

Les Reaccions Inorgàniques



MONTSERRAT CORBELLA I CORDOMI



Continguts

Acrònims, sigles i abreujaments	5
1. Introducció	6
1.1 Objectiu	6
1.2 Consideracions generals sobre la reacció química	7
1.3 Detalls a tenir en compte en les reaccions inorgàniques	10
2. Classificació de les reaccions inorgàniques	12
2.1 Tipus de reaccions inorgàniques	12
2.1.1 Reaccions redox	12
2.1.2 Reaccions No redox	12
2.2 Classificació de les reaccions segons el medi en que es realitzen	13
3. Compostos de coordinació	15
3.1 Introducció als complexos o compostos de coordinació	15
3.2 Nombres de coordinació i geometria	16
3.3 Isomeria	17
3.3.1 Isomeria Geomètrica.....	18
3.3.2 Isomeria òptica.....	19
3.4 Teoria del camp cristal·lí	22
3.4.1 Geometria octaèdrica	22
3.4.2 Geometria tetraèdrica	27
3.4.3 Geometria planoquadrada	28
4. Reaccions No Redox	30
4.1 Model de Brønsted.....	31
4.1.1 Hidràcids	33
4.1.2 Oxoàcids	36
4.1.3 Caràcter àcid dels cations solvatats.....	40
4.1.4 Espècies en solució en funció del pH.....	42
4.1.5 Reaccions de condensació per formar polioxocompostos	50
4.2 Model de Lux-Flood	54
4.2.1 Criteris per saber quin caràcter àcid-base té un òxid.....	56
4.3 Model de Lewis	59
4.3.1 Caràcter bàsic de les amines.....	61

4.3.2	<i>Caràcter àcid dels àcids de Lewis del tipus BX₃</i>	62
4.3.3	<i>Altres reaccions</i>	62
4.4	Model de Pearson: caràcter dur i tou	65
4.4.1	<i>Aplicació en les reaccions de formació de complexos</i>	67
4.4.2	<i>Aplicació en reaccions d'intercanvi de ions</i>	69
4.5	Tipus de reaccions àcid-base	70
4.5.1	<i>Reaccions de neutralització</i>	70
4.5.2	<i>Reaccions amb formació de gasos</i>	71
4.5.3	<i>Reaccions d'hidròlisi</i>	72
4.5.4	<i>Reaccions a fusió: disgregacions</i>	77
4.5.5	<i>Reaccions de descomposició tèrmica</i>	78
4.5.6	<i>Reaccions de precipitació</i>	81
5.	Reaccions redox	83
5.1	Potencial de reducció	83
5.2	Equació de Nernst	89
5.2.1	<i>Efecte del pH en el E°</i>	93
5.2.2	<i>Estabilitat redox en aigua</i>	93
5.2.3	<i>El poder oxidant de l'oxigen atmosfèric</i>	98
5.2.4	<i>Reaccions de desproporció o dismutació</i>	99
5.2.5	<i>Reaccions de comproporció</i>	100
5.3	Diagrames de Potencials Normals de Reducció	103
5.3.1	<i>Diagrames de Latimer</i>	103
5.3.2	<i>Diagrames de Frost</i>	110
5.3.3	<i>Diagrames de Pourbaix</i>	121
5.4	Alguns tipus de reaccions redox	123
5.4.1	<i>Atac per àcids</i>	123
5.4.2	<i>Atac per bases i reacció amb aigua</i>	129
5.4.3	<i>Disgregacions redox</i>	131
5.4.4	<i>Descomposicions tèrmiques</i>	131
5.5	Obtenció dels elements	132
5.5.1	<i>Reducció química</i>	133
5.5.2	<i>Reducció electroquímica</i>	135
5.5.3	<i>Obtenció dels elements i taula periòdica</i>	137
6.	Química en solució	138
6.1	Bloc s	138
6.1.1	<i>Magnesi</i>	138
6.1.2	<i>Calci</i>	138
6.1.3	<i>Bari</i>	139

6.2 Bloc p	140
6.2.1 Alumini	140
6.2.2 Estany	141
6.2.2 Plom	143
6.3 Bloc d	146
6.3.1 Titani	146
6.3.2 Vanadi	147
6.3.3 Crom	148
6.3.4 Manganès	151
6.3.5 Ferro	154
6.3.6 Cobalt	158
6.3.7 Níquel	160
6.3.8 Coure	160
6.3.9 Zinc	166
6.3.10 Molibdè	166
6.3.11 Plata	167
6.3.12 Or	170
6.3.13 Platí	170
6.3.14 Mercuri	171
6.4 Bloc f	172
6.4.1 Ceri	172
7. Separació de compostos	174
8. Pigments	179
8.1 Classificació per colors	181
8.1.1 Blanc	181
8.1.2 Blau	183
8.1.3 Groc	186
8.1.4 Marró	188
8.1.4 Negre	189
8.1.6 Ogres	190
8.1.7 Taronja	191
8.1.8 Verd	192
8.1.4 Vermell	193
8.1.8 Violeta	195
8.2 Classificació per composició química	196
8.2.1 Silicats	196
8.2.2 Sulfur	196
8.2.3 Òxids	196
8.2.4 Cromats	197
8.2.5 Sals bàsiques	197

8.2.6 Sals.....	197
9. Bibliografia	199
10. Exercicis	200
10.1 Enunciats	200
10.1.1. <i>Complexos</i>	200
10.1.2. <i>Àcid-base</i>	201
10.1.3. <i>Redox</i>	203
10.1.4. <i>Identificació de compostos</i>	204
10.1.5. <i>Sopes: separació de compostos</i>	209
10.1.6. <i>Miscel·lània</i>	211
10.2 Solucions	218
10.2.1. <i>Complexos</i>	218
10.2.2. <i>Àcid-Base</i>	221
10.2.3. <i>Redox</i>	225
10.2.4. <i>Identificació de compostos</i>	227
10.2.5. <i>Sopes: separació de compostos</i>	233
10.2.6. <i>Miscel·lània</i>	239
11. Resposta a les qüestions	250

Fotografia de la portada: volcà Dallol, a la depressió del Danakil, Etiòpia. És una zona en la que hi ha importants dipòsits de sals potàssiques, òxids de ferro i sofre, alternats amb basses d'aigües molt àcides.

Acrònims, sigles i abreuaments

bpy: bipyridina

calc: calcinat

c. c.: concentrat i calent

dmg: dimetilglioxamat

E: element de la taula periòdica

EECC: energia d'estabilització del camp cristal·lí

en: etilendiamina

eo: estat d'oxidació

L: lligand

NC: nombre de coordinació

oe: ordre d'enllaç

phen: 1,10-fenantrolina

Ph: fenil

py: piridina

q: càrrega d'un ió

tart: tartrat

TCC: teoria del camp cristal·lí

TP: taula periòdica

X: anió

Color de la solució



Color del sòlid



Color del gas



Sòlid de color blanc



1. Introducció

1.1 Objectiu

La reactivitat inorgànica sovint és un escull difícil de superar pels estudiants, tant a nivell teòric com experimental ja que a vegades sembla que sigui poc sistemàtica. L'objectiu d'aquest llibre és clarificar quins són els aspectes rellevants per saber quina reacció té lloc.

Hi ha dues formes d'abordar la reactivitat inorgànica: de forma teòrica i de forma experimental.

En les assignatures teòriques s'estudien els conceptes que serveixen per saber quina reacció té lloc. Per deduir-ho cal conèixer les característiques químiques dels reactius; per exemple, si tenim dos reactius A i B, ens cal conèixer les característiques de cadascun d'ells, però també cal saber comparar les seves propietats, per exemple quin és el més oxidant, o quin és el més àcid.

En les assignatures experimentals, es realitzen les reaccions de forma experimental i és fonamental saber observar quins canvis es produeixen. Algunes de les *observacions* que cal fer són:

- El *color de la solució*: s'observa algun canvi respecte al color dels reactius? Si hi ha un canvi de coloració ja indica que hi ha hagut reacció. Un error freqüent al laboratori és no fixar-se en el color dels reactius: per exemple, quan a una solució incolora de peròxid d'hidrogen s'hi afegeixen unes gotes de solució aquosa de permanganat de potassi de color violeta. La solució resultant segueix essent incolora. L'error és dir que no hi ha hagut reacció, ja que en el tub se segueix veient la solució incolora. En realitat, sí que hi ha hagut reacció, ja que el color violeta del permanganat ha desaparegut. Per tant, després de la reacció ja no existeix l'anió permanganat, ha reaccionat i ha donat una espècie incolora.

- Hi ha *despreniment d'algun gas*? O s'observen petites bombolles en l'interior de la solució? Sovint poden aparèixer tocant a les parets del recipient. Si hi ha bombolles és un senyal de que s'està formant un gas.

- S'ha format *precipitat*? A vegades les partícules del sòlid format són pesades i cauen ràpidament cap al fons del tub d'assaig (o del recipient on es fa la reacció), en canvi en altres casos són fines i lleugeres i queden disperses en la solució. Si la solució queda tèrbola, és que s'ha format precipitat, encara que no baixi cap al fons del tub.

Un altre detall que cal tenir present és *no confondre incolor i transparent*. Incolor o acolorit fa referència al color de la solució. Transparent és l'oposat a tèrbol: quan hi ha partícules sòlides en suspensió, la solució és tèrbola, en canvi si es pot veure a través de la solució, és transparent. Una solució pot ser transparent i acolorida.

Aquests dos tipus d'assignatures es complementen. Per una banda, els coneixements teòrics sobre els reactius permeten plantejar una possible reacció; per altra banda, quan es fa la reacció experimentalment, les observacions permeten veure si s'ajusta al que s'esperava o no. A vegades cal corregir la reacció que s'havia plantejat. Un cop finalitzada cal entendre perquè no s'ajusta a la proposta inicial, què ha fallat o com s'explica el resultat.

L'ideal en l'estudi de la química seria simultaniejar l'estudi teòric i la part experimental. Ara be, això no és factible quan hi ha més d'un grup de les assignatures i la capacitat dels grups de les assignatures teòriques i experimentals és diferent. Per això s'opta per cursar primers les assignatures teòriques, per adquirir els coneixements necessaris i poder després interpretar els fets observats experimentalment.

Per tant, quan s'analitza una reacció de forma teòrica no es disposa de les observacions experimentals per tant, per saber què dona una reacció, cal basar-se únicament en els coneixements sobre els reactius.

En alguns casos, tot i que s'analitza la reacció sobre el paper, pot ser que es tingui coneixement de dades experimentals, o sigui dels fets observats (canvi de color, formació de precipitat...); aquesta informació és rellevant per establir quina reacció té lloc.

En aquest llibre es combinaran els dos aspectes: els fonaments teòrics i s'aportarà també informació obtinguda a partir d'observacions experimentals per anar-se familiaritzant amb la utilització d'ambdues eines per entendre la reactivitat inorgànica.

El gruix del llibre són els dos grans tipus de reaccions inorgàniques: redox i no redox. De totes formes, prèviament s'ha incorporat un capítol dedicat als conceptes bàsics de química de coordinació, que ajudaran a comprendre moltes reaccions.

Hi ha un capítol dedicat a la química en solució aquosa d'alguns ions metàl·lics, focalitzant l'atenció als metalls del bloc d. Moltes de les reaccions descrites en aquesta part ja han sortit en altres capítols, però s'ha volgut sistematitzar agrupant-ho per metalls.

A nivell de curiositat es dedica un capítol als pigments inorgànics, agrupats per colors, tot i que en alguns casos la separació no és ben definida, i per tipus de compostos.

Ja per anar acabant, hi ha un extens capítol dedicat a exercicis i qüestions basats en els continguts d'aquest llibre. Tots ells estan resolts, amb més o menys detall, en l'apartat següent. En alguns casos no hi ha una resposta única, la que es planteja aquí és una opció però podrien haver-n'hi d'altres; això passa quan es demana diferenciar substàncies o com separar-les.

I per últim hi ha un capítol amb la resposta a les qüestions que es van plantejant al llarg dels capítols. Cadascuna de les qüestions al llarg del text du una referència amb l'enllaç directe a la resposta que hi ha en aquest capítol.

1.2 Consideracions generals sobre la reacció química

Una reacció química és el procés pel qual una o més substàncies es transformen en unes altres amb propietats físiques i químiques diferents. Per tant, pot haver-hi trencament d'enllaços i / o formació de nous enllaços. És a dir que hi ha redistribució de la densitat electrònica entre els àtoms. Ara be, hi ha diferents formes de redistribució dels electrons d'un enllaç. Per exemple, si tenim un enllaç A-B es pot trencar de dues formes:

- **Trencament homolític:** cada àtom es queda amb 1 electró de l'enllaç i l'aparellarà amb l'electró solitari d'algun altre àtom.

A-B es trenca formant $A\cdot \cdot B$ i si hi ha algun altre enllaç C-D que també es trenca $C\cdot \cdot D$ els electrons d'aquests fragments tendeixen a aparellar-se i es pot formar A-C i B-D o be A-D i B-C. Per tant en aquest tipus de reacció no canvia el nombre d'electrons que té cada àtom al seu voltant; el nombre d'electrons de la capa de valència es manté i no canvia la seva càrrega o càrrega formal.

- **Trencament heterolític**: un dels àtoms es queda amb els dos electrons de l'enllaç i l'altre sense cap. Per tant un dels àtoms ha guanyat 1 electró respecte al nombre d'electrons de la capa de valència i l'altre l'ha perdut, $A^- B^+$. Per tant la càrrega o càrrega formal canvia.

Per tal que una reacció es produeixi, és a dir perquè hi hagi redistribució electrònica s'han de complir una sèrie de requisits:

- Cal que les partícules *es trobin* per poder redistribuir els electrons. els electrons. Cal que xoquin o que hi hagi una certa interacció entre elles. Per exemple, per la reacció



Els compostos $AgNO_3$ i $NaCl$ són compostos iònics, solubles en aigua, per tant, en solució aquosa estan dissolts i es troben en forma de ions. Els ions en solució tenen mobilitat, s'apropen els que tenen càrrega de signe contrari. Quan es troben Ag^+ i Cl^- hi ha atracció electrostàtica i a més un cert solapament entre els seus orbitals, es forma un enllaç iònic amb cert caràcter covalent i precipita el $AgCl$. En canvi els ions Na^+ i NO_3^- tot i que quan es troben també presenten interacció electrostàtica, no és prou forta com perquè precipitin.

- Cal que el nou estat sigui *més estable* que el de partida: és a dir l'energia dels productes a de ser inferior a la dels reactius.
- Cal que hi hagi un *mecanisme* pel qual es pugui donar la redistribució d'electrons,

Com en qualsevol reacció química s'han de complir dos requisits per tal de que la reacció sigui observable:

- Ha de ser favorable energèticament: *control termodinàmic*.
- La velocitat ha de ser suficientment gran com per poder apreciar la formació dels productes: *control cinètic*.

En la figura 1.1 es pot veure de forma esquemàtica els dos controls que ha de superar una reacció per ser observada, és a dir que es doni de forma apreciable. Pot ser que una reacció sigui favorable termodinàmicament, però que sigui tant lenta que no s'arribi a apreciar. Per tant, perquè es pugui observar la reacció cal que sigui energèticament possible, però també que tingui una velocitat suficient per detectar els canvis produïts.

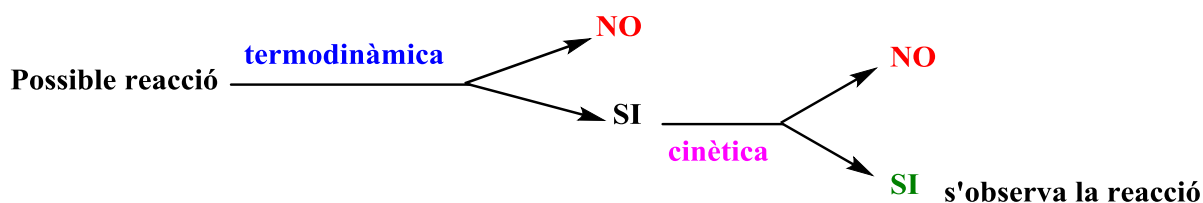


Figura 1.1 Control termodinàmic i cinètic d'una reacció.

Control termodinàmic

Des del punt de vista termodinàmic, hi ha tres funcions que cal considerar: variació d'entalpia ΔH , variació d'entropia ΔS i variació d'energia lliure ΔG . Aquestes tres funcions són funcions d'estat, és a dir que tan sols depenen de l'estat inicial i final no de com s'arriba a l'estat final. I estan relacionades entre elles: $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$.

La variació d'entalpia entre productes i reactius, ΔH quan es treballa en un recipient obert, generalment a pressió atmosfèrica, és igual al calor de reacció: $\Delta H = q_p$. Quan la reacció allibera calor, diem que és *exotèrmica*, $\Delta H < 0$ i quan absorbeix calor $\Delta H > 0$ diem que la reacció és *endotèrmica*.

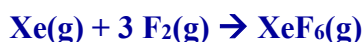
La variació d'entropia d'una reacció està relacionada amb el desordre que es crea. Quan en produir-se la reacció *augmenta* el *desordre* $\Delta S > 0$. Per exemple, si quan es produeix la reacció augmenta el nombre de mols de gas que hi ha al sistema $\Delta S > 0$ ja que augmenta la mobilitat. Per exemple, per la reacció de descomposició del $N_2O(g)$:



Per la reacció en el sentit en que està escrita, cap a la dreta, es passa d'una molècula de gas a 1,5 molècules de gas, per tant augmenta la mobilitat, augmenta el desordre: $\Delta S > 0$.

En aquesta reacció es formen dues molècules molt estables, N_2 amb triple enllaç i O_2 amb doble enllaç, per això $\Delta H < 0$. Per tant $\Delta G < 0$ el que indica que l'equilibri està desplaçat cap a la dreta.

La reacció entre el gas noble xenó i el fluor gas per formar l'hexafluorur de xenó és espontània:



En aquest cas el nombre de molècules de gas disminueix, per tant $\Delta S < 0$, així i tot, la reacció s'observa, és a dir que $\Delta G < 0$; o sigui que ΔH ha de ser suficientment negativa per compensar el fet de que $\Delta S < 0$ (cal recordar que $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$). En aquest cas es trenquen 3 enllaços F-F, i es formen 6 enllaços Xe-F. Com es veurà després el F_2 és una molècula molt oxidant, per això la reacció és molt exotèrmica, $\Delta H \ll 0$.

Un altre aspecte que cal tenir clar és que totes les reaccions químiques es donen fins que arriben a l'equilibri entre reactius i productes: $\Delta G^o = -RT \ln K_{eq}$. Com més negativa és ΔG^o més gran és la constant d'equilibri K_{eq} , per tant més desplaçada està la reacció cap a la dreta.

La reacció es pot desplaçar més o menys modificant la concentració dels reactius o be modificant la temperatura.

Per exemple:



Aquesta reacció en el sentit en que està escrita allibera calor, és exotèrmica. Si s'augmenta la concentració de CO_2 s'afavoreix la formació del carbonat de calci i la reacció es desplaça cap a la dreta.

Si s'escalfa el CaCO_3 , s'està aportant calor, per tant l'equilibri es desplaça cap a l'esquerra; en alliberar-se un gas s'afavoreix el desplaçament en aquest sentit.

Control cinètic

Hi ha reaccions que termodinàmicament serien possibles però són massa lentes i no s'observen. Per exemple, a temperatura ambient la reacció entre $\text{H}_2(\text{g})$ i $\text{O}_2(\text{g})$



és possible, $\Delta G^\circ < 0$, però a la pràctica *no s'observa*. Ara be si es posa un catalitzador o es dona una quantitat suficient d'energia, per exemple, una guspira, s'accelera i reaccionen els dos gasos. Aquesta reacció pot ser explosiva. El catalitzador és una espècie que modifica el mecanisme de reacció, intervé en la reacció, fent que sigui més ràpida.

La *velocitat* de reacció depèn de dos factors:

- La interacció i / o *xocs* entre les molècules de reactiu: cal que aquesta interacció sigui *efectiva* per facilitar la redistribució electrònica.
- L'*energia d'activació* E_a : quan els reactius interaccionen es forma una espècie intermèdia, complex activat o estat de transició, que té una energia més gran que la dels reactius; la diferència d'energia entre els reactius i aquest estat de transició és el que es coneix com energia d'activació. L'energia d'activació és la barrera energètica que cal superar per formar els productes. Com més gran és més lenta és la reacció.

1.3 Detalls a tenir en compte en les reaccions inorgàniques

Moltes de les reaccions que es tracten en aquest llibre són reaccions que en solució aquosa i que es realitzen en recipient obert; és a dir, que quan en la reacció es forma un gas s'allibera del medi de reacció i per tant es desplaça l'equilibri en aquest sentit.

Molts dels elements de la taula periòdica són metalls, i bona part de les reaccions que s'estudiaran contenen ions metàl·lics. En solució aquosa aquests ions estan solvatats, envoltats de dissolvent, en aquest cas, molècules d'aigua, formant aquocomplexos. Per exemple una solució aquosa d'una sal de Cu(II) conté els ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ que en realitat és el complex $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. La reactivitat dels ions metàl·lics, especialment dels ions metàl·lics del bloc d està relacionada amb la formació d'aquest tipus de composts: els *compostos de coordinació* o *complexos*. Aquestes espècies aniran sortint al llarg del llibre i és per això que abans de començar amb la reactivitat hi ha un capítol dedicat a aquest tema.

Per entendre la reactivitat dels compostos inorgànics és fonamental conèixer quin tipus de compostos són els reactius: són compostos moleculars, són sòlids covalent, són sals iòniques, són metalls? El tipus de compost està relacionat amb les seves propietats físiques i químiques, i per tant condiciona la reacció que té lloc.

Un error freqüent i greu és considerar que el HCl és un compost iònic, ja que en solució aquosa dona $\text{HCl}(\text{aq})$, $\text{H}^+(\text{aq})$ i $\text{Cl}^-(\text{aq})$. El HCl és un compost molecular, en *fase gas* es troba la molècula **H-Cl**, amb un enllaç covalent entre els dos àtoms. Quan està en *solució aquosa* l'enllaç covalent

es trenca i es forma Cl^- envoltat de molècules d'aigua, **Cl(aq)** i l'espècie que s'acostuma a escriure $\text{H}^+(\text{aq})$, però que en realitat no és l'ió H^+ , que no pot existir, sinó que és aquesta espècie solvatada, el catió *oxoni*: H_3O^+ . L'ió H^+ no pot existir ja que voldria dir que l'àtom d'hidrogen ha perdut el seu electró i ha quedat únicament el nucli.

Per algunes de les reaccions que es mencionen en aquest text són importants els canvis de color observats, l'aparició de precipitat o bé la formació de gas. Aquests canvis s'han representat de forma visual col·locant a sota de l'espècie que hi ha en solució un requadre amb el color de la solució. Per les espècies sòlides o precipitats que es formen, el requadre està omplert amb un patró del color del sòlid format. En el cas d'un sòlid blanc s'ha optat per posar el patró de color gris molt pàl·lid. Quan l'espècie involucrada en la reacció és un gas s'ha representat per una forma ovalada, amb el color del gas, si aquest és acolorit.

Aquí sota es pot veure com es mostra en les diferents reaccions el color de la solució, el color dels sòlids i dels gasos, així com la formació de sòlids de color blanc.



2. Classificació de les reaccions inorgàniques

Les reaccions inorgàniques es poden classificar segons el tipus de reacció o segons el medi en que es realitzen.

2.1 Tipus de reaccions inorgàniques

2.1.1 Reaccions redox

Com el seu nom indica, són reaccions d'oxidació-reducció, és a dir que hi ha canvi en l'estat d'oxidació dels reactius. Per tant, vol dir que hi ha una transferència de densitat electrònica entre ells.

Un dels experiments més típic consisteix en posar un clau de ferro en una solució d'una sal de coure(II). Al cap d'una estona s'observa que el clau de ferro va adquirint un color teula, característic del coure metàl·lic. La reacció que té lloc no depèn de la sal de Cu(II) que es faci servir, ja que l'espècie que reacciona és el catió Cu(II).



L'intercanvi d'electrons es dona entre el catió Cu^{2+} i el Fe metàl·lic, que està en estat d'oxidació zero. El Fe cedeix electrons al Cu^{2+} , que es redueix a Cu metàl·lic, i passa a la solució en forma de catió solvatat, $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$. Poc a poc al solució va perdent el color blau degut al $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ i sobre el clau es va dipositant una capa del metall. L'intercanvi d'electrons es dona en la superfície del metall on estan en contacte sòlid-solució.

Agent oxidant: és el que és capaç d'oxidar a una altra espècie.

Agent reductor: és el que és capaç de reduir a una altra espècie.

En una reacció redox l'agent **oxidant**, com que està oxidant a l'altra espècie, l'hi està agafant electrons, **es redueix**. I l'agent **reductor** està aportant electrons a l'altra espècie, per tant **s'oxida**.

Per tant, en la reacció que té lloc entre el ferro metàl·lic i una solució d'una sal de coure(II), quina espècie és l'agent oxidant? quina és l'espècie que s'oxida? Quin dels dos metalls té un major caràcter reductor? ¹

2.1.2 Reaccions No redox

En les reaccions que no són tipus redox hi ha una redistribució de densitat electrònica, que s'evidencia en el re-ordenament dels enllaços, però no hi ha canvis en els estats d'oxidació de les espècies involucrades.

Per exemple, la reacció del sulfur de zinc, ZnS, amb àcid clorhídric, no hi ha canvi en els estats d'oxidació, sinó que hi ha una **redistribució** de les espècies: l'anió sulfur S^{2-} , que en estat sòlid està interaccionant amb el catió Zn^{2+} formant un sòlid iònic, en presència del medi àcid forma

un compost molecular, H_2S , ja que s'enllaça covalentment amb els àtoms d'hidrogen que provenen del H_3O^+ que hi ha al medi.



Per entendre la reactivitat de l'oxoni, H_3O^+ , és interessant dibuixar l'estructura d'aquest ió i veure com es dona la interacció amb l'anió sulfur. L'àtom d'oxigen amb la càrrega positiva tendeix a cedir el protó per recuperar el parell d'electrons (figura 2.1).

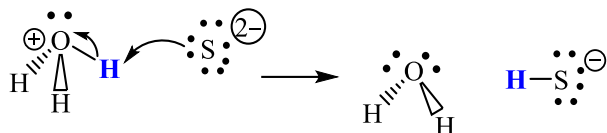


Figura 2.1. Reacció de protonació de l'anió sulfur.

Les reaccions químiques avancen fins que s'arriba a l'equilibri; en alguns casos l'equilibri està molt desplaçat cap a la formació dels productes, llavors s'escriu la reacció amb una sola fletxa indicant el sentit de la reacció. Si es considera la reacció anterior, realitzada en un recipient obert, a mesura que es va formant el gas es va alliberant i per tant la reacció es desplaça totalment cap a la formació de productes.

La gran majoria de reaccions que no són redox es poden explicar segons algun model àcid-base, com es veurà més endavant.

2.2 Classificació de les reaccions segons el medi en que es realitzen

Una altra forma de classificar les reaccions és en funció de les condicions en que es du a terme la reacció. Les reaccions es poden realitzar:

- **En solució.** En aquest text es tracten les reaccions que es realitzen en solució aquosa. En aquest cas els reactius són solubles en aigua, per tant vol dir que són espècies iòniques o polars.
- **En fase gas.** En aquest cas els reactius són espècies volàtils, és a dir compostos moleculars.
- **En estat fos.** Aquestes reaccions reben el nom de **disgregacions**. Permeten obtenir compostos solubles a partir d'altres que són insolubles. Es treballa a temperatura alta, ja que cal tenir el compost en estat líquid, fos. Per exemple, es fa servir per solubilitzar l'òxid de ferro(III) quan ha estat calcinat. El procés de **calciniació** consisteix en un tractament de la mostra a alta temperatura.
- **En estat sòlid.** Les reaccions que es realitzen en estat sòlid requereixen de l'efecte de la temperatura per tal de que es donin. Sovint són reaccions de descomposició per efecte de la calor i llavors s'anomenen reaccions de **descomposició tèrmica**. Per exemple alguns carbonats i els hidròxids descomponen o evolucionen cap a una altra espècie quan s'escalfen.

Totes les reaccions van avançant fins que arriben a l'equilibri, però aquest equilibri pot estar més o menys desplaçat cap a reactius i productes. En general l'equilibri es pot desplaçar:

- Cap a la *formació d'aigua* quan es realitza la reacció en solució aquosa. És a dir que el producte que es forma és el propi dissolvent, per tant no intervé la seva concentració en la K_{eq} . Això passa en les reaccions àcid base:



- Cap a la *formació de gas*, quan es treballa en un recipient obert, ja que desapareix del medi de reacció i per tant per mantenir l'equilibri se n'ha d'anar formant més. Un exemple és la reacció dels carbonats en medi àcid:



Una forma d'entendre la reacció és considerant primer la protonació l'anió, per formar H_2CO_3 , però com que és més estable el CO_2 i H_2O , aquest oxoàcid descompon.

Aquesta reacció té lloc quan cau una beguda àcida, com per exemple un refresc de cola, sobre una superfície de marbre; deixa una marca, ja que en realitat s'ha atacat el marbre (CaCO_3).

- Cap a la *formació del sòlid*, quan en la reacció es forma una espècie insoluble. L'equilibri s'estableix entre les espècies en solució, per tant quan es forma el sòlid la concentració en solució dels ions involucrats disminueix i s'ha d'anar desplaçant la reacció. Un exemple és:



3. Compostos de coordinació

3.1 Introducció als complexos o compostos de coordinació

Hi ha un tipus de compostos anomenats compostos de coordinació o complexos, que estan formats per un àtom central i uns ions o molècules units a ell i disposats al seu voltant, anomenats lligands.

L'*àtom central*, **M**, és generalment un catió metàl·lic.

Els *ligands*, **L**, poden ser ions o molècules, per exemple **Cl⁻**, **H₂O**, **NH₃**; la condició per poder ser un lligand i unir-se a l'àtom central és que han de tenir *un parell d'electrons solitari*.

El complex s'escriu entre claudàtors, posant el catió en primer lloc seguit dels lligands, indicant el nombre de lligands amb un subíndex, **[Fe(H₂O)₆]²⁺**, **[CuCl₄]²⁻**.

Els complexos poden ser catiónics, aniónics o en alguns casos neutres, com aquest complex de Ni(0) que té lligands neutres: **[Ni(CO)₄]**.

Poden formar *sals*, per exemple **[Fe(H₂O)₆SO₄]** en aquest cas tenim un compost (la sal) en el que el catió és un complex. O bé el compost **Na₂[CuCl₄]**, en aquesta sal és l'aníó el que és un complex. També poden existir sals en que tant l'aníó com el catió són complexos.

En el cas del compost de coordinació neutre és indiferent parlar de compost de coordinació o complex, ja que el compost està format per una sola entitat.

Quan es té una sal dissolta en aigua, per exemple CuSO₄, es pot escriure que en solució hi ha **Cu²⁺(aq)** i SO₄²⁻(aq); ara bé, en realitat el catió es troba en forma d'aquocomplex: **[Cu(H₂O)₆]²⁺** i per entendre la seva reactivitat i els canvis de coloració de la solució en una reacció és més fàcil si es considera aquesta espècie.

Els *ligands* poden ser de diferents tipus:

- *Aniònics* o *neutres*: per exemple els halurs, X⁻, o molècules com H₂O o NH₃.
- *Monodentats* o *polidentats*: indica el nombre d'àtoms pels que s'uneix a l'àtom central. Les molècules H₂O, NH₃,... només poden unir-se per un àtom, són lligands monodentats. En canvi la molècula d'etilendiamina (NH₂-CH₂-CH₂-NH₂), *en*, es pot unir pels dos N per tant és un lligand bidentat.

El nombre d'àtoms que es coordinen a l'àtom central és el *nombre de coordinació*, **NC**. Així doncs, el Cu²⁺ en el complex **[Cu(NH₃)₄]²⁺** té un nombre de coordinació NC = 4, a l'igual que el complex **[Cu(en)₂]²⁺**; en els dos casos tenim **4 N unitats al Cu²⁺**, en el primer cas provenen de 4 NH₃ i en l'altre cas cada etilendiamina, *en*, s'uneix per dos nitrògens.

3.2 Nombres de coordinació i geometria

Els nombres de coordinació ordenats des dels més freqüents als que ho són menys són els que es detallen a continuació i la geometria al voltant de l'àtom central que correspon a cada nombre de coordinació es pot veure a la figura 3.1.

NC = 6, geometria *octaèdrica*. És el NC més habitual amb lligands **H₂O**. També acostumen a presentar aquesta coordinació els complexos de cations **M³⁺**, *excepte* quan estan units a lligands *halurs*.

NC = 4, hi ha dues geometries possibles. Geometria *tetraèdrica*, és habitual en complexos amb lligands *halur*. Geometria *planoquadrada*, és freqüent en complexos amb ions metàl·lics amb configuració electrònica **d⁸**.

NC = 2, geometria *lineal*. Es troba freqüentment en complexos amb ions metàl·lics que tenen una configuració electrònica **d¹⁰**.

NC = 5, hi ha dues possibles geometries: geometria *bipiràmide trigonal* i geometria *piràmide de base quadrada*.

NC = 3, geometria *plana trigonal*.

D'una forma general, com més electrons té l'àtom central, menor és el nombre de coordinació; això és una pista, però depèn de diversos factors que es veuran més endavant. També en línies generals, la tendència és a formar complexos que no tinguin una càrrega massa gran.

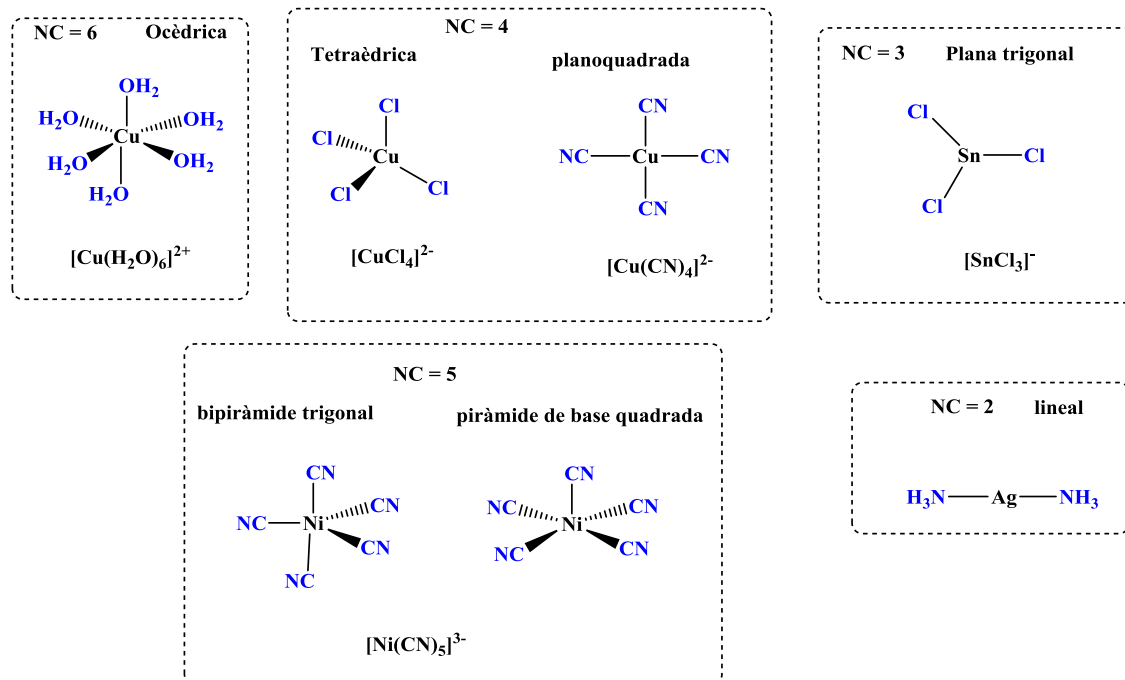


Figura 3.1 Geometries dels complexos en funció del nombre de coordinació (NC).

En general, per un determinat complex, que pot ser catiònic, aniònic o neutre, hi ha una geometria preferent, però no sempre és així; el NC = 5 és el que presenta més casos de compostos amb una geometria intermèdia entre la bipiràmide trigonal i la piràmide de base quadrada; les dues

geometries poden tenir energia similar i llavors es pot trobar un mateix complex en les dues formes geomètriques, com és el cas del complex de Ni(II), $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$.

3.3 Isomeria

Dos compostos són isòmers quan tenen la mateixa fórmula química: és a dir tenen els mateixos àtoms però distribuïts de forma diferent.

Hi ha dos tipus d'isomeria: *estructural* i *estereoisomeria*, i dins de l'estereoisomeria hi ha també dos tipus: isomeria *geomètrica* i isomeria *òptica* (figura 3.2).

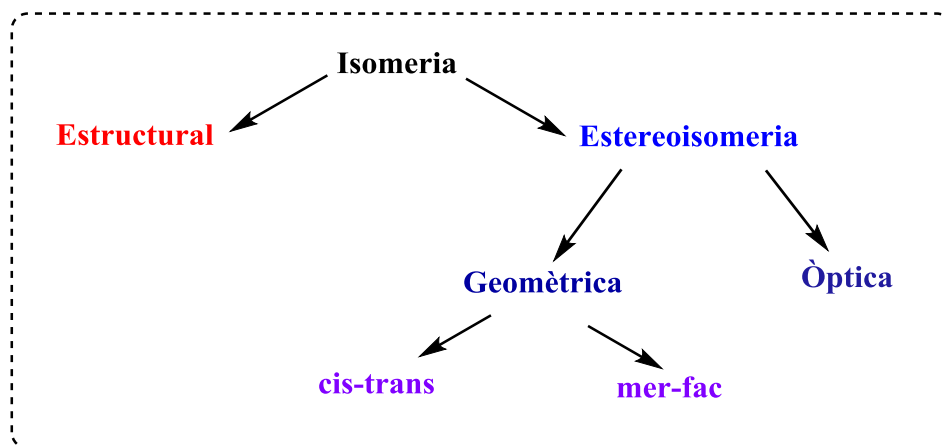


Figura 3.2 Tipus d'isomeria

Isomeria Estructural

Els ions o molècules units a l'àtom central canvien entre els diferents isòmers. Per exemple aquests dos compostos $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Br}_2$ i $[\text{CoBr}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ són isòmers. La composició del compost és la mateixa però en un isòmer l'anió és Br^- i el Cl^- actua com a lligand, mentre que en l'altre és al revés.

Una altra espècie que pot propiciar la isomeria estructural és la molècula d'aigua, ja que pot actuar com a lligand o pot estar a fora del complex i ser una molècula d'aigua de cristal·lització. Així el compost $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$ és isòmer estructural del compost $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. L'aigua, H_2O , pot estar actuant com a lligand ocupant una de les 6 posicions de coordinació, o be quan és aigua de cristal·lització aquesta sisena posició l'ocupa un dels anions Cl^- .

També formen part d'aquest tipus d'isomeria els compostos en els que un *ligand* es pot unir per dues posicions diferents. Per exemple l'anió nitrit, NO_2^- , pot actuar com a lligand unint-se pel **N** (s'escriu NO_2) o be per un dels **O** (s'escriu ONO). Així que els compostos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$ i $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{Cl}_2$ són isòmers estructurals.

Estereoisomeria

Els estereoisòmers són complexos en els que els lligands al voltant de l'àtom central són els mateixos i estan units pels mateixos àtoms donadors d'electrons.

Dins de l'estereoisomeria hi ha dos grups: *Isomeria geomètrica* i *Isomeria òptica*.

3.3.1 Isomeria Geomètrica

Per tal que hi hagi isomeria geomètrica cal que hi hagi *dos tipus de lligands*, i segons el nombre de lligands iguals i la seva disposició al voltant de l'àtom central parlarem:

- Isomeria *cis-trans* (2 lligands iguals).
- Isomeria *mer-fac* (3 lligands iguals).

Isomeria cis-trans

Dos lligands iguals es poden col·locar *de costat (cis)* o *oposats (trans)*. El compost $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ té un $\text{NC} = 4$ i una geometria planoquadrada. Aquest complex té dos lligands de cada tipus, que es poden col·locar oposats, a 180° , o de costat, a 90° (figura 3.3). Quan estan de costat és l'isòmer cis i si estan oposats és l'isòmer trans.

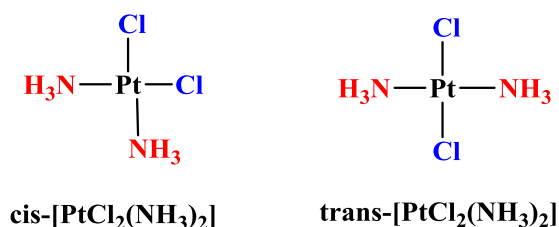


Figura 3.3 Isomeria geomètrica pel compost $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$

La posició dels lligands, en aquest compost és fonamental en la seva reactivitat. L'isòmer *cis* té *activitat antitumoral* i es fa servir en el tractament per algun tipus de càncer. En canvi l'isòmer *trans* no té el mateix efecte. L'isòmer *cis*, gràcies a que pot perdre els lligands clorur veïns, pot interaccionar per aquestes posicions amb el ADN, i aquesta és la clau per la seva activitat antitumoral.

En la figura 3.4 es pot veure la isomeria geomètrica en un complex catiónic amb $\text{NC} = 6$ i geometria octaèdrica: $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$. A l'igual que en el cas de la geometria planoquadrada, quan els dos lligands iguals, Cl^- estan *de costat* és l'isòmer *cis*, i si estan *oposats* és l'isòmer *trans*.

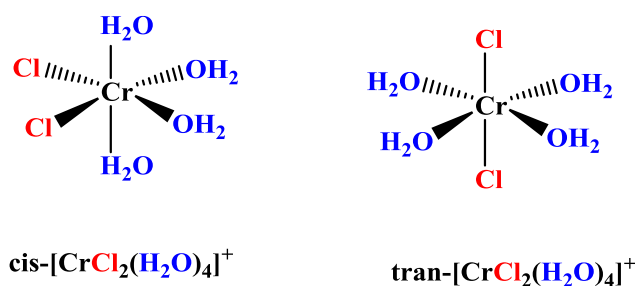


Figura 3.4 Isomeria geomètrica pel catió complex $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$.

Per l'isòmer *trans* el més visual és situar els dos lligands iguals en l'eix vertical i els altres 4 lligands iguals, H₂O, en el pla equatorial. De totes formes, si col·loquem els dos lligands Cl⁻ en el pla equatorial en posicions oposades, és exactament el mateix octàedre vist des d'un altre angle, no és un isòmer diferent.

Per tant, només hi ha **1 isòmer cis** i **1 isòmer trans**.

És important remarcar que la geometria tetraèdrica no pot presentar isomeria cis-trans.

Isomeria mer-fac

La presenten complexos amb **NC = 6** i geometria octaèdrica, quan hi ha **tres lligands iguals**. La disposició d'aquests tres lligands iguals al voltant de l'àtom central dona dos tipus d'isòmers, *mer* i *fac*:

- **Mer**: els 3 lligands ocupen el **pla equatorial** o meridional de l'octàedre.
- **Fac**: els 3 lligands iguals es col·loquen en una **cara** de l'octàedre (el nom ve de facial).

Si es considera el complex de Rh(III), [RhCl₃(NH₃)₃], cal fixar-se en la posició de tres lligands iguals. En la figura 3.5 es mostren els dos isòmers geomètrics, *mer* i *fac*. En aquest cas aquí ens hem fixat en els **clorurs**. En l'isòmer *fac* estan ocupant una de les **cares** triangulars de l'octàedre, i els **amoníacs** ocupen la cara oposada. En l'isòmer *mer*, els **clorurs** estan en el **pla equatorial** (dos Cl estan oposats i l'altre enmig dels dos); es pot veure que els **amoníacs** també estan formant un pla, en aquest cas vertical, però amb una disposició anàloga, dos oposats i l'altre entre ells dos.

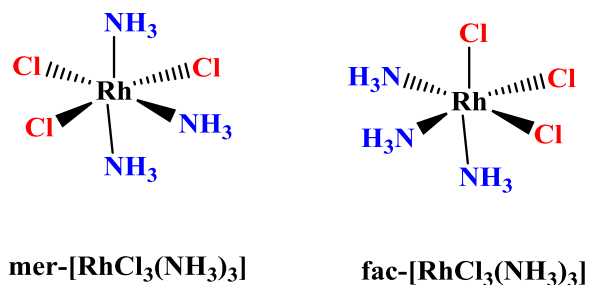


Figura 3.5 Isòmers *mer* i *fac* pel complex [RhCl₃(NH₃)₃].

A l'igual que en la isomeria *cis* i *trans*, aquí també només hi ha un isòmer de cada: **1 isòmer mer** i **1 isòmer fac**.

3.3.2 Isomeria òptica

Un altra tipus d'estereoisomeria és la isomeria òptica. Els isòmers òptics són **imatge especular** un de l'altre, com si es reflectissin en un **mirall**. La clau per veure si dos complexos amb els mateixos lligands són isòmers òptics és fixar-se en si es poden superposar o no. Si no es poden superposar són isòmers òptics, són **enantiòmers**. Els isòmers òptics o enantiòmers desvien el pla de la llum polaritzada en sentits oposats.

Per tal que un complex presenti isomeria òptica, ha de ser quiral, és a dir no ha de tenir plans de simetria.

Per complexos amb $NC = 4$:

- Geometria *planoquadrada*: els lligands estan en el pla, per tant, té un pla de simetria, o sigui que *no presenta isomeria òptica*.
- Geometria *tetraèdrica*: només podrà donar isomeria òptica *si els 4 lligands són diferents*, i experimentalment és molt difícil obtenir un compost així.

Per complexos amb $NC = 6$:

En aquest cas la geometria és octaèdrica i, en general, perquè puguin presentar isomeria òptica, és a dir, que no hi hagi plans de simetria, cal que hi hagi *al menys dos lligands bidentats*.

El complex $[\text{CrCl}_2(\text{en})_2]^+$, sent *en* = etilendiamina, té un $NC = 6$ i geometria octaèdrica. Presenta dos estereoisòmers, *cis* i *trans* (isòmers geomètrics). L'isòmer *trans* tindrà els dos lligands bidentats oposats i els dos monodentats també. La millor forma de visualitzar-ho i poder veure si hi ha isomeria òptica és col·locar els dos lligands bidentats, *en*, en el pla equatorial i els dos Cl en l'eix vertical (figura 3.6). Així es pot veure fàcilment que hi ha diversos plans de simetria, un d'ells, el pla equatorial de l'octàedre. Per tant, l'isòmer *trans* no té isòmers òptics.

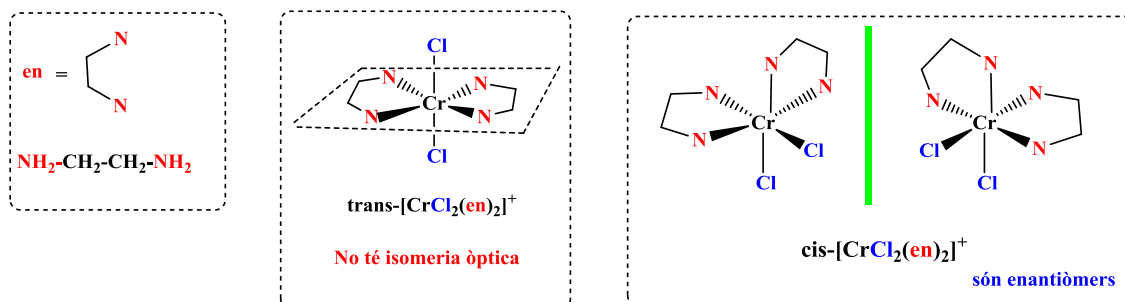


Figura 3.6 El complex $\text{cis-}[\text{CrCl}_2(\text{en})_2]^+$ presenta 2 enantiòmers, mentre que l'isòmer $\text{trans-}[\text{CrCl}_2(\text{en})_2]^+$ no presenta isomeria òptica. La línia verda representa un mirall.

L'isòmer *cis* tindrà els dos lligands iguals veïns (figura 3.6). En aquest cas no hi ha cap pla de simetria i presenta *isomeria òptica*. Per trobar els dos enantiòmers es dibuixa el complex, a l'esquerra de la línia verda que representa un mirall, i a la dreta es dibuixa la imatge reflectida en el mirall.

Ara bé, com es pot estar segur de que realment són enantiòmers i que per tant aquestes imatges no són superposables? Per això cal girar la imatge reflex fent coincidir el màxim de posicions i veure si queden superposades o no. Si s'anomena **A** a la figura inicial i el possible enantiòmer (imatge reflectida) s'anomena **B**, es poden fer diversos girs per veure si **A** i **B** són superposables. En la figura 3.7 es mostren dos possibles girs per fer la comprovació. Qualsevol dels dos és vàlid; amb un de sol per fer la comprovació és suficient. El millor és deixar fixos els dos lligands en les posicions axials i fer rotacions sobre aquest eix, és a dir desplaçar els lligands del pla equatorial. Per evitar confusions és convenient numerar les posicions per assegurar-se de col·locar els lligands, en fer la rotació, en el lloc correcte.

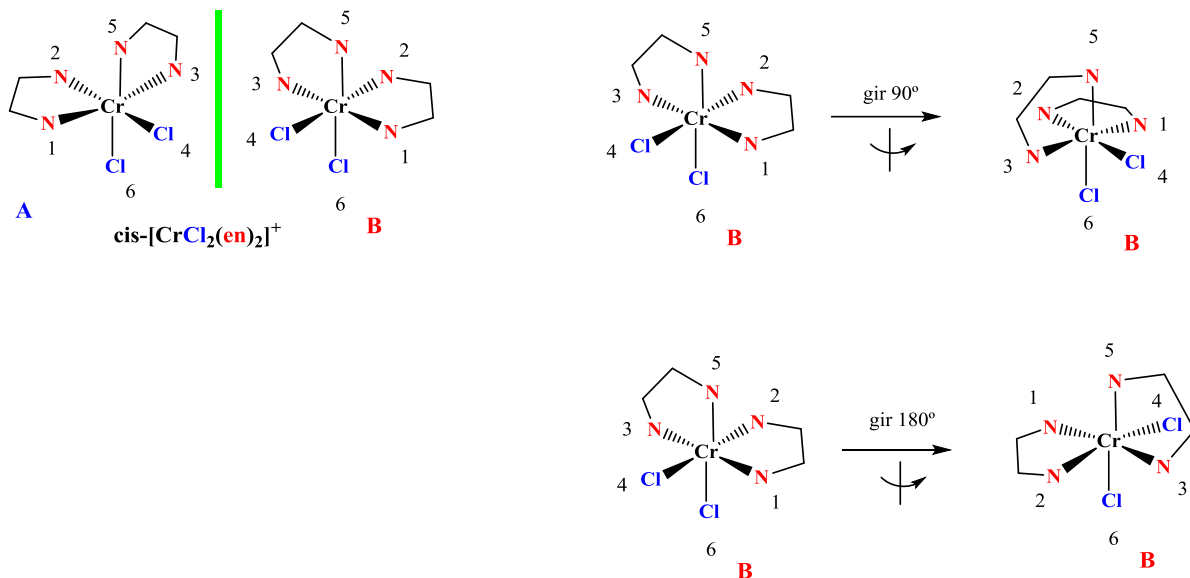


Figura 3.7 Comprovació de que l'isòmer $\text{cis-}[\text{CrCl}_2(\text{en})_2]^+$ presenta dos enantiòmers, A i B.

L'objectiu del gir és fer coincidir alguns dels lligands amb els de la forma original, A.

Si a la imatge especular de A, que s'ha anomenat B, se l'hi aplica un gir de 90° per tal de que els Cl quedin en la mateixa posició que en A, es pot observar que els lligands bidentats no queden en la mateixa posició en B i en A, per tant aquests dos complexos són enantiòmers.

Una altra opció és fer un gir de 180° , en aquest cas es col·loca el lligand bidentat que es troba en el pla en la mateixa posició en B que en A. Es pot observar que l'altra lligand bidentat no queda posicionat igual en les dues figures i tampoc el Cl del pla equatorial. Per tant, fent aquest gir també es confirma que A i B són diferents, i per tant, són enantiòmers.

En el cas d'un complex amb tres lligands bidentats, com el $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$, presenta també isomeria òptica. En la figura 3.8 es poden veure els dos estereoisòmers, A i B.

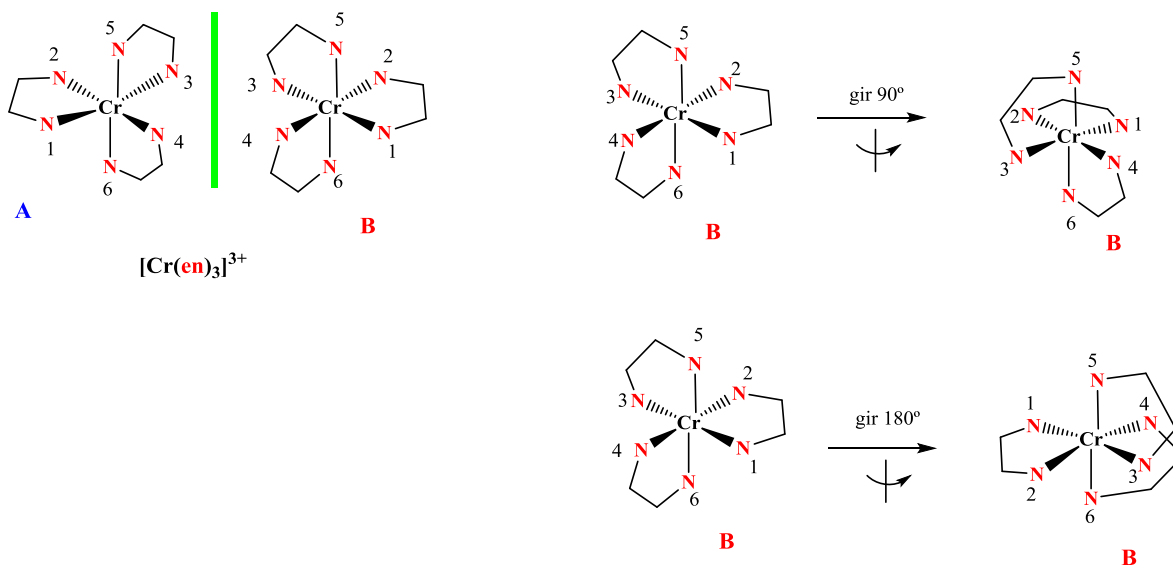


Figura 3.8 Isomeria òptica pel catió complex $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$.

Amb el gir de 90° es posiciona el lligand bidentat amb N4 i N6 en la mateixa posició en **A** i **B**, i s'observa que la resta no queda superposada. Amb el gir de 180° es posiciona igual la **en** amb N1 i N2, i també s'observa que la resta de lligands no queden posats igual.

Per tant, un complex octaèdric amb **tres lligands bidentats** sempre presenta **isomeria òptica**, és a dir que hi ha dos enantiòmers.

3.4 Teoria del camp cristal·lí

Per explicar de forma senzilla algunes propietats dels complexos, com el color i les propietats magnètiques, es pot emprar la Teoria del Camp Cristal·lí (TCC). Aquesta teoria és molt vàlida pels metalls de la **1^a sèrie de transició**.

En parlar de camp cristal·lí ens referim a l'entorn creat pels lligands al voltant de l'àtom o ió central. Els lligands dirigeixen un orbital amb el parell d'electrons solitari cap al metall central, això provoca una certa repulsió amb als electrons del metall que es troben en orbitals d. Així, els 5 orbitals d de l'àtom central, degut a la presència dels lligands al seu voltant, perden la degeneració energètica i deixen de tenir tots la mateixa energia.

Es defineix com **desdoblament del camp cristal·lí** (Δ) a la separació, en dos o més blocs, de diferent energia, dels orbitals d de l'àtom central.

La repulsió entre els electrons en orbitals d del metall i els electrons dels lligands depèn de la geometria del complex.

3.4.1 Geometria octaèdrica

En un compost octaèdric, hi ha 2 orbitals d que tenen els seus lòbuls apuntant directament cap als lligands, que es troben **sobre** els **eixos** de coordenades; aquests són els orbitals **$d_{x^2-y^2}$** i el **d_{z^2}** (figura 3.9). Els altres tres orbitals d, d_{xz} , d_{yz} i d_{xy} , tenen els lòbuls apuntant entre mig de dos lligands, per tant la repulsió que hi ha entre electrons serà menor que en el cas anterior.

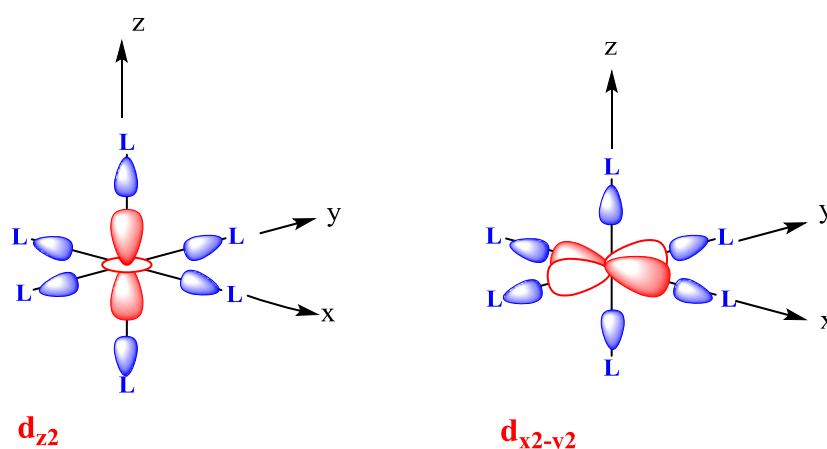


Figura 3.9 Disposició dels orbitals d_{z^2} i $d_{x^2-y^2}$ en un complex octaèdric.

En un entorn esfèric de càrregues, els 5 orbitals d tindrien la mateixa energia, en canvi quan l'entorn és octaèdric es tindran dos blocs: uns orbitals de major energia, $d_{x^2-y^2}$ i el d_{z^2} , als que anomenarem e_g , i 3 orbitals de menor energia, d_{xz} , d_{yz} i d_{xy} , als que s'anomena t_{2g} . La terminologia e_g i t_{2g} ve de la simetria. En la figura 3.10 es pot veure aquest desdoblament: els orbitals tipus e_g pugen en energia respecte a un entorn esfèric i els tipus t_{2g} baixen en energia. La diferència d'energia entre e_g i t_{2g} correspon al desdoblament del camp cristal·lí octaèdric, Δ_o . El total d'energia que augmenta en els orbitals e_g ha de ser igual a la que disminueix en els t_{2g} . Es considera l'energia que tindrien els orbitals d per l'ió lliure en entorn esfèric com a referència; els orbitals e_g , que són 2, estan $3/5 \Delta_o$ per sobre i els t_{2g} que són 3, estan $2/5 \Delta_o$ per sota.

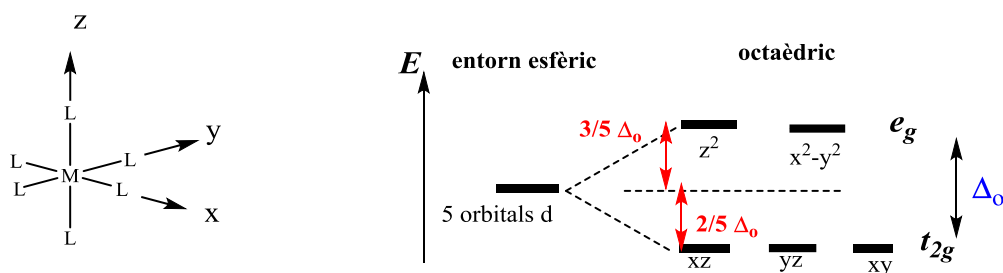


Figura 3.10 Desdoblament dels orbitals d per efecte del camp cristal·lí per un complex octaèdric.

El valor de Δ_o depèn del metall, del seu estat d'oxidació i dels lligands com es comentarà més endavant (sèrie espectroquímica).

Per un ió amb més de 3 electrons en els orbitals d, la qüestió està en saber si s'ompliran abans els orbitals e_g o be si s'aparellaran els electrons en els orbitals t_{2g} . Dependrà del valor de Δ_o . Si la **repulsió** deguda a l'**aparellament** és major que l'energia que tenen els orbitals e_g és més favorable ocupar els orbitals e_g . Per tant

- si Δ_o és **petit**, el camp cristal·lí és **feble**, i els electrons se situen el **màxim de desaparellats** possible. Per tant, l'espín és alt i es diu que l'ió té **configuració electrònica d'espín alt**.
- si Δ_o és **gran**, el camp cristal·lí és **fort**, i **els electrons s'aparellen** en els orbitals t_{2g} abans d'ocupar els orbitals e_g . Per tant l'espín és menor que en el cas anterior i es diu que l'ió té **configuració electrònica d'espín baix**.

En la figura 3.11 es presenten els diagrames d'energia per un ió d^4 , amb diferent valor de Δ_o . Quan el Δ_o és **petit**, el quart electró se situa en un orbital e_g , en canvi si Δ_o és **gran**, és més favorable **aparellar** dos electrons que ocupar un orbital e_g . La diferència en la distribució d'aquest quart electró fa que l'espín que té l'ió sigui diferent: $S = 2$ en un cas i $S = 1$ en l'altra. Cal recordar que l'espín de cada electró val $1/2$.

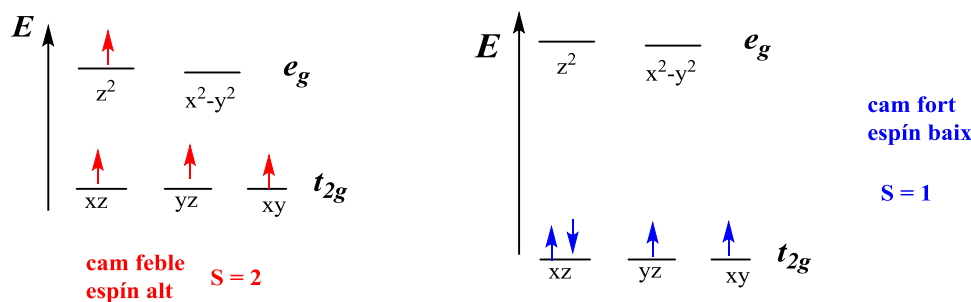


Figura 3.11 Desdoblament dels orbitals d en un entorn octaèdric, per un ió d^4 , en les dues situacions, quan Δ_o és petit (camp feble) i quan Δ_o és gran (camp fort).

Per tant, les **propietats magnètiques** dels ions de metalls de transició depenen del Δ_o , ja que afecta al nombre d'electrons desaparellats. Per exemple, el complex $[\text{CoF}_6]^{3-}$ és **paramagnètic** mentre que el complex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ és **diamagnètic**.

El comportament magnètic d'un compost pot ser:

- **Diamagnètic**, quan $S = 0$, tots els electrons estan aparellats.
- **Paramagnètic**, quan $S \neq 0$, hi ha electrons desaparellats.

Quan el compost és **paramagnètic**, presenta un **moment magnètic efectiu**, μ_{ef} , que es pot mesurar experimentalment. Es pot calcular el valor esperat a partir de **l'espín del sistema**, S o bé a partir del **nombre d'electrons desaparellats**, n i el valor numèric que s'obté està expressat en Magnetons de Bohr.

$$\mu_{\text{ef}} = 2[S(S+1)]^{1/2} = [n(n+2)]^{1/2}$$

Un complex tindrà la configuració electrònica que sigui més favorable energèticament, o sigui que tingui menor energia.

Es defineix l'**Energia d'Estabilització del Camp Cristal·lí, ECC** com l'energia que tindrà el conjunt d'electrons, segons la seva configuració electrònica. És a dir té en compte quants electrons hi ha en els orbitals que s'estabilitzen (t_{2g}), quants n'hi ha en els que es desestabilitzen, així com la repulsió entre electrons que es trobin ocupant el mateix orbitals.

$$\text{EECC} = -n_{t_{2g}} (2/5 \Delta_o) + n_{e_g} (3/5 \Delta_o) + n^* P$$

Sent $n_{t_{2g}}$ i n_{e_g} el **nombre d'electrons** ocupant aquest tipus d'orbitals, n^* les **parelles d'electrons**, i P l'energia de **repulsió** deguda a l'**aparellament** dels electrons. Com més negativa sigui la EECC més estable és el complex.

Així doncs, per un ió d^4 **d'espín alt**: $\text{EECC} = 3 (-2/5 \Delta_o) + 1 (3/5 \Delta_o) = -3/5 \Delta_o$. Aquest és el valor energètic en el que s'estabilitza aquest ió pel fet de formar el complex.

Per un ió d^4 **d'espín baix**: $\text{EECC} = 4 (-2/5 \Delta_o) + P = -8/5 \Delta_o + P$. Aquest és el valor energètic en el que s'estabilitza aquest ió pel fet de formar el complex.

Per un **ió d^{10}** s'ompliran tots els orbitals, per tant $\text{EECC} = 0$. El mateix passa amb un **ió d^5 d'espín alt**. En aquests casos la formació del complex no aporta una major estabilitat a l'ió.

El **color** dels complexos també depèn del Δ_o . Amb la llum **visible** hi ha **transicions** entre els orbitals d: l'energia absorbida per passar dels orbitals t_{2g} als e_g , depèn del valor de Δ_o . El **color observat** per un compost, és en general, el **complementari** de "l'absorbit". L'energia visible absorbida en la transició correspon a un color, és el que aquí s'anomena "absorbit".

Una forma senzilla de saber l'ordre d'energia dels colors és el que es presenta en la figura 3.12. Es dibuixa un triangle, en el que cada vèrtex té el nom d'un color primari (groc, blau i vermell) i a sobre es col·loca un altre triangle invertit, en que els seus vèrtex correspondran al color suma dels dos vèrtex contigus. L'estrella resultant té els colors ordenats segons la seva energia. El de major energia és el lila o violeta, ja que a continuació, per sobre seu, més energètic, hi ha l'ultraviolat. El de menor energia és el vermell o roig, per sota seu, de menor energia, hi ha l'infraroig. El color complementari és el que està enfront en l'estrella.

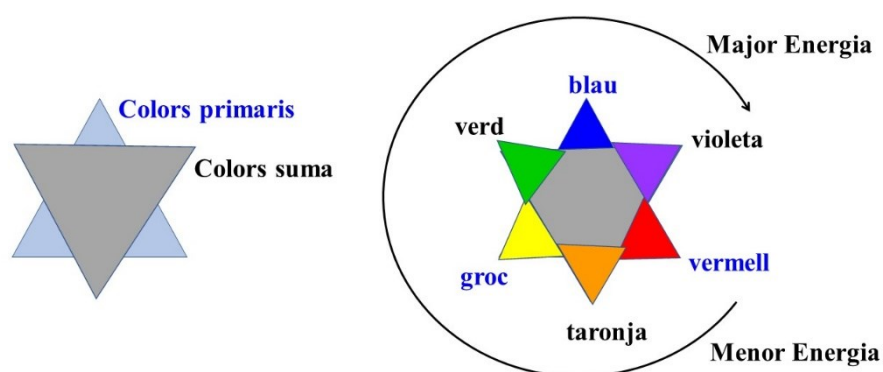


Figura 3.12 Esquema per trobar l'ordenació dels colors en base a la seva energia. Els tres colors primaris són el blau, groc i vermell. Els colors suma és la combinació dels dos colors primaris veïns. El color complementari és el que es troba en el vèrtex oposat de l'estrella.

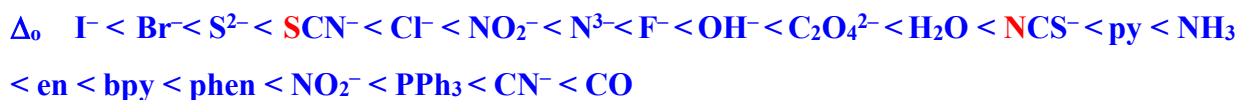
Es pot aplicar a un cas senzill. Es tenen dues solucions de colors diferents, que contenen cadascuna un complex de crom(III): la solució que conté $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ és de color **blau-lila**, mentre que la que conté $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ és de color **rosa vermellós**. El color que s'observa indica l'energia de la llum visible que no s'ha absorbit. Per tant, si **es veu** el color **lila**, vol dir que ha **absorbit** el color complementari. A l'estrella oposat al lila hi ha el **groc**. Per tant aquest complex, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, ha **absorbit** la llum de color **groc**. En canvi el de color **rosa vermell**, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, ha **absorbit** el **verd**, que té major energia que el groc, per tant aquest complex és el que té un Δ_o **més gran**.

Sèrie espectroquímica

El valor del Δ_o depèn de dos factors, dels **ligands** i del **catió metàl·lic**. A partir de dades experimentals, el color de complex (espectroscòpia visible) s'han pogut determinar els valors de Δ_o per diferents complexos: un determinat catió amb diferents lligands i diferents cations amb

els mateixos lligands, i s'ha pogut construir la *sèrie espectroquímica*, l'ordenació dels lligands en funció del desdoblament que provoquen en els orbitals d.

A continuació s'han ordenat els lligands des dels que tenen un menor valor de Δ_o als que tenen major valor de Δ_o .



Els lligands que provoquen un Δ_o petit es diu que són *ligands de camp feble*, o també *ligands amb caràcter π -bàsic*; en aquest grup trobem els halurs, X^- , i lligands tous, com per exemple el tiocianat, SCN^- quan s'uneix pel S. Quan aquest lligand s'uneix pel N provoca un major desdoblament, Δ_o més gran.

Els lligands que provoquen un Δ_o gran són *ligands de camp fort*, són lligands amb caràcter π -àcid, és a dir que tenen orbitals π antienllaçant buits, com el CN^- o el CO , o orbitals d buits, com la trifenilfosfina, PPh_3 .

En línies generals, si fixant-se en l'àtom donador del lligand, el valor de Δ_o segueix l'ordre (aproximat, hi ha variacions) $\text{X} < \text{S} < \text{O} < \text{N} < \text{L-orbitals buits}$.

L'estat d'oxidació del metall també afecta al Δ_o : com *més elevat* és l'estat d'oxidació del catió metàl·lic *més gran* és el Δ_o . Complexos amb un *mateix lligand*, per exemple $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{n+}$ el complex amb Fe^{3+} tindrà un valor de Δ_o més gran que el de Fe^{2+} .



En *baixar en un grup* de la taula periòdica, pel mateix estat d'oxidació i els mateixos lligands, Δ_o *augmenta*. $\text{Ni}^{2+} < \text{Pd}^{2+} < \text{Pt}^{2+}$.



La dependència del desdoblament dels orbitals d en funció dels lligands, estat d'oxidació del metall i posició en el grup segueix la mateixa tendència en totes les geometries.

Distorsió Jahn-Teller

Hi ha alguns compostos octaèdrics que presenten *distorsió*: l'octaèdre pot ser allargat o comprimit en la direcció de l'eix z. Això passa quan els dos orbitals tipus e_g *no tenen el mateix nombre d'electrons*. Com que aquests orbitals són els que estan en les direccions dels enllaços, la repulsió amb els lligands serà més gran si hi ha dos electrons que si només n'hi ha un. Per tant en la direcció en la que hi hagi menys electrons en els orbitals d els lligands es podran apropar més. Degut a la diferent ocupació d'aquests orbitals, deixen de ser degenerats. En la figura 3.13 es mostra el diagrama d'energies per compostos allargats, que correspon a un compost d'un ió d^9 , com pot ser el Cu^{2+} i d'un compost amb un ió d^4 amb configuració electrònica d'*espín alt*.

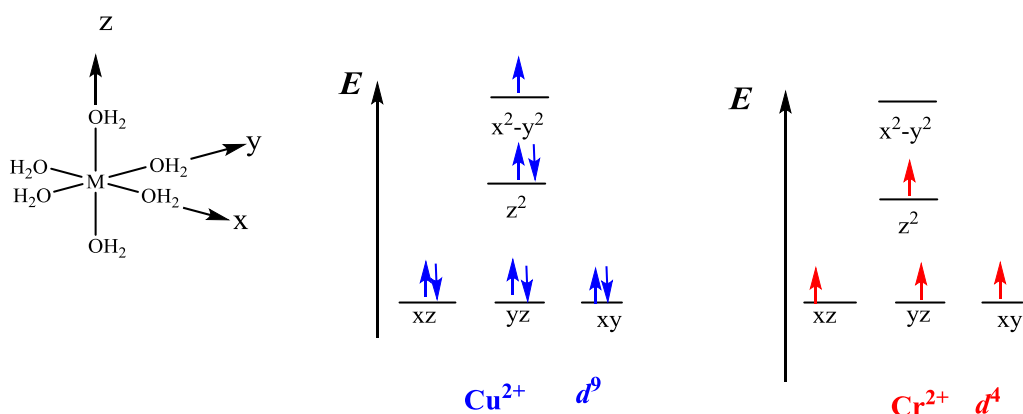


Figura 3.13 Desdoblament dels orbitals d per un compost octaèdric amb distorsió Jahn-Teller.

En tots dos casos l'orbital d_{z^2} té **més electrons** que el $d_{x^2-y^2}$, per tant la repulsió en aquesta direcció serà més gran i els lligands queden més allunyats. Com a resultat l'octaèdre és **allargat**.

En els composts que presenten un entorn octaèdric **comprimit**, vol dir que els lligands sobre l'eix z es poden apropar més, ja que hi ha menys repulsions electròniques, per tant vol dir que els orbitals estan invertits: l'orbital $d_{x^2-y^2}$ té **menor energia** que el d_{z^2} .

3.4.2 Geometria tetraèdrica

Considerem ara un compost de coordinació en el que l'ió metàl·lic té un entorn tetraèdric; és a dir els lligands estan disposats en els vèrtex d'un tetràedre al voltant de l'àtom central. En aquest cas no és tant fàcil de visualitzar quins orbitals s'estabilitzen (baixen en energia) i quins es desestabilitzen (pugen en energia) respecte a l'ió en un entorn esfèric de càrregues.

En primer lloc s'han de situar els eixos de coordenades. No es pot col·locar un eix en la direcció d'un dels enllaços ja que llavors s'està diferenciant aquest de la resta, ja que els altres no poden quedar sobre cap eix. Cal recordar que en un tetràedre els angles d'enllaç són $109,5^\circ$. Per resoldre aquest problema i que els quatre enllaços siguin iguals, cal col·locar el **tetràedre** inserit en un **cub**, com es pot veure en la figura 3.14. Els lligands es col·loquen en vèrtex oposats, de forma que en les dues cares, superior i inferior, quedin alternats.

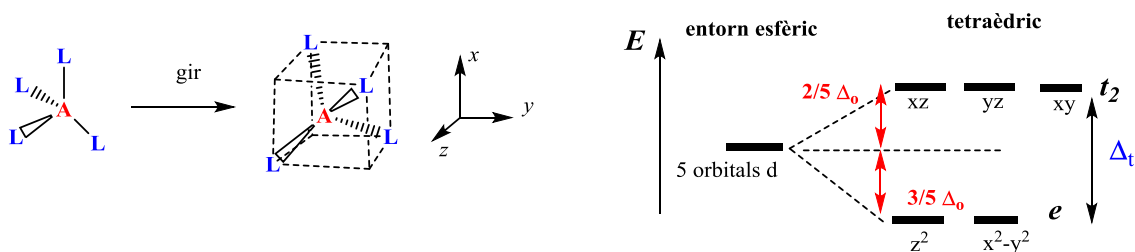


Figura 3.14 Desdoblament dels orbitals de en un entorn tetraèdric. Δ_t desdoblament del camp cristal·lí tetraèdric.

Ja es pot veure que amb aquesta disposició cap dels orbitals d té els seus lòbuls dirigits en les direccions de l'enllaç. Per tant la repulsió entre parell d'electrons de l'àtom central A i dels lligands L serà menor que en els complexos octaèdrics. Per tant $\Delta_t < \Delta_o$. I en general $\Delta_t < P$,

per tant acostumen a ser compostos d'*espín alt* ja que el camp cristal·lí és feble. Per aquesta geometria segueix sent vàlida la sèrie espectroquímica comentada en parlar dels complexos octaèdrics. El Δ_t també depèn del *catió metàl·lic* i els *l·ligands*.

En aquest cas els orbitals que s'*estabilitzen* són el d_{z^2} i el $d_{x^2-y^2}$, just al revés que en la geometria octaèdrica. I els que es *desestabilitzen* són els altres tres, d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} . En una geometria tetraèdrica, el nom d'aquests grups d'orbitals és: *e* (d_{z^2} i $d_{x^2-y^2}$) i *t₂* (d_{z^2} i el $d_{x^2-y^2}$).

Per tant el desdoblament és just al revés que en el complex octaèdric. I a l'igual que abans, com que hi ha **2 orbitals** que s'*estabilitzen* la seva energia disminueix en **3/5** de Δ_t i per cadascun dels **3 orbitals** que es *desestabilitzen* la seva energia augmenta en **2/5** de Δ_t .

En aquest cas també es pot calcular l'EECC:

$$EECC = n_e (-3/5 \Delta_t) + n_{t_2} (2/5 \Delta_t) + n^* P$$

Un dels factors que influeix en si un complex té geometria octaèdrica o tetraèdrica, és el valor de l'EECC. Com més estable és, des del punt de vista de configuració electrònica (EECC més negativa), més favorable és la formació del complex. Per tant, per un determinat ió metàl·lic, per exemple Cu^{2+} i l·ligands clorur, Cl^- , es pot considerar la formació del complex tetraèdric $[CuCl_4]^{2-}$ o be la del complex octaèdric, $[CuCl_6]^{4-}$. Segons els valors de Δ_t i Δ_o es pot trobar quina serà més favorable des del punt de vista electrònic. Ara be, hi ha altres factors que també influeixen en la selecció de la geometria, com són *efectes estèrics* i la *càrrega* del complex (en general s'evita la formació de complexos amb càrrega elevada). En aquest cas el compost de coordinació que es forma és el tetraèdric: $[CuCl_4]^{2-}$.

3.4.3 Geometria planoquadrada

Pels compostos amb **NC = 4** una altra possible geometria és la planoquadrada. Aquesta geometria es pot veure com una distorsió del octàedre, en el que s'allunyen molt els l·ligands en axial fins que es perden totalment. Per tant, basant-se amb el diagrama dels compostos octaèdrics amb efecte Jahn-Teller, es pot deduir el desdoblament dels orbitals d per aquesta geometria (figura 3.15).

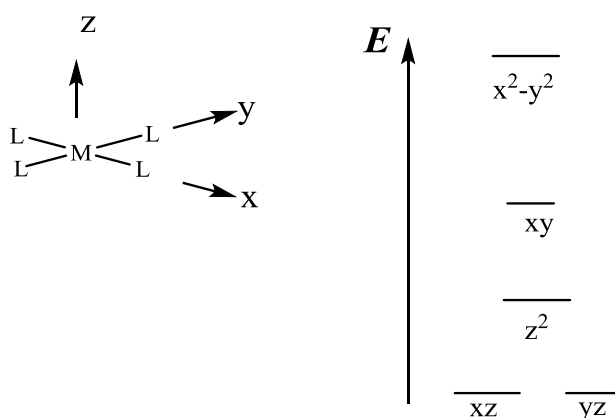


Figura 3.15 Desdoblament dels orbitals d per una geometria planoquadrada.

En aquesta geometria els 4 l·ligands estan en el *pla xy*, per tant l'orbital $d_{x^2-y^2}$ serà el de *major energia*, ja que és el que presentarà una major repulsió, entre els electrons en aquest orbital, amb

els dels lligands. El que quedarà per sota serà l'altre orbital que es troba en el pla xy , tot i que no té els lòbuls en les direccions de l'enllaç: d_{xy} . Entre els orbitals amb component z , el d_{z^2} , té una regió que es troba en el *pla xy* per tant aquest orbital tindrà major energia que els altres dos, d_{xz} i d_{yz} .

Per un determinat ió metàl·lic formant complexos amb $NC = 4$, depenent del desdoblament dels orbitals d podrà tenir geometria tetraèdrica o planoquadrada. Sempre es forma el complex amb la geometria més favorable energèticament, la que aporta major estabilitat al compost.

4. Reaccions No Redox

El grup de reaccions que no són de tipus redox és molt ampli ja que inclou totes les reaccions en les que no hi ha canvi en l'estat d'oxidació dels diferents elements.

Sovint quan es parla de reaccions no redox es classifiquen com:

- Reaccions *àcid-base*.
- Reaccions de *precipitació*.
- Reaccions de *formació* de *complexos*.

Ara be, en aquesta classificació en parlar de reacció *àcid-base* es parla de les característiques químiques dels *reactius*. En canvi quan es parla de reacció de *precipitació* es fa referència al *producte* format, a l'igual que en quan es parla de reaccions de formació de complexos. Ara be, com es veurà al llarg d'aquest capítol, les reaccions de precipitació o de formació de complexos es poden explicar segons algun model àcid-base.

Per explicar les reaccions àcid-base hi ha diferents *models*, ja que hi ha àcids i bases amb característiques molt diferents. Així es poden agrupar les reaccions en dos grans blocs:

- Les reaccions en les que hi ha *bescanvi de protons*, que s'expliquen pel *model de Brønsted*.
- Les reaccions en les que *no hi ha bescanvi de protons*.

Hi ha una sèrie de compostos que tenen propietats àcides o bàsiques, tot i que no intercanvien protons. Aquests compostos són molt variats i per cada tipus de compostos es fa servir un model determinat. Així doncs, pel grup de les reaccions en que *no hi ha bescanvi de protons* hi ha diferents models:

- *Model de Lux-Flood*: s'aplica a les reaccions entre òxids, i també permet explicar les reaccions de disgregació.
- *Model de Lewis*, que es basa en la idea de que un dels reactius té parells d'electrons solitaris i l'altre té orbitals buits. Aquest model permet explicar les reaccions de formació de complexos.
- *Model de Pearson*, que fa referència al caràcter dur o tou dels àtoms que interaccionen en una reacció. Permet explicar reaccions de precipitació, però també les reaccions de substitució de lligands en complexos.

Per tant, totes les reaccions no redox es poden explicar segons algun model àcid-base.

Les reaccions no redox són sempre entre compostos, mai entre elements. Una espècie en estat elemental (estat d'oxidació 0) quan reacciona canvia el seu estat d'oxidació, per tant la reacció formarà part del grup de reaccions redox.

En la figura 4.1 es presenten la classificació de les reaccions que no són redox, en funció del model que permet explicar-les i el tipus de compost al que s'aplica cada model.

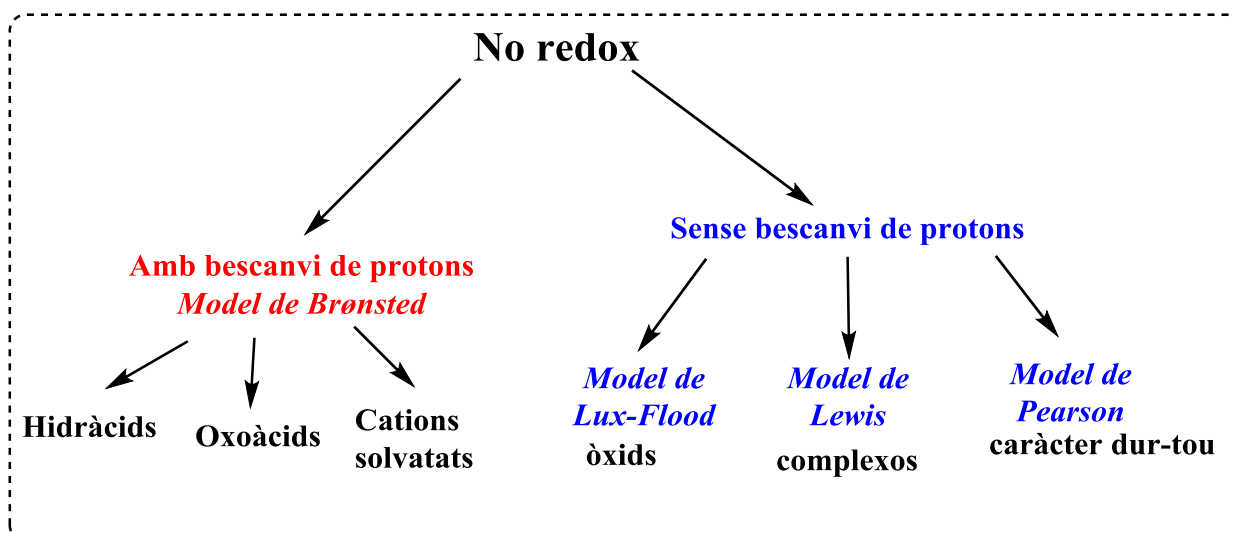


Figura 4.1 Classificació de les reaccions No Redox.

4.1 Model de Brønsted

Segons el model de Brønsted un *àcid* és l'espècie capaç de *cedir protons*, mentre que una *base* és l'espècie *acceptora* de *protons*. Per tant una reacció àcid-base segons aquest model és la reacció en la que hi ha *transferència* de protons “H⁺” entre un reactiu i l'altre. La reacció més típica és la que es dona entre l'hidròxid de sodi i l'àcid clorhídric:



Una espècie és *amfipròtica* quan és capaç d'acceptar o cedir protons, com per exemple l'*aigua*. Això es pot veure en les dues reaccions següents:



En aquesta reacció l'aigua cedeix un protó a l'amoníac. L'*aigua* actua com a *àcid* i l'*amoníac* com a *base*.



En aquesta reacció és al revés: l'*aigua* accepta un protó de fluorur d'hidrogen, per tant està actuant com a *base*. I el *fluorur d'hidrogen* actua com a *àcid*.

Quina diferència hi ha entre fluorur d'hidrogen i àcid fluorhídric? ²

Com ja s'ha comentat, *el protó “H⁺” no existeix com a tal*, en solució aquosa, que sovint s'escriu com H⁺(aq) en realitat l'espècie que hi ha en solució és l'*ió oxoni* H₃O⁺: Aquest ió forma enllaços per pont d'hidrogen amb les molècules d'aigua, fet que facilita la transferència del “H⁺” d'una molècula a l'altre. Degut a aquesta gran mobilitat de la càrrega positiva l'aigua és conductora del corrent elèctric. Cal recordar que hi ha un cert equilibri de dissociació:



tot i que està molt poc desplaçat cap a la formació dels ions, ja que la constant d'aquest equilibri és molt petita ($K_w = 10^{-14}$). Aquesta reacció es coneix amb el nom d'*autoprotòlisi de l'aigua* i la seva constant d'equilibri, és la constant d'autoprotòlisi o be producte iònic de l'aigua.

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-], \text{ i el } pK_w = -\log K_w = 14.$$

Totes les reaccions àcid-base són reaccions d'equilibri que estan desplaçades cap a la formació de l'espècie més feble.

Per tant, per saber en quin sentit va una reacció cal conèixer la força àcida o bàsica d'una espècie.

Una espècie àcida té una determinada constant d'equilibri, K_a i una espècie bàsica també té la seva constant d'equilibri, K_b . Tenint en compte que els valors d'aquestes constants sovint són molt petits, pot ser més pràctic parlar del pK_a o pK_b : $pK_a = -\log K_a$ i $pK_b = -\log K_b$.

Si per una determinada reacció es coneixen les constant d'acidesa i basicitat de les espècies involucrades es pot preveure en quin sentit es desplaçarà la reacció. Per exemple, la reacció:



Per una banda, el catió amoni NH_4^+ prové de la base NH_3 que té un $pK_b(\text{NH}_3) = 4,74$ i l'anió sulfur S^{2-} prové de l'espècie HS^- . El H_2S , com que té dos protons, té dues constants d'acidesa, K_{a1} que correspon a l'equilibri de pèrdua del primer protó i K_{a2} que correspon a la pèrdua del segon protó. En aquest cas, les espècies involucrades en la reacció es corresponen amb la K_{a2} i el $pK_{a2}(\text{H}_2\text{S}) = 12,96$.

Per tant, en aquesta reacció hi ha dues espècies *àcides*: NH_4^+ i HS^- i dues espècies *bàsiques*: NH_3 i S^{2-} . Per saber en quin sentit anirà la reacció cal saber quines són les espècies més febles, i per això cal comparar les seves constants o els seus pK .

En primer lloc cal saber el $pK_a(\text{NH}_4^+)$ i el $pK_b(\text{S}^{2-})$. Aquestes constants es poden trobar fàcilment ja que per un àcid i la seva base conjugada es compleix:

$$K_a K_b = K_w = 10^{-14} \quad pK_a + pK_b = 14.$$

Per tant,

$$pK_a(\text{NH}_4^+) = 14 - pK_b(\text{NH}_3) = 14 - 4,74 = 9,2$$

$$pK_b(\text{S}^{2-}) = 14 - pK_{a2}(\text{HS}^-) = 14 - 12,96 = 1,04$$

Si es compara el caràcter àcid del NH_4^+ i el HS^- : el $pK_a(\text{NH}_4^+) < pK_{a2}(\text{HS}^-)$ el que indica que $K_a(\text{NH}_4^+) > K_{a2}(\text{HS}^-)$ i per tant es pot dir que el HS^- és l'*àcid més feble*.

En quant a les dues espècies bàsiques: $pK_b(\text{S}^{2-}) < pK_b(\text{NH}_3)$, el que indica que $K_b(\text{S}^{2-}) > K_b(\text{NH}_3)$, i per tant la *base més feble* és el NH_3 .

Com que la reacció ha de desplaçar-se cap a la formació de les espècies més febles, es pot esperar que la reacció es desplaci cap a la dreta:



Per tant, sabent les constants d'equilibri es pot saber fàcilment en quin sentit va la reacció. Ara be, què passa quan no es disposa del valor d'aquestes constants? Cal poder conèixer de que depèn la força àcida, és a dir quins són els factors que afecten a la constant d'acidesa.

No tots els àcids de Brønsted són del mateix tipus, hi ha tres famílies, i els factors que condicionen la seva força àcida són diferents. Aquests tres tipus són:

- **Hidràcids**, per exemple, HCl.
- **Oxoàcids**, per exemple, HNO₃.
- **Cations solvatats**, per exemple [Al(H₂O)₆]³⁺.

4.1.1 Hidràcids

Aquest tipus d'àcids tenen una fórmula general **H_nX**. Quan n = 1, HX, correspon als halurs d'hidrogen. Com ja s'ha comentat anteriorment, aquests són compostos moleculars en fase gas i és quan reaccionen amb l'aigua que es dona la reacció àcida:



El grau de desplaçament d'aquest equilibri depèn de la *K_a*. Hi ha diferents **factors que poden afectar a la constant d'acidesa**:

- **Força de l'enllaç H-X**. En aquesta reacció hi ha el trencament de l'enllaç H-X, per tant com més feble sigui aquest enllaç més fàcil serà de trencar. Tenint en compte que en tots els casos l'enllaç és senzill, la força de l'enllaç depèn de la distància d'enllaç, que és igual a la suma dels radis: $d(\text{H-X}) = r(\text{H}) + r(\text{X})$. Per tant, la força de l'enllaç **depèn del radi de X**.

- **Electronegativitat de X**. Com més electronegatiu sigui X més atrau els electrons de l'enllaç cap a ell, i en principi, es podria esperar que perdés més fàcilment el "H⁺". Ara be, si aquest fos el factor més rellevant el HF seria un àcid més fort que el HCl i en realitat no és així.

- **Solvatació del H⁺**. Aquest procés té un valor de $\Delta H \ll 0$ però és el mateix per tots els hidràcids.

- **Solvatació de X⁻**. A l'igual que la solvatació del protó, aquest procés també té $\Delta H \ll 0$, però el seu valor depèn de l'anió. En el procés de solvatació l'anió s'envolta de molècules d'aigua, gràcies a l'atracció electrostàtica ió-dipol (**X⁻ ··· H₂O**). Com més petit sigui el **radi de l'anió** més forta serà la interacció amb l'aigua i més s'afavorirà la formació d'aquesta espècie. Cal tenir present que el radi dels anions és més gran que el radi atòmic, per tant, la interacció



- **Repulsions electròniques en l'anió X⁻**. La formació de l'anió implica que hi ha un electró extra sobre l'àtom i per tant, hi ha dues components a tenir en compte: **l'atracció nucli··· electró** serà més gran per àtoms X de radi menor i les **repulsions electró···electró**, que seran majors com més petit sigui el grup X.

Per tant, hi ha diversos factors que van en sentits oposats. El fet **experimental** és que en **baixar** en un **grup** el caràcter **àcid augmenta**. Per tant, el factor més important és la **força de l'enllaç**.

Pels halurs d'hidrogen, en augmentar la $d(\text{H-X})$ el *caràcter àcid* augmenta: $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$. El $\text{HF}(\text{aq})$ és un *àcid feble*, mentre que la resta són àcids forts.

En el grup 16 la tendència és la mateixa: $\text{H}_2\text{O} < \text{H}_2\text{S} < \text{H}_2\text{Se} < \text{H}_2\text{Te}$. L'aigua té un pH neutre, mentre que els altres són àcids, però el H_2S és un àcid més feble que el H_2Se .

Pels elements del grup 15 (NH_3 , PH_3 , AsH_3) té sentit parlar del seu caràcter àcid en solució aquosa? ³

Quan es comparen hidròcids amb la mateixa fórmula general H_nX , és a dir del mateix grup de la taula periòdica, la força de l'enllaç, per tant el radi de X, és el que explica la gradació del caràcter àcid. Ara be, *què passa en el cas dels àcids polipròtics?*

Pels *àcids polipròtics*, les constants d'acidesa van disminuint: $K_{a1} > K_{a2}$, com es pot veure en el cas del sulfur d'hidrogen, H_2S , $pK_{a1} = 7$ i $pK_{a2} = 13$. El radi dels dos àtoms enllaçats és el mateix i per tant es podria esperar que fos igual de fàcil perdre el primer que el segon protó. En canvi s'observa que no és així. Un cop ha perdut un protó costa molt més que perdre el segon.

L'anió HS^- té major densitat electrònica sobre el S que en el cas del H_2S (ja que té una càrrega negativa), tendirà a atraure menys els electrons de l'enllaç cap a ell, polaritza menys l'enllaç, i per tant serà menys favorable la formació del dianió S^{2-} ; per altra banda, en augmentar encara més la càrrega negativa sobre el S augmenten les *repulsions electró...electró*, fent que sigui menys favorable la formació de l'anió sulfur.

Com varia el *caràcter àcid-base al llarg d'un període*? Si s'analitzen els hidròcids del 2^{on} període: CH_4 , NH_3 , H_2O i HF , ja s'ha comentat que el HF és àcid, mentre que el NH_3 és bàsic, és a dir que el caràcter *àcid* augmenta en anar *cap* a la *dreta* de la taula periòdica. Perquè?

En avançar per un període, la càrrega nuclear efectiva *Z_{ef} augmenta*, ja que la càrrega nuclear augmenta però els electrons que es van afegint es col·loquen en el mateix nivell, és a dir que no apantallen al nucli. En augmentar Z_{ef} els electrons de la capa de valència estan més atrets i el radi disminueix. Ara be, la diferència en el radi de X (i per tant en la distància H-X) és causa suficient per canviar de caràcter bàsic, neutre o àcid? La resposta és que no ja que la variació en el radi no és tant important com quan es baixa en un grup.

En avançar per un *període* el que varia molt és l'*electronegativitat*; el valor màxim correspon al F. Per tant el que explica l'augment del caràcter àcid en avançar en un període és que augmenta l'electronegativitat, augmentant la polaritat de l'enllaç.

Per tant, el *caràcter àcid dels hidròcids*:

- Augmenta en avançar en un *període*, ja que augmenta l'*electronegativitat*.
- Augmenta en baixar en un *grup* ja que augmenta el *radi*.

En la taula 4.1 es recullen els valors de K_a i pK_a dels hidròcids del grup 17. Es pot veure que hi ha una diferència significativa entre la K_a del HF i la resta de HX : el HF és un àcid feble en aigua i la resta són àcids forts, però en solució aquosa no es podrà diferenciar la seva força àcida, ja que pels tres compostos el protó estarà totalment dissociat.

Així doncs, les solucions aquoses de HF contindran: HF(aq), F⁻(aq) i H₃O⁺, ja que hi ha l'equilibri



en canvi en les solucions dels altres hidròacids, l'espècie molecular pràcticament no està present a la solució, ja que l'equilibri està totalment desplaçat; per exemple la solució aquosa de HCl contindrà Cl⁻(aq) i H₃O⁺ ja que la reacció és:



Taula 4.1 Constant d'acidesa i pK_a pels compostos HX.

	<i>K_a</i>	<i>pK_a</i>
HF	6,5 · 10 ⁻⁴	3,2
HCl	10 ⁷	-7,0
HBr	10 ⁹	-9,0
HI	10 ¹⁰	-10,0

Caràcter bàsic dels anions Xⁿ⁻ (bases conjugades dels hidròacids)

El caràcter bàsic dels anions dependrà de la tendència que tinguin a captar protons i per tant està relacionat amb el caràcter àcid de l'hidròacid.

Com ja s'ha comentat, per la parella d'un àcid i la seva base conjugada, ***pK_a + pK_b = 14***. Per tant sabent el *pK_a* es pot conèixer el *pK_b*. Anàlitzem el caràcter bàsic del F⁻ i del Cl⁻. A partir de les constants d'acidesa es troba: ***pK_b(F⁻) = 14 - 3,2 = 10,8*** i ***pK_b(Cl⁻) = 14 - (-7,0) = 21,0***. Per tant, el ***pK_b(Cl⁻) >> pK_b(F⁻)*** i en solució aquosa el F⁻ presenta caràcter bàsic, o hidròlisi bàsica mentre que el Cl⁻ no, ja que la seva *K_b* és tant petita que no arriba a apreciar-se.

Així doncs, en dissoldre NaF(s) o NaCl(s) en aigua la solució té diferent pH. En principi, ambdós són compostos iònics, que es dissolen donant els ions solvatats. Això és el que passa en el cas del clorur de sodi:



Ara bé, en el cas del fluorur de sodi, un cop s'ha donat la dissolució de la sal, l'anió F⁻ presenta hidròlisi bàsica i segueix evolucionant fins arribar a l'equilibri:



El resultat és que la **solució de NaCl** té un **pH neutre** mentre que la de **NaF** té **pH bàsic**. La justificació d'aquest fet: el F és un àtom petit, per tant l'anió amb la càrrega negativa a sobre tendeix a compartir dos electrons per minimitzar les repulsions.

Per tant, en **baixar** en un **grup** el **caràcter bàsic** de l'**anió disminueix**.

Si ens centrem ara en analitzar el caràcter **bàsic** de **OH⁻**, **HS⁻**, **HSe⁻** i **HTe⁻**. A l'igual que en el cas dels halurs, en **baixar** en el **grup** l'anió té menys tendència a protonar-se per donar l'àcid, ja que com s'ha vist abans, el caràcter àcid augmenta en baixar en el grup (distància d'enllaç més gran). Si tenen menys tendència a protonar-se indica que tenen **menys** caràcter **bàsic**.

En el cas de l'**anió HS⁻**, té dues constants d'acidesa $K_{a1} \sim 10^{-7}$ i $K_{a2} \sim 10^{-13}$ d'ordre de magnitud molt diferent, així que quin és el seu comportament en aigua, **actua com a àcid o com a base?**

Les dues reaccions possibles són: que actuï com a **àcid**, llavors la reacció té la constant d'equilibri **K_{a2}** , mentre que si actua com a **base**, la constant d'equilibri serà la constant de basicitat **K_{b1}** ja que les espècies involucrades en la reacció són les que corresponen a la pèrdua del primer protó:



Com es pot veure, **$K_{b1} > K_{a2}$** per tant, l'anió **HS⁻** té **caràcter bàsic**.

Comparant el caràcter bàsic del OH⁻ amb el del HS⁻: el primer és una base forta mentre que el HS⁻ és una base feble. Per tant, solucions de la mateixa concentració d'aquest dos anions donaran pH bàsic però de diferent magnitud. Una solució de NaOH serà molt més bàsica que una de NaHS de la mateixa concentració.

La mateixa tendència (en baixar en el grup) s'observa amb els anions O²⁻, S²⁻, Se²⁻, Te²⁻. El **caràcter bàsic** segueix la tendència: **O²⁻ > S²⁻ > Se²⁻ > Te²⁻**.

Pot existir l'anió O²⁻ en solució aquosa? Indiqueu quines espècies hi haurà en solució quan es dissol en aigua Na₂O(s) i quan es dissol Na₂S(s). ⁴

El nitrur de sodi, Na₃N, és una sal que es pot trobar en estat sòlid. Quines espècies es pot esperar que hi hagi en solució quan es dissol aquest compost en aigua? ⁵

4.1.2 Oxoàcids

Els oxoàcids es caracteritzen per tenir els protons units a un àtom d'oxigen. Així hi ha un element central **E** unit a un grup **O-H** que és el grup àcid: **E-O-H**. La força àcida dels oxoàcids depèn de l'element central, ja que en tots els casos l'enllaç que es trenca és el O-H, i l'element E modula, en part, la força d'aquest enllaç.

Hi ha dos característiques de l'àtom central que influeixen en el caràcter àcid:

- **Electronegativitat**
- **Estat d'oxidació** (eo) i la **relació eo/r**.

Un compost amb una fórmula **EOH** depenent de l'electronegativitat (χ) de **E** serà un àcid o una base:

Si $\chi(E) > 1,7$ el compost és un *àcid*. En ser **E** un element amb electronegativitat alta indica que és un *no metall*, i per tant que forma un enllaç *covalent* amb l'oxigen, E-O-H. Un exemple ClOH, que com que té caràcter àcid s'escriu **HClO**. El valor de $\chi(\text{Cl}) = 3,0$.

Si $\chi(E) < 1,7$ és un compost *bàsic*. Un element amb electronegativitat baixa vol dir que té caràcter *metàl·lic*, per tant que l'enllaç que forma amb el OH és de tipus *iònic*, així que el compost està format per E^+ i OH^- . Un exemple és el compost **NaOH**, el valor de $\chi(\text{Na}) = 0,9$.

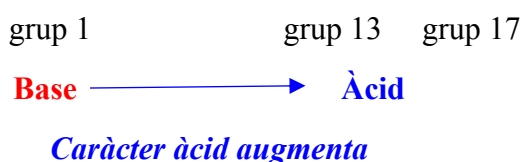
En el cas dels compostos de bor i d'alumini: **B(OH)₃** i **Al(OH)₃**. Els dos elements pertanyen al mateix grup de la TP, i els seus valors d'electronegativitat són: $\chi(\text{B}) = 2,0$ i $\chi(\text{Al}) = 1,5$. Aquesta diferència d'electronegativitat entre un i l'altre és el que fa que un sigui un *no metall* (**B**) i l'altre un *metall* (**Al**). Per tant, el compost **Al(OH)₃** és iònic amb una certa contribució covalent d'enllaç, ja que $\Delta\chi$ entre Al i O no és molt gran (els dos elements són del bloc p) i el seu comportament en aigua és *bàsic*. En canvi el B és un element no metàl·lic, la seva χ és més propera a la del O i forma enllaç covalent B-OH; per tant, en solució aquosa actua com a *àcid*.

Ara be, el cas del àcid bòric, B(OH)₃ o H₃BO₃ és *particular*, ja que el seu caràcter àcid en aigua no és degut al trencament de l'enllaç O-H, sinó a que pot agafar un grup OH^- de l'aigua, segons la reacció:



L'explicació per aquesta reacció és senzilla. El B té tan sols 3 electrons en la seva capa de valència, per tant la formació d'un quart enllaç que l'hi permeti assolir configuració de capa plena és molt favorable.

Per tant, en base a l'electronegativitat de l'àtom **E** el caràcter àcid o bàsic de les espècies **EO_xH_y** varia segons la seva posició a la taula periòdica:



Alguns elements no metàl·lics tenen diferents estats d'oxidació i per tant poden formar diferents oxoàcids. Un exemple és el clor, que té diferents oxoàcids de fórmula general **HClO_x**. L'equilibri àcid-base és:



Aquest equilibri estarà més desplaçat cap a la dreta com més àcid sigui el compost.

El Cl, que té 7 electrons en la capa de valència, pot tenir estat d'oxidació I, III, V i VII, depenent del nombre d'electrons que comparteix. Així que els oxoàcids són: **HClO**, **HClO₂**, **HClO₃** i **HClO₄**. En tots ells el H està unit a l'oxigen i la resta d'àtoms d'oxigen estan units per un doble enllaç al Cl.

Aquests oxoàcids, tot i que són del mateix element no tenen la mateixa força àcida, ja que presenten diferències significatives:

- L'**estat d'oxidació del clor**: com més elevat és, menor és el seu radi covalent.
- L'**electronegativitat**: com més positiu és l'estat d'oxidació més gran és. Un àtom amb estat d'oxidació positiu, està compartint part o tots els seus electrons de valència, per tant, l'apantallament sobre la càrrega nuclear és menor, i en conseqüència la seva Z_{ef} augmenta, respecte a la del àtom neutre. Tenint en compte que l'electronegativitat és la tendència a atraure els electrons d'un enllaç, en augmentar Z_{ef} també augmenta la χ .
- La **deslocalització de la càrrega negativa en l'anió** (la base). Com més deslocalitzada estigui la càrrega negativa en l'anió, més desplaçat està l'equilibri cap a la formació de la base. La deslocalització de la càrrega negativa depèn del nombre de formes ressonants que pugui presentar.

Per l'àcid hipoclorós, HClO, la base conjugada, l'anió hipoclorit, ClO⁻, no presenta formes ressonants i la càrrega està localitzada sobre l'oxigen. En canvi l'anió clorit ClO₂⁻ presenta dues formes ressonants, per tant la càrrega negativa està repartida entre els dos O. Una forma intuïtiva de veure-ho és que si la càrrega sobre cada oxigen és menor, la facilitat per protonar-se i tornar l'equilibri enrere és també menor (figura 4.2).

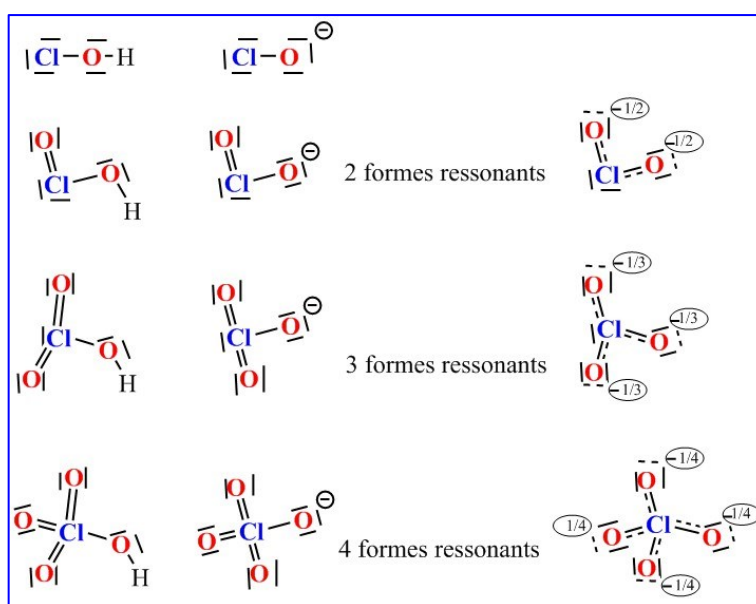


Figura 4.2 Oxoàcids i oxoanions del clor, HClO_x en els que es pot observar la deslocalització de la càrrega negativa.

Per tant, com **més elevat** és l'**estat d'oxidació**, **més deslocalitzada** està la **càrrega negativa** en l'oxoanió i més favorable que l'equilibri es desplaci cap a la dreta. Per altra banda, com **més elevat** és l'**estat d'oxidació** més **elevada** és **electronegativitat** del Cl, fet que també afavoreix la desprotonació del grup àcid O-H. L'àcid perclòric en aigua és un àcid fort. I per tant, la seva base conjugada, l'anió perclorat no presenta caràcter bàsic. Com més localitzada està la càrrega sobre l'anió més fàcil és que es protoni en solució aquosa, i per tant que generi medi bàsic (figura 4.3).

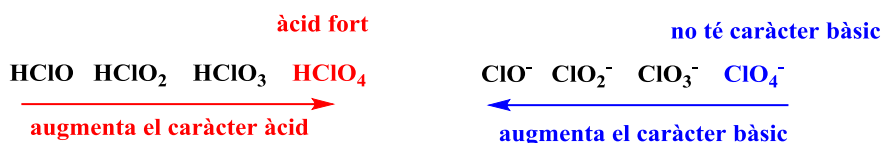


Figura 4.3 Variació del *caràcter àcid* dels *oxoàcids*, i variació del *caràcter bàsic*, dels *oxoanions*, segons l'estat d'oxidació de l'àtom central.

Si es compara la força àcida dels oxoàcids amb el mateix estat d'oxidació però *diferent àtom central*: HClO, HBrO i HIO el que tindrà un major caràcter àcid serà el que tingui un *radi menor* i un àtom central *més electronegatiu* (figura 4.4).

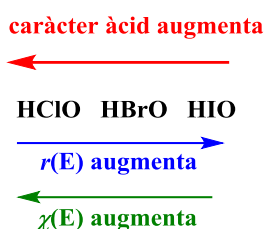


Figura 4.4 Variació del caràcter àcid en baixar en un grup, per un mateix estat d'oxidació.

Per tant, el caràcter àcid dels oxoàcids i dels hidràcids depèn de diferents factors; *en els hidràcids com més gran és el radi, més àcid és, mentre que en els oxoàcids, és al revés, els de radi més petit tenen major caràcter àcid.*

Regles de Pauling per conèixer el pK_a dels oxoàcids

Les regles de Pauling són unes regles *empíriques*. La fórmula de l'oxoàcid es pot escriure diferenciant els O units a H i els que estan units a l'àtom central per un doble enllaç. Així la fórmula queda $\text{EO}_p(\text{OH})_q$. Les dues regles són:

- a) $pK_a \approx 8 - 5p$
- b) En àcids *polipròtics* la diferència entre els diferents pK_a és: $\Delta pK_a \approx 4$ o 5 .

La pèrdua del segon protó costa més, és a dir el segon protó és menys àcid. Per exemple l'àcid sulfúric H_2SO_4 , es pot reescriure com $\text{SO}_2(\text{OH})_2$ i per tant, $pK_{a1} \approx 8 - 10 = -2$. És a dir que $K_{a1} = 10^2$, o sigui que el primer protó es dissocia totalment, és un *àcid fort*.

A partir de la segona regla de Pauling es dedueix que $pK_{a2} \approx 4 + pK_{a1} \approx 2$, és a dir que $K_{a2} \approx 10^{-2}$ i per tant la pèrdua del segon protó és un equilibri (àcid feble).

Per tant, $pK_{a2} > pK_{a1}$, ara be, *a què és degut això?*

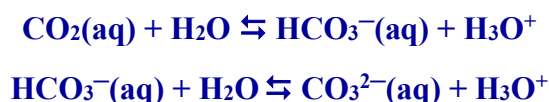
Si continuem amb el cas del H_2SO_4 : la K_{a1} gran, àcid fort, es justifica per estar el S en *estat d'oxidació* VI, per tant té una *electronegativitat* gran i el seu *anió* HSO_4^- té tres *formes ressonants*, amb la càrrega negativa repartida entre tres O, quedant una càrrega de $-1/3$ sobre cadascun d'ells.

Per altra banda, la desprotonació del HSO_4^- ja no és total, no és tant favorable la seva desprotonació. Això sembla contradictori amb el fet de que l'anió SO_4^{2-} té les càrregues més

deslocalitzades, ja que en lloc de repartir-se en tres posicions ho fa en quatre. Ara be, com que en aquest cas són dues les càrregues negatives, la fracció sobre cada oxigen és major, $-1/2$.

Les regles de Pauling es compleixen be pels diferents oxoàcids, *excepte* per dos oxoàcids del fòsfor: l'àcid *fosforós* o fosfònic (H_2PHO_3) i l'àcid *hipofosforós* o fosfínic (HPH_2O_2), ja que en aquests compostos no tots els H són àcids, és a dir no tots els H estan units a un O.

Hi ha dos oxoàcids que són *poc estables*: l'àcid carbònic H_2CO_3 i l'àcid sulfurós, H_2SO_3 . En solució aquosa és més estable l'òxid, CO_2 i SO_2 que l'oxoàcid, ara be, presenten igualment dues constants d'acidesa K_{a1} i K_{a2} . Per exemple, pel CO_2 els dos equilibris que hi ha en solució són:



Aplicant les regles de Pauling, es pot considerar la forma $\text{CO}(\text{OH})_2$ i per tant $pK_{a1} \approx 3$ i $pK_{a2} \approx 7$. Tenint en compte que K_{a2} és molt petita, la concentració d'anió carbonat en una solució aquosa de CO_2 , per exemple en l'aigua amb gas, serà molt petita.

Com que sempre la $K_{a2} \ll K_{a1}$ l'equilibri predominant, en una solució de l'oxoàcid polipròtic, és el primer (K_{a1}).

Oxoàcids amb més d'un centre

Les regles de Pauling no es poden aplicar a oxoàcids amb més d'un centre. Per aquest oxoàcids, com *més llarga* és la *cadena més* caràcter *àcid* té el compost.

Per exemple, si es compara l'àcid fosfòric, H_3PO_4 , i l'àcid difosfòric, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ es troba que la $K_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_4) < K_{a1}(\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7)$, els seus pK_{a1} són 2,1 i 1,0 respectivament.

Una forma d'explicar-ho és imaginar el $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ com derivat del H_3PO_4 en que s'ha substituït un H per un grup PO_3H_2 (figura 4.5). Aquest grup és més atraient d'electrons que el H, això fa que el P perdi densitat electrònica, per això atrau densitat electrònica de l'enllaç O-H, facilitant el seu trencament, o sigui, facilitant la desprotonació i per tant, augmentant el caràcter àcid.

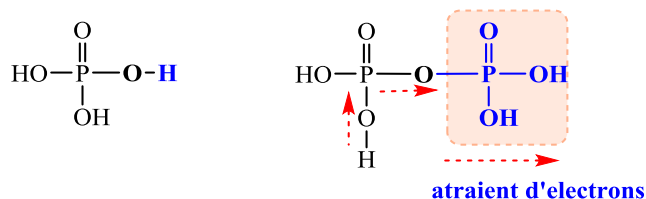


Figura 4.5 L'acidesa augmenta com més llarga és la cadena de l'oxoàcid.

4.1.3 Caràcter àcid dels cations solvatats

En solució els ions estan solvatats, envoltats de molècules de dissolvent. En solució aquosa els ions estan interaccionant amb molècules d'aigua, en general amb 6 molècules, $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ i $[\text{X}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n-}$, excepte els cations d'elements del 2ⁿ període que tan sols en tenen 4 al voltant $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4]^{n+}$; això és degut a que no poden sobrepassar l'octet, ja que en la capa de valència aquests elements tan sols tenen orbitals *s* i *p*, un total de 4 orbitals.

Generalment s'escriu $M^{n+}(aq)$ per representar el catió solvatat. Per exemple, quan es dissol el $NaCl(s)$ en aigua la reacció es pot escriure:



Ara be, en alguns casos és convenient escriure-ho en la forma d'aquocomplex, $[M(H_2O)_6]^{n+}$ per poder explicar les seves propietats.

Hi ha alguns cations que en aigua donen solució àcida. Es diu que aquests cations presenten *hidròlisi àcida*. Això és degut a que l'aquocatió pot presentar l'equilibri de desprotonació d'una de les molècules d'aigua. Per exemple, per un catió $M^{2+}(aq)$ l'equilibri és:



Com *més polaritzant* sigui el catió (relació *q/r gran*), més desplaçat està l'equilibri cap a la formació de H_3O^+ , i per tant *més àcid* és l'aquocomplex.

Una forma d'explicar-ho és que el catió polaritzant atrau densitat electrònica de l'enllaç $M^{n+}-OH_2$, quedant l'àtom d'oxigen pobre en densitat electrònica (δ^+); per compensar-ho, l'oxigen atrau densitat electrònica de l'enllaç $O-H$, llavors el que queda pobre en densitat electrònica és el H, i la presència de l'aigua del medi afavoreix la transferència del H^+ de l'aigua coordinada a l'aigua del medi (figura 4.6).

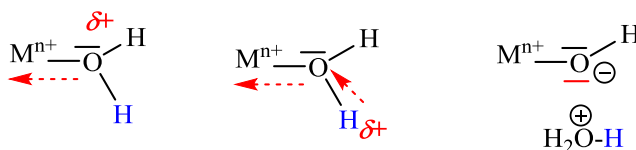


Figura 4.6 Efecte d'un catió polaritzant en la desprotonació de l'aigua coordinada.

Serà igual de favorable la desprotonació de la segona molècula d'aigua? ⁶

El *poder polaritzant* d'un catió depèn de la relació entre la càrrega que té el catió i el seu radi (*q/r*). Ara be, aquesta relació té matisos que diferencien els cations dels elements dels blocs s, p i d.

Pels *cations del bloc s*, la relació *q/r* explica be la diferencia en l'acidesa dels seus aquocations. Com *més gran* és la relació *q/r més àcid* és i per tant el seu pK_a és menor. Així doncs les solucions aquoses de Be^{2+} són *més àcides* que les de Mg^{2+} , ja que el radi del Mg^{2+} és més gran. Comparant dos ions del mateix període, com el Na^+ i el Mg^{2+} , l'efecte més rellevant és la diferencia de càrrega, sent més àcida una solució de $MgCl_2$ que una de $NaCl$. En realitat, una solució de $NaCl$ és neutre i la de $MgCl_2$ presenta un *lleuger* caràcter àcid.

Ara be, quan es comparen ions amb igual càrrega i radi similar, com poden ser Mg^{2+} i Cu^{2+} , però de blocs diferents, un és del *bloc s* i l'altre del *bloc d*, es troba que la solució aquosa de Cu^{2+} és més àcida que la de Mg^{2+} . Aquests dos ions són de períodes diferents i es podria pensar que la diferencia és deguda a aquest fet. Però si es compara l'acidesa de les solucions aquoses de Cu^{2+} i Ca^{2+} que són elements del mateix període, però amb radis diferents, també és més àcida la solució de Cu^{2+} .

Per tant, els cations d'elements del **bloc d** presenten **major caràcter àcid** del que cabria esperar basant-se en la relació q/r . Això és degut a que al llarg d'un període la Z_{ef} **augmenta**, i per tant és més correcte considerar que el **poder polaritzant** depèn de la relació Z_{ef}/r . Per exemple, una solució aquosa de $FeCl_2$ és menys àcida que una de $CuCl_2$ de la mateixa concentració. Com que l'anió és el mateix, el pH de la solució tan sols depèn del catió: **caràcter àcid $Fe^{2+}(aq) < Cu^{2+}(aq)$** ; la Z_{ef} augmenta en avançar cap a la dreta al llarg del període, i això fa que el radi iònic disminueixi. Ambdós factors fan que el poder polaritzant augmenti, **Z_{ef}/r $Fe^{2+}(aq) < Cu^{2+}(aq)$** .

Reprenem el cas esmentat abans, **$Mg^{2+}(aq)$ i $Cu^{2+}(aq)$** , que tot i tenir la mateixa càrrega i un radi similar tenen diferent caràcter àcid. Aquests dos ions tenen una càrrega nuclear efectiva diferent: **Z_{ef} del $Cu^{2+} > Mg^{2+}$** , per tant, el Cu^{2+} és més polaritzant, fet que explica que les seves solucions siguin més àcides que les de Mg^{2+} .

Els metalls del bloc d poden presentar diferents estats d'oxidació, i tal i com es pot esperar, com més gran és la càrrega de l'ió, més polaritzant és. En aquest cas les dues relacions són vàlides: q/r i Z_{ef}/r , ja que en ser més gran la càrrega (q), la Z_{ef} també és més gran. Per tant, **les solucions** aquoses de **Fe^{3+} són més àcides** que les de **Fe^{2+}** .

Els cations **metàl·lics** d'elements del **bloc p** també presenten un caràcter més àcid de l'esperat, basant-se en la relació q/r . Si es compara l'acidesa de les solucions aquoses de Sr^{2+} , Cd^{2+} i Sn^{2+} s'observa que el caràcter **àcid** augmenta **$Sr^{2+} < Cd^{2+} < Sn^{2+}$** , tot i que el radi iònic de Sr^{2+} i Sn^{2+} són similars. Per tant, un cop més l'efecte de la Z_{ef} és el factor rellevant en la diferència en l'acidesa. També cal tenir present que els metalls del **bloc p** tenen **menor caràcter metàl·lic**, degut a que la seva **electronegativitat** és més **gran** i els seus compostos tenen més contribució covalent d'enllaç.

Per tant, en tots els casos **l'acidesa dels aquocacions** (hidròlisi àcida) depèn del poder polaritzant del catió Z_{ef}/r . Per ions del bloc s, o ions d'un mateix element és el mateix considerar aquesta relació o la relació q/r .

4.1.4 Espècies en solució en funció del pH

Una de les qüestions importants és saber en quina forma es troba un element en funció del seu estat d'oxidació i el pH del medi. El primer que cal és tenir present si l'element és un metall o un no metall. Un element metàl·lic forma cations, en canvi un element no metàl·lic pot tenir estat d'oxidació negatiu i, en la majoria del casos, pot tenir també estat d'oxidació positiu; ara be, tot i que tinguin estat d'oxidació positiu no formen cations, sinó que formen anions, compartint els seus electrons amb altres àtoms.

Elements metàl·lics

Les sals són compostos iònics, i en molts casos el catió és un catió metàl·lic (no sempre, per exemple hi ha sals amòniques, amb el catió NH_4^+). Quan es dissol un compost iònic en aigua, el pH del medi dependrà del pH que generin els seus ions. Per altra banda, segons el pH del medi, tant l'anió com el catió es poden trobar en diferent forma. Per saber quines són les espècies presents en el medi cal analitzar tant l'anió com el catió.

D'una forma general es pot dir que quan s'afegeix medi bàsic a una solució d'una sal metàl·lica, en la que tenim l'aquocomplex $[M(H_2O)_6]^{n+}$:

- Pot ser que es formi un *precipitat*, que correspondrà a l'hidròxid metàl·lic $M(OH)_n$. A nivell experimental es pot observar realment la formació de precipitat que va cap al fons o be pot ser que tan sols s'observi una terbolesa. Aquesta terbolesa també correspon a un precipitat, el que passa és que les partícules poden ser molt lleugeres i no cauen al fons del recipient.

- Pot ser que en seguir afegint medi bàsic el precipitat es *redissolgui*, això vol dir que s'ha format una espècie iònica, soluble en aigua. L'espècie formada és un hidroxocomplex, amb 4 o 6 lligands, $[M(OH)_4]^{(4-n)-}$ o $[M(OH)_6]^{(6-n)-}$. El que s'observa és que el precipitat desapareix, o be la terbolesa desapareix obtenint-se una solució nítida, transparent (que no té perquè ser incolora).

Com ja s'ha comentat anteriorment, no s'ha de confondre *transparent* amb *incolor*. Solució transparent: la solució és clara, no es veuen partícules en suspensió. Una solució transparent pot ser acolorida o incolora: això fa referència al color de la solució.

Molts cations metàl·lics *precipiten* quan s'afegeix medi bàsic, però *no tots*. Que precipiti o no depèn de la *solubilitat* de l'hidròxid. Si és molt soluble (constant de solubilitat gran) es requeriria un pH alt per formar el precipitat i si aquest valor és superior a $pH = 14$, no s'observa la precipitació en solució aquosa.

Un catió que no té caràcter polaritzant, com pot ser el Na^+ , en solució aquosa està solvatat, $[Na(H_2O)_6]^+$, i segueix així tant en medi *àcid* com *bàsic*. L'hidròxid de sodi, NaOH és soluble, per tant, existeixen els dos ions en solució: $Na^+(aq)$ o $[Na(H_2O)_6]^+$ i $OH^-(aq)$. Així doncs el Na(I) es troba com $Na^+(aq)$ a qualsevol pH.

Ara be, molts cations metàl·lics en medi bàsic precipiten, ja que el seu hidròxid, de fórmula general $M(OH)_n$, és insoluble.

Com ja s'ha comentat, si el catió és polaritzant presenta hidròlisi àcida; la reacció d'hydròlisi es pot escriure per tots els cations solvatats, el que varia d'uns als altres és el valor de la constant d'equilibri, que és més gran com més polaritzant és el catió. Per tant, d'una forma general es pot escriure la reacció d'hydròlisi d'un catió solvatat com:



Les molècules d'aigua es poden anar desprotonant progressivament.



Ara be, les constants d'equilibri són cada cop més petites, així $K_{a2} < K_{a1}$. Per tant quan es parla del caràcter àcid d'aquest catió l'equilibri *més rellevant* és el primer, la pèrdua del *primer protó*.

En canvi, quan la solució es basifica, es va neutralitzant el H_3O^+ de forma successiva: primer el del primer equilibri, i quan ja està tot el catió metàl·lic en la forma $[M(OH)(H_2O)_5]^{(n-1)+}$ si es continua afegint base es neutralitza el H_3O^+ del segon equilibri.

Per un catió metàl·lic en estat d'oxidació II, com per exemple l'ió Mg^{2+} , els dos equilibris són:



en haver neutralitzant dos protons, de dues molècules d'aigua, es forma una espècie neutre, $[\text{M}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ que en realitat és el $\text{Mg}(\text{OH})_2$. En ser una espècie neutre és *insoluble* en medi aquos i precipita.

Quan el catió metàl·lic té estat d'oxidació III, com per exemple Fe^{3+} , la formació de l'espècie neutre es dona quan s'han desprotonat tres molècules d'aigua, per tant quan s'han desplaçat cap a la dreta les tres reaccions d'equilibri:



A l'igual que abans, l'espècie neutre formada $[\text{M}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ correspon a l'hidròxid $\text{M}(\text{OH})_3$. Tenint en compte que la majoria d'aquests hidròxids presenten una estructura cristal·lina que es descriu millor com un òxid hidratat, $\text{M}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, el precipitat format es pot escriure d'aquesta forma. Això es pot explicar pel caràcter polaritzant del catió M^{3+} .

Per tant, una solució que conté un ió metàl·lic, en *basificar* el medi, *precipita* l'hidròxid (o l'òxid, quan aquest ió té un cert caràcter polaritzant) i com *més polaritzant* sigui el catió (K_{a1} , K_{a2} , K_{a3} més grans), *menor* serà el *pH* necessari perquè comenci a precipitar.

Per altra banda, la precipitació dels hidròxids depèn de la constant de solubilitat K_s : com més petita sigui, més insoluble és el compost.



Un dels factors que influeix en la *solubilitat* de les sals és la *relació de radis* entre els ions implicats. En general, si els dos ions tenen un *volum similar* acostumen a ser sals *insolubles*, mentre que si la diferència de volums és gran són solubles. En aquesta línia, quan es comparen sals dels ions *alcalinoterris*, els *hidròxids són insolubles amb els cations de radi petit*, per tant els de dalt de tot del grup, com el Mg^{2+} , mentre que *sulfats o carbonats*, que són voluminosos, precipiten amb *cations voluminosos*, o sigui del final del grup, com Ca^{2+} o Ba^{2+} .

Per tant, en el cas dels hidròxids la *solubilitat* en solució aquosa segueix l'ordre següent:

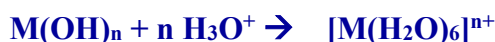


Per tal de que precipitin els hidròxids, per una mateixa concentració de catió M^{2+} , la solució de Ca^{2+} requereix una concentració de OH^- molt més gran, un pH molt més bàsic que el Mg^{2+} . Així quan es treballa amb solucions 0,1 M en afegir medi bàsic s'observa la precipitació del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en canvi gairebé no s'observa la precipitació del $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Tenint en compte les constants de solubilitat d'aquest dos hidròxids: $K_s(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 7,0 \cdot 10^{-6}$ i $K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 5,7 \cdot 10^{-12}$ es pot calcular a quin pH s'observaria la precipitació d'aquests hidròxids i es troba que el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ comença a precipitar a *pH > 9* mentre que el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ho farà a *pH > 12*.

Comparativament els $M(OH)_3$ són *molt més insolubles* que els $M(OH)_2$ ja que l'atracció electrostàtica $M^{n+} \cdots OH^-$ és més gran. Així per exemple: $K_s(Fe(OH)_3) = 2,7 \cdot 10^{-39}$, $K_s(Al(OH)_3) = 6,3 \cdot 10^{-32}$ i $K_s(Cr(OH)_3) = 6,7 \cdot 10^{-31}$; tots tres hidròxids tenen K_s molt petites i per tant a un pH < 7 ja comencen a precipitar. Tant el Al^{3+} com el Cr^{3+} poden començar a precipitar en forma d'hidròxid o òxid hidratat a un pH ≈ 4 mentre que el $Fe(OH)_3$ que té una K_s més petita es forma ja a pH < 4.

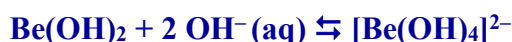
Tots els $M(OH)_n$ es dissolen quan s'afegeix medi àcid ja que es protonen els OH^- i per tant es recupera l'aquocatió.



Per tant els composts $M(OH)_n$ tenen *caràcter bàsic*.

Ara bé, quan el *catió és polaritzant* els seus *hidròxids i òxids* tenen caràcter *anfòter*: és a dir, es dissolen tant en medi àcid (comportant-se com a base) com en medi bàsic (actuant com a àcid). Quan en afegir medi bàsic a una solució d'una sal metàl·lica, primer s'observa la formació de precipitat (pot ser tan sols aparició de terbolesa) i en continuar afegint medi bàsic aquest es redissol és que s'està formant de nou una espècie iònica, un complex amb els grups OH^- ja que és el reactiu que s'està afegint en excés. El catió metàl·lic va incorporant grups OH^- al seu voltant, en diferents reaccions d'equilibri, formant diferents espècies iòniques, segons el pH del medi. En general es pot considerar que es forma un hidroxocomplex, amb 4 o 6 lligands OH^- . En formar-se una espècie iònica és soluble en aigua.

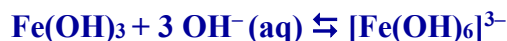
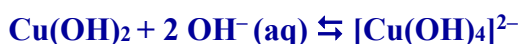
En el cas dels ions alcalinoterris, el catió Be^{2+} és molt polaritzant i per tant el seu hidròxid, $Be(OH)_2$ té caràcter *anfòter*, per tant en excés de base es redissol:



Cal tenir present que aquest catió és del segon període, i per tant no pot sobrepassar l'octet, per tant no pot tenir mai més de 4 lligands.

La resta de cations alcalinoterris no són prou polaritzants i no es redissol el precipitat de $M(OH)_2$ en excés de base.

Els cations de metalls de transició amb un cert caràcter polaritzant, com per exemple el Cu^{2+} o el Fe^{3+} , poden formar el complex ja que els seus hidròxids tenen caràcter anfòter:



Com més gran sigui la constant de formació del complex K_f més favorable serà la redissolució del precipitat. Per exemple, per ions M^{3+} :



Per tant, s'ha vist que hi ha diferents factors que afecten a com es troba un determinat ió metàl·lic en funció del pH del medi. L'*interval* de pH en el que pot romandre precipitat el $M(OH)_n$ depèn de les dues constants d'equilibri: K_s i K_f .

- El pH al que s'*inicia* la precipitació del $M(OH)_n$ depèn de K_s .

- El **pH** en el que es *redissol* el precipitat per formar l'hidroxocomplex $[M(OH)_6]^{3-}$ o $[M(OH)_4]^{2-}$ depèn d'ambdues constants, K_s i K_f .

Si K_s és *molt petita*, com passa en el cas del $Fe(OH)_3$, en solució aquosa *no* s'arriba a *redissoldre* el precipitat, tot i que aquest hidròxid té caràcter amfòter. En canvi, tant el $Al(OH)_3$ com el $Cr(OH)_3$ es *redissolen* en excés de medi bàsic, ja que la formació del complex és més favorable que la precipitació: $K_f > 1/K_s$.

En el cas del catió Mg^{2+} té menor caràcter polaritzant, per tant l'hidròxid *precipita* ja a **pH bàsic** i en solució aquosa no s'observa la redissolució del $Mg(OH)_2$; és a dir que a diferència del $Be(OH)_2$ té molt poc caràcter amfòter.

El mateix passa amb els hidròxids dels metalls de transició en estat d'oxidació II, els $M(OH)_2$ en general presenten caràcter *bàsic*, però si el catió és polaritzant (*Z_{ef}/r gran*), com passa amb el Cu^{2+} , tenen caràcter *amfòter*. Els $M(OH)_3$ tots tenen caràcter *amfòter* (encara que com s'ha indicat pel cas del ferro, no tots es redissolen en solució aquosa).

En el cas del Zn^{2+} , que no és un metall de transició és comparable als metalls del bloc s i p. Es pot comparar al Mg^{2+} , ja que estan en el mateix període, però la seva *Z* i la seva *Z_{ef}* són més grans, per tant té major caràcter àcid, i per tant, el seu hidròxid $Zn(OH)_2$ té caràcter *amfòter*.

Alguns dels *hidròxids amfòters* en solució aquosa són: $Be(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Cu(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$. El $Fe(OH)_3$ potencialment té caràcter amfòter però requereix d'un **pH >14**, per això en solució aquosa no presenta caràcter amfòter però sí en reaccions a fusió.

Com a resum:

- Hi ha cations metàl·lics que *no canvien* en funció del pH, sempre es troben com $[M(H_2O)_n]^+$.
- Altres que es poden trobar en dues formes: l'aquocatió $[M(H_2O)_m]^{n+}$ i l'hidròxid $M(OH)_n$.
- I uns altres es poden trobar en tres formes, l'aquocatió $[M(H_2O)_m]^{n+}$, l'hidròxid $M(OH)_n$ i l'hidroxocomplex $[M(OH)_m]^{n-}$.

<i>Àcid</i>	—————→	<i>Bàsic</i>
$[M(H_2O)_4]^+$	a qualsevol pH	(Li^+)
$[M(H_2O)_6]^+$	a qualsevol pH	$(Na^+, K^+ \dots)$
$[M(H_2O)_6]^{2+}$	a qualsevol pH	(Sr^{2+}, Ba^{2+})
$[M(H_2O)_4]^{2+}$	$M(OH)_2$	$[M(OH)_4]^{2-}$ (Be^{2+})
$[M(H_2O)_6]^{2+}$	$M(OH)_2$	$[M(OH)_4]^{2-}$ $(Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+})$
$[M(H_2O)_6]^{2+}$	$M(OH)_2$	$(Mg^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+} \dots)$
$[M(H_2O)_6]^{3+}$	$M(OH)_3$	(Fe^{3+})
$[M(H_2O)_6]^{3+}$	$M(OH)_3$	$[M(OH)_6]^{3-}$ (Cr^{3+}, Al^{3+})

Com ja s'ha comentat, el pH en que comença a precipitar l'hidròxid, $M(OH)_2$ o $M(OH)_3$ depèn de cada ió, a l'igual que el pH en la que aquest es redissol.

Els metalls en *estats d'oxidació elevats*, superiors a III, no poden existir en forma d'aquocatió sinó que es troben en forma d'*oxoanions*. Hi ha dos factors que permeten explicar aquest fet.

- Per una banda, a mesura que l'element va perdent electrons, la seva Z_{ef} es fa més gran, per tant els electrons restants estan molt més atrets; és per això que les *energies de ionització* van augmentant $I_1 < I_2 < I_3 < I_4 \dots$ el que dificulta la formació de cations amb estat d'oxidació elevat.
- Per altra banda, suposant que es formés el catió, com que Z_{ef} seria molt gran, el seu *poder polaritzant* també seria elevat, i en unir-se a les molècules d'aigua, aquestes perdrien ràpidament els protons, donant com a resultat la formació de l'oxoanió.

Per exemple, el Mn(VII) es troba en forma d'oxoanió, l'anió permanganat, MnO_4^- que té color violeta. El mateix passa amb el Mn(VI), que forma l'anió manganat MnO_4^{2-} , de color verd fosc i que tan sols és estable en medi molt bàsic. Cal no confondre aquests dos anions. El que es fa servir habitualment al laboratori és el permanganat, que tot i que és molt oxidant, és força estable en solució aquosa.

El Cr(VI) també forma oxoanions; es pot trobar en dues formes segons el pH del medi, el cromat CrO_4^{2-} i el dicromat $Cr_2O_7^{2-}$.

En els oxoanions de fórmula general MO_4^{n-} el metall comparteix tots els electrons de la capa de valència amb els àtoms d'oxigen, formant enllaços covalents. L'entorn de l'element metàl·lic és *tetraèdric* i hi ha formes ressonants, de tal forma que totes les distàncies M-O són iguals i tots els àtoms d'oxigen tenen la mateixa càrrega negativa.

En el cas del CrO_4^{2-} i el MnO_4^{2-} l'ordre d'enllaç M-O = 1,5 ja que hi ha 2 dobles enllaços a repartir en quatre posicions. I les dues càrregues negatives de l'anió estan repartides entre els 4 oxígens, per tant hi ha $\frac{1}{2}$ de càrrega negativa sobre cadascun. En la figura 4.7 (esquerra) es pot veure l'estructura de Lewis de l'anió cromat. En el cas del MnO_4^- hi ha una sola càrrega negativa repartida entre els quatre oxígens, per tant hi ha $\frac{1}{4}$ de càrrega negativa sobre cadascun. En aquest cas hi ha tres dobles enllaços repartits en quatre posicions, per tant l'ordre d'enllaç Mn-O és 1,75 (figura 4.7, dreta).

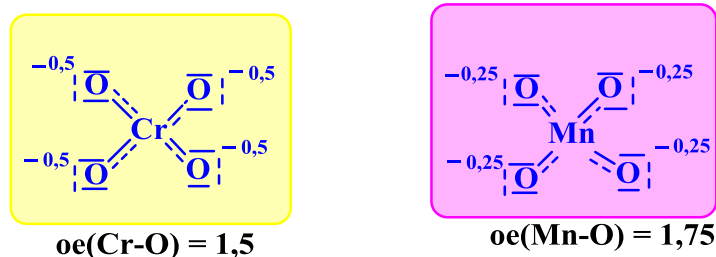


Figura 4.7 Estructura de Lewis resum de les diferents formes ressonants per l'anió cromat CrO_4^{2-} i per l'anió permanganat MnO_4^- .

En el cas del Cr(VI) ja hem dit que es pot trobar en dues formes en funció del pH del medi: l'anió CrO_4^{2-} que és de color *groc*, és l'espècie predominant en *medi bàsic*, mentre que el dicromat $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ de color *taronja* és l'espècie predominant en *medi àcid*.

La formació del dicromat a partir del cromat en acidificar el medi es pot entendre millor si es descriu en dues etapes, tal i com es pot veure en la figura 4.8. Per facilitar la comprensió de la reacció s'ha dibuixat una sola de les formes ressonants.

En primer lloc es protona un dels oxígens, formant l'hidrocromat, HCrO_4^- , i a continuació dos d'aquests anions poden donar una reacció de condensació, en la que s'allibera aigua i queda un dels oxígens actuant de pont entre els dos metalls.

En solució aquosa, els equilibris que donen lloc a la formació d'aigua, que és el dissolvent, estan desplaçats en aquest sentit (formació del dissolvent).

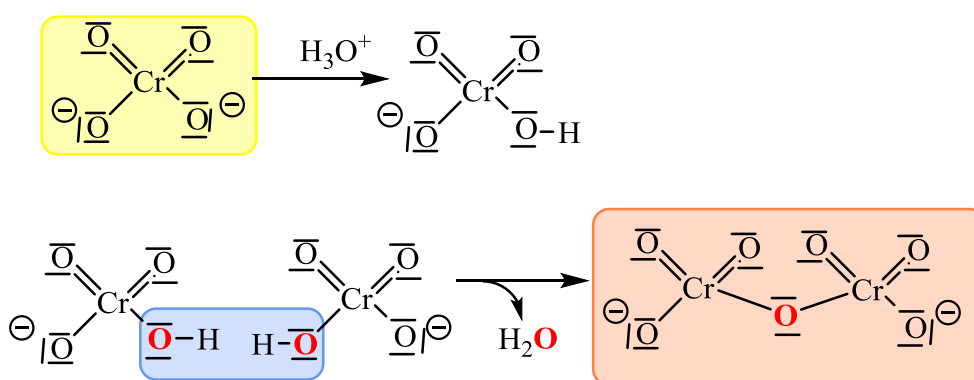


Figura 4.8 Formació de l'anió dicromat per protonació del cromat i posterior reacció de condensació. Per facilitar la visualització s'ha dibuixat una de les formes ressonants. En realitat els dobles enllaços estan deslocalitzats, i també la càrrega negativa.

A diferència de l'anió cromat, en que totes les distàncies Cr-O són iguals, en l'anió *dicromat* hi ha dos *distàncies Cr-O diferents*, segons si l'ordre d'enllaç és 1, amb l'oxigen pont, o més gran que 1, els oxígens terminals (Figura 4.9).

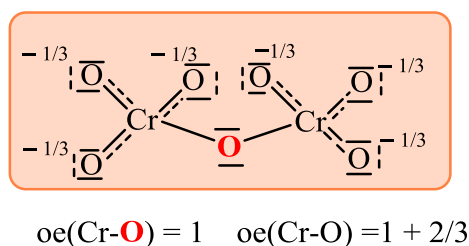
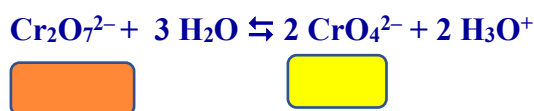


Figura 4.9 Estructura de Lewis del dicromat resumint les diferents formes ressonants existents per aquest anió.

En realitat hi ha un equilibri entre les dues formes en les que es troba el Cr(VI):



Quan s'acidifica una solució de cromat, es protona aquest anió i l'equilibri es desplaça cap a l'esquerra, formant-se el dicromat. En canvi, si a una solució de cromat si afegeix medi bàsic, es neutralitzen els protons que hi ha a la dreta, i per tant la reacció es desplaça en aquest sentit formant-se l'anió cromat.

Elements no metàl·lics

Els elements no metàl·lics poden presentar estats d'oxidació negatius i positius, que donen lloc a dos tipus diferents d'àcids: *hidràcids* i *oxoàcids*. Per tant, la forma en que es trobin en solució depèn de dos factors: la força àcida i el pH del medi.

En el cas d'*àcids forts*, sigui quin sigui el pH del medi estaran *desprotonats*, independentment de si és un hidràcid o un oxoàcid. Així doncs l'àcid clorhídric, **HCl** en aigua el trobem sempre com **Cl⁻** i **H₃O⁺**. Passa el mateix amb l'àcid nítric, **HNO₃**, que es troba totalment dissociat **NO₃⁻** i **H₃O⁺** o amb l'àcid perclòric, **HClO₄**, en que en solució sempre es troba l'anió **ClO₄⁻** i **H₃O⁺**.

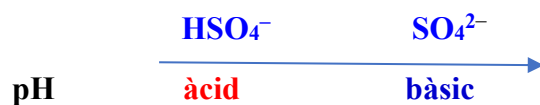
Així doncs: el **N(V)** es troba a qualsevol pH com anió **NO₃⁻**; el **Cl(VII)** es troba a qualsevol pH com anió **ClO₄⁻**; el **Cl(-I)** es troba a qualsevol pH com a ió **Cl⁻**.

En canvi, quan són *àcids febles*, tindrem diferents espècies segons el pH. A pH molt àcids hi haurà l'oxoàcid, la forma totalment protonada i a mesura que va augmentant el pH hi haurà diferents oxoanions

En el cas de l'àcid fluorhídric, **HF**, que és un àcid feble es pot trobar en dues formes: HF a pH àcid i F⁻ a pH bàsic.



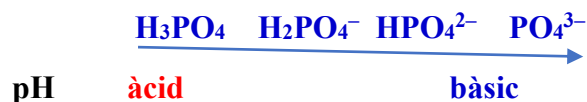
En el cas de l'àcid sulfúric, **H₂SO₄**, el primer equilibri de desprotonació està totalment desplaçat, és un àcid fort, però no el segon. Així que a pH molt àcids es troba com HSO₄⁻ i en augmentar el pH es troba com SO₄²⁻.



Per àcids dipròtics febles, com el **H₂S** es poden trobar tres espècies: H₂S pH molt àcid, a pH intermedis HS⁻ i a pH més bàsic S²⁻.



El valor de pH en el que predomina cada espècie depèn de les constants d'acidesa successives, *K_{a1}*, *K_{a2}*... En el cas de l'àcid fosfòric, **H₃PO₄**, que és un àcid feble, es poden trobar 4 espècies diferents:



4.1.5 Reaccions de condensació per formar polioxocompostos

Ja s'ha comentat que quan l'anió cromat CrO_4^{2-} està en medi àcid, forma l'intermedi HCrO_4^- i aquest per medi d'una reacció de condensació, es forma aigua i l'anió dicromat, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. De forma anàloga, els elements *no metàl·lics* també poden formar *polioxoanions*. Ara be, hi ha una diferència important: mentre que els oxoanions de metalls del bloc d donen la reacció de condensació a temperatura ambient, pels oxoanions dels elements del *bloc p* la reacció s'ha de fer *en calent*. O sigui que es requereix que hi hagi medi àcid, per tal de que es formi l'espècie àcida i cal aportar energia, en forma de calor.

Els oxoàcids, o les seves sals àcides, que tenen grups E-OH poden donar una reacció de condensació entre dues o més molècules o ions, formant l'enllaç **E-O-E** i alliberant aigua. Per exemple, a partir de l'hidrogensulfat, HSO_4^{2-} es pot obtenir el disulfat $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ (figura 4.10):

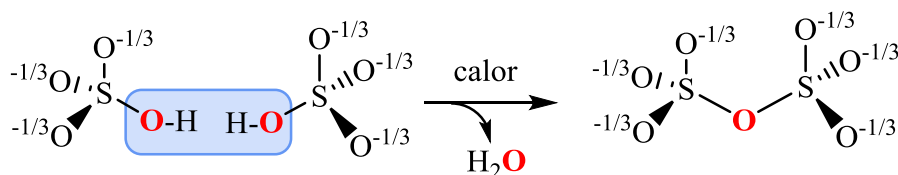


Figura 4.10 Reacció de condensació de l'anió hidrogensulfat per formar l'anió disulfat.

Tenint en compte que la geometria al voltant del S és tetraèdrica, l'anió disulfat, a l'igual que el dicromat, són dos *tetraèdres* compartint un *vèrtex*.

A partir dels derivats de l'àcid fosfòric es poden obtenir diferents compostos, segons el nombre de grups àcids que tinguin. A partir de l'hidrogen fosfat HPO_4^{2-} s'obté el difosfat, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, en el que dos tetraèdres amb el fòsfor al centre, comparteixen un vèrtex, el de l'àtom d'oxigen que fa de pont (figura 4.11).

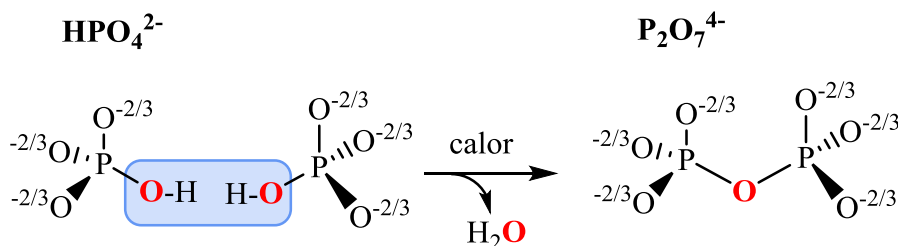


Figura 4.11 Reacció de condensació de l'anió hidrogenfosfat per donar l'anió difosfat.

A partir del dihidrogen fosfat, H_2PO_4^- que té dos grups àcid, es poden obtenir espècies *lineals*, com per exemple el trifosfat $\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}$ que pot seguir reaccionant pels grups àcids que l'hi queden, formant cadenes més llargues, o be pot formar espècies *cícliques*, com el trifosfat cíclic $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$. En la figura 4.12 es mostra la formació del trifosfat lineal. L'entorn de cada fòsfor és tetraèdric, i per tant en aquest anió els tetraèdres al voltant del fòsfor estan compartint vèrtexs. Els oxígens pont, degut als dos parells d'electrons que tenen localitzats sobre seu, presenten una

geometria electrònica (disposició de tots els parells d'electrons al seu voltant) tetraèdrica, per tant els àtoms P-O-P no estan alineats. L'estructura del trinuclear és en ziga-zaga, és a dir els enllaços P-O-P-O-P no formen angles de 180° sinó que l'angle P-O-P és de 122°.

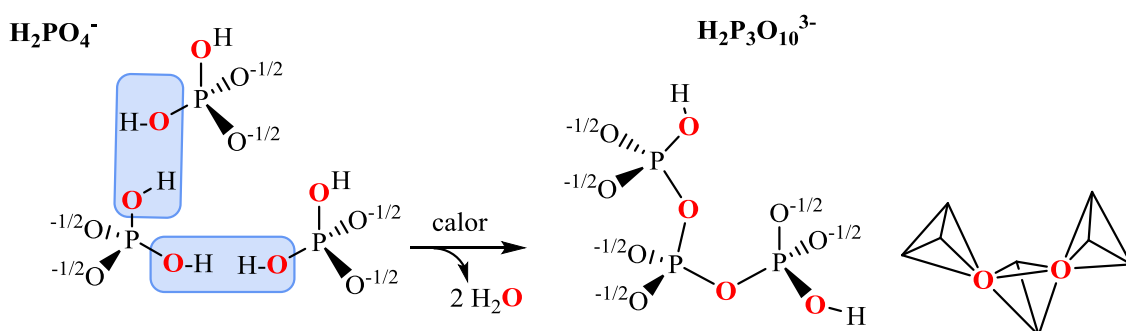


Figura 4.12 Formació del trifosfat lineal: els fòsfors queden alineats mentre que la seqüència P-O-P-O-P és en ziga-zaga degut a l'entorn tetraèdric de cada fòsfor.

La formació del trifosfat cíclic es mostra en la figura 4.13. En aquest cas cada fòsfor reacciona amb els dos grups àcids dels que disposa, formant un anell de 6 àtoms, en el que queden alternats els àtoms de P i els de O pont. Per tant, es pot veure com tres tetràedres compartint dos vèrtex amb els seus veïns. Degut a l'entorn electrònic tetraèdric, dels dos àtoms, P i O, l'anell no pot ser pla, i la conformació de cadira és la més estable.

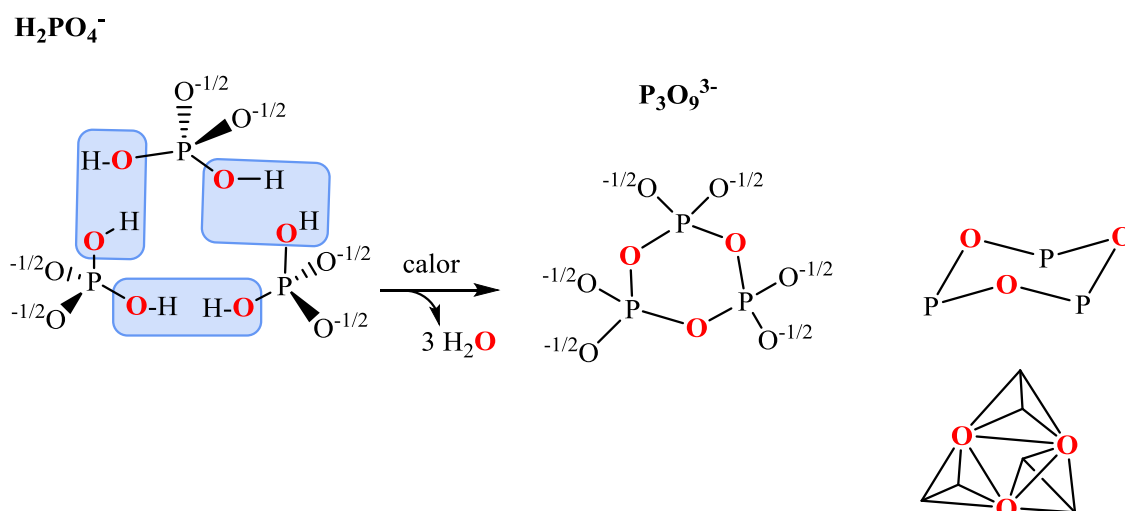


Figura 4.13 Formació del trifosfat cíclic. Al costat es pot veure la conformació de cadira de l'anell i la disposició dels tres tetràedres "PO₄" compartint vèrtexs.

Els anions trifosfat i difosfat tenen un paper clau en els **processos biològics**. Formen part del trifosfat d'adenosina, **ATP⁴⁻** i del difosfat d'adenosina, **ADP²⁻**. En aquests ions un dels fòsfors té enllaçada l'adenosina, que és un nucleòsid format per una base nitrogenada, l'adenina, i un sucre, la deoxiribosa (figura 4.14).

Els sucres tenen grups OH, **deoxiribosa-OH**, per tant poden donar reaccions de condensació amb els grups àcids del fosfat, **HO-P** formant-se l'enllaç **deoxiribosa-O-P**. Així doncs, la seqüència

és: **adenina-deoxiribosa-O-trifosfat** en el ATP^{4-} i **adenina-deoxiribosa-O-difosfat** en el ADP^{2-} (figura 4.14).

Aquestes dues espècies tenen un paper clau, com a font d'energia o reserva d'energia. La reacció és reversible, pot anar en un sentit o en l'altra; en els éssers vius pot anar en tots dos sentits, alliberant energia que agafa una altre molècula, quan va cap a la dreta, és a dir quan hi ha la hidròlisi del ATP^{4-} o absorbeix energia d'algun altre procés que s'estigui donant en la seva proximitat, per desplaçar la reacció cap a l'esquerra formant-se el ATP^{4-} .

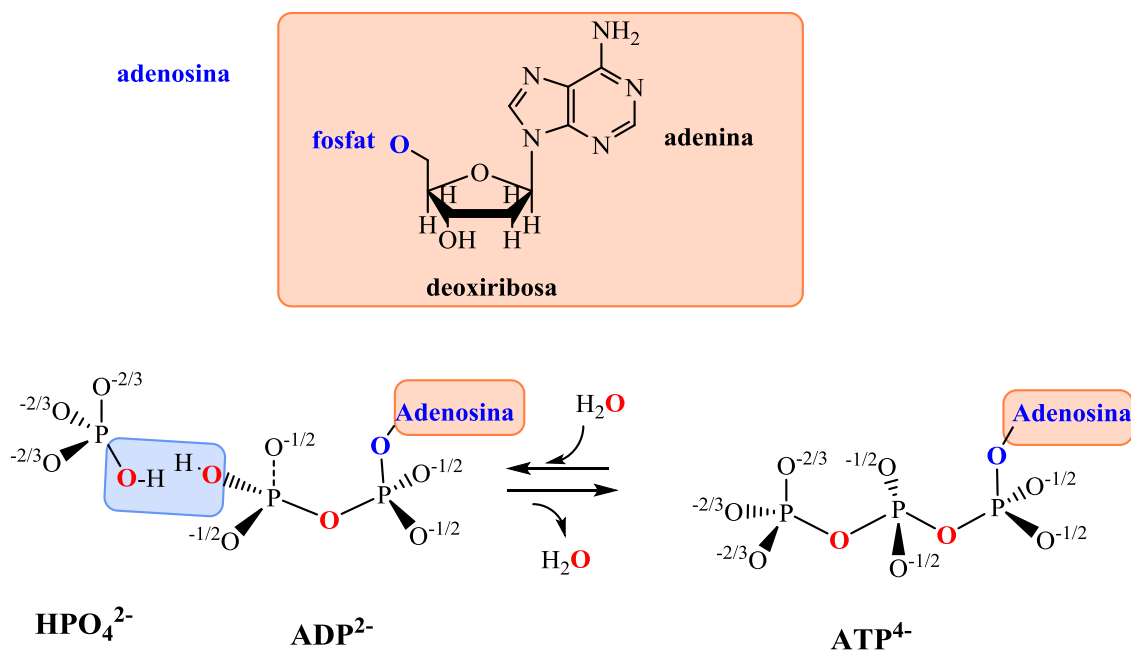
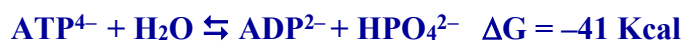


Figura 4.14 Reaccions de condensació entre el difosfat d'adenosina (ADP^{2-}) i l'hidrogen fosfat per formar el trifosfat d'adenosina (ATP^{4-}) i la reacció inversa: la hidròlisi de l' ATP^{4-} en la que se separa el fosfat terminal, donant el ADP^{2-} . En el requadre: l'adenosina.

Ja s'ha comentat que pels elements del **bloc d**, tan sols modificant el **pH** es dona la reacció de **condensació**, com s'ha vist pel Cr(VI), que es pot trobar en dues formes en funció del pH: cromat (medi bàsic) o dicromat (medi àcid). Aquest no és l'únic element del bloc d que presenta reaccions de condensació entre els seus oxoanions. Aquest tipus de reacció la presenten també els altres elements del grup 6 (**Mo** i **W**) i els del grup 5 (**V**, **Nb**, **Ta**).

Una de les qüestions que es pot plantejar és per què la resta d'elements del bloc d no donen reaccions de condensació. La resposta és bastant obvia, tot i que sovint no es para atenció al per què.

- Per formar polioxoanions cal que l'element formi **oxoanions**, i que un dels oxígens es pugui protonar, per poder donar la reacció de condensació.

- Tan sols formen oxoanions els metalls en *estat d'oxidació elevat*. Això només passa amb els del començament del període, que tenen *menor Z_{ef}* , tenen els electrons menys atrets i es més fàcil que els comparteixin. A partir del grup 7 els estats d'oxidació habituals són més baixos.

El *vanadi* pot formar oxoanions en estats d'oxidació IV i V. Si ens centrem en l'estat d'oxidació superior, **V(V)**, el seu oxoanió és el vanadat, **VO_4^{3-}** que és l'espècie que existeix en medi bàsic. A mesura que s'acidifica el medi, es pot protonar un dels oxígens, **HVO_4^{2-}** , o be dos dels oxígens, **$H_2VO_4^-$** , i aquestes espècies poden anar donant reaccions de condensació, formant-se diferents *polivanadats*. Es poden formar *cadena*s, en les que l'entorn del vanadi és *tetraèdric*, o be *clústers*, en els que l'entorn del vanadi és *octaèdric*, com per exemple el **$[V_{10}O_{28}]^{6-}$** . En medi *àcid extrem*, la forma existent és el catió vanadil: **VO_2^+** . La formació de les diferents espècies depèn de dos factors: el **pH** del medi, i la *concentració* de vanadi. En línies generals es pot considerar que les espècies predominants són:



Poden existir altres polivanadats, similars a l'anió decavanadat **$[V_{10}O_{28}]^{6-}$** que es pot veure en la figura 4.15. Aquest decavanadat està format per 10 octàedres amb el vanadi al centre de l'octàedre i oxígens al vèrtexs, o sigui octàedres **VO_6** , que estan compartint *arestes*.

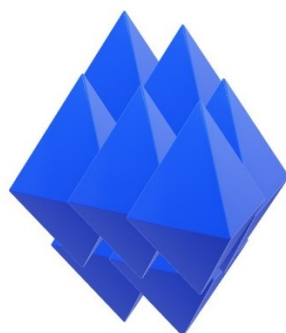


Figura 4.15 Ió decavanadat $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ format per 10 octàedres VO_6 compartint arestes. En la figura dos dels octàedres queden amagats pels que hi ha al davant.

En el cas del crom, tant en el cromat com en el dicromat l'entorn del Cr(VI) és tetraèdric, mentre que el *vanadi* pot presentar espècies amb entorn *tetraèdric*, *bipiràmide trigonal*, i *octaèdric* (com en el decavanadat). Aquesta diferència es pot explicar pel major radi que té el V, ja que la seva Z_{ef} és menor que la del Cr. En ser un àtom més voluminós hi caben més àtoms al seu voltant. De totes formes, tant si el vanadi es troba en un entorn tetraèdric com octaèdric, el nombre d'electrons al voltant del vanadi no canvia, tan sols estan distribuïts de forma diferent: en l'entorn tetraèdric hi ha un doble enllaç deslocalitzat, mentre que en l'entorn octaèdric tots els enllaços són senzills.

Quan es passa als elements dels *períodes 5^e i 6^e* el seu radi és més gran i la formació de 6 enllaços senzills és més favorable. Per tant, **Nb**, **Ta**, **Mo** i **W** formen *clústers* en els que els *octaedres*

“**MO₆**” comparteixen *arestes* formant espècies del tipus **[M₆O₁₉]⁸⁻**, com per exemple, l’anió hexamolibdat **[Mo₆O₁₉]⁸⁻**.

Tant el vanadi(V) com el vanadi(IV) en medi *molt àcid* es troben en forma de cations vanadil. Hi ha dos ions vanadil, *vanadil(V)*, **VO₂⁺** i *vanadil(IV)*, **VO²⁺**.

El mateix passa amb el **Ti(IV)** que en medi *molt àcid* es troba en forma de catió *titanil* **TiO²⁺**. Ara be, en un *gran rang* de **pH** es troba en forma de sòlid, **TiO₂** ja que és molt insoluble. Com que el seu estat d’oxidació és elevat, aquest òxid té caràcter *anfòter* i en medi *molt bàsic* es pot redissoldre donant l’anió titanat, **TiO₃²⁻**.

4.2 Model de Lux-Flood

El model de Lux-Flood serveix per explicar reaccions en les que no hi ha intercanvi de protons sinó que hi ha intercanvi o *transferència d’àtoms d’oxigen*.

Àcid: compost *acceptor* d’àtoms d’oxigen i forma un oxoanió.

Base: compost *donador* d’àtoms d’oxigen i queda en forma de catió.

Aquest model permet explicar *reaccions* que tenen lloc en estat *sòlid*. En general cal escalfar per tal de que es produeixi la reacció.

Les reaccions entre dos òxids s’expliquen be amb aquest model. Per exemple la reacció entre un òxid metàl·lic i un òxid d’un no metall:

- Els elements metàl·lics poden formar cations, en canvi els no metalls no. Per tant, *l’òxid metàl·lic pot cedir un “O”* i quedar en forma de catió.
- Els elements no metàl·lics quan presenten estat d’oxidació positiu poden formar oxoanions, per tant, *l’òxid d’un no metall pot acceptar “O”*.

Així en la reacció entre CaO i SiO₂ hi haurà una transferència d’un “O” del CaO cap al SiO₂.



Per tant, el **CaO** té caràcter *bàsic* i el **SiO₂** té caràcter *àcid*.

En el laboratori quan s’ha de fer servir el CaO(s), per exemple per utilitzar-lo com agent dessecant, es recomana protegir-lo de l’aire ambiental. Per què? ⁷

Hi ha un tipus de reaccions, anomenades *disgregacions o fusions*, que permeten solubilitzar substàncies molt insolubles. Del mot disgregar (desunir, separar) ve el nom de disgregació. La reacció es fa en calent, a temperatura prou elevada com perquè els dos reactius es trobin en estat fos, per això a aquestes reaccions també se les coneix com fusions.

Hi ha algunes disgregacions o fusions que són de tipus àcid-base i que es poden explicar segons el model de Lux-Flood.

Un dels reactius que es fa servir en aquest tipus de reaccions és l’hidrogensulfat de potassi, **KHSO₄**, com que aquesta espècie és àcida (l’anió té caràcter àcid) la reacció en la que participa és coneix com *disgregació àcida*.

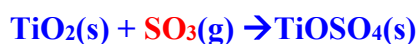
Com ja s'ha comentat abans, el diòxid de titani TiO_2 és una espècie molt insoluble en aigua. Una forma d'obtenir solucions que continguin Ti(IV) és fer una disgregació. En solucions molt àcides pot existir com a catió titanil TiO^+ , per tant el **TiO_2 pot actuar com a base** cedint un "O". Així que es requereix un agent disgregant que sigui àcid, que pugui acceptar "O". Aquest **disgregant àcid** és el **KHSO_4** . Ara be, d'entrada no és evident veure que aquesta espècie pot actuar com a àcid acceptant "O" i formant anions.

El **KHSO_4** és una **sal àcida**, per tant quan s'escalfa es dona la reacció de condensació per formar el disulfat de potassi **$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$** , com s'ha vist anteriorment. Ara be, si es continua l'escalfament aquest compost pot descompondre donant **K_2SO_4** i **SO_3** , i és aquest òxid el que té caràcter àcid i accepta el "O".

En una primera etapa es pot considerar la reacció de formació de l'òxid àcid:



A mesura que es va formant el SO_3 es va donant la reacció àcid-base entre els dos òxids, segons el model de Lux-Flood



bàsic àcid

En la figura 4.16 es pot veure la redistribució electrònica que dona lloc a la formació de l'òxid àcid.

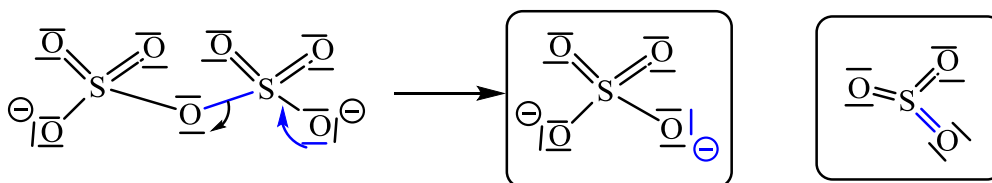


Figura 4.16 Descomposició tèrmica de l'anió disulfat.

L'òxid àcid, SO_3 , es forma "in situ" i a mesura que es forma va reaccionant amb l'òxid bàsic, TiO_2 per donar la sal.

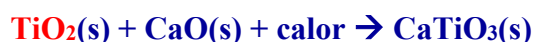
El **sulfat de titanil** format, **TiOSO_4** és una sal soluble en medi aquós sempre que sigui un medi molt àcid. A pH molt baixos és estable, i en solució hi haurà TiO^+ , HSO_4^- i SO_4^{2-} . Si no és gaire àcida, molt abans d'arribar a $\text{pH} = 7$ ja es forma el TiO_2 que com s'ha comentat, és molt insoluble.

Per tant la reacció global que té lloc és:



El titani(IV) no existeix com a aquocatió $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ ja que és molt polaritzant, i la forma més estable és l'ió titanil **TiO^{2+}** que té menor càrrega.

Ara be, el **TiO₂** té caràcter *amfòter* (ja que el Ti⁴⁺ té Z_{ef}/r gran), per tant pot reaccionar amb òxids bàsics, com és el **CaO**, actuant com a òxid àcid i formant l'oxoanió:



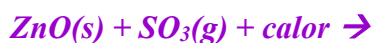
Àcid **base**

Per tant, el **TiO₂** que és molt insoluble en aigua, es pot solubilitzar per *disgregació*, tant reaccionant amb òxids àcids (**SO₃**) com amb òxids bàsics (**CaO**).

Quan ens trobem davant d'una reacció entre dos òxids, *com es pot saber quin òxid actua com a àcid i quin com a base?* El primer que cal fer és mirar el *caràcter metàl·lic* o *no metàl·lic* de l'element.

- Els *òxids* dels *no metalls sempre* actuen com a *àcid*.
- Els *òxids* dels *metalls* si el catió no té un marcat caràcter polaritzant actuen com a *base*.
- Els *òxids metàl·lics* de *cations polaritzants* poden actuar de les dues formes: com a base i com a àcid. És a dir, presenten *caràcter amfòter*.

Són possibles les següents reaccions? Si és així completeu-les i justifiqueu la resposta.



4.2.1 Criteris per saber quin caràcter àcid-base té un òxid

El caràcter bàsic o àcid d'un òxid depèn del caràcter metàl·lic de l'element. Com més caràcter metàl·lic té més bàsic és.

En principi quan tenim un *òxid d'un element metàl·lic*, es pot esperar que tingui caràcter *bàsic*. Ara be, això no és així quan el *catió metàl·lic és polaritzant* o té un estat d'oxidació elevat; en aquests casos pot ser:

- *Amfòter*: és a dir a més del caràcter bàsic propi dels òxids metàl·lics pot actuar com a àcid quan reacciona amb un òxid més bàsic que ell. Això passa amb *cations polaritzants* (q/r gran o Z_{ef}/r gran).
- *Àcid*: quan no existeix com a catió ja que el seu *estat d'oxidació* és *elevat*.

El caràcter metàl·lic a la taula periòdica disminueix al llarg d'un període, d'esquerra a dreta, i augmenta en baixar en un grup. Per tant, el caràcter àcid-base dels òxids està relacionat amb la seva posició a la taula periòdica.

- *Metalls del bloc s*: són els elements més metàl·lics per tant els seus òxids, M₂O i MO, tenen caràcter *bàsic*. L'única *excepció* és el **BeO** que té caràcter amfòter.

Justifiqueu perquè el BeO, tot i ser l'òxid d'un element metàl·lic presenta caràcter amfòter? ⁹

- *Metalls del bloc p*: el caràcter metàl·lic és menor, per tant el caràcter bàsic dels seus òxids també és menor. Els metalls que tenen *estat d'oxidació III* tenen una relació q/r gran (Z_{ef}/r). En estar cap al final del període la Z_{ef} és gran i és més gran com més elevada és la càrrega de l'ió.

Per tant, *menor caràcter metàl·lic i major poder polaritzant*, fa que tinguin caràcter *amfòter*. Així doncs, els òxids M_2O_3 dels elements **Al**, **Ga** i **In** tenen caràcter *amfòter*.

Els òxids MO_2 en reaccions a fusió també poden presentar caràcter amfòter, però *predomina* el seu caràcter *àcid*. El SnO_2 i el PbO_2 en solució aquosa no es comporten com a base.

Per un mateix element segons l'estat d'oxidació canvia el seu caràcter àcid-base: el *caràcter bàsic* del $SnO > SnO_2$ i el del $PbO > PbO_2$. Per altra banda, tenint en compte que Sn i Pb estan al mateix grup i que en baixar en el grup augmenta el caràcter metàl·lic, el *caràcter bàsic* del $PbO > SnO$.

- *Metalls del bloc d*: en avançar *cap a la dreta* al llarg del període, el *caràcter metàl·lic disminueix*, per tant també ho fa el caràcter *bàsic* dels seus òxids. Per altra banda, els elements de transició poden trobar-se en diferents estats d'oxidació, per tant, a major estat d'oxidació (*q/r* gran) menor caràcter bàsic de l'òxid. Quan disminueix el caràcter bàsic poden ser amfòters o en el cas més extrem àcids (que és quan ja no es comporten com a bases). A continuació es resumeix el comportament àcid-base dels òxids segons l'estat d'oxidació de l'element metàl·lic:

MO: els primers elements del bloc d, formen òxids amb caràcter *bàsic*. Per exemple **FeO**, **MnO**. En canvi els òxids dels elements del final del bloc tenen caràcter *amfòter*: **CuO**, **ZnO**.

M_2O_3 , MO_2 : són *amfòters*, ja que l'estat d'oxidació és més alt. Poden formar oxoanions, en guanyar un "O". Ara be, alguns d'aquests òxids tan sols mostren el seu caràcter amfòter quan es fa la reacció a fusió. Per exemple, el **Fe_2O_3** és molt insoluble en aigua i encara que s'afegeixi medi bàsic fort, no s'observa la seva redissolució. El mateix passa amb el **TiO_2** que amb una fusió bàsica, per exemple amb Na_2O , pot formar l'anió titanat, Na_2TiO_3 .

*Si s'escalfen conjuntament el Cr_2O_3 sòlid i el Na_2O sòlid, que es forma?*¹⁰

M_2O_5 , MO_3 , M_2O_7 : són *àcids*. Per exemple el **Mn_2O_7** , **CrO_3** , **V_2O_5** . Tots ells en reaccionar amb un òxid bàsic poden formar anions. *Cal tenir cura i no confondre CrO_3 i Cr_2O_3 .*

*Completeu les següents reaccions:*¹¹ *Cal tenir present que les reaccions que es realitzen en sòlid o a fusió no s'escriuen mai en forma iònica.*



*Indiqueu quins dels següents òxids pot reaccionar amb el $SO_3(g)$: $CaO(s)$, $Cr_2O_3(s)$, $CrO_3(s)$, $ZnO(s)$.*¹²

- *No metalls*: els seus òxids tenen caràcter *àcid*. Els no metalls es troben en el bloc p; en aquest bloc hi ha elements metàl·lics i no metàl·lics. En baixar en un grup augmenta el caràcter metàl·lic i els elements de més a l'esquerra tenen major caràcter metàl·lic. Per tant, pels no metalls *quan augmenta el caràcter metàl·lic, disminueix el caràcter àcid*.

En el *grup 13*, tan sols el **B** és un no metall, i el seu *òxid* és *àcid*; la resta del grup són elements metàl·lics. En el *grup 14*, els dos primers elements (**C**, **Si**) són no metalls i els seus *òxids* són

àcids. Els dos últims elements, Sn i Pb, són metalls; el Ge es troba al mig, és un semimetall, propietats intermèdies entre els dos. Des del punt de vista àcid-base els dos òxids, **GeO** i **GeO₂** tenen caràcter **amfòter**.

El mateix passa en el **grup 15**, on els primers elements són no metalls, l'últim, el bismut, és un metall, i l'antimoni, Sb, és un semimetall. Per tant, **N, P** formen **òxids àcids**, mentre que els altres tres elements **As, Sb, Bi** el seu caràcter àcid-base depèn de l'estat d'oxidació: **E₂O₃** caràcter **amfòter** i **E₂O₅** tenen caràcter **àcid**.

A la taula 4.2 es pot veure com varia el caràcter àcid-base dels òxids en funció de la posició dels elements en la taula periòdica. Els dos factors clau són:

- **El caràcter metàl·lic de l'element:** com **més metàl·lic** sigui l'element **més bàsic és el seu òxid**. Segons la posició de l'element a la taula periòdica ja es pot saber si és un metall o un no metall. A l'extrem dret hi ha els no metalls i a l'esquerra els metalls. Hi ha una gradació que depèn de l'energia de ionització, la facilitat que tenen per donar cations, que és una de les característiques dels elements metàl·lics. Per tant al llarg d'un període anant cap a la dreta disminueix el caràcter metàl·lic (la Z_{ef} augmenta) i en baixar en un grup el caràcter metàl·lic augmenta (el radi augmenta). Així doncs, per un òxid d'un element metàl·lic es pot esperar que tingui caràcter bàsic (amb alguna excepció degut al segon factor a considerar). Si tenim un òxid d'un element no metàl·lic sempre és un òxid àcid.
- **L'estat d'oxidació i poder polaritzant:** un element **metàl·lic** quan es troba en un estat d'oxidació elevat o té un important poder polaritzant (q/r gran, o Z_{ef}/r gran) els seus òxids **perden caràcter bàsic** podent presentar caràcter amfòter (quan l'estat d'oxidació no és molt elevat, M(II), M(III)) o caràcter àcid (quan l'estat d'oxidació és elevat, M(IV)-M(VII)).

Taula 4.2 Caràcter àcid-base dels òxids segons la posició a la taula periòdica. Blau: bàsic; rosa: àcid; groc: amfòter.

1	2		13	14	15		16	17
Li	Be		B	C	N		O	F
Na	Mg		Al	Si	P		S	Cl
K	Ca		Ga	Ge	As(III)	As(V)	Se	Br
Rb	Sr		In	Sn	Sb(III)	Sb(V)	Te	I
Cs	Ba		Tl	Pb	Bi(III)	Bi(V)		

òxids bàsics

òxids amfòters

òxids àcids

4.3 Model de Lewis

Segons aquest model, un **àcid** és una espècie que té **orbitals buits** i per tant pot acceptar parells d'electrons. **Base** és una espècie que té al menys un **parell d'electrons lliure** que pot compartir.

La reacció entre el **BF₃** i el **NH₃** es pot explicar segons el model àcid-base de Lewis. El B té 3 electrons i forma 3 enllaços σ , aquests enllaços es poden explicar amb la formació d'orbitals híbrids sp^2 del B. Els orbitals p implicats són els que es troben en el pla de la molècula, per exemple el pla xy. Per tant queda un orbital p buit, perpendicular a aquest pla, el $2p_z$. Per estabilitzar la molècula, es forma un enllaç π , deslocalitzat, per solapament d'aquest orbital amb els tres orbitals $2p_z$ dels 3 F. Com es pot veure en la figura 4.17, en la formació d'aquest enllaç π els àtoms de F aporten electrons a l'orbital $2p_z$ buit del B.

Per altra banda, la molècula d'amoniac, **NH₃**, té un parell d'electrons solitari sobre el N; es pot explicar per la formació d'orbitals híbrids sp^3 amb els orbitals $2s$ i $2p$ del N i un d'aquests orbitals híbrids conté un parell d'electrons.

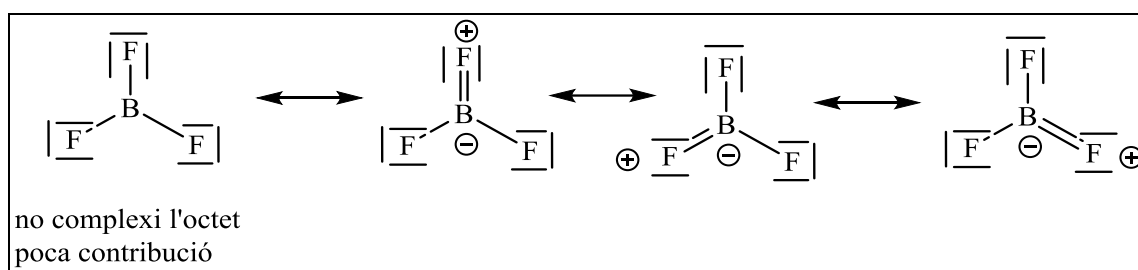


Figura 4.17 Formes de ressonància per la molècula de trifluorur de bor.

Quan es troben el **BF₃**, que necessita formar un enllaç per poder complir l'octet i el **NH₃** que té un parell d'electrons lliures, poden combinar-se solapant els dos orbitals **$2p_z(\text{B})$ buit** i el **$sp^3(\text{N})$ ple**, formant-se un enllaç **$\sigma(\text{B-N})$** (figura 4.18). Pel **BF₃** és més favorable la formació de l'enllaç B-N que la formació de l'enllaç π amb els F, ja que en aquest cas queda una certa càrrega positiva sobre els àtoms de F (+1/3), fet que és poc favorable ja que és un àtom molt electronegatiu (figura 4.17).

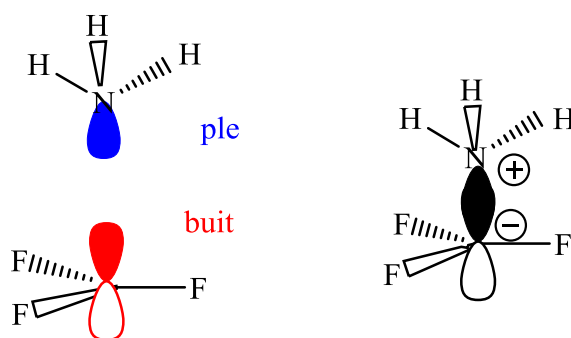


Figura 4.18 Formació de l'enllaç covalent datiu entre el **BF₃** i el **NH₃**.

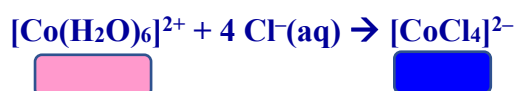
Per tant el BF_3 és un *àcid de Lewis* i el NH_3 és una *base de Lewis*. Es forma un enllaç covalent, per compartició de 2 electrons, que provenen d'un dels dos àtoms enllaçats, en aquest cas el N.

El model de Lewis permet també explicar les reaccions de formació de complexos o compostos de coordinació.

Com ja s'ha comentat en el capítol 4, un *complex* és una entitat formada per un *àtom central*, un metall, envoltat per altres àtoms, ions o molècules, que s'anomenen *ligands*, enllaçats a ell. La fórmula del complex s'escriu entre claudàtors. Un exemple de complexos són els aquocacions, dels que s'ha parlat en el model de Brønsted.

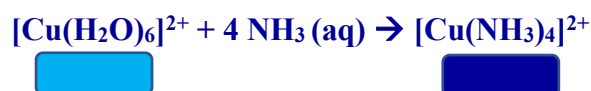
L'aquocació del Fe(II), $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, està format per l'ió Fe^{2+} que té una configuració electrònica $3d^6$; aquest ió pertany al 4^{art} període de la TP, per tant té els orbitals *3d parcialment ocupats* i els *4s* i *4p buits*. Per tant pot actuar com *àcid de Lewis*. Les molècules d'aigua tenen dos parells d'electrons solitaris sobre l'oxigen. Per tant, la molècula H_2O pot actuar com a *base de Lewis*.

Aquest tipus de compostos, en solució poden intercanviar els lligands si el complex que es forma amb el nou lligand és més estable. En canviar els lligands s'observa, en molts cassos, un canvi de color. Per exemple:



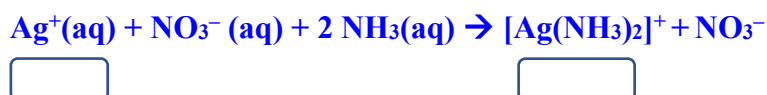
Amb els halurs, en general formen compostos amb 4 lligands (nombre de coordinació 4) ja que la càrrega de l'ió format és menor que si es coordinessin 6 lligands. El complex és més estable si la seva càrrega no és massa elevada (en general que no superi el 3, en positiu o negatiu).

Un altre exemple és:



En general els lligands són molècules neutres o anions. Hi ha molt pocs casos de lligands catiónics; això és degut a que cal que el lligand tingui al menys un parell d'electrons solitari.

El canvi de color s'observa quan l'ió metàl·lic és un metall de transició. No s'ha de confondre: *metall de transició* (orbitals d parcialment ocupats) i *metall del bloc d* (electrons de la capa de valència en orbitals d). Així doncs en la reacció del nitrat de plata amb amoníac no s'observa cap canvi de color, tot i que la reacció té lloc. El AgNO_3 és un compost iònic, soluble en aigua, per tant en solució es pot considerar que hi ha els dos ions. En el cas del catió Ag^+ està solvatat i la reacció que té lloc és la de substitució del lligand H_2O pel lligand NH_3 .



El catió Ag^+ té una configuració electrònica $4d^{10}$, per això és incolor, sigui quin sigui el lligand que està unit a ell. En ser un element del 5^è període té els orbitals $5s$ i $5p$ buits. Com més elevat és el nombre d'electrons de la capa de valència del metall, menor és el nombre de coordinació,

o sigui hi ha menys lligands al seu voltant; cal recordar que un lligand aporta 2 electrons per formar l'enllaç.

El model àcid-base de Lewis permet explicar reaccions entre espècies neutres. Un exemple és la reacció que té lloc entre el níquel metàl·lic i el monòxid de carboni:



El **Ni(0)** té una configuració electrònica $3d^8 4s^2$ per tant té orbitals **3d no ocupats** així com els **4p** i **4d**. Per tant, pot actuar com a **àcid de Lewis**.

L'estructura de Lewis del monòxid de carboni, **CO**, presenta un parell d'electrons sobre el C i un sobre el O, per tant pot actuar com a **base de Lewis**.



L'enllaç amb el Ni es forma amb el parell d'electrons que hi ha sobre el C, formant-se un enllaç Ni-C. Els compostos que tenen un enllaç entre un metall i un C s'anomenen compostos organometàl·lics. La molècula de **CO** quan actua com a **ligand** rep el nom de **carbonil**.

4.3.1 Caràcter bàsic de les amines

Ja s'ha dit que una base de Lewis és una molècula que té un parell d'electrons solitaris. Per tant, les amines són bases de Lewis. Hi ha diferents compostos derivats de l'amoniac, que de forma general es pot escriure com NY_3 on Y pot ser diferents elements o grups.

Dins del grup de les amines, segons quin tipus de grup sigui Y es pot diferenciar:

- **NR₃**: en que R representa un grup orgànic, un alcà, per exemple la trimetilamina, **NMe₃**.
- **NH₃**. L'amoniac o els seus derivats en que s'ha substituït algun hidrogen per un altre grup, com per exemple: hidroxilamina **NH₂OH**, o la hidrazina **H₂N-NH₂** (N_2H_4).
- **NX₃**: en que X és un halogen, com per exemple el trifluorur de nitrogen, **NF₃**.

Tots aquests compostos són bases de Lewis, però unes espècies són més bàsiques que d'altres. Per exemple: el **NH₃** és molt **més bàsic** que el **NF₃** que té molt **poc caràcter bàsic**. Que tingui poc caràcter bàsic vol dir que té poca tendència a compartir el parell d'electrons que hi ha sobre el N. Això vol dir que aquests electrons estan més atrets que en el NH_3 . La diferència entre les dues molècules és entre H i F. Si es comparen les electronegativitats de N, H i F:

$$\chi(\text{N}) = 3,0 \quad \chi(\text{H}) = 2,1 \quad \chi(\text{F}) = 4,0$$

es pot veure que en els enllaços **N-H** la densitat electrònica de l'enllaç es desplaça cap al **N**, en canvi en els enllaços **N-F** la densitat electrònica es desplaça cap al **F** (figura 4.19). Així doncs, en el cas del NF_3 el parell d'electrons està més atret pel nucli del N que en el cas del NH_3 , fet que fa disminuir la seva basicitat.



Figura 4.19 Diferència en la distribució de la densitat de càrrega en el NH₃ i NF₃ degut a la diferència d'electronegativitat dels àtoms enllaçats covalentment.

El **caràcter bàsic** de diferents amines segueix la tendència següent:



Es pot veure que com **més donador d'electrons** (menys electronegatiu) és el substituent, **més bàsica** és l'amina. O dit d'una altra forma, com més atraient d'electrons és el substituent (més electronegatiu) menys caràcter bàsic té la amina.

4.3.2 Caràcter àcid dels àcids de Lewis del tipus BX₃

A l'igual que passa amb les amines, per les molècules del tipus BX₃, el seu caràcter àcid també depèn del substituent. Un àcid de Lewis es caracteritza per tenir **orbitals buits**, en aquest cas, com **menys densitat electrònica** hi hagi **sobre el B**, **més caràcter àcid** tindrà.

Per tant, es podria esperar que com més electronegatiu fos el grup X més àcid seria el compost BX₃. Això es compleix quan es comparen BCl₃ i BBr₃.

Experimentalment el **caràcter àcid** d'aquests compostos segueix la tendència **BCl₃ > BF₃ > BBr₃**.

L'anomalia és el BF₃. Això és degut a que com ja s'ha comentat, per tal de complir l'octet, es forma un enllaç π deslocalitzat entre els tres enllaços B-X. Aquest enllaç es forma amb 2p(B)-np(X), per tant es forma un enllaç pπ-pπ. Ara bé, el solapament entre els orbitals p serà més fort com més propers estiguin els dos àtoms, és a dir per X amb radi menor, com és el F.



Com més favorable sigui l'enllaç π, menys caràcter àcid tindrà el compost, ja que està fent servir l'orbital p buit per la formació del sistema π.

Així doncs, hi ha **dos factors** que es contraposen: **electronegativitat** del grup X i força de l'**enllaç π**. El resultat és que en el cas del **BF₃** el factor predominant és la formació de l'**enllaç π** que fa disminuir la força àcida d'aquest compost.

4.3.3 Altres reaccions

Les reaccions d'alguns compostos amb aigua es poden explicar també segons el model de Lewis; per exemple la reacció del SO₃(g) amb aigua. Aquesta reacció és molt exotèrmica i és la que

explica que la reacció del H_2SO_4 amb aigua sigui també molt exotèrmica, ja que aquestes solucions contenen petites quantitats de $\text{SO}_3(\text{g})$.



Orbitals 3d buits parells d'electrons

En la molècula de SO_3 el S en ser del 3^{er} període té orbitals *3d buits*, per tant pot actuar com a *àcid de Lewis*. Mentre que la molècula H_2O té *parells d'electrons* sobre l'O, per tant pot actuar com a *base de Lewis*.

Aquest model també permet explicar el caràcter àcid de l'àcid bòric, H_3BO_3 . La fórmula d'aquest oxoàcid es pot escriure com $\text{B}(\text{OH})_3$, que s'ajusta més al seu comportament àcid. A diferència dels altres oxoàcids, no té cap doble enllaç B-O, i com que el B és molt poc electronegatiu no és desprotona cap grup B-OH. El seu caràcter àcid en solució aquosa és degut a que accepta un grup OH^- .

L'àcid bòric pot acceptar més d'un grup OH^- ?¹³



Àcid **Base**

La dissolució del H_3BO_3 en aigua presenta caràcter àcid gràcies a la reacció:



Cal recordar que totes les reaccions són equilibris, que estan més o menys desplaçats. Quan una reacció està molt desplaçada, s'acostuma a escriure \rightarrow , per exemple quan és un àcid fort, mentre que si és una reacció que no està molt desplaçada, amb constants d'equilibri petites, com per exemple un àcid feble, s'escriu la doble fletxa \rightleftharpoons .

Un altre tipus de reaccions que es poden explicar segons el model de Lewis són les *reaccions entre fluorurs*; per exemple, la reacció que té lloc entre el pentafluorur d'antimoni, SbF_5 i el fluorur de sodi, NaF .

El pentafluorur d'antimoni, SbF_5 , és un compost molecular; degut a que és una molècula voluminosa, les forces de Van der Waals són prou grans com per trobar-lo en fase líquida a temperatura ambient. L'antimoni és del 5^è període, i la formació del SbF_5 es pot explicar per la formació d'orbitals híbrids sp^3d del Sb. En la formació d'aquests orbitals híbrids fa servir tan sols un *orbital d*, n'hi queden quatre més que estan *buits*. Per tant la molècula SbF_5 pot actuar com *àcid de Lewis*.

Per altra banda, el NaF és un sòlid iònic, i com a tal, a temperatura ambient es troba en estat sòlid. Dels dos ions presents en el sòlid el que pot actuar com a *base*, ja que té parells d'electrons lliures, és l'anió F^- .

Aquest dos compostos poden reaccionar formant una sal, el hexafluoroantimoniat de sodi, $\text{Na}[\text{SbF}_6]$ i la reacció que té lloc és:



Àcid **base**

Una altra reacció d'aquest tipus és:



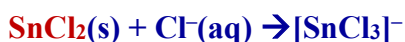
En aquest cas, en ser els dos reactius sòlids a temperatura ambient (dos sòlids iònics), cal fer la reacció a alta temperatura, a *fusió*; és a dir quan els reactius estan en fase líquida.

També es pot aplicar el model de Lewis per explicar la major solubilitat del clorur d'estany en una solució que contingui clorurs, que en aigua pura.

*Per què el SnCl₂ és poc soluble en aigua?*¹⁴

El **SnCl₂** és *molt soluble* en **HCl(aq)** o en general, en una solució que contingui Cl⁻. Els compostos més solubles en aigua són els compostos iònics, per tant vol dir que el SnCl₂ en presència de Cl⁻ forma un ió, un ió complex.

El **SnCl₂** té orbitals *5p i 5d* (encara que aquests no els arriba a fer servir) *buits*, per tant pot actuar com a *àcid de Lewis*. Per altra banda, el Cl⁻ té 4 *parells d'electrons* lliures, per tant pot actuar com a *base de Lewis*. La reacció que té lloc és:



Àcid **base**

L'estany té 4 electrons en la capa de valència, per tant, en l'estat d'oxidació II conserva dos electrons, és a dir que tant en el complex format, **[SnCl₃]⁻**, com en el **SnCl₂** el Sn(II) té un *parell d'electrons* solitari i per tant aquests compostos poden actuar com a *base*, enfront d'alguna altra espècie amb major caràcter àcid. Per tant el **SnCl₂** té *caràcter amfòter*.

En canvi, els halurs d'estany(IV), **SnX₄** tan sols tenen *caràcter àcid*. Tenen els orbitals *5d buits*, i poden formar ions complexos amb geometria octaèdrica:



Les propietats físiques dels halurs d'estany(IV) depenen molt de l'halogen. SnF₄ és el que té més caràcter iònic d'enllaç. Pels altres halurs, més voluminosos, en ser el Sn⁴⁺ un catió polaritzant, l'enllaç té un marcat caràcter covalent, iònic-covalent, però dona lloc a sòlids moleculars.

Una altra reacció d'interès i que es pot explicar pel model *àcid-base de Lewis* és la formació de l'anió triiodur, **I₃⁻**. El iode elemental, I₂, es troba en estat sòlid a temperatura ambient. *Per què?*¹⁵

En ser el I₂, una molècula apolar és poc soluble en aigua. Una forma de solubilitzar-lo és convertint-lo en una espècie iònica.



L'anió I^- pot actuar com a *base*, ja que té parells d'electrons solitaris, per tant el I_2 actua com a *àcid*. L'*orbital buit* en la molècula I_2 és el σ^* ; aquest orbital està relativament a baixa energia, més baix que el de la molècula de Cl_2 , per exemple. Això és degut a que en ser la distància I-I gran, la força de l'enllaç és menor, i per tant la diferència d'energia entre l'orbital enllaçant i l'antienllaçant és menor.

4.4 Model de Pearson: caràcter dur i tou

Segons el model de Lewis la majoria de molècules o ions es poden classificar com a àcids o bases. Per això s'ha dit que la major part de reaccions no redox són del tipus àcid-base segons algun dels models considerats.

Pearson va analitzar i estudiar les reaccions de formació de complexos i el desplaçament d'uns lligands per uns altres. Tenint en compte que les reaccions sempre van en el sentit en que es forma l'espècie més estable, els seus estudis el van portar a classificar els àcids i bases de Lewis segons el que va anomenar caràcter *dur* i *tou*. Després aquesta classificació va servir per explicar altres tipus de reaccions.

Així doncs, la classificació de dur i tou per àcids i bases es basa en les seves característiques.

Àcid de Lewis dur:

- *Catió petit i compacte*: molt caràcter metàl·lic (χ *baixa*) i catió polaritzant (q/r *gran*).
- *Molècula amb orbitals buits i substituents molt electronegatius*.

Àcid de Lewis tou:

- *Catió voluminos i poc polaritzant* (q *petita*, r *gran*).
- *Molècula amb orbitals buits i substituents menys electronegatius*.

Base de Lewis dura:

- *Àtom donador d'electrons poc polaritzable* (electronegativitat gran i radi petit): **F, N, O**.

Base de Lewis tova:

- *Àtom donador d'electrons polaritzable* (radi gran): **I, P, S**.

Ara be, no hi ha una divisió clara entre espècies dures i toves, sinó que és una gradació d'un extrem a l'altre i per tant, hi ha espècies que tenen un caràcter intermedi.

En la taula 4.3 es poden veure alguns àcids i bases de Lewis classificats en funció del seu caràcter dur o tou.

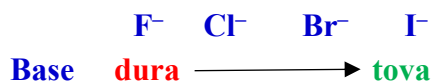
Com es pot veure en aquesta taula, en general, els *cations* amb *càrrega elevada* tenen caràcter *dur* i els de càrrega baixa tenen caràcter tou. Ara be, El radi també és important: per cations M^{2+} com més petit és el seu radi més dur és. Així doncs els *metalls pesants* com el Pt, Cd, encara que tinguin estat d'oxidació $2+$ la seva relació q/r és petita i per tant són àcids de Lewis *tous*.

Taula 4.3 Àcids i bases de Lewis classificats segons el seu caràcter dur/ tou, basat en resultats experimentals de K_f .

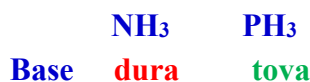
Àcid Dur	Intermedi	Àcid tou
Be^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Ti^{3+} , Mg^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} BF_3, SO_3	Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} BBr_3, SO_2	Au^+ , Ag^+ , Cu^+ , Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Cs^+ , Ba^{2+}, BH_3
Base dura F^- , OH^- , H_2O , NH_3 , NO_3^- , SO_4^{2-}	Intermèdia Br^- , NO_2^- , N_3^- , SCN^-	Base tova I^- , SCN^- , PH_3 , CN^- , CO , S^{2-} , R_2S , H^-

Així doncs el *caràcter dur* de l'àcid de Lewis $\text{Fe}^{3+} > \text{Fe}^{2+}$. El Fe^{3+} és un àcid dur mentre que el Fe^{2+} és moderadament dur. En el cas del coure: Cu^{2+} àcid moderadament dur mentre que el Cu^+ és un àcid *tou*. També seran àcids tous els cations de metalls de la segona i tercera sèrie de transició (períodes 5^e i 6^e). Per exemple, el *caràcter tou* de $\text{Ag}^+ > \text{Cu}^+$.

Per altra banda, en quant a les bases, com més *voluminos* és l'àtom donador d'electrons més tova és la base, com es pot veure amb els halurs: l'anió F^- és una *base dura*, mentre que l'anió I^- és una *base tova*, hi ha una gradació entre un i l'altre: el Cl^- i Br^- tindran un caràcter intermedi, però més dur el Cl^- que el Br^- . Per tant, en el cas dels halurs el caràcter dur d'aquestes bases disminueix en baixar en el grup:



El lligand H_2O es coordina per l'oxigen, per tant és una *base dura*. El NH_3 es coordina pel N, per tant també és una base dura però en tenir un radi una mica més gran el N en comparació amb el O, la seva *duresa* és *menor*. En canvi la fosfina, PH_3 és una base *més tova* que el NH_3 .



Quan es parla de molècules que tenen caràcter *àcid de Lewis*, com són els compostos de bor BX_3 , s'ha de vigilar en no confondre dos aspectes: caràcter *àcid* i *duresa*. Ambdós aspectes depenen del grup X. Com més *electronegatiu* és X *més àcid* és el compost, ja que al voltant del B hi ha menys densitat electrònica. En quant al seu caràcter dur o tou les característiques les hi aporta també el grup X. Com *més dur* és X *més dur* és l'àcid de Lewis.



És interessant remarcar que la molècula SO_3 pot actuar com a *àcid de Lewis*, ja que té orbitals buits. El mateix passa amb la molècula de SO_2 , ara be, aquesta en tenir l'àtom central un *estat d'oxidació menor*, té *menor duresa*. Per altra banda, mentre que el SO_3 només té caràcter àcid

de Lewis, el SO_2 en tenir un parell d'electrons solitaris a sobre el S, en alguns casos pot actuar com a *base de Lewis* a més de com a *àcid de Lewis*.

En el cas dels *oxoanions* la unió es dona per un àtom d'oxigen, per tant són *bases dures*, i més dures com més elevat l'estat d'oxidació de l'àtom central.

Quan la base té el parell d'electrons sobre l'àtom de N no és tant dura com si fos O, i algunes d'aquestes bases tenen un caràcter *intermedi*. En canvi quan el parell d'electrons està sobre el P llavors és una base *tova*.

També són *bases toves* les que s'uneixen pel S. Així l'anió tiocianat SCN^- que té dues formes ressonants,



l'àtom donador d'electrons pot ser el S o el N. Segons amb quin ió metàl·lic s'uneixi preferirà fer-ho pel S (amb *cations tous*) o amb el N (amb *cations més durs*).

Hi ha una altra espècie que apareix a la taula que mereix especial atenció, és l'anió hidrur, H^- . A diferència del protó H^+ que no existeix com a tal, l'anió H^- sí que existeix. Existeixen compostos iònics amb aquest anió, i també existeixen alguns complexos amb aquest anió. En aquest cas l'àtom d'hidrogen té l'orbital 1s amb 2 electrons, per tant, és una *base de Lewis*.

El NaH existeix en estat sòlid, ara be, com es veurà més endavant, en solució aquosa dona una reacció redox. En ser un compost iònic es dissocia quan es troba en solució aquosa, però l'anió H^- té els electrons poc atrets pel nucli que té tan sols una càrrega positiva, així que tendeix a compartir aquests electrons: reacciona amb el $\text{H}^+(\text{aq})$ que és el H_3O^+ . La unió entre H^- i H^+ dona H_2 .



En una reacció sempre es forma l'espècie més estable, i des del punt de vista de caràcter dur i tou, l'espècie *més estable* es forma entre un *àcid dur* i una *base dura*, o entre un *àcid tou* i una *base tova*. La reacció es desplaça cap a la formació de l'espècie més estable. El tipus d'interacció que té lloc entre l'àcid i la base és diferent segons si són espècies dures o toves:

àcid dur-base dura: aquesta interacció és essencialment *electrostàtica*. Els núvols electrònics (els orbitals) de les dues espècies estan molt retinguts. El catió, l'àcid, és polaritzant però la base poc polaritzable. Per tant predomina l'atracció electrostàtica: entre càrregues, si ambdues espècies són ions, o be entre càrrega del catió i dipol del lligand, o entre dipols.

àcid tou-base tova: en aquest cas hi ha major *contribució covalent d'enllaç* deguda al solapament dels orbitals de l'àcid i la base. Això succeeix ja que ambdós són voluminosos i els seus núvols electrònics estan menys retinguts pel nucli.

4.4.1 Aplicació en les reaccions de formació de complexos

El model de Pearson va sorgir de l'anàlisi de reaccions de formació de complexos. Es va observar els cations metàl·lics que tenien més afinitat per un tipus de lligands que per uns altres. És a dir

que per un determinat ió metàl·lic segons amb quin lligand formava el complex aquest era més o menys estable. En una reacció àcid-base de Lewis, la reacció està desplaçada cap a la formació del complex més estable, que és el que té una K_f més gran.

Per exemple, les solucions aquoses de Cr(III) tenen major afinitat per coordinar anions fluorur, F^- , que iodurs, I^- . Això es tradueix en que la constant de formació del complex amb F^- és més gran que la de formació del complex amb I^- . Aquesta era una evidència experimental, però calia trobar una explicació a aquest fet.

Analitzem primer què passa quan es tracta una solució de nitrat de crom(III), $Cr(NO_3)_3$, amb una solució de fluorur de sodi, NaF . **Hi ha reacció?**

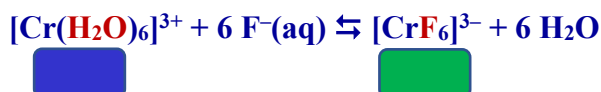
Quan es dissol el $Cr(NO_3)_3$ en aigua en la solució hi haurà: $Cr^{3+}(aq)$, que en realitat és $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, i anions NO_3^- .

La solució de NaF en realitat conté $[Na(H_2O)_6]^+$ i $F^-(aq)$.

Els ions metàl·lics del bloc s tenen poca tendència a formar complexos. Els metalls del bloc d formen complexos amb molts lligands diferents, en canvi els metalls del bloc s i del bloc p, formen complexos amb aigua i amb molt pocs lligands més; si el catió és polaritzant, com per exemple el Be^{2+} o Al^{3+} , també formen complexos amb lligands OH^- .

L'anió F^- presenta una certa hidròlisi bàsica, però la reacció està poc desplaçada, també el $Cr^{3+}(aq)$ té reacció d'hidròlisi, en aquest cas àcida. Però quan ens plantegem la reacció entre ells ens hem de centrar en la reacció de formació del **complex**: és a dir, en si es pot substituir el **ligand H_2O** pel lligand F^- .

Així doncs la reacció àcid-base de Lewis, és la reacció entre el Cr^{3+} **àcid de Lewis** i el F^- **base de Lewis**. També es pot veure com una reacció de substitució del lligand aigua pel lligand F^- .



Per saber en quin sentit va la reacció cal saber quin complex és més estable. Si la reacció es fa experimentalment, s'ha d'observar si hi ha canvi de color, si és així vol dir que la reacció ha tingut lloc i que s'han substituït els lligands aigua per fluorurs.

Ara bé com es pot explicar **perquè es dona la reacció? Es pot preveure en quin sentit anirà?**

Per explicar-ho cal fixar-se en quin complex és més estable. L'**àcid de Lewis** és el mateix, Cr^{3+} que és un catió **dur**, ja que la seva relació *q/r* és **gran**. Per tant el complex més estable serà el que es formi amb el lligand que sigui una **base més dura**. Els lligands que es disputen unir-se al Cr^{3+} són H_2O i F^- . En la molècula d'aigua l'àtom que té el parell d'electrons (base de Lewis) és el O, per tant hem de comparar quin dels dos és més dur: **O** o **F**. Ambdós elements estan en el mateix període, són veïns a la taula periòdica, però el F té un radi menor i és més electronegatiu. Per tant el **caràcter dur $F^- > H_2O$** . L'atracció electrostàtica $Cr^{3+} \cdots F^-$ serà més forta i per tant el complex serà més estable. Així doncs, la reacció es desplaça cap a la dreta, cap a la formació de l'anió hexafluorocromat(III) $[CrF_6]^{3-}$.

La classificació que es fa del caràcter dur-tou dels àcids i bases de Lewis està basat en les constants de formació (K_f) dels complexos: com més estable és el complex, més gran és la seva K_f .

Quin complex té una major constant de formació, K_f , $[\text{CrF}_6]^{3-}$ o $[\text{CrBr}_6]^{3-}$? Quina espècie serà més insoluble AgCl o AgI ?¹⁶

4.4.2 Aplicació en reaccions d'intercanvi de ions

El model de Pearson, caràcter dur/tou, permet explicar algunes reaccions que amb els altres models no es poden explicar. *No s'ha de confondre caràcter dur i tou amb fort i feble*. Per exemple, el CO_2 és un àcid dur i és un àcid feble, el $\text{CO}_2(\text{aq})$ (H_2CO_3). El F^- i el OH^- són *bases dures*, en canvi tenen diferent caràcter bàsic: el F^- és una *base feble* mentre que el OH^- és una *base forta*.

Justificar en quin sentit es desplacen les següents reaccions:¹⁷



Aquest model també permet explicar algunes reaccions de precipitació:



En el AgNO_3 (sòlid) la interacció electrostàtica entre Ag^+ (*tou*) i el nitrat, NO_3^- , es dona amb l'oxigen que és on hi ha la càrrega negativa (*dur*). Quan està dissolt en aigua la Ag^+ està interaccionant amb molècules d'*aigua* (interacció per **O** que és on hi ha la densitat de càrrega negativa, molècula polar). Per tant és una interacció *tou-dur*. En presència de Cl^- , que és més *tou* que el O la preferència és la unió *tou-tou*, o sigui la formació de AgCl .

Si es tracta el $\text{AgCl}(\text{s})$ de color blanc, amb una solució aquosa de KI s'observa que el precipitat es torna groc. Quina reacció té lloc?¹⁸

La *solubilitat* de les sals depèn del caràcter dur o tou tant de l'anió com del catió. En el cas dels halurs de metalls del bloc d, la solubilitat depèn de l'estat d'oxidació de l'ió metàl·lic.

MX_n : els clorurs MCl són *insolubles* en aigua quan el catió M^+ és *tou*. Només presenten aquest estat d'oxidació els elements del final del bloc d, ja que la Z_{ef} és més gran. Per tant, **CuCl , AgCl , AuCl , Hg_2Cl_2** són *insolubles en aigua*.

En canvi, aquests mateixos cations en estat d'oxidació superior tenen menys caràcter tou, i amb anions que no siguin massa tous, com és el clorur, donen sals solubles: **CuCl_2 , HgCl_2 , AuCl_3** són *solubles en aigua*.

MS : els sulfurs de metalls del bloc d, són *insolubles* en aigua quan els cations M^{2+} són *tous*. Per exemple, **CoS , NiS , SnS , PbS , HgS** . En canvi el CaS és soluble, ja que en estar al començament del període té un caràcter més dur.

Relacionat amb el caràcter dur i tou dels compostos hi ha la classificació que va fer V. M. Goldschmidt, sobre la forma en que es troben els elements de la TP en la natura. Aquest

investigador noruec va iniciar la seva recerca en geoquímica l'any 1917 i uns anys més tard va publicar la seva *classificació geològica dels elements* (figura 4.20):

- *Atmòfils*, els que es troben en fase *gas*.
- *Litòfils*, que són bona part dels elements de la taula periòdica. Formen part d'aquest grup els silicats, carbonats, òxids, fosfats, sulfats... Els minerals en els que la l'*anió conté* àtoms d'*oxigen* i és per allà que es dona la interacció amb cations durs.
- *Calcòfils*, *anions* amb *sofre*, especialment sulfurs i polisulfurs. Aquests anions tenen afinitat per cations tous, o sigui cations amb poc caràcter metàl·lic (menys que els litòfils), més a la dreta a la taula periòdica, i voluminosos.
- *Sideròfils*, són elements metàl·lics que es troben en *fase metàl·lica* combinats amb el ferro.

		<table border="1"> <tr><td>atmòfils</td></tr> <tr><td>litòfils</td></tr> <tr><td>calcòfils</td></tr> <tr><td>sideròfils</td></tr> <tr><td>sintètics</td></tr> </table>										atmòfils	litòfils	calcòfils	sideròfils	sintètics																													
atmòfils																																													
litòfils																																													
calcòfils																																													
sideròfils																																													
sintètics																																													
H																	He																												
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																												
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																												
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi																															
<table border="1"> <tr> <td>Ce</td> <td>Pr</td> <td>Nd</td> <td></td> <td>Sm</td> <td>Eu</td> <td>Gd</td> <td>Tb</td> <td>Dy</td> <td>Ho</td> <td>Er</td> <td>Tm</td> <td>Yb</td> <td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Th</td> <td>Pa</td> <td>U</td> <td colspan="11"></td> </tr> </table>																		Ce	Pr	Nd		Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	Pa	U											
Ce	Pr	Nd		Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																
Th	Pa	U																																											

Figura 4.20 Classificació geològica de Goldschmidt, dels elements de la taula periòdica.

4.5 Tipus de reaccions àcid-base

Quan s'estudia la reacció química l'objectiu és saber predir quins productes es formen. En els apartats anteriors s'han presentat diferents models àcid-base que permeten explicar reaccions molt diverses i també permeten predir en quin sentit es desplaça una reacció.

En aquesta secció s'han classificat les reaccions àcid-base segons el producte que es forma o les condicions en les que es realitza la reacció.

4.5.1 Reaccions de neutralització

La reacció entre un àcid i una base per formar una sal és una reacció de neutralització.

Àcid + base → sal

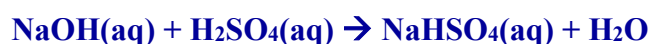
Quan són àcids i bases de Brønsted, en la reacció de neutralització, a més de formar-se la sal es forma aigua.

El cas més senzill és el d'un àcid fort i una base forta:



Si es fan servir les quantitats estequiomètriques d'àcid i de base el pH resultant seria neutre.

En la reacció entre el NaOH i el H₂SO₄ es poden tenir dues situacions en les que el pH és diferent i diferent de 7.



En aquest cas s'ha format una sal però l'anió HSO₄⁻(aq) és un anió àcid: pK_{a2}(H₂SO₄) = 1,90. Per tant presenta l'equilibri:



i el pH de la solució final és àcid.

En canvi quan l'estequiometria de la reacció és de 2:1



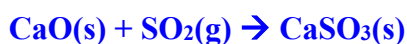
La sal que es forma conté l'anió SO₄²⁻ que és una base i presenta reacció d'hidròlisi:



La constant d'aquest equilibri pK_b = 14 - pK_{a2} = 12,1. Aquesta constant és molt petita, el que indica que l'equilibri està molt poc desplaçat cap a la dreta, i per tant *l'anió sulfat és molt poc bàsic*, però el pH és lleugerament bàsic.

*La reacció de neutralització d'una solució aquosa d'àcid fluorhídric amb hidròxid de sodi dona pH neutre?*¹⁹

La reacció entre el CaO i el SO₂ també és una reacció de neutralització, ja que el **CaO** és un òxid *bàsic* (òxid d'un metall) i el **SO₂** és un òxid *àcid* (òxid d'un no metall); per tant el producte resultant és una sal; en aquest cas no hi ha formació d'aigua:



*Quin pH es pot esperar que tingui la solució en neutralitzar el CaO amb àcid clorhídric.*²⁰

4.5.2 Reaccions amb formació de gasos

Quan en una reacció es forma una espècie volàtil, un gas, *si es treballa en un recipient obert*, la reacció es desplaça cap a la formació del gas. Això és degut a que el gas s'allibera, i per tant es va desplaçant l'equilibri cap a la formació dels productes.

La reacció entre un àcid i una sal bàsica que prové d'un àcid feble volàtil està molt desplaçada cap a la formació de l'*espècie volàtil*.

Àcid + sal bàsica → àcid feble volàtil

Un exemple són les reaccions de sulfits i carbonats en medi àcid ja que tant l'àcid carbònic, H_2CO_3 , com l'àcid sulfurós, H_2SO_3 , a més de ser àcids febles descomponen donant un gas:



Així doncs les sals MCO_3 i MSO_3 insolubles en aigua es poden dissoldre en medi àcid:



*Es tenen dos flascons sense etiqueta, tots dos contenen una pols blanca, si sabem que un d'ells correspon al BaSO_4 i l'altre a BaSO_3 , com podrem saber quin flascó correspon a cada producte?*²¹

Curiositat: *el BaSO_4 es fa servir com agent de contrast per visualitzar els budells. Es pren una papilla d'aquest compost, per fer el seu seguiment en l'aparell digestiu. No és soluble en aigua i és molt dens (molta massa per unitat de volum ja que la seva massa molar és gran) el que permet visualitzar-lo molt be. En ser poc soluble en aigua s'absorbeix molt poc. A l'estomac el pH és molt àcid, però aquest compost tampoc és soluble en àcid, per això no queden ions Ba^{2+} lliures en solució que puguin entrar a les cèl·lules i ser perjudicials.*

El sulfur de plom, **PbS**, que en la naturalesa es troba formant el mineral anomenat galena, és soluble en àcid en calent. Aquesta és també una reacció de neutralització en la que es forma una espècie volàtil:



L'anió sulfur S^{2-} prové d'un àcid feble, per tant es pot protonar i formar el H_2S . Aquesta molècula és soluble en aigua, i queda en solució com $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$, pel que per desplaçar l'equilibri i afavorir la reacció cal escalfar, així passa a la fase gas i s'allibera del medi de reacció.

*Es pot dissoldre el fosfat de calci amb àcid clorhídric?*²²

4.5.3 Reaccions d'hidròlisi

Es coneixen amb aquest nom les reaccions en les que un dels reactius és la molècula d'aigua. La molècula d'aigua presenta la reacció d'autoprotòlisi:



Per tant pot actuar com a **àcid** (H_3O^+) o com a **base** (OH^- , base de Lewis).

Hi ha diferents tipus de reaccions d'hidròlisi segons amb quin tipus de compost reaccioni la molècula d'aigua.

Compostos moleculars

Els compostos moleculars en que l' *àtom central* tingui *orbitals buits* poden actuar com a *àcids* de *Lewis* i per tant reaccionar amb el grup OH^- de l'aigua. El que cal tenir present és que no hi ha canvi en l'estat d'oxidació de cap dels àtoms, ja que no és una reacció redox, sinó àcid-base.

Així doncs la reacció d'*hidròlisi* del PCl_3 donarà l'àcid fosforós, H_3PO_3 , que també es pot escriure H_2PHO_3 per remarcar que un dels H no és àcid.



En la reacció d'*hidròlisi* del PCl_5 donarà àcid fosfòric, H_3PO_4 .



En ambdós reaccions el **P** *conserva* el seu *estat d'oxidació*, i en tots dos casos el **P** té *orbitals 3d buits*, per on es dona l'atac nucleòfil dels OH^- . En la figura 4.21 es mostra com seria l'atac nucleòfil del grup hidroxil sobre la molècula de triclorur de fòsfor, PCl_3 .

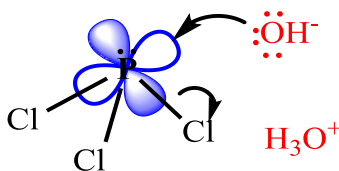


Figura 4.20 La reacció d'hidròlisi del PCl_3 es dona per l'atac nucleòfil del OH^- sobre el P; hi ha solapament entre l'orbital sp^3 de l'oxigen amb un orbital buit 3d del P, i això afavoreix la pèrdua de l'anió Cl^- .

El tetraclorur de silici, SiCl_4 , també dona reacció d'hidròlisi:



Ara bé, aquesta reacció és menys favorable que la dels compostos moleculars amb fòsfor, ja que el Si és menys electronegatiu que el P i per tant té menys caràcter àcid.

Com més electronegatiu és l'àtom central més caràcter no metàl·lic i més facilitat per donar oxoàcids.

Cations solvatats

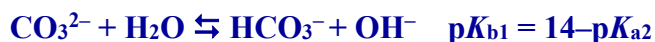
Les sals metàl·liques de cations polaritzants poden donar reacció d'hidròlisi àcida. Per exemple una solució de FeCl_3 és àcida, ja que el catió solvatat presenta hidròlisi àcida



Es pot esperar que tingui el mateix pH una solució de clorur de ferro(III) que una de fluorur de ferro(III)?²³

Anions que provenen d'àcid feble

Un anió que prové d'una base feble, en presència d'aigua es protona, reacciona amb els protons de l'aigua.



L'àcid carbònic té dos protons àcids, per tant es podria esperar que es donessin dues reaccions, la que s'ha indicat a dalt i el segon equilibri:



Però tenint en compte que sempre $K_{a1} > K_{a2}$, la primera reacció d'hidròlisi està molt més desplaçada que la segona i per tant es considera que és la majoritària. És a dir que quan es dissol Na_2CO_3 , en solució hi ha: Na^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- i OH^- .

De la mateixa manera, el fosfat de sodi, Na_3PO_4 , quan es dissol en aigua dona un *medi bàsic*. D'entrada, com que és una sal es dissol i hi ha separació dels ions, es pot considerar la reacció totalment desplaçada:



I després, com que l'anió prové d'un àcid feble, dona la reacció d'hidròlisi bàsica, que és una reacció d'equilibri:



A l'igual que s'ha comentat pel carbonat, $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$, per tant la captura del primer protó, el primer equilibri de basicitat, serà el més important, i es poden negligir els altres. Com es pot veure la seva K_b és força gran, $\text{p}K_b = 1,7$, el que indica que una solució de fosfat és molt bàsica.

Ara be, no tots els fosfats reaccionen amb aigua. El fosfat de calci, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, és molt *insoluble en aigua*, i tot i que l'anió fosfat dona reacció d'hidròlisi, l'equilibri no està prou desplaçat com per afavorir la seva dissolució. Quan es tracta amb *àcid* es pot dissoldre, al menys parcialment, ja que es pot anar protonant l'anió, fins a formar l'àcid fosfòric. En aquest cas hi ha competència entre l'elevada insolubilitat del $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ i el caràcter bàsic dels oxoanions del fosfat.

L'*esmalt* de les *dents* està format per hidroxiapatit, $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$, i fluoroapatit $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$ en la capa superficial, que són minerals molt insolubles en aigua. El medi àcid pot atacar-los ja que aquests minerals tenen grups bàsics: OH^- i PO_4^{3-} en un cas i F^- i PO_4^{3-} en l'altra. Aquestes espècies bàsiques poden reaccionar amb l'àcid, i en el punt en que el sòlid reacciona es dissol parcialment. D'aquests tres anions el F^- i el PO_4^{3-} *provenen d'àcids febles*, per tant les reaccions d'hidròlisi no són totals, sinó que hi ha un equilibri. en canvi el OH^- és una *base forta*, per tant la reacció és total. Les càries venen provocades per les cavitats que es creen en protonar-se els grups OH^- . Per tant, és *més resistent a la hidròlisi* el fluoroapatit, $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$, que l'hidroxiapatit, $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$, d'aquí que per preservar la superfície dental amb anions fluorur es fan servir dentífrics que contenen aquest element.

Reacció dels òxids en aigua

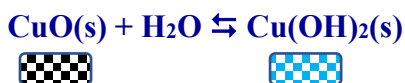
Òxids metàl·lics

En general, un òxid metàl·lic en aigua dona l'hidròxid, excepte quan el catió és polaritzant, *q/r* gran, que llavors no reacciona.

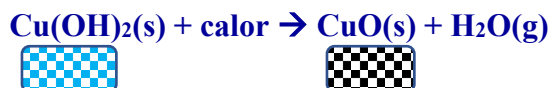


Un òxid metàl·lic és un compost iònic, o iònic-covalent si el catió és molt polaritzant i l'anió és polaritzable, per tant en solució aquosa es dissociaria la sal i quedarien els ions en solució. Ara be, l'anió "**O²⁻**" només pot existir formant el sòlid iònic però **no en solució aquosa**, ja que és molt bàsic, amb el que ràpidament es protona per donar l'anió hidroxil **OH⁻**.

L'hidròxid metàl·lic format pot ser soluble o insoluble en aigua. Per exemple, l'òxid de coure(II) podria protonar-se per donar l'hidròxid, que també és insoluble, però com que és molt més insoluble el CuO que el Cu(OH)₂ la reacció no està desplaçada cap a la dreta. L'atracció electrostàtica (entalpia de xarxa) és més forta en el CuO que en el Cu(OH)₂, per això és més insoluble.



La reacció més favorable és en sentit contrari, és a dir que quan s'escalfa el Cu(OH)₂ (de color blau cel) el sòlid s'enfosqueix fins arribar a color negre, que és el CuO. Quan la reacció es fa en un recipient obert, el fet de que es pugui alliberar H₂O gas desplaça l'equilibri cap a la formació de l'òxid.



Així doncs, el **CuO(s)** es **estable** en contacte amb **aigua** i també és insoluble (per això quan es prepara aquest òxid el producte obtingut es pot rentar amb aigua sense problemes).

Una situació ben diferent és la del **Na₂O**. Aquest òxid és **soluble** en aigua i reacciona passant a formar l'hidròxid que és soluble:



en solució hi haurà **Na⁺** i **OH⁻**.

L'òxid de calci, **CaO**, la calç, o també conegut com calç viva, reacciona amb **aigua** alliberant calor i formant l'hidròxid, **Ca(OH)₂**, al que en contraposició se l'anomena calç morta o calç apagada, en referència a que ja no dona la reacció exotèrmica.



Cal tenir present que ambdós compostos són bàsics i per tant reaccionen amb òxids àcids, com el CO₂ ambiental, formant CaCO₃.

En el cas dels òxids del tipus **M₂O₃**, com el Al₂O₃ o Fe₂O₃, són òxids **insolubles** i els seus hidròxids no existeixen, l'espècie hidratada és M₂O₃·nH₂O. L'estructura cristal·lina indica que

es descriu millor com un òxid hidratat que com hidròxid. Una forma d'explicar-ho és tenint en compte que el catió M^{3+} és molt polaritzant i la interacció $M^{3+} \cdots OH^-$ afavoreix la desprotonació del OH^- . Així doncs:



Per tant, per efecte de la calor l'espècie hidratada passa a l'anhidre:



Òxids no metàl·lics

Els òxids d'elements no metàl·lics en contacte amb l'aigua formen l'oxoàcid, preservant-se l'estat d'oxidació:



Així doncs, l'òxid de fòsfor(III), P_4O_6 per reacció amb aigua forma l'àcid fosforós:



El que sovint s'anomena pentòxid de fòsfor, P_2O_5 , en realitat és la molècula P_4O_{10} . Aquest òxid és un bon agent dessecant, que es fa servir en dessecadors, ja que absorbeix aigua, reacciona amb ella formant l'àcid fosfòric:



Aquests dos òxids són molècules que contenen 4 àtoms de P, per això la forma correcta d'escriure-ho és P_4O_6 i P_4O_{10} . En la figura 4.22 es poden veure les estructures d'aquests dos òxids. Els 4 àtoms de P estan formant un tetràedre i hi ha àtoms d'oxigen fent de pont entre els fòsfors.

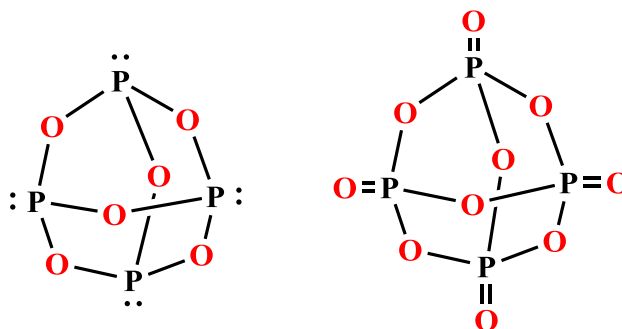


Figura 4.22 Estructura dels òxids de P(III) i P(V): P_4O_6 i P_4O_{10} respectivament.

El SO_2 i el CO_2 en aigua donarien els oxoàcids corresponents, H_2CO_3 o H_2SO_3 , però és més estable la forma d'òxid en aigua que l'oxoàcid. Així doncs la reacció és directament l'equilibri:



Les solucions aquoses d'aquests òxids no seran estables en calent, ja que es desprèn el gas. Una ampolla d'aigua amb gas, aigua amb CO_2 dissolt, si queda destapada, va perdent el gas, i això succeeix més ràpidament quan fa calor.

4.5.4 Reaccions a fusió: disgregacions

L'objectiu d'una reacció de disgregació és obtenir una espècie soluble a partir d'una espècie insoluble. Aquest tipus de reaccions es fan escalfant fins que els reactius arriben a la temperatura de fusió, de forma que reaccionin quan estan en fase líquida.

Disgregació àcida

Serveix per atacar *òxids bàsics i amfòters*; és a dir òxids metàl·lics que no són solubles en aigua. El reactiu que es fa servir, l'agent disgregant és el **KHSO₄** que és un compost àcid.

Per efecte de la temperatura aquesta sal àcida descompon donant dues reaccions successives:



En refredar el **K₂SO₄** que està fos solidifica.

En una disgregació àcida, es parteix del **KHSO₄** i l'òxid metàl·lic, en escalfar a elevada temperatura es va formant el **SO₃** que reacciona "in situ" amb l'òxid metàl·lic. És a dir que a mesura que es va formant va reaccionant. O sigui que és la reacció entre un òxid bàsic o amfòter i un òxid àcid.



En refredar la massa fosa solidifica les sals obtingudes són solubles en aigua.



El diòxid de titani, que és un òxid molt insoluble, **TiO₂**, es troba en el mineral rutil, es pot dissoldre fent una disgregació àcida. La diferència és que el Ti(IV) no pot existir com a catió "Ti⁴⁺" ja que seria massa polaritzant, i tan sols perd un oxigen, formant el catió titanil **TiO⁺**.



en refredar la massa fosa solidifica i el sòlid obtingut és soluble en àcid diluït, en el que es podrà tenir la solució del catió titanil, **TiO²⁺**.

No es dissol en aigua per evitar que precipiti de nou l'òxid, **TiO₂**, que és molt insoluble. El Ti(IV) en un gran rang de pH es troba en forma de **TiO₂**. A pH molt àcids es pot trobar com a catió **TiO⁺** i a pH molt bàsics com a anió titanat, **TiO₃²⁻**, el que indica que el **TiO₂** té caràcter amfòter. Per això es pot dissoldre fent una disgregació àcida, actuant aquest òxid com a base.

Un cas particular de disgregació àcida és l'atac de la fluorita, **CaF₂**, amb **H₂SO₄ concentrat** i **calent**. *Què dona aquesta reacció i perquè cal fer-ho en calent?*²⁴

Disgregació bàsica

Serveix per atacar *òxids àcids o amfòters* i el reactiu que es fa servir és una base, el **Na₂CO₃**.

La sílice, **SiO₂**, és un *òxid àcid* molt insoluble, per tant pot reaccionar a fusió amb una base. La reacció a fusió d'un sòlid covalent i un de iònic es realitza a alta temperatura ja que ambdós sòlids tenen una temperatura de fusió elevada.

Per saber que dona aquesta reacció cal centrar-se en el SiO₂, que ja s'ha dit que té caràcter àcid, per tant pot agafar "O" per formar un oxoanió, és a dir que formarà el SiO₃²⁻:



Si l'òxid al que se li fa una disgregació bàsica és un *òxid amfòter*, com pot ser el **Cr₂O₃**, com que el disgregant és bàsic, ell es comporta com a àcid, és a dir que formarà un oxoanió, agafant "O" i formant l'anió cromit **CrO₂⁻**.



Cal tenir present que no hi ha canvi en l'estat d'oxidació del crom, segueix sent Cr(III). En solució aquosa s'acostuma a escriure com l'anió complex [Cr(OH)₆]³⁻ o [Cr(OH)₄]⁻, però en sòlid es forma l'anió cromit.

Disgregació fluorant

El reactiu que fa servir és àcid fluorhídric, **HF**, i serveix per atacar *vidres* i *silicats*. Com que el HF ataca al vidre, quan es treballa amb HF(aq) o be es fa alguna reacció en la que es forma HF(g) no es pot utilitzar material de vidre.

En aquesta reacció es forma aigua, i per evitar que reaccioni amb el producte obtingut, tornant la reacció enrere, s'afegeix al medi **H₂SO₄** que és un agent *deshidratant*.



El H₂SO₄ conté traces de SO₃ que és l'espècie que reacciona amb l'aigua, formant més H₂SO₄ i evitant la hidròlisi del SiF₄.

***Precaució amb el HF:** S'ha de tenir molta cura quan es treballa amb HF o compostos fluorats que puguin generar-lo, ja que a més d'atacar al material de vidre, provoca cremades molt greus, ja que extreu el Ca²⁺ dels teixits per formar el CaF₂, que és molt insoluble. La pèrdua de Ca²⁺ dels teixits dificulta la cicatrització de la ferida.*

4.5.5 Reaccions de descomposició tèrmica

Una descomposició tèrmica és una reacció que té lloc per efecte de la temperatura; si es treballa en un recipient obert, la reacció es desplaça si hi ha formació d'una espècie volàtil (un gas).

Descomposició tèrmica d'una sal

Una sal es forma per la reacció entre un àcid i una base. Per tant per efecte de la temperatura, la reacció pot anar en sentit contrari. Així, la reacció d'equilibri es pot desplaçar en un sentit o l'altre en funció de les condicions.



Per tant, per efecte de l'escalfament:



si l'àcid o la base són espècies *volàtils*.

Un exemple és la descomposició tèrmica de carbonats metàl·lics MCO_3 :



Ara be, aquesta reacció de descomposició no es dona pels carbonats de metall alcalins, M_2CO_3 .

El clorur amònic també descompon per efecte de la temperatura; en aquest cas tant l'àcid com la base són espècies volàtils, i per tant la reacció de descomposició és molt favorable (està molt desplaçada):



*Expliqueu si el carbonat amònic és estable tèrmicament.*²⁵

Descomposició tèrmica d'una sal hidratada

Quan s'escalfa una sal hidratada poden passar dues coses: que s'obtingui la *sal anhidre* o be que s'obtingui l'*òxid*.



En general en una sal hidratada les molècules d'aigua estan interaccionant amb el catió metàl·lic, formant l'aquocatió. Per tant, si el catió no és polaritzant s'obté la sal anhidre, però si el *catió* és *polaritzant* es forma l'*òxid*.

Si es compara la descomposició tèrmica de dos clorurs hidratats, de bari i d'alumini, el resultat de la reacció és molt diferent.



El catió Ba^{2+} no és polaritzant, ja que el seu radi és gran (q/r petita), per tant s'obté la sal anhidre.

En canvi, el catió Al^{3+} és molt polaritzant ja que la relació q/r és gran. Per tant, en escalfar el catió polaritza els enllaços $\text{Al}^{3+}-\text{OH}_2$ afavorint la desprotonació de les molècules d'aigua:

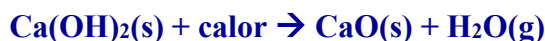
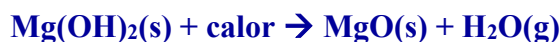


Descomposició tèrmica d'un hidròxid

Quan s'escalfa un hidròxid es pot formar aigua, que en passar a fase gas per efecte de la temperatura i s'afavoreix la reacció.



Alguns exemples:



Descomposició tèrmica d'una sal àcida

Per escalfament d'una sal àcida hi ha una reacció de condensació, en la que es forma aigua i un polianió:



Aquesta és una reacció anàloga a la que ja s'ha vist en les disgregacions àcides:



Controlant la temperatura es pot evitar la descomposició de l'anió disulfat.

Ara be, no tots els dianions són estables. Una ***excepció*** és la descomposició tèrmica dels hidrogencarbonats metàl·lics, **MHCO₃**:



En aquest cas el "dicarbonat" no és estable (no existeix) i dona la formació del **CO₂**, que és molt estable.

Per tant, les sals àcides, que són compostos iònics, es podria esperar que tinguessin una temperatura de fusió elevada i que en escalfar fongués. Ara be, si la temperatura de descomposició és menor que la de fusió s'observa la descomposició de la sal, enlloc de la seva fusió.

Descomposició tèrmica d'una sal bàsica

Una sal bàsica està formada per dos tipus d'anions: OH⁻ i un altre anió. Quan s'escalfen aquestes sals, es forma l'òxid i aigua, a més d'algun altre producte.



El ***carbonat bàsic de coure(II)***, presenta dues formes, la malaquita, **Cu₂(CO₃)(OH)₂**, i l'atzurita, **Cu₃(CO₃)₂(OH)₂**. Aquestes dues sals són compostos iònics formats per cations Cu²⁺ i anions CO₃²⁻ i OH⁻. Per tant una forma senzilla de poder entendre la reacció de descomposició tèrmica és veure aquest compost com una combinació de **Cu(OH)₂** i **CuCO₃** i sabent quin és el producte de descomposició de cadascuna d'aquestes sals es pot saber la reacció global.

Tenint en compte



La diferencia entre atzurita i malaquita és la proporció entre hidròxid i carbonat: en la malaquita la proporció és 1:1 mentre que en l'atzurita hi ha més carbonat: 2CuCO₃·Cu(OH)₂. Però les dues sals donaran el mateix producte final després de l'escalfament, CuO, i els gasos alliberats seran

els mateixos, però la pèrdua de pes observada en la descomposició tèrmica no serà la mateixa si es parteix de malaquita que d'atzurita.

Malaquita ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$)



Atzurita ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$)



4.5.6 Reaccions de precipitació

En aquestes reaccions es forma una espècie insoluble; en formar-se el precipitat es desplaça l'equilibri cap a la formació d'aquest sòlid.

Els compostos solubles en aigua són els compostos iònics. Hi ha dos factors que ens expliquen la solubilitat o insolubilitat en aigua:

- En general, sals formades per ions de *radi similar* són *poc solubles* en aigua.
- Són més *solubles* les sals amb elevat *caràcter iònic* d'enllaç.

La precipitació o dissolució d'una sal depèn de la competència entre:

- atracció entre els ions que formen la sal
- solvatació dels ions, atracció ió- H_2O

Sals solubles:

- totes les dels cations *alcalins*
- totes les sals amòniques (NH_4^+)
- nitrats (NO_3^-), acetats (CH_3CO_2^-), clorats (ClO_3^-), perclorats (ClO_4^-), dicromats ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Sals solubles amb excepcions

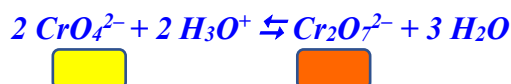
- els *halurs* (Cl^- , Br^- , I^-) són solubles *excepte* els de **Ag(I)**, **Hg(I)**, **Cu(I)** i **Pb(II)**. Cal recordar que el Hg(I) forma cations amb dos àtoms Hg_2^{2+} i per tant els seus halurs són **Hg₂X₂**. En el cas del **PbCl₂** és diferència dels altres compostos en que insoluble en fred però es dissol força be en *aigua calenta*.

- els **sulfats** (SO_4^{2-}) són solubles *excepte*: **Ca**, **Sr**, **Ba**, **Pb(II)**, **Hg(I)**, **Ag(I)**. El Ag_2SO_4 és una mica més soluble que els altres. I a l'igual que amb els halurs, el sulfat de mercuri(I) conté el catió Hg_2^{2+} , **Hg₂SO₄**.

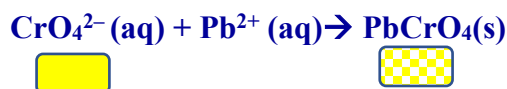
Compostos insolubles amb excepcions

- *carbonats* (CO_3^{2-}), *fosfats* (PO_4^{3-}), *oxalats* ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) excepte els de cations alcalins (grup 1) i amoni (NH_4^+).
- *cromats* (CrO_4^{2-}) també són tots insolubles excepte els dels cations del grup 1 i l'amoni.

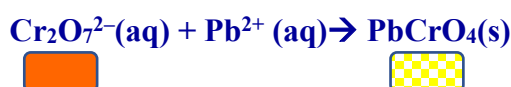
Els cromats són insolubles mentre que els *dicromats són solubles*; aquests dos ions del Cr(VI) estan en equilibri, que es pot desplaçar variant el pH o per precipitació de la sal insoluble.



Quan a una solució de cromat s'hi afegeix un catió que forma un cromat insoluble, aquest compost precipita:



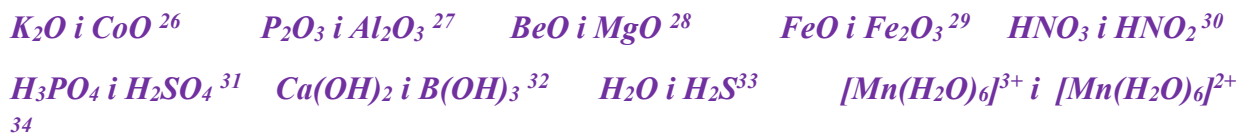
Quan a una solució de dicromat s'afegeix aquest mateix catió, l'equilibri entre dicromat i cromat es desplaça i precipita l'espècie insoluble, el cromat:



- *sulfurs* (S^{2-}) i *òxids* (O^{2-}) de metalls del bloc d i p.

- *hidròxids* (OH^-) de metalls del bloc d i p. Dels hidròxids dels metalls del grup 2 (alcalinoterris) el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ és molt poc soluble, mentre que els de Ca i Sr són parcialment solubles.

Compareu el caràcter àcid base dels següents parells de substàncies:



5. Reaccions redox

Les reaccions redox són aquelles en les que hi ha intercanvi o *transferència d'electrons* entre els reactius. La transferència d'electrons és total i hi ha canvis en els estats d'oxidació.

En una reacció redox sempre hi ha una espècie que es redueix i una altra que s'oxida.

Agent Reductor: és l'espècie que redueix a una altra, *és l'espècie que s'oxida* i per tant perd electrons.

Agent oxidant: és l'espècie que oxida a l'altra, *és l'espècie que es redueix*, per tant guanya electrons.

5.1 Potencial de reducció

Per qualsevol reacció química (redox o no redox) per tal de que sigui possible termodinàmicament cal que la variació d'energia lliure sigui negativa, $\Delta G < 0$; és a dir que els productes formats han de ser més estables que els reactius.

En un procés redox en haver-hi un intercanvi d'electrons, es genera un corrent elèctric, i hi ha una diferència de potencial, ΔE , entre els reactius de partida i els productes finals. La relació entre ΔG i ΔE és: $\Delta G = -n F \Delta E$ sent n = nombre d'electrons bescanviats en la reacció, F = constant de faraday = 96500 J V^{-1} , que converteix les unitats termodinàmiques en elèctriques.

Per saber si una reacció redox és possible o no es mira la variació de potencial ΔE ; per tant, una reacció redox és termodinàmicament possible si la diferència de potencials entre els productes i els reactius és positiva, $\Delta E > 0$.

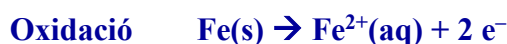
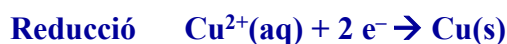
Una reacció redox és la suma de dues semireaccions, la d'oxidació d'una de les espècies i la de reducció de l'altra.

Una de les reaccions habituals que es realitza en els primers cursos de química és la que té lloc quan s'introdueix un clau de ferro en una solució d'una sal de Cu(II). La reacció global és:



El que s'observa és que la solució va perdent el color blau cel característic del catió solvatat, el $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ i a sobre del clau va apareixent una capa de color marronós que correspon al coure metàl·lic. En reduir-se el Cu^{2+} a Cu , la concentració que hi ha de Cu^{2+} en la solució va disminuint, i per això va perdent color. L'espècie que es forma és el $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ que té un color verd molt pàl·lid.

La reacció global correspon a la suma de les dues semireaccions:



La diferència de potencial de la reacció dependrà de la facilitat que tingui cada espècie per guanyar o perdre electrons (reduir-se o oxidar-se).

Cada espècie té un *potencial de reducció* propi. Els valors tabulats corresponen als potencials de reducció en *condicions normals* o *estàndard*, que es representa com E° .

Les condicions estàndard corresponen a concentracions en solució **1 M**, temperatura de **298 K** i pressió atmosfèrica, **1 atm**.

En la reacció que s'ha considerat, les dues parelles redox Cu^{2+}/Cu i Fe^{2+}/Fe tenen cadascuna el seu E° . $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ i $E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$. A partir d'aquests valors de E° es pot veure que $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$, i per tant, el **Cu^{2+} es redueix** i el **Fe s'oxida**.

La ΔE° de la reacció serà: $\Delta E^{\circ} = E^{\circ}(\text{espècie que es redueix}) - E^{\circ}(\text{espècie que s'oxida})$ que ho es pot escriure com $\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{red}} - E^{\circ}_{\text{ox}}$ i per la reacció considerada serà:

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = 0,34 \text{ V} - (-0,44 \text{ V}) = 0,78 \text{ V}.$$

En donar un valor de $\Delta E^{\circ} > 0$ indica que la reacció és possible.

Com ja s'ha comentat els E° de les diferents parelles redox estan tabulats. Aquests valors s'han determinat experimentalment agafant-ne un de referència.

La *referència* que s'ha agafat per determinar els E° de diferents parelles redox és l'elèctrode d'hidrogen, la parella H^{+}/H_2 , és a dir la reacció



A partir d'aquest potencial que s'agafa com a referència, es poden determinar tots els altres. Es construeixen diferents piles en les que un dels elèctrodes és el d'hidrogen i l'altre l'espècie de la que es vol determinar el E° . Es mesura la diferència de potencial ΔE° de la pila i aplicant: $\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{red}} - E^{\circ}_{\text{ox}}$. Coneixent que un dels elèctrodes té $E^{\circ} = 0 \text{ V}$ es pot conèixer l'altre.

Per *exemple*, si es vol *determinar* el E° de la parella Cu^{2+}/Cu , es construiria una pila en que en un got posaríem una làmina de Cu metàl·lic submergida parcialment en una solució que contingui una sal de Cu(II) de concentració $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ M}$; l'altre elèctrode el formarà una solució àcida, per exemple una solució aquosa de HCl de en concentració $[\text{H}^{+}] = 1 \text{ M}$ per la que s'hi fa circular $\text{H}_2(\text{g})$ a pressió 1 atm (condicions estàndard). Aquest elèctrode necessita un suport conductor del corrent elèctric i que no s'ataqui amb l'àcid, que pot ser un fil de platí (figura 5.1).

Els dos compartiments de la pila, cadascun conté un elèctrode, es connecten a un voltímetre que és el que mesurarà la diferència de potencial entre ells. A més, cal col·locar un pont salí entre els dos compartiments, per tal de compensar les càrregues. El pont salí consisteix en un tub ple d'una solució salina, en general KCl, que té un extrem submergit en cada compartiment.

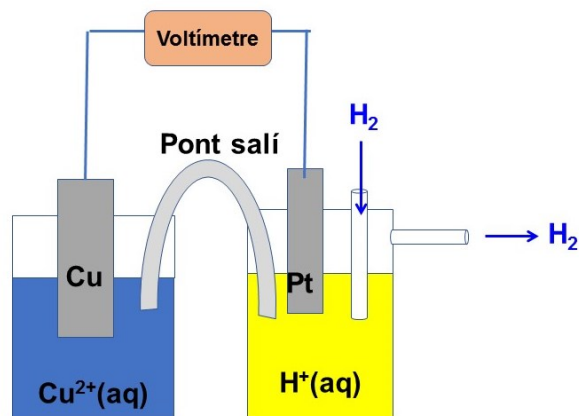


Figura 5.1 Esquema d'una pila per determinar el E° del sistema Cu^{2+}/Cu utilitzant l'elèctrode d'hidrogen com a referència.

Tenint en compte que $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$, la ΔE° d'aquesta pila ha de ser de $0,34 \text{ V}$, que correspon al $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$.

En el compartiment de la dreta el $\text{H}_2(\text{g})$ s'oxida a $\text{H}^+(\text{aq})$ i s'alliberen e^- , en l'altre compartiment els Cu^{2+} de la solució agafa electrons i es redueix a Cu metàl·lic.

En una **pila** el compartiment on hi ha l'**oxidació** s'anomena **ànode**, i és el pol **negatiu**; el compartiment on hi ha la **reducció** s'anomena **cànode** i correspon al pol **positiu**.

Les **espècies** amb un E° de reducció **positiu i elevat** són **oxidants**. El **Cl_2** és un agent oxidant ja que $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$, el que indica que té molta tendència a reduir-se.

Si el E° de reducció **negatiu** indica que **l'espècie en la forma reduïda** té tendència a oxidar-se, és a dir que és un bon **reductor**. Per exemple, $E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) = -3,04 \text{ V}$ per tant el **Na** és un bon agent **reductor**.

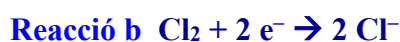
Quan no es disposa del E° d'una semireacció, es pot calcular a partir d'altres E° coneguts i que estiguin relacionats.

Per exemple, es vol saber el $E^\circ(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2)$ i es coneixen els potencials normals $E^\circ(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-) = 1,45 \text{ V}$ i $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$.

La reacció de E° desconegut es pot anomenar reacció x i és:



Les dues semireaccions de les que es coneix el E° són:



Per tant:

$$\text{Reacció x} = 2(\text{Reacció a}) - \text{Reacció b}$$

Ara be, no es pot trobar E° de la reacció x fent la combinació de E° sinó que s'ha de fer a partir de *combinacions de ΔG°* , sabent que $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$.

$$\Delta G^\circ (\text{reacció x}) = 2 \Delta G^\circ (\text{reacció a}) - \Delta G^\circ (\text{reacció b}).$$

Si ho posem en funció dels E° ens queda:

$$-10 F E^\circ(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2) = 2 (-6 F E^\circ(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-)) - (-2 F E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-))$$

$$10 E^\circ(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2) = 2 (6 E^\circ(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-)) - 2 E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$$

Per tant es pot veure que, a més del E° de cada semireacció, hi intervenen els electrons bescanviats en cadascuna d'elles.

A les taules 4.1 i 4.2 es recullen els potencials estàndard de reducció d'algunes substàncies. En la taula 4.1 hi ha les parelles redox que tenen potencial estàndard de reducció positiu i en la 4.2 les parelles redox que tenen un potencial estàndard de reducció negatiu.

Quan una semireacció de reducció té $E^\circ > 0$ indica que la reacció de *reducció* és *favorable*. Com més gran sigui aquest valor, més afavorida està la reacció. Per tant, la *forma oxidada* de la parella és un bon *agent oxidant*, ja que té tendència a reduir-se.

Així doncs, el fluor, F_2 , i l'ozó, O_3 , són gasos *molt oxidants*, així com l'anió peroxodisulfat, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. També es pot veure que el poder oxidant del fluor gas, $\text{F}_2(\text{g})$ és lleugerament diferent segons el medi, àcid o neutre, però en ambdós casos és molt elevat. Una altra espècie amb un *elevat E°* és el catió Co^{3+} . Totes aquestes espècies amb un E° elevat *poden oxidar a l'aigua*. El $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ apareix més avall a la taula 4.1, ja que té un valor de **1,23 V**. Això indica que no es pot tenir una solució aquosa de $\text{Co}(\text{III})$, el catió $\text{Co}^{3+}(\text{aq})$, o el que és el mateix, l'aquocatió $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ és molt oxidant i oxida l'aigua a O_2 . El E° que es dona a la taula s'ha determinat en presència d'àcid oxidant, HNO_3 . El mateix passa amb el fluor, el F_2 és molt oxidant i pot *oxidar l'aigua*. Per això al laboratori es poden tenir solucions aquoses que continguin Cl_2 , però no que continguin F_2 .

L'anió peroxodisulfat, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ és també un agent *molt oxidant* i segons els E° pot oxidar a l'aigua, ja que $\Delta E^\circ = E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) - E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) \gg 0$, però en aquest cas la reacció té una *cinètica més lenta*, i es pot treballar amb aquest agent oxidant en solució aquosa, en condicions en que es minimitzi aquesta oxidació, com és treballant en fred i en medi àcid.

En aquesta taula 5.1 també es pot veure que els *metalls nobles*, els que es fan servir en joieria, com és el cas de l'or, tenen un *potencial de reducció elevat*, $E^\circ(\text{Au}^+/\text{Au}) \gg 0$. El catió metàl·lic té molta tendència a reduir-se i la reacció en sentit contrari, l'oxidació del metall, no és gens favorable. Per això la seva utilitat en joieria. De totes formes, cal tenir present quan es treballa al laboratori que si es manipula algun agent oxidant pot atacar-los. Per exemple, s'ha de tenir especial cura quan es treballa amb clor, especialment $\text{Cl}_2(\text{g})$, en no dur braçalets o anells d'or, i amb molt més motiu plata, ja que el $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ és menor per tant hi ha més espècies que poden oxidar aquest metall.

Si es compara el E° dels halògens, s'observa la següent gradació: $E^\circ(\text{F}_2/\text{F}^-) > E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) > E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) > E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-)$. Per tant, s'observa que en baixar en el grup dels halògens el E° de reducció disminueix, és a dir que el *caràcter oxidant* $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$. Un dels factors que influeixen en aquesta gradació és el radi atòmic.

Taula 5.1 Potencials estàndard de reducció per espècies amb E° positiu.

Semirreacció	E° (V)	Semirreacció	E° (V)
$\frac{1}{2} \text{F}_2 + \text{H}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{HF}$	+3,03	$\text{MnO}_2^- + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,21
$\text{F}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{F}^-$	+2,87	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Br}^-$	+1,07
$\text{O}_3 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2,07	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+0,98
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-}$	+2,05	$\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{Co}^{3+} + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$	+1,84	$\text{NO}_3^- + 3 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,93
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,78	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2 \text{OH}^-$	+0,81
$\text{Au}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	+1,68	$\text{Ag}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	+0,80
$\text{MnO}_4^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,68	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	+1,49	$\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	+0,70
$\text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,46	$\text{I}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-$	+0,54
$\text{Ce}^{4+} + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	+1,44	$\text{AgCl}(\text{s}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-$	+0,22
$\text{Au}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	+1,42	$\text{Mn}(\text{OH})_3 + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+0,15
$\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$	+1,36	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + \text{e}^- \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	+0,11
$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,23	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2 \text{OH}^-$	+0,01
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	+1,23	$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0,00

En el cas de l'anió permanganat, MnO_4^- , es pot veure que és un bon agent oxidant independentment de si es redueix a Mn(IV), MnO_2 , o Mn(II), $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$. En ambdós casos el E° és força elevat; en aquestes dues reaccions canvia significativament el nombre de protons involucrats en el procés de reducció. És per això que en les reaccions en que es fa servir aquest agent oxidant, segons la *quantitat d'àcid* que s'hagi afegit es pot observar la formació del precipitat de MnO_2 , quan es fa servir poc àcid, o una solució incolora de $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ si s'ha afegit suficient quantitat d'àcid.

L'ió nitrat, NO_3^- , també pot donar dues reaccions de reducció diferent: formació del gas NO o formació de l'àcid nítrós, HNO_2 . Els dos E° són similars, per tant les dues reaccions són igual de favorables, i que es formi una o l'altre espècie no dependrà de la diferència de E° sinó de les condicions: la quantitat d'àcid que es necessita en una i altra no difereix molt, però influirà, i també pot influir si la reacció es realitza en recipient obert, en que el NO pot anar desapareixent del medi, o en recipient tancat.

A la taula 4.2 es presenten algunes de les espècies que tenen un $E^\circ < 0$; en aquest cas, com que són potencials de reducció el valor negatiu indica que la reducció és poc favorable, en canvi, la reacció favorable és en sentit contrari. Així doncs quan el E° és *molt negatiu* indica que la forma *reduïda* és un *bon agent reductor*, i per tant té facilitat per oxidar-se.

Les espècies que tenen un E° més negatiu són els *cations del bloc s*; els metalls del bloc s són els que tenen una energia de ionització menor, és a dir que tenen molta tendència a formar cations. Per tant aquests cations tenen molt poca tendència a reduir-se. És a dir que aquests *metalls* tenen *molt caràcter reductor* i per tant poden reaccionar amb l'aigua formant hidrogen gas:



Ara be, en aquesta reacció de reducció de l'aigua a H_2 , es redueixen els H^+ i per tant queden els OH^- , és a dir es genera medi bàsic. En el cas de l'hidròxid de sodi, NaOH , és una sal soluble, però no així l'hidròxid de magnesi, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, que a temperatura ambient és poc soluble; en aquest cas podria començar a donar-se la reacció però precipitaria el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sobre el metall i la reacció s'aturaria. Per tant, el **Mg no reacciona amb l'aigua**.

L'alumini, **Al**, és un altre metall amb un elevat caràcter reductor, però a l'igual que passa amb el Mg **no reacciona amb l'aigua**, ja que precipitaria el $\text{Al}(\text{OH})_3$. Altres metalls amb un menor poder reductor, però que tampoc reaccionen amb l'aigua són **Fe, Zn, Sn**.

Per altra banda en la taula 5.2 es pot veure que els ions metàl·lics que formen *òxids* amb caràcter *amfòter*, tenen diferent valor de E° segons el medi: el E° en *medi bàsic*, que és quan s'afavoreix la formació de l'hidroxo complex, és molt més baix, *més negatiu*. Per exemple, **Al** o **Zn** són *molt més reductors en medi bàsic* que en medi neutre.

Taula 5.2 Potencials estàndard de reducció per espècies amb E° negatiu.

Semirreacció	E° (V)	Semirreacció	E° (V)
$\text{CrO}_4^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5 \text{OH}^-$	-0,13	$2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$	-0,83
$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0,14	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2 \text{OH}^-$	-0,93
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,28	$\text{N}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + 4 \text{OH}^-$	-1,16
$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,45	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn} + 4 \text{OH}^-$	-1,20
$\text{S} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0,48	$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1,66
$\text{H}_3\text{PO}_3 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0,50	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al} + 4 \text{OH}^-$	-2,33
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56	$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2,37
$\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + 2 \text{OH}^-$	-0,58	$\text{Na}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2,71
$\text{Cr}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0,74	$\text{K}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2,93
$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,76	$\text{Li}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3,05

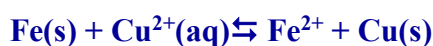
Per tant, analitzant els valors de potencials normals de reducció que es troben a les taules 4.1 i 4.2 es pot observar que la reducció d'un determinat element pot presentar diferents valors de E° en funció de les condicions. Per exemple és diferent si es considera la parella Ag^+/Ag que si es considera AgCl/Ag , o bé Al^{3+}/Al en comparació amb $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-/\text{Al}$.

A què és deguda aquesta diferència? Doncs al fet de que el potencial normal de reducció E° és quan les concentracions de les espècies en solució són **1 M** i en determinades condicions les concentracions són diferents.

5.2 Equació de Nernst

Els valors de E° poden donar una idea de si la reacció és possible o no, però *què passa si les concentracions no són 1 M o la reacció es fa en calent? Quin efecte té la temperatura?* L'equació de Nernst és la que té en compte aquests dos factors: les concentracions de les espècies en solució i la temperatura.

Si s'agafa com exemple la reacció típica en que es posa un clau de *ferro* en una solució que conté ions Cu^{2+} . La reacció global és:



La primera qüestió és saber en quin sentit es desplaça la reacció, i per això cal basar-se en els valors de E° de cada parella. El $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$, per tant el Cu^{2+} té més tendència a reduir-se que el Fe^{2+} . És a dir, el ferro metàl·lic és més reductor que el coure metàl·lic. Per tant, la reacció és desplaça cap a la *dreta*.

Per una reacció química la variació d'energia lliure es pot expressar com:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

sent Q el terme de concentracions (productes/reactius)

Ara bé, ja s'havia vist que ΔG està relacionat amb ΔE per tant l'expressió anterior es pot escriure:

$$-nF\Delta E = -nF\Delta E^\circ + RT \ln Q$$

i reordenant ens quedarà:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

En la reacció que hem considerat el terme Q seria: $Q = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$.

En el terme Q tan sols s'inclouen les *espècies que hi ha en solució*, per sòlids i gasos es considera la unitat.

$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; n = nombre d'electrons; F = constant de Faraday = $96.500 \text{ C mol}^{-1}$ (cal recordar que $\text{J} = \text{C V}$), per tant, el terme RT/F a **298 K** i la conversió de logaritme neperià a decimal té un valor numèric de **0,059**.

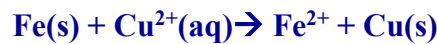
Així que quan tan sols es vol analitzar l'efecte de les *concentracions* es pot escriure l'equació de Nernst com:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{n} \log Q$$

Quan la reacció arriba a l'*equilibri*, $\Delta E = 0$, ja no hi ha reacció, i per tant el terme de concentracions correspondrà a les *concentracions en l'equilibri*:

$$\Delta E^\circ = \frac{0,059}{n} \log K_{\text{eq}}$$

Així doncs, basant-nos en els E° s'ha suposat que la reacció que té lloc és en el sentit:



I per tant l'expressió de l'equació de Nernst serà:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$n = 2$ ja que s'intercanvien 2 electrons.

Si $\Delta E > 0$ efectivament la reacció anirà en aquest sentit. $\Delta E = 0$ la reacció haurà arribat a l'equilibri, i en cas de que $\Delta E < 0$ la reacció aniria en sentit contrari.

Tenint en compte els valors de potencials normals, $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ i $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,45 \text{ V}$, es pot veure que $\Delta E^\circ = 0,79 \text{ V}$; aquest valor és prou gran com perquè el terme Q *no pugui invertir el sentit de la reacció*.

L'equació de Nernst de la reacció es pot desglossar en la de les dues semireaccions, així doncs, per cada semireacció:

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

D'una forma general, per la reacció $b \text{ Ox} + n e^- \rightarrow a \text{ Red}$ l'equació de Nernst serà:

$$E(\text{Ox}/\text{Red}) = E^\circ(\text{Ox}/\text{Red}) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]^a}{[\text{Ox}]^b}$$

Analitzem ara perquè canvia el potencial de reducció d'una espècie, en funció de la forma en la que es trobi.

Per la semireacció $\text{Ag}^+ + 1 e^- \rightarrow \text{Ag}$ el potencial de reducció de la plata serà:

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

Tenint en compte que la plata metàl·lica és un sòlid, no es pot parlar de $[\text{Ag}]$ en solució, i per tant, aquest terme és 1.

Quan la $[\text{Ag}^+] = 1 \text{ M}$, el $\ln(1/[\text{Ag}^+]) = 0$ i per tant el $E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})$.

Ara be, quan l'espècie que es redueix és la plata que està formant part del **AgCl**, com que aquesta espècie és insoluble i la $K_s(\text{AgCl}) = 1,1 \cdot 10^{-10}$ la $[\text{Ag}^+]$ no serà 1 M sinó que serà:

$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]}$ i si considerem que la $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ M}$ (per tal de seguir estant en condicions normals) llavors $[\text{Ag}^+] = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ M}$.

Per tant ja es pot veure que en ser molt més petita la concentració de ions Ag^+ lliures en solució el terme $\ln(1/[\text{Ag}^+])$ de l'equació de Nernst *augmenta significativament*, i per tant estem restant al E° un valor gran, que *fa disminuir el E°* .

Per tant, el potencial de reducció d'una espècie varia en funció de la concentració de les espècies en solució.

En el cas de que hi hagi *formació de complexos* la situació és similar. El E° de reducció de Co(III) a Co(II) no és el mateix per l'aquocatió ($E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1,84 \text{ V}$) que si es treballa en medi amoniacal, ja que tant el Co^{3+} com el Co^{2+} formen complexos amb amoníac com a lligand, en lloc de l'aigua ($E^\circ([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = 0,11 \text{ V}$).

A partir d'aquests valors de potencial es pot veure que el catió $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ en solució aquosa no pot existir ja que *oxidarà a l'aigua* ($E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$), és a dir, que en solució aquosa el Co(III) és molt oxidant. En canvi quan el complex que tenim és amb amoníac, el Co(III) és estable i no té caràcter oxidant.

Tenint en compte que el Co(III) és tant oxidant, *com es pot preparar una solució que contingui Co(III) a partir d'una de Co(II)?*

El E° dels complexos aminats de cobalt és petit, per tant si la reacció d'oxidació es fa en medi amoniacal es pot obtenir fàcilment una solució del complex de Co(III). La reacció es podria fer en dues etapes:

- Primer la formació del complex aminat de Co(II)



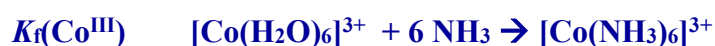
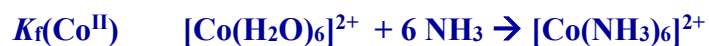
- En segon lloc ja es pot procedir a l'oxidació del Co(II) a Co(III), per exemple fent servir H_2O_2 .

El peròxid d'hidrogen pot donar dos reaccions redox, ja que té un estat d'oxidació intermedi entre 0 i -II. Per tant es pot oxidar formant O_2 o be es pot reduir donant H_2O . Per saber quina és la reacció que té lloc cal mirar què l'hi pot passar a l'altra espècie. En aquest cas, com que el Co(II) és l'espècie que s'oxida, el H_2O_2 s'ha de reduir:

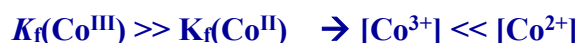


Ara be, perquè el $E^\circ(\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}})$ és diferent per l'aquocomplex que per l'aminocomplex? Doncs a l'igual que s'ha vist pel cas de la plata, la $[\text{Co}^{3+}]$ i $[\text{Co}^{2+}]$ en solució no serà 1 M, sinó que depèn de les constants de formació dels complexos.

Tenim les reaccions de formació dels complexos aminats:



Les concentracions $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ i $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($[\text{Co}^{3+}]$ i $[\text{Co}^{2+}]$) no seran 1 M ja que les K_f són grans i aquests equilibris estan molt desplaçats cap a la dreta, cap a la formació del complex aminat. Ara be, aquestes K_f no són del mateix ordre pels dos complexos: el complex aminat de Co(III) és molt més estable que el de Co(II), per tant $K_f(\text{Co}^{\text{III}}) \gg K_f(\text{Co}^{\text{II}})$ i la concentració dels aquocacions en solució $[\text{Co}^{3+}]$ i $[\text{Co}^{2+}]$ serà diferent:



Així doncs es pot escriure l'equació de Nernst de reducció del Co^{III} a Co^{II} :

$$E(\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}) = E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) - 0,059 \log \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Co}^{3+}]}$$

En ser menors a la unitat les concentracions de ió lliure i en ser menor la quantitat de Co^{3+} lliure que de Co^{2+} lliure, el valor que està restant és major i per tant el **E disminueix**. Si la resta d'espècies en solució tenen concentració 1 M, en aquest cas la $[\text{NH}_3] = 1 \text{ M}$, el potencial obtingut és el E° de reducció del complex. Això serà extrapolable a d'altres complexos. Si la formació del complex és molt favorable llavors el E° de reducció del Co(III) disminueix significativament.

Una altra reacció típica al laboratori és la que té lloc entre l'anió permanganat, MnO_4^- , i el peròxid d'hidrogen, H_2O_2 .

Com ja hem dit, el peròxid d'hidrogen, H_2O_2 , pot donar dos reaccions redox, es pot oxidar formant O_2 o be es pot reduir donant H_2O . En aquest cas, el H_2O_2 el fem reaccionar amb l'anió MnO_4^- : en aquest anió el Mn està en el seu estat d'oxidació màxim, és a dir que no es pot oxidar més; per tant l'únic que pot passar-li és que es **redueixi**. Per tant, caldrà que el H_2O_2 **s'oxidi**. És a dir que de les dues possibles reaccions del H_2O_2 :



l'única que es pot considerar en aquest cas és la de **formació d'oxigen**.

Si s'analitza ara a quina espècie es redueix l'anió permanganat, MnO_4^- , ens trobem que pot formar el catió Mn^{2+} (espècie iònica, per tant soluble) **incolore** o el precipitat **marró MnO_2** (espècie neutre, per tant insoluble).



Ambdues semireaccions tenen un E° superior al del $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2)$, per tant les dues són possibles. A nivell experimental és fàcil de veure:

- Si la **solució** queda **incolore**, vol dir que el permanganat s'ha reduït a Mn^{2+} .
- Si apareix un **precipitat marró** fosc, vol dir que s'ha format el MnO_2 .

- Si la *solució* conserva el color *rosa-lila* del permanganat indica que no hi ha reacció, o que *no hi ha prou H₂O₂* per reduir tot el permanganat del medi.

En general, si es posa suficient medi àcid la reducció arriba fins a Mn²⁺ i la reacció global serà:



5.2.1 Efecte del pH en el E°

En aquestes reaccions de reducció de l'anió permanganat hi intervenen protons, és a dir que el potencial de reducció dependrà del pH medi.

Per una determinada reacció de reducció de l'anió permanganat:



es pot escriure l'equació de Nernst de la semireacció:

$$E(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) - \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$

Per poder veure l'efecte del pH en el E°(MnO₄⁻/ Mn²⁺) es considera la resta de concentracions 1 M, [MnO₄⁻] = [Mn²⁺] = 1 M.

$$E(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) - \frac{0,059}{5} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^8}$$

Tenint en compte que $\log(1/a^x) = -\log a^x = -x \log a$ l'expressió quedarà:

$$E(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) + \frac{0,059}{5} 8 \log [\text{H}^+]$$

Si ara es vol expressar en funció del pH, tenint en compte que pH = -log[H⁺], quedarà:

$$E(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) - \frac{0,059}{5} 8 \text{pH}$$

Per tant, com més alt sigui el valor del pH del medi menor serà el poder oxidant de l'anió permanganat. O dit d'una altra forma: *el poder oxidant de l'anió permanganats augmenta en acidificar el medi.*

El E°(MnO₄⁻/ Mn²⁺) = 1,52 V és quan el medi és àcid, [H⁺] = 1 M. Si en fer una reacció amb MnO₄⁻ *ens oblidem d'afegir àcid, com varia el seu poder oxidant?*

En medi neutre, pH = 7, aplicant l'expressió anterior de E(MnO₄⁻/ Mn²⁺) en funció del pH es troba que el E(MnO₄⁻/ Mn²⁺) = 0,86 V, és a dir que s'ha reduït significativament; o sigui que una reacció que es dona en medi àcid pot ser que en medi neutre no es doni.

5.2.2 Estabilitat redox en aigua

L'aigua és molt bon dissolvent i es fa servir com a tal en moltes reaccions. Ara be, la molècula d'aigua no deixa de ser un compost que pot patir reacció redox.

L'*aigua* pot reduir-se i per tant actuar com *agent oxidant*. L'espècie que es redueix són els protons de l'aigua i es forma H₂.

Com ja s'ha comentat, en la determinació dels E° de reducció de les diferents espècies, s'ha agafat com a referència el de la reacció:



L'equació de Nernst per aquesta semireacció serà:

$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2}$$

A l'igual que s'ha fet abans, es pot escriure en funció del pH:

$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - 0,059 \text{ pH}$$

I com que el $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$ quedarà:

$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,059 \text{ pH}$$

En *medi neutre* la reacció que té lloc és:

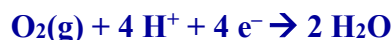


En aquest cas el pH = 7, per tant $E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0,41 \text{ V}$.

Ara be, si estem en *medi bàsic*, $[\text{OH}^-] = 1 \text{ M}$, el pH = 14 i per tant el potencial de reducció dels H⁺ de l'aigua a H₂ és molt més negatiu: $E(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0,83 \text{ V}$.

*En quines condicions és millor oxidant l'aigua: en medi àcid, bàsic o neutre?*³⁵

Per altra banda, l'*aigua* es pot oxidar per donar O₂ és a dir que pot actuar com *agent reductor*.



Com es pot veure en aquesta reacció també hi intervenen els protons, per tant, el $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ depèn del pH. En condicions estàndard, quan totes les concentracions són 1 M, $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$, però si la $[\text{H}^+] \neq 1 \text{ M}$ el valor del E° canvia.

En aquest cas, l'equació de Nernst queda de la següent forma

$$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - \frac{0,059}{4} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^4}$$

I escrivint-ho en funció del pH quedarà:

$$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - 0,059 \text{ pH}$$

Així doncs veiem que en *augmentar* el pH el $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ *disminueix*.

*En quines condicions de pH serà més reductora l'aigua: en medi àcid, bàsic o neutre?*³⁶

Per tant s'acaba de veure que l'aigua pot ser oxidada o reduïda per altres espècies que es trobin en la solució i que la seva *estabilitat* depèn del **pH** del medi.

Quan es dona una reacció química hi ha dos factors fonamentals: els aspectes termodinàmics i cinètics.

Per tal que la reacció sigui possible cal que $\Delta E > 0$ o sigui que la diferència de potencial entre l'espècie que es redueix (E_{red}) i la que s'oxida (E_{ox}) sigui positiu $\Delta E = E_{red} - E_{ox} > 0$.

Ara be, una reacció pot ser **possible termodinàmicament**, però que experimentalment no es detecti la reacció. Això és degut a que la reacció és molt lenta, és a dir que **la cinètica de la reacció és la que impedeix que es doni**.

Si la reacció és massa lenta no s'observa; vol dir que l'etapa limitant de la velocitat té una energia d'activació elevada. S'ha de superar una barrera energètica per passar de reactius a productes que la fa inviable en les condicions de treball.

En el cas de l'aigua succeeix això: **l'interval d'estabilitat de l'aigua és més gran del que caldria esperar en base als E° (control termodinàmic)**. És a dir que ΔE per tal de que es doni la reacció (tant si estem parlant de l'oxidació com de la reducció de l'aigua) ha de ser més gran que el teòric, el calculat a partir de l'equació de Nernst.

La diferència entre ΔE_{cal} i ΔE_{exp} és el que es coneix com a **sobrepotencial**. Això passa en moltes **reaccions en les que es formen gasos**.

En el cas de l'aigua, en general el **sobrepotencial** és de l'ordre de **0,6 V**. Així doncs:

- **Per reduir els H^+ a H_2** en medi àcid, **pH = 0**, com que el $E^\circ(H^+/H_2) = 0$ V per tal que $\Delta E^\circ > 0$, sent $\Delta E^\circ = E^\circ_{red} - E^\circ_{ox}$, caldria que l'espècie reductora tingués un $E^\circ < 0$ ja que ha de ser l'espècie que s'oxida (E°_{ox}). Ara be si tenim en compte el sobrepotencial el **$E^\circ(H^+/H_2)$ amb sobrepotencial = 0,6 V** i per tant **l'agent reductor** ha de tenir un **$E^\circ < -0,6$ V**, és a dir que $E^\circ_{ox} < -0,6$ V.

O sigui que des del punt de vista termodinàmic qualsevol espècie amb un potencial de reducció negatiu podria reduir una solució aquosa àcida i formar hidrogen; per exemple el Ni, $E^\circ(Ni^{2+}/Ni) = -0,23$ V, segons aquest valor de E° es podia esperar que s'ataqués en medi àcid, en canvi l'atac del níquel en medi àcid a temperatura ambient no s'observa, ja que la cinètica és massa lenta, hi ha l'efecte del sobrepotencial; el valor de $E^\circ(Ni^{2+}/Ni)$ és superior al valor de $-0,6$ V.

- **Per oxidar l'aigua a O_2** , caldria una espècie amb un $E^\circ_{red} > E^\circ(O_2/H_2O)$, que en medi àcid és de 1,23 V. Ara be, tenint en compte el sobrepotencial el potencial de reducció d'aquesta espècie hauria de ser **$E^\circ_{red} > (1,23 + 0,6)$ V**.

Així doncs, sigui quin sigui el pH del medi, **l'interval d'estabilitat de l'aigua** enfront d'espècies oxidants o reductores és **més gran de l'esperat** des del punt de vista termodinàmic. L'efecte del sobrepotencial es pot veure de forma gràfica representant el potencial de reducció en funció del pH per cadascuna de les dues reaccions, oxidació i reducció.

Sense tenir en compte el sobrepotencial:

$$E(O_2/H_2O) = 1,23 \text{ V} - 0,059 \text{ pH}$$

$$E(H^+/H_2) = - 0,059 \text{ pH}$$

Tenint en compte el sobrepotencial de 0,6 V:

$$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V} - 0,059 \text{ pH} + 0,6 \text{ V}$$

$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,059 \text{ pH} - 0,6 \text{ V}$$

Aquestes quatre equacions es troben representades en la figura 5.2.

En la part alta de de la figura, les *línies blaves* corresponen al procés d'*oxidació de l'aigua* a O_2 . Teòricament totes les espècies que tinguessin un E° per sobre dels de la línia recta prima podrien oxidar a l'aigua. Segons el pH de treball caldria un E° major (a pH baixos) o menor (pH alts). En realitat el que es pot esperar, degut al sobrepotencial, és que només les espècies que tinguin un *E° superior al de la línia gruixuda blava* puguin realment oxidar l'aigua.

Per altra banda, si es mira la part inferior de la gràfica, les *línies vermelles* corresponen a la *reducció de l'aigua* a H_2 . En principi es podria esperar que les espècies que tinguessin un E° que quedés per sota de la línia prima vermella podrien reduir els protons de l'aigua. Ara be, degut al sobrepotencial només podran reduir l'aigua les espècies amb un *E° per sota de la línia gruixuda vermella*. A l'igual que abans, el E° que ha de tenir l'espècie reductora variarà molt en funció del pH. En medi bàsic caldrà una espècie amb un E° més negatiu que en medi àcid.

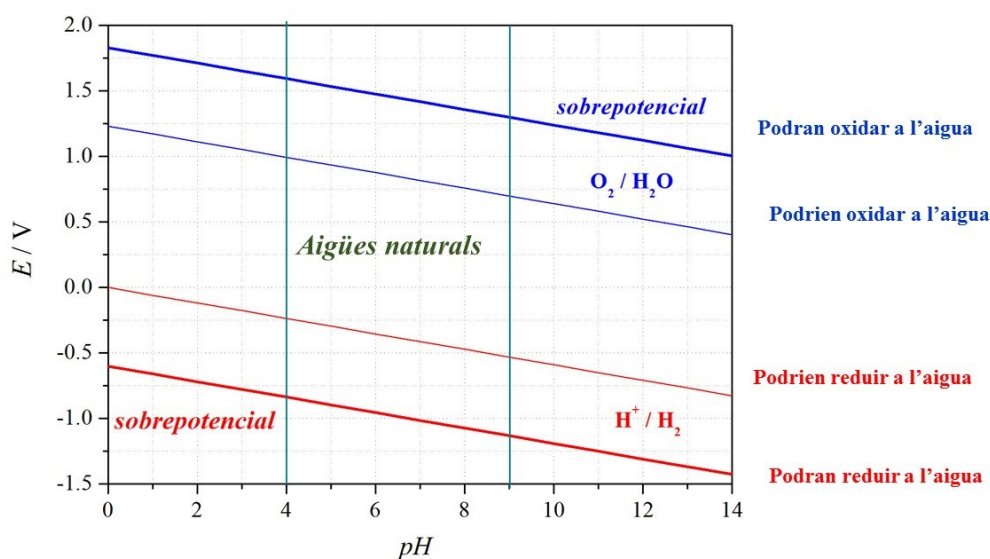


Figura 5.2 Efecte del pH en els potencials de reducció dels parells $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ i $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$. Les línies verticals marquen l'interval de pH de les aigües naturals. Les línies primes indiquen E vs pH (valors teòrics) i les línies gruixudes tenint en compte l'efecte del sobrepotencial, per tant E vs pH (valor esperat).

El pH de les aigües naturals depèn de diversos factors, entre d'altres les sals que hi ha dissoltes i la vida que hi ha al seu interior, vegetal i animal, amb els processos biològics que això comporta. L'interval de pH de les *aigües naturals* es aproximadament entre **pH = 4** i **pH = 9**, no obstant, la major part d'éssers vius es troben en aigües valors de pH entre 6 i 9. El pH de l'aigua dels *oceans* té un rang de pH molt més petit, és lleugerament bàsic, entre

7,5 i 8,4. La part *superficial* de les aigües tindrà un **pH inferior** ja que està en contacte amb l'atmosfera, és a dir que s'estableix l'equilibri entre $\text{CO}_2(\text{g})$ i $\text{CO}_2(\text{dissolt})$; si hi ha una major dissolució de gasos àcids en les aigües el seu pH disminueix. La utilització de combustibles fòssils augmenta significativament la quantitat de CO_2 en l'atmosfera, i per tant també en les aigües naturals, això provoca una acidificació i una alteració en la vida aquàtica.

Poder oxidant de l'aigua

Quan l'aigua actua com *agent oxidant* es redueix a H_2 . El $E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)$ depèn del pH. Com més elevat és el pH més negatiu és aquest potencial de reducció. Per tant el poder oxidant de l'aigua serà més gran en *medi àcid* que bàsic. De totes formes, degut al sobrepotencial, a qualsevol pH el valor de E° és negatiu, per tant, l'aigua *no és un bon agent oxidant*. És a dir, que per formar H_2 a partir de l'aigua cal un bon agent reductor.

*Discutiu l'estabilitat del sodi en aigua en funció del pH. $E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,71 \text{ V}$.*³⁷

En el cas de l'alumini, serà estable en aigua? A la vida quotidiana es fa servir paper d'alumini i encara que es mulli amb aigua no observem cap reacció. *Això vol dir que és estable a qualsevol pH en solució aquosa?*

El catió Al^{3+} es pot trobar en diferents formes en funció del **pH** del medi: l'aquocatió, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ sòlid i un hidroxocomplex $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. Per tant com que la $[\text{Al}^{3+}]$ en solució serà diferent en cada cas també ho serà el E° : $-1,66 \text{ V}$ en medi *àcid* i $-2,33 \text{ V}$ en medi *bàsic*. Tant en medi àcid com en medi bàsic, el E° és prou negatiu com per reduir a l'aigua formant-se un complex iònic.

Ara be, *que passa a pH = 7?* A aquest pH, tenint en compte la K_s del $\text{Al}(\text{OH})_3$ (10^{-33}) la $[\text{Al}^{3+}]$ lliure en solució serà de l'ordre de 10^{-12} M ; per tant aplicant l'equació de Nernst trobaríem un $E(\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}) \sim -1,9 \text{ V}$, per tant, segons els valors de potencial la reacció podria donar-se. Ara be, el metall comença a atacar-se formant-se el $\text{Al}(\text{OH})_3$ just a sobre del metall, per tant recobreix la superfície i s'atura la reacció.

Així doncs, l'alumini a pH neutre no reacciona amb l'aigua. En la reacció no hi ha suficient quantitat de lligands hidroxil per formar una espècie iònica, l'hidroxocomplex.

Per tant les dues reaccions que tenen lloc són:



Poder reductor de l'aigua

Quan l'aigua actua com agent reductor vol dir que s'oxida a O_2 . És a dir que només actuarà com a reductor enfront d'agents oxidants forts; és a dir espècies que tinguin molta facilitat per reduir-se, espècies amb E° força elevat, per sobre de la línia blava gruixuda en la figura 4.2. Com es pot veure en el gràfic, el poder reductor de l'aigua varia en funció del pH. Com *més bàsic* és el pH *menor* és el $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$, és a dir que el *caràcter reductor* de l'aigua serà *major*. Hi haurà més espècies que la podran oxidar.

Molt sovint ens trobem que l'espècie amb la que reacciona l'aigua també té un E° que depèn del pH. Això passa, per exemple amb l'anió permanganat. Aquest anió és un bon agent oxidant, però el seu E° també depèn del pH, i com ja s'ha vista abans, en medi neutre el $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 0,86 \text{ V}$, per tant molt inferior al que caldria per oxidar l'aigua a O_2 .

Es pot tenir una solució de $\text{F}_2(\text{aq})$? I una de $\text{Cl}_2(\text{aq})$?³⁸

5.2.3 El poder oxidant de l'oxigen atmosfèric

Quan una solució està en contacte amb l'aire, pot ser que l'oxigen atmosfèric doni una reacció redox, en la que el **O_2 es redueix a H_2O** . Per tant, a l'igual que s'ha vist en el cas de la reacció inversa (H_2O que dona O_2) el E° d'aquest procés depèn del pH. En aquest cas es pot observar que **com més àcid és el medi**, pH menor, major és el $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$, per tant **més oxidant és el O_2** .

Les espècies que **es podran oxidar** per efecte de l'oxigen atmosfèric seran les que tinguin un E° inferior al $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$. És a dir les que queden **per sota de la línia blava** en la figura 4.2.

Tothom ha vist algun cop un clau de ferro o una peça metàl·lica de ferro rovellada, s'ha rovellat per estar en contacte amb l'aire humit. El $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,45 \text{ V}$, per tant el **$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) \gg E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$** pel que l'oxigen pot oxidar al Fe.

La reacció que s'ha d'escriure en aquest cas és en medi neutre:



Però el $\text{Fe}(\text{OH})_2$ és una espècie poc soluble, per tant la reacció s'ha de reescriure:



És aquesta reacció la que explica que el Fe en contacte amb l'aire humit s'oxidi formant un hidròxid insoluble. Ara be, el **$\text{Fe}(\text{OH})_2$** és de color **verd molt pàl·lid** i el **rovell** és de color **marró ataronjat**, el que indica que no correspon al $\text{Fe}(\text{OH})_2$ sinó al **$\text{Fe}(\text{OH})_3$** o **$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$** . El $E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2) < 0$, per tant, en medi bàsic (que s'ha generat) la reacció d'oxidació del Fe(II) a Fe(III) és molt favorable. L'oxigen atmosfèric oxida fàcilment al $\text{Fe}(\text{OH})_2$:



Per tant combinant aquestes dues reaccions es pot escriure:



És estable el coure metàl·lic en contacte amb l'aire humit? A què és degut el color verdós que adquireixen algunes peces de bronze en països on plou molt? (El bronze és un aliatge de Cu i Sn)³⁹

5.2.4 Reaccions de desproporció o dismutació

Hi ha espècies que són poc estables i poden oxidar-se i reduir-se sense necessitat de cap altre agent extern; un exemple és el peròxid d'hidrogen, H_2O_2 . Com ja s'ha vist abans, pot actuar com agent oxidant reduint-se a aigua:



O be pot actuar com agent reductor oxidant-se a oxigen:



Si s'observen els valors del E° es veu que $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) > E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2)$, per tant el H_2O_2 és *millor oxidant que reductor*.

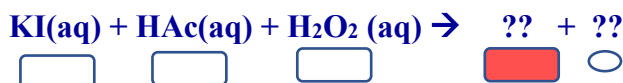
Com que la mateixa molècula es pot oxidar i reduir, una molècula de H_2O_2 és capaç d'oxidar a una altra molècula de H_2O_2 i la reacció global és:



Per aquesta reacció $\Delta E^\circ = E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) > 0$. Per tant el H_2O_2 s'oxida i es redueix simultàniament en medi àcid, és a dir, el H_2O_2 *desproporciona o dismuta*.

Tenint en compte aquesta reacció, quan en el laboratori es treballa amb peròxid d'hidrogen per elucidar si actua com a oxidant o com a reductor el millor és fixar-se en que l'hi passa a l'altre espècie. El H_2O_2 sempre presenta, en major o menor grau, la reacció de desproporció, per tant, es pot observar formació de bombolles, degudes al despreniment de gas, O_2 , encara que no estigui actuant com a reductor.

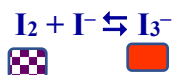
Per exemple, quan una solució de iodur de potassi, **KI**, acidificada amb àcid acètic es tracta amb **H_2O_2** s'observa un canvi de color de la solució, passant d'incolora (els reactius) a presentar un color vermell-marronós. A més s'observa una certa efervescència o formació de petites bombolles que indiquen la presència d'un gas.



En què ens hem de fixar per decidir quina reacció té lloc? En les bombolles o en la coloració de la solució?

- El H_2O_2 pot oxidar-se o reduir-se.
- El I^- no pot reduir-se més, només pot oxidar-se.

Per tant, el que marca la pauta de la reacció que té lloc és el iodur. Si el iodur s'oxida i es pot esperar que es formi iode, el **I_2** és *poc soluble* en aigua, però en excés de I^- forma l'espècie iònica **I_3^-** de color *vermellós*.



Pel color que s'observa a la solució ja es pot deduir que *s'ha oxidat* el **KI** i s'ha format **KI₃**. Aquestes són dues espècies iòniques, per tant queden en solució, dissoltes.

Si el I⁻ s'ha oxidat vol dir que el **H₂O₂** *s'ha reduït* i per tant ha format aigua. Per tant, la reacció global que s'ha produït és:



Els protons venen de l'àcid acètic i en excés de iodur el I₂ forma l'anió I₃⁻. Ara be, segons aquesta reacció no es forma oxigen, per tant no explica la formació de bombolles que s'observa. La *formació d'oxigen gas* s'explica per la reacció de *desproporció del H₂O₂*.

Els fets observats indiquen que ha dos processos:

- La reacció redox entre KI i H₂O₂ *reacció majoritària*
- La desproporció del H₂O₂ donant O₂ i H₂O.

5.2.5 Reaccions de comproporció

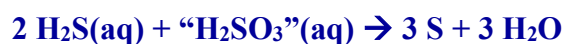
Una reacció de comproporció és just el contrari que la desproporció. És a dir, un mateix element que es troba formant compostos amb dos estats d'oxidació diferents, reaccionen entre ells per donar un compost amb un estat d'oxidació intermedi.

Per exemple, els dos compostos de sofre: **H₂S** i **SO₂** poden reaccionar per donar **S**. Experimentalment, si es barreja una solució saturada de H₂S(g), o sigui H₂S(aq) (solució incolora), amb una altra saturada amb SO₂(g), o sigui SO₂(aq) (solució incolora) s'observa una certa *terbolesa blanquinosa* deguda a la formació de S(s).

El sofre en estat sòlid presenta diferents formes al·lotròpiques, que poden tenir diferent coloració, entre el groc i el blanc.

El SO₂ en solució aquosa és un òxid àcid, que en aigua formaria l'oxoàcid, "H₂SO₃"; tot i que en solució segueix predominantment la forma SO₂ i HSO₃⁻, en les taules de potencials s'acostuma a escriure'l com H₂SO₃.

El $E^\circ(\text{S}/\text{H}_2\text{S}) = 0,14 \text{ V}$ i el $E^\circ(\text{H}_2\text{SO}_3/\text{S}) = 0,45 \text{ V}$. Per tant veiem que el **SO₂** pot actuar com agent *oxidant* i el **H₂S** com agent *reductor*.



o el que és el mateix

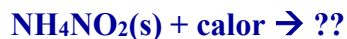


El S passa d'estats d'oxidació -II i +IV a estat d'oxidació 0.

Tot i que aquí es van posant els E° de les diferents espècies que s'analitzen, el què és realment important és saber deduir si es pot esperar reacció o no. I en cas de que hi hagi reacció saber quins compostos es poden formar. És a dir, és important no ser dependent de les taules de potencials, ja que no sempre es tenen a l'abast. És important poder raonar quina reacció s'espera sense necessitat de les taules.

Quan una reacció té lloc en *estat sòlid*, els valors de *E° no són vàlids*, tan sols ens poden donar idea del caràcter oxidant o reductor d'una espècie, però no serveix el valor numèric. Per exemple, en una descomposició tèrmica, en la que hi hagi reacció redox.

La descomposició tèrmica del nitrit amònic:



El N presenta dos estats d'oxidació diferents +III en el cas del nitrit, i -III en el cas de l'amoni. Per tant és molt intuïtiu veure que l'estat d'oxidació al que poden anar a parar tots dos ions és el 0. El N en estat d'oxidació 0 és el nitrogen elemental, N₂, que és una molècula amb un triple enllaç, molt estable i per tant molt favorable la seva formació. Per tant la reacció de comproporció que té lloc és:



La mateixa reacció es pot donar si es fa en solució aquosa.

En el cas de la descomposició tèrmica del nitrat amònic, també hi ha una reacció de comproporció, però el gas format és diferent. En aquest cas la reacció que té lloc és:



L'anió NO₃⁻ és més oxidant que l'anió NO₂⁻ per tant oxida l'ió amoni a un estat d'oxidació superior: en lloc de passar d'estat d'oxidació -III a 0 passa a +I. En aquest cas la reacció de comproporció és entre N en estat d'oxidació -III i +V que passa a n en estat d'oxidació +I.

Per igualar reaccions redox en estat sòlid es pot fer partint del sistema d'igualació en solució, ja que al final s'anul·len els H⁺ que apareixen en igualar semireaccions. Cal tenir present que en escriure la reacció global no es poden posar les espècies en forma iònica, ja que estan en sòlid. Per exemple el cas del nitrat amònic que s'acaba de veure, es poden escriure les semireaccions com si fos en solució:



I un cop sumades les dues la reacció global s'ha d'escriure com:



Per tant, s'ha vist que el catió amoni es pot oxidar amb certa facilitat, és a dir que les *sals amòniques d'anions oxidants poden ser inestables*.

L'any 2020 hi va haver un greu accident al port de Beirut, al Líban, per culpa de l'explosió provocada pel NH₄NO₃. Es va observar una gran fumarada ataronjada.

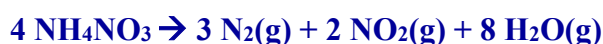
Al llarg de la història hi ha hagut diversos accidents relacionats amb l'emmagatzematge d'aquest compost que es fa servir en la preparació de fertilitzants. La qüestió que ens podem plantejar és *perquè explota el NH₄NO₃*?

El NH_4NO_3 pur, en estat sòlid és estable. S'ha d'escalfar a $230\text{ }^\circ\text{C}$ perquè descompongui, segons la reacció que s'ha vist abans.

Ara be, quan aquest sòlid està confinat en un espai petit, pot *descompondre* de forma *explosiva*, a temperatures *entre 260 i 300 °C*, formant-se N_2 , O_2 i H_2O , tots gasos. Es genera una quantitat important de gasos en un espai tancat i reduït, la pressió augmenta, es va acumulant energia i finalment hi ha l'explosió. La gran quantitat d'oxigen generat afavoreix la combustió. Per altra banda, si el NH_4NO_3 no és pur, si hi ha una mica de matèria oxidable, l'anió nitrat l'oxida i es forma NO_2 .

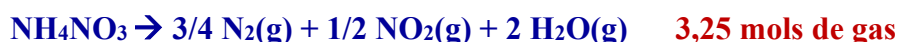
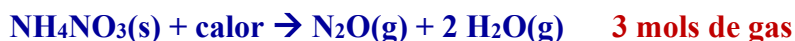
Quan el NH_4NO_3 porta temps emmagatzemat durant molt de temps, la descomposició es dona de forma molt lenta. Aquesta reacció és exotèrmica, per tant la mostra es va escalfant, va augmentant la temperatura, per tant la velocitat de reacció va augmentant i es van formant cada cop més gasos; això comporta que la pressió a l'interior de la sal emmagatzemada augmenta, hi ha acumulació d'energia i finalment la reacció es descontrola.

Una de les reaccions que té lloc quan la *temperatura* és *superior als 260 °C* i hi ha *confinament*:



Aquesta reacció és la responsable de l'aparició del fum ataronjat, degut al NO_2 .

En totes les reaccions de descomposició del NH_4NO_3 per cada mol de compost es formen 3 o més mols de gas, que fa que la pressió augmenti.



Per tenir una idea de quina magnitud representa això, suposem que tenim 8 Kg de NH_4NO_3 , són 100 mols, per tant es formen entre 300 i 350 mols de gasos. Si el volum molar d'aquest gasos a 298 K i 1 atm és de $24,5 \text{ L mol}^{-1}$ vol dir que es formen entre 7350 i 8575 L de gasos.

Si a mesura que va reaccionant va augmentant la temperatura, per exemple fins a 500 K, el volum de gas format a la mateixa pressió atmosfèrica, 1 atm, serà entre 12.300 i 14.350 L. És a dir que en augmentar la temperatura el volum del gas pot arribar a ser gairebé el doble. Aquest gas necessita sortir d'entre mig de les partícules de sòlid i ho acaba fent de forma violenta. Aquest senzill càlcul l'hem fet amb una quantitat petita, si fos un sac de 48 Kg serà 6 vegades més i si tenim un munt de sacs apilats la cosa va en augment.

Com a conclusió:

S'ha de tenir molta cura en la conservació i manipulació de sals formades per un ió oxidant i l'altre oxidable.

En la mateixa línia, ***les sals amb un anió oxidant s'han de mantenir allunyades de matèria oxidable, per exemple matèria orgànica.***

És estable enfront de la calor el dicromat amònic, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$?⁴⁰

5.3 Diagrames de Potencials Normals de Reducció

Hi ha diferents tipus de diagrames que permeten visualitzar els E° de reducció per un determinat element en diferents estats d'oxidació. Aquí es presenten tres tipus de diagrames: els diagrames de Latimer, els diagrames de Frost i els diagrames de Pourbaix.

5.3.1 Diagrames de Latimer

Un element es pot trobar en diferents estats d'oxidació i el pas d'un a l'altre correspon a una semireacció redox. Els diagrames de Latimer són una representació esquemàtica de les diferents formes en les que es pot trobar un element i el E° de reducció per passar d'una a l'altra.

Ara be, abans s'ha vist que hi ha espècies que tenen diferent E° segons el pH, per això per cada element es pot construir el diagrama de Latimer en *medi àcid* i en *medi bàsic*.

En aquests diagrames, com que els E° són potencials de reducció, la primera espècie que apareix en el diagrama (la que es troba més a l'esquerra) és l'espècie en l'estat d'oxidació més elevat i en avançar cap a l'esquerra va disminuint l'estat d'oxidació de les espècies.

En la figura 5.3 es presenta el diagrama de Latimer per l'*oxigen*, en medi àcid i bàsic. Entre l'estat d'oxidació 0 (oxigen elemental, O_2) i l'estat d'oxidació -II (H_2O o OH^- segons si estem en medi àcid o bàsic) hi ha dos estats d'oxidació intermedis: -I, pel peròxid, que segons el pH es troba com H_2O_2 o parcialment desprotonat HO_2^- , i el superòxid, un estat d'oxidació de “-0,5”, que es troba protonat en medi àcid (HO_2) o desprotonat en medi bàsic, (O_2^-).

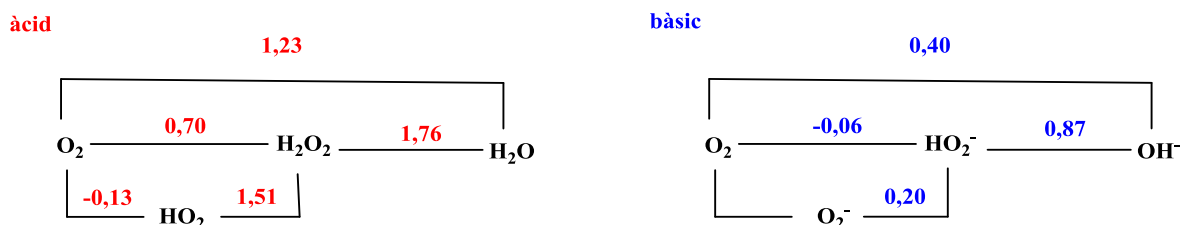


Figura 5.3 Diagrama de Latimer: potencials normals de reducció (E° en V) per l'oxigen. En vermell, valors de E° en medi àcid i en blau en medi bàsic.

En aquesta figura 5.3 es veu fàcilment que el H_2O_2 tant en medi àcid com en bàsic *desproporciona*, ja que el valor de E° de la *dreta* és *major* que el de l'*esquerra*: el procés de la dreta és la reacció de reducció i el que va cap a l'esquerra l'oxidació. En medi àcid, $\Delta E^\circ = (1,76 - 0,70) \text{ V} = 1,06 \text{ V}$ i en medi bàsic $\Delta E^\circ = (0,87 - (-0,06)) \text{ V} = 0,93 \text{ V}$. En ambdós casos $\Delta E^\circ > 0$, per tant la reacció de desproporció té lloc:



En quant al superòxid medi àcid, HO_2 , també desproporciona ja que $\Delta E^\circ = (1,51 - (-0,13)) \text{ V} = 1,64 \text{ V}$. En medi bàsic, O_2^- , no es tenen prou dades per saber-ho, ja que falta un dels valors de E° .

En aquests diagrames també es pot veure que quan l'*oxigen* actua *com oxidant* la reacció més afavorida (E° més gran) és la que dona H_2O o OH^- , segons en quin medi s'estigui.

Analitzem ara el diagrama de Latimer del *manganès* que es mostra en la figura 5.4. Aquest element pot presentar diferents estats d'oxidació que van des de Mn(VII) fins al Mn elemental, és a dir, en estat d'oxidació zero. En primer lloc cal fixar-se en quina forma té aquest element segons el seu estat d'oxidació i el medi. Després s'analitzarà si les espècies són estables o no.

En estats d'oxidació elevats no es pot trobar la forma catiònica, ja que és excessivament polaritzant i no pot existir com a tal, per exemple, *el catió "Mn⁷⁺" no existeix*. Així que es troba en forma d'oxoàcid o oxoanió, segons el medi i segons si és un àcid fort o feble. Per exemple, el Mn(VII) formaria l'anió permanganat o l'àcid permangànic, ara be, l'àcid permangànic és un àcid fort, per tant encara que estiguem en medi àcid es troba totalment desprotonat; així que el Mn(VII) es troba en la mateixa forma *en medi àcid i en bàsic*, com anió permanganat MnO_4^- .

Per què l'àcid permangànic és un àcid fort?⁴¹

En el cas del Mn(VI) també forma un oxoanió, MnO_4^{2-} , que serà l'espècie existent en medi bàsic. L'oxoàcid corresponent és l'àcid mangànic, H_2MnO_4 , que en ser l'estat d'oxidació del Mn elevat també és àcid fort, en quant al primer protó, però no en el segon. Per això en el diagrama es troba com HMnO_4^- . En canvi, quan es considera l'estat d'oxidació V ja serà un *àcid feble*, i per això es s'ha d'escriure com H_3MnO_4 .

En el cas del Mn(II) i Mn(III) en medi àcid es troben com aquocacions, però en medi bàsic precipiten, com a hidròxid quan és Mn(II) i com a òxid hidratat quan és Mn(III) que té un major caràcter polaritzant. *El E° és lleugerament diferent segons si es considera Mn(OH)_3 , $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ o Mn_2O_3 .*

Passem ara a analitzar l'estabilitat de les diferents espècies. Comencem pels estats d'oxidació poc freqüents com són el Mn(VI) i Mn(V).

Mn(V): Tant en medi àcid com bàsic el E° de la *dreta* és *superior* al de l'*esquerra*, per tant *desproporciona* donant MnO_2 i l'oxoanió corresponent de Mn(VI).

Mn(VI): com que el Mn(V) ja s'ha vist que no és estable, sinó que desproporciona, mirem si és estable enfront de la desproporció a MnO_2 i MnO_4^- . En medi àcid el E° de la dreta (el pas a MnO_2) és més gran que el de l'esquerra (el pas a MnO_4^-), per tant *no és estable en medi àcid*. En medi bàsic, $\Delta E^\circ = 0,62 \text{ V} - 0,56 \text{ V} = 0,06 \text{ V}$. Com que aquest valor és molt proper a zero, es pot arribar a fer negatiu modificant el pH. *En medis molt bàsics, l'anió MnO_4^{2-} és estable.*

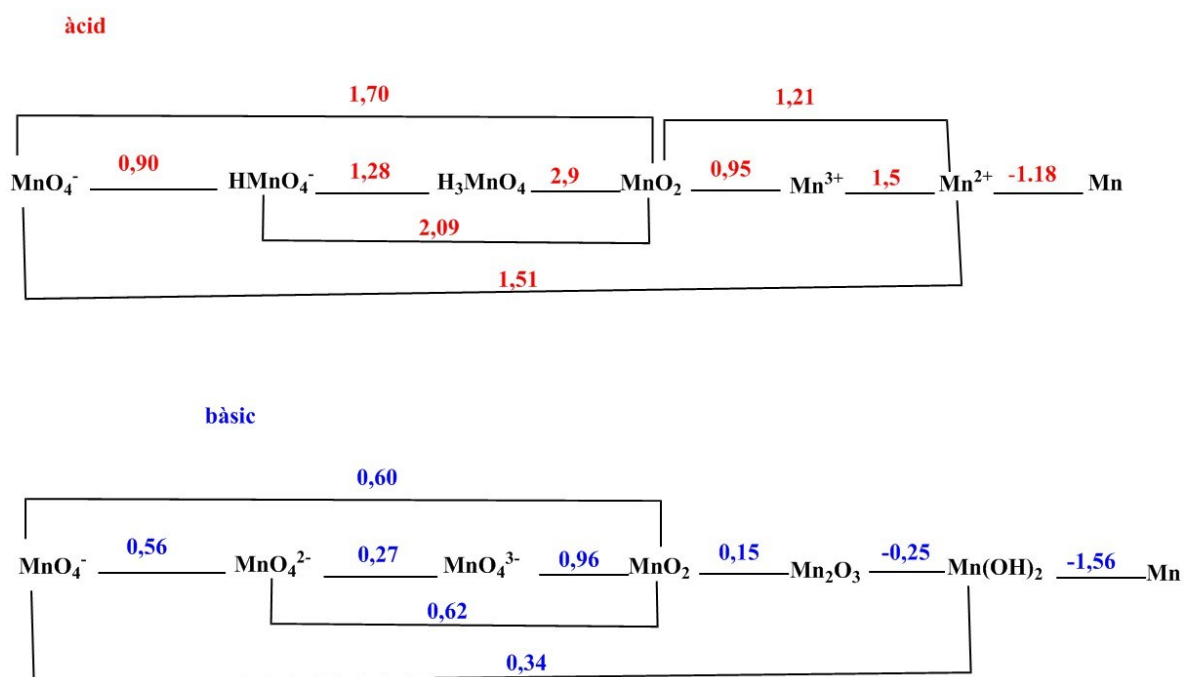
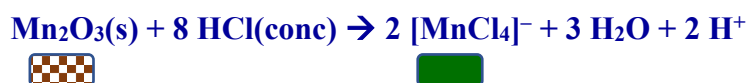


Figura 5.4 Diagrama de Latimer del Mn en medi àcid (vermell) i bàsic (blau). Els valors numèrics corresponen al E° expressat en Volts.

Analitzem ara el **Mn(III)**: en medi **àcid** l'aquocatió $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ **desproporciona** donant **Mn²⁺** i **MnO₂**, en canvi en **medi bàsic**, el **Mn₂O₃** és estable. Ara be, com ja s'ha comentat anteriorment, la formació de complexos amb altres lligands modifica el E° i per tant llavors pots ser estable enfront la desproporció, per exemple, quan es tracta l'òxid de Mn(III) amb HCl concentrat es dissol i la solució adquireix color verd brillant, degut a la formació del $[\text{MnCl}_4]^-$. És a dir que hi ha una **reacció àcid-base + reacció de complexació**. No hi ha reacció redox.



En quant al **Mn(II)** es pot observar en el diagrama de Latimer que no pot donar la desproporció. Ara be, això no vol dir que en totes les situacions sigui estable. En medi àcid, el $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ és estable, i de fet és el producte final de la reacció de reducció del MnO_2 i, segons les condicions de pH, també del MnO_4^- . En canvi en medi bàsic, l'espècie present és el **Mn(OH)₂**, que té molta facilitat per oxidar-se, així que **l'oxigen de l'aire l'oxida** fàcilment a Mn_2O_3 o també a MnO_2 .

En quant al poder oxidant de l'anió MnO_4^- en medi àcid el E° és força més gran que en medi bàsic, tant en el procés de reducció a MnO_2 com a Mn^{2+} . Per tant, l'anió permanganat és **millor oxidant en medi àcid que bàsic**. En canvi, el **MnO₂** té caràcter **oxidant només en medi àcid**, que és quan el seu E° és positiu.

El **Mn** en estat elemental, com a metall, només pot oxidar-se, per tant té caràcter *reductor*. En ambdós medis (àcid i bàsic) el $E^\circ(\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}) < 0$ i un valor força negatiu ($-1,2$ V i $-1,6$ V respectivament), per tant, és un bon reductor.

La figura 5.5 presenta el diagrama de Latimer del *clor*. A l'igual que en el cas del Mn aquest element pot presentar una gran varietat d'estats d'oxidació. La diferència és que en ser el Cl un no metall l'estat d'oxidació més baix que presenta és negatiu. Cal no oblidar que la forma elemental, és a dir quan està en estat d'oxidació 0, és una molècula diatòmica, Cl_2 .

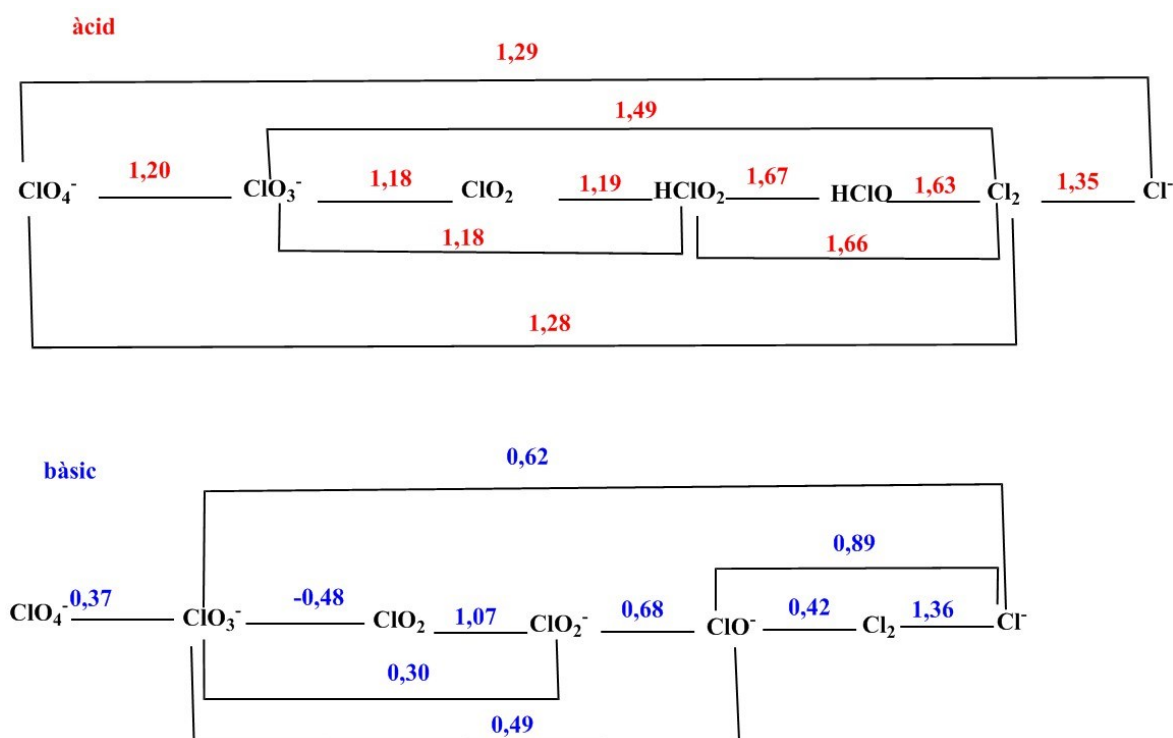


Figura 5.5 Diagrama de Latimer del clor. En vermell, en medi àcid i en blau en medi bàsic. Els valors numèrics corresponen al E° de reducció (V).

La reactivitat del clor és un tant complexa, ja que pot presentar una ampla gama d'estats d'oxidació, des del VII fins al -I. No obstant, una anàlisi de l'estabilitat de les diferents espècies en estats d'oxidació intermedis ajuda a clarificar-la.

Un primer punt que es pot analitzar és *quines espècies presenten desproporció* i quines no. Evidentment, les dues espècies dels extrems no poden donar desproporció: la de més a l'esquerra només es pot reduir, i la de més a la dreta, només es pot oxidar. Són les espècies centrals les que podrien oxidar-se i reduir-se.

A l'igual que en el cas del Mn, cal tenir present quins oxoàcids són àcids forts i quins no i escriure'ls en el diagrama en la forma adequada.

Cl(V), es troba com a clorat ClO_3^- , una possible desproporció és a ClO_4^- i ClO_2 , que són els dos estats d'oxidació veïns, VII i IV. Aquesta reacció no és possible (el E° de la dreta és menor que el de l'esquerra). Tampoc és possible la desproporció als estats d'oxidació VII i

III, ClO_4^- i HClO_2 o ClO_2^- respectivament. Ara be, sí que és possible la *desproporció* a estats d'oxidació inferiors: en *medi àcid* a ClO_4^- i Cl_2 , i en *medi bàsic* a ClO_4^- i ClO^- . Per tant, l'anió clorat no és estable, tendeix a desproporcionar: *s'oxida sempre a perclorat*, independent del medi, però *es redueix a Cl_2 o a hipoclorit ClO^-* , segons si es treballa en **medi àcid o bàsic**.

El **Cl(IV)** no és estable, el ClO_2 *desproporciona* en clorat, ClO_3^- , i clorit, ClO_2^- , (en *medi bàsic*) o àcid clorós HClO_2 (en *medi àcid*).

El **Cl(III)** tampoc és estable, també *desproporciona*, podent donar diferents reaccions. Per exemple el HClO_2 : pot donar Cl_2 i ClO_3^- , o bé HClO i ClO_3^- , o HClO i ClO_2 . És a dir que hi ha molts processos possibles per la seva desproporció. En medi bàsic la desproporció està restringida a la que dona ClO^- i ClO_3^- . Sigui com sigui, es veu que en aquest estat d'oxidació no és estable, i dona la desproporció.

En observar el diagrama en *medi àcid* es pot veure que moltes de les reaccions acaben a l'espècie Cl_2 . Això ja indica que en medi àcid aquesta molècula és estable enfront la reacció de desproporció. I efectivament, la major part de reaccions de desproporció no són possibles. L'única que donaria $\Delta E^\circ > 0$ seria el pas a Cl^- i ClO_4^- ; ara be, ΔE° és petit i caldria tenir les concentracions de totes les espècies 1 M. Per altra banda, la velocitat de reacció pot ser lenta, i no observar-se. *Les solucions aquoses de Cl_2 en medi àcid són estables, sempre i quan no continguin cap espècie oxidable*.

En canvi, en *medi bàsic*, el Cl_2 *no és estable*, desproporciona donant Cl^- i ClO^- . Després l'anió hipoclorit, ClO^- , pot desproporcionar donant Cl^- i ClO_3^- però aquesta reacció és *lenta*.

Per tant, com que el Cl_2 desproporciona en medi bàsic, donant Cl^- i ClO^- , no es pot escriure cap reacció en medi bàsic en la que es formi Cl_2 .

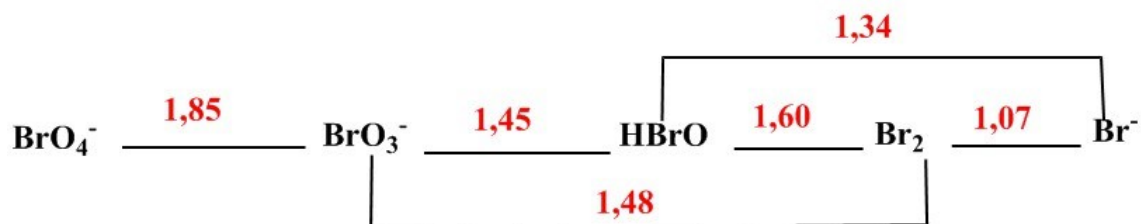
Com que el Cl_2 no pot existir en medi bàsic no té sentit parlar del seu poder oxidant en aquest medi. ***El Cl_2 en medi àcid i neutre és oxidant, només pot reduir-se a clorur Cl^- .***

L'anió clorur, Cl^- , només pot ser reductor, ja que tan sols pot oxidar-se, però el E° de les possibles reaccions és força elevat, per tant, té *molt poc caràcter reductor*, té poca facilitat per oxidar-se.

En les figures 5.6 i 5.7 es mostren els diagrames de Latimer del *brom* i del *iodo*. És interessant comparar els diagrames dels tres halògens per poder veure les diferències entre ells, tant en la forma elemental com entre els seus compostos.

Una diferència significativa és que en els diagrames del Br i I hi apareixen menys compostos; això és degut a que alguns dels estats d'oxidació intermedis són molt poc estables.

àcid



bàsic

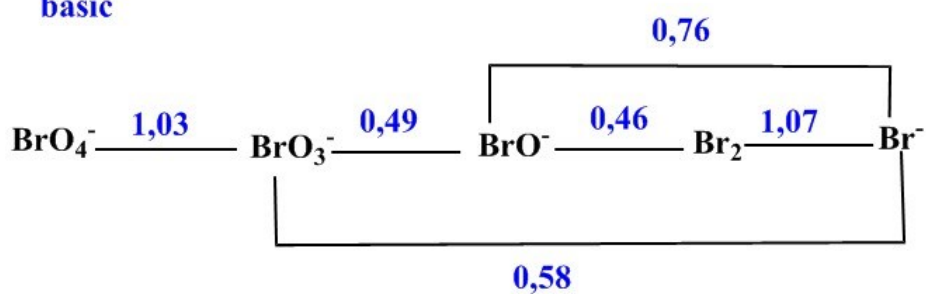
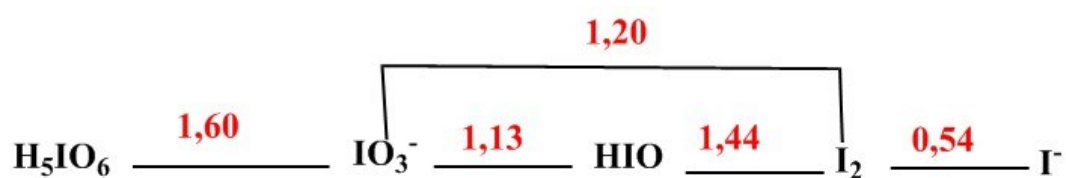


Figura 5.6 Diagrama de Latimer del brom. Els valors numèrics corresponen al $E^\circ(V)$

àcid



bàsic

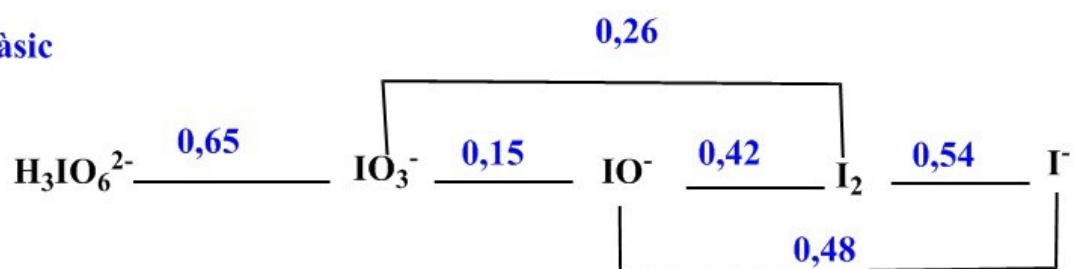


Figura 5.7 Diagrama de Latimer del iode. Els valors numèrics corresponen al $E^\circ(V)$

Comparant els tres elements **Cl₂**, **Br₂** i **I₂**, en els diagrames de Latimer en *medi bàsic* ja es pot veure que cap d'ells és estable en aquest medi, en canvi sí que són estables en medi àcid. Per tant, els halògens, X₂, *són estables en medi àcid* i *desproporcionen en medi bàsic*. En la reacció de desproporció, en una primera etapa es forma l'halur, **X⁻**, i l'hipohalit, **XO⁻**, i després l'hipohalit, **XO⁻**, desproporciona de nou en halur, **X⁻**, i halat, **XO₃⁻**. El que canvia és la *velocitat* d'aquesta segona reacció, que és molt més *lenta en el cas del clor* que pel brom i el iode.

Per tant, tan sols es pot parlar de *poder oxidant* dels halògens en medi *àcid*, i tal i com es pot veure decreix **Cl₂ > Br₂ > I₂**. I com és lògic, el *poder reductor* dels halurs va en sentit contrari **I⁻ > Br⁻ > Cl⁻**.

Aquests diagrames també permeten veure quins oxoàcids són forts i quins febles, segons el grau de protonació en medi àcid; per tant indica quines seran les espècies presents en solució.

Un altre aspecte a destacar és el la diferencia entre **Cl(VII)**, **Br(VII)** i **I(VII)**. En el cas del Cl(VII) i Br(VII), els seus oxoàcids, àcid perclòric, **HClO₄**, i àcid perbròmic, **HBrO₄**, són àcids forts, per tant sigui quin sigui el pH es troben e forma d'oxoanió, perclorat, **ClO₄⁻** i perbromat, **BrO₄⁻**, en els que l'àtom central té un entorn tetraèdric. En canvi l'àcid periòdic, **H₅IO₆**, l'entorn del iode és octaèdric. En ser el iode un element més voluminós té més facilitat per presentar aquesta geometria.

Com es pot veure en la Figura 5.8, en l'àcid periòdic un dels àtoms de O està unit amb doble enllaç però els altres són grups OH. Desprotonar un d'aquest grups OH costa més que quan la geometria de l'àtom central és tetraèdrica, com en el cas del HBrO₄ o HClO₄. Per això, encara que estigui en medi àcid es troba totalment protonat, és un àcid feble.

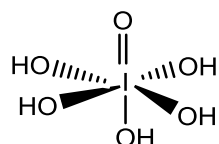


Figura 5.8 Estructura de Lewis de l'àcid periòdic, H₅IO₆.

Comparant els tres diagrames es pot veure també que els àcids hipohalosos **HXO** són *oxidants*: $E^\circ(\text{HXO}/\text{X}_2) > 0$. El poder oxidant **HClO > HBrO > HIO**, ara bé aquest darrer, el HIO és poc estable i desproporciona.

Un altre detall a observar és l'*anomalia* en el poder oxidant del perclorat, ClO₄⁻, i perbromat, BrO₄⁻. El valors de E° segueixen aquest ordre: $E^\circ(\text{BrO}_4^-/\text{BrO}_3^-) > E^\circ(\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-)$

En canvi, el que podríem esperar, tenint en compte la major electronegativitat del Cl respecte a la del brom seria just al revés.

Per tant, el fet de que el **BrO₄⁻**, sigui *més oxidant* del que esperaríem és degut a la seva posició a la taula periòdica: es troba en el 4^{art} període, després de que s'hagin omplert els orbitals 3d, per tant la càrrega nuclear efectiva, Z_{ef} ha augmentat significativament (la càrrega

nuclear ha augmentat molt, però els electrons s'han col·locat en el mateix nivell n), Aquest gran augment de Z_{ef} fa que els electrons estiguin més atrets pel nucli, per tant el BrO_4^- presenta més tendència a reduir-se que el ClO_4^- . És a dir, que el perbromat, BrO_4^- , és *molt oxidant*, però la *cinètica* és *molt lenta*.

Tot i que l'anió perclorat, ClO_4^- , és menys oxidant que el perbromat, és també una espècie *oxidant*, que presenta una *cinètica lenta*. Per això s'ha de tenir molta cura quan es treballa amb compostos que contenen l'anió perclorat i alguna espècie oxidable, (*matèria orgànica*, cations *amoni*, *l·ligands orgànics*, etc). En presència d'alguna espècie oxidable, es va donant lentament la reacció redox, pot anar augmentant l'energia i finalment donar-se de forma explosiva. O sigui que els compostos de perclorat són *potencialment explosius*. En qualsevol publicació en la que s'utilitzen perclorats cal indicar la seva perillositat en aquest sentit i a nivell de laboratori, cal treballar amb quantitats petits de producte per minimitzar els riscos.

5.3.2 Diagrames de Frost

Una altra forma de veure fàcilment l'estabilitat d'una espècie en un estat d'oxidació determinat és utilitzant els diagrames de Frost. Aquests diagrames consisteixen en una representació gràfica dels potencials normals de reducció. Per un determinat *element X*, amb *estats d'oxidació n*, es representa nE° (E° de la parella $\text{X}(n)/\text{X}(0)$) *enfront de n*. Per tant, el *pendent de la recta* entre dos punts, corresponent a dos estats d'oxidació consecutius, correspon al E° del procés de reducció. Tenint en compte que $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ aquesta gràfica de nE° enfront de n correspon també a la gràfica de $-\Delta G^\circ/F$ enfront de n . És a dir que els *mínims* que apareixen a la gràfica, indiquen espècies de *major estabilitat*.

Construcció d'un diagrama de Frost

En la Figura 5.9 es presenta el diagrama de Frost de l'*oxigen*, tant en medi àcid com en medi bàsic. L'oxigen pot presentar estats d'oxidació 0, -I i -II i per construir el diagrama es parteix dels valors que es troben recollits en el diagrama de Latimer (Figura 5.3). Quan $n = 0$, estat elemental, el valor de $nE^\circ = 0 \text{ V}$. *El diagrama es construeix anant des d'estats d'oxidació negatius cap a positius*.

Comencem construint el diagrama en *medi àcid*. El canvi d'estat d'oxidació de 0 a -I, correspon a $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2)$ que és +0,70 V. Per tant el valor de nE° quan $n = -1$ serà **-0,70 V**. Mentre que el $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +1,23\text{V}$ per tant quan $n = -2$ el valor de $nE^\circ = (-2)(+1,23 \text{ V}) = \text{-2,46 V}$.

Es pot fer el mateix en *medi bàsic*: per $n = -1$ el valor de $nE^\circ = (-1)(-0,06\text{V}) = \text{+0,06 V}$. Per $n = -2$ el valor de $nE^\circ = (-2)(+0,40\text{V}) = \text{-0,80 V}$.

Un cop calculats els punts ja es pot construir la gràfica nE° vs n , unint aquest punts per medi de línies rectes. Cadascun d'aquests punts correspon a l'element en un determinat estat d'oxidació n ; cal indicar en quina forma es troba en solució aquesta espècie, segons si s'està construint el diagrama en medi àcid o bàsic.

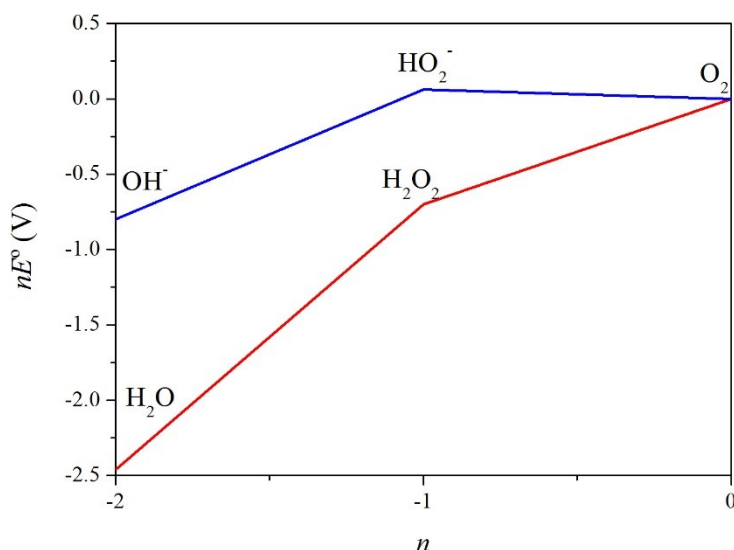


Figura 5.9. Diagrama de Frost de l'oxigen. En medi àcid en vermell i medi bàsic en blau.

Interpretació dels diagrames de Frost

En un diagrama de Frost, el **pendent** de cada tram recte representa el potencial normal de reducció, E° de la parella enllaçada. Així doncs, en el gràfic de la figura 5.9 es pot veure que les rectes amb major pendent, les que presenten major inclinació, corresponen al pas d'estat d'oxidació -I al -II, i que el pendent és més pronunciat en medi àcid que en medi bàsic.

De forma general, el pendent d'una recta entre **dos punts a i b**, és: $(y_b - y_a) / (x_b - x_a)$, per tant, en un diagrama de Frost serà:

$$\text{Pendent} = E^\circ = \frac{(nE^\circ)_a - (nE^\circ)_b}{n_a - n_b}$$

Per tant, en medi àcid el $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = (-2,46 \text{ V} - (-0,70 \text{ V})) / ((-2) - (-1)) = +1,76 \text{ V}$ que és el que es troba en el diagrama de Latimer o en les taules de E° .

En el diagrama en **medi àcid**, es veu que el pendent del tram $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ és més marcat que el del tram $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$; per això es veu un **petit pic**. Per tant, $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) > E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2)$, i com ja s'ha comentat en parlar dels diagrames de Latimer, quan passa això **l'espècie intermèdia desproporciona**. En aquest cas l'espècie intermèdia és el H_2O_2 que dismuta donant H_2O i O_2 .

En **medi bàsic** s'observa el mateix, el pendent de la recta a l'esquerra del HO_2^- és major que el de la dreta, per tant $E^\circ(\text{HO}_2^-/\text{OH}^-) > E^\circ(\text{O}_2/\text{HO}_2^-)$ i per tant, la **desproporció** també es dona.

Si en el diagrama de Frost s'uneixen amb una línia dues espècies no contigües, es pot veure l'estabilitat de l'espècie intermèdia. Per exemple, si en la figura 5.10 s'uneix el punt corresponent al H_2O amb el del O_2 per medi d'una línia recta (línia discontinua), es pot observar que el punt corresponent al **H_2O_2** queda **per sobre** d'aquesta. Això indica que el H_2O_2 **desproporciona** donant H_2O i O_2 . El mateix passa en medi bàsic.

*Sense fer cap càlcul, basant-vos únicament amb la figura 5.9 o 5.10, justifiqueu en quines condicions serà més oxidant el H_2O_2 .*⁴²

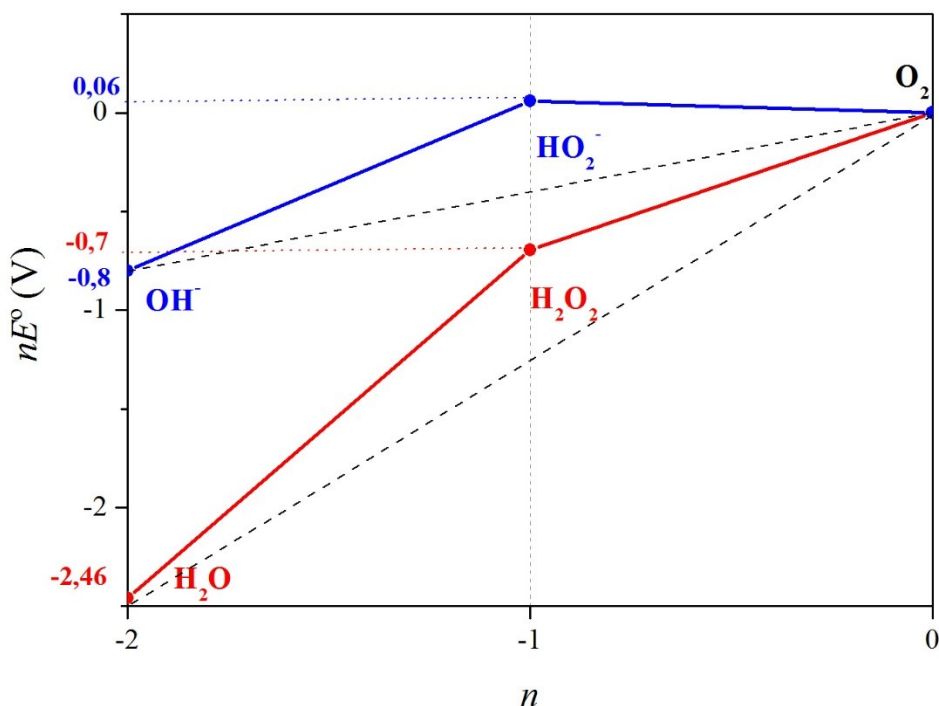


Figura 5.10. Diagrama de Frost de l'oxigen.

Diagrama de Frost del manganès

Per elements amb gran varietat d'estats d'oxidació aquests diagrames són molt visuals. És senzill construir el diagrama del Mn; el valor de nE° per cada estat d'oxidació es pot trobar fàcilment a partir dels valors del diagrama de Latimer. Per exemple, pel Mn(III), $n = 3$ i per tant $nE^\circ = E^\circ(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}) + 2 E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn})$. El diagrama de Frost del Mn en medi àcid es mostra en la figura 5.11.

El primer detall que es pot observar és que una de les rectes té *pendent negatiu*, és la que uneix el **Mn** i el **Mn²⁺**. Per tant ens indica que el $E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn})$ és *negatiu*. És a dir que el **Mn metàl·lic és un agent reductor**, ja que pot oxidar-se a Mn²⁺. Per altra banda també ens diu que el Mn²⁺ no es reduirà a Mn(0).

La tendència de les línies des de l'ió permanganat, **MnO₄⁻**, fins a l'ió **Mn²⁺** tenen un *elevat pendent*, el que posa de manifest el poder oxidant del Mn en estats d'oxidació elevats i que l'etapa final dels processos de reducció és el Mn²⁺. Per tant el Mn(II) és l'estat d'oxidació més estable per aquest element. És el mínim que s'observa en el gràfic.

Si s'uneix amb una línia el punt corresponent a **Mn²⁺** i el del **MnO₂** s'observa que el punt corresponent a l'ió **Mn³⁺** queda *per sobre*, per tant, ens indica que aquest ió *desproporciona* o dismuta donant Mn²⁺ i MnO₂. El pendent Mn³⁺/Mn²⁺ és més gran que el pendent MnO₂/Mn³⁺, per això el punt del Mn³⁺ queda per sobre de la recta que els uneix, i com que el pendent representa el E° , vol dir que el $E^\circ(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}) > E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{3+})$ i per tant la dismutació de l'ió Mn³⁺ és possible en aquestes condicions.

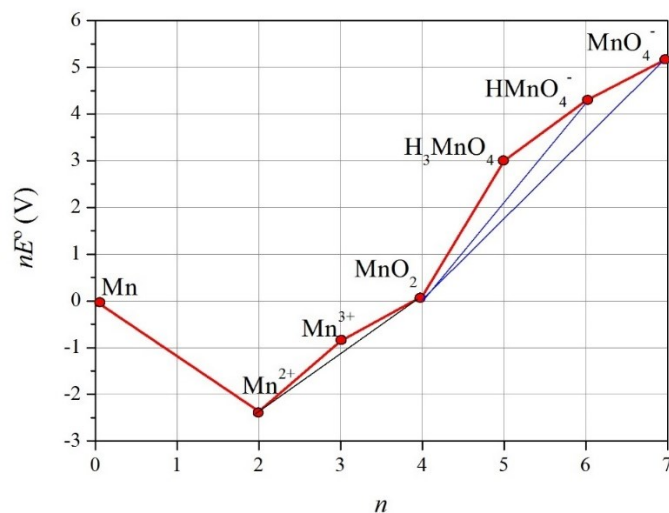


Figura 5.11 Diagrama de Frost del manganès en medi àcid ($\text{pH} = 0$). Les línies fines són una guia per visualitzar l'estabilitat de les espècies.

Seguint el mateix criteri es pot veure que el **Mn(V)** i el **Mn(VI)** no són estables en aquestes condicions ($\text{pH} = 0$). I no són estables perquè *dismuten* donant **MnO₄⁻** i **MnO₂**.

En aquests diagrames també es pot veure si dues espècies poden donar una reacció de *comproportió*. Aquesta reacció és la contrària a la desproporció, per tant en aquest cas cal que l'*espècie intermèdia* quedi *per sota de la línia*, indicant que és més estable i les dues espècies veïnes van a parar a aquesta. Si en la figura 5.11 s'uneixen amb una línia el Mn i el Mn³⁺ o amb el MnO₂, el Mn²⁺ queda per sota, per tant ens indica que el MnO₂ o les solucions de Mn³⁺ poden oxidar al Mn metàl·lic, donant-se la reacció de comproportió.

Informació que es pot extreure d'un Diagrama de Frost

En la figura 5.12 es mostren, de forma general, les diferents situacions que es poden observar en aquests diagrames.

- Una espècie que es troba *per sobre la línia* discontinua és *inestable* i *desproporciona* donant les dues espècies contigües. **E** desproporciona donant **D** i **F** ($2\text{E} \rightarrow \text{D} + \text{F}$), mentre que **K** dona **J** i **L** ($2\text{K} \rightarrow \text{J} + \text{L}$).

- Una espècie que es troba *per sota la línia* discontinua és més *estable* que les dues espècies veïnes, que *comproportionen* per donar la forma més estable. Així **A** i **C** reaccionen per donar **B** ($\text{A} + \text{C} \rightarrow 2\text{B}$) i **G** i **I** reaccionen per donar **H** ($\text{G} + \text{I} \rightarrow 2\text{H}$).

- Un *pendent positiu i pronunciat* indica una espècie *molt oxidant*. El pendent més pronunciat correspon a la recta C-D, per tant **C** és un *bon agent oxidant*, ja que té molta tendència a reduir-se. E-D i K-J també tenen força pendent, per tant K i E també són oxidants. En canvi **I** té *poc poder oxidant* ja que el pendent és petit.

- Un *pendent negatiu* com el de A-B indica que **A** és una *espècie reductora*, que tendirà a oxidar-se. Com més pronunciat sigui aquest pendent negatiu, més reductor serà. El tram E-F

també té pendent negatiu, per tant, E podria ser reductor, però com que E desproporciona no té sentit parlar del seu poder reductor.

- Un *pendent positiu poc pronunciat*, com el G-H i K-L indica que les espècies **G** i **K** es poden oxidar fàcilment.

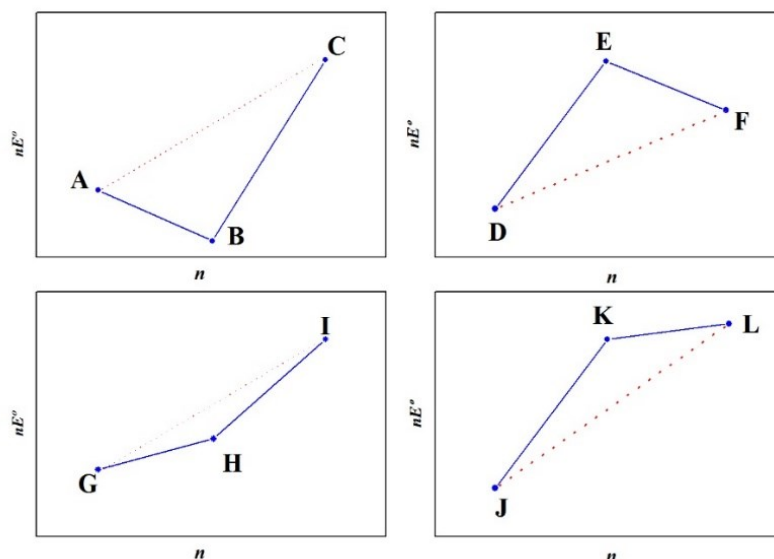


Figura 5.12 Diagrames de Frost. Les espècies **K** i **E** són inestables enfront la *desproporció*.

Les espècies **A** i **C** *comproporcionen* per donar l'espècie **B**, i les espècies **G** i **I** *comproporcionen* per formar l'espècie **H**. El *poder oxidant* de **C** és més gran que el de **E** i que el de **K**. En canvi, **I** és una espècie *poc oxidant*. les espècies **G** i **K** s'oxiden fàcilment.

L'espècie **A** és un *bon agent reductor*.

*A partir del diagrama de Frost de la figura 5.13 indiqueu: quina és l'espècie més oxidant, quines espècies poden donar una reacció de comproporció i quines poden donar una reacció de desproporció.*⁴³

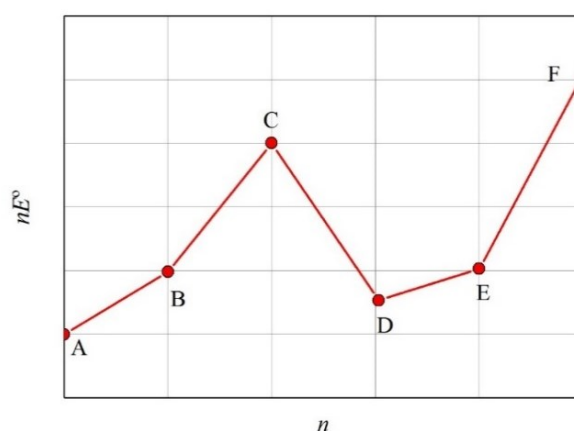


Figura 5.13 Diagrama de Frost per analitzar quina és l'espècie més oxidant, quines espècies desproporcionen i quines comproporcionen.⁴³

Diagrames de Frost dels halògens

En la Figura 5.14 es presenta el diagrama de Frost del **clor** en medi àcid i en medi bàsic. En la gràfica es pot veure que el pendent més marcat correspon al medi àcid i que la tendència és anar a parar a l'anió clorur, que és la forma més estable en ambdós medis. També es pot veure el que ja s'havia comentat abans, que el **Cl₂** és **estable en medi àcid** però **desproporciona en medi bàsic** (queda per sobre de la línia que uneix el Cl⁻ i el ClO⁻).

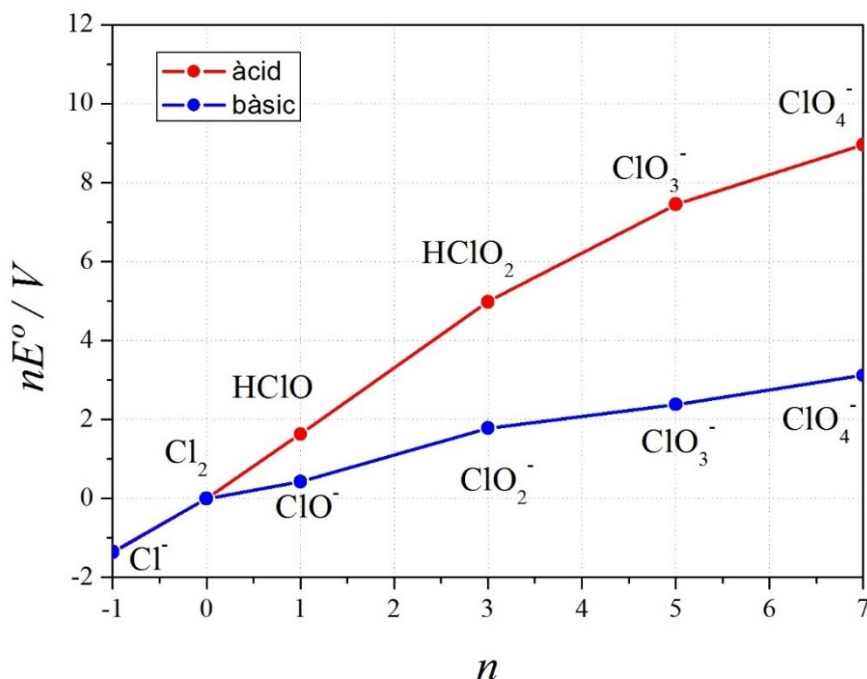


Figura 5.14 Diagrama de Frost del Clor. En vermell, en medi àcid ($\text{pH} = 0$) i en blau en medi bàsic ($\text{pH} = 14$).

En la figura 5.15 es presenten els diagrames de Frost pel **brom**, en medi àcid, $\text{pH} = 0$ i medi bàsic, $\text{pH} = 14$. Com que l'estat d'oxidació III és molt inestable no s'ha inclòs en aquest diagrama. Un detall que destaca és el **pronunciat pendent del perbromat en medi àcid**, en la reducció a bromat, el que indica un **fort poder oxidant**. Si es compara amb el perclorat, figura 5.13, s'observa que el pendent és més gran pel perbromat, el que indica que el **poder oxidant del BrO₄⁻ > ClO₄⁻**. Com ja s'ha comentat abans, això és degut a la major càrrega nuclear efectiva del Br, ja que a diferència del Cl, s'han omplert orbitals 3d.

En aquest diagrama també es pot veure la desproporció del Br₂ en **medi bàsic**. Si s'uneix el Br⁻ i el BrO₃⁻ amb una línia recta es pot veure que tant el Br₂ com el BrO⁻ queden per sobre d'aquesta recta, per tant les dues espècies **desproporcionen** donant Br⁻ i el BrO₃⁻.

A l'igual que s'ha vist pel clor, els oxoanions són més oxidants en medi àcid que en medi bàsic. També és interessant remarcar que el poder oxidant és similar pels oxoàcids de Cl i de Br en estats d'oxidació I i V, la diferència es troba en l'estat d'oxidació VII, que és quan té més influència la major Z_{ef} que presenta el Br en comparació amb el Cl.

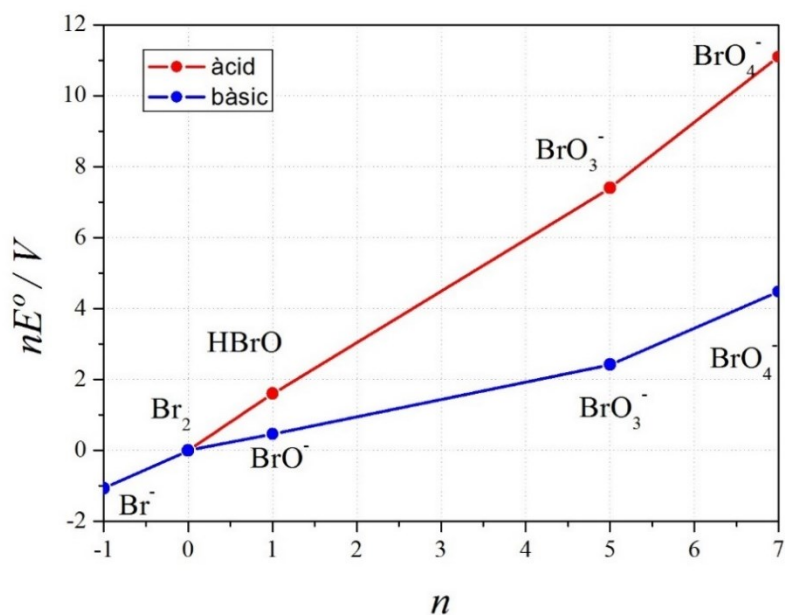


Figura 5.15 Diagrama de Frost del Brom. En vermell, en medi àcid ($\text{pH} = 0$) i en blau en medi bàsic ($\text{pH} = 14$).

En la figura 5.16 es presenta el diagrama de Frost del **iodo**. Es pot observar que el poder oxidant del periodat, H_5IO_6 , és menor que el del ClO_4^- i BrO_4^- , en part degut a la diferent geometria al voltant de l'àtom central. A l'igual que els altres halògens, el I_2 també **desproporciona** en **medi bàsic**, i com es veu en el gràfic aquesta reacció dona I^- i IO_3^- .

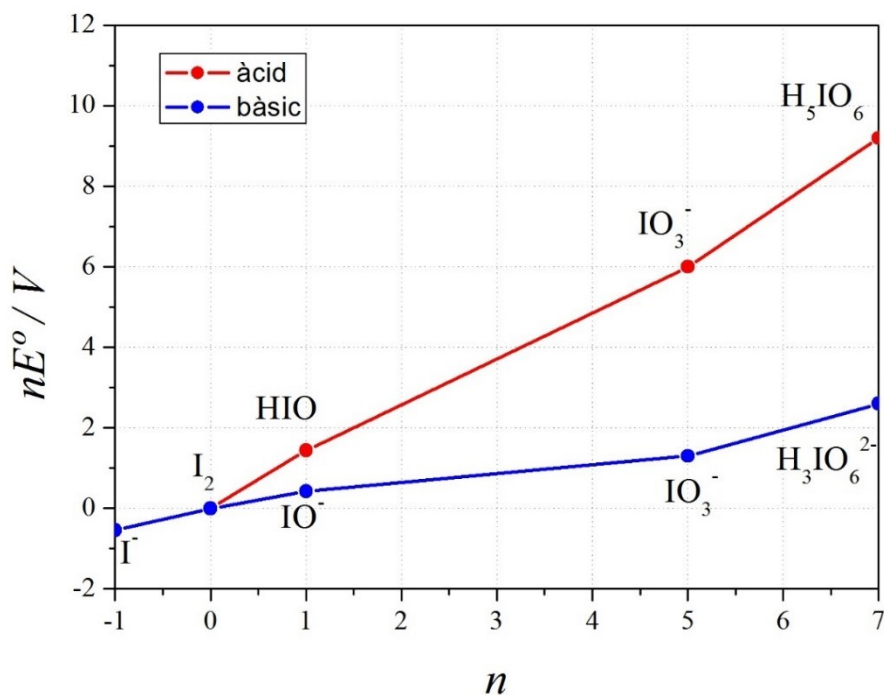


Figura 5.16 Diagrama de Frost del Iode. En vermell, en medi àcid ($\text{pH} = 0$) i en blau en medi bàsic ($\text{pH} = 14$).

Un altre aspecte a comparar, mirant les tres figures (5.14, 5.15, 5.16) és el *poder reductor* dels ions halurs X^- . Per això cal mirar la recta $X_2 - X^-$, la que tingui un *pendent menor* serà l'espècie més fàcil d'oxidar i per tant la que tindrà un major caràcter reductor. Així veiem que el poder reductor segueix aquest ordre: $I^- > Br^- > Cl^-$.

Diagrama de Frost dels metalls de transició

En la figura 5.17 es presenta el diagrama de Frost en *medi àcid* pels elements de la *primera sèrie de transició*. Degut a que la Z_{ef} augmenta en avançar cap a la dreta del període, els electrons estan cada cop més atrets pel nucli i el *màxim estat d'oxidació* possible de l'element (compartir tots els electrons) només l'assoleix el Mn, **Mn(VII)**, en forma d'anió permanganat.

L'element de la seva esquerra, el Fe, pot compartir 6 electrons, arribar a **Fe(VI)**, ara bé és una espècie molt oxidant; evidentment no es podrà trobar en forma de catió sinó com oxoanió. L'anió ferrat, FeO_4^{2-} , és *molt oxidant*, com es pot deduir fàcilment veient el pendent de la recta que uneix el Fe(VI) i el Fe(III).

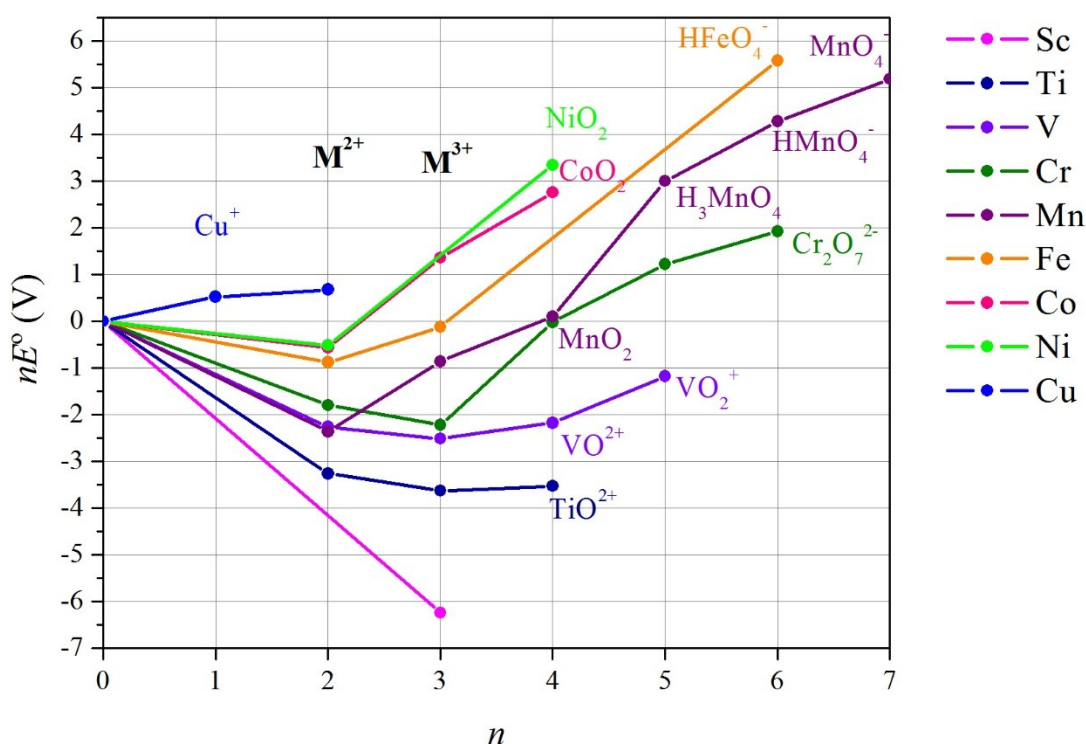


Figura 5.17 Diagrama de Frost en medi àcid ($pH = 0$) pels elements de la primera sèrie de transició.

En el cas del crom, l'espècie de **Cr(VI)** en medi àcid és el dicromat, $Cr_2O_7^{2-}$, que com es pot veure en el gràfic és oxidant, però molt menys que el Fe(VI) ja que la seva Z_{ef} és menor. En el diagrama es pot veure que hi ha espècies intermèdies, de **Cr(V)** i **Cr(IV)**, que no són

estables, ja que *desproporcionarien* donant Cr(III) i Cr(VI), de forma semblant al que passaria amb el **Mn(V)**.

En estat d'oxidació IV els elements es poden trobar en forma d'òxids, com el MnO₂ o el **CoO₂** o **NiO₂**; ara be, aquest òxids de Co(IV) i Ni(IV) *no són estables*, són molt oxidants. La *Z_{ef}* del **Ni > Co > Mn**, per això els estats d'oxidació elevats del Ni i Co en medi àcid són poc estables. El **NiO₂** es redueix directament a Ni²⁺ i com es pot veure en la figura el pendent de la línia és força pronunciat, el que indica que és *molt oxidant*. El **CoO₂** és una mica menys oxidant que el NiO₂, i a diferència del NiO₂, en la reducció pot passar a Co³⁺, tot i que l'aquocatió **[Co(H₂O)₆]³⁺**, és *molt oxidant* i pot oxidar l'aigua a O₂.

El Ti(IV) en medis molt àcids es troba en forma de ió titanil **TiO²⁺**. També es troba en forma d'oxocacions el vanadi(IV) i el vanadi(V): el vanadil(IV) **VO²⁺** i el vanadil(V), **VO₂⁺**. Cal tenir cura de no confondre les fórmules d'aquests dos ions vanadil.

Si es comparen els valors de *nE°* per cations **M³⁺** s'observa que segueixen la gradació:



és a dir que *nE°* és *major* com *més gran és Z_{ef}* (més a la dreta del període). Ara be, aquesta seqüència varia una mica quan es mira els ions **M²⁺**; hi ha una "*anomalia*" entre **Cr²⁺** i **Mn²⁺**, sent el **Mn²⁺** *més estable*.

La major estabilitat de l'ió Mn²⁺ en comparació amb el Cr²⁺ es pot explicar per la TCC i la configuració electrònica d'aquests ions. Els *E°* que es consideren són en solució aquosa, per tant els ions es troben en forma d'aquocatió, **[M(H₂O)₆]²⁺** i el lligand H₂O és de camp feble, per tant són complexos amb una configuració electrònica d'espín alt (figura 5.18). En el cas del Mn²⁺, els 5 orbitals d estan semioocupats, el que l'hi dona major estabilitat que en el cas del **Cr²⁺** que hi ha una posició vacant, *un orbital e_g buit*. Per això *l'estabilitat del Mn²⁺ > Cr²⁺*. En canvi en estat d'oxidació III, el **Mn³⁺** tindrà *un orbital e_g buit*, mentre que pel **Cr³⁺** tan sols estaran ocupats els *orbitals* de de tipus *t_{2g}*, tots tres amb la mateixa ocupació, per això *l'estabilitat del Cr³⁺ > Mn³⁺*.

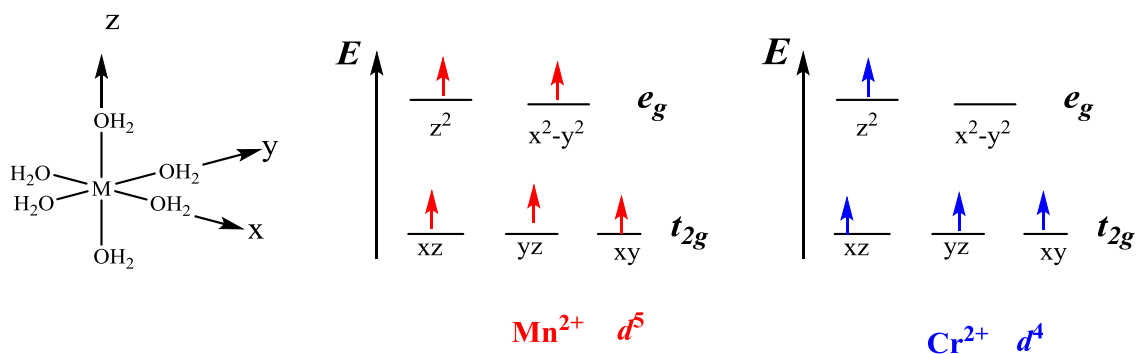


Figura 5.18 Diagrama d'energia dels orbitals d, segons la Teoria del Camp Cristal·lí per dos ions octaèdrics de camp feble.

Tornant altre cop als diagrames de Frost de la figura 5.17, es pot veure que el valor de nE° del $\text{Mn}^{2+} < \text{Mn}^{3+}$, el que indica que el Mn^{2+} és la forma *més estable*. En canvi en el cas del crom, l'estat d'oxidació més estable és el Cr^{3+} , és el que té un *valor mínim* de nE° .

L'únic element de la primera sèrie de transició que presenta estat d'oxidació I és el coure. Ara be, es pot veure que el Cu^+ no és estable en front de la *desproporció* (unint amb una línia el Cu i Cu^{2+} , el Cu^+ queda per sobre).

En la figura 5.19 es compara el diagrama de Frost dels elements del *grup 6* en *medi àcid*. Com ja s'ha comentat anteriorment, els elements d'aquest grup, especialment Mo i W tenen molta tendència a formar polioxoanions i les espècies que es formen depenen del pH. A més, segons els medi àcid emprat, per exemple HCl, es poden formar clorocomplexos. Així doncs, els E° varien segons quina sigui l'espècie que estigui en el medi. Com en els casos anteriors, els diagrames en medi àcid corresponen a $\text{pH} = 0$.

L'únic element d'aquest grup que presenta estat d'oxidació II és el crom, tot i que el Cr^{2+} no és l'estat d'oxidació estable d'aquest element, sinó que s'oxida fàcilment per donar Cr^{3+} que és l'espècie *més estable*, el *mínim* en la gràfica. En canvi en el cas del molibdè el *mínim* correspon a MoO_2 .

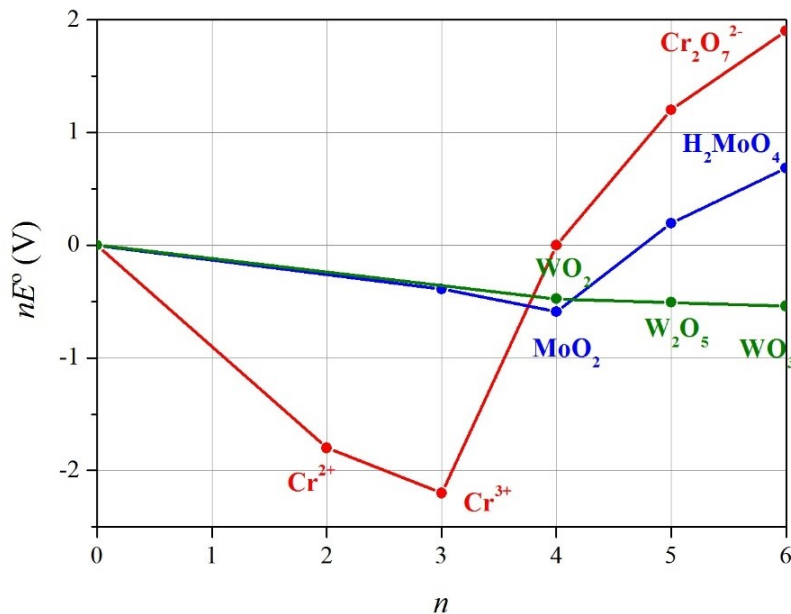


Figura 5.19 Diagrama de Frost dels elements del grup 6 de la taula periòdica.

En l'estat d'oxidació VI el poder oxidant decreix en baixar en el grup: l'anió $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ és *molt oxidant* mentre que el H_2MoO_4 ho és menys i el WO_3 és *estable*. Cal dir que el valor de nE° pel Mo(VI) correspon a l'espècie en estat sòlid H_2MoO_4 , però que si es considera l'òxid, MoO_3 , el valor de nE° és força menor i proper a zero. Pel cas del tungstè, l'estat d'oxidació VI, WO_3 , és el més *estable* però amb molt *poca diferència* respecte a W(V), W_2O_5 . Com ja s'ha dit, dependrà molt de l'espècie en solució. L'únic en el que es vol fer èmfasi amb aquest

gràfic és en el fet de que el **Cr(III)** és *estable* i **Cr(VI)** *oxidant*, mentre que Mo i W estan estabilitats en estats d'oxidació superiors i en estats d'oxidació baixos **Mo(III)** i **W(III)** són *reductors*.

Diagrama de Frost dels elements del grup 16

En la figura 5.20 es comparen els diagrames de Frost dels elements del grup 16. L'oxigen es diferencia de la resta dels elements del grup pel fet que només pot presentar estats d'oxidació negatiu; els altres elements presenten estats d'oxidació d'ambdós signes, negatiu i diversos estats d'oxidació positius.

Quan aquests elements tenen estat d'oxidació negatiu, **H₂E**, l'única possibilitat per donar reacció redox és que s'oxidin, per tant que actuïn com a *reductors*. Es pot observar que les rectes **H₂E-E₂** tenen *pendent negatiu* pel **Se** i pel **Te** i pendent *positiu* per **O** i **S**. El major poder reductor correspon a *E°* més negatiu, per tant el *poder reductor* segueix la tendència: **H₂Te > H₂Se > H₂S > H₂O**. L'explicació a aquest fet és que com més avall està l'element en el grup de la taula periòdica, major caràcter metàl·lic té, menys atrets estan els electrons "extra" i és més favorable que es trobi en l'estat elemental (estat d'oxidació 0).

Una altra informació que es pot extreure d'aquesta gràfica és que l'anió tiosulfat, **S₂O₃²⁻** *desproporciona* donant **S** i H₂SO₃ (**SO₂ aq**). Per tant, l'anió tiosulfat no és estable en medi àcid.

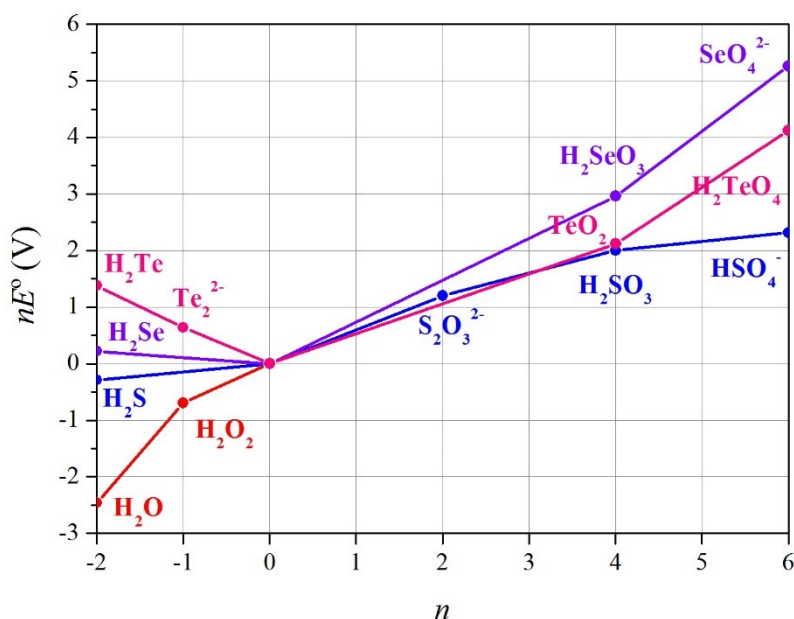


Figura 5.20 Diagrama de Frost en medi àcid pels elements del grup 16.

En *estats d'oxidació IV* i *VI* es pot observar que els valors de *nE°* pel **Se** són *més elevats* que per **Te** i **S**. Això vol dir que els oxoàcids de seleni són els més oxidants d'aquest grup. Aquesta *anomalia*, igual que el que s'havia vist pel cas del Br, és deguda a que s'han omplert els orbitals 3d, per tant la *Z_{ef}* ha augmentat significativament, i per tant els electrons estan molt més atrets, i és més difícil compartir-los; per això el seu estat d'oxidació elevat, quan

està compartint més els seus electrons, és poc estable, i tendeix a reduir-se. O sigui que té un E° elevat.

5.3.3 Diagrames de Pourbaix

Com ja s'ha anat comentant, hi ha semireaccions redox que tenen un E° que depèn del pH; per altra banda, també s'ha vist que hi ha elements, que en un determinat estat d'oxidació, es poden trobar en diferents formes, en funció del pH. Els diagrames de Pourbaix engloben aquests dos factors: representen el potencial normal de reducció, E° , enfront del pH, indicant les regions on predomina cada espècie. Per això també se'ls anomena *diagrames de predomini* o *diagrames E° -pH*.

Diagrama de Pourbaix del ferro

El ferro es pot trobar en diferents estats d'oxidació i diferents formes, en funció del pH. La química en solució del Fe(III) és complexa, ja que poden formar-se espècies polinuclears amb lligands oxo i/o hidroxopont; per altra banda, també hi ha diferents espècies del tipus òxid/hidròxid, per exemple, Fe_3O_4 , $\text{FeO}(\text{OH})$ i Fe_2O_3 . Aquí s'ha considerat un diagrama simplificat, ja que l'objectiu és fer èmfasi en la informació que es pot extreure d'aquests diagrames. És per això que tan sols s'han tingut en compte les formes més rellevants: $\text{Fe}(\text{s})$, $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$, $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$, $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ i $\text{FeO}_4^{2-}(\text{aq})$.

En la figura 5.21 es presenta el diagrama de Pourbaix simplificat del ferro. En aquest diagrama es poden veure diferents tipus de línies:

- Línies **verticals**: indiquen un equilibri **àcid-base**: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}(\text{OH})_3$ i $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{OH})_2$. En funció de la $[\text{Fe}^{n+}]$ en solució, el pH en que s'inicia la precipitació dels hidròxids varia. Aquí s'ha considerat $[\text{Fe}^{n+}] = 1 \text{ M}$. Com que la K_s del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ és molt més petita que la del $\text{Fe}(\text{OH})_2$ el pH en que s'arriba a l'equilibri de precipitació és diferent pels dos hidròxids: el **$\text{Fe}(\text{OH})_3$** precipita a **pH > 1,5** mentre que el **$\text{Fe}(\text{OH})_2$** ho fa a **pH > 6**.
- Línies **horitzontals**: indiquen que el E° **no depèn del pH**: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$; Fe^{2+}/Fe .
- Línies **inclinades**: indica un procés redox en el que el E° **depèn del pH**.

En el diagrama es pot veure que el E° de reducció de **Fe(II)/Fe(0)** a **pH < 5,5** es manté constant (línia horitzontal), ja que l'espècie en solució és el Fe^{2+} . Ara bé, a **pH > 5,5** l'espècie existent és **$\text{Fe}(\text{OH})_2$** , per això el E° és diferent i **depèn del pH** (línia inclinada).

El procés de reducció de **Fe(III) a Fe(II)** té tres trams diferenciats: a **pH < 1,7** correspon als ions en solució, $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$, en el tram següent, **pH entre 1,5 – 6** aproximadament, és **$\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}^{2+}$** i quan el **pH > 6** és **$\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}(\text{OH})_2$** .

Les espècies que es troben en la part **superior** del gràfic són espècies **oxidants** i les que estan en la part **inferior** són **reductores**. Així doncs, el Fe(VI), FeO_4^{2-} és **molt oxidant** i el **Fe(0)** és **reductor**.

El **Fe(III)** en medi molt àcid és oxidant però no en medi bàsic. Si ens fixem en el punt $E^\circ = 0$ i $\text{pH} = 7$ veiem que correspon a la regió del Fe(OH)_3 , per tant aquesta és l'espècie més estable en solució aquosa en medi neutre.

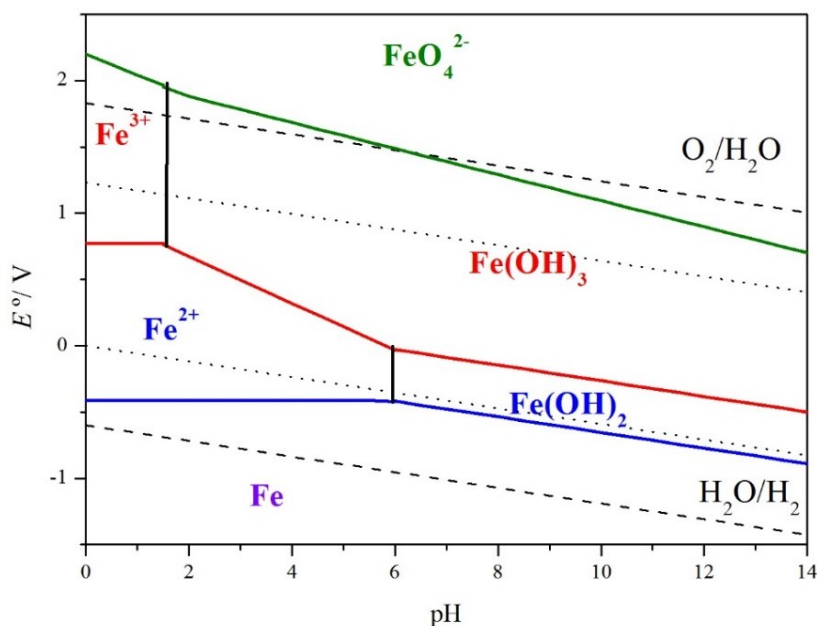


Figura 5.21 Diagrama simplificat de Pourbaix pel ferro, considerant solucions de concentracions 1 M. Les línies de punts indiquen la regió teòrica d'estabilitat de l'aigua enfront l'oxidació/reducció; les línies discontinues indiquen la regió real d'estabilitat de l'aigua, tenint en compte el sobrepotencial.

Les línies inclinades discontinues marquen la regió d'estabilitat redox de l'aigua, tenint en compte el sobrepotencial, mentre que les línies de punts delimiten la regió teòrica d'estabilitat.

La línia discontinua superior indica el poder oxidant de l'oxigen atmosfèric. Es pot observar que queda molt per sobre de la línia $\text{Fe(OH)}_2/\text{Fe(OH)}_3$ per tant a pH bàsics o $\text{pH} > 6$ el **Fe(OH)_2 s'oxida en contacte amb l'aire.**

L'anió ferrat, FeO_4^{2-} és **molt oxidant**, i a **pH àcid** pot oxidar al H_2O a O_2 : la línia verda $\text{Fe(VI)}/\text{Fe(III)}$ queda per sobre de la línia negra discontinua $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$.

Diagrama de Pourbaix del manganès

En la figura 5.22 es presenta un diagrama de Pourbaix molt simplificat pel manganès. No s'ha tingut en compte el Mn(III) , ni la formació dels òxids Mn_2O_3 i Mn_3O_4 , ja que l'objectiu és visualitzar la inestabilitat de l'anió manganat, MnO_4^{2-} , que com es pot veure en el diagrama només pot existir en medi molt bàsic, $\text{pH} > 12$. A la que disminueix el pH , desproporciona donant l'anió permanganat MnO_4^- i MnO_2 . A $\text{pH} < 12$ la solució verda del manganat esdevé lila, degut a la formació del permanganat, MnO_4^- , i apareix també un sòlid marró fosc, **MnO_2 .**

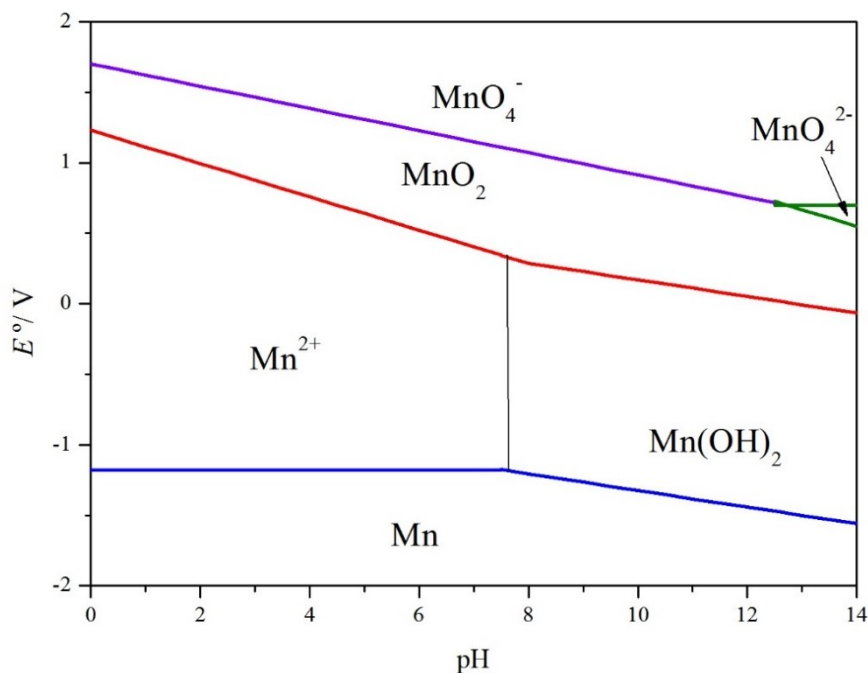


Figura 5.22 Diagrama simplificat de Pourbaix pel manganès.

5.4 Alguns tipus de reaccions redox

Les reaccions redox són molt diverses, ara be, n'hi ha algunes que es poden agrupar per tal de facilitar la comprensió o l'anàlisi de la reacció. La classificació que s'ha fet és:

- **Segons el reactiu.** Reaccions en les que un dels reactius és un àcid o una base: atac per àcids i atac per bases.
- **Segons les condicions** en que es du a terme la reacció: disgregacions i reaccions de descomposició tèrmica.

5.4.1 Atac per àcids

Quan es parla d'atac per àcids, en general es refereix a tractar un metall o un compost insoluble amb àcid, per solubilitzar-lo. Si el que tenim és un element en estat d'oxidació zero, per exemple un metall, cal oxidarlo, per tant, l'atac amb àcid implica una reacció d'oxidació, i per tant l'agent oxidant és l'àcid. Ja s'ha vist quan es parlava de les reaccions àcid base, que hi ha diferents tipus d'àcids, com són els hidràcids i els oxoàcids. Des del punt de vista redox els àcids es poden classificar com:

- **àcids no oxidants:** el seu anió no és oxidant.
- **àcids oxidants:** el seu anió és oxidant.

Àcids no oxidants

Com s'acaba de dir, en un atac per àcid aquest actua com agent oxidant. El que a vegades porta a confusió és el fet de que un **àcid no oxidant** pugui **actuar com a oxidant**. Per això cal tenir molt clar què és un àcid no oxidant:

Un **àcid no oxidant** és aquell que té un anió no oxidant. per tant el **caràcter oxidant** d'aquest àcid **prové** del **protó**.

L'àcid no oxidant per excel·lència és el **HCl(aq)**, tant en solució concentrada com diluïda; també actua com a àcid no oxidant el **H₂SO₄ diluït**.

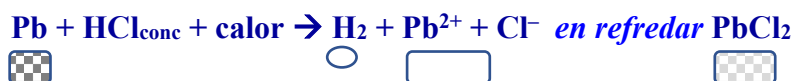
Amb l'atac amb aquests àcids la reacció que té lloc és:



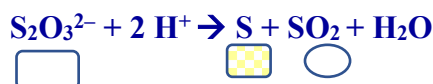
Per tant els àcids no oxidants només poden atacar a espècies que tinguin un potencial de reducció negatiu: $E^\circ < 0$, tot i que en general cal tenir en compte el sobrepotencial. Aquestes espècies són:

- Metalls del **bloc s**.
- Metalls de la **1^a sèrie de transició, excepte el Cu**.
- Altres metalls amb $E^\circ < 0$, com **Zn, Cd, Al, Sn**, en el cas del **Pb** la reacció s'ha de fer en calent.

El fet de que pel Pb l'atac s'hagi de fer en calent és degut a la **baixa solubilitat** del **PbCl₂** en fred. Quan el Pb s'oxida a Pb²⁺ si la reacció s'ha fet amb HCl_{conc} la [Cl⁻] en el medi és elevada i precipitaria el PbCl₂ sobre el metall, el que aturaria la reacció. Es diu que passiva al metall. En fer la reacció en calent, aquesta sal és soluble, no es forma el precipitat i el metall pot seguir atacant-se.



Hi ha **sals** que també poden reaccionar amb àcids no oxidants, per exemple els tiosulfats metàl·lics, **MS₂O₃**. Tant si s'afegeix l'àcid sobre el sòlid o sobre una solució aquosa que contingui aquesta sal, hi ha reacció redox: el tiosulfat **desproporciona** donat S(0) i S(IV). Al catió metàl·lic no l'hi passa res, no canvia d'estat d'oxidació. La reacció és sobre l'anió tiosulfat:



El SO₂ pot alliberar-se en forma de gas, si es fa en calent, o be pot quedar en solució aquosa, SO₂(aq). Com ja s'ha comentat anteriorment, l'oxoàcid "H₂SO₃" és poc estable, i és més favorable la formació de SO₂ i H₂O.



Es pot diferenciar una solució de sulfít de sodi, Na_2SO_3 , d'una de tiosulfat de sodi, $Na_2S_2O_3$, tractant-les amb àcid? ⁴⁴

Entre els diferents hidràcids, HX, amb X = Cl, Br o I, el més emprat és el **HCl**, tant pel menor cost de producció (el producte de partida, NaCl, és molt accessible) com per la baixa reactivitat de l'anió clorur que evita reaccions paral·leles. Per exemple el I^- s'oxida fàcilment a I_2 , per tant la seva utilització com a àcid podria comportar la contaminació per formació de iode.

Un cas a part és el del **HF**. A diferència del HBr i HI, aquest sí que té moltes aplicacions industrials, especialment en la fluoració de compostos.

Àcids oxidants

Un àcid oxidant és el que el seu *anió és oxidant*. És a dir la reacció redox la dona l'anió. El poder oxidant depèn de l'anió. Per tant ha de ser un oxoàcid, ja que és l'únic tipus d'àcid que pot tenir un anió oxidant, (que es pot reduir).

Àcids oxidants: **HNO₃** tant concentrat com diluït, **H₂SO₄ concentrat i calent** (només en aquestes condicions).

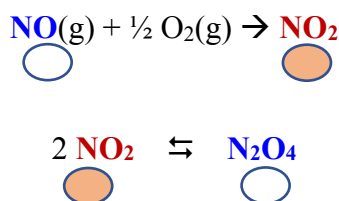
L'anió nitrat, **NO₃⁻** pot donar *diferents processos de reducció*, tots ells amb potencials de reducció molt similars.

$$E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0,96 \text{ V}, \quad E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{N}_2\text{O}_4) = 0,81 \text{ V}, \quad E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2) = 0,94 \text{ V}.$$

Segons la concentració de l'àcid i la temperatura a que es du a terme la reacció es pot formar: **NO(g)**, **NO₂(g)**, **N₂O₄(g)** o **HNO₂**. Per altra banda,

- El **HNO₂** pot *desproporcionar* donant **NO₃⁻** i **NO**.
- El **NO₂** i el **N₂O₄** estan en equilibri. El **NO₂** té un electró desaparellat i a baixa temperatura forma fàcilment **N₂O₄**, que ja no presenta electrons desaparellats i que és un gas incolor. L'equilibri **N₂O₄(g) ⇌ 2 NO₂(g)** es desplaça cap a la formació de **NO₂** en *augmentar la temperatura* (trencament de l'enllaç N-N).
- El **NO** pot reaccionar amb **O₂** de l'aire per formar **NO₂**.

Tots els E° són similars, $E^\circ > 0,8 \text{ V}$, és a dir que l'anió nitrat és un bon oxidant i moltes de les reaccions que dona acaben amb la formació de gas NO o NO₂.



El color del gas format permet saber si és NO₂ o no, però no permet saber si s'ha format NO o N₂O₄.

L'acid sulfúric, H_2SO_4 , és molt menys oxidant que l'acid nítric. Per tal de que el H_2SO_4 actuï com agent oxidant cal que sigui *concentrat* i fer la reacció en *calent*. El E° de reducció del H_2SO_4 és molt més petit que el del HNO_3 : $E^\circ(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_2) = 0,2 \text{ V}$. S'escriu HSO_4^- ja que només el primer protó és àcid fort. Amb aquest àcid no hi ha ambigüitats, sempre *es redueix* a SO_2 . Però com que és menys oxidant ataca a menys espècies i cal treballar amb l'acid concentrat i calent, cosa que comporta un risc.

Perill del H_2SO_4 concentrat i calent: és un àcid *deshidratant* ja que conté traces (petites quantitats) de SO_3 i dona una reacció molt exotèrmica amb l'aigua. Per tant, en contacte amb la pell pot provocar cremades greus: pot extreure aigua de la pell i dels teixits que queden just a sota, provocant la formació d'una butllofa.

Per això *quan es requereix un àcid oxidant és molt millor fer servir HNO_3 .*

Un metall quan s'ataca amb HNO_3 s'oxida fins al *màxim estat d'oxidació estable*. En canvi, quan s'ataca amb HCl , com que el seu poder oxidant és molt més petit, arriba a l'*estat d'oxidació més baix*. Per exemple, en el cas de l'estany, pot presentar dos estats d'oxidació que són estables: Sn(II) i Sn(IV).

En fer l'atac amb HCl es forma hidrogen gas i el catió Sn^{2+} pot formar l'aquocomplex, $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ o bé si es fa servir HCl concentrat, el clorocomplex, $[\text{SnCl}_3]^-$.



Quan es fa l'atac amb HNO_3 s'oxida el Sn(0) fins a Sn(IV) i en aquest estat d'oxidació no es pot trobar com a aquocatió, ja que és molt polaritzant, la major part es troba formant un precipitat blanc, que correspon a l'òxid hidratat, $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Com ja s'ha comentat el HNO_3 es pot reduir a NO o NO_2 , generalment el que s'observa és la formació de NO_2 , de color marronós.



En el cas del **Pb** el seu estat d'oxidació més estable és Pb(II). Aquest element presenta l'efecte del *parell inert*. Si es mira la ubicació del Pb a la taula periòdica es veu es troba en el 6^è període, després de que s'hagin omplert els orbitals 4f. Per tant la càrrega nuclear Z ha augmentat molt, però els 14 electrons s'han col·locat en orbitals 4f, que són interns, així que la Z_{ef} és *gran* i per tant els electrons del Pb estan molt més atrets que els del Sn. Així que els dos *electrons* dels orbitals 6s estan més retinguts, costen més de perdre, i per això el **Pb(II)** és la forma *estable* i el Pb(IV) és oxidant.

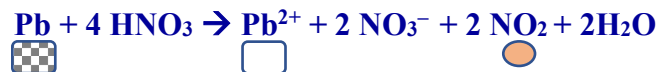
Pels elements del bloc p:

- els que es troben després d'omplir els orbitals 3d (4^{art} període) tenen un E° més elevat de l'esperat

- els que es troben després d'omplir els orbitals 4f (6^è període) el E° és encara més gran i presenten l'efecte del parell inert.

Així doncs, el plom es pot trobar en solució com a ió $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$ o $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ o quan és forma $\text{Pb}(\text{IV})$ en estat sòlid, com a òxid, PbO_2 , que té caràcter *oxidant*.

Comparant el *poder oxidant* del PbO_2 i del HNO_3 es pot veure que és *més oxidant* el PbO_2 , per tant, el HNO_3 només pot oxidar el Pb a Pb^{2+} i la reacció que té lloc és:



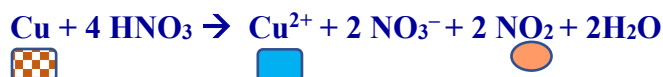
Ara be, si l'àcid nítric que es fa servir és *concentrat*, la $[\text{NO}_3^-]$ és gran i precipita el $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ que es diposita sobre el metall i atura la reacció. S'observa la formació de petits cristalls de color blanc sobre la superfície del plom; això evita que l'àcid entri en contacte amb el metall i com a resultat, s'atura la reacció. Aquest fenomen s'anomena *passivació*.

Passivació: fenomen pel qual sobre la superfície del metall es forma una capa protectora enfront d'agents externs.

Per tant, per atacar el Pb amb HNO_3 cal fer servir HNO_3 que no sigui massa concentrat.

La *passivació* també es dona amb alguns metalls que "a priori" el HNO_3 els podria oxidar fins a l'estat d'oxidació III, com són el Fe , Cr i Al . En fer-los reaccionar amb HNO_3 s'inicia la reacció però de seguida s'atura, ja que es passiva el metall. Es recobreix d'una capa d'òxid, M_2O_3 , impedit que continuï l'atac.

Ja s'ha comentat que el Cu no es pot atacar amb àcids no oxidants, ja que el seu E° és positiu. Per tant, per atacar al coure cal fer servir el HNO_3 , un àcid oxidant.



Els *no metalls* també es poden atacar amb HNO_3 i s'oxiden formant un *òxid* o un *oxoàcid*.

C , Si i Ge formen els *òxids* EO_2 ($\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$)



En el mateix grup, Sn i Pb són metalls, i ja hem vist que el Sn forma també l'òxid, SnO_2 mentre que el Pb forma el catió Pb^{2+} .

P i As formen l'*oxoàcid*. En el cas del P forma l'àcid fosfòric, H_3PO_4 , ara be, el As es troba en el 4^{art} període (després d'omplir orbitals 3d, per tant Z_{ef} gran) i costa més d'oxidar que el P , així que la seva oxidació *depèn* de la *concentració* de HNO_3 :



Ja s'ha comentat que en totes les reaccions amb HNO_3 es pot escriure que es forma NO o NO_2 ; sense fer la reacció de forma experimental no es pot saber quin gas s'ha format.

El **H₂SO₄ concentrat** i **calent** és un àcid oxidant però menys que el HNO₃, per això només oxida el As fins a **As(III)**; ara be, el H₂SO₄ és un àcid **deshidratant**, per això en aquest cas no es forma l'oxoàcid sinó que es forma l'òxid, **As₂O₃**.



Sb: quan s'ataca amb **HNO₃** forma l'òxid, **Sb₂O₅**, ja que el Sb té més caràcter metàl·lic, el seu òxid té menys caràcter àcid, i per tant menys tendència a formar l'oxoàcid.

Bi és un metall, per tant **no** pot formar ni un oxoàcid ni l'òxid. A l'igual que els altres metalls dona el catió **Bi³⁺**. A l'igual que en Pb presenta l'efecte del parell inert i el seu estat d'oxidació més estable és Bi(III), essent el Bi(V) molt oxidant.

Per tant, d'una forma general:

- **HNO₃** oxida els elements al **màxim estat d'oxidació estable**.
- **H₂SO₄ c. c.** és menys oxidant que el HNO₃ i els oxida a **estats d'oxidació menors**.
- L'atac d'**elements metàl·lics** dona el **catió** o l'**òxid** si el catió és molt **polaritzant**.
- L'atac d'**elements no metàl·lics** dona l'**oxoàcid** o l'**òxid**.

Aigua règia

Quan un metall té un *E*^o suficientment elevat per no poder-se atacar amb HNO₃ cal recórrer a algun agent oxidant més fort: l'**aigua règia**. El nom ve de que ataca als metalls nobles, que són els que tenen el *E*^o elevat, com són el **Pt, Au, Ir**; se'ls coneix com a metalls nobles ja que es fan servir en joieria, precisament per ser molt inerts.

L'aigua règia és una mescla de **HCl** i **HNO₃** en proporció **3:1**.

Entre aquests dos àcids forts hi ha una reacció redox:



Es forma el **Cl₂(g)** que és **més oxidant** que el HNO₃. A mesura que es va formant el clor gas va reaccionant amb el metall formant el catió. Per altra banda, el clorur de nitrosil que es forma, **NOCl**, aporta ions **Cl⁻** que poden coordinar-se a l'ió metàl·lic formant **complexos**. La formació del complex modifica el *E*^o del metall, fent més favorable el seu atac.

El **NOCl** en **aigua** dona primer una reacció d'**hidròlisi** i queden els clorurs disponibles per formar el complex:



Però el HNO₂ no és estable i desproporciona:



Així doncs, la reacció global d'atac amb aigua règia es complexa, però el més rellevant és la formació del complex metàl·lic i l'alliberament de NO que pot passar a NO₂.



5.4.2 Atac per bases i reacció amb aigua

Quan es parla de l'*atac d'un element* per bases ens referim a la seva *oxidació*. L'agent *oxidant* és la solució bàsica, però en realitat són els *protons de l'aigua* els que donen la reacció redox; per tant, en l'atac del metall per bases es forma hidrogen, **H₂**.

L'aigua com agent oxidant té la següent semireacció:



Es pot descompondre l'aigua en H⁺ i OH⁻ per entendre la formació del H₂:



Si es simplifica queda la mateixa semireacció que per un àcid no oxidant:



Per tant, l'espècie redox són els protons, però el E° d'aquesta semireacció depèn del pH.

Per aquesta semireacció, quan la $[\text{H}^+] = 1\text{M}$ el $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0\text{V}$. L'expressió del $E(\text{H}^+/\text{H}_2)$ en funció del pH es pot trobar a partir de l'equació de Nernst:

$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - (0,059/2) \log(1/[\text{H}^+]^2)$$

$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,059 \text{ pH}$$

Per tant,

$$\text{Atac amb aigua, pH} = 7 \quad E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,41 \text{ V.}$$

$$\text{Atac amb base, pH} = 14 \quad E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,83 \text{ V.}$$

Les espècies que tenen un $E^\circ < -0,83\text{V}$ s'ataquen en *medi bàsic* i es desprèn **H₂**.

Les espècies que tenen un $E^\circ < -0,41\text{V}$ reaccionen en *medi neutre* o lleugerament bàsic i es desprèn **H₂**.

Els *metalls alcalins*, s'ataquen amb base ja que l'hidròxid metàl·lic és soluble:



Els *metalls alcalinoterris* no tots tenen el mateix comportament:

El **Be** s'ataca, es formaria l'hidròxid, **Be(OH)₂** que té caràcter *amfòter*, ja que el Be²⁺ és molt polaritzant, per tant el Be(OH)₂ es redissol formant el complex:



En el cas del **Mg** no s'ataca ja que el caràcter amfòter del Mg(OH)₂ és menor que el del Be(OH)₂, per tant, com que no pot formar el complex el precipitat de **Mg(OH)₂ passiva** al metall i no hi ha reacció.



El **Ca** i **Ba** s'ataquen, els seus hidròxids, M(OH)_2 són *solubles* en solució aquosa, però no tenen caràcter amfòter, per tant la reacció té lloc, però no formen l'hidroxo complex sinó l'aquocomplex:



Zn, Sn, Al, Ga: Aquests elements tenen *hidròxids amfòters*, M(OH)_2 (Zn, Sn) i M(OH)_3 (Al, Ga). Per tant poden formar hidroxo complexos $[\text{M(OH)}_4]^{2-}$ i $[\text{M(OH)}_6]^{3-}$ que com que són espècies iòniques són solubles.



Pb: *no s'ataca en medi bàsic*, ja que el Pb(OH)_2 té molt poc caràcter amfòter.

Pels *No metalls* hi ha diferents comportaments. El **Si** té un E° és *molt negatiu*. Es pot oxidar en medi bàsic, però en ser un no metall el seu òxid és àcid, per tant en medi bàsic formarà l'oxoanió:



Mai s'ha d'escriure un oxoàcid quan el medi és bàsic.

Hi ha alguns elements no metàl·lics que en medi bàsic *desproporcionen* i no es forma hidrogen. Això passa amb el **P, S** i els halògens, **X₂**.

En la desproporció passen d'estat d'oxidació 0 a estat d'oxidació negatiu i positiu, l'estat d'oxidació més baix que sigui estable.



En el cas dels halògens la reacció és:



Ara be, mentre que l'hipoclorit, ClO^- , és força estable a temperatura ambient, el hipobromit, BrO^- , i l'hipoiodit, IO^- , no són estables i desproporcionen de nou donant l'halur, X^- , i l'halat, XO_3^- :



Així doncs, la reacció que té lloc quan els halògens entren en contacte amb el medi bàsic és::



5.4.3 Disgregacions redox

A l'igual que les disgregacions àcid base, aquestes són reaccions que es duen a terme a fusió. És a dir escalfant una mescla sòlida fins a la temperatura de fusió.

Disgregació bàsica oxidant

Els reactius: $\text{KNO}_3 + 5 \text{Na}_2\text{CO}_3$ o be $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$.

Quan el KNO_3 és l'agent oxidant: es redueix a NO o NO_2 .

El Na_2CO_3 té dues funcions: aportar el *medi bàsic* i actuar com a *fonent*, és a dir rebaixar el punt de fusió de la mescla.

Quan l'agent oxidant és el peròxid Na_2O_2 en reduir-se es forma Na_2O que és bàsic.

El KNO_3 és una sal neutre per això requereix més quantitat de carbonat de sodi que quan es fa servir el Na_2O_2 .

Aquest tipus de disgregació es fa servir per solubilitzar *sulfurs metàl·lics, MS*, insolubles, ja que pot oxidar l'anió sulfur a *sulfat, MSO₄*.



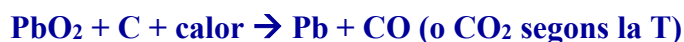
També per solubilitzar *òxids metàl·lics* que en oxidar-se puguin formar oxoanions en medi bàsic; és a dir, òxids metàl·lics que tenen caràcter *anfòter*. Per exemple Cr_2O_3 que formarà cromats solubles, Na_2CrO_4 i/o K_2CrO_4 segons quin sigui l'agent disgregant.



Disgregació reductora

L'agent reductor és el **C**. Segons la temperatura a la que es treballi i la quantitat de O_2 es pot formar CO o CO_2 .

S'utilitza per reduir òxids metàl·lics i obtenir el metall:



5.4.4 Descomposicions tèrmiques

A l'igual que en les descomposicions tèrmiques de tipus àcid-base, aquest tipus de reacció és la que es produeix per efecte de la calor, sense la presència de cap altre reactiu. En aquest cas la reacció és de tipus redox. La *formació de gas*, quan es treballa en recipient obert afavoreix el desplaçament de la reacció.

Per facilitar la comprensió es presenten en tres grups, segons si es pot formar O_2 , si l'espècie que descompon és una sal amònica o si és un compost de metall noble.

Descomposició amb alliberament d'oxigen

Hi ha compostos que no són estables tèrmicament i que en escalfar poden alliberar O_2 .

Els *òxids de metalls nobles*: el metall noble té molta tendència a reduir-se, per tant l'anió s'oxida formant oxigen gas:



Les sals que tenen *anions inestables* alliberen O_2 per escalfament. Això passa amb els *clorats*:



Ja s'ha comentat que el peròxid pot desproporcionar, per tant els *peròxids metàl·lics* per escalfament donen l'òxid metàl·lic i O_2 . Per exemple,



Descomposició de sals amòniques

El catió amoni és oxidable, per tant quan es troba formant part d'una sal amb un *anió oxidant* hi ha la reacció redox entre anió i catió:



Descomposició de compostos de metalls nobles

Els compostos de metalls nobles tendeixen a reduir-se, per passar a l'estat elemental, per tant, l'anió s'ha d'oxidar. Per exemple, el clorur de Pt(IV), PtCl_4 , en escalfar-lo allibera clor gas, Cl_2 . Si es fa en recipient obert, el fet de que el Cl_2 s'alliberi evita la reoxidació del metall.



L'or(III), tot i que pot formar espècies estables, quan s'escalfen els seus compostos poden donar reacció redox reduint-se l' Au(III) a Au(0) .



5.5 Obtenció dels elements

La majoria d'elements es troben en la naturalesa en forma de compostos, per tant, per obtenir-los en l'estat elemental, estat d'oxidació 0, cal fer un procés redox.

Hi ha alguns elements que es troben a la natura en l'estat elemental, per exemple: *gasos nobles*, C , N_2 , O_2 , S_8 .

Quan es troben en la natura en forma de compostos el mètode d'obtenció depèn de si són metalls o no metalls.

Metalls: es troben en forma d'òxids, sulfurs, silicats, o altres sals. Per tant es troben en forma catiónica, o sigui que cal fer una *reducció*.

No metalls: depèn del compost que està formant en cada cas. **No es pot generalitzar.** Per exemple, el Cl_2 s'obté del NaCl , per tant cal fer una oxidació. En canvi el B s'obté de l'àcid bòric, H_3BO_3 , per tant cal fer una reducció.

El que es coneix com **metal·lúrgia extractiva** és el procés pel qual s'obté un metall a partir del seu mineral. El **mineral** que conté el compost metàl·lic s'anomena **mena**. Abans de fer el procés redox s'ha de preparar la mostra:

- S'ha de **triturar**, per afavorir la superfície de reacció.
- **Concentrar-la:** separar els altres compostos que pugui contenir (escòria) per quedar-se únicament amb el compost que conté l'element metàl·lic.
- **Extracció** del metall: procés de reducció. Aquest procés pot ser de tipus **químic** o **electroquímic**.

5.5.1 Reducció química

La reducció química és el procés pirometal·lúrgic, també conegut com fosa. El primer que es fa és convertir el compost en un òxid, que és més fàcil de reduir i el procés és més econòmic, ja que en la majoria de casos es pot fer la reducció amb C.

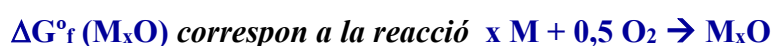
Per exemple, per obtenir el **Fe** de la pirita, FeS_2 , primer cal convertir el sulfur en òxid, Fe_2O_3 ; es fa per un procés de **torrefacció**:



Després ja es pot fer la **reducció** de l'òxid metàl·lic amb **C**:



Els **Diagrames d'Ellingham** representen ΔG° de formació de l'òxid, a partir de mig mol d'oxigen, $\Delta G^\circ_f(\text{M}_x\text{O})$, enfront de la **temperatura**.



A partir d'aquests diagrames és fàcil visualitzar quins òxids metàl·lics es poden reduir amb C i quin serà el gas que es forma, CO o CO_2 segons la temperatura de treball.

Cal recordar que $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. Per tant en la representació de ΔG° vs T l'**ordenada** a l'**origen** és el valor de ΔH° i el **pendent** és $-\Delta S^\circ$.

En la reacció de formació de l'òxid metàl·lic



el nombre de molècules de gas disminueix, per tant menys desordre, $\Delta S^\circ < 0$, $-\Delta S^\circ > 0$, **pendent** de la recta **positiu**.

El **C** com agent reductor pot donar diferents reaccions que tenen diferent valor de ΔG° i diferent valor i signe de ΔS° . En totes elles es consideren 0,5 mols O_2 .

Per la reacció



el nombre de molècules de gas no canvia, per tant $\Delta S^\circ \sim 0$. En canvi, en la reacció



augmenta el nombre de molècules de gas, augmenta el desordre, $\Delta S^\circ > 0$ i per tant $-\Delta S^\circ < 0$, *pendent* de la recta *negatiu*.

En la reacció d'oxidació del CO,



el nombre de mols de gas disminueix, $\Delta S^\circ < 0$ i per tant $-\Delta S^\circ > 0$, *pendent* de la recta *positiu*.

En la Figura 5.23 es presenten les gràfiques de ΔG° vs T per les tres reaccions de formació de CO i CO₂, així com la formació d'un òxid metàl·lic. En la formació del M_xO es pot observar que a una determinada temperatura hi ha un *canvi de pendent*, això indica que en aquest punt hi ha un *canvi de fase*; la ΔG° de la reacció de formació de l'òxid no és la mateixa si el metall es troba en estat sòlid o be està fos, en estat líquid.

La reacció que es vol realitzar és la reducció de M_xO amb C, per tant la reacció és:



i ΔG° ha de ser negativa per tal de que es doni la reacció. $\Delta G^\circ = \Delta G^\circ(\text{CO}) - \Delta G^\circ(\text{M}_x\text{O})$

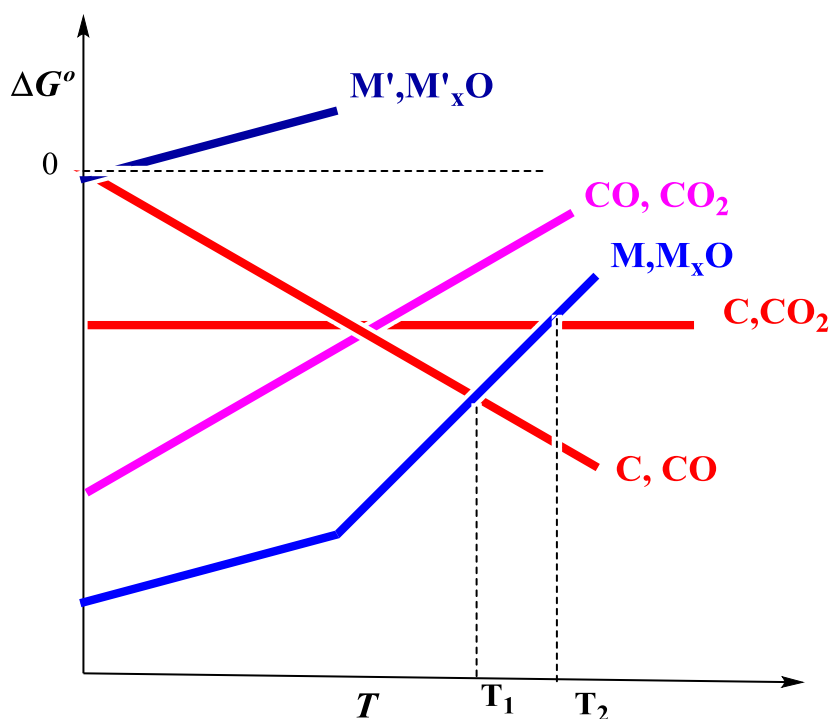


Figura 5.23 Diagrames d'Ellingham.

Els valors de ΔG° de formació dels òxids, $\Delta G^\circ(\text{M}_x\text{O})$, són sempre *negatius*. Per tant, cal que $\Delta G^\circ(\text{M}_x\text{O})$ sigui *menys negativa* que $\Delta G^\circ(\text{CO})$ per tal de que es doni la reacció, o sigui que la línia corresponent a la formació de l'òxid metàl·lic, M_xO ha de quedar *per sobre* d'alguna de les del C.

Tal i com es pot veure en la figura 5.23 l'òxid M_xO a partir de la temperatura T_1 es pot reduir amb C i es forma CO i M. Si es treballa *per sobre* de la temperatura T_2 , el gas format serà CO_2 . A temperatures *per sota* de T_1 no es produeix *reacció*, ni el C ni el CO poden reduir el M_xO a M.

Ara be, si tenim un òxid $\text{M}'_x\text{O}$ amb valors de $\Delta G^\circ(\text{M}'_x\text{O})$ *propers a zero*, no es requereix de cap agent reductor per obtenir el metall, ja que tan sols escalfant descompon.

5.5.2 Reducció electroquímica

Els *metalls molt electropositius* no es poden reduir per l'acció d'un altre element. En aquests casos per obtenir-los es fa servir la via electrolítica. La forma més senzilla és l'*electròlisi* en solució aquosa, però això no sempre és possible, ja que hi ha elements que poden reaccionar amb l'aigua. Així doncs es poden fer dos tipus d'electròlisi segons quin sigui l'element que es vol obtenir.

- *Electròlisi en solució aquosa*: per elements estables en aigua, és a dir, que no reaccionen amb l'aigua.
- *Electròlisi de la sal fosa*: per elements del *bloc s* que són molt reactius i reaccionen amb l'aigua.

L'electròlisi es realitza en una cel·la electrolítica i cal tenir present que el signe dels elèctrodes és l'invers al de la pila. En la taula 5.1 es comparen aquests dos sistemes (pila i cel·la electrolítica).

En una *pila* es *genera* energia elèctrica a partir d'una reacció química. En una *cel·la electrolítica*, *s'aporta* un corrent elèctric per tal de que es doni una reacció química que no és espontània.

Taula 5.1 Comparació entre els signes dels elèctrodes d'una pila i d'una cel·la electrolítica.

Pila		Cel·la electrolítica		
Ànode (-)	oxidació	Ànode (+)	Hi van els anions	Oxidació
Càtode (+)	reducció	Càtode (-)	Hi van els cations	reducció

En ambdós sistemes en l'ànode hi ha l'oxidació i en el càtode la reducció. La diferència està en el signe dels elèctrodes.

Electròlisi en solució aquosa

Es fa servir per obtenir elements que són estables en aigua. Així, per exemple, si es vol obtenir coure metàl·lic a partir d'una solució de sulfat de coure(II), es pot fer per electròlisi.

La solució de CuSO_4 conté ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ i ions SO_4^{2-} , si es fa una electròlisi d'aquesta solució:

- Al **càtode**, que té càrrega negativa, s'hi apropen els cations amb càrrega positiva i té lloc la **reducció** del catió metàl·lic a metall.



- A l'**ànode**, que té càrrega positiva s'hi apropen els anions, que tenen càrrega negativa i és on hi ha la reacció d'**oxidació**. Si l'anió es pot oxidar, aquesta és la reacció que té lloc (l'oxidació de l'anió), però si no és així, com passa amb el sulfat, que no es pot oxidar (el S està en el seu màxim estat d'oxidació) llavors s'oxida l'aigua formant-se **O₂**.



Si enlloc d'una solució de CuSO_4 es fa servir una solució de **CuCl_2** , la reacció al càtode serà la mateixa però en l'**ànode** es formarà **Cl_2** .



Ara be, com que el clor gas és un agent oxidant **caldrà separar** en dos compartiments **ànode** i **càtode** per evitar que el Cl_2 format pogués reaccionar amb el Cu.

Aquesta tècnica electrolítica es fa servir per dipositar làmines d'un determinat metall sobre una superfície.

Electròlisi de la sal fosa

Quan l'**element** que es vol obtenir **no** és **estable en aigua**, s'ha de fer l'electròlisi sense dissolvent, és a dir emprant la sal fosa, en estat líquid, que és quan hi ha mobilitat dels ions.

Així per obtenir sodi metàl·lic es pot partir del NaCl . Cal treballar en les condicions adequades per obtenir $\text{NaCl}(\text{l})$.



El catió Na^+ s'apropa al càtode (-) que és el que aporta els electrons per la reducció:



I els anions van cap a l'ànode que té signe +, i és on hi ha l'oxidació:



En aquest cas també cal que els dos elèctrodes estiguin en **compartiments separats** per evitar que reaccionin de nou.

Els elèctrodes han de ser suports conductors del corrent elèctric i que no puguin reaccionar amb el producte format, per exemple, un càtode de ferro i un ànode de grafit.

5.5.3 Obtenció dels elements i taula periòdica

Hi ha alguns elements de la taula periòdica que es troben lliures en la natura, en el seu estat elemental, però molts d'altres es troben en forma de compostos. La forma d'obtenir els elements a partir dels seus compostos depèn de les seves propietats físicoquímiques, i per tant, de la seva posició a la taula periòdica.

En la figura 5.24 es mostren els diferents mètodes d'obtenció dels elements segons la seva posició a la taula periòdica.

Electròlisi de la sal fosa (halurs)		Lliures a la natura										Oxidació química de l'anió o electròlisi					
H																	He
Li	Be	Reducció dels halurs amb Mg o Ca					Reducció de l'òxid amb C					B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Reducció de l'òxid amb Al o H ₂										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi			

Figura 5.24 Mètode d'extracció dels elements en funció de la seva posició a la taula periòdica.

Com es pot veure en aquesta figura, els elements que es troben lliures a la natura (no combinats) són metalls nobles i no metalls poc reactius o formant molècules molt estables, com O₂ i N₂.

Hi ha un ampli grup d'elements (metalls i no metalls) que s'obtenen a partir dels seus **òxids**. Els elements que es troben més a la dreta en la TP, **Z_{ef}** més **gran**, es poden reduir amb **C**, en canvi els que presenten **menors valors de Z_{ef}**, costen més de reduir, i cal un agent reductor més potent, com el **Al** o be el **H₂**.

Els metalls del **començament del bloc d**, s'obtenen a partir de les sals amb halurs, **MX_n**, i és necessari un bon agent reductor com el **Mg** o el **Ca**.

Com ja s'ha comentat, els metalls del **bloc s** s'han d'obtenir per **electròlisi** d'alguna de les seves sals, a **fusió** (sense aigua).

Per últim hi ha els elements no metàl·lics que es troben formant compostos: el mètode d'obtenció dependrà del tipus d'anió que formi i per tant no es pot generalitzar.

6. Química en solució

En aquest capítol es presenten diferents reaccions en solució aquosa, moltes de les quals ja s'han vist en capítols anteriors, però aquí es presenten agrupades per elements.

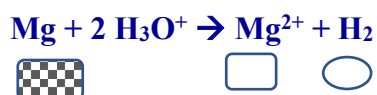
6.1 Bloc s

Els cations metàl·lics del bloc s només formen complexos (o compostos de coordinació) amb lligands que tinguin O- com àtom donador. En solució aquosa els complexos que poden formar són amb H₂O i en algun cas (quan el catió és molt polaritzant) amb OH⁻.

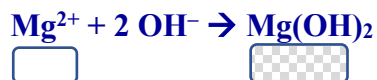
Com que la configuració electrònica dels ions és de capa plena, les seves solucions són incolores.

6.1.1 Magnesi

L'estat d'oxidació més estable del magnesi i de la resta d'elements d'aquest grup és el II. S'ataca amb àcids no oxidants, com el HCl.



El catió Mg²⁺ forma sals insolubles amb anions de mida petita, així en medi bàsic *precipita* el **Mg(OH)₂**. Es forma aquest sòlid tant si es fa servir una base forta com és l'hidròxid de sodi, **NaOH**, com si es fa servir una base feble com l'amoniac, **NH₃**.



A diferència del Be(OH)₂, el Mg(OH)₂ té molt poc caràcter amfòter, per això no és soluble en un excés de NaOH. Pel mateix motiu, no es pot atacar el Mg metàl·lic amb NaOH ja que just iniciar-se la reacció es formaria el Mg(OH)₂ que no es redissol en l'excés de medi bàsic.

En ser un catió petit les sals amb anions voluminosos són solubles.

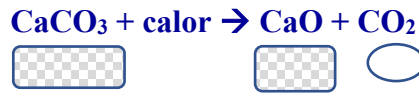
6.1.2 Calci

El Ca²⁺ és més voluminós que el Mg²⁺ pel que el Ca(OH)₂ és més soluble en aigua que el Mg(OH)₂.

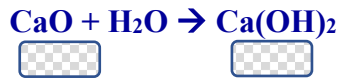
En ser un catió voluminós les sals amb anions voluminosos són *poc solubles* en aigua, com per exemple **CaCO₃**, **CaSO₄**. És per aquest motiu que una solució de Ca(OH)₂ en contacte continuat amb aire amb un elevat contingut de CO₂ s'enterboleix.



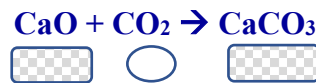
Per obtenir l'òxid de calci, CaO, es pot realitzar una descomposició tèrmica del carbonat de calci, CaCO₃.



El **CaO** és el que es coneix com *calç viva* i és un dels components del ciment. Quan absorbeix humitat s'obté la calç morta o *calç apagada*, el **Ca(OH)₂**.



El **CaO** és un *òxid bàsic*, per tant reacciona amb el CO₂ per formar el CaCO₃.



Degut al seu caràcter bàsic el CaO es dissol en *àcids*; és soluble en HCl.



De la mateixa manera, el CaCO₃ també s'ataca amb àcids ja que l'anió prové d'un àcid feble, H₂CO₃, que a més dona una espècie volàtil, CO₂.



És per aquest motiu que s'ha de tenir cura de no deixar productes àcids sobre superfícies de marbre, ja que aquest mineral conté essencialment CaCO₃.

A diferència del marbre, el *guix*, que conté **CaSO₄**, *no s'ataca* (no es dissol) amb àcids ja que no forma un àcid feble i tampoc es forma cap espècie volàtil.

6.1.3 Bari

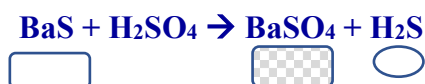
El catió Ba²⁺ és més voluminós que el Ca²⁺ per tant el **BaCO₃** i el **BaSO₄** són més *insolubles* que els de calci. Les reaccions que tenen lloc són les mateixes descrites pel calci.

El **BaSO₄** (el mineral s'anomena barita) és un compost molt dens, per això es fa servir una suspensió d'aquesta sal per visualitzar l'*aparell digestiu*, com *agent de contrast*.

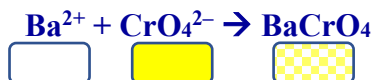
Per *solubilitzar* el **BaSO₄** es pot fer una reducció amb **C**: es redueix l'anió sulfat i s'obté el sulfur de bari, **BaS**, que és soluble en aigua. La reducció amb C es fa partint de les dues espècies en estat sòlid, per tant el producte final també s'obté en estat sòlid.



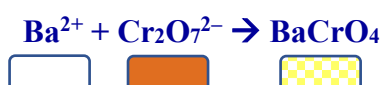
Quan una solució aquosa de BaS es tracta amb H₂SO₄ precipita el BaSO₄ i s'allibera **H₂S**, un gas d'olor molt desagradable (olor a ous podrits) i *tòxic*.



Un anió de mida i forma similar a la del sulfat és el cromat; el cromat de bari **BaCrO₄** també és *insoluble* en aigua.



En canvi, l'anió dicromat, que està format per dos tetràedres compartint un vèrtex, forma sals solubles, així que el **BaCr₂O₇** és una sal *soluble*. Ara be, com que hi ha un equilibri entre els dos oxoanions de Cr(VI), CrO₄²⁻ i Cr₂O₇²⁻ en afegir una sal de bari a una solució que conté l'anió dicromat es desplaça l'equilibri cap a la formació de l'espècie insoluble, BaCrO₄.



6.2 Bloc p

Els cations metàl·lics del bloc p tenen poca tendència a formar complexos. En la major part dels casos formen complexos amb H₂O i quan el catió és molt polaritzant amb OH⁻.

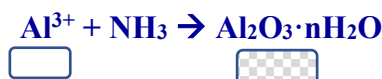
6.2.1 Alumini

L'alumini *s'ataca* fàcilment amb **àcids**, formant sals d'alumini(III); en solució aquosa es troba en forma d'aquocatió [Al(H₂O)₆]³⁺. Els seus compostos són incoloros.

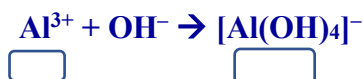


El catió Al³⁺(aq) en medi *bàsic* precipita l'hidròxid, **Al(OH)₃**, de color *blanc*, tot i que degut al poder polaritzant del catió Al³⁺ el compost es descriu millor com un òxid hidratat, **Al₂O₃·nH₂O**.

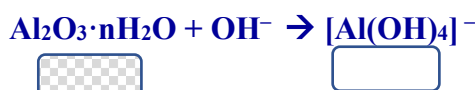
Ara be, aquest òxid o hidròxid, té caràcter amfòter, per tant per precipitar-lo s'ha d'emprar una base feble, com per exemple l'amoníac, **NH₃**.



Quan es fa servir una base forta, com el **NaOH** no es pot arribar a aïllar el precipitat ja que es va redissolent per formar un anió que queda en solució. Aquesta espècie es pot escriure en forma d'hidroxo complex, amb NC = 4 o 6, **[Al(OH)₄]⁻** o **[Al(OH)₆]³⁻**, segons el pH i la concentració de Al³⁺, o be com oxoanió, **AlO₂⁻**. Aquí s'ha optat per escriure-ho en forma de complex ja que és la forma més senzilla per comprendre la reactivitat dels ions metàl·lics: si es troben en solució vol dir que estan formant un complex amb algun dels lligands que hi hagi al medi.

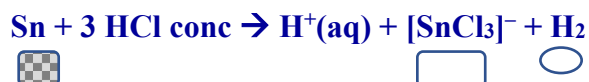


Per tant, donat el caràcter *anfòter* del $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ aquest precipitat es pot redissoldre tant afegint àcid com afegint base obtenint-se en tots dos casos una solució incolora.



6.2.2 Estany

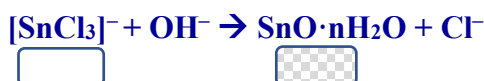
L'estany pot presentar dos estats d'oxidació **Sn(II)** i **Sn(IV)**. El *metall* es pot *atacar* amb *àcids*, però el producte de la reacció és diferent segons quin àcid s'utilitza. Quan es fa servir un àcid no oxidant, com el HCl, el **Sn** metàl·lic, s'oxida a Sn(II); el SnCl₂ no és gaire soluble en aigua, ja que no és un compost molt iònic (la diferència d'electronegativitat entre Sn i Cl no és gaire gran, els dos són del bloc p), però si es fa servir **HCl concentrat** forma una espècie iònica, el complex $[\text{SnCl}_3]^-$.



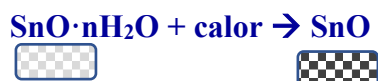
En canvi quan es fa servir un àcid oxidant, com el **HNO₃**, s'oxida a Sn(IV); el catió Sn⁴⁺ és molt polaritzant i generalment precipita en forma d'òxid **SnO₂** de color *blanc*.



Quan es tracta una solució que conté **Sn(II)** amb *medi bàsic*, precipita l'hidròxid, que com en altres casos, és millor escriure com òxid hidratat, **SnO · nH₂O**. Com que l'ió Sn²⁺ no forma complexos amb NH₃ el medi bàsic emprat tant pot ser **NaOH** com **NH₃**; en ambdós casos s'obté el mateix precipitat blanc de SnO · nH₂O.



Quan aquest sòlid s'escalfa, s'obté l'òxid anhidre, SnO que és de color gris brillant. Per tant, hi ha un significatiu canvi de color, ja que l'òxid hidratat és de color blanc.



L'òxid d'estany, **SnO**, tant la forma hidratada com l'anhidra presenta caràcter *amfòter*, dissolent-se tant en àcids com en bases.



El **SnO** es pot oxidar amb el **O₂** de l'aire, per escalfament, formant el SnO₂ de color blanquinós.

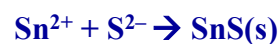


L'òxid de Sn(IV), **SnO₂**, té caràcter *àcid*, per tant és insoluble en àcids, en canvi es pot arribar a dissoldre en medi bàsic.



Existeixen també els sulfurs, tant d'estany(II), **SnS**, com d'estany(IV), **SnS₂**, que són insolubles en aigua.

Quan una solució d'una sal de Sn(II) es tracta amb una solució que conté sulfurs, precipita el **SnS**, de color *marró fosc*.



El **SnS** és *soluble* en **HCl** ja que s'allibera **H₂S** gas.



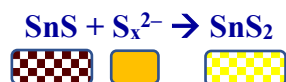
A diferència del que passa amb l'òxid, que es redissol en un excés de NaOH, el **SnS no** es *redissol* en tractar-lo amb un *excés* de **Na₂S**.



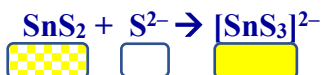
En canvi quan el **SnS** es tracta amb una solució de *polisulfur* de sodi o d'amoni, **S_x²⁻**, sí que s'observa *reacció*. El precipitat de color marró fosc desapareix formant-se un nou *precipitat*, en aquest cas de color *groc daurat*.

L'anió polisulfur, **S_x²⁻**, consisteix en una cadena de S (pot contenir entre 2 i 8 àtoms de S) i entre tots tenen dues càrregues negatives. Per tant aquest anió té caràcter *oxidant*: pot oxidar el Sn(II) a Sn(IV), reduint-se l'anió polisulfur S_x²⁻ a sulfur **S²⁻**. S'observa la formació del

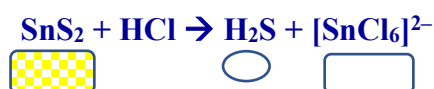
sulfur d'estany(IV), SnS_2 , de color groc i la solució queda de color ataronjat degut a l'excés de polisulfur.



El SnS_2 , sulfur d'estany(IV), és *insoluble* en *aigua* però es pot dissoldre en presència de sulfurs, a diferència del que passa amb el sulfur d'estany(II). En dissoldre's el SnS_2 es forma una *tiosal* (o un complex amb els sulfurs) d'estany(IV), $[\text{SnS}_3]^{2-}$ de color *groc*.

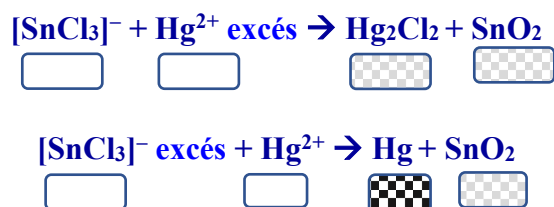


A diferència del que passa amb el SnO_2 que no és soluble en àcids, el SnS_2 sí que es pot *dissoldre* en HCl , ja que s'allibera un gas, H_2S i es forma un complex amb els lligands clorur, $[\text{SnCl}_6]^{2-}$.



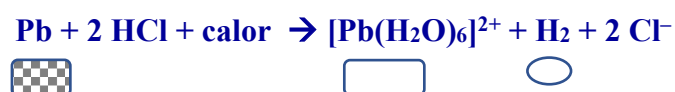
El SnCl_4 *anhidre* és un líquid que en contacte amb l'aire dona un fum irritant; s'havia utilitzat en la primera guerra mundial com a arma química.

El Sn(II) té caràcter *reductor* ja que es pot oxidar a Sn(IV) . Quan es fa reaccionar una solució de clorur d'estany(II), $\text{SnCl}_2(\text{aq})$ amb una solució d'una sal de mercuri(II), $\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$, pot reduir aquest ió metàl·lic a Hg(I) o a Hg(0) . Depenent de la concentració d'agent reductor, Sn(II) , pot reduir el Hg(II) a un o l'altre estat d'oxidació. La presència de clorurs en el medi afavoreix l'estabilització del Hg(I) , en forma de Hg_2Cl_2 , un sòlid de color *blanc*.



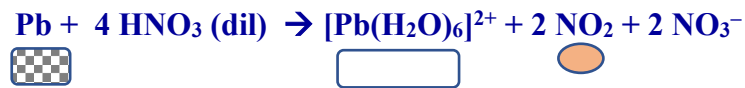
6.2.2 Plom

El plom presenta dos estats d'oxidació Pb(II) i Pb(IV) . El metall es pot atacar amb àcids no oxidants, desprenent-se H_2 gas i el Pb(0) s'oxida a Pb(II) . L'àcid no oxidant més emprat és el HCl , però en aquesta reacció es formarà PbCl_2 i aquesta sal és *insoluble en fred*, per tant cal fer la reacció en calent.

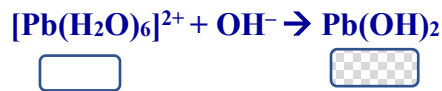


Quan es fa servir un àcid oxidant com el HNO_3 per atacar al Pb metàl·lic, s'obté també el Pb(II) , no arriba a oxidar-lo a Pb(IV) . Cal fer servir el HNO_3 *diluir* ja que si es fa servir el

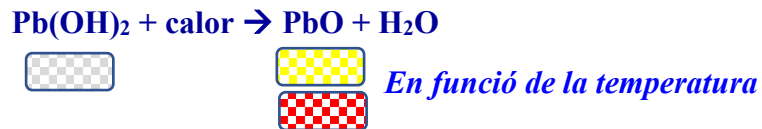
concentrat la concentració de ions NO_3^- és més gran i precipita $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a sobre del metall aturant la reacció (el metall es passiva).



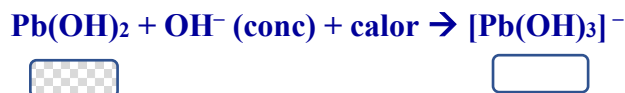
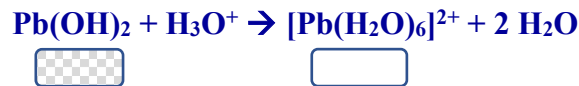
En *medi bàsic* (NaOH o NH_3) el Pb^{2+} precipita formant l'hidròxid $\text{Pb}(\text{OH})_2$ o òxid hidratat $\text{PbO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ de color *blanc*.



Quan aquest sòlid s'escalfa, per deshidratar-lo, s'obté l'òxid PbO . Aquest compost pot tenir diferent color en funció de la seva estructura i la temperatura a la que s'ha escalfat la mostra. Escalfant per sobre del 100°C s'obté el PbO de color *vermell*, mentre que si s'escalfa a temperatures inferiors s'obté el PbO de color *groc*.

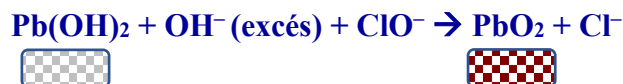


El PbO o el $\text{Pb}(\text{OH})_2$ té un *lleuger* caràcter *amfòter*, sent essencialment bàsic. És a dir que es dissol bé en àcids, mentre que en medi bàsic només es dissol si es fa servir una base concentrada.



Per tant vol dir que el $\text{Pb}(\text{OH})_2$ *té més caràcter bàsic que àcid*.

El $\text{Pb}(\text{II})$ es pot oxidar a $\text{Pb}(\text{IV})$ en *medi bàsic* fent-lo reaccionar amb una solució d'hipoclorit de sodi, NaClO , que és un bon agent oxidant.



Com que l'anió hipoclorit és l'agent oxidant s'ha de reduir. En principi hi hauria dos possibles reduccions, a Cl_2 o a Cl^- , ara be, com que el medi és bàsic si es formés Cl_2 desproporcionaria, per tant, l'anió ClO^- es redueix a Cl^- .

Per la seva banda, el PbO_2 és també un agent *oxidant*; aquesta és la seva característica més rellevant. El PbO_2 reacciona amb el HCl formant *clor gas* i es forma PbCl_2 . En general la reacció es fa en calent i la sal és soluble; quan es deixa refredar la solució precipita el PbCl_2 de color blanc.



El **PbO₂** és prou oxidant com per *oxidar* el **Mn²⁺** fins a permanganat, **MnO₄⁻**. Per tal que la reacció sigui possible cal fer-la en *medi àcid*, i que la quantitat de Mn²⁺ en el medi sigui petita. Cal recordar que la concentració de les espècies en la solució modifica el potencial de reducció. Per tant si la quantitat d'agent oxidant és molt més gran que la de l'espècie a oxidar hi ha reacció. L'objectiu és veure la formació de l'anió permanganat, o sigui observar el color violeta de la solució; per això cal posar suficient quantitat d'àcid, per evitar que l'oxidació doni la formació de MnO₂. Un altre detall a tenir en compte: no es pot acidificar amb HCl ja que el PbO₂ l'oxida, cal emprar **HNO₃ diluït**.

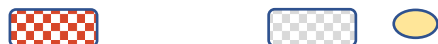


Quan no s'ha afegit suficient quantitat d'àcid o s'ha posat un excés de solució de Mn(II) hi ha reacció redox però no s'observa cap canvi ja que es passa d'un precipitat marró a un altre del mateix color.

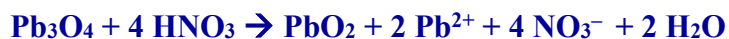


Existeix un altre òxid de plom, el *mini*, **Pb₃O₄**, que és un òxid de valència mixta, Pb(II) i Pb(IV). El Pb₃O₄ té color *taronja* i per entendre la seva reactivitat el més senzill és formular-ho com **2PbO·PbO₂**.

Quan el mini es fa reaccionar amb **HCl** s'obté **PbCl₂** ja que el PbO dona una reacció àcid base mentre que el PbO₂ dona reacció redox.



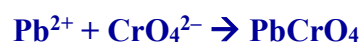
En canvi quan es tracta amb **HNO₃** la solució és incolora i el precipitat canvia de color, es torna marró. Tan sols reacciona la part corresponent al PbO (òxid bàsic) i queda el residu de **PbO₂**.



El Pb(II) forma algunes altres sals insolubles en aigua, com són: **PbS** (gris metàl·lic), **PbSO₄** (blanc), **PbCrO₄** (groc), **PbI₂** (groc).



Les solucions de plom(II) tant si es tracten amb una solució que conté cromat com amb una que contingui dicromat donen el mateix compost, el PbCrO_4 que és insoluble en aigua i precipita. L'equilibri entre el cromat i el dicromat es desplaça cap a la formació de l'espècie insoluble.



Els halurs de plom(II) són insolubles, però la seva solubilitat disminueix en baixar en el grup dels halògens: com *més voluminos més insoluble* és el PbX_2 . Per això quan el PbCl_2 es fa reaccionar amb una solució de KI s'observa un canvi en el color del precipitat ja que es substitueix l'anió pel més voluminos, que forma un sòlid més insoluble.



6.3 Bloc d

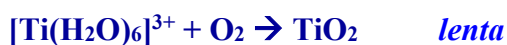
6.3.1 Titani

L'estat d'oxidació IV és el més estable pel titani; es troba en forma de sòlid de color blanc: TiO_2 . En solució *molt àcida* es troba dissolt, formant una espècie iònica que pot ser TiO^{2+} o be $\text{TiO}(\text{OH})^+$. Aquesta solució àcida en presència de H_2O_2 dona una coloració característica *taronja-vermell*, degut a la formació d'un *complex* amb l'ió peroxo O_2^{2-} actuant com a *l·ligand bidentat*.

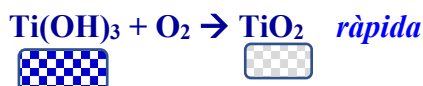


En solució aquosa aquests ions estan solvatats, és a dir que hi ha molècules d'aigua coordinades al Ti(IV). No es descarta que degut al poder polaritzant del catió alguna molècula d'aigua estigui desprotonada.

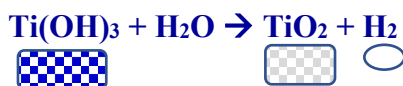
El Ti(III) en *medi àcid* és moderadament estable. En medi àcid el complex de color *lila clar* $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ aguanta uns quants dies sense oxidar-se amb l'aire.



El **Ti(III)** en *medi bàsic* precipita l'hidròxid, **Ti(OH)₃** de color *blau fosc* que no és estable. S'oxida ràpidament amb l'oxigen de l'aire donant l'espècie més estable de Ti(IV):



El **Ti(OH)₃** és una espècie reductora, ja que té tendència a oxidar-se per formar l'espècie més estable, TiO₂; redueix a l'aigua i s'allibera H₂.



6.3.2 Vanadi

L'estat d'oxidació més estable és el **V(V)**. La química en solució per aquest estat d'oxidació dona una gran varietat de composts segons el pH del medi. Així en medi *molt àcid* es troba en forma de catió **VO₂⁺** de color *groc*. Cal tenir present que mai es poden trobar ions amb càrrega molt elevada, com per exemple 5+, ja que l'ió seria molt polaritzant i desprotonaria les molècules d'aigua coordinades al seu voltant; es formarien grups oxo, que és el que en realitat es troba experimentalment.

En medi *molt bàsic* es troba en forma d'oxoanió vanadat **VO₄³⁻**. A pH intermedis es troben diferents espècies mononuclears, degudes a la protonació de l'anió vanadat, **HVO₄²⁻** i **H₂VO₄⁻**, una espècie dinuclear **V₂O₇⁴⁻** degut a una reacció de condensació, o espècies polinuclears, *polivanadats*, per exemple **HV₁₀O₂₈⁵⁻**. En els polivanadats el V(V) es troba en l'interior d'un poliedre, (en general és un tetràedre o un octàedre), i en els vèrtex hi ha els oxígens. Aquests poliedres estan compartint vèrtexs o arestes. Donat que hi ha una gran varietat de possibles espècies és difícil *a priori* saber quina es formarà, ja que depèn de dos factors: el pH de la solució i la concentració de V(V).

El **V(IV)** en solució *àcida* també és estable i es troba en forma de catió **VO²⁺** que dona una solució *blava*. Quan la solució és *bàsica* apareix un *precipitat blau molt fosc*, que correspon a l'espècie **VO(OH)₂** o bé a l'òxid hidratat **VO₂·nH₂O** de color *marró*. A l'igual que passa amb el V(V) segons la concentració i pH del medi es poden formar espècies polinuclears.



El **V(III)** en medi àcid o neutre, **[V(H₂O)₆]³⁺** té color *verdós* i és estable durant uns quants dies. Lentament l'oxigen atmosfèric l'oxida fins a l'estat d'oxidació V(IV), **VO²⁺**, que és més estable. El O₂ és l'espècie que es redueix i passa a H₂O.



El V(III) en medi *bàsica* precipita en forma d'hidròxid, **V(OH)₃** però no és estable i s'oxida *ràpidament* amb l'oxigen atmosfèrics, formant l'espècie bàsica de V(IV).



El **V(II)** és *molt reductor* tant en medi àcid com bàsic. En solució àcida o neutre es troba com $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ i té color *lila clar*; s'oxida ràpidament en contacte amb l'aire per passar a l'espècie de V(III) $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ i el O_2 es redueix a H_2O .



En medi bàsic precipita l'hidròxid **V(OH)₂** de color *negre*, que és capaç de *reduir* a l'*aigua*, alliberant **H₂**.



El **V(OH)₂** *no* és *estable* a l'*aire* i s'oxida, reduint-se el O_2 a H_2O .



El compost de V(III) pot seguir oxidant-se fins a V(IV), $\text{VO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ de color marró.

6.3.3 Crom

Els estats d'oxidació més habituals pel crom són el **Cr(III)** i **Cr(VI)** sent el més estable el Cr(III).

L'ió **Cr(III)** en solució aquosa es troba en forma d'aquocatió $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ que té color *blau violeta*. Ara be, depenent de quina sal s'hagi dissolt, l'anió pot actuar com a lligand i llavors canvia el color de la solució. Per exemple, la solució de clorur de crom(III) canvia de color quan s'escalfa ja que un anió clorur passa a actuar coma lligand:



Una solució de Cr(III) en afegir *medi bàsic* dona reaccions diferents segons si es fa servir **NaOH** o **NH₃**. En un primer moment, amb molt poca quantitat de solució de base, precipita l'hidròxid de Cr(III), **Cr(OH)₃** o l'òxid hidratat, **Cr₂O₃·nH₂O**, de color *verd pàl·lid*. Per cations polaritzants l'estructura del sòlid format es descriu millor com un òxid hidratat que com un hidròxid, també es pot descriure com a òxid bàsic **CrO(OH)**.



Com que l'òxid de Cr(III) té caràcter *amfòter* reacciona amb excés de base forta (NaOH) per formar l'hidroxocomplex de color *verd* intens:



Quan es fa servir amoníac, el precipitat verd pàl·lid de $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ també es redissol per formar un complex amb el lligand NH_3 . En general s'obté una solució *vermellosa* que correspon a un complex en el que una de les posicions de l'octàedre conserva una molècula d'aigua coordinada $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{3+}$. Quan el complex format és $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ el seu color és *groc*.



Un compost de Cr(III) que es fa servir sovint al laboratori és *l'alum de crom* o sulfat doble de crom(III) i potassi: $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Aquest compost té color blau-violeta. En realitat aquesta sal no té 12 molècules d'aigua de cristal·lització sinó que es troben coordinades als ions metàl·lics: cada catió està formant un aquocomplex. Així que la millor forma de descriure aquest compost és: $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$. Per tant, la coloració de l'alum de crom i de les seves solucions és degut al complex $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Quan una solució d'alum de crom s'*escalfa* canvia el color de blau-lila inicial a *verd*. Això és degut a la coordinació de l'anió sulfat al crom(III) desplaçant una de les molècules d'aigua que estava actuant com a lligand. També donen coloració verda espècies dinuclears de Cr(III) amb lligands pont OH.



El **Cr(VI)** es pot trobar en dues formes en funció del pH del medi. L'anió cromat CrO_4^{2-} té color *groc* i és l'espècie predominant *en medi bàsic* mentre que l'anió dicromat $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ de color *taronja* predomina en *medi àcid*. Hi ha un equilibri entre totes dues espècies.



Aquest equilibri que es pot desplaçar cap a la dreta afegint àcid, o cap a l'esquerra afegint base, també es pot desplaçar en formar-se precipitats amb l'anió cromat.

Les *sals* amb anió *dicromat* són *solubles*, en canvi n'hi ha algunes amb l'anió cromat que són insolubles. Els cromats de Ag^+ , Ba^{2+} i Pb^{2+} són molt insolubles i tenen colors característics, *vermell* el Ag_2CrO_4 , *groc pàl·lid* el BaCrO_4 i *groc intens* el PbCrO_4 .



Com que els cromats d'aquests ions són insolubles i els seus dicromats són solubles, quan s'afegeixen a una solució de dicromat l'equilibri $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{CrO}_4^{2-}$ es desplaça cap a la formació del precipitat:



Per tant, a partir de les dues formes de Cr(VI), cromat i dicromat, s'obtenen els mateixos precipitats:



En quant a les seves propietats redox, l'agent *oxidant* és l'anió dicromat $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. La reducció del Cr(VI) a Cr(III) és més fàcil en medi àcid. En canvi, *l'oxidació del Cr(III)* a Cr(VI) és *més fàcil en medi bàsic*.

El *poder oxidant* del $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ es posa de manifest en la seva reacció amb H_2O_2 :

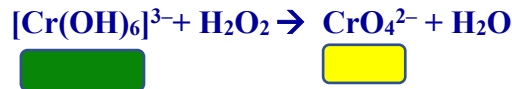


En afegir el H_2O_2 a una solució que conté l'anió dicromat s'observa la formació de bombolles degut a l'alliberament d'oxigen gas. El color de la solució canvia, passa de taronja a verd; si s'ha fet servir HCl per acidificar la solució el complex de Cr(III) pot contenir un o dos lligands Cl^- . Quan es fa servir algun altre àcid també pot obtenir-se una solució verda, però

en aquest cas el color correspon a complexos amb algun grup OH^- , mononuclears o dinuclears amb lligands OH^- actuant com a pont entre dos ions Cr^{3+} .

En el decurs d'aquesta reacció, segons les condicions de concentració i temperatura, es pot observar *momentàniament* un color *blau intens*, degut a la formació del peroxocrom(VI): $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$.

Per *oxidar* el **Cr(III)** a Cr(VI) es pot fer en *medi bàsic*, utilitzant el H_2O_2 . En medi bàsic el Cr(III) es troba en forma de complex: $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$. En aquest cas el H_2O_2 es reduirà a H_2O i el Cr(III) s'oxidarà a cromat:

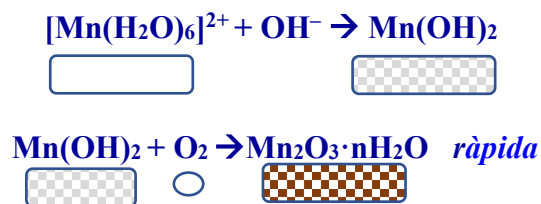


El **Cr(II)** és *molt reductor*, pel que en solució aquosa reduiria l'aigua a H_2 i el Cr(II) s'oxidaria a Cr(III). Per tant, no es poden tenir solucions aquoses de Cr(II) si no és en presència d'algun altre agent reductor.

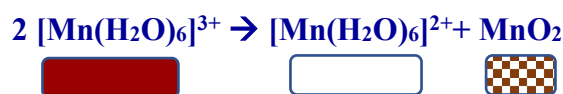
6.3.4 Manganès

El **Mn(II)** és l'estat d'oxidació més *estable* en *medi àcid i neutre*. En solució aquosa es troba en forma d'aquocatió, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ i la solució és *incolora*. Les sals de Mn(II) en estat sòlid acostumen a tenir un lleuger color rosat, però en solució no tenen coloració. El lligand aigua és de camp feble, Δ_o petit, i per tant els 5 electrons de la capa de valència del Mn^{2+} es disposen totalment desparellats, un en cada orbital d ($t_{2g}^3 e_g^2$); les transicions entre orbitals d, $t_{2g} \rightarrow e_g$, que són les que es donen en el visible, no estan permeses, per això la solució és incolora.

En *medi bàsic* es forma en un primer moment el precipitat d'hidroxid de Mn(II), $\text{Mn}(\text{OH})_2$, de color *blanc*, però en contacte amb l'aire *s'oxida* ràpidament formant un sòlid de color *marró*, $\text{Mn}(\text{OH})_3$ o es descriu millor com $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ o be com $\text{MnO}(\text{OH})$.

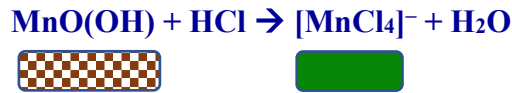


El **Mn(III)** és *poc estable* en forma d'aquocatió $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, ja que tendeix a *desproporcionar* donat les dues espècies veïnes, en quant estat d'oxidació, que són més estables: $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ i MnO_2 ; la formació del precipitat de MnO_2 afavoreix el desplaçament de la reacció.

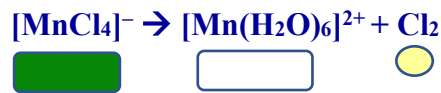


Com passa amb altres ions de metalls de transició, la formació de complexos pot estabilitzar al Mn(III), especialment quan es fan servir lligands bidentats que donen una major estabilitat al complex.

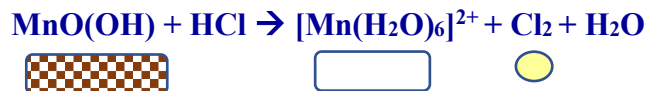
Un complex de Mn(III) amb una certa estabilitat és el l'anió tetracloromanganat(III), $[\text{MnCl}_4]^-$, de color *verd intens*, que es pot observar quan es tracta l'òxid de Mn(III), en la forma que es vulgui escriure, $\text{Mn}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o $\text{MnO}(\text{OH})$, amb HCl:



Ara be, no sempre es detecta aquest intermedi de color verd, ja que no és gaire estable i es dona una reacció *redox* entre el Mn^{3+} i el Cl^- , formant-se Cl_2 i la forma és estable del Mn que és el Mn^{2+} .

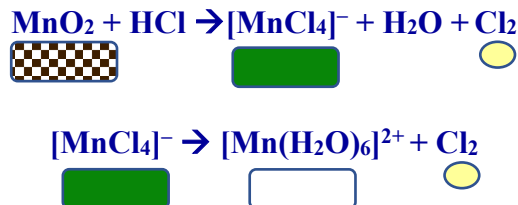


Per tant la *reacció global*, a la que s'arriba ràpidament si s'esclafa, és:

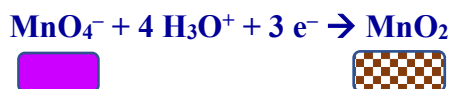
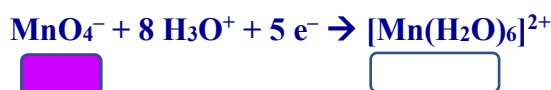


El **Mn(IV)** es troba en forma d'òxid, MnO_2 , que és la forma *més estable* en estat *sòlid*. És un compost molt insoluble i apareix en moltes reaccions en les que es treballa amb manganès. Un exemple típic són les reaccions redox amb l'anió permanganat, MnO_4^- . Quan s'utilitza aquest compost com agent oxidant es redueix, i generalment es vol que es redueix a Mn^{2+} , solució incolora, però si no es posa suficient quantitat d'àcid en el medi tan sols es redueix fins a Mn(IV), MnO_2 , i s'observa l'aparició de precipitat *marró fosc*.

El MnO_2 és un bon *oxidant*, i pot reaccionar amb el HCl oxidant-lo a Cl_2 gas. A vegades es veu la formació d'un complex intermedi de color verd que pot correspondre al clorocomplex de Mn(III), $[\text{MnCl}_4]^-$, tot i que alguns autors suggereixen que correspon a un complex de Mn(IV); sigui quin sigui l'intermedi, continua reaccionant fins que es forma el Mn^{2+} .



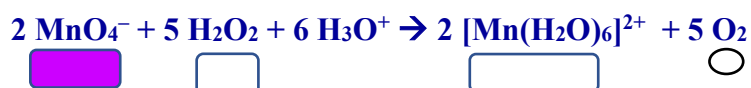
El **Mn(VII)** es troba en forma d'oxoanió, l'anió permanganat MnO_4^- , que té un color *porpra* característic; segons la concentració es pot veure de color *rosat*. És un bon agent *oxidant*, especialment en *medi àcid*. Quan es redueix en medi àcid dona la forma més estable, Mn(II), en forma d'aquocatió $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ que dona una solució *incolora*. Quan no s'ha posat suficient medi àcid, la reducció del Mn(VII) s'atura en la forma Mn(IV) i s'observa un *precipitat* de color *marró* degut a la formació de MnO_2 .



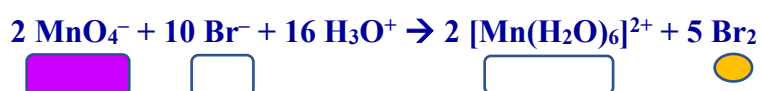
Per tant quan es fa una reacció amb l'anió permanganat, si desapareix el seu color porpra vol dir que ha reaccionat i com que està en el màxim estat d'oxidació del Mn vol dir que s'ha reduït. Per saber a quina espècie s'ha reduït tan sols cal observar la solució: si hi ha terbolesa marró, vol dir que s'ha format l'espècie neutre, poc soluble en aigua, que correspon al MnO_2 . Si la solució queda transparent vol dir que s'ha format el catió $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Cal no confondre transparent amb incolor. Una **solució** de KMnO_4 és **transparent i té color** porpra, en canvi una solució de Mn^{2+} és **transparent i incolora**.

Per exemple, en afegir unes gotes de solució de KMnO_4 a una solució **acidificada** de H_2O_2 el color de l'anió permanganat no es manté. La solució final és **transparent i incolora**. Vol dir que l'anió MnO_4^- s'ha reduït a Mn^{2+} i el H_2O_2 s'ha oxidat a O_2 , per tant no dona coloració a la solució final.



Ara be, hi ha casos en que l'espècie que s'ha oxidat és acolorida. Això passa per exemple quan es tracta una solució de KMnO_4 amb una solució de KBr en medi **àcid**. La solució esdevé de color **groc ataronjat** degut a la formació del brom elemental, Br_2 . Per tant, tot i que el $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ és **incolor**, la solució és acolorida degut a la formació del brom. El Br_2 és un compost molecular, per tant, volàtil, o sigui que si s'escalfa la solució s'allibera en forma de gas i al cap d'una estona d'escalfar la solució queda incolora.



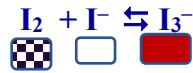
Tant en un cas com en l'altra, si s'observa una **terbolesa fosca** és que **no hi ha prou** medi **àcid** i s'ha format MnO_2 . Afegint més àcid generalment es completa la reacció arribant fins a Mn^{2+} .

Per **comprovar** que el gas alliberat és Br_2 es pot posar a la boca del tub un paper humitejat amb solució de KI . Com que el gas que s'allibera és oxidant, oxida al iodur a iode, I_2 . Sobre el paper es pot observar una taca **marró**. En realitat aquesta prova serveix per identificar que el gas que es desprèn és un gas oxidant.



El iode molecular, I_2 , és poc soluble en aigua, ja que és un compost molecular amb forces intermoleculars més fortes que les dels altres elements del grup, degut al seu major volum.

No és soluble en aigua però sí que ho és en una solució de iodur de potassi, KI, ja que pot formar l'anió triiodur, I_3^- .



El color que s'observa sobre el paper pot ser degut a la formació del KI_3 , ja que la coloració observada es correspon a la de l'ió triiodur en solució. Ara be, no es pot descartar que es formi un compost entre aquest ió i la cel·lulosa.

La cel·lulosa, a l'igual que el midó, són polímers de glucosa, amb estructura i propietats diferents.

Una prova que es fa per saber si un aliment conté **midó** és afegir unes gotes de solució de KI_3 ; per exemple quan es fa aquesta prova amb una rodanxa de patata s'observa l'aparició de punts blau-negre. Un dels polímers que forma el midó té forma de cadena helicoidal, i el color blau apareix quan l'anió I_3^- s'insereix a l'interior de l'hèlix, com es pot veure en la figura 6.1. En el cas de la cel·lulosa, recentment s'ha detectat que l'anió I_3^- també es pot incorporar a l'interior de la cadena enrotllada.

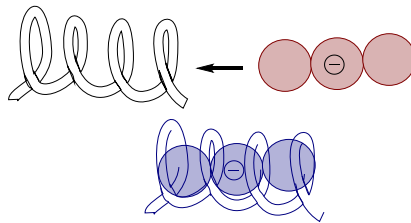


Figura 6.1 Esquema de l'espècie de color blau que es forma entre l'anió I_3^- i el midó.

El **Mn(VI)** només pot existir en medi **molt bàsic**. A l'igual que en el cas del Mn(VII) es troba en forma d'oxoanió, l'anió **manganat**, MnO_4^{2-} que té color **verd fosc**. En **acidificar** una solució de manganat, **desproporciona** passant als dos estats d'oxidació veïns més estables:



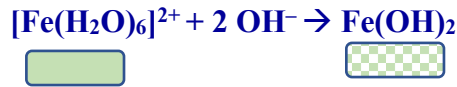
Una forma de preparar una solució de manganat, MnO_4^{2-} , és afegir a la solució de $KMnO_4$ una solució molt concentrada de NaOH o KOH. S'observa el canvi de color de lila a verd i despreniment de gas, O_2 , degut a l'oxidació de l'aigua.



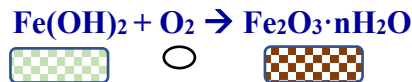
6.3.5 Ferro

Els estats d'oxidació més habituals pel ferro són el II i el III. El **Fe(II)** en **medi àcid** i **neutre** es troba en forma d'aquocatió $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ que dona una coloració **verd clar** a la solució.

Quan s'afegeix *medi bàsic* precipita l'hidròxid $\text{Fe}(\text{OH})_2$ que també té color *verd pàl·lid* però que en contacte amb l'*aire* es va enfosquant ja que es produeix l'*oxidació* de Fe(II) a Fe(III).

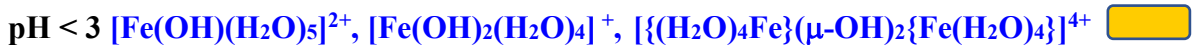
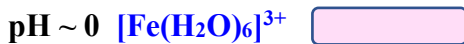


En primer lloc precipita l'hidròxid de Fe(II) però de seguida en pot observar com la part de suspensió que està en contacte amb l'aire es va enfosquant. L'oxigen oxida al $\text{Fe}(\text{OH})_2$ a un compost de Fe(III) i el O_2 es redueix a H_2O . L'espècie de Fe(III) formada es pot escriure com $\text{Fe}(\text{OH})_3$ però es descriu millor com un òxid hidratat, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, degut al poder polaritzant del catió Fe^{3+} o també pot ser el compost $\text{FeO}(\text{OH})$.



El **Fe(III)** es pot trobar en forma d'aquocatió $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ tan sols en medis *molt àcids*. Aquesta solució és pràcticament *incolora*; el catió Fe^{3+} a l'igual que el Mn^{2+} té configuració electrònica $t_{2g}^3 e_g^2$, per tant les transicions electròniques entre orbitals d estan prohibides, el que explica que sigui incolor o amb una lleugera coloració rosada a $\text{pH} \sim 0$. Ara be, *experimentalment* les solucions aquoses de Fe^{3+} presenten color *groc*. Això pot ser degut a que en solució no existeix realment el catió $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ sinó alguna de les *espècies* derivades de la seva *hidròlisi àcida*: $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ o l'espècie dinuclear amb lligands OH^- pont, $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}(\mu\text{-OH})_2\{\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\}]^{4+}$ que són les responsables del color groc de la solució. Fins a $\text{pH} 2\text{-}3$ es poden trobar aquestes espècies, a $\text{pH} > 3$ ja comença a *precipitar* el hidròxid o òxid hidratat.

Per tant, el Fe(III) segons el pH de la solució es pot trobar en diferents formes:



Quan l'espècie bàsica de Fe(III) es tracta amb àcid clorhídric hi ha una reacció àcid-base: es dissol el precipitat i la solució esdevé groga.



Quan es vol preparar una solució de Fe(III), per evitar la hidròlisi àcida i que s'enterboleixi, s'hi afegeix àcid, mantenint el pH per sota de 3. Quan es fa servir HCl encara que estigui diluït es pot substituir alguna de les molècules d'aigua per Cl^- el que també pot contribuir al color groc de la solució.

El **Fe(III)** a l'igual que el **Cr(III)** i el **Al(III)**, forma *alums*, que són les sals dobles (sulfats) d'un catió *monovalent* i un de *trivalent*: $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{M}'(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$, que també es pot

escriure com $\text{MM}'(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. En el cas de l'alum de ferro, té color rosa pàl·lid degut al catió $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Hi ha dos *complexos* de Fe(II) i de Fe(III) amb lligands *cianur*, CN^- que es fan servir com a *indicadors* de la presència de ions Fe^{3+} o Fe^{2+} en solució. Aquests complexos són: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ i $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Quan els *estats d'oxidació* dels dos complexos amb aigua i amb cianur és *diferent*, la solució agafa color *blau*. Si són iguals queda de color verd groguenc.



Els complexos cianurats són molt estables, tenen una constant de formació gran, així i tot, en solució aquosa sempre hi ha una petita quantitat de ions CN^- lliure,

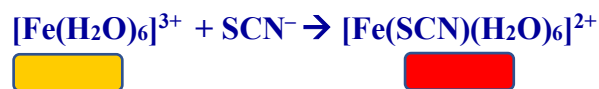


Per tant, si una solució d'aquests complexos es tracta amb medi àcid es desplaçaria l'equilibri formant cianur d'hidrogen gas, HCN que és molt tòxic.



Així doncs, les solucions amb complexos cianurats no s'han de barrejar mai amb àcid.

Per analitzar si un producte, un aliment o un material, *conté Fe(III)* es pot fer una prova afegint una solució d'una sal de tiocianat, per exemple KSCN , ja que l'anió SCN^- es coordina al Fe^{3+} i forma complexos de color *vermell intens*. Aquests complexos poden tenir diferent nombre de lligands tiocianat: des d'un sol lligand tiocianat, $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, fins a sis lligands tiocianat $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ i tots ells són de color vermell. El predomini d'un complex o un altre depèn de la $[\text{Fe}^{3+}]$ i de la $[\text{SCN}^-]$. Per tant es pot escriure d'una forma general com $[\text{Fe}(\text{SCN})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{(3-x)}$. El complex pot ser catiònic o aniònic, depenent del nombre de lligands SCN^- que tingui. De totes formes, molts autors consideren que les espècies predominants són les catiòniques, amb 1 o 2 lligands SCN^- : $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ o $[\text{Fe}(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$.



Un altre aspecte que cal tenir en compte en la formació d'aquests complexos és que el lligand SCN^- es pot coordinar pel **N** o pel **S** ja que presenta dues formes ressonants, en una d'elles la càrrega negativa està sobre el S i en l'altra sobre el N. Per saber per quin àtom es coordina hem de pensar en quin donarà un complex més estable i per això hem de considerar el model de Pearson: El Fe^{3+} és un àcid de Lewis *dur* i en el lligand, el S és base de Lewis tova i el **N** base de Lewis més *dura*. Per tant, el lligand tiocianat s'uneix pel N. Una forma d'indicar-ho és escriure el lligand tiocianat com NCS^- , així escriuríem el complex $[\text{Fe}(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ o la fórmula general $[\text{Fe}(\text{NCS})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{(3-x)}$.

El model de Pearson permet explicar perquè es decolora la solució *vermella* que conté aquest complex $[\text{Fe}(\text{SCN})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{(3-x)}$ quan s'hi afegeix una solució que conté una sal de fluorurs, per exemple **KF**.

El fet de que la solució canviï de color indica un canvi de lligands; en aquest cas passa de tenir color vermell a *incolora*. Si hi ha un canvi de lligands vol dir que el nou complex format és més estable. Un cop més això es pot explicar pel model de Pearson: entre el SCN^- unit pel N i el F és una *base* més *dura* el F^- , per això el complex és més estable i s'afavoreix la substitució.



Aquest complex amb fluorur tot i ser molt estable, no pot competir amb el complex format per lligands bidentats. Els lligands bi- i polidentats formen complexos amb major estabilitat. Per tant si a la solució que conté $[\text{FeF}_6]^{3-}$ s'hi afegeix una solució que conté un compost que pot actuar com a *lligand bidentat*, com per exemple oxalat de potassi, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, la reacció es desplaça cap a la formació del nou *complex més estable*.

El lligand oxalat, té dues carregues negatives que poden situar-se sobre dos dels àtoms d'oxigen que és per les posicions que s'unirà aquest anió al Fe^{3+} . Tot i que el F és una base més dura que el O, l'efecte predominant en aquest cas per desplaçar l'equilibri és que l'oxalat actua com a lligand bidentat, per tant, 3 lligands oxalat desplacen als 6 lligands fluorur.



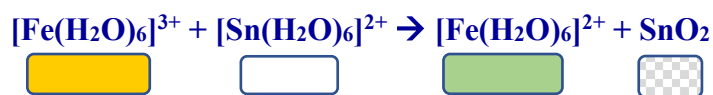
El **Fe(III)** en medi *àcid* té caràcter *oxidant*. Quan es tracta una solució aquosa de Fe(III) amb una solució aquosa de H_2S , s'observa l'aparició d'una terbolesa blanquinosa que indica que s'ha format sofre. El sofre elemental té diferents formes al·lotròpiques, que depenen de la forma al·lotròpica i de la mida de les partícules poden presentar diferents tonalitat entre groc i blanc; generalment en aquestes reaccions es veu una terbolesa blanquinosa.



Quan es fa reaccionar amb una solució de **KI** es pot observar la formació de iode, I_2 , que en presència d'un excés de iodur forma l'anió I_3^- de color *vermell*; aquest serà el color predominant de la solució.



El **Fe(III)** també és capaç d'oxidar al **Sn(II)** fins a Sn(IV). El Sn^{4+} no pot existir com a catió ja que és molt polaritzant i precipita en forma d'òxid, SnO_2 de color *blanquinós*.

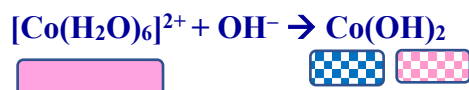


El ferro en estats d'oxidació superiors no és estable. De totes formes, la formació de complexos pot conferir una certa estabilitat a estats d'oxidació elevats.

El ferro està involucrat en molts *processos biològics*, com per exemple el *transport d'oxigen*, on el trobem en forma de **Fe(II)**, o bé en el *transport d'electrons* on es pot trobar alternant l'estat d'oxidació **II** i **III**. Ara bé, hi ha algunes *reaccions enzimàtiques* que es donen en el cos humà i en molts altres éssers vius en les que un dels *intermedis de reacció* pot tenir el ferro en estat d'oxidació **IV** o **V**. Això és possible gràcies als lligands als que està coordinat el Fe que li donen una certa estabilitat, durant uns breus moments.

6.3.6 Cobalt

Els estats d'oxidació habituals del cobalt són el II i el III. El **Co(II)** en solució aquosa es torba en forma d'aquocatió, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ que té color *rosa*. Quan a la solució s'hi afegeix *medi bàsic* precipita l'hidròxid, **Co(OH)₂**. Aquest hidròxid pot precipitar en dues formes diferents, una es de color *blau*, que és la primera que es forma, i l'altra *rosa*; hi ha un canvi estructural i això provoca el canvi de color, però ambdues formes són de Co(II).

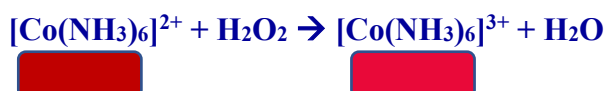


Quan el *medi bàsic* que es fa servir és **NH₃ concentrat** en un *primer* moment apareix el precipitat de **Co(OH)₂** però en haver-hi un excés de NH₃ que és un bon lligand, es forma el complex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ que dona un color *marró vermellós* a la solució.

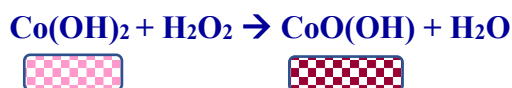


Si es vol obtenir un compost de Co(III) l'*oxidació* del **Co(II)** a **Co(III)** s'ha de fer sempre en *medi bàsic*, ja que és quan el *E°* és menor. Un dels millors reactius per dur a terme aquesta reacció és el **H₂O₂** ja que en reduir-se a H₂O no deixa cap altra producte que pugui contaminar la solució.

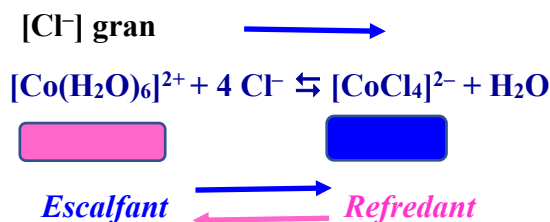
Si es parteix del complex aminat de Co(II), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, s'observa un canvi en la tonalitat de la solució passant de color marronós a més *vermellós*.



També es pot partir de l'hidròxid de Co(II) de color rosat; quan la suspensió que conté el **Co(OH)₂** es tracta amb **H₂O₂** s'observa un canvi de color, passant *de rosa a marró fosc*, corresponent a **Co(OH)₃**, **Co₂O₃·nH₂O** o **CoO(OH)**, que són les possibles formes del Co(III) en medi bàsic, totes elles de color *marronós*.

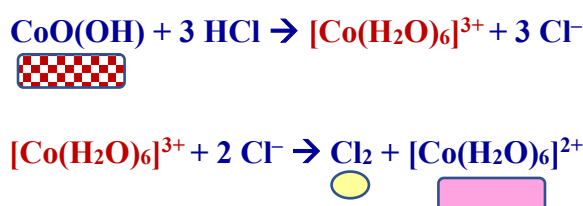


Quan una solució aquosa de Co(II), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, es tracta amb **HCl** o amb una solució de NaCl es pot formar el complex amb clorurs, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ de color **blau**. La formació del complex amb **H₂O** o amb **Cl⁻** depèn de dos factors: la **concentració de clorurs** i la **temperatura**.



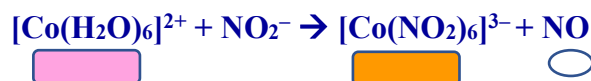
Com ja s'ha comentat, el **Co³⁺(aq)** *no pot existir* com aquocatió ja que és **molt oxidant** i pot oxidar a l'aigua formant O₂. Per establir aquest estat d'oxidació cal que es trobi en forma de **sòlid molt insoluble**, com és l'òxid Co₂O₃ o CoO(OH), de color marró, o be formant **complexos**, com per exemple $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Degut al poder **oxidant** de l'ió Co³⁺ no pot formar complexos amb clorurs ja que pot oxidar el **Cl⁻** a **Cl₂**. Així doncs quan es tracta el **Co₂O₃** o el **CoO(OH)** amb **HCl** hi ha una reacció redox. Per entendre la reacció es pot analitzar en dues etapes: primer una reacció àcid-base:

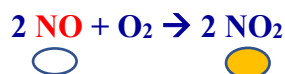


El desprendiment de Cl₂ gas es pot detectar posant a la sortida del tub un paper humitejat amb solució de KI.

El **Co(III)** pot formar complexos amb l'anió nitrit **NO₂⁻**. L'obtenció d'aquests complexos es pot fer partint d'una sal de **Co(II)** i aprofitant que el **NO₂⁻** té propietats **oxidants** i a més pot actuar com a **ligand**. Per tant fent servir tan sols aquest reactiu, es pot obtenir el complex $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ de color **taronja**.



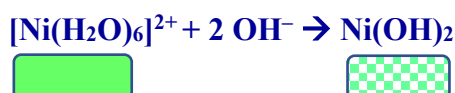
La formació del NO ens donaria un gas incolor, en canvi, quan es fa la reacció s'observa un gas ataronjat. Això és degut a que el NO en contacte amb l'aire s'oxida a NO₂ i el O₂ es redueix a òxid.



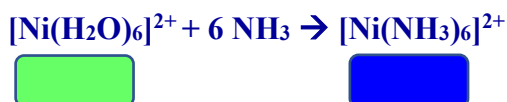
6.3.7 Níquel

El níquel, en comparació amb els elements comentats fins ara, té els seus electrons de valència més atrets i l'estat d'oxidació estable és **Ni(II)**. En solució aquosa es troba com aquocatió $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ de color *verd*. Les seves sals tenen el mateix color degut a que en estar hidratades el catió es troba en forma d'aquocomplex.

En medi *bàsic* forma un precipitat *verd clar* que correspon al **Ni(OH)₂**. Ara be la reacció és diferent segons si es fa servir **NaOH** o amoníac, **NH₃**. Quan es fa servir hidròxid de sodi, s'observa la formació del precipitat verd clar i encara que n'hi afegim un excés no s'observa cap altre canvi.



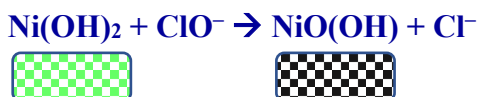
En canvi, quan es fa servir amoníac primer s'observa la terbolesa degut a la formació del **Ni(OH)₂** però en afegir un *excés* de **NH₃** es redissol el precipitat formant-se una solució de color *blau* degut a la formació del complex $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.



El **Ni(II)** també forma complexos amb els ions *clorur*; en aquest cas la geometria és *tetraèdrica*, com és habitual en complexos amb halurs. Així si el precipitat de **Ni(OH)₂** es tracta amb **HCl** hi ha una reacció àcid-base, el precipitat es redissol i es forma el complex, quedant la solució de color *groc verdós*.



En *medi bàsic* el **Ni(OH)₂** es pot oxidar per obtenir el compost de Ni(III) molt insoluble en aigua, **NiO(OH)**; aquest compost té color *gairebé negre* i es fa servir en bateries de níquel. Per oxidar al **Ni(OH)₂** cal un *oxidant fort*, com el brom **Br₂** o el hipoclorit, per exemple **NaClO**. La reacció amb el **Br₂** funciona, però cal posar un excés de reactiu ja que el **Br₂** desproporciona en medi bàsic. Per això la *millor* opció és emprar una solució de **NaClO** en calent.

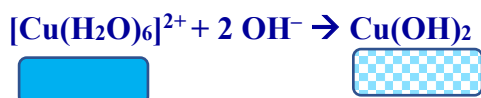


També es pot fer servir l'aníon peroxodisulfat, per exemple utilitzant una solució de **K₂S₂O₈**, que és un altre bon agent oxidant que *es redueix a sulfat*.

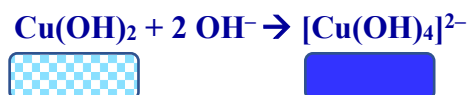
6.3.8 Coure

En el cas del coure l'espècie més estable és el **Cu(II)**, tot i que l'estat d'oxidació I es pot estabilitzar quan el **Cu(I)** es troba formant *complexos* o en *estat sòlid*.

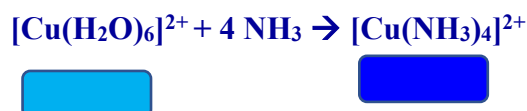
El **Cu(II)** es troba en solució aquosa com a aquocomplex, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ de color blau cel. A l'igual que els altres ions metàl·lics M^{2+} que s'han vist, en medi bàsic precipita l'hidròxid, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, que té també color *blau cel*.



Ara be, el $\text{Cu}(\text{OH})_2$ té caràcter *amfòter* i si s'afegeix un excés de **NaOH** es redissol formant el complex $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ de color *blau elèctric*.

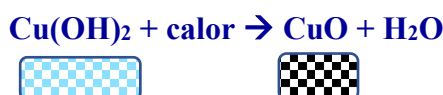


Quan el medi bàsic que es fa servir és l'amoníac, el **NH₃** pot actuar com a lligand i formar el complex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ de color *blau*. Amb les *primeres gotes* d'amoníac, com que el medi és bàsic, precipita el $\text{Cu}(\text{OH})_2$ però es redissol de seguida que hi ha un excés de NH_3 per formar el complex.



El Cu^{2+} té una configuració electrònica d^9 i per tant els seus complexos octaèdrics presenten distorsió Jahn Teller, és a dir que segons quins lligands tingui coordinats, el complex octaèdric pot ser allargat o comprimit. En molts casos, la geometria més estable és la *planoquadrada*, com passa amb el complex aminat, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

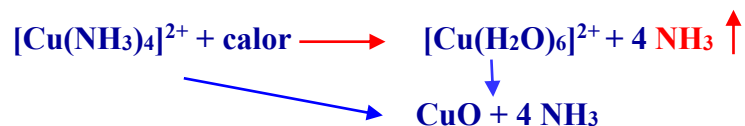
Quan el precipitat de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ s'*escalfa*, tant en estat sòlid com quan està en suspensió, s'enfosqueix degut al procés de deshidratació en que es forma l'òxid, **CuO**, de color *negre*.



Quan s'*escalfa* la solució que conté el complex amoniacal $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ també s'obté el **CuO**. La solució transparent blava s'enfosqueix i apareix terbolesa, ja que va precipitant l'òxid de Cu(II), CuO, insoluble. Com ja s'ha comentat un complex està en equilibri amb els seus components, tot i que l'equilibri està molt desplaçat en el sentit de l'espècie més estable.



Ara be, quan s'escalfa, en un recipient obert, l'amoníac gas es va desprendre, desapareix de l'equilibri i la reacció es va desplaçant cap a la dreta. Per tant quedaria el complex $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ en solució, però com que el medi segueix sent bàsic, precipitaria el $\text{Cu}(\text{OH})_2$; ara be, la reacció s'està fent en calent, per tant hi hauria la descomposició tèrmica i el $\text{Cu}(\text{OH})_2$ es reconvertiria a CuO. De fet el que s'observa és que es forma directament aquest òxid.



Quan el medi bàsic amb que es tracta una solució de Cu^{2+} és una solució de carbonat, per exemple una solució de Na_2CO_3 , es forma ràpidament un precipitat que correspon a un **carbonat bàsic de Cu(II)**. Aquest sòlid pot tenir diferents tonalitats que van des del blau cel fins al verdós. El que varia és l'estequiometria del compost, la proporció de CuCO_3 i de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

L'anió carbonat CO_3^{2-} és **voluminos** i precipita amb els ions Cu^{2+} . Per altra banda, aquest anió presenta **hidròlisi bàsica**, o sigui que genera medi bàsic; i ja hem dit que el Cu^{2+} en medi bàsic pot precipitar en forma de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Per tant el sòlid que precipita és un compost amb un sol tipus de catió, Cu^{2+} , i dos tipus d'anions CO_3^{2-} i OH^- . Hi ha dos compostos amb aquest conjunt de ions, l'**atzurita** de color **blau**, $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ i la **malaquita** de color **verd**, $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$.

Per tal d'entendre la reactivitat pot ser d'ajuda escriure les fórmules de forma diferent: **atzurita**, $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, i la **malaquita**, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.



Tant si es troba en la forma malaquita com l'atzurita la reacció que té lloc quan s'escalfa és la mateixa, només variarà la quantitat de CO_2 alliberada.



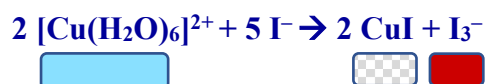
El **Cu(II)** té un **cert caràcter oxidant**, podent-se reduir a $\text{Cu}(0)$ o a $\text{Cu}(I)$ quan formi complexos o precipitats.

La reacció de **reducció** a **Cu(0)** més típica és la que té lloc quan es posa un clau de **ferro** dins d'una solució d'una sal de $\text{Cu}(II)$. Al cap d'uns minuts es pot observar que sobre la superfície del clau s'hi ha dipositat un sòlid de color marró vermellós, que és el coure metàl·lic. La solució va perdent el color blavós.



Existeixen moltes sals de $\text{Cu}(II)$ però cal que l'anió no sigui oxidable. Per exemple, **existeix** el clorur de coure(II) CuCl_2 però **no existeix** el iodur de $\text{Cu}(II)$, CuI_2 . Quan a una solució que conté ions Cu^{2+} se l'hi afegeix una solució de **KI** s'observen dues coses: per una banda un canvi de color de la **solució**, que es torna **vermella**, i l'aparició d'un **precipitat blanquinós**. El Cu^{2+} és oxidant i oxida al iodur a iode, com que s'afegeix un excés de iodur es forma

l'espècie iònica, triiodur, I_3^- soluble en aigua i que té color **vermell**. Per altra banda el Cu^{2+} s'ha reduït a Cu^+ que amb l'excés de iodur forma el precipitat de **CuI**, de color **blanc**.



El precipitat de CuI és blanc, però a vegades té una tonalitat grisosa, això és degut a la contaminació per la presència de I_2 i I_3^- .

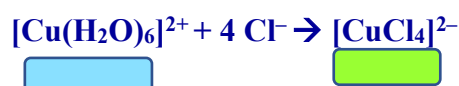
Una forma de veure la presència de iode és afegir a la suspensió una mica de diclorometà, **CH_2Cl_2** ; el iode molecular, **I_2** és molt soluble en aquest dissolvent i es desplaça a la fase orgànica que adquireix un color **rosat** característic.

El **Cu(I)** en solució aquosa no es pot trobar en forma d'aquocatió, ja que desproporcionaria donant Cu(II) i Cu(0). Es pot tenir en solució però ha d'estar formant algun **complex estable**, com per exemple amb clorurs, **$[CuCl_2]^-$** que és **incolor**, ja que la configuració electrònica del Cu^+ és d^{10} i per tant no es poden donar transicions d-d. També és estable quan forma un precipitat, un compost insoluble, com s'ha vist en el cas del **CuI**.

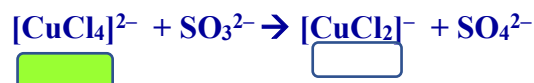
Per reducció d'una solució que contingui Cu(II) en medi bàsic es poden obtenir l'hidròxid de Cu(I), **$Cu(OH)$** , que té color **groc**, i l'òxid, **Cu_2O** , de color **vermell**.

Un dels agents reductors que es pot fer servir és l'anió sulfit, **SO_3^{2-}** . Aquest anió reduirà el **Cu^{2+} a Cu^+** , i en afegir medi bàsic precipitarà l'hidròxid. Ara bé, el $[Cu(H_2O)_x]^+$ no existeix ja que desproporciona. Per tant **per evitar** que **desproporcioni** abans de precipitar amb el medi bàsic, hem d'afegir al medi un bon lligand, com és el **Cl^-** , d'aquesta forma ens assegurem que a mesura que es va reduint el Cu^{2+} a Cu^+ aquest queda estabilitzat en forma de complex **$[CuCl_2]^-$** ; un cop tot el Cu(II) s'ha reduït en afegir medi bàsic precipita el Cu(OH). Per tant la reacció es pot escriure en diferents etapes:

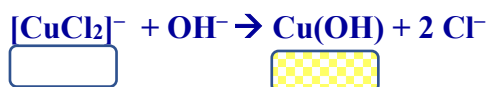
Primer la formació del complex de Cu(II) amb el lligand clorur:



Després la reacció redox amb el sulfit. Com que el Cu^{2+} ja està en forma de complex, a mesura que es va reduint segueix unit als lligands clorur i no desproporciona:



La tercera etapa és addicionar una base per tal de formar el precipitat de l'hidròxid:



Com passa amb tots els hidròxids metàl·lics, quan s'escalfen es deshidraten i formen l'òxid. En aquest cas també i si la reacció es fa en calent es veu directament la formació de l'òxid de Cu(I) de color **vermell Cu_2O** .



El *poder oxidant* del **Cu(II)** es fa servir en el que es coneix com el *reactiu de Fehling*. Aquest reactiu es fa servir per detectar si un *sucres* és *reductor*, és a dir si té el grup aldehyd lliure; serveix per detectar si hi ha sucre en l'orina.

El *reactiu de Fehling* es prepara afegint a una solució d'una *sal de Cu(II)* una altra solució que conté *tartrat* de sodi en *medi bàsic*.

L'àcid tartàric és el 2,3-dihidroxibutanoic, HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH, que es pot escriure de forma abreujada com **H₂tart**. Aquest àcid orgànic, en presència de medi bàsic forma l'anió, **tart²⁻**, en desprotonar-se els dos grups àcids RCOOH. L'anió format té dos oxígens amb càrrega negativa i pot actuar com a *l·ligand bidentat*. Dos l·ligands tartrat poden unir-se al Cu²⁺ formant un complex *planoquadrat* (figura 6.2). El complex format té color *blau intens*.

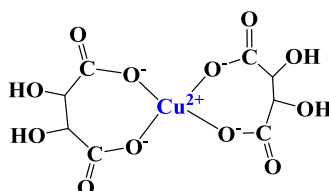


Figura 6.2 Reactiu de Fehling: $[\text{Cu}(\text{tart})_2]^{2-}$ (tart = anió tartrat)

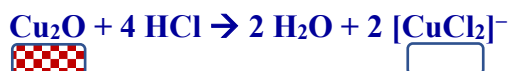


El *reactiu de Fehling* serveix per detectar la presència de *sucres* en la forma *aldehid*, R-CHO. La reacció es basa en la capacitat oxidant d'aquest complex de Cu(II) que *oxida* l'aldehyd **R-CHO** a carboxilat, **R-COO⁻**. Cal recordar que s'està treballant en medi bàsic, per tant no es pot escriure la forma àcida R-COOH. El Cu(II) es redueix a Cu(I) que en medi bàsic precipita en forma d'òxid, **Cu₂O**, de color *vermell*, si s'ha escalfat la solució, o be precipita l'hidròxid, **Cu(OH)** de color *groc* si es fa a temperatura ambient.



El comportament de l'òxid o de l'hidròxid de Cu(I) enfront dels *àcids* depèn de quin àcid es faci servir. La reacció és la *mateixa* tant si es parteix del **Cu₂O** com del **Cu(OH)**. El que es pot esperar és que sent aquests compostos bàsics en medi àcid els anions O²⁻ o OH⁻ es protonin formant H₂O i per tant quedaria el catió $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_x]^+$ en solució, però aquest catió no és estable. Per tant, segons si fem servir un *àcid* amb un *anió* que pugui formar *complexos*, com per exemple **HCl**, s'estabilitza el Cu(I) per la formació del complex **[CuCl₂]⁻**, però si

L'anió de l'àcid no pot formar complexos, com passa amb el H_2SO_4 , llavors el Cu(I) *dismuta* (o desproporciona, és el mateix).



L'*àcid sulfúric* s'ha d'utilitzar amb molta cura ja que a més de ser un *àcid fort*, és *deshidratant* i oxidant quan és l'àcid concentrat i es treballa en calent. Per minimitzar riscos aquesta reacció es pot fer amb l'àcid diluït.

Quan es fa servir un *àcid oxidant*, per exemple HNO_3 , l'anió oxidarà el Cu(I) a Cu(II). En el cas de l'àcid nítric tant si és diluït com concentrat té caràcter oxidant.



Si s'observa la formació d'un *gas* de color *ataronjat* és que s'ha format el NO_2 , en canvi si el *gas no té color* s'ha format el NO . Generalment quan es fan reaccions redox amb HNO_3 s'observa el NO_2 , ja que el NO en contacte amb el O_2 de l'aire s'oxida a NO ; també passa quan es forma HNO_2 que desproporciona en HNO_3 i NO o en NO i NO_2 . O sigui que al final, en la major part de casos s'observa la formació del gas de color ataronjat NO_2 .

Per tant, quan es tracta el Cu_2O o el $\text{Cu}(\text{OH})$ amb àcids HCl , H_2SO_4 i HNO_3 s'obtenen tres resultats diferents:

- Amb HCl la solució queda *incolora* degut a la formació del complex $[\text{CuCl}_2]^-$.
- Amb H_2SO_4 la solució agafa color *blau* degut al complex $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ i apareix un *precipitat vermellós* de *Cu metàl·lic*.
- Amb HNO_3 la solució queda *blava* degut al complex $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ i s'observa despreniment de NO_2 .

Hi ha algunes característiques interessants a remarcar pels elements de la 1^a sèrie de transició que es basen en el fet de que en avançar cap a la dreta al llarg del període la Z_{ef} augmenta i per tant, els electrons estan més atrets. Això explica que sigui més difícil assolir estats d'oxidació elevats pels elements que estan més a la dreta.

Els elements Mn, Fe i Co poden trobar-se en estats d'oxidació II i III. En medi bàsic s'oxiden fàcilment de $\text{M}(\text{OH})_2$ a $\text{M}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ o $\text{MO}(\text{OH})$: pel Mn i Fe és suficient que estiguin en contacte amb l'oxigen de l'aire, pel Co cal un agent oxidant més potent, com el H_2O_2 . I en el cas del Ni ja es requereix d'un agent molt més oxidant, com pot ser l'hipoclorit, NaClO , o l'anió peroxodisulfat, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

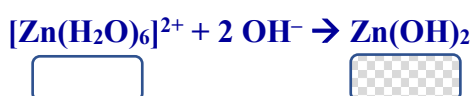
En el cas del Cu els estats d'oxidació que presenta són més baixos, I i II.

6.3.9 Zinc

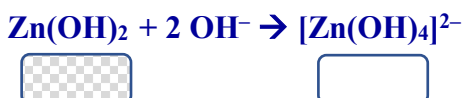
El zinc ja *no és un metall de transició*, però sí que és un *metall* del *bloc d*. Un metall de transició és el que té els orbitals d de la capa de valència parcialment ocupats, al menys en algun dels seus estats d'oxidació. Els metalls de transició acostumen a donar compostos acolorits gràcies a les transicions electròniques entre orbitals d. En el cas del Zn amb tots els orbitals d plens, els seus *compostos* són *incolors*.

L'únic estat d'oxidació possible és el Zn(II); en solució aquosa es troba en forma d'aquocatió, com tots els altres ions metàl·lics, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ que és incolor.

A l'igual que amb els altres ions metàl·lics quan la solució d'una sal de zinc es tracta amb *medi bàsic*, es forma el precipitat de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ que és de color *blanc*.



Ara bé, aquest hidròxid, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, té caràcter *amfòter*, ja que el Zn es troba a l'extrem dret del bloc d, és a dir que té menys caràcter metàl·lic que els elements del començament del bloc d. Que tingui caràcter amfòter vol dir que afegint un *excés* de *base* es redissol formant l'hidroxo complex $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$.



6.3.10 Molibdè

L'estat d'oxidació més estable del molibdè és el **Mo(VI)** que en solució es troba en forma d'oxoanió molibdat MoO_4^{2-} o *polioxoanions*, que poden presentar diferent nuclearitat i estructura en funció del **pH** del medi i la *concentració* de Mo(VI). Un dels polioxonanions és el que conté 7 Mn(VI), $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Totes aquestes espècies donen *solucions incolores*.

Una solució que contingui Mo(VI) es pot reduir gradualment, acidificant la solució amb **HCl** i afegint **Zn** metàl·lic. L'agent *reductor* és el **H₂** format en reaccionar el Zn amb el HCl.



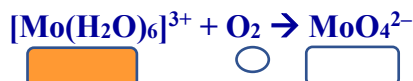
Inicialment es pot observar la formació d'una *suspensió* de color *blau*, degut a alguna espècie de valència mixta **Mo(VI)-Mo(V)**. La solució segueix evolucionant passant a color *groc ataronjat* fins que queda de color *marró-taronja*, que és quan ha arribat a l'estat d'oxidació **Mo(III)**.



Quan la solució de **Mo(III)** es tracta amb **NaOH** precipita el $\text{Mo}(\text{OH})_3$ de color *marró fosc*.

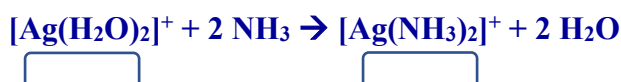


Si la solució *ataronjada* de Mo(III), $[\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ es deixa en contacte amb l'*aire* al cap d'*uns dies ha perdut* totalment el *color*, degut a que s'ha anat oxidant lentament per tornar al l'estat d'oxidació més estable, Mo(VI).

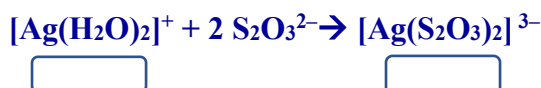


6.3.11 Plata

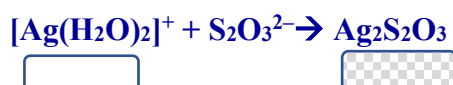
L'estat d'oxidació més estable i habitual de la plata és **Ag(I)**, que té una configuració electrònica d^{10} ; en solució aquosa es troba formant un aquocatió amb $\text{NC} = 2$, $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$. Com que té tots els orbitals d ocupats, les transicions $d-d$ estan prohibides i la solució és *incolora*. Pot formar un complex amb NH_3 en el que l'ió Ag^+ també té $\text{NC} = 2$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. És a dir que aquests complexos són lineals.



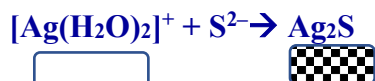
Tots els complexos que forma són lineals; per tant amb l'anió tiosulfat, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, tot i que té dues posicions per on podria unir-se a la plata, és a dir que podria actuar com a lligand bidentat, no ho fa. S'uneix pel grup "tio", el **S-** ja que és una base tova i el catió Ag^+ és un àcid tou i es forma l'anió complex $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$.



Quan la solució d'una sal de plata(I) es tracta amb *poca quantitat* de solució que conté l'anió tiosulfat, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ no hi ha prou lligand en el medi i no es forma el complex sinó que es forma un precipitat de color *blanc*, que és el tiosulfat de plata(I), $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$.



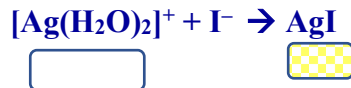
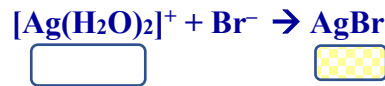
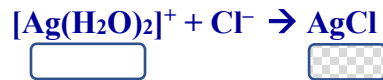
Hi ha algunes sals de Ag(I) *insolubles*, per exemple el sulfur de plata(I) **Ag₂S** de color *negre*, és molt insoluble, ja que està interaccionant el catió **Ag⁺ tou** amb el **S²⁻ també tou**.



El **Ag₂S** és molt insoluble i estable, i és per això que quan el **Ag₂S₂O₃** o el complex $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, s'escalfen, l'anió tiosulfat, que està interaccionant amb el catió Ag^+ pel **S-** *descompon* per formar el **Ag₂S** i **Ag₂SO₄**; el **Ag₂SO₄** és de color *blanc* i també precipita en aigua, però és més soluble que el **Ag₂S**.



Unes altres sals que són insolubles en aigua són els halurs de plata, **AgX**. La seva solubilitat disminueix com més voluminos és l'anió halur, ja que és una base més tova. Així la **solubilitat** del **AgCl > AgBr > AgI**. És a dir que si d'una solució en la que ha precipitat el AgCl, si se separa el sòlid per filtració, i al filtrat s'hi afegeix KBr (o KI) es formarà el precipitat de AgBr (o de AgI). Vol dir que amb la $[\text{Ag}^+]$ que queda en solució quan ha precipitat el AgCl, és suficient per poder precipitar el AgBr (o el AgI). Aquests precipitats tenen diferent color: el **AgCl** és *blanc*, el **AgBr** *groc pàl·lid* i el **AgI** *groc* més *intens*.

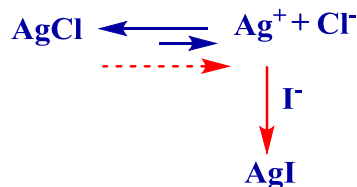


Degut a la diferencia de solubilitat dels diferents halurs de plata AgX, quan es tracta, per exemple el precipitat de clorur de plata, **AgCl**, amb una solució de iodur de potassi, **KI**, el **color** del precipitat *canvia* ja que el nou precipitat que es forma és el iodur de plata que és més insoluble.

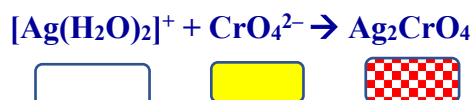


I

Aquesta substitució és possible ja que el precipitat de AgCl està en equilibri amb els seus ions; aquest equilibri que compleix la constant de solubilitat K_s , està molt desplaçat cap a la formació del sòlid, però una petita quantitat de ions Ag^+ està lliure en solució, i aquesta quantitat és suficient per començar a precipitar en forma de AgI. En iniciar-se la precipitació del AgI l'equilibri de solubilitat del AgCl es va desplaçant cap a la dreta, redissolent-se el AgCl a mesura que es va formant el AgI que és més insoluble.



Una altra sal **insoluble** és el **Ag₂CrO₄** del que ja se n'ha parlat a l'apartat del crom. Aquest sòlid és de color *vermell*.



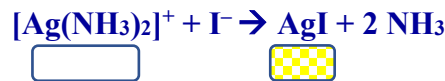
S'obté el mateix compost quan la solució d'una sal de plata es tracta amb una solució que contingui l'anió dicromat, ja que el dicromat de plata és soluble en aigua però el cromat no.



Quan una solució d'una sal de plata, per exemple de nitrat de plata, AgNO_3 , es basifica, per exemple afegint NaOH , s'observa la formació d'un precipitat de color *marró fosc*, que correspon a l'òxid de plata(I) hidratat, $\text{Ag}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.



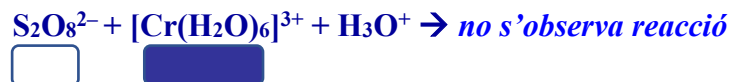
En les reaccions que tenen lloc amb les sals de plata(I) juguen un paper fonamental les constants de formació dels complexos, K_f , i les constants de solubilitat de les sals, K_s . De fet, això passa amb molts altres ions metàl·lics. En el cas de la Ag(I) es pot veure com el AgCl es *redissol* en *amoníac* però en canvi, de la *solució amoniacal* es pot precipitar el AgI .



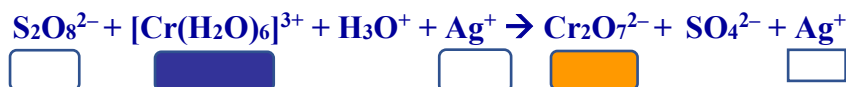
La formació del complex $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ és *més favorable* que la precipitació de AgCl , en canvi ho és *menys* que la precipitació del AgI .

En presència de peroxodisulfat, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, que és un potent agent *oxidant*, la Ag(I) s'oxida a Ag(III) o Ag(II); no està del tot clar quin és l'estat d'oxidació al que s'oxida. Hi ha autors que proposen la formació de l'ió Ag^{3+} mentre d'altres diuen que es forma Ag^{2+} . Sigui quin sigui l'estat d'oxidació d'aquesta espècie, és un bon agent *oxidant* ja que la forma estable és Ag^+ . La *cinètica* de les reaccions en les que el $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ actua com *agent oxidant* són *lentes*, per això molts cops s'empra una solució de AgNO_3 com a *catalitzador*, que forma l'espècie intermèdia $\text{Ag}^{n+}(\text{aq})$ ($n = 2$ o 3) que és la que actua com *agent oxidant*.

Per exemple, la reacció d'oxidació del $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ amb $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ per formar $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ per potencials es podria donar, o sigui que termodinàmicament és possible, però experimentalment no s'observa.



En canvi, si a la solució s'hi afegeix una petita quantitat de AgNO_3 si que es dona.



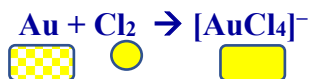
Aquesta reacció es dona en dues etapes: primer hi ha l'*oxidació* de l'ió Ag^+ a Ag^{2+} o Ag^{3+} i després aquest ió és el que *oxida* a l'ió Cr^{3+} .



6.3.12 Or

L'or és un metall noble, és a dir que l'estat d'oxidació *més estable* és **Au(0)**. En solució es pot trobar en dos estats d'oxidació Au(I) i Au(III).

El **Au(III)** és l'estat d'oxidació més estable en solució. Forma un complex estable amb clorurs $[\text{AuCl}_4]^-$ de color *groc*, que és l'anió que es troba en solució quan s'ataca l'or metàl·lic amb aigua règia (HNO_3 i HCl). Tots els complexos que forma el Au(III) presenten $\text{NC} = 4$ i la geometria al voltant del Au(III) és *planoquadrada*.



La solució àcida del complex, $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ és molt estable, però *per escalfament* pot precipitar l'espècie dinuclear neutra Au_2Cl_6 .

El **Au(I)** és menys estable, tendeix a *desproporcionar* donant Au(0) i Au(III), ara be hi ha lligands que l'*estabilitzen*, com per exemple el cianur, CN^- , que pot formar el complex $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$; la formació d'aquest complex es fa servir en mineria per extreure l'or contingut en roques.



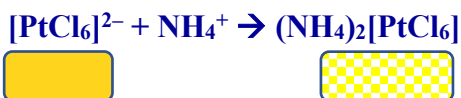
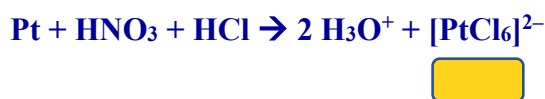
El catió Au^+ és un àcid més *tou* que el catió Au^{3+} per tant per estabilitzar-lo calen *ligands* que siguin *bases toves*, per exemple que continguin **S** o lligands π -àcid (tenen orbitals buits), com el CN^- o fosfines PR_3 .

Un dels problemes que presenten els fàrmacs d'or(I) (tractaments per artritis reumatoide) és la tendència a la desproporció, amb la formació d'espècies de Au(III) que poden interaccionar amb lligands biològics i són els responsables dels efectes secundaris.

6.3.13 Platí

El platí, a l'igual que l'or, és un metall noble, és a dir poc reactiu. Els dos estats d'oxidació més habituals són: **Pt(II)** i **Pt(IV)**. En tots dos estats d'oxidació forma complexos estables a temperatura ambient.

Quan el metall s'ataca amb *aigua règia* es forma l'anió complex $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, de color *groc ataronjat*, que es pot precipitar en forma de sal amònica, afegint NH_4Cl .



En ser el platí un metall pesant, els seus cations són *àcids de Lewis tous*, segons el model de Pearson, i per tant tenen molta afinitat per anions tous. Per això es poden obtenir els sulfurs de platí(IV), **PtS₂** de color *negre* i el de platí(II), **PtS**, de color *verd*.

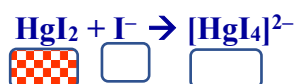
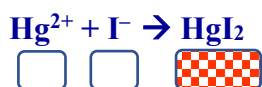
La *toxicitat* dels *metalls pesats* es deu a la seva afinitat per unir-se a lligands o grups que tinguin àtoms de sofre, S-, per exemple tiols **-SH**. Aquests grups es troben en moltes *proteïnes* i la unió del catió metàl·lic en aquestes posicions pot alterar l'estructura de la proteïna o afectar a la seva reactivitat o estabilitat.

En parlar de la química del platí és important remarcar el compost de platí(II), **cis-[PtCl₂(NH₃)₂]**. Aquest complex neutre té *activitat antitumoral* i va ser el primer fàrmac emprat amb aquesta finalitat que contenia un metall pesant.

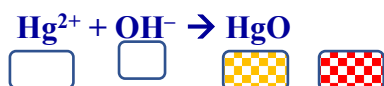
6.3.14 Mercuri

L'estat d'oxidació *més estable* del mercuri és el **Hg(II)**, tot i que també existeixen compostos de Hg(I) i el catió Hg(I) és estable en solució aquosa, Hg₂²⁺.

El **Hg(II)** en ser un catió voluminos precipita amb anions voluminosos com ara el iodur,. Per tant, quan a una solució d'una sal de Hg(II) s'hi afegeix una solució de KI gota a gota, el primer que s'observa és l'aparició d'un *precipitat* de color *vermell taronja* que correspon al iodur de mercuri(II), **HgI₂**. Si es continua afegint més solució de KI el precipitat es redissol i la solució esdevé incolora. Això vol dir que s'ha format una espècie iònica, per tant un complex amb l'anió iodur, que és el que s'està afegint, i es forma el tetraiodomercuriat(II) **[HgI₄]²⁻** que és *incolor*.

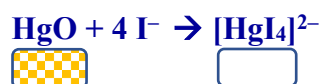


Quan una solució d'una sal de **Hg(II)** es tracta amb *medi bàsic* precipita l'òxid de mercuri(II), **HgO** de color *groc*. Existeix una altra forma cristal·lina del HgO de color *vermell*.

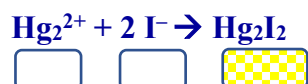



El **HgO** és *insoluble* en *aigua* però es *redissol* en una solució de iodur de potassi, **KI**. L'explicació d'aquest fet és que el complex que es forma, **[HgI₄]²⁻** ($K_f = 5 \cdot 10^{-31}$) és molt estable; en aquest cas la interacció és entre un *catió àcid de Lewis tou* i una *base* de Lewis

tova. En canvi en el HgO la interacció és entre una espècie tova (Hg) i una dura (O), per això és menys favorable.



En el cas del **Hg(I)**, en solució aquosa es troba com **Hg²⁺**. En afegir KI també precipita la sal, iodur de mercuri(I), **Hg₂I₂**, de color *groc*, que és insoluble en aigua. Ara be, aquest sòlid *desproporciona* per acció de la *llum* donant Hg(0) i HgI₂.

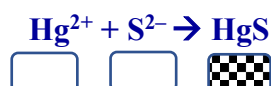


La barreja d'aquests colors fa que s'observi un precipitat de color *verdós* 

Per altra banda, quan la solució de Hg(I), **Hg²⁺**, es tracta amb un *excés* de solució de **KI** s'afavoreix la *desproporció* del H(I) ja que es forma un complex molt estable de Hg(II).



El *cinabri* és un mineral de mercuri, en el que es troba en forma de sulfur de mercuri(II), **HgS**. Existeix una forma de color *vermell* i l'altre *negra*. És un sòlid insoluble en aigua. Quan una solució d'una sal de mercuri(II) es tracta amb una solució de sulfur precipita el HgS; generalment *precipita* de color *negre* tot i que per escalfament pot passar a la forma *vermella* que és la *més estable* (és la que es troba a la natura).



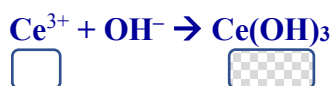
6.4 Bloc f

A diferència dels ions metàl·lics del bloc d, els ions del bloc f tenen poca tendència a formar complexos.

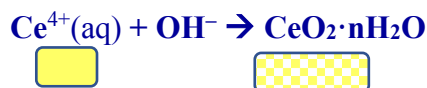
6.4.1 Ceri

L'estat d'oxidació més estable és el **Ce(III)**, que té la configuració electrònica 4f¹, però també existeixen sals de **Ce(IV)** (pèrdua de l'electró 4f).

Les solucions aquoses de **Ce(III)** són *incolors*. En *medi bàsic* precipita el **Ce(OH)₃** de color *blanc*.



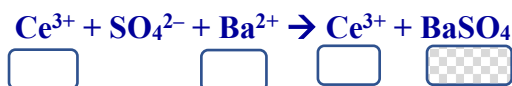
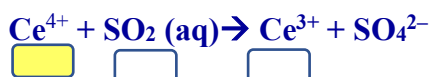
El **Ce(IV)** en medi *neutre* o *bàsic* precipita en forma d'òxid hidratat **CeO₂·nH₂O** de color *lleugerament groc*.



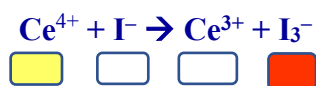
El sulfat de ceri(IV), **Ce(SO₄)₂**, és una sal *estable*, que costa de dissoldre totalment en aigua. Per obtenir solucions de **Ce⁴⁺(aq)** cal que la solució sigui *àcida*, per exemple acidificant amb H₂SO₄. Això és degut a que aquest catió presenta *hidròlisi àcida* i forma fàcilment **CeO₂·nH₂O**, que precipita.

El catió **Ce⁴⁺** en solució aquosa és un bon *oxidant* ($E^\circ (\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,44 \text{ V}$); les solucions de sals de Ce(IV) en medi àcid són estables, si no hi ha en el medi cap espècie que es pugui oxidar.

Quan una solució de **Ce⁴⁺** es fa reaccionar amb una solució saturada de **SO₂** gas, *desapareix* el *color groc* de la solució de Ce⁴⁺(aq). Per confirmar que s'han format ions sulfat es pot afegir una solució de sal de bari.

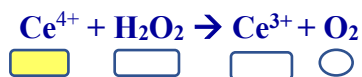


Quan una solució àcida de sulfat de ceri(IV), **Ce⁴⁺**, es fa reaccionar amb una solució de iodur de potassi, **KI**, s'observa la formació de *iode*, ja que la solució adquireix un color *vermell* degut a l'anió triiodur, **I₃⁻**.



Per identificar que s'ha format **I₂** es pot afegir una petita quantitat de diclorometà, **CH₂Cl₂** i el I₂ es desplaça cap a la *fase orgànica*, que adquirirà el color *violeta o rosat* característic.

Quan una solució àcida de sulfat de ceri(IV), **Ce⁴⁺**, es fa reaccionar amb una solució de peròxid d'hidrogen, **H₂O₂**, s'observa també la *decoloració* de la solució i la formació de bombolletes que corresponen al despreniment d'*oxigen* gas.



7. Separació de compostos

En aquest capítol s'aborda la qüestió de com separar els components d'una mescla sòlida. Per això cal basar-se en les propietats físiques i químiques dels diferents components de la mescla, que poden ser elements o compostos. S'ha d'intentar sempre emprar els reactius menys agressius i més econòmics possible. Aquí es planteja la separació per medi de reaccions químiques, ara be, en algun cas es pot fer una separació prèvia, com per exemple quan la mescla conté ferro, que es pot separar amb un imant.

Per solubilitzar els components d'una mescla és recomanable seguir el següent ordre:

- Tractament amb **aigua**: si hi ha alguna espècie soluble en aquest medi.
- Tractament amb **àcid no oxidant**: permet separar òxids amb caràcter bàsic, metalls que tinguin un potencial de reducció negatiu, algunes sals amb un anió bàsic. Generalment es fa servir **HCl**, excepte quan els anions clorur poden interferir, llavors es pot fer servir **H₂SO₄ diluït**, per exemple de concentració 1 M o 2 M.
- Tractament amb **àcid oxidant**: en aquest cas es fa servir **HNO₃**, que permet solubilitzar una espècie canviant l'estat d'oxidació de l'element metàl·lic, o oxidant l'anió d'una sal.
- Tractament amb **aigua règia (HNO₃ i HCl)**, permet oxidar metalls nobles, ja que es forma Cl₂(g) que té un major poder oxidant, i a més, la presència dels clorurs permet la formació de complexos amb aquest lligand, modificant el E° de reducció.
- En alguns casos convé fer una reacció a **fusió**, una **disgregació àcida, bàsica, oxidant** o **reductora**, segons les característiques del compost que es vol solubilitzar. Aquesta tècnica es fa servir quan es tenen alguns òxids metàl·lics, calcinats o envellits, que no s'ataquen amb àcids.

A continuació s'aplicaran aquestes idees a la separació de diferents mescles sòlides.

Com es poden separar els següents metalls: Au, Fe, Na i Cu?

El ferro es podria separar fàcilment amb un imant. Ara be, com que l'objectiu del llibre és l'estudi de la reactivitat, es plantegen reaccions químiques que permetin realitzar la separació.

H₂O

Com s'ha dit abans, es comença analitzant si el reactiu més simple, l'aigua, pot dissoldre o reaccionar amb algun d'ells. En aquest cas, el sodi metàl·lic, **Na**, **reacciona amb l'aigua**. És l'atac del metall, una reacció **redox** que comporta la seva dissolució, però no és correcte dir que el Na(s) es dissol en aigua.

El Na(s) en aigua s'oxida i els H⁺ de l'aigua es redueixen formant hidrogen gas, **H₂**, amb el que el medi ens queda bàsic.

Per tant quan la mescla sòlida es tracta amb aigua, quedarà una solució que contindrà **NaOH** i quedarà un residu sòlid, que se separa per filtració, amb la resta de metalls (Au, Fe, Cu).



Per tant ja s'ha separat el Na de la resta de metalls. Aquests tres metalls, Au, Cu i Fe, tenen E° molt diferents. El Fe es pot atacar amb HCl, el Cu amb HNO_3 i per atacar l'or cal fer servir aigua règia.

HCl

Per tant la següent etapa és el tractament del residu sòlid amb HCl, el **Fe** s'ataca, queda una solució de **FeCl₂** i el residu sòlid el formen el Cu i Au.



El *residu* metàl·lic (Au i Cu) cal *rentar-lo* amb aigua, per eliminar les restes de HCl, i evitar la formació d'aigua règia abans d'hora.

HNO₃

Un cop net, es tracta amb HNO_3 que atacarà al **Cu** i no a l'or. El gas format, pot ser **NO** o **NO₂**.



Aigua règia (HNO₃-HCl)

Per tant el residu sòlid que ens queda és **Au**. En cas de que es volgués solubilitzar, es faria servir *aigua règia*, que dona la següent reacció:



El $\text{Cl}_2(\text{g})$ format és l'agent oxidant que oxida el Au(0) a Au(III) i el clorur de nitrosil reacciona amb l'aigua donant clorurs:



Així que el medi ric en clorurs (provinents de la descomposició del NOCl i de la reducció del clor) afavoreix la formació del complex.



En la figura 7.1 es presenta de forma esquemàtica els diferents processos que cal realitzar per separar aquesta mescla sòlida. Com ja s'ha anat explicant, en cada etapa, quan s'afegeix un reactiu queda un residu sòlid i una solució. Els reactius utilitzats van de menor a major poder oxidant: aigua, àcid clorhídric, àcid nítric i aigua règia.

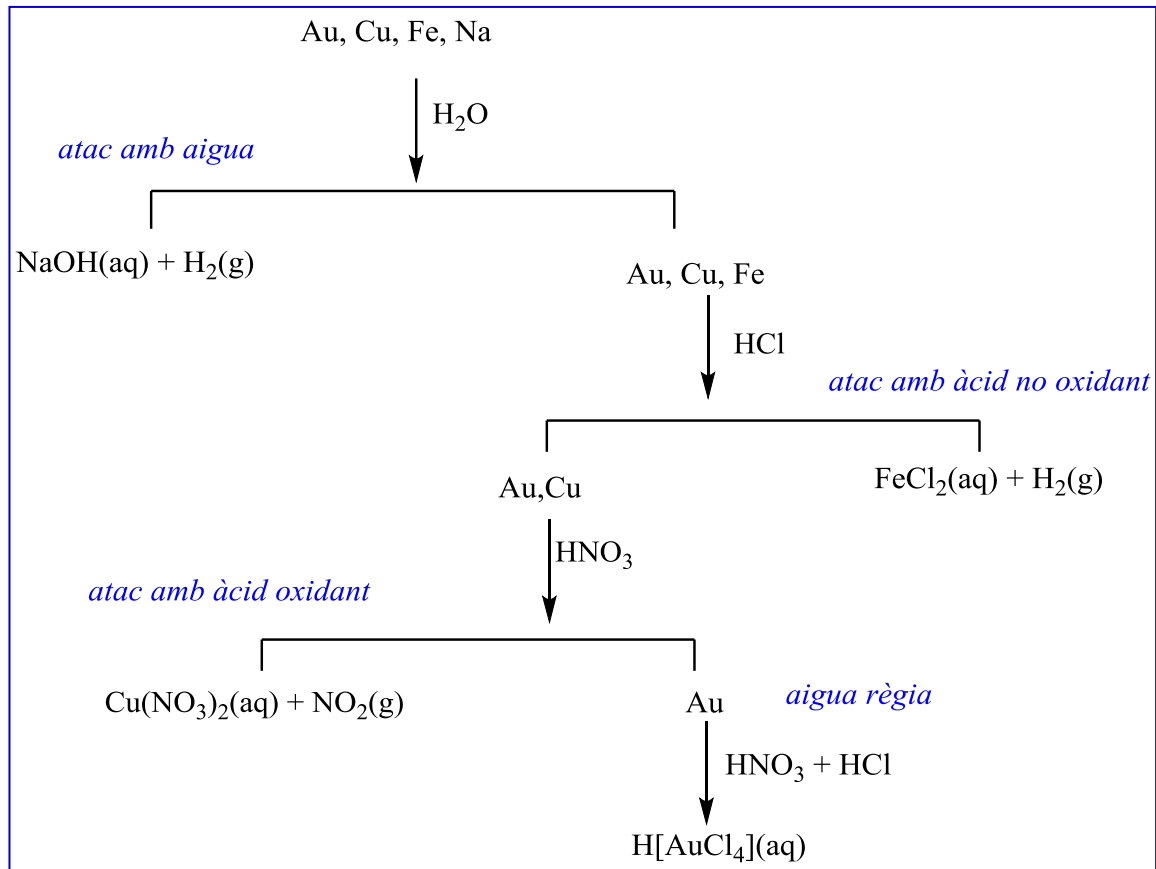


Figura 7.1 Esquema de reaccions a realitzar per separar els metalls de la mescla sòlida.

Un altre exemple:

Com es poden separar els components d'una mescla sòlida que conté CaCO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Cr_2O_3 (calcinat), SnO_2 .

A l'igual que s'ha fet en l'exercici anterior, el primer que cal fer és analitzar les diferències que presenten els components de la mescla sòlida.

Hi ha una sal soluble en H_2O , el $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, ja que tots els nitrats són solubles en aquest dissolvent.

Hi ha una sal bàsica, CaCO_3 , que en medi àcid, per exemple amb HCl , reacciona formant CO_2 .

Els dos òxids metàl·lics: cal analitzar si tenen caràcter bàsic, si poden atacar-se amb HCl . El SnO_2 és un òxid àcid, per tant amb HCl no reacciona. Cal atacar-lo amb una base, NaOH . Cr_2O_3 té caràcter amfòter, però en estar calcinat no s'ataca ni amb àcids ni amb bases; cal fer una *disgregació* per dissoldre'l.

A l'igual que en l'exercici anterior, es pot fer un esquema de les reaccions realitzades, com el que es mostra en la figura 7.2.

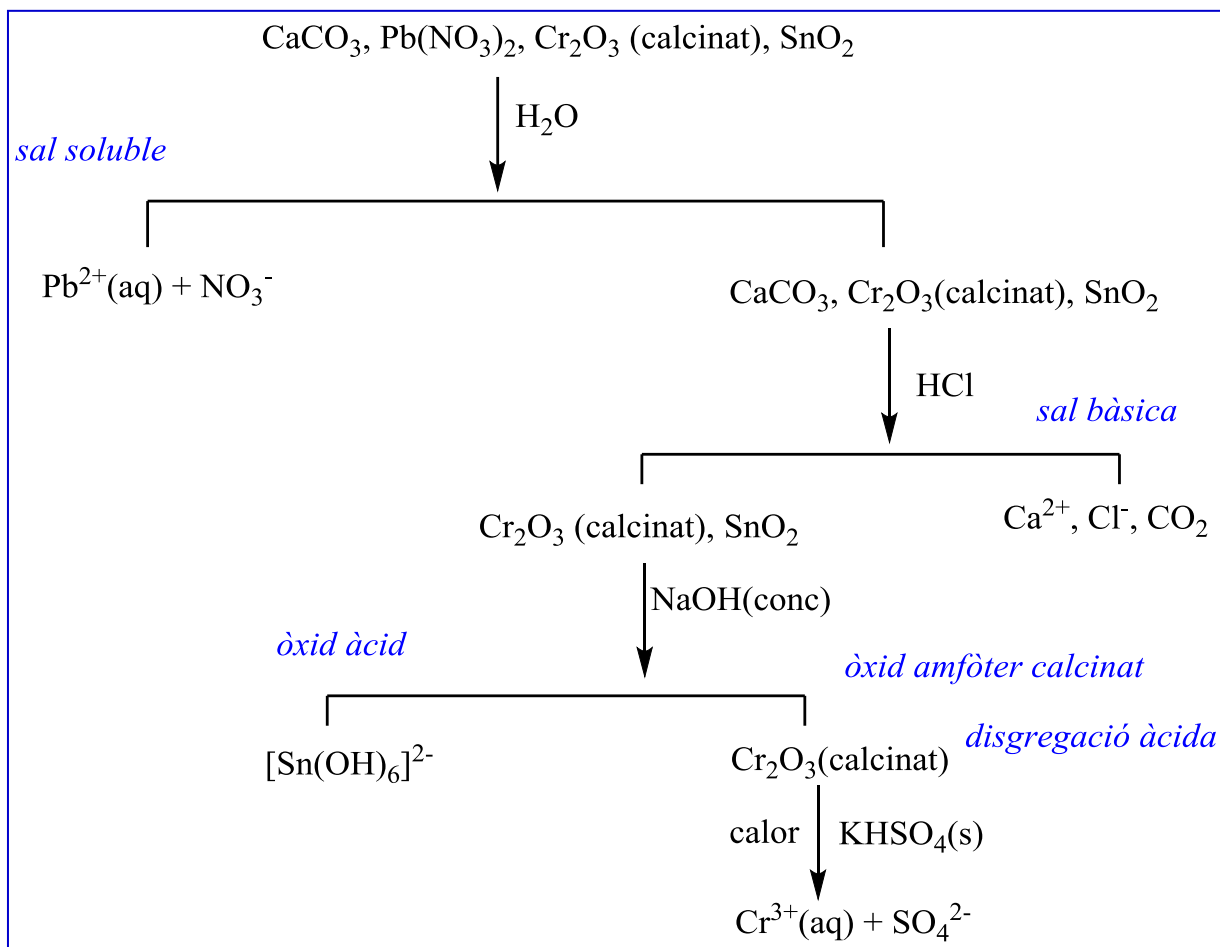


Figura 7.2 Separació dels components d'una mescla sòlida.

Com s'hagués fet la separació si el Cr₂O₃ no estigués calcinat sinó que fos recent precipitat. És a dir,

Com es poden separar els components d'una mescla sòlida que conté CaCO₃, Pb(NO₃)₂, Cr₂O₃, SnO₂.

En la figura 7.3 es mostra l'esquema de reacció que es podria fer en aquest cas. La primera etapa serà igual, ja que només és soluble en H₂O el Pb(NO₃)₂.

Ara be, quan es tracta el residu sòlid amb àcid no oxidant, HCl, es dissol tant el CaCO₃ com el Cr₂O₃ ja que té caràcter amfòter. Per tant, la solució resultant contindrà CaCl₂(aq) i CrCl₃(aq), que caldria separar. Per tal de separar els dos cations es pot utilitzar NaOH o NH₃ ja que donen medi bàsic i poden formar complexos amb el Cr³⁺. Com que el Ca²⁺ és del bloc s, no forma complexos amb cap de les dues bases, però sí que pot precipitar en el medi bàsic, Ca(OH)₂. En canvi el Cr³⁺ en ser del bloc d forma complexos solubles tant amb NH₃ com amb OH⁻, per tant es pot separar per filtració el Ca(OH)₂. De fet, la reacció és més neta fent servir NaOH enlloc de NH₃, ja que s'evita la precipitació de Cr₂O₃·nH₂O.

El tractament a fer al residu de SnO₂ és el mateix que abans, aprofitar el seu caràcter d'òxid àcid: per tant soluble en medi bàsic concentrat.

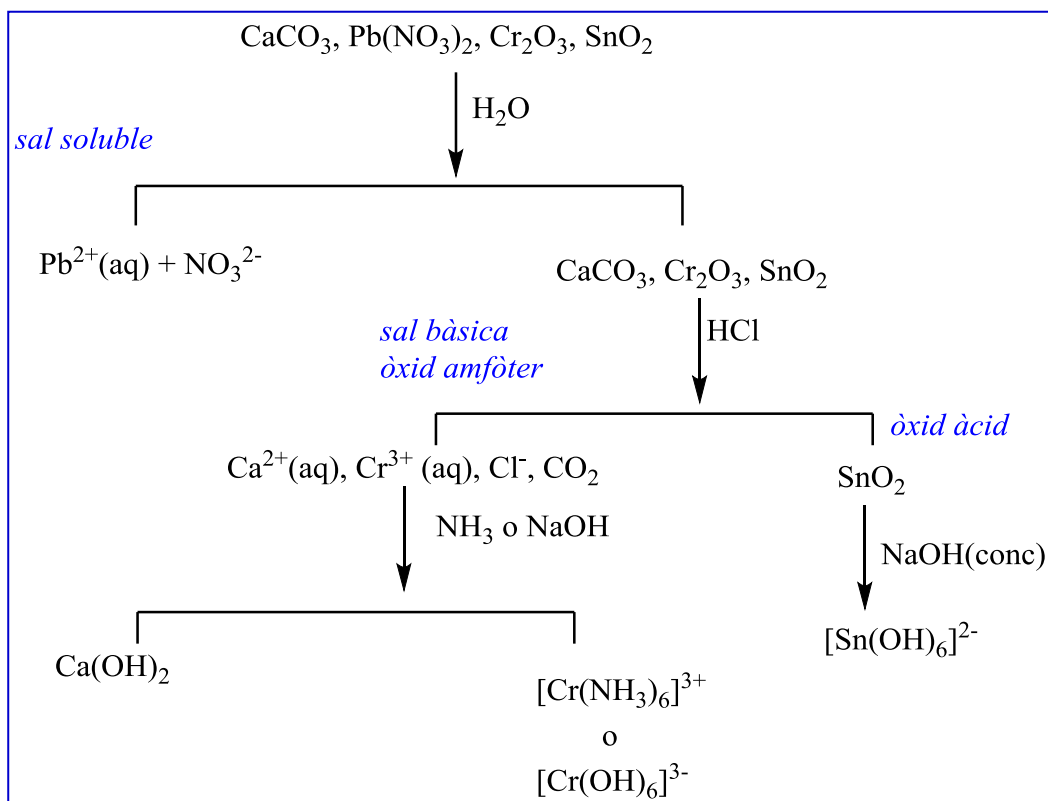


Figura 7.3 Esquema de les reaccions a seguir per separar els components d'una mescla sòlida

Una altra situació que es pot plantejar és que a partir d'una mescla sòlida es vulguin obtenir altres compostos. En aquest cas es procedeix de la mateixa manera per separar els components i després es fa en cada solució la reacció que permeti obtenir l'espècie desitjada.

A partir d'una mescla sòlida que conté CaCO₃, Pb(NO₃)₂, Cr₂O₃, SnO₂ es vol obtenir CaSO₄, PbO, Na₂CrO₄ i Sn. Quin procediment s'hauria de seguir?

Es pot partir de les solucions i sòlids obtinguts seguint l'esquema de la figura 7.3.

El **Ca(OH)₂** es pot tractar amb un **H₂SO₄ diluït**, hi ha una reacció àcid-base i la precipitació del CaSO₄.

La solució de **Pb(NO₃)₂** es tracta amb una base feble, per exemple, **NH₃**, precipita pb(OH)₂ i per **escalfament** del sòlid s'obté el **PbO**.

La solució que conté **[Cr(OH)₆]³⁻** es tracta amb **H₂O₂**, i el Cr(III) s'oxida a Cr(VI) formant el **CrO₄²⁻** i com que en el medi hi ha ions Na⁺ deixant cristal·litzar es pot obtenir el **Na₂CrO₄**.

Després del tractament amb HCl el **SnO₂** ja està separat de la resta de components de la mescla sòlida, per tant es pot procedir directament a la seva reducció amb **C** a elevada **temperatura** i s'obté el **Sn**.

8. Pigments

Els pigments són la base de les pintures i s'han fet servir sempre, tot i que el tipus de pigments emprats ha anat canviant amb els segles. Els primers homes feien servir productes de l'entorn, de la natura, per pintar a les parets, decorar objectes o pintar-se el cos, en alguns rituals. Els productes que feien servir per extreure'n el pigment podien ser de d'origen mineral, vegetal o animal.

Aquest capítol està centrat en els pigments de tipus inorgànic, o sigui els que tenen els seus orígens en el món mineral, tot i que posteriorment, un cop se'n va conèixer la composició es van poder sintetitzar. Ara bé, abans d'entrar en aquest tipus de pigments, es presenta un breu comentari sobre alguns colorants d'origen vegetal i animal.

Cal diferenciar entre *colorant* o *tint* i pigment. Un tint és un compost acolorit, *generalment orgànic*, que és *soluble* en algun *dissolvent* i *impregna* el substrat que es vol tenyir, per exemple tela, llana o algun altre material.

Un *pigment* és un compost *insoluble*, *generalment inorgànic*. Aquest compost es dispersa en algun líquid i s'aplica de forma *superficial*. És el que es fa servir en pintures. El que varia entre un tipus de pintures i les altres és el líquid en el que es fa la dispersió: aigua, oli, etc.

Un *tint* d'origen *vegetal*, és per exemple el de color *safrà*, groc ataronjat, que es pot obtenir dels estigmes de la flor de safrà. Els compostos que donen el color són compostos orgànics de la família dels *carotenoides*. La cultura minoica l'utilitzava i va desenvolupar el cultiu de safrà en les poblacions del mediterrani.

També d'origen vegetal és l'*indi o anyil*, que és un tint blau fosc, que s'obté de l'arbust anyil. El compost orgànic *indigotina*, que s'extreu d'aquesta planta és el responsable del color. Les teles més antigues que es coneixen tenyides amb aquest colorant es van trobar al Perú i són de fa uns 6.000 anys. En el món antic estava molt estès el seu ús per tenyir i estampar teles.

D'origen *animal* hi ha el *carmí*, que deu el seu color a un compost orgànic, l'*àcid carmínic*; aquest compost s'extreia de la cotxinilla i d'altres insectes. El van obtenir per primer cop, cap al 500 aC, treballadors del tèxtil de la cultura Paracas, al Perú, esclafant el cos de cotxinilles.

Un altre colorant d'origen animal és el *porpra reial*, una gama de colors que va del blau-violeta al vermell- porpra: era el tint que feia servir la reialesa europea per tenyir peces de roba i altres objectes. Aquest colorant s'obtenia d'una secreció que genera un *cargol de mar* com a sistema de defensa o per les seves activitats depredadores. També se'l coneix com porpra de Tir, ja que es creu que van ser els fenicis els que el van començar a utilitzar en aquesta població, durant el segle I dC. En un document del segle II aC s'afirma que el tint porpra el va descobrir Hèracles, en veure que al seu gos se li havia teyit la boca d'aquest color en mastegar uns cargols, quan estaven a la costa. Tampoc es descarta que els minoics, cap al 1600 aC, ja l'utilitzessin, ja que a Creta, s'hi han trobat moltes petxines d'aquest cargol (múrex brandaris).

Un altra pigment emprat en l'antiguitat és el *blau maia*, que es caracteritza per ser un pigment *híbrid, orgànic i inorgànic*. Té un color blau brillant, i el feien servir els maies per decorar objectes de ceràmica, en pintures mural i en alguns rituals. Es va començar a utilitzar al voltant del 500 dC. Es preparava combinant *anyil* i el que els maies anomenaven terra blanca, el mineral paligorskita, de la família dels *silicats*.

Els *pigments minerals* són compostos *inorgànics* acolorits, obtinguts a partir de minerals. Durant segles s'havien emprat pigments sense saber-ne la seva composició. Els avenços científics van permetre trobar la composició dels pigments emprats des de l'antiguitat i s'han pogut preparar al laboratori primer, i després de forma industrial, generalment per abaratir costos i disposar-ne en major quantitat.

Molts dels pigments minerals conserven el nom del mineral del que s'extreien, d'altres porten el nom del lloc on es produïen. Per altra banda, alguns dels pigments emprats en l'antiguitat es va descobrir que tenien efectes nocius, pel que va caldre cercar alternatives menys tòxiques.

Els segles XVIII i XIX amb la descoberta de nous elements químics i nous dipòsits minerals, va comportar la investigació en la preparació de nous pigments, i la paleta de colors va anar augmentant. Per altra banda, l'any 1841, el pintor americà John Rand va inventar el tub d'estany per envasar la pintura a l'oli; això va ser un gran avanç ja que permetia transportar-la i es podia treballar en exteriors.

En general, els pigments inorgànics són més resistents que els orgànics a la llum i a l'ambient químic, també són més barats, però els colors són menys brillants.

Els pigments inorgànics es fan servir en pintura, en vidres i en esmalts. En pintura es prepara una suspensió del pigment en un líquid i s'aplica de forma superficial. Quan es preparen pintures cal que en la preparació no canviï el color del pigment, això pot passar si reacciona amb alguns dels components de la mescla que es prepara. En esmalts i vidres s'escalfa la peça que conté el pigment a temperatura elevada, per tant el pigment o pigments emprats poden reaccionar i canviar el seu color.

Els pigments utilitzat en la *prehistòria* van ser *argiles* amb diferents tonalitats, anant des del color groguenc fins al vermell; pel color *blanc* feien servir el *guix* i pel *negre* el *carbó* del sutge de cremar greixos animals.

Aquí es presenta un recull de diferents pigments inorgànics, tant els que es troben de forma natural com els sintètics. En parlar de pigments, sembla lògic classificar-los en funció del seu color. Ara be, des del punt de vista químic és interessant veure quins tipus de compostos formen espècies acolorides. Per això es presenten els pigments classificats per colors i per composició química.

8.1 Classificació per colors

8.1.1 Blanc

Blanc de plom

Composició química: carbonat bàsic de plom, $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$. Altres noms que fan referència al mateix pigment són: *blanquet*, *cerussa* (de cera) o *blanc d'argent*.

El blanc de plom es coneix des d'aproximadament l'any 400 aC. En un tractat escrit per Plini i Vestruvius expliquen la preparació d'aquest compost a partir de plom metàl·lic, vinagre (àcid acètic) i fems en fermentació que alliberen CO_2 ; al cap d'uns mesos apareixia una pols blanca, sobre la superfície del metall, que tan sols calia rascar per separar-la. En seguir aquesta recepta es va poder determinar que el compost obtingut és el carbonat bàsic de plom,

A Europa, fins a començaments del segle XIX aquest era l'únic pigment blanc que es feia servir; quan es va conèixer l'elevada toxicitat del plom es va substituir per altres pigments, com ara el blanc de titani (TiO_2).

Una de les pegues que té aquest pigment, a part de la seva toxicitat, és que s'*enfosqueix* en contacte amb l'aire, quan té petites quantitats de sulfur d'hidrogen. No és estable en presència de H_2S ja que forma PbS , de color gris i molt insoluble i és el responsable de l'ennegriment de la pintura amb el temps.

No és estable *tèrmicament* ja que descompon donant PbO , CO_2 i H_2O , i tampoc és estable en presència d'*àcids*, ja que està format per dos anions bàsics i donaria una reacció àcid-base formant-se CO_2 i H_2O .

Blanc de zinc

Composició química: òxid de zinc, ZnO . Altres noms que té aquest pigment són: *blanc de Xina* o *blanc de neu*.

El mineral zincita ja es coneixia en l'antiguitat, però no va ser fins a l'any 1782 que es va plantejar el seu ús com a pigment, en substitució del blanc de plom que s'havia vist que era tòxic. La idea va estar aparcada un temps, fins que es van trobar minerals de zinc a Europa i llavors va ser quan es va començar l'extracció del metall i l'obtenció de l'òxid. Les primeres patents per obtenir aquest compost són del 1794 i 1796. Ara be, la seva utilització com a pigment blanc no va començar fins al 1834.

Un problema que presentava aquest òxid era que no donava pintures massa opaques, és a dir, no cobrien gaire la superfície a pintar. Va ser en el 1834 que es va veure que escalfant-lo s'obtenia un ZnO més opac; aquesta forma de l'òxid és el que es va anomenar blanc de Xina, en referència al blanc de la porcellana xinesa.

A diferència del blanc de plom, aquest pigment no és tòxic i és estable a l'aire (no s'ennegreix amb el temps degut al H₂S, com passa amb el blanc de plom). Ara bé, s'ataca amb **àcids**, ja que és un òxid bàsic.

Blanc de titani

La composició química d'aquest pigment és el diòxid de titani, **TiO₂**. Actualment és el pigment blanc més utilitzat. Fins no fa gaire es deia que el diòxid de titani es va descobrir en el 1821 i que la seva utilització com a pigment és de començaments del segle XX. Ara be, l'any 2018 es va descobrir la presència d'aquest pigment en uns vasos cerimonials inques de fusta, anomenats *queros*. Aquests vasos tradicionalment eren de fusta tallada i no estaven pintats; ara be, al voltant del 1530, van començar a utilitzar pigments per decorar-los, entre ells, el blanc de titani que barrejaven amb resina. Els inques van utilitzar aquest pigment fins al 1570, moment en que van substituir-lo pel blanc de plom que havien portat els espanyols.

Els avantatges del blanc de titani enfront dels altres són molts: és molt insoluble, i per tant molt poc tòxic, és estable a l'aire i a la llum i no s'ataca ni amb àcids ni bases diluïdes.

Blanc litopó

Un altre nom per aquets pigment és el de **blanc de Nevin**. La seva composició química és una barreja de sulfur de zinc, **ZnS**, i sulfat de bari, **BaSO₄**.

Aquest pigment es va començar a emprar en el 1874, per tal de substituir el blanc de plom. S'obté en fer reaccionar el sulfur de bari amb el sulfat de zinc.



La reacció es desplaça cap a la formació de les espècies més insolubles.

És un pigment molt estable però no es pot barrejar amb altres pigments que continguin compostos de **coure** ja que pot reaccionar formant sulfur de coure(II), CuS. El CuS és molt insoluble ($pK_s \sim 45$), molt més insoluble que el ZnS ($pK_s \sim 23$) i que el BaSO₄ ($pK_s \sim 10$).

Pel mateix motiu, aquest pigment s'**ennegrirà** amb el temps, en ambient en els que l'aire contingui espècies de **plom** volàtils.

Blanc permanent o blanc fix

Altres noms que se li donen o se l'hi han donat a aquest pigment són: **barita**, **baritina** o **espat pesant**. La seva composició química és el sulfat de bari, **BaSO₄**, que és el que dona origen al nom, ja que “baros” en grec vol dir pesant. El BaSO₄ és un material molt dens i molt inert.

Es va començar a emprar a partir del segle XIX, però no es fa servir com a pintura sinó com a base, abans d'aplicar altres pintures; d'aquesta forma no cal fer servir tant pigment dels altres colors i es redueixen costos.

Blanc de calç

El blanc de calç es fa servir per emblanquinar superfícies. La seva composició química és carbonat de calci, CaCO_3 , que es forma, quan es barreja l'òxid de calci amb aigua i es deixa en contacte amb l'aire.



Una *variant* d'aquest pigment és el *blanc de Sant Joan*, que està format per CaCO_3 i Ca(OH)_2 . Aquest pigment es fa servir en la pintura al fresc. El nom li van donar en honor al patró de Florència, ja que a l'edat mitjana aquesta ciutat va destacar per la preparació i comercialització d'aquest pigment.

8.1.2 Blau

Blau d'ultramar o lapislàtzuli

El lapislàtzuli és una pedra semipreciosa d'un color blau intens. El seu principal component és el mineral lazurita, un *aluminosilicat* que conté anions sulfats, SO_4^{2-} i el *radical* trisulfur S_3^- que és el responsable del color blau del mineral. L'anió S_3^- té un total de 19 electrons de valència, (6 de cada S + 1 càrrega negativa) per tant queda un electró desaparellat, així que aquest anió és un radical.

El mineral ja s'extreia en l'antiguitat, fa uns 6.000 anys, de les mines que hi ha en la regió muntanyosa de l'Afganistan. El lapislàtzuli s'exportava a Egipte on era molt utilitzat en l'època dels faraons. Més tard va arribar també a Europa, on es feia servir tant en joieria com en pintura. En el segle XIV i XV va ser el període en que es va utilitzar més, però donat el seu elevat cost, s'utilitzava només per detalls i en obres importants.

Se'l coneix tant amb el nom del mineral, lapislàtzuli, com amb el nom que fa referència al seu color, ultramarí o blau d'ultramar.

L'any 1806 dos químics francesos, Dersormes i Clément, van publicar la composició química del lapislàtzuli i uns anys més tard, en el 1824, una societat francesa que volia potenciar la indústria del país va oferir un premi a qui trobés un mètode de síntesi econòmic per aquets pigment. L'any 1828 el químic Jean-Baptiste Guimet, va guanyar el premi, ja que va crear un pigment blau més barat que l'ultramarí provinent del lapislàtzuli, amb la mateixa composició química i més pur. És per això que aquest pigment també se'l coneix com *blau Guimet* o com *ultramar francès*.

La descoberta del mètode de síntesi d'aquest pigment va abaratir el seu cost i va deixar d'emprar-se el pigment obtingut a partir del mineral.

El mètode d'obtenció del pigment consistia en *escalfar* una barreja formada per caolí (una argila blanca formada principalment per caolinita, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), carbonat de sodi, Na_2CO_3 , sofre, **S**, sulfat de sodi, Na_2SO_4 i carbó de fusta, **C**, com agent reductor.

Degut a que conté l'anió polisulfur, que com ja s'ha dit, és el responsable del color, aquest pigment no es pot combinar amb altres que continguin ions *coure* o *plom* (s' *ennegriria* per formació de MS).

Blau de cobalt

També conegut com *blau de Thénard* o *blau de Dresden*. És un pigment *sintètic* molt estable.

El cobalt va ser descobert per Brandt, l'any 1735. Va ser també aquest científic el que va trobar que el color blau de vidres antics era degut a algun compost de cobalt, i no al bismut com es pensava en aquell moment. A finals del segle XVIII científics de diferents països van trobar que el color blau corresponia a un aluminat de cobalt(II), **CoAl₂O₃** o un òxid mixt de cobalt(II) i alumini, **Al₂O₃ i CoO**. Per sintetitzar aquest pigment hi van arribar per dues vies diferents: calcinant els dos òxids conjuntament o bé a partir de sals dels dos metalls. Al laboratori es pot obtenir fàcilment escalfant conjuntament clorur de cobalt hidratat CoCl₂·6H₂O i clorur d'alumini, AlCl₃, durant uns minuts amb un bec de Bunsen.



Un dels que va contribuir a posar a punt la síntesi d'aquest pigment va ser Thénard, d'aquí que a aquest pigment se li doni el seu nom. Va publicar els resultats de la seva recerca a finals del 1803, i a França la producció a nivell comercial es va iniciar l'any 1807, tot i que no es va estendre fins a mitjans del segle XIX. Aquest va ser un pigment molt emprat pels impressionistes; es pot trobar en moltes pintures de Renoir.

Blau ceruli

El seu nom fa referència al color del cel, per això també se'l coneix com *blau celeste*. És un pigment sintètic, estannat de cobalt, **CoSnO₃** o òxid mixt de Co(II) i estany(IV), **CoO·SnO₂**. Aquest pigment el va crear el químic suís Albrecht Höpfer en el 1805, però no es va comercialitzar fins al 1860.

Blau de manganès

També se l'anomena *blau turquesa* ja que el pigment té aquesta coloració. Està format per manganat de bari, **BaMnO₄**, que és el que dona el color i sulfat de bari, **BaSO₄**.

És un pigment que es va patentar en el 1935 però que ja no es comercialitza. S'havia utilitzat per acolorir ciments, per exemple per pintar l'interior de piscines.

Blau de Prússia

També conegut com *blau de Berlín*, *blau d'Anvers* o *blau de París*. És un pigment sintètic, hexacianoferrat(II) de ferro(III), **Fe₄[Fe(CN)₆]₃**.

El va descobrir de forma accidental, l'any 1706, un fabricant de pintures suïss, Diesbach; es va començar a utilitzar en el 1710. El nom de blau de Prússia se li va donar perquè en el segle XVIII es feia servir per tenyir els uniformes de l'exèrcit prussià.

Tot i la toxicitat dels lligands cianur, el complex $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ és molt estable en medi bàsic o neutre, però s'ha d'evitar la presència d'**àcid** ja que es pot formar cianur d'hidrogen, **HCN**, que és altament tòxic.

Blau d'Egipte

Aquest pigment és un **silicat de Cu(II) i Ca**. S'han analitzat mostres egípcies de diferent procedència i diferents períodes i totes tenen essencialment la mateixa composició química: **CaCuSi₄O₁₀**.

La seva història es remunta aproximadament al 2.600 aC, quan es va començar a emprar a Egipte i es va fer servir durant l'edat de bronze tant a Egipte com a Mesopotàmia. Es feia servir per decorar objectes, recipients i també en parets.

Aquest va ser el primer pigment sintètic utilitzat en l'antiguitat. No es conserva cap recepta de la síntesi que feien els egipcis, però sí que hi ha una descripció feta pels romans en el segle I aC: s'obtenia barrejant **sorra** (silicat i probablement contenia també carbonat de calci), un **mineral de coure** (atzurita o malaquita) i **natró** (mineral que conté sals sòdiques, entre d'altre carbonat de sodi i clorur de sodi) i escalfant en presència d'oxigen. Fent servir un procés de síntesi similar partint de CaSiO_3 i coure van obtenir el verd egipci.

Aquest pigment que es coneix com blau d'Egipte, els egipcis l'anomenaven **lapislàtzuli artificial**. Un cop obtenien el vidre blau el polvoritzaven finament per tenir el pigment.

S'ha observat que algunes peces en les que s'havia emprat aquest blau han patit un cert canvi de tonalitat, degut als efectes ambientals, cap al verdós, detectant-se la formació de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$.

Blau esmalt

Aquest pigment és també un silicat però en aquest cas el color és degut a la presència de cobalt. És un **aluminosilicat de Co(II) i K**. Es feia servir per donar color als vidres venecians en el segle XV i es va utilitzar fins al segle XVIII també en esmalts.

L'obtenien portant a fusió una mescla formada per **mineral de cobalt**, quars (SiO_2) i **potassa** (sals de potassi).

Atzurita

També coneguda com **blau de muntanya**, és un carbonat bàsic de coure(II), **$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$** , que es pot escriure com **$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$** . Es troba en dipòsits de minerals de coure, a la part superior, que és la que està en contacte amb l'aire. Generalment es troba conjuntament amb la malaquita que és el carbonat bàsic de coure més abundant.

Va ser molt utilitzat pels pintors xinesos de les dinasties Ming i Sung. A Europa es va fer servir molt a l'edat mitjana i durant la renaixença. Es va sintetitzar per primer cop en el segle XVII.

En ser un compost de coure(II) s'*enfosqueix* en contacte amb aire que contingui traces de H₂S, ja que es forma CuS, de color negre. En ser una sal bàsica, no és estable en medi *àcid*.

Blau d'Oregon

És un dels *pigments del segle XXI*. Se'l coneix també amb el nom de *blau de Mas*, ja que va ser descobert de forma accidental a l'estat d'Oregon pel professor Mas, l'any 2009.

La seva composició química és variable, $YIn_{1-x}Mn_xO_3$ i una altra forma d'anomenar-lo és pels símbols dels elements que el componen: *blau YInMn*. La intensitat del color depèn de la relació **In:Mn**. El color pot anar des del blau clar fins al gairebé negre. El compost sense Mn, $YInO_3$, és de color *blanc*, amb una petita quantitat d'aquest element, $YIn_{0,95}Mn_{0,05}O_3$ té color *blau cel*, un color *blau intens* correspon a $YIn_{0,8}Mn_{0,2}O_3$, en augmentar la quantitat de manganès fins a una relació de 1:1, $YIn_{0,5}Mn_{0,5}O_3$, es té ja un color *blau molt fosc*, i si augmenta una mica més la quantitat de manganès, ja s'arriba al color negre.

Durant anys s'havia intentat sintetitzar pigments amb un color blau similar al del blau de Prússia o al blau de cobalt, i que fos estable, però no va ser fins al 2009 que es va aconseguir el nou compost, i la seva aprovació com a pigment és de l'any 2020.

8.1.3 Groc

Groc de Nàpols

També se'l coneix amb el nom de *groc d'antimoni*. La seva composició química és antimoniat de plom, $Pb(SbO_3)_2$. A l'igual que els altres pigments que contenen plom, en contacte amb l'aire es pot anar *ennegrint* degut a la presència de petites quantitats de H₂S en l'ambient que donen lloc a la formació de **PbS**.

Aquest pigment s'havia utilitzat en l'antiguitat per esmaltar peces de ceràmica; s'ha trobat en maons de Babilònia, d'uns 2.500 anys d'antiguitat, i a Pèrsia hi ha evidències de que en el segle XIII dC es feia servir en la decoració de ceràmiques. Com a pigment en pintures no va ser fins al renaixement (segles XIV-XVI) que es va començar a emprar.

La descoberta del mètode de síntesi per obtenir el pigment de forma artificial és del 1750.

Groc de crom

Aquest pigment és el cromat de plom, $PbCrO_4$. L'any 1820 es van descobrir importants dipòsits minerals de crom el que va permetre preparar el groc de crom a baix cost.

Louis Nicolas Vauquelin és el científic francès que va descobrir, l'any 1797, que el mineral crocoïta contenia cromat de plom. De fet va descobrir el crom i que era aquest element el que donava color al mineral. Va estudiar la química del crom i els seus colors, publicant els

resultats de l'estudi l'any 1809. A partir d'aquí, havent trobat la forma de sintetitzar el PbCrO_4 , és quan va començar a utilitzar-se aquest compost com a pigment.

A l'igual que els altres pigments que contenen plom, s'*enfosqueix* en contacte amb aire que sempre té petites traces de sulfur d'hidrogen. No es pot barrejar amb altres pigments que tinguin propietats *àcides* ja que canviaria la seva tonalitat degut al pas de l'anió cromat a dicromat.

Degut a que conté plom, que és tòxic, s'ha anat substituint aquets pigment per altres menys nocius.

Groc de zinc

En alguns documents se l'anomena també *groc llimona*. La coloració d'aquest pigment és deguda també a la presència de l'anió cromat, en aquest cas és cromat de zinc, ZnCrO_4 .

A partir del 1850 va ser un pigment molt utilitzat. El problema que presenta és que la *llum* l'afecta i provoca un canvi de color, cap a verd grisós degut a la reducció de l'anió cromat a crom(III), o bé cap a un color marronós degut a la seva conversió a dicromat. També l'*àcid* o la combinació amb pigments àcids altera el seu color, pel pas a dicromat.

Groc de barita i groc d'estronci

El groc de barita se'l coneix també com *groc d'ultramar*; aquests dos pigments, tenen una tonalitat similar, groc pàl·lid, un és el cromat de bari, BaCrO_4 i l'altre el cromat d'estronci, SrCrO_4 . A l'igual que els altres pigments amb cromat pot *enverdir* amb el temps o en pintures a l'oli. Aquests pigments es van començar a utilitzar en el 1830.

Groc de cobalt

Conegut també amb el nom d'*aureolina*, la seva composició química és hexanitritocobalt(III) de potassi, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. L'obtenció d'aquest compost és senzilla i sovint es prepara en laboratoris de pràctiques; s'obté per la reacció, en medi àcid, entre una sal de cobalt(II) com pot ser el clorur de cobalt, $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ i nitrit de potassi, KNO_2 .

Es va començar a utilitzar com a pigment en el 1852, per substituir un pigment anomenat gamboge o goma guta, la resina d'un arbre que es troba en el sud-est asiàtic. Aquesta resina es va fer servir com a pigment groc fins al segle XIX.

El groc de cobalt es va utilitzar durant el segle XIX, però després es va substituir per un altre pigment groc més econòmic, el groc de cadmi.

Groc de cadmi

Aquest pigment és el sulfur de cadmi, CdS . Degut a la presència de l'anió sulfur, aquest pigment no es pot barrejar amb pigments que tinguin ions metàl·lics que formen sulfurs insolubles i de color fosc, com són el *plom* i el *coure*.

El primer mineral de cadmi que es va descobrir, en el 1841, va ser la greenockita, que està format per sulfur de cadmi; en l'antiguitat ja es feia servir aquest mineral com a pigment, tot i que no es coneixia la seva composició. L'any 1817 es va descobrir el cadmi metàl·lic i cap al 1820 es va preparar el CdS i es va començar a utilitzar com a pigment. El mineral no es fa servir com a pigment.

Orpiment

És un pigment de color groc llimona o groc canari. Orpiment és el nom del mineral que conté sulfur d'arseni(III), As_2S_3 . Aquest pigment es feia servir ja en el món antic, tant a Egipte com a Pèrsia i per tot Àsia. Es va utilitzar fins al segle XIX, quan degut a la seva toxicitat es va substituir per altres i es va deixar d'utilitzar.

Gros de nova generació

En la segona meitat del segle XX es van centrar els esforços en trobar nous pigments de color groc que permetessin substituir els que contenien crom i plom. En la dècada del 1990 es va substituir el groc de cadmi per *vanadat de bismut*, però també és *tòxic*, pel que es va seguir investigant.

Hi ha una sèrie de pigments *derivats del rutil* TiO_2 , en els que se substitueix parcialment el Ti(IV) per altres ions. Un d'ells és el compost que conté Sn i Zn, $(\text{Sn},\text{Zn})\text{Ti}_x\text{O}_y$, segons la proporció dels tres metalls s'obtenen colors diferents, que van des del groc brillant fins al taronja.

Un altre pigment groc és el piroclor de niobi i estany, el niobat d'estany, $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. Variant la proporció de Sn i Nb es poden tenir diferents tonalitats que van des del color groc fins al vermell.

8.1.4 Marró

Terra d'ombra

També se la coneix com *terra de Siena*; pot ser terra d'ombra natural o cremada. La seva composició és una barreja d'òxids Fe_2O_3 , MnO_2 i Al_2O_3 , parcialment hidratats o calcinats; la forma calcinada és de color més fosc. És un pigment molt estable que ja s'emprava en l'antiguitat.

Marró de Van Dyke

També conegut com *terra de Cassel* o *terra de Colònia*. Aquest pigment conté un 90% de matèria orgànica. S'ha identificat en pintures del segle XVII i va ser molt emprat en el segle XIX. És un pigment natural format per òxids de ferro(III) i manganès(IV), parcialment hidratats, i àcid hùmic, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

8.1.4 Negre

Negre d'os

Aquest pigment també se'l coneix *negre d'ivori* o *negre animal*. La seva composició química és aproximadament: **10%** de carbó, **C**, **84%** de fosfat de calci, **Ca₃(PO₄)₂** i un **6%** de **CaCO₃**.

Com el seu nom ja suggereix, s'obtenia cremant ossos o ivori en absència d'aire. El negre d'ivori, és a dir l'obtingut cremant ivori, ja gairebé no es fabrica.

Aquest pigment s'ha trobat en pintures prehistòriques, així com en obres dels egipcis, grecs i romans. En l'edat mitjana i en el renaixement molts pintors europeus el feien servir.

Negre carbó

Aquest pigment és el carbó, **C**. Hi ha dos pigments de carbó, un d'ells es coneix com *negre de vinya* i es va començar a utilitzar en la prehistòria. S'obtenia per combustió sense aire de fusta o restes de plantes, per exemple de branques dels ceps.

Un altre pigment a base de carbó és el *negre fum*, que es va començar a utilitzar en l'època romana. El sutge que es forma en cremar quitrà, naftalina, olis o derivats del petroli, conté partícules molt fines de carbó, i és el que es fa servir com a pigment.

Negre de Mart

També se'l coneix com a *negre d'òxid de ferro*, ja que la seva composició és el òxid de ferro(II) i ferro(III), **Fe₃O₄**.

El nom de negre de Mart fa referència a Mart, el deu romà de la guerra, que té com a símbols el llop, el picot i la llança i el seu metall és el ferro.

Es va començar a utilitzar com a pigment a mitjans del segle XIX, tot i que a la Grècia clàssica ja s'havia fet servir.

Galena

Aquest mineral és sulfur de plom, **PbS**. S'havia fet servir ja des de l'antiguitat com a pigment i també en cosmètica. A Egipte i al Marroc s'ha utilitzat des de l'edat de bronze, 3500 aC, com a cosmètic, aplicant-lo al voltant dels ulls, per evitar infeccions, ja que s'ha vist que té propietats bactericides. És el que es coneix com *khol*; actualment aquest producte ja no es fabrica amb PbS sinó amb *carbó vegetal*. També s'havia utilitzat a l'Amèrica pre-colombina, tant en cosmètica com en pintures decoratives.

Pirolusita

És un mineral format per òxid de manganès(IV), **MnO₂**, de color gris metàl·lic. Es fa servir per decolorar el vidre, eliminant el color marró o verd quan es fa el procés de fusió.

Terra negra

Coneguda també com ***negre mineral***, per diferenciar-lo del negre vegetal o negre de vinya. El negre mineral, està format per dos òxids metàl·lics calcinats, òxid de ferro(III), **Fe_2O_3** , i diòxid de manganès, **MnO_2** .

Aquest pigment no té un color negre tant intens com els altres, però és molt inert i ja s'utilitzava en el món antic.

Supernegre o vantablack

Aquest és un dels nous ***pigments del segle XXI***. VANTA és l'acrònim de Vertically Aligned Nano Tube Array. És a dir és un ***alineament vertical de nanotubs de carboni***, desenvolupat per la companyia anglesa Surrey NanoSystems en el 2014. Van fer diferents versions del pigment, millorant-lo i la darrera versió és el material més fosc que s'ha pogut obtenir fins ara; pot arribar a absorbir el 99,96% de la llum visible. Aquest material va començar tenint importància en la indústria aeroespacial però s'ha anat estenent a diferents altres camps. En el 2019 el *Massachusetts Institute of Technology*, MIT, va aconseguir preparar un nou material també format per alineament de nanotubs de carboni que presenta una major ***absorció*** de la ***llum visible***, **99,99%**.

L'any 2016, l'artista britànic d'origen indi Anish Kapoor, va comprar els drets per tenir l'exclusiva per utilitzar el vantablack com a pigment. Això va provocar un rebuig general en el món artístic. A partir d'aquest fet, l'artista britànic Stuart Semple va engegar el projecte, en el que hi van participar uns mil artistes, per preparar una pintura que fos més negra que el vantablack. La primera versió del seu pigment ***Black*** 2.0 (any 2017) només arribava a absorbir el 95% de la llum visible, però la següent versió Black 3.0 (any 2019), és la pintura ***acrílica*** més negra que es pot comprar, absorbeix 97,5%. Actualment tenen ja una nova versió, el ***Musou Black*** que ***absorbeix*** el **99,4%** de llum visible. Aquesta pintura es basa en un polímer acrílic que conté el pigment que anomenen Black Magick i agents que el fan més mat el que potencia la seva capacitat d'absorció de llum.

8.1.6 Ocres

Les terres poden tenir tonalitats molt diferents; moltes d'elles tenen color ocre o variants més vermelloses, ataronjades o marronoses. Aquestes terres són ***argiles ferruginoses***. Els ocres van ser els primers pigments emprats pels humans i els més utilitzats en l'art prehistòric.

La renaixença va ser un període de desenvolupament de l'art i la pintura; Itàlia va ser un dels primers focus i els pintors italians van desenvolupar nous pigments a partir de les terres ocres, escalfant-les a més o menys temperatura i amb més o menys oxigen, per obtenir diferents tonalitats.

Els pigments que provenen de terres naturals contenen el compost que dona el color, que en el cas dels ocres és un òxid o hidròxid de ferro(III), segons el grau d'hidratació i estructura

canvia la tonalitat; a més poden contenir petites quantitats d'altres òxids metàl·lics, que modifiquen el seu color.

Ocre i groc de Mart

Les ***argiles ocres*** contenen el mineral ***goethita***, un òxid bàsic de ferro(III), **$\alpha\text{-FeO(OH)}$** . Quan aquest pigment s'escalfa canvia de color, passant a ataronjat i finalment a vermell, quan s'obté l'òxid de ferro(III), la forma hematites, Fe_2O_3 .

La forma sintètica d'aquest pigment es coneix com ***groc de Mart***; es va començar a preparar a començaments del segle XX.

Terra de Siena

La terra de Siena és una argila que conté ***limonita***, que és una barreja de minerals de ferro(III), òxids i hidròxids més o menys hidratats, que es pot formular com **$\text{FeO(OH)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$** . Per tant, segons la temperatura a la que es tracti i el grau d'hidratació, s'obtidran pigments amb diferents tonalitats: crema, vermell o marró.

8.1.7 Taronja

Taronja de crom

Conegut també com ***vermell Derby***, ***vermell Persa*** o ***vermell Victoria***. Aquest pigment està format per cromat de plom(II) i òxid de plom(II), **PbCrO_4** i **PbO** . S'obté per escalfament del cromat de plom, de color groc, en presència d'alguna base.

La diferència entre el groc de plom, PbCrO_4 , i el taronja de plom és que aquest té també PbO . Ara be, únicament amb PbCrO_4 es poden aconseguir els dos colors, depenen únicament de la mida de les partícules. Aquest pigment es va començar a utilitzar l'any 1809.

Realgar

Aquest és el nom del mineral que conté un sulfur d'arsènic amb fórmula, **As_4S_4** ; són molècules formades per enllaços covalents As-S i As-As. L'orpiment, el pigment groc, és també un sulfur d'arsènic, però d'arsènic(III), As_2S_3 .

Abans del descobriment del taronja de crom, el realgar era l'únic pigment de color taronja existent. A l'edat mitjana es va descobrir la seva toxicitat i es va aprofitar per emprar-lo per eliminar rosegadors i insectes, però com a pigment taronja es va substituir pel cromat de plom(II).

8.1.8 Verd

Verd de malaquita

També conegut com *verd de muntanya*, *verd de Bremen*, *verd olímpic* o *verd iris*. Està relacionat amb l'atzurita, ja que tots dos són carbonats bàsics de coure. La malaquita, el mineral que dona nom al pigment, té una composició química $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ que es pot escriure com $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Dels dos carbonats bàsics, aquesta és la forma més estable, l'atzurita tendeix a evolucionar lentament cap a la forma malaquita.

No es pot barrejar amb altres pigments que continguin *sulfur* ja que formaria CuS , de color fosc i s'ennegriria la pintura. L'origen del nom de malaquita ve del grec, i fa referència al color de les fulles.

Com que conté carbonats no és estable en medi *àcid* i tampoc suporta altes *temperatures* ja que descompon.

S'ha trobat aquest color en tombes egípcies i també en pintures romàniques. Va tenir gran importància en els segles XV i XVI. Aquest pigment s'ha utilitzat tant en la seva forma natural (provinent del mineral), com sintètica; hi ha constància que a Europa, a l'edat mitjana ja es preparava.

Verd veronès

Conegut també com *verd maragda* i *verd de Schweinfurt*; és un pigment sintètic, el seu nom químic és acetoarsenit de coure(II), sent la composició química $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$.

No és gaire estable a l'aire ja que s'ennegreix amb el H_2S , per formació de CuS ; pel mateix motiu, no es pot barrejar amb altres pigments que continguin sulfurs. És tòxic degut a l'anió arsenit. Es va descobrir en el 1808 i es va comercialitzar en el 1814. Degut a que no era molt estable i a més era tòxic es va deixar d'utilitzar a començaments del segle XX. Com que era barat es va fer servir molt, tant en pintures com en papers pintats. Va ser en la segona meitat del segle XIX quan es va plantejar la qüestió de la seva toxicitat: es va veure que hi havia una relació entre la salut, i fins i tot la mort, de criatures per culpa de la pintura de les parets que contenia aquest pigment. També s'havia utilitzat en teixits i peces de vestir.

Verd transparent de crom

També conegut amb els noms de *viridià*, *verd maragda* i *verd de Guignet*. La seva composició química és la d'òxid de crom(III) dihidratat, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que és un compost molt estable.

Els primers a sintetitzar aquest pigment, l'any 1838, van ser dos parisencs, Pannetier i el seu assistent i successor, Binet. Van mantenir en secret el mètode d'obtenció i 21 anys més tard, en el 1859, el pintor francès Guignet va patentar el mètode de preparació, i és el que ha donat nom al color del pigment. Aquest pigment segueix utilitzant-se.

Verd opac de crom

Aquest pigment és similar a l'anterior però en la seva versió anhidre, Cr_2O_3 . A l'igual que la forma hidratada és molt estable, té un color més fosc i menys brillant, tirant a verd oliva. Es va començar a utilitzar en el 1862.

Terra verda

També coneguda com *terra de Verona*. La seva composició i color varia segons la procedència, però en tots els casos són *argiles ferro-silícies*, és a dir *aluminosilicats* que contenen **Fe**, **Mg** i **K**. És un pigment natural, que s'ha estat utilitzant des de l'antiguitat.

Verd de cobalt

També conegut com *verd de Rinmann* o *verd de zinc*. Aquest pigment va ser descobert per Rinmann, un científic suec, en el 1780. La seva composició química és un zincat de Co(II), CoZnO_2 o òxid mixt de cobalt(II) i zinc, $\text{CoO} \cdot \text{ZnO}$. És un pigment sintètic, molt car, degut al seu contingut en cobalt.

En els darrers anys s'han descobert noves aplicacions per aquest compost degut a les seves propietats magnètiques.

Verdigris

Aquest nom ve del francès antic, i vol dir verd de Grècia. La seva composició química varia, des de l'acetat de coure $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ fins a l'acetat bàsic de coure, amb diferents composicions, segons la relació entre acetat, hidròxid i aigües de cristallització; els colors que s'obtenen estan en la gama de blaus a verds. Una d'aquestes sals és la que té la fórmula $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Aquest pigment no és gaire estable ja que descompon en calent, també reacciona amb àcids i bases. I com els altres pigments que contenen coure s'*ennegreix* amb el temps, degut a traces de H_2S en l'ambient. Es va fer servir des de l'antiguitat fins al segle XIX.

8.1.4 Vermell

Roig de Mart i terres roges

La composició d'aquests pigments és la mateixa, òxid de ferro(III) anhidre, Fe_2O_3 . El nom de *roig de Mart* o *roig anglès* o *roig venecià* és el que es dona al pigment sintètic. El que té origen natural, se'l coneix com *ocre vermell*, *terres roges*, *ocres cremats* o *sienes cremats*.

L'òxid de ferro(III) hidratat, tan si està en forma $\text{FeO}(\text{OH})$ com $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ té tonalitats ocres marronoses, però quan es calcina, es converteix en la forma anhidra, Fe_2O_3 de color vermellós. La forma natural és el mineral hematites que ja s'utilitzava en l'art rupestre. El pigment sintètic es va començar a emprar en el segle XVIII.

Vermell de plom o mini

Conegut també com *roig saturn*; la base del mineral del que s'extreu aquest pigment és el *mini*, un òxid mixt de plom(II) i plom(IV), Pb_3O_4 . Molt utilitzat ja des de l'antiguitat i va ser un dels primers pigments sintètics utilitzats.

La coloració que dona és ataronjada. No és molt estable a l'aire, ja que com s'ha comentat abans pot enfosquir-se si hi ha traces de H_2S a l'ambient, per formació de PbS , de color gris fosc. Pel mateix motiu no es pot combinar amb altres pigments que continguin sulfur.

És tòxic degut a que conté plom. S'obté fàcilment per escalfament a l'aire de l'òxid de plom(II), PbO .

Vermelló o cinabri

El mineral, cinabri, conté sulfur de mercuri(II), HgS , que té una color vermell intens. Va ser el primer pigment vermell que es va fer servir. S'ha trobat aquest pigment en un poblat del neolític, Çatalhöyük, que es troba prop de Konya, a Turquia. S'han trobat també restes de cinabri en enterraments d'uns 8.000 o 9.000 anys d'antiguitat. A la Xina ja s'emprava en el segon mil·lenni aC.

També s'ha trobat en una tomba al recinte arqueològic maia de Palenque, a Mèxic; concretament en la que es coneix com la tomba de la reina vermella. Es van trobar uns ossos de color vermellós, que no se sap amb certesa a qui corresponien, tot i que se suposa que devia ser una persona d'alta jerarquia en la societat maia del segle VII. El color vermell dels ossos és degut a que s'havia fet servir el cinabri per preservar cadàver. Era una tècnica habitual. En fotografies de la tomba es pot veure com el cinabri cobreix bona part del sarcòfag.

El pigment sintètic es va començar a preparar en el segle VIII. Degut a que conté mercuri, que és un metall tòxic, s'ha reduït molt el seu us i se substitueix per altres pigments vermells menys tòxics.

A l'igual que els altres pigments que contenen sulfurs, no es pot combinar amb pigments que continguin coure o plom ja que altera el color de la pintura.

Roig de cadmi

Aquest pigment és sulfur de cadmi, CdS ; és el que ha anat substituint al sulfur de mercuri. Va començar a utilitzar-se en el 1925. Com que també conté sulfurs, igual que el vermelló de mercuri, és *incompatible* amb altres pigments que continguin *plom* o *coure*, ja que s'ennegreix la pintura per formació dels corresponent sulfurs de color fosc.

Roig de molibdè

És un pigment sintètic, de mitjans del segle XX. Conté sulfat, cromat i molibdat de plom(II), PbCrO_4 , PbSO_4 i PbMoO_4 .

Espinela vermella

Les *espineles* són minerals cristal·lins que presenten colors diversos degut a la presència d'impureses de cations metàl·lics de transició. Les espineles acolorides són pedres precioses. La fórmula química de l'espina és MgAl_2O_4 i la *substitució* parcial de cations Al^{3+} per Cr^{3+} és el que li confereix el color vermell, $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$. L'espina vermella va ser molt emprada com a pigment a l'edat mitjana.

8.1.8 Violeta

Violeta de cobalt

Va ser el primer pigment violeta que es va sintetitzar pur; la seva preparació la va publicar Salvétat l'any 1859. Abans d'aquesta data els pintors per obtenir el color violeta havien de barrejar la pintura blava i vermella. És un pigment car, ja que conté cobalt, per això s'ha substituït pel de manganès. Hi ha dos pigments amb aquets nom, un és el fosfat de cobalt(II), $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ de color fosc i l'altra, que es va desenvolupar a Alemanya, és l'arsenat de cobalt(II), $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$, de color més clar i tòxic degut a la presència d'arsènic.

Violeta de manganès

També conegut com *violeta mineral*. És un difosfat d'amoni i manganès(III), $(\text{NH}_4)\text{MnP}_2\text{O}_7$. Es va començar a preparar a Alemanya, l'any 1868 i se li va donar el nom de *violeta de Nuremberg*. És sensible a *àcids* i *bases*, ja que té un catió àcid i l'anió bàsic. Aquest pigment es fa servir en cosmètica.

Violeta d'ultramar

Té un color violeta rosat; relacionat amb el blau d'ultramar, és un *aluminosilicat* de sodi que conté *polisulfurs*, que són els responsables del color. La fórmula és $\text{Al}_6\text{Na}_6\text{O}_{24}\text{S}_8\text{Si}_6$. La seva estructura es pot descriure com una xarxa de tetràedres AlO_4^{5-} i SiO_4^{4-} compartint arestes, ions Na^+ i grups S_4 , que són els responsables del *color*.

Violeta de Mart

És un pigment sintètic que conté òxid de ferro(III) i sulfat de ferro(III) calcinats, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Té un color vermellós porpra o terrós; és molt estable i ja es feia servir en l'antiguitat, tot i que no es va començar a sintetitzar fins al segle XIX.

Porpra xinès

També se'l coneix com *porpra Han*, ja que es va emprar per pintar les figures de terracota de l'emperador Qing, durant el segle I aC. És un pigment sintètic que van començar a preparar els xinesos al voltant de l'any 1200 aC i que es va utilitzar fins al final de la dinastia Han, al 220 dC. És un *silicat de Ba i Cu*, de fórmula $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$.

8.2 Classificació per composició química

Des del punt de vista de la química inorgànica és interessant destacar quins tipus de compostos són els que es troben en pigments. El punt de partida dels pigments van ser les roques i minerals; tot i que els silicats són molt abundants estan poc representats en pigments, ja que pocs d'ells tenen color. En canvi els òxids i sulfurs tenen coloració i per tant es troben en molts pigments que s'utilitzen o s'han utilitzat.

8.2.1 Silicats

En aquest grup es poden diferenciar els pigments en els que la coloració és deguda a polisulfurs o a cations metàl·lics.

Dins del grup dels pigments amb grup *polisulfur* hi ha:

- *Lapislàtzuli o blau d'ultramar*: un aluminosilicat que conté grups S_3 ; de composició química $(Na,Ca)_8(AlSiO_{12})(S, SO_4, Cl)$.

- *Violeta d'ultramar*: també és un aluminosilicat que conté polisulfurs, amb una composició química $Al_6Na_6O_{24}S_8Si_6$.

Els pigments amb ions metàl·lics com a responsables del color es troben:

- Silicats de **Cu(II)**: *Blau d'Egipte*, $CaCuSi_4O_{10}$. *Porpra xinès* o porpra Han: $BaCuSi_2O_6$.

- Aluminosilicats: *Blau esmalt* que conté **Co(II)** i K. *Terra verda*, una argila formada per un aluminosilicat que conté **Fe**, Mg i K.

Un cas especial és el pigment híbrid, *blau maia*: que conté una argila blanca, i el colorant d'origen vegetal anyil.

8.2.2 Sulfur

Dins d'aquest grup es pot destacar:

- El pigment de Hg(II), *cinabri* o *vermelló*, **HgS**.

- Els pigments d'arsènic, *orpiment*, **As₂S₃**, de color groc, i el *realgar*, **As₄S₄** de color taronja.

- El pigment *groc de cadmi*, **CdS**. Quan es combina amb seleniür de cadmi, **CdS+CdSe** s'obté un pigment de color vermell.

- El pigment *Blanc litopó* conté **ZnS + BaSO₄**.

8.2.3 Òxids

Hi ha una gran varietat de pigments que estan formats per òxids metàl·lics. Els colors depenen dels ions metàl·lics que contenen i dels seus estats d'oxidació.

Entre els òxids, hi ha una gran varietat de pigments que contenen ferro, majoritàriament en estat d'oxidació(III). El color d'aquests òxids va des de l'ocre fins al negre, passant per

tonalitats marronoses i vermelloses. Fe_2O_3 és de color vermellós, són les *terres roges*. Quan està hidratat, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ o en la forma $\text{FeO}(\text{OH})$, són les *terres de Siena*, la seva tonalitat varia entre ocre i marró.

Quan aquest òxid es troba combinat amb altres òxids es modifica la tonalitat. La *terra negra*, combinació $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$ és de color negre; ara be si hi ha presència d'òxid d'alumini, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ té color marró, és la *terra ombra*. Si els òxids de Fe(III) i Mn(IV) estan hidratats, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, *marró de Van Dycke*.

Quan el ferro presenta dos estats d'oxidació diferents, l'òxid de Fe(II) i Fe(III), Fe_3O_4 o $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ és el *negre de Mart*.

Òxids amb altres metalls hi ha el *blanc de zinc*, ZnO i el *blanc de titani*, TiO_2 .

L'òxid de crom(III) en la seva anhidre, Cr_2O_3 , *verd opac*, o hidratada $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *verd transparent*.

Òxids mixtes que contenen cobalt(II) i algun altre ió metàl·lic: el *blau de cobalt*, CoAl_2O_4 , $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, el *blau ceruli*, CoSnO_3 , $\text{CoO} \cdot \text{SnO}_2$ i el *verd cobalt*, CoZnO_2 , $\text{CoO} \cdot \text{ZnO}$.

8.2.4 Cromats

L'anió cromat té color groc i algunes sals insolubles amb aquest anió s'utilitzen com a pigments. Totes elles tenen coloració groga amb diferents tonalitats segons el catió. Hi ha el *groc de crom*, PbCrO_4 , *groc de zinc*, ZnCrO_4 i *groc d'estronci*, SrCrO_4 .

8.2.5 Sals bàsiques

Les sals bàsiques estan formades per un anió, en els pigments aquí descrits carbonat o acetat, i anions hidròxid.

Un d'aquests pigments és el *blanc de plom*, $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})$.

Hi ha una sèrie de pigments en aquesta família de compostos amb coloracions que van del blau al verdós; el color és degut a la presència de Cu(II). L'*atzurita* $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ i la *malaquita* $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ es diferencien en la relació entre el CuCO_3 i el $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

En quant als pigments *verdigris*, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot x\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, la tonalitat més o menys verda depèn de la proporció entre les tres espècies: acetat de coure(II), hidròxid de coure(II) i aigua.

8.2.6 Sals

Hi ha un grup divers de sals que s'utilitzen com a pigments. Hi ha dos pigments de color blanc, el *blanc permanent*, BaSO_4 i el *blanc de calç*, CaCO_3 . El *blau de manganès*, s'obté quan es combina el BaSO_4 amb el manganat de bari, BaMnO_4 . Un altre pigment és el *groc de Nàpols*, $\text{Pb}(\text{SbO}_3)_2$.

Hi ha dues sals de cobalt(II) que donen color violeta de diferent tonalitat, el *violeta de cobalt*, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ i $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$.

També es poden incloure en aquest grup la sal de coure(II), el *verd veronès*, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ i la sal doble d'amoni i manganès(III), el *violeta de manganès*, $(\text{NH}_4)\text{MnP}_2\text{O}_7$.

Hi ha dos pigments en els que l'anió que forma la sal és un complex. Un d'ells és el *blau de Prússia*, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ i l'altre el *groc de cobalt*, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

9. Bibliografia

La part de Química de Coordinació i els Tipus de Reaccions Inorgàniques (àcid-base i redox), es basa en l'experiència d'anys d'impartir assignatures de Química Inorgànica, tant en la llicenciatura com en el grau de Química. En la preparació d'aquests continguts s'han consultat llibres de Química Inorgànica de diferents èpoques i estils.

La part corresponent a la Química en Solució dels ions metàl·lics es basa essencialment en el que es fa en l'assignatura de Laboratori Bàsic de Química Inorgànica. A més, s'ha consultat la pagina web:

<https://woelen.homescience.net/science/chem/index.html>

En quant a la part corresponent a Pigments Inorgànics hi ha dues fonts que han sigut molt útils a l'hora de fer aquest capítol:

El llibre “Materiales, procedimientos y técnicas pictóricas”, Antoni Pedrola. 2008, Ed. Ariel. En aquest llibre té una taula que recull els diferents pigments, inorgànics i orgànics.

Les webs que s'indiquen aquí sota aporten informació química i històrica sobre diferents pigments.

<http://www.webexhibits.org/pigments/>

<https://www.thoughtco.com/ancient-pigments-our-colorful-past-169888>

En quant al recull d'Exercicis tenen diferents orígens. Alguns estan basats en les experiències que es fan actualment, o s'han fet en altres èpoques, en l'assignatura de Laboratori Bàsic de Química Inorgànica. D'altres s'han extret d'exàmens antics.

10. Exercicis

10.1 Enunciats

10.1.1. Complexos

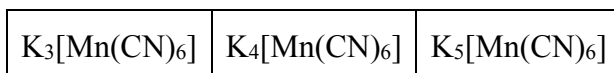
1.1- Els complexos de Ni(II) $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ i $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ són *paramagnètics*, en canvi el complex $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ és *diamagnètic*. Indiqueu quina geometria presenta cada complex i si es podrien diferenciar pel seu color.

1.2- Una solució *aquosa* de sulfat de *níquel(II)* té color *verd clar*. En afegir *amoníac concentrat* la solució canvia de color i agafa color *blau*, en canvi si el que s'afegeix és etilendiamina (*en*), la solució es torna *lila*. En tots tres casos el complex format és *paramagnètic*, té el mateix nombre d'electrons desaparellats i el mateix nombre de coordinació. En canvi el complex format en afegir dimetilgloxima (*dmgH₂*) en medi bàsic a una solució aquosa de sulfat de níquel és de color *vermell* i *diamagnètic*.

dmgH^- : $\text{HO}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{O}^-$

- Tots els compostos tenen el mateix nombre de coordinació i geometria?
- Quin d'aquests compostos presenta un desdoblament del camp cristal·lí més gran?
- Algun d'aquests compostos presenta isomeria? Si és així indiqueu de quin tipus és.

1.3- El manganès forma els següents compostos amb el lligand cianur:



- Podrien distingir-se aquests compostos en base a les seves propietats magnètiques?
- Els tres compostos tenen el mateix valor de Δ_o ?
- Alguns d'ells presentarà distorsió respecte a la geometria octaèdrica?

1.4- El Ni(II) forma els següents complexos que presenten diferent color i geometria: $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ de color *violeta*, $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ de color *blau* i $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ de *color groc*.

- Justifiqueu els diferents colors i proposeu una geometria per a cadascun dels complexos.
- Escriviu la configuració electrònica, segons la teoria del camp cristal·lí i determineu el valor del moment magnètic per cada ió.
- C) Algun d'aquests complexos presenta isomeria?

1.5- El $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ és de color *verd* i *paramagnètic*, mentre que el $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ és de color *groc* i *diamagnètic*. Justifiqueu aquests fets basant-vos en la teoria del camp cristal·lí. Determineu l'energia d'estabilització per cadascun d'aquests complexos.

1.6- Basant-vos en la teoria del camp cristal·lí:

a) Justifiqueu perquè el complex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ és *diamagnètic*.

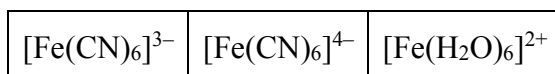
b) Per quin lligand s'hauria de substituir l'amoniac per obtenir un complex paramagnètic?

1.7- El compost $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ és *paramagnètic* en canvi el compost anàleg amb pal·ladi $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ és *diamagnètic*.

a) Indiqueu la geometria d'aquests compostos i els possibles isòmers existents.

b) Justifiqueu el diferent comportament magnètic que presenten.

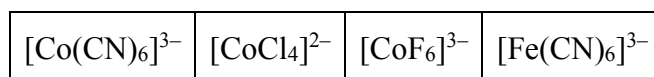
1.8- Compareu el valor de Δ_o i μ (moment magnètic) dels següents ions complexos:



1.9- Un compost que té una relació molar **Co: NH₃: H₂O: Cl = 1: 4: 2: 3** presenta dos isòmers, **A** i **B** que tenen un *moment dipolar* diferent de zero. Identifiqueu els dos isòmers, dibuixeu llurs estructures, sabent que en afegir nitrat de plata, AgNO₃ a una solució de l'isòmer **A** precipiten **2 mols** de **AgCl** per mol d'isòmer, mentre que d'una solució de l'isòmer **B** en precipiten **3 mols** de **AgCl**. Indiqueu si ambdós isòmers reaccionaran amb etilendiamina o amb l'anió oxalat.

1.10-El Cr(II) forma dos complexos octaèdrics $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ i $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$; ambdós són *paramagnètics* però presenten diferent moment magnètic efectiu. Justifiqueu aquest fet.

1.11- Ordeneu les següents espècies en funció del *moment magnètic efectiu* esperat:

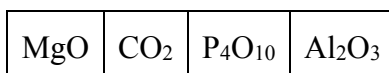


1.12- .El compost $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$ presenta dos *isòmers geomètrics* **A** i **B**. En fer-los reaccionar amb HCl s'obté el compost $[\text{CoCl}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_3]$; a partir de **A** s'obté exclusivament l'isòmer *cis* i a partir de **B** s'obté una mescla d'isòmers *cis* i *trans*. Identifiqueu **A** i **B**.

1.13- El complex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ és *diamagnètic* i de color *groc-taronja*. En canvi el complex $[\text{CoF}_6]^{3-}$ és *paramagnètic* i de color *blau*. Escriviu la configuració electrònica segons la teoria del camp cristal·lí i justifiqueu les dades experimentals de color i magnetisme.

10.1.2. Àcid-base

2.1- Indiqueu i justifiqueu el caràcter *àcid-base* dels següents compostos:



2.2- Dues solucions, una de *fosfat de sodi* i l'altre *hidrogenfosfat de sodi*. Es podrien diferenciar determinant el seu **pH**?

2.3- El caràcter *àcid de Lewis* dels tetrahals de silici augmenta en el següent ordre: **SiI₄ < SiBr₄ < SiCl₄ > SiF₄**, mentre que en el cas dels trihals de bor la variació és: **BF₃ < BCl₃ > BBr₃**. Justifiqueu les dues gradacions i expliqueu perquè van en sentit contrari.

2.4- Compareu el caràcter *àcid-base* dels següents parells de substàncies:

La ₂ O ₃ i Fe ₂ O ₃	NCl ₃ i BCl ₃
---	-------------------------------------

2.5- Compareu el caràcter *àcid-base* de les solucions *aquoses* dels següents parells de substàncies:

P ₄ O ₆ i Bi ₂ O ₃	HClO i HClO ₂	Na ₂ SO ₃ i Na ₂ SO ₄	FeCl ₃ i FeCl ₂
--	--------------------------	---	---------------------------------------

2.6- Ordeneu les següents espècies en funció de la seva *acidesa*:

a)	Na ⁺ (aq)	Fe ³⁺ (aq)	Mn ²⁺ (aq)	Ni ²⁺ (aq)
b)	H ₄ SiO ₄	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄
c)	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	BaO	SO ₃

2.7- Indiqueu com afecta a l'*acidesa* de la solució l'*addició* del reactiu *sòlid*, en els següents casos:

- a) KI(aq) + **HgO**(s)
- b) AgNO₃(aq) + **NH₄NO₃**(s)
- c) NaOH(aq) + **Al(OH)₃**(s)
- d) H₂O(l) + **Na₃N**(s)

2.8- Indiqueu en quina forma estaran en solució aquosa les següents espècies *en funció del pH*: P(V), Ti(IV), Ba(II), Cr(VI).

2.9- Indiqueu en quina forma estaran en solució aquosa les següents espècies *en funció del pH*: Zn(II); P(III); Br(0); N(-III); Be(II).

2.10- Ordeneu de forma justificada els següents òxids en funció del seu caràcter *àcid-base*:

CO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	BaO	Cl ₂ O ₇
-----------------	--------------------------------	-------------------------------	-----	--------------------------------

2.11- Ordeneu els següents parells d'anions segons la magnitud de la seva *hidròlisi en aigua*:

HPO ₄ ²⁻ / H ₂ PO ₄ ⁻	AsO ₃ ³⁻ / AsO ₄ ³⁻	TeO ₆ ⁶⁻ / SO ₄ ²⁻	HS ⁻ / I ⁻
--	---	--	----------------------------------

2.12- Justifiqueu el diferent *caràcter bàsic* dels següents oxoanions: MnO_4^- ($\text{p}K_b = 22,6$), CrO_4^{2-} ($\text{p}K_b = 7,5$), SO_4^{2-} ($\text{p}K_b = 12,1$), VO_4^{3-} ($\text{p}K_b = 1,0$).

2.13- Per cadascun dels parells de substàncies indiqueu quina és la *base més forta*, justificant la vostra resposta.

SeO_4^{2-} i HSeO_4^-	ClO_2^- i ClO_3^-	Cu^{2+} i Ca^{2+}	Na_2O i Na_2S
$[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ i $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$			

2.14- Indiqueu raonadament el caràcter *àcid, bàsic o neutre* que tindran les solucions aquoses dels següents compostos:

BeCl_2	NaHCO_3	NaBr	KNO_2	K_2O
-----------------	------------------	---------------	----------------	----------------------

2.15- Indiqueu raonadament el caràcter *àcid, bàsic o neutre* presenten les solucions aquoses de les següents substàncies:

Na_2S	Na_3PO_4	SO_2	KMgF_3	NH_4NO_3
-----------------------	--------------------------	---------------	-----------------	--------------------------

2.16- Compareu el caràcter *àcid-base* de les solucions aquoses de cadascun dels següents parells de substàncies:

SnCl_2 i PbCl_2	P_4O_6 i Bi_2O_3	HClO i HClO_2	Na_2SO_4 i Na_2SO_3	FeCl_3 i FeCl_2
-----------------------------------	--	---------------------------------	---	-----------------------------------

10.1.3. Redox

3.1- El H_2O_2 en medi àcid pot reaccionar tant amb el KMnO_4 com amb el KI . Justifiqueu aquest fet.

3.2- Quina o quines reacció es podríem fer servir per *diferenciar* els següents metalls:

Sn	Zn	Pb	Ag	Pt
----	----	----	----	----

3.3- Indiqueu si poden *coexistir en solució* les següents espècies; justifiqueu la resposta i en cas de que hi hagi reacció especifiqueu quins productes es formen.

Ag^+ i Cu^{2+}	Fe^{3+} i HNO_3	Au i Al^{3+}	Cl_2 i Fe^{2+}	Cl_2 i Fe^{3+}	MnO_4^- i H_2O
----------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	---

3.4- El Be i el Mg tenen un $E^\circ(\text{M}^{2+}/\text{M})$ negatiu, ara be, en tractar aquests metalls amb una solució bàsica només s'observa la formació de H_2 amb el beril·li. Justifiqueu aquest fet.

3.5 - Escriviu la reacció que té lloc en tractar (separadament) els següents metalls Al , Cu , Fe , Au i Zn amb H_2O , HCl , HNO_3 i NaOH . Si algun dels metalls no s'ataca amb cap d'aquests reactius quin tractament s'hauria de fer.

3.6- Acció del H_2O_2 sobre:

- a) una solució de KMnO_4 ,
- b) una solució de Cr^{3+} en *medi bàsic*,
- c) sobre una solució de Co^{2+} en *medi amoniacal*.

3.7- Per cadascun dels parells de substàncies indiqueu quina és la *més oxidant*, justificant la vostra resposta.

PbO_2 i SnO_2	H_2O_2 i H_2S	CrO_3 i WO_3	Br_2 i I_2	Co^{3+} i Fe^{3+}
---------------------------------	---	--------------------------------	------------------------------	-------------------------------------

10.1.4. Identificació de compostos

4.1- Tenim tres *sòlids* de color *blanc* que contenen *bari*. Un d'ells és un carbonat, l'altre un clorur i el tercer un sulfat. Quines reaccions faríem per identificar-los?

4.2- Quan es tracta una solució de *clorur de Fe(III)* amb *amoníac concentrat* apareix un precipitat de color marró ataronjat. Identifiqueu el sòlid format. Com eliminaríeu les restes de sòlid que ens queden en el material de laboratori emprat?

4.3- Tenim dos *sòlids* de color *blanc*, K_2SO_4 i KHSO_4 . Com podríem diferenciar-los?

4.4- Com es podrien diferenciar dues *solucions incolores*, en que una conté *sulfur* de sodi i l'altra *nitrat* de sodi?

4.5- Quines reaccions podríem fer per *diferenciar* els següents parells de substàncies:

- a) Na_2SO_4 i $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- b) $\text{Be}(\text{OH})_2$ i $\text{Mg}(\text{OH})_2$
- c) SO_2Cl_2 (clorur de sulfúril) i SOCl_2 (clorur de tionil)

4.6- Com es podrien *diferenciar* químicament:

- a) El Na i el Zn.
- b) El NH_4Cl del NaCl .
- c) El $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ del $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$.

4.7- Com es poden *diferenciar* les solucions aquoses de: H_2SO_4 , SO_2 i H_2S .

4.8- Un compost de color taronja **A** quan s'escalfa en estat sòlid desprèn un gas **B**, que no dona reacció al paper de pH, i queda un residu sòlid de color verd **C**. Quan es tracta una solució aquosa del compost **A** amb NaOH es desprèn un gas **D**, que té caràcter bàsic, i la solució **E** és de color groc. Si a aquesta solució **E** s'hi afegeix una solució de AgNO_3 es forma un precipitat vermell **F**. El residu verd **C** és insoluble en àcids i bases. Per solubilitzar-lo es

realitza el següent procés: es barreja el residu **C** amb KHSO_4 sòlid i la mescla es porta a fusió. La massa fosa es tracta amb H_2SO_4 diluït i s'obté la solució **G**. Quan a la solució **G** s'hi afegeix una solució de BaCl_2 es forma un precipitat blanc **H**; la solució **G** es deixa cristal·litzar per obtenir el compost **I**. *Identifiquen* tots els compostos **A-I** i escriviu les reaccions que s'han realitzat.

4.9- Una dissolució del compost **A** s'alcalinitza amb un lleuger excés de solució de NaOH : en un primer moment apareix un precipitat gelatinós de color verd clar **B** que es redissol quan hi ha excés de NaOH per donar una solució de color verd fosc **C**. Aquesta solució es tracta amb H_2O_2 i s'escalfa a ebullició fins que s'obté una solució groga **D**. Acidificant aquesta solució groga s'observa un canvi de color cap al taronja, **E**. Quan s'afegeix NH_4Cl a la solució **E** precipita el compost de color taronja **F**. Si s'escalfa el sòlid **F** descompon donant un gas incolor **G** que és neutre enfront dels indicadors àcid-base i un residu **H** de color verd, que és insoluble tant en àcids com en bases. Quan es tracta aquest residu **H** amb KHSO_4 a fusió s'obté una massa verda soluble en H_2SO_4 diluït, i deixant cristal·litzar la solució es pot obtenir de nou el compost **A**. Identifiquen tots els compostos **A-G** i escriviu les reaccions que s'han realitzat.

4.10- El compost **A** quan es dissol en aigua dona coloració verdosa i quan s'afegeix una solució de BaCl_2 es forma un precipitat blanc **B**. Quan a la solució del compost **A** s'hi afegeix NH_3 concentrat, apareix en primer lloc un precipitat verdós, **C** que es redissol per donar una solució de color blau intensa **D**. Si la solució del compost **A** es tracta amb NaOH es forma el precipitat **C**, i quan a la suspensió s'hi afegeix hipoclorit de sodi, NaClO , i s'escalfa, el precipitat canvia de color, es torna gairebé negre, **E**. Quan el sòlid **C** es tracta amb HCl concentrat s'obté una solució de color groc-verdós **F**, una mica diferent al color de la solució del compost **A**. Identifiquen tots els compostos **A-F** i escriviu les reaccions que s'han realitzat.

4.11- Un sòlid cristal·lí **A** de color verd pàl·lid conté un anió i dos cations. Quan es dissol en aigua dona una solució de color verd pàl·lid; quan aquesta solució s'acidifica amb HCl i s'hi afegeix una solució de BaCl_2 apareix un precipitat de color blanc **B**, que és insoluble en àcids. Alcalinitzant la solució aquosa del compost **A** amb un excés de NaOH i escalfant es forma un precipitat **C** i es desprèn un gas **D** d'olor característic que dona reacció bàsica al paper indicador. L'addició de HNO_3 a la solució aquosa del compost **A** fa que el color de la solució esdevingui groc degut a la presència de l'ió **E**. Si aquesta solució s'alcalinitza amb NH_3 es forma un precipitat marró **F**. El precipitat **F** recent obtingut és soluble en HNO_3 i si a la solució resultant s'hi afegeixen unes gotes de solució de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ s'observa una coloració blava molt intensa, deguda a **G**. Identifiquen tots els compostos **A-G**.

4.12- Una sal doble $\text{MM}'(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**A**) quan està en solució aquosa té color blau fosc degut a **B**. El seu pH és àcid (**C**). Quan s'hi afegeix medi bàsic, el color de la solució canvia, en funció de la base que s'utilitzi: si s'ha afegit NaOH la solució esdevé verda (**D**), mentre que si s'afegeix NH_3 concentrat la solució té color groc-taronja (**E**). Quan la solució **D** es

tracta amb H_2O_2 hi ha un canvi significatiu de color, es torna groga (**F**). Quan s'afegeix àcid a la solució **F** hi ha un nou canvi de color, cap a ataronjat (**G**). Identifiqueu totes les espècies **A-G** i escriviu les reaccions que tenen lloc.

4.13- Quan es tracta una solució de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ amb una solució de Na_2CO_3 apareix un precipitat blau-verdós (**A**); per escalfament d'aquest sòlid s'obté un residu negre (**B**) i es desprenen dos gasos diferents (**C** i **D**). Quan el residu negre es tracta amb HCl concentrat es dissol i la solució adquireix un color groc (**E**). Quan la solució **E** es dilueix amb aigua esdevé de color blau cel (**F**). Identifiqueu totes les espècies **A-F** i escriviu les reaccions.

4.14- Una solució rosa, de nitrat de cobalt(II) quan es tracta amb una solució de NaOH apareix de seguida un precipitat, de color rosa (**A**) què en contacte amb l'aire s'enfosqueix adquirint un color marró fosc (**B**). Quan aquest sòlid **B** es tracta amb HCl concentrat s'allibera un gas (**C**) i la solució agafa un color blau elèctric (**D**). Si aquesta solució **D** es dilueix amb aigua recupera el color rosat del començament. Quan el gas **C** entra en contacte amb un paper humit amb solució de KI la zona humida del paper s'enfosqueix formant-se el compost **E**. Identifiqueu totes les espècies **A-D**.

4.15- Tenim en dos vials, **A** i **B**, que contenen un producte de diferent color; se sap que són *òxids de coure*. Es fan diferents assajos per identificar quin es cadascun.

Quan es tracta el producte del vial **A** amb HCl concentrat el sòlid es dissol i dona una solució de color *groc*. En canvi quan es tracta amb H_2SO_4 *diluit* també es dissol però dona una solució *blau cel*.

Quan es tracta el producte del vial **B** amb HCl *concentrat* el sòlid es dissol i dona una solució *incolora*. En canvi quan es tracta amb H_2SO_4 *diluit* s'observa que el sòlid reacciona: la solució queda de color *blau cel* i hi ha la formació d'un *sòlid*, diferent a l'inicial, d'un color *marró ataronjat*.

Identifiqueu el producte que hi ha en cada vial.

4.16- Tenim dues solucions que s'han de manipular sempre a la vitrina: **A** té color *taronja* i **B** és *incolora*. Quan se'ls hi afegeix àcid tenen un comportament una mica diferent:

En tractar la solució **A** amb àcid es desprèn un gas d'olor desagradable i molt tòxic, **C** i apareix un precipitat blanc-groguenc **D**. En canvi quan es tracta la solució **B** amb àcid, només es forma el gas **C**.

Identifiqueu totes les espècie i escriviu les reaccions.

4.17- Tenim dos balons que disposen d'una clau i estan connectats a través d'un tub; un dels balons conté el gas **A** i l'altre el gas **B**. Són gasos diferents del *mateix element* de la taula periòdica. Tots dos gasos en aigua donen solució àcida. Quan s'obren les claus dels dos balons en el tub connector apareix un sòlid de color groc-blanquinós **C** que és insoluble en aigua. Identifiqueu totes les espècies (**A-C**) i escriviu les reaccions que s'han produït.

4.18- Un compost de *manganès*, obtingut en medi molt bàsic, té color verd fosc (**A**). Quan aquest sòlid es tracta amb àcid, es forma una solució rosa-lila (**B**) i un precipitat marró (**C**). Expliqueu aquests fets i identifiqueu les espècies **A-C**.

4.19- El compost **A** té color blau. Quan es tracta amb HCl diluït s'obté una solució de color rosa, **B**, i un precipitat blanquinós, **C**. Quan es tracta el sòlid **C** amb NaOH concentrat es dissol i la solució queda incolora **E**. En afegir gota a gota una solució de NaS a la solució **E** en un primer moment es forma un precipitat groc **F** que es redissol quan hi ha excés de sulfurs, per donar una solució taronja **G**. Quan la solució rosa **B** es tracta amb NH₃ concentrat s'observa en un primer moment un precipitat rosa que es torna blau i finalment la solució queda de color marró **H**. Quan aquesta solució **H** es tracta amb H₂O₂ canvia de color i es torna vermella, **I**. Quan s'escalfa la solució **I** es desprèn un gas **J** que dona pH bàsic al paper indicador i apareix un precipitat marró **K**. Quan es tracta el precipitat **K** amb HCl concentrat es desprèn Cl₂ gas. Identifiqueu tots els composts **A-K** i escriviu les reaccions de tots els processos realitzats.

4.20- Un compost **A** és un sòlid de color groc pàl·lid insoluble en aigua. El HNO₃ el dissol fàcilment donant una solució incolora **B** i un gas de color terrós **C**. Si s'escalfa **A** descompon. Els productes de la descomposició són dos sòlids **D** i **E** i un gas que es converteix en **C** en contacte amb l'aire. El sòlid **D** es dissol fàcilment en aigua per donar una solució que només es distingeix de **B** per l'acidesa. El sòlid **E** és negre i insoluble en aigua, però es dissol en HNO₃ per donar una altra solució indistingible de **B** i produint a la vegada el gas **C**. La solució **B** dona un precipitat blanc **L** quan es tracta amb HCl, el qual és soluble en amoníac diluït.

Tractant la solució **B** amb K₂CrO₄ la solució agafa color taronja i en afegir-hi NaHCO₃ es forma un precipitat vermell **F**.

Si una altra part de la solució **B** es tracta amb una quantitat molt petita de solució de Na₂S₂O₃ precipita immediatament un compost blanc **G** que s'enfosqueix ràpidament donant un precipitat negre **H**. Filtrant aquest precipitat ens queda una solució **J**; quan aquesta solució **J** es tracta amb una solució acidificada de Ba(NO₃)₂ es forma un precipitat blanc **K**. El precipitat negre **H** és insoluble en HCl però es dissol en HNO₃ concentrat donant el gas **C**, sofre i una solució que no es diferencia de **B**.

Identifiqueu tots els compostos formats.

4.21- Un sòlid groc **A** és insoluble en aigua però es pot solubilitzar en HNO₃ diluït i s'obté una solució de color vermell-taronja **B**. En afegir HCl a la solució **B** s'obté un precipitat blanc **C** que és soluble en aigua calenta; ara be, si a la solució **B** s'hi afegeix H₂SO₄ s'obté un precipitat **D**, també blanc, però que no és soluble en aigua, ni en fred ni en calent.

Si es fa passar un corrent de H₂S(g) a través de la solució nítrica **B** s'obté una solució verda **E**, hi ha aparició de sofre i també es forma un precipitat negre **F** que és soluble en HNO₃.

Quan a la solució verda **E** s'hi afegeix NH₃, es forma un precipitat verd **G** que es redissol quan s'afegeix un excés de NaOH donant el compost **H**. Quan l'amoníac que s'afegeix a la

solució **E** és concentrat s'observa la formació del precipitat verd **G** però la solució adquireix un color rosat degut a la formació de l'espècie **I**.

La solució nítrica **B** té caràcter oxidant ja que en afegir-hi KI s'observa la formació de iode, a més d'altres productes.

Identifiqueu totes les espècies i escriviu les reaccions que han tingut lloc en cada etapa.

4.22- Un sòlid de color negre **A** s'ataca amb aigua règia donant un sòlid blanc-groc **B**, una solució incolora **C** i s'allibera NO. Escalfant el sòlid **B** en presència d'oxigen es desprèn un gas de caràcter àcid i olor picant **D**, que es recull sobre aigua. Quan aquesta solució aquosa es tracta amb KMnO_4 en medi àcid queda incolora i en afegir BaCl_2 apareix un precipitat **E** de color blanc.

Quan la solució **C** es tracta amb una petita quantitat de solució de SnCl_2 s'observa la formació d'un precipitat blanc **F**, però s'hi s'ha afegit un excés de la solució de SnCl_2 el que s'observa és la formació d'un sòlid gris metàl·lic **G**.

Identifiqueu tots els productes formats.

4.23- Una solució de SnCl_2 es tracta amb solució de polisulfur amònic, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$, i s'obté un precipitat **A** que en tractar-lo amb una solució de Na_2S es redissol formant-se l'ió **B** en solució. En canvi quan la solució de SnCl_2 es tracta amb una solució de Na_2S es forma un precipitat **C** que no es redissol en afegir un excés d'aquest reactiu. Identifiqueu els productes format **A-C** i expliqueu els fets observats.

4.24- Quan es tracta alumini metàl·lic amb una solució concentrada de KOH en calent s'observa la formació d'un gas incolor **A** i la solució queda incolora (**B**) després de filtrar les restes de metall. Quan a la solució **B** s'hi afegeix àcid oxàlic, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, en calent, s'observa en un primer moment la formació d'un precipitat blanc, **C** i en afegir un excés d'aquest reactiu es redissol quedant una solució incolora **D**. En afegir etanol a aquesta solució cristal·litza el compost **E**. Aquest compost **E** presenta isomeria òptica. Identifiqueu totes els compostos i escriviu les reaccions que han tingut lloc.

4.25- Una *sal càlcica*, insoluble en aigua, descompon en escalfar-la i forma un gas **A**, que té reacció lleugerament àcida al paper indicador, i un sòlid blanc **B**. Quan per una solució de NaCl s'hi fa passar un gas **C**, que és irritant i té caràcter bàsic, i a continuació s'hi fa passar un excés del gas **A** s'observa la precipitació del compost **D** i en solució queda el compost **E**. Per escalfament suau del sòlid **D** s'allibera vapor d'aigua, el gas **A** i queda un residu sòlid **F**. Quan el sòlid **B** s'afegeix a la solució **E** es recupera el gas **C**. Identifiqueu tots els productes formats i escriviu les reaccions de cada etapa.

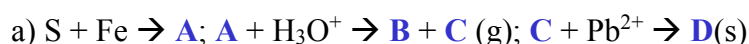
4.26- Es disposa de cinc bombones iguals que contenen:

CO	Cl_2	HF	HI	SO_2
----	---------------	----	----	---------------

Indiqueu reaccions químiques que permetin *diferenciar-les*.

4.27- Una mostra sòlida està formada per dos compostos, **A** i **B**, de color taronja. El compost **A** és insoluble en aigua però es dissol en HNO₃ 6 M donant una solució incolora **C** i un residu de color marró **D**; aquest residu **D**, a l'igual que el sòlid **A**, té caràcter oxidant. En tractar el sòlid **A** amb HCl es desprèn Cl₂. Quan a la solució incolora **C** s'hi afegeix una solució de KI s'observa la formació d'un precipitat groc **E** que és soluble en aigua calenta. El compost **B** és una sal potàssica, que té caràcter oxidant. El sòlid **B** quan es tracta amb H₂SO₄ concentrat en fred evoluciona per donar un sòlid de color vermell **F**. El compost **F** en calent allibera O₂ quedant un residu verd, **G**. Per altra banda, el sòlid **B** en medi bàsic dona una solució groga **H**. Finalment, en mesclar **H** i **C** en medi lleugerament bàsic s'obté un sòlid groc **I**. Identifiqueu tots els compostos formats.

4.28- Completeu les següents seqüències de reaccions i identifiqueu les espècies químiques **A-I**.



4.29- Com es podrien *diferenciar*, mitjançant reaccions químiques, els següents parells de substàncies:

H ₂ SO ₄ i H ₃ PO ₄	Ag i Au	Be(OH) ₂ i Ba(OH) ₂	SO ₂ i SO ₃	BaO i BaO ₂
---	---------	---	-----------------------------------	------------------------

4.30- Com es poden *diferenciar* els següents parells de substàncies:

Cu i Fe	Cu ₂ O i CuO	AgCl i Ag ₂ O	SnO ₂ i PbO ₂
---------	-------------------------	--------------------------	-------------------------------------

4.31- *Diferencieu* per mètodes químics els següents parells de substàncies:

Cu ₂ O i Ag ₂ O	Cu i Zn	ZnCl ₂ i CdCl ₂	HgCl ₂ i CuCl ₂	BaCO ₃ i BaSO ₄
---------------------------------------	---------	---------------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------

10.1.5. Sopes: separació de compostos

5.1- Un aliatge d'or conté, a més del **Au**, **Ag** i **Cu**. Quines reaccions hauríem de dur a terme per separar els tres metalls.

5.2- A partir d'una mescla que conté **Sn**, **Al**, **Si** i **Cu** es vol *obtenir* **SnS**, **Al₂O₃**, **SiO₂** i **CuO**. Expliqueu com ho faríeu.

5.3- Una mescla conté hidroxiapatit, **Ca₁₀(OH)₂(PO₄)₆**, **Bi(NO₃)₃** i **KCl**; a partir d'ella es vol *obtenir* separatament **H₃PO₄**, **Cl₂** i **Bi**. Expliqueu quines reaccions caldria fer.

5.4- A partir d'una mostra en pols que conté **BaCO₃**, **FeSO₄** i **PbO** es vol *obtenir* **Fe₂O₃**, **BaSO₄** i **Pb(NO₃)₂**. Indiqueu quines reaccions caldria realitzar.

- 5.5- A partir d'una mescla sòlida que conté Na_2HAsO_4 , H_3BO_3 , SiO_2 i Pb es vol *obtenir* SiF_4 , BCl_3 , Ag_3AsO_4 i PbCrO_4 . Expliqueu que caldria fer.
- 5.6- Expliqueu quines reaccions realitzaríeu per *obtenir* AgBr , HBr i I_2 a partir de NaCl , NaBr i NaI .
- 5.7- A partir de $\text{SiO}_2(\text{calc})$, $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{calc})$ i $\text{PbO}(\text{calc})$ es vol *preparar* PbO_2 , SiCl_4 i $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Indiqueu quines reaccions caldria fer.
- 5.8- A partir d'una mescla que conté CaCO_3 , BaSO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ i Al_2O_3 es vol *obtenir* CaO , BaS , $\text{K}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $\text{Cr}(\text{Ac})_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Indiqueu quines reaccions caldria fer.
- 5.9- A partir de MnO_2 , Fe_2O_3 i Cr_2O_3 es vol *obtenir* MnCl_2 , FeCl_3 *anhidre* i PbCrO_4 . Indiqueu quines reaccions caldria fer.
- 5.10- Partint de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, CaCO_3 i Al_2O_3 es vol *obtenir* separatament: solució de HNO_3 , BaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ i $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Indiqueu quines reaccions caldria fer.
- 5.11- A partir de FeCO_3 , BaSO_4 , CuO i $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ es vol *obtenir* separatament Fe_2O_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, CuS i $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Indiqueu quines reaccions caldria fer.
- 5.12- A partir d'una barreja formada per NaCl , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, Cr_2O_3 i PbCl_2 es vol *obtenir* Cl_2 , P , Pb i $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Expliqueu com ho faríeu.
- 5.13- A partir d'una barreja formada per KCl , NaNO_3 , Fe i Pb es vol *obtenir* AgCl , KNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ i $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$. Expliqueu com ho faríeu.
- 5.14- A partir d'una mescla sòlida que conté $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, KMnO_4 , CoO , TiO_2 i SiO_2 es vol *obtenir* BaS , K_2MnO_4 , $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, TiCl_4 i Si . Expliqueu com ho faríeu.
- 5.15- A partir d'una barreja de Cr_2O_3 , $\text{SiO}_2(\text{calc})$, CuO , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (bòrax) i NaCl es vol *obtenir* $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, SiO_2 (gel), CuI , H_3BO_3 , HCl . Escriviu les reaccions que cal fer.
- 5.16- A partir d'una barreja sòlida de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CaCO_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{calc})$ i $\text{SiO}_2(\text{calc})$ indicar com es pot *obtenir* CrO_3 , CaO , SiCl_4 i $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.
- 5.17- Es disposa d'una barreja sòlida formada per $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, BaSO_4 i Pt i es vol *obtenir* Fe_2O_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ i $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$. Indiqueu quines reaccions caldrà fer.
- 5.18- Expliqueu com es pot *obtenir* PbSO_4 , AgCl , Na_2SiO_3 i BaCO_3 a partir d'una mescla sòlida que conté Na_2SO_4 , NaCl , CaCO_3 i SiO_2 .
- 5.19- A partir d'una mostra sòlida que conté BaSO_4 , CaCO_3 , AgCl i Na_2SO_3 expliqueu com es pot *obtenir* BaS , CaCl_2 , AgI i $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

5.20- A partir d'una mescla en estat sòlid que conté **MgCl₂**, **Na₂CO₃**, **Fe** i **Pb** expliqueu com es pot *obtenir* **NaCl**, **MgO**, **Pb(NO₃)₂** i **(NH₄)Fe(SO₄)₂**.

5.21- A partir d'una mostra en estat sòlid que conté **Cr₂O₃(calc)**, **Fe**, **Cu**, **KBr**, **BaCl₂** com es pot *preparar* **Br₂**, **PbCrO₄**, **Fe₂O₃**, **CuO** i **BaSO₄**.

5.22- A partir d'un sòlid en pols que conté **Pb(NO₃)₂**, **KMnO₄**, **SnO₂** i **Cu** es vol *obtenir* **(NH₄)₂[PbCl₆]**, **Mn(OH)₂**, **SnS₂**, **CuO**. Expliqueu com ho faríeu.

5.23- Es disposa d'una mescla sòlida formada per **FeSO₄·nH₂O**, **Ag₂CrO₄** i **Al₂O₃(calc)**. Indiqueu com es podria *obtenir*: **Fe₂O₃**, **AgI**, **AlK(SO₄)₂·12H₂O**.

10.1.6.Miscel·lània

6.1- El Zn i el Hg es troben al mateix grup de la taula periòdica i formen òxids ZnO i HgO. Quin d'aquests dos òxids és menys *estable tèrmicament*?

6.2- Ordeneu els *carbonats* d'alumini, calci i magnesi segons la seva *estabilitat tèrmica*. Justifiqueu la resposta.

6.3- En el procés metal·lúrgic d'obtenció del ferro es donen diferents reaccions:

- a) $\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3$
- b) $3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \rightarrow 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$
- c) $\text{FeO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$
- d) $2 \text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}$

Per cadascuna d'aquestes reaccions indiqueu quin *tipus de reacció* té lloc, identificant el paper que té cadascun dels reactius (àcid, base, oxidant, reductor).

6.4- Justifiqueu si són *certes o falses* les següents afirmacions:

- a) Les solucions aquoses de **AlCl₃** tenen pH neutre.
- b) *L'àcid perclòric* és menys fort que *l'àcid periòdic*.
- c) La *solubilitat* del **Cr(OH)₃** en solució aquosa augmenta tant en augmentar el pH com en disminuir-lo.
- d) L'anió tungstat, **WO₄²⁻** és més *oxidant* que l'anió cromat, **CrO₄²⁻**.

6.5- Justifiqueu els següents *fets experimentals*:

- a) El fluorur de reni(VII), **ReF₇**, és *estable* i el fluorur de manganès(VII), **MnF₇**, no ho és.
- b) El fluorur de tungstè(VI), **WF₆**, no reacciona amb O₂, mentre que el fluorur de platí(VI), **PtF₆**, sí que *reacciona* formant el catió O₂⁺.
- c) Els anions **BrO₄⁻**, **SeO₄²⁻** i **AsO₄³⁻** són *més oxidants* que els anions **ClO₄⁻**, **SO₄²⁻** i **PO₄³⁻**.

d) En tractar **NaCl** sòlid amb H_2SO_4 concentrat *no* hi ha reacció *redox*, mentre que en tractar **NaI** amb H_2SO_4 concentrat sí que es produeix una reacció *redox*.

e) El **Mg** reacciona amb àcids mentre que el **Be** reacciona amb àcids i amb bases.

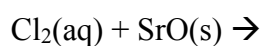
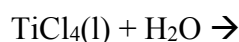
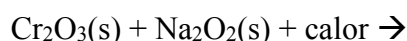
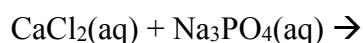
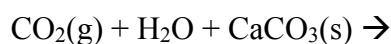
6.6- Indiqueu quines *espècies* es troben en *solució* quan es dissolen els següents compostos en aigua:

NaCN	BaO	FeCl ₃	AgNO ₃
------	-----	-------------------	-------------------

Si a aquestes solucions s'hi afegeix **HCl** s'observa algun canvi? Especifiqueu quines espècies hi haurà en solució i si s'observa la formació d'algun precipitat.

Si a les solucions inicials, s'hi afegeix **NaOH** s'observa algun canvi? Apareix algun precipitat? Indiqueu quines espècies hi ha en solució.

6.7- *Completeu* les següents reaccions:



6.8- Quan es dissol **AgNO₃** en una solució aquosa de piridina, **py** (C_5NH_6) i es fa reaccionar amb peroxodisulfat de potassi, **K₂S₂O₈**, es forma un *precipitat* de color *taronja* que és paramagnètic. L'ió metàl·lic en aquest cas té **NC = 4** i en presència de solució àcida de **Mn²⁺** la *solució* agafa color *rosa-violeta*.

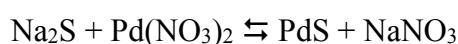
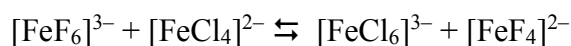
a) Quina reacció ha tingut lloc? Quin complex s'ha format?

b) Quina reacció té lloc amb el **Mn²⁺**?

6.9- Indiqueu alguna reacció química que permeti *distingir* els *parells de ions* següents:

Fe ²⁺ i Fe ³⁺	Sn ²⁺ i Zn ²⁺	NH ₄ ⁺ i K ⁺	CO ₃ ²⁻ i SO ₃ ²⁻
Ag ⁺ i Pb ²⁺	Br ⁻ i NO ₃ ⁻	Br ⁻ i Cl ⁻	Al ³⁺ i Ca ²⁺

6.10- Justifiqueu en quin *sentit* es desplacen les següents *reaccions*:



6.11- *Completeu* i *justifiqueu* les següents reaccions:

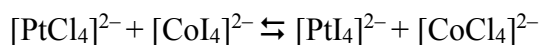
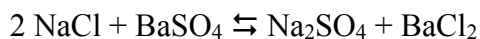
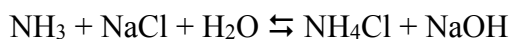
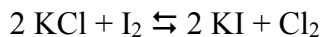




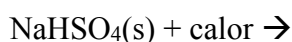
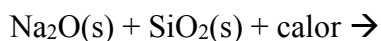
6.12- Justifiqueu la diferent *estabilitat* dels següents parells de substàncies:

PbF ₄ i PbI ₄	CF ₆ ²⁻ i SiF ₆ ²⁻	CrO ₃ i Cr ₂ O ₃
-------------------------------------	--	---

6.13- Indiqueu raonadament en quin *sentit* es desplacen les següents *reaccions*:



6.14- *Completeu* i igualeu les següents reaccions:



6.15- Quines reaccions permeten *diferenciar*:

Na ₂ SO ₄ i Na ₂ S ₂ O ₃	Mg(OH) ₂ i Be(OH) ₂	H ₂ O i H ₂ O ₂	HCl(aq) i HNO ₃ (aq)
---	---	--	---------------------------------

6.16- Escriviu les *reaccions* corresponents als següents processos:

a) Acció de la *calor* sobre una mescla de **K₂Cr₂O₇** i **S**.

b) *Obtenció* del **TiCl₄** a partir del **TiO₂**.

c) Acció del **HCl** sobre el *níquel*.

d) *Obtenció* del **Na₂S** a partir de **Na₂SO₄**.

e) Acció de la *calor* sobre el **(NH₄)₂Cr₂O₇**.

6.17- Escriviu les *reaccions* corresponents als següents processos:

a) Acció d'una solució aquosa de **SO₂** sobre una solució de **NaIO₃**.

b) Acció de l'*aigua* sobre el **SiF₄**.

c) Acció del **Cl₂** sobre una solució de **Na₂S₂O₃**.

d) Acció del **I₂** sobre una solució de **Na₂S₂O₃**.

e) Acció del HNO_3 sobre el mini, Pb_3O_4 .

6.18- Escriviu les *reaccions* corresponents als següents processos:

a) Acció d'una solució que contingui l'ió Ti^{3+} sobre una solució que contingui ions I^- .

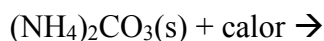
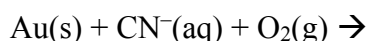
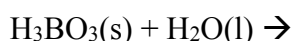
b) Acció del Cl_2 sobre una solució de Na_2CO_3 en calent.

c) Acció d'una solució *molt àcida* de Na_3AsO_4 sobre l'anió I^- .

d) Acció del HNO_3 concentrat sobre l'*estany*.

6.19- Expliqueu com és possible que puguin *coexistir* els ions Cl^- i ClO^- en medi neutre però no en medi àcid.

6.20- *Completeu* les següents reaccions:



6.21- Justifiqueu els següents *fets experimentals*:

a) Es coneix el compost $[\text{BeCl}_2(\text{py})_2]$ en canvi no es coneix el compost $[\text{BCl}_3(\text{py})_2]$.

b) El dimetilsulfòxid, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ es coordina al catió Fe^{3+} per l'*oxigen*, en canvi es coordina al Hg^{2+} pel *sofre*.

c) El $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ és una *base de Lewis* més feble que el $(\text{CH}_3)_2\text{O}$.

d) Quan es dissol el $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ en aigua el *pH* disminueix.

e) El *coure metàl·lic* s'ataca amb HNO_3 però no amb H_3PO_4 .

6.22- Escriviu les *reaccions* corresponents als següents processos:

a) Acció de la *calor* sobre el $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ i sobre el NH_4Cl .

b) Acció del $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sobre una suspensió del AgBr en aigua.

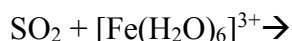
c) Acció de la hidrazina, N_2H_4 , sobre una solució de KI_3 .

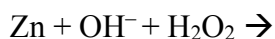
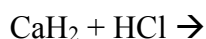
d) Acció dels *àcids no oxidants* sobre les solucions de *polisulfur*.

e) Acció del HNO_3 sobre el Cu_2O .

f) Reacció a *fusió* entre el KHSO_4 i el TiO_2 .

6.23- *Completeu* les següents reaccions:





6.24- Expliqueu com podríeu *obtenir*:

a) **Ti** a partir de **TiO₂**.

b) **H₂O₂** a partir de **BaO₂**.

c) **CoCl₂** a partir de **Co₃O₄**.

d) **PbO** a partir de **PbS**.

6.25- *Expliqueu* per què una solució aquosa de **Al₂(SO₄)₃**

a) en presència de **Mg** desprèn **H₂**,

b) en presència de **Na₂S** es forma un precipitat que no conté sofre, i

c) en afegir **Na₂S₂O₃** es forma un precipitat que sí que conté sofre.

6.26- Expliqueu raonadament la diferent *estabilitat* dels següents parells de substàncies:

NCl ₅ i PCl ₅	ClBr ₇ i IF ₇	CH ₃ SiOCH ₃ i CH ₃ COCH ₃	Al ₂ O ₃ i Au ₂ O ₃	NiF ₃ i NiI ₃
-------------------------------------	-------------------------------------	--	---	-------------------------------------

6.27- *Comenteu* les següents afirmacions:

a) Les solucions aquoses de **Fe²⁺** són *menys àcides* que les de **Fe³⁺**.

b) El *sodi* s'obté per reducció electrolítica de solucions aquoses de **NaCl**.

c) El **HF** és un àcid fort com a conseqüència de l'elevada *electronegativitat* del fluor.

6.28- *Comenteu* les següents afirmacions:

a) Tots els *àcids de Lewis* són deficients d'electrons.

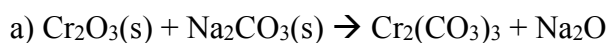
b) L'addició, per separat de CF₄ i SbF₅ a **HF líquid** produeix un augment de l'*acidesa*.

c) L'*aigua* és més *oxidant* en medi àcid que bàsic.

6.29- Justifiqueu per cada parell de substàncies quina és la més *estable*:

IF ₅ i FI ₅	I ₃ ⁺ i Cl ₃ ⁺	S ₂ O ₆ ²⁻ i S ₂ O ₈ ²⁻	BeCO ₃ i CaCO ₃	NiO i PtO
-----------------------------------	--	---	---------------------------------------	-----------

6.30- Expliqueu raonadament quina o quines de les següents reaccions són *incorrectes*:

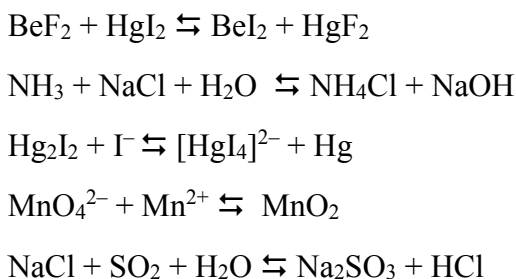


- c) $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$
 d) $\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 e) $\text{Cu}_2\text{O} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{CuNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

6.31- Indiqueu en quin *sentit* es desplacen les següents *reaccions*:

- a) $\text{AgF} + \text{LiI} \rightleftharpoons \text{AgI} + \text{LiF}$
 b) $2 \text{Fe}(\text{SCN})_3 + 3 \text{Fe}(\text{OCN})_2 \rightleftharpoons 3 \text{Fe}(\text{SCN})_2 + 2 \text{Fe}(\text{OCN})_3$
 c) $\text{SO}_2(\text{aq}) + 4 \text{HCl}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{SCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 d) $2 \text{SO}_4^{2-} + 10 \text{H}^+ + 8 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 4 \text{Cl}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$
 e) $\text{RbBr} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{RbOH} + \text{HBr}$

6.32- Justifiqueu raonadament en quin *sentit* es desplacen les següents *reaccions*:



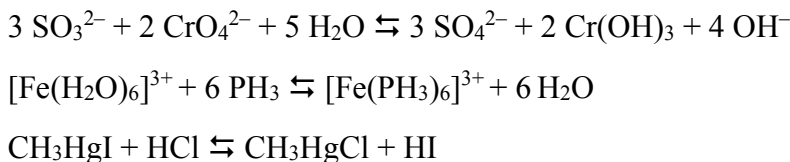
6.33- Expliqueu l'acció de les *solucions bàsiques* sobre les següents espècies:

I_2	Zn	P_4	As_2O_5	NaHSO_4
--------------	----	--------------	-------------------------	------------------

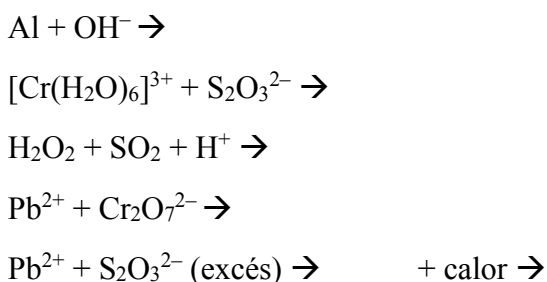
6.34- Indiqueu raonadament quines d'aquestes espècies *poden existir en aigua*:

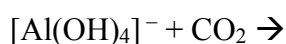
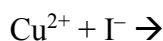
SO_3^{2-}	O^{2-}	Br^-	HClO_3	F_2	SOCl_2	Al_2S_3	O_2
--------------------	-----------------	---------------	-----------------	--------------	-----------------	-------------------------	--------------

6.35- Indiqueu en quin *sentit* estaran desplaçades les següents reaccions:

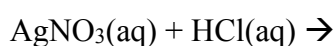
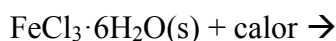
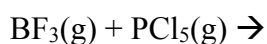
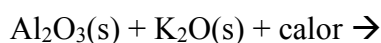
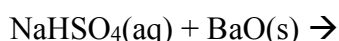
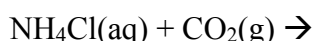
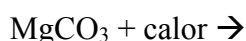
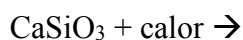


6.36- Completeu les següents reaccions:





6.37- Indiqueu quines de les següents *reaccions* són *possibles*, i si són de *tipus* àcid-base especifiqueu quina espècie actua coma àcid i quina com a base. Per les reaccions que no són possibles indiqueu quin és el motiu.



6.38- Justifiqueu els següents *fets experimentals*:

- El **NF₃** no presenta *propietats donadores* mentre que el **PF₃** forma complexos amb metalls de transició.
- El **TiCl₃** descompon fàcilment mentre que el compost **TiI₃** és estable.
- El *marbre* (CaCO₃) s'ataca amb *sulfumant* (HCl(aq)) però no s'ataca amb *lleixiu* (NaClO(aq)).
- El **Mg** s'ataca amb *àcids* mentre que el **Al** s'ataca amb *àcids* i *bases*.

6.39- Indiqueu si poden *coexistir* en solució aquosa:

Hg ₂ (NO ₃) ₂ i KI	FeCl ₃ i KI	K ₂ Cr ₂ O ₇ i NaOH	NaS _x i HCl	Pb(NO ₃) ₂ i Na ₂ S
--	------------------------	--	------------------------	---

6.40- Justifiqueu els següents fets *experimentals*:

- El **F₂** reacciona amb la plata formant AgF₂ mentre que els altres halògens, **X₂**, també reaccionen però formen AgX.
- L'addició de **KI** a una solució aquosa d'una *sal de Cu(II)* produeix un precipitat de CuI.
- El **I₂** no és *soluble* en aigua, però es dissol en una solució aquosa de KI.
- Un *foc* provocat per *sodi* no es pot extingir amb aigua.

10.2 Solucions

Alguns dels exercicis poden tenir diverses respostes possibles, aquí se'n dona una però això no descarta que n'hi pugui haver d'altres que també siguin vàlides. Els exercicis que poden tenir més d'una resposta són els de diferenciar entre parells de substàncies, o quan cal fer una separació dels components d'una mescla.

10.2.1. Complexos

S. 1.1- Dos d'aquests complexos tenen $NC = 4$ i per tant la seva geometria pot ser tetraèdrica o planoquadrada. La configuració electrònica del Ni(II) és $3d^8$; per tant, si la geometria és planoquadrada el complex serà diamagnètic, mentre que si té geometria tetraèdrica serà paramagnètic. Per tant, el complex $[NiCl_4]^{2-}$ té una geometria **tetraèdrica** i el complex $[Ni(CN)_4]^{2-}$ té geometria **planoquadrada**. El complex $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ amb $NC = 6$, té geometria **octaèdrica**. En tenir geometries diferents el desdoblament dels orbitals d serà diferent, per tant presentaran diferent color. El color més energètic correspondrà a l'espècie tetraèdrica, que tindrà un desdoblament Δ_t més **petit**. El desdoblament major correspon al complex amb lligands **π -àcid**, el CN^- . Per tant en ser la transició d'electrons entre orbitals d de major energia que en els altres, el color del compost serà el de menor energia.

S. 1.2- a) El Ni(II) és un ió d^8 , en aigua forma complexos octaèdrics, per tant la configuració electrònica del $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ serà $(t_{2g})^6(eg)^2$ i per tant té **2 electrons desaparellats**. Com que amb NH_3 i amb etilendiamina "en" tenen el mateix nombre de coordinació vol dir que aquests complexos també són octaèdrics $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ i $[Ni(en)_3]^{2+}$ i tenen la mateixa configuració electrònica ("en" és un lligand bidentat). El complex amb dimetilgloximat ($dmgH^-$) és **diamagnètic**, el que indica ha de tenir una geometria **planoquadrada**, o sigui nombre de coordinació 4, $[Ni(dmgH)_4]^{2-}$. Per ions d^8 en un entorn octaèdric no hi ha la possibilitat de tenir configuració electrònica d'espín alt o baix,.

b) El color observat és el complementari de l'absorbit i l'energia absorbida decreix de lila a vermell. Color **observat (absorbit)**: **H_2O verd (vermell)**, **NH_3 blau (taronja)**, **en lila (groc)** **$dmgH^-$ vermell (verd)**. Per tant la transició més energètica correspon al verd, al complex amb dimetilgloximat, el complex planoquadrat. I entre els complexos octaèdrics el que presenta un Δ_o major és el complex amb etilendiamina.

c) El complex $[Ni(en)_3]^{2+}$ presenta **isomeria òptica**.

S. 1.3- a) El lligand CN^- és de **camp fort**, Δ_o gran; el Mn en aquests complexos té diferents estats d'oxidació: Mn(III) d^4 , Mn(II) d^5 , Mn(I) d^6 . La configuració electrònica serà: $(t_{2g})^4$, $(t_{2g})^5$ i $(t_{2g})^6$. Per tant en el cas del complex de **Mn(III)** hi ha **2 electrons desaparellats**, en el cas de **Mn(II)** tan sols **1** i quan és **Mn(I)** **no té electrons desaparellats**. Per tant, sí que es poden diferenciar segons les seves propietats magnètiques.

b) Com que l'estat d'oxidació del metall és diferent també ho és el Δ_o : **com més alt l'estat d'oxidació més gran és el Δ_o** .

c) La *distorsió Jahn-Teller* s'observa quan els orbitals tipus e_g tenen *diferent ocupació*. En aquest cas aquests orbitals estan buits en els tres compostos.

S. 1.4- a) El Ni^{2+} és un ió de configuració electrònica d^8 ; el lligand "en" és bidentat, per tant el complex $[Ni(en)_3]^{2+}$ té $NC = 6$, geometria *octaèdrica*; els altres dos complexos tenen $NC = 4$ ja que els lligands són monodentats. Per $NC = 4$ hi ha dues possibles geometries tetraèdrica i planoquadrada. El desdoblament en una geometria tetraèdrica és menor que en una geometria octaèdrica o planoquadrat. Per tant el que absorbeix menor energia (color complementari a l'absorbit) correspon a la geometria tetraèdrica.

Color del compost: $[Ni(en)_3]^{2+}$ *violeta* (absorbeix el *groc*), $[NiBr_4]^{2-}$ *blau* (absorbeix el *taronja*) i $[Ni(CN)_4]^{2-}$ *groc* (absorbeix el *violeta*). L'energia dels colors absorbits correspon al desdoblament d'orbitals d , Δ . Violeta > groc > taronja, per tant $CN^- > Br^-$ com ja era d'esperar segons la sèrie espectroquímica. Per tant, el complex $[NiBr_4]^{2-}$ té geometria *tetraèdrica* i el complex $[Ni(CN)_4]^{2-}$ *planoquadrada*.

b) $[Ni(en)_3]^{2+}$ octaèdric, espín $S = 1$ (nombre d'electrons desaparellats $n = 2$), moment magnètic efectiu = $\mu_{ef} = 2 [S(S+1)]^{1/2} = [n(n+2)]^{1/2} = 2,83 \text{ MB}$ (MB = magnetó de Bohr).

$[NiBr_4]^{2-}$ tetraèdric, també té $S = 1$ i per tant el mateix moment magnètic efectiu **2,83 MB**.

$[Ni(CN)_4]^{2-}$ planoquadrat, *diamagnètic* ja que $S = 0$.

c) $[Ni(en)_3]^{2+}$ presenta *isomeria òptica*. Els complexos amb $NC = 4$ tenen una geometria preferent amb aquests lligands, per tant es fa difícil pensar que es pugui trobar el mateix compost en les dues geometries, per tant no presenten isomeria.

S. 1.5- El Fe^{2+} és un ió d^6 , el complex $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ és *paramagnètic*, espín alt, camp feble, té $S = 2$, presenta 4 electrons desaparellats. El complex $[Fe(CN)_6]^{4-}$ és *diamagnètic*, $S = 0$, de camp fort, com és lògic ja que és un *ligand π -àcid*, té tots els electrons aparellats.

El *color verd* del compost indica que ha *absorbit* el *vermell* que és el color de menor energia. El *color groc* vol dir que ha *absorbit* el *violeta*, color de major energia.

$$EECC(\text{camp feble, } H_2O) = (-2/5 \Delta_o) 4 + (3/5 \Delta_o) 2 + P = -2/5 \Delta_o + P$$

$$EECC(\text{camp fort, } CN^-) = (-2/5 \Delta_o) 6 + 3 P = -12/5 \Delta_o + 3 P$$

S. 1.6- a) El Co^{3+} és un ió d^6 , si el complex és *diamagnètic* implica que és de camp fort, espín baix. El lligand NH_3 crea un Δ_o *intermedi*, el Co^{3+} crea un Δ_o *gran*, per tant és aquest el que marca que el complex sigui d'espín baix.

b) Per aconseguir un complex *paramagnètic* s'hauria d'emprar un *ligand de camp feble*, un halur, però com que el Co^{3+} és *oxidant* no pot ser qualsevol halur, ha de ser *fluorur*, que és l'únic al que no podria oxidar.

S. 1.7- a) Quan el $NC = 4$, hi ha dos possibles geometries, tetraèdrica i planoquadrada. El Ni^{2+} i Pd^{2+} són ions d^8 , per tant si el complex té geometria *tetraèdrica* hi ha 2 electrons

desaparellats i és *paramagnètic*, que és el que passa amb el Ni(II); si la geometria del complex és *planoquadrada* no hi ha electrons desaparellats i el complex és *diamagnètic*, que es correspon amb el complex de Pd(II).

b) El complex *planoquadrat* presenta *isomeria geomètrica*: isòmer *cis* i isòmer *trans*.

S. 1.8- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ és Fe^{3+} un ió d^5 , amb lligand de *camp fort*, $S = 1/2$, $\mu_{\text{ef}} = 1,7$ MB.

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ és Fe^{2+} un ió d^6 amb un lligand de *camp fort*, $S = 0$, $\mu_{\text{ef}} = 0$.

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, ió d^6 amb lligand de *camp feble*, $S = 2$, $\mu_{\text{ef}} = 4,9$ MB.

S. 1.9- L'única espècie *aniònica* és el Cl^- , per tant com que n'hi ha tres, és un compost de Co^{3+} . El NH_3 només pot ser *ligand*, el Cl^- pot actuar com a *ligand* o com a *contra-anió*. La molècula d'aigua H_2O pot actuar com a *ligand* o ser de *crystal·lització*. El AgNO_3 reacciona amb els *clorurs iònics*. Per tant **A** és el compost $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i **B** és $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$. Hi ha *isomeria cis* i *trans*. Per tal de que donin moment dipolar diferent de zero en el cas del compost **B** cal que sigui l'isòmer *cis*. En el compost **A** l'isòmer *trans* també donaria moment dipolar diferent de zero, ja que els enllaços Co-Cl i Co-OH₂ tenen polaritat una mica diferent. Per tant amb la informació que es dona, pel compost **A** *no es pot saber* si correspon l'isòmer *cis* o al *trans*; si el moment dipolar fos proper a zero seria l'isòmer *trans* i si fos més gran seria l'isòmer *cis*. Els isòmers *cis* poden reaccionar amb *ligands bidentats* com oxalat o etilendiamina.

S. 1.10- El Cr^{2+} és un ió d^4 ; pot tenir configuració electrònica d'*espín alt*, $t_{2g}^3 e_g^1$, o d'*espín baix*, t_{2g}^4 . Quan és d'*espín alt* hi ha 4 electrons desaparellats mentre que si és d'*espín baix* n'hi ha només 2. Per tant el *moment magnètic efectiu* és *diferent*. El lligand que provoca un menor desdoblament és el NH_3 , que donarà la configuració electrònica d'*espín alt*. El CN^- és un lligand *π -àcid*, per tant de camp fort, el desdoblament és gran i dona *espín baix*, menor moment magnètic.

S. 1.11- Co^{3+} la seva configuració electrònica és d^6 , geometria octaèdrica: *espín baix*, $S = 0$, correspon al complex $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$; *espín alt*, $S = 2$, serà el complex $[\text{CoF}_6]^{3-}$.

Co^{2+} té una configuració electrònica d^7 , per una geometria tetraèdric $S = 3/2$ i correspon al complex $[\text{CoCl}_4]^{2-}$.

Fe^{3+} té configuració electrònica d^5 , per una geometria octaèdrica, d'*espín baix* $S = 1/2$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

S. 1.12- Com que hi ha tres lligands de cada tipus els *isòmers geomètrics* seran *mer* i *fac*. El lligand que reacciona amb l'*àcid* és un dels *nitrits*. En l'isòmer *mer* els grups nitro es troben en les posicions axials i en una de les posicions del pla: si el que reacciona és el grup que està en posició axial els altres dos grups nitro queden en *cis*, però si el que reacciona és el que està en el pla, els altres dos grups nitro queden en *trans*. Per tant a partir de l'isòmer *mer* s'obté una *barreja* d'isòmers *cis* i *trans*. O sigui que **B** és l'isòmer *mer*.

En el cas de l'isòmer *fac*, tant si el que reacciona és el que es troba en la posició axial com si és un dels del pla, el resultat sempre és que els altres dos grups nitro queden en *cis*. Per tant, **A** és l'isòmer *fac*.

S. 1.13- Són complexos octaèdrics amb el mateix ió metàl·lic per tant les propietats magnètiques canvien perquè un és de camp fort (espín baix) i l'altre de camp feble (espín alt). El Co(III) és un ió d^6 , si és de *camp fort*, la configuració electrònica és $(t_{2g})^6$ $S = 0$, *diamagnètic*, per tant el complex amb NH_3 . El complex amb F^- és de *camp feble*, la configuració electrònica $(t_{2g})^4(e_g)^2$ i $S = 2$. El color depèn del Δ_o : $\Delta_o(NH_3) > \Delta_o(F^-)$. El complex amb NH_3 és de color *groc-taronja*, per tant *absorbeix* el *blau-lila*. El complex amb F^- és de color *blau*, per tant *absorbeix taronja*. Energia *blau-lila > taronja*, concorda amb el Δ_o de cada complex.

10.2.2. Àcid-Base

S. 2.1- El **MgO** és un òxid *bàsic* ja que és un òxid d'un metall, en contacte amb aigua forma $Mg(OH)_2$. El **CO₂** és un òxid d'un no metall per tant és *àcid* i en contacte amb aigua formaria el H_2CO_3 (tot i que aquesta espècie és menys estable que el $CO_2(aq)$). El **P₄O₁₀** és també un òxid de no metall, per tant és un *àcid*, en reaccionar amb aigua forma l'oxoàcid H_3PO_4 . **Al₂O₃** és un òxid *amfòter* ja que és un òxid d'un metall del bloc p i amb una relació q/r gran.

S. 2.2- L'anió fosfat PO_4^{3-} tindrà una reacció d'*hidròlisi bàsica*, o sigui pH bàsic, mentre que el HPO_4^{2-} tindrà un *pH gairebé neutre*. La constant d'equilibri de la reacció d'hidròlisi és $K_h = K_w/K_a$. Per la reacció de l'anió fosfat $K_h(PO_4^{3-}) = K_w/K_{a3}$. També es pot escriure de la forma: $pK_h(PO_4^{3-}) = pK_w - pK_{a3} = 14 - 12,3 = 1,7$. Per tant la reacció està molt desplaçada. En el cas de l'hidrogenfosfat, HPO_4^{2-} , hi ha dues possibles reaccions: la reacció d'*acidesa*, desprotonació de l'anió, amb la constant d'equilibri K_{a3} , i la reacció d'*hidròlisi* que té un $pK_h(HPO_4^{2-}) = pK_w - pK_{a2} = 14 - 7,2 = 6,8$. Dels dos equilibris el que té la constant més gran és el que ens condiciona el pH, que en aquest cas és la reacció d'hidròlisi, per això el pH esperat és aproximadament neutre.

S. 2.3- En la sèrie SiX_4 el caràcter *àcid de Lewis* es basa en els *orbitals d buits* del **Si**. Com *més electronegatiu* és **X** menys densitat electrònica hi haurà al voltant del Si i per tant tindrà més facilitat per actuar com àcid de Lewis, formant un enllaç amb algun altre àtom que aporti dos electrons. En la sèrie dels BX_3 hi ha una variació irregular. En el cas del B que actua com a *àcid de Lewis* vol dir que fa servir l'*orbital 2p buit* que l'hi queda. Entre **BCl₃** i **BBr₃** segueix la mateixa pauta que en els SiX_4 , depenent de l'*electronegativitat* de **X**. L'*anomalia* és el **BF₃** que té molt menys caràcter àcid de Lewis del que es podria esperar segons l'electronegativitat del fluor. Això és degut a que per tal de complir l'octet es forma un doble enllaç B-F, enllaç $p\pi-p\pi$, que està deslocalitzat entre les tres posicions. Per tant si està formant aquest enllaç amb l'orbital 2p buit no el té tant disponible per enllaçar-se amb altres àtoms donadors d'electrons. En ser l'enllaç B-F més curt que el B-Cl, la formació de l'enllaç π deslocalitzat és més favorable que en el cas del compost BCl_3 .

S. 2.4- El *radi* del **La > Fe**; com que aquests elements tenen el mateix estat d'oxidació el radi dels seus ions segueix la mateixa gradació. Per tant, el Fe^{3+} és més polaritzant que el La^{3+} , per això el seu òxid, **Fe_2O_3** , té caràcter *amfòter* mentre que el **La_2O_3** és *bàsic*.

El **NCl_3** presenta un parell d'electrons solitari sobre el N, per tant és una *base de Lewis*. En canvi en el **BCl_3** el B té un orbital 2p buit, per tant pot actuar com *àcid de Lewis*; tot i que hi ha un cert caràcter d'enllaç $\pi(\text{B}-\text{O})$ deslocalitzat entre els tres enllaços, és més favorable la formació d'un enllaç senill amb alguna altra espècie que actuï com a base, per exemple NCl_3 , formant $\text{Cl}_3\text{N}-\text{BCl}_3$.

S. 2.5- El **P** és un *no metall*, per tant el seu òxid, **P_4O_6** , és *àcid*, en canvi el **Bi** és un *metall* per tant el seu òxid, **Bi_2O_3** és *bàsic*.

En els oxoàcids del Cl, **HClO_x** , com *més O* té, més deslocalitzada està la càrrega negativa quan es desprotona l'oxoàcid; per tant, més desplaçat està l'equilibri. Així doncs l'*acidesa* **$\text{HClO}_2 > \text{HClO}$** .

L'anió sulfat prové de l'espècie àcida HSO_4^- que té una constant força gran, o sigui que la reacció d'*hidròlisi* de l'anió **SO_4^{2-}** té una constant d'equilibri (hidròlisi *bàsica*) *molt petita*, el que indica que està molt poc desplaçat. La solució serà *pràcticament neutre*. En canvi l'anió **SO_3^{2-}** prové d'un àcid feble, per tant sí que presenta reacció d'*hidròlisi bàsica*, el seu pH és bàsic.

Aquestes sals de ferro en solució aquosa donaran la formació d'aquocomplex, **$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$** i **$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$** . El **pH** de la solució dependrà del *poder polaritzant* del catió (*q/r*); com més polaritzant sigui més afavorida està la desprotonació d'una de les molècules d'aigua, donant la reacció d'*hidròlisi àcida*. Com que el **Fe^{3+}** és més polaritzant que el Fe^{2+} la seva solució serà més àcida.

S. 2.6 a) Cal mirar la relació *q/r*: $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) > \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) > \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) > \text{Na}^+(\text{aq})$.

b) Cal mirar l'*estat d'oxidació* de l'*àtom central*: $\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_4\text{SiO}_4$.

c) Depèn del *caràcter metàl·lic* o no metàl·lic: $\text{SO}_3 > \text{B}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{BaO}$.

S. 2.7- a) La solució de **KI** és *neutre*; el **HgO** en aigua forma $\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$ i OH^- per tant el **pH** *augmenta*, la solució es torna bàsica.

b) La solució de **AgNO_3** té pH *neutre* i el **NH_4NO_3** en dissoldre'l en aigua dona els dos ions: NH_4^+ que té caràcter *àcid* i NO_3^- que és neutre. Per tant el **pH** de la solució *disminueix*, la solució es torna àcida.

c) El **$\text{Al}(\text{OH})_3$** té caràcter amfòter i actua com àcid de Lewis formant l'anió **$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$** per tant disminueix la quantitat de OH^- en el medi, així que l'*acidesa* augmenta; de totes formes és més correcte dir que la *basicitat disminueix*.

d) El **Na_3N** es dissol i l'anió nitrur reacciona amb l'aigua formant NH_3 i OH^- . Per tant la solució passa de tenir pH neutre a presentar **pH bàsic**.

S. 2.8- Anant de medi àcid a bàsic: H_3PO_4 ; H_2PO_4^- ; HPO_4^{2-} ; PO_4^{3-} .

TiO^+ (en medi molt àcid); en un gran interval de pH es troba com TiO_2 ; a pH molt bàsics TiO_3^{2-} .

Com que el Ba(OH)_2 és soluble i no té caràcter amfòter, a qualsevol pH es troba en forma de catió $[\text{Ba(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$.

A pH àcid $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ i a pH bàsic CrO_4^{2-} .

S. 2.9- Zn(II): a pH àcid i neutre $[\text{Zn(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$; en augmentar el pH es van desprotonant molècules d'aigua, fins que precipita Zn(OH)_2 ; en seguir augmentant el pH es redissol i es formen hidroxocomplexos, com el $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$.

P(III): pH àcid H_3PO_3 en augmentar el pH es va desprotonant, passa per H_2PO_3^- i arriba a HPO_3^{2-} . L'hidrogen que queda no és àcid, està unit directament al P, per tant per molt medi bàsic que afegim seguim tenint HPO_3^{2-} .

Br(0): Br_2 existeix en medi àcid i neutre. En augmentar el pH desproporciona donant Br^- i BrO_3^- .

N(-III): NH_3 en medi neutre o bàsic es troba en aquesta forma i en acidificar es forma NH_4^+ .

Be(II): a pH àcid $[\text{Be(H}_2\text{O)}_4]^{2+}$, en augmentar el pH observem la precipitació de Be(OH)_2 i a pH més bàsics es redissol formant $[\text{Be(OH)}_4]^{2-}$.

S. 2.10- **BaO bàsic**: és un òxid d'un element metàl·lic.

Al_2O_3 **amfòter**: òxid d'un metall del bloc p (menor caràcter metàl·lic) i amb caràcter polaritzant (*q/r* gran).

Els òxids dels no metalls tenen caràcter àcid, més gran com més no metàl·lic és l'element: $\text{B} < \text{C} < \text{Cl}$, i la força àcida augmenta amb l'estat d'oxidació de l'àtom central, $\text{B(III)} < \text{C(IV)} < \text{Cl(VI)}$, per tant, els dos factors varien en el mateix sentit i el caràcter àcid: $\text{B}_2\text{O}_3 < \text{CO}_2 < \text{Cl}_2\text{O}_7$.

S. 2.11- La constant d'hidròlisi és la K_b , $\text{p}K_b = 14 - \text{p}K_a$ i per un oxoàcid polipròtic, $\text{p}K_{a1} < \text{p}K_{a2} < \text{p}K_{a3}$. El caràcter **bàsic** $\text{HPO}_4^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_4^-$.

$\text{AsO}_3^{3-} / \text{AsO}_4^{3-}$: en aquest cas l'**estat d'oxidació** de l'àtom central és diferent. Com més gran és l'estat d'oxidació més àcid és l'oxoàcid. Per tant el caràcter **bàsic** del $\text{AsO}_3^{3-} > \text{AsO}_4^{3-}$.

$\text{TeO}_6^{6-} / \text{SO}_4^{2-}$: l'estat d'oxidació de l'element central és el mateix però la **geometria** és diferent. El TeO_6^{6-} té moltes càrregues negatives per tant tindrà molta tendència a protonar-se, serà **més bàsic** que el SO_4^{2-} .

HS^- / I^- : en aquets cas la **força de l'enllaç** E-H depèn del radi de l'element. HI és un àcid fort, per tant no presenta reacció d'hidròlisi, en canvi el H_2S és un àcid feble, el seu oxoanió HS^- presenta reacció d'**hidròlisi bàsica**.

S. 2.12- Segons els valors de pK_b el caràcter bàsic segueix l'ordre $MnO_4^- \ll SO_4^{2-} < CrO_4^{2-} \ll VO_4^{3-}$ (pK_b més gran, vol dir que és menys bàsic). Com més gran és l'*estat d'oxidació* de l'àtom central, més atrau als electrons de l'enllaç E-O (en E-O-H) i per tant facilita la pèrdua del protó, *més àcid*, per tant *menys bàsic* el seu *anió*: **Mn(VII) S(VI) i Cr(VI) V(V)**. Entre els dos elements que tenen el mateix estat d'oxidació, en ser el **S** un *no metall* i el **Cr** un *metall*, l'electronegativitat del S és més gran, atrau més electrons de l'enllaç S-O, que el Cr. Per tant, el poder atraient d'electrons de l'enllaç E-O segueix l'ordre $Mn(VII) > S(VI) > Cr(VI) > V(V)$. En polaritzar-se més l'enllaç E-O, s'afavoreix la desprotonació de E-O-H, per tant presenta major caràcter àcid, i l'espècie $E-O^-$ presenta menor caràcter bàsic.

S. 2.13- La base més forta és la forma totalment desprotonada, el SeO_4^{2-} .

L'àcid clòric, $HClO_3$, és més fort que l'àcid clorós, $HClO_2$, ja que el Cl té un estat d'oxidació més elevat, i per tant és més electronegatiu, així que el ClO_2^- és *bàsic* i el ClO_3^- no té caràcter bàsic.

Cu^{2+} i Ca^{2+} : en aquest cas, parlar del caràcter àcid-base de les solucions depèn de si el catió solvatat $[M(H_2O)_6]^{2+}$ presenta reacció d'*hidròlisi àcida*. La reacció d'hidròlisi depèn del poder polaritzant del catió M^{2+} . El Cu^{2+} és *més polaritzant (Zet/r)* que el Ca^{2+} , per tant aquest últim no presenta reacció d'hidròlisi (solució neutre), en canvi el Cu^{2+} sí (solucions *lleugerament àcides*).

Na_2O i Na_2S : quan es dissolen en aigua, en el primer cas es forma $NaOH$ i en l'altre $NaHS$, per tant, és més bàsica la solució obtinguda amb **Na_2O** .

$[Fe(OH)(H_2O)_5]^+$ i $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$: aquests dos complexos tenen ió metàl·lic en estat d'oxidació diferent; és *més polaritzant el Fe^{3+}* que el Fe^{2+} , per tant la desprotonació de la segona molècula d'aigua, donant medi àcid, és més favorable pel $Fe(III)$, o sigui que la solució de $[Fe(OH)(H_2O)_5]^+$ és la *menys àcida*.

S. 2.14- $BeCl_2$: *àcid*, ja que el catió Be^{2+} és molt polaritzant (relació *q/r gran*; $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ té reacció d'hidròlisi àcida. **$NaHCO_3$:** *gairebé neutre*, certa hidròlisi bàsica de l'anió (la $K_h > K_{a2}$). **$NaBr$:** *neutre*, no hi ha reacció d'hidròlisi. **KNO_2 :** bàsic, *hidròlisi bàsica de l'anió*. **K_2O :** *fortament bàsica*, ja que es forma KOH .

S. 2.15- Na_2S : bàsica, *hidròlisi bàsica* de l'anió. **Na_3PO_4 :** bàsica, *hidròlisi bàsica* de l'anió. **SO_2 :** *àcida*, és un oxoàcid, $H_2SO_3(aq)$. **$KMgF_3$:** bàsica degut a la *hidròlisi bàsica* de l'anió fluorur. **NH_4NO_3** àcida, degut a la *hidròlisi àcida* del catió amoni.

S. 2.16- $SnCl_2$ i $PbCl_2$: el *poder polaritzant* de $Sn^{2+} > Pb^{2+}$, per tant, més desplaçada la reacció d'*hidròlisi àcida* del $[M(H_2O)_6]^{2+}$. O sigui que les solucions de $SnCl_2$ són més àcides que les de $PbCl_2$.

P_4O_6 i Bi_2O_3 : l'òxid del no metall (**P_4O_6**) en aigua forma l'oxoàcid (H_3PO_3), per tant medi *àcid*, mentre que l'òxid del metall (**Bi_2O_3**) forma l'hidròxid ($Bi(OH)_3$), per tan *bàsic*.

HClO i HClO₂: els dos són àcids, però com més alt és l'*estat d'oxidació* del Cl més fort és l'àcid: **HClO₂ > HClO**.

Na₂SO₄ solució *gairebé neutre*, l'anió sulfat té molt poc caràcter bàsic, en canvi l'anió sulfit presenta hidròlisi bàsica, per tant la solució de **Na₂SO₃** es *bàsica*.

FeCl₃ i FeCl₂: la hidròlisi àcida és més important com més *polaritzant* és el catió. La solució *més àcida* és la de **FeCl₃**.

10.2.3. Redox

S. 3.1- Les propietats redox del **H₂O₂** són degudes a l'anió peròxid que té un estat d'oxidació intermedi entre els dos més estables: 0 i -2. Així que pot actuar com a *oxidant* (reduint-se a **H₂O**) o com a *reductor* (oxidant-se a **O₂**).

Quan reacciona amb l'anió **MnO₄⁻** com que el Mn ja està en el seu màxim estat d'oxidació Mn(VII) no es pot oxidar més, per tant el MnO₄⁻ actua com a oxidant, reduint-se i el **H₂O₂** *s'oxida* alliberant-se **O₂**.

Quan reacciona amb el **I⁻** aquesta espècie no es pot reduir més, només pot oxidar-se. Com que el I està a la part baixa del grup, l'electró no està molt atret, o sigui que té bastanta facilitat per oxidar-se i formar I₂, per tant el **H₂O₂** és el que ha actuat com a oxidant, reduint-se a **H₂O**.

S. 3.2- Metalls nobles: Pt i Ag. El **Pt** és el que costa més d'oxidar. Caldrà fer servir *aigua règia*. La **Ag** és menys noble, *E°* menor, amb **HNO₃** ja es pot oxidar. Sn, Zn, Pb tenen *E°* < 0 es poden atacar amb HCl. Per tant l'atac amb aquest àcid no ens permet diferenciar-los. El **Sn** es pot atacar amb **HNO₃** i passa a **SnO₂**. Per tant es diferencia de la Ag en que precipita el SnO₂, mentre que el catió Ag⁺ queda en solució.

El **Zn** es pot atacar amb **NaOH** ja que el Zn(OH)₂ té caràcter amfòter i es redissol formant complexos **[Zn(OH)₄]²⁻**. El **Pb** quan s'ataca amb **HCl** en refredar precipita el PbCl₂.

S. 3.3- Ag⁺ i Cu²⁺: *no* hi ha *reacció* ja que tots dos elements estan en el seu màxim estat d'oxidació estable.

Fe³⁺ i HNO₃: *no* hi ha *reacció*, tot i que el HNO₃ és molt oxidant, però el Fe ja està en el seu màxim estat d'oxidació estable.

Au i Al³⁺: *no* hi ha *reacció* ja que el catió Al³⁺ no té caràcter oxidant i el Au és un metall noble, pel que per atacar-se requereix un bon oxidant.

Cl₂ i Fe²⁺: *sí* que hi ha *reacció*. El Cl₂ és un bon agent oxidant i pot oxidar al Fe²⁺ a Fe³⁺, reduint-se a Cl⁻.

Cl₂ i Fe³⁺: *no* hi ha *reacció* ja que tot i que el Cl₂ és molt oxidant no pot oxidar més al Fe³⁺ que està en l'estat d'oxidació més estable.

MnO₄⁻ i **H₂O**: l'anió permanganat és oxidant en medi àcid. En medi neutre el seu poder oxidant és molt més baix. Les solucions aquoses de KMnO₄ són *bastant estables*.

S. 3.4- El fet de que Be i Mg tinguin un *E°* negatiu indica que aquests metalls es poden oxidar amb facilitat. Ara be el comportament dels ions M²⁺ en medi bàsic és diferent per ambdós metalls: el Mg²⁺ en medi bàsic precipita l'hidròxid Mg(OH)₂ que és poc soluble. Per tant la reacció s'atura i no s'observa el despreniment de H₂. En canvi en el cas del beril·li, el **Be(OH)₂** té caràcter *amfòter*, és a dir que en medi bàsic es redissol formant el complex [Be(OH)₄]²⁻, que en ser una espècie iònica queda en solució i no adherida al metall com en el cas del Mg(OH)₂. Per tant l'atac del Be amb NaOH pot continuar, desprenent H₂ i formant-se l'hidroxo complex esmentat.

El diferent caràcter àcid-base dels hidròxids M(OH)₂ es pot explicar pel major poder polaritzant del Be²⁺, que té una relació *q/r* (o *Z_{ef}/r*) més gran que el Mg²⁺ i per això té menys caràcter bàsic, concretament té caràcter amfòter.

S. 3.5- Al: no reacciona amb H₂O. Amb **HCl** i amb **NaOH** s'ataca i s'allibera **H₂**; el complex que es forma és diferent, [Al(H₂O)₆]³⁺ i [Al(OH)₄]⁻. Amb HNO₃ es passiva.

Cu: no reacciona amb H₂O, ni amb HCl, ni amb NaOH. Reacciona amb **HNO₃** i formant-se [Cu(H₂O)₆]²⁺ i NO₂ o NO.

Fe: no reacciona amb H₂O, ni HNO₃ (es passiva), ni amb NaOH. Reacciona amb **HCl** formant-se [Fe(H₂O)₆]²⁺ o [FeCl₄]²⁻ (segons la concentració del HCl) i **H₂**.

Au: no reacciona amb cap d'aquest reactius. Caldria fer servir *aigua règia* (HNO₃-HCl).

Zn: no reacciona amb H₂O. S'ataca amb *àcids* formant [Zn(H₂O)₆]²⁺ i amb **NaOH** formant [Zn(OH)₄]²⁻; en tots dos casos s'allibera **H₂**.

S. 3.6- a) El MnO₄⁻ en medi àcid oxida al H₂O₂ a **O₂** reduint-se a **Mn²⁺**.

b) El [Cr(OH)₆]³⁻ s'oxida a **CrO₄²⁻** i el H₂O₂ es redueix a **H₂O**.

c) El [Co(NH₃)₆]²⁺ s'oxida a **[Co(NH₃)₆]³⁺** i el H₂O₂ es redueix a **H₂O**.

S. 3.7- PbO₂ és més oxidant que el SnO₂, per efecte del *parell inert* l'estat d'oxidació estable del plom és Pb(II).

H₂O₂ és *oxidant*, ja que es pot reduir a H₂O; el **H₂S** pot ser *reductor* però no oxidant.

CrO₃ és *oxidant* i el WO₃ estable. En baixar en el grup en el bloc d s'estabilitzen els estats d'oxidació superiors.

El **Br₂** és més oxidant que el I₂ ja que és *més electronegatiu* i la forma reduïda és més estable.

Co³⁺ és *oxidant*; en anar cap a la dreta de la TP la *Z_{ef}* augmenta i per tant estan més estabilitzats els estats d'oxidació menors.

10.2.4. Identificació de compostos

S. 4.1- Provar la *solubilitat en aigua*: el **BaCl₂** és soluble. Els que no es dissolen en aigua els tractaríem amb **HCl**. El que es dissolgui és el **BaCO₃** ja que l'anió carbonat es pot protonar formant H₂CO₃ que és un àcid feble i que a més descompon donant CO₂ + H₂O; com que el CO₂ és un gas s'allibera i es desplaça l'equilibri de solubilitat, dissolent-se el BaCO₃. En el cas del BaSO₄ no es dissol per dos motius: el H₂SO₄ és un àcid fort, i la *K_{a2}* és força gran, per tant pràcticament no es protona; tampoc formaria una espècie volàtil per tant no afavoriria el desplaçament de l'equilibri. O sigui que el sòlid que no es dissol en aigua i tampoc reacciona amb HCl és el BaSO₄.

S. 4.2- En afegir **NH₃**, com que dona medi bàsic precipita el **Fe₂O₃·nH₂O** que és molt insoluble en aigua. Per *dissoldre'l* s'ha de fer servir *àcid*, ja que és un òxid bàsic. En principi és amfòter però és molt insoluble i en base només es pot dissoldre en condicions extremes, com per exemple, fent una disgregació bàsica.

S. 4.3- Es poden diferenciar pel **pH** de les seves solucions. El KHSO₄ és una sal àcida, pH àcid. Una altra forma és *escalfant* els dos sòlids per separat. En escalfar el K₂SO₄ l'únic que s'observa és la fusió de la sal. En canvi en escalfar **KHSO₄** es dona la *descomposició tèrmica*, amb la formació primer del K₂S₂O₇ i H₂O i posteriorment la descomposició del K₂S₂O₇ per donar K₂SO₄ i SO₃. El gasos formats, H₂O i SO₃ donaran la formació de H₂SO₄. Per tant a la boca del tub d'assaig les gotes tindran pH àcid.

S. 4.4- L'anió nitrat no presenta hidròlisi ja que prové d'un àcid fort, en canvi l'anió *sulfur* prové d'un àcid feble, per tant dona *hidròlisi bàsica*. Per tant, el NaNO₃ donaria pH neutre mentre que el **Na₂S** donaria **pH molt bàsic**. Una altra forma és afegir alguna sal d'un catió que pugui precipitar amb sulfur, per exemple afegint **Pb(NO₃)₂** a la solució que conté sulfurs precipitarà **PbS**.

S. 4.5- a) En afegir *àcid* a les solucions aquoses d'aquestes sals la que conté el **S₂O₃²⁻** s'enterboleix degut a que l'anió tiosulfat descompon en medi àcid, donant **S** (precipitat blanquinós) i formant **SO₂** aquós.

b) En afegir **NaOH** el **Be(OH)₂** es redissol ja que té caràcter *amfòter* i el **Mg(OH)₂** no, ja que té caràcter *bàsic*. El catió Be²⁺ és molt més polaritzant que el Mg²⁺, per això el seu hidròxid és amfòter.

c) Aquests dos compostos tenen el S en diferent estat d'oxidació. Tots dos s'hidrolitzen en aigua formant **HCl** i un oxoàcid del S, però l'oxoàcid és diferent:

$\text{SO}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (aq) es pot comprovar la presència de sulfats afegint **BaCl₂** i precipita BaSO₄.

$\text{SOCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HCl} + \text{“H}_2\text{SO}_3\text{”}$ (SO₂ + H₂O) per comprovar-ho cal veure el seu caràcter reductor, per exemple afegint **I₂** desapareix la coloració deguda al I₂ (I₃⁻ en solució) degut a que es redueix a I⁻.

S. 4.6- a) Per diferenciar Na i Zn es pot fer servir *aigua*. El **Na** en ser un element del bloc s és *molt reactiu* en aigua, hi ha reacció redox, donant **H₂** gas i **NaOH**; en canvi el Zn té molt menys caràcter metàl·lic, ja que està més proper al bloc p en la taula periòdica, té menor energia de ionització i per tant costa més d'oxidar. A més el seu hidròxid, Zn(OH)₂, és insoluble, per tant, si comences a reaccionar el Zn amb els protons de l'aigua formaria el Zn(OH)₂ que es dipositaria a sobre del metall, i bloquejaria la reacció. Per tant no reacciona amb aigua.

b) NH₄Cl i NaCl són dues sals solubles en aigua, la diferencia és que la *sal amònica* donarà una solució amb caràcter *àcid*. Determinant el pH de la solució ja es pot deduir quina solució correspon a la sal amònica. Si es vol diferenciar per medi d'una reacció química, es pot afegir una base, per exemple **NaOH** i en esclafar es desprendrà **NH₃**, un gas que donarà pH bàsic en un paper indicador humit i a més té una olor característica.

c) La diferència entre les dues sals (NH₄)₂S i (NH₄)₂S_x radica en l'anió que presenta diferent estat d'oxidació. L'anió sulfur, **S²⁻** té caràcter *bàsic*, si s'afegeix un àcid formarà **H₂S** un gas que té olor a ous podrits: per identificar-lo s'humiteja un paper de filtre amb una solució de **Pb(NO₃)₂** i en contacte amb el gas sortint, H₂S, es forma en el paper un principat gris brillant de **PbS**. L'anió **S_x²⁻** es caracteritza per *no* ser *estable* en medi *àcid*. Aquest anió té un estat d'oxidació intermedi entre 0 i -2 i desproporciona en medi àcid donant **H₂S** i **S**, que precipita en forma de polsim groc o blanc.

S. 4.7- **H₂SO₄** és la *més àcida* de les tres; amb BaCl₂ precipita **BaSO₄** blanc.

H₂S *olor* desagradable, menys àcida que el H₂SO₄, amb Pb(NO₃)₂ precipita **PbS** gris fosc.

SO₂(aq) o H₂SO₃ amb BaCl₂ també precipita però és menys àcida que la solució de H₂SO₄. És *reductora*, per tant redueix el **I₂** a I⁻, en canvi la solució de H₂SO₄ no redueix al I₂.

S. 4.8- Un element que pot donar compostos taronja, verd o groc, ja fa pensar que és el crom. **A:** (NH₄)₂Cr₂O₇; **B:** N₂; **C:** Cr₂O₃; **D:** NH₃; **E:** CrO₄²⁻; **F:** Ag₂CrO₄; **H:** BaSO₄; **I:** CrK(SO₄)₂·12 H₂O.

S. 4.9- Un element que presenta compostos de color verd, groc i taronja és el crom. **A** és una sal de Cr(III). **B:** Cr(OH)₃ o Cr₂O₃·nH₂O. **C** és un hidroxocomplex, no es pot precisar si té NC = 4 o 6: [Cr(OH)₄]⁻ o [Cr(OH)₆]³⁻. **D** és CrO₄²⁻ i en medi àcid passa a **E:** Cr₂O₇²⁻. La sal que precipita **F** és (NH₄)₂Cr₂O₇ que per descomposició tèrmica dona el gas **G** que és N₂ i el residu **H** que és Cr₂O₃. Fent una disgregació àcida i dissolent la massa obtinguda amb H₂SO₄ cristal·litza l'alum de crom, KCr(SO₄)₂·12H₂O que és el compost **A**.

S. 4.10- Un compost que dona una solució aquosa verd clar pot ser una sal de Fe(II) o de Ni(II). La precipitació en afegir BaCl₂ indica que hi ha sulfats, per tant, **B** és BaSO₄. En afegir NH₃ concentrat es forma un complex de color blau, per tant és de Ni(II), ja que el Fe(II) no forma complexos amb NH₃; així que **D** és [Ni(NH₃)₆]²⁺ i **C** és Ni(OH)₂. Aquest precipitat es forma també en afegir NaOH. En tractar **C** amb HCl concentrat hi ha una reacció àcid-base, com que el color de la solució és diferent a l'inicial, vol dir que es forma un

complex amb clorurs, **F** és $[\text{NiCl}_4]^{2-}$. La suspensió del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ amb NaClO , que és un agent oxidant, oxida el Ni(II) a Ni(III), **E** que és $\text{NiO}(\text{OH})$. Per tant **A** és $\text{Ni}(\text{SO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ i el color de la solució inicial és degut al complex $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

S. 4.11- **A:** $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; **B:** BaSO_4 ; **C:** $\text{Fe}(\text{OH})_2$; **D:** NH_3 ; **E:** $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$; **F:** $\text{Fe}(\text{OH})_3$ o $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; **G:** presència de ions $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ i $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

S. 4.12- La fórmula del compost correspon a un alum, hi ha un catió monovalent i un trivalent. El pH àcid que dona la solució de **A** indica que un dels cations és àcid, NH_4^+ (**C**) i l'altre catió és el que dona el color blau $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. En afegir NaOH la solució verda **D** correspon a un hidroxocomplex, com pot ser $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$. Si es fa servir NH_3 concentrat forma un complex amb aquest lligand $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ de color groc-taronja **E**. El H_2O_2 oxida el Cr(III) a Cr(VI) en medi bàsic així que **F** és CrO_4^{2-} que en afegir àcid forma **G** $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. **A** és $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

S. 4.13- Precipitació de la sal bàsica de coure(II) que pot tenir diferent proporció de carbonat i hidròxid; pel color, blau-verdós, indica que és malaquita, **A** $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Per descomposició tèrmica s'allibera CO_2 (**C**) i H_2O (**D**) i el residu negre és CuO (**B**). Quan **B** es tracta amb àcid, com que és un òxid bàsic es dissol, però en ser HCl concentrat, la $[\text{Cl}^-]$ en el medi és elevada, per tant el complex que forma l'ió Cu^{2+} és $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ de color groc, **E**. En diluir la solució amb aigua, la proporció de Cl^- i H_2O en el medi canvia, i se substitueixen els lligands clorur per lligands aquo: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ de color blau cel, **F**.

S. 4.14- La solució inicial és una sal de cobalt(II), el color rosa és degut al $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. **A:** $\text{Co}(\text{OH})_2$ que en contacte amb l'aire s'oxida donant l'òxid de valència mixta Co_3O_4 ($\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$) o l'òxid de cobalt(III) Co_2O_3 , **B**, que pot oxidar al HCl formant Cl_2 que és **C**. La solució **D** conté el complex $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, en diluir la solució hi ha substitució dels lligands i es recupera l'espècie inicial $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. El gas **C** que és Cl_2 reacciona amb el KI del paper formant I_2 , que és l'espècie **E**.

S. 4.15- Són òxids bàsics per tant es dissolen en àcid. El Cu(II) és estable en solució en canvi el Cu(I) pot desproporcionar si no forma complexos estables. Amb HCl tots dos ions formen complexos $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ groc i $[\text{CuCl}_2]^-$ incolor. Amb H_2SO_4 no hi ha cap lligand que estabilitzi al Cu(I) i *desproporciona* a Cu(0), que precipita, i $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ solució blau cel. Per tant **A:** CuO ; **B:** Cu_2O .

S. 4.16- **A** i **B** són dues sals amb diferent anió: **A** conté l'anió polisulfur, S_x^{2-} , i **B** conté l'anió sulfur, S^{2-} . El gas que es forma **C** és H_2S , i el precipitat **D** és **S**. En medi àcid l'anió polisulfur desproporciona.

S. 4.17- Un element que té dos compostos en fase gas, **A** i **B**, que tenen caràcter àcid, ja indica que és un no metall. En reaccionar **A** i **B** dona **C**: insoluble i groguenc. Per tant **C** és **softre**. O sigui que **A** i **B** són dos compostos moleculars (es troben en forma de gas) que tenen caràcter àcid. En reaccionar donen **S** elemental, estat d'oxidació 0, per tant hi ha reacció de

comproporció entre A i B. Un dels dos gasos ha de tenir el S en estat d'oxidació negatiu i l'altre positiu. Per tant **A** i **B** són: **H₂S** i **SO₂**.

S. 4.18- Una solució que conté manganès i té color rosa-lila fosc ja fa pensar que conté l'anió permanganat, **MnO₄⁻** que és **B**. El sòlid marró **C** correspon al **MnO₂**. Si s'han format aquestes dues espècies simultàniament indica que hi ha hagut una reacció de desproporció, per tant el color de la solució **A** correspon a l'anió manganat, **MnO₄²⁻**.

S. 4.19- Una solució de color rosa és típica de sals de **Co²⁺**, per tant **B** és **[Co(H₂O)₆]²⁺**. En afegir **NH₃**, medi bàsic, precipita **Co(OH)₂** blau o rosa, i en excés d'amoniac es forma solució **H** **[Co(NH₃)₆]²⁺**. En afegir **H₂O₂** hi ha l'oxidació del complex de **Co(II)** a **Co(III)**, **I** és **[Co(NH₃)₆]³⁺**, i la reducció del **H₂O₂** a **H₂O**. En escalfar la solució que conté aquest complex s'allibera **NH₃** i com que el medi és bàsic precipita **Co₂O₃·nH₂O**, que és el compost **K** que és capaç d'oxidar el **HCl** a **Cl₂**. Per tant el compost de partida conté **Co(II)**, un compost que s'ha dissol en àcid, per tant un òxid bàsic. El residu **C** que no és soluble en àcid diluït, pot ser una espècie àcida, insoluble en aigua, per tant, sembla un òxid. Un òxid àcid que es redissol en base, forma una oxosal o un hidroxocomplex, per tant pot ser un òxid metàl·lic, amb poc caràcter metàl·lic i *q/r* gran, ja que no té caràcter bàsic. Que tingui color blanc fa pensar en un metall del bloc p. Precipita un sulfur, color groc, per tant no és ni **PbS** ni **SnS**, sinó que és de **Sn(IV)**, **F** és **SnS₂** que es redissol en excés de sulfur formant la tiosal, **G**, **SnS₃²⁻**; per tant **C** és **SnO₂** i **D** és **SnO₃²⁻** o **[Sn(OH)₆]²⁻**. Per tant **A** és **CoSnO₃** o be **CoO·SnO₂**.

S. 4.20- Primer cal veure quines espècies es poden identificar fàcilment. Per exemple, una reacció amb **HNO₃** que forma un gas **C** de color taronja indica que és reacció redox i que **C** és **NO₂**. Una segona pista és que quan s'escalfa **A** es desprèn **NO**, indica que hi ha algun component de **N** en el compost **A**. Quan s'afegeix cromat a la solució **B** i precipita un compost vermell **F** ja es pot saber que **F** és **Ag₂CrO₄**. Per tant la solució **B** conté ions **Ag⁺**. Sabent això ja es fàcil veure que quan **B** es tracta amb **HCl** i es forma un precipitat blanc **L** aquest és **AgCl** que és soluble en amoniac ja que forma el complex **[Ag(NH₃)₂]⁺**. Quan la solució **J** es tracta amb solució de nitrat de bari el precipitat blanc que es forma **K** correspon al **BaSO₄**. Per tant vol dir que la solució **J** conté ions sulfat. Aquesta solució prové d'haver utilitzat **S₂O₃²⁻** i si s'ha format **SO₄²⁻** s'ha d'haver format també **S²⁻**; o sigui que com que la solució emprada **B** contenia ions **Ag⁺** el precipitat negre **H** és **Ag₂S** i el compost precursor de color blanc **G** serà **Ag₂S₂O₃**. Fins aquí s'ha identificat que el compost **A** conté el catió **Ag⁺**. També s'ha vist que **A** ha de contenir alguna espècie de **N**. Quan es dissol **D** s'obté una solució similar a **B**, és a dir que el compost **D** conté el catió **Ag⁺**. El sòlid negre **E** s'oxida amb **HNO₃** ja que s'allibera el **NO₂** i tornem a tenir **Ag⁺** en solució. Per tant **D** i **E** contenen **Ag**, però en **D** és ja **Ag⁺** en canvi a **E** s'ha d'oxidar, així que **E** és **Ag(0)** i **D** és **AgNO₃**. El compost de partida **A** és **AgNO₂**. En medi àcid el **AgNO₂** forma **HNO₂** que desproporciona en **HNO₃** i **NO** que passa a **NO₂** amb **O₂** o be passa directament a **NO** i **NO₂**. La descomposició tèrmica de **AgNO₂** dona **NO**, **Ag** i **AgNO₃**. La reacció és complexa ja que per una banda el nitrit és poc estables i pot descompondre donant, de forma anàloga al que passa en medi àcid, **AgNO₃**

i NO; per altra banda, el nitrit és reductor, per tant pot reduir a la Ag(I) per donar Ag metàl·lica mentre l'anió nitrit s'oxida a nitrat, formant AgNO₃.

S. 4.21- Un ió metàl·lic que dona un precipitat soluble en calent amb clorurs és el Pb²⁺, per tant **C** és PbCl₂ i **D** és PbSO₄. La solució **B** és oxidant, i en medi àcid té color vermell-taronja però el sòlid **A** és groc, per tant el canvi de color és degut a l'equilibri cromat/dicromat. O sigui que **A** és PbCrO₄ i **B** és una *solució* que conté Pb²⁺ i Cr₂O₇²⁻. La solució **B** amb H₂S dona dues reaccions paral·leles: una reacció redox, en que el dicromat es redueix a Cr(III) i el sulfur s'oxida a S; i una reacció de precipitació del compost **F** que és PbS. La solució verda **E** correspon a [Cr(OH)(H₂O)₅]²⁺, ja que el [Cr(H₂O)₆]³⁺ és blau-lilós. Aquesta solució amb NH₃ diluït precipita **G** que és Cr₂O₃·nH₂O que té caràcter amfòter i es redissol en NaOH en excés, formant **H** [Cr(OH)₆]³⁻. Quan **E** es tracta amb NH₃ concentrat hi ha la formació de **G** però també la formació del complex **I** que és el [Cr(H₂O)(NH₃)₅]³⁺.

S. 4.22- Que doni diferent compost segons la quantitat d'agent reductor, com és el SnCl₂, indica que es tracta del Hg(II): si se'n posa poc s'obté el Hg₂Cl₂ (**F**) i amb excés forma Hg (**G**); en ambdós casos l'estany(II) s'oxida a Sn(IV) que precipita en forma de SnO₂ de color blanc. La solució **C** és [HgCl₄]²⁻ ja que s'ha fet servir aigua règia (HNO₃-HCl → NOCl, Cl₂ i H₂O) que aporta clorurs i és oxidant. **E** és BaSO₄. La solució de **D** és reductora ja que redueix al permanganat i forma sulfat. Per tant **D** és SO₂. **B** és sofre, ja que quan s'escalfa a l'aire dona SO₂. L'aigua règia és oxidant, i ha format S, per tant partiem d'un sulfur, **A** és HgS.

S. 4.23- El polisulfur pot oxidar el Sn(II) a Sn(IV) i precipita el SnS₂ (sulfur d'estany(IV)) **A**. En presència de sulfurs es pot formar la tiosal SnS₃²⁻ que és soluble **B**. Si la solució de SnCl₂ es tracta amb Na₂S com que no té propietats oxidants precipita el SnS, **C** (no hi ha redox) i encara que s'afegeixi excés de Na₂S no es redissol, el Sn(II) menys polaritzant que el Sn(IV) menys tendència a formar tiosals. Similar al que passa amb els òxids, SnO amfòter i SnO₂ àcid i més tendència a formar oxoanions.

S. 4.24- El Al en medi bàsic forma H₂ (gas **A**) i la solució serà l'anió aluminat o un complex [Al(OH)₄]⁻ (solució **B**). En afegir àcid oxàlic, primer hi ha la neutralització del medi bàsic i precipita Al(OH)₃ o Al₂O₃·nH₂O (precipitat blanc **C**). Amb un excés d'àcid oxàlic es forma el complex [Al(C₂O₄)₃]³⁻ (solució incolora **D**). En afegir etanol canvia la polaritat del medi i precipita K₃[Al(C₂O₄)₃] (compost **E**) que en tenir tres lligands bidentats presenta isomeria òptica.

S. 4.25- La sal de partida és CaCO₃. El gas àcid **A** és CO₂, **B** és CaO. El gas bàsic **C** és NH₃. El compost **D** és NaHCO₃. En solució queda NH₄Cl (**E**). El compost **F** és el mateix que el de partida, CaCO₃.

S. 4.26- El Cl₂ és un gas *oxidant*, per tant pot oxidar una solució de KBr i s'observaria la formació de Br₂, de color taronja.

El SO₂ és *reductor*, i pot decolorar una solució de KI₃, ja que redueix el I₂ a I⁻.

El **HI** és *reductor*, es pot oxidar fàcilment amb **H₂O₂** i s'observaria la formació de I₃⁻ de color vermellós.

El **HF** pot formar el *precipitat* de **CaF₂** quan es tracta amb alguna sal càlcica.

El **CO** és *reductor*, pot reduir alguns *òxids metàl·lics* a metall en estat elemental. El CO s'oxida a CO₂.

S. 4.27- **A** és el mini, **Pb₃O₄**. La solució **C** conté **Pb²⁺(aq)** que en presència de KI precipita **PbI₂**, sòlid groc soluble en aigua calenta, **E**. El residu marró **D** és el **PbO₂** que no ha reaccionat. **A** reacciona amb HCl ja que el PbO₂ és oxidant i s'allibera Cl₂; amb el PbO la reacció és àcid base. Per tant la solució contindrà PbCl₂.

El sòlid **B** és **K₂Cr₂O₇**. En medi bàsic predomina la forma *cromat* (**H**), que en barrejar amb la solució **C** que conté Pb²⁺ precipita **PbCrO₄** (**I**). El H₂SO₄ concentrat en fred és un agent deshidratant. Per tant quan reacciona amb **B** es forma **CrO₃**, que és el sòlid vermell **F** i es forma també K₂SO₄. El sòlid **F** per escalfament descompon en O₂ i **Cr₂O₃** que és el sòlid **G**.

S. 4.28- a) **A**: FeS. **B**: Fe²⁺(aq) i **C**: H₂S. **D**: PbS

b) **E**: Cu²⁺(aq) i **F**: NO o NO₂. **G**: Cu(OH)₂. **H**: CuO. **I**: [CuCl₄]⁻.

S. 4.29- H₂SO₄ i H₃PO₄ els dos tenen anions voluminosos que poden precipitar amb cations voluminosos. Hi ha dues diferències importants entre ells: el **H₂SO₄** és un *àcid fort* i quan és *concentrat* i en *calent* és *oxidant*; en canvi el **H₃PO₄** és un *àcid feble* i no té caràcter oxidant. Per tant es pot tractar el **Sn** amb els dos àcids: amb **H₂SO₄** reacciona formant **SnO₂** i **SO₂**, en canvi no reacciona amb àcid fosfòric.

Ag i Au: l'or és més noble que la plata. La **Ag** es pot atacar amb **HNO₃** mentre que el **Au** requereix un agent oxidant més fort: *aigua règia* (HNO₃-HCl).

Be(OH)₂ i Ba(OH)₂: la diferència és que el **Be(OH)₂** té caràcter *amfòter*. Si tenim les dues substàncies en sòlid es pot veure que el **Ba(OH)₂** és *soluble* en *aigua* i en canvi el de beril·li no ho és. Tots dos es dissoldran en medi àcid, ja que són bàsics, però també es dissoldran en medi bàsic ja que el Be(OH)₂ té caràcter amfòter i el Ba(OH)₂ és soluble. Per tant la millor manera serà basar-se en el volum del catió: tractant la solució de Ba(OH)₂ amb CO₂ o solució aquosa de CO₂, precipita el BaCO₃.

SO₂ i SO₃: el **SO₂** és *reductor* en canvi el SO₃ no. Per tant, tractant una solució de **KI₃** amb SO₂ es decolora, mentre que si s'utilitza SO₃ no.

BaO i BaO₂: en dissoldre'ls en aigua tots dos compostos donen medi bàsic, la diferència està en que el peròxid de bari, **BaO₂**, forma també **H₂O₂** i si s'escalfa la solució es pot observar la formació de bombolletes degudes al O₂ (hi ha desproporció del H₂O₂ en H₂O i O₂).

S. 4.30- Cu i Fe: el **Fe** s'ataca amb **HCl** en canvi el **Cu** no, en aquest cas cal emprar **HNO₃**.

Cu₂O i CuO: tots dos es dissolen en **H₂SO₄**, i donen una solució blau cel degut al **Cu²⁺(aq)**, la diferència és que en la reacció amb el **Cu₂O** hi ha una desproporció i per tant també hi ha un precipitat de **Cu metàl·lic**.

AgCl i Ag₂O: en **HNO₃** el AgCl no reacciona en canvi el **Ag₂O** es dissol.

SnO₂ i PbO₂: el **PbO₂** oxida el **HCl** a Cl₂, en canvi el SnO₂ no.

S. 4.31- Cu₂O i Ag₂O: els dos òxids es dissolen en **H₂SO₄** però el **Cu(I) desproporciona** donant Cu(II) i Cu(0), i la Ag(I) és estable en solució.

Cu i Zn: el **Zn** s'ataca amb **HCl** o amb **NaOH** en canvi el **Cu** només s'ataca amb **HNO₃**.

ZnCl₂ i CdCl₂: afegint NaOH, el Cd(OH)₂ precipita, en canvi el **Zn(OH)₂** té caràcter *amfòter* i es redissol.

HgCl₂ i CuCl₂: afegint **NH₃** concentrat el complex format té diferent color, [HgCl₂(NH₃)₂] blanc, [Cu(NH₃)₄]²⁺ blau elèctric. Una altra forma és afegint **KI**, el Hg(II) forma un complex incolor, [HgI₄]²⁻ mentre que el Cu(II) es redueix a CuI i es forma I₂.

BaCO₃ i BaSO₄: en *medi àcid* el carbonat reaccionarà desprenent-se CO₂ i el sulfat no reaccionarà.

10.2.5. Sopes: separació de compostos

S. 5.1- El més noble dels tres metalls és l'or. Però ni la plata ni el coure reaccionen amb HCl. Per tant cal atacar l'aliatge amb **HNO₃**. L'or no es dissol, en canvi els altres dos sí: el residu sòlid és Au, i a la solució hi ha Ag⁺ i Cu²⁺. Per separar aquests dos ions cal afegir algun reactiu en que un precipiti i l'altre no: una possibilitat és afegir **NaCl**. El precipitat correspon al AgCl. El Cu(II) segueix en solució, en forma d'aquocomplex [Cu(H₂O)₆]²⁺ o de clorocomplex, [CuCl₄]²⁻, segons la concentració de clorurs que hi hagi al medi. Ara cal procedir a la reducció de cadascun dels ions. El **AgCl** es pot solubilitzar afegint **NH₃**, es forma [Ag(NH₃)₂]⁺ i es pot procedir a la seva reducció. Per reduir-lo convindria utilitzar algun reactiu que no contami ni el producte, una opció és utilitzar hidrazina **N₂H₄** que donarà N₂. Aquest mateix reactiu, **N₂H₄**, es pot fer servir per reduir el [Cu(H₂O)₆]²⁺ a Cu. Una altra opció seria fer servir algun metall com Fe, Sn, Zn... amb E^o negatius, ara be e aquest cas el Cu es diposita sobre la superfície del metall i dificulta la seva separació.

S. 5.2- Tractament amb **HCl**: *Sòlid* (Si i Cu), *solució* (Sn²⁺, Al³⁺, Cl⁻), H₂ gas.

Solució (Sn²⁺, Al³⁺, Cl⁻) + **H₂S** → *sòlid* (SnS), *solució* (Al³⁺, Cl⁻).

solució (Al³⁺, Cl⁻) + **NH₃** → Al₂O₃·nH₂O i *escalfant* → **Al₂O₃**.

Sòlid (Si, Cu) + **NaOH** → *solució* (SiO₃²⁻). *Sòlid* (Cu), H₂ gas.

Solució (SiO₃²⁻) + **H⁺** → SiO₂·nH₂O *escalfant* → **SiO₂**.

Sòlid (Cu) + **HNO₃** → Cu²⁺ + NO₂ gas; afegint **Na₂CO₃** → CuCO₃·Cu(OH)₂ i *escalfant* **CuO** + CO₂ + H₂O.

S. 5.3- H₂O: *solució* (Bi³⁺, NO₃⁻, K⁺, Cl⁻) i *sòlid* (Ca₁₀(OH)₂(PO₄)₆).

Solució (Bi³⁺, NO₃⁻, K⁺, Cl⁻) + NaOH → *sòlid* Bi(OH)₃, *solució* (K⁺, Na⁺, NO₃⁻, Cl⁻).

Sòlid Bi(OH)₃ + *disgregació* reductora amb C → Bi, CO o CO₂.

Solució (K⁺, Na⁺, NO₃⁻, Cl⁻) + H₂SO₄ escalfant → HCl(g) es fa reaccionar amb MnO₂ i es forma Cl₂ gas.

Sòlid (Ca₁₀(OH)₂(PO₄)₆) + H₂SO₄ → *solució* H₃PO₄, *sòlid* CaSO₄.

S. 5.4- H₂O: *solució* (Fe²⁺, SO₄²⁻), *sòlid* (BaCO₃, PbO).

Solució (Fe²⁺, SO₄²⁻) + HNO₃ → Fe³⁺, NO₂ afegint medi bàsic, per ex NH₃ precipita Fe₂O₃.

Sòlid (BaCO₃, PbO) → HNO₃ → *solució* (Ba²⁺, Pb²⁺, NO₃⁻), gas CO₂.

Solució (Ba²⁺, Pb²⁺, NO₃⁻) + H₂SO₄ → *sòlid* (BaSO₄), *solució* Pb²⁺ i NO₃⁻ cristal·litza Pb(NO₃)₂.

S. 5.5- H₂O → *sòlid* (SiO₂, Pb), *solució* (HAsO₄²⁻, H₃BO₃).

Solució (HAsO₄²⁻, H₃BO₃) + AgNO₃ → precipita Ag₃AsO₄, *solució* (H₃BO₃).

Solució (H₃BO₃) + calor → B₂O₃ reacció amb C i Cl₂ s'obté BCl₃ gas.

Sòlid (SiO₂, Pb) + HNO₃ → *Solució* (Pb²⁺, NO₃⁻) + *sòlid* (SiO₂).

Solució (Pb²⁺, NO₃⁻) + CrO₄²⁻ → PbCrO₄.

Sòlid (SiO₂) + NaF/HF → SiF₄ gas.

S. 5.6- H₂O: tots ions en *solució* (Na⁺, Cl⁻, Br⁻, I⁻) + Br₂ → I₂ que s'extreu amb CH₂Cl₂.

Solució (Na⁺, Cl⁻, Br⁻) + AgNO₃ → *sòlid* (AgBr, AgCl).

Sòlid (AgBr, AgCl) + NH₃ → *solució* [Ag(NH₃)₂]⁺, Cl⁻, *sòlid* AgBr.

AgBr + I⁻ → *sòlid* AgI, *solució* Br⁻.

Solució Br⁻ + H₃PO₄ calent → HBr gas.

S. 5.7- HNO₃: *solució* (Pb²⁺ NO₃⁻) *sòlid* (SiO₂(calc), Al₂O₃(calc))

Solució (Pb²⁺ NO₃⁻): afegir medi bàsic i ClO⁻ → PbO₂ (no es pot fer servir Cl₂ ja que en medi bàsic desproporciona).

Sòlid: SiO₂(calc), Al₂O₃(calc): *disgregació* àcida oxidant KHSO₄ → SiO₂ no reacciona ja que és àcid. De la *solució* cristal·litza KAl(SO₄)₂·12H₂O.

SiO₂ *disgregació* reductora, reducció amb C → Si + CO o CO₂.

Si + Cl₂ gas → SiCl₄.

S. 5.8- H₂O: *solució* (Fe³⁺, Cr₂O₇²⁻) *sòlid* (CaCO₃, BaSO₄, Al₂O₃).

Solució (Fe³⁺, Cr₂O₇²⁻) + NaOH → *sòlid* Fe₂O₃·nH₂O, *solució* (CrO₄²⁻).

Sòlid $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{HCl} \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ i afegint $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{K}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$.

Solució $(\text{CrO}_4^{2-}) + \text{HCl concentrat i calent} \rightarrow (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Cl}^-) \rightarrow \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + \text{Cl}_2$.

Solució $\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + (\text{Zn} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2)$ treballar sense $\text{O}_2 + \text{NaAc}$ (Ac: CH_3CO_2) $\rightarrow \text{Cr}(\text{Ac})_2$.

Sòlid $(\text{CaCO}_3, \text{BaSO}_4, \text{Al}_2\text{O}_3) + \text{HCl} \rightarrow \text{solució} (\text{Ca}^{2+}, \text{Cl}^-), \text{CO}_2 \text{ gas, sòlid} (\text{BaSO}_4 \text{ i } \text{Al}_2\text{O}_3)$.

Solució $(\text{Ca}^{2+}, \text{Cl}^-) + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{sòlid } \text{CaCO}_3 \text{ i } \text{escalfant} \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$.

Sòlid $(\text{BaSO}_4 \text{ i } \text{Al}_2\text{O}_3) + \text{disgregació àcida } \text{KHSO}_4 \text{ i tractament en } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ diluït} \rightarrow \text{sòlid } \text{BaSO}_4 \text{ i } \text{solució } \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

BaSO_4 **disgregació** reductora $\text{C} + \text{NaCl} \rightarrow \text{BaS} \text{ i } \text{CO}_2$.

S. 5.9- HCl: residu Fe_2O_3 i Cr_2O_3 . **Solució** Mn^{2+} , Cl_2 gas, $\text{Cl}^- \rightarrow$ cristal·litza **MnCl₂**.

Residu Fe_2O_3 i Cr_2O_3 els dos són òxids amfòters, tots dos s'ataquen per **disgregació** àcida amb $\text{KHSO}_4 \rightarrow \text{solució } \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{SO}_4^{2-}$.

Solució $(\text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{SO}_4^{2-}) + \text{NaOH i } \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$ **precipita** i en **solució** CrO_4^{2-} .

Solució $\text{CrO}_4^{2-} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{PbCrO}_4$.

$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{calor} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$, reducció amb $\text{C} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}$; el $\text{Fe} + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{FeCl}_3$ **anhidre**.

S. 5.10- H₂O: només **soluble** el $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. S'ha de separar l'anió i el catió. Afegint Na_2SO_3 i **precipita** BaSO_3 . La **solució** conté NaNO_3 , acidificant amb H_2SO_4 s'obté el HNO_3 . Aquest és el mètode industrial.

$\text{BaSO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$ s'allibera SO_2 i la solució conté **BaCl₂** que pot cristal·litzar.

Residu de $\text{CaCO}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$ amb $\text{HNO}_3 \rightarrow$ el CaCO_3 es dissol donant CO_2 i solució de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ que es pot cristal·litzar.

Al_2O_3 **disgregació** àcida KHSO_4 i es pot cristal·litzar l'**alum**.

S. 5.11- H₂O: **soluble** el $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ i en afegir $\text{HPO}_4^{2-} \rightarrow$ precipita MgHPO_4 i per **escalfament** condensació per donar **Mg₂P₂O₇**.

Residu $(\text{FeCO}_3, \text{BaSO}_4, \text{CuO}) + \text{HCl} \rightarrow \text{solució} (\text{Fe}^{2+} \text{ i } \text{Cu}^{2+})$ i **residu** BaSO_4 .

Residu $\text{BaSO}_4 + \text{disgregació}$ bàsica $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{BaCO}_3$ i aquest amb $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ i CO_2 .

Solució $(\text{Fe}^{2+} \text{ i } \text{Cu}^{2+}) + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Solució} (\text{Fe}^{3+} \text{ i } \text{Cu}^{2+}) + \text{NO}_2$.

Solució $(\text{Fe}^{3+} \text{ i } \text{Cu}^{2+}) + \text{NH}_3 \rightarrow \text{solució } [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, **sòlid** $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ que **escalfant** Fe_2O_3 .

Solució $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CuS}$.

S. 5.12- H₂O: **solució** $(\text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{NH}_4^+, \text{PO}_4^{3-})$, **sòlid** $(\text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ i } \text{PbCl}_2)$.

Solució $(\text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{NH}_4^+, \text{PO}_4^{3-}) + \text{CaCl}_2 \rightarrow \text{sòlid } \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{solució} (\text{Na}^+, \text{NH}_4^+, \text{Cl}^-)$.

Sòlid $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ + *disgregació* reductora **C** + **SiO₂** → **P** (gas) + CaSiO_3 .

Solució (Na^+ , NH_4^+ , Cl^-) + **H₂SO₄** → **HCl** gas que es fa reaccionar amb **MnO₂** → **Cl₂**.

Sòlid (Cr_2O_3 i PbCl_2) + **H₂O calenta** → *solució* Pb^{2+} i *sòlid* Cr_2O_3 .

Solució Pb^{2+} + **NH₃** → **PbO**, *disgregació* reductora, **C** → **Pb** + **CO**.

Sòlid Cr_2O_3 + *disgregació* bàsica oxidant (**NaCO₃** + **KNO₃**) → **Na₂CrO₄**, acidificant s'obté **Na₂Cr₂O₇**.

S. 5.13- H₂O: *solució* (K^+ , Cl^- , Na^+ , NO_3^-), *sòlid* (**Fe** i **Pb**).

Solució (K^+ , Cl^- , Na^+ , NO_3^-) + **AgNO₃** → *sòlid* **AgCl** i *solució* (**KNO₃**, i **NaNO₃**) → *recristal·lització* per separar els dos nitrats.

Sòlid (**Fe** i **Pb**) + **HCl calent** → *solució* (Fe^{2+} , Pb^{2+} , Cl^-) i **H₂** gas.

Solució (Fe^{2+} , Pb^{2+} , Cl^-) *refredar* → *sòlid* **PbCl₂** i la *solució* (Fe^{2+} , Cl^-).

Sòlid **PbCl₂** + **HNO₃ calent** → **HCl** gas + **Pb(NO₃)₂**.

Solució (Fe^{2+} , Cl^-) + **HNO₃** → **Fe³⁺** afegint **(NH₄)₂SO₄** es pot obtenir **(NH₄)Fe(SO₄)₂**.

S. 5.14-Solubles en **H₂O**: Ba^{2+} , NO_3^- , K^+ , MnO_4^- . **Residu** sòlid: **CoO**, **TiO₂** i **SiO₂**.

Solució aquosa (Ba^{2+} , NO_3^- , K^+ , MnO_4^-) per separar el Ba del Mn es pot precipitar **BaSO₄** afegint una solució de **Na₂SO₄**.

Precipitat **BaSO₄** fent una *disgregació* reductora (**C** + **NaCl**(font) + calor) → **BaS** + **CO** o **CO₂**.

Solució (K^+ , MnO_4^-) primer es redueix a **MnO₂**, per exemple amb solució de **KBr** i el **Br₂** s'allibera per escalfament o s'extreu amb un dissolvent com el **CH₂Cl₂**.

MnO₂ *disgregació* bàsica oxidant (**KOH** + **KNO₃** + calor) → **K₂MnO₄** + **NO** o **NO₂**.

Residu sòlid (**CoO**, **TiO₂**, **SiO₂**) + **HCl conc** → *solució* $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ i *residu* sòlid (**TiO₂** i **SiO₂**).

La *solució* àcida de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ es tracta amb excés de **NH₃(aq)** primer es neutralitza l'àcid i després substitució dels lligands: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ que amb els clorurs del medi cristal·litza la sal $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.

Residu sòlid (**TiO₂** i **SiO₂**): *disgregació* àcida (**KHSO₄** + calor) el que reacciona és el **TiO₂** formant **TiOSO₄** soluble en **H₂SO₄** diluït tractant amb *base* es torna a precipitar el **TiO₂** ja separat del **SiO₂**. El **SiO₂** es pot fer una reducció amb **C** per obtenir el **Si**.

El **TiO₂** es tracta amb **C** + **Cl₂** o **HCl** i s'obté el **TiCl₄**.

S. 5.15- Solubles en *aigua*: **Na₂B₄O₇** i **NaCl**. Tractant la solució amb **H₂SO₄** i *escalfant*, el gas format és **HCl**; de la *solució* es pot cristal·litzar el **H₃BO₃**.

Residu (**Cr₂O₃**, **SiO₂** i **CuO**): l'òxid bàsic **CuO** és soluble en *àcid*. Un cop es té la *solució* de **Cu²⁺** es redueix afegint una solució de **KI**, precipita **CuI** i s'extreu el **I₂** format amb **CH₂Cl₂**.

Residu (Cr_2O_3 , SiO_2) **disgregació** àcida oxidant (KHSO_4 + calor) només reacciona l'òxid amfòter, el Cr_2O_3 , s'obté la **solució** de Cr^{3+} i SO_4^{2-} . Aquesta solució amb excés de **medi bàsic** $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ i s'oxida fàcilment amb H_2O_2 per formar cromat CrO_4^{2-} i H_2O . **Acidificant** el medi s'obté el dicromat i pot cristal·litzar el $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Al residu de SiO_2 calcinat se l'hi fa una **disgregació** bàsica amb Na_2CO_3 i s'obté Na_2SiO_3 **acidificant** la massa fosa s'obté el **SiO_2 gel** i s'allibera CO_2 .

S. 5.16- Soluble en aigua: $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Com que s'ha d'obtenir l'òxid de Cr(VI) no ha de canviar l'estat d'oxidació, cal acidificar el medi i cal un agent deshidratant: el **H_2SO_4 concentrat** compleix les dues característiques, àcid i deshidratant. S'obté l'òxid de crom(VI), CrO_3 .

El CaCO_3 és soluble en àcid, tractat amb **HCl** forma CO_2 i **solució** CaCl_2 afegint **carbonat** tornem a precipitar el CaCO_3 ; per **escalfament** d'aquest sòlid CaCO_3 + calor \rightarrow **CaO** + CO_2 .

Residu ($\text{Al}_2\text{O}_3(\text{calc})$ i $\text{SiO}_2(\text{calc})$) en fer una **disgregació** àcida només reacciona l'òxid amfòter, Al_2O_3 . Al_2O_3 + KHSO_4 + calor \rightarrow **solució** que conté K^+ , SO_4^{2-} , Al^{3+} i es deixa cristal·litzar l'**alum**.

$\text{SiO}_2(\text{calc})$ en fer una reducció amb **C** s'obté el silici elemental, Si, i en fer passar un corrent de **Cl_2 gas** sobre el sòlid s'obté el **SiCl_4** .

S. 5.17- Soluble en aigua: FeSO_4 . Per oxidar el Fe(II) a Fe(III) amb **HNO_3** , que es redueix a NO o NO_2 , la **solució** de Fe(III) es tracta amb **NH_3** concentrat i després de neutralitzar-se tot l'àcid precipita el $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Aquest òxid es deshidrata per **escalfament**.

BaSO_4 i Pt: es fa una **disgregació** bàsica amb Na_2CO_3 , el Pt no reacciona mentre que el BaSO_4 passa a BaCO_3 , i per tractament amb **HNO_3** es pot cristal·litzar el $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ un cop s'ha alliberat tot el CO_2 .

Pt amb **aigua règia** (HNO_3 + 3 HCl) s'ataca i s'oxida a Pt(IV) formant-se en la solució àcida $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ i afegint **NH_4Cl** cristal·litza el compost desitjat.

S. 5.18- Solubles en aigua: Na_2SO_4 i **NaCl**, afegint una solució de **$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$** precipita el PbSO_4 ; el PbCl_2 és soluble en calent però insoluble en fred. Un cop separades de la **solució** les dues sals de plom(II), queda **NaNO_3** i **NaCl**; si s'hi afegeix una solució de **AgNO_3** precipita **AgCl**.

Residu CaCO_3 i SiO_2 : El CaCO_3 sal bàsica soluble en àcid en canvi el SiO_2 és òxid àcid per tant no es dissol en àcid.

CaCO_3 + **HCl** \rightarrow CO_2 + **solució** que conté **CaCl₂** i **NaHCO₃**; afegint a la solució resultant una solució de **$\text{Ba}(\text{OH})_2$** (preparada a partir de BaCl_2 + NaOH), precipita **BaCO_3** .

$\text{SiO}_2(\text{cal})$: s'haurà de fer una **disgregació** bàsica, amb **Na_2CO_3** escalfant a fusió i s'obté el **Na_2SiO_3** .

S. 5.19- Soluble en *aigua*: Na_2SO_3 , afegim **S** sòlid i s'*escalfa* a ebullició un cert temps. S'eliminen les restes de S i la *solució* conté $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ que es pot precipitar afegint unes gotes d'etanol, ja que canvia la polaritat del medi.

Residu sòlid: BaSO_4 , CaCO_3 , AgCl al tractar amb **HCl** reacciona el CaCO_3 , formant-se CO_2 i *solució* de CaCl_2 , que concentrant-la pot cristal·litzar el **CaCl₂**.

Residu BaSO_4 i AgCl : si es tracta amb **NH₃** concentrat es dissol el AgCl per formar el complex $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ i Cl^- , afegint a aquesta solució una solució de **KI** precipita el **AgI** que és molt insoluble.

BaSO₄: *disgregació* reductora amb **C** i NaCl (com a fonent) i es forma el **BaS**.

S. 5.20- Solubles en *aigua*: MgCl_2 i Na_2CO_3 . Tractant amb medi bàsic, **NaOH** precipita $\text{Mg}(\text{OH})_2$ i *solució* Na_2CO_3 i NaCl . El $\text{Mg}(\text{OH})_2$ quan s'*escalfa* en estat sòlid s'obté el **MgO**.

La *solució* que conté Na_2CO_3 i NaCl en tractar-la amb **HCl** es forma CO_2 i en concentrar la solució cristal·litzar el **NaCl**.

Fe i **Pb** tots dos s'ataquen amb **HCl** concentrat i calent. Es desprèn H_2 . En refredar precipita el **PbCl₂**. Quan aquest *sòlid* es tracta amb **HNO₃** en calent s'allibera HCl i de la solució pot cristal·litzar el **Pb(NO₃)₂**.

Un cop separat el PbCl_2 a la *solució* queda el **FeCl₂** que és molt soluble en aigua. En tractar aquesta solució amb **HNO₃** s'oxida el $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ a $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$. Afegint **(NH₄)₂SO₄** s'obté la sal doble **(NH₄)Fe(SO₄)₂**.

S. 5.21- Soluble en *aigua*: **KBr** i **BaCl₂**. Afegint una solució de **Na₂SO₄** precipita **BaSO₄**. La *solució* que conté **KBr** s'ha d'oxidar, per exemple amb **Cl₂**, i s'obté el **Br₂**.

El **Fe** s'ataca amb **HCl**: $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ i després per tractament amb **HNO₃** es forma $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$, afegint **NH₃** precipita $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ i *escalfant* a temperatura elevada **Fe₂O₃**.

El **Cu** s'ataca amb **HNO₃**. La solució que conté $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ es pot tractar amb una solució de **Na₂CO₃** i precipita un carbonat bàsic $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ que per *descomposició tèrmica* dona **CuO**.

El **Cr₂O₃(calc)** no és soluble en àcids ni bases. Cal fer una *disgregació* bàsica oxidant amb **Na₂CO₃** (bàsic) i Na_2O_2 (bàsic i oxidant): s'obté el **Na₂CrO₄** que és soluble en aigua i afegint una solució de **PbNO₃** precipita el **PbCrO₄**.

S. 5.22- Soluble en *aigua*: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ i **KMnO₄**. Si la solució es tracta amb **HCl** en calent hi ha una reacció redox entre el MnO_4^- i el Cl^- formant-se $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ i s'allibera Cl_2 ; en el medi hi ha també $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$ i anions Cl^- i NO_3^- . Refredant la solució precipita **PbCl₂**. Sobre una suspensió de **PbCl₂** i **HCl** s'hi fa passar un corrent de clor gas, **Cl₂**, i s'afegeix **NH₄Cl** per precipitar el compost.

La **solució** que conté Mn^{2+} es precipita amb medi bàsic, **NaOH**, i precipita **Mn(OH)₂**; aquesta reacció cal fer-la en un recipient tancat, per evitar la presència d'oxigen, O_2 , que provocaria l'oxidació del compost.

Residu sòlid **SnO₂** i **Cu**: el SnO_2 és un òxid àcid per tant no reacciona amb **HNO₃**, en canvi el **Cu** s'ataca amb HNO_3 .

$\text{Cu} + \text{HNO}_3$: la **solució** conté Cu^{2+} i s'allibera NO o NO_2 . Quan la solució es tracta amb solució de **Na₂CO₃** en un primer moment s'allibera CO_2 (neutralitza l'àcid del medi) i després precipita el carbonat bàsic de coure, **Cu(OH)₂·CuCO₃**, que per **descomposició tèrmica** dona el **CuO**.

El **SnO₂** en **medi bàsic concentrat** és soluble: $[\text{Sn(OH)}_6]^{2-}$ i afegint una solució de **Na₂S** precipita el sulfur de Sn(IV): **SnS₂**.

S. 5.23-En **aigua** es **dissol** el **FeSO₄**. Quan la solució es tracta amb **HNO₃** en calent s'oxida el Fe(II) a **Fe(III)** i afegint **NH₃** concentrat, primer es neutralitza l'àcid i després precipita el **Fe₂O₃**.

Sòlid (**Ag₂CrO₄**, **Al₂O₃(calc)**) es tracta amb **excés d'àcid** per afavorir el pas de cromat a dicromat i que es dissolgui. **Solució** (Ag^+ i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) i **sòlid** (**Al₂O₃ calcinat**).

Solució (Ag^+ i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) amb **H₂O₂** es redueix el Cr(VI) a **Cr(III)**, i es desprèn O_2 . Cal fer aquesta reacció prèvia per evitar la presència de dicromat que és oxidant. Afegint **KI** a la solució precipita el **AgI**. A la solució queda el **Cr³⁺(aq)**.

El **Al₂O₃** fent una **disgregació** àcida amb **KHSO₄** s'obté l'**alum**.

10.2.6. Miscel·lània

S. 6.1- La reacció de descomposició tèrmica d'un òxid és: **MO + calor → M + ½ O₂**. Per tant, la temperatura a la que es doni aquesta reacció serà menor per l'ió metàl·lic que tingui més facilitat per reduir-se. De forma orientativa (ja que no s'està parlant d'espècies en solució): el $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) < 0$ mentre que $E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) > 0$; per tant el Hg(II) té molta més tendència a reduir-se. Així que el **HgO** descompon fàcilment mentre que el ZnO és molt més estable tèrmicament.

S. 6.2- L'estabilitat tèrmica dels carbonats depèn del **poder polaritzant del catió**, $\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$. Com més polaritzant és el catió més fàcilment es trenca l'anió carbonat per alliberar CO_2 . Així doncs el **més estable** és el **CaCO₃**, que és el que requereix una temperatura més elevada per descompondre $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$. A continuació, a una temperatura inferior descompon el MgCO_3 i el que descompondria a **temperatura més baixa** és el **Al₂(CO₃)₃** que no està clara la seva existència.

S. 6.3- a) Reacció **àcid-base**; un òxid d'un metall, **CaO**, bàsic i un òxid de no metall, **SiO₂**, àcid.

b) Reacció **redox**: el **CO** és el **reductor**, redueix part del Fe(III) a Fe(II).

c) Reacció *redox*: el **CO** agent *reductor*.

d) El **C** agent *reductor*.

S. 6.4- a) *Fals*, el catió Al^{3+} és polaritzant i per tant el $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ presenta reacció d'*hidròlisi àcida*.

b) *Fals*. La geometria dels dos oxoàcids és diferent. **HClO₄**, és *tetraèdric*, àcid fort, quan forma l'anió hi ha una càrrega negativa deslocalitzada entre els 4 oxígens, per tant l'oxoanió està molt estabilitat i l'equilibri desplaçat cap a la seva formació. L'àcid periòdic té una fórmula **H₅IO₆**, en ser el Iode més voluminós la geometria és *octaèdrica*, quan perd el primer protó la càrrega negativa només està deslocalitzada entre dos oxígens, per tant l'equilibri està molt menys desplaçat.

c) *Cert*. El $\text{Cr}(\text{OH})_3$ és un hidròxid *amfòter* per tant es redissol tant en medi àcid com bàsic.

d) *Fals*. En baixar en el grup s'estabilitzen els estats d'oxidació més elevats.

S. 6.5- a) En *baixar* en el *grup* s'estabilitzen els *estats d'oxidació superiors*. A més, el $\text{NC} = 7$ requereix que l'àtom central sigui voluminós.

b) El W i Pt estan en el mateix període, en avançar *cap a la dreta*, la Z_{ef} *augmenta*, els electrons més atrets, per tant més tendència a presentar estats d'oxidació més baixos que els del començament de la sèrie de transició. **Pt(VI)** és *molt oxidant* i pot reduir-se oxidant a la molècula d'oxigen formant el catió O_2^+ .

c) Els oxoanions dels elements del *4^{rt} període* són *més oxidants* que els del *3^r període*, ja que els àtoms centrals estan situats a la taula periòdica després d'haver-se omplert els orbitals 3d, per tant la Z_{ef} és *més gran* del que es podria esperar només pel fet de baixar en el grup. Major valor de Z_{ef} vol dir que els electrons estan més atrets, més tendència a reduir-se quan es troben en estats d'oxidació elevats.

d) El **H₂SO₄ concentrat** té un cert caràcter oxidant. No pot oxidar a l'anió clorur però sí que *pot oxidar* al *iodur*. En tractar el NaCl en estat sòlid amb H₂SO₄ s'allibera HCl gas; si es fes la reacció en solució no hi hauria despreniment de HCl, quedaria en solució.

e) El $\text{Mg}(\text{OH})_2$ té caràcter bàsic, en canvi el **Be(OH)₂** té caràcter *amfòter*, ja que el catió Be^{2+} és més polaritzant que el Mg^{2+} . Quan el Be metàl·lic reacciona amb NaOH de fet reacciona amb els H^+ de l'aigua, formant **H₂**. Per tant es formaria Be(OH)₂ però com que és amfòter es redissol en haver-hi medi bàsic. Amb el magnesi, podria començar la reacció, però en formar-se el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sobre el metall s'atura la reacció.

S. 6.6- a) **Na⁺**, **CN⁻**, **HCN** (*poca quantitat*), **OH⁻**; en afegir àcid l'espècie el **HCN** serà l'espècie predominant i **CN⁻** la *minoritària*. En afegir base hi hauria encara menys quantitat de HCN que en la solució inicial.

b) **Ba²⁺** i **OH⁻**, en afegir àcid HCl neutralització, **Ba²⁺** i **Cl⁻**. En afegir NaOH cap canvi a part de que hi haurà també ions **Na⁺**.

c) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ i Cl^- . En afegir HCl cap canvi. En afegir NaOH precipita $\text{Fe}(\text{OH})_3$ o $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ i en solució quedarà majoritàriament Na^+ i Cl^- .

d) Ag^+ i NO_3^- . En afegir HCl apareix un precipitat de AgCl . En afegir NaOH no s'observarà cap canvi.

S. 6.7- $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaHCO}_3(\text{aq})$ reacció *àcid-base*.

$\text{CaCl}_2(\text{aq}) + \text{Na}_3\text{PO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) + \text{NaCl}(\text{aq})$ reacció de *precipitació*.

$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{Na}_2\text{O}_2(\text{s}) + \text{calor} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ *disgregació bàsica oxidant*.

$\text{TiCl}_4(\text{l}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{HCl}$ reacció d'*hidròlisi*.

$\text{Cl}_2(\text{aq}) + \text{SrO}(\text{s}) \rightarrow \text{Sr}(\text{ClO})_2(\text{aq}) + \text{SrCl}_2(\text{aq})$ *desproporció* dels halògens en medi bàsic.

S. 6.8- El peroxodisulfat $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ és un anió *molt oxidant*. Una espècie de Ag *paramagnètica* vol dir que té algun electró desaparellat, per tant no pot ser $\text{Ag}(\text{I})$ que és un ió d^{10} , ha de ser un ió d^9 per tant vol dir que s'ha oxidat de Ag^+ a Ag^{2+} i el $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ es redueix a SO_4^{2-} . La presència del lligand piridina, coordinat a la Ag^{2+} l'hi dona una certa estabilitat $[\text{Ag}(\text{py})_4]^{2+}$ especialment si l'aníó és el $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. La Ag^{2+} és *molt oxidant* i pot oxidar al Mn^{2+} a MnO_4^- .

S. 6.9- Fe^{2+} i Fe^{3+} : una possible reacció és afegir $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ja que la solució que conté Fe^{3+} dona color verdós mentre que la que conté Fe^{2+} dona color *blau*.

Sn^{2+} i Zn^{2+} : el Sn^{2+} és *reductor* en canvi el Zn^{2+} no ho és. El Sn^{2+} pot reduir al Hg^{2+} a Hg o Hg_2Cl_2 si hi ha clorurs al medi i hi ha un excés de Hg^{2+} , i el Sn^{2+} s'oxida a SnO_2 .

NH_4^+ i K^+ : el catió NH_4^+ és *àcid*, en canvi el K^+ és neutre. Afegint NaOH a la solució en el primer cas s'allibera NH_3 en escalfar i es pot detectar posant un paper indicador humit a la boca del tub.

CO_3^{2-} i SO_3^{2-} : són dos anions bàsics, el que els diferencia és que el *sulfit* té propietats *redox*, és *reductor*. Primer cal afegir àcid per tenir solució saturada de CO_2 i de SO_2 i després tractar amb solució aquosa de I_2 (en realitat I_3^-): el $\text{SO}_2(\text{aq})$ redueix el I_2 a I^- i la solució es decolora; es forma SO_4^{2-} que es pot identificar afegint BaCl_2 ja que precipita el BaSO_4 . No es fa la reacció en medi bàsic ja que el I_2 desproporciona en aquestes condicions.

Ag^+ i Pb^{2+} : en afegir Cl^- els dos ions precipiten AgCl i PbCl_2 , la diferència és que el PbCl_2 és *soluble* en *calent* i el de plata no. Una altra forma de diferenciar els dos precipitats és afegint NH_3 concentrat, ja que el AgCl es dissol formant el complex $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$; el plom en ser un metall del bloc p no forma complexos amb NH_3 .

Br^- i NO_3^- : el AgBr és *insoluble*, per tant si a les dues solucions afegim solució de AgNO_3 , la que precipita és la que conté el bromur.

Cl^- i Br^- : es poden diferenciar pel diferent poder reductor, el *bromur* és *més reductor* que el clorur i pot reduir el MnO_4^- formant-se Br_2 que dona color groc a la solució.

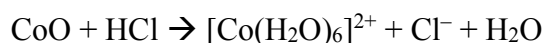
Al^{3+} i Ca^{2+} : tots dos ions precipiten en afegir NaOH , però el $\text{Al}(\text{OH})_3$ té caràcter *amfòter* i es redissol a la que s'hi afegeix un excés de base. El $\text{Al}(\text{OH})_3$ precipita abans que el $\text{Ca}(\text{OH})_2$

que és més soluble, però en excés de medi bàsic, s'afavoreix la precipitació del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i la redissolució del $\text{Al}(\text{OH})_3$.

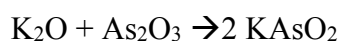
S. 6.10- Duresa de l'**àcid** de Lewis: $\text{Fe}^{3+} > \text{Fe}^{2+}$; duresa de la **base** de Lewis: $\text{F}^- > \text{Cl}^-$. La combinació més estable és **àcid dur-base dura**, o sigui que la reacció es desplaça cap a l'esquerra, cap a la formació del $[\text{FeF}_6]^{3-}$ i $[\text{FeCl}_4]^{2-}$.

La reacció es desplaça cap a l'esquerra, cap a la formació de **PdS** ja que és un catió **tou** i un anió **tou**. El Na^+ és un catió més dur que el Pd^{2+} i el NO_3^- interacciona per O per tant és dur.

S. 6.11- CoO és un òxid d'un metall, per tant té caràcter **bàsic** i per tant reacciona amb àcid, formant aigua i el Co^{2+} queda en solució en forma d'aquocatió:



El **K₂O** és un òxid d'un metall per tant té caràcter **bàsic** (pot **cedir O²⁻**), el **As₂O₃** és un òxid d'un no metall per tant té caràcter **àcid** (pot **acceptar O²⁻** i formar un oxoanió).



S. 6.12- Són dos compostos de **Pb(IV)**, que és **oxidant**, el I^- s'oxida fàcilment, per tant l'estabilitat del $\text{PbF}_4 > \text{PbI}_4$.

El **C** no pot superar l'**octet**, en canvi el Si sí.

El **Cr(VI)** és **oxidant** i l'estat d'oxidació més estable del Cr és Cr(III).

S. 6.13- Reacció **redox**: el **Cl₂** és més **oxidant** que el I_2 , per tant la reacció es desplaça cap a l'esquerra.

Reacció **àcid-base**: el NH_4^+ és un **àcid** que reacciona amb la base, NaOH, la reacció es desplaça cap a l'esquerra.

Reacció **àcid-base**: l'anió **sulfit** és una **base** i reacciona amb l'àcid. Reacció desplaçada cap a la dreta.

Reacció de **precipitació**: el **BaSO₄** és **molt insoluble** ja que té anió i catió voluminosos. Reacció desplaçada cap a l'esquerra.

El **Pt(II)** és àcid de Lewis **tou** i el **Co(II)** àcid de Lewis **dur**, El **iodur** és base de Lewis més **tova** que el clorur. Per tant la reacció està desplaçada cap a la dreta.

S. 6.14- Reacció **àcid-base**, es forma **Na₂SiO₃**.

Descomposició tèrmica, en una primera etapa forma $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ i **H₂O**. Si es continua escalfant descompon donant **SO₃** i **Na₂SO₄**.

Reacció **redox**, el HNO_3 és oxidant, oxida el metall a **Cu²⁺(aq)** i es redueix a NO o NO₂.

Reacció **redox**, l'alumini s'oxida a $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ o $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ ja que es té medi bàsic i l'hidroxid d'alumini té caràcter amfòter. L'aigua del medi es redueix a **H₂**.

Reacció **redox**: desproporció del clor en medi bàsic, formant-se **Cl⁻** i **ClO⁻**.

S. 6.15- Na_2SO_4 en afegir *àcid* no s'observa cap canvi, en canvi en afegir àcid al $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ *desproporciona* i es forma S i SO_2 . S'observa l'aparició de terbolesa degut al sofre.

El $\text{Be}(\text{OH})_2$ té caràcter *amfòter* i es redissol en medi bàsic, en canvi el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ és bàsic i per tant en excés de base no es redissol.

En escalfar el H_2O_2 s'observa la formació d'un gas, degut a la seva *desproporció* en H_2O i O_2 .

El HCl no reacciona amb el **Cu** en canvi el HNO_3 sí, la solució adquirirà color *blau* i es forma un gas, NO o NO_2 (si és marró).

S. 6.16-a) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{S} + \text{calor} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$

b) $\text{TiO}_2 + \text{C} + \text{Cl}_2 + \text{calor} \rightarrow \text{TiCl}_4 + \text{CO}$

c) $\text{Ni} + \text{HCl} \rightarrow \text{NiCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2$

d) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{C} + \text{calor} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + \text{CO}$ o CO_2

e) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{calor} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_3$

S. 6.17- a) El $\text{SO}_2(\text{aq})$ és un bon *reductor* i redueix el IO_3^- a I_2 (el medi és àcid, per tant el I_2 és estable). Com que no hi ha presència de I^- no es pot formar el I_3^- i precipitarà el I_2 .

b) Reacció d'*hidròlisi*, es forma $\text{HF}(\text{aq})$ i $\text{SiO}_2(\text{s})$.

c) El Cl_2 és un bon agent *oxidant*, que pot oxidar a l'anió $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ a SO_4^{2-} reduint-se a Cl^- .

d) El I_2 no és tant oxidant com el Cl_2 , per tant, oxida a l'anió $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ a l'anió tetratióat, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ reduint-se a I^- .

e) El mini, Pb_3O_4 , és un òxid mixt $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ i el més senzill és analitzar què li passa a cadascun d'aquests òxids en presència de HNO_3 . Aquest àcid és oxidant, però no prou com per oxidar el Pb(II) a Pb(IV). Per tant, el PbO reacciona amb HNO_3 , reacció àcid-base, donant $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ i H_2O ; el PbO_2 no s'ataca amb HNO_3 ja que no té caràcter bàsic, per tant queda en sòlid.

S. 6.18- a) El Tl^{3+} no és l'estat d'oxidació més estable, degut a l'efecte del parell inert, per tant és *oxidant*, tendeix a reduir-se a Tl^+ . Per la seva banda, el iodur és un bon reductor i es pot oxidar a I_2 . Amb *excés* de *iodur*, el Tl(I) *precipita* formant iodur de tal·li(I), **TII**, ja que aquesta sal està formada per ions voluminosos, àcid tou-base tova.

b) Les solucions de *carbonat* tenen caràcter *bàsic* per tant el Cl_2 *desproporciona* donant Cl^- i ClO^- ; l'anió hipoclorit és força estable a temperatura ambient, però en calent desproporciona donant Cl^- i ClO_3^- .

c) L'anió *iodur* és un bon *reductor*, per tant redueix l'àcid arsènic H_3AsO_4 a àcid arseniós **HAsO₂**. El I^- s'oxida a I_2 .

d) El HNO_3 oxida els metalls al màxim estat d'oxidació estable, en aquest cas a Sn(IV), que precipita en forma d'òxid, **SnO₂**. El HNO_3 es pot reduir a NO, HNO_2 o NO_2 .

S. 6.19- En medi *àcid* el Cl^- i el ClO^- donen una reacció de *comproportió* formant Cl_2 . En medi neutre o bàsic, la reacció va en sentit contrari, el Cl_2 desproporciona donant Cl^- i ClO^- . El $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ no depèn del pH, en canvi el $E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}_2)$ sí, com es pot veure en escriure la reacció: $2\text{ClO}^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Com més àcid és el medi més favorable és la reducció de l'anió hipoclorit.

S. 6.20- $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow [\text{B}(\text{OH})_4]^- + \text{H}_3\text{O}^+$ (*àcid-base* segons el model de *Lewis*).

$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2 \text{Na}_2\text{O}_2(\text{s}) + \text{calor} \rightarrow 2 \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{Na}_2\text{O}$ (*disgregació bàsica oxidant*).

$\text{Au}(\text{s}) + \text{CN}^-(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow [\text{Au}(\text{CN})_2]^- + \text{OH}^-$ (*redox* i *complexació*; la formació del complex fa disminuir el $E^\circ(\text{Au}(\text{I})/\text{Au}(0))$ i l'oxidació amb oxigen és possible).

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{calor} \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$ (*descomposició tèrmica*)

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) + [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \rightarrow \text{S} + \text{SO}_2(\text{aq})$ (l'anió tiosulfat *desproporciona* degut al caràcter àcid de les solucions de sals d'alumini(III). El $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ presenta *hidròlisi àcida*).

S. 6.21- a) $[\text{BeCl}_2(\text{py})_2]$ és un complex tetraèdric, al voltant del Be^{2+} hi ha 4 parells d'electrons. El compost $[\text{BCl}_3(\text{py})_2]$ no pot existir ja que al voltant del **B** hi hauria 5 parells d'electrons, i en ser un element del 2ⁿ període *no pot sobrepassar l'octet*, ja que només té orbitals s i p.

b) Model àcid-base de *Pearson*: el catió Fe^{3+} és *dur* i el **O** és *dur*. El catió Hg^{2+} és *tou* i el **S** és *tou*. Les millors combinacions són dur-dur o tou-tou.

c) *Base de Lewis*, vol dir que té *parell* d'*electrons* solitari per *compartir*. En el $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ com que el Si és del 3^{er} període, té orbitals d buits, per tant hi ha un cert caràcter d'*enllaç π* entre **d(Si)-p(O)**, això fa que el parell d'electrons amb el que actuaria com a base de Lewis estigui menys disponible. El C no pot superar l'octet i no hi ha la possibilitat de formar enllaç π en el $(\text{CH}_3)_2\text{O}$.

d) El $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ presenta *hidròlisi àcida* ja que el catió Cr^{3+} és polaritzant.

e) Per atacar al Cu *cal un àcid oxidant*, ja que el $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > 0$. L'àcid fosfòric no és un àcid oxidant.

S. 6.22- a) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{calor} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{calor} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HCl}$. Les dues són *descomposicions tèrmiques*, però la primera és de tipus *redox* i la segona *àcid-base*.

b) $2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{AgBr} \rightarrow \text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] + \text{NaBr}$ (formació de complex).

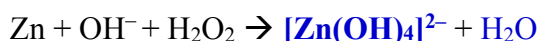
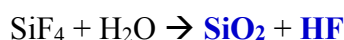
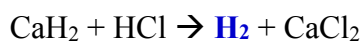
c) $\text{N}_2\text{H}_4 + 2 \text{KI}_3 \rightarrow 4 \text{HI} + 2 \text{KI} + \text{N}_2$ (redox)

d) $\text{S}_x^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{S}$ (redox, desproporció)

e) $\text{Cu}_2\text{O} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{NO}$ o $\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (redox)

f) $\text{KHSO}_4 + \text{TiO}_2 + \text{calor} \rightarrow \text{TiOSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (disgregació àcida)

S. 6.23- $\text{SO}_2 + [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$



S. 6.24- a) TiO_2 amb **C** i **Cl_2** es forma TiCl_4 i aquest es redueix amb **Mg**.

b) BaO_2 amb àcid es forma H_2O_2 , si es fa servir **H_2SO_4** , precipita BaSO_4 i a la solució queda el H_2O_2 .

c) El Co_3O_4 és CoO i Co_2O_3 , amb **HCl**, CoCl_2 , H_2O i Cl_2 .

d) Quan s'escalfa el PbS en presència de **O_2** es forma PbO i SO_2 .

S. 6.25- Les solucions de Al^{3+} són àcides (hidròlisi àcida),

a) per tant hi ha reacció redox del **H_3O^+** amb el **Mg** és desprèn H_2 i es forma Mg^{2+} .

b) El *sulfur* és una *base*, per tant precipita $\text{Al}(\text{OH})_3$.

c) L'anió *tiosulfat descompon* en medi *àcid* formant-se S (que precipita) i SO_2 .

S. 6.26- **NCl_5** i **PCl_5** . El compost **NCl_5** no serà estable. No pot formar 5 enllaços covalents ja que *sobrepassa l'octet*, per tant, en cas de que es pugui obtenir un compost amb aquesta fórmula els enllaços no serien de dos centres i dos electrons, per tant seria molt menys estable.

ClBr_7 i **IF_7** . Si s'analitza primer l'àtom central: l'estat d'oxidació positiu elevat és més favorable pel I que pel Cl, ja que aquest té un radi menor (electrons més retinguts) i més electronegatiu. Per tant el $\text{Cl}(\text{VII})$ és més oxidant i el Br és més fàcil d'oxidar que el F. Per tant, **ClBr_7** és *menys estable*.

$\text{CH}_3\text{SiOCH}_3$ i **CH_3COCH_3** . La diferència entre els dos compostos és la substitució de C per Si. L'*enllaç C=O* és *més estable* que el $\text{Si}=\text{O}$ per dos motius, el Si té un radi més gran, per tant enllaç $\text{Si}=\text{O}$ més feble que $\text{C}=\text{O}$, i el Si té orbitals d buits, per tant pot reaccionar amb bases de Lewis. O sigui que $\text{CH}_3\text{SiOCH}_3$ serà menys estable.

Au_2O_3 i **Al_2O_3** . L'*or* és un *metall noble*, té molta tendència a reduir-se i trobar-se en estat elemental. Per tant el Al_2O_3 és molt més estable que el Au_2O_3 .

NiF_3 i **NiI_3** . El **$\text{Ni}(\text{III})$** és *oxidant* ja que l'estat d'oxidació més estable d'aquest element és $\text{Ni}(\text{II})$. Dels dos anions el que s'oxida més fàcilment és el iodur, per tan el compost més estable és el NiF_3 .

S. 6.27- a) El caràcter àcid dels aquocacions, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ depèn del *poder polaritzant* del catió. En el Fe^{3+} la relació *q/r* és més gran que pel Fe^{2+} , per tant és més polaritzant i la reacció d'hidròlisi àcida està més desplaçada cap a la dreta.

b) El *sodi* metàl·lic és *molt reactiu*, té l'electró de la capa de valència molt poc atret, i reacciona amb **H_2O** . Per tant no es pot obtenir a partir de la solució aquosa. S'obté per electròlisi de la *sal fosa*.

c) El HF és un àcid *feble*. És cert que el F és l'element més electronegatiu de la taula periòdica, però la *distància* d'enllaç **H-F** és *curta* ja que el radi dels dos elements és petit, és per això que és àcid feble.

S. 6.28- a) Són dos *conceptes diferents*: un àcid de Lewis és una espècie que té orbitals buits. Una espècie deficient d'electrons és aquella en que no s'arriba a complir l'octet, falten electrons.

b) En el HF(l) hi ha una reacció similar a la de l'aigua: $2 \text{HF(l)} \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}_2\text{F}^+$ (espècie àcida). El **CF₄** no pot actuar com a àcid de Lewis ja que el C no té orbitals buits, per tant *no reacciona* amb el HF. En canvi en el **SbF₄** el Sb té orbitals d buits, per tant és un *àcid de Lewis* i pot acceptar F⁻ formant [SbF₆]⁻ per tant l'equilibri d'autoprotòlisi es desplaça cap a la dreta, i augmenta l'acidesa.

c) L'aigua quan es comporta com agent oxidant dona la reacció $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$ per tant com *més àcid* sigui el medi, *més favorable* és la reacció (es neutralitzen els OH⁻ i la reacció es desplaça cap a la dreta). El $E(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) - (0,059/2) \log [\text{OH}^-]^2 = E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) + 0,059 \text{ pOH} = E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) + 0,059 (14 - \text{pH})$. Per tant, com més petit sigui el pH (més àcid el medi) més gran és el potencial de reducció $E(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)$, i per tant més oxidant és.

S. 6.29- IF₅ i FI₅. L'*àtom central* ha de ser l'element *menys electronegatiu*, per tant el I. A més el I pot sobrepassar l'octet i formar el IF₅.

I₃⁺ i Cl₃⁺. Aquests ions tenen 20 electrons, són espècies angulars, i l'àtom central tindrà la càrrega +, per tant, és més favorable que es trobi sobre el I que sobre el Cl que és més electronegatiu. Així doncs, el **I₃⁺** serà *més estable*.

S₂O₆²⁻ i S₂O₈²⁻. El ditionat S₂O₆²⁻ presenta un enllaç S-S, **⁻O₃S-SO₃⁻** en canvi en el peroxodisulfat S₂O₈²⁻ hi ha enllaç S-O-O-S, **⁻O₃S-O-O-SO₃⁻**. El ditionat es pot oxidar i es pot reduir ja que té un estat d'oxidació intermedi. En el peroxodisulfat el sofre ja està en el màxim estat d'oxidació, però té el grup peroxo que és molt reactiu. Per tant el *peroxodisulfat* és *molt oxidant*, i en conseqüència, menys estable.

MCO₃: L'estabilitat tèrmica dels MCO₃ disminueix amb el *poder polaritzant* del catió M²⁺, per tant el CaCO₃ és més estable que el BeCO₃.

NiO i PtO. El PtO descompon tèrmicament ja que el **Pt** és un *metall noble*.

S. 6.30- a) És incorrecta. És una *disgregació bàsica*, es forma cromit de sodi i diòxid de carboni: $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightarrow 2 \text{NaCrO}_2 + \text{CO}_2$

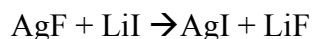
b) És incorrecta, és una reacció *redox*, s'allibera **H₂**. $\text{Al} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6] + \text{H}_2$

c) La reacció no es correcta, és *àcid-base*. $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$

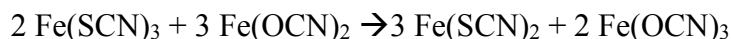
d) L'àcid nítric és oxidant, però no pot oxidar al Pb(II), per això amb el PbO dona reacció àcid-base i amb el PbO₂ no reacciona. Per tant, la reacció és *correcta*.

e) L'àcid nítric és oxidant i oxida al Cu(I) a Cu(II) que és més estable. per tant es forma la sal de Cu(II) i com que el HNO_3 actua com a *oxidant* s'ha de reduir a NO, NO_2 o HNO_2 . Per tant la reacció correcta seria: $\text{Cu}_2\text{O} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$.

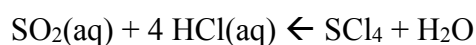
S. 6.31- a) Cal mirar el caràcter *dur* o *tou*. La reacció es desplaça cap a la *dreta*.



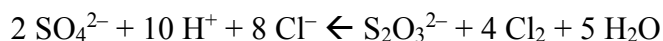
b) També es basa en el caràcter *dur* i *tou*: el Fe(III) té més afinitat per interaccionar amb O que amb S, per tant la reacció es desplaça cap a la *dreta*.



c) Dos àcids no poden reaccionar. La reacció va en sentit contrari, cap a l'*esquerra*; correspon a la *hidròlisi* d'un compost molecular:



d) El Cl_2 és un bon *oxidant* i pot oxidar a l'anió tiosulfat, per tant la reacció va cap a l'*esquerra*:



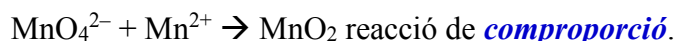
e) Reacció *àcid-base* en la direcció *esquerra*,



S. 6.32- $\text{BeF}_2 + \text{HgI}_2 \leftarrow \text{BeI}_2 + \text{HgF}_2$ millor combinació *dur-dur* i *tou-tou*.



$\text{Hg}_2\text{I}_2 + \text{I}^- \rightarrow [\text{HgI}_4]^{2-} + \text{Hg}$ *desproporció* del Hg(I) per formació d'un complex molt estable de Hg(II).



S. 6.33- El I_2 *desproporciona* en medi bàsic, donant I^- i IO_3^- .

El **Zn** *s'ataca* alliberant H_2 i formant-se un hidroxocomplex $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$.

El *fòsfor* elemental *desproporciona*, donant PH_3 i H_2PO_2^- (cal recordar que aquests dos H no són àcids).

El As_2O_5 en aigua formaria l'oxoàcid, però en ser una solució bàsica hi ha reacció *àcid-base* i forma l'oxoanió arseniat AsO_4^{3-} .

El NaHSO_4 és una sal àcida, en medi bàsic es *neutralitza* el protó que queda i forma SO_4^{2-} .

S. 6.34- L'anió SO_3^{2-} *sí* que pot existir, en equilibri amb HSO_3^- .

L'anió O^{2-} *no* pot existir, es troba en forma de OH^- .

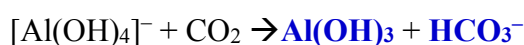
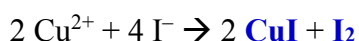
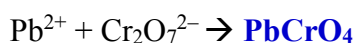
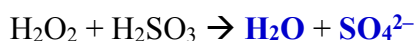
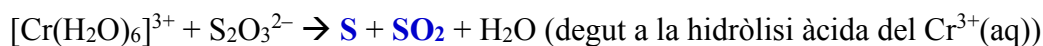
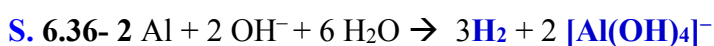
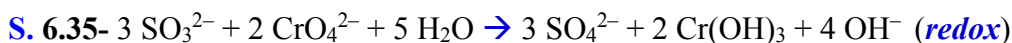
El Br^- *sí* que pot existir.

El HClO_3 és un àcid fort per tant **no** existeix en aquesta forma en solució; es troba en forma d'oxoanió ClO_3^- .

El F_2 **no** pot existir ja que és molt **oxidant**, oxida l'aigua a O_2 i es redueix a F^- .

SOCl_2 **no** pot existir, hi ha una reacció d'**hidròlisi** i es forma $\text{SO}_2(\text{aq})(\text{H}_2\text{SO}_3)$, H_3O^+ i Cl^- .
 Al_2S_3 **reacciona** amb l'aigua formant H_2S i $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

O_2 és **estable** en aigua.



S. 6.37- $\text{CaSiO}_3 + \text{calor} \rightarrow$ **no hi ha reacció**, és estable.

$\text{MgCO}_3 + \text{calor} \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2(\text{g})$ la **formació de gas** afavoreix la reacció.

$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow$ **no hi ha reacció**, són dos espècies àcides.

$\text{NaHSO}_4(\text{aq}) + \text{BaO}(\text{s}) \rightarrow \text{BaSO}_4$ reacció **àcid-base** i **precipitació**. El BaO és la base.

$\text{SO}_2(\text{aq}) + \text{Na}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3$ reacció **àcid-base**, SO_2 és l'àcid.

$\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{AlCl}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq})$ reacció **àcid-base**. El NH_3 és la base.

$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{K}_2\text{O}(\text{s}) + \text{calor} \rightarrow 2 \text{KAlO}_2$ disgregació **bàsica**. El Al_2O_3 actua com a àcid.

$\text{BF}_3(\text{g}) + \text{PCl}_5(\text{g}) \rightarrow$ **no hi ha reacció**, són dues espècies àcides (de Lewis).

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{calor} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{HCl}(\text{g})$ (poder polaritzant del $\text{Fe}(\text{III})$ sobre les aigües coordinades).

$\text{AgNO}_3(\text{aq}) + \text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s}) + \text{HNO}_3(\text{aq})$ (**precipitació**).

S. 6.38- a) El **N** és **més electronegatiu** que el **P**, per tant atrau més al parell d'electrons solitari que el **P** i té menys tendència a compartir-lo.

b) En el TlCl_3 el **Tl** té estat d'oxidació III, el Tl^{3+} és **oxidant** (degut a l'efecte del parell inert), descompon donant TlCl i Cl_2 . Si el compost TlI_3 fos també de $\text{Tl}(\text{III})$ la descomposició seria

encara més favorable que amb el clorur, per tant vol dir que no és Tl^{3+} sinó que és un compost de Tl^+ amb l'anió I_3^- .

c) Quan el marbre s'ataca amb *sulfuric acid* és una reacció *acid-base*, es desprèn CO_2 . No reacciona amb lleixiu ja que l'anió hipoclorit no és àcid, no pot haver-hi reacció àcid-base, i tampoc pot haver-hi reacció redox.

d) Mg i Al són metalls amb $E^\circ < 0$, per això es poden atacar amb àcids. Per poder-se atacar amb bases cal que l'hidròxid del metall tingui caràcter amfòter: $Mg(OH)_2$ no té caràcter amfòter mentre que el $Al(OH)_3$ sí, ja que el *caràcter metàl·lic* $Al < Mg$ i el *poder polaritzant* $Al^{3+} > Mg^{2+}$.

S. 6.39- $Hg_2(NO_3)_2$ i KI *no* poden coexistir en solució aquosa: es forma Hg_2I_2 i si hi ha un excés de KI desproporciona donant Hg i $[HgI_4]^{2-}$.

$FeCl_3$ i KI : *no* poden coexistir ja que l'anió iodur és reductor i es forma Fe^{2+} i I_2 .

$K_2Cr_2O_7$ i $NaOH$: en medi bàsic el dicromat es *desplaça* l'*equilibri* entre els dos oxoanions del crom(VI) i es forma el CrO_4^{2-} .

NaS_x i HCl : l'anió polisulfur *no* és estable en medi àcid, desproporciona; es forma precipitat de S i s'allibera H_2S .

$Pb(NO_3)_2$ i Na_2S : es forma el *precipitat* de PbS .

S. 6.40- a) El F_2 és molt *oxidant* i pot oxidar a la $Ag(0)$ a $Ag(II)$ i l'anió F^- l'estabilitza (el F^- no es pot oxidar). Els altres halògens X_2 són menys oxidants per això s'obtenen els composts de $Ag(I)$, AgX .

b) El CuI_2 no és estable, ja que el I^- té caràcter *reductor* i pot reduir el $Cu(II)$ a $Cu(I)$; el $Cu(I)$ s'estabilitza per formació del precipitat de CuI .

c) El I_2 és un sòlid molecular, molècules no polars, per això es poc soluble en aigua. En una solució de KI es dissol ja que forma una espècie iònica, KI_3 , amb la presència de l'ió I_3^- .

d) El *sodi* metàl·lic és *molt reactiu*, s'oxida fàcilment; reacciona amb aigua, formant-se $NaOH$ i H_2 .

11. Resposta a les qüestions

¹ L'agent oxidant és el $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$, l'espècie que s'oxida és el Fe. El caràcter reductor del Fe és més gran que el del Cu.

² El *fluorur d'hidrogen* fa referència al compost *molecular* existent en fase *gas* $\text{HF}(\text{g})$, en canvi *àcid fluorhídric* és quan està en *solució aquosa*; i és quan està en solució aquosa que posa de manifest el seu caràcter àcid.

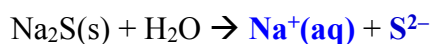
³ No. En aquest cas, si es considera una reacciona anàloga als altres casos, es formaria l'anió NH_2^- i el catió H_3O^+ . La càrrega negativa sobre el N i la positiva sobre el O, no és favorable tenint en compte que l'electronegativitat del N és menor que la de l'oxigen, $\chi(\text{N}) < \chi(\text{O})$. En el cas de la reacció entre NH_3 i H_2O , es trenca l'enllaç O—H en lloc del N—H.

⁴ *No pot existir* l'anió O^{2-} en solució ja que és una *base molt forta* i es protona ràpidament. Aquests dos compostos són sòlids iònics, per tant en dissoldre'ls en aigua es dissocia en els seus ions, però si els ions obtinguts poden reaccionar amb l'aigua ho fan. Les reaccions que tenen lloc en dissoldre les sals en aigua són:

$\text{Na}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{O}^{2-}$ aquest ió no és estable i per tant reacciona immediatament amb l'aigua: $\text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{OH}^-(\text{aq})$. Així que la reacció que té lloc és:



En el cas del Na_2S la diferència més important és que l'anió sulfur sí que és estable en aigua:



i l'anió S^{2-} pot donar la reacció d'hidròlisi: $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-(\text{aq})$.

⁵ El nitrur de sodi, Na_3N existeix en estat *sòlid*: és un compost iònic, ja que està format per un element metàl·lic i un no metàl·lic. El primer que es pot esperar en dissoldre'l en aigua és la dissociació: $\text{Na}_3\text{N}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{N}^{3-}(\text{aq})$, ara bé, l'anió nitrur en aigua no pot existir, per això està escrit entre cometes.

En comparar el *caràcter àcid* del NH_3 i H_2O ja s'ha comentat que l'aigua és *més àcida* ja que l'àtom central és més electronegatiu i té una Z_{ef} major. És a dir que enfront del " N^{3-} " cedirà protons, actuant com a àcid, i el *nitrur* actuarà com a *base*, acceptant-los. L'anió N^{3-} té una Z_{ef} relativament petita, ja que té 3 electrons més que protons en el nucli, els seus electrons menys atrets, i molta densitat electrònica sobre un àtom relativament petit, per això tendeix a compartir aquests electrons, a protonar-se i actuar com a base. Per tant:

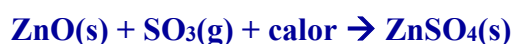
$\text{N}^{3-} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3(\text{aq}) + 3 \text{OH}^-(\text{aq})$. Així doncs, en aquesta reacció es forma amoníac i hidròxid de sodi. La reacció que té lloc és:



⁶ *No*, passa el mateix que en els àcids polipròtics, com el primer equilibri està molt més desplaçat que els altres, cada cop menys desplaçats. Quan ja s'ha perdut un protó, l'espècie $[\text{M}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ té *menys caràcter àcid*, ja que en aquest catió l'ió M^{2+} és menys polaritzant, ja que té unit un lligand aniònic, OH^- que l'hi aporta més densitat electrònica que el lligand neutre H_2O .

⁷ A l'ambient, especialment en un laboratori de pràctiques en que hi ha molta gent, l'aire està carregat de CO_2 . Per tant hi ha una reacció *àcid-base* $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{CaO}(\text{s}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{s})$. En aquest cas la reacció és molt favorable ja que l'òxid àcid es troba en fase gas, i hi ha major contacte entre els reactius. No cal escalfar per tal de que es doni la reacció.

⁸ El **ZnO** és l'òxid d'un metall, per tant té caràcter *bàsic*, és a dir que pot reaccionar amb l'òxid àcid SO_3 .



Per altra banda el Zn és un metall que es troba al final del bloc d, per tant la Z_{ef} és gran, té un important caràcter polaritzant, i per tant el seu òxid pot tenir caràcter *amfòter* (a l'igual que passa en solució aquosa). Per tant en front del Na_2O , que és un òxid d'un metall alcalí, que tan sols pot ser bàsic, actuarà com a òxid àcid, captant un "O":

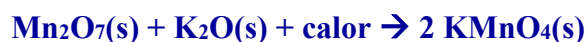


⁹ El Be és un metall, per tant el **BeO** és *bàsic*. Però al mateix temps la seva relació *q/r* és molt gran, ja que és del 2ⁿ període, per tant un radi petit i una càrrega gran (2+). Per tant en ser un catió *polaritzant* el seu òxid té també caràcter *àcid*. En poder actuar com a base i com a àcid, es diu que té caràcter *amfòter*.

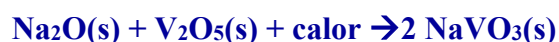
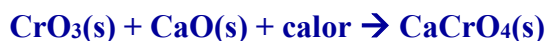
¹⁰ Els dos són òxids metàl·lics, però el Na té major caràcter metàl·lic que el Cr i el Cr(III) és més polaritzant, per tant el **Na₂O** actuarà com a *base* i el **Cr₂O₃** actuarà com a *àcid*. Així que la reacció que té lloc és:



¹¹ En sumar els dos reactius dona: " $\text{K}_2\text{Mn}_2\text{O}_8$ " que en realitat és el permanganat de potassi.



Hi ha hagut la transferència d'un grup "O" al Mn_2O_7 .

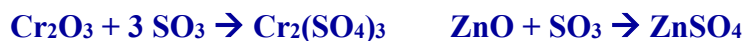


a l'igual que abans, en sumar els dos reactius queda " $\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_6$ " que correspon al vanadat de sodi.

¹² El **SO₃** és un òxid d'un no metall, per tant té caràcter **àcid**, així que tan sols podran reaccionar amb ell els òxids bàsics o amb caràcter amfòter.

Òxid **bàsic**: **CaO**. Per tant la reacció és: **SO₃ + CaO → CaSO₄**

Òxids **amfòters**: **Cr₂O₃** i **ZnO**. Les reaccions que tenen lloc són:



Òxid **àcid**: **CrO₃**. No dona reacció ja que els dos òxids són àcids.

¹³ **No**, ja que el B és del segon període i no pot sobrepassar l'**octet**. Pot formar màxim 4 enllaços.

¹⁴ És un compost format per un metall i un no metall, per tant es podria esperar que l'enllaç fos iònic. Ara bé, el Sn és un metall del bloc p, i per tant la diferència d'electronegativitat entre Sn i Cl no és molt gran, per tant l'enllaç entre els dos ions té una certa contribució covalent, és **iònic-covalent**, i això explica la **baixa solubilitat** en aigua.

¹⁵ El iode elemental està formant molècules, I₂, per tant forma un sòlid molecular i la temperatura de fusió depèn de les forces intermoleculars, que en aquest cas són forces de Van der Waals. Aquestes forces depenen de la polaritzabilitat de la molècula. En el cas del I₂, és una molècula voluminosa, per tant amb una alta polaritzabilitat, per tant, les **forces de Van der Waals** seran importants, i això explica que sigui sòlid a T ambient, mentre que el Cl₂, per exemple, és un gas.

¹⁶ El **Cr³⁺** és un catió **dur** per tant formarà un complex més estable amb lligands F⁻ que amb lligands Br⁻, per tant **K_f [CrF₆]³⁻ > [CrBr₆]³⁻**. En el cas de la insolubilitat de les sals es pot explicar de la mateixa forma: el catió **Ag⁺** és un àcid **tou**, per tant té més afinitat per una base tova, com és el I⁻. Així que l'espècie AgI és més insoluble que AgCl, la **K_s AgI < AgCl**.

¹⁷ En la primera reacció el caràcter dur dels cations és Li⁺ > Cs⁺ i el caràcter dur de les bases: F⁻ > I⁻ per tant la reacció es desplaça cap a la dreta on hi ha el **LiF (dur-dur)** i **CsI (tou-tou)**.

En la segona reacció el caràcter tou de les bases: I⁻ > O²⁻ i el caràcter tou dels àcids Cu⁺ > Cu²⁺. Per tant la reacció es desplaça cap a l'esquerra, on es forma **CuO (dur-dur)** i **CuI (tou-tou)**.

El resultat es el mateix si es compara caràcter dur o si es compara caràcter tou.

¹⁸ El I⁻ és més tou que el Cl⁻ per tant el catió Ag⁺ té preferència pel I⁻. La reacció que té lloc és:



¹⁹ La reacció que té lloc és

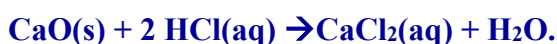


De la sal que es forma, NaF, l'anió té hidròlisi bàsica ja que prové d'un àcid feble. Per tant hi ha l'equilibri:



La constant d'aquest equilibri és K_b ; $pK_b = 14 - pK_a = 14 - 3,2 = 10,8$. Per tant, el pH de la solució resultant de la neutralització és *bàsica*.

²⁰ La reacció de neutralització serà:



Com que l'anió Cl^- prové d'un àcid fort no presenta reacció d'hydròlisi, per tant el pH serà *neutre*.

²¹ Com ja s'ha vist el BaSO_3 és soluble en medi àcid, ja que l'anió sulfít prové d'un àcid feble i volàtil, forma SO_2 . En canvi el BaSO_4 no serà soluble en medi àcid, ja que la protonació del sulfat donaria HSO_4^- i no es protonaria més ja que el H_2SO_4 és un àcid fort.

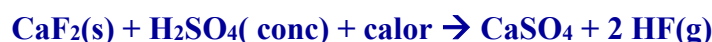
²² La reacció seria



l'àcid fosfòric és un àcid feble, per tant la reacció es dona una mica, però en no ser un àcid volàtil no afavoreix el desplaçament de l'equilibri cap a la formació dels productes.

²³ *No*. En una solució de FeCl_3 només el catió presenta hidròlisi, que és hidròlisi *àcida*. En canvi en una solució de FeF_3 el catió presenta hidròlisi *àcida*, mentre que l'anió presenta hidròlisi *bàsica*, per tant el pH de la solució de $\text{FeF}_3 > \text{FeCl}_3$.

²⁴ La reacció que té lloc:



En ser el HF un àcid feble i volàtil, en calent passa a gas i s'allibera del medi, pel que l'equilibri es desplaça cap a la formació dels productes.

²⁵ El $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ descompon per efecte de la temperatura, ja que pot donar un àcid i una base que passen a fase gas fàcilment. La reacció que té lloc és:



²⁶ Són òxids metàl·lics, per tant tots dos són *bàsics*, K_2O té major caràcter bàsic que el CoO ja que el K té major *caràcter metàl·lic* que el Co.

²⁷ Són dos òxids però un és d'un metall Al_2O_3 i l'altre d'un no metall, P_2O_3 . L'òxid d'un no metall és sempre un òxid àcid, així que el P_2O_3 és *àcid*. El d'un metall en principi és bàsic, però en ser el Al(III) un metall del bloc p (menor caràcter metàl·lic) i un catió polaritzant (*q/r* gran) pot tenir també caràcter àcid; així que el Al_2O_3 té caràcter *amfòter*.

²⁸ Els òxids BeO i MgO són de metalls del bloc s, per tant molt caràcter metàl·lic, és a dir molt caràcter bàsic. Ara be, entre els cations, el Be^{2+} és més polaritzant que el Mg^{2+} ja que amb la mateixa càrrega té un radi molt més petit. Així que el **BeO** té caràcter *amfòter* i el MgO bàsic.

²⁹ Són òxids del mateix metall, el que canvia és l'estat d'oxidació. En ser òxids metàl·lics el seu caràcter és bàsic. Ara be, si el catió és polaritzant pot tenir caràcter amfòter. Així doncs el **FeO** té caràcter *bàsic* i el **Fe₂O₃** caràcter *amfòter*.

³⁰ Aquests dos compostos són oxoàcids, és a dir que són àcids. Tindrà un major caràcter àcid el de N(V), l'àcid nítric (HNO_3) que el de N(III), l'àcid nítrós (HNO_2). L'*àcid nítric* és un *àcid fort* ja que el N(V) és més electronegatiu que el N(III), atrau més els electrons de l'enllaç N-O i afavoreix la desprotonació: N-O-H. En l'*àcid nítrós* sobre el N hi ha un *parell d'electrons solitari*, per tant atraurà menys els electrons de l'enllaç N-O i no es tant favorable la desprotonació del O-H.

³¹ Aquí es comparen dos oxoàcids: fosfòric i sulfúric. Per tant tots dos tenen caràcter àcid. L'àcid sulfúric és un àcid fort (en la pèrdua del primer protó) i el fosfòric àcid feble, però cal justificar-ho. La diferència és en l'àtom central, P(V) i S(VI). El sofre té un estat d'oxidació més elevat, i és més *electronegatiu*, per tant atrau més els electrons de l'enllaç amb el OH (S-O-H) que el fòsfor (P-O-H) el que explica la major força àcida del sulfúric que del fosfòric. Per altra banda, en l'anió format en el HSO_4^- la càrrega negativa queda repartida entre tres posicions, mentre que en el H_2PO_4^- tan sols entre dos posicions: en estar la càrrega menys *deslocalitzada* l'equilibri d'acidesa està menys desplaçat.

³² Aquests dos compostos es diferencien en que el Ca és un metall i el B un no metall, per tant, el **Ca(OH)₂** és hidròxid de calci, un compost *bàsic*, mentre que **B(OH)₃** és un *àcid*, l'àcid bòric. A diferència dels altres oxoàcids, en que es desprotona un dels grups OH, en l'àcid bòric el seu caràcter àcid en solució aquosa és degut a que guanya un OH^- de l'aigua, formant l'anió.

³³ Aquests dos compostos són hidràcids, i el O i S són del mateix grup. El caràcter àcid dels H_2X prové del trencament de l'enllaç H-X. En el cas del S el seu radi és més gran que el del O, per tant la *distància* d'enllaç **S-H > O-H** i per tant és més fàcil de trencar l'enllaç. Així el H_2S és un àcid feble enfront de l'aigua. El caràcter àcid del $\text{H}_2\text{S} > \text{H}_2\text{O}$.

³⁴ Entre dos aquocacions el caràcter àcid depèn del *poder polaritzant* del catió: com més polaritzant més desplaçada està la reacció d'hidròlisi i per tant més àcid és. En Mn^{3+} té una relació *q/r* més gran que el Mn^{2+} , per tant el seu aquocatió té major caràcter àcid que el Mn^{2+} .

³⁵ Com *més àcid* sigui el medi *més oxidant* serà l'aigua.

³⁶ Si actua coma reductor s'ha d'oxidar, per tant és més fàcil d'oxidar com més petit sigui el potencial de reducció. És a dir que a pH bàsic és més fàcil d'oxidar, ja que el $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ serà menor. En *medi bàsic* és *millor reductor*.

³⁷ **A qualsevol pH** el valor de $E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) < -1,5 \text{ V}$, per tant a qualsevol pH reaccionarà amb l'aigua formant H_2 i NaOH .

³⁸ El $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$ inferior al valor de $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ amb sobrepotencial a $\text{pH} = 7$. En canvi el valor de $E^\circ(\text{F}_2/\text{F}^-) = 2,87 \text{ V}$, queda molt per sobre del $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ amb sobrepotencial a $\text{pH} = 7$. Per tant es pot dir que el **F_2 pot oxidar l'aigua**:



³⁹ El $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$ però el $E^\circ(\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}) = -0,22 \text{ V}$ En medi neutre la reacció que té lloc és:



Com que en l'ambient hi ha CO_2 aquesta espècie $\text{Cu}(\text{OH})_2$ de color blau cel, pot reaccionar amb el CO_2 ambiental i formar un carbonat bàsic de coure: $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (malaquita, de color verd) o $2 \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (atzurita de color blau turquesa).

⁴⁰ En aquesta sal l'anió dicromat és oxidant, i el catió amoni és oxidable. Per tant té lloc la reacció redox. En aquest cas però, no és una reacció de comproportió ja que l'espècie que s'oxida i la que es redueix no és del mateix element. La reacció que té lloc:



El $\text{Cr}(\text{VI})$ es redueix a $\text{Cr}(\text{III})$, com que la reacció és en estat sòlid no es tindrà el catió Cr^{3+} , sinó que es forma l'òxid.

⁴¹ Que l'espècie HMnO_4 sigui àcid fort vol dir que l'equilibri de desprotonació està molt desplaçat. Hi ha dos factors que ho afavoreixen. Per una banda, el $\text{Mn}(\text{VII})$ és **molt polaritzant** i atrau la densitat electrònica de l'enllaç cap a ell, afavorint el trencament de l'enllaç i desprotonació. Per altra banda, l'**anió** està molt estabilitat ja que la càrrega negativa es distribueix entre els 4 oxigens, ja que hi ha formes **ressonants**.

⁴² El **pendent** de la gràfica en medi àcid és **més pronunciat** que en medi bàsic, el que vol dir que el $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) > (\text{HO}_2^-/\text{OH}^-)$. Si el E° de reducció és major indica que té més tendència a reduir-se i per tant és un **millor agent oxidant**.

⁴³ L'espècie més **oxidant** és **F**. L'espècie que **desproporciona** és **C**, $2 \text{C} \rightarrow \text{B} + \text{D}$; reaccions de **comproportió**: $\text{A} + \text{C} \rightarrow 2 \text{B}$; $\text{C} + \text{E} \rightarrow 2 \text{D}$; $\text{D} + \text{F} \rightarrow 2 \text{E}$.

⁴⁴ **Sí**, ja que en un cas és una reacció àcid-base:



i l'altre és una reacció redox en la que es forma sofre, que precipita, ja que és una espècie neutre i per tant poc soluble en aigua:



Per tant, la diferència està en la formació de S.