



## Química Inorgànica

Primer semestre de l'Ensenyament de Farmàcia

Universitat de Barcelona

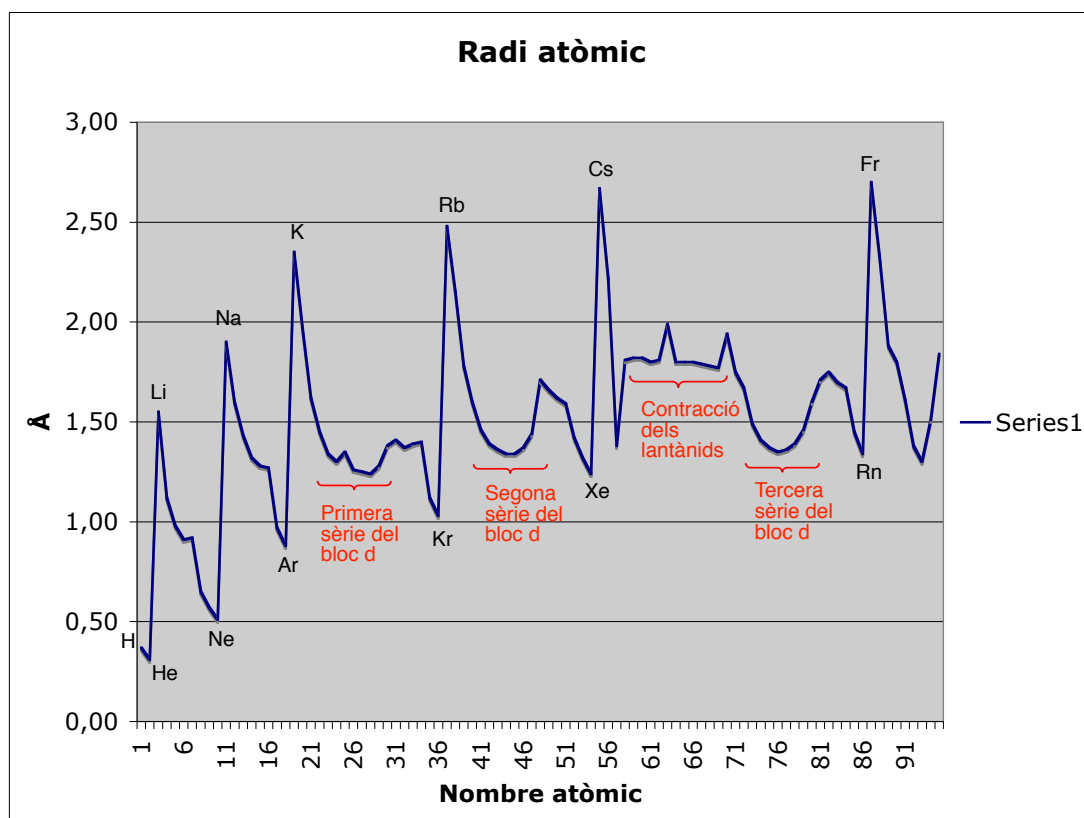
Pla d'estudis de 2002

Última actualització 14 de novembre de 2023

Dr. Joan Albert

Departament de Química Inorgànica

Universitat de Barcelona



## 1. Estructura atòmica

**1.1. Antecedents històrics:** Els grecs creien que la matèria no podia dividir-se de forma indefinida i que havia d'estar constituïda per unitats indivisibles que van anomenar àtoms. Al segle XVII Boyle, va classificar les substàncies pures en elements químics i en compostos químics, i va definir un element químic com una substància que sempre que experimenta una reacció química augmenta el seu pes. Als segles XVIII i XIX, els estudis de Lavoisier i Richter sobre les relacions entre els pesos dels reactius i dels productes en les reaccions químiques, les lleis de la conservació de la massa, i de les proporcions definides, van constituir les primeres proves experimentals de l'existència dels àtoms. Dalton, a principis del segle XIX, va proposar la primera teoria atòmica fonamentada en els següents postulats:

- 1) Els àtoms són les partícules bàsiques que constitueixen la matèria, i no poden ser creats ni destruïts.
- 2) Els àtoms d'un mateix element són tots idèntics.
- 3) Els àtoms es combinen entre si, en una relació de nombres enters senzills, per formar les molècules, que constitueixen les unitats estructurals dels compostos químics.

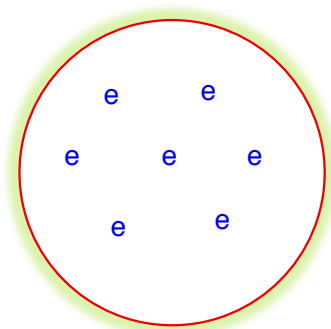
A la mateixa època, Avogadro va introduir el mol i Cannizaro, Dulong i Petit van determinar pesos atòmics i moleculars d'elements i de compostos químics. *Un mol és el nombre d'Avogadro d'unitats estructurals que constitueixen una substància pura.* Així, un mol de sodi conté el nombre d'Avogadro d'àtoms de sodi, un mol d'aigua conté el nombre d'Avogadro de molècules d'aigua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) i un mol de clorur de sodi ( $\text{NaCl}$ ) conté el nombre d'Avogadro de cations sodi ( $\text{Na}^+$ ) i el nombre d'Avogadro d'anions clorur ( $\text{Cl}^-$ ).

Posteriorment, Arrhenius i Faraday, estudiant les reaccions electroquímiques, van obtenir evidències de l'existència dels electrons, i van demostrar que els electrons s'intercanvien entre els ions i els elèctrodes en les reaccions electroquímiques. L'electró és una partícula comuna a tots els àtoms que transporta la càrrega fonamental negativa. Un mol d'electrons s'anomena Faraday i transporta una càrrega de 96.500 C. C és el símbol de Coulomb que és la unitat de càrrega elèctrica del Sistema Internacional d'Unitats. Un Faraday es representa per F. A l'Annex 1 hi ha un resum de les unitats – símbol, nom i equivalència -, i de les constants fonamentals que s'utilitzen al llarg d'aquest text.

El 1897 Thomson, estudiant el comportament dels gasos en tubs de descàrrega elèctrica, va descobrir els raigs catòdics i els raigs anòdics, i va demostrar que els primers estaven constituïts per electrons i els segons per cations. L'acció de camps magnètics sobre els raigs catòdics va permetre determinar la relació càrrega/massa dels electrons ( $-1,76 \cdot 10^8 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$ ).  $g$  és el símbol del gram, que és la unitat de massa del sistema d'unitats cgs. El 1908 Millikan, mitjançant l'experiment de la gota d'oli, va determinar la càrrega de l'electró, que va resultar ser  $1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ . A partir de la càrrega de l'electró i de la relació càrrega/massa de l'electró, es va determinar la massa de l'electró ( $9,11 \cdot 10^{-28} \text{ g}$ ) mitjançant l'equació  $m_e = q_e \left(\frac{q_e}{m_e}\right)^{-1}$ . A més, a partir del Faraday i de la càrrega d'un electró es va determinar el nombre d'Avogadro ( $6,022 \cdot 10^{23} \text{ partícules} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) mitjançant l'equació  $N_A = F \cdot (q_e)^{-1}$ . Finalment, a partir de la massa atòmica dels elements, la seva densitat i el nombre d'Avogadro, i suposant que els àtoms eren esfèrics i ocupaven l'espai de la forma més efectiva possible, es va calcular el radi dels àtoms que resultava ser de l'ordre d'1 Å. Å és el símbol d'Angstrom que és una unitat de longitud equivalent a  $10^{-8} \text{ cm}$ .  $\text{cm}$  és el símbol del centímetre que és la unitat de longitud del sistema d'unitats cgs.

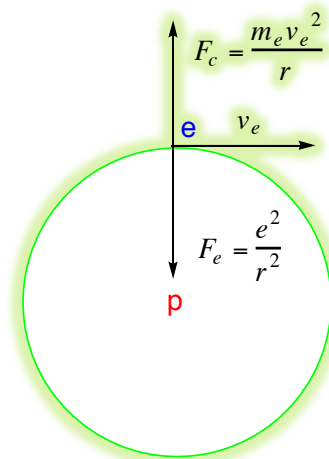
## 1.2. Models atòmics basats en la mecànica clàssica:

Thomson va observar que, encara que la càrrega del protó i de l'electró són de la mateixa magnitud però de signe contrari, la relació càrrega/massa de l'electró és 1836 vegades més gran que la relació càrrega/massa del protó. Aquest fet implica que la massa del protó és 1836 vegades més gran que la massa de l'electró. A més a més, en aquesta època també es coneixia que el protó és el catió de massa més petita. Aquestes observacions van permetre proposar el primer model atòmic, anomenat del pastís de panses. En aquest model, la part de l'àtom que contindria la massa i la càrrega positiva, correspondria a la massa del pastís, i els electrons, que pràcticament no tindrien massa i transportarien la càrrega negativa, correspondrien a les panses.



El model del pastís de panses va ser abandonat després de l'experiment de Rutherford sobre la dispersió de partícules  $\alpha$  per làmines d'or. Les partícules  $\alpha$  estan constituïdes per nuclis d'àtoms d'heli – cations  $\text{He}^{2+}$  -. Els resultats indicaven que els àtoms estaven constituïts per un nucli molt petit, on residia la massa i la càrrega positiva, i que els electrons ocupaven la resta del volum atòmic, formant un núvol electrònic. Els electrons havien de presentar un moviment circular uniforme al voltant del nucli per tal que la força d'atracció elèctrica fos igual a la força centrífuga.

La Figura mostra el model de Rutherford per a l'àtom d'hidrogen.  $v_e$  és la velocitat de l'electró,  $m_e$  és la massa de l'electró,  $e$  és la càrrega de l'electró,  $r$  és la distància entre el protó i l'electró,  $F_c$  és la força centrífuga i  $F_e$  és la força elèctrica. L'expressió per a la força elèctrica de la Figura només és vàlida si la càrrega i la distància s'expressen en ues, ues és unitat electrostàtica de càrrega, i en cm, respectivament, a les hores les unitats de la força són dines que és la unitat de força del sistema cgs. Una dina és  $1 \text{ g}\cdot\text{cm}\cdot\text{s}^{-2}$ . g, cm i s són respectivament els símbols de gram, centímetre i segon, que són les unitats de massa, distància i temps del sistema d'unitats cgs.



L'experiment de Rutherford permetia calcular aproximadament el radi i la càrrega positiva dels nuclis. El radi dels nuclis era de l'ordre de  $10^{-4} \text{ \AA}$ . Posteriorment, Moseley va determinar el nombre atòmic  $Z$  de diferents elements químics. El nombre atòmic és un nombre natural característic de cada element químic. Per exemple,  $Z$  és 1 per a l'hidrogen, 2 per a l'heli, 3 per al liti, ...

Thomson va observar que si el nucli estava format per un nombre de protons igual al nombre atòmic, la massa del nucli era aproximadament igual a la meitat de l'esperada. Aquest fet suggeria que el nucli estava constituït per protons i per neutrons. Els neutrons serien partícules fonamentals de càrrega neutra i massa aproximadament igual a la del protó. Les proves experimentals de l'existència dels neutrons es van obtenir l'any 1934.

La tècnica d'espectrometria de masses va permetre determinar que els àtoms d'un element es caracteritzen pel seu nombre atòmic, el nombre de protons del nucli, perquè hi ha àtoms d'un mateix element amb diferents masses atòmiques. Les diferents formes atòmiques d'un mateix element químic s'anomenen isòtops i es diferencien entre si pel nombre de neutrons del nucli. Així, un isòtop d'un element químic s'identifica pel seu nombre atòmic  $Z$ , el nombre de protons del nucli, i pel seu nombre de massa atòmica  $A$ , la suma del nombre de protons i de neutrons que constitueixen el nucli.

Un isòtop d'un element químic es simbolitza per  ${}^A_Z X$ , on  $X$  és el seu símbol químic,  $A$  és el seu nombre de massa atòmica i  $Z$  és el seu nombre atòmic. Per exemple, el carboni es presenten en tres formes isotòpiques que es simbolitzen per  ${}^{12}_6 C$ ,  ${}^{13}_6 C$  i  ${}^{14}_6 C$ .

La Taula mostra el símbol, la càrrega i la massa de l'electró, del protó i del neutró. Les masses d'aquestes partícules estan expressades en **uma**. **uma** és el símbol de la unitat de massa atòmica que és la unitat que s'utilitza per expressar masses atòmiques. Una **uma** és  $\frac{1}{12}$  la massa d'un àtom de  ${}^{12}_6 C$  i és equivalent a  $1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$  ( $1 \text{ kg} = 10^3 \text{ g}$ ).

Partícula subatòmica	Símbol	Càrrega (C)	Massa (uma)
electró	${}_{-1}^0e$	$-1,602 \cdot 10^{-19}$	0,000549
neutró	${}_{0}^1n$	0	1,008665
protó	${}_{1}^1p$	$1,602 \cdot 10^{-19}$	1,007274

La quantitat d'una espècie química corresponent a la massa relativa de les seves unitats estructurals respecte a la massa d'una **uma** expressada en grams és un mol d'aquesta espècie, ja que 1 g és igual a  $6,022 \cdot 10^{23}$  **uma** i per tant 1 g conté el nombre d'Avogadro d'**umas**. Així per exemple, 1 mol de ferro (Fe), d'aigua (H<sub>2</sub>O) o de clorur de sodi (NaCl) són respectivament 4,003, 18,0153 i 58,443 g d'aquestes substàncies, ja que les masses relatives dels àtoms de ferro, de les molècules d'aigua i dels parells iònics constituïts per un catió sodi (Na<sup>+</sup>) i un anió clorur (Cl<sup>-</sup>) respecte a la massa d'una **uma** són 4,003, 18,0153 i 58,443, respectivament.

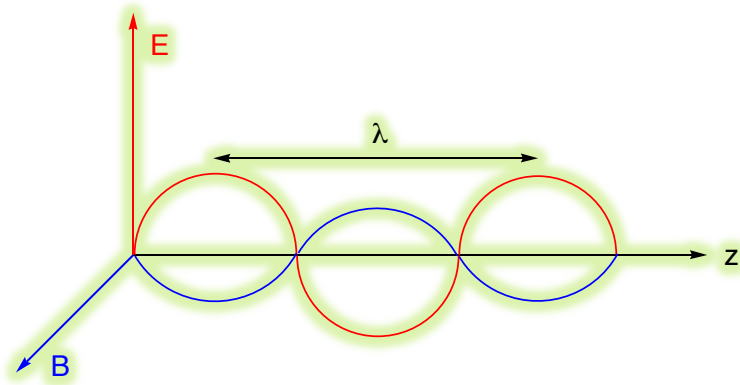
La massa atòmica relativa d'un element químic (o pes atòmic) es determina mitjançant l'equació  $P_A = \frac{1}{100} \sum_{i=1}^n v_i P_{A_i}$ , on  $v_i$  és l'abundància de l'isòtop  $i$  expressada en % i  $P_{A_i}$  és la seva massa relativa respecte a la massa d'una **uma** i  $i=1,2,\dots,n$  són els diferents isòtops que presenta l'element químic que estem considerant.

La teoria clàssica electromagnètica considerava que el model atòmic de Rutherford havia de ser inestable perquè un electró amb un moviment circular uniforme al voltant del nucli hauria de perdre energia en forma de radiació electromagnètica. De la mateixa manera, els espectres atòmics d'absorció i d'emissió no es podien explicar mitjançant les teories clàssiques de la Física. Aleshores, i per tal d'explicar el comportament físic dels sistemes microscòpics, es va desenvolupar la mecànica quàntica.

**1.3. Models atòmics basats en la mecànica quàntica:** Planck va ser l'iniciador de la mecànica quàntica i va provar que l'energia dels oscil·ladors microscòpics, un oscil·lador microscòpic és un conjunt d'àtoms que oscil·len en fase respecte de les seves posicions d'equilibri, no variava de forma contínua i només prenia els valors que derivaven de l'equació  $E_v = nhv_0$ , on  $v_0$  és la freqüència fonamental de vibració de l'oscil·lador microscòpic,  $h$  la constant de Planck ( $6,6262 \cdot 10^{-34}$  J·s<sup>-1</sup>) i  $n$  un nombre quàntic que prenia els valors 1, 2, 3, 4,...

A la mateixa època, Einstein, estudiant l'efecte fotoelèctric, va demostrar que la radiació electromagnètica, la llum, està constituïda per partícules materials. Aquestes partícules s'anomenen fotons i presenten una energia igual a  $E = hv$ , on  $h$  és la constant de Planck, i  $v$  la freqüència de l'ona electromagnètica associada al fotó. La radiació electromagnètica presenta un caràcter dual ona-partícula i depenent de l'experiment manifesta el seu caràcter ondulatori o material. Des del punt de vista de la teoria electromagnètica clàssica, la radiació electromagnètica consisteix en un camp elèctric i un camp magnètic oscil·lants i perpendiculars entre si.

En la llum polaritzada, cada camp oscil·la només en un pla. La longitud d'ona és la distància entre dos màxims, es representa per  $\lambda$  i s'expressa en nanòmetres. 1 nm es igual a  $10^{-9}$  m, o en Angstroms, 1 Å es igual a  $10^{-10}$  m. m és el símbol del metre que és la unitat de



longitud del Sistema Internacional d'Unitats. 1 m és igual a  $10^2$  cm. La freqüència és el nombre de vegades per segon que un màxim passa per un punt determinat de la trajectòria de la radiació. Es simbolitza per  $\nu$  i s'expressa en Hertz que es simbolitza per Hz. 1 Hz es 1 cicle per segon. La relació entre la longitud d'ona i la freqüència és  $\lambda \nu = c$ , on  $c$  és la velocitat de la llum en el buit,  $2,9979 \cdot 10^8$  m·s<sup>-1</sup>.

Posteriorment, Bohr, adaptant les idees de Planck i d'Einstein, va proposar un model de l'àtom d'hidrogen basat en la mecànica quàntica. Per tal de simplificar el tractament matemàtic va transformar un sistema de dues partícules, un protó i un electró, en un sistema d'una partícula, i va considerar, només, el moviment relatiu d'una partícula de massa reduïda  $\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$  i càrrega  $-1$  al voltant d'una partícula de massa  $M = m_e + m_p$  i càrrega  $+1$ , situada en el centre de masses del sistema. En aquestes fórmules  $m_e$  i  $m_p$  són les masses de l'electró i del protó, respectivament. La partícula de massa  $\frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$  i càrrega  $-1$  és a la pràctica l'electró, i la partícula de massa  $m_e + m_p$  i càrrega  $+1$  és a la pràctica el protó perquè  $m_e \ll m_p$ . El model de Bohr de l'àtom d'hidrogen es fonamenta en els següents postulats:

- 1) El sistema només presenta certes òrbites estables que s'anomenen estats estacionaris.
- 2) Quan el sistema es troba en un estat estacionari no emet energia en forma de radiació electromagnètica però en passar d'un estat estacionari a un altre, emet o absorbeix un fotó, d'energia igual a la diferència d'energia entre la de l'estat estacionari final i la de l'estat estacionari inicial.
- 3) En els estats estacionaris la partícula de massa  $\mu$  i càrrega  $-1$  presenta un moviment circular uniforme al voltant del centre de masses.
- 4) En els estats estacionaris, el moment angular de la partícula de massa  $\mu$  i càrrega  $-1$  en relació al centre de masses pren l'expressió  $\mu \nu r = n \frac{h}{2\pi}$  [equació 1], on  $\mu$  és la massa reduïda del sistema,  $\nu$  és la velocitat relativa de l'electró respecte del protó,  $r$  és la distància entre el protó i l'electró i  $n$  és un nombre quàntic que pren els valors 1, 2, 3, 4,...

A partir de l'equació 1 i de les expressions de l'estabilitat mecànica del sistema  $\frac{e^2}{r^2} = \frac{\mu v^2}{r}$

[equació 2] i de l'energia interna del sistema, la suma de l'energia potencial i de l'energia cinètica sense considerar la translació del centre de masses,

$E = E_p + E_c = -\frac{e^2}{r} + \frac{1}{2}\mu v^2$  [equació 3] es dedueix que el radi i l'energia dels estats

estacionaris prenen l'expressió  $r_n = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 e^2 \mu}$  i  $E_n = -\frac{2\pi^2 e^4 \mu}{n^2 h^2}$ , i que la freqüència del fotó

associat a un canvi d'estat del sistema és  $\nu = \frac{2\pi^2 e^4 \mu}{h^3} \left[ \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right]$ , on,  $n_i$  i  $n_f$  són els nombres

quàntics dels estats estacionaris inicial i final, respectivament. Les fórmules anteriors són vàlides només si la càrrega s'expressa en ues i la resta de constants en unitats del sistema cgs, aleshores els radis i les energies de les òrbites de Bohr, i les freqüències de les transicions s'obtenen en cm, en erg i en Hz, respectivament. erg és el símbol d'erg que és la unitat de treball del sistema cgs,  $1 \text{ erg} = 1 \text{ g}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-2}$ . 1 Joule és igual a  $10^7$  erg. Joule és la unitat de treball del Sistema Internacional d'Unitats.

El model de Bohr explica l'espectre d'emissió d'espècies atòmiques monoelèctriques com H, He<sup>+</sup>, Li<sup>2+</sup>,... però no permet interpretar els de les espècies atòmiques polielèctriques, com He, Li<sup>+</sup>, .... Per aquest motiu es va desenvolupar la mecànica quàntica ondulatoria.

**1.4. Models atòmics basats en la mecànica quàntica – ondulatoria:** L'iniciador de la mecànica quàntica-ondulatoria va ser De Broglie. Segons aquest físic, de la mateixa manera que la radiació electromagnètica presenta un caràcter dual ona-partícula, les partícules materials també presentarien un caràcter dual ona-partícula.

Aquesta suposició es fonamenta en el següent raonament. Considerem un fotó d'energia  $E = h\nu$  [equació I] Segons la teoria de la relativitat d'Einstein, l'energia d'aquest fotó és igual a  $mc^2$  [equació II], on  $m$  és la massa del fotó i  $c$  la velocitat de la llum. Igualant les equacions I i II resulta que  $mc^2 = h\nu$  [equació III]. Si es divideix l'equació III per  $c$ , la velocitat de la llum, la quantitat de moviment del fotó és  $p = mc = \frac{h\nu}{c}$ , i es dedueix que la

quantitat de moviment del fotó és  $p = \frac{h}{\lambda}$  perquè la longitud d'ona de la radiació electromagnètica associada al fotó és  $\lambda = \frac{c}{\nu}$ .

Una partícula material amb una quantitat de moviment  $p$  tindria associada una ona de longitud d'ona  $\lambda = \frac{h}{p}$ . Segons aquesta equació, el caràcter ondulatori de les partícules materials només es manifestaria per partícules de massa molt petita, les partícules microscòpiques.

Els cossos materials macroscòpics no presenten caràcter ondulatori perquè la seva quantitat de moviment és molt més gran que la constant de Planck i la longitud d'ona de l'ona associada a aquests cossos és a la pràctica zero. Les idees de De Broglie van quedar demostrades en comprovar-se que els cristalls únics difracten els electrons de la mateixa forma que difracten els raigs-X.

Una conseqüència de la dualitat ona-partícula és el principi d'incertesa proposat per Heisenberg, segons el qual per a una partícula microscòpica no es poden determinar simultàniament magnituds físiques complementàries, com ara la posició i la quantitat de moviment, o l'energia i el temps. Magnituds físiques complementàries són aquelles que el seu producte presenta les unitats de la constant de Planck. Així, el principi d'incertesa pren l'expressió  $\Delta x \Delta p_x \geq \frac{h}{4\pi}$  o  $\Delta E \Delta t \geq \frac{h}{4\pi}$ . En aquestes fórmules  $\Delta x$ ,  $\Delta p_x$ ,  $\Delta E$ ,  $\Delta t$  són les incerteses en la posició, la quantitat de moviment, l'energia i el temps, respectivament.

Actualment, per descriure un sistema material microscòpic, per exemple l'àtom d'hidrogen o la molècula de dihidrogen, es proposa una equació d'ones similar a la d'un sistema ondulatori clàssic que s'anomena equació de Schrödinger, i que pren l'expressió  $\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i$ , on  $\hat{H}$  és l'operador energia del sistema,  $E_i$  és l'energia del sistema en l'estat estacionari  $i$ , i  $\psi_i$  és la funció d'ona que descriu l'estat estacionari  $i$ . Noteu que: i) els estats estacionaris d'un sistema microscòpic són aquells en els que l'energia del sistema no depèn dels temps, ii) un sistema microscòpic presenta un nombre infinit d'estats estacionaris, iii) els estats estacionaris d'un sistema microscòpic en ordre creixent d'energia s'anomenen 1, 2, 3, 4, ... i, iv) l'estat estacionari 1 de mínima energia s'anomena estat fonamental, i la resta d'estats estacionaris, estats excitats.

La funció d'ona  $\psi_i$  de l'estat estacionari  $i$  d'un sistema microscòpic conté tota la informació física sobre el sistema en aquest estat estacionari, i és una funció continua, única i derivable de les coordenades cartesianes de les partícules que constitueixen el sistema. Per tant, en un sistema constituït per  $n$  partícules té una expressió de la forma  $\psi_i = \psi_i(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n)$ .  $\psi_i$  pot ser una funció imaginària o real.  $\psi_i^*(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n)\psi_i(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n)$ , on  $\psi_i^*$  és la funció conjugada complexa de  $\psi_i$ , és la densitat de probabilitat de trobar el sistema en una situació en la qual les partícules 1, 2, ...,  $n$  que el constitueixen presenten les coordenades de posició  $x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n$ , respectivament. La densitat de probabilitat pren l'expressió  $\psi_i^2(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n)$  si  $\psi_i$  és una funció real.

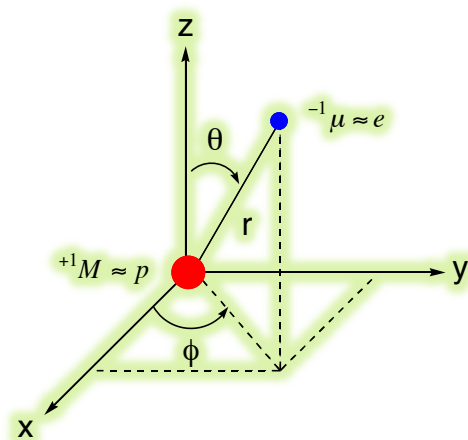


En un sistema d'una partícula en un espai unidimensional en un estat estacionari i, l'element de probabilitat de trobar la partícula  $dP$  en un element de volum  $dx$  associat a una posició de coordenada  $x$  pren l'expressió  $dP = \psi_i^*(x)\psi_i(x)dx$  o  $dP = \psi_i^2(x)dx$ , depenent de si  $\psi_i$  és una funció imaginària o real. La densitat de probabilitat de trobar la partícula en el punt de coordenada  $x$  és  $\frac{dP}{dx} = \psi_i^*(x)\psi_i(x)$  o  $\frac{dP}{dx} = \psi_i^2(x)$ , depenent de si  $\psi_i$  és una funció imaginària o real. La funció d'ona que descriu l'estat estacionari i d'aquesta partícula ha de complir la condició de normalització, o sigui que  $\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^*(x)\psi_i(x)dx = 1$  o  $\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^2(x)dx = 1$  depenent de si  $\psi_i$  és una funció imaginària o real, perquè la probabilitat de trobar aquesta partícula estesa a tot a l'espai ha de ser igual a 1. Expressions similars es poden derivar per sistemes de  $n$  partícules en un espai tridimensional.

Per solucionar l'equació de Schrödinger per a l'àtom d'hidrogen es transforma un sistema de dues partícules en un sistema d'una partícula. Així, es considera només el moviment relatiu d'una partícula de massa reduïda  $\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$  i càrrega  $-1$  al voltant d'una partícula de massa  $M = m_e + m_p$  i càrrega  $+1$  situada en el centre de masses del sistema. En aquestes fórmules  $m_e$  i  $m_p$  són les masses de l'electró i del protó, respectivament. La partícula de massa  $\frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$  i càrrega  $-1$  és a la pràctica l'electró i la partícula de massa  $m_e + m_p$  i càrrega  $+1$  és a la pràctica el protó perquè  $m_e \ll m_p$ . L'operador energia del sistema pren l'expressió  $-\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu}\nabla^2 + V$ , on  $-\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu}\nabla^2$  és l'operador energia cinètica del sistema que no és de translació del centre de masses, i  $V$  és l'operador energia potencial elèctrica del sistema.  $\nabla^2$  és un operador que pren l'expressió  $(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2})$ .

Realitzant un canvi de coordenades cartesianes a coordenades polars esfèriques (Figura), l'equació de Schrödinger per a l'àtom d'hidrogen té solució exacta. L'operador energia és la suma de dos operadors, un dels quals, només depèn de  $r$ , i l'altre, només depèn de  $\theta$  i  $\phi$ . Aleshores, les funcions d'ona del sistema són el producte d'una funció radial i d'una funció angular, i prenen l'expressió  $\psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\phi) = R(r)_{n,l} Y_{l,m_l}(\theta,\phi)$ , on  $R(r)_{n,l}$  és la funció radial,  $Y_{l,m_l}(\theta,\phi)$  és la funció angular, i

$n$ ,  $l$  i  $m_l$  són els nombres quàntics principal, del moment angular i del moment magnètic, respectivament. Els nombres quàntics  $n$ ,  $l$  i  $m_l$  apareixen de forma natural en el tractament matemàtic per solucionar l'equació de Schrödinger per a l'àtom d'hidrogen.



**1.5. Nombres quàntics:** El nombre quàntic principal  $n$  pren valors enters positius i determina l'energia del sistema, segons l'expressió  $E_n = -\frac{2\pi^2 e^4 \mu}{n^2 h^2}$ ; ( $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ ) que és igual a l'expressió deduïda per Bohr. La fórmula anterior és vàlida només si la càrrega s'expressa en ues i la resta de constants en unitats del sistema cgs, aleshores l'energia s'obté en erg (1 Joule =  $10^7$  erg). El nombre quàntic del moment angular  $l$  depèn del valor de  $n$  i pot prendre els valors  $0, 1, \dots, n-1$ ;  $n$  valors en total, i determina el mòdul del moment angular del sistema d'acord amb l'equació  $|L| = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}$ . El nombre quàntic del moment magnètic  $m_l$  depèn del valor de  $l$  i pot prendre els valors  $-l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l$ ;  $2l+1$  valors en total i determina el component z del moment angular del sistema, segons l'equació  $L_z = m_l \frac{h}{2\pi}$ .

Quan es realitza un tractament mecano-quàntic-ondulatori-relativista de l'àtom d'hidrogen, la funció d'ona està multiplicada per una funció de spin, la funció de spin  $\alpha$  o la funció de spin  $\beta$ , i apareixen dos nombres quàntics més. El nombre quàntic del moment angular de spin  $S$  i el nombre quàntic del moment magnètic de spin  $m_s$ . El nombre quàntic del moment angular de spin  $S$  només pot prendre el valor  $\frac{1}{2}$  i determina el mòdul del moment angular intrínsec de la partícula de massa reduïda  $\mu$  i càrrega  $-1$  que pren el valor  $|\vec{S}| = \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)} \frac{h}{2\pi} = \frac{\sqrt{3}}{4\pi} h$ . El nombre quàntic del moment magnètic de spin  $m_s$  pot prendre dos valors,  $+\frac{1}{2}$  o  $-\frac{1}{2}$ , i determina el component z del moment angular intrínsec de la partícula de massa reduïda  $\mu$  i carrega  $-1$ , segons l'expressió  $S_z = m_s \frac{h}{2\pi}$ .

**1.6. Estats electrònics, orbitals atòmics, subcapes electròniques i capes electròniques:** Quatre valors compatibles dels nombres quàntics  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  i  $m_s$  determinen un estat electrònic del sistema, un dels infinits estats estacionaris del sistema. La funció d'un estat electrònic és el producte de la seva funció d'ona i d'una funció de spin electrònic que és la funció de spin electrònic  $\alpha$  si  $m_s$  és igual a  $+\frac{1}{2}$  o la funció de spin electrònic  $\beta$  si  $m_s$  és igual a  $-\frac{1}{2}$ . En l'àtom d'hidrogen, l'energia del sistema depèn només del nombre quàntic principal  $n$  i per tant els estats electrònics que presenten el mateix valor de  $n$  tenen la mateixa energia i es diu que són degenerats.

Tres valors compatibles dels nombres quàntics  $n$ ,  $l$  i  $m_l$  determinen una funció d'ona de l'operador energia no relativista que s'anomena orbital atòmic. En un orbital atòmic, el sistema pot presentar-se en dos estats electrònics, depenent de si la funció de spin electrònic és la funció  $\alpha$  o la funció  $\beta$ . Els orbitals atòmics que tenen el mateix nombre quàntic principal  $n$  tenen la mateixa energia i es diu que són degenerats. Els orbitals atòmics que presenten el mateix valor de  $n$  es diu que pertanyen a una mateixa capa electrònica, i els que presenten el mateix valor de  $n$  i  $l$  es diu que pertanyen a una mateixa subcapa electrònica. El nombre de subcapes electròniques d'una capa electrònica és igual al nombre quàntic principal de la capa electrònica que estem considerant.

Els orbitals atòmics segons si el nombre quàntic del moment angular  $l$  és 0, 1, 2, 3, ... s'anomenen orbitals s, p, d, f,..., respectivament. Aleshores, per exemple, a la capa electrònica 2 de l'àtom d'hidrogen es diferencien les subcapes electròniques 2s i 2p. Els orbitals atòmics de la subcapa 2p es simbolitzen per  $2p_{-1}$ ,  $2p_0$  i  $2p_1$ . En aquests darrers símbols dels orbitals atòmics 2p, 2 indica que el seu nombre quàntic principal  $n$  és 2, p que el seu nombre quàntic del moment angular  $l$  és 1 i el subíndex indica el valor del seu nombre quàntic del moment magnètic  $m_l$ . Aquest tipus de nomenclatura es pot generalitzar per descriure altres orbitals s, p, d o f. Alternativament, un orbital atòmic es pot simbolitzar mitjançant els nombres quàntics  $n$ ,  $l$  i  $m_l$  que el determinen. Per exemple l'orbital 200 és l'orbital  $2s_0$ , o l'orbital 321 és l'orbital  $3d_1$ .

Dels orbitals atòmics d'una subcapa electrònica, només l'orbital atòmic que presenta  $m_l$  igual a zero és real. La resta d'orbitals atòmics de la subcapa electrònica estan descrits per funcions imaginàries. Aquestes funcions imaginàries es combinen de forma lineal entre si per generar orbitals atòmics reals. Així, els orbitals atòmics  $2p_{-1}$ ,  $2p_0$  i  $2p_1$ , que constitueixen la subcapa 2p, donen lloc als orbitals atòmics reals  $2p_x$ ,  $2p_y$  i  $2p_z$ ; mitjançant les següents transformacions  $2p_z = 2p_0$ ,  $2p_x = 2p_1 + 2p_{-1}$  i  $2p_y = 2p_1 - 2p_{-1}$ .

Els orbitals atòmics reals s'anomenen indicant el seu nombre quàntic principal  $n$ , la lletra que determina el nombre quàntic del seu moment angular  $l$  i un subíndex que és una funció matemàtica que presenta la mateixa simetria que l'orbital atòmic que descriu.

La Taula mostra els estats electrònics, els orbitals atòmics i les subcapes electròniques de les primeres 4 capes electròniques de l'àtom d'hidrogen.

Estats electrònics				Orbital atòmic	Orbitals atòmics reals	Subcapa electrònica	Capa electrònica
$n$	$l$	$m_l$	$m_s$				
1	0	0	1/2 o -1/2	$1s_0$	$1s$	$1s$	1
2	0	0	1/2 o -1/2	$2s_0$	$2s$	$2s$	2
2	1	-1	1/2 o -1/2	$2p_{-1}$			
2	1	0	1/2 o -1/2	$2p_0$	$2p_x, 2p_y, 2p_z$	$2p$	2
2	1	1	1/2 o -1/2	$2p_1$			
3	0	0	1/2 o -1/2	$3s_0$	$3s$	$3s$	3
3	1	-1	1/2 o -1/2	$3p_{-1}$			
3	1	0	1/2 o -1/2	$3p_0$	$3p_x, 3p_y, 3p_z$	$3p$	3
3	1	1	1/2 o -1/2	$3p_1$			
3	2	-2	1/2 o -1/2	$3d_{-2}$			
3	2	-1	1/2 o -1/2	$3d_{-1}$			
3	2	0	1/2 o -1/2	$3d_0$	$3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz}, 3d_{z^2}, 3d_{x^2-y^2}$	$3d$	3
3	2	1	1/2 o -1/2	$3d_1$			
3	2	2	1/2 o -1/2	$3d_2$			
4	0	0	1/2 o -1/2	$4s_0$	$4s$	$4s$	4
4	1	-1	1/2 o -1/2	$4p_{-1}$			
4	1	0	1/2 o -1/2	$4p_0$	$4p_x, 4p_y, 4p_z$	$4p$	4
4	1	1	1/2 o -1/2	$4p_1$			
4	2	-2	1/2 o -1/2	$4d_{-2}$			
4	2	-1	1/2 o -1/2	$4d_{-1}$			
4	2	0	1/2 o -1/2	$4d_0$	$4d_{xy}, 4d_{xz}, 4d_{yz}, 4d_{z^2}, 4d_{x^2-y^2}$	$4d$	4
4	2	1	1/2 o -1/2	$4d_1$			
4	2	2	1/2 o -1/2	$4d_2$			
4	3	-3	1/2 o -1/2	$4f_{-3}$			
4	3	-2	1/2 o -1/2	$4f_{-2}$			
4	3	-1	1/2 o -1/2	$4f_{-1}$			
4	3	0	1/2 o -1/2	$4f_0$	$4f_{x(x^2-3y^2)}, 4f_{y(3x^2-y^2)}, 4f_{z(x^2-y^2)}$ $4f_{xyz}, 4f_{xz^2}, 4f_{yz^2}, 4f_{z^3}$	$4f$	4
4	3	1	1/2 o -1/2	$4f_1$			
4	3	2	1/2 o -1/2	$4f_2$			
4	3	3	1/2 o -1/2	$4f_3$			

La Taula mostra el nombre de subcapes electròniques, orbitals atòmics i estats electrònics de les capes electròniques de l'àtom d'hidrogen en funció del nombre quàntic principal.

Capa electrònica	Subcapes electròniques	Orbitals atòmics	Estats electrònics
1	1	1	2
2	2	4	8
3	3	9	18
4	4	16	32
.	.	.	.
.	.	.	.
.	.	.	.
<b>n</b>	<b>n</b>	<b>n<sup>2</sup></b>	<b>2n<sup>2</sup></b>

En l'estat fonamental d'energia, l'electró de l'àtom d'hidrogen ocupa l'orbital 1s i es pot presentar en dos estats electrònics (degenerats) segons  $m_s$  sigui  $1/2$  o  $-1/2$ .

**1.7. Representació gràfica dels orbitals atòmics:** Hi ha tres formes de representar els orbitals atòmics: 1) Representar les superfícies que tenen el mateix valor de la funció d'ona. 2) Representar les superfícies que tenen el mateix valor de densitat de probabilitat. 3) Representar la superfície que delimita un volum que conté un 90% de probabilitat. En tots tres casos s'indica el signe de la funció d'ona en les diferents regions de l'espai que resulten de la representació.

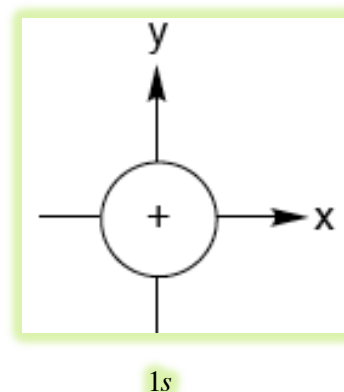
**1.8. Nodes radials i angulars:** Un node radial d'un orbital atòmic és un valor del radi per al qual la seva funció radial és zero i un node angular és un valor de l'angle  $\theta$  o de l'angle  $\phi$  per al qual la seva funció angular és zero. Els nodes radials donen lloc a superfícies esfèriques nodals, i els nodes angulars a superfícies planes o còniques nodals. Noteu que en tots els punts d'aquestes superfícies nodals la funció d'ona val zero.

**1.9. Orbitals atòmics s:** L'orbital atòmic 1s (orbital atòmic  $1s_0$  o orbital atòmic 100) és la funció d'ona que resulta de multiplicar la funció radial  $R(r)_{10}$  i la funció angular  $Y_{00}(\theta, \phi)$ .

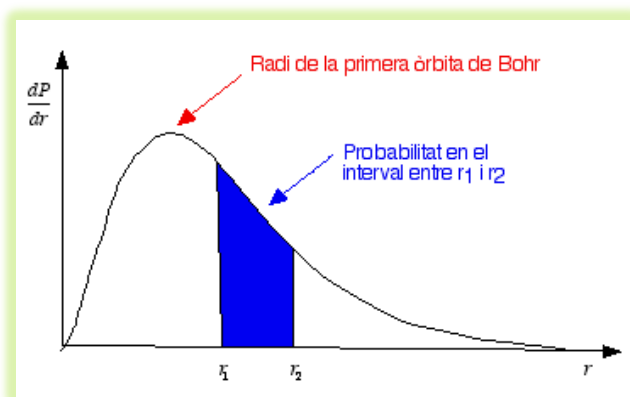
$R(r)_{10}$  és directament proporcional a  $e^{-r}$  i  $Y_{00}(\theta, \phi)$  és constant. El valor de  $Y_{00}(\theta, \phi)$  no depèn de  $\theta$  ni de  $\phi$  i és

igual a  $\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$ . L'orbital atòmic 1s presenta simetria esfèrica,

les seves representacions gràfiques 1 i 2 (secció 1.7) produeixen esferes concèntriques i la funció és positiva a tot l'espai. La representació gràfica 3 (secció 1.7) dona lloc a una esfera dins de la qual la funció és positiva.

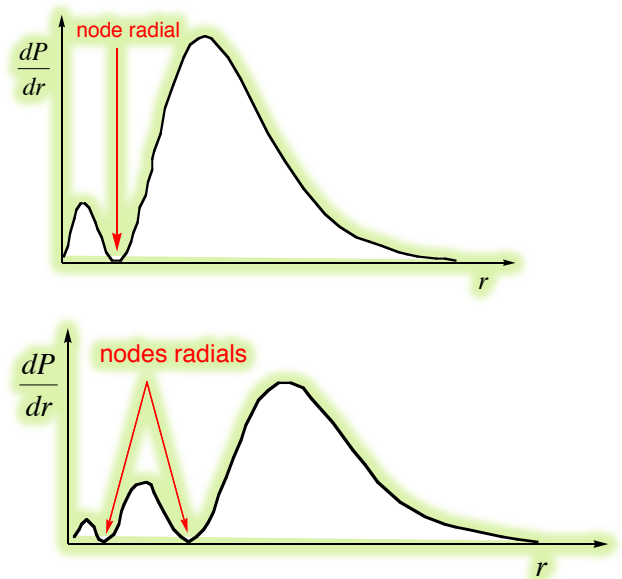


La probabilitat de trobar l'electró de l'orbital 1s de l'àtom d'hidrogen en l'element de volum situat entre dues esferes concèntriques de radi  $r$  i  $r+dr$  és  $dP = R_{10}^2(r)Y_{00}^2(\theta, \phi)dv$ , substituint  $dv$  per  $4\pi r^2 dr$  i  $Y_{00}^2(\theta, \phi)$  pel seu valor, resulta que la densitat de probabilitat radial és  $\frac{dP}{dr} = R_{10}^2(r)r^2$ . Si

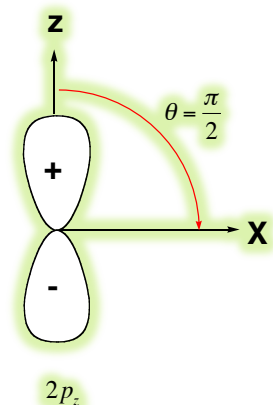


es representa la densitat de probabilitat radial de l'orbital 1s en funció de  $r$  s'obté la gràfica de la Figura. La probabilitat de trobar l'electró en l'interval  $[r_1, r_2]$  és  $\int_{r_1}^{r_2} R_{10}^2(r)r^2 dr$  que correspon a la superfície que determina la corba de la densitat de probabilitat radial en funció de  $r$  en l'interval entre  $r_1$  i  $r_2$ . El radi de màxima densitat de probabilitat radial correspon al radi de la primera òrbita de Bohr.

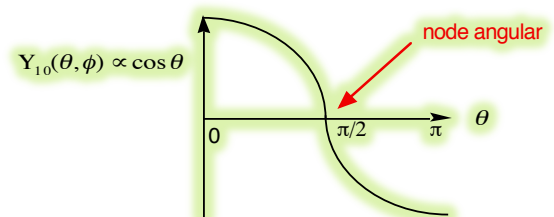
Els orbitals atòmics 2s (orbital atòmic 200) i 3s (orbital atòmic 300) presenten simetria esfèrica perquè presenten la mateixa funció angular que l'orbital atòmic 1s. La funció radial  $R_{20}(r)$  és una funció del tipus  $(1-r)e^{-r}$  i la funció radial  $R_{30}(r)$  és una funció del tipus  $(1-r+r^2)e^{-r}$ . L'orbital atòmic 2s presenta un node radial i l'orbital atòmic 3s dos nodes radials. A les representacions tridimensionals, els nodes radials dels orbitals atòmics 2s i 3s donen lloc a superfícies esfèriques nodals. Les Figures mostren la densitat de probabilitat radial dels orbitals atòmics 2s i 3s. Una característica de les funcions de probabilitat radial dels orbitals atòmics ns és que la densitat de probabilitat radial màxima s'allunya del nucli de l'àtom a mesura que augmenta el seu nombre quàntic principal  $n$ .



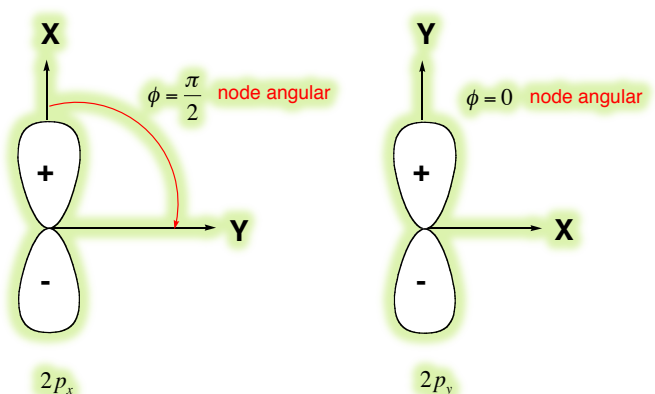
**1.10. Orbitals atòmics p:** La representació de l'orbital atòmic  $2p_z$  es mostra a la Figura i es genera de forma tridimensional girant al voltant de l'eix z. De la representació bidimensional es dedueix que  $\theta = \frac{\pi}{2}$  és un node angular de la funció  $2p_z$ , de manera que el pla xy és un pla nodal a la representació tridimensional. La funció radial  $R_{21}(r)$  és de la forma  $re^{-r}$  mentre que la funció angular  $Y_{10}(\theta, \phi)$  és directament proporcional a  $\cos\theta$ .



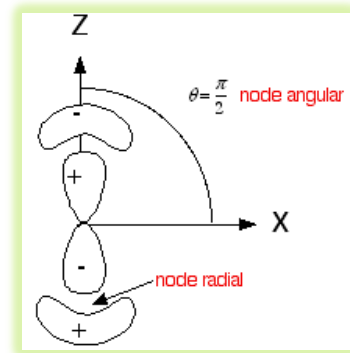
La Figura mostra la representació de la funció angular de l'orbital  $2p_z$ . De la representació de la funció angular es dedueix que  $\theta = \frac{\pi}{2}$  és un node angular de la funció  $2p_z$ .



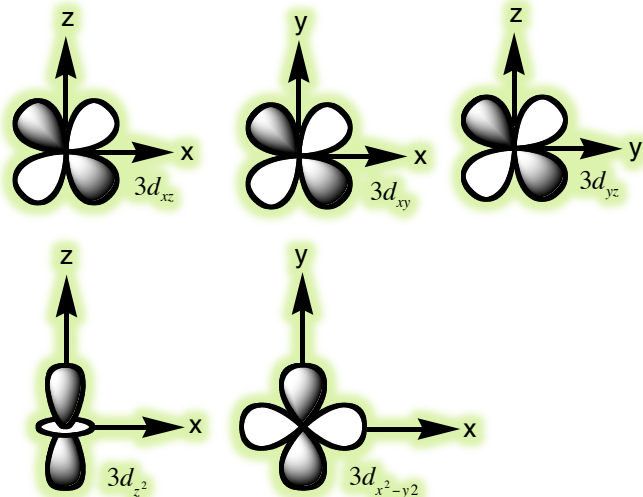
Els orbitals  $2p_x$  i  $2p_y$  són equivalents al  $2p_z$ , però estan definits sobre els eixos x i y. Aquests orbitals atòmics es generen de forma tridimensional girant al voltant dels eixos x i y, i presenten nodes angulars a  $\phi = \frac{\pi}{2}$  i  $\phi = 0$ , de manera que el pla yz és un pla nodal de l'orbital  $2p_x$ , i el pla xz és un pla nodal de l'orbital  $2p_y$ .



La funció radial  $R_{31}(r)$  de l'orbital atòmic  $3p_z$  és una funció del tipus  $(1-r)re^{-r}$  i la funció angular és la mateixa que la de l'orbital atòmic  $2p_z$ . Així, l'orbital atòmic  $3p_z$  presenta un node radial i un node angular. La Figura mostra la representació bidimensional de l'orbital  $3p_z$ . El node radial genera una esfera nodal a la representació tridimensional i el node angular genera un pla nodal a la representació tridimensional.



**1.11. Orbitals atòmics d:** La Figura mostra les representacions bidimensionals dels orbitals atòmics  $3d$ . Aquests orbitals atòmics presenten dos nodes angulars que generen plans o superfícies còniques nodals a les representacions tridimensionals.



Un orbital atòmic de nombre quàntic principal  $n$  i nombre quàntic del moment angular  $l$ , presenta  $n-l-1$  nodes radials i  $l$  nodes angulars, de manera que el nombre total de nodes és  $n-1$ .

**1.12. Àtoms polieletrònics:** L'equació de Schrödinger d'un àtom polieletrònic no té solució exacta. Si no es consideren les repulsions elèctriques que es produeixen entre els electrons, l'operador energia del sistema és una suma d'operadors d'energia monoelèctrònics i la funció d'estat un producte de funcions d'estat monoelèctròniques. Aquestes funcions d'estat monoelèctròniques són el producte d'una funció orbital d'un sistema hidrogenoide i d'una funció de spin.

L'energia electrònica del sistema és la suma de l'energia de cada un dels electrons, i

pren l'expressió  $E = \sum_{i=1}^{i=n} -\frac{Ze^2}{a_0 n_i^2}$ , on  $Z$  és la càrrega nuclear,  $e$  és la càrrega de l'electró,  $a_0$

és la radi de la primer òrbita de Bohr i  $n_i$  és el nombre quàntic principal de l'orbital que ocupa l'electró que estem considerant. La fórmula anterior és vàlida només si  $Z$  s'expressa en unitats de càrrega fonamental positiva, 1 càrrega fonamental positiva és igual a la càrrega d'un protó, la càrrega de l'electró en ues i  $a_0$  en cm, aleshores l'energia s'obté en erg. 1 Joule és igual a  $10^7$  erg.

Els orbitals atòmics hidrogenoides dels àtoms polieletrònics es simbolitzen de la mateixa forma que els orbitals atòmics de l'àtom d'hidrogen i com, en el cas dels orbitals atòmics de l'àtom d'hidrogen, queden determinats pels nombres quàntics  $n$ ,  $l$  i  $m_l$ . Els orbitals atòmics hidrogenoides dels àtoms polieletrònics tenen capacitat per dos electrons que es diferencien entre si pel nombre quàntic del moment magnètic de spin  $m_s$  per tal de complir el Principi d'Exclusió de Pauli, segons el qual en un àtom polieletrònic no poden coexistir dos electrons amb els quatre nombres quàntics  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  i  $m_s$  iguals.

Per obtenir energies electròniques dels àtoms polieletrònics més properes als valors experimentals, Slater va proposar substituir a les funcions orbitals d'una configuració electrònica determinada, la càrrega nuclear  $Z$  per la càrrega nuclear efectiva  $Z_{ef}$ . La configuració electrònica d'un àtom polieletrònic indica quins orbitals atòmics estan ocupats i per quants electrons. La càrrega nuclear efectiva seria la càrrega nuclear que actuaria sobre un electró tenint en compte l'efecte d'apantallament de la resta d'electrons sobre la càrrega nuclear. L'energia electrònica prendria l'expressió

$$E = -\frac{e^2}{a_0} \sum_{i=1}^{i=n} \frac{Z_{ef_i}}{n_i^2},$$

on  $e$  seria la càrrega de l'electró,  $a_0$  el radi de la primera òrbita de Bohr,  $Z_{ef_i}$  i càrrega nuclear efectiva que actuaria sobre l'electró que estiguéssim considerant i  $n_i$  el nombre quàntic principal de l'electró que estiguéssim considerant. La fórmula anterior és vàlida només si  $Z_{ef_i}$  s'expressa en unitats de càrrega fonamental positiva, 1 càrrega fonamental positiva és igual a la càrrega d'un protó, la càrrega de l'electró en ues i  $a_0$  en cm, aleshores l'energia s'obté en erg.

El resultat d'introduir la càrrega nuclear efectiva en l'expressió dels orbitals atòmics dels àtoms polieletrònics és que la seva energia depèn dels nombres quàntics  $n$  i  $l$ , i només els orbitals atòmics d'una mateixa subcapa electrònica són degenerats.

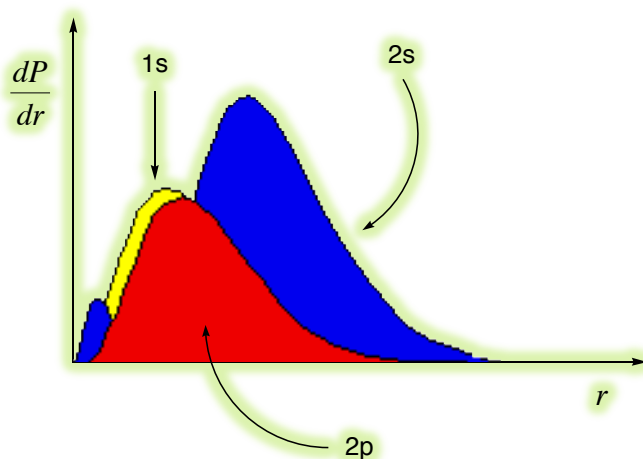
Per als elements químics de l'heli ( $Z = 2$ ) al calci ( $Z = 20$ ), l'energia de les subcapes electròniques augmenta amb el valor de la suma de  $n$  i de  $l$ ; i en el cas que dues subcapes electròniques presentin el mateix valor de  $n+l$ , la subcapa electrònica que presenta el valor de  $n$  més gran és la que presenta l'energia més elevada. Així, la subcapa electrònica 3s presenta una energia més elevada que la 2p. A la Figura, les subcapes electròniques 1s, 2s, 2p, 3s, 3p i 4s es situen en ordre creixent d'energia.





La necessitat d'introduir la càrrega nuclear efectiva es posa de manifest al considerar una configuració electrònica d'un àtom polieletrònic. Per exemple, la configuració electrònica de l'àtom de bor en l'estat fonamental d'energia (la configuració electrònica de mínima energia) és  $1s^2 2s^2 2p^1$ . En aquesta configuració, l'electró 2p està apantallat pels electrons 1s i 2s. Els electrons 2s estan apantallats pels electrons 1s i en menor mesura per l'electró 2p, i també s'apantallen entre si. Els electrons 1s s'apantallen entre si, en menor mesura pels electrons 2s i 2p.

La Figura mostra les densitats de probabilitat radial dels orbitals 1s, 2s i 2p. L'orbital 1s és més penetrant (presenta més densitat electrònica propera al nucli) que l'orbital 2s, i que l'orbital 2s és més penetrant que l'orbital 2p. De manera que un electró 1s apantalla més un electró 2p que un electró 2s. Raonaments similars permeten establir el següent ordre de penetració, i per tant de capacitat d'apantallament, dels orbitals atòmics:  $1s > 2s > 2p > 3s > 3p > 3d$ .



Slater va proposar unes regles empíriques per determinar la càrrega nuclear efectiva que actua sobre un electró i que ocupa un orbital atòmic  $j$  d'una configuració electrònica d'un àtom polieletrònic. Segons Slater la càrrega nuclear efectiva que actua sobre aquest electró és  $Z_{ef_i} = Z - \sigma_i$ , on  $Z$  és la càrrega nuclear i  $\sigma_i$  és la suma de les càrregues d'apantallament de la resta d'electrons que es determina mitjançant les següents regles:

- 1) Les subcapes electròniques d'una configuració electrònica es disposen en grups ordenats de la següent forma: (1s), (2s,2p), (3s,3p), (3d), (4s,4p), (4d), ...
- 2)  $\sigma$  és zero per als electrons situats en grups de caràcter penetrant inferior al de l'electró que s'està considerant.
- 3)  $\sigma$  és 0,35 per als electrons situats en el mateix grup que l'electró que s'està considerant. Excepte, la càrrega d'apantallament d'un electró 1s sobre un altre electró 1s que és 0,30.
- 4) Si l'electró pertany a una subcapa electrònica  $ns$  o  $np$ , per als electrons del grup immediatament inferior,  $\sigma$  és 0,85; i per als electrons dels grups d'orbitals més interiors,  $\sigma$  és 1.
- 5) Si l'electró pertany a una subcapa electrònica  $nd$  o  $nf$ , per als electrons dels grups inferiors  $\sigma$  és 1.

Segons aquestes regles, les càrregues nuclears efectives que experimenten els electrons de l'àtom de bor en l'estat fonamental d'energia són:

$$Z_{ef_{electr62p}} = 5 - [(2 \cdot 0,35) + (2 \cdot 0,85)] = 5 - 2,4 = 2,6$$

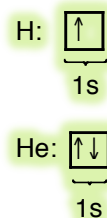
$$Z_{ef_{electrons2s}} = 5 - [(2 \cdot 0,35) + (2 \cdot 0,85)] = 5 - 2,4 = 2,6$$

$$Z_{ef_{electrons1s}} = 5 - 0,30 = 4,7$$

En aquestes fórmules la càrrega nuclear efectiva està expressada en unitats de càrrega fonamental positiva. Actualment les càrregues nuclears efectives es determinen mitjançant càlculs mecano-quàntics i demostren que la càrrega nuclear efectiva que actua sobre l'electró 2p és més petita que la càrrega nuclear efectiva que actua sobre els electrons 2s en la configuració electrònica de mínima energia de l'àtom de bor.

**1.13. Configuració electrònica de l'estat fonamental d'energia:** Per obtenir la configuració electrònica de l'estat fonamental d'energia dels àtoms polieletrònics, els orbitals atòmics s'omplen seguint el Principi de Construcció i la Regla de Hund.

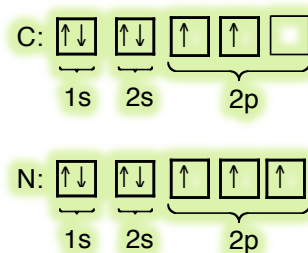
Principi de Construcció: Els orbitals atòmics s'omplen de menor a major energia tenint en compte que, generalment, es prefereix aparellar un electró en un orbital atòmic, aparellar un electró en un orbital significa afegir un segon electró a un orbital que ja està ocupat per un electró, abans que promocionar-lo a un orbital atòmic d'energia superior. Aquest fet s'explica perquè l'energia d'aparellament de dos electrons en un orbital atòmic és, generalment, inferior a l'energia de promoció. Quan dos electrons ocupen un mateix orbital presenten els spins antiparal·lels, amb els valors de  $m_s$  diferents, per tal de complir amb el Principi d'Exclusió de Pauli. Les configuracions electròniques de mínima energia de l'hidrogen ( $Z = 1$ ) i de l'heli ( $Z = 2$ ) són,  $1s^1$  i  $1s^2$ , i es representen a la Figura.



L'hidrogen presenta un electró desaparellat, o solitari, a l'orbital atòmic 1s i l'heli presenta dos electrons aparellats, o amb els spins antiparal·lels, a l'orbital atòmic 1s. Les substàncies que presenten electrons desaparellats, com els àtoms d'hidrogen, són paramagnètiques, experimenten una forta atracció en el si d'un camp magnètic, mentre que les substàncies que presenten tots els electrons aparellats, com els àtoms d'heli, són diamagnètiques, experimenten una lleugera repulsió en el si d'un camp magnètic.

Regla de Hund: Quan es comença a omplir una subcapa electrònica, la configuració de mínima energia es produeix quan els electrons es situen en orbitals diferents i amb els spins paral·lels, amb el mateix valor del nombre quàntic  $m_s$ . D'aquesta manera, l'energia de repulsió electrònica és mínima.

La regla de Hund explica, les configuracions electròniques de l'estat fonamental d'energia dels àtoms de carboni ( $Z = 6$ )  $1s^2 1s^2 2p^2$  i nitrogen ( $Z = 7$ )  $1s^2 2s^2 2p^3$  que presenten dos i tres electrons en orbitals diferents de la subcapa 2p amb els spins paral·lels, respectivament. Les configuracions electròniques del carboni i del nitrogen es representen a la Figura.



La Taula mostra les configuracions electròniques de l'estat fonamental d'energia dels àtoms dels elements químics de l'hidrogen ( $Z = 1$ ) al calci ( $Z = 20$ ) en ordre creixent de nombre atòmic. Les configuracions electròniques d'aquests primers vint elements segueixen sense excepció el Principi de Construcció.

Element químic	Símbol químic	Nombre atòmic	Configuració electrònica
Hidrogen	H	1	$1s^1$
<b>Heli</b>	<b>He</b>	<b>2</b>	<b><math>1s^2</math></b>
Liti	Li	3	$(\text{He})2s^1$
Beril·li	Be	4	$(\text{He})2s^2$
Bor	B	5	$(\text{He})2s^2 2p^1$
Carboni	C	6	$(\text{He})2s^2 2p^2$
Nitrogen	N	7	$(\text{He})2s^2 2p^3$
Oxigen	O	8	$(\text{He})2s^2 2p^4$
Fluor	F	9	$(\text{He})2s^2 2p^5$
<b>Neó</b>	<b>Ne</b>	<b>10</b>	<b><math>(\text{He})2s^2 2p^6</math></b>
Sodi	Na	11	$(\text{Ne})3s^1$
Magnesi	Mg	12	$(\text{Ne})3s^2$
Alumini	Al	13	$(\text{Ne})3s^2 3p^1$
Silici	Si	14	$(\text{Ne})3s^2 3p^2$
Fòsfor	P	15	$(\text{Ne})3s^2 3p^3$
Sofre	S	16	$(\text{Ne})3s^2 3p^4$
Clor	Cl	17	$(\text{Ne})3s^2 3p^5$
<b>Argó</b>	<b>Ar</b>	<b>18</b>	<b><math>(\text{Ne})3s^2 3p^6</math></b>
Potassi	K	19	$(\text{Ar})4s^1$
Calci	Ca	20	$(\text{Ar})4s^2$

L'heli presenta la configuració electrònica  $1s^2$ , i el neó, l'argó, el criptó, el xenó i el radó presenten, a la capa de valència (la capa electrònica més externa), la configuració electrònica  $ns^2np^6$  amb  $n = 2, 3, 4, 5$  i  $6$ , respectivament. Aquestes configuracions són molt estables. Aquests elements són gasos constituïts per àtoms i són molt inerts químicament. Per aquest motiu s'anomenen gasos nobles. Les configuracions electròniques dels elements químics, generalment, s'indiquen especificant el gas noble de nombre atòmic immediatament inferior i a continuació la configuració electrònica de la seva capa de valència. Així, per exemple, les configuracions electròniques del liti i del clor s'indiquen de la següent forma:

Li: (He) $2s^1$

Cl: (Ne) $3s^23p^5$

**1.14. Taula Periòdica:** El resultat de disposar els elements químics per ordre creixent de nombre atòmic i agrupant els que presenten la mateixa configuració electrònica a la capa de valència en una mateixa columna s'anomena Taula Periòdica. A la Taula Periòdica els elements químics amb propietats químiques similars queden situats en una mateixa columna perquè les propietats químiques d'un element químic depenen primer de la configuració electrònica i després del radi atòmic, entre altres factors.

La Figura mostra una forma simplificada de la Taula Periòdica en la qual s'indica el símbol dels elements químics i el seu nombre atòmic. També s'indiquen els elements naturals, els elements artificials i els elements radioactius. Les Taules Periòdiques es diferencien entre si per la informació que inclouen sobre les propietats físiques i químiques dels elements. La de la Societat Catalana de Química especifica per a cada element químic: el símbol químic, el nom, el nombre atòmic, la massa atòmica, la configuració electrònica, l'estat d'agregació en condicions ambientals (gas, sòlid o líquid) i si es tracta d'un element natural o artificial.

1																	2
H																	He
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	89	104	105	106	107	108	109									
Fr	Ra	Ac**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									
*	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71			
	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
**	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103			
	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			
<b>Elements químics naturals (no radioactius)</b> <b>Elements químics naturals (radioactius)</b> <b>Elements químics artificials (radioactius)</b>																	

Les files de la Taula Periòdica s'anomenen períodes i les columnes grups. Els períodes es numeren de l'1 al 7 i els grups de l'1 al 18. Alternativament, els grups es poden numerar tal com s'indica a la Taula següent.

Grup	
1	IA
2	IIA
3	IIIB
4	IVB
5	VB
6	VIB
7	VIIB
8, 9 i 10	VIII B
11	IB
12	IIB
13	IIIA
14	IVA
15	VA
16	VIA
17	VIIA
18	VIIIA

Els elements químics es classifiquen en els blocs s, p, d o f segons la seva configuració electrònica a la capa de valència. La Figura indica la numeració dels períodes i dels grups, i els elements que pertanyen als blocs s, p, d i f de la Taula Periòdica.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B	VIII B	VIII B	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									
*	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
**	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

elements del bloc s  
 elements del bloc p  
 elements del bloc d  
 elements del bloc f

Els elements del bloc s presenten la configuració electrònica  $ns^x$  [ $x = 1$  o  $2$ ] i  $n \geq 1$ ] a la capa de valència i els del bloc p, la configuració electrònica  $ns^2np^x$  [ $1 \leq x \leq 6$ ] i  $n \geq 2$ ] a la capa de valència. Els elements dels blocs s i p s'anomenen també elements normals o elements dels grups principals. Alguns conjunts d'elements dels blocs s i p reben noms especials. Els elements del grup 1, excepte l'hidrogen, s'anomenen alcalins; els del grup 2, alcalinoterris; els del grup 15 nítids, els del grup 16, calcògens; els del grup 17, halògens i els del grup 18, gasos nobles.

Al bloc d, les sèries es diferencien entre si. Els elements de l'escandi ( $Z = 21$ ) al cinc ( $Z = 30$ ) constitueixen la primera sèrie de transició, els elements de l'itri ( $Z = 39$ ) al cadmi ( $Z = 48$ ), la segona sèrie de transició i els elements del lantani ( $Z = 57$ ) al mercuri ( $Z = 80$ ), la tercera sèrie de transició. Alguns conjunts d'elements del bloc d reben, també, noms especials. Els elements del Grup VIII B s'anomenen elements de les triades, i el ruteni, l'osmi, el rodi, l'iridi, el pal·ladi i el platí s'anomenen elements del grup del platí.

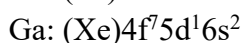
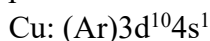
Al bloc f també es diferencien les dues sèries. Els elements de la primera sèrie del ceri ( $Z = 58$ ) al luteci ( $Z = 71$ ) s'anomenen lantànids i els de la segona sèrie del tori ( $Z = 90$ ) al laurenci ( $Z = 103$ ), actínids. Els elements de nombre atòmic superior al de l'urani ( $Z = 92$ ) es coneixen amb el nom d'elements transurànids. Els elements transurànids són tots artificials i radioactius amb un temps de vida mitjana molt curt.

**1.15. Configuracions electròniques dels elements dels blocs d i f:** A partir del calci ( $Z = 20$ ), l'energia de la subcapa electrònica 3d és inferior a la de la 4s i la diferència d'energia entre aquestes subcapes electròniques és molt petita per als elements que constitueixen la primera sèrie de transició. Les repulsions electròniques determinen com s'ocupen les subcapes electròniques 3d i 4s. A la segona i a la tercera sèrie de transició es produeix la mateixa situació, i són també les repulsions electròniques les que determinen com s'ocupen les subcapes electròniques 5s i 4d, a la segona sèrie de transició, i les subcapes electròniques 6s i 5d, a la tercera sèrie de transició.

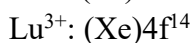
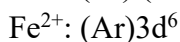
Per als elements del bloc d la configuració electrònica més freqüent és  $(n-1)d^xns^2$  ( $n = 4, 5$  o  $6$ , i  $0 \leq x \leq 10$ ). A l'Annex 2 es troben les configuracions electròniques de mínima energia dels elements químics. De 30 elements que constitueixen el bloc d, 10 no presenten la configuració electrònica  $(n-1)d^xns^2$ . Aquests 10 elements presenten configuracions electròniques  $(n-1)d^{x+1}ns^1$  o  $(n-1)d^{x+2}$ . En aquestes configuracions electròniques,  $x+2$  és el número del grup de la taula periòdica al qual pertany l'element químic del bloc d que estem considerant, i coincideix amb el nombre d'electrons de la seva capa de valència, i  $n$  és el número del període de la taula periòdica al qual pertany l'element químic del bloc d que estem considerant.

Al bloc f es produeix una situació similar a la del bloc d, i les repulsions electròniques determinen el mode d'ocupació de les subcapes electròniques  $(n-2)f$ ,  $(n-1)d$  i  $ns$  perquè la diferència d'energia entre elles és molt petita. La configuració electrònica més freqüent és  $(n-2)f^xns^2$  ( $n = 6$  o  $7$ , i  $0 \leq x \leq 14$ ) que s'observa en 21 dels 28 elements del bloc f.

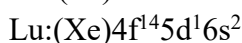
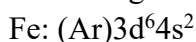
Als blocs d i f, s'observen en freqüència configuracions electròniques de subcapa (n-1)d (n = 4, 5 o 6) semiplena o plena, en el cas del bloc d, o subcapa (n-2)f (n = 6 o 7) semiplena o plena, en el cas del bloc f. Aquest fet indica que aquestes configuracions de subcapes d o f semiplenes o plenes són més estables. Per exemple, el coure i el gadolini presenten les configuracions electròniques de subcapes d i f semiplenes o plenes:



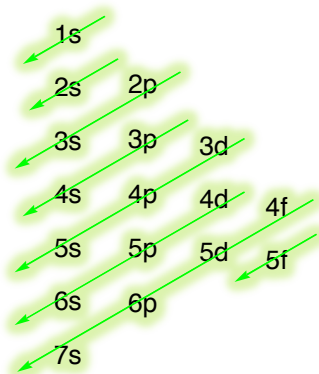
Quan els elements dels blocs d i f formen cations, l'energia dels orbitals (n-1)d i (n-2)f de la capa de valència s'estabilitza notablement, de manera que els cations dels blocs d i f presenten la configuració electrònica  $d^n$  (n = 1, 2, ..., 10) o  $f^n$  (n = 1, 2, ..., 14) corresponent. Aleshores, es parla de cations  $d^1$ ,  $d^2$ , ..., o  $d^{10}$ , en el bloc d, i de cations,  $f^1$ ,  $f^2$ , ... o  $f^{14}$  en el bloc f. Així, per exemple, el catió ferro(II) ( $\text{Fe}^{2+}$ ) és un catió  $d^6$  i el catió luteci(III) ( $\text{Lu}^{3+}$ ) és un catió  $f^{14}$  perquè les seves configuracions electròniques són:



Les configuracions electròniques del ferro i del luteci són:



La Figura mostra l'ordre en què s'omplen els orbitals atòmics dels àtoms polieletrònics quan es construeixen les configuracions electròniques de l'estat fonamental d'energia dels àtoms polieletrònics.



**1.16. Elements metàl·lics, semimetàl·lics i no metàl·lics:** Des d'un punt de vista químic els elements es classifiquen en metalls, semimetalls i no metalls. La Figura següent indica com es distribueixen els elements metàl·lics, semimetàl·lics i no metàl·lics a la Taula Periòdica. El caràcter metàl·lic – no metàl·lic varia de forma regular a la Taula Periòdica. El caràcter no metàl·lic augmenta en un grup del període 7 al 2 i en un període del grup 1 al 17. L'hidrogen i els gasos nobles es consideren elements no metàl·lics.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At?	Rn
7	Fr	Ra	Ac**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									
*	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
**	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

elements metàl·lics  
elements semimetàl·lics  
elements no metàl·lics

Un element químic es classifica en metall, semimetall o no metall en funció de la seva conductivitat elèctrica. Els elements metàl·lics són conductors elèctrics, els semimetàl·lics són semiconductors i els no metàl·lics són no conductors (aïllants elèctrics). Un semiconductor elèctric és un material que augmenta la seva conductivitat elèctrica en augmentar la temperatura.

Els elements metàl·lics es caracteritzen per ser sòlids de punt de fusió variable (el sodi fon a 97 °C i el wolframi a 3410 °C, °C és el símbol de grau Celsius unitat de temperatura de l'escala de temperatura Celsius. El mercuri, el gal·li, el cesi i el franci són líquids en condicions ambientals. Els elements metàl·lics són bons conductors del corrent elèctric i de la calor, són lluent i presenten propietats mecàniques especials, com la ductilitat o la mal·leabilitat. Els elements metàl·lics es caracteritzen per formar cations monoatòmics, com el  $\text{Na}^+$  i el  $\text{Mg}^{2+}$ , i òxids i hidròxids de caràcter bàsic, com l'òxid de calci ( $\text{CaO}$ ) i l'hidròxid de calci ( $\text{Ca(OH)}_2$ ).

Els elements no metàl·lics es caracteritzen per ser, en condicions ambientals, gasos, líquids o sòlids de punt de fusió baix, i per ser aïllants elèctrics i tèrmics, però hi ha excepcions. Per exemple, el carboni grafit i el carboni diamant presenten punts de fusió elevats, el carboni grafit és un bon conductor elèctric i el carboni diamant és un bon conductor tèrmic. El carboni grafit i el carboni diamant són dues formes al·lotròpiques del carboni. Les diferents estructures que poden presentar els elements no metàl·lics s'anomenen formes al·lotròpiques. Els elements no metàl·lics es caracteritzen per formar anions monoatòmics, com els anions  $\text{F}^-$  i  $\text{O}^{2-}$ , i per formar òxids de caràcter àcid i oxoàcids, com l'òxid de fòsfor(V) ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ) i l'àcid fosfòric ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

**1.17. Propietats periòdiques:** Les propietats periòdiques són propietats físiques dels àtoms dels elements químic que varien de forma regular a la Taula Periòdica, i són el radi atòmic, el potencial d'ionització, l'afinitat electrònica i l'electronegativitat.



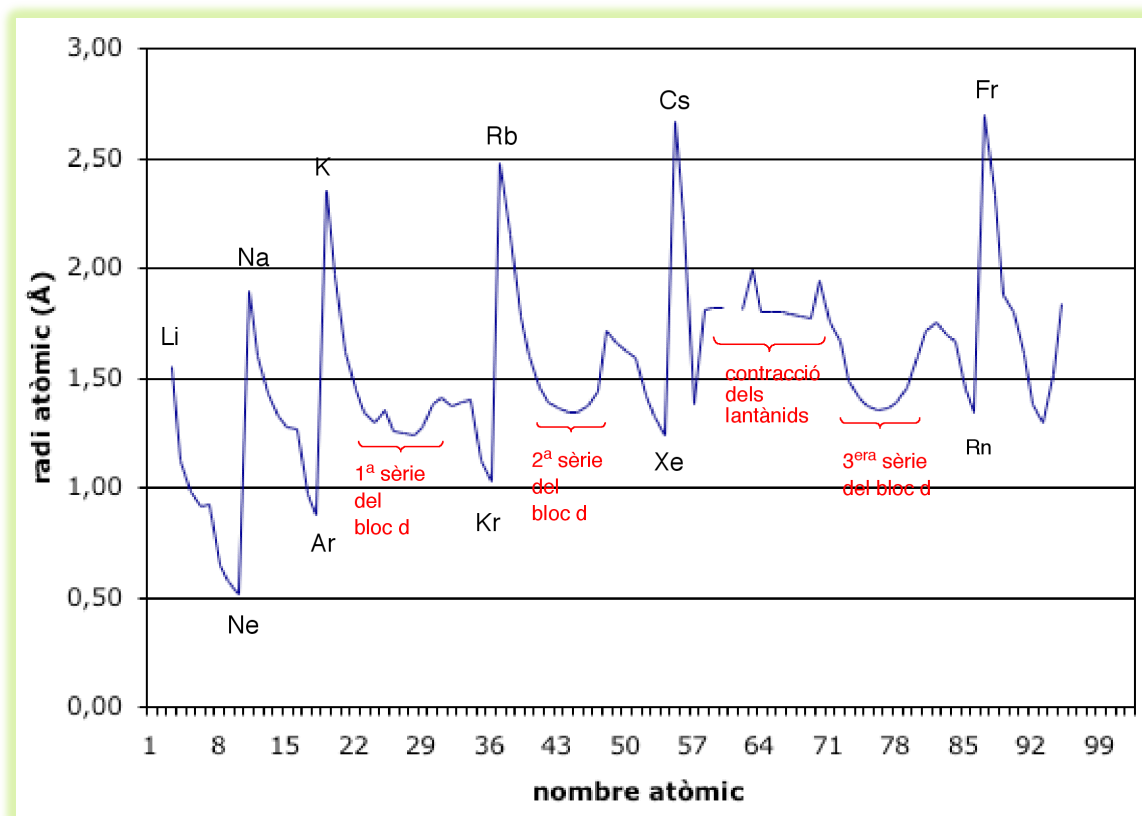
**1.18. Radi atòmic:** El radi atòmic en un àtom aïllat en fase gas és el radi de l'esfera que conté un 100 % de probabilitat de trobar els electrons associats a un nucli atòmic i el seu valor és infinit. En les fases condensades, els àtoms es presenten enllaçats i el radi atòmic depèn del tipus d'enllaç que formen que pot ser metàl·lic, covalent, iònic o de van der Waals. Aleshores, els radis atòmics s'obtenen a partir de radis metàl·lics per als elements metàl·lics, de radis covalents per als elements no metàl·lics i de radis de van der Waals per als gasos nobles. La Figura següent mostra les variacions del radi atòmic amb el nombre atòmic. Noteu les següents tendències:

1) En un període el radi atòmic disminueix de forma gradual del grup 1 al grup 18. Aquesta disminució del radi atòmic s'explica per l'increment de la càrrega nuclear efectiva. En un període del grup 1 al grup 18, la càrrega nuclear efectiva incrementa el seu valor perquè s'introdueixen electrons a la capa de valència que no s'apantallen entre si de forma efectiva, però es produeix un increment notable de la càrrega nuclear. L'increment de la càrrega nuclear efectiva produeix una contracció del volum atòmic i per tant una disminució del radi atòmic.

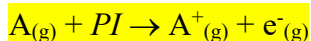
2) En un grup el radi atòmic incrementa el seu valor del període 2 al període 6. Aquest increment del radi atòmic s'explica perquè el nombre de capes electròniques augmenta en avançar en un grup del període 2 al període 6. La càrrega nuclear efectiva que actua sobre la capa de valència no varia notablement en avançar en un grup del període 2 al període 6 perquè l'increment de la càrrega nuclear es compensa per l'increment del nombre de capes electròniques internes.

3) Per als elements metàl·lics dels períodes 4, 5 i 6 s'observa un mínim del volum atòmic, aproximadament, en el grup 6. Dels grups 2 al 6, el radi metàl·lic disminueix, i del grup 7 al grup 14, el radi metàl·lic augmenta.

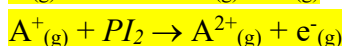
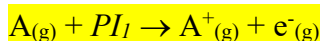
4) Per als lantànids, s'observa una disminució progressiva del radi metàl·lic en passar del ceri al luteci, amb les irregularitats de l'europi i de l'iterbi. Aquesta disminució del radi metàl·lic s'explica per l'increment de la càrrega nuclear efectiva. Els electrons dels orbitals 4f no s'apantallen de forma efectiva entre si mentre que la càrrega nuclear augmenta en 14 unitats en passar del ceri al luteci. Aquesta disminució del radi metàl·lic des del ceri fins al luteci s'anomena contracció dels lantànids. La contracció dels lantànids explica la similitud de propietats químiques entre els elements químics de la segona sèrie de transició i els seus anàlegs de la tercera sèrie de transició a partir del grup 4. Les propietats químiques del zirconi i de l'hafni en el grup 4 són molt poc diferents. Aquest parell d'elements presenten la mateixa configuració electrònica a la capa de valència i radis atòmics molt similars.



**1.19. Potencial d'ionització:** El potencial d'ionització es representa per  $PI$  i és l'energia necessària perquè en fase gas i a partir d'un àtom aïllat en el seu estat fonamental d'energia, es formi un catió monoatòmic amb una càrrega positiva en el seu estat fonamental d'energia i un electró separats per una distància infinita:



Un àtom polieletrònic en successives ionitzacions podria perdre tots els electrons del núvol electrònic de forma que per a cada procés d'ionització es defineix un potencial d'ionització. Així es parla del primer, segon, tercer, ... potencials d'ionització que es simbolitzen per  $PI_1$ ,  $PI_2$ ,  $PI_3$ ,... i es defineixen de la següent forma:



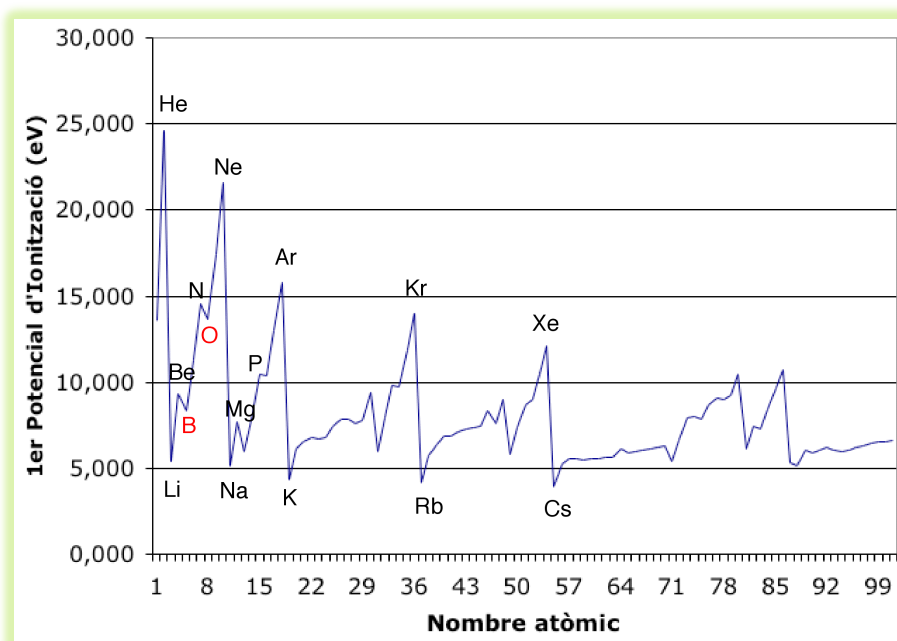
...

En un àtom polieletrònic amb  $n$  electrons en el núvol electrònic es compleix la següent relació entre el primer, el segon, el tercer, ... i l'enèsim potencial d'ionització:  $PI_1 \ll PI_2 \ll PI_3 \ll \dots \ll PI_n$  perquè cada ionització incrementa en una unitat la càrrega positiva del catió que posteriorment experimenta la pèrdua d'un electró.

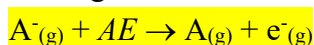
La Figura mostra com varia el primer potencial d'ionització dels àtoms dels elements químics en funció del nombre atòmic. Els potencials d'ionització estan expressats en eV. eV és una unitat de treball i és equivalent al producte de la càrrega de l'electró en Coulombs per un Volt. Volt és la unitat de potencial elèctric del Sistema Internacional d'Unitats. 1V es igual a  $1 \text{ J}\cdot\text{C}^{-1}$ . S'observen les següents tendències:

- 1) En un període, el màxim potencial d'ionització s'observa per al gas noble i el mínim per al metall alcalí. El fet que en cada període el màxim del potencial d'ionització es trobi en el gas noble és una prova de l'estabilitat de les configuracions electròniques dels àtoms dels gasos nobles.
- 2) En un període del grup 1 al grup 18, es produeix un increment del potencial d'ionització. Però hi ha irregularitats. Per exemple, en el període 2 els mínims locals corresponents al bor i a l'oxigen s'expliquen per les configuracions electròniques dels àtoms d'aquests elements que són B:  $(\text{He})2s^22p^1$  i O:  $(\text{He})2s^22p^4$ , respectivament. En el cas de l'àtom de bor, l'últim electró ocupa un orbital 2p d'energia superior al 2s, de manera que el primer potencial d'ionització del bor és més petit que el primer potencial d'ionització del beril·li. En el cas de l'oxigen, el mínim local respecte al nitrogen i al fluor, s'explica perquè en l'àtom d'oxigen, l'últim electró ocupa un orbital 2p que ja es troba ocupat per un electró, i l'augment d'energia que es produeix resulta en una disminució del potencial d'ionització.
- 3) En un grup del període 2 al període 6, el primer potencial d'ionització disminueix de forma regular.

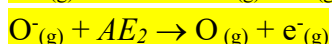
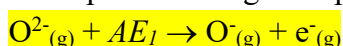
L'increment del potencial d'ionització al llarg de la diagonal del franci a l'heli coincideix amb l'estabilització energètica dels orbitals atòmics dels àtoms perquè en aquesta direcció augmenta la càrrega nuclear efectiva i disminueix el radi atòmic. Ambdós efectes disminueixen l'energia dels orbitals atòmics i augmenten el potencial d'ionització.



**1.20. Afinitat electrònica:** L'afinitat electrònica es representa per  $AE$  i és l'energia necessària perquè, en fase gas i a partir d'un anió monoatòmic amb una càrrega negativa en el seu estat fonamental d'energia, es formi un àtom neutre en el seu estat fonamental d'energia i un electró separats per una distància infinita:



Per a anions monoatòmics amb més d'una càrrega negativa es defineixen la primera, la segona, .... afinitats electròniques que corresponen a la pèrdua del primer, del segon, ... electró. Per exemple, per a l'anió òxid ( $O^{2-}$ ) la primera i la segona afinitats electròniques corresponen als següents processos:



Moltes afinitats electròniques d'anions monoatòmics amb una càrrega negativa són positives la qual cosa indica que per extreure un electró d'un anió monoatòmic amb una càrrega negativa s'ha de subministrar energia. La Taula dona els valors en eV de les afinitats electròniques dels elements normals i s'observen les següents tendències:

1) L'afinitat electrònica presenta una tendència a augmentar en un període del grup 1 al grup 17 i en un grup del període 6 al 2. Però hi ha moltes irregularitats. L'increment de l'afinitat electrònica al llarg de la diagonal del franci al fluor coincideix amb l'estabilització energètica dels orbitals atòmics dels àtoms, ja que en aquesta direcció augmenta la càrrega nuclear efectiva i disminueix el radi atòmic. Ambdós efectes disminueixen l'energia dels orbitals atòmics i augmenten l'afinitat electrònica.

2) Un element del tercer període del bloc p presenta una afinitat electrònica superior al seu anàleg del període 2. Per exemple, l'afinitat electrònica del clor és 3,617 eV mentre que la del fluor és 3,339 eV. El volum atòmic més gran dels elements del període 3 en relació als seus anàlegs del període 2 explica aquest comportament. Un element del segon període presenta un volum atòmic petit que no afavoreix la formació d'anions monoatòmics perquè la formació d'aquests anions implica un augment notable de les repulsions entre els electrons.

H 0,754							He -0,5
Li 0,618	Be -0,5	B 0,277	C 1,263	N -0,07	O 1,461 -8,75	F 3,399	Ne -1,2
Na 0,548	Mg -0,4	Al 0,441	Si 1,385	P 0,747	S 2,077 -5,51	Cl 3,617	Ar -1,0
K 0,502	Ca -0,3	Ga 0,3	Ge 1,2	As 0,81	Se 2,021	Br 3,365	Kr -1,0
Rb 0,486	Sr -0,3	In 0,3	Sn 1,2	Sb 1,07	Te 1,971	I 3,059	Xe -0,8

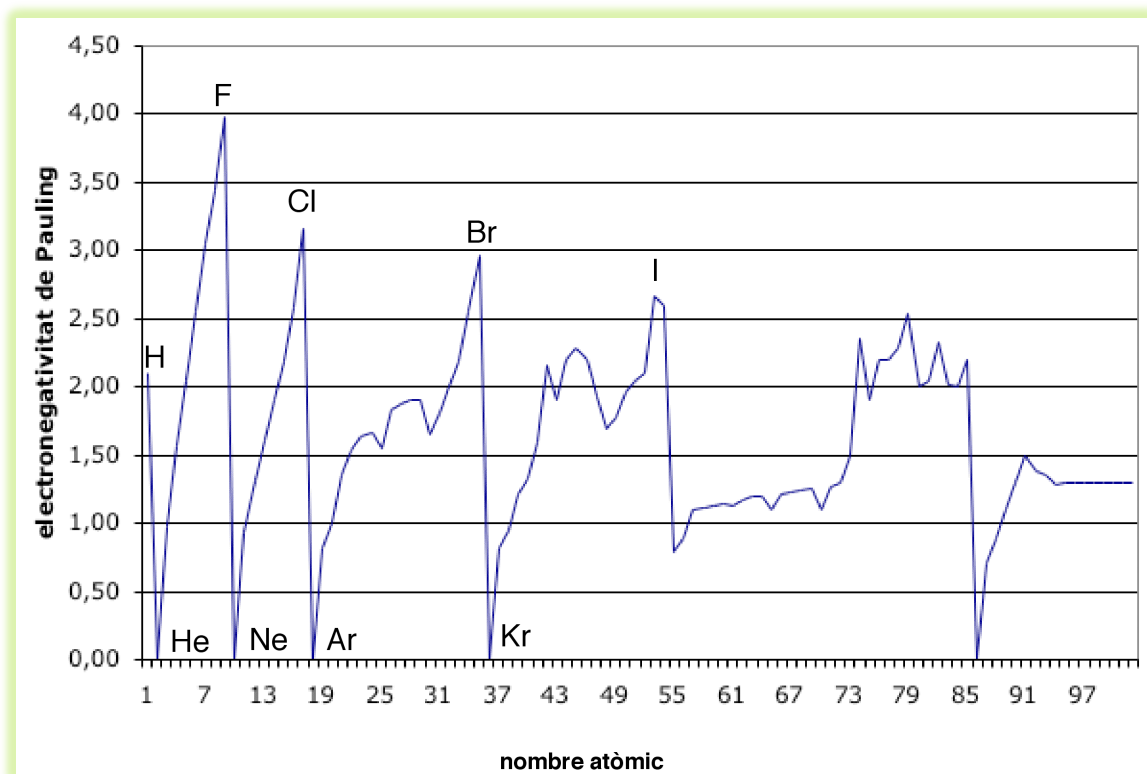
**1.21. Electronegativitat:** L'electronegativitat es representa per  $\chi$  i mesura la tendència del nucli d'un àtom d'una molècula a atraure els electrons de la capa de valència de la molècula. Per quantificar l'electronegativitat s'utilitzen diferents equacions, i cadascuna genera una escala d'electronegativitat. Aquestes escales es transformen entre si mitjançant equacions matemàtiques senzilles.

**I) Escala de Mulliken:** A l'escala de Mulliken o de l'electronegativitat absoluta, l'electronegativitat es defineix segons l'equació  $x = \frac{PI + AE}{2}$ . En aquesta fórmula,  $PI$  i  $AE$  són el potencial d'ionització i l'afinitat electrònica en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  de l'estat de valència de l'àtom que s'està considerant.  $1\text{kJ}$  és igual a  $10^3\text{ J}$ . La teoria d'enllaç - valència considera que els àtoms, prèviament a la formació d'una molècula, passen a un estat de valència que justifica el nombre d'enllaços formats i la geometria molecular (secció 2.12).

**II) Escala de Pauling:** Pauling va observar que l'energia d'un enllaç senzill A-B és superior a la mitjana aritmètica de les energies dels enllaços senzills A-A i B-B. La diferència d'energia s'associa a la component iònica de l'enllaç entre A i B, i es relaciona amb l'electronegativitat dels àtoms A i B segons l'equació  $x_B - x_A = 0,102\sqrt{\Delta E}$ , on  $\Delta E = E_{A-B} - \frac{1}{2}(E_{A-A} + E_{B-B})$  i les energies estan expressades en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $1\text{ kJ} = 10^3\text{ J}$ ). A l'escala de Pauling s'assigna una electronegativitat de 2,1 a l'àtom d'hidrogen perquè d'aquesta forma totes les electronegativitats són positives.

**III) Escala d'Allred-Rochow:** Segons Allred i Rochow, l'electronegativitat és una mesura de la força electrostàtica que realitza el nucli d'un àtom sobre els seus electrons de la capa de valència i pren l'expressió  $x = 0,744 + \frac{0,3590Z_{ef}}{r^2}$ , on  $Z_{ef}$  és la càrrega nuclear efectiva que experimenten els seus electrons de la capa de valència expressada en unitats de càrrega fonamental i  $r$  el radi covalent de l'àtom expressat en Å.

La Figura següent mostra com varia l'electronegativitat de Pauling en funció del nombre atòmic. En general, s'observa que l'electronegativitat augmenta en un període del grup 1 al grup 18 i disminueix en un grup del període 2 al període 7.



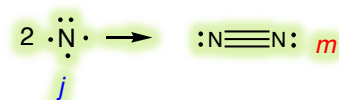
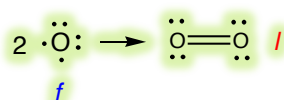
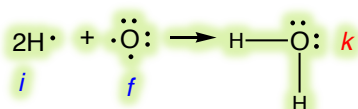
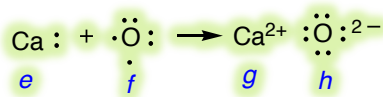
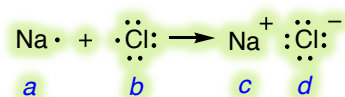
Els elements metàl·lics es caracteritzen per presentar electronegativitats, potencials d'ionització i afinitats electròniques baixes i els elements no metàl·lics per presentar electronegativitats, potencials d'ionització i afinitats electròniques altes. Els no metalls, que tenen una electronegativitat alta, s'anomenen elements electronegatius i els metalls, que presenten una electronegativitat baixa, s'anomenen elements electropositius.

El concepte d'electronegativitat és important perquè permet realitzar prediccions sobre el tipus de compost que formen dos elements químics quan es combinen. Així: 1) quan un element electronegatiu es combina amb un element electropositiu es forma un compost iònic; 2) quan es combinen entre si dos elements electronegatius es forma un compost covalent i 3) quan es combinen entre si dos elements electropositius es forma un compost metàl·lic.

## Tema 2: Les molècules

**2.1. Introducció:** El 1916 Lewis va proposar els primers models per explicar l'enllaç iònic i l'enllaç covalent que presenten els compostos iònics i els compostos covalents, respectivament. Segons Lewis, l'enllaç iònic es produeix entre un àtom electropositiu i un àtom electronegatiu per cessió d'electrons de la capa de valència de l'àtom electropositiu a la capa de valència de l'àtom electronegatiu, mentre que l'enllaç covalent es produeix per formació d'un parell d'electrons compartit entre els electrons de la capa de valència de dos àtoms electronegatius. En tots dos casos, mitjançant la formació d'ions o molècules els àtoms adquireixen configuració electrònica de gas noble. Així, els ions constitueixen les unitats estructurals dels compostos iònics i les molècules constitueixen les unitats estructurals dels compostos covalents. Segons Lewis, el clorur de sodi, l'òxid de calci, l'aigua, el dioxigen i el dinitrogen es formen a partir dels seus àtoms precursors tal com s'indica a la Figura. Les representacions de la Figura són estructures de Lewis, les figures **a** – **j** corresponen a estructures de Lewis atòmiques, mentre que les figures **k** – **m** corresponen a estructures de Lewis moleculars. Noteu que entre dos àtoms es pot formar un enllaç covalent senzill, com en el cas de l'enllaç entre l'àtom d'oxigen i l'àtom d'hidrogen a la molècula d'aigua (**k**), però també es poden formar enllaços covalents múltiples, com l'enllaç doble entre els àtoms d'oxigen a la molècula de dioxigen (**l**) o l'enllaç triple entre els àtoms de nitrogen a la molècula de dinitrogen (**m**).

Les estructures de Lewis són representacions esquemàtiques de la configuració electrònica de la capa de valència d'espècies atòmiques i moleculars. Així, en les estructures de Lewis atòmiques dos punts (••) i un punt (•) indiquen un orbital atòmic de la capa de valència d'un àtom ocupat per dos electrons o per un electró, respectivament; mentre que en les estructures de Lewis moleculars dos punts (••), un parell d'electrons lliure o un parell d'electrons no enllaçant en la nomenclatura de Lewis, o un punt (•), un electró solitari en la nomenclatura de Lewis, situats sobre un àtom representen un orbital molecular no enllaçant de la capa de valència d'una molècula ocupat per dos electrons o per un electró, respectivament, i una línia allargada entre dos àtoms (—), un enllaç covalent, un parell d'electrons compartit o un parell d'electrons enllaçant en la nomenclatura de Lewis, representa un orbital molecular localitzat enllaçant de la capa de valència d'una molècula ocupat per dos electrons.



Hi ha tres teories basades en la mecànica quàntica - ondulatoria per explicar l'enllaç covalent a les molècules, la teoria d'enllaç - valència, la teoria d'orbitals moleculars i la teoria d'orbitals moleculars localitzats. L'objectiu d'aquestes tres teories és determinar la configuració electrònica de la capa de valència de les molècules. La teoria d'orbitals moleculars és posterior a la de l'enllaç - valència, i és la més acceptada perquè els seus resultats són més coherents amb els fets experimentals. Les estructures de Lewis moleculars estan directament relacionades amb la teoria d'enllaç - valència (secció 2.12) i la teoria d'orbitals moleculars localitzats (secció 2.14). La teoria d'enllaç - valència és la interpretació quàntica - ondulatoria del model de Lewis de l'enllaç covalent i la teoria d'orbitals moleculars localitzats és l'adaptació a la teoria d'orbitals moleculars de la teoria d'enllaç - valència.

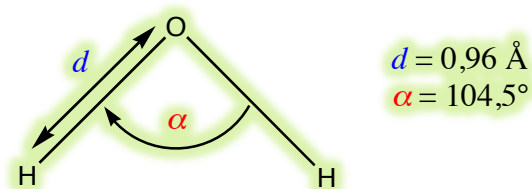
Abans de presentar aquestes teories sobre l'enllaç covalent a les molècules, introduïrem una sèrie de paràmetres moleculars que utilitzarem amb freqüència (l'energia molecular, la distància d'enllaç, l'angle d'enllaç, l'energia d'enllaç i el radi covalent) i tractarem amb detall les estructures de Lewis moleculars perquè contenen informació que permet comparar qualitativament energies, distàncies, i angles d'enllaç entre molècules. També introduïrem, aprofitant l'estudi de les estructures de Lewis, els conceptes d'àcid i base de Lewis, d'enllaç covalent datiu, de radical, de ressonància electrònica i de polaritat de l'enllaç.

## 2.2. Paràmetres moleculars

**I) Energia molecular:** L'energia molecular pren l'expressió  $E_{molecular} = E_{rotacional} + E_{vibracional} + E_{electrònica}$  i és la suma de l'energia rotacional, de l'energia vibracional i de l'energia electrònica d'una molècula. En aquesta expressió no es considera l'energia cinètica de la molècula. Les energies rotacional, vibracional i electrònica de les molècules estan quantitzades.

**II) Distància i angle d'enllaç:** La distància d'enllaç es representa per  $d$  i és la distància entre dos àtoms que estan enllaçats entre si. L'angle d'enllaç es representa per  $\alpha$  i és l'angle que formen tres àtoms que estan connectats entre si mitjançant enllaços.

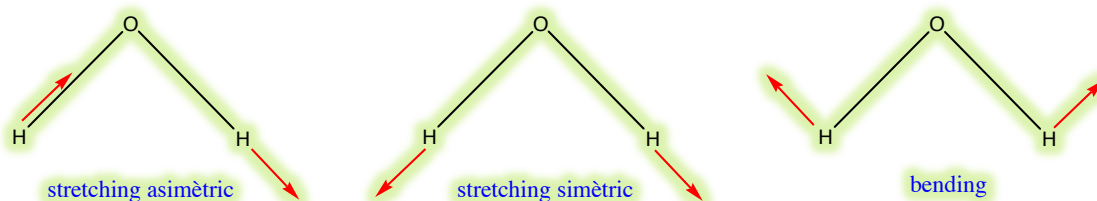
La Figura mostra la distància d'enllaç oxigen - hidrogen i l'angle d'enllaç hidrogen - oxigen - hidrogen de la molècula d'aigua.



Els valors experimentals de distàncies i angles d'enllaç estan referits a les posicions d'equilibri dels nuclis dels àtoms que constitueixen la molècula. Els nuclis dels àtoms de les molècules oscil·len respecte de les seves posicions d'equilibri a causa dels moviments vibracionals de les molècules.



La molècula d'aigua presenta tres moviments vibracionals fonamentals o modes normals de vibració, dos afecten les distàncies d'enllaç O-H, i s'anomenen stretching simètric i asimètric, respectivament, i un tercer afecta l'angle d'enllaç i s'anomena bending (Figura). Qualsevol moviment vibracional que experimenti la molècula d'aigua es pot expressar com a una suma única dels seus modes normals de vibració.



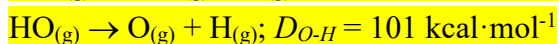
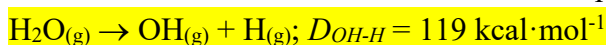
**III) Radi covalent:** El radi covalent és la meitat de la distància d'enllaç entre dos àtoms consecutius de molècules de fórmula  $A_n$  ( $n = 2, 3, 4, \dots, \infty$ ) que només presenten enllaços senzills entre els àtoms A.

La distància d'un enllaç senzill entre dos àtoms, A i B, és aproximadament igual a la suma del radi covalent d'A i del radi covalent de B. De manera que l'equació  $d_{A-B} \approx r_{\text{covalent}_A} + r_{\text{covalent}_B}$  permet determinar radis covalents d'àtoms que participen en la formació de molècules en les quals es presenta l'enllaç senzill A-B. La Taula dona el radi covalent d'elements no metàl·lics.

Element no metàl·lic	Radi covalent (Å)
H	0,28
C	0,77
Si	1,77
N	0,70
P	1,10
O	0,66
S	1,04
F	0,64
Cl	0,99
Br	1,14
I	1,33

**IV) Energia d'enllaç.** L'energia d'enllaç es representa per  $D$  i és l'energia necessària per a que en estat gasós se separin dos àtoms que estan enllaçats entre si en una molècula per formar dos radicals separats per una distància infinita. Per exemple, l'energia d'enllaç de la molècula de dihidrogen ( $D_{H-H}$ ) correspon a l'energia del procés  $H_{2(g)} \rightarrow H_{(g)} + H_{(g)}$ , i és  $104 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . cal és el símbol de calor, unitat d'energia equivalent a  $4,17 \text{ Joules}$  i  $1 \text{ kcal}$  és igual a  $10^3 \text{ cal}$ .

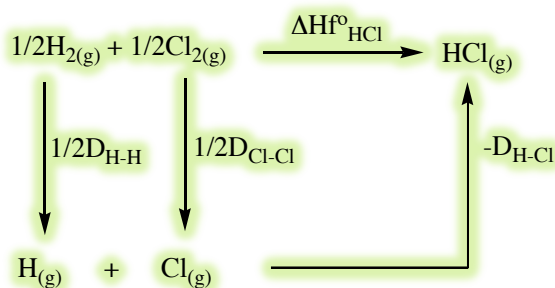
Per a les molècules poliatòmiques de fórmula general  $AB_n$ , que presenten només enllaços senzills entre A i B i que presenten més d'un àtom terminal B unit a un àtom central A, es pot definir una energia d'enllaç per a cada un dels enllaços senzills entre l'àtom central i els àtoms terminals. Per exemple en el cas de l'aigua:



Per a aquest tipus de molècules, l'energia d'enllaç mitjana  $\epsilon$  és la mitjana aritmètica de les diferents energies d'enllaç. La Taula dona energies d'enllaç mitjanes d'enllaços senzills entre un àtom de carboni i un heteroàtom. Quant més gran és l'energia d'enllaç entre dos àtoms més inert químicament és aquest enllaç. Així, els enllaços C-F i C-H són els més inerts, la qual cosa explica la inèrcia química que presenten els hidrocarburs i els perfluorohidrocarburs en relació a altres compostos orgànics.

Enllaç C-heteroàtom	$\epsilon$ (kcal·mol <sup>-1</sup> )
C-F	110
C-H	98
C-C	83
C-Cl	80
C-N	80
C-Br	69

Les energies d'enllaç permeten determinar entalpies de formació de compostos químics. Per exemple, la Figura mostra un cicle termodinàmic que permet calcular l'entalpia de formació del clorur d'hidrogen a partir de les energies d'enllaç H-H, Cl-Cl i H-Cl.



$$\Delta H_f^{\circ} HCl = 1/2D_{H-H} + 1/2D_{Cl-Cl} - D_{H-Cl}$$

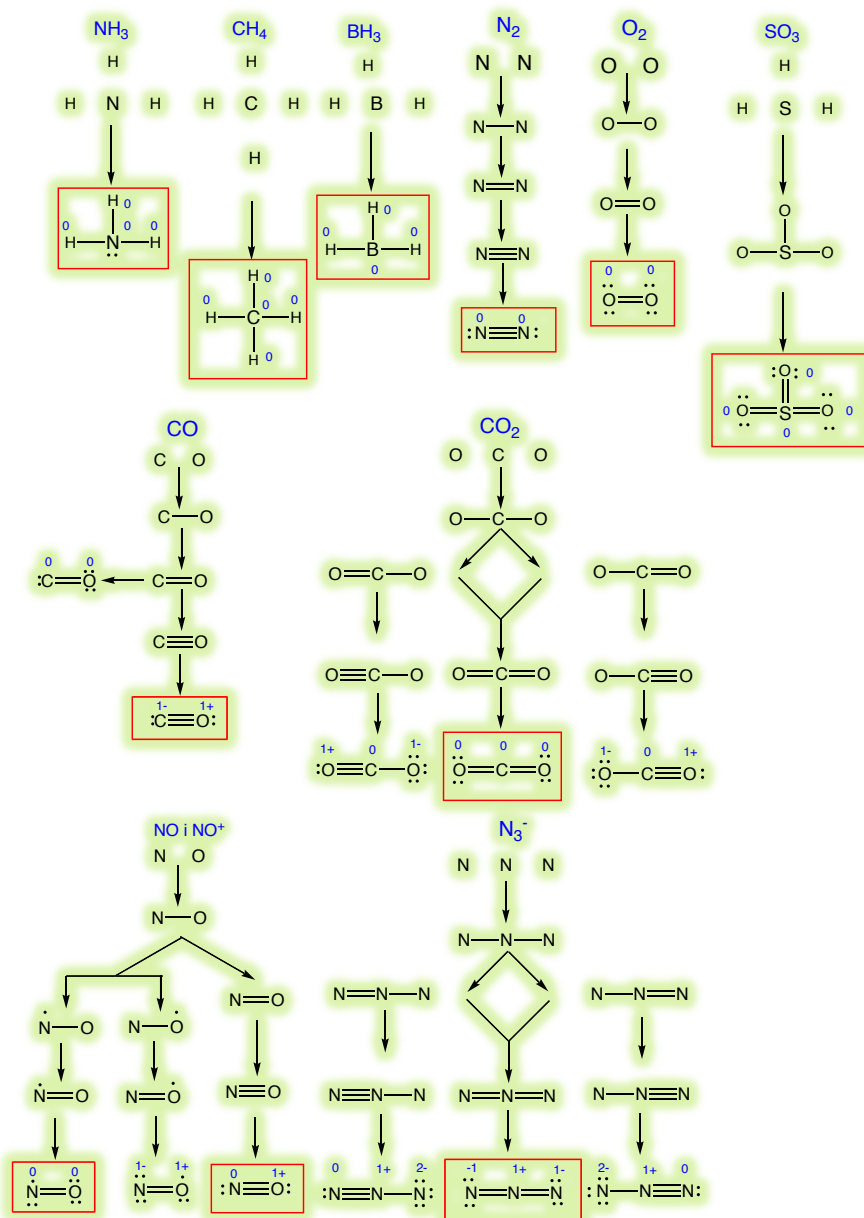
**2.3. Estructures de Lewis moleculars.** De fet no hi ha un conjunt de regles senzilles per determinar l'estructura de Lewis d'una molècula o d'un ió molecular, habitualment, és un procés de prova i error fins a arribar a una estructura compatible amb la fórmula, l'ordre de connectivitat dels àtoms, i les propietats químiques de la molècula que s'està considerant. De totes maneres les següents normes són útils per determinar estructures de Lewis moleculars:

- 1) Es situen els àtoms segons l'ordre de connectivitat que presenten en la molècula o en el ió molecular. Cal tenir en compte que l'ordre de preferència perquè un àtom sigui l'àtom central d'una molècula o d'un ió molecular, o d'un fragment molecular, és  $H < F < O < = Cl < Br < I < \text{altres}$ . En els oxoàcids, generalment, l'hidrogen es presenta en forma d'un grup hidroxil (HO) que s'uneix a l'àtom central a través de l'àtom d'oxigen.
- 2) Es situen els enllaços senzills entre els àtoms.
- 3) Si la molècula presenta un nombre imparell d'electrons a la capa de valència, l'electró solitari s'assigna a l'àtom menys electronegatiu.
- 4) Es situen els enllaços dobles i triples, tenint en compte que els àtoms que tenen més tendència a formar enllaços dobles són C, N i O, i els àtoms tenen més tendència a formar enllaços triples són el C i el N.
- 5) Finalment, es situen els parells d'electrons no enllaçants per tal de completar la capa de valència de la molècula o de l'ió molecular de manera que es saturin electrònicament el nombre màxim possible d'àtoms de la molècula. Cal tenir en compte que només els orbitals atòmics de la capa de valència dels àtoms poden participar en la formació d'enllaços, aleshores en una estructura de Lewis: i) l'hidrogen no pot presentar més de 2 electrons associats (l'hidrogen presenta només l'orbital 1s a la capa de valència), ii) els àtoms dels elements del segon període no poden presentar més de 8 electrons associats (els àtoms d'aquest període presenten un orbital 2s i 3 orbitals 2p a la capa de valència), i iii) els àtoms dels elements dels blocs s i p del tercer període i superiors no poden presentar més de 18 electrons associats a la capa de valència. *La teoria d'enllaç – valència considera que per a aquests elements els orbitals ns, np i nd de la capa de valència poden participar a la formació d'enllaços.*
- 6) En una estructura de Lewis correcta, la suma de les càrregues formals dels àtoms és igual a la càrrega total de l'espècie molecular que representa. La càrrega formal d'un àtom A en una molècula B es determina mitjançant l'equació:

$$\text{Càrrega formal}^{\text{A}} \text{ en B} = \text{electrons de la capa de valència d' A} - (\text{electrons no compartits} + \text{electrons compartits})_{\text{associats a A de la capa de valència de B}}$$

- 7) Sovint es poden plantejar diferents estructures de Lewis correctes d'una mateixa espècie molecular, aleshores la més representativa és la que compleix més de les següents condicions: i) la que no presenta àtoms insaturats electrònicament, ii) la que presenta la càrrega formal negativa sobre l'àtom més electronegatiu i iii) la que presenta la separació de càrrega més petita.

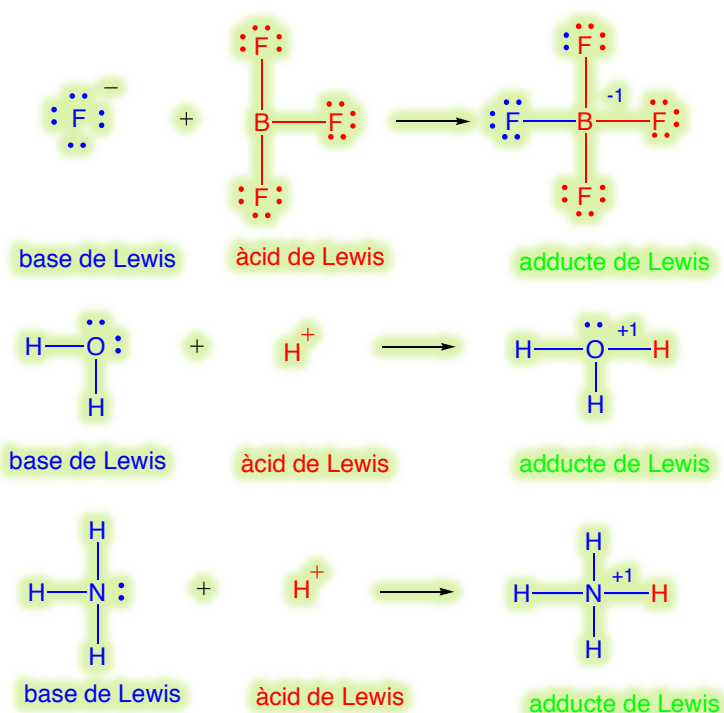
La Figura mostra com es generen les diferents estructures de Lewis de les espècies moleculars  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{BH}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{CO}_2$  i  $\text{N}_3^-$  segons les normes anteriors, i s'indica amb un requadre vermell la més representativa. Les molècules d'amoniac ( $\text{NH}_3$ ), metà ( $\text{CH}_4$ ), dinitrogen ( $\text{N}_2$ ), dioxigen ( $\text{O}_2$ ), monòxid de carboni ( $\text{CO}$ ), catió nitrosil ( $\text{NO}^+$ ), diòxid de carboni ( $\text{CO}_2$ ) i anió azidur ( $\text{N}_3^-$ ) són de capa tancada perquè presenten tots els àtoms saturats electrònicament. Les molècules de borà ( $\text{BH}_3$ ), de monòxid de nitrogen ( $\text{NO}$ ) i de triòxid de sofre ( $\text{SO}_3$ ) són de capa oberta perquè presenten àtoms insaturats electrònicament. En el borà, el bor s'envolta de sis electrons i en el monòxid de nitrogen el nitrogen s'envolta de 7 electrons, el bor i el nitrogen són del segon període i a la capa de valència presenten capacitat per 8 electrons. En el triòxid de sofre, el sofre s'envolta de 12 electrons, però el sofre és del tercer període i es podria envoltar de 18 electrons. Totes les espècies moleculars de la Figura són diamagnètiques (presenten tots els electrons aparellats), excepte el monòxid de nitrogen que és paramagnètic (presenta un electró solitari).



**2.4. Àcids i bases de Lewis:** Un àcid de Lewis és una espècie atòmica o molecular amb capacitat per acceptar parells d'electrons i una base de Lewis és una espècie atòmica o molecular amb capacitat per donar parells d'electrons. Els àcids de Lewis presenten àtoms insaturats electrònicament i les bases de Lewis presenten àtoms que tenen parells d'electrons no enllaçants. Els cations monoatòmics són àcids de Lewis i tots els anions monoatòmics són bases de Lewis. Per exemple el catió protó és un àcid de Lewis perquè presenta capacitat per acceptar un parell d'electrons, presenta l'orbital 1s buit, i l'anió clorur és una base de Lewis perquè pot donar parells d'electrons. L'anió clorur presenta 4 parells d'electrons no enllaçants a la capa de valència. De les molècules de la Figura anterior; el metà no presenta caràcter àcid – base de Lewis, és una molècula saturada electrònicament i no presenta parells d'electrons no enllaçants; el borà és un àcid de Lewis, el bor és el centre àcid de Lewis de la molècula perquè presenta sis electrons associats però té capacitat per vuit electrons; el triòxid de sofre presenta un caràcter dual àcid – base de Lewis, els centres bàsics de Lewis són els àtoms d'oxigen – presenten 2 parells d'electrons no enllaçants -, i el centre àcid de Lewis és l'àtom de sofre – presenta associats 12 electrons però té capacitat per 18 electrons, el sofre és del tercer període -; i la resta d'espècies moleculars són bases de Lewis.

**2.5. Reactivitat d'àcids i bases de Lewis:**

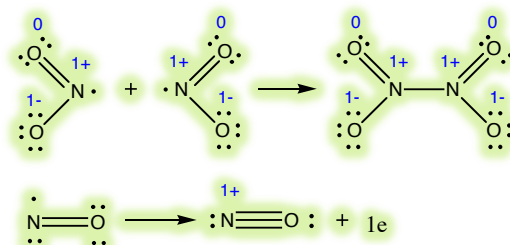
Un àcid i una base de Lewis reaccionen per formar un adducte de Lewis que conté un enllaç covalent senzill entre el centre atòmic de caràcter àcid de Lewis i el centre atòmic de caràcter bàsic de Lewis. Aquest enllaç s'anomena enllaç covalent datiu perquè la base de Lewis és la que aporta els dos electrons per formar l'enllaç. Per exemple, el  $\text{BF}_3$ , que és un àcid de Lewis, reacciona amb l'anió fluorur, que és una base Lewis, per formar l'anió poliatòmic  $[\text{BF}_4]^-$ , que és l'adducte de Lewis. De la



mateixa manera, el catió protó reacciona amb l'aigua o l'amoníac per formar el catió oxoni ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) o el catió amoni ( $\text{NH}_4^+$ ). La Figura mostra la formació dels adductes de Lewis  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  i  $\text{NH}_4^+$ . Els adductes de Lewis  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  i  $\text{NH}_4^+$  estan saturats electrònicament.

**2.6. Radicals:** Les espècies atòmiques o moleculars amb electrons solitaris s'anomenen radicals. Els radicals són paramagnètics i molt reactius. Els radicals poden experimentar reaccions de polimerització, oligomerització, dimerització o d'oxidació – reducció per formar espècies diamagnètiques més estables.

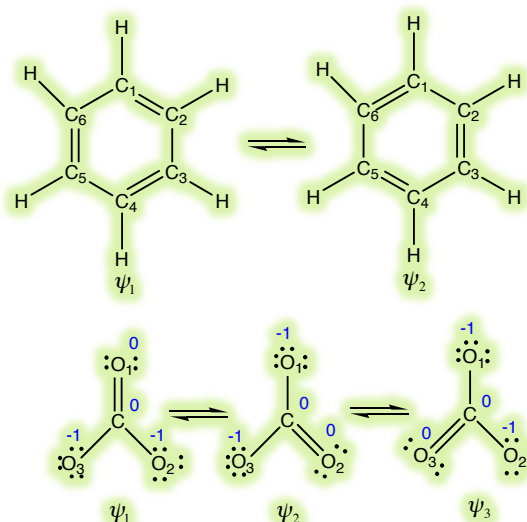
Les molècules de diòxid de nitrogen ( $\text{NO}_2$ ) i de monòxid de nitrogen ( $\text{NO}$ ) són monoradicalàries, presenten un electró solitari (Figura). El diòxid de nitrogen dimeritza per formar el tetraòxid de dinitrogen ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) i el monòxid de nitrogen s'oxida al catió nitrosil ( $\text{NO}^+$ ). La molècula de tetraòxid de dinitrogen i el catió nitrosil són diamagnètics i estan saturats electrònicament, mentre que les molècules de diòxid de nitrogen i monòxid de nitrogen són paramagnètiques i no estan saturades electrònicament. El nitrogen en aquestes molècules presenta 7 electrons associats.



**2.7. La multiplicitat de l'enllaç – ordre d'enllaç - i la distància i l'energia d'enllaç:** En augmentar la multiplicitat de l'enllaç entre dos àtoms disminueix la seva distància d'enllaç i augmenta la seva energia d'enllaç. Per exemple, en la sèrie de compostos età, etè i etí, que presenten un enllaç senzill, doble i triple entre els àtoms de carboni, les distàncies d'enllaç carboni – carboni són 1,54, 1,34 i 1,20 Å, respectivament, i les energies d'enllaç carboni-carboni són, respectivament, 83, 146 i 200 kcal·mol<sup>-1</sup> (Taula). El nombre d'enllaços entre dos àtoms s'anomena ordre d'enllaç. Si entre dos àtoms es presenta un enllaç senzill, doble o triple, es diu que l'ordre d'enllaç entre aquests àtoms és 1, 2 i 3, respectivament.

Compost	Fòrmula molecular	Estructura de Lewis	Ordre d'enllaç CC	Distància d'enllaç CC (Å)	Energia d'enllaç CC (kcal·mol <sup>-1</sup> )
Età	$\text{C}_2\text{H}_6$	<pre>       H   H             H — C — C — H                   H   H           </pre>	1	1,54	83
Etè	$\text{C}_2\text{H}_4$	<pre>       H   H        \ /         C = C        / \       H   H           </pre>	2	1,34	146
Etí	$\text{C}_2\text{H}_2$	<pre>       H — C ≡ C — H           </pre>	3	1,20	200

**2. 8. Ressonància electrònica:** La configuració electrònica de certes molècules o de certs ions moleculars no es pot explicar mitjançant una única estructura de Lewis. En aquests casos, la configuració electrònica de la molècula o de l'ió molecular es representa millor com un híbrid de ressonància entre les estructures de Lewis possibles. Aquest és el cas, per exemple, de les molècules de benzè ( $C_6H_6$ ) i de l'anió carbonat ( $CO_3^{2-}$ ). La Figura mostra les estructures de Lewis en ressonància del benzè i de l'anió carbonat.



L'estructura de Lewis  $\psi_1$  del benzè suggereix que hauríem d'esperar distàncies d'enllaç carboni-carboni d'un enllaç senzill entre els carbonis 2 i 3, 4 i 5, i 6 i 1; i distàncies d'enllaç carboni-carboni d'un enllaç doble entre els àtoms de carboni 1 i 2, 3 i 4, i 5 i 6. El fet experimental és que les distàncies d'enllaç carboni-carboni del benzè són idèntiques i presenten un valor intermedi entre un enllaç senzill carboni – carboni i un enllaç doble carboni – carboni. De fet, per al benzè es poden escriure dues estructures de Lewis, que presenten les configuracions electròniques  $\psi_1$  i  $\psi_2$ . Una millor descripció de la configuració electrònica de la molècula de benzè és un híbrid de ressonància  $\frac{\psi_1 + \psi_2}{2}$  de les configuracions electròniques  $\psi_1$  i  $\psi_2$ . Cada enllaç carboni – carboni del benzè presenta un ordre d'enllaç de 1,5 que és intermedi entre el d'un enllaç senzill i el d'un enllaç doble.

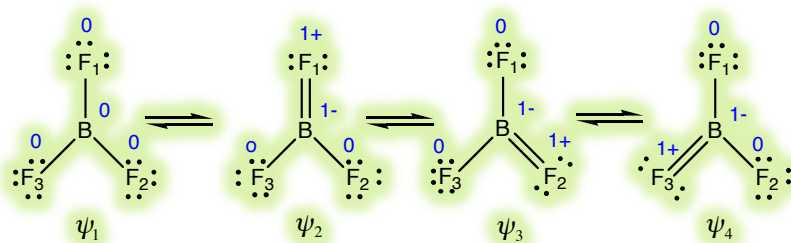
L'estructura de Lewis  $\psi_1$  de l'anió carbonat suggereix que l'enllaç entre el carboni i l'oxigen 1 és un enllaç doble, mentre que els enllaços entre els oxígens 2 i 3 i el carboni són enllaços senzills. Les distàncies experimentals entre els àtoms de carboni i oxigen de l'anió carbonat són idèntiques, i d'un valor intermedi entre un enllaç senzill i un enllaç doble. Una millor descripció de la configuració electrònica de l'anió carbonat és un híbrid de ressonància  $\frac{\psi_1 + \psi_2 + \psi_3}{3}$  de les configuracions electròniques  $\psi_1$ ,  $\psi_2$  i  $\psi_3$ , de manera que l'ordre d'enllaç de cada enllaç carboni – oxigen és de 1,33.

Les molècules o ions moleculars que presenten ressonància entre diferents estructures de Lewis, com el benzè o el carbonat, són més estables energèticament del que caldria esperar considerant només una de les seves estructures de Lewis. Aquesta energia d'estabilització addicional s'anomena energia de ressonància electrònica, i és conseqüència de la deslocalització electrònica que comporta la ressonància electrònica.

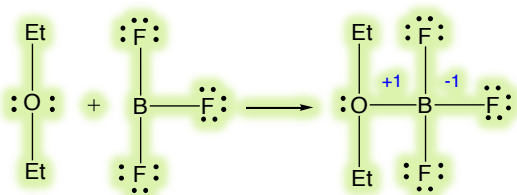
**2. 9. La regla dels 8 electrons:** La tendència dels àtoms a formar tants enllaços covalents com siguin necessaris per adquirir la configuració electrònica del gas noble del seu període es coneix amb el nom de regla dels 8 electrons o de l'octet perquè els gasos nobles Ne, Ar, Kr i Xe presenten la configuració electrònica  $ns^2np^6$  a la capa de valència. Aquesta regla presenta importants excepcions que es resumeixen aquí:

1) En el segon període, els elements Li, Be i B formen molècules que no compleixen la regla dels 8 electrons, per exemple, el trifluorur de bor, el clorur de beril·li o el borà.

**I) La molècula de trifluorur de bor:** Si considerem que la molècula de  $BF_3$  només presenta enllaços senzills entre el bor i el fluor, la molècula presenta l'estructura de Lewis  $\psi_1$  (Figura). En aquesta estructura de Lewis el bor queda envoltat de sis electrons. De fet, les distàncies i energies d'enllaç bor-fluor a la molècula de  $BF_3$  presenten un valor intermedi entre les d'un enllaç senzill i un enllaç doble bor-fluor. La formació d'un enllaç doble bor-fluor mitjançant la formació d'un enllaç covalent datiu entre el fluor i el bor dóna lloc a l'estructura de Lewis  $\psi_2$  que està en ressonància amb les estructures de Lewis  $\psi_3$  i  $\psi_4$ . A les estructures de Lewis  $\psi_2$ ,  $\psi_3$  i  $\psi_4$ , l'àtom de bor queda envoltat de vuit electrons, però les estructures de Lewis  $\psi_2$ ,  $\psi_3$  i  $\psi_4$  presenten separació de càrrega. Una millor descripció de la molècula de  $BF_3$  és un híbrid de ressonància entre les estructures de Lewis  $\psi_1$ ,  $\psi_2$ ,  $\psi_3$  i  $\psi_4$  que pren l'expressió  $\psi = a\psi_1 + b(\psi_2 + \psi_3 + \psi_4)$ , on a i b són constants que estan relacionades amb el % de contribució de les estructures de Lewis  $\psi_1$ ,  $\psi_2$ ,  $\psi_3$  i  $\psi_4$  a la descripció de la molècula de  $BF_3$ , i  $a > b$  perquè les estructures de Lewis  $\psi_2$ ,  $\psi_3$  i  $\psi_4$  presenten separació de càrrega i participen menys a la descripció de la molècula. El resultat és que els electrons associats a l'àtom de bor varien entre sis i vuit segons els valors d'a i de b.

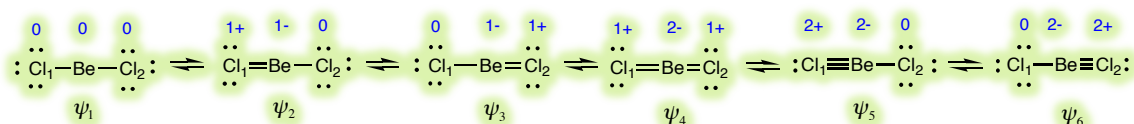


El trifluorur de bor és un àcid de Lewis i és un gas en condicions ambientals. En el laboratori, habitualment es treballa amb solucions en dietilèter de trifluorur de bor. En aquestes solucions el trifluorur de bor està present en forma d'un adducte de Lewis amb el dietilèter.

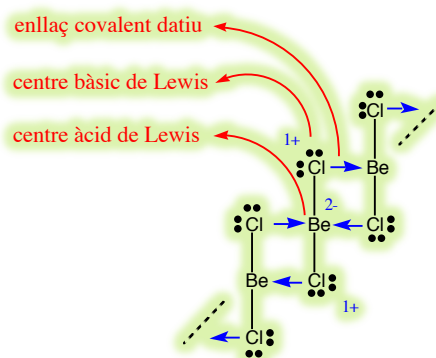




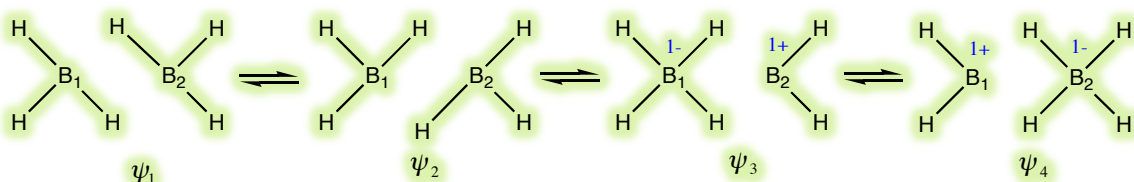
**II) La molècula de clorur de beril·li:** A 1000 K (K és el símbol Kelvin que és la unitat de temperatura de l'escala absoluta de temperatures. La relació entre l'escala Celsius y la absoluta de temperatures ve donada per l'equació  $K = ^\circ C + 273.15$ ) el clorur de beril·li és un gas i està format per molècules lineals de fórmula  $\text{BeCl}_2$  que presenten les estructures de Lewis  $\psi_1$ ,  $\psi_2$ ,  $\psi_3$ ,  $\psi_4$ ,  $\psi_5$  i  $\psi_6$  de la Figura. La millor descripció de la molècula és un híbrid de ressonància entre aquestes estructures de Lewis que pren l'expressió  $\psi = a\psi_1 + b(\psi_2 + \psi_3) + c\psi_4 + d(\psi_5 + \psi_6)$ , on a, b, c i d són constants que estan relacionades amb el % de participació de les estructures de Lewis corresponents a la descripció de la molècula. Noteu que  $a > b > c > d$  perquè: 1) les estructures de Lewis  $\psi_5$  i  $\psi_6$  presenten més separació de càrrega que l'estructura de Lewis  $\psi_4$ , 2) l'estructura de Lewis  $\psi_4$  presenta més separació de càrrega que les estructures de Lewis  $\psi_2$  i  $\psi_3$  i 3) l'estructura  $\psi_1$  no presenta separació de càrrega. Els electrons associats al beril·li en aquesta molècula varien entre 4 i 8 segons els valors d'a, de b, de c i de d.



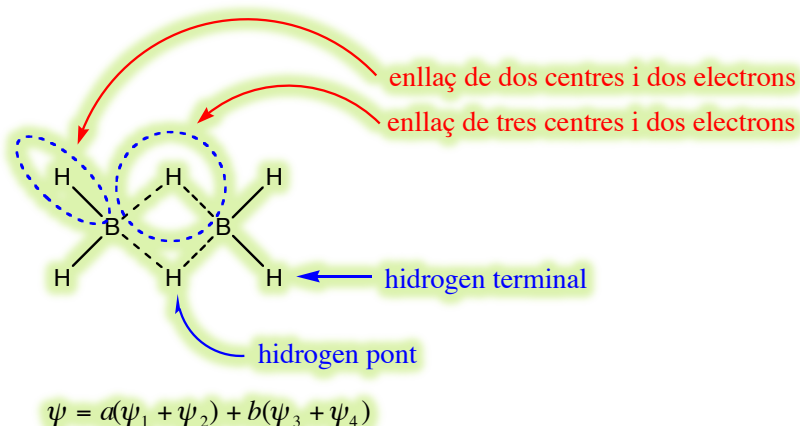
La molècula  $\text{BeCl}_2$  és simultàniament un àcid i una base de Lewis. Aquest fet explica perquè el  $\text{BeCl}_2$  en condicions ambientals és un sòlid amb una estructura 1D infinita. Aquesta estructura es genera per interacció entre els centres bàsics i àcids de Lewis de molècules veïnes. D'aquesta manera el beril·li queda envoltat de 8 electrons.



**III) Les molècules de borà i de diborà:** El borà ( $\text{BH}_3$ ) només presenta un centre àcid de Lewis a la molècula, l'àtom de bor, però dimeritza per formar el diborà, de fórmula  $\text{B}_2\text{H}_6$ , que presenta les estructures de Lewis de la Figura següent.



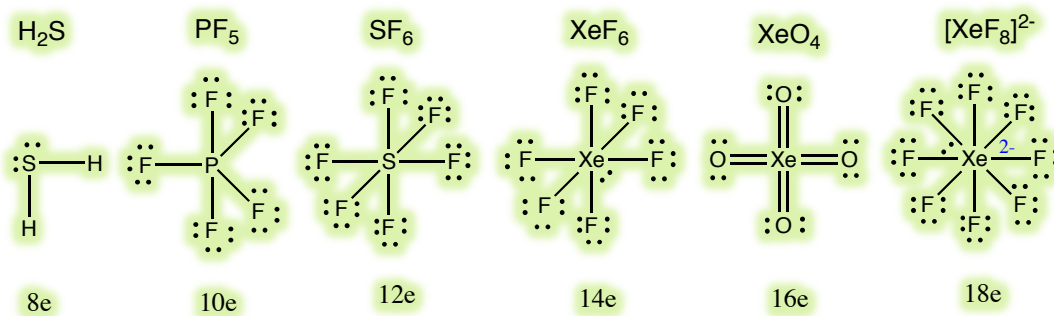
El borà només existeix a alta temperatura i en equilibri amb el diborà. En el diborà, els enllaços B-H<sub>terminal</sub> són enllaços de dos centres i dos electrons, mentre que els enllaços B-H<sub>pont</sub>-B són enllaços de tres centres i dos electrons.




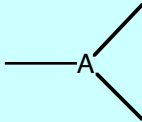
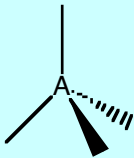
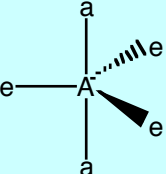
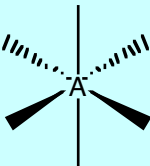
Mitjançant la formació d'aquests enllaços de tres centres i dos electrons cada àtom de bor queda envoltat de 8 electrons. Les molècules, com el diborà, que no presenten suficients electrons per formar entre cada parell d'àtoms consecutius de la molècula un enllaç senzill de dos centres i dos electrons s'anomenen molècules deficientes d'electrons.

2) El nitrogen forma molècules de caràcter monoradicalari en el que nitrogen queda envoltat de 7 electrons, com el diòxid de nitrogen i el monòxid de nitrogen. Tal com s'ha comentat (secció 2.6), els monoradicals tenen molta tendència a dimeritzar o experimentar reaccions d'oxidació – reducció per formar un dímer o un ió diamagnètic saturat electrònicament. El diòxid de nitrogen dimeritza per formar el N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, mentre que el monòxid de nitrogen s'oxida per formar el catió nitrosil (secció 2.6).

3) Els àtoms dels blocs s i p del tercer període i superiors formen molècules o ions moleculars en les que aquests àtoms presenten associats 8, 10, 12, 14, 16 o 18 electrons (Figura). Des del punt de vista de la teoria d'enllaç-valència, la formació de molècules o ions moleculars que presenten àtoms amb l'octet expansionat – amb àtoms que presenten associats entre 10 i 18 electrons - s'explica per la participació dels orbitals atòmics nd de la capa de valència d'aquests àtoms en la formació dels enllaços. Les molècules o ions moleculars que presenten àtoms amb l'octet expansionat s'anomenen molècules hipervalents.



**2.10. Geometria molecular (model VSPER –Valance Shell Pair Electron Repulsion-):** Gillespie, basant-se en les estructures de Lewis va indicar un mètode senzill per fer prediccions sobre la geometria de molècules (o fragments moleculars) de fórmula  $AB_nE_m$ , on A representa l'àtom central, B els àtoms terminals, E els parells d'electrons no enllaçants associats a l'àtom central, n és el nombre d'àtoms terminals enllaçats a l'àtom central i m el nombre de parells d'electrons no enllaçants associats a l'àtom central. El model de Gillespie es fonamenta en la repulsió entre els parells d'electrons direccionals de l'àtom central que és la suma de  $n+m$ . Així, en funció del seu nombre, els parells d'electrons direccionals es disposen tal com s'indica a la Taula. En una bipiràmide trigonal, les posicions equatorials i axials no són equivalents.

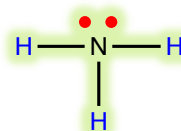
Parells d'electrons direccionals de molècules $AB_nE_m$	Disposició geomètrica dels parells d'electrons direccionals	Angle entre parells d'electrons direccionals consecutius (°)
2	lineal 	180
3	plano-triangular 	120
4	tetraèdrica 	109,5
5	bipiràmide-trigonal 	120 i 90
6	octaèdrica 	90

Les molècules  $AB_n$  en les que l'àtom central no presenta parells d'electrons no enllaçants ni enllaços múltiples localitzats presenten la geometria ideal que s'espera segons el model de Gillespie (Taula).

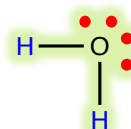
Molècula	Estructura de Lewis	Tipus de molècula	Disposició geomètrica dels parells d'electrons direccionals	Geometria molecular	Angle d'enllaç (°)
$BeCl_2$		$AB_2$	lineal	 lineal	180
$BF_3$		$AB_3$	plano-triangular	 plano-triangular	120
$CCl_4$		$AB_4$	tetraèdrica	 tetraèdrica	109,5
$PF_5$		$AB_5$	bipiràmide-trigonal	 bipiràmide-trigonal	120 i 90
$SF_6$		$AB_6$	octaèdrica	 octaèdrica	90

En molècules de fórmula  $AB_n$ , la presència de 1) parells d'electrons no enllaçants associats a l'àtom central o 2) d'enllaços múltiples localitzats entre l'àtom central i algun dels àtoms terminals poden produir desviacions de la geometria molecular respecte a la geometria molecular ideal. A més a més, 3) una diferència alta d'electronegativitat entre l'àtom central i alguns dels àtoms terminals, quan s'observa una desviació de la geometria molecular respecte de la geometria molecular ideal, produeix una desviació addicional de la geometria molecular respecte de la geometria molecular ideal. Per exemple:

1) Les molècules d'amoniac i aigua presenten 4 parells d'electrons direccionals (Figura), de manera que esperariem uns angles d'enllaç H-N-H i H-O-H de  $109,5^\circ$ . Els angles d'enllaç H-N-H i H-O-H experimentals són, respectivament, de  $107,3^\circ$  i  $104,5^\circ$ . El resultat és que la presència de parells d'electrons no enllaçants associats a l'àtom central produeix una disminució de l'angle d'enllaç entre l'àtom central i els àtoms terminals. Per tant, la força



*amoníac*  
 $AB_3E$   
 $n+m=3+1=4$



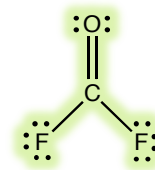
*aigua*  
 $AB_2E_2$   
 $n+m=2+2=4$

de repulsió entre parells d'electrons segueix el següent ordre: parell d'electrons no enllaçant – parell d'electrons no enllaçant > parell d'electrons no enllaçant – parell d'electrons enllaçant > parell d'electrons enllaçant – parell d'electrons enllaçant.

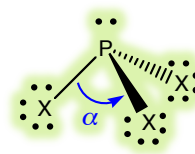
A la Taula següent s'indica la geometria molecular de molècules de fórmula  $AB_nE_m$ . Noteu: 1) la diferència entre la geometria molecular i la geometria de la disposició espacial dels parells d'electrons direccionals i 2) en una distribució dels parells d'electrons direccionals de bipiràmide trigonal, els parells d'electrons no enllaçants ocupen posicions equatorials per minimitzar les repulsions entre ells, i en una distribució octaèdrica, el primer parell d'electrons no enllaçant pot ocupar qualsevol posició, però el segon parell d'electrons no enllaçant es situa trans – en una posició diametralment oposada - al primer per minimitzar les repulsions.

Tipus de molècula	Exemple	Estructura de Lewis	Estructura	Geometria molecular	Angles d'enllaç (°)
AB <sub>2</sub> E	SO <sub>2</sub>			Angular	OSO < 120
AB <sub>3</sub> E	NH <sub>3</sub>			piramidal	HNH < 109,5
AB <sub>2</sub> E <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O			angular	HOH < 109,5
AB <sub>4</sub> E	SF <sub>4</sub>			de papallona	F <sub>a</sub> SF <sub>a</sub> < 180 F <sub>a</sub> SF <sub>e</sub> < 90 F <sub>e</sub> SF <sub>e</sub> < 120
AB <sub>3</sub> E <sub>2</sub>	BrF <sub>3</sub>			de forma de T	F <sub>a</sub> BrF <sub>a</sub> < 180 F <sub>a</sub> BrF <sub>e</sub> < 90
AB <sub>2</sub> E <sub>3</sub>	XeF <sub>2</sub>			lineal	FXeF = 180
AB <sub>5</sub> E	BrF <sub>5</sub>			de piràmide de base quadra centrada a la base	F <sub>a</sub> BrF <sub>e</sub> < 90 cis F <sub>e</sub> BrF <sub>e</sub> < 90
AB <sub>4</sub> E <sub>2</sub>	XeF <sub>4</sub>			plano-quadrada	cis FXeF = 90

2) La molècula  $\text{COF}_2$  presenta l'estructura de Lewis de la Figura que presenta un enllaç doble localitzat  $\text{C}=\text{O}$ . L'angle d'enllaç  $\text{F}-\text{C}-\text{F}$  és de  $108^\circ$ . Aquest fet s'explica pel següent ordre de magnitud de repulsió electrostàtica entre enllaços múltiples i/o senzills: enllaç triple – enllaç triple > enllaç triple – enllaç doble > enllaç doble – enllaç doble > enllaç triple – enllaç senzill > enllaç doble – enllaç senzill > enllaç senzill – enllaç senzill. Noteu que si la repulsió entre l'enllaç doble carboni – oxigen i els enllaços senzills carboni-fluor fos similar a la repulsió entre els dos enllaços senzills carboni-fluor, l'angle d'enllaç  $\text{F}-\text{C}-\text{F}$  seria proper a  $120^\circ$ .

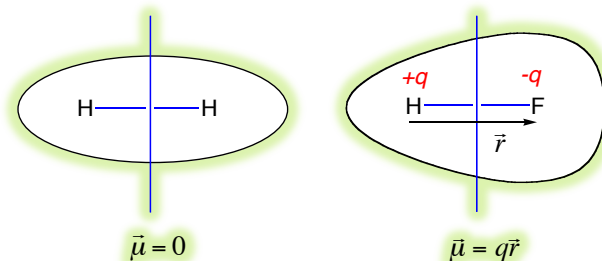


3) La sèrie de trihalurs de fòsfor de fórmula  $\text{PX}_3$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  o  $\text{I}$ ) presenten l'estructura de la Figura. La Taula dona els angles d'enllaç  $\text{X}-\text{P}-\text{X}$ . L'angle d'enllaç  $\text{X}-\text{P}-\text{X}$  disminueix en augmentar la diferència d'electronegativitat entre l'àtom central i els àtoms terminals. Aquest fet s'explica perquè en augmentar la diferència d'electronegativitat entre l'àtom central i els àtoms terminals disminueix la densitat electrònica entre l'àtom central i els àtoms terminals, i la repulsió entre els enllaços senzills disminueix. De manera que augmenta la repulsió entre el parell d'electrons no enllaçant i els enllaços senzills, fet que produeix la disminució de l'angle d'enllaç  $\text{X}-\text{P}-\text{X}$ .



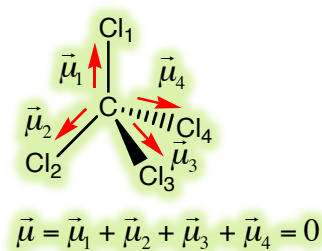
X	$\alpha$ ( $^\circ$ )
F	96,3
Cl	100
Br	101
I	102

**2.11. Moment dipolar:** Les molècules es poden classificar en apolars o polars segons presentin moment dipolar o no. Per exemple, la molècula de dihidrogen és apolar. Els seus àtoms presenten la mateixa electronegativitat i per tant no es produeix separació de càrrega a la molècula. El seu núvol



electrònic és simètric respecte al pla que és perpendicular a la línia internuclear i passa pel punt mig d'aquesta línia (Figura). Diem a les hores que la molècula és apolar (no presenta moment dipolar permanent) i es diu que l'enllaç que presenta és covalent pur. En canvi, la molècula de fluorur d'hidrogen és polar. El fluor presenta una electronegativitat superior a la de l'àtom d'hidrogen, aquest fet produeix una separació de càrrega en la molècula de fluorur d'hidrogen, de forma que sobre l'àtom de fluor apareix una càrrega neta negativa i sobre l'àtom d'hidrogen una càrrega neta positiva. La molècula és polar i el seu moment dipolar pren l'expressió  $\bar{\mu} = q\bar{r}$ , on  $q$  és la magnitud de la càrrega neta sobre els àtoms d'hidrogen o de fluor i  $\bar{r}$  és el vector posició del nucli de fluor respecte del nucli d'hidrogen. En aquest cas es diu que els àtoms d'hidrogen i de fluor en la molècula HF formen un enllaç covalent-polar o covalent-iònic. El núvol electrònic és asimètric respecte al pla que és perpendicular a la línia internuclear i passa pel punt mig d'aquesta línia.

En les molècules  $AB_n$ , la geometria molecular és decisiva a l'hora de determinar si una molècula d'aquest tipus és apolar o polar. Per exemple, el tetraclorur de carboni és una molècula  $AB_4$  amb geometria tetraèdrica i cada enllaç C-Cl és polar. Tot i així, la molècula és apolar, ja que la suma vectorial dels moments dipolars dels enllaços C-Cl del  $CCl_4$  és igual a zero (Figura).



**2.12. Teoria d'enllaç – valència:** La teoria d'enllaç – valència és la interpretació quàntica - ondulatoria del model de Lewis de l'enllaç covalent. Tractarem les molècules de dihidrogen i d'aigua mitjançant aquesta teoria per exemplificar com es troben les funcions electròniques de dos electrons que descriuen parells d'electrons enllaçants i no enllaçants. En el tractament de molècules poliàtomiques segons la teoria d'enllaç – valència es segueix el següent procediment: 1) es proposen les diferents estructures de Lewis possibles de la molècula que s'està considerant, 2) es determina la funció electrònica de cadascuna de les estructures de Lewis – la funció electrònica que descriu una estructura de Lewis és el producte de les funcions de dos electrons que descriuen els parells d'electrons enllaçants i no enllaçants que presenta -, i 3) la funció electrònica que millor descriu la molècula és una suma ponderada de les funcions electròniques que descriuen les diferents estructures de Lewis de l'espècie molecular que s'està considerant.

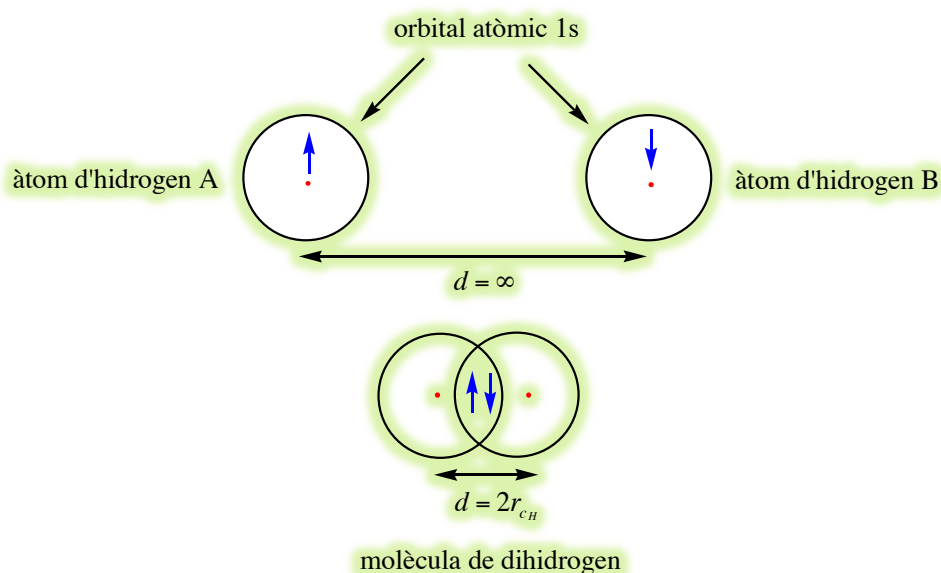
**I) La molècula de dihidrogen:** Considerarem dos àtoms d'hidrogen A i B separats entre si per una distància infinita, la funció d'ona que descriu aquest sistema pren l'expressió  $\psi_I = \psi_{1s_A}(1)\psi_{1s_B}(2)$ , on 1 és l'electró associat a l'orbital 1s de l'àtom d'hidrogen A i 2 l'electró associat a l'orbital 1s de l'àtom d'hidrogen B. Aquesta funció podria ser vàlida per a la molècula de dihidrogen. Si aquesta funció s'aplica sobre l'operador energia de la molècula de dihidrogen s'obté un valor d'energia electrònica  $E_I$ . Una funció d'ona també vàlida seria la que assigna l'electró 1 a l'orbital 1s de l'àtom d'hidrogen B i l'electró 2 a l'orbital 1s de l'àtom d'hidrogen A, i una millor funció seria la suma d'aquestes dos funcions que prendria l'expressió  $\psi_{II} = \psi_{1s_A}(1)\psi_{1s_B}(2) + \psi_{1s_A}(2)\psi_{1s_B}(1)$ . Operant  $\psi_{II}$  sobre l'operador energia de la molècula de dihidrogen s'obté una energia electrònica  $E_2$  inferior a  $E_I$ .  $\psi_{II}$  es pot millorar introduint la càrrega nuclear efectiva que actua sobre els electrons a les expressions matemàtiques dels orbitals atòmics 1s dels àtoms d'hidrogen A i B. La funció que resulta és  $\psi_{\text{covalent}}$ . Si s'aplica  $\psi_{\text{covalent}}$  sobre l'operador energia del sistema s'obté una energia electrònica  $E_3$  inferior a  $E_2$ .



Si es considera una funció iònica que pren l'expressió  $\psi_{\text{iònica}} = \psi_{1s_A(1)}\psi_{1s_A(2)} + \psi_{1s_B(1)}\psi_{1s_B(2)}$ . Una millor funció electrònica per a la molècula de dihidrogen és una suma ponderada de  $\psi_{\text{covalent}}$  i  $\psi_{\text{iònica}}$  que pren l'expressió  $\psi_{\text{III}} = a\psi_{\text{covalent}} + b\psi_{\text{iònica}}$ , on a i b són coeficients que indiquen el grau de participació de  $\psi_{\text{covalent}}$  i de  $\psi_{\text{iònica}}$  en la funció electrònica.  $a \gg b$  perquè l'enllaç a la molècula de dihidrogen és covalent pur. Si  $\psi_{\text{III}}$  s'aplica sobre l'operador energia de la molècula de dihidrogen s'obté una energia electrònica  $E_4$  inferior a  $E_3$ .  $\psi_{\text{III}}$  és una bona descripció de la molècula de dihidrogen perquè hi ha poca diferència entre l'energia electrònica teòrica  $E_4$  que s'obté amb  $\psi_{\text{III}}$  i l'energia electrònica experimental de la molècula de dihidrogen.  $\psi_{\text{III}}$  és una híbrid de resonància entre les estructures de Lewis de la Figura.

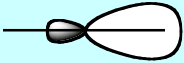
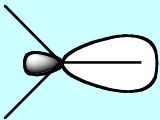
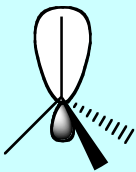
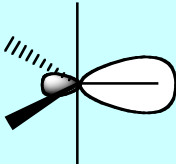
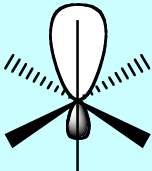


A la teoria d'enllaç – valència, l'enllaç covalent entre els dos àtoms d'hidrogen per formar la molècula de dihidrogen es considera que és conseqüència del recobriment entre els seus orbitals atòmics 1s ocupats per un electró amb els spins antiparal·lels preparats per tal de formar el parell d'electrons enllaçant, tal com s'indica a la Figura.

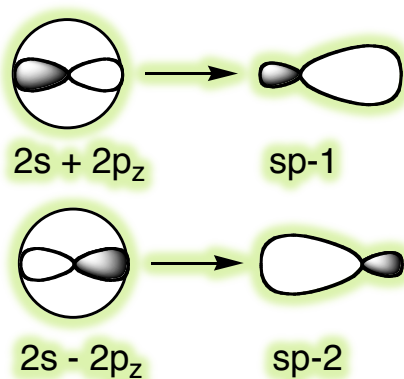


**II) Molècules poliatòmiques.** La teoria d'enllaç – valència per a les molècules poliatòmiques considera que els àtoms passen a una configuració de valència mitjançant la formació i ocupació adequada d'orbitals atòmics híbrids dirigits en les direccions adequades de l'espai, i que l'enllaç entre els àtoms es produeix per recobriment entre orbitals atòmics o híbrids semiplens. L'energia que es consumeix en la formació d'aquesta configuració electrònica de valència queda compensada per la formació dels enllaços entre els àtoms.

La Taula indica la hibridació que presenta un àtom en una molècula en funció del seu nombre de parells d'electrons direccionals, i els orbitals atòmics que participen en la formació dels seus orbitals atòmics híbrids. Per simplicitat només s'indica un dels orbitals atòmics híbrids. Els orbitals atòmics híbrids són diferents combinacions lineals dels orbitals atòmics de simetria adequada que els generen, i es formen tants orbitals atòmics híbrids com orbitals atòmics s'utilitzen per generar els orbitals atòmics híbrids.

Nombre de parells d'electrons direccionals	Hibridació	Orbitals atòmics precursors	Representació dels orbitals atòmics híbrids	Angle (°) entre els orbitals atòmics híbrids	Nombre d'orbitals atòmics híbrids
2	sp	s i $p_z$		180	2
3	$sp^2$	s, $p_x$ i $p_y$		120	3
4	$sp^3$	s, $p_x$ , $p_y$ i $p_z$		109,5	4
5	$sp^3d$	s, $p_x$ , $p_y$ , $p_z$ i $dz^2$		90 i 120	5
6	$sp^3d^2$	s, $p_x$ , $p_y$ , $p_z$ , $dz^2$ i $dx^2-y^2$		90	6

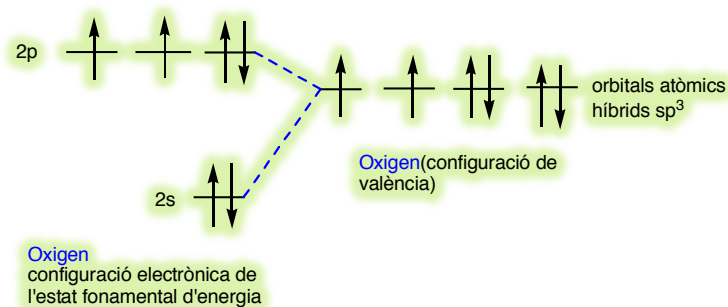
La Figura mostra la formació de dos orbitals atòmics híbrids sp per combinació lineal (suma i resta) dels orbitals atòmics 2s i  $2p_z$ .



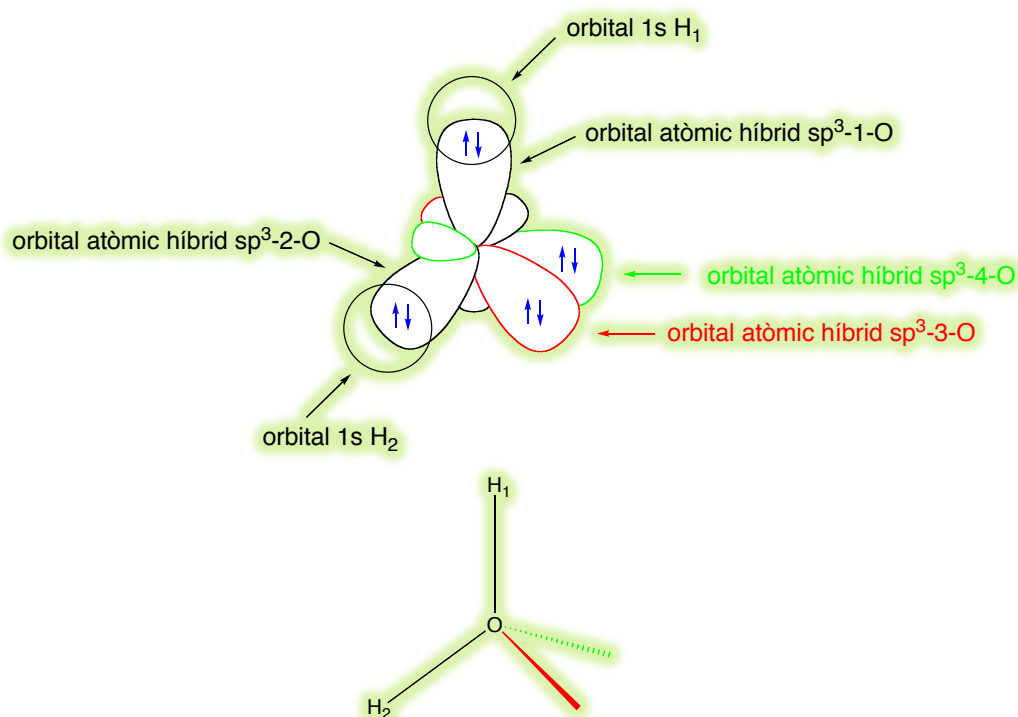
### III) La molècula d'aigua:

La molècula d'aigua és una molècula del tipus  $AB_2E_2$ , aleshores segons la teoria d'enllaç - valència, l'àtom d'oxigen presenta una hibridació  $sp^3$ . L'àtom d'oxigen abans de formar els

enllaços amb els àtoms d'hidrogen passa a un estat de valència (Figura) mitjançant la formació de 4 orbitals atòmics híbrids  $sp^3$ , dos d'aquests orbitals estan ocupats per dos electrons i dos més estan ocupats per un electró.



Els enllaços senzills O-H es formen per recobriment entre els orbitals híbrids  $sp^3$  semiplens i els orbitals atòmics  $1s$  semiplens dels hidrògens adequats, segons s'indica a la Figura següent. La funció d'ona electrònica que descriu la molècula d'aigua pren l'expressió  $\psi = \psi_{O-H_1} \psi_{O-H_2} \psi_{hsp^3-3-O} \psi_{hsp^3-4-O}$ . La funció que descriu l'enllaç O- $H_1$  és  $\psi_{O-H_1} = a\psi_{covalent_1} + b\psi_{iònica_1}$  i les funcions covalent i iònica prenen l'expressió  $\psi_{hsp^3-1-O}(1)\psi_{1s_H}(2) + \psi_{hsp^3-1-O}(2)\psi_{1s_H}(1)$  i  $\psi_{hsp^3-1-O}(1)(2)$ , respectivament. En la funció iònica els dos electrons s'assignen a l'oxigen perquè l'oxigen és més electronegatiu que l'hidrogen. Equacions similars es poden derivar per a la funció que descriu l'enllaç O- $H_2$ .  $\psi_{hsp^3-3-O}$  i  $\psi_{hsp^3-4-O}$  són funcions de dos electrons que descriuen els orbitals atòmics híbrids  $sp^3$  de l'oxigen ocupats per dos electrons i corresponen als orbitals atòmics híbrids  $sp^3$  3 i 4 de l'oxigen.



**2.13. Teoria d'orbitals moleculars:** La teoria d'orbitals moleculars considera que les molècules presenten orbitals moleculars, similars als orbitals atòmics dels àtoms. Cadascun d'aquests orbitals moleculars té capacitat per dos electrons amb els spins antiparalels per tal de complir el Principi d'Exclusió de Pauli. Conegut l'ordre d'energia dels orbitals moleculars es pot determinar la configuració electrònica de la molècula seguint el Principi de Construcció i la Regla de Hund. De fet només ens interessen els orbitals moleculars de la capa de valència de les molècules, i per determinar aquests orbitals moleculars utilitzarem el mètode CLOA (combinació lineal d'orbitals atòmics) que es basa en els següents punts:

1) Un orbital molecular de la capa de valència d'una molècula s'expressa com una combinació lineal d'orbitals atòmics de la capa de valència dels àtoms que constitueixen la molècula.

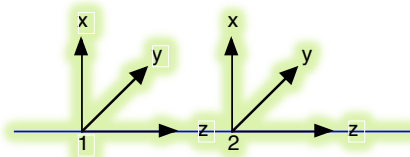
2) Els orbitals atòmics que es combinen linealment per formar un orbital molecular han de ser d'energia similar i de simetria adequada. De simetria adequada significa que el recobriment entre els orbitals atòmics que es combinen linealment per generar un orbital molecular ha de ser diferent de zero. Aquesta condició, per a una molècula diatòmica, s'expressa de la següent manera  $\int \psi_{i(1)} \psi_{j(2)} dv \neq 0$ , on  $\psi_{i(1)}$  és l'orbital atòmic i de l'àtom 1 i  $\psi_{j(2)}$  és l'orbital atòmic j de l'àtom 2.

3) Una molècula conté, a la capa de valència, tants orbitals moleculars com orbitals atòmics de la capa de valència contenen els àtoms que la formen.

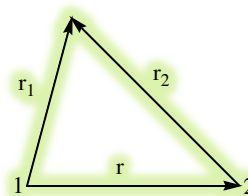
Els orbitals moleculars d'una molècula són linealment independents entre si, la qual cosa vol dir, que un orbital molecular d'una molècula no es pot expressar com una combinació lineal dels seus altres orbitals moleculars.

Tractarem les molècules de dihidrogen i de dioxigen mitjançant la teoria d'orbitals moleculars, utilitzant el mètode CLOA per determinar els orbitals moleculars.

**D) La molècula de dihidrogen:** Per tractar la molècula de dihidrogen mitjançant la teoria d'orbitals moleculars situarem sobre cada nucli atòmic de la molècula un sistema de coordenades cartesianes tal com s'indica a la Figura.



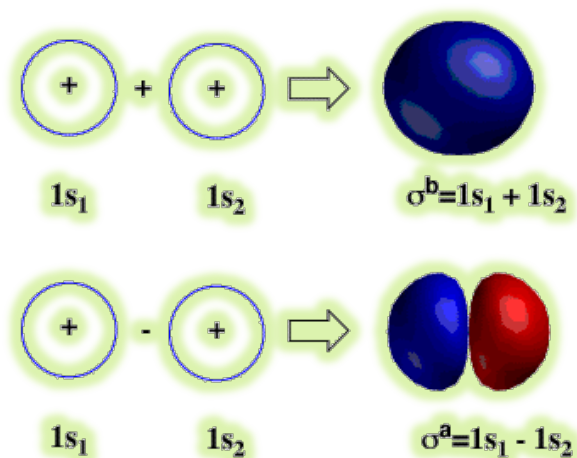
La integral de recobriment entre els orbitals 1s dels àtoms d'hidrogen de la molècula de dihidrogen és més gran que zero perquè per a cada punt de l'espai el producte  $1s_1(\vec{r}_1) 1s_2(\vec{r}_1 - \vec{r}) dv$  és positiu, on  $\vec{r}_1$  i  $\vec{r}_1 - \vec{r}$  són els vectors posició d'un punt arbitrari de l'espai respecte del nucli de l'àtom d'hidrogen 1 i respecte del nucli de l'àtom d'hidrogen 2 i  $dv$  és un element de volum associat aquest punt (Figura). La integral de recobriment és la suma d'aquests productes per a tots els punts de l'espai.



$$r_2 = r_1 - r$$

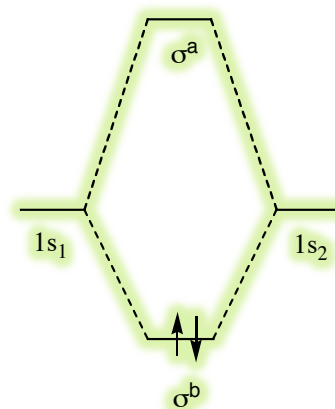
$$1s_1(r_1) \cdot 1s_2(r_1 - r) \text{ és positiu} \implies \int \psi_{1s_1} \psi_{1s_2} dv > 0$$

Els dos orbitals atòmics  $1s$  són de simetria adequada i de la mateixa energia per tant es combinen linealment entre si per generar dos orbitals moleculars, i per tal que els dos orbitals moleculars siguin linealment independents entre si, es generen mitjançant la suma i la resta dels orbitals atòmics  $1s$  (Figura). La combinació suma és l'orbital molecular enllaçant  $\sigma^b$ . Aquest orbital concentra la densitat electrònica entre els protons, aquest fet produeix una disminució de la repulsió elèctrica entre ells i estableix energèticament el sistema respecte als àtoms aïllats i separats entre si per una distància infinita. La combinació diferència és l'orbital molecular antienllaçant  $\sigma^a$ . Aquest orbital concentra la densitat de càrrega als extrems de la molècula i augmenta les repulsions elèctriques entre els protons, aquest fet produeix un augment de la repulsió elèctrica entre ells i desestabilitza energèticament el sistema respecte als àtoms aïllats i separats entre si per una distància infinita. L'orbital molecular antienllaçant presenta un pla nodal perpendicular a la línia que uneix els protons i que passa pel punt mig d'aquesta línia. Tots dos orbitals són de tipus  $\sigma$  ja que no presenten cap pla nodal que contingui la línia que uneix els dos protons de la molècula de dihidrogen. Els superíndexs b i a (de l'anglès bonding i antibonding) indiquen si l'orbital molecular és enllaçant o antienllaçant. Els orbitals moleculars de tipus  $\pi$  presenten un pla nodal que conté l'eix interatòmic.

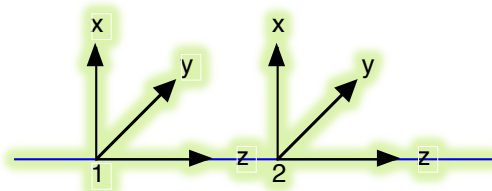


Per trobar la configuració electrònica de mínima energia, els orbitals moleculars s'omple seguint el principi de construcció i la regla de Hund, de manera que la configuració electrònica de la molècula d'hidrogen és  $(\sigma^b)^2$ . Coneguda la configuració electrònica, es pot determinar l'ordre d'enllaç mitjançant l'equació  $\frac{\text{electrons enllaçants} - \text{electrons antienllaçants}}{2}$ . L'ordre d'enllaç de la molècula de dihidrogen és  $\frac{2-0}{2} = 1$ . La molècula de dihidrogen és, doncs, una molècula diamagnètica amb un enllaç tipus  $\sigma$  efectiu entre els àtoms d'hidrogen. Aquesta descripció està d'acord amb l'estructura de Lewis de la molècula de dihidrogen que és H-H.

La Figura mostra el diagrama d'orbitals moleculars de la molècula de dihidrogen. L'orbital molecular antienllaçant  $\sigma^a$  es desestabilitza més energèticament que no pas el que s'estabilitza energèticament l'orbital molecular enllaçant  $\sigma^b$ . Aquest comportament és general i assegura que una molècula amb la capa de valència plena no és estable. Una molècula amb la capa de valència plena presentaria un ordre d'enllaç zero i els àtoms que la constituïrien, separats entre si per una distància infinita, serien més estables energèticament que aquesta hipotètica molècula. Per exemple, un anió molecular  $\text{H}_2^{2-}$  que presentaria una configuració electrònica  $(\sigma^b)^2(\sigma^a)^2$  i un ordre d'enllaç 0 no seria estable energèticament respecte a la seva dissociació en dos anions hidrurs separats per una distància infinita. El diagrama d'orbitals moleculars de la molècula de dihidrogen és vàlid per a les molècules diatòmiques o ions moleculars diatòmics del primer període com els cations moleculars  $\text{H}_2^+$  i  $\text{He}^{2+}$ .

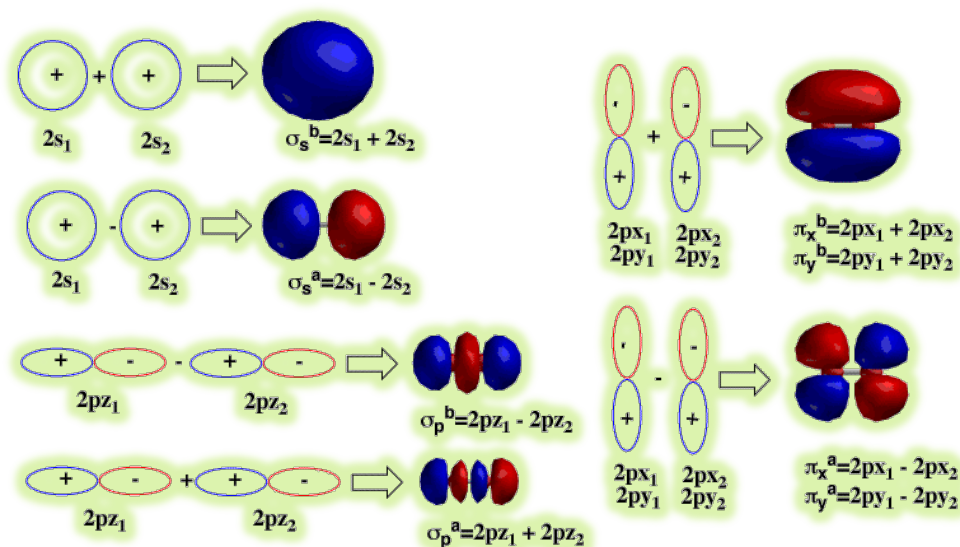


**II) La molècula de dioxigen:** La Figura mostra el sistema de coordenades cartesianes per a la molècula de dioxigen i la Taula, les integrals de recobriment dels orbitals atòmics.



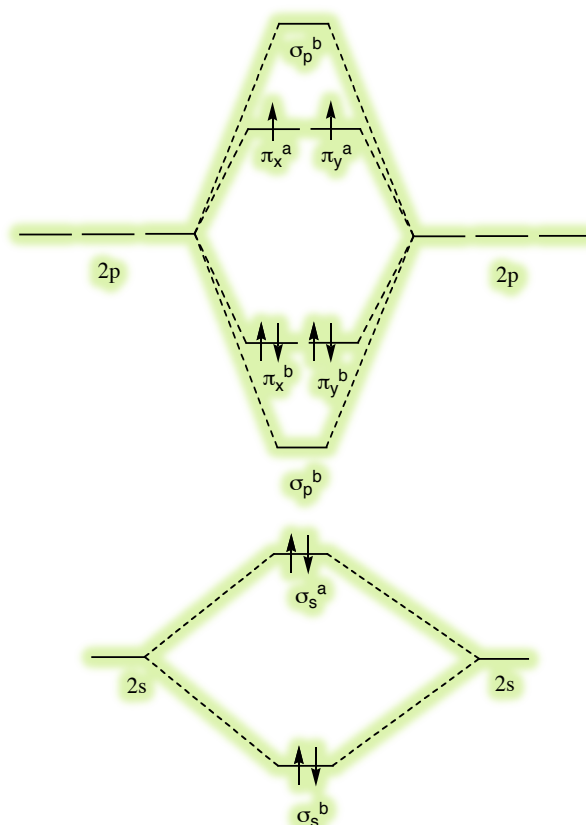
Orbital oxigen 1	orbital atòmic	Orbital oxigen 2	atòmic	$\int \psi_1 \psi_2 dv$
2s		2s		> 0
2s		2p <sub>z</sub>		> 0
2s		2p <sub>x</sub>		0
2s		2p <sub>y</sub>		0
2p <sub>z</sub>		2s		> 0
2p <sub>z</sub>		2p <sub>z</sub>		> 0
2p <sub>z</sub>		2p <sub>x</sub>		0
2p <sub>z</sub>		2p <sub>y</sub>		0
2p <sub>x</sub>		2s		0
2p <sub>x</sub>		2p <sub>z</sub>		0
2p <sub>x</sub>		2p <sub>x</sub>		> 0
2p <sub>x</sub>		2p <sub>y</sub>		0
2p <sub>y</sub>		2s		0
2p <sub>y</sub>		2p <sub>z</sub>		0
2p <sub>y</sub>		2p <sub>x</sub>		0
2p <sub>y</sub>		2p <sub>y</sub>		> 0

El resultat és que els orbitals atòmics que es poden combinar entre si per formar orbitals moleculars per consideracions de simetria són: 1) l'orbital 2s d'un àtom amb els orbitals 2s i 2p<sub>z</sub> de l'altre àtom; 2) l'orbital 2p<sub>z</sub> d'un àtom amb els orbitals 2p<sub>z</sub> i 2s de l'altre àtom; 3) l'orbital 2p<sub>x</sub> d'un àtom amb l'orbital 2p<sub>x</sub> de l'altre àtom, i 4) l'orbital 2p<sub>y</sub> d'un àtom amb l'orbital 2p<sub>y</sub> de l'altre àtom. Aquesta situació es simplifica si es considera que per als àtoms d'oxigen, la diferència d'energia entre els orbitals 2s i 2p és gran. D'aquesta manera, l'orbital 2s d'un àtom només es combina amb l'orbital 2s de l'altre àtom i l'orbital 2p<sub>z</sub> d'un àtom només es combina amb l'orbital 2p<sub>z</sub> de l'altre àtom. El resultat és que els orbitals atòmics queden aparellats de dos en dos. Els orbitals moleculars es generen per suma i resta d'aquestes parelles d'orbitals atòmics. La Figura mostra, l'expressió matemàtica dels orbitals moleculars i la seva representació gràfica.



La Figura presenta el diagrama d'orbitals moleculars de la molècula de dioxigen. Els orbitals moleculars  $\pi_x^b$  i  $\pi_y^b$  són degenerats - tenen la mateixa energia - perquè són idèntics però estan definits en diferents plans, el pla zx i el pla yz, respectivament. De la mateixa manera, els orbitals moleculars  $\pi_x^a$  i  $\pi_y^a$  també són degenerats.

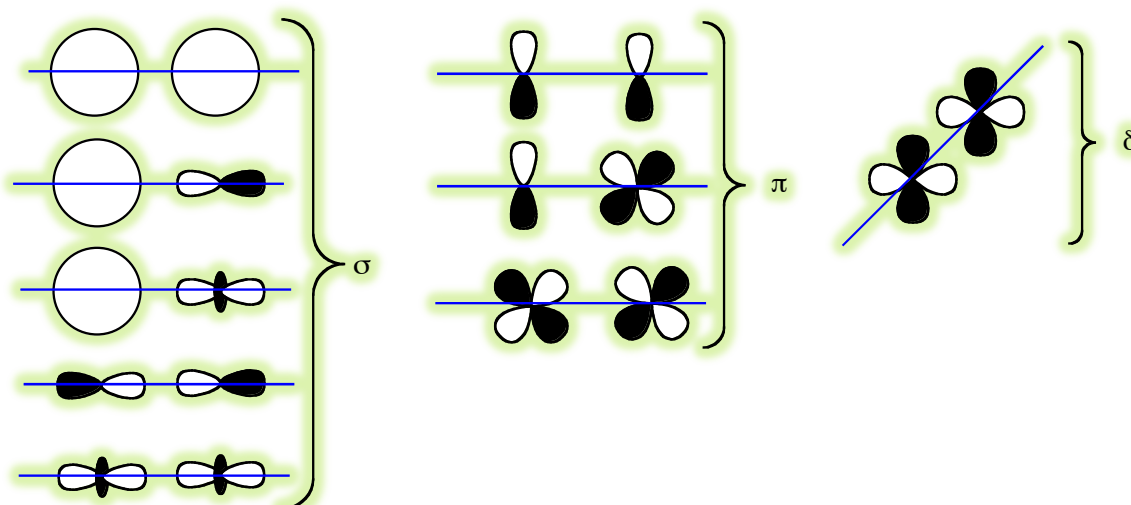
La molècula de dioxigen presenta 12 electrons a la capa de valència, la seva configuració electrònica és  $(\sigma_s^b)^2(\sigma_s^a)^2(\sigma_p^b)^2(\pi_x^b=\pi_y^b)^4(\pi_x^a=\pi_y^a)^2$  i l'ordre d'enllaç és  $\frac{8-4}{2} = 2$ .



La molècula presenta dos enllaços efectius entre els àtoms d'oxigen un de tipus  $\sigma$  i un de tipus  $\pi$ , i és una molècula paramagnètica perquè presenta dos electrons desaparellats. Aquestes dades estan d'acord amb les dades estructurals i magnètiques de la molècula de dioxigen. *L'estructura de Lewis de la molècula de dioxigen presenta tots els electrons aparellats i no dona una bona descripció de les seves propietats.*

El diagrama d'orbitals moleculars de la molècula de dioxigen és vàlid també per a la molècula de difluor, per a les restants molècules diatòmiques homodinuclears – molècules de fórmula  $A_2$  - del segon període, per exemple la molècula de dinitrogen, l'ordre d'energia dels orbitals moleculars és  $\sigma_s^b < \sigma_s^a < \pi_x^b = \pi_y^b < \sigma_p^b < \pi_x^a = \pi_y^a < \sigma_p^a$ . Noteu que en aquestes molècules els orbitals atòmics  $2p_z$  participen en la descripció dels orbitals moleculars  $\sigma_s^b$  i  $\sigma_s^a$  i els orbitals  $2s$  participen en la descripció dels orbitals moleculars  $\sigma_p^b$  i  $\sigma_p^a$  perquè la diferència d'energia entre els orbitals atòmics  $2s$  i  $2p_z$  dels àtoms d'aquestes molècules no és molt gran. En les molècules diatòmiques heteronuclears – molècules de fórmula  $AB$  - del segon període l'ordre d'energia dels orbitals moleculars també és  $\sigma_s^b < \sigma_s^a < \pi_x^b = \pi_y^b < \sigma_p^b < \pi_x^a = \pi_y^a < \sigma_p^a$ . En aquestes molècules l'orbital atòmic  $2s$  de l'àtom menys electronegatiu participa en la descripció dels orbitals moleculars  $\sigma_p^b$  i  $\sigma_p^a$  i l'orbital atòmic  $2p_z$  de l'àtom més electronegatiu participa en la descripció dels orbitals moleculars  $\sigma_s^b$  i  $\sigma_s^a$  perquè la diferència d'energia entre els orbitals atòmics  $2s$  de l'àtom menys electronegatiu i  $2p_z$  de l'àtom més electronegatiu no és molt gran.

La Figura mostra les combinacions d'orbitals atòmics que donen lloc a orbitals moleculars de tipus  $\sigma$ ,  $\pi$  i  $\delta$ . Els orbitals moleculars tipus  $\sigma$  no presenten cap pla nodal que contingui la línia internuclear, els de tipus  $\pi$  presenten un pla nodal que conté la línia internuclear i els de tipus  $\delta$  presenten 2 plans nodals que són perpendiculars entre si i contenen la línia internuclear.



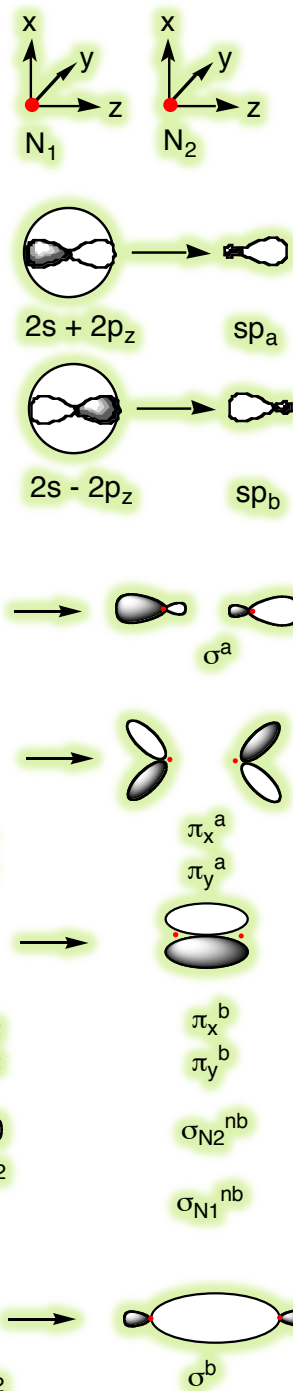


**2.14. Teoria d'orbitals moleculars localitzats:** La teoria d'orbitals moleculars localitzats és l'adaptació de la teoria d'enllaç – valència a la teoria d'orbitals moleculars. Tractarem les molècules de  $N_2$ ,  $BH_3$  i  $H_2O$  mitjançant la teoria d'orbitals moleculars localitzats per exemplificar com es determinen els orbitals moleculars localitzats i la configuració electrònica de la capa de valència de les molècules segons aquesta teoria.

**I) Molècula de dinitrogen ( $N_2$ ):** La molècula de dinitrogen és lineal, el sistema de coordenades cartesianes atòmiques es selecciona tal com s'indica a la Figura.

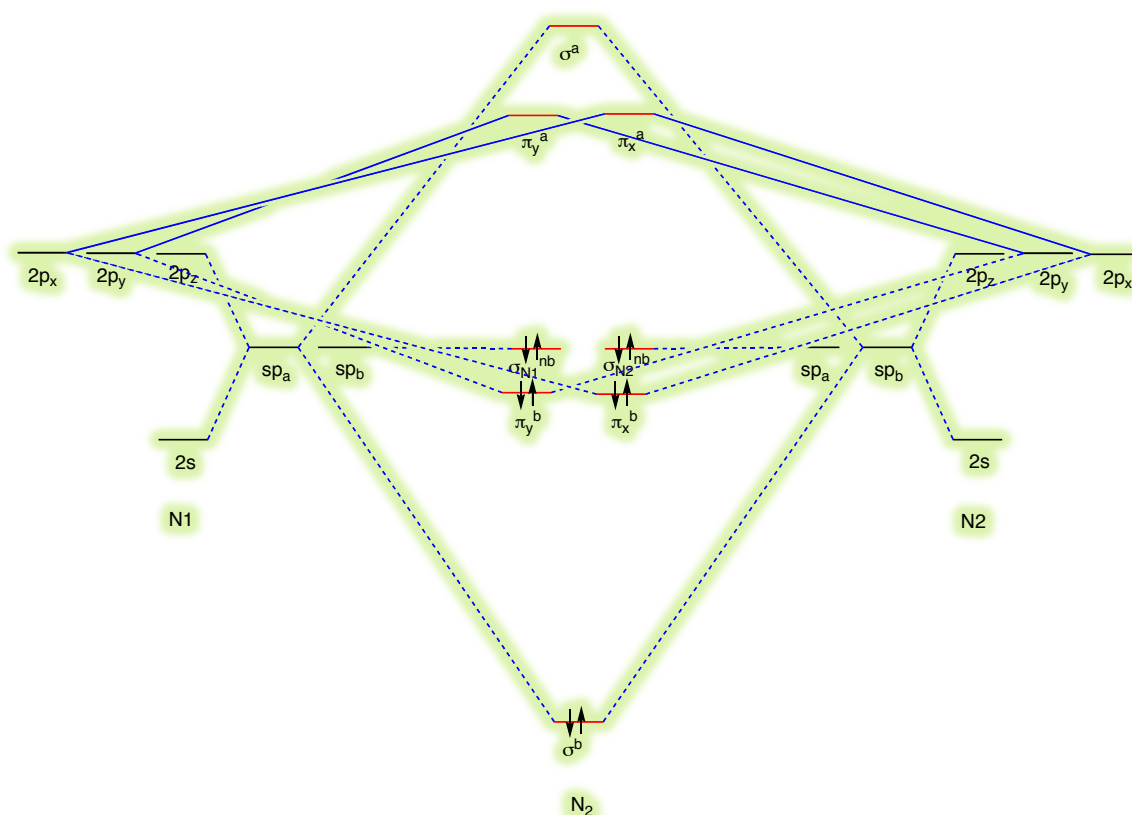
Per explicar l'enllaç en aquesta molècula es considera que cada àtom de nitrogen forma dos orbitals atòmics híbrids sp per combinació lineal (suma i resta) dels seus orbitals atòmics 2s i  $2p_z$  (Figura).

L'orbital atòmic híbrid  $sp_a$  del nitrogen 1 i l'orbital atòmic híbrid  $sp_b$  del nitrogen 2 es combinen linealment entre si (suma i resta) per generar els orbitals moleculars localitzats  $\sigma^b$  i  $\sigma^a$ . La suma i la resta dels orbitals atòmics  $2p_x$  i  $2p_y$  genera els orbitals moleculars  $\pi_x^b$ ,  $\pi_y^b$ ,  $\pi_x^a$  i  $\pi_y^a$ . Els orbitals atòmics híbrids  $sp_b$  del nitrogen 1 i  $sp_a$  del nitrogen 2 es consideren orbitals moleculars no enllaçants i es simbolitzen per  $\sigma_{N1}^{nb}$  i  $\sigma_{N2}^{nb}$ , respectivament. Els orbitals moleculars  $\pi_x^b$  i  $\pi_y^b$  són degenerats - tenen la mateixa energia - perquè són idèntics però estan definits en diferents plans, el pla zx i el pla yz, respectivament. De la mateixa manera, els orbitals moleculars  $\pi_x^a$  i  $\pi_y^a$  també són degenerats. La Figura mostra les expressions matemàtiques i les representacions gràfiques dels orbitals moleculars localitzats de la molècula de nitrogen.

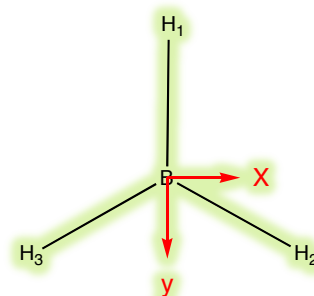


La Figura mostra el diagrama d'orbitals moleculars localitzats. Segons aquest diagrama, la molècula de dinitrogen presenta una configuració electrònica a la capa de valència en l'estat fonamental d'energia igual a  $(\sigma^b)^2(\pi_x^b=\pi_y^b)^4(\sigma^{nb_{N1}})^2(\sigma^{nb_{N2}})^2$  i l'ordre d'enllaç de la molècula és igual a  $\frac{6-0}{2} = 3$ . La molècula és diamagnètica (presenta tots els electrons aparellats) i presenta tres enllaços efectius entre els dos àtoms de nitrogen (1 enllaç  $\sigma$  i 2 enllaços  $\pi$ ).

El superíndex nb (nonbonding) denota orbitals moleculars no enllaçants - els orbitals moleculars no enllaçants no afecten l'estabilitat del sistema (la seva energia és similar a la dels orbitals atòmics a partir dels quals es formen) – i que l'ordre d'energia dels orbitals moleculars localitzats és  $\sigma^b < \pi^b < \sigma^{nb} < \pi^{nb} < \pi^a < \sigma^a$ .



**II) La molècula de borà:** La molècula de borà ( $BH_3$ ) només existeix a alta temperatura. A temperatura ambient la forma estable del borà és el diborà de fórmula ( $B_2H_6$ ). El borà és una molècula plano triangular i l'eix z del sistema de coordenades cartesianes atòmiques es pren perpendicular al pla molecular (Figura). Segons la teoria d'orbitals moleculars localitzats, en la molècula de borà, l'àtom de bor presenta tres orbitals atòmics híbrids  $sp^2$  dirigits als vèrtexs d'un triangle equilàter.



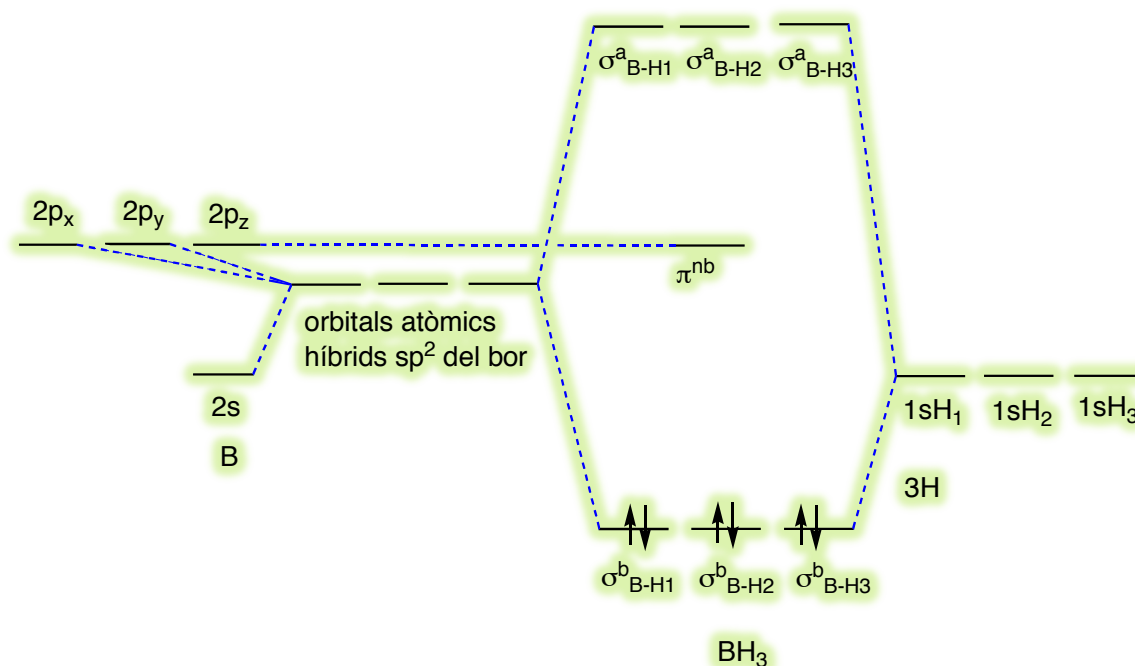
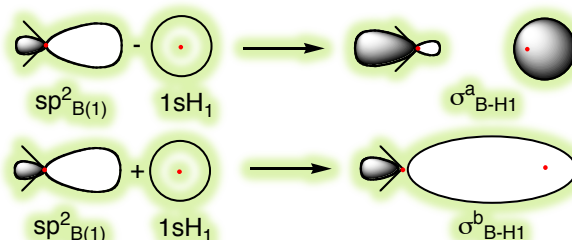
Els orbitals atòmics híbrids  $sp^2$  de l'àtom de bor es formen per combinació lineal dels orbitals atòmics  $2s$ ,  $2p_x$  i  $2p_y$ . La Figura mostra un dels orbitals atòmics híbrids  $sp^2$  del bor. Per combinació lineal d'un orbital atòmic híbrid  $sp^2$  del bor i un orbital atòmic  $1s$  de l'hidrogen adequats (suma i resta) es formen els corresponents orbitals moleculars localitzats  $\sigma_{B-H}$  enllaçant i antienllaçant.



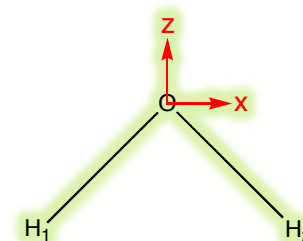
Les Figures mostren les expressions matemàtiques i les representacions gràfiques dels orbitals moleculars localitzats de la molècula de borà, i el seu diagrama d'orbitals moleculars localitzats.

La molècula de borà presenta una configuració electrònica  $(\sigma_{B-H1}^b)^2(\sigma_{B-H2}^b)^2(\sigma_{B-H3}^b)^2$

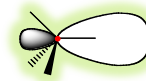
i un ordre d'enllaç igual a  $\frac{6-0}{2} = 3$ . La molècula és diamagnètica i presenta tres enllaços efectius (els tres enllaços senzills localitzats entre el bor i els àtoms d'hidrogen).



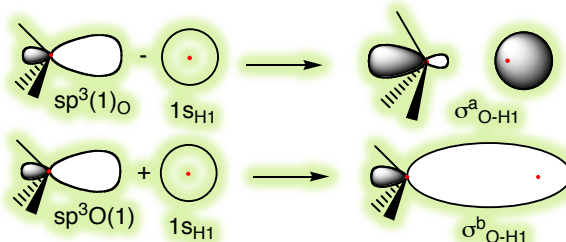
III) La molècula d'aigua ( $H_2O$ ): La molècula d'aigua és una molècula angular amb un angle d'enllaç HOH de  $104,5^\circ$ . Aquest angle d'enllaç no és molt diferent de l'angle que determinen el centre d'un tetraedre i dos dels seus vèrtexs ( $109,5^\circ$ ). La Figura mostra el sistema de coordenades cartesianes atòmiques de la molècula d'aigua.



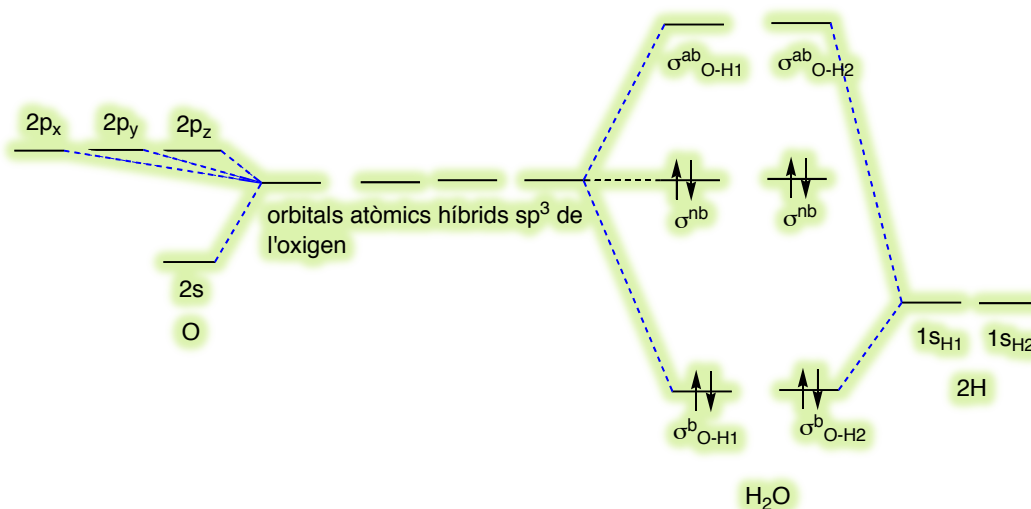
Segons la teoria d'orbitals moleculars localitzats, a la molècula d'aigua, l'àtom d'oxigen forma quatre orbitals atòmics híbrids  $sp^3$  dirigits als vèrtexs d'un tetraedre. Els orbitals atòmics híbrids  $sp^3$  de l'àtom d'oxigen es formen per combinació lineal dels orbitals atòmics  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  i  $2p_z$ . La Figura mostra un d'aquests orbitals atòmics híbrids.



Per combinació lineal d'un orbital atòmic híbrid  $sp^3$  i un orbital atòmic  $1s$  de l'hidrogen adequats (suma i resta) es formen els corresponents orbitals moleculars localitzats  $\sigma_{O-H}$  enllaçant i antienllaçant. La Figura mostra les expressions matemàtiques i les representacions gràfiques dels orbitals moleculars localitzats de la molècula d'aigua i el seu diagrama d'orbitals moleculars localitzats.



La Figura mostra el diagrama d'orbitals moleculars localitzats de la molècula d'aigua. La molècula d'aigua presenta una configuració electrònica igual a  $(\sigma_{O-H1}^b)^2(\sigma_{O-H2}^b)^2(\sigma^{nb})^2(\sigma^{nb})^2$  i un ordre d'enllaç  $\frac{4-0}{2} = 2$ . La molècula és diamagnètica i presenta dos enllaços efectius (els dos enllaços senzills localitzats entre l'oxigen i els hidrògens).



**2.15. Definició d'àcid i de base de Lewis:** Un àcid de Lewis és una espècie atòmica o molecular amb orbitals atòmics o moleculars buits d'energia accessible. El catió protó és un àcid de Lewis perquè presenta l'orbital  $1s$  buit d'energia accessible, i el borà és un àcid de Lewis perquè presenta l'orbital molecular  $\pi^{nb}$  buit i d'energia accessible. Una base de Lewis és una espècie atòmica o molecular amb orbitals atòmics o moleculars plens d'energia accessible. L'anió fluorur és una base de Lewis perquè presenta els orbitals  $2p$  plens i d'energia accessible, i les molècules de dinitrogen i d'aigua són bases de Lewis perquè presenten orbitals moleculars  $\sigma^{nb}$  plens i d'energia accessible.

### Tema 3. L'enllaç en els sòlids

**3.1. Introducció:** Els sòlids en funció de si les seves unitats estructurals es disposen a l'espai de forma ordenada o desordenada es classifiquen en sòlids cristal·lins o amorfs, respectivament. En els sòlids cristal·lins es pot definir una cel·la elemental que per translació en tres direccions de l'espai genera la xarxa cristal·lina. Els sòlids cristal·lins es caracteritzen per presentar punts de fusió definits, mentre que els sòlids amorfs es caracteritzen per presentar entre l'estat sòlid i el líquid, un interval de temperatura en el que es presenten en una fase entre líquida i sòlida que permet modelar-los. Exemples de sòlids amorfs són el vidre i els plàstics.

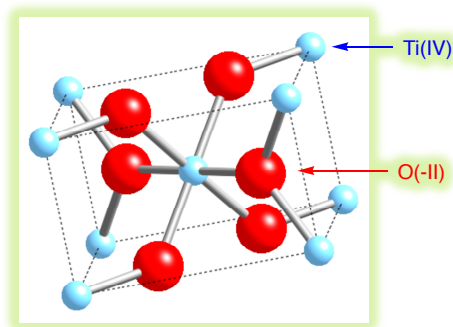
En aquest curs ens centrarem en l'estudi dels sòlids cristal·lins. Els sòlids cristal·lins segons el tipus d'enllaç que presenten entre les seves unitats estructurals, es classifiquen en metàl·lics, moleculars, covalents i iònics (Taula). En un mateix cristall poden coexistir més d'un tipus d'enllaç, per exemple en el carboni grafit (una forma al·lotròpica del carboni), coexisteixen l'enllaç covalent, el metàl·lic i l'enllaç de van der Waals.

Cristalls	Unitats estructurals	Enllaç entre les unitats estructurals
metàl·lics	àtoms d'elements metàl·lics	metàl·lic
moleculars	molècules	van der Waals
covalents	àtoms d'elements no metàl·lics	covalent
Iònics	ions	iònic

Abans d'iniciar l'estudi dels diferents tipus de cristall indicarem com es determina la composició d'una cel·la elemental i introduïrem el concepte de nombre de coordinació. Després, introduïrem els models d'empaquetaments d'esferes ja que permeten explicar les estructures cristal·lines dels metalls, dels gasos nobles i de molècules de simetria pseudoesfèrica (molècules de simetria tetraèdrica o octaèdrica), d'alguns cristalls covalents, com el carboni diamant (una forma al·lotròpica del carboni), i dels compostos iònics purs. En aquests models es considera que àtoms, molècules o ions s'empaqueten de forma compacta o no compacta segons ocupen l'espai de la forma més efectiva possible o no, respectivament. Aquests empaquetaments generen forats, en els que es poden situar altres àtoms, molècules o ions.

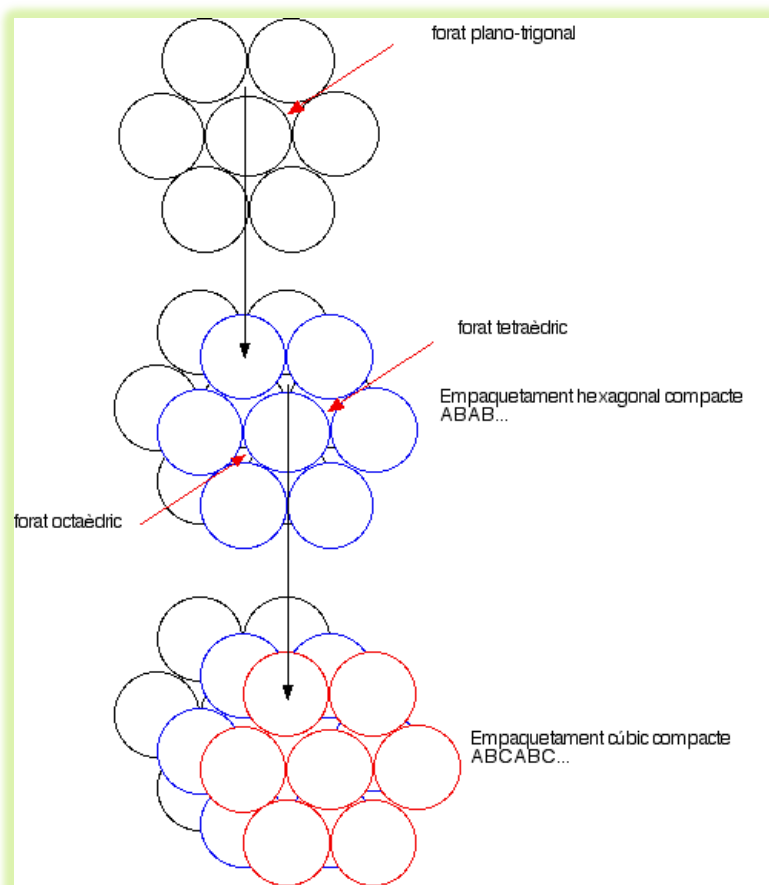
**3.2. Composició de la cel·la elemental i nombres de coordinació:** Per determinar la composició de la cel·la elemental d'un cristall cal tenir en compte que els centres atòmics situats en: i) els vèrtexs de la cel·la elemental contenen per un  $1/8$  d'àtom, ii) les arestes de la cel·la elemental contenen per un  $1/4$  d'àtom, iii) les cares de la cel·la elemental contenen per un  $1/2$  d'àtom i iv) l'interior de la cel·la elemental contenen per 1 àtom. Els centres atòmics situats en un vèrtex d'una cel·la elemental estan compartits entre 8 cel·les elementals, els centres atòmics situats en una aresta d'una cel·la elemental estan compartits per quatre cel·les elementals i els centres atòmics situats en una cara d'una cel·la elemental estan compartits entre dues cel·les elementals.

A partir de la cel·la elemental del rutil (una forma polimòrfica del  $\text{TiO}_2$  – les diferents estructures en les que es presenta un mateix compost químic s'anomenen formes polimòrfiques -) (Figura), la seva composició es determina tal com segueix:  $\text{Ti} = (8 \text{ àtoms de titani en els vèrtexs de la cel·la elemental}) \times (1/8) + (1 \text{ àtom de titani a l'interior de la cel·la elemental}) \times (1) = 2$  i  $\text{O} = (2 \text{ àtoms d'oxigen a l'interior de la cel·la elemental}) \times (1) +$



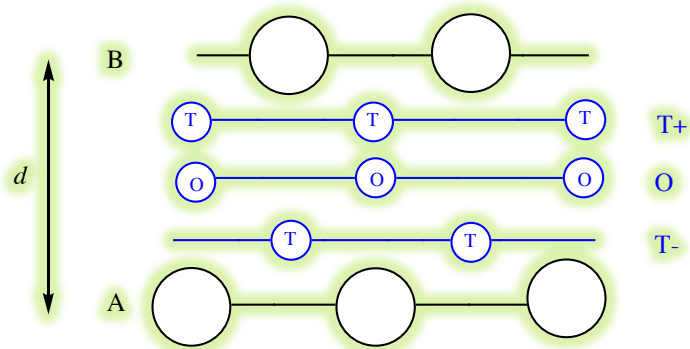
(4 àtoms d'oxigen a les cares de la cel·la elemental)  $\times (1/2) = 4$ . A les hores, la cel·la elemental del rutil conté 2 àtoms de titani i 4 àtoms d'oxigen, i per tant la fórmula del rutil és  $\text{TiO}_2$ . En un cristall el nombre de coordinació d'un centre atòmic és el nombre de centres atòmics que l'envolten. En l'estructura del rutil, el nombre de coordinació dels àtoms de titani és 6 i la geometria de coordinació és octaèdrica, i per als àtoms d'oxigen, el nombre de coordinació és 3 i la geometria de coordinació és plano-triangular. En un cristall d'un compost de fórmula  $\text{A}_x\text{B}_y$  i nombres de coordinació  $z$  per A i  $w$  per B es compleix que  $xz = yw$ , per exemple en el cas del rutil  $1 \cdot 6 = 3 \cdot 2$ .

**3.3. Empaquetaments d'esferes:** Els empaquetaments d'esferes poden ser compactes o no compactes segons ocupin o no l'espai de la forma més efectiva possible. Un empaquetament compacte d'esferes es genera empaquetant de forma compacte capes compactes d'esferes. Una capa compacta d'esferes es genera quan cada esfera de la capa s'envolta de sis esferes situades en els vèrtexs d'un hexàgon i posant en contacte les esferes consecutives entre si. Per empaquetar de forma compacta dues capes compactes de esferes, la capa superior es situa sobre els forats plano-triangulars de la inferior. Els empaquetaments compactes més freqüents són l'hexagonal compacte que es representa per ABAB... o hcp (*hexagonal close packing*) o el cúbic compacte que es representa per ABCABC... o ccp (*cubic close packing*), on A, B i C representen capes compactes d'esferes que s'empaqueten de forma compacta.

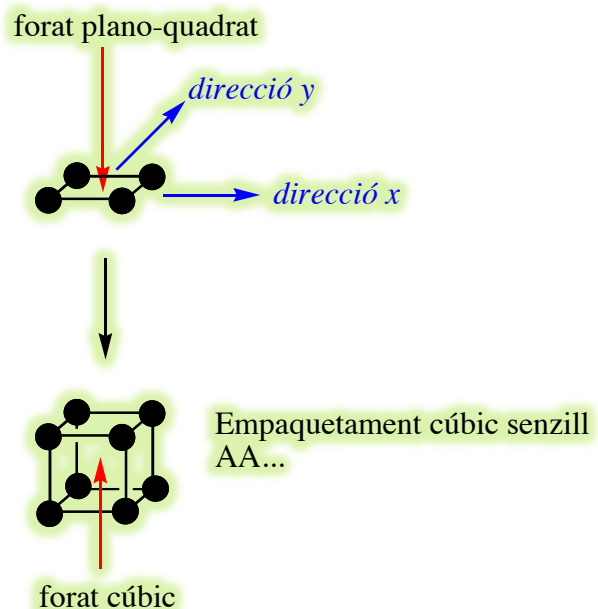


Noteu, per exemple, que la seqüència ABAB... indica que la tercera capa es col·loca sobre forats plano-triangulars de la segona a sota dels quals hi ha una esfera de la primera capa i que la quarta capa es col·loca sobre forats plano-triangulars de la tercera capa a sota dels quals hi ha una esfera de la segona capa.

Els empaquetaments compactes generen forats plano-triangulars en una capa i tetraèdrics i octaèdrics entre capes, cada esfera d'un empaquetament compacte genera 2 forats plano triangulars, 2 forats tetraèdrics i 1 forat octaèdic. La Figura anterior mostra com es generen els empaquetaments hexagonal compacte i cúbic compacte i la posició dels forats plano-triangulars, tetraèdrics i octaèdrics. La Figura mostra la posició relativa dels forats tetraèdrics i octaèdrics entre dues capes compactes A i B empaquetades de forma compacta. Entre aquestes capes hi ha dues capes de forats tetraèdrics, una a  $1/4$  de  $d$  (forats T-) i l'altre a  $3/4$  de  $d$  (forats T+), i una de forats octaèdrics a  $1/2$  de  $d$ , sent  $d$  la distància entre les capes A i B.



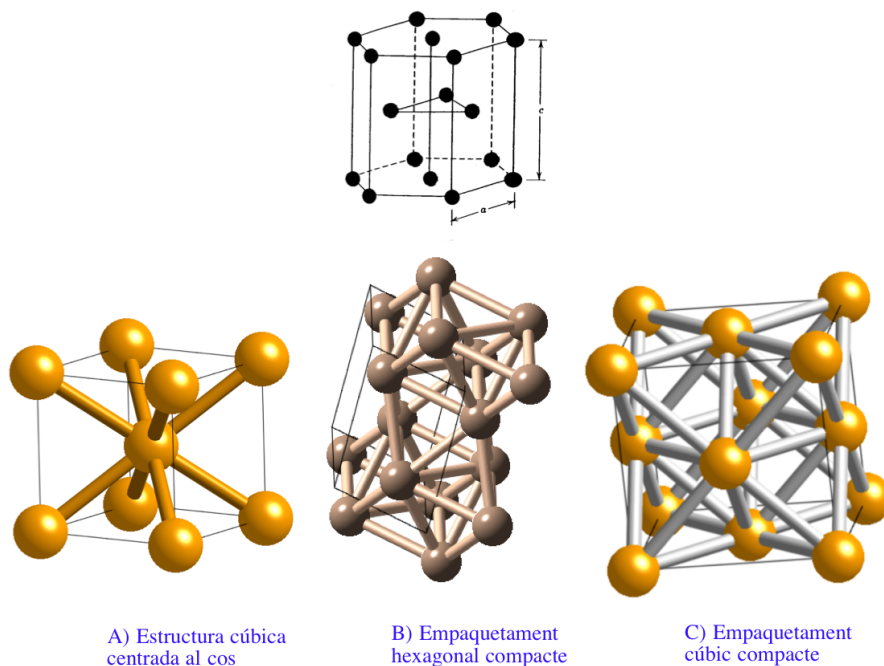
Dels empaquetaments no compactes, el que es presenta amb més freqüència és l'empaquetament cúbic senzill que es representa per AA... o csp (simple cubic packing). En aquest empaquetament una capa A es genera mitjançant 4 esferes situades en els vèrtexs d'un quadrat i posant en contacte les esferes consecutives entre si. La repetició en les direccions  $x$  i  $y$  d'aquest motiu genera una de les capes A. La seqüència AA indica que les esferes de la segona capa es situen sobre les esferes de la primera capa. L'empaquetament cúbic senzill genera forats plano-quadrats en una capa i forats cúbics entre capes, cada esfera de l'empaquetament genera 3 forats plano-quadrats i 1 forat cúbic. La Figura mostra com es genera l'empaquetament cúbic senzill i la posició dels forats plano-quadrats i cúbics.



**3.4. Cristalls metàl·lics:** Els cristalls metàl·lics estan formats per àtoms d'elements metàl·lics units entre si mitjançant l'enllaç metàl·lic. Els metalls són sòlids de punt de fusió variable - excepte el mercuri, el gal·li, el cesi i el franci, que són líquids en condicions ambientals -, i presenten polimorfisme (l'estructura que adopten depèn de les condicions de pressió i temperatura). Comparant el radi metàl·lic (la mitat de la distància entre dos àtoms veïns en una estructura metàl·lica) de les diferents formes polimòrfiques d'un metall, s'observa una dependència lineal del radi metàl·lic amb el nombre de coordinació. Per comparar el radi metàl·lic de diferents metalls, es pren el valor del radi metàl·lic d'estructures que presenten el nombre de coordinació 12. Les estructures més freqüents que presenten els elements metàl·lics són:

- 1) La cúbica centrada al cos que es representa per ccc i correspon a un empaquetament cúbic senzill d'àtoms del metall amb tots els forats cúbics ocupats per àtoms del metall. Aquesta estructura la presenten, per exemple, el Na, el V i el Ba.
- 2) L'empaquetament hexagonal compacte (hcp) que la presenten, per exemple, el Mg, l'Ir i el Cd.
- 3) L'empaquetament cúbic compacte (ccp) que la presenten, per exemple, l'Al, el Cu i l'Au.

La Figura mostra les cel·les elementals de l'estructura cúbica centrada al cos, de l'empaquetament hexagonal compacte i de l'empaquetament cúbic compacte. El nombre de coordinació de l'estructura cúbica centrada al cos és 8 i la geometria cúbica, i en els empaquetaments cúbic compacte i hexagonal compacte el nombre de coordinació és 12.



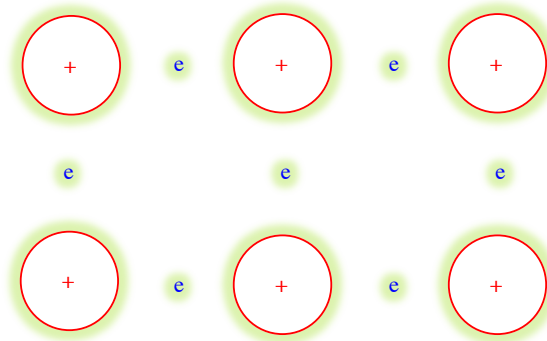


### 3.5. L'enllaç metàl·lic: el model del mar d'electrons:

L'enllaç en els compostos metàl·lics s'explica mitjançant el model del mar d'electrons o la teoria de bandes.

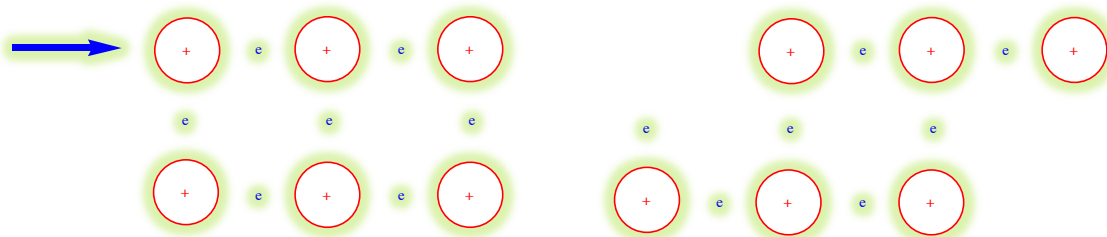
Segons la teoria del mar d'electrons, per exemple, l'estructura del sodi es pot visualitzar com una xarxa de cations sodi immersa en un mar d'electrons (Figura).

El model del mar d'electrons del sodi es fonamenta en el fet que els electrons 3s de la capa de valència dels àtoms de sodi estan units de forma molt feble al nucli, de manera que en el cristall de sodi es genera fàcilment la xarxa catiònica i el mar d'electrons.

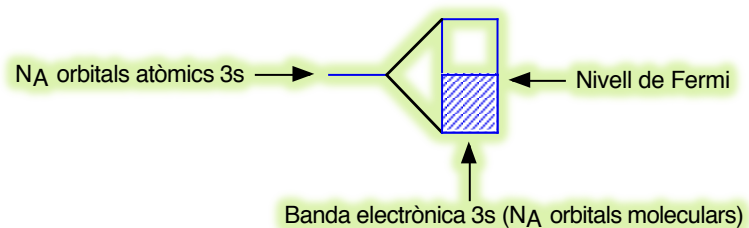


El model del mar d'electrons del sodi es fonamenta en el fet que els electrons 3s de la capa de valència dels àtoms de sodi estan units de forma molt feble al nucli, de manera que en el cristall de sodi es genera fàcilment la xarxa catiònica i el mar d'electrons.

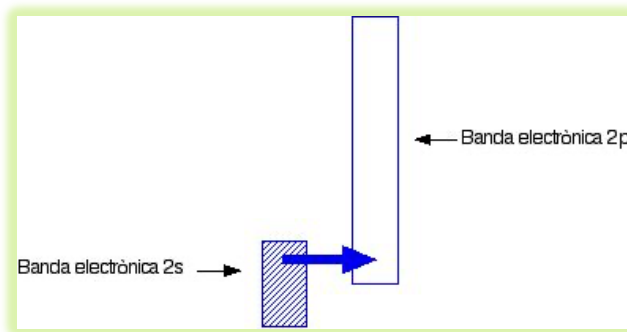
El model del mar d'electrons explica: 1) la conductivitat elèctrica dels metalls ja que els electrons presenten mobilitat, 2) la conductivitat tèrmica perquè la calor es transforma en energia cinètica dels electrons i també perquè els cations poden sincronitzar els seus moviments d'oscil·lació respecte de les seves posicions d'equilibri sense que aquest procés afecti l'estabilitat de la xarxa cristal·lina, i 3) les propietats mecàniques dels metalls (la ductilitat i la mal·leabilitat) perquè per acció d'una força externa, l'estructura es pot deformar sense perdre la seva estabilitat, ja que el mar d'electrons minimitza les repulsions elèctriques entre les capes de cations (Figura).



**3.6. La teoria de bandes:** Segons la teoria de bandes, els àtoms que constitueixen un sòlid metàl·lic generen bandes d'orbitals moleculars. Per exemple, un mol de sodi en estat sòlid genera una banda 3s que conté el nombre d'Avogadro d'orbitals moleculars. En aquesta banda l'energia varia pràcticament de forma contínua (la diferència d'energia entre els orbitals moleculars és molt petita) i està ocupada per electrons fins a la meitat. Aquest fet explica l'estabilitat de l'estructura (Figura) perquè els orbitals moleculars d'energia inferior al nivell de Fermi, que correspon al centre de la banda, són enllaçants mentre que els orbitals moleculars d'energia superior al nivell són anti-enllaçants.



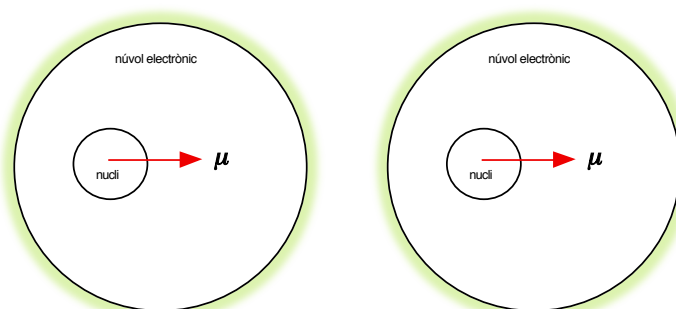
Les bandes de diferents subcapes electròniques de la capa de valència d'un element metàl·lic es poden superposar entre si. En el cas del beril·li, la superposició de les bandes 2s i 2p explica l'estabilitat de l'estructura del beril·li en estat sòlid. Una banda 2s completament plena presentaria ordre d'enllaç zero, la qual cosa faria inviable l'existència del beril·li en estat sòlid (Figura). La transferència d'electrons de la banda 2s a la 2p fa que l'ordre d'enllaç sigui positiu.



**3. 7. Aliatges i amalgames:** Un aliatge és una solució sòlida de metalls. El metall principal s'anomena solvent i els minoritaris soluts. Els soluts que s'utilitzen per formar l'aliatge permeten modular les seves propietats físiques i químiques, com la duresa o la resistència a l'oxidació. Per exemple, l'acer és una solució sòlida de carboni en ferro, i altres metalls en petites quantitats que determinen les propietats finals de l'acer. Els aliatges es poden classificar en intersticials o de substitució segons els àtoms del solut ocupen forats de l'empaquetament dels àtoms del solvent o es substitueixen àtoms del solvent per àtoms del solut en l'empaquetament. Una amalgama és una solució d'un metall sòlid en un metall líquid, i pot-ser líquida. El sodi i el mercuri formen una amalgama líquida que s'utilitza com a agent reductor.

**3.8. Cristalls moleculars:** Els gasos nobles estan constituïts per àtoms i alguns elements no metàl·lics i molts compostos químics estan constituïts per molècules. Aquestes substàncies s'anomenen compostos moleculars. Els compostos moleculars es caracteritzen per ser gasos, líquids o sòlids de punt de fusió baix, solubles en solvents orgànics – els compostos moleculars apolars són més solubles en solvents apolars i els compostos moleculars polars són més solubles en solvents polars -, i aïllants elèctrics i tèrmics. Aquestes propietats s'expliquen per l'enllaç que manté cohesionades les molècules en estat sòlid o líquid. Aquest enllaç s'anomena enllaç de van der Waals i és una conseqüència de les interaccions elèctriques que es produeixen entre les molècules en les fases condensades.

Quan les molècules que interaccionen per formar la fase condensada no presenten moment dipolar, la seva cohesió es produeix mitjançant interaccions dipol instantani - dipol induït, que s'anomenen forces de London que són conseqüència de la sincronització del moviment de fluctuació dels núvols electrònics de molècules veïnes (Figura).



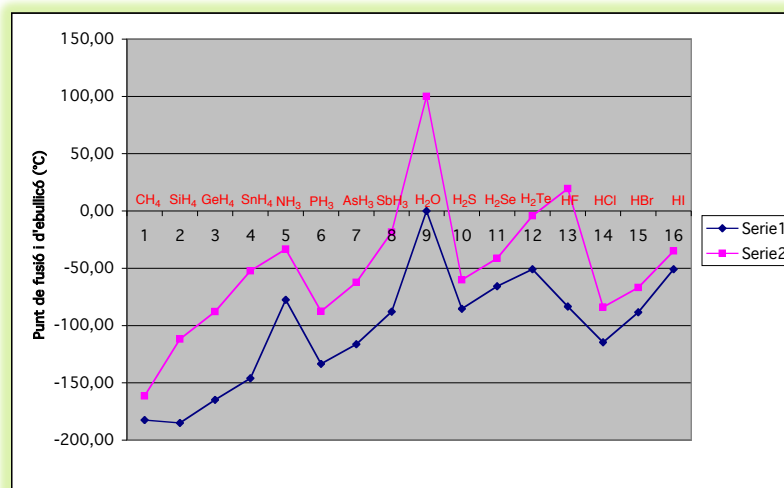
Les interaccions dipol instantani – dipol induït augmenten amb el caràcter polaritzable del núvol electrònic de les molècules – la polarització d'una molècula és la capacitat de deformació del seu núvol electrònic per acció d'un camp elèctric extern -. Aquest fet explica, per exemple, que en condicions ambientals, el F<sub>2</sub> i el Cl<sub>2</sub> siguin gasos, el Br<sub>2</sub> un líquid i el I<sub>2</sub> un sòlid ja que en la seqüència F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> i I<sub>2</sub> augmenta el caràcter polaritzable de les molècules - els seus núvols electrònics cada cop són més grans i per tant més fàcilment polaritzables -.

L'enllaç de London no és direccional (no presenta direccions preferents d'enllaç). Aquest fet explica que en les estructures de cristalls moleculars que contenen molècules apolars, l'espai s'ocupa de la forma més efectiva possible - no presenten grans zones buides perquè una zona de mínima densitat electrònica d'una molècula s'encaixa en la zona de màxima densitat electrònica d'una molècula veïna (Principi de Kitaigorodskii) - . La Figura mostra l'estructura del iode. Les molècules I<sub>2</sub> s'empaqueten de la manera més compacte possible per tal de complir el Principi de Kitaigorodskii.

Quan les molècules involucrades a la formació del cristall molecular presenten moment dipolar, l'estructura s'estabilitza per interaccions dipol instantani - dipol induït i per interaccions dipol permanent - dipol permanent. Les interaccions dipol permanent - dipol permanent són direccionals i si són prou fortes poden conduir a l'aparició d'estructures 0D, 1D, 2D o 3D de caràcter supramolecular. 0D indica una estructura de dimensió zero no infinita, 1D una estructura infinita d'una dimensió (una cadena), 2D una estructura infinita de 2 dimensions (una capa) i 3D una estructura infinita de 3 dimensions (una xarxa tridimensional).

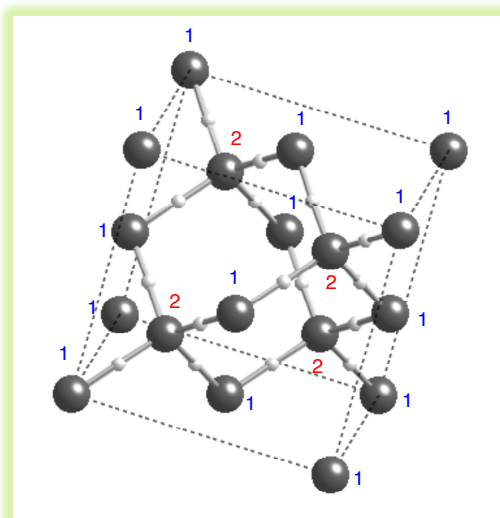
Un enllaç d'hidrogen és una interacció d'un enllaç X<sub>1</sub>-H d'una molècula amb un parell d'electrons no enllaçants d'un àtom X<sub>2</sub> d'una altra molècula, on els àtoms X<sub>1</sub> i X<sub>2</sub> són necessàriament N, O o F. Un enllaç d'hidrogen es representa de la següent forma X<sub>1</sub><sup>δ-</sup>—H<sup>δ+</sup>...|X<sub>2</sub><sup>δ-</sup> (els heteroàtoms X<sub>1</sub> i X<sub>2</sub> presenten càrrega neta negativa, l'àtom d'hidrogen presenta càrrega neta positiva i es situa entre els heteroàtoms X<sub>1</sub> i X<sub>2</sub>). L'enllaç d'hidrogen és la interacció de van der Waals més intensa.

L'enllaç d'hidrogen explica la variació dels punts d'ebullició i de fusió dels hidrurs moleculars dels grups 14, 15, 16 i 17 (Figura). Els màxims es produeixen en l'amoníac, l'aigua i el fluorur d'hidrogen, ja que presenten enllaç d'hidrogen. En canvi, en el grup 14 el màxim correspon al  $\text{SnH}_4$ . En aquest compost les forces de London són màximes perquè presenta el núvol electrònic més gran i polaritzable de la sèrie.



L'enllaç d'hidrogen condueix a la formació d'estructures 0D, 1D, 2D i 3D supramoleculares. L'estructura de doble hèlix de l'ADN és un exemple d'estructura supramolecular 0D generada per enllaç d'hidrogen, i les estructures del fluorur d'hidrogen, de l'àcid bòric i de l'aigua donen exemples d'estructures supramoleculares 1D, 2D i 3D, respectivament, generades mitjançant enllaços d'hidrogen. L'aigua es presenta en diferents formes polimòrfiques, i totes corresponen a una xarxa tridimensional d'enllaços d'hidrogen.

La Figura mostra l'estructura cristal·lina de la forma polimòrfica Ic de l'aigua. En aquesta estructura els àtoms d'oxigen marcats amb 1 ocupen les posicions d'un empaquetament cúbic compacte, i els marcats amb 2 ocupen la mitat dels forats tetraèdrics de l'empaquetament de forma alternada. Cada molècula d'aigua s'enllaça mitjançant enllaços d'hidrogen a 4 molècules d'aigua més distribuïdes de forma tetraèdrica al seu voltant, i que entre dos àtoms d'oxigen es situa un àtom d'hidrogen.

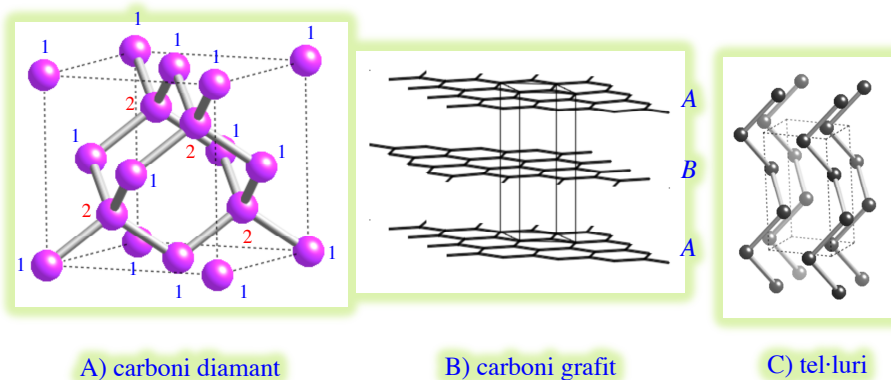


**3.9. Cristalls covalents:** Els cristalls covalents estan formats per àtoms units entre si per enllaços covalents. La xarxa d'enllaços covalents entre els àtoms pot generar estructures 3D (xarxes), 2D (capes) i 1D (cadena). La presència d'enllaços covalents entre els àtoms explica que aquest tipus de cristalls presentin punts de fusió elevats i siguin aïllants elèctrics i tèrmics. Quan es presenten estructures covalents 2D i 1D, l'estructura 3D es genera per empaquetament mitjançant forces de van der Waals de les estructures covalents 2D i 1D. Aquest fet explica que aquests materials siguin exfoliables.

Els elements químics B, C, P, As, Sb, S, Se i Te presenten formes al·lotròpiques que corresponen a estructures covalents

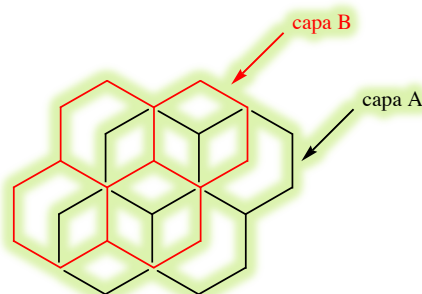
tridimensionals (3D) (bor, carboni i fòsfor),

bidimensionals (2D) (carboni, fòsfor, arsènic i antimoni) i monodimensionals (1D) (sofre, seleni i tel·luri) covalents. També hi ha compostos químics que presenten estructures que corresponen a estructures infinites covalents - iòniques tridimensionals (3D) ( $\text{SiO}_2$ , NB, SiC, ..), bidimensionals (2D) ( $\text{CdI}_2$ , ...) i monodimensionals (1D) ( $\text{BeCl}_2$ , ...). La Figura mostra exemples de cristalls covalents 3D, 2D i 1D.



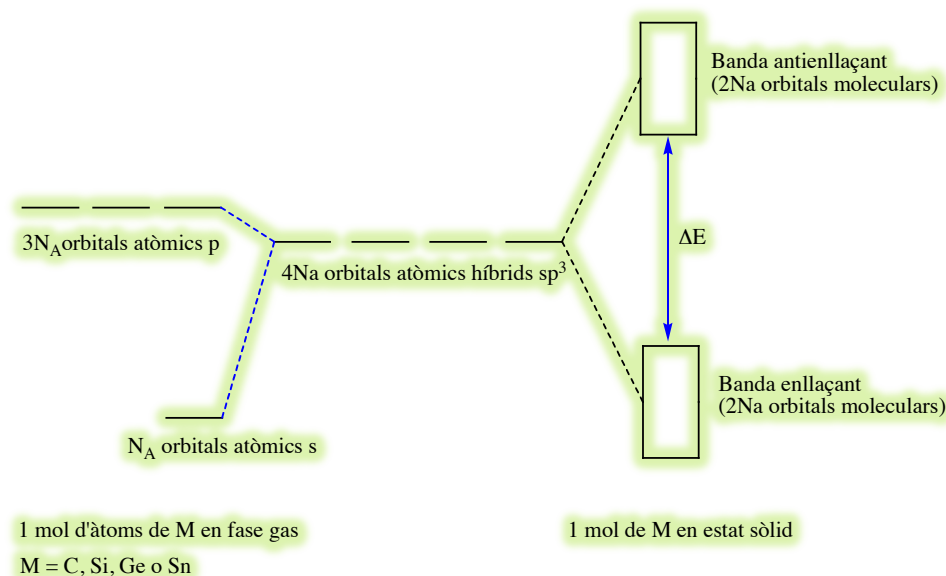
El carboni diamant (Figura anterior A) presenta una estructura que correspon a un empaquetament cúbic d'àtoms de carboni amb la mitat dels forats tetraèdrics ocupats de forma alternada per àtoms de carboni. Els àtoms de carboni marcats amb 1 ocupen les posicions d'un empaquetament cúbic compacte i els marcats amb 2 forats tetraèdrics alternats de l'empaquetament. En el carboni diamant cada àtom de carboni presenta un nombre de coordinació 4 i una hibridació  $sp^3$ , entre cada dos àtoms de carboni es forma un enllaç senzill carboni – carboni per interacció entre dos orbitals atòmics híbrids  $sp^3$  semiplens. El carboni diamant és una de les substàncies més dures, és aïllant elèctric i, a diferència de la majoria de cristalls covalents, és un bon conductor tèrmic.

El carboni grafit (Figura anterior B) presenta una estructura en capes que es generen a partir d'hexàgons de carboni en els que cada àtom de carboni presenta una hibridació  $sp^2$ . Els enllaços senzills carboni – carboni es formen per interacció entre dos orbitals atòmics híbrids  $sp^2$  semiplens. A més a més, cada àtom de carboni presenta una orbital  $2p_z$  ocupat per un electró, de manera que cada capa presenta un sistema  $\pi$  electrònic deslocalitzat. Les capes s'empaqueten segons una seqüència ABAB... mitjançant forces de London, de manera que àtoms alternats de la capa B es situen sobre els centres dels hexàgons de la capa A (Figura). L'estructura del carboni grafit explica les seves propietats, així és exfoliable perquè entre les capes hi ha forces de London que són molt dèbils i una petita força mecànica en el pla xy (el pla de les capes) permet desplaçar una capa en relació a les altres. A més a més el fet de presentar un sistema  $\pi$  deslocalitzat en les capes explica el caràcter conductor elèctric del carboni grafit.



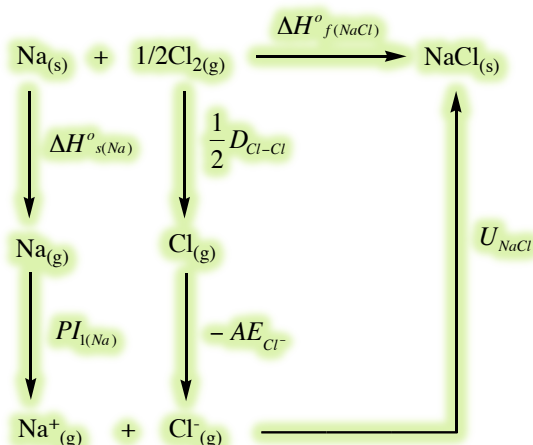
El tel·luri (Figura anterior C) presenta una estructura covalent 1D formada per cadenes helicoidals  $Te_{\infty}$  en les que els àtoms de tel·luri s'uneixen mitjançant enllaços senzills tel·luri – tel·luri. Aquestes cadenes s'empaqueten mitjançant forces de London per generar l'estructura 3D.

La teoria de bandes permet explicar la transició en les propietats elèctriques que es produeix en la sèrie C(diamant), Si, Ge i Sn- $\alpha$  (una forma polimòrfica de l'estany). Tots aquests materials presenten l'estructura del carboni diamant i el diagrama de bandes electròniques de la Figura. En aquests materials la banda enllaçant està plena i la banda antienllaçant està buida. En el carboni diamant la diferència d'energia entre la banda electrònica enllaçant i la banda electrònica antienllaçant és gran. El resultat és que no es poden promocionar tèrmicament electrons de la banda enllaçant a l'antienllaçant, i per tant, el carboni diamant és un sòlid no conductor. En el silici i en el germani, la diferència d'energia entre la banda electrònica enllaçant i la banda electrònica antienllaçant és petita, de manera que es poden promocionar tèrmicament electrons de la banda enllaçant a l'antienllaçant. El resultat és que el silici i el germani són sòlids semiconductors. En l'estany- $\alpha$  les bandes electròniques enllaçant i antienllaçant es superposen, de manera que es tracta d'un conductor elèctric.



**3.10. Cristalls iònics:** Els cristalls iònics estan formats per cations i anions. L'enllaç iònic, que manté cohesionada l'estructura en estat sòlid, és conseqüència de les forces d'atracció elèctriques entre els cations i els anions. Els mapes de densitat electrònica dels compostos iònics - obtinguts a partir de les intensitats de les reflexions de la difracció de raigs-X de cristalls únics de compostos iònics - permeten definir els radis catiónics i aniònics. Així, els ions monoatòmics, com el catió sodi i l'anió clorur, són esferes de radi determinat carregades amb una càrrega positiva, en el cas del catió sodi, i amb una càrrega negativa, en el cas de l'anió clorur.

El clorur de sodi (NaCl) és un dels compostos iònics més típics. El cicle termodinàmic de la Figura és el cicle de Born-Haber del clorur de sodi i indica els factors energètics que intervenen en la reacció de formació del clorur de sodi a partir dels elements que el constitueixen. Per a altres compostos iònics com l'òxid de magnesi (MgO), fluorur de calci (CaF<sub>2</sub>), ..., es poden proposar cicles de Born-Haber similars al del clorur de sodi.



El cicle de Born-Haber permet expressar l'entalpia de formació del clorur de sodi ( $\Delta H^{\circ}_{f(\text{NaCl})}$ ) en funció de l'entalpia de sublimació del sodi ( $\Delta H^{\circ}_{s(\text{Na})}$ ), el primer potencial d'ionització del sodi ( $PI_{1(\text{Na})}$ ), l'energia de dissociació de la molècula de diclor ( $D_{\text{Cl-Cl}}$ ), l'afinitat electrònica de l'anió clorur ( $AE_{\text{Cl}^-}$ ) i l'energia reticular del clorur de sodi ( $U_{\text{NaCl}}$ ). Així, l'entalpia de formació del clorur de sodi pren l'expressió

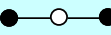
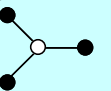
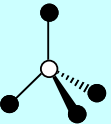
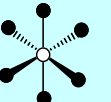
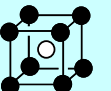
$$\Delta H^{\circ}_{f(\text{NaCl})} = \Delta H^{\circ}_{s(\text{Na})} + PI_{1(\text{Na})} + \frac{1}{2} D_{\text{Cl-Cl}} - AE_{\text{Cl}^-} + U_{\text{NaCl}}$$

En aquesta equació tots els termes són positius i corresponen a processos endotèrmics, excepte  $-AE_{\text{Cl}^-}$  i  $U_{\text{NaCl}}$  que són exotèrmics. L'afinitat electrònica és més petita que la suma de l'entalpia de sublimació del sodi, del primer potencial d'ionització del sodi i de l'energia de dissociació de la molècula de diclor. Aleshores, l'energia reticular del clorur de sodi, que és negativa, produeix que la formació del clorur de sodi a partir dels seus elements sigui un procés exotèrmic. L'energia reticular és l'energia que s'allibera quan es forma un mol d'un compost iònic en estat sòlid a partir dels ions que el formen en fase gas i separats entre si per una distància infinita.

**3.11. La termodinàmica i l'estructura dels compostos iònics.** En una reacció química, en condicions de control termodinàmic, es forma el producte que condueix al valor mínim de l'energia de Gibbs. Els compostos iònics sovint es presenten en la forma més estable termodinàmicament. A la reacció de formació d'un compost iònic, per exemple el NaCl, l'energia de Gibbs, pren l'expressió  $\Delta G^{\circ}_{f(\text{NaCl})} = \Delta H^{\circ}_{f(\text{NaCl})} - T\Delta S^{\circ}_{f(\text{NaCl})}$ . La variació d'entropia de formació del clorur de sodi és negativa perquè l'estat inicial és més desordenat (un sòlid metàl·lic i un gas) que l'estat final (un sòlid iònic). Així, per tal que la variació d'energia de Gibbs de formació del clorur de sodi sigui mínima, l'entalpia de formació del clorur de sodi ha de tenir el valor mínim possible.

A l'expressió de l'entalpia de formació del clorur de sodi, l'energia reticular determina que l'entalpia de formació prengui el valor mínim possible. El fet que l'energia reticular d'un compost iònic ha de ser mínima per tal que es formi el compost iònic de control termodinàmic implica:

1) Els cations s'han d'envoltar del nombre màxim d'anions, distribuïnt-se els anions al voltant del catió de manera que la repulsió entre ells sigui mínima. La disminució d'entropia que aquesta ordenació comporta es compensa per la disminució d'entalpia que es produeix. En una estructura d'un compost iònic, el nombre d'anions que envolten un catió és el nombre de coordinació del catió i el nombre de cations que envolten un anió és el nombre de coordinació de l'anió. Els nombres de coordinació de cations que s'observen més freqüentment són 2, 3, 4, 6 i 8 i els anions es disposen al voltant dels cations de forma lineal, plano-triangular, tetraèdrica, octaèdrica i cúbica, respectivament per tal que les repulsions elèctriques entre ells siguin mínimes (Taula).

Nombres de coordinació de cations	Distribució geomètrica dels anions
2	Lineal 
3	plano-triangular 
4	Tetraèdrica 
6	Octaèdrica 
8	cúbica 

2) Els cations i els anions s'han d'empaquetar de la forma més compacta possible. Aquest fet implica que han d'estar en contacte. Aleshores, la distància entre un catió i un anió veïns ha de ser igual a la suma del radi del catió i del radi de l'anió ( $d_{\text{catió-anió}} = r_{\text{catiònic}} + r_{\text{aniònic}}$ ).

3) La relació entre el radi del catió i el radi de l'anió ( $\frac{r_{\text{catiònic}}}{r_{\text{aniònic}}}$ ) determina el nombre de coordinació del catió, i segons l'interval dels valors de  $\frac{r_{\text{catiònic}}}{r_{\text{aniònic}}}$  s'observen els nombres de coordinació catiónics de la Taula.

$\frac{r_{\text{catiònic}}}{r_{\text{aniònic}}}$	nombre de coordinació del catió
$< 0,15$	2
$0,15 - 0,22$	3
$0,22-0,44$	4
$0,41-0,73$	6
$> 0,73$	8



4) La xarxa cristal·lina es genera per compartició de cares, arestes o vèrtexs del poliedre de coordinació del catió. Alternativament, ja que freqüentment el radi de l'anió és més gran que el radi del catió, les estructures dels compostos iònics es poden considerar derivades d'un empaquetament d'anions en el que els cations ocupen alguns dels forats que genera l'empaquetament d'anions.

**3.12. Estructures cristal·lines de compostos iònics:** La Figura mostra cel·les elementals de compostos iònics de fórmula AB i AB<sub>2</sub>. Aquestes estructures es poden descriure de la següent manera:

**Clorur de sodi:** Empaquetament cúbic compacte d'anions clorur amb tots els forats octaèdrics ocupats per cations sodi. El nombre de coordinació dels ions Na<sup>+</sup> i Cl<sup>-</sup> és 6 i la geometria de coordinació és octaèdrica.

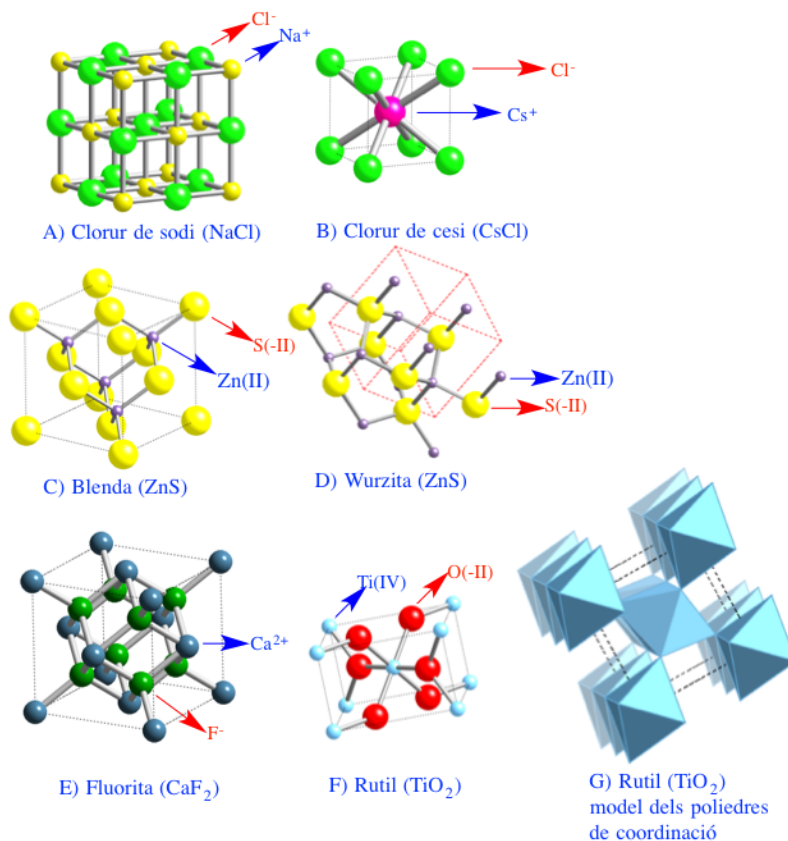
**Clorur de cesi:** Empaquetament cúbic senzill de cations cesi amb tots els forats cúbics ocupats per anions clorur, el nombre de coordinació del catió Cs<sup>+</sup> i de l'anió Cl<sup>-</sup> és 8 i la geometria de coordinació és cúbica.

**Blenda:** Empaquetament cúbic compacte d'anions sulfur ocupant els cations Zn<sup>2+</sup> la mitat dels forats tetraèdrics de forma alternada.

**Wurtzita:** Empaquetament hexagonal compacte d'anions sulfur ocupant els cations Zn<sup>2+</sup> tots els forats tetraèdrics T- (o T+) presents entre les capes (secció 3.3.). En la blenda i la wurtzita el nombre de coordinació del catió Zn<sup>2+</sup> i de l'anió S<sup>2-</sup> és 4 i la geometria de coordinació és tetraèdrica. La blenda i la wurtzita són dos formes polimòrfiques del sulfur de cinc.

**Fluorita:** Empaquetament cúbic compacte de cations calci amb tots els forats tetraèdrics ocupats per anions fluorur, el nombre de coordinació del catió calci és 8 i la geometria de coordinació és cúbica i el nombre de coordinació de l'anió F<sup>-</sup> és 4 i la geometria de coordinació és tetraèdrica.

**Rútil:** L'estructura del rútil s'explica millor mitjançant el model dels poliedres de coordinació. L'estructura consisteix en cadenes formades per compartició de dues arestes oposades dels octaedres de coordinació TiO<sub>6</sub> paral·leles a l'eix z cristal·logràfic. Les cadenes s'uneixen entre si per compartició de vèrtexs i es disposen entre si formant un angle de 90 graus. El nombre de coordinació del titani és 6 i la geometria de coordinació és octaèdrica, i el nombre de coordinació de l'oxigen és 3 i la geometria de coordinació és plano – triangular.

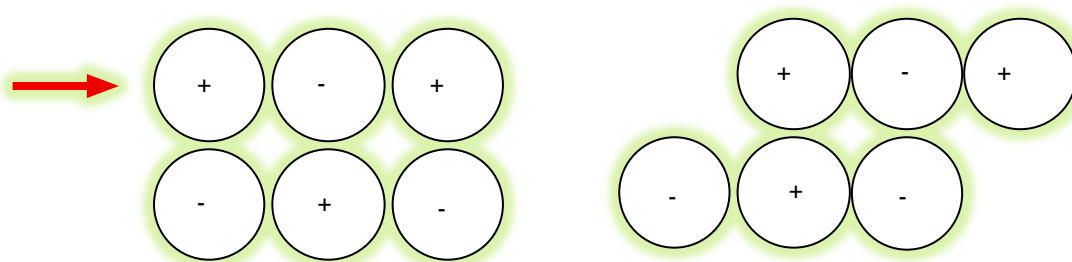


**3.13. Energia reticular.** Coneguda la xarxa cristal·lina d'un compost iònic es pot determinar l'energia reticular, mitjançant l'expressió  $U = -N_A A \frac{Z_+ Z_- e^2}{d} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$ . On  $N_A$  és el nombre d'Avogadro,  $Z_+$  és el nombre de càrregues positives del catió,  $Z_-$  és el nombre de càrregues negatives de l'anió,  $e$  és la càrrega de l'electró,  $d$  és la distància catió-anió,  $A$  és la constant de Madelung que és una constant característica de cada xarxa cristal·lina, i  $n$  és un número adimensional que s'anomena factor de compressibilitat que varia entre 7 i 10 i s'introdueix per tal de considerar la repulsió elèctrica entre els núvols electrònics dels anions. La fórmula anterior és vàlida només si la càrrega s'expressa en ues i la resta de constants i variables en unitats del sistema cgs, aleshores l'energia reticular s'obté en  $\text{erg}\cdot\text{mol}^{-1}$  (1 Joule =  $10^7$  erg). Les Taules següents donen els valors de la constant de Madelung de diferents estructures iòniques i els valors del factor de compressibilitat segons la configuració del gas noble que presenta l'anió monoatòmic que s'està considerant.

Estructura	Constant de Madelung (A)
clorur de sodi	1,74756
clorur de cesi	1,76267
ZnS (blenda)	1,63806
ZnS (wurtzita)	1,64132
CaF <sub>2</sub> (fluorita)	2,51939
TiO <sub>2</sub> (rutil)	2,408

Configuració electrònica	Factor de compressibilitat (n)
He	5
Ne	7
Ar	9
Kr	10
Xe	12

**3.14. Propietats dels compostos iònics:** En els compostos iònics, les forces elèctriques atractives entre els cations i els anions expliquen els seus elevats punts de fusió i la seva duresa. Mitjançant una força mecànica externa que actuï sobre un cristall iònic, es pot desplaçar els cations i els anions de la seva posició. El resultat és que apareixen forces elèctriques repulsives catió-catió i anió-anió i el cristall perd l'estabilitat (Figura). Aleshores, els cristalls iònics són durs, fràgils i no mal·leables. El fet que hi ha forces atractives molt grans entre ions de signe contrari en els compostos iònics explica també el seu caràcter d'aïllants tèrmics perquè els centres atòmics no poden modificar la seva posició sense que es produeixi un augment gran de l'energia del cristall. A més a més, el fet que les càrregues elèctriques estiguin localitzades sobre els àtoms que constitueixen l'estructura, explica el seu caràcter no conductor elèctric en estat sòlid. En estat líquid, un cop destruïda la xarxa cristal·lina, els ions presenten mobilitat i aquest fet explica el caràcter conductor elèctric dels compostos iònics en estat líquid.



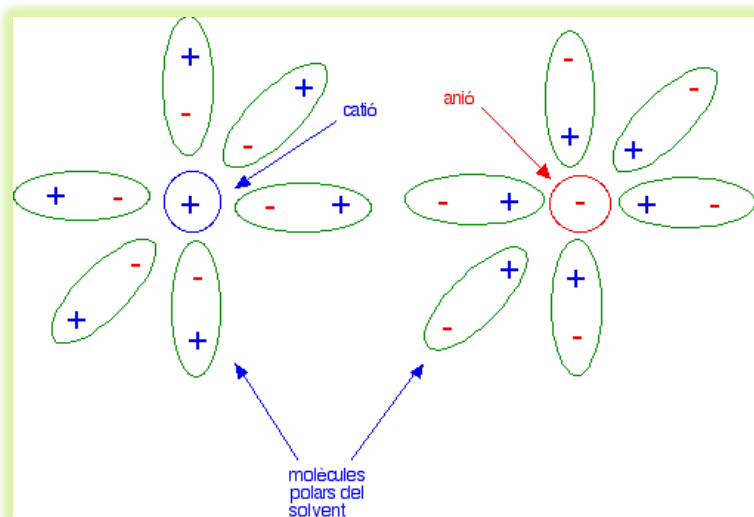
L'energia reticular (**secció 3.13**) permet fer prediccions sobre els punts de fusió dels compostos iònics ja que a mesura que disminueix l'energia reticular augmenta el punt de fusió. El NaCl, el KCl i el CaO presenten l'estructura del NaCl. Els punts de fusió d'aquests compostos iònics segueixen la següent gradació  $P_f(\text{KCl}) < P_f(\text{NaCl}) < P_f(\text{CaO})$  que està d'acord amb la de les energies reticulars que és  $U(\text{KCl}) > U(\text{NaCl}) > U(\text{CaO})$  (*teniu en compte que les energies reticulars són negatives*).

La relació entre les energies reticulars de dos compostos iònics que presenten la mateixa estructura (sense tenir en compte la repulsió entre ions) pren l'expressió

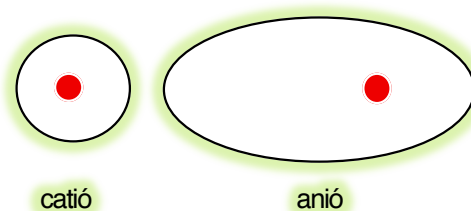
$$\frac{U_1}{U_2} = \frac{(Z_+Z_-)_1 \cdot d_2}{(Z_+Z_-)_2 \cdot d_1}$$

ja que  $d_{\text{KCl}} > d_{\text{NaCl}}$  i l'energia reticular del NaCl és més gran que la del CaO perquè el producte  $Z_+Z_-$  del CaO és més gran que el producte  $Z_+Z_-$  del NaCl. *Les variacions de les relacions de productes de càrregues són habitualment més grans que les variacions de les relacions de distàncies.*

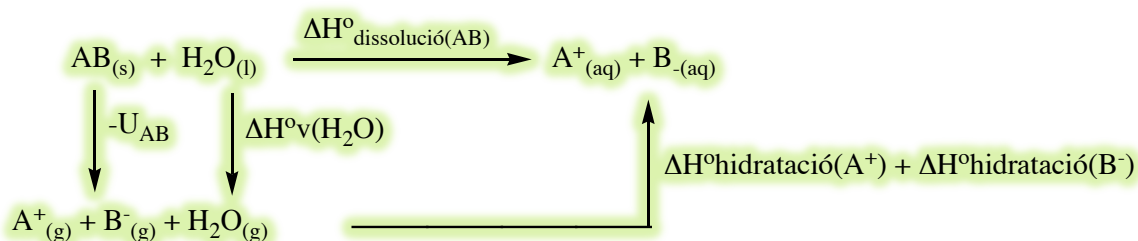
Els compostos iònics es solen dissoldre en solvents polars. Aquest fet és conseqüència de les interaccions electrostàtiques favorables entre els ions del compost iònic i les molècules del solvent polar. De fet els ions dels compostos iònics en solució d'un solvent polar es presenten solvatats, els ions s'envolten de molècules del solvent orientades de manera que les interaccions ió – dipol permanent siguin favorables. La formació d'aquests ions solvatats és exotèrmica i explica la solubilitat dels compostos iònics en solvents polars (Figura).



La solubilitat dels compostos iònics en aigua és variable. La comparació dels diferents termes energètics que faciliten la solubilitat en aigua (les entalpies d'hidratació de cations i anions) i les que la dificulten (l'energia reticular i l'entalpia de vaporització de



l'aigua) (Figura) permet establir la regla dels radis segons la qual: La solubilitat d'un compost iònic en aigua augmenta amb la diferència entre el radi de l'anion i el radi del catió. Aleshores, sals amb el radi del catió i de l'anion molt diferents són solubles en aigua, i sals amb el radi del catió i de l'anion similars són insolubles en aigua. La regla dels radis explica, per exemple, la insolubilitat creixent dels sulfats de magnesi, calci i bari en aigua perquè el sulfat és un anion gran i en la sèrie anterior augmenta el radi del catió que cada cop s'apropa més al radi de l'anion sulfat.



**3.15. L'enllaç covalent en els compostos iònics – regles de Fajans -:** En molts casos, les propietats dels compostos iònics s'expliquen millor si es considera la participació de l'enllaç covalent en la descripció de l'estructura. Segons Fajans, la covalència en els compostos iònics augmenta amb el caràcter polaritzant del catió i el caràcter polaritzable de l'anion. El caràcter polaritzant del catió augmenta amb la relació  $\frac{q_{\text{catió}}}{r_{\text{catió}}}$  (1<sup>era</sup> regla de Fajans) i el caràcter polaritzable de l'anion amb el seu volum i càrrega (2<sup>ona</sup> regla de Fajans). La Figura 89 mostra l'efecte de la polarització d'un catió sobre un anion. La conseqüència de la distorsió del núvol electrònic de l'anion per l'efecte polaritzant del catió és l'aparició de l'enllaç covalent a l'estructura (el catió i l'anion comparteixen densitat electrònica – un orbital ple de l'anion cedeix densitat electrònica a un orbital buit del catió -).

A igualtat de relació  $\frac{q_{\text{catió}}}{r_{\text{catió}}}$ , els cations amb configuració electrònica de gas noble són menys polaritzants que els cations que no presenten configuració electrònica de gas noble (3<sup>era</sup> regla de Fajans). Aquests últims cations presenten electrons en orbitals d, f o p que entre ells no s'apantallen de forma efectiva. Aquest fet produeix que augmenti la càrrega nuclear efectiva del catió sobre el núvol electrònic d'un anion veí, amb la qual cosa el catió resulta ser més polaritzant del que esperaríem només pel valor de la seva relació càrrega/radi. Així, per exemple, encara que els cations  $\text{Ag}^+$  i  $\text{Na}^+$  presenten una relació càrrega/radi similar, el catió  $\text{Ag}^+$  - configuració electrònica  $(\text{Kr})4d^{10}$  - és més polaritzant que el catió  $\text{Na}^+$  - configuració electrònica  $(\text{Ne})$  -.

La presència de l'enllaç covalent en els compostos iònics es tradueix en una disminució de l'estabilitat de l'estructura (punts de fusió més baixos) i de la solubilitat en aigua. A nivell estructural, la presència d'enllaç covalent en un compost iònic es manifesta en una disminució dels nombres de coordinació dels ions. Sovint, també, el caràcter covalent es manifesta per la presència de subestructures 2D (capes) o 1D (cadena) de caràcter covalent-iònic o, inclús, subestructures 0D de caràcter molecular dins de l'estructura 3D. Aquestes subestructures covalents – iòniques s'empaqueten mitjançant forces de van der Waals per generar l'estructura 3D.

La disminució del punt de fusió, dels nombres de coordinació i de l'aparició d'una subestructura 1D en passar del  $\text{CaCl}_2$  [Pf = 772 °C, estructura 3D, nombres de coordinació 6 i 3] al  $\text{BeCl}_2$  [Pf = 405 °C, subestructura 1D, nombres de coordinació 4 i 2] s'explica pel caràcter més covalent del  $\text{BeCl}_2$  en relació al  $\text{CaCl}_2$ . Noteu que el catió  $\text{Be}^{2+}$  és més polaritzant que el catió  $\text{Ca}^{2+}$  i que tant el  $\text{BeCl}_2$  com el  $\text{CaCl}_2$  presenten el mateix anió.

La solubilitat dels halurs de plata en aigua segueix la següent gradació  $\text{AgF} > \text{AgCl} > \text{AgBr} > \text{AgI}$ . El fluorur de plata és soluble en aigua, i la resta d'halurs de plata són insolubles en aigua i d'insolubilitat creixent. Aquesta gradació de la solubilitat dels halurs de plata està d'acord amb l'augment del caràcter covalent dels cristalls en passar del fluorur de plata al iodur de plata, i és una conseqüència de la polarització creixent que realitza el catió  $\text{Ag}^+$  sobre els anions halurs en passar de l'anió fluorur a l'anió iodur.

Les estructures del clorur de sodi, del clorur de cesi i de la fluorita presenten un caràcter iònic molt elevat, però les estructures de la blenda i de la wurtzita (secció 3.12), és millor considerar-les de caràcter covalent-iònic ja que els seus nombres de coordinació baixos (4 tant per al catió com per a l'anió) estan d'acord amb el seu caràcter covalent-iònic. L'estructura del rútil és també covalent - iònica ja que el catió  $\text{Ti}^{4+}$  presenta una relació càrrega/radi molt elevada i polaritza l'anió òxid.

## Tema 4. Reactivitat

**4.1. Introducció:** En aquest tema es tracta els aspectes generals de la reactivitat química. Primer es recorden les diferents estratègies termodinàmiques i cinètiques que permeten transformar els reactius en productes en una reacció química, i després s'estudien les reaccions àcid – base i les reaccions d'oxidació – reducció. Finalment, s'estudien algunes propietats químiques dels elements que varien de forma periòdica en la Taula Periòdica.

**4.2. La reacció química: Aspectes termodinàmics i cinètics:** Considereu la reacció química general entre gasos  $aA + bB + \dots \leftrightarrow cC + dD + \dots$  que es produeix en un sistema tancat a temperatura constant [sistema I]. En aquest sistema, el sentit de la reacció queda determinat per l'equació  $\Delta G_R = \Delta G_R^\circ + RT \ln Q_p$  (1). On  $\Delta G_R$  és la variació de l'energia lliure de Gibbs de la reacció a la temperatura absoluta  $T$  i pressions parcials  $P_A, P_B, \dots$  dels reactius i  $P_C, P_D, \dots$  dels productes,  $\Delta G_R^\circ$  és la variació de l'energia lliure de Gibbs estàndard de la reacció ( $\Delta G_R$  quan el sistema es troba a la temperatura de 298 K i la pressió parcial de tots els reactius i de tots els productes és d'1 atmosfera (unitat de pressió equivalent a la pressió que realitza una columna de mercuri de 76 cm),  $R$  és la constant dels gasos ( $8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ),  $T$  és la temperatura absoluta del sistema i  $Q_p$  pren l'expressió  $Q_p = \prod_i P_i^{\nu_i}$ ; on  $P_i$  és la magnitud de la pressió parcial del component  $i$  del sistema expressada en atmosferes i  $\nu_i$  és el seu coeficient estequiomètric ( $\nu_i$  és positiu si es tracta d'un producte de la reacció i  $\nu_i$  és negatiu si es tracta d'un reactiu de la reacció). En la reacció  $aA + bB + \dots \leftrightarrow cC + dD + \dots$ ,  $Q_p$  pren l'expressió  $\frac{P_C^c P_D^d \dots}{P_A^a P_B^b \dots}$ .

Si el sistema I es troba en equilibri químic  $\Delta G_R = 0$  i  $Q_p = K_p$ , on  $K_p$  és la constant d'equilibri de pressió del sistema. Aleshores es compleix que  $\Delta G_R^\circ = -RT \ln K_p$  (2) i  $K_p$  pren l'expressió  $K_p = e^{\frac{-\Delta G_R^\circ}{RT}}$ . Si substituïm l'equació (3) a l'equació (2) resulta que  $\Delta G_R = RT \ln \frac{Q_p}{K_p}$ , que és la llei d'acció de masses. Aleshores, en al sistema I si:

- 1)  $Q_p > K_p$ . Aquest fet implica que  $\Delta G_R > 0$  i de forma espontània, els productes es transformen en reactius (la velocitat en la que els reactius es transformen en productes és inferior a la velocitat en la qual els productes es transformen en reactius).
- 2)  $Q_p = K_p$ . Aquest fet implica que  $\Delta G_R = 0$  i el sistema es troba en equilibri químic (la velocitat en la que els reactius es transformen en productes és igual a la velocitat en la qual els productes es transformen en reactius).
- 3)  $Q_p < K_p$ . Aquest fet implica que  $\Delta G_R < 0$  i de forma espontània, els reactius es transformen en productes (la velocitat en la qual els reactius es transformen en productes és superior a la velocitat en la qual els productes es transformen en reactius).

La llei d'acció de masses és un cas particular del principi de Le Chatelier que indica que: “Si un sistema es troba en equilibri termodinàmic (equilibri químic, tèrmic i mecànic) i es modifica alguna de les seves variables d'estat (volum, pressió, temperatura i composició) evoluciona de la manera necessària per restablir l'equilibri termodinàmic”. Així, en una reacció en equilibri termodinàmic en fase gasosa: 1) quan augmenta la pressió externa mantenint constant la temperatura, la reacció química evoluciona en el sentit en el qual es produeixen menys mols \*; i 2) en una reacció en equilibri termodinàmic en fase gasosa, quan s'augmenta la temperatura del sistema a pressió constant (es subministra calor al sistema a pressió constant) a) els productes es transformen en reactius si la reacció és exotèrmica o b) els reactius es transformen en productes si la reacció és endotèrmica.

Suposem que el sistema **I** es troba en equilibri termodinàmic i augmenta la pressió externa a temperatura constant, la conseqüència és que el volum del sistema disminueix.

Si  $V$  és el volum inicial i  $V'$  és el volum final, a les hores  $\frac{V}{V'} > 1$  i les pressions parcials

dels components del sistema vénen donades per l'equació  $P_i' = \frac{V}{V'} P_i$  (1). Si substituïm

l'equació (1) a  $Q_p$  resulta que  $Q_p = \prod_i (P_i')^{v_i} = \prod_i \left(\frac{V}{V'} P_i\right)^{v_i} = \left(\frac{V}{V'}\right)^{\sum v_i} \prod_i P_i^{v_i}$  i com  $K_p$  és

$\prod_i P_i^{v_i}$ ; resulta que  $Q_p = \left[\left(\frac{V}{V'}\right)^{\sum v_i}\right] K_p$ . Noteu que si  $\sum v_i > 0$ , aleshores  $Q_p > K_p$  i els

productes es transformen en reactius per restablir l'equilibri termodinàmic, i si  $\sum v_i < 0$ , aleshores  $Q_p < K_p$  i els reactius es transformen en productes per restablir l'equilibri termodinàmic. En ambdós casos, la reacció química evoluciona en el sentit en el qual es produeixen menys mols.

Suposem que el sistema **I** es troba en equilibri termodinàmic i augmenta la temperatura a pressió constant de  $T_1$  a  $T_2$ . Aleshores  $T_2 - T_1 > 0$  i a les temperatures  $T_1$  i  $T_2$  es compleix que

$\ln K_{p_1} = -\frac{\Delta G_r^o}{RT_1}$  i  $\ln K_{p_2} = -\frac{\Delta G_r^o}{RT_2}$ . Substituint en aquestes equacions  $\Delta G_r^o$

per  $\Delta H_r^o - T\Delta S_r^o$  resulta  $\ln K_{p_1} = -\frac{\Delta H_r^o}{RT_1} + \frac{\Delta S_r^o}{R}$  [eq. (1)] i  $\ln K_{p_2} = -\frac{\Delta H_r^o}{RT_2} + \frac{\Delta S_r^o}{R}$  [eq. 2)].

Restant les equacions (2) i (1) resulta que  $\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H_r^o}{RT_2 T_1} (T_2 - T_1)$ . Si la reacció és

exotèrmica ( $\Delta H_r^o < 0$ ), aleshores  $\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} < 0$  i la reacció transforma productes en reactius;

i si la reacció és endotèrmica ( $\Delta H_r^o > 0$ ), aleshores  $\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} > 0$  i la reacció transforma reactius en productes.

En una reacció en solució, la llei d'acció de masses pren l'expressió  $\Delta G_R = \Delta G_R^\circ + RT \ln Q_c$  (a). On  $\Delta G_R$  és la variació de l'energia lliure de Gibbs de la reacció a la temperatura absoluta  $T$  i concentracions molars  $c_A, c_B, \dots$  dels reactius i  $c_C, c_D, \dots$  dels productes,  $\Delta G_R^\circ$  és la variació de l'energia lliure de Gibbs estàndard de la reacció ( $\Delta G_R$  quan el sistema es troba a la temperatura de 298 K i la concentració de tots els reactius i de tots els productes és d'1 mol·l<sup>-1</sup> [litre unitat de volum equivalent a 10<sup>3</sup> cm<sup>3</sup>]),  $R$  és la constant dels gasos (8,31 J·mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>), sent  $Q_c = \prod_i c_i^{\nu_i}$ . On  $c_i$  és la magnitud de la concentració del component  $i$  de la reacció expressada en mols·l<sup>-1</sup> i  $\nu_i$  és el seu coeficient estequiomètric. Si el sistema es troba en equilibri químic  $\Delta G_R = 0$  i  $Q_c = K_c$ , on  $K_c$  és la constant d'equilibri de concentració del sistema. Aleshores  $\Delta G_R^\circ = -RT \ln K_c$  (b) i  $K_c$  pren l'expressió  $K_c = e^{\frac{-\Delta G_R^\circ}{RT}}$ . Substituint l'equació (b) a l'equació (a) resulta que  $\Delta G_R = RT \ln \frac{Q_c}{K_c}$ . Aleshores si:

- 1)  $Q_c > K_c$ . Aquest fet implica que  $\Delta G_R > 0$  i de forma espontània, els productes es transformen en reactius (la velocitat en la qual els reactius es transformen en productes és inferior a la velocitat en la qual els productes es transformen en reactius).
- 2)  $Q_c = K_c$ . Aquest fet implica que  $\Delta G_R = 0$  i el sistema es troba en equilibri químic (la velocitat en la qual els reactius es transformen en productes és igual a la velocitat en la qual els productes es transformen en reactius).
- 3)  $Q_c < K_c$ . Aquest fet implica que  $\Delta G_R < 0$  i de forma espontània, els reactius es transformen en productes (la velocitat en la qual els reactius es transformen en productes és superior a la velocitat en la qual els productes es transformen en reactius).

Les magnituds  $Q_p$ ,  $K_p$ ,  $Q_c$  i  $K_c$  són adimensionals i en les expressions de  $Q_p$ ,  $K_p$ ,  $Q_c$  i  $K_c$  hauríem d'utilitzar la fugacitat si el component de la reacció que estem considerant és un gas, o l'activitat si el component de la reacció que estem considerant és un solut en solució; però en una situació ideal (pressions parcials baixes dels components gasosos de la reacció i concentracions baixes per als soluts en solució) la fugacitat d'un gas coincideix amb la magnitud de la pressió que realitza expressada en atmosferes i l'activitat d'un solut en una solució coincideix amb la magnitud de la seva concentració expressada en mols·l<sup>-1</sup>.

Quan una reacció es troba en condicions estàndard [pressió parcial d'1 atmosfera de reactius i productes de la fase gasosa, concentració 1 M (M és el símbol de molaritat que és la concentració d'una solució expressada en mols·l<sup>-1</sup>) de reactius i productes en solució i temperatura absoluta del sistema 298 K] el sentit de la reacció ve donat per l'equació  $\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T\Delta S_R^\circ$ . Els reactius es transformen en productes de forma espontània ( $\Delta G_R^\circ < 0$ ) en les següents situacions:



1) La reacció és exotèrmica ( $\Delta H^{\circ}_R < 0$ ) i augmenta el desordre molecular ( $\Delta S^{\circ}_R > 0$ ), per exemple:  $2C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{(g)}$ . Per a aquest tipus de reacció, a qualsevol temperatura, de forma espontània els reactius es transformen en productes. Un increment de la temperatura produeix que l'extensió de la reacció sigui menys gran, ja que  $K_p$  és igual a

$$e^{\frac{-\Delta H^{\circ}_R}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}_R}{R}}$$

2) La reacció és endotèrmica ( $\Delta H^{\circ}_R > 0$ ), augmenta el desordre molecular ( $\Delta S^{\circ}_R > 0$ ) i  $T\Delta S^{\circ}_R > \Delta H^{\circ}_R$ , per exemple:  $CO_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)} + 1/2O_{2(g)}$ . Si  $T\Delta S^{\circ}_R < \Delta H^{\circ}_R$ , aleshores els productes es transformen de forma espontània en reactius.

3) La reacció és exotèrmica ( $\Delta H^{\circ}_R < 0$ ), disminueix el desordre molecular ( $\Delta S^{\circ}_R < 0$ ) i  $T|\Delta S^{\circ}_R| < |\Delta H^{\circ}_R|$ , per exemple:  $2Cu_{(s)} + 1/2O_{2(g)} \rightarrow Cu_2O_{(s)}$ . Si  $T|\Delta S^{\circ}_R| > |\Delta H^{\circ}_R|$ , aleshores els productes es transformen de forma espontània en reactius.

Generalment, les reaccions estan controlades entàlpicament, de manera que les reaccions exotèrmiques són espontànies. Aquest fet s'explica perquè, generalment, les entalpies de reacció són molt més grans que les entropies de reacció i es compleix la relació  $|\Delta H^{\circ}_R| \approx 10^3 |\Delta S^{\circ}_R|$ . Així, l'entropia de reacció és un terme important només a alta temperatura.

En una reacció química, altres factors, a part de  $\Delta H^{\circ}_R$ ,  $\Delta S^{\circ}_R$  i  $T$ , afavoreixen la transformació de reactius a productes. Aquests factors són:

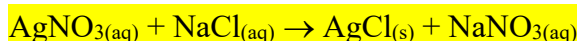
1) Per la llei d'acció de masses, l'increment de la concentració d'un dels reactius, per exemple:



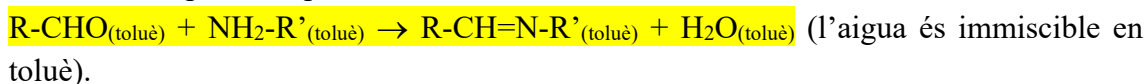
2) En un sistema obert, que un dels productes sigui un gas en les condicions de treball, aleshores la reacció evoluciona de forma irreversible a la formació de productes, per exemple:



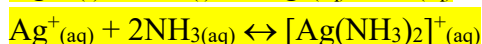
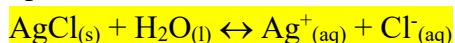
3) En una reacció en solució, que un dels productes de la reacció sigui insoluble en el solvent, per exemple:



4) En una reacció en solució, la formació d'un producte líquid immiscible en el solvent de la reacció, per exemple:



5) Una reacció entre un producte C de la reacció amb un reactiu present en el medi de reacció que reacciona amb C, de manera que disminueix la concentració del producte C, i per la llei d'acció de masses, els reactius es transformen en productes. Per exemple:



6) Altres tècniques per transformar reactius en productes són: a) formació d'un azeòtrop entre el solvent i un producte líquid, b) arrossegament per un gas d'un producte volàtil (un producte volàtil s'elimina amb un corrent d'un gas inert), b) si l'aigua és un producte de reacció, l'addició d'agents deshidratants al medi de reacció, ...

Una reacció química està afavorida termodinàmicament si  $\Delta G_R < 0$ . Aquesta és una condició necessària per transformar els reactius en productes en una reacció química. A més a més, la reacció ha d'estar afavorida cinèticament, la qual cosa vol dir que la transformació dels reactius en productes s'ha de produir a una velocitat acceptable.

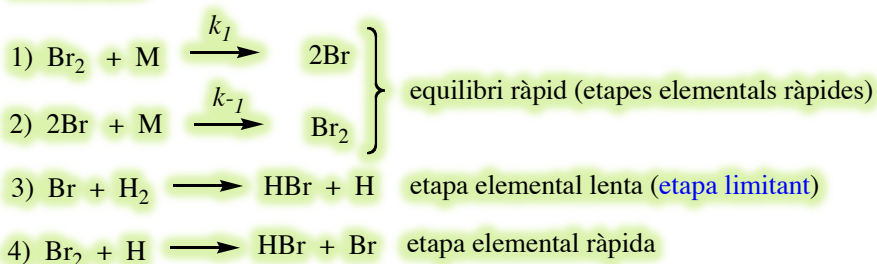
La velocitat de transformació de reactius en productes en una reacció del tipus  $aA + bB + \dots \rightarrow cC + dD + \dots$ ; a l'inici de la reacció, pren l'expressió  $v = k[A]^n[B]^m \dots$ ; que s'anomena llei de velocitat. On  $k$  és la constant de velocitat (o constant cinètica) de la reacció,  $n, m, \dots$  són els ordres parcials de reacció dels reactius A, B, ... i  $[A], [B], \dots$  són les concentracions d'A, de B, ... a l'inici de la reacció (expressades en  $\text{mols} \cdot \text{l}^{-1}$ ). De la llei de velocitat es dedueix el mecanisme de reacció que és el conjunt d'etapes elementals que condueixen a la formació dels productes a partir dels reactius.

Generalment, les reaccions es produeixen en més d'una etapa elemental i hi ha una etapa elemental que presenta una velocitat de reacció molt més petita que la resta. Aquesta etapa elemental s'anomena etapa limitant i és la que determina la velocitat de reacció. La Figura mostra el mecanisme de reacció de la reacció entre l'hidrogen i el brom per formar bromur d'hidrogen. L'etapa limitant correspon a la col·lisió entre un àtom de brom i una molècula d'hidrogen per formar una molècula de bromur d'hidrogen i un àtom d'hidrogen.

Reacció global:



Mecanisme:



La constant de velocitat de les etapes elementals pren l'expressió  $k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$  o  $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$ , on  $A$  és una constant,  $E_a$  és l'energia d'activació,  $R$  és la constant dels gasos i  $T$  és la temperatura absoluta. A mesura que s'incrementa la temperatura augmenta la constant de velocitat de les etapes elementals i per tant, també augmenta la velocitat de la reacció.

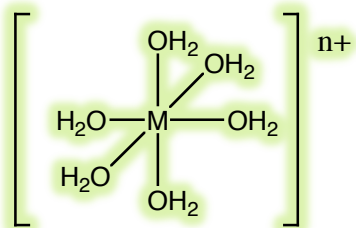
Moltes reaccions necessiten la presència d'un catalitzador per transformar els reactius en productes. El catalitzador incrementa la velocitat de reacció però no modifica la posició d'equilibri. Els catalitzadors poden actuar de dues maneres: 1) modificant el mecanisme de reacció, de manera que el nou mecanisme de reacció és més ràpid o ii) no modificant el mecanisme de reacció, però disminuint l'energia d'activació de l'etapa limitant.

**4.3. Classificació de les reaccions químiques:** Les reaccions es classifiquen en estequiomètriques o catalítiques, segons necessitin o no catalitzador, i en homogènies o heterogènies, segons es realitzin en una fase o en la interfase de dues fases. Aleshores es parla, per exemple, de reaccions catalítiques homogènies, catalítiques heterogènies, ... Des del punt de vista químic, les reaccions inorgàniques es classifiquen en reaccions àcid-base i en reaccions d'oxidació – reducció. En les reaccions àcid-base s'inclouen les reaccions de precipitació i les reaccions de formació de compostos de coordinació.

**4.4. El solvent en les reaccions químiques:** La selecció del solvent és un dels factors importants a l'hora de dissenyar una reacció química. Les propietats que determinen la utilitat d'un solvent en una reacció química són: 1) l'interval de temperatura en el que es troba en estat líquid, 2) la polaritat del solvent, 3) el caràcter àcid-base de Lewis, 4) el caràcter àcid-base de Brønsted - Lowry i 5) l'extensió de l'equilibri d'autoionització.

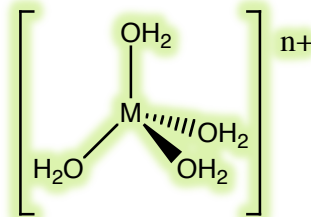
És interessant que el solvent a la pressió d'1 atmosfera presenti un interval gran de temperatures en el que es presenti en estat líquid, ja que la temperatura, tant des del punt de vista termodinàmic com cinètic, és un factor determinant per a la transformació dels reactius en productes. La polaritat del solvent és important en les reaccions inorgàniques, ja que en aquestes reaccions participen compostos iònics. La solubilitat dels compostos iònics augmenta amb el caràcter polar del solvent per la interacció ió - dipol permanent. L'aigua, que presenta un moment dipolar elevat i és líquida en l'interval de 0 a 100 °C, és un solvent que s'utilitza freqüentment en les reaccions inorgàniques.

En els compostos iònics, els cations són àcids de Lewis i els anions són bases de Lewis, i els solvents polars, són bases de Lewis. En solvents polars, els cations i els anions es presenten solvats per les interaccions catió-dipol permanent i anió-dipol permanent (secció 3.14), respectivament. Quan la interacció catió – dipol permanent és molt forta es poden formar solvatocomplexos que en solució aquosa s'anomenen aquacomplexos. Els solvatocomplexos són exemples de compostos de coordinació. La teoria d'enllaç-valència considera que les molècules de solvent és coordinen al catió metàl·lic mitjançant un enllaç covalent-datiu. Els cations metàl·lics monovalents, divalents i trivalents en solució aquosa, formen aquacomplexos octaèdrics de fórmula  $[M(H_2O)_6]^{n+}$  ( $n = 1, 2$  o  $3$ ), excepte el  $Li^+$ ,  $Be^{2+}$ ,  $K^+$  i, probablement el  $Na^+$ , que formen aquacomplexos tetraèdrics de fórmula  $[M(H_2O)_4]^{n+}$  ( $n = 1$  o  $2$ ) (Figura següent).



Aqua-complexos octaèdrics

M = La majoria de cations di- i trivalents dels blocs d i f i de cations mono-, di- i trivalents dels blocs s i p del tercer període i superiors

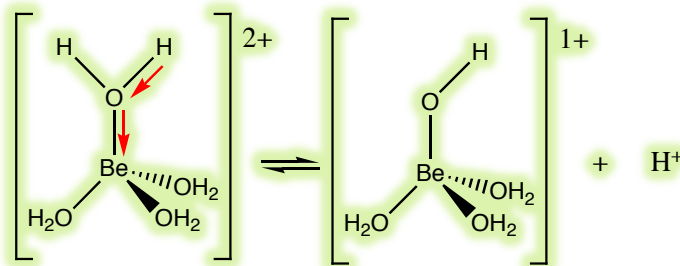


Aqua-complexos tetraèdrics

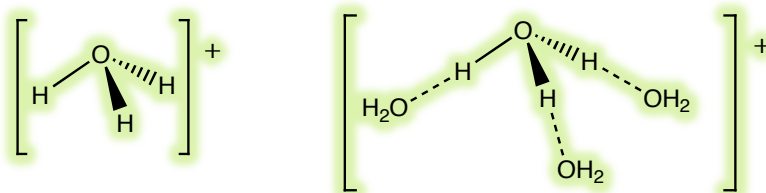
M = Li<sup>+</sup>, Be<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> i K<sup>+</sup>

Quan la relació  $\frac{q_{\text{cati\u00f3}}}{r_{\text{cati\u00f3}}}$  del cati\u00f3 central d'un aquacomplex \u00e9s gran, com en el cas dels

aquacomplexos [Be(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> i [Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, l'aquacomplex presenta car\u00e0cter \u00e0cid, ja que el cati\u00f3 polaritza els enlla\u00e7os O-H de les mol\u00e8cules d'aigua coordinades, la qual cosa afavoreix la ruptura heterol\u00edtica dels enlla\u00e7os O-H de les mol\u00e8cules d'aigua coordinades (Figura).

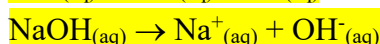


El cati\u00f3 prot\u00f3 (H<sup>+</sup>) que \u00e9s el m\u00e9s polaritzant de tots els cations, en soluci\u00f3 aquosa, es presenta en forma del cati\u00f3 oxoni (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) i que el cati\u00f3 oxoni es solvata amb altres mol\u00e8cules d'aigua formant estructures de f\u00f3rmula [(H<sub>3</sub>O)(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>+</sup>. L'estructura amb n = 3 \u00e9s la m\u00e9s freq\u00fcent i m\u00e9s estable (Figura).



Els solvents molt polars presenten l'equilibri d'autoionitzaci\u00f3. L'equilibri d'autoionitzaci\u00f3 de l'aigua [2H<sub>2</sub>O<sub>(aq)</sub> \u2194 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup><sub>(aq)</sub> + OH<sup>-</sup><sub>(aq)</sub> (K<sub>w</sub> = 10<sup>-14</sup>)] permet classificar les subst\u00e0ncies en \u00e0cids i bases en soluci\u00f3 aquosa. Un \u00e0cid en soluci\u00f3 aquosa \u00e9s una subst\u00e0ncia que en aigua incrementa la concentraci\u00f3 de cations oxoni respecte a la de l'aigua pura (10<sup>-7</sup> M) i una subst\u00e0ncia \u00e9s b\u00e0sica si en aigua incrementa la concentraci\u00f3 dels anions hidr\u00f2xid respecte a la de l'aigua pura (10<sup>-7</sup> M).

**4.5. Reaccions àcid-base en solució aquosa: Teoria d'Arrhenius:** La primera teoria sobre les reaccions àcid – base va ser formulada per Arrhenius a finals del segle XIX. Segons Arrhenius, un àcid és una espècie que en solució aquosa s'ionitza formant protons i anions, i una base és una espècie que en solució aquosa s'ionitza formant anions hidròxid i cations. Així, el HCl i el NaOH són un àcid i una base en aigua, ja que en solució aquosa es dissocien per formar protons i anions clorur, i anions hidròxid i cations sodi, respectivament (Figura).



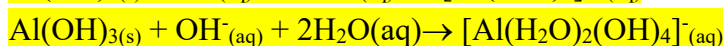
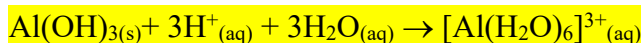
Els àcids i les bases es poden classificar en forts o dèbils segons si en solució aquosa estan totalment dissociats o no. Així, l'HCl i el NaOH són un àcid fort i una base forta. Mentre que l'àcid acètic (HOAc) és un àcid dèbil, ja que presenta en solució aquosa un equilibri entre la forma molecular i la forma ionitzada (Figura).



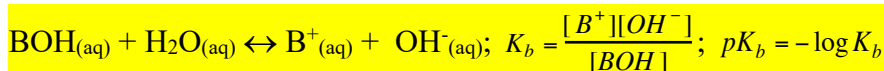
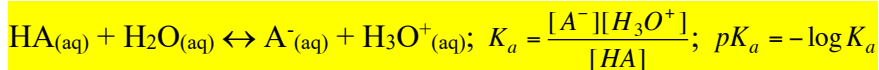
**4.6. Reaccions àcid-base en solvents protònics: Teoria de Brønsted - Lowry:** La teoria d'Arrhenius sobre les reaccions àcid – base en solució aquosa és molt limitada, per exemple no explica el càrter bàsic de l'anió carbonat o de l'amoníac en solució aquosa. Posteriorment, Brønsted – Lowry, van proposar una nova teoria sobre les reaccions àcid – base aplicable a solvents protònics que presenten l'equilibri d'autoionització  $2\text{AH} \leftrightarrow \text{A}^- + \text{AH}_2^+$  (AH = H<sub>2</sub>O, EtOH, NH<sub>3</sub>, HF, ...). Així, segons Brønsted - Lowry, en un solvent protònic que presenta autoionització, un àcid és una espècie que cedeix protons al solvent i una base és una espècie que capta protons del solvent. Així, en solució aquosa el catió hexaaquaferro(III) ([Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>) és un àcid perquè cedeix protons a l'aigua i l'anió carbonat i l'amoníac són bases, ja que capten protons de l'aigua (Figura 96). En les reaccions àcid – base de Brønsted – Lowry es transfereix un protó entre dos parells àcid – base (marcats amb 1 i 2 a la Figura). Habitualment es diu, per exemple, que el catió amoni és l'àcid conjugat de l'amoníac o que l'amoníac és la base conjugada del catió amoni per indicar que l'amoníac i el catió amoni formant un parell àcid – base.



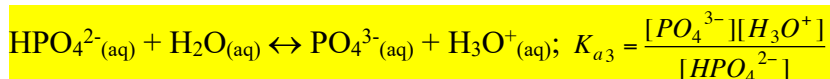
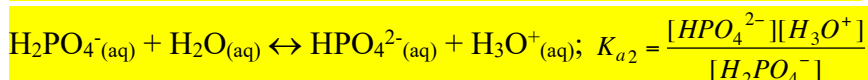
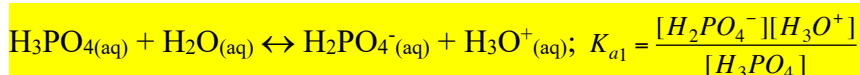
**4.7. Hidròxids amfòters:** Alguns hidròxids (o òxids hidratats d'elements metàl·lics) insolubles en aigua, com Be(OH)<sub>2</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, Cr(OH)<sub>3</sub> i Zn(OH)<sub>2</sub> són amfòters perquè en mitjà àcid fort es comporten com bases i capten protons del medi, formant aquacomplexos que són solubles en aigua, i en un mitjà bàsic fort es comporten com àcids i capten anions hidròxid del medi, formant aquahidròxidocomplexos que també són solubles en aigua (Figura).



**4.8. La força dels àcids i de les bases:** La força dels àcids i de les bases es mesura mitjançant els valors de  $K_a$  (constant d'acidesa) i  $K_b$  (constant de basicitat) o pels valors de  $pK_a$  i  $pK_b$  (Figura).  $pK_a$  i el  $pK_b$  són  $-\log K_a$  i  $-\log K_b$ , respectivament. Quant més gran és  $K_a$  - o més petit és el  $pK_a$  - d'un àcid, més gran és l'extensió de la seva ionització en aigua, i quant més gran  $K_b$  - o més petit és el  $pK_b$  - d'una base, més gran és l'extensió de la seva ionització en aigua.



Per als àcids polipròtics es defineix més d'una constant d'acidesa. Així, la Figura mostra els equilibris de la primera, de la segona i de la tercera ionització de l'àcid fosfòric, i les expressions de  $K_{a1}$ , de  $K_{a2}$  i de  $K_{a3}$ . Noteu que per a un àcid polipròtic amb  $n$  protons àcids es compleix que  $K_{a1} \gg K_{a2} \gg \dots \gg K_{an}$  (secció 4.9.)



Dels compostos químics comercials més freqüents són àcids forts el  $HNO_3$ , el  $H_2SO_4$  (la ionització del primer protó) i el  $HCl$ , i són bases fortes el  $KOH$  i el  $NaOH$ .

La força àcida de cations, com el catió amoni, o bàsica d'anions, com l'anió carbonat, es mesura mitjançant la constant d'hidròlisi. La Figura mostra la reacció d'hidròlisi àcida del catió amoni, la reacció d'hidròlisi bàsica de l'anió carbonat i les expressions de les constants d'equilibri d'aquestes reaccions.



$$K_{H_a} = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{[NH_3]([H_3O^+][OH^-])}{[NH_4^+][OH^-]} = \frac{K_w}{K_b(NH_3)}$$



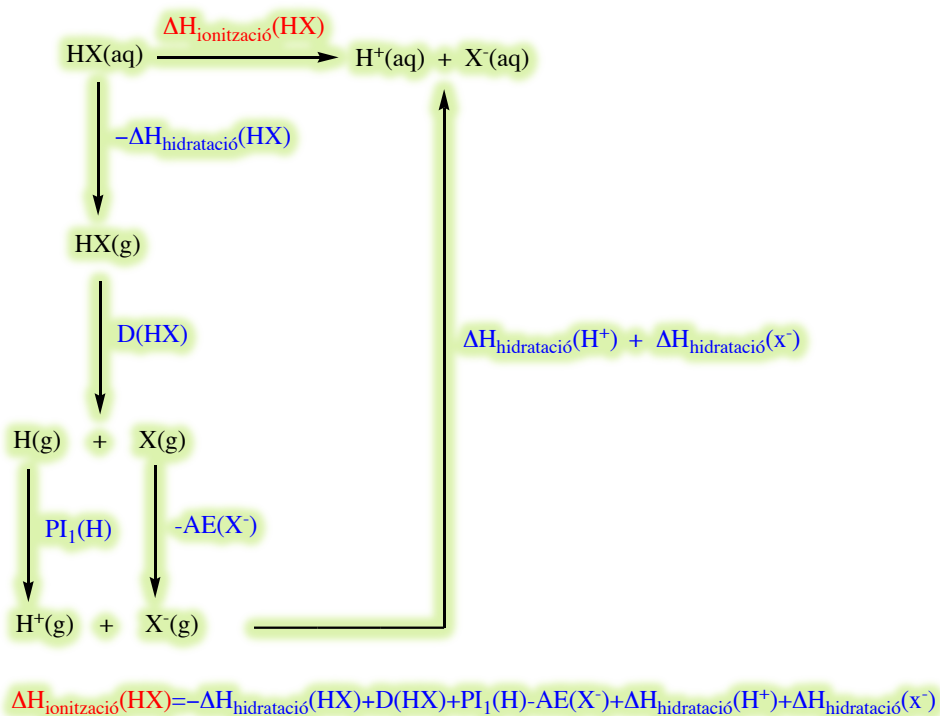
$$K_{H_b} = \frac{[HCO_3^-][OH^-]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{[HCO_3^-]([OH^-][H_3O^+])}{[CO_3^{2-}][H_3O^+]} = \frac{K_w}{K_a(HCO_3^-)}$$

Les constants d'hidròlisi àcida d'un catió i d'hidròlisi bàsica d'un anió prenen l'expressió:  $K_{H_a}(\text{catió}) = \frac{K_w}{K_b(\text{base conjugada del catió})}$  i  $K_{H_b}(\text{anió}) = \frac{K_w}{K_a(\text{àcid conjugat de l'anió})}$ .

La concentració de protons i d'anions hidròxid en solució aquosa s'expressen, habitualment, en forma de pH i de pOH que es defineixen com  $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$  i  $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$ . Noteu que  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ , ja que la constant d'autoionització de l'aigua  $K_w$  que regeix l'equilibri  $2\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$  és  $10^{-14}$ . En solució aquosa, la reacció de neutralització entre un àcid i una base per formar una sal més aigua és molt ràpida perquè està controlada per la difusió dels ions  $\text{H}^+$  i  $\text{OH}^-$  en aigua.

#### 4.9. Gradació del caràcter àcid.

I) **àcids hidràcids:** La Figura mostra un cicle termodinàmic que indica els factors que determinen la força àcida dels àcids hidràcids dels halògens. En aquest cicle termodinàmic, el terme més important és l'energia de dissociació de la molècula  $\text{HX}$ . L'energia de dissociació d'aquestes molècules segueix la següent gradació:  $D(\text{HF}) > D(\text{HCl}) > D(\text{HBr}) > D(\text{HI})$ . Aquest fet és



conseqüència de la disminució de la integral de recobriment entre l'orbital atòmic  $1s$  de l'hidrogen i els orbitals atòmics  $ns$  i  $np_z$  (si l'eix interatòmiques l'eix  $z$ ) de l'halogen, a mesura que augmenta el valor de  $n$ . El resultat és que l'àcid fluorhídric en solució aquosa és un àcid dèbil, mentre que la resta d'àcids hidràcids del grup 17 són àcids forts en solució aquosa.

II) **Oxoàcids:** Els oxoàcids consisteixen en un àtom central unit a grups oxo (  $\begin{array}{c} \bullet\bullet \\ \text{O} \\ \bullet\bullet \end{array} = \text{---}$  ) i

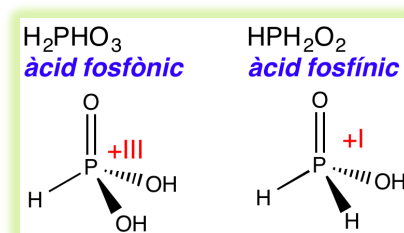
a grups hidroxil (  $\text{H} - \begin{array}{c} \bullet\bullet \\ \text{O} \\ \bullet\bullet \end{array} - \text{---}$  ). La fórmula d'aquests àcids es pot representar de la següent manera  $\text{XO}_n(\text{OH})_m$ , on  $n$  és el nombre de grups oxo units a l'àtom central i  $m$  el nombre de grups hidroxil units a l'àtom central. L'àcid sulfúric ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) segons el conveni anterior el representàriem per  $\text{SO}_2(\text{OH})_2$ . Per als oxoàcids els hidrògens units als grups hidroxil són els hidrògens àcids. Pauling va proposar les següents regles per explicar la gradació del caràcter àcid en els oxoàcids:

1) Per a un oxoàcid polipròtic, la raó de dues constants de dissociació consecutives és de l'ordre de  $10^4$  o de  $10^5$ . La disminució gradual de  $K_{a1}$ ,  $K_{a2}$ , ...,  $K_{an}$  s'explica perquè en la ionització  $i-1$ , l'anió que experimenta la ionització presenta una càrrega negativa de  $i-2$  unitats, mentre que l'anió que experimenta la ionització  $i$  presenta una càrrega negativa de  $i-1$  unitats. La primera regla de Pauling explica, per exemple, la gradació  $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$  que s'observa en les constants d'acidesa de l'àcid fosfòric ( $H_3PO_4$ ).

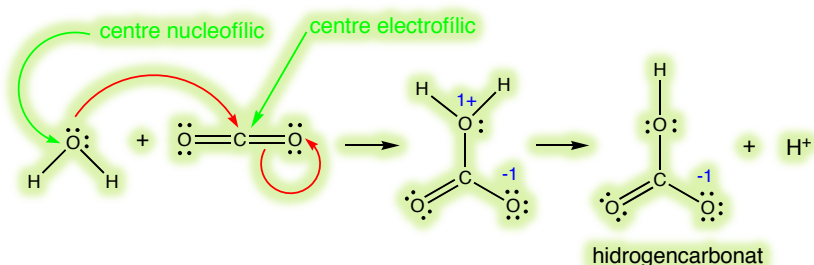
2) La magnitud de  $K_{a1}$  augmenta amb  $n$ , el nombre de grups oxo enllaçats directament a l'àtom central (Taula). Aquest fet s'explica perquè i) el nombre de formes ressonants de l'anió que resulta de la ionització d'un oxoàcid augmenta amb el valor de  $n$  i per tant també la seva estabilitat, i ii) els grups oxo disminueixen la densitat de càrrega sobre l'àtom central; aquest fet, es tradueix en una major polarització dels enllaços O-H dels grups hidroxil, la qual cosa facilita la ionització d'aquests enllaços. La segona regla de Pauling explica, per exemple, la força àcida dels oxoàcids del clor que segueix la següent gradació: HClO (àcid dèbil), HClO<sub>2</sub> (àcid intermedi) HClO<sub>3</sub> (àcid fort) i HClO<sub>4</sub> (àcid molt fort).

n	$K_{a1}$	Força àcida
3	$\gg 10^2$	Molt forta
2	$\approx 10^2$	Forta
1	$10^{-1} - 10^{-3}$	Intermèdia
0	$10^{-7,5} - 10^{-9,5}$	Dèbil

Les excepcions de la segona regla de Pauling es produeixen quan l'oxoàcid no presenta una estructura del tipus  $XO_n(OH)_m$ . Per exemple, l'àcid fosforós (fosfònic) ( $H_2PHO_3$ ) i l'àcid hipofosforós (fosfínic) ( $HPH_2O_2$ ) presenten les estructures de la Figura amb àtoms d'hidrogen units directament a l'àtom de fòsfor. L'estat d'oxidació dels hidrògens units directament al fòsfor és +I.



L'àcid carbònic ( $H_2CO_3$ ) ( $K_{a1} = 10^{-6}$ ) presenta una força àcida més dèbil que l'esperada perquè l'espècie present en solució aquosa és el diòxid de carboni hidratat. Aquest òxid és àcid perquè capta anions hidròxid de l'aigua segons la

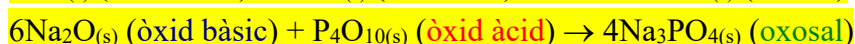
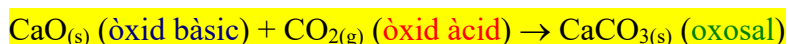


reacció:  $CO_{2(aq)} + 2H_{2O(aq)} \leftrightarrow HCO_{3(aq)}^- + H_3O_{(aq)}^+$ . La reacció del  $CO_2$  amb l'aigua, s'interpreta millor com un atac nucleòfil de l'oxigen de la molècula d'aigua a l'àtom de carboni de la molècula de  $CO_2$  (Figura). En una molècula, un centre atòmic és nucleofilic si presenta una càrrega neta negativa i és electrofílic si presenta una càrrega neta positiva.



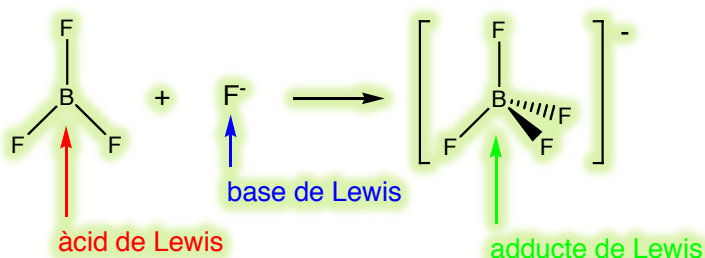
III) **Aquacomplexos:** En els aquacomplexos la força àcida augmenta amb la relació càrrega/radi del catió central. Per exemple el catió tetraaquisodi(I) és neutre en solució aquosa en canvi el catió hexaaquaalumini(III) és àcid. La relació càrrega/radi del catió alumini(III) és força més gran que la relació càrrega/radi del catió sodi(I).

4.10. **Reaccions àcid – base: Teoria de Lux-Flood:** En les reaccions àcid-base entre òxids s'utilitza el model de Lux-Flood. Segons aquests autors un òxid actua d'àcid quan capta anions òxid i actua de base quan cedeix anions òxid. La Figura dóna exemples de reaccions àcid-base entre òxids. El producte de la reacció entre un òxid bàsic i un òxid àcid és una oxosal.

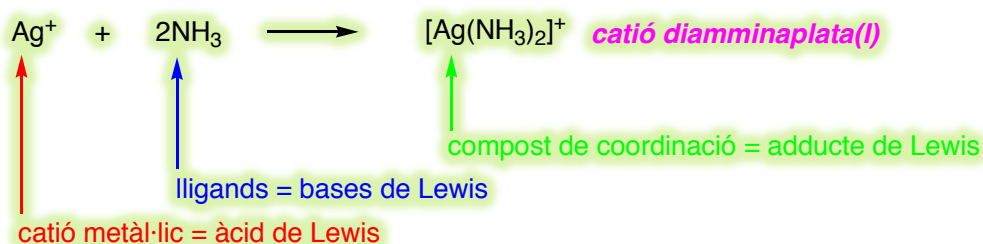


4. 11. **Reaccions àcid – base: Teoria de lewis:** Segons Lewis, un àcid és una espècie acceptora de parells d'electrons i una base és una espècie donadora de parells d'electrons. Aquesta definició és la més general, i inclou la de Brønsted - Lowry ja que les reaccions àcid - base de Brønsted - Lowry són reaccions d'intercanvi d'un àcid de Lewis (el protó) entre bases de Lewis, i inclou altres situacions com la formació d'adductes de Lewis o de compostos de coordinació (Figura). La reacció de formació de complexos per reacció entre un catió metàl·lic i lligands neutres o aniònics és una reacció àcid – base de Lewis en la que el catió metàl·lic actua com a àcid de Lewis, els lligands actuen com a bases de Lewis i, el compost de coordinació és l'adducte de Lewis.

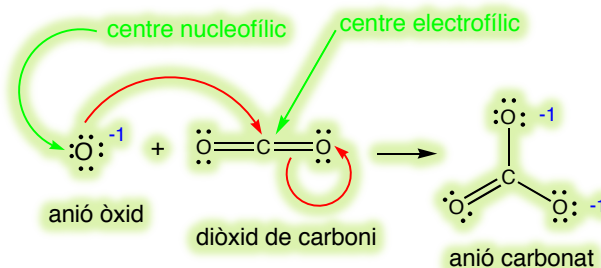
*Reacció de formació d'un adducte de Lewis*



*Reacció de formació d'un compost de coordinació*

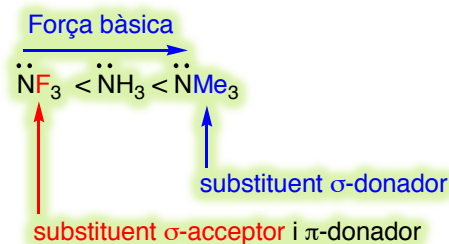


Les reaccions àcid – base de Lux – Flood és millor interpretar-les com el resultat d'un atac nucleòfil de l'anió òxid de l'òxid bàsic sobre l'àtom central de l'òxid de caràcter àcid (Figura).

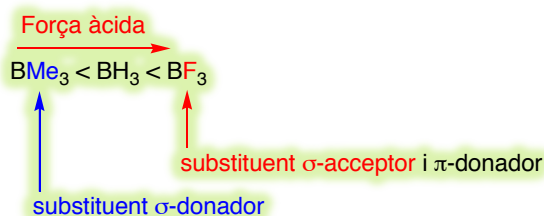


La força dels àcids i de les bases de Lewis depèn de factors electrònics i estèrics. Així:

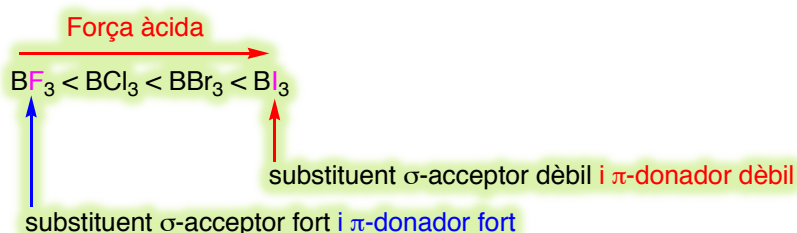
1) En una sèrie de bases de Lewis, el caràcter bàsic augmenta amb el caràcter  $\sigma$ -donador d'electrons dels substituents (Figura). En relació a l'hidrogen el fluor és  $\sigma$ -acceptor d'electrons, mentre que el metil és  $\sigma$ -donador d'electrons.



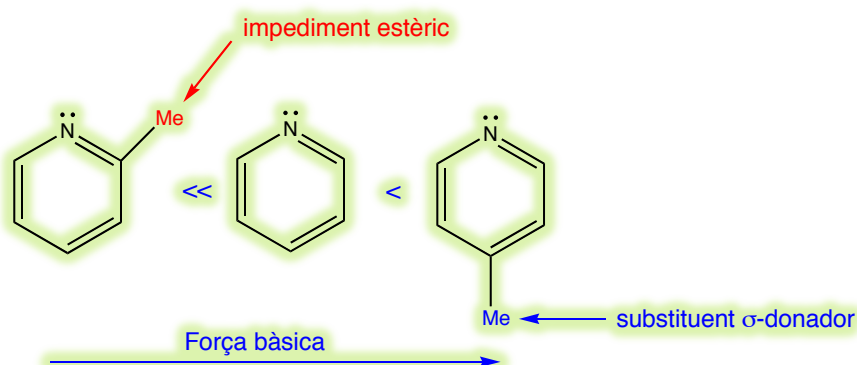
2) En una sèrie d'àcids de Lewis, el caràcter àcid augmenta amb el caràcter  $\sigma$ -acceptor d'electrons dels substituents (Figura)



3) Altres factors electrònics també poden influir en la gradació del caràcter àcid - base de Lewis. Per exemple, en els trihalurs de bor, el caràcter àcid de Lewis augmenta en la seqüència de la Figura que és inversa al caràcter  $\pi$ -donador dels substituents. En la seqüència de la Figura augmenta la insaturació electrònica del bor per la disminució del caràcter  $\pi$  dels enllaços bor-halogen.



4) Els efectes estèrics també són importants per determinar la força àcida - bàsica de Lewis. Per exemple en la sèrie de bases de Lewis o-metilpiridina, piridina i p-metilpiridina, la gradació del caràcter àcid-base de Lewis és la de la Figura que està d'acord amb els efectes estèrics i electrònics dels substituents.



**4. 12. Teoria de Pearson:** Segons Pearson, els ions metàl·lics i els lligands dels grups 15, 16 i 17 es poden classificar en dos tipus a i b, segons l'estabilitat dels compostos de coordinació que formen entre ells. En el tema 5 es tracten els compostos de coordinació més senzills dels elements del bloc d. Els lligands de tipus a (Taula) formen els complexos més estables termodinàmicament amb els cations de tipus a; i els lligands de tipus b formen els complexos més estables termodinàmicament amb els cations de tipus b.

	Grup 15	Grup 16	Grup 17	tipus de lligand
Període 2	NH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O	F <sup>-</sup>	a (dur)
Període 3	PR <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> S	Cl <sup>-</sup>	b (tou)
Període 4	AsR <sub>3</sub>	---	Br <sup>-</sup>	b (tou)
Període 5	SbR <sub>3</sub>	---	I <sup>-</sup>	b (tou)

A la Taula es classifiquen els cations metàl·lics en centres metàl·lics dels tipus a o b.

<i>Centres metàl·lics del tipus a (dur)</i>
<i>cations dels grups 1 i 2 i Al<sup>3+</sup></i>
<i>cations de la primera sèrie de transició en estat d'oxidació alt (Ti<sup>4+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>)</i>
<i>Centres metàl·lics del tipus b (tou)</i>
<i>centres metàl·lics de la primera sèrie de transició en estat d'oxidació baix (Cu<sup>+</sup>)</i>
<i>centres metàl·lics de la segona i de la tercera sèrie de transició en estat d'oxidació intermedi (Pt<sup>2+</sup>)</i>
<i>centres metàl·lics del bloc d en estat d'oxidació zero o negatiu (Ni<sup>0</sup>)</i>

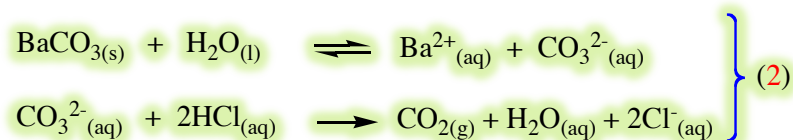
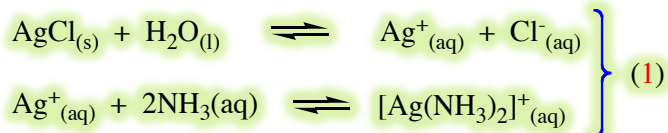
Els cations i lligands de tipus a s'anomenen àcids durs i bases dures, respectivament. Es caracteritzen per ser petits i poc polaritzables i en els compostos de coordinació que formen l'enllaç entre el centre metàl·lic i el lligand té un caràcter iònic important. Els cations i lligands de tipus b s'anomenen àcids tous i bases toves, respectivament. Es caracteritzen per ser grans i polaritzables i en els compostos de coordinació que formen l'enllaç entre el centre metàl·lic i el lligand té un caràcter covalent important.

El caràcter tou d'un àcid o d'una base de Lewis augmenta amb el seu caràcter polaritzable i que algunes reaccions s'expliquen mitjançant les relacions dur-tou entre àcids i bases de Lewis. Per exemple en la reacció:  $[\text{PdCl}_4]^{2-}_{(\text{aq})} + 4\text{I}^{-}_{(\text{aq})} \rightarrow [\text{PdI}_4]^{2-}_{(\text{aq})} + 4\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$ , el iodur substitueix al clorur perquè el Pd(II) és un centre metàl·lic tou i prefereix coordinar-se al iodur que és més tou que el clorur.

**4.13. Producte de solubilitat:** La solubilitat d'un solut en un solvent és la concentració de solut en el solvent quan s'estableix l'equilibri entre el solut en fase sòlida i el solut en solució. Normalment es representa per *s* i s'expressa en g·l<sup>-1</sup> o mol·l<sup>-1</sup>. La constant d'equilibri del procés de dissolució d'un solut en un solvent s'expressa de la següent manera:  $\text{solut}_{(\text{s})} + \text{solvent}_{(\text{l})} \leftrightarrow \text{solut}_{(\text{en solució})}$ . La constant d'equilibri que regeix aquest equilibri s'anomena *K<sub>ps</sub>* i pren l'expressió  $K_{\text{ps}} = s$ , sent *s* la concentració de solut en solució quan s'estableix l'equilibri.

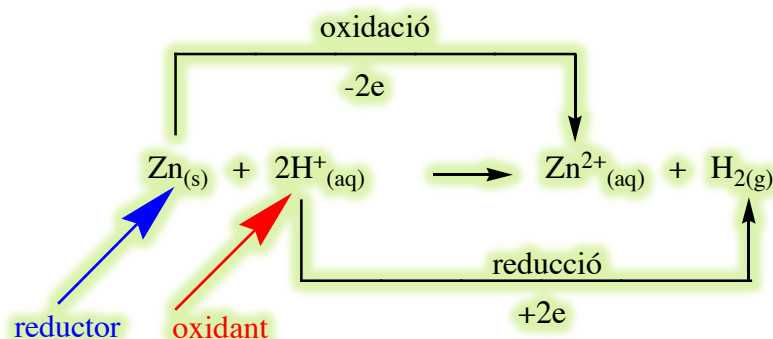
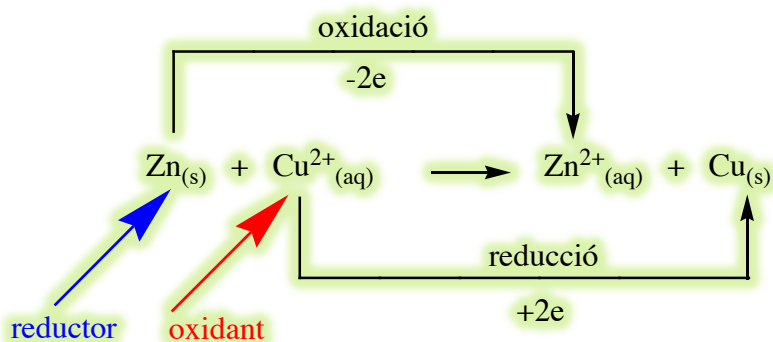
Per a una sal de fórmula general  $A_xB_y$  amb una solubilitat de  $s$  mols $\cdot$ l $^{-1}$  en aigua tenim:  $A_xB_y(s) + H_2O(l) \leftrightarrow xA^{y+}(aq) + yB^{x-}(aq)$  i l'expressió del  $K_{ps}$  és:  $K_{ps} = [A^{y+}]^x[B^{x-}]^y = (xs)^x(ys)^y = x^xy^y s^{x+y}$ . Per exemple per a les sals  $AgCl$  i  $PbCl_2$ , el  $K_{ps}$  pren l'expressió  $K_{ps}(AgCl) = s^2$  i  $K_{ps}(PbCl_2) = 4s^3$ , respectivament.

Per solubilitzar una sal insoluble en aigua les estratègies més utilitzades són: (1) l'addició d'un lligand que formi un complex estable amb el catió i (2) l'addició d'un àcid fort si l'anó presenta hidròlisi bàsica (Figura).



Els factors energètics que afavoreixen la solubilització de les sals en aigua, que condueixen a la regla dels radis, s'han presentat en la [secció 3.14](#).

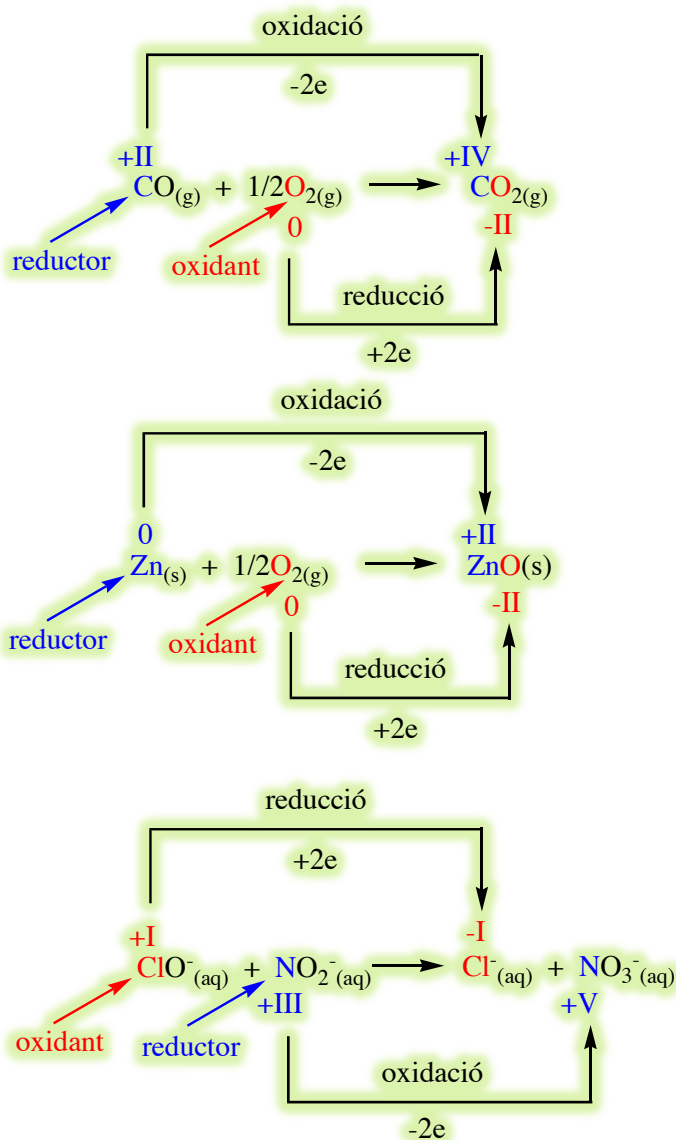
**4.14. Reaccions d'oxidació-reducció – reaccions redox -:** Les reaccions redox són reaccions en les quals es produeix un intercanvi d'electrons entre les espècies químiques que hi participen. La Figura mostra dos exemples de reaccions redox. Una espècie química s'oxida quan perd electrons i es redueix quan guanya electrons. L'espècie química que s'oxida s'anomena agent reductor i l'espècie química que es redueix, agent oxidant.



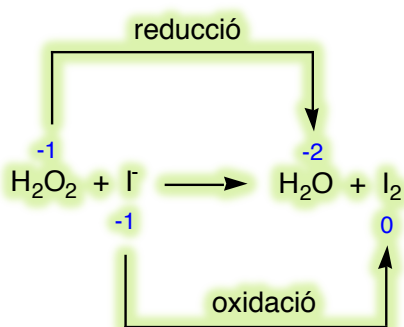
La Figura mostra exemples de reaccions redox en les quals l'intercanvi d'electrons no és tan evident. De forma més general, una reacció redox és una reacció en la qual es produeixen canvis en els estats d'oxidació dels àtoms de les espècies químiques que hi participen.

L'estat d'oxidació d'un centre atòmic en una espècie química es determina tenint en compte que: 1) L'estat d'oxidació de l'oxigen quan està combinat és  $-2$  (CaO) [excepte en els peròxids, que és  $-1$  ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), els superòxids ( $\text{KO}_2$ ), que és  $-1/2$  i els ozònids, que és  $-1/3$  ( $\text{KO}_3$ )]. 2) L'estat d'oxidació de l'hidrogen combinat és  $+1$  (HCl) [excepte en els hidrurs metàl·lics, que és  $-1$  (NaH)]. 3) Per als ions monoatòmics ( $\text{Na}^+$ ), l'estat d'oxidació coincideix amb la càrrega de l'ió. 4) L'estat d'oxidació dels

elements lliures és  $0$  ( $\text{Cl}_2$ ). 5) En una espècie química, la suma dels estats d'oxidació és igual a seva la càrrega total. Per exemple:  $\text{SO}_4^{2-}$  [ $+6_{\text{S}} + 4(-2_{\text{O}}) = -2$ ] i  $\text{NO}_3^-$  [ $+5_{\text{N}} + 3(-2_{\text{O}}) = -1$ ]. Quan una espècie química s'oxida, l'estat d'oxidació del seu àtom central augmenta, i quan es redueix disminueix. La variació de l'estat d'oxidació de l'àtom central de l'agent reductor entre la seva forma reduïda i la seva forma oxidada és igual al nombre d'electrons que perd en el seu procés d'oxidació, i la variació de l'estat d'oxidació de l'àtom central de l'agent oxidant entre la seva forma oxidada i la seva forma reduïda és igual al nombre d'electrons que capta en el seu procés de reducció.

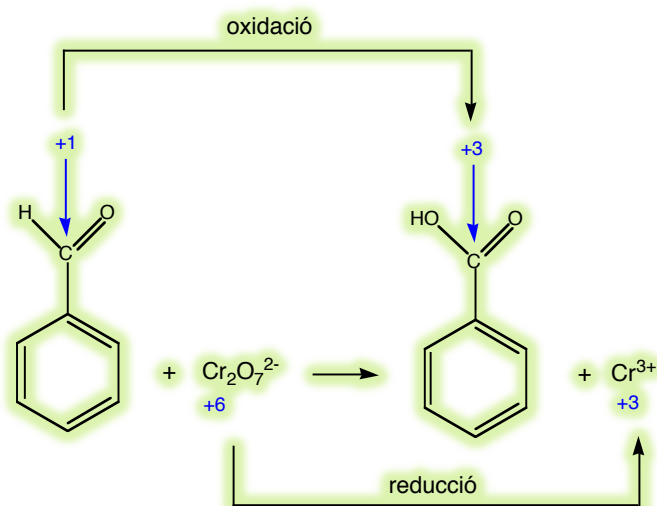
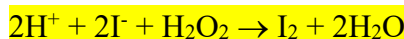


Les reaccions redox s'igualen pel mètode de l'ió – electró. Així, quan es produeixen en solució aquosa, es segueix el següent procediment: I) es plantegen les semiequacions d'oxidació i de reducció, II) les semiequacions s'igualen de matèria, aleshores: i) s'igualen els àtoms diferents de l'oxigen i de l'hidrogen, ii) s'igualen els àtoms d'oxigen, afegint tantes molècules d'aigua com facin falta i iii) s'igualen els hidrògens, afegint tants protons com calguin, III) les semiequacions, s'igualen de càrrega, afegint tants electrons com siguin necessaris, i IV) les semiequacions es combinen matemàticament de manera que s'anul·lin els electrons. La Figura mostra exemples d'igualació de reaccions redox pel mètode de l'ió-electró.



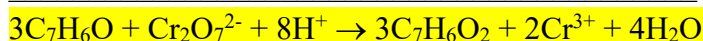
semiequació d'oxidació:  $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$

semiequació de reducció:  $2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

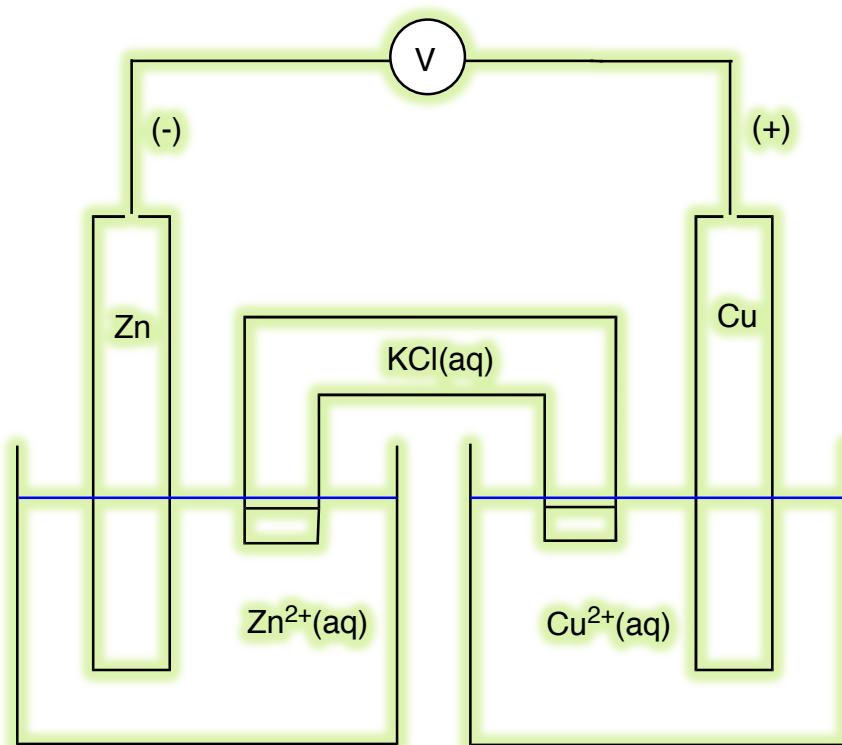


semiequació d'oxidació:  $3(\text{C}_7\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-)$

semiequació de reducció:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$



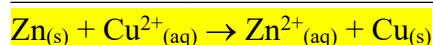
**4.15. Piles elèctriques:** Les reaccions redox es poden produir sense tenir en contacte els reactius. El dispositiu que permet realitzar la reacció d'aquesta manera s'anomena pila elèctrica. La pila elèctrica de Daniel està formada per un elèctrode constituït per una solució aquosa de cinc(II) en contacte amb cinc metàl·lic i un altre elèctrode constituït per una solució aquosa de coure(II) en contacte amb coure metàl·lic. Els dos elèctrodes es connecten entre si per un pont salí format per una solució aquosa d'un electròlit fort i inert (KCl o  $\text{KNO}_3$ ). L'elèctrode format per una solució aquosa de cinc(II) en contacte amb cinc metàl·lic és el pol negatiu de la pila, i en ell es produeix la semiequació d'oxidació:  $\text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$ . L'elèctrode format per una solució de coure(II) en contacte amb coure metàl·lic és el pol positiu de la pila, i en ell es produeix la semiequació de reducció:  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$ . La finalitat del pont salí és mantenir la neutralitat elèctrica dels elèctrodes. Així, mentre la pila es troba en funcionament, el pont salí subministra anions al pol negatiu ( $\text{Cl}^-$  o  $\text{NO}_3^-$ ) i cations al pol positiu ( $\text{K}^+$ ). La reacció redox que es produeix a la pila elèctrica Daniel en posar en contacte elèctric els pols negatiu i positiu és:  $\text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(aq)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + \text{Cu}_{(s)}$  (Figura).



(-) semiequació d'oxidació:  $\text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$

(+) semiequació de reducció:  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$

Reacció:



**4.16. Equació de Nernst:** El potencial elèctric d'una pila ( $\varepsilon$ ) depèn de les concentracions dels reactius i dels productes. Quan els reactius es troben en condicions estàndard es parla, també, del potencial elèctric estàndard de la pila ( $\varepsilon_0$ ). En una reacció en solució

$\Delta G_R = \Delta G_R^0 + RT \ln Q_c$  (1). On  $Q_c = \prod_i c_i^{\nu_i}$ , i  $c_i$  i  $\nu_i$  són les concentracions i els coeficients estequiomètrics de les espècies que participen en la reacció ( $\nu_i$  és positiu si es tracta d'un producte i  $\nu_i$  és negatiu si es tracta d'un reactiu).  $\Delta G_R$  és el treball reversible màxim no mecànic que pot produir la reacció, i per una reacció redox pren l'expressió

$\Delta G_R = -nF\varepsilon$  (2). On,  $n$  és el nombre de mols d'electrons que es transfereixen entre l'oxidant i el reductor en la reacció redox (igualada) que s'està considerant,  $F$  és la constant de Faraday i  $\varepsilon$  és el potencial elèctric de la pila associada a la reacció redox que s'estudia. Substituint l'equació (2) a la (1) resulta que  $-nF\varepsilon = -nF\varepsilon_0 + RT \ln Q_c$  (3), i reorganitzant l'equació (3), s'obté l'equació de Nernst

$\varepsilon = \varepsilon_0 - \frac{RT}{nF} \ln Q_c$  (4) que indica com varia el potencial d'una pila elèctrica en funció de la concentració dels reactius i dels productes de la reacció que s'hi produeix.

**4.17. Potencials de reducció.:** Considerem una reacció redox entre dos parells redox. Amb aquesta reacció redox es pot construir la pila elèctrica de la Figura següent. El potencial de la pila és la suma dels potencials elèctrics dels processos que es produeixen en els elèctrodes, per tant:  $\varepsilon = \varepsilon_{\frac{ox_2}{red_2}} + \varepsilon_{\frac{red_1}{ox_1}}$ , on  $\varepsilon_{\frac{ox_2}{red_2}}$  és el potencial de reducció del parell redox 1 i  $\varepsilon_{\frac{red_1}{ox_1}}$  és el potencial d'oxidació del parell redox 2. Si el potencial de la pila s'expressa en funció dels potencials de reducció dels parells redox 1 i 2, resulta que

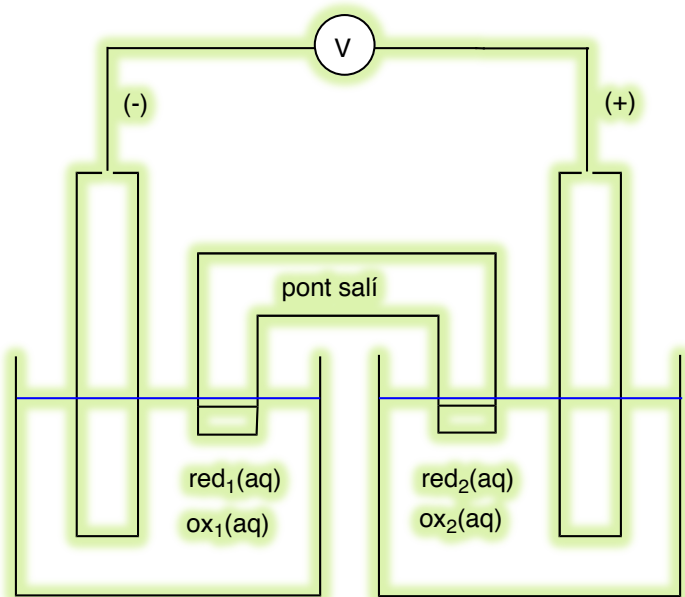
$\varepsilon = \varepsilon_{\frac{ox_2}{red_2}} - \varepsilon_{\frac{ox_1}{red_1}}$  (5); i si substituïm l'equació (5) a la (4) resulta:

$\varepsilon = \varepsilon_{\frac{ox_2}{red_2}} - \varepsilon_{\frac{ox_1}{red_1}} = \varepsilon_{\frac{ox_2}{red_2}}^0 - \varepsilon_{\frac{ox_1}{red_1}}^0 - \frac{RT}{pqF} \ln \frac{[ox_1]^q [red_2]^p}{[red_1]^q [ox_2]^p}$ . D'on es dedueix que

$\varepsilon_{\frac{ox_2}{red_2}} = \varepsilon_{\frac{ox_2}{red_2}}^0 + \frac{RT}{qF} \ln \frac{[ox_2]}{[red_2]}$  i que  $\varepsilon_{\frac{ox_1}{red_1}} = \varepsilon_{\frac{ox_1}{red_1}}^0 + \frac{RT}{pF} \ln \frac{[ox_1]}{[red_1]}$ . Aquestes equacions indiquen

com varien els potencials de reducció dels parells redox 1 i 2 en funció de la concentració de les seves formes oxidades i reduïdes. Noteu que  $\varepsilon_{\frac{ox_2}{red_2}} = - \varepsilon_{\frac{red_2}{ox_2}}$ .

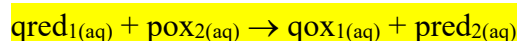




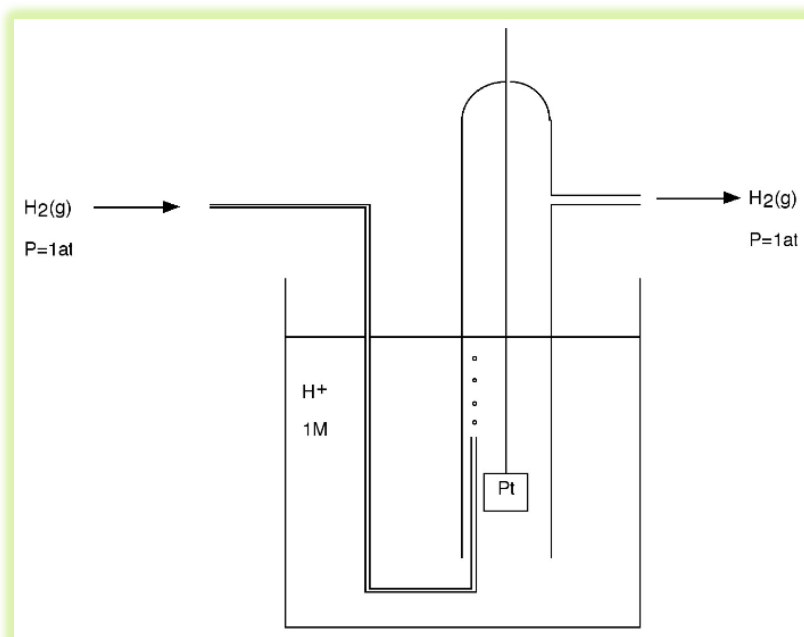
(+) semiequació de reducció:  $p[\text{ox}_2(\text{aq}) + qe \rightarrow \text{red}_2(\text{aq})]$

(-) semiequació d'oxidació:  $q[\text{red}_1(\text{aq}) \rightarrow \text{ox}_1(\text{aq}) + pe]$

Reacció:

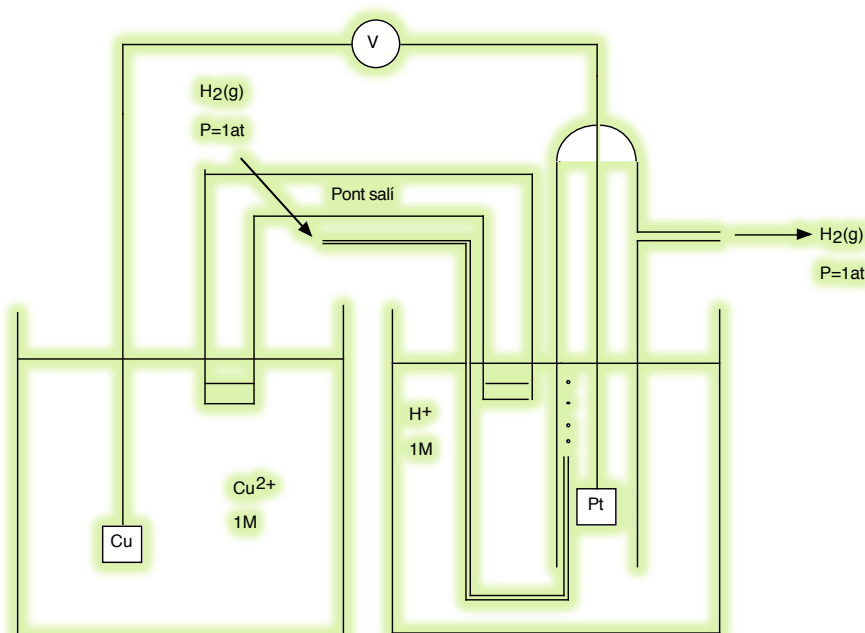


**4.18. Elèctrode normal d'hidrogen:** Per determinar el potencial de reducció d'un parell redox és necessari un elèctrode de referència, ja que només es poden mesurar diferències de potencial entre elèctrodes. L'elèctrode normal d'hidrogen és l'elèctrode de referència. Aquest elèctrode està constituït per un fil de platí metàl·lic en contacte amb una solució 1M de  $\text{H}^+$  saturada amb hidrogen a la pressió d'1 atmosfera (Figura). Per a aquest elèctrode,  $\varepsilon^0_{\frac{\text{H}^+}{\text{H}_2}}$  és igual a zero.



Mitjançant l'elèctrode normal d'hidrogen, es pot determinar el potencial estàndard de reducció de qualsevol parell redox. Per exemple, per determinar  $\varepsilon^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu}$  es construeix la pila de la Figura. La reacció que es produeix en aquesta pila elèctrica és  $Cu^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)} \rightarrow Cu_{(s)} + 2H^{+}_{(aq)}$  i el potencial estàndard de la pila és  $\varepsilon^{\circ} = \varepsilon^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} - \varepsilon^{\circ}_{H^{+}/H_2} = \varepsilon^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu}$ .

Els parells redox que en condicions estàndard oxiden l'hidrogen a protons tenen el potencial estàndard de reducció positiu, i els parells redox que en condicions estàndard redueixen els protons a hidrogen tenen el potencial estàndard de reducció negatiu. Quant més gran és el potencial estàndard de reducció d'un parell redox, més tendència presenta a reduir-se, i quant més petit és el potencial estàndard de reducció d'un parell redox, més tendència presenta a oxidar-se.

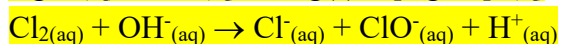
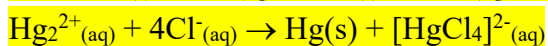
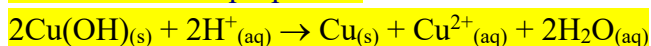


**4.19. Sèrie electroquímica:** En la sèrie electroquímica, els parells redox es disposen per ordre decreixent de potencial de reducció (Taula següent). Un agent oxidant fort és la forma oxidada d'un parell redox que presenta el potencial de reducció molt gran i positiu, i un agent reductor fort és la forma reduïda d'un parell redox amb un potencial de reducció molt gran i negatiu. Així, són agents oxidants forts, per exemple, el fluor ( $F_2$ ), el permanganat ( $MnO_4^-$ ), el clor ( $Cl_2$ ) i el dicromat ( $Cr_2O_7^{2-}$ ); i són agents reductors forts, per exemple, el magnesi (Mg), el sodi (Na) i el liti (Li). Quan dos parells redox reaccionen es redueix el que presenta el potencial de reducció més gran perquè d'aquesta manera el potencial elèctric de la pila associada a la reacció redox és més gran que zero ( $\varepsilon > 0$ ) i la variació de l'energia lliure de Gibbs de la reacció és més petit que zero ( $\Delta G_r < 0$ ). Per exemple si posem en contacte els parells redox  $Cl_2/Cl^-$  ( $\varepsilon^{\circ} = 1,36$  V) i  $Br_2/Br^-$  ( $\varepsilon^{\circ} = 1,09$  V) en condicions estàndard, el clor es reduirà a clorur i el bromur s'oxidarà a brom.

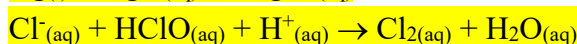
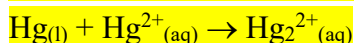
Parell redox	Semiequació de reducció	$\varepsilon^{\circ}$ , V
$F_2/F^-$	$F_{2(g)} + 2e \rightarrow 2F^-_{(aq)}$	+2,87
$Au^+/Au$	$Au^+_{(aq)} + 1e \rightarrow Au_{(s)}$	+1,69
$Ce^{4+}/Ce^{3+}$	$Ce^{4+}_{(aq)} + 1e \rightarrow Ce^{3+}_{(aq)}$	+1,61
$MnO_4^-, H^+/Mn^{2+}$	$MnO_{4(aq)} + 8H^+_{(aq)} + 5e \rightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_2O_{(aq)}$	+1,51
$Cl_2/Cl^-$	$Cl_{2(g)} + 2e \rightarrow 2Cl^-_{(aq)}$	+1,36
$Cr_2O_7^{2-}, H^+/Cr^{3+}$	$Cr_2O_{7^{2+}(aq)} + 14H^+_{(aq)} + 6e \rightarrow 2Cr^{3+}_{(aq)} + 7H_2O_{(aq)}$	+1,33
$O_2, H^+/H_2O$	$O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e \rightarrow 2H_2O_{(aq)}$	+1,23
$Br_2/Br^-$	$Br_{2(l)} + 2e \rightarrow 2Br^-_{(aq)}$	+1,09
$NO_3^-, H^+/NO$	$NO_{3(aq)} + 4H^+_{(aq)} + 3e \rightarrow NO_{(g)} + 2H_2O_{(aq)}$	+0,96
$Ag^+/Ag$	$Ag^+_{(aq)} + 1e \rightarrow Ag_{(s)}$	+0,80
$I_2/I^-$	$I_{2(s)} + 2e \rightarrow 2I^-_{(aq)}$	+0,54
$Cu^{2+}/Cu$	$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e \rightarrow Cu_{(s)}$	+0,34
$H^+/H_2$	$2H^+_{(aq)} + 2e \rightarrow H_{2(g)}$	0
$Pb^{2+}/Pb$	$Pb^{2+}_{(aq)} + 2e \rightarrow Pb_{(s)}$	-0,13
$Sn^{2+}/Sn$	$Sn^{2+}_{(aq)} + 2e \rightarrow Sn_{(s)}$	-0,14
$Fe^{2+}/Fe$	$Fe^{2+}_{(aq)} + 2e \rightarrow Fe_{(s)}$	-0,44
$Zn^{2+}/Zn$	$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e \rightarrow Zn_{(s)}$	-0,76
$Al^{3+}/Al$	$Al^{3+}_{(aq)} + 3e \rightarrow Al_{(s)}$	-1,66
$Mg^{2+}/Mg$	$Mg^{2+}_{(aq)} + 2e \rightarrow Mg_{(s)}$	-2,36
$Na^+/Na$	$Na^+_{(aq)} + 1e \rightarrow Na_{(s)}$	-2,71
$K^+/K$	$K^+_{(aq)} + 1e \rightarrow K_{(s)}$	-2,93
$Li^+/Li$	$Li^+_{(aq)} + 1e \rightarrow Li_{(s)}$	-3,05

**4.20. Desproporcions i comproportions:** En una reacció de desproporció (o d'autooxidació-reducció), una mateixa espècie química s'oxida i es redueix. Una reacció de comproportió és una reacció redox en la qual el producte d'oxidació i de reducció coincideixen. La Figura mostra exemples de reaccions de desproporció i de comproportió. El catió mercuri(I) desproporciona en presència d'anions clorur perquè el mercuri(II) forma un complex molt estable amb aquest catió [l'anió tetracloruromercuriat(II)], i el clor desproporciona en medi bàsic per formar clorur i hipoclorit, però l'anió clorur i l'àcid hipoclorós comproportionen en medi àcid per formar clor.

#### Reaccions de desproporció:

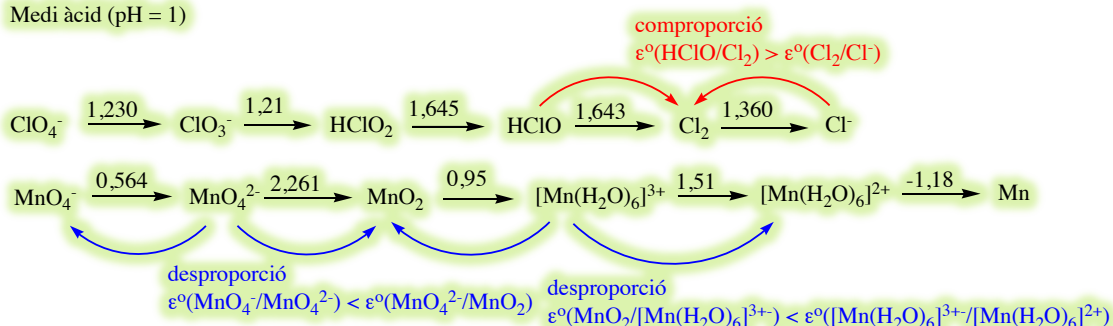


#### Reaccions de comproportió:

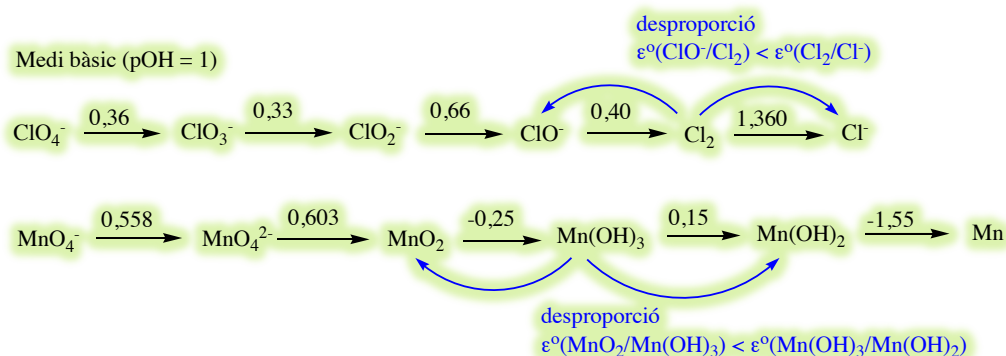


**4.21. Diagrames de Latimer:** En els diagrames de Latimer es disposen d'esquerra a dreta i per ordre decreixent d'estat d'oxidació els diferents compostos que forma un element químic indicant entre cada parell de compostos el potencial de reducció. La Figura mostra els diagrames de Latimer del clor i del manganès en medi àcid i en medi bàsic. Els diagrames de Latimer permeten determinar les espècies químiques que experimenten desproporció i comproporció. La Figura indica algunes de les desproporcions i comproporcions que experimenten els compostos de clor i de manganès. Si A, B i C són tres espècies consecutives d'un diagrama de Latimer, B desproporciona en A i C si  $\epsilon^\circ A/B < \epsilon^\circ B/C$ , i A i C comproporcionen per formar B si  $\epsilon^\circ A/B > \epsilon^\circ B/C$ .

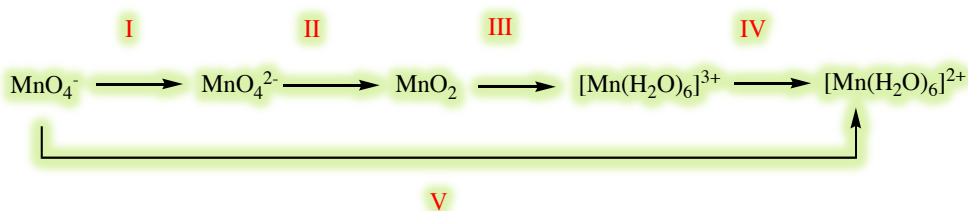
Medi àcid (pH = 1)



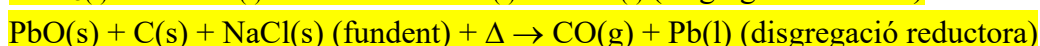
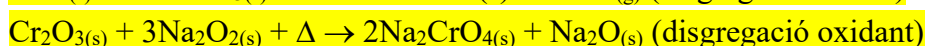
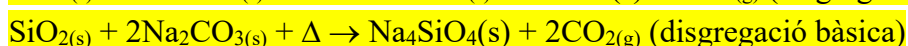
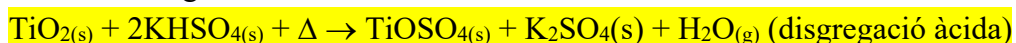
Medi bàsic (pOH = 1)



Els diagrames de Latimer també permeten determinar potencials de reducció de parells redox, per exemple per determinar el potencial de reducció de  $\text{MnO}_4^-$  a  $\text{Mn}^{2+}$  en medi àcid es construeix el cicle de la Figura. Aleshores,  $\Delta G_r^{\text{V}} = \Delta G_r^{\text{I}} + \Delta G_r^{\text{II}} + \Delta G_r^{\text{III}} + \Delta G_r^{\text{IV}}$ , i substituint en aquesta reacció  $\Delta G_r$  per  $-nF \epsilon^\circ$  resulta que  $-5F\epsilon^\circ^{\text{V}} = -F\epsilon^\circ^{\text{I}} + -2F\epsilon^\circ^{\text{II}} + -F\epsilon^\circ^{\text{III}} + -F\epsilon^\circ^{\text{IV}}$ , de manera que  $\epsilon^\circ^{\text{V}}$  (el potencial estàndard de reducció de  $\text{MnO}_4^-$  a  $\text{Mn}^{2+}$  en medi àcid) és  $\epsilon^\circ^{\text{V}} = \frac{\epsilon^\circ^{\text{I}} + 2\epsilon^\circ^{\text{II}} + \epsilon^\circ^{\text{III}} + \epsilon^\circ^{\text{IV}}}{5}$ . En aquestes fórmules I, II, III, IV i V són les reaccions de la Figura.



**4.21. Disgregacions àcides, bàsiques i bàsiques oxidants:** Alguns òxids metàl·lics per un procés tèrmic o d'envelliment no s'ataquen ni amb àcids aquosos ni amb bases aquoses. Aleshores per a dissoldre'ls amb aigua s'han de disgregar. Una disgregació és un tractament a alta temperatura d'un d'aquests òxids amb una sal àcida, bàsica o amb un agent oxidant o reductor. Després de la disgregació, l'òxid metàl·lic es transforma en una sal soluble en aigua. Les disgregacions es poden classificar en àcides, bàsiques i bàsiques oxidants. La Figura mostra exemples de disgregacions. Els productes de les disgregacions són sals (sulfat de titanil, ortosilicat de sodi i cromat de sodi) que són solubles en aigua

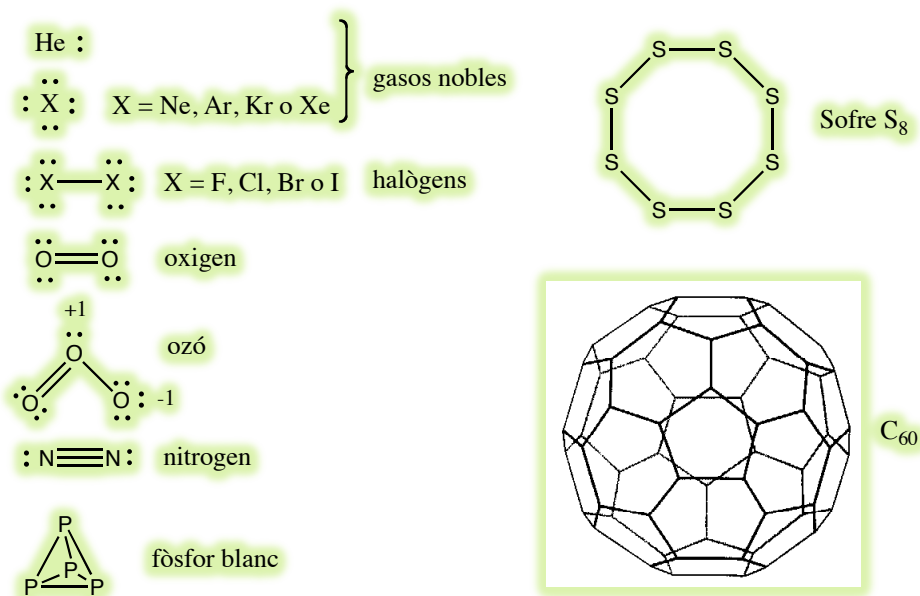


**4.22. Propietats químiques dels elements en relació amb la seva posició en la taula periòdica.**

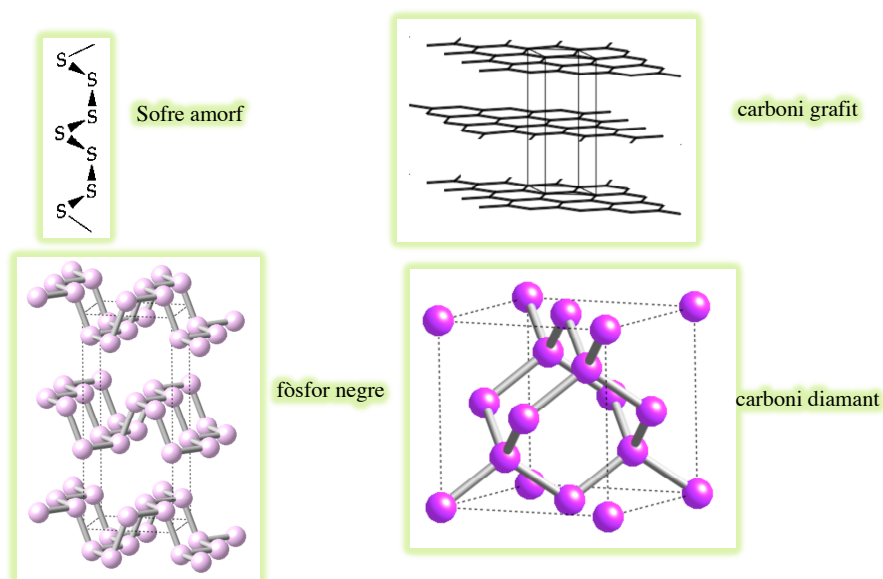
**I) Estructura en estat sòlid i tipus d'enllaç:** Els gasos nobles, l'hidrogen, els halògens, l'oxigen i el nitrogen formen cristalls moleculars constituïts per àtoms, en el cas dels gasos nobles, i per molècules diatòmiques, en el cas de l'hidrogen, els halògens, l'oxigen i el nitrogen. A més a més, l'oxigen presenta una altra forma al·lotròpica molecular, l'ozó, constituït per molècules triatòmiques. El sofre es presenta en formes al·lotròpiques de caràcter molecular constituïdes per molècules cícliques de fórmula  $S_n$  ( $6 \leq n \leq 20$ ), sent el sofre ortoròmbic ( $S_8$ ) el més estable. El sofre amorf presenta una estructura covalent 1D formada per molècules helicoïdals infinites ( $S_\infty$ ). El fòsfor presenta una forma al·lotròpica molecular constituïda per molècules de fórmula  $P_4$  de geometria tetraèdrica, i formes al·lotròpiques covalents 2D (fòsfor negre) i 3D (fòsfor vermell). El seleni, el tel·luri i el poloni presenten una estructura 1D helicoïdal similar a la del sofre amorf en les que augmenta el caràcter metàl·lic del seleni al poloni. L'arsènic, l'antimoni i el bismut presenten estructures covalents 2D similars a les del fòsfor en les que augmenta el caràcter metàl·lic de l'arsènic al bismut. El carboni presenta dues formes al·lotròpiques covalents, el carboni diamant, amb estructura 3D, i el carboni grafit, amb estructura 2D. A més, el carboni presenta formes al·lotròpiques moleculars constituïdes per molècules esfèriques, sent les més estables el  $C_{60}$  i el  $C_{70}$ . El silici, el germani i l'estany- $\alpha$  presenten l'estructura del carboni diamant. En aquesta estructura el caràcter metàl·lic augmenta del silici a l'estany- $\alpha$ . L'estany presenta una altra forma polimòrfica metàl·lica, l'estany blanc, que presenta una estructura cúbica. El bor presenta una gran varietat de formes al·lotròpiques de caràcter covalent, basades en icosaedres  $B_{12}$  que s'uneixen entre si per generar l'estructura 3D. La resta d'elements són metàl·lics i presenten estructures 3D metàl·liques.

En avançar en la Taula periòdica a través de la diagonal heli, fluor, sofre, arsènic i estany, es passa d'estructures moleculars (grups 18 i 17), a estructures covalents 1D (grup 16), a estructures covalents 2D i 3D (grups 15 i 14) i, finalment, a estructures metàl·liques 3D. Aquest comportament s'explica per 1) la configuració electrònica dels àtoms, 2) la disminució de la tendència a formar enllaços  $\pi$  en passar del segon al tercer període i superiors - conseqüència de la disminució de la integral de recobriment entre els orbitals  $p_x$  i  $p_x$  per una banda i els orbitals  $p_y$  i  $p_y$  per altra, si es considera l'eix interatòmic l'eix z, en passar del segon període al tercer període i superiors -, i 3) l'augment del caràcter metàl·lic.

Les Figura mostra l'estructura d'algunes de les molècules que constitueixen les formes al·lotròpiques moleculars d'elements químics.



La Figura mostra l'estructura d'algunes formes al·lotròpiques covalents 1D, 2D i 3D d'elements químics.

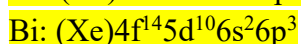
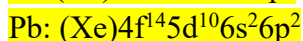
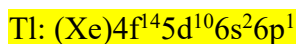


**II) Estats d'oxidació:** A l'Annex 3 es mostra els estats d'oxidació més importants que presenten els elements químics i, també, s'indiquen els més estables termodinàmicament. S'observen les següents tendències:

1) Per als elements dels grups A, l'estat d'oxidació màxim coincideix amb el nombre del grup A corresponent. Per als elements del grup 16 i 17, l'estat d'oxidació màxim coincideix amb el nombre del grup A corresponent a partir del tercer període. En el segon període, per a l'oxigen l'estat d'oxidació màxim és +II en el compost  $\text{OF}_2$  i per al fluor l'estat d'oxidació màxim és zero quan es presenta en forma lliure ( $\text{F}_2$ ).

2) i) Per als elements dels grups A de caràcter metàl·lic més elevat, l'estat d'oxidació més estable és positiu i correspon a l'estat d'oxidació màxim del grup. Per exemple, l'estat d'oxidació més estable dels alcalins és +1 i el dels alcalinoterris +2. ii) Per als elements dels grups A de caràcter no metàl·lic més elevat, l'estat d'oxidació més estable és negatiu i correspon a  $N-8$ , sent  $N$  el nombre del grup A corresponent. Per exemple, l'estat d'oxidació més estable de l'oxigen és  $-2$  i el dels halògens és  $-1$ . Aquestes tendències estan d'acord amb l'increment del potencial d'ionització i de l'afinitat electrònica a l'augmentar el caràcter no metàl·lic d'un element químic.

3) En els grups 13, 14 i 15 del bloc p i per als elements del període 6 l'estat d'oxidació més estable que correspon a l'estat d'oxidació màxim del grup menys dues unitats, +1, +2 i +3, respectivament. Aquest fet es conseqüència de l'efecte del parell inert. Els elements Tl, Pb i Bi presenten les configuracions electròniques:



Els electrons f i d d'aquestes configuracions no són molt apantallants, de manera que els electrons 6s noten una càrrega nuclear efectiva elevada, la qual cosa resulta en una contracció d'aquest orbital. El resultat es que els electrons 6s són poc externs, fet que dificulta la seva participació en la formació d'enllaços.

4) Els elements del bloc d des del grup IIIB fins al grup VIIB aconseguen adquirir l'estat d'oxidació màxim (igual al nombre del grup B corresponent), però a partir del grup VIIB, s'estabilitzen estats d'oxidació més baixos, +3 i +2 a la primera sèrie de transició, i l'estat d'oxidació 0 a la segona i tercera sèrie de transició. Aquestes tendències estan d'acord amb l'augment de la càrrega nuclear efectiva i la disminució del radi atòmic en passar en una sèrie de transició del grup 3 al grup 12 i el conseqüent increment del potencial d'ionització que representa.

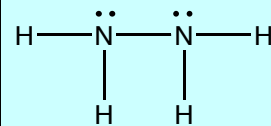
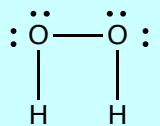
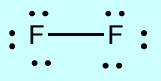
5) En el bloc d en passar en un grup B del període 4 al 6, s'estabilitzen estats d'oxidació alts. Per exemple els compostos de Pt(IV) són més estables que els de Pd(IV) i els de W(VI) són més estables termodinàmicament que els de Cr(VI). Aquest fet s'explica per l'increment del radi atòmic que es produeix en un grup B en passar del període 4 al període 6. Aquest augment del radi atòmic afavoreix nombres de coordinació alts que estabilitzen els estats d'oxidació alts.

6) Per als lantànids l'estat d'oxidació més estable és el +3, i per als actínids, inicialment, coincideix amb l'estat d'oxidació màxim del grup, i després s'estabilitza l'estat d'oxidació +3.

### III) Diferències entre els elements del segon període i els elements del tercer període i superiors

1) En el grup 14, l'energia de dissociació de l'enllaç senzill E-E - E representa un àtom d'un element del grup 14 - disminueix gradualment del període 2 - C - al període 5 - Sn -. Aquest fet és conseqüència de la disminució de la integral de recobriment entre els orbitals atòmics ns i np<sub>z</sub> de la capa de valència dels àtoms E si es considera que l'eix interatòmic és l'eix z, a mesura que augmenta el valor de n.

2) En els grups 15, 16 i 17, a partir del tercer període l'energia d'enllaç E-E disminueix de forma gradual. Però els enllaços E-E del segon període són més febles per les repulsions entre parells d'electrons no enllaçants (Taula).

Grup 14	Grup 15	Grup 16	Grup 17
$\epsilon(\text{C-C}) = 346$ $\text{CH}_3\text{---CH}_3$	$\epsilon(\text{N-N}) = 160$ 	$\epsilon(\text{O-O}) = 146$ 	$\epsilon(\text{F-F}) = 159$ 
$\epsilon(\text{Si-Si}) = 226$	$\epsilon(\text{P-P}) = 209$	$\epsilon(\text{S-S}) = 266$	$\epsilon(\text{Cl-Cl}) = 243$
$\epsilon(\text{Ge-Ge}) = 186$	$\epsilon(\text{As-As}) = 180$	$\epsilon(\text{Se-Se}) = 192$	$\epsilon(\text{Br-Br}) = 193$
$\epsilon(\text{Sn-Sn}) = 151$	---	---	$\epsilon(\text{I-I}) = 151$

Energies d'enllaç  $\sigma$  E-E en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

3) En els grups 14, 15 i 16, disminueix la tendència a formar enllaços  $\pi$  en passar del segon al tercer període i superiors. Aquest fet s'explica per la disminució de la integral de recobriment entre els orbitals p<sub>x</sub> i p<sub>x</sub> per una banda i els orbitals p<sub>y</sub> i p<sub>y</sub> per altra, si es considera que l'eix interatòmic és l'eix z, en passar del segon període al tercer període i superiors.



4) Els elements dels grups 1 al 18 del tercer període i superiors poden expansionar l'octet cosa que no poden fer els del segon període. Des del punt de vista de la teoria d'enllaç-valència, l'expansió de l'octet s'explica per la participació dels orbitals atòmics  $nd$  de la capa de valència dels àtoms d'aquests elements en la formació d'orbitals atòmics híbrids.

**IV) Relacions de grup:** Per als elements normals destaquen: 1) L'augment del caràcter metàl·lic en baixar en un grup. 2) La discontinuïtat de les propietats químiques de l'element del primer període, en relació, a les de l'element del segon període (en els grups 1 i 18), i la discontinuïtat de les propietats químiques de l'element del segon període en relació a les dels elements del tercer període i superiors. 3) La variació de les propietats químiques de forma més uniforme a partir de l'element del tercer període. Per als elements del bloc d destaquen: 1) La diferència entre les propietats químiques de l'element de la primera sèrie en relació a l'element de la segona sèrie. Aquesta diferència en les propietats químiques és conseqüència de l'augment de volum que es produeix en passar del període 4 al període 5. 2) La similitud de propietats químiques entre l'element de la segona sèrie i el de la tercera sèrie a partir del grup 4. Aquest fet és conseqüència de la contracció dels lantànids que produeix que aquests elements presentin volums atòmics molt similars.

**V) Relacions diagonals:** Els parells de cations  $\text{Li}^+$  i  $\text{Mg}^{2+}$ , i  $\text{Be}^{2+}$  i  $\text{Al}^{3+}$ , presenten una relació  $r_{\text{catió}}/r_{\text{catió}}$  molt similar. Aquest fet produeix que la química del liti(I) sigui similar a la del magnesi(II) i la del beril·li(II) sigui similar a la de l'alumini(III). Noteu per exemple que mentre que els òxids de liti i magnesi són bàsics els òxids de beril·li i alumini són amfòters.

**VI) Analogies entre els grups A i B:** Hi ha una similitud química entre els elements d'un grup B i els elements del corresponent grup A. Així, els elements dels grups IB, IIB i IIIB formen cations monovalents ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ), divalents ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Hg}^{2+}$ ) i trivalents ( $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  i  $\text{Ac}^{3+}$ ), respectivament, com els elements metàl·lics dels grups IA, IIA i IIIA. Els elements del grup IVB formen compostos que presenten similituds amb els del grup IVA, per exemple el  $\text{TiCl}_4$  és un compost molecular de geometria tetraèdrica, com el metà o els tetrahalurs de carboni. Els elements dels grups VB, VIB i VIIB formen oxoanions, com el  $\text{VO}_3^-$ , el  $\text{CrO}_4^{2-}$  i el  $\text{MnO}_4^-$ , equivalents als oxoanions  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{ClO}_4^-$  dels grups VA, VIA i VIIA. Els metalls dels grups VIIIB de la segona i tercera sèrie transició són bastant inerts químicament i s'anomenen metalls nobles. Noteu que els elements del grup VIIIA són els gasos nobles.

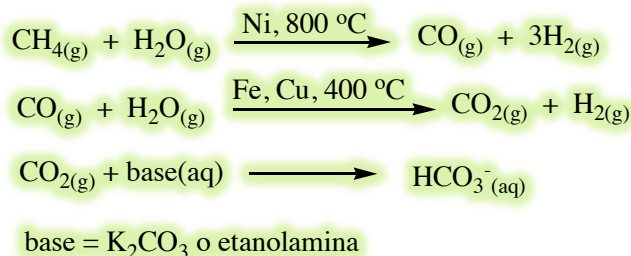
VII) **Caràcter iònic-covalent de l'enllaç en les combinacions binàries dels elements químics:** El caràcter iònic-covalent de les combinacions binàries dels elements químics depèn del caràcter metàl·lic - no metàl·lic dels elements que es combinen. Així un element no metàl·lic quan es combina amb un element metàl·lic forma un compost iònic i quan dos elements no metàl·lics es combinen entre si formen un compost covalent. Noteu que en les combinacions binàries metall - no metall el caràcter covalent augmenta amb l'estat d'oxidació del metall. Aquest fet es relaciona amb l'augment del caràcter polaritzant del centre metàl·lic a mesura que augmenta el seu estat d'oxidació. Per exemple, el MnO forma un cristall iònic, el MnO<sub>2</sub> forma un cristall iònic-covalent i el Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> forma un cristall molecular. Aquesta gradació s'explicaria per l'augment del caràcter polaritzant dels hipotètics cations Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>4+</sup> i Mn<sup>7+</sup> que formarien aquests òxids. Noteu que el caràcter àcid d'un òxid augmenta amb el seu caràcter covalent. Aquest fet explica, les següents gradacions àcides: el CO<sub>2</sub> és més àcid que el SiO<sub>2</sub> o el CrO és un òxid bàsic, el Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és un òxid amfòter i el CrO<sub>3</sub> és un òxid àcid.

## Tema 5. Química Descriptiva.

### 5.1. Hidrogen.

**I) Propietats i estat natural:** Els àtoms d'hidrogen presenten la configuració electrònica  $1s^1$  i es poden presentar en tres formes isotòpiques  $^1\text{H}$  (H o protó),  $^2\text{H}$  (D o deuteri) i  $^3\text{H}$  (T o triti). El 99,85% d'àtoms d'hidrogen són de  $^1\text{H}$ , i el 0,15% de  $^2\text{H}$ . El triti és molt poc abundant. A la natura es presenta combinat, bàsicament en forma d'aigua ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Lliure és un gas constituït per molècules diatòmiques de fórmula  $\text{H}_2$ . L'hidrogen no es pot classificar ni com un halogen ni com un alcalí. La configuració  $1s^1$  dels àtoms d'hidrogen, l'hi confereixen propietats d'ambdós tipus d'elements. Per exemple, com en el cas dels halògens, està constituït per molècules diatòmiques amb un enllaç senzill i forma una gran varietat de compostos moleculars en els quals s'uneix mitjançant un enllaç senzill a àtoms d'elements no metàl·lics i també es presenta en forma de l'anió hidrur equivalent a l'anió halur dels halògens; però forma el catió protó, equivalent als cations monovalents dels alcalins.

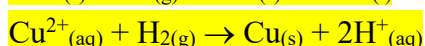
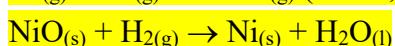
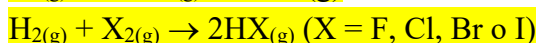
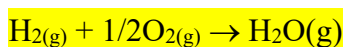
**II) Mètodes d'obtenció i reactivitat:** L'hidrogen a escala industrial s'obté per reacció entre alcans de massa molecular baixa, presents en el gas natural o que s'obtenen del cracking del petroli, i aigua. Aquesta reacció està catalitzada pel níquel metàl·lic i es produeix a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , i dóna lloc a la formació de  $\text{CO}$  i  $\text{H}_2$ . Els gasos calents de  $\text{CO}$  i  $\text{H}_2$  es refreden a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  i es fan reaccionar amb més aigua amb un catalitzador de ferro i coure per formar  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2$ . Finalment, el  $\text{CO}_2$  s'elimina fent bombollear els gasos per una solució bàsica de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  o d'etanolamina (Figura). Alternativament, l'hidrogen es pot obtenir de l'electròlisi d'una solució aquosa acidificada.



A escala de laboratori l'hidrogen es prepara per reacció entre el cinc metàl·lic i l'àcid clorhídric diluït, segons la reacció de la Figura.



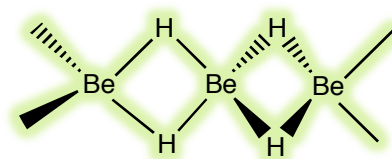
L'hidrogen reacciona de forma violenta amb l'oxigen i els halògens i redueix òxids metàl·lics. També quan es fa bombollear per solucions que contenen cations metàl·lics, els redueix (Figura).



**III) Hidrurs:** L'hidrogen es combina amb la majoria d'elements metàl·lics i no metàl·lics per formar els corresponents hidrurs. Els hidrurs es classifiquen en funció de l'enllaç que presenten en estat sòlid en moleculars, covalents, salins i intersticials.

**Hidrurs moleculars:** Els elements no metàl·lics formen amb l'hidrogen hidrurs moleculars que estan constituïts per molècules, que en estat sòlid estan unides per forces de London o de van der Waals. Els hidrurs dels elements no metàl·lics més electronegatius (N, O, F) formen en estat líquid i en estat sòlid enllaç d'hidrogen. Els hidrurs moleculars més importants són els halurs d'hidrogen (HX, X = F, Cl, Br, I), l'aigua (H<sub>2</sub>O), el peròxid d'hidrogen (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), el sulfur d'hidrogen (H<sub>2</sub>S), l'amoniac (NH<sub>3</sub>), la hidrazina (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), la fosfina (PH<sub>3</sub>), el diborà (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) i els hidrocarburs, que constitueixen la base de la química orgànica. Les propietats químiques dels hidrurs moleculars són molt variades, per exemple: El HF és un àcid protònic i una base de Lewis, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> és una base de Lewis i un agent oxidant feble, i el N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> és una base de Lewis i un agent reductor feble (s'oxida a N<sub>2</sub>). A més a més, el bor i l'alumini formen hidrurocomplexos de fórmula M[BH<sub>4</sub>] o M[AlH<sub>4</sub>] (M = Li o Na,) que són donadors d'anions hidrur i actuen com a agents reductors.

**Hidrurs covalents:** El beril·li i l'alumini formen hidrurs covalents. L'hidrur de beril·li (BeH<sub>2</sub>)<sub>∞</sub> presenta una estructura 1D covalent infinita formada a partir d'enllaços de tres centres i dos electrons H...Be...H (Figura). Per a l'hidrur d'alumini també es proposa una estructura covalent polimèrica (AlH<sub>3</sub>)<sub>∞</sub>. Cal indicar que en estat gas s'han detectat molècules monòmeres de fórmula AlH<sub>3</sub> i dímeres de fórmula Al<sub>2</sub>H<sub>6</sub> similars al borà i al diborà.

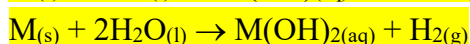


**Hidrurs salins:** Els alcalins i alcalinoterris formen amb l'hidrogen hidrurs iònics de fórmula MH i MH<sub>2</sub>. Aquests hidrurs iònics contenen anions hidrur i cations alcalins M<sup>+</sup> o alcalinoterris M<sup>2+</sup> a la seva estructura. Aquests hidrurs són bons agents reductors i els que s'utilitzen més com a agents reductors són l'hidrur de sodi (NaH) i l'hidrur de calci (CaH<sub>2</sub>).

**Hidrurs intersticials:** Els elements del bloc d formen hidrurs moleculars, com el [ReH<sub>9</sub>]<sup>2-</sup>, i hidrurs intersticials. Els hidrurs intersticials són no estequiomètrics, es formen per reacció entre l'hidrogen i alguns metalls del bloc d. L'estructura dels hidrurs intersticials consisteix en un empaquetament compacte d'àtoms metàl·lics amb àtoms d'hidrogen que ocupen forats tetraèdrics. El seu aspecte és metàl·lic i no perden la conductivitat elèctrica.

## 5.2. Elements dels grups 1 i 2 - Alcalins i alcalinoterris -.

I) **Propietats, estat natural, mètodes d'obtenció i reactivitat:** Els elements del grup 1 presenten la configuració electrònica  $ns^1$  a la capa de valència i els del grup 2 la configuració electrònica  $ns^2$ . Tots són metalls molt electropositius, i per tan agents reductors molt enèrgics. Reaccionen amb l'oxigen per formar òxids, peròxids o superòxids (segons el metall i les condicions de reacció). També, reaccionen amb hidrogen o halògens per formar els corresponents hidrurs o halurs alcalins de fórmula MX (M = Li, Na, K, ...; X = H, F, Cl, Br o I) i alcalinoterris de fórmula  $MX_2$  (M = Be, Mg, Ca, ...; X = H, F, Cl, Br o I). El liti, el beril·li i el magnesi reaccionen lentament amb aigua, però la resta d'alcalins i d'alcalinoterris reaccionen de forma violenta amb aigua. Les reaccions dels alcalins i dels alcalinoterris amb aigua produeixen els corresponents hidròxids i hidrogen, segons les reaccions de la Figura.



Els metalls alcalins, i en menys extensió els alcalinoterris, es dissolen en amoníac líquid formant solucions paramagnètiques de color blau que contenen cations alcalins o alcalinoterris solvatats i electrons solvatats (Figura). Els metalls alcalins i els alcalinoterris es manipulen en atmosfera inerta o submergits en èter de petroli (una mescla d'alcans) per tal d'evitar el seu atac per l'aigua o per l'oxigen.

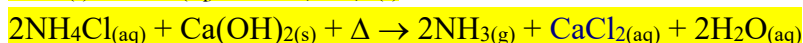
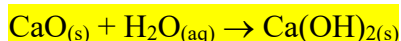
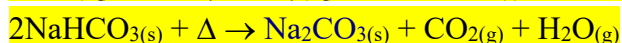
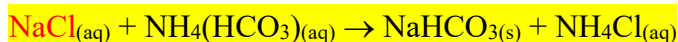
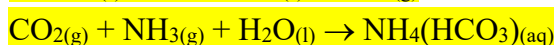
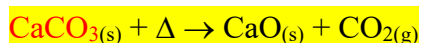


Els compostos dels alcalins i dels alcalinoterris són iònics en un grau molt elevat, però els de liti, magnesi i beril·li presenten caràcter iònic-covalent, en els que en una sèrie de compostos comparables augmenta la covalència en el sentit: compostos de liti(I)  $\approx$  compostos de magnesi(II) < compostos de beril·li(II). D'acord amb aquesta seqüència s'observa que l'òxid de beril·li és amfòter, però els òxids de liti i magnesi són bàsics. Aquest fet està d'acord amb el caràcter més polaritzant del catió beril·li(II) en relació als cations liti(I) i magnesi(II). També, la similitud del caràcter polaritzant dels cations  $Li^{1+}$  i  $Mg^{2+}$ , i  $Be^{2+}$  i  $Al^{3+}$  explica la relació diagonal que s'observa entre els compostos de liti(I) i de magnesi(II) per una banda, i els de beril·li(II) i d'alumini(III) per altra banda.

Els elements alcalins i alcalinoterris es presenten combinats a la natura en forma de diferents sals, com NaCl, KCl,  $CaCO_3$ ,...; i els metalls lliures s'obtenen per processos de reducció electroquímics o químics molt enèrgics. Per exemple el sodi es prepara per electròlisi d'una mescla fosa de NaCl i  $CaCl_2$ ; i el potassi fent reaccionar a temperatura elevada i contra corrent clorur de potassi i sodi metàl·lic.

**II) Principals compostos dels alcalins i dels alcalinoterris:** Els principals compostos dels alcalins i dels alcalinoterris des d'un punt de vista de les seves aplicacions industrials o en un laboratori químic són: NaCl, NaOH, KOH, CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>, NaH i CaH<sub>2</sub>.

El NaCl és el producte de partida per a l'obtenció del clor (secció 5.7). El CaCO<sub>3</sub> i el CaSO<sub>4</sub> es comenten en les seccions 5.4 i 5.6. El NaOH i el KOH són bases fortes. Una solució aquosa de NaOH s'obté al final de l'electròlisi d'una solució aquosa de NaCl en el procés de producció del clor, si a la cuba electrolítica es substitueix la solució aquosa de clorur de sodi per una solució aquosa de clorur de potassi, al final de l'electròlisi s'obté una solució de KOH. Concentrant aquestes solucions finalment precipiten l'hidròxid de sodi o l'hidròxid de potassi. L'òxid de calci (la flor de calç) i l'hidròxid de calci (la calç morta) presenten aplicació en la construcció. El carbonat de sodi s'utilitza per realitzar fusions alcalines, i també és una base que s'utilitza en els laboratoris químics. L'hidrogen carbonat de sodi s'utilitza com a un antiàcid en farmàcia. El carbonat de sodi i l'hidrogen carbonat de sodi es preparen a escala industrial en el procés Solvay (Figura). El clorur de calci i el sulfat de sodi anhidres s'utilitzen com a agents deshidratants, i l'òxid de calci per eliminar traces d'àcid o l'aigua de solvents orgànics. El NaH i el CaH<sub>2</sub> s'utilitzen com a agents reductors enèrgics tant en el laboratori com en la indústria metal·lúrgica.

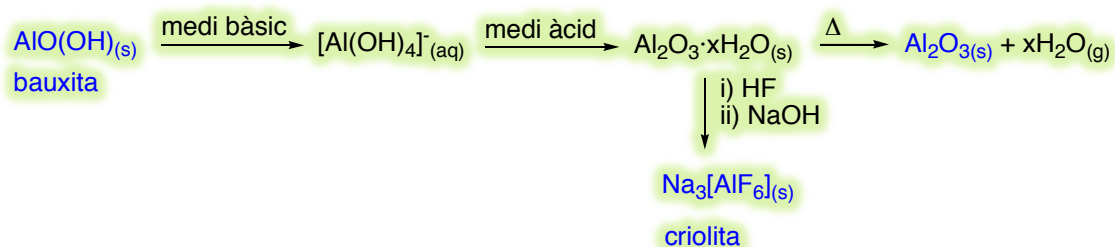


**Reacció global del procés Solvay:  $\text{CaCO}_3 + 2\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2$**

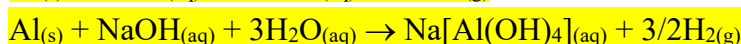
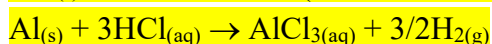
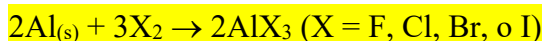
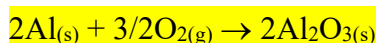
### 5.3. Elements del Grup 13 - bor i alumini -.

**I) Propietats, formes al·lotròpiques, estat natural, mètodes d'obtenció i reactivitat:** Els elements d'aquest grup presenten la configuració electrònica ns<sup>2</sup>np<sup>1</sup> a la capa de valència. El bor es classifica com un semimetall pel seu color gris, encara que la resta de les seves propietats corresponen a les d'un no metall. El bor presenta una gran varietat de formes al·lotròpiques covalents 3D que es generen a partir d'icosaedres de fórmula B<sub>12</sub>. L'alumini, el gal·li, l'indi i el tal·li són metalls. Aquests elements es presenten a la natura combinats formant borats, en el cas del bor, i òxid d'alumini i aluminosilcats, en el cas de l'alumini. Els compostos de Tl(III) són oxidants molt enèrgics i es redueixen fàcilment a compostos de Tl(I). L'efecte del parell inert explica aquest fet.

L'alumini és un metall de baixa densitat, conductor tèrmic i resistent a la corrosió. Aquestes propietats fan que aliatges d'alumini amb petites quantitats d'altres metalls (que modulen les propietats de l'alumini) s'utilitzin per fabricar contenidors i components de cotxes, vaixells i avions. L'alumini s'obté per electròlisi d'una mescla fosa d'òxid d'alumini(III) ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) i criolita {hexafluoruroaluminat(III) de sodi, ( $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ )}. Aquest procés consumeix molta energia elèctrica. L'òxid d'alumini(III) i la criolita es preparen a partir de la bauxita que és un mineral de fórmula  $\text{AlO}(\text{OH})$  segons les reaccions de la Figura.



L'alumini és un metall molt electropositiu ( $\epsilon^{\text{Al}^{3+}}_{\text{Al}} = -1,66\text{V}$ ) però no reacciona amb aigua, ja que una pel·lícula d'òxid d'alumini(III) impedeix el contacte directe entre el metall i els protons de l'aigua. L'alumini reacciona directament amb l'oxigen a alta temperatura i amb els halògens en fred, i s'ataca amb àcid clorhídric o amb una solució d'hidròxid de sodi, segons les reaccions de la Figura.



**II) Principals compostos de bor i d'alumini:** Els principals compostos de bor i alumini són el diborà ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ), els tetrahidruoborats de liti i de sodi ( $\text{M}[\text{BH}_4]$ ;  $\text{M} = \text{Li}$  o  $\text{Na}$ ), els tetrahidruoaluminats de liti i de sodi ( $\text{M}[\text{AlH}_4]$ ;  $\text{M} = \text{Li}$  o  $\text{Na}$ ), els trihalurs de bor ( $\text{BX}_3$ ,  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  o  $\text{I}$ ), l'òxid d'alumini(III), l'àcid bòric  $[\text{B}(\text{OH})_3]$  i els aluminosilicats. Els aluminosilicats es comenten a la **secció 5.4**.

El diborà és un compost deficient d'electrons (l'estructura s'ha comentat en la **secció 2.9**) i les seves principals característiques químiques són el seu caràcter reductor i d'àcid de Lewis. Els tetrahidruoborats i tetrahidruoaluminats de sodi i de liti s'utilitzen com a agents reductors (són fonts d'anions hidrur). L'estructura dels trihalurs de bor s'ha comentat en la **secció 2.9**. La seva principal característica química és que són àcids de Lewis.

El principal mineral de l'òxid d'alumini(III) és el corindó que és incolor i correspon a un empaquetament hexagonal compacte d'anions òxid amb dos terços dels forats octaèdrics ocupats per cations alumini(III). Si a l'estructura del corindó es substitueixen cations alumini(III) per altres cations di, tri o tetravalents es formen diferents gemmes, com el robí que és de color vermell per la presència de cations crom(III). Una forma hidratada de l'òxid d'alumini(III) de fórmula  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , que s'anomena alúmina i es prepara tractant una solució aquosa d'alumini(III) amb una solució aquosa d'amoniac, s'utilitza com a agent absorbent i com a fase estacionària en les tècniques cromatogràfiques. L'alúmina també s'utilitza com a antiàcid en farmàcia.

L'àcid bòric és un àcid molt dèbil poc soluble en aigua que actua com a àcid captant anions hidròxid de l'aigua. La seva solubilitat en aigua augmenta en medi bàsic, ja que aleshores s'estableix el següent equilibri:  $\text{B(OH)}_{3(s)} + \text{OH}^-_{(aq)} \leftrightarrow [\text{B(OH)}_4]^-_{(aq)}$ .

#### 5.4. Elements del grup 14 – carboni, silici, germani, estany i plom -

**I) Propietats, formes al·lotròpiques, estat natural, mètodes d'obtenció i reactivitat:** Els elements d'aquest grup presenten la configuració electrònica  $ns^2np^2$  a la capa de valència. El carboni és un no metall, el silici i el germani són semimetalls, i l'estany i el plom són elements metàl·lics. Aquesta variació de les propietats no metàl·liques – metàl·liques s'explica mitjançant la teoria de bandes (secció 3.6).

El carboni presenta dos formes al·lotròpiques covalents, el carboni diamant i el carboni grafit, i diferents formes al·lotròpiques moleculars que s'anomenen fularens, la més important d'aquestes és el  $\text{C}_{60}$  (secció 4.22). El carboni diamant presenta una estructura 3D en la qual cada àtom de carboni presenta una hibridació  $sp^3$  i s'enllaça mitjançant enllaços senzills carboni-carboni a quatre àtoms de carboni més. El carboni diamant és incolor, molt dur i conductor tèrmic. S'utilitza en joieria i en eines de gravació o de tallar. El carboni grafit presenta una estructura 2D formada per una xarxa d'àtoms de carboni amb hibridació  $sp^2$  que s'uneixen entre si mitjançant enllaços senzills carboni-carboni. A més aquesta xarxa presenta un sistema  $\pi$  deslocalitzat. L'estructura 3D correspon a un empaquetament ABAB ... de les capes de manera que àtoms alternats de la capa B es situen sobre els centres dels hexàgons de la capa A, i les capes estan unides entre si mitjançant forces de London. El carboni grafit és de color gris, condueix l'electricitat i és fàcilment exfoliable. A escala industrial, s'utilitza per fabricar elèctrodes i com a lubricant.



El carboni a la natura es presenta combinat o lliure. Combinat forma part dels éssers vius, del  $\text{CO}_2$ , de carbonats, principalment de carbonat de calci ( $\text{CaCO}_3$ ), i dels hidrocarburs presents en el petroli i en el gas natural. També es presenta lliure en forma de carbó (substància fòssil formada a partir de vegetació morta en un procés anaeròbic en el període carbonífer), carboni grafit i carboni diamant. El carbó també es pot preparar mitjançant la combustió incompleta de la fusta i quan es tracta a alta temperatura en absència d'aire produeix el carbó de coc (similar al carboni grafit) que s'utilitza com a agent reductor en la indústria metal·lúrgica.

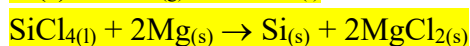
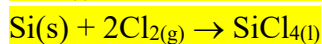
La combustió de combustibles fòssils per produir energia genera grans quantitats de  $\text{CO}_2$  i l'augment de la concentració de  $\text{CO}_2$  a l'atmosfera produeix l'efecte hivernacle. Els combustibles fòssils contenen petites quantitats de sofre i nitrogen i en cremar-los produeixen diòxid de sofre ( $\text{SO}_2$ ) i òxids de nitrogen ( $\text{NO}$  i  $\text{NO}_2$ ) que són els responsables de la pluja àcida.

El silici i el germani presenten l'estructura del carboni diamant, l'estany presenta una forma al·lotròpica amb estructura carboni diamant i un altre amb una estructura metal·lica. El silici es presenta combinat formant silicats que són els components de molts minerals. L'estany i el plom són metalls electropositius. L'estany s'ataca amb clorhídric i el plom amb àcid nítric diluït (Figura). El plom es passiva amb àcid clorhídric diluït, ja que precipita clorur de plom que es diposita sobre la superfície del metall.



El plom és un metall tòxic que pot contaminar l'aire o l'aigua, les sals de plom(II) són poc solubles però petites concentracions de Pb(II) en aigua són tòxiques. Metalls tòxics que s'utilitzen a la indústria química són també el mercuri i el crom. L'efecte del parell inert produeix que els compostos de Pb(IV) siguin oxidants molt enèrgics i que es redueixin fàcilment a compostos de Pb(II).

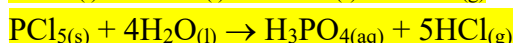
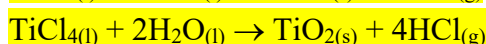
El silici es prepara per reducció de la sílice amb carbó de coc en un forn elèctric. El silici impur de la reducció anterior es tracta amb clor per obtenir el tetraclorur de silici que es destil·la i es redueix amb magnesi metall per obtenir silici d'alta puresa, segons les reaccions de la Figura. El silici d'alta puresa es pot refinar pel mètode de fusió per zones quan es necessita silici molt pur com en el cas de la indústria informàtica. El mètode de purificació per zones consisteix a passar una flama molt energètica al llarg d'una barra metal·lica de manera que es produeixen una sèrie d'equilibris líquid – sòlid. El resultat és que les impureses s'acumulen en l'extrem de la barra més calent.



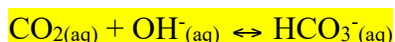
**II) Hidrurs i halurs:** El carboni presenta una gran tendència a la concatenació (formació de cadenes mitjançant enllaços senzills carboni-carboni) i forma una gran varietat d'hidrocarburs que constitueixen la base de la Química Orgànica. El silici presenta una menor tendència a la concatenació que el carboni però es coneixen compostos com el disilà que és equivalent a l'età. Del carboni i del silici es coneixen tots els tetrahalurs. El germani, l'estany i el plom poden formar dihalurs o tetrahalurs, però el plom no pot formar ni el tetrabromur ni el tetraiodur de plom(IV) pel caràcter d'oxidant fort que presenta el plom(IV).

Els fluorocloroalcans de cadena curta (alcans de cadena curta amb substituents cloro o fluoro) que s'utilitzen en sistemes de refrigeració o de propulsió són responsables de la destrucció de la capa d'ozó de l'estratosfera.

Els halurs de metalls i no metalls amb un caràcter covalent elevat reaccionen de forma violenta amb l'aigua per formar el corresponent òxid i halur d'hidrogen. Exemples d'aquestes reaccions es mostren a la Figura.



**III) Òxids:** Els principals òxids d'aquest grup són el CO, el CO<sub>2</sub>, i el SiO<sub>2</sub>. El CO i el CO<sub>2</sub> s'obtenen per combustió del carboni depenent de l'estequiometria de la reacció. El CO és un gas incolor, verinós, poc soluble en aigua i que no presenta propietats àcid-base. El CO<sub>2</sub> és un gas incolor, lleugerament soluble en aigua on forma el CO<sub>2</sub> hidratat, el qual es comporta com a un àcid feble ja que capta OH<sup>-</sup> de l'aigua, segons la reacció:  $\text{CO}_{2(aq)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(aq)} \leftrightarrow \text{HCO}_3^-(aq) + \text{OH}^-(aq)$ . La solubilitat del CO<sub>2</sub> augmenta notablement en medi bàsic per les reaccions d'equilibri àcid-base de la Figura.

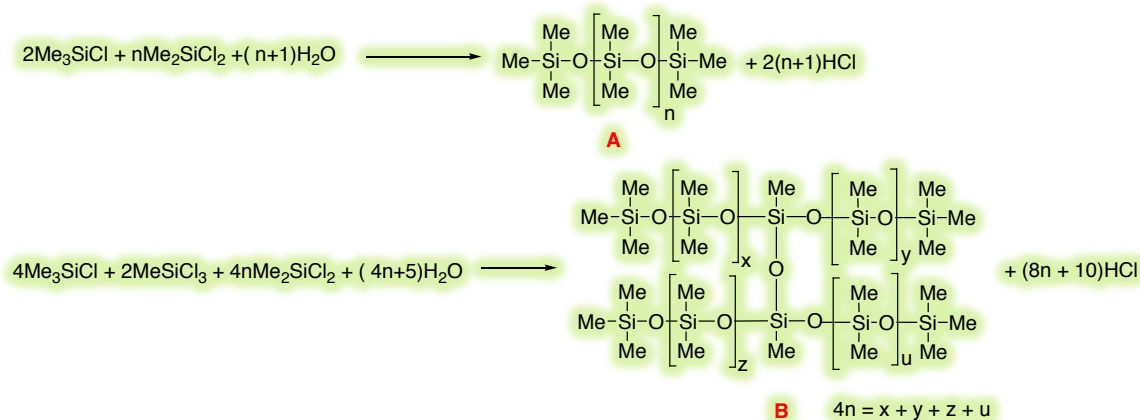


El CO<sub>2</sub> en el laboratori s'obté en el laboratori tractant el marbre (carbonat de calci) amb àcid clorhídric diluït, segons la reacció:  $\text{CaCO}_{3(s)} + 2\text{HCl}_{(aq)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + \text{CaCl}_{2(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(aq)}$ .

El SiO<sub>2</sub> es troba a la natura en forma de diferents minerals, el més important és el quarz que s'utilitza per fabricar lents òptiques. Una forma hidratada del diòxid de silici de fórmula SiO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O, que s'anomena gel de sílice i es prepara acidificant una solució aquosa de silicat de sodi, s'utilitza com a agent absorbent i com a fase estacionària en les tècniques cromatogràfiques.

**IV) Oxosals:** Les oxosals més importants d'aquest grup són els carbonats i els silicats. La majoria de carbonats són insolubles, excepte els dels alcalins. El carbonat de sodi i l'hidrogencarbonat de sodi ( $\text{NaHCO}_3$ ) s'han comentat en la **secció 5.2**. El mabre és una de les formes en què es presenta el carbonat de calci a la natura. Els silicats i els aluminosilicats són els components més abundants de l'escorça de la terra i són molt importants a escala industrial, ja que les indústries del ciment, la ceràmica i el vidre es basen en la química d'aquests compostos. Els silicats presenten una gran varietat d'estructures en les quals s'observen subestructures anióniques covalents OD, 1D o 2D que es generen a partir d'anions tetraèdrics  $\text{SiO}_4^{4-}$  per compartició dels seus vèrtexs (Figura). Quan les unitats  $\text{SiO}_4^{4-}$  comparteixen tots els vèrtexs es generen les diferents estructures del  $\text{SiO}_2$ . Els aluminosilicats deriven de les formes del  $\text{SiO}_2$  per substitució d'àtoms de silici per àtoms d'alumini. Alguns d'aquests aluminosilicats presenten estructures 3D molt obertes (com la zeolita), la qual cosa els hi confereix propietats absorbents molt importants.

**V) Silicones:** Tractant silici amb clorur de metil ( $\text{MeCl}$ ) a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  i utilitzant com a catalitzador pols de coure metàl·lic s'obté una mescla de  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (**I**),  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  (**II**) i  $\text{MeSiCl}_3$  (**III**), entre altres productes, sent el producte principal de la reacció  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ . Els clorometil silans **I**, **II** i **III** són líquids i es poden separar per destil·lació. La hidròlisi de mescles d'**I** i **II** produeix polímers lineals (compostos **A**) i la hidròlisi de mescles d'**I**, **II** i **III** produeix polímers lineals entrecreuat (compostos **B**) (Figura). Els compostos **A** i **B** s'anomenen silicones i les seves propietats es poden regular segons els valors de  $n$  i el grau d'entrecreuament de les cadenes.

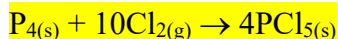
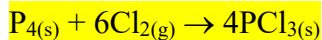
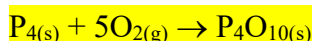
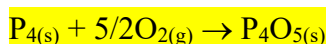


Les silicones són materials hidròfugs i molt resistents tèrmicament, sí són líquides són viscoses i si són sòlides són elàstiques. Les silicones s'utilitzen com lubricants i per segellar i aïllar de l'aigua. Silicones d'alta pureza i de plasticitat adequada també s'utilitzen en cirurgia estètica.

### 5.5. Elements del grup 15 – nitrogen i fòsfor -.

I) Propietats, formes al·lotròpiques, estat natural, mètodes d'obtenció i reactivitat: Els àtoms dels elements d'aquest grup presenten la configuració electrònica  $ns^2np^3$  a la capa de valència. El nitrogen és un gas constituït per molècules diatòmiques que presenten un enllaç triple nitrogen – nitrogen. Aquest fet explica que la molècula de dinitrogen sigui molt estable i per tant molt poc reactiva. El nitrogen és el principal component de l'aire (78 % del volum) i s'obté mitjançant la liquació de l'aire i la posterior destil·lació fraccionada de l'aire líquid. El nitrogen gas s'utilitza quan es necessita una atmosfera inerta, i el nitrogen líquid per disminuir l'evaporació de l'heli líquid i per mantenir en bones condicions mostres biològiques.

El fòsfor presenta tres formes al·lotròpiques: el fòsfor blanc, el fòsfor vermell i el fòsfor negre. El primer és un sòlid molecular constituït per molècules tetraèdriques de fórmula  $P_4$  (Figura), mentre que el fòsfor vermell i el fòsfor negre són sòlids amb estructures covalents 3D i 2D, respectivament (secció 4.22). El fòsfor blanc és verinós i s'absorbeix per la pell, i és la forma al·lotròpica més reactiva del fòsfor. Així, reacciona de forma violenta amb l'oxigen i els halògens formant els corresponents òxids i halurs en estat d'oxidació +III o +V, depenent de l'estequiometria de la reacció (Figura).

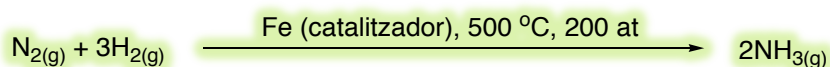


El fòsfor a escala industrial es prepara per reducció del fosfat de calci amb carbó de coc en presència de sílice en un forn elèctric a alta temperatura segons la reacció de la Figura. Els vapors de fòsfor blanc que s'obtenen es refreden amb aigua per tal de condensar el fòsfor blanc.

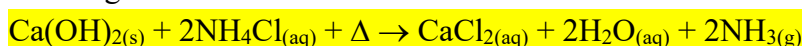


L'arsènic, l'antimoni i el bismut presenten estructures covalents 2D similars a les del fòsfor negre, en les que augmenta el caràcter metàl·lic de l'arsènic al bismut. Noteu que el bismut és un element metàl·lic i que l'efecte del parell inert produeix que els compostos de Bi(V) siguin oxidants molt enèrgics i es redueixen fàcilment a compostos de Bi(III).

**II) Hidrurs:** El principal hidrur d'aquest grup és l'amoníac ( $\text{NH}_3$ ). L'amoníac a nivell industrial es prepara mitjançant una reacció catalitzada per ferro entre el nitrogen i l'hidrogen (procés Haber – Figura).



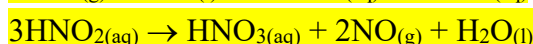
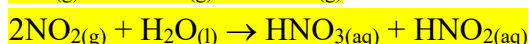
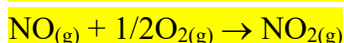
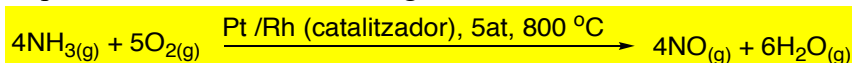
L'amoníac és un gas d'olor penetrant, verinós i molt soluble en aigua. En solució aquosa es comporta com a una base dèbil segons l'equilibri:  $\text{NH}_{3(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \leftrightarrow \text{NH}_4^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$ . En el laboratori l'amoníac gas es prepara fent reaccionar en calent òxid de calci amb una solució aquosa concentrada de clorur d'amoní, segons la reacció de la Figura.



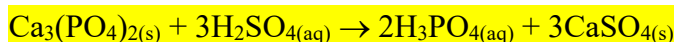
L'amoníac és la base dèbil que trobem més freqüentment en el laboratori i a nivell industrial s'utilitza en grans quantitats per preparar fertilitzants i explosius.

**III) Òxids:** Els principals òxids són l'òxid de nitrogen(II) ( $\text{NO}$ ), l'òxid de nitrogen(IV) ( $\text{NO}_2$ ) i l'òxid de fòsfor(V) ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ). L'òxid de nitrogen(II) i l'òxid de nitrogen(IV) són productes de reducció de l'àcid nítric. El  $\text{NO}$  i el  $\text{NO}_2$  es presenten en estat gas en condicions ambientals, el  $\text{NO}$  és incolor i el  $\text{NO}_2$  és de color marró. El  $\text{NO}$  és paramagnètic tant en estat líquid com en estat gas i s'oxida en contacte amb l'aire a  $\text{NO}_2$ . L'òxid de nitrogen(IV) en estat líquid es diamagnètic i està constituït per molècules de fórmula  $\text{N}_2\text{O}_4$ . En estat gas presenta un equilibri entre les molècules de fórmula  $\text{N}_2\text{O}_4$  i les molècules de fórmula  $\text{NO}_2$  segons l'equació:  $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{g})} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(\text{g})}$ . El  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  és un sòlid molecular de color blanc que reacciona amb aigua per formar l'àcid fosfòric i s'utilitza com a agent deshidratant.

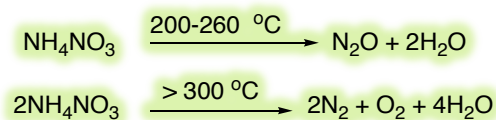
**IV) Oxoàcids:** Els principals oxoàcids d'aquest grup són l'àcid nítrós ( $\text{HNO}_2$ ), l'àcid nítric ( $\text{HNO}_3$ ) i l'àcid fosfòric ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). L'àcid nítrós no és estable i experimenta una reacció d'autooxidació-reducció que produeix àcid nítric i  $\text{NO}$ . L'àcid nítrós s'oxida o redueix fàcilment amb agents oxidants o reductors adequats, a àcid nítric o monòxid de nitrogen ( $\text{NO}$ ), respectivament. En medi bàsic, l'àcid nítrós forma l'anió nitrit que és estable. L'àcid nítric és un oxidant fort i el producte de reducció depèn de les condicions de reacció. Així concentrat i calent es redueix a  $\text{NO}_2$  i diluït es redueix a  $\text{NO}$ . L'àcid nítric ataca a la majoria d'elements químics, excepte els metalls més nobles, com el platí. Alguns elements químics en contacte amb el nítric es passiven, com l'alumini i el ferro. A escala industrial, l'àcid nítric es prepara mitjançant el procés Ostwald, segons la seqüència de reaccions de la Figura.



L'àcid fosfòric és un àcid dèbil tripròtic i es prepara fent reaccionar fosfat de calci amb àcid sulfúric diluït, segons la reacció de la Figura.



**V) Oxosals:** Les principals oxosals d'aquest grup són els nitrats i els fosfats. Els nitrats són solubles en aigua i els fosfats són insolubles en aigua, excepte els fosfats dels alcalins que són solubles. El nitrat d'amoni s'utilitza com fertilitzant, encara que s'ha de manipular amb molta precaució, ja que experimenta reaccions d'autooxidació-reducció explosives (Figura).



Els fosfats s'utilitzen per a la producció de fertilitzants i detergents. Una concentració elevada de fosfats, nitrats i de catió amoni en rius i llacs produeix un augment de la població de bacteris i de vegetals de manera que disminueix la concentració d'oxigen en aigua, la qual cosa pot produir el col·lapse del seu ecosistema.

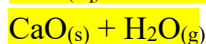
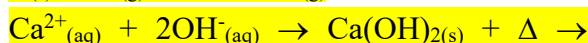
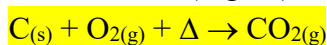
## 5.6. Elements del grup 16 – oxigen i sofre -.

**I) Propietats, formes al·lotròpiques, estat natural, mètodes d'obtenció i reactivitat:** Els àtoms dels elements del grup 16 presenten la configuració electrònica  $ns^2np^4$  a la capa de valència. Aquest fet i la preferència per la formació d'enllaços  $\sigma$  en lloc d'enllaços  $\pi$  en passar del segon període al tercer període i superiors, explica les diferents formes al·lotròpiques en les quals es presenten. Així, l'oxigen en forma lliure es presenta en forma d'un gas constituït per molècules diatòmiques que contenen un enllaç doble oxigen-oxigen. A més a més, l'oxigen presenta una altra forma al·lotròpica molecular, l'ozó, constituït per molècules triatòmiques (secció 4.22). El sofre lliure es presenta en formes al·lotròpiques moleculars constituïdes per molècules cícliques de fórmula  $S_n$  ( $6 \leq n \leq 20$ ), sent el sofre ortoròmbic ( $S_8$ ) el més estable (secció 4.22). El sofre amorf presenta una estructura covalent 1D formada per molècules helicoidals infinites ( $S_\infty$ ) (secció 4.22). El seleni, el tel·luri i el poloni presenten una estructura 1D helicoidal similar a la del sofre amorf, en la que augmenta el caràcter metàl·lic del seleni al poloni.

L'oxigen a la natura es presenta lliure a l'atmosfera en forma d' $O_2$  i a l'estratosfera en forma d'ozó. També es presenta combinat en forma de  $H_2O$  i de diferents minerals com silicats i òxids metàl·lics. L'oxigen s'obté de la liquació i posterior destil·lació fraccionada de l'aire líquid. L'ozó es forma a l'estratosfera per acció de la llum ultra violeta sobre l'oxigen. A escala industrial, l'ozó es prepara mitjançant una descàrrega elèctrica continua en un tub metàl·lic que conté oxigen. L'oxigen és un agent oxidant enèrgic però es lent cinèticament. En canvi, l'ozó és un agent oxidant més enèrgic que l'oxigen i molt més ràpid cinèticament. L'oxigen en estat líquid reacciona de forma violenta amb la matèria orgànica. L'ozó líquid és inestable i pot descompondre de forma explosiva, formant oxigen. L'ozó s'utilitza per desinfectar les aigües minerals comercials.

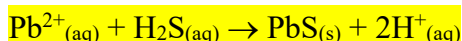
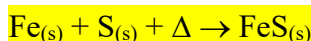
El sofre es presenta en forma lliure en dipòsits minerals o combinat en forma de sulfur d'hidrogen, sulfurs metàl·lics i sulfats metàl·lics. El sofre lliure s'extreu dels seus dipòsits minerals mitjançant el mètode Frasch (Figura).

L'oxigen forma òxids amb la majoria d'elements químics per reacció directa entre els elements. Una via alternativa per preparar òxids metàl·lics és la precipitació d'un hidròxid metàl·lic i la seva posterior deshidratació (Figura).

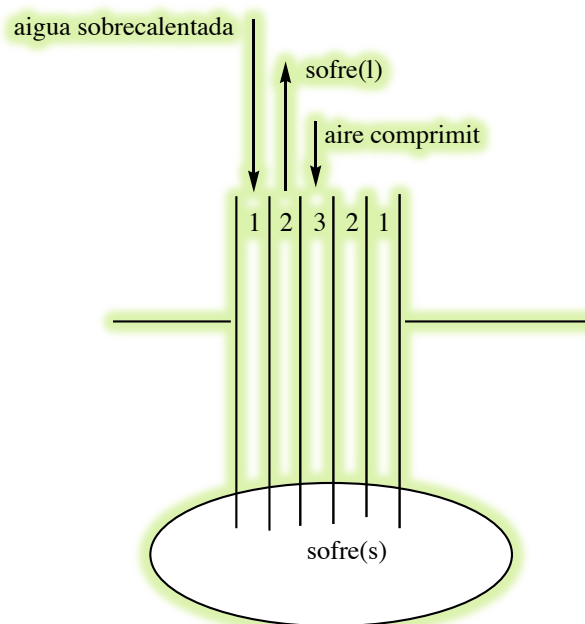


Els òxids es classifiquen segons els tipus de cristall que formen en moleculars ( $\text{CO}_2$ ), covalents ( $\text{SiO}_2$ ) i iònics ( $\text{CaO}$ ). En la [secció 4.22](#) s'ha comentat el caràcter iònic-covalent dels òxids metàl·lics i les seves conseqüències en les seves propietats àcid-base.

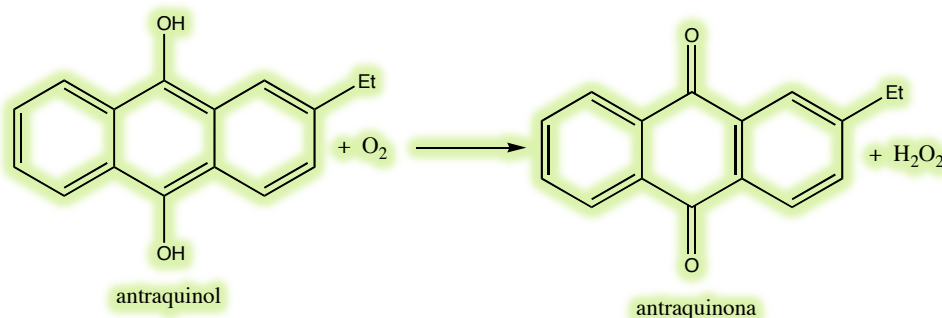
El sofre forma també sulfurs per reacció directa entre els elements tant amb elements metàl·lics com amb elements no metàl·lics. Una via alternativa per preparar sulfurs metàl·lics és la seva precipitació fent bombollear sulfur d'hidrogen a través de solucions que contenen cations metàl·lics (Figura).



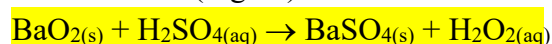
Els sulfurs es classifiquen segons els tipus de cristall que formen en moleculars ( $\text{CS}_2$ ), covalents ( $\text{BeS}$ ) i iònics ( $\text{Na}_2\text{S}$ ). En la [secció 4.22](#) s'ha comentat el caràcter iònic-covalent de les combinacions binàries que són d'aplicació també en els sulfurs.



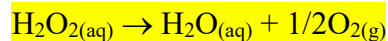
**II) Hidrurs:** Els principals hidrurs del grup 16 són l'aigua ( $\text{H}_2\text{O}$ ), el peròxid d'hidrogen ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) i el sulfur d'hidrogen ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Les propietats de l'aigua com a solvent en les reaccions inorgàniques i les seves propietats àcid-base s'han presentat en la secció 4.4. Només afegirem que en els laboratoris s'utilitza aigua destil·lada o desionitzada per realitzar les reaccions, ja que l'aigua corrent presenta anions i cations en solució, com  $\text{Cl}^-$  i  $\text{Ca}^{2+}$  entre altres. El peròxid d'hidrogen industrialment s'obté segons la reacció de la Figura en la que l'antraquinol s'oxida a antraquinona i l'oxigen es redueix a peròxid d'hidrogen. Quan finalitza la reacció, el peròxid d'hidrogen s'extreu amb aigua i l'antraquinona es redueix a antraquinol amb hidrogen i un catalitzador de pal·ladi.



En el laboratori es pot preparar peròxid d'hidrogen tractant peròxid de bari amb àcid sulfúric diluït (Figura).



L'aigua oxigenada (una solució aquosa de peròxid d'hidrogen) no és molt estable i experimenta autooxidació-reducció a  $\text{H}_2\text{O}$  i oxigen segons la reacció de la Figura.



L'aigua oxigenada és un oxidant moderat i oxida, per exemple, en medi àcid el iodur a iode. Els agents oxidants forts poden oxidar l'aigua oxigenada a oxigen, per exemple l'anió permanganat ( $\text{MnO}_4^-$ ) en medi àcid oxida l'aigua oxigenada a oxigen. Solucions diluïdes d'aigua oxigenada s'utilitzen com a agent desinfectant farmacèutic.

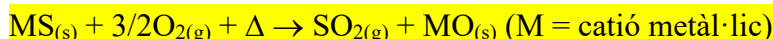
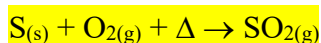
El sulfur d'hidrogen es prepara tractant pirita, disulfur de ferro(II), amb àcid clorhídric diluït, segons la reacció de la Figura.



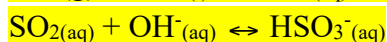
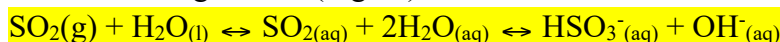
En forma lliure és un gas d'olor pudent, molt tòxic i relativament soluble en aigua. En solució aquosa forma l'àcid sulfhídric que és un àcid feble. Aquest àcid s'oxida lentament per acció de l'oxigen de l'aire a sofre lliure. La solubilitat del sulfur d'hidrogen en aigua augmenta notablement en medi bàsic, ja que en aquest cas l'espècie predominant és l'anió hidrogensulfur ( $\text{HS}^-$ ). Els sulfurs metàl·lics són tots insolubles en aigua excepte els sulfurs dels alcalins.



III) **Òxids, oxoàcids i oxosals:** Els principals òxids del grup 16 són el diòxid de sofre ( $\text{SO}_2$ ) i el triòxid de sofre ( $\text{SO}_3$ ). El diòxid de sofre es forma en la reacció de combustió del sofre i també en la reacció de combustió dels sulfurs metàl·lics, segons les reaccions de la Figura.



El diòxid de sofre és un gas d'olor picant soluble en aigua. En solució aquosa l'espècie principal és el  $\text{SO}_2$  hidratat que posteriorment reacciona amb aigua per establir l'equilibri amb l'ani33n hidrogensulfit i el cati33n oxoni. La solubilitat del  $\text{SO}_2$  en aigua augmenta notablement en medi bàsic, en aquest cas l'espècie que predomina en solució és l'ani33n hidrogensulfit (Figura).

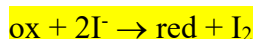


El  $\text{SO}_2$  s'oxida fàcilment a sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) i, per exemple, oxidants com el iode ( $\text{I}_2$ ), el ferro(III) ( $\text{Fe}^{3+}$ ), el permanganat ( $\text{MnO}_4^-$ ) i el dicromat ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) oxiden el  $\text{SO}_2$  a sulfat.

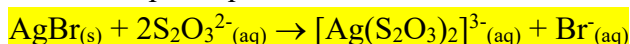
El  $\text{SO}_3$  a nivell industrial s'obté fent reaccionar el  $\text{SO}_2$  amb oxigen a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  i utilitzant com a catalitzador  $\text{V}_2\text{O}_5$  [òxid de vanadi(V)]. La reacci33n és molt exotèrmica. El  $\text{SO}_3$  a escala industrial és molt important perquè a partir d'ell per reacci33n amb sulfúric concentrat es forma l'33l33m, que conté una mescla d'àcids polisulfúrics, que quan es dilueixen amb aigua donen lloc a l'àcid sulfúric concentrat.

L'oxoàcid més important d'aquest grup és l'àcid sulfúric ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). És un àcid dipr33tic, la primera ionitzaci33n és forta i la segona dèbil. Concentrat i calent és un àcid oxidant i es redueix a  $\text{SO}_2$ , però en les solucions diluïdes, l'espècie que actua d'agent oxidant és el prot33.

Les oxosals més importants són els sulfats. Els sulfats dels alcalins són solubles en aigua i els dels alcalinoterris insolubles en aigua. Els sulfats dels blocs d i p presenten una solubilitat molt variable. Per exemple el sulfat de coure(II) és soluble i el sulfat de plata(I) és insoluble. El sulfat de calci ( $\text{CaSO}_4$ ), el guix, s'utilitza en la construcci33n i el sulfat d'amoni  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$  s'utilitza com fertilitzant. El tiosulfat de sodi ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) és un reductor feble i s'oxida a tetrati33n de sodi ( $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ ). La reducci33n del iode a iodur mitjançant tiosulfat és la base de les valoracions iodomètriques (Figura).



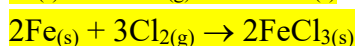
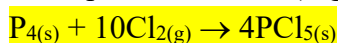
Les solucions aquoses de tiosulfat de sodi també s'utilitzen en fotografia per eliminar el bromur de plata que no ha reaccionat amb la llum, segons la reacci33n de la Figura.



## 5.7. Elements del grup 17 – Halògens -.

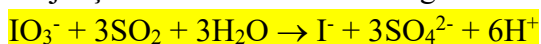
I) **Propietats, estat natural i mètode d'obtenció:** Els halògens presenten la configuració electrònica  $ns^2np^5$  a la capa de valència. En forma lliure estan constituïts per molècules diatòmiques amb un enllaç senzill halogen-halogen. En condicions ambientals el fluor i el clor són gasos, el brom és un líquid i el iode un sòlid. Aquesta gradació està d'acord amb l'augment de les forces de London entre les molècules diatòmiques en passar del fluor al iode. Aquest fet produeix una estabilització de les fases condensades.

Els halògens lliures són poc solubles en aigua i són solubles en solvents orgànics - el  $F_2$  reacciona de forma violenta amb els solvents orgànics i els oxida -. Aquest fet està d'acord amb el seu caràcter apolar. Els halògens són oxidants i es redueixen als corresponents anions halur ( $X^-$ ). El caràcter oxidant dels halògens segueix la gradació  $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$ . El fluor és un dels oxidants més enèrgics que es coneix, oxida l'aigua a  $O_2$  i els hidrocarburs a perfluorohidrocarburs. Reacciona directament amb quasi tots els elements metàl·lics i no metàl·lics per formar els corresponents fluorurs. El clor també és molt reactiu i reacciona amb molts elements metàl·lics i no metàl·lics per formar els corresponents clorurs (Figura).

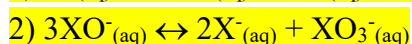


El clor a escala industrial s'utilitza per preparar clorurs metàl·lics i no metàl·lics, derivats orgànics clorats - com el clorur de vinil - i per desinfectar l'aigua de consum domèstic. El iode es un oxidant feble que s'utilitza com desinfectant farmacèutic.

Els halògens a la natura es presenten en forma d'halurs, el més important és el NaCl que es troba dissolt en l'aigua de mar o en dipòsits minerals. El fluor s'obté per electròlisi a  $250\text{ }^\circ\text{C}$  d'una mescla equimolecular de KF i HF, el  $Cl_2$  per electròlisi d'una solució aquosa de NaCl. Aquest procés és molt important a nivell industrial ja que produeix  $Cl_2$  en l'ànode,  $H_2$  en el càtode, i en la cubeta electrolítica s'obté una solució de NaOH. El brom s'obté de l'aigua de mar per oxidació amb  $Cl_2$  de l'anió bromur present a l'aigua de mar, i el iode per reducció de minerals que contenen l'anió iodat ( $IO_3^-$ ) amb  $SO_2$ , mitjançant les reaccions de la Figura.

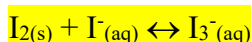


II) **Solubilitat en aigua:** El clor, el brom i el iode són poc solubles en aigua, però la seva solubilitat augmenta notablement en medi bàsic, ja que experimenten les reaccions d'autooxidació-reducció de la Figura.



Aquestes reaccions estan molt afavorides termodinàmicament, però la cinètica de reacció depèn de l'halogen. El clor en medi bàsic experimenta autooxidació-reducció a clorur i hipoclorit, el brom a una mescla de bromur, hipobromit i bromat i el iode a iodur i iodat. Les reaccions són reversibles, de manera que en medi àcid es regeneren els halògens lliures. Cal indicar que el lleixiu és una solució aquosa de clor en medi bàsic.

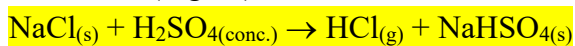
La solubilitat del iode en aigua en presència de l'anió iodur també augmenta notablement per la formació de l'anió triiodur, segons la reacció de la Figura:



**III) Hidrurs:** Els halògens reaccionen amb  $\text{H}_2$  per formar els corresponents halurs d'hidrogen. Els halurs d'hidrogen són gasos constituïts per molècules diatòmiques de fórmula  $\text{HX}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) i són molt solubles en aigua on formen els àcids hidràcids corresponents. L'àcid fluorhídric és un àcid dèbil i l'àcid clorhídric, l'àcid bromhídric i l'àcid iodhídric són àcids forts. Aquests àcids hidràcids són àcids no oxidants i reaccionen amb metalls electropositius per formar els corresponents halurs metàl·lics (Figura).



En el laboratori es prepara el clorur d'hidrogen tractant clorur de sodi amb àcid sulfúric concentrat (Figura).



La sal fumant és àcid clorhídric concentrat.

**IV) Compostos interhalogenats:** Els halògens reaccionen entre si i formen compostos interhalogenats que estan constituïts per molècules de fórmula  $\text{XX}'_n$  ( $n = 1, 3, 5$  o  $7$ ), on  $\text{X}$  i  $\text{X}'$  són àtoms d'halògens i  $\text{X}'$  és un halogen més electronegatiu que  $\text{X}$ . El més important es el clorur de iode(I) ( $\text{ICl}$ ) que s'utilitza com a font de cations  $\text{I}^+$ .

**V) Halurs:** Els halògens formen halurs amb tots els elements excepte amb els gasos nobles més lleugers i poden ser moleculars ( $\text{UF}_6$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{PCl}_3$ ), covalents ( $\text{BeCl}_2$ ) o iònics ( $\text{NaCl}$ ). El caràcter iònic-covalent dels halurs segueix les tendències indicades per les combinacions binàries en la secció 4.22. Els halurs de caràcter covalent poden experimentar reaccions d'hidròlisi molt exotèrmiques tal com s'ha comentat en la **secció 5.4**.

**VI) Òxids:** Els òxids dels halògens no són molt estables i tenen tendència a descompondre de forma explosiva en els seus elements. D'aquests compostos només té importància el monòxid de clor ( $\text{Cl}_2\text{O}$ ) que s'utilitza com a agent blanquejant.

**VII) Oxoàcids i oxosals:** Els principals oxoàcids dels halògens són HOX (X = Cl, Br o I) (àcids hipohalòsos), HClO<sub>2</sub> (àcid clorós), HXO<sub>3</sub> (X = Cl, Br o I) àcids hàlics, HXO<sub>4</sub>, (X = Cl, Br o I) àcids perhàlics i H<sub>6</sub>IO<sub>6</sub> (àcid ortoperiòdic). El més important és l'àcid perclòric que és un àcid fort, i concentrat oxida de forma violenta la matèria orgànica. De les oxosals les més importants són el KIO<sub>3</sub> que és un patró primari de iode, el KClO<sub>3</sub> que s'utilitza a la indústria pirotècnica i el perclorat de plata que s'utilitza per intercanviar un anió clorur per un anió perclorat en una sal iònica soluble en aigua, aprofitant que el clorur de plata és insoluble en aigua. Els perclorats metàl·lics s'han de manipular amb molta precaució, ja que poden experimentar reaccions d'oxidació-reducció de forma violenta.

**VIII) Pseudohalurs:** Alguns ions poliatòmics com el cianur (CN<sup>-</sup>) o el tiocianat (SCN<sup>-</sup>) s'anomenen pseudohalurs per la similitud de propietats químiques que presenten amb els anions halur. Cal indicar que els cianurs de potassi i sodi són extraordinàriament verinosos, de la mateixa manera que el cianur d'hidrogen que s'obté tractant cianur de sodi amb sulfúric diluït.

### 5.8. Elements del grup 18 - gasos nobles -.

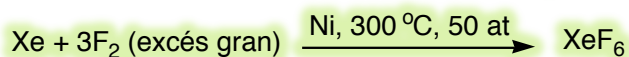
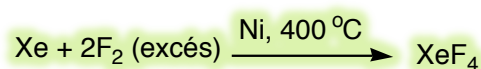
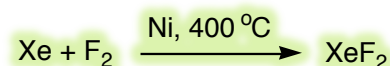
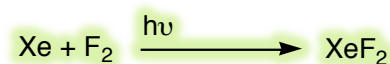
**I) Propietats, estat natural i mètode d'obtenció:** Els gasos nobles (He, Ne, Ar, Kr i Xe) són en condicions ambientals gasos monoatòmics. Els seus punts d'ebullició són molt baixos. L'heli és la substància que presenta el punt d'ebullició més baix (-269 °C). Els punts d'ebullició augmenten amb el volum atòmic. Aquest fet és conseqüència de l'increment de les forces de London. En estat sòlid presenten una estructura corresponent a un empaquetament cúbic compacte.

El neó, l'argó, el criptó i el xenó s'obtenen de la liquació de l'aire i de la seva posterior destil·lació fraccionada. L'heli s'obté del gas natural. L'heli s'utilitza en la refrigeració de superconductors, el neó en la fabricació de llums fluorescents i l'argó quan es necessita una atmosfera no oxidant i cal substituir al nitrogen en aquesta funció.

Quan es congela aigua en presència de gasos nobles a alta pressió s'obtenen clatrats de composició límit Ar·6H<sub>2</sub>O, Kr·6H<sub>2</sub>O i Xe·6H<sub>2</sub>O.

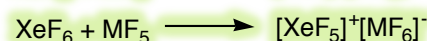
Els gasos nobles són molt inerts químicament. Especialment l'heli i el neó que presenten les configuracions electròniques de capa tancada 1s<sup>2</sup> i (He)2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>, respectivament. A partir de l'argó, la configuració ns<sup>2</sup>np<sup>6</sup> és de capa oberta i en baixar en el grup disminueix el potencial d'ionització i l'energia de la subcapa nd. Aquests fets expliquen la reactivitat química que presenta el xenó. Noteu que el xenó reacciona amb fluor fotoquímicament o tèrmicament formant fluorur de xenó moleculars de fórmula XeF<sub>n</sub> (n = 2, 4 o 6).

**II) Fluorurs de xenó:** El difluorur de xenó ( $\text{XeF}_2$ ) es prepara en una reacció, activada fotoquímicament per llum del ultraviolat, entre el xenó i el fluor. També, es prepara en una reacció catalitzada per níquel metàl·lic entre el xenó i el fluor a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Si no es controla l'estequiometria d'aquesta

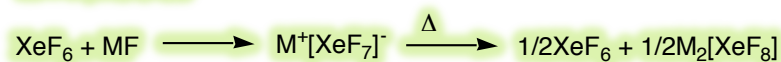


reacció, s'obtenen mescles de difluorur de xenó ( $\text{XeF}_2$ ) i de tetrafluorur de xenó ( $\text{XeF}_4$ ). El tetrafluorur de xenó ( $\text{XeF}_4$ ) s'obté en una reacció catalitzada pel níquel metàl·lic entre el xenó i el fluor a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , utilitzant un excés de fluor; i el hexafluorur de xenó ( $\text{XeF}_6$ ) s'obté en una reacció catalitzada per níquel metàl·lic entre el xenó i el fluor a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , utilitzant un gran excés de fluor i treballant a una pressió de  $50\text{ atm}$  (Figura). Els fluorurs de xenó són sòlids moleculars. L'estabilitat termodinàmica d'aquests fluorurs es relaciona amb el fet que la reacció d'autooxidació-reducció que regeneraria xenó i fluor no està afavorida perquè és difícil oxidar el fluorur a fluor.

El  $\text{XeF}_2$  i  $\text{XeF}_6$  són donadors d'anions fluorur i reaccionen amb acceptors d'anions fluorur com els compostos  $\text{MF}_5$  ( $\text{M} = \text{P}, \text{As}$  o  $\text{Sb}$ ), el  $\text{XeF}_4$  és menys reactiu en aquest sentit. El  $\text{XeF}_6$  també presenta caràcter d'acceptor d'anions fluorur (Figura).

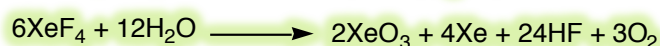
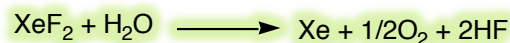


$\text{M} = \text{P}, \text{As}$  o  $\text{Sb}$



$\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$  o  $\text{Cs}$

El  $\text{XeF}_2$  reacciona amb aigua de forma lenta, i el  $\text{XeF}_4$  i el  $\text{XeF}_6$  de forma més enèrgica i violenta, segons les reaccions de la Figura.

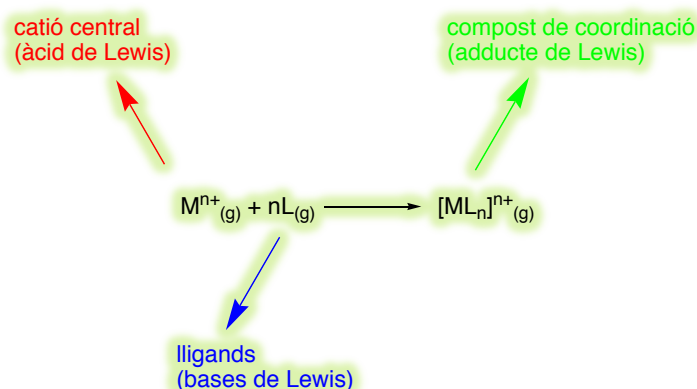


El  $\text{XeO}_3$  és un sòlid blanc explosiu i en mitjà bàsic fort forma hidrogenxenats ( $\text{HXeO}_3^-$ ). L'hidrogenxenat experimenta una reacció d'autooxidació-reducció que dona lloc a la formació del perxenat ( $\text{XeO}_6^{4-}$ ). Tots els compostos de xenó són oxidants forts i, per exemple, el perxenat oxida el  $\text{Mn}^{2+}$  a  $\text{MnO}_4^-$ .

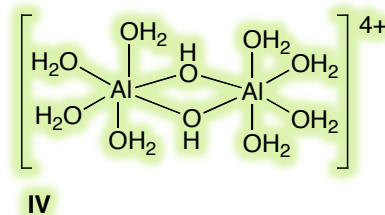
## Tema 6. Compostos de coordinació i elements de transició.

**6.1. Compostos de coordinació clàssics (compostos de coordinació de Werner):** Els compostos de coordinació es poden dividir en clàssics o no clàssics. En aquest curs ens centrarem en l'estudi dels compostos de coordinació clàssics. Un compost de coordinació clàssic és una agrupació constituïda per un catió central envoltat per lligands neutres o aniónics que s'uneixen a l'àtom central mitjançant un enllaç covalent datiu de dos centres i dos electrons.

La reacció de formació d'un compost de coordinació es pot interpretar com una reacció àcid-base de Lewis, en la qual els lligands actuen de bases de Lewis, el catió actua d'àcid de Lewis, i el compost de coordinació d'adducte de Lewis (Figura). Així, l'enllaç entre el catió central i un lligand s'explica per la formació d'un enllaç covalent datiu per interacció entre un orbital atòmic buit del catió i un orbital atòmic ple del lligand, si el lligand és monoatòmic, o un orbital molecular ple localitzat sobre un dels àtoms del lligand, si el lligand és una molècula o un iò molecular.



Els àtoms dels lligands que es poden unir directament al catió central s'anomenen àtoms coordinadors. El nombre d'àtoms coordinadors enllaçats al catió central s'anomena nombre de coordinació. Els nombres de coordinació varien entre 2 i 9, sent els més habituals 2, 4 i 6. Els compostos de coordinació poden ser neutres o iònics, per exemple  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$  (**I**) és un compost de coordinació neutre,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (**II**) és un compost de coordinació catiónic; i  $[\text{CuCl}_2]^-$  (**III**) és un compost de coordinació aniónic. Segons el nombre de centres metàl·lics que presenten, els compostos de coordinació es poden classificar en mononuclears, dinuclears o polinuclears. Per exemple, els compostos de coordinació **I**, **II** i **III** són compostos de coordinació mononuclears mentre que el compost **IV** de la Figura és un compost de coordinació dinuclear.



Els lligands es classifiquen en neutres o aniónics, segons la càrrega, en mono-, di- o polidentats segons el nombre d'àtoms coordinadors que es poden coordinar al catió central, i en oxigen, sofre, nitrogen, fòsfor, clor, ... donadors segons els tipus d'àtoms coordinadors que presenten. Per exemple, dels lligands  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ , el primer és aniónic, monodentat i cloro-donador, el segon és neutre, monodentat i oxigen-donador; i el tercer és neutre, didentat i nitrogen-donador. A més a més, un lligand es classifica en terminal o pont segons s'uneixi a un únic catió metàl·lic o actuï de pont entre 2 o més cations metàl·lics. Per exemple en el compost **IV** les molècules d'aigua actuen de lligands terminals mentre que els anions hidròxid actuen de lligands pont.

**6.2. Nomenclatura dels lligands neutres i aniónics.** Les molècules neutres quan actuen com lligands conserven el nom. Per exemple, quan les molècules  $\text{PH}_3$ ,  $\text{NEt}_3$  o  $\text{PPh}_3$  actuen com lligands reben els noms fòsfa, trietilamina o trifenilfosfa. Hi ha molècules neutres que no segueixen la regla anterior i reben noms especials. Així, les molècules d'aigua ( $\text{H}_2\text{O}$ ), d'amoniac ( $\text{NH}_3$ ), de monòxid de carboni ( $\text{CO}$ ) i d'òxid de nitrogen(II) ( $\text{NO}$ ) quan actuen com lligands reben els noms aqua, ammina, carbonil i nitrosil, respectivament. Els anions quan actuen com lligands s'anomenen substituint la terminació ur, it o at del seu nom per les terminacions uro, ito, o ato, per exemple:

Anió	Nom quan actua com anió	Nom quan actua com lligand
$\text{NO}_3^-$	nitrat	nitrato
$\text{SO}_4^{2-}$	sulfat	sulfato
$\text{NO}_2^-$	nitrit	nitrito
$\text{H}^-$	hidrur	hidruro
$\text{F}^-$	fluorur	fluoruro
$\text{Cl}^-$	clorur	cloruro
$\text{Br}^-$	bromur	bromuro
$\text{I}^-$	iodur	ioduro
$\text{OH}^-$	hidròxid	hidròxido
$\text{O}^{2-}$	òxid	òxido
$\text{O}_2^{2-}$	peròxid	peròxido
$\text{S}^{2-}$	sulfur	sulfuro
$\text{HS}^-$	hidrogensulfur	hidrogensulfuro
$\text{CN}^-$	cianur	cianuro

**6.3. Determinació de la càrrega del catió central d'un compost de coordinació:** Per determinar la càrrega del catió central d'un compost de coordinació es fa un balanç de càrrega mitjançant la següent equació: càrrega del compost de coordinació = càrrega del catió + càrrega dels lligands aniónics.

Per exemple en els compostos  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  (**IV**) i  $[\text{PtBrCl}(\text{NH}_3)_2]$  (**V**), la càrrega del catió central és:

compost **IV**

$+2 = \text{càrrega del catió central} + (-1 \text{ del lligand cloruro})$

$\text{càrrega del catió central} = +3$

compost **V**

$0 = \text{càrrega del catió central} + (-1 \text{ del lligand bromuro}) + (-1 \text{ del lligand cloruro})$

$\text{càrrega del catió central} = +2$

Noteu que: i) Coneguda la càrrega del catió central, es pot determinar la seva configuració electrònica (secció 1.15). Així, per exemple, un àtom de cobalt neutre i aïllat presenta una configuració electrònica  $(Ar)3d^74s^2$  i un àtom de platí neutre i aïllat presenta una configuració electrònica  $(Xe)4f^{14}5d^96s^1$ , de manera que un catió cobalt(III) presenta una configuració electrònica  $(Ar)3d^6$  i un catió platí(II) presenta una configuració electrònica  $(Xe)4f^{14}5d^8$ . També diem (secció 1.15) que el catió cobalt(III) és un catió  $d^6$  i que el catió platí(II) és un catió  $d^8$ . ii) El centre atòmic en un compost de coordinació no clàssic pot ser també un àtom neutre o un anió, per exemple  $[Ni(CO)_4]$  (VI) o  $[Fe(CO)_4]^{2-}$  (VII). iii) L'estat d'oxidació del centre atòmic d'un compost de coordinació coincideix amb la seva càrrega. iv) El centre atòmic d'un compost de coordinació s'especifica indicant el nom de l'àtom i el seu estat d'oxidació. Així es parla de compostos de coordinació de cobalt(III), platí(II), níquel(0) o ferro(-II); quan el centre atòmic del compost de coordinació és un catió cobalt(III), un catió platí(II), un àtom de níquel neutre o un anió ferro(-II), respectivament.

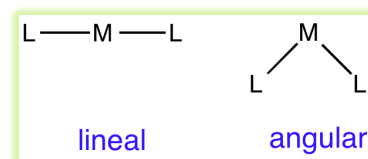
**6.4. Formulació de compostos de coordinació:** Per formular un compost de coordinació es segueixen les següents regles: 1) D'esquerra a dreta s'escriu: i) el símbol de l'àtom central, ii) les fórmules dels lligands aniònics (ordenats per ordre alfabètic del símbol de l'àtom coordinador) i iii) la fórmula dels lligands neutres (ordenats per ordre alfabètic del símbol de l'àtom coordinador). 2) En el cas de lligands moleculars la fórmula del lligand es situa entre parèntesis. 3) El nombre de lligands d'un mateix tipus s'indica mitjançant un subíndex a la dreta de la fórmula del lligand. 4) La fórmula global del compost de coordinació es situa dins de claudàtors. 5) Si el compost de coordinació és iònic, s'indica la càrrega del compost de coordinació amb un superíndex a la dreta. Fórmules correctes de compostos de coordinació seguint aquestes normes són  $[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$  i  $[PtBrCl(NH_3)_2]$ .

**6.5. Nomenclatura de compostos de coordinació:** La IUPAC accepta diferents maneres d'anomenar els compostos de coordinació. Segons la nomenclatura Stock per anomenar un compost de coordinació, primer s'anomenen els lligands per ordre alfabètic del seu nom i després el nom de l'àtom central, indicant entre parèntesis el seu estat d'oxidació. El nombre de lligands del mateix tipus s'indica amb els prefixos di, tri, tetra, penta, hexa, ... o bis, tris, tetrakis, pentakis, hexaquis, ... si els primers estan inclosos en el nom del lligand. Si s'utilitzen aquests últims prefixos el nom del lligand es situa entre parèntesi. A més a més: 1) Si el compost de coordinació és catiònic, s'afegeix la paraula catió davant del seu nom i si el compost de coordinació es aniònic, s'afegeix la paraula anió davant del seu nom. 2) Si el compost de coordinació és aniònic el nom del catió es substitueix per la rel del nom del catió més la terminació at, excepte en el cas de compostos de coordinació aniònics dels cations coure(I), coure(II), plata(I), or(I), or(III), plom(II) i plom(IV) per als que s'utilitzen els noms cuprat(I), cuprat(II), argentat(I), aurat(I), aurat(III), plumbat(II) i plumbat(IV) per indicar el catió central. Noms correctes de compostos de coordinació segons la nomenclatura Stock són catió pentaamminaclorurocobalt(III), diamminabromurocloruroplatí(II), tetracarbonilníquel(0), anió tetracarbonilferrat(-II).

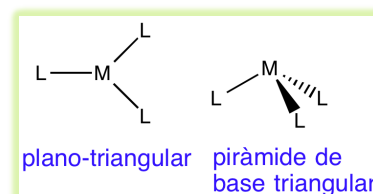


## 6.6. Nombres de coordinació i geometries dels compostos de coordinació

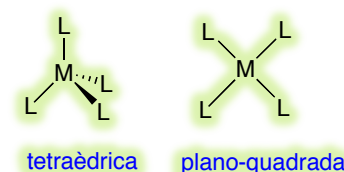
**Nombre de coordinació 2:** Aquest nombre de coordinació el presenten compostos de coordinació de geometria lineal o angular. Els cations  $d^{10}$ , com Cu(I), Ag(I), Au(I) i Hg(II) formen compostos de coordinació de geometria lineal. Exemples d'aquests compostos són  $[\text{CuCl}_2]^-$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  i  $[\text{HgCl}_2]$ .



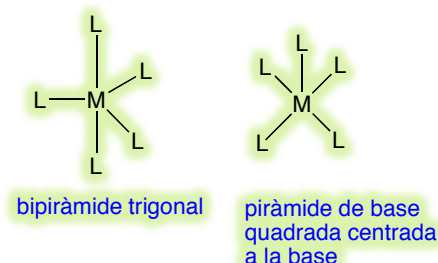
**Nombre de coordinació 3:** Aquest nombre de coordinació és poc freqüent i el presenten compostos de coordinació de geometria plano-triangular o piramidal. Així els compostos  $[\text{HgI}_3]^-$  i  $[\text{SnCl}_3]^-$  presenten, respectivament, geometria plano-triangular i piramidal. La Figura mostra les geometries lineal, plano-triangular i piramidal de compostos de coordinació.



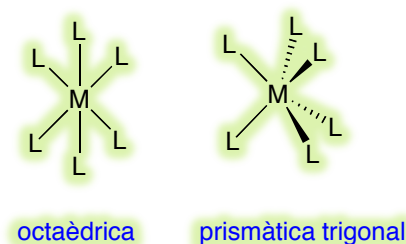
**Nombre de coordinació 4:** Aquest és un nombre de coordinació que es presenta amb freqüència. Les geometries més habituals són la tetraèdrica i la plano-quadrada (Figura). Els cations  $d^8$ , com Pd(II), Pt(II), Au(III) presenten en molta freqüència la geometria plano-quadrada. Exemples de compostos de coordinació amb una geometria tetraèdrica són  $[\text{AlH}_4]^-$  i  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  i de compostos de coordinació amb geometria plano-quadrada són  $[\text{MCl}_4]^{2-}$  (M = Pd o Pt).



**Nombre de coordinació 5:** Aquest nombre de coordinació és poc freqüent. Les geometries més habituals són la de bipiràmide trigonal i la de piràmide de base quadrada centrada a la base (Figura).



**Nombre de coordinació 6:** Aquest nombre de coordinació és molt freqüent. La geometria més habitual és l'octaèdrica. Una altra geometria possible, encara que poc freqüent, és la prismàtica-trigonal (Figura). Exemples de compostos de coordinació octaèdrics són  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  i  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ .

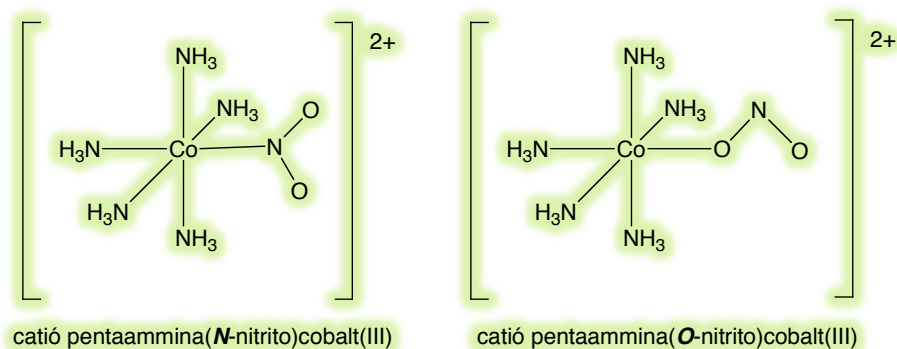


**Nombres de coordinació 7, 8 i 9:** Aquests nombres de coordinació són poc freqüents. En el cas del nombre de coordinació 7, les geometries més habituals són la de bipiràmide pentagonal i la de prisma trigonal apicat en una cara rectangular. En el cas del nombre de coordinació 8, les geometries més habituals deriven de la geometria cúbica i són les geometries cúbica, antiprismàtica i dodecaèdrica. En el cas del nombre de coordinació 9, la geometria més habitual és la prismàtica trigonal amb les tres cares rectangulars apicades.

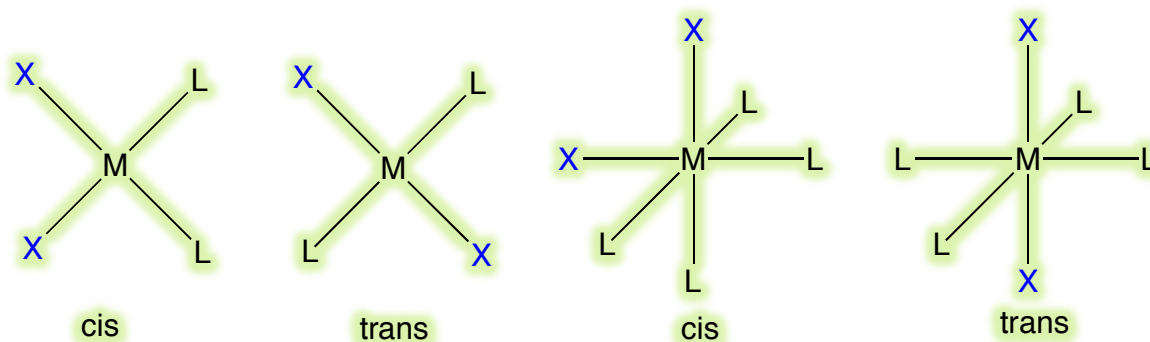
**6.7. Isomeria: Aspectes generals:** Els isòmers d'un compost químic es poden dividir en isòmers estructurals i estereoisòmers, segons l'ordre de connexió entre els àtoms que el constitueixen sigui diferent (isòmers estructurals) o el mateix (estereoisòmers). Els estereoisòmers es diferencien entre si en la disposició relativa a l'espai dels àtoms. Els estereoisòmers d'un compost químic es divideixen en diastereoisòmers i enantioisòmers. Dos estereoisòmers d'un compost químic són diastereoisomèrics, si la imatge especular d'un d'ells no coincideix amb l'altre; i són enantioisomèrics, si la imatge especular d'un d'ells coincideix amb l'altre.

**6.8. Quiralitat** Un compost químic que presenta una estereofórmula (fórmula d'un compost químic que indica l'ordre de connexió entre els àtoms i la seva disposició a l'espai) que no és idèntica a la seva imatge especular es diu que és quiral. Els compostos quirals es poden presentar en forma de dos enantioisòmers i quan es presenten en forma d'un sol enantioisòmer es diu que són purs òpticament. Aconseguir compostos purs òpticament és un objectiu prioritari de la Química Farmacèutica però els seus mètodes d'obtenció estan fora de l'abast d'aquest curs.

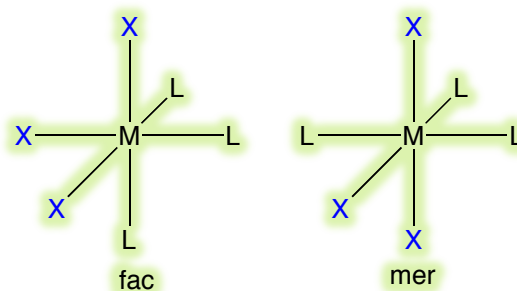
**6.8. Isomeria estructural en els compostos de coordinació** Els primers exemples d'isomeria estructural en compostos de coordinació es van observar en compostos amb el lligand nitrito. El lligand nitrito actua de manera monodentada però es pot coordinar per l'àtom de nitrogen o per un dels àtoms d'oxigen. Per diferenciar aquests dos isòmers estructurals es parla del lligand *N*-nitrito quan es coordina per l'àtom de nitrogen i del lligand *O*-nitrito quan es coordina per un dels àtoms d'oxigen. La Figura mostra les fórmules estructurals dels cations pentaammina(*N*-nitrito)cobalt(III) i pentaammina(*O*-nitrito)cobalt(III).



**6.9. Diastereoisomeria en els compostos de coordinació:** Els primers exemples de diastereoisomeria en compostos de coordinació es van observar, en compostos plano-quadrats de fórmula  $[MX_2L_2]$  i octaèdrics de fórmula  $[MX_2L_4]$  o  $[MX_3L_3]$  (X representa un lligand monodentat monoaniònic i L un lligand monodentat neutre). Els compostos plano-quadrats de fórmula  $[MX_2L_2]$  i octaèdrics de fórmula  $[MX_2L_4]$  poden presentar-se en forma de dos diastereoisòmers segons si els dos lligands X ocupen posicions contigües de l'esfera de coordinació (isòmer cis) o posicions oposades de l'esfera de coordinació (isòmer trans) (Figura següent).

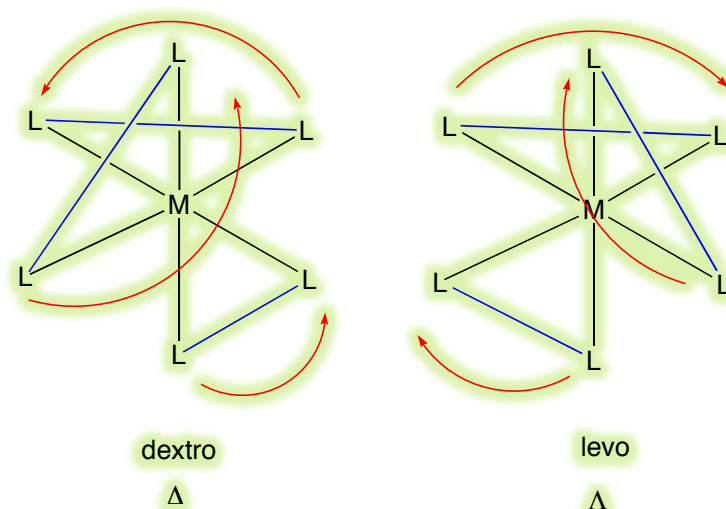


Els compostos octaèdrics de fórmula  $[MX_3L_3]$  també es poden presentar en forma de dos diastereoisòmers segons si els tres lligands X ocupen les posicions que determinen una cara de l'octaedre de coordinació (isòmer facial o isòmer fac) o un meridià de l'octaedre de coordinació (isòmer meridional o isòmer mer) (Figura).



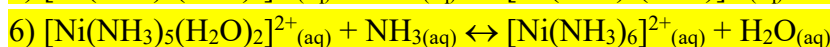
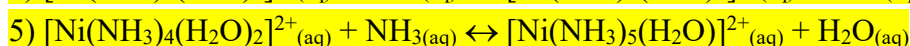
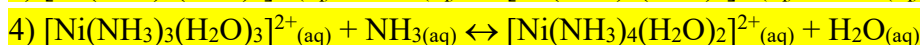
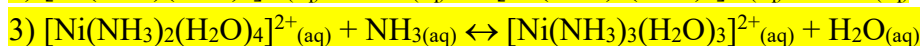
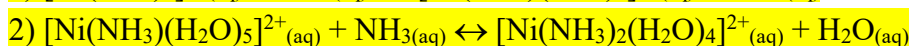
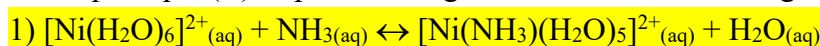
### 6.10. Enantioisomeria en els compostos de coordinació: Els primers exemples

d'enantioisomeria en compostos de coordinació es van observar en compostos octaèdrics de fórmula  $[M(L-L)_3]$  (L-L representa un lligand didentat). Aquests compostos estan constituïts per dos enantioisòmers que s'anomenen dextro o levo segons si la corba helicoïdal que determinen es dextrogira o levogira (Figura). L'isòmer dextro és simbolitzat per  $\Delta$  i l'isòmer levo per  $\Lambda$ . Una corba helicoïdal és dextrogira si mirada des de fora s'enfila d'esquerra a dreta i és levogira si mirada des de fora s'enfila de dreta a esquerra.



**6.11. Síntesi de compostos de coordinació:** Un compost de coordinació clàssic sovint es prepara en solució aquosa, fent reaccionar una sal del catió metàl·lic amb els lligands adequats. En aquest cas la reacció de formació del compost de coordinació és una reacció de substitució de les molècules d'aigua coordinades al catió metàl·lic pels lligands. Els cations metàl·lics dels elements del bloc d en estats d'oxidació +2 i +3, generalment, en solució aquosa es presenten en forma d'aquacomplexos de fórmula  $[M(H_2O)_6]^{n+}$  ( $n = 2$  o  $3$ ) (secció 4.4).

Per exemple, el catió hexaamminaníquel(II) es prepara dissolent una sal de níquel(II) en la mínima quantitat d'aigua i tractant la solució resultant amb amoníac concentrat. El níquel(II) en solució aquosa es troba en forma del catió hexaaquaníquel(II) i en afegir l'amoníac es substitueixen les molècules d'aigua per les molècules d'amoníac. Aquestes reaccions de substitució es produeixen en etapes successives, generalment reversibles, en cada una de les quals es substitueix una molècula d'aigua per una molècula de lligand. La formació del catió hexaamminaníquel(II) a partir del catió hexaaquaníquel(II) es produeix segons les reaccions de la Figura.



Cadascuna de les reaccions reversibles 1 – 6 està regida per una constant d'equilibri que es representa per  $K$ . Per exemple, per a la reacció 4 pren l'expressió:

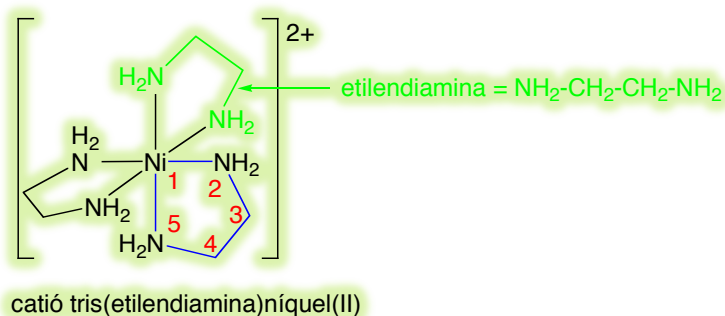
$$K_4 = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}_e}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}_e [\text{NH}_3]_e}. \text{ La constant d'equilibri de la reacció global es}$$

representa per  $\beta_k$  i pren l'expressió  $\beta_k = \prod_{i=1}^{i=k} K_i$ . Les reaccions 1-6 estan controlades

entàlpicament, ja que l'energia d'enllaç Ni-O és inferior a l'energia d'enllaç Ni-N, i la seva variació d'entropia és aproximadament zero, ja que en aquestes reaccions no augmenta significativament el desordre molecular. L'entalpia de la reacció global expressada en funció d'energies d'enllaç és  $-6(\bar{\epsilon}_{\text{Ni-N}} - \bar{\epsilon}_{\text{Ni-O}})$  (secció 2.2) i la seva variació d'entropia és aproximadament zero. En les reaccions 1 - 6 i en la reacció global de la Figura anterior es compleix que  $\Delta G_R \approx \Delta H_R$ .

**6.12. Efecte quelat:** En reaccions de substitució de lligands, generalment, els lligands didentats o polidentats substitueixen a lligands monodentats. Aquest fet s'anomena efecte quelat i s'observa amb més freqüència quan els metal·locicles que formen els lligands didentats o polidentats amb el catió central són de 5 o de 6 membres. La formació d'un metal·locicle de 5 o 6 membres no produeix canvis significatius en les distàncies i angles d'enllaç del lligand di- o polidentat quan es compara el lligand coordinat amb el lligand lliure.

Les reaccions de substitució de lligands di- o polidentats per lligands monodentats freqüentment estan controlades entròpicament. Per exemple, la reacció entre el catió hexaamminaníquel(II) i el lligand etilendiamina (en) forma el catió tris(etilendiamina)níquel(II) (Figura).



segons la reacció de la Figura següent. Aquesta reacció està controlada entròpicament ja que augmenta el desordre molecular de reactius a productes - en aquesta reacció es formen i es trenquen enllaços senzills Ni-N de manera que l'entalpia de reacció és aproximadament zero, i, aleshores, es compleix que  $\Delta G_R \approx -T\Delta S_R$ .



**6.13. Quimioselectivitat en les reaccions de substitució:** Quan diferents cations metàl·lics competeixen per un mateix lligand o diferents lligands competeixen per un mateix catió; aleshores, en condicions de control termodinàmic, les relacions dur-tou determinen el producte de la reacció (secció 4.12).

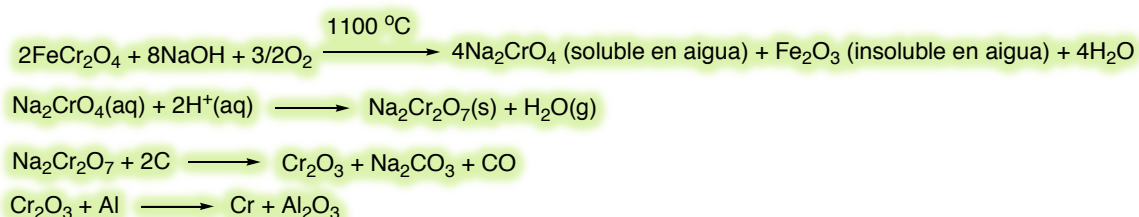
**6.14. Química descriptiva d'alguns elements dels blocs d i f:** Les configuracions electròniques, els estats d'oxidació, les propietats periòdiques per als elements dels blocs d i f, i les relacions generals de grup per als elements del bloc d s'han comentat en les seccions 1.15 i 4.22. Aquí es farà un breu estudi de la reactivitat química dels elements de la primera sèrie de transició, d'alguns elements de la segona sèrie i de la tercera sèrie de transició (plata, pal·ladi, platí, or i mercuri) i del bloc f (ceri i urani).

**Escandi:** L'estat d'oxidació més estable per a l'escandi és el +3. L'escandi és un metall poc abundant i la seva química és molt similar a la de l'alumini. Com en el cas de l'alumini l'hidròxid d'escandi(III) és amfòter i l'escandi metàl·lic s'ataca amb una solució aquosa d'hidròxid de sodi. Tant el metall com els seus compostos presenten poques aplicacions.

**Titani:** El titani es presenta a la natura en forma dels minerals ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) i rutil ( $\text{TiO}_2$ ). El metall s'obté a partir del  $\text{TiO}_2$ , transformant el  $\text{TiO}_2$  en  $\text{TiCl}_4$  i reduint el  $\text{TiCl}_4$  a titani metàl·lic amb Mg. El titani s'ataca amb àcid clorhídric i dóna una solució aquosa de  $\text{Ti}^{3+}$  i  $\text{H}_2$  gas. Una disgregació àcida del  $\text{TiO}_2$  (Figura 122) produeix una solució incolora que conté el catió titanil ( $\text{TiO}^{2+}$ ) que quan es tracta amb hidrogen naixent (que es produeix fent reaccionar cinc metàl·lic amb àcid clorhídric diluït) és redueix a  $\text{Ti}^{3+}$  en una primera etapa i a  $\text{Ti}^{2+}$  en una segona etapa. El  $\text{Ti}^{3+}_{(\text{aq})}$  s'oxida fàcilment a Ti(IV) amb l'oxigen de l'aire i el  $\text{Ti}^{2+}_{(\text{aq})}$  és un agent reductor molt enèrgic que redueix l'aigua a hidrogen. El titani metàl·lic s'utilitza en la fabricació d'acers durs i no deformables (un acer és un aliatge de ferro i carboni i altres metalls) i el diòxid de titani s'utilitza per fabricar pigments de color blanc.

**Vanadi:** El vanadi és un element relativament abundant però es troba disseminat a la natura, de manera que és com un subproducte d'altres processos metal·lúrgics industrials. Els estats d'oxidació més importants del vanadi són +V, +IV, +III i +II. La forma en què es presenta el vanadi(V) en solució aquosa depèn del pH. Així en medi àcid fort es presenta en forma del catió vanadil(V) -  $\text{VO}_2^+$  - a pH aproximadament 7 precipita l'òxid de vanadi(V) -  $\text{V}_2\text{O}_5$  - i en medi bàsic fort es presenta en forma de l'anió vanadat -  $\text{VO}_4^{3-}$  -. A pH àcids existeixen un gran nombre de polivanadats. El catió vanadil(V) es pot reduir en etapes successives amb hidrogen naixent al catió vanadil(IV) -  $\text{VO}^{2+}$  -, al catió vanadi(III) i finalment al catió vanadi(II). En solució aquosa els cations vanadi(III) i vanadi(II) es presenten en forma d'hexaaquacomplexos. El vanadi(II) s'oxida en contacte amb l'aire i redueix l'aigua a hidrogen.

**Crom:** El crom s'obté del mineral cromita -  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  - . Mitjançant una disgregació bàsica oxidant la cromita es transforma en cromat de sodi que és soluble en aigua i, en medi àcid, el cromat de sodi es transforma en dicromat de sodi que precipita ja que no és tan soluble en aigua com el cromat de sodi. El dicromat de sodi es redueix amb carbó a òxid de crom(III) i l'òxid de crom(III) mitjançant una aluminotèrmia (una reducció amb alumini metàl·lic) es redueix a crom metàl·lic (Figura).



Els estats d'oxidació més importants per al crom són +VI i +III. En l'estat d'oxidació +VI, la forma en què es presenta en solució aquosa depèn del pH. Així en medi bàsic es presenta en forma de l'anió cromat -  $\text{CrO}_4^{2-}$  - de color groc, en medi lleugerament àcid en forma de l'anió dicromat -  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  - de color taronja i en medi àcid fort precipita l'òxid de crom(VI) -  $\text{CrO}_3$  - de color vermell. Molts cromats són insolubles en aigua, com el cromat de plata ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ) i el cromat de plom ( $\text{PbCrO}_4$ ). En l'estat d'oxidació +III, el compost més important és l'òxid de crom(III) que és de color verd i s'utilitza per fabricar pigments de color verd. El metall és resistent a la corrosió i es diposita electroquímicament sobre la superfície d'altres metalls per protegir-los de la corrosió.

**Manganès:** El principal mineral de manganès és la pirolusita -  $\text{MnO}_2$  -. La principal aplicació del metall és la producció d'acers. Els acers que contenen manganès (fins a un 12%) són molt durs i s'utilitzen per preparar eines destinades a la trituració. Els principals estats d'oxidació del manganès són +VII, +IV i +II. El permanganat de potassi és el principal compost en l'estat d'oxidació +VII, és soluble en aigua, on forma una solució de color violeta intens que en medi àcid actua com agent oxidant enèrgic.

El principal compost en l'estat d'oxidació +IV és el  $\text{MnO}_2$  que s'utilitza per preparar clor en el laboratori segons la reacció  $\text{MnO}_{2(s)} + 4\text{HCl}_{(\text{conc.})} + \text{calor} \rightarrow \text{MnCl}_{2(aq)} + \text{Cl}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(aq)}$ . Les principals sals de manganès(II) són el clorur i el sulfat. Aquestes sals són solubles en aigua, on el  $\text{Mn}^{2+}$  es presenta en forma del catió hexaaquamanganès(II).

**Ferro:** El ferro és el metall més important i a la natura es presenta en forma de diferents minerals, com la hematita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , la magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la siderita  $\text{FeCO}_3$  i la piritita  $\text{FeS}_2$ . La principal aplicació del metall és la producció d'acers (indústria de la siderúrgia). Un acer trencadís s'obté quan es redueixen òxids de ferro amb carboni a alta temperatura. Aquest acer conté Fe, C i elements no metàl·lics com N, P i S. Per millorar les propietats d'aquest material es fon i contra corrent es fa passar oxigen. Aquest tractament oxida els elements no metàl·lics N, P i S. El nou material que resulta està constituït bàsicament per Fe i C i és un acer molt mal·leable. Les propietats d'aquest acer es poden modular afegint petites quantitats d'altres metalls, per exemple manganès o crom. Els principals estats d'oxidació del ferro són el +2 i el +3. El metall lliure s'ataca amb clorhídric formant una solució de color verd pàl·lid que conté clorur de ferro(II) i hidrogen. El color d'aquesta solució el produeix el catió hexaaquaferro(II) que en contacte amb l'aire s'oxida al catió hexaaquaferro(III) que és de color groc.

**Cobalt:** El cobalt és un subproducte del procés d'obtenció d'altres metalls (coure, níquel o plom). Els estats d'oxidació més importants són el +II i el +III. El cobalt(II) en solució aquosa es presenta en forma de l'hexaaquacobalt(II) de color rosa. El  $\text{Co}^{2+}_{(aq)}$  amb agents oxidants enèrgics es pot oxidar a  $\text{Co}^{3+}$ , però el catió hexaaquacobalt(III) és un oxidant molt enèrgic que oxida l'aigua a oxigen. Si l'oxidació de  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Co}^{3+}$  es fa en presència de lligands N-donadors, finalment s'obtenen compostos de coordinació de cobalt(III) estables.

**Níquel, pal·ladi i platí:** Aquests elements pertanyen al grup 10 de la Taula Periòdica. L'estat d'oxidació més important és el +II, encara que per al platí l'estat d'oxidació +IV també és força estable. El níquel forma una gran varietat de complexos de geometria plano-quadrada, tetraèdrica o octaèdrica en estat d'oxidació +II. En canvi el Pd(II) i el Pt(II) formen compostos plano-quadrats. El pal·ladi i el platí són metalls nobles i tots dos s'ataquen amb aigua règia (una mescla 3:1 en volum d'àcid clorhídric concentrat i àcid nítric concentrat). El pal·ladi en aigua règia forma l'àcid tetracloropal·làdic  $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$  que és molt soluble en aigua i de color vermell, mentre que el platí forma l'àcid hexacloroplatínic  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  també molt soluble en aigua i de color vermell. El platí és un metall noble que s'utilitza en joieria. Els metalls lliures o compostos en estat d'oxidació 0 o +II d'aquests elements s'utilitzen com a precatalitzadors de reaccions orgàniques d'interès industrial. A més a més, el compost  $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$  s'utilitza com a agent quimioterapèutic.

**Coure, plata i or:** Aquests elements pertanyen al grup 11 de la taula periòdica. Tots tres són metalls nobles. El coure s'utilitza per fabricar fils elèctrics, la plata en fotografia i joieria i l'or, principalment, en joieria. El coure s'ataca amb nítric diluït formant una solució aquosa que conté nitrat de coure(II). El color blau d'aquesta solució és conseqüència del catió hexaaquacoure(II). La plata s'ataca amb àcid nítric concentrat i calent, formant una solució aquosa incolora de nitrat de plata(I) i l'or s'ataca amb aigua règia formant una solució que conté l'àcid tetracloroaúric  $H[AuCl_4]$  que és molt soluble en aigua i de color vermell. L'or es troba en forma nativa a la natura.

**Cinc i mercuri:** Aquests elements pertanyen al grup 12 de la Taula Periòdica. El cinc és un metall molt electropositiu mentre que el mercuri és un metall noble. El cinc s'ataca amb clorhídric diluït formant una solució de clorur de cinc(II) i hidrogen. El cinc també s'ataca amb solucions d'hidròxid de sodi formant l'anió tetrahidroxòxidocincat(II) i hidrogen. El mercuri s'ataca amb nítric formant una solució de nitrat de mercuri(II). El mercuri és un dels pocs metalls que es presenta en estat líquid en condicions ambientals. Noteu que tant el mercuri metàl·lic com els seus compostos són molt tòxics.

**Ceri i Urani:** El ceri presenta els estats d'oxidació +IV i +III, en l'estat d'oxidació +IV actua com a agent oxidant. En solució aquosa l'urani es presenta en forma del catió  $UO_2^{2+}$  de color groc. L'urani s'utilitza per produir energia nuclear mitjançant processos de fissió dels seus isòtops radioactius. En els reactors nuclears s'utilitza urani metàl·lic enriquit com a combustible però actualment es tendeix a substituir-lo per  $UO_2$  enriquit que és menys reactiu químicament.