea** dugu aipatu beharrekoa. 10.10. irudian ikus daitekeenez, kuartzoaren sarea 4:2 koordinazioa dugu. Sare hau, aurrekoa bezala, ez da kubikoa tetragonala baino eta anioien paketaketa trinkotasunatik urruntzen dira nabarmenki. SiO<sub>2</sub>-aren polimorfo bat denez, kuartzoa ezin daiteke jo solido ionikotzat baina bere sare kristalinoa jarraitzen ari zaigun segida amaitzen laguntzen zaigu; alegia, 1:2 estekiometrian barneko anioien paketaketarena. Are gehiago, sare-mota honetarako dauzkagun adibideak gutxi dira sare-mota hau kobalente samarra baita (geroago ikusiko dugunez). BeF<sub>2</sub> solidoak kuartzo sarean kristalitzen du baina Be-aren kimikaren kobalentetasun-izaera nabaria da, dudarik gabe. Hots, BeF<sub>2</sub> solidoan  $r_{Be}/r_F = 0.26$  da; beraz, 0.225 balio baino handiagoa eta 0.414 baino txikiagoa da, espero zitekeenez.



### 10.10. irudia. Kuartzoaren sarea (katioiak kolore ilunean daude eta anioiak, kolore argian)

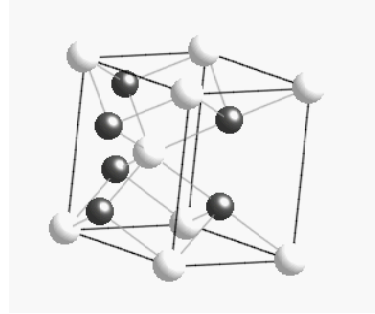
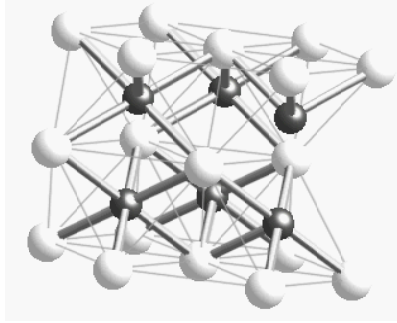
#### Anioien paketaketa hexagonal trinkoetan oinarritutako sare ionikoak

Anioien paketaketa hexagonal trinkoetan oinarritutako sare ionikoen artean NiAs-ren eta ZnS-wurtzitaren sareak aipautuko ditugu oso adierazgarriak baitira.

NiAs-aren sarean (10.11. irudia), katioiek anioien paketaketa hexagonal trinkoko hutsune oktaedriko guztiak betetzen dituzte. Beraz, 1:1 estekiometriari eta 6:6 koordinazioari egokitzen zaie egitura hau. Sare honetan ioien tamainak oso antzekoak dira ( $r_{Ni}/r_{As} > 0.732$ ) eta beraz, espazioa ez da aprobetxatzen modurik eraginkorrean. Berrito ere, bestelako alderdiak hartu beharko genituzke hori azaltzeko; arseniuro anioiaren kimika kobalentearekin zerikusia dutenak, hain zuzen.



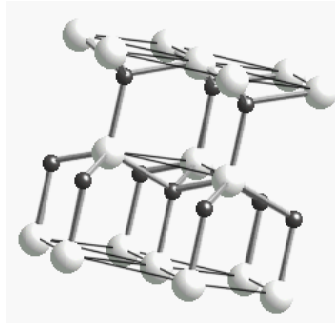
2



**10.11. irudia. NiAs-aren sarea (katioiak kolore ilunean daude eta anioiak, kolore argian): (ezk) katioien koordinazio-esfera oktaedrikoak eta (esk) anioen koordinazio oktaedrikoa.**

Sare mota hau zenbait kalkogenuroetan aurki daiteke: FeS, FeSe, FeTe, CoTe, NiTe, adibidez. Bestalde, MnSn, FeSn, NiSn, CuSn eta PtSn intermetalikoek ere sare honetan kristalizatzen dute.

Wurtzita ZnS-aren polimorfo bat da eta lehen aipatutako blendarekin zerikusi handia du: hain zuzen, bietan 1:1 estekiometria eta 4:4 kordinazioa dugu. Hala ere, wurtzitan (10.12. irudia) anioen paketaketa hexagonal trinkoa denez, katioek hutsune tetraedrikoetan egon behar dute baina hauen erdia baino ez dute betetzen. Zenbait kalkogenuro sare mota honetan kristalizatzen dute: adibidez, BeO, ZnO, MnS, CdS, MnSe eta CdSe.



**10.12. irudia. ZnS-wurtzitarene sarea (katioiak kolore ilunean daude eta anioiak, kolore argian)**

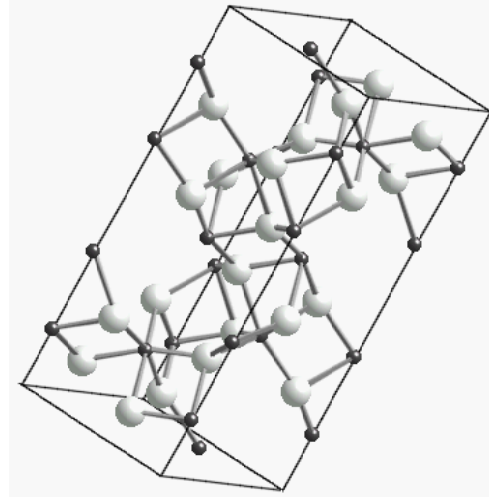
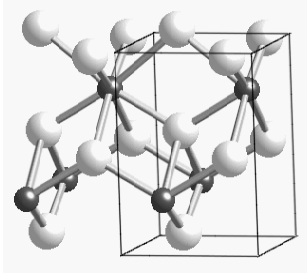
Hots, wurtzita eta blenda ZnS-aren polimorfoak dira eta bietan ioien tamainen arteko erlazioa bera bada ere, konponbide desberdinak aukertzen ditu naturak ioi hoiak kokatzeko era eraginkor batean.

**Bestelako paketaketak**

Zer esanik ez, aurrean aurkeztutakoak baino solido ionikoen sare-mota gehiago daude eta jarraian zenbait adibide ikusiko ditugu: hala nola, ZrO<sub>2</sub>-zirkonioa, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-errubia, NaNO<sub>3</sub> eta CaTiO<sub>3</sub>-perovskita.

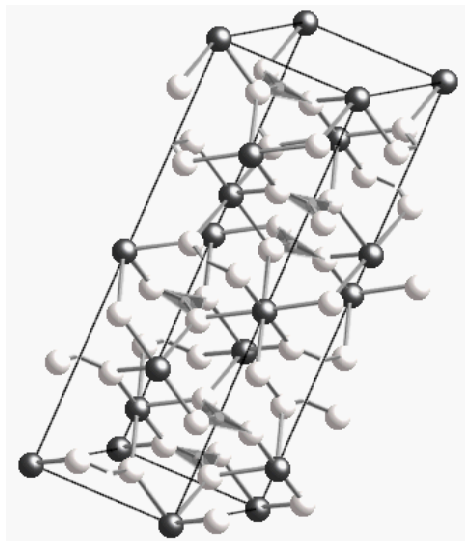
10.12. irudian bitxigintzan erabiltzen diren. ZrO<sub>2</sub>-zirconiaren eta Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-errubiaren egiturak ikus daitezke. Zirkonian katioien koordinazio-zenbakia zortzi da eta, beraz, anioiena, lau. Bestalde, errubian, aluminio katioien koordinazio-zenbakia sei da eta anioiena, hiru.

Solido ioniko ezaugarrien artean, uretan disobagarrik direla aldarrikatu dugu lehenago. Alabaina, guztiok badakigu zirkonia eta errubia uretan disobagaitzak direla. Alderdi hau geroago landuko dugu lotura ionikoaren berezitasunak aztertzean.



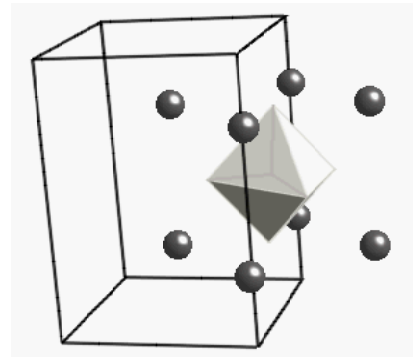
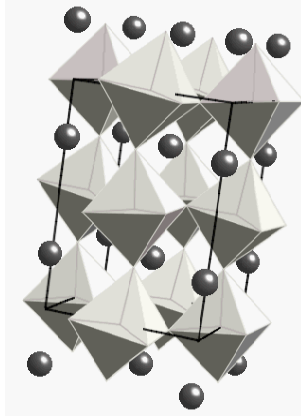
**10.12. irudia. (ezk)  $ZrO_2$ -zirkoniaren sarea eta (esk)  $Al_2O_3$ -errubiaren sarea (katioiak kolore ilunean daude eta anioiak, kolore argian)**

Monoatomikoak ez ezik, solido ionikoek anioi zein katioi poliatomikoak izan daitezke. Adibidez, 10.14. irudian  $NaNO_3$  solidoaren egitura ikus daiteke, non Na atomo bakoitzaren inguruan sei O atomo dauden eta O bakoitza bi Na atomei lotura dauden. Beraz, estekiometriarekin bat etorruta, Na atomo bakoitzaren inguruan sei  $NO_3^-$  ioi poliatomiko daude.



**10.14. irudia. (ezk)  $NaNO_3$ -aren sarea (katioiak kolore ilunean daude eta anioiak, kolore argian). Nitratoen geometria triangeluarra ikus daiteke.**

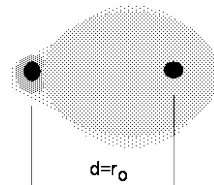
Solidoen aniztasuna adierazteko, azken adibide bat jarriko dugu non solidoa polikationikoa da. Hots,  $CaTiO_3$ -perovskitaren sarea Ti atomo bakoitzaren inguruan sei O atomo daudenez eta Ca atomo bakoitzaren inguruan hamabi O atomo daudenez, O atomo bakoitza hiru Ca eta bi Ti atomoz inguratuta dago. Egitura hau deskribapena askoz sinplifikatzen da  $TiO_6$  oktaedroen bidez. Izan ere, oktaedro hauek erpinak amankomunean dituztenez, hiru dimentsioko sarea eratzen dute eta  $Ca^{2+}$  katioiak zortzi oktaedrokat eratutako hutsuneetan daude (10.15. irudia). Horrela, koordinazio-esferen erpinetan dauden O atomoek bi oktaedroetan hartzen dutela parte kontuan hartuz,  $TiO_3^{2-}$  unitatetzat har daiteke oktaedro bakoitza eta 1:1 ( $Ca^{2+}:TiO_3^{2-}$ ) estekiometria izango genuke.



**10.15. irudia. (ezk) CaTiO<sub>3</sub>-perovskitaren sare eta (esk) oktaedroen koordinazio-esferaren detailea (oktaedroak TiO<sub>6</sub> unitateak dira eta esfera ilunak, Ca atomoak)**

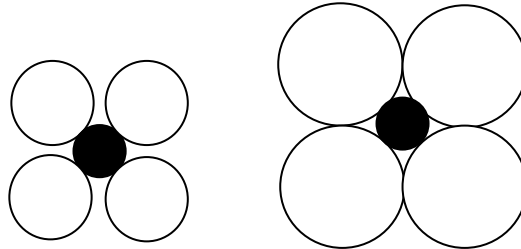
### 10.1.3. Erradio ionikoa

Lotura ionikoetan dentsitate elektroniko gehiena anioiaren inguruan kokatzen dela badakigu, baina  $d$  lotura-distantziaren zer proportzio dagokion anioari eta zein katioari ez da erabaki erraza (10.16. irudia). Izan ere, irizpide desberdinak erabil daitezke erradio ionikoak definitzeko eta, jarraian, horietako lau aztertuko ditugu.



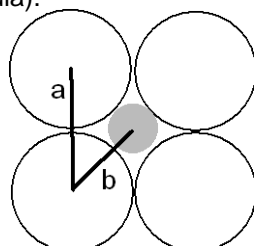
**10.16. irudia. Lotura ionikoaren dentsitate elektroniko gehiena anioiaren inguruan kokatzen da**

Landé-k erradio ionikoak kalkulatzeko metodo bat proposatu zuen 1920.an. Hots, sare ionikoetan anioien arteko ukipena gerta dadin, anioiak handia izan behar du eta katioiak, txikia (10.17. irudia).



**10.17. irudia. (ezk) Sare ionikoetan ez dago anioien arteko ukipenik katioia ez bada anioia baino askoz txikiagoa. (esk) Katioia anioia baino askoz txikiagoa baldin bada, ordea, badago anioien arteko ukipena.**

Horrela, anioien arteko  $a$  distantzia esperimentalki determinatuz, anioien erradio ionikoa kalkula daiteke distantzia honen erdiztat hartuz eta katioaren eta anioien arteko  $b$  distantzia determinatuz, katioaren erradioa ere kalkula daiteke (10.18. irudia).



$$a=2r_A$$

$$b=r_A+r_K$$

**10.18. irudia. Lande-ren erradio ionikoen determinazioa**

## Solido ionikoak

Metodo hau aurrera eramateko, Landé-k Lil aukeratu zuen katioi txikia eta anioi handia dituen solidoa da eta. Lil solidoak NaCl-aren sarean kristalizatzen du eta  $a=342$  pm eta  $b=231$  pm parametroak ditu; beraz,  $r_L = a/2=171$  pm eta  $r_{Li^+}=b-r_L=232-171=61$  pm. Horrela, behin erradio hauek finkatuz gero eta erradio ionikoak konposatuz konposatu konstante mantentzen direla onartuz, besteak kalkula daitezke konparazioz.

Geroago frogatu zen bezala, erradio ionikoak aldatu egiten dira konposatuz konposatu eta, horregatik, Landé-ren metodoa ez da oso egokia. Hala ere, zaharrenetako bat denez, aipatzekoa dela uste dugu.

Pauling-en proposamena, 1927.an eginda, lehenetako bat dugu ere. Hain zuzen,  $Z^*$  karga nuklear eraginkorra handitzen den heinean erradio ionikoa gero eta txikiagoa denez, Pauling-ek 10.1. ekuazioa adierazpenak erabili zituen erradio ionikoak kalkulatzeko (non  $r_0$  lotura-distantzia den eta  $C$ , konstante bat).

$$r_0 = r_K + r_A \quad \text{non} \quad r_K = \frac{C}{Z_K^*} \quad \text{eta} \quad r_A = \frac{C}{Z_A^*} \quad (10.1. \text{ ekuazioak})$$

$$\text{beraz} \quad r_0 = \frac{C}{Z_K^*} + \frac{C}{Z_A^*}$$

Zer esanik ez,  $C$  kalkulatu ahal izateko ioien karga nuklear eraginkorra ezagutu behar da eta Pauling-ek Slater-en metodoa erabili zuen hori kalkulatzeko (ikus 3.1.2. atala). Erreferintzizko erradioak kalkulatzeko, Pauling-ek ioi isoelektronikoak dituen ondoko solidoetan oinarritu zen: NaF, KCl, RbBr eta CsI, hain zuzen

Jarraian  $\text{Na}^+$  eta  $\text{F}^-$  ioien erradioak kalkulatu ditugu Pauling-en metodoaren arabera. NaF solidoan lotura distantzia  $r_0=2.31$  Å da eta ioi biak Ne-aren konfigurazio elektronikoa dute ( $[\text{Ne}]: 1s^2 2s^2 2p^6$ ). Slater-en konstantea  $S=4.15$  hartuz, karga nuklear eraginkorrak ( $Z^*=Z-S$ ) kalkulatu ditugu:  $Z^*(\text{Na}^+)=11-4.15=6.85$  eta  $Z^*(\text{F}^-)=9-4.15=4.85$ . Horrela,

$$r_0 = \frac{C}{Z_{\text{Na}^+}^*} + \frac{C}{Z_{\text{F}^-}^*} = 2.31 \Rightarrow C = 6.56$$

$$r_{\text{Na}^+} = \frac{6.56}{6.85} = 0.96 \text{ \AA} \quad \text{eta} \quad r_{\text{F}^-} = \frac{6.56}{4.85} = 1.35 \text{ \AA}$$

Erradio ionikoak determinatzeko hirugarren proposamena, Goldschmidt-en da. Horren arabera,  $r(\text{O}^{2-})=1.32$  Å dela onartuz gero, MO oxidoetako katioien erradioak determinatzen dira eta ondoren, MX anioien erradioak. Shannon-en eta Previt-en erradioak era berean kalkulatu dira baina  $r(\text{O}^{2-})=1.40$  Å onartuz.

Azaldutakoaren ondorioz erradio ionikoetarako eskala desberdinak daudela jabetu behar gara. Beraz, datu hauek erabiltzerakoan ezin daiteke eskala desberdinetakoak nahastu.

Erradio atomikoak bezala, ionikoak ere periodikoki aldatzen dira. Hots, talde batean beheantza goazela, erradioak handitzen dira: adibidez,  $r(\text{Li}^+)=0.76$  Å <  $r(\text{Na}^+)=1.02$  Å <  $r(\text{K}^+)=1.38$  Å <  $r(\text{Rb}^+)=1.49$  Å <  $r(\text{Cs}^+)=1.67$  Å. Aldi berean, karga bereko ioien erradioa gero eta txikiagoa da periodoetan eskumaldera goazela:  $r(\text{Ca}^{2+})=1.00$  Å >  $r(\text{Mn}^{2+})=0.97$  Å >  $r(\text{Zn}^{2+})=0.88$  Å, hain zuzen. Bestalde, ioi isoelektronikoen karga handituz doala, erradioa gero eta txikiagoa da: esaterako,  $r(\text{Na}^+)=1.02$  Å >  $r(\text{Mg}^{2+})=0.72$  Å >  $r(\text{Al}^{3+})=0.53$  Å. Halaber, elementu bereko ioien erradioa gero eta txikiagoa da oxidazio-egoera handitu ahala: adibidez,  $r(\text{Fe}^{2+})=0.92$  Å >  $r(\text{Fe}^{3+})=0.78$  Å.

Aurrean adierazitakoa 10.2. ekuazioaren bidez laburbil daiteke non  $m$  ioiaren karga den eta  $n$ , **Born-en berretzailea**. Beraz, Pauling-en metodoan oinarritutako ekuazioa dugu hau.

$$r = \frac{C}{Z^*} m^{-(2/n-1)} \quad (10.2. \text{ ekuazioa})$$

10.1. taulan zenbait ioiren Born-en berretzaileak bildu dira.

**10.1. taula. Born-en n berretzailea zenbait ioietarako**

|   |                                    |  |   |  |  |
|---|------------------------------------|--|---|--|--|
|   | [He]                               | [Ne]   | [Ar] eta<br>[Ar] 3d1 <sup>0</sup>   | [Kr] eta<br>[Kr] 4d1 <sup>0</sup>  | [Xe] eta [Xe]<br>4d1 <sup>0</sup>  |
| n | 5                                  | 7  | 9   | 10   | 11   |
|   | -                                  | F <sup>-</sup> , O <sup>2-</sup> , N <sup>3-</sup>       | Cl <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , P <sup>3-</sup>                       | Br <sup>-</sup> , Se <sup>2-</sup> , As <sup>3-</sup>                      | I <sup>-</sup> , Te <sup>2-</sup> , Sb <sup>3-</sup>                       |
|   | Li <sup>+</sup> , Be <sup>2+</sup> | Na <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> ,<br>Al <sup>3+</sup> | K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> ,<br>Cu <sup>+</sup> , Zn <sup>2+</sup> | Rb <sup>+</sup> , Sr <sup>2+</sup> ,<br>Ag <sup>+</sup> , Cd <sup>2+</sup> | Cs <sup>+</sup> , Ba <sup>2+</sup> ,<br>Au <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup> |

Ioien tamainarekin harreman estuan dagoena eta kontuan hartu ez duguna koordinazio-zenbakiaren eragina da. Hots, koordinazio-zenbakia handitzen den heinean erradio ionikoa gero eta handiagoa da. Izan ere, 10.2. ekuazioaren bidez kalkulatzen diren erradioak seiko koordinazio-zenbakiari dagozkio eta ondoko zuzenketak egiten dira bestelako koordinazio-zenbakietarako:  $r_4=0.95r_6$  eta  $r_8=1.036r_6$  (esaterako,  $r_4(\text{Na}^+)=0.99 \text{ \AA} < r_6(\text{Na}^+)=1.02 \text{ \AA} < r_8(\text{Na}^+)=1.16 \text{ \AA}$ ).

Hau guztia kontuan hartuta, 10.2. taulako Shannon-en eta Previtt-en erradioen aldaketak azal daitezke

**10.2. taula. Shannon-Prewitt-en zenbait erradio ioniko (Å)**

|  |   |  |  |                                    |  |   |  |
|--|---|--|--|------------------------------------|--|---|--|
| <b>Li<sup>+</sup></b><br>0.59 (4)<br>0.76 (6)              | <b>Be<sup>2+</sup></b><br>0.27 (4)                          |  |  |                                    | <b>B<sup>3+</sup></b><br>0.12 (4)              | <b>O<sup>2-</sup></b><br>1.38 (4)<br>1.40 (6) | <b>F<sup>-</sup></b><br>1.31 (4)<br>1.33 (6) |
| <b>Na<sup>+</sup></b><br>0.99 (4)<br>1.02 (6)<br>1.16 (8)  | <b>Mg<sup>2+</sup></b><br>0.49 (4)<br>0.72 (6)<br>0.89 (8)  |  |  |                                    | <b>Al<sup>3+</sup></b><br>0.39 (4)<br>0.53 (6) |   | <b>Cl<sup>-</sup></b><br>1.67 (6)            |
| <b>K<sup>+</sup></b><br>1.38 (6)<br>1.51 (8)<br>1.60 (12)  | <b>Ca<sup>2+</sup></b><br>1.00 (6)<br>1.12 (8)<br>1.35 (12) | <b>Mn<sup>2+</sup></b><br>0.97 (6)<br><b>Mn<sup>3+</sup></b><br>0.78 (6) | <b>Fe<sup>2+</sup></b><br>0.92 (6)<br><b>Fe<sup>3+</sup></b><br>0.78 (6) | <b>Zn<sup>2+</sup></b><br>0.88 (6) | <b>Ga<sup>3+</sup></b><br>0.62 (6)             |   |  |
| <b>Rb<sup>+</sup></b><br>1.49 (6)<br>1.60 (8)<br>1.73 (12) | <b>Sr<sup>2+</sup></b><br>1.16 (6)<br>1.25 (8)<br>1.44 (12) |  |  |                                    | <b>In<sup>3+</sup></b><br>0.79 (6)<br>0.92 (8) |   |  |
| <b>Cs<sup>+</sup></b><br>1.67 (6)<br>1.74 (8)<br>1.88 (12) | <b>Ba<sup>2+</sup></b><br>1.49 (6)<br>1.56 (8)<br>1.75 (12) |  |  |                                    |  |   |  |

**Juanmari galdetu: adibidez Li+**

### 10.1.4. Ioiien tamainen araberako egitura-aurreikuspenak

Deskribatu ditugun egituretan katioien koordinazio-zenbakiak zortzi, sei eta lau dira. Beraz, komeni da jakitea ioien tamainen arteko erlazio errealak kalkulaturako balioen artekoak diren ala ez, soliden talde adierazgarri batean.

10.3. taulan, zenbait solidoen  $r_K/r_A$  balioak bildu dira. Ikus daitekeenez, guztiak ez datoz bat egindako kalkulu geometrikoekin; hain zuzen, erlazio teorikoa baino balio handiagoak (adibidez, NaCl-aren sarea duen KF solidoa) eta txikiagoak (adibidez, NaCl-aren sarea duen Lil solidoa) agertzen dira. Hots, egindako azterketa teorikoan alderdi geometrikoak besterik ez dugula kontuan hartu gogoan izan behar da. Izan ere, ioiak esfera zurruntzat jo ditugu eta geroago ikusiko dugun bezala, hau ez zaio egokitzen errealitateari. Alderdi hauek, sakoean aztertuko ditugu lotura ionikoaren kobalentetasun-mailari helduko dioguenean.

### 10.3. taula. Zenbait solido ionikoen $r_K/r_A$ balioak

| CsCl-aren sarea<br>$r_K/r_A > 0.732$   |      | NaCl-ren sarea<br>$0.732 > r_K/r_A > 0.414$     |      |                  |      |                  |      | Blendaren sarea<br>$0.414 > r_K/r_A > 0.225$   |      |
|--|------|---|------|------------------|------|------------------|------|--|------|
| CsCl                                   | 0.91 | KF  | 1.00 | SrS              | 0.73 | NaBr             | 0.50 | TeMg   | 0.37 |
| CsBr                                   | 0.84 | SrO   | 0.96 | RbI              | 0.68 | MgS              | 0.49 | BeO  | 0.26 |
| CsI                                    | 0.75 | BaO   | 0.94 | KBr              | 0.68 | NaI              | 0.44 | BeS  | 0.20 |
|  |      | RbF   | 0.89 | BaTe             | 0.68 | LiCl             | 0.43 | BeSe   | 0.18 |
|  |      | RbCl  | 0.82 | KI               | 0.60 | MgSe             | 0.41 | BeTe   | 0.17 |
|  |      | BaS   | 0.82 | MgO              | 0.59 | LiBr             | 0.40 |  |      |
|  |      | KCl   | 0.73 | NaCl             | 0.54 | Lil              | 0.36 |  |      |
| fluoritaren sarea<br>$r_A/r_K > 0.732$ |      | errutiloaren sarea<br>$0.732 > r_K/r_A > 0.414$ |      |                  |      |                  |      | kuartzoaren sarea<br>$0.414 > r_K/r_A > 0.225$ |      |
| BaF <sub>2</sub>                       | 1.05 | MnF <sub>2</sub>                                | 0.66 | CoF <sub>2</sub> | 0.62 | MgF <sub>2</sub> | 0.58 | GeO <sub>2</sub>                               | 0.36 |
| PbF <sub>2</sub>                       | 0.99 | PbO <sub>2</sub>                                | 0.64 | ZnF <sub>2</sub> | 0.62 | MnF <sub>2</sub> | 0.39 | SiO <sub>2</sub>                               | 0.29 |
| SrF <sub>2</sub>                       | 0.95 | FeF <sub>2</sub>                                | 0.62 | NiF <sub>2</sub> | 0.59 | GeO <sub>2</sub> | 0.36 | BeO <sub>2</sub>                               | 0.26 |
| HgF <sub>2</sub>                       | 0.84 |   |      |                  |      |                  |      |  |      |
| ThO <sub>2</sub>                       | 0.83 |   |      |                  |      |                  |      |  |      |
| CaF <sub>2</sub>                       | 0.80 |   |      |                  |      |                  |      |  |      |

## 10.2. Lotura ionikoa

Behin alderdi geometrikoak ikusiz gero, atal honetan lotura ionikoaren izaera aztertuko dugu. Horretarako, lotura ionikoaren energia kalkulatu saiatuko gara. Geroago, solido errealak landutako solido idealaren ideari zenbateraino hurbiltzen diren determinatzen ahaleginduko gara.

### 10.2.1. Sare-energia

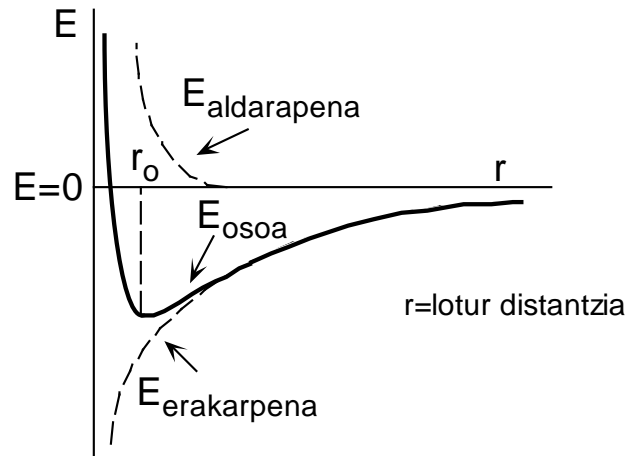
Ikuspuntu teorikotik solido ioniko bat era dadin, gas egoeran dauden anioiak eta katioiak paketatu behar dira (10.1. erreakzioa); prozesu honetan askatzen denari **sare-energia** deritzo eta hipotesi honi, **sarearen teoria solido ionikoetan**.



Magnitude hau determinatu ahal izateko bi era nagusi daude: lehena zuzena da eta hipotesi teorikoetan oinarritzen da eta bigarrena ez-zuzena da eta datu esperimentalak erabiltzen ditu.

Metodo zuzena Born-ek eta Mayer-ek landu zuten 1918 eta 1924 urteetan zehar eta solidoaren indar elektrikoetan du euskarri. Izan ere, solido ionikoetan katioien eta anioien arteko erakarpenek eta seinu bereko ioien arteko aldarapenek eragiten dute. Orotara, baina, indar hauen ondorioz  $E_e$  erakarpen potentzialak suertatzen da; ostarantzean, sarearen izaera galduko zen. Kontrako seinuko ioiak hurbiltzen badira infinitutik

(10.20. irudia), ioiak gainezarriko ziren nukleo biak kolapsora helduz. Hori gertatzen ez denez, bestelako aldarapen-potentzialak jokatu behar du: hodei elektronikoen aldarapenaren ondorioz sortzen dena, hain zuzen ere. Beraz, potentzial osoa erakarpen-potentzialaren eta aldarapen-potentzialaren batuketara da. Horrek minimo bat du  $r_0$  distantzian eta, beraz,  $r_0$  distantzia lotura-distantziatzat jotzen dugu. Hau dela eta, potentzialaren balioa,  $r_0$  distantzia honetan  $E_s$  sare-energia da.



### 10.20. irudia. Sare ioniko baten E potentziala ioien arteko r distantziaren aurrean.

Jarraian sare-energia teorikoki kalkulatu dugu planteamendu honen arabera.  $E_e$  erakarpen potentziala kalkulatzeko anioi bat hartuko dugu erreferentzia gisa eta horren inguruan paketatzen diren ioiek sorrarazten diren aldarapen eta erakarpen indarrak batuko ditugu. Anioien eta katioien karga Z dela onartuz, 10.3. ekuazioak erabiliko ditugu sare-energia kalkulatzeko

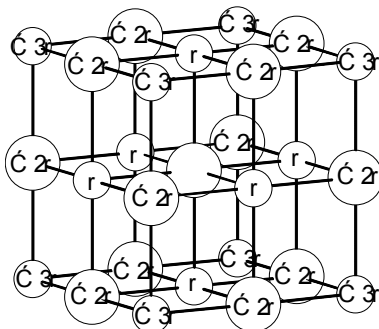
$$E_e = \sum \left( -\frac{q^+ q^-}{d_{+-}} + \frac{q^+ q^+}{d_{++}} \right)$$

$$E_e = \sum \left( -\frac{(eZ)_K (eZ)_A}{d_{K-A}} + \frac{(eZ)_K (eZ)_K}{d_{K-K}} \right) \quad 10.3. \text{ ekuazioak}$$

$$E_e = \sum \left( -\frac{e^2 Z^2}{d_{K-A}} + \frac{e^2 Z^2}{d_{K-K}} \right)$$

non e elektroien karga den eta d, ioien arteko distantzia.

Sarearen egitura ezinbesteko aldagaia da kalkulu hau egin ahal izateko. Hots, jarraian NaCl-aren sarearen  $E_e$  potentziala kalkulatu dugu. 10.21. irudian ikus daitekeenez, erreferentzizko anioaren inguruan sei katioi daude r distantziara eta zortzi,  $\sqrt{3} r$  distantziara. Bestalde,  $\sqrt{2} r$  distantziara hamabi anioi paketatzen dira. Zer esanik ez, sarea hiru dimentsioetan hedatzen denez, segida hau infinitorantz jotzen du.



- r distantziara: 6 katioi (erakarpena)
- $\sqrt{2} r$  distantziara: 12 anioi (aldarapena)
- $\sqrt{3} r$  distantziara: 8 katioi (erakarpena)
- 2r distantziara: 6 anioi (aldarapena)
- $\sqrt{5} r$  distantziara: 24 katioi (erakarpena)
- .....

### 10.21. irudia. NaCl-aren sareko ioien eta erreferentzizko anioiaren arteko distantzia

Beraz,  $E_e$  kalkulatzeko batuketa horrela geratzen da:

$$E_e = -\frac{6e^2Z^2}{r} + \frac{12e^2Z^2}{\sqrt{2}r} - \frac{8e^2Z^2}{\sqrt{3}r} + \frac{6e^2Z^2}{2r} - \frac{24e^2Z^2}{\sqrt{5}r} + \dots$$

$$E_e = -\frac{e^2Z^2}{r} \left( 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \right)$$

Zorionez, parentesi artean dagoen segida konbergentea da eta **A Madelung-en konstantea** deritzo. Konstante hau sare-motaren ezaugarria da eta NaCl-aren sarerako 1.748 balioa hartzen du. Beraz, 10.4. ekuazioa lortzen dugu.

$$E_e = -\frac{e^2Z^2A}{r} \rightarrow \left( \frac{C^2}{\text{m} \cdot \text{ioi-bikote}} \right) \quad (10.4. \text{ ekuazioa})$$

Ikus daitekeenez, energiaren unitateak ez dira ohikoak eta horregaitik hurrengo aldaketak egiten dira unitateak  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$  izan daitezten.

$$E_e = -\frac{e^2Z^2A}{r} N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \rightarrow \left( \frac{C^2}{\text{m} \cdot \text{ioi-bikote}} \frac{\text{ioi-bikote} N \cdot \text{m}^2}{\text{mol} C^2} \right)$$

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = K = 9.0 \times 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{C}^{-2}$$

$$E_e = -\frac{e^2Z^2A}{r} NK \rightarrow \left( \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{mol}} = \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \right)$$

non  $N$ =Avogadro-aren zenbakia eta  $\epsilon_0$ = hutsaren permitibitate elektrikoa.

Beraz, orotara **Born-en ekuazioa** dugu (10.5. ekuazioa) zeinaren bidez ioien arteko erakarpen-potentziala kalkula daitekeen.

$$E_e = -K \frac{Ne^2Z^2A}{r} \quad (10.5. \text{ ekuazioa})$$

Mayer-ek aldarapen-potentziala kalkulatu zuen 10.6. ekuazioan oinarrituz, non  $B$  konstante bat den eta  $n$ , Born-en berretzailea.

$$E_a = +\frac{NB}{r^n} \quad (10.6. \text{ ekuazioa})$$

Beraz,  $E_0$  potentzial osoa 10.7. ekuazioaren bidez kalkula daiteke.

$$E_0 = E_e + E_a = -K \frac{Ne^2Z^2A}{r} + \frac{NB}{r^n} \quad (10.7. \text{ ekuazioa})$$

Oraindik ez dakigu zein den  $B$  konstantearen balioa baina hori kalkulatu ahal izateko  $E_0$  kurbak  $r=r_0$  balioan minimo bat duela jakin badakigu. Beraz,

$$\left( \frac{\partial E_0}{\partial r} \right)_{r=r_0} = 0$$

$$\frac{\partial E_0}{\partial r} = K \frac{Ne^2Z^2A}{r^2} - \frac{nNB}{r^{n+1}} \rightarrow \left( \frac{\partial E_0}{\partial r} \right)_{r=r_0} = K \frac{Ne^2Z^2A}{r_0^2} - \frac{nNB}{r_0^{n+1}} = 0$$



$$K \frac{Ne^2 Z^2 A}{r_0^2} = \frac{nNB}{r_0^{n+1}} \rightarrow B = K \frac{Ne^2 Z^2 A}{r_0^2} \frac{r_0^{n+1}}{nN} = K \frac{e^2 Z^2 A}{n} \frac{r_0^{n-1}}{r_0^2}$$

Horrela B-ren balioa,  $E_0$  potentzialaren adierazpenean ordezkatur, ondoko ekuazioa lortzen dugu.

$$E_0 = -K \frac{Ne^2 Z^2 A}{r} + \frac{N}{r^n} K \frac{e^2 Z^2 A}{n} r_0^{n-1}$$

Potentzial osoaren balioa  $r=r_0$  denean sare-energiatzat jotzen dugunez, 10.8. ekuazioa  $E_s$  sare-energiarena izango dugu, **Born-Mayer-en ekuazio** deritzona..

$$E_s = -K \frac{Ne^2 Z^2 A}{r_0} + \frac{N}{r_0^n} K \frac{e^2 Z^2 A}{n} r_0^{n-1} = -K \frac{Ne^2 Z^2 A}{r_0} + \frac{N}{r_0} K \frac{e^2 Z^2 A}{n}$$

$$E_s = -K \frac{Ne^2 Z^2 A}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (10.8. \text{ ekuazioa})$$

Born-Mayer-en ekuazioaren bidez, edozein sare ionikoren energia kalkula daiteke  $r_0$  lotura-distantzia eta  $A$  Madelung-en konstantea ezagutuz gero. Azken honen balioak dagoeneko kalkulatu daude sare askotarako eta 10.4. taulan lehenago aipatutako batzuenak bildu dira.

#### 10.4. taula. A Madelung-en konstanteak

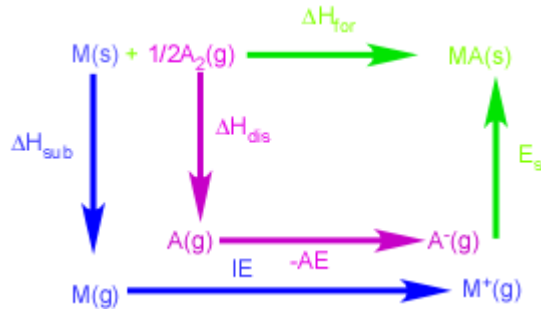
| Solido ionikoa               | koordinazioa | A     |
|------------------------------|--------------|-------|
| NaCl                         | 6:6          | 1.748 |
| CsCl                         | 8:8          | 1.763 |
| ZnS (blenda)                 | 4:4          | 1.638 |
| ZnS (wurtzita)               | 4:4          | 1.641 |
| CaF <sub>2</sub> (fluorita)  | 8:4          | 2.519 |
| TiO <sub>2</sub> (errutiloa) | 6:3          | 2.408 |

Hots, NaCl solidoaren sare-energia kalkulatu ahal izateko ondoko datuak erabili behar ditugu:  $r_0=2.82 \text{ \AA}$  eta  $A=1.748$ .  $Na^+$  eta  $Cl^-$  ioiak ez dira isoelektronikoak eta ondoko Born-en berretzaileak ditugu:  $n(Na^+)=7$  eta  $n(Cl^-)=9$  Hots,  $n=8$  batez besteko balioa har dezakegu kalkulua egiteko. Hain zuzen,

$$E_s = -86211 \left(1 - \frac{1}{8}\right) \text{ J. mol}^{-1} = -754347 \text{ J. mol}^{-1} = -754.347 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

Sare-energia kalkulatzeko bigarren metodoa **Born-Haber zikloa** da, Born-ek proposatua 1919an eta Haber-ek ziklo bezala adierazia. Esan bezala, metodo ez zuzena da hau eta termodinamikaren Hess-en legea oinarritzen da. Metodo honek 10.19. irudian irudikatutako zikloan du euskarri.

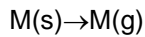
## Solido ionikoak



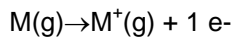
## 10.19. irudia. Born-Haber-en zikloa

Hots, MA solido ionikoaren mol bat era dadin, hurrengo prozesuak gertatu behar dira:

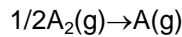
1. Solido egoeran dauden atomo metalikoen sublimazioa; prozesu honi  $\Delta H_{\text{sub}}$  entalpia dagokio.



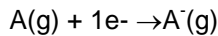
2. Gas egoeran dauden atomo metalikoen ionizazioa; prozesu honi IE ionizazio-energia dagokio.



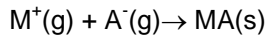
3. Gas egoeran dauden atomo ez-metalikoen molekula diatomikoen disoziazioa; prozesu honi  $\Delta H_{\text{dis}}$  entalpia dagokio.



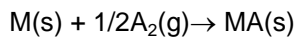
4. Gas egoeran dauden atomo ez-metalikoen ionizazioa; prozesu honi dagokion energia  $-AE$  da ( $AE$ =afinitate elektronikoa).



5. Sare ionikoaren eraketa gas egoeran dauden ioien bidez; prozesu honi dagokion energia  $E_s$  sare-energia da.



6. Bestalde,  $\text{MA}(\text{s})$  formazioari  $\Delta H_{\text{for}}$  entalpia dagokio.



Gogoan izan  $\Delta H_{\text{for}}$  entalpia dagokion prozesuan atomo parte hartzaileak egoera naturalean egon behar dutela: atomo metalikoak, solido metaliko modura eta ez-metalikoak, molekula diatomiko gaseoso modura.

Hess-en legearen arabera, egoera biren arteko energia-diferentziak ez du egoera batetik besterako bidearen menpekotasunik adierazten; beraz,

$$\Delta H_{\text{for}} = \Delta H_{\text{sub}} + \text{IE} + 1/2 \Delta H_{\text{dis}} - \text{AE} + E_s$$

Hots,  $\Delta H_{\text{sub}} + \text{IE} + 1/2 \Delta H_{\text{dis}} - \text{AE} > 0$  izaten denez eta  $\Delta H_{\text{for}} < 0$  izan behar duenez,  $E_s < 0$  izan behar du. Beraz,  $|E_s| > |\Delta H_{\text{sub}} + \text{IE} + 1/2 \Delta H_{\text{dis}} - \text{AE}|$  izan behar du: alegia, gas egoeran dauden ioiek sarea eratzean askatzen den

energiak gainontzeko prozesuak gerta daitezten surgatu behar dena baino handiagoa izan behar du, hauxe baita modu bakarra sarearen eraketa exotermikoa izan dadin.

NaCl solidoaren sare-energia kalkulatzeko Born-Haber-en zikloaren bidez, hurrengo datuak erabiliko ditugu ditugu:  $\Delta H_{\text{for}}(\text{NaCl}) = -411 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_{\text{sub}}(\text{Na(s)}) = +109 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $IE(\text{Na(g)}) = +496 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  eta  $\Delta H_{\text{dis}}(\text{Cl}_2(\text{g})) = +244 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Beraz,  $E_s(\text{NaCl}) = -790 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  balio esperimentalak lortzen dugu.

Ikus daitekeenez, NaCl solidorako teorikoki lortu dugun sare-energiaren balio absolutua ( $E_s(\text{teor}) = -754 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) esperimentalki lortutakoa baino txikiagoa da. 10.5. taulan ikus daitekeenez, hauxe orokorra da solido ionikoetan eta sarearen egonkortasunean elkarreragin elektrostatikoez ez ezik, bestelakoek ere parte hartzen dutela adierazten digu.

**10.5. taula. NaCl-aren sarearen duten zenbait solidoen  $E_s$  sare-energia ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) eta lotura-distantzia ( $\text{\AA}$ )**

| Solido ionikoa | $E_s$ teorikoa | $E_s$ esperimentalak | lotura-distantzia |
|----------------|----------------|----------------------|-------------------|
| LiF            | 1003           | 1040                 | 2.01              |
| NaF            | 896            | 920                  | 2.31              |
| KF             | 793            | 818                  | 2.67              |
| LiCl           | 819            | 862                  | 2.57              |
| NaCl           | 754            | 790                  | 2.81              |
| KCl            | 689            | 716                  | 3.14              |
| NaBr           | 724            | 747                  | 2.97              |
| KBr            | 661            | 683                  | 3.29              |

Solido ionikoen egiturak aztertzean, Kapustinskii ondokoaz ohartu zen: Madelung-en konstantea ( $A$ ) eta ioien kopurua formulako ( $n$ ) zatituz, sare ioniko desberdinetarako lortzen diren balioak antzekoak dira. Halaber, horrela lortutako balioak handituz doaz koordinazio-zenbakiak gora egitean. Beraz, koordinazio-zenbakia handitzean  $d$  lotura-distantziak ere gora egiten duenez,  $A/nd$  parametroaren aldaketa txikia espero daiteke konposatuz konposatu.

Oharpen horren ondorioz, Kapustinskii-k ondokoa proposatu zuen: solido ioniko guztiek badute elkartua NaCl-aren sare hipotetiko bat, energiaren ikuspuntutik baliokidea dena. Hori onartuz, sare-energia kalkulatu daiteke  $A$  Madelung-en konstantea eta 6:6 koordinaziorako erradio ionikoak ezagutuz (NaCl-aren sarean oinarrituta). Horretarako, 10.10 ekuazioa erabili behar da, **Kapustinskii-ren ekuazioa** deritzona.

$$E_s = -K \frac{n Z_K Z_A}{d} \left( 1 - \frac{d^*}{d} \right) \quad (10.10. \text{ ekuazioa})$$

non  $K = 1.21 \text{ MJ}\cdot\text{\AA}\cdot\text{mol}^{-1}$  eta  $n$  formula unitateko ioien kopurua den. Kapustinskii-ren ekuazioan  $d$  parametroa **erradio termokimikoen** batuketa da; alegia 6:6 koordinaziorako erradio ionikoen batuketa. Bestalde,  $d^*$  parametroa ioien hodei elektronikoen arteko aldarapenarekin zerikusia duen konstantea da eta  $d^* = 0.345 \text{ \AA}$  balioen inguruan dago sarritan. Zer esanik ez, 10.9 eta 10.10 ekuazioak konparatuz, balio hori  $1/n = d^*/d$  baliokidetasunaren bidez lortzen da NaCl-aren sarean.

Horrela kalkulaturako sare-energiaren balioak hurbilduak dira. Hala ere, ekuazioa hau erabilgarria da solido baten egitura ezaguna ez denean. Bestalde ekuazio honen bidez, esangura termokimikoa ematen zaie ioi poliatomikoei. Hots, landutako ereduari ioiak esferikoak dira baina, geroago ikusiko dugunez, monoatomikoak ideia honetatik urruntzen badira, are gehiago egiten dute ioi poliatomikoak. Beraz, sare-energia esperimentalki ezagutzeko, Kapustinskii-ren ekuazioa erradio termokimikoak kalkulatzeko erabili daitezke (10.6. taula)

**10.6. taula. Zenbait ioi poliatomikoen erradio termokimikoak (Å)**

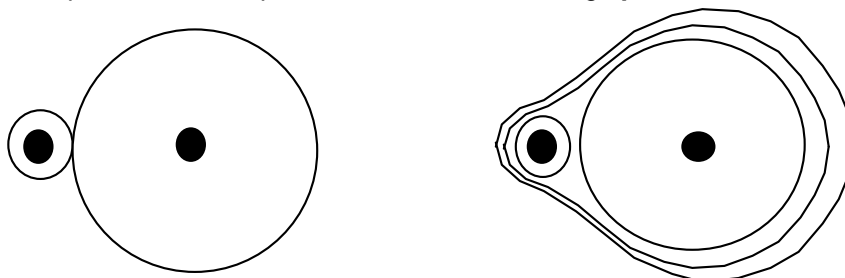
|                                     |                                    |                                    |                                     |                                     |                                    |
|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| <b>BeF<sub>4</sub><sup>2-</sup></b> | <b>BeF<sub>4</sub><sup>-</sup></b> | <b>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b> | <b>NO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b>  | <b>OH<sup>-</sup></b>               | <b>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup></b> |
| 2.45                                | 2.28                               | 1.85                               | 1.89                                | 1.40                                | 2.36                               |
|                                     |                                    | <b>CN<sup>-</sup></b>              | <b>NO<sub>2</sub><sup>-</sup></b>   | <b>O<sub>2</sub><sup>2-</sup></b>   | <b>IO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>  |
|                                     |                                    | 1.82                               | 1.55                                | 1.80                                | 2.49                               |
|                                     |                                    |                                    | <b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>  | <b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>  | <b>IO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>  |
|                                     |                                    |                                    | 2.38                                | 2.30                                | 1.82                               |
|                                     |                                    |                                    | <b>AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b> | <b>SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b> |                                    |
|                                     |                                    |                                    | 2.48                                | 2.43                                |                                    |
|                                     |                                    |                                    | <b>SbO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b> | <b>TeO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b> |                                    |
|                                     |                                    |                                    | 2.60                                | 2.54                                |                                    |

Adibide gisa, KNO<sub>3</sub> solidoaren sare-energia balioztatuko dugu hurrengo datuak erabiliz:  $r(K^+) = 1.38 \text{ \AA}$  eta  $r(NO_3^-) = 1.89 \text{ \AA}$ .

$$E_s = -1.21 \text{ MJ} \cdot \text{mol}^{-1} \frac{2 \cdot 1 \cdot 1}{3.27} \left( 1 - \frac{0.345}{3.27} \right) = -662 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

### 10.2.2. Ioiaren polarizazioa eta loturaren polaritatea

Egindako solido idealaren hipotesietan katioien eta anioien arteko ukipena eta euren arteko transferentzia elektronikorik eza onartzen dugu; alegia, trukutzen den elektroien dentsitatea anioaren eragin-zonaldean baino ez dago. Alabaina, dagoeneko zenbait arrasto dauzkagu horixe guztiz egiazkoa ez dela jakiteko: hala nola, egitura-azterketa geometrikoan agertutako salbuespenak eta sare-energiaren balio teorikoak esperimentaltak baino txikoagoak izatea. Hots, 10.20. irudian esandako horren laburpena grafikoa ikus daitezke. Izan ere, ioiak ez dira esfera zurrinak deformatzen baitira elektroien partekatzearen ondorioz; azken hau **polarizazio**aren kontzeptuaren bidez azalduko dugu jarraian. Bestalde, izaera kobalente hori nolabait kuantifikatzeko, momentu dipolarren datu esperimentaltak erabili ditzakegu **polaritatea** kuantifikatu nahian.



**10.20. irudia. (ezk) Solido ioniko idealen ez dago dentsitate elektronikoaren partekatzerik. (Esk) Solido errealean, ordea, bai.**

Kanpo-eremu baten menpe espezie baten hodei elektronikoak deformatzeko gaitasuna du eta horri **polarizagarritasuna** deritzen. Hots, konposatu kimikoetan kanpo-eremu hori beste espezie kimiko bat izan daiteke eta, beraz, solido ionikoetan ioien arteko **polarizazioa** gertatzen da. Hau dela eta, polarizazioa handiagotzen den heinean, loturaren proportzio kobalentea handiagotu egiten da solido ionikoetan.

Polarizazioa eta **gogortasun kimikoa** harreman estuan daude; alegia, gogortasuna espezie batek duen beste espezie baten kanpo-eremu elektrikoa 'sentitzeko' gaitasuna da. Hau dela eta, espezie gogorrek espezie bigunen hodei elektronikoa polarizatzen dute. Beste era batean esanda, espezie **bigunak polarizagarriak** dira eta **gogorrek, polarizataleak**.

Hots,  $\eta$  gogortasuna 10.11. ekuazioaren bidez definitzen da. Beraz, ionizazio-energiak gora eta afinitate elektronikoak behera egitean handitzen denez, atomo eta ioi gogorrenak F inguruko atomo txikiak dira eta atomo eta ioi bigunenak, alkalino eta lurralkalino astunak.

$$\eta = \frac{1}{2}(IE - AE) \quad (10.11. \text{ ekuazioa})$$

non IE ionizazio-energia den eta AE, afinitate elektronikoa.

Solido ionikoetan, anioi gogorrek ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ), katioi bigunen hodei elektronikoa ( $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Sr^{2+}$  eta  $Ba^{2+}$ ) deformatzen dute: horregaitik, katioi bigun eta anioi gogor espeziez osotutako solido ionikoetako katioiak ezin dira esferatzen hartu eta espezie hauek azterketa geometrikotik ateratako erradioen proportzioetatik kanpo gera daitezke.

### 10.2.3. Lotura ionikoaren kobalentetasun-maila

Kobalentetasun-maila adierazteko, sare-energiak gain badago beste parametro zuzena: polaritatea hain zuzen ere. 7. Kapituluan lotura kobalentearen ionikotasunaren maila kuantifikatzeko erabiltzen bagenuen, oraingo honetan lotura ionikoaren kobalentetasun-maila adierazteko erabiliko dugu.

Solido ioniko idealean  $P=1$  polaritatea dugu, erabateko karga transferentzia baitago katioitik anioira. Solido errealean, berriz,  $P < 1$  da beti. Hots, 10.7. taulan, katioaren eragina ikus daiteke sare-energian eta polaritatean. Ikus daitekeenez, katioaren tamaina txikiagoa den heinean sarea gero eta ionikoa da.

**10.7. taula. Zenbait solido ionikoren  $E_s$  sare-energia ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $P$  polaritatea,  $\mu$  momentu-dipolarra (D) eta  $d$  lotura-distantzia ( $\text{\AA}$ )**

|       | LiF   | NaF   | KF   | RbF  | CsF   |
|-------|-------|-------|------|------|-------|
| $E_s$ | -1040 | -920  | -818 | -783 | -729  |
| $P$   | 0.84  | 0.88  | 0.82 | 0.80 | 0.70  |
| $\mu$ | 6.284 | 8.123 | 8.6  | 8.8  | 7.874 |
| $d$   | 1.56  | 1.93  | 2.17 | 2.26 | 2.34  |

Adibidez, LiF-aren polaritatea horrela kalkulatu da:

$$P(\text{LiF}) = \frac{6.284D \cdot 3.34 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} \cdot \text{D}^{-1}}{1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 1.56 \cdot 10^{-10} \text{ m}} = 0.84$$

Katioiak oso txikiak direnean, bestelako arazoak daude aipagarri. Hain zuzen, euren taldeko elementuekin konparatuz,  $\text{Li}^+$  eta  $\text{Be}^{2+}$  katioek askoz karga-dentsitate handiagoa pairatzen dutenez, premiazkoa dute proportzio handi bat partekatzea anioiarekin eta, horregatik, solido hauetan kobalentetasun maila nabaria da.

Anioiaren tamainari dagokionean, aldaketa bera ikus daiteke: hain zuzen, zenbat eta anioia txikiagoa izan, sarea hainbat eta ionikoagoa da (10.8. taula).

### 10.8. taula. Zenbait solido ionikoren $E_s$ sare-energia ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) eta $P$ polaritatea

|                                  | KF    | KCl   | KBr   |
|----------------------------------|-------|-------|-------|
| $E_s$ ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) | -198  | -171  | -160  |
| $P$                              | 0.829 | 0.694 | 0.662 |

Lotura ionikoaren eta kobalentearen polaritatea konparatu nahian, KCl solido ionikoaren eta HCl molekula polarraren balioak azter ditzakegu. KCl-aren momentu dipolarra 10.48 D da eta HCl molekularena, 1.91 D. Bestalde,  $d(\text{H} \cdots \text{Cl}) = 1.36 \text{ \AA}$  eta  $d(\text{K} \cdots \text{Cl}) = 3.15 \text{ \AA}$  direnez, karga banaketa HCl-an  $P = 0.293$  da; alegia, KCl-arena baino askoz txikiagoa.

loiak bibalenteak direnean (10.9 taula)  $P^2 = \frac{\mu}{2ed}$  polaritatea erabiltzen da. Ikus daitekeenez, momentu dipolarra handi samarra izan arren, polaritatea ioi monobalenteak dituzten solido ionikoena baino txiliagoa da.

### 10.9. taula. Zenbait solido ionikoren $\mu$ momentu dipolarra eta $P^2$ polaritatea

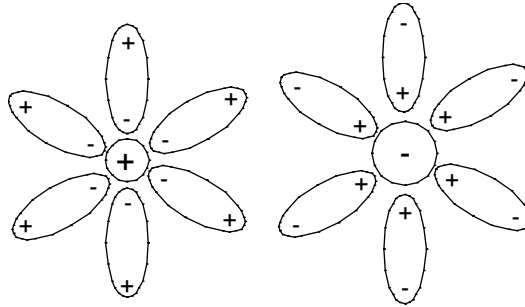
|                 | SrO    | BaO    |
|-----------------|--------|--------|
| $d(\text{\AA})$ | 1.0100 | 1.9379 |
| $\mu$ (D)       | 8.913  | 7.933  |
| $P^2$           | 0.483  | 0.426  |

Orain arte ateratako ondorioak horrela laburbil daiteke. Sare-mota berean kristalizatzen duten solido ionikoak (A Madelung-en konstantea bera dutenak) erraz konpara daitezke  $\xi$  parametro elektrostatikoaren bidez ( $\xi = Z^2/d$ ) sare-energiaren balio absolutuari zuzenean proportzionala baita. Beraz, ioien kargak gora eta lotura-distantziak behera egitean, sare-energia gero eta handiagoa da.

Koordinazio-zenbakiei dagokienean, ondokoa esan daiteke gehienetan: kordinazioa-zenbakia zenbat eta txikiagoa izan, lotura ionikoaren kobalentetasun-maila hainbat eta handiagoa izango da. Beraz, ioien tamainak antzekoak izateak ionikotasunaren alde egiten du. Hori beste era batean adieraz daiteke: hots, katioi handiek eta anioi handiek elkarri egonkortzen diote eta, aldiz, katioi eta anioi txiliak, elkarri.

Lotura ionikoaren izaeraren indikatzaileen artean disolbagarritasuna dugu. Konposatu polarrak disolbatzaile polarretan disolbatzen direnez, solido ionikoen disolbagarritasuna uretan, lotura horren polaritatearen neurria da eta, ondorioz, ionikotasunarena ere.

Solido ionikoak disolbatzean, ioien arteko loturak desagiten dira eta, 10.21. irudian ikus daitekeenez, disolbatzailearen dipolo-molekulek inguratzen dituzte suertatutako ioi isolatuak. Horrela, ioiak **solbatatuak** daudela esaten da.



### 10.21. irudia. Gatz baten ioi solbatatuak disolbatutakoan

Solido ionikoen disolbagarritasuna uretan asko aldatzen du konposatuz konpostu. Ohiko solido ionikoak uretan disolbagarriak dira eta **gatz** deritze (adibidez, janarietan jartzen dugun NaCl gatz). Ur mineraletan gatz ioniko asko daude disolbatuta gizakientzat ezinbestekoak direnak. Hala ere, ionikotzat jo ditugun solido asko disolbagarritasun txikia dute uretan eta, are gehiago, batzuek disolbagaitzak dira (adibidez,  $\text{CaF}_2$ -aren disolbagarritasun-biderkadura  $K_s=1.46 \cdot 10^{-10}$  da eta ZnS-arena,  $K_s=2.93 \cdot 10^{-25}$ ). Zer esanik ez, disolbagarritasun ezak, lotura ionikoaren izaera kobalentea oso nabaria dela adierazten digu.

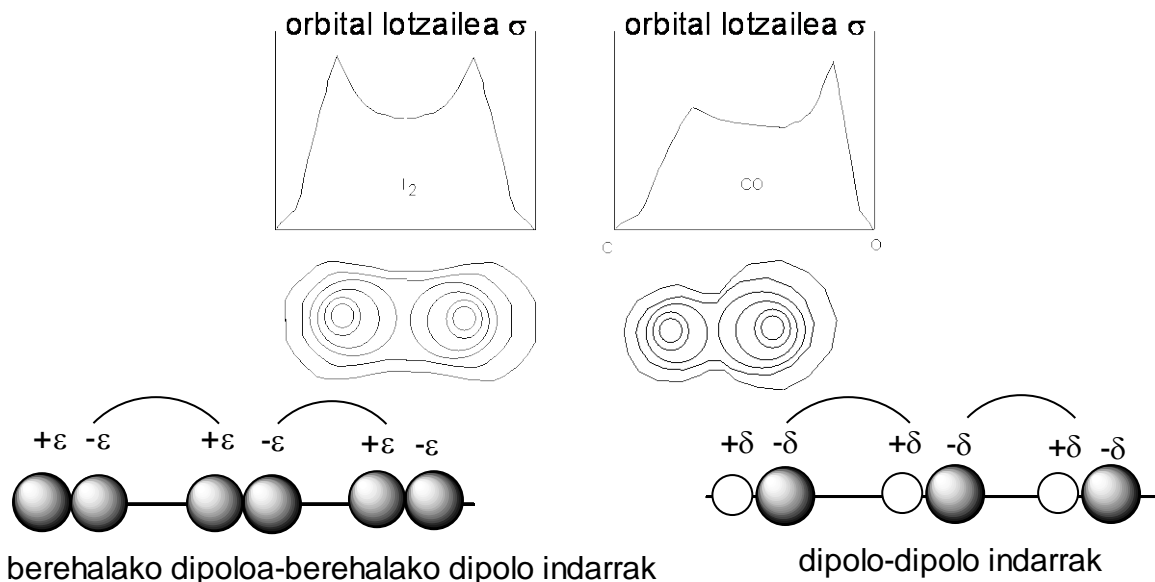
Disolbagarritasunaren eta sare-energiaren arteko harremana ez da zuzena, disoluzio-prozesuan disoluzio-entalpiak parte hartzen duelako. Hala ere, solido disolbagarriak konparatuz, ioien tamainen arteko diferentzia handituz doala disoluzioa hainbat eta exotermikoa dela esan daiteke.

Molekula gehienak ez daude solido egoeran baldintza estandarretan; adibidez, ura likido-egoeran dago eta dioxigenoa molekular, gas egoeran. Hala ere, solido egoeran daudenak egon badaude: esaterako, sufremehatzetatik lortzen dena **solido molekularra** da,  $S_8$  molekularak dituena. Solido egoeran molekulek sare kristalinoa ordenatuak eratzen dituzte eta, horretarako, **kohesio-indarrek** jokatzeko dute euren artean. Indar horiek oso ahulak dira lotura kobalentearekin konparatuz eta, beraz, solido molekularren fusio-puntuak baxuak izaten dira.

Unitate diskretoak izan arren, tamaina askotako molekularak esistitzen dira. Horrela, tamainak infinitorantz jotzen duenean, molekula **solido kobalente**tzat jotzen dugu, tamaina solidoaren monokristalarena baita. Solido mota bi hauek elkarrekin aztertuko ditugu, bietan lotura kobalenteak jokatzeko baitu.

### 11.1. Kohesio-indarrak

Kohesio-indarrek molekulen polaritatearekin dute zerikusia. Adibidez,  $I_2$  molekula apolarra da eta CO delakoa, polarra (11.1. irudia). CO molekularen momentu dipolarraren ondorioz, molekularak behin betiko dipoloak dira eta horren arabera paketatzen dira sare kristalinoan; alegia, kargen arteko erkarpenak ahalik eta handienak izan daitezten eta aldarapenak, berriz, ahalik eta txikienak.  $I_2$  molekula, ordea, ez da behin betiko dipoloa denboran zehar. Dena dela, elektroien mugikortasunaren ondorioz, dentsitate elektronikoaren banaketa aldatu egiten da unez une eta, horrela, batez bestean apolarra izan arren,  $I_2$  molekularak behin behiniko dipolo modura jokatzeko du denboran zehar. Horri esker, molekulen arteko elkarrekin sortzen dira eta sarearen ordena mantentzen da.



**11.1. irudia. (goian) Dentsitate elektronikoaren banaketa (ezk)  $I_2$  molekula apolarrean eta (esk) CO molekula polarrean. (Behean) Kohesio-indarrak solido egoeran: (ezk)  $\epsilon$  berehalako dipoloen ondorioz eta (esk)  $\delta$  dipoloen ondorioz ( $\epsilon < \delta$  da).**

#### 11.1.1. Van der Waals-en indarrak

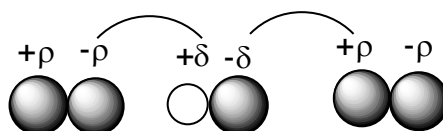
Molekula apolarren arteko kohesio-indarrei **berehalako dipolo-berehalako dipolo indar** (edo **London-en indar**) deritze eta molekula polarren artekoiei, **dipolo-dipolo indar** (edo **Keesom-en indar**). Zer esanik ez,  $\epsilon$



berehalako dipoloak  $\delta$  behin betikoak baino askoz ahulagoak direnez, molekula apolarren arteko kohesioa polarren artekoa baino ahulagoa izaten da.

Indar hauek likido egoeran ere jokatzen dute, molekulen arteko elkarreak egon behar dute eta (ostarantzean, bolumena aldakorra izango zen, gas egoeran gertatzen den bezala). Alabaina, bero-mugikortasunaren ondorioz, elkarre hauek solido egoeran daudenak baino askoz ahulagoak dira.

Zer esanik ez, kohesio-indarrek disoluzio-prozesuetan ere jokatzen dute soluto solidoaren eta disolbatzaile likidoaren molekulen artean. Solutoaren molekulak apolarrak eta disolbatzailearenak polarrak direnean (edo alderantziz), **dipolo indizitu-dipolo** indarrak sortzen dira, **Debye-ren indar** deritzenak (11.2. irudia). Hots, molekula polarren  $\delta$  dipoloek  $\rho$  dipoloak sorrarazten dituzte molekula apolarretan disoluzioa erraztuz. Hala ere, sortutako elkarreak ez dira oso sendoak eta, horregaitik, solido apolarren disolbagarritasuna disolbatzaile polarretan ez da oso handia. Bestalde, Deby-ren indarrek likido polar bat likido apolar batekin nahasten denean ere jokatzen dutela gaineratu beharra dago.

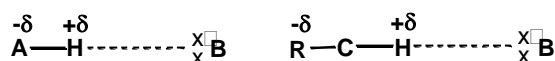


### 11.2. irudia. Dipolo induzitu-dipolo indarrak molekula polar eta apolarren artean.

Molekulen arteko London, Keesom eta Debye-ren indarrei, **Van der Waals-en indar** deritze. Hots, molekulen arteko Van der Waals-en indarrak ahulak, ez-norabidezkoak eta ez-asetuak dira dipoloen arteko erakarpena euskarri baitute. Lotura kobalentearen bidez elkartutako atomoen arteko indarrak, berriz, sendoak, norabidezkoak eta asetuak dira, orbitalen gainezarketan oinarritzen baitira.

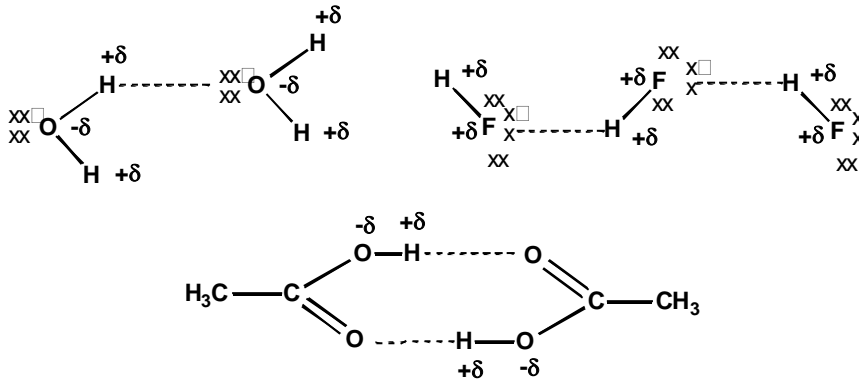
Aipatutakoetaz gain, **hidrogeno-lotura** ere suerta daiteke molekulen artean. Lotura hitza erabiltzean, atomo jakin batzuen artean gertatzen dela aditzera ematen da. Horren ondorioz, hidrogeno-lotura intramolekularra ere izan daiteke; alegia, molekula baten atomoen artekoa. Hala ere, geroago ikusiko dugunez, elkarre hau ez da lotura kobalente bat bezain sendoa.

Hidrogeno-lotura gerta dadin, hidrogeno azido baten beharra go; hain zuzen, karga partzial postiboa duen H atomo bat. Hidrogeno horri lotuta, A elementu oso elektronegatibo baten batek egon behar du (N, O, F ohiko atomoak dira baina S eta Cl atomoak ere hidrogeno-loturetan parte har dezakete). Azkenez, gutxienez elektroi-bikote bakarti bat duen beste B atomo bat behar da. Horrela, hidrogeno-lotura H eta B atomoen artean suertatzen da hidrogeno azidoak bikote bakartia erakarriz (11.3. irudia). Bestalde, hidrogenoa C atomo bati lotuta dagoenean, hidrogeno-lotura gerta daiteke C-ari lotuta dagoen beste R talde bat oso elektronegatiboa baldin bada ( $\text{N}\equiv\text{C}^-$ ,  $\text{CH}_3-\text{CO}^-$ ,  $\text{O}=\text{N}^-$  eta Cl- ohiko R taldeak dira).



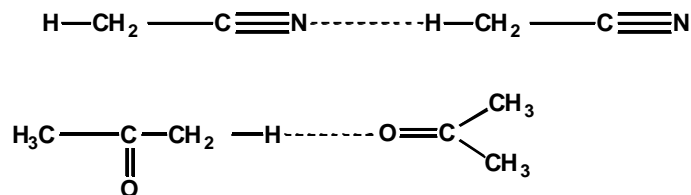
### 11.3. irudia. Hidrogeno-lotura (lerro etenaren bidez adierazia): (ezk) H atomoa A atomo elektronegatiboari lotuta dagoenenan eta (esk) H atomoari lotuta dagoen dagoen C atomoa R talde elektronegatiboari lotuta dagoenenan

11.4. irudian, H<sub>2</sub>O, HF eta CH<sub>3</sub>COOH molekulen arteko hidrogeno-loturak adierazi dira. Ikus daitekeenez, H<sub>2</sub>O-aren kasuan O atomoak A eta B atomo modura jokatzeko du eta HF-arenean, F atomoak. CH<sub>3</sub>COOH-aren kasuan berriz, OH<sup>-</sup> taldeko O atomoek A modura jokatzeko dute eta besteek, B modura.



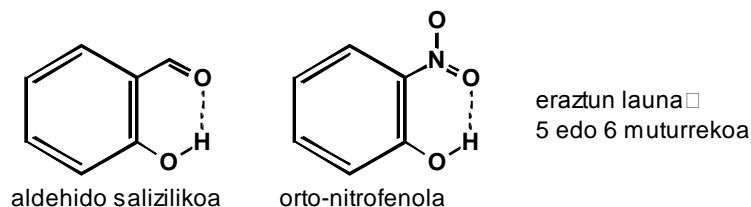
#### 11.4. irudia. H<sub>2</sub>O, HF eta CH<sub>3</sub>COOH molekulen arteko hidrogeno-lotura (lerro etenaren bidez adierazia)

11.5. irudian, nitrilometanoaren eta azetonaren hidrogeno-loturak irudikatu dira. Ikus daitekeenez, nitrilometanoaren molekulan C≡N taldea R da eta B, nitrilo taldearen N atomoa. Bestalde, azetonan R=CH<sub>3</sub>-CO da eta B=O da.



#### 11.5. irudia. Nitrilometanoaren eta azetonaren molekulen arteko hidrogeno-lotura (lerro etenaren bidez adierazia)

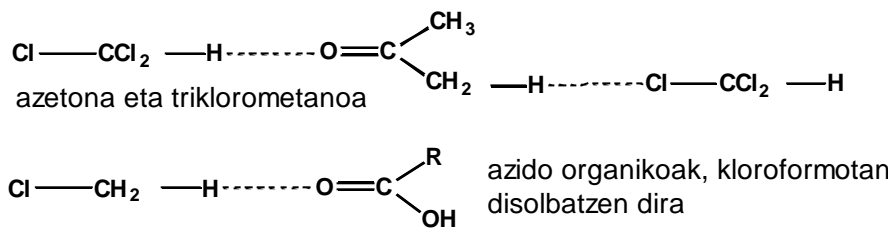
Hidrogeno-lotura horren bitxia denez, parte hartzen duten atomoek molekula berekoak izan daitezke. Horretarako, baina, hidrogeno-loturen bidez eratzeko diren eraztunek ez dute gehitu behar tentsio nabaririk molekulen. Hau dela eta, bost edo sei muturreko eraztun launak eratzeko dira gehienetan (11.7. irudia).



#### 11.7. irudia. Aldehido salizilikoaren eta orto-nitrofenolaren hidrogeno-lotura intramolekularrak

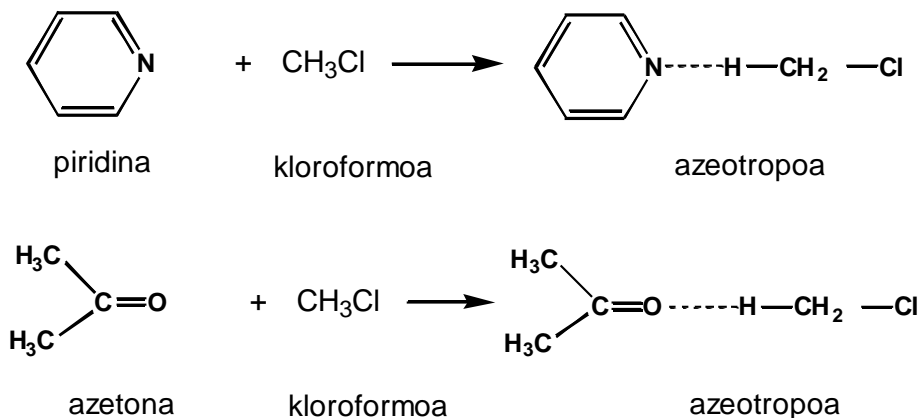
##### 11.1.2. Kohesio-indarren eragina likidoen ezaugarrietan

Likido biren molekulen artean hidrogeno-loturak eratzeko posibilitateak daudenean, likidoak guztiz nahasgarriak izaten dira. Adibidez, 11.5. irudian, azetonaren eta triklorometanoaren hidrogeno-lotura posibleak adierazi dira eta bai, azido organikoaren eta kloroformoaren artekoak.



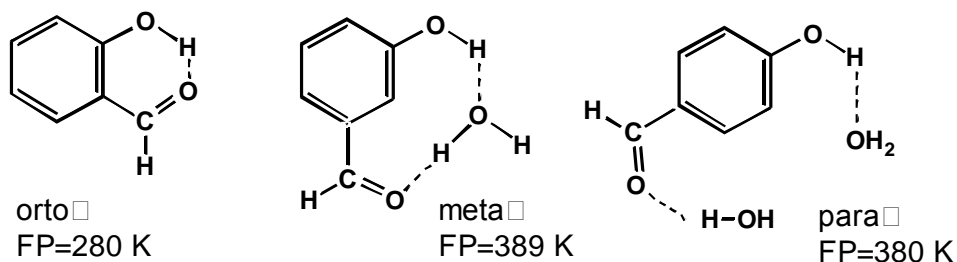
### 11.5. irudia. (goian) Azetonaren eta triklorometanoaren hidrogeno-loturak eta (behean) azido organikoen eta kloroformoaren artekoak.

**Portaera azeotropikoa** horrekin zerikusia duen ezaugarria dugu. Hots, batzuetan bi likido nahastutakoan suertatzen denak ez ditu likido bien batez besteko ezaugarriak, beste batzuk baino. Beraz, nahastea hirugarren likido bat modura jokatzen du eta **azeotropo** deritzo. Adibidez, piridina eta kloroformoa nahastutakoan 11.6. irudiko azeotropoa sortzen da zeinaren irakite-puntua piridinaren eta kloroformoaren batez bestekoa baino txikiagoa da. Beraz, horrek azeotropoko indar intramolekularrak jatorrizko likidoenak baino sendoagoak direla adierazten digu. Kloroformoak azetonarekin ere eratzen du azeotropo bat.



### 11.6. irudia. Piridinaren azeotropoak kloroformoarekin eta azetonarekin.

Hidrogeno-loturaren eragina disolbagarritasunean azaltzeko hidroxibenzaldehidoaren isomeroak hartuko ditugu kontuan. Hots, orto-isomeroa ez bezala, meta-eta para-hidroxibenzaldehidoare molekulek ez dute hidrogeno-lotura intramolekularrak eratzeko aukera (11.8. irudia). Horren ondorioz, para- eta meta-hidroxibenzaldehidoak, orto-isomeroa baino askoz disolbagarriagoak dira uretan, ur molekulekin hidrogeno-loturak eratzen baituzte.



### 11.9. irudia. Hidroxibenzaldehidoen hidrogeno-loturak eta beren eragina disolbagarritasunean eta fusio-puntuan (FP)

Horrek isomeroen fusio-puntuetan era du eragina. Izan ere, orto-hidroxibenzaldehidoaren fusio-puntua beste isomeroenak baino baxuagoa da, orto-isomeroen molekulen arteko kohesio-indarrak beste isomeroarenak baino ahulagoak direlako.

Beraz, likidoen fusio-puntuak (eta bai irakite-puntuak) molekulen arteko indarren sendotasunaren neurria dugu. 11.1. taulan ikus daitekeenez, hidrogenoari lotuta dagoen atomoen elektronegativitateak behera egin ahala (taldeetan gorantz), fusio-puntua eta irakite-puntua gero eta altuagoak dira hidrogeno-loturak gero eta sendoagoak baitira.

### 11.1. taula. Zenbait hidruroen FP fusio-puntua (K) eta IK irakite-puntua (K).

|    | NH <sub>3</sub> | PH <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> O | H <sub>2</sub> S | HF    | HCl |
|----|-----------------|-----------------|------------------|------------------|-------|-----|
| FP | 195.5           | 139             | 273              | 187.5            | 190   | 159 |
| IP | 240             | 185             | 373              | 212.9            | 293.1 | 188 |

Periodo bereko hidruroak konparatzean (NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O eta HF, adibidez), bi kontrako eragin jokatzen dute ezkeraldera joatean taula periodikoan: alde batera, atomoaren elektronegativitatearen handipena eta, bestera, hidrogeno azidoen kopuruaren murrizpena. Izan ere, hidrogeno azidoen kopuruak badu eragina hidrogeno-loturaren sendotasunean. Horrela, 11.2. taulan ikus daitekeenez, hidrogeno azidoen kopuruak gora egitean, irakite-puntuak ere gora egiten du hidrogeno-loturak eratzeko aukerak gero eta gehiago baitira. Hain zuzen, H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O segidan, irakite-puntua behera doa. Izan ere, ur molekulan bi hidrogeno azido daude eta metanolean, bat. Bestalde, eter etilikoan ez dago hidrogeno-lotura eratzeko aukerarik hidrogeno azidorik ez dagoelako. Horrek biskositatean era du eragina zeren eta parametro hau eta molekulen arteko indarren sendotasuna zuzenean proportzionalak diren.

### 11.2. taula. Zenbait hidruroen IK irakite-puntua (K) eta ζ biskositatea (mpoiss)

|    | H <sub>2</sub> O | CH <sub>3</sub> OH | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O |
|----|------------------|--------------------|-----------------------------------|
| IP | 373              | 336                | 268                               |
| ζ  | 10.05            | 5.97               | 2.33                              |

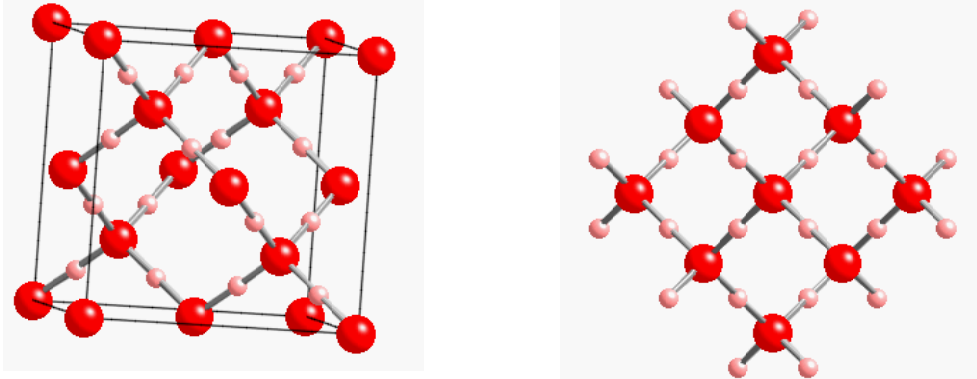
7.6. taulan zenbait likidoren ε konstante dielektrikoak daude bilduta. Lehenago ikusi bezala, konstante dielektrikoa eta polaritatea harreman estuan daude eta bai molekulen arteko indarren sendotasunarekin. Hots, likido egoeran dauden molekulen dipoloek pantaila modura jokatzen dutenez, likidoaren konstante dielektrikoaren zenbat eta handiagoa izan (hau da, likidoaren molekulen polaritatea zenbat eta handiagoa izan) bi kontrako seinuko kargen arteko erakarpen-indarra (adibidez, disolbatuta dagoen soluto baten ioien artekoa) orduan eta txikiagoa izango da eta, orduan, solutoaren disoluzioa gero eta errazagoa izango da. Bestalde, likidoaren molekulen arteko hidrogeno-loturak eratzeko aukera baldin badago, horiek sendoagoak izango dira H atomoen azidotasuna handitzean eta, beraz, polaritatea handituz doan heinean.

## 11.2. Solido molekularrak

Molekulen arteko kohesio-indarrak eta agitazio termikoa lehian daudenez, molekulak egoera solidoan egon daitezene kohesio-indarrek behar den adina sendotasuna izan behar dute sare kristalografikoak egonkor iraun dezan (forma eta bolumena mantenduz). Hala bada ere, solido egoarako Van der Waals-en indarrak ahulak dira bestelako loturek sortutakoekin konparatuz. Horregatik, solido molekularren fusio-puntuak baxuak izaten

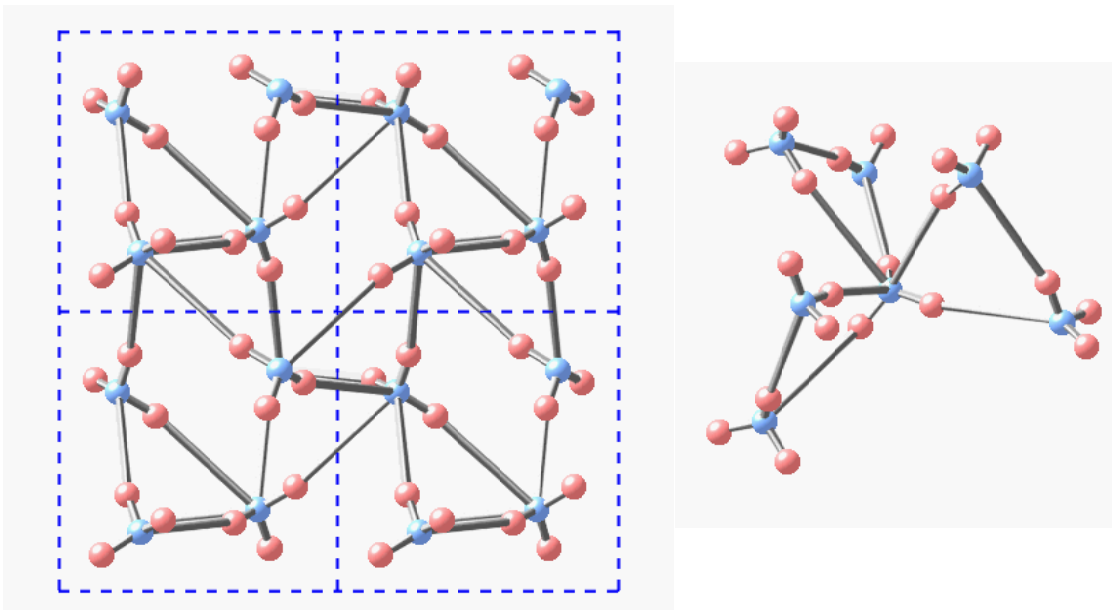
dira; izan ere, solido guztien artean baxuenak dira ( $FP < 25^\circ\text{C}$ ). Halaber, presioa pixka batez handitzen bada, solidoa puxkatu egiten da eta, beraz, solido molekularrak bigunak eta hauskorak dira.

Izotza solido molekularren adibide bat dugu solidifikazio-prozesuaren araberako polimorfo desberdinak dituena. 11.10. irudian izotzaren polimorfo kubiko baten egitura irudikatu da. Ikus daitekeenez, O atomo bakoitza lau H atomoei lotuta dago geometria tetraedrikoan. Polimorfo hau oso berezia da (ikus 7. kapituluaren gai osagarria), bertako hidrogeno-loturak eta lotura kobalenteak bereiztezinak baitira: hain zuzen, O...H lotura guztien distantzia  $1.38 \text{ \AA}$  da (ur molekula isolatu baten lotura kobalentearena baino luzeagoa eta ohiko hidrogeno-loturena baino askoz laburragoa).



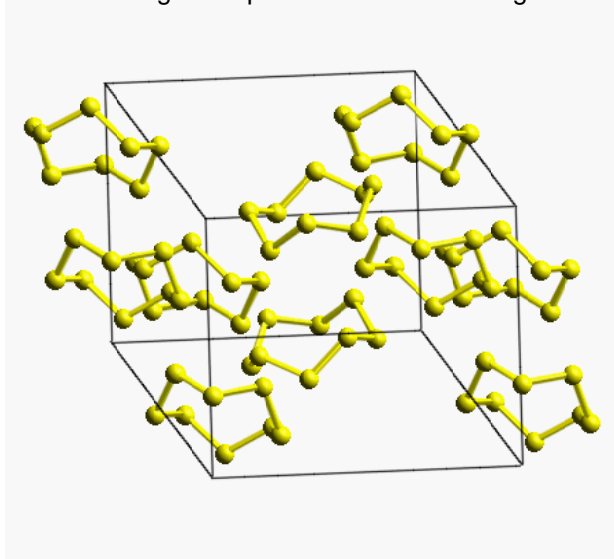
**11.10. irudia. Izotza kubikoaren sare kristalografikoa: (ezk) hiru dimentsioko ikuspegia eta (esk) bi dimentsiokoa.**

Amoniako solidoan (10.11. irudia), molekula bakoitza beste hiru molekulei lotuta dago hidrogeno-loturen bidez. Kasu honetan, baina, argi ikusten da lotura kobalentearen eta hidrogeno-loturen sendotasunen arteko diferentzia lotura-distantzien bidez: N...H lotura kobalenteen distantzia  $0.85 \text{ \AA}$  da eta hidrogeno-loturena,  $2.56 \text{ \AA}$ .



**11.10. irudia. Amoniako solidoaren sare kristalografikoa: (ezk) bi dimentsioko ikuspegia eta (esk) hiru dimentsioko ikuspegiaren detailea non amoniako molekularren inguruan dauden sei molekulak ikus daitezkeen.**

Ez ura eta ez amoniakoa ere ez daude solido egoeran baldintza estandarretan;  $S_8$  molekulak, ordea, bai. S atomoek zortzi erpineko eraztun ez-launak eratzen dituzte eta molekula hauen artean jokatzen duten kohesio-indarren sendotasuna nahikoa da giro-tenperaturan sare kristalografikoa egonkorra izan dadin (10.12. irudia).



#### 11.11. irudia. $S_8$ solidoaren sare kristalografikoa:

Sufre solidoaren kasuan, molekulen tamaina nahitaezko aldagaia da kohesio-indarren sendotasuna azaltzeko. Izan ere, molekulen tamaina gora egitean fusio-puntua eta irakite-puntua gero eta altuagoa dela erraz ikusten daiteke hidrokarburoetan; adibidez, butanoaren, pentanoaren eta hexanoaren irakite-puntuak – 0,5, 36,1 eta 68,7°C dira, hurrenez hurren.

Beste solidoena bezala, molekularren egonkortasuna espazioaren aprobetxamenduaren irizpidean datza. Solido hauetan, baina, molekulak ez dira esferikoak eta, horregatik, solido ionikoetarako zein metalikoetarako garatutako ereduak (esferen paketaketarenak) ez dira baliagarriak.

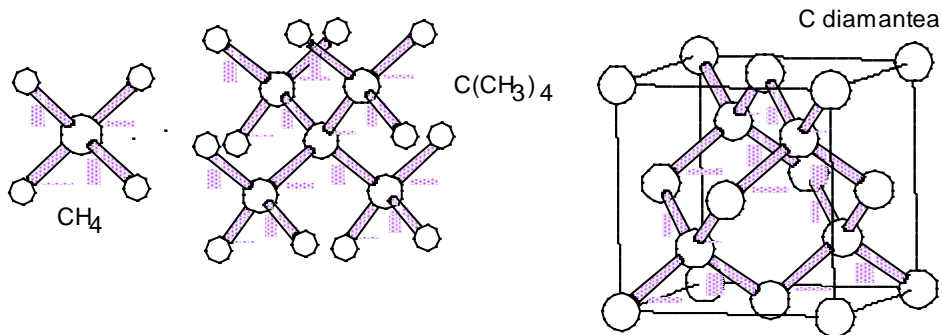
Kitaigorodskii kristalografo errusiarrek **molekulen paketaketaren eredu**a garatu zuen 1955ean. Hots, molekulak hutsuneak eta protuberantziak izaten dituztenez, irizpide geometrikoetan baino ez oinarrituz, paketaketa eraginkorrenak zuloak protuberantziekin gainezartzeari dagokiona izan beharko zuen. Dena den, molekula desberdinen elektroien arteko aldarapenak jokatzen dute solido molekularren paketaketa azaltzeko eta kontuan hartu beharrekoak dira. Eredu hau garatuko ez dugun arren, zenbait alderdi gaineratuko ditugu.

Hain zuzen, molekula diatomiko askok fusio-puntutik gertu dauden tenperaturetan simetria altuko paketaketa trinkoak eratzen dituzte: esaterako,  $H_2$ ,  $\beta-N_2$  eta CO molekulak paketaketa hexagonal trinkoan kristalizatzen dute eta  $\gamma-O_2$  eta  $\beta-F_2$  molekulak, kubiko trinkoa. Izan ere, molekulak errotatzeko behar adina bero-energia dute eta esfera modura jokatzen dute. Tenperatura baxuagoetan, berriz, errotatzeko ahalmena oso murriztua dago eta molekulak bestelako irizpedeen arabera paketatzen dira. Zer esanik ez, suertatutako paketaketek simetria gutxiagoa adieraten dute: adibidez,  $Cl_2$ ,  $Br_2$  eta  $I_2$  molekulak sare ortorronbikoetan paketatzen dira solido egoeran.

Gas nobleen solidoak ez dira molekularrak, egitura-unitateak atomoak baitira. Halaber, atomoen arteko erakarpen indarrak ez dira kobalenteak Van der Waals-enak baino. Izan ere, gas nobleen sare kristalografikoak eta solido metalikoarenak antzekotasunak dituzte. Hain zuzen, Ne, Ar eta Kr direlakoek paketaketa hexagonal trinkoetan solidifikatzen dute eta He-k, berriz, kubiko trinkoan.

### 11.3. Solido kobalenteak

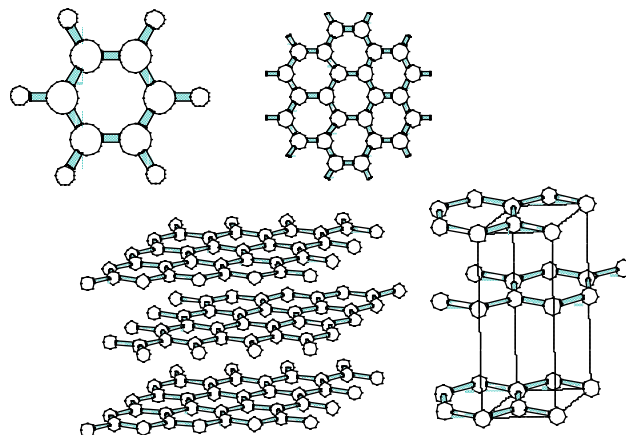
Solido molekularretan paketatzen diren molekulak diskretoak dira definizioz baina egitura-unitate infinitoa ere har dezakete parte sare kristalografikoan eta, orduan, solido kobalentez mintzatu beharrean gaude. Ideia hau ulertzeko, 11.2. irudia erabiliko dugu.



#### 11.12. irudia. (ezk) Metano molekulatik C-diamante solidorako egitura-eraketaren prozesu hipotetikoak

Hots, metano molekularen H atomoen ordez,  $\text{CH}_3$  taldeak jarriko bagenitu,  $\text{C}(\text{CH}_3)$  molekula diskretoak lortuko genuke. Horrela, horren H atomoen ordez,  $\text{CH}_3$  taldeak eten gabe jarri gero, C-diamantearen egitura lortuko genuke. Zer esanik ez, prozesu hau hipotetikoak da eta C-diamantea molekula infinitozat jo dezakegula adierazteko baino ez da baliagarria. C-diamantea **hiru dimentsioko solido kobalentea** dugu, espazioko hiru dimentsiotan dauden atomoak lotura kobalentearen bidez elkartuta baitaude.

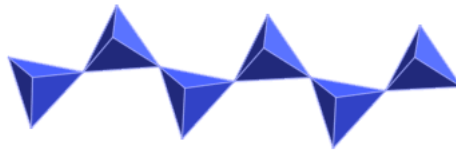
Grafitoan, berriz, lotura kobalentea bi dimentsiokoa da (11.13. irudia). Hots, bentzenoaren H atomoen ordez C atomoak eten gabe jarri gero, egitura-unitate infinitoa eta launa lortzen da non C atomoek hexagonoak eratzen dituzten. Beraz, grafitoa **bi dimentsioko solido kobalentea** dugu. Hau esatean, baina, arretaz ibili behar da zeren eta solido guztiak definizioz hiru dimentsiokoak diren; hots, grafitoaren planoen artean kohesio-indarrek jokatzten dute planoen perpendicularra den norabidean. Beraz, grafitoaren plano isolatu batek ez du inolako identitateirik baina planoen paketatuz eratutako hiru dimentsioko solidoa bai.



#### 11.13. (goian) Sare hexagonal launaren eraketa hipotetikoak irudia eta (behean) grafitoaren egitura: (ezk) planoen paketaketa hirugarren norabidean eta (esk) sarearen detailea non sare unitatea ikus daitekeen

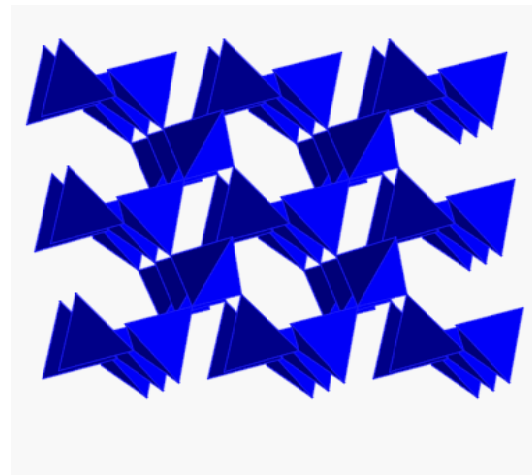
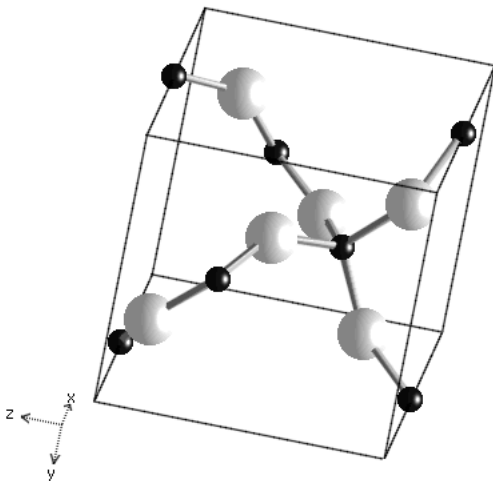
Zer esanik ez, indar horiek lotura kobalentearenak baino askoz ahulagoak dira eta hori grafitoaren lotura-distantzietan somatzen da: izan ere, planokideak diren C atomoen arteko distantzia (hau da, lotura kobalentearen bidez lotuta dauden atomoen artekoa)  $2.46 \text{ \AA}$  da eta plano desberdinetako C atomoen arteko distantzia minimoa  $3.35 \text{ \AA}$  da. Hau dela eta, bidimentsioko solidoak ahulak dira norabide batean. Arkatzak erabiltzean hori oso erraz ikus daiteke grafitoaren kasuan zeren eta, idazterakoan egiten den presio txikiaren ondorioz, planoen arteko paketaketa desegiten dugun.

Egitura-unitate kobalenteak dimentsio bakarrekoak ere izan daitezke, polietilenoan gertatzen den bezala. Polimero hau  $(\text{CH}_2)_n$  molekula infinitotzat jo daiteke non  $-\text{CH}_2-$  taldeen segiden ondorioz, molekula infinitorantz hedatzen da espazioko dimentsio batean. Kasu honetan, eraketa hipotetikoaren abiapuntutzat  $\text{CH}_4$  molekula jo daiteke (11.14. irudia).



#### 11.14. Polietilenoaren molekula infinitoa espazioko dimentsio bakarrean: tetrameroak $\text{CC}_2\text{H}_2$ taldeak dira

Tetraedroetan oinarritutako egiturak ugariak dira eta euren artean silikatoak ditugu aipagarri. Silikatoak  $\text{SiO}_4$  unitate tetraedrikoan oinarritutako mineralak dira. Hots,  $\text{SiO}_2$  silizearen zenbait polimorfo ezagutzen dira giro-presioan: kuartzoa ( $870^\circ\text{C}$ -tara arte), tridimita ( $1470^\circ\text{C}$ -tara arte) eta kristobalita ( $1710^\circ\text{C}$ -tara arte). Kuartzoa polimorfo ugariena da, lurrazaleko arkaitz askotan parte hartzen baitu. 11.15. irudian ikus daitekeenez,  $\text{SiO}_4$  tetraedroak erpinak partekatzen dituzte espazioko hiru dimentsioetan molekula "infinitoa" eratuz.

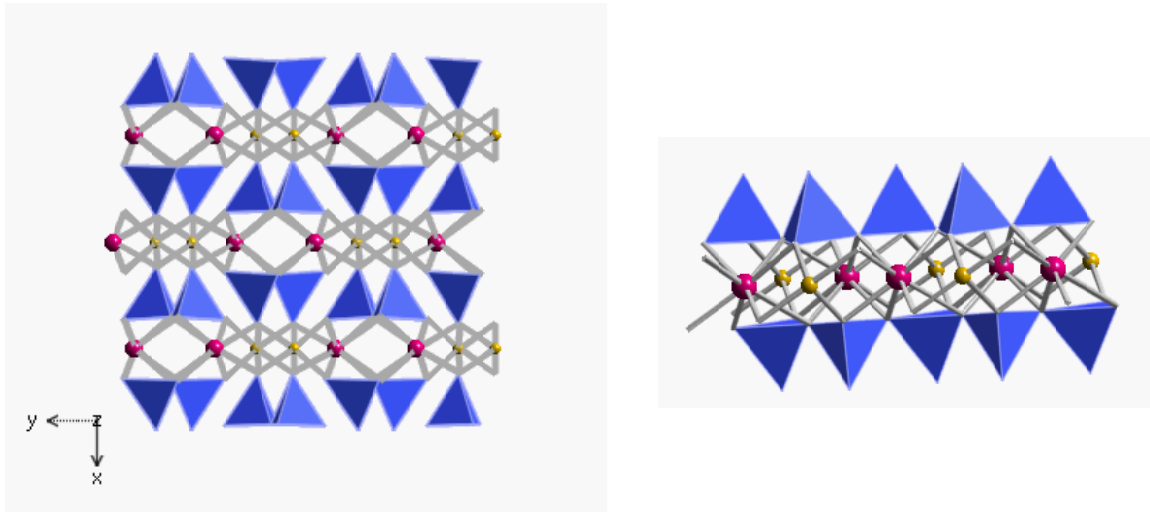


#### 11.15. Kuartzoaren egitura kristalinoa: (ezk) sare unitatea eta (esk) tetraedroen bidezko hiru dimentsioko ikuspegia

Silikatoetan  $\text{SiO}_4$  tetraedroak ez dituzte zertan lau erpinak partekatu behar. Adibidez, bi erpin partekatzen badituzte unitate linealak era daitezke dira;  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$  silikatoarenak bezalakoak. 11.16. irudian ikus daitekeenez,  $\text{Ca}^{2+}$  eta  $\text{Mg}^{2+}$  katioiek kate haun lokarri modura jokatzan dute tetraedroen O atomoei lotuta



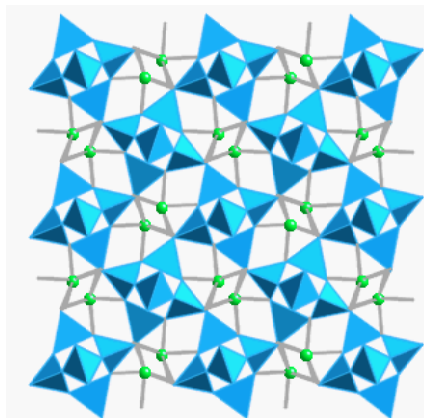
daudelako. Aldi berean, katioi hauek sarearen neutralitatea mantentzen dute O proportzioa Si atomoko silizearena baino txikiagoa baita.



**11.16.  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$  silikatoaren egitura kristalinoa: (ezk) bi dimentsioko ikuspegia eta (esk) bi unitate linealen arteko loturaren detailea.**

Kate linealez gain, silikatoen tetraedroen bidez anitz unitate-egitura era daitezke: eraztunak, kate bikoitzak, planoak, etabar. Sarearen neutralitatea mantentzeko eta unitate-egitura horiek elkartzeko, makina bat katioik har dezakete parte.

Silikatoek mineral-familia oso zabala osatzen dute metal gehienek horietan parte hartu ahal baitute. Hemen **aluminosilikatoak** baino ez ditugu aipatu behar, oso kasu berezia baita; alegia, Al atomoak zenbait Si atomo ordezkatzan dituzte eta, beraz, tetraedroen sarearen partaideak dira. Ordezpen hori orden gabekoa zein ordenatua izan daitekela gaineratu behar da. Hots,  $\text{SiO}_4$  eta  $\text{AlO}_4$  tetraedroz osatutako sare bat anioi infinitoa da non karga negatiboa Al atomoen kopurua da (Al-aren oxidazio-egoera +3 baita). Beraz, aluminosilikatoetan gainontzeko katioiak egon behar dira sarearen neutralitatea mantentzeko. Aluminosilikatoen artean, **zeolitak** aipatu beharra dago. Horietan sarearen hutsuneak oso handiak direnez eta, beraz, gainontzeko katioiak erraz ordezkatu daitezke; hots, zeolitak ioien trukatzaileraginkorrak dira. Adibidez, sodio zeolitetan  $\text{Na}^+$  katioiak  $\text{Ca}^{2+}$  katioien bidez ordezkatu daitezkeenez, zeolita hauek ur gogorrak biguntzeko erabiltzen dira.



**11.17. Na-zeolita den natrolitaren egitura kristalinoa ( $\text{Na}^+$  katioiak tetraedroak utzitako hutsuneetan).**

Zer esanik ez, silikatoetan hutsuneetako katioien eta O atomoen arteko lotura ionikotzat jo daiteke. Beraz, liburu honen orrialdetan maiz errepikatu dugun bezala, errealitatea eta gure ereduak oso gutxitan datoz bat

erabat. Hala ere, silikatoen egonkortasunak  $\text{SiO}_4$  tetraedroen lotura kobalentean du euskarri eta, horregaitik, silikatoek solido kobalenteen ezaugarriak adierazten dituzte.

Hots, solido kobalenteak gogorrak eta hauskorak dira, lotura kobalentea norabidezkoa baita. Horren ondorioz, fusio- eta irekide-puntuak altuak dira eta koordinazio-indizeak, baxuak (laukoa ohikoa dugu). Bestalde, disolbagaitzak izaten dira, bai disolbaltzaile polarretan eta bai apolarretan.

Lotura kobalentearen ondorioz, elektroien mugikortasuna oso murriztua da eta solido kobalenteak isolatzaile elektrikoak izaten dira. Izan ere, C-diamantea, Si eta Ge solidoen eroankortasun eza dagoeneko azaldu dugu banden teoriaren bidez.

## OINARRIZKO BIBLIOGRAFIA

- Peterson, W. R.: Introducción a la nomenclatura de las sustancias químicas, 3. ed. Reverté; Barcelona (2013).
- Quiñoá, E., Riguera, R.: Nomenclatura y representación de los compuestos orgánicos, McGraw-Hill; Madrid (1996).
- Quiñoá, E., Riguera, R.: Nomenclatura y formulación de los compuestos inorgánicos, McGraw-Hill; Madrid (1996).
- Gutiérrez-Ríos, E.: "Química Inorgánica", Reverté, Barcelona (1990).
- Housecroft, C. E., Sharpe, A. G.: "Química Inorgánica", Pearson Prentice Hall, 2ª Ed., Madrid (2006).
- Shriver, D. F. Atkins, P. W.: "Inorganic Chemistry", 3. ed. Oxford University Press, Oxford (1999).
- Shriver & Atkins: "Inorganic Chemistry", 4. ed. Oxford University Press, Oxford (2006).
- Valenzuela, C. "Química General e Inorgánica para estudiantes de Farmacia", Universidad de Granada, Granada (2002).
- Petrucci, R. H., Harwood, W. S., Herring, F. G.: Química General. Enlace Químico y Estructura de la Materia. Pearson Prentice Hall, 8. ed. Madrid (2005).
- Silva, M., Barbosa J.: Equilibrios iónicos y sus aplicaciones analíticas, Ed. Síntesis S.A., 2004, Madrid, (2004).

## SAKONTZEKO BIBLIOGRAFIA

- Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo C. A., Bochman, M.: "Advanced Inorganic Chemistry", 6. ed. John Wiley & Sons, Nueva York (1999).
- Huheey, J. E., Keiter, E. A., Keiter, R. L.: "Química Inorgánica. Principios de Estructura y Reactividad", 4. ed. Oxford University Press, (1997).
- Rayner-Canham, G.: "Química Inorgánica Descriptiva" 2. ed., Prentice Hall, México, (2000).
- Rodgers, G. E.: "Química Inorgánica. Introducción a la Química de Coordinación, del Estado Sólido y Descriptiva", McGraw-Hill, Madrid (1995).
- Traducción: "Química Inorgánica Avanzada", 4ª Ed., Limusa-Wiley, México (1986).
- Connelly, N. G., Damhus, T.: Nomenclatura de Química Inorgánica. Recomendaciones de la IUPAC de 2005. Prensas Universitarias de Zaragoza. Zaragoza (2007).