



Material
Didáctico
para Estudiantes

GUÍA DE TRABAJOS PRÁCTICOS:
Química Inorgánica

Licenciatura en Química, Analista Químico
y Profesorado en Química

FQByF

Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia



Universidad Nacional
de San Luis

SERIE DIDÁCTICA: MATERIAL DIDÁCTICO PARA ESTUDIANTES

Guías de Trabajos Prácticos: Química Inorgánica

Dr. Carlos A. LÓPEZ
Dra. María C. BERNINI
Dra. Griselda E. NARDA

FACULTAD DE
QUÍMICA, BIOQUÍMICA Y FARMACIA



UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN LUIS

2019

Decana
Dra. Mercedes Edith CAMPDERRÓS

Vice Decana
Dra. Lucía Beatriz FUENTES

Secretaria académica
Dra. Estela Isabel GASULL

Comisión de la Serie Didáctica

Coordinadora
Dra. María Cristina ALMANDOZ

Integrantes
Departamento de Bioquímica
y Ciencias Biológicas
Dra. Susana I. SÁNCHEZ
Dra. Verónica P. FILIPPA

Departamento de Farmacia
Dr. Luis A. DEL VITTO
Dra. Alejandra O. MARIA

Departamento de Química
Dra. Yamina A. DÁVILA
Dra. María de los Ángeles ÁLVAREZ

SUMARIO

La publicación periódica Serie Didáctica ha sido creada en el ámbito de la Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia de la Universidad Nacional de San Luis (Ordenanza N° 008/07-CD) con el fin de proporcionar material de estudio a los estudiantes de las Carreras de grado impartidas en la Facultad.

Actualmente, la SERIE DIDÁCTICA: MATERIAL DIDÁCTICO PARA ESTUDIANTES (Resolución N° 269/16) ofrece guías de Trabajos Prácticos de Laboratorio y de campo, guías de resolución de problemas, material teórico, propuestas de estudios dirigidos y comprensión de textos, entre otros materiales, elaborados por el cuerpo docente de las diferentes Áreas de Integración Curricular de la Facultad. Estas producciones didácticas significan un aporte para cubrir necesidades académicas acorde al enfoque de cada asignatura o que no se encuentran habitualmente en bibliografía específica. Las mismas están disponibles en la página de la UNSL (<http://www.fqbf.unsl.edu.ar/mda.html>) lo que facilita la accesibilidad por parte de los estudiantes, docentes y comunidad educativa en general, garantizando la calidad de la visualización y la amplia difusión del material publicado en este sitio. De igual modo, la Serie Didáctica realiza una extensión invitando a docentes y alumnos de diferentes niveles educativos a participar, crear, producir y utilizar este espacio fomentando así el vínculo entre esta Institución y la comunidad.

En nuestra opinión, es de vital importancia producir y compartir el conocimiento con los estudiantes y la sociedad. De este modo, se tiende a facilitar los procesos de enseñanza y de aprendizaje y la transmisión de una idea directriz de conducta humana y científica, fortaleciendo los vínculos entre docentes-alumnos-conocimientos y sociedad.

Dado que la presente SERIE DIDÁCTICA resulta de la participación de numerosos actores, ante los posibles errores humanos y cambios en la ciencia, ni los editores ni cualquier otra persona que haya participado en la preparación del material didáctico garantizan íntegramente que la información sea precisa o completa.



Área de Química General e Inorgánica "Dr. Gabino Puelles"

Guía de Trabajos Prácticos

Lic. en Química, Prof. en Química y Analista Químico

2019



Dr. Carlos A. López
Dra. María C. Bernini
Dra. Griselda E. Narda

*Esta guía de trabajos prácticos corresponde a la asignatura **Química Inorgánica** para las carreras de **Licenciatura en Química**, **Analista Químico** y **Profesorado en Química**. El mencionado curso es de carácter obligatorio y se dicta durante el primer cuatrimestre del segundo año de dichas carreras según los planes de estudio vigentes por Ordenanzas 03/11-CD, 13/12-CD y 06/04-CD, respectivamente.*

*El sistema de correlatividades determinado por tales ordenanzas establece que para cursar esta asignatura se requiere tener aprobado el curso **Química General I** y regularizados los trabajos prácticos de la asignatura **Química General II**.*

El curso tiene por finalidad que el alumno desarrolle nuevas habilidades y destrezas mediante la aplicación de principios y conceptos previamente vistos como así también que amplíe y profundice sus conocimientos, proyectando los mismos a las necesidades de cursos superiores.

Los contenidos incluyen temas propios del Estado Sólido y métodos de separación en Química Inorgánica, procesos ácido – base y redox, conceptos y teorías de Química de Coordinación. En última instancia, se propone un estudio general fundamentado de los elementos de la Tabla Periódica con especial énfasis en las tendencias verticales, horizontales y diagonales de sus propiedades.

*La guía consta consecutivamente de las siguientes partes: **Trabajos Prácticos de Aula**, **Trabajos Prácticos de Laboratorio** y **Anexos**. Los **Trabajos Prácticos de Aula** consisten en la resolución de ejercicios vinculados a temas desarrollados durante el curso. Los **Trabajos Prácticos de Laboratorio** prevén experiencias para verificar el comportamiento físico y químico de distintas sustancias inorgánicas. Cada uno de ellos cuenta con una breve introducción teórica con el objeto de destacar los principales tópicos necesarios para un adecuado aprovechamiento del mismo. Por último, se incluyen en **Anexos** la Tabla Periódica y diversos datos de interés de especies inorgánicas tales como ciertas propiedades físicas, curvas de solubilidad, constantes de producto de solubilidad, potenciales de reducción, etc. El reglamento interno y los programas del curso para las respectivas carreras pueden encontrarse al final de esta sección.*

INDICE

Normas de Higiene y Seguridad	III
Trabajos Prácticos de Aula	
1. Clases de sólidos y su comportamiento en solución acuosa	2
2. Solubilidad	8
3. Simetría en Química	13
4. Estructuras Cristalinas	19
5. Reacciones de Oxido-Reducción	32
6. Cálculos de reactividad	38
7. Nomenclatura de Compuestos de Coordinación	46
8. Isomería de Compuestos de Coordinación	57
9. Teorías de enlace en Compuestos de Coordinación	63
10. Estabilidad en Compuestos de Coordinación	72
11. Química Nuclear	79
12. Elementos representativos	83
13. Elementos de transición y post-transición	92
Trabajos Prácticos de Laboratorio	
1. Reacciones ácido-base, redox, endo- y exotérmicas	96
2. Procesos de cristalización y solubilidad	109
3. Compuestos de coordinación	117
4. Elementos representativos	128
5. Elementos de transición y post-transición	137
Técnicas Instrumentales - La Radiación Electromagnética y su espectro	145
6. Difracción de Rayos X	148
7. Espectroscopia UV-Vis - Espectros de Absorción de Complejos	157
8. Espectroscopia Infrarroja	160
Anexos	
Tabla periódica de los elementos	171
Tabla de electronegatividades	172
Curvas de solubilidad	173
Tabla de radios iónicos	177
Algunas propiedades físicas de especies inorgánicas	178
Potenciales de reducción a 298 K	181
Diagramas de Latimer	183

NORMAS DE HIGIENE Y SEGURIDAD

En los ambientes de trabajo donde desarrollaremos las actividades de aula y laboratorio deben seguirse normas generales de seguridad que detallamos a continuación:

- ✓ Observe dónde están colocados los matafuegos y otros elementos de seguridad.
- ✓ Conozca los medios de salida, plano de evacuación, escaleras y rutas de escape que conduzcan al exterior del edificio.
- ✓ No fume en lugares cerrados.
- ✓ Respete siempre las indicaciones que le son dadas respecto a normas de seguridad e higiene.

REGLAS ESENCIALES PARA LA SEGURIDAD EN UN LABORATORIO

Las reglas esenciales para la seguridad en un laboratorio químico pueden ser expresadas en dos simples subtítulos **SIEMPRE** y **NUNCA**.

SIEMPRE

- Utilice guardapolvo bien abrochado así protegerá su ropa.
- Utilice adecuada protección ocular (anteojos y/o protector facial).
- Utilice guantes aptos para manipulación de sustancias químicas.
- Lea atentamente las instrucciones antes de iniciar cualquier experimento.
- Mantenga su área de trabajo limpia y ordenada.
- Evite las salpicaduras y/o derrames de líquidos.
- Lave cuidadosamente sus manos con agua caliente y jabón al finalizar sus tareas en el laboratorio.
- En caso de producirse un accidente, quemadura o lesión, comuníquelo inmediatamente al personal docente a cargo.
- Recuerde dónde está situado el botiquín.

NUNCA

- Beba o coma en el laboratorio.
- Fume en el laboratorio o ambientes cerrados.
- Caliente líquidos inflamables con llama directa.

- Introduzca material enjuagado con solventes inflamables en la estufa de secado.
- Pruebe o inhale sustancias químicas salvo que se le indique.
- No lleve bufandas, pañuelos largos ni prendas u objetos que dificulten su movilidad.
- Lleve el cabello largo suelto.
- Camine innecesariamente por el laboratorio.
- Distraiga a sus compañeros de trabajo.
- Corra en el laboratorio, ni aún en caso de accidente.
- Lleve a cabo experimentos no autorizados.

NORMAS PARA TRABAJAR EN UN LABORATORIO QUÍMICO

- ✓ Mantenga un alto nivel de orden y limpieza en el laboratorio.
- ✓ Utilice en el lugar de trabajo las mínimas cantidades de inflamables necesarias.
- ✓ Conozca los riesgos de los materiales de laboratorio y sus mezclas.
- ✓ Mantenga las fichas y cables de los equipos eléctricos lejos de la acción de corrosivos y temperaturas elevadas.
- ✓ No use la boca para pipetear; hay equipos y accesorios especiales para ello.
- ✓ Descarte material de vidrio roto o rajado, deposítelo en el recipiente adecuado de forma tal que no represente riesgos para su retiro en forma de residuo.
- ✓ Mantenga los pies secos y libres de obstáculos.
- ✓ No guarde reactivos ni muestras en desuso. Mantenga sólo los que utiliza.
- ✓ Disponga los residuos líquidos o sólidos en lugares adecuados por respeto al medio ambiente y prevenciones de seguridad.
- ✓ Algunos desperdicios líquidos podrán desecharse por las piletas de descarga con un rango de pH moderado de 6-8, dejando correr suficiente agua. Tenga la precaución porque muchos de ellos pueden ser corrosivos.
- ✓ No deje tareas sin atención, especialmente si hay calentamiento involucrado.
- ✓ Maneje las sustancias desconocidas como si fueran tóxicas.
- ✓ Evite todo contacto con la piel e inhalación de gases, vapores y/o partículas que estén presentes.
- ✓ Use los equipos de protección personal indicados para cada tarea, consérvelos correctamente, repóngalos cuando estén deteriorados o hayan cumplido con su tiempo útil de prestación.

- ✓ Limpie los eventuales derrames que pudiera ocasionar la toma de reactivos para realizar experiencias.
- ✓ Todo trabajo en mesada o bajo campana debe realizarse tan alejado como sea posible. En caso de trabajar bajo campana, su cerramiento debe permanecer lo más bajo posible.
- ✓ Todos los desechos sólidos (guantes descartables, papeles, restos de drogas, material de vidrio roto o rajado, etc.) deberán ser colocados en los recipientes adecuados para su posterior descarte.

"Prevenir accidentes a personas y daños a la propiedad o instalaciones de nuestra Facultad es responsabilidad de todos".

NORMAS DE SEGURIDAD PERSONALES

Protección de los ojos:

Es recomendable que adquiera sus propios anteojos para uso personal en cualquier comercio de artículos de seguridad industrial.

No es recomendable trabajar en el laboratorio con lentes de contacto, ya que en caso de proyecciones de cáusticos o solventes, éstos pueden dañar el ojo en forma irreversible antes de lograr remover la lente. Si debe usar lentes de contacto, hágalo con protección ocular permanente (anteojos).

Ropa:

El laboratorio no es un lugar apropiado para vestir sus mejores ropas. Estas deben ser simples y adecuadas. No es conveniente usar faldas, shorts, chaquetas (guardapolvo corto), ni tampoco calzado abierto. También se aconseja usar el cabello recogido. Disponga siempre en la mesada de un repasador de tela de algodón.

Lave periódicamente su guardapolvo.

Equipos y aparatos:

Consulte siempre al Jefe de Trabajos Prácticos o Auxiliar antes de comenzar a usar un equipo cuyo funcionamiento desconoce. Ej.: gases comprimidos.

Salpicaduras:

Toda superficie salpicada debe ser limpiada de inmediato de la forma que se le indique. En general ácidos se neutralizan con bicarbonato de sodio o carbonato de sodio y los

álcalis con sulfato ácido de sodio. Si la salpicadura es de una sustancia altamente tóxica, alerte de inmediato a sus compañeros de trabajo e informe al Jefe de Trabajos Prácticos.

Drogas Peligrosas:

Una de las reglas básicas de seguridad indica que se deben leer cuidadosamente las instrucciones contenidas en la guía de laboratorio antes de iniciar cualquier experimento.

Los diferentes reactivos a utilizar en el laboratorio pueden pertenecer a cualquiera de los siguientes grupos: inflamables, explosivos, oxidantes, corrosivos, tóxicos, irritantes, lacrimógenos, agentes sospechosos de efectos carcinogénicos.

Tenga presente que una sustancia en uso puede pertenecer a más de un grupo. En las **Fichas de Seguridad** (FDS, <http://www.fichasdeseguridad.com/>) podrá encontrar suficiente información sobre los reactivos que utilizará en los diferentes Trabajos Prácticos, además en cada jornada será informado de los cuidados a considerar en la tarea a ejecutar.

De conocimiento general

- Una campana de extracción es un dispositivo diseñado para capturar, confinar y descargar cualquier contaminante disperso en el aire (humo, polvos, vapores, etc.).
- Una caja de guantes (o caja seca) es una cabina o contenedor sellado diseñado para permitir una manipulación de objetos cuando se desea que estén separados del operador. En los laterales de la caja hay unos guantes dispuestos de tal manera que el usuario puede colocar sus manos y brazos dentro de los guantes y realizar tareas dentro de la caja sin romper el aislamiento. Parte o la totalidad de la caja es normalmente transparente para permitir al usuario ver lo que está siendo manipulado.

Algunos pictogramas de seguridad en el laboratorio



Extintor

Existen diversos tipos de extintores en función del fuego a apagar:

- A – Sólidos combustibles (madera, papel, tela)
- B – Líquidos inflamables, sólidos que se licúan al arder
- C – Gases procedentes de proyectiles
- D – Metales e hidruros metálicos
- E – Equipos eléctricos



Ducha



Lavaojos



Salida de emergencia



Botiquín

Reactivos químicos

Es conveniente conocer los datos de peligrosidad de reactivos de disolventes que de forma resumida se recogen en los siguientes pictogramas:



EXPLOSIVO
E



COMBURENTE
O



FÁCILMENTE
INFLAMABLES
F



TÓXICO
T



INFLAMABLES Y EXTREMADAMENTE
INFLAMABLES
F+



CORROSIVO
C

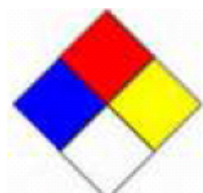


NOCIVO
Xn



IRRITANTE
Xi

Diamante de fuego o rombo de seguridad

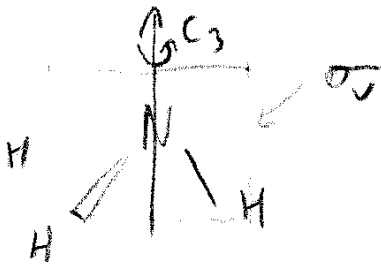
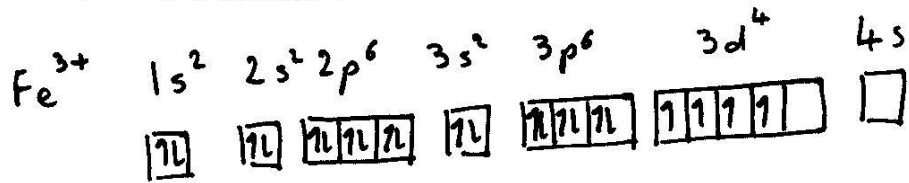
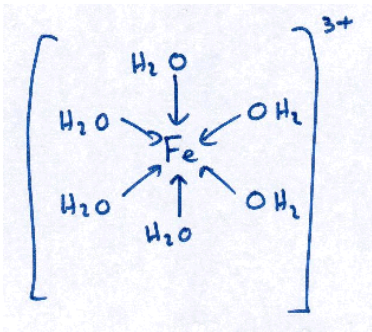


Riesgo de
sustancias
químicas

Indicativo genérico de riesgo de sustancia química. Los colores representan: azul (riesgo para la salud), rojo (inflamabilidad), amarillo (reactividad) y blanco (riesgos especiales).

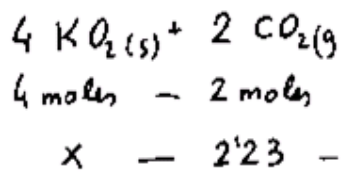


<http://www.ugr.unsl.edu.ar/normas.htm>



tidades estequiométricas

son:



Trabajos Prácticos de Aula

1. CLASES DE SÓLIDOS Y SU COMPORTAMIENTO EN SOLUCIÓN ACUOSA

OBJETIVOS

- ✓ Conocer las características estructurales del Estado Sólido.
- ✓ Identificar los diferentes tipos de sólidos cristalinos en función del enlace químico presente y de sus propiedades físicas tales como punto de fusión, punto de ebullición, solubilidad, conductividad eléctrica y dureza.
- ✓ Aplicar los criterios aprendidos a la clasificación de sustancias cristalinas.

INTRODUCCIÓN TEÓRICA

La mayor parte de los sólidos se caracterizan por ordenamientos de partículas que vibran en torno a posiciones fijas en sus estructuras. Estos sólidos se denominan *sólidos cristalinos*. Como ejemplos se pueden citar la sal de mesa, el diamante, el carburo de silicio etc. En cambio, otros sólidos denominados *amorfos*, carecen de disposición definida de largo alcance. Son sólidos amorfos los plásticos, el caucho, los vidrios, que si bien fluyen lo hacen con suma lentitud, etc.

Las propiedades macroscópicas que presenta el sólido, están determinadas por su estructura microscópica. Los sólidos cristalinos presentan **anisotropía** por lo menos para una propiedad física, mientras que los amorfos son completamente **isotrópicos**.

Un sólido cristalino, como el hielo o el cloruro de sodio, presenta rigidez y orden de largo alcance; las partículas que lo constituyen ocupan posiciones específicas. La disposición de estos átomos, moléculas o iones en un sólido cristalino es tal que las fuerzas netas de atracción tienen un valor máximo. Las fuerzas responsables de la unión en un cristal pueden ser electrostáticas, covalentes, fuerzas de van der Waals, enlaces puente hidrógeno o una combinación de todas ellas. El punto de fusión (PF) de una sustancia es una medida de las fuerzas de cohesión que mantienen unidas a sus partículas constitutivas.

El estudio de los sólidos cristalinos se basa en un modelo geométrico que permite justificar las propiedades del sólido en cuestión. La menor unidad representativa de la disposición de iones, átomos o moléculas en un sólido cristalino es la **celda unitaria**, cuya

repetición da origen a la red cristalina. Existen catorce tipos diferentes de celdas unitarias agrupadas en siete sistemas cristalográficos (ver Teoría).

TIPOS DE SÓLIDOS CRISTALINOS

Las estructuras y propiedades de los cristales están determinadas por la clase de fuerzas que mantienen las partículas unidas. Cualquier sólido cristalino se puede clasificar en alguna de las siguientes clases:

1- sólidos iónicos

2- sólidos covalentes

3- sólidos moleculares

4- sólidos metálicos

1- En los *sólidos iónicos*, se deben destacar dos características importantes: a) están constituidos por especies cargadas, unidas por fuerzas electrostáticas entre iones de cargas opuestas; por consiguiente se formarán cuando exista una marcada diferencia de electronegatividad entre los elementos correspondientes y b) dichas especies, en términos generales, son de tamaños bastante diferentes, siendo habitualmente los radios aniónicos mayores que los catiónicos. Las redes cristalinas resultantes se consideran infinitas.

Una medida de la estabilidad de los sólidos iónicos es la energía reticular; a mayores valores absolutos de energía reticular, el compuesto es más estable.

Los sólidos iónicos son duros, quebradizos, de altos puntos de fusión (600 – 3000 °C) y ebullición (PE); generalmente son solubles en agua y otros solventes polares; fundidos o en disolución son buenos conductores de la electricidad. Ejemplos: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; NaCl.

2- Los *sólidos covalentes* o *no metálicos* se hallan constituidos por átomos cuyas electronegatividades son semejantes y por lo tanto, éstos están enlazados sólo por uniones covalentes en una red que se extiende en tres dimensiones (redes infinitas).

Se caracterizan por ser duros, rígidos, con muy altos puntos de fusión (1200–4000 °C) y ebullición e insolubles en solventes polares; no conducen la corriente eléctrica, siendo una excepción el carbono grafito.

Son ejemplos bien conocidos los dos alótropos del carbono: el diamante y el grafito. En el diamante la fuerza de los enlaces covalentes en las tres dimensiones espaciales contribuye a su dureza característica. El grafito presenta una estructura en capas donde el enlace covalente aparece dentro de cada capa, mientras que las capas se unen por interacciones de van der Waals; es así que las mismas se deslizan entre sí, siendo el grafito

ceroso al tacto utilizándose como lubricante. Otros ejemplos son el fósforo negro (P) y óxidos no metálicos como SiO_2 y B_2O_3 .

3- En los **sólidos moleculares**, los puntos reticulares están ocupados por moléculas (redes finitas) y las fuerzas de atracción entre ellas son del tipo van der Waals y/o enlaces puente hidrógeno; estas interacciones son mucho más débiles que las uniones covalentes o iónicas.

Las sustancias capaces de cristalizar como sólidos moleculares, pueden presentarse como gases, líquidos o sólidos en CNPT.

Se caracterizan por ser blandos, tener puntos de fusión (-272 a 400 °C) y ebullición en general muy bajos y no conducir la electricidad. Ejemplos: yodo (I_2), fósforo blanco (P_4), azufre (S_8), hielo, gases solidificados como dióxido de carbono (hielo seco), oxígeno y gases nobles, etc.

4- En los **sólidos metálicos**, los átomos se encuentran formando estructuras altamente compactas con uniones fuertes y no direccionales. En cierto sentido, la estructura de los metales es más sencilla de abordar, debido a que cada punto de la red en un cristal está ocupado por un átomo del mismo metal. El enlace en los metales es muy diferente al de otros tipos de cristales. En un metal, los electrones de enlace están deslocalizados en todo el cristal. La gran fuerza cohesiva resultante de la deslocalización es la responsable de la resistencia mecánica de los metales. La movilidad de los electrones deslocalizados explica que los metales sean buenos conductores del calor y de la electricidad.

Existen metales maleables (que pueden ser laminados), dúctiles (que se pueden trabajar en hilos), blandos y otros muy duros; los puntos de fusión (-39 a 4000 °C) y ebullición también son variables; son brillantes, buenos conductores térmicos y eléctricos. Ejemplos: elementos del bloque s (alcalinos y alcalino-térreos) y d (elementos de transición).

EJERCICIOS

La resolución de algunos de los siguientes ejercicios requiere de información que podrá consultar en las tablas que se suministran en la Sección *Anexos*.

E1. Enumere todas las diferencias que encuentra entre un enlace iónico y uno covalente.

E2. Complete el cuadro “Comparación entre las propiedades de los distintos tipos de sólidos” de la página siguiente teniendo en cuenta los conceptos vistos en la parte teórica o en la bibliografía correspondiente.

Comparación entre las propiedades de los distintos tipos de sólidos

Tipos de sólidos	Iónicos	Covalentes	Moleculares	Metales
Unidad que se repite				
Enlace entre unidades				
Conductividad eléctrica				
Punto de Fusión				
Punto de Ebullición				
Ejemplos				

E3. a) Utilizando la tabla de electronegatividades y el criterio general de predicción de tipo de enlace, clasifique las uniones que se presentan en los siguientes compuestos: CsF, K₂O, CO₂, NH₃, BaCl₂, Ca₃N₂, N₂O₅, AlF₃, HCl (g).

b) Consigne el estado de agregación en CNPT de los compuestos anteriores.

c) Clasifique los compuestos anteriores al estado sólido, como sólidos iónicos, sólidos covalentes, sólidos moleculares o sólidos metálicos.

E4. Un sólido es insoluble en agua, no conductor y no se funde cuando se calienta a 1000 °C. ¿Cómo lo clasificaría?

E5. Un sólido se disuelve en agua y forma una solución conductora de la corriente eléctrica. Al calentarlo se descompone térmicamente dando como productos un gas y otro sólido. Este comportamiento es característico de: a) C (grafito) b) Fe c) NaF d) Li₂CO₃

¿Cómo clasificaría a los sólidos anteriores?

E6. Determinar la unidad estructural a partir de la cual se construye el sólido y el tipo de enlace dentro de la unidad y entre unidades para las siguientes sustancias en estado sólido. Indique el tipo de sólido en cada caso.

a) KCl b) N₂ c) IBr d) Cu^o e) CaCO₃

E7. Un sólido es blando y tiene bajo punto de fusión (debajo de 100 °C). Ni el sólido como tal ni fundido ni la solución acuosa del mismo conducen la electricidad. Clasifique el sólido.

E8. Clasifique los elementos del segundo período de la tabla periódica en estado sólido como sólido iónico, covalente, molecular o metálico.

E9. Clasifique teniendo en cuenta los puntos de fusión los óxidos de los elementos del tercer período: a) Na₂O b) MgO c) Al₂O₃ d) SiO₂ e) P₄O₁₀ f) SO₃ g) Cl₂O₇

E10. Clasificar cada una de las siguientes sustancias al estado sólido, como moleculares, iónicos, covalentes o metales:

	PF (°C)	PE (°C)	Tipo de enlace	Tipo de sólido
Si				
W				
BN				
CO₂ (hielo seco)				
Hg				
Xe				

EJERCICIOS PROPUESTOS

E1. Sobre la base de las propiedades dadas, proponer el tipo de sólido para: a) LiF conductor de la corriente eléctrica al estado fundido, PF = 870 °C; PE = 1670 °C; b) SiC no conduce la corriente eléctrica ni sólido ni fundido, PE muy alto, PF = 2600 °C.

E2. A partir de las siguientes propiedades del boro elemental, clasifíquelo como uno de los sólidos cristalinos: es una sustancia muy dura e insoluble en agua, punto de fusión alto (2300 °C) y mal conductor de la electricidad.

E3. Clasificar cada una de las siguientes sustancias al estado sólido en moleculares, iónicos, covalentes o metales:

	PF (°C)	PE (°C)	Tipo de sólido
P₄ (blanco)			
LiCl			
Ar			
Ni			

E4. ¿Cuáles de las siguientes sustancias al estado sólido, son sólidos covalentes y cuáles son sólidos moleculares? S₈, P (negro), BiCl₃, HBr_(g), C_(d), P₄O₆, SiH₄. (Utilice los datos de PF del Handbook si fuera necesario).

RESULTADOS

Clases de sólidos y su comportamiento en solución acuosa

E3. a) unión iónica: CsF, K₂O, BaCl₂, Ca₃N₂, AlF₃. b) sólidos: CsF, K₂O, BaCl₂, Ca₃N₂, AlF₃, N₂O₅; gases: CO₂, NH₃, HCl_g c) sólidos iónicos: CsF, K₂O, BaCl₂, Ca₃N₂, AlF₃; sólidos moleculares N₂O₅, CO₂, NH₃, HCl_g **E4.** covalente; **E5.** Li₂CO₃ a) covalente b) metálico c) iónico d) iónico; **E6.** a) iónico b) molecular e) molecular d) metálico e) iónico; **E7.** molecular; **E8.** sólidos metálicos: Li, Be; sólidos covalentes: B, C; sólidos moleculares: N, O, F, Ne; **E9.** a), b) y c) iónicos, d) covalente, e), f) y g) moleculares; **E10.** covalente, metálico, covalente, molecular, metálico, molecular; **EP1.** a) iónico b) covalente; **EP2.** covalente; **EP3.** molecular, iónico, molecular, metálico; **EP4.** Covalentes: P(negro), C (d), el resto moleculares.

BIBLIOGRAFIA

- R. Chang, "Química". 7ª Ed., Mc Graw Hill, 2002.
- P. W. Atkins, "Química General". Ed. Omega, 1999.
- C. E. Housecroft y A. G. Sharpe, "Química Inorgánica", 2ª Ed. Ed. Pearson-Prentice Hall, 2006.
- G. Rodgers, "Química Inorgánica. Introducción a la Química de Coordinación, del Estado Sólido y Descriptiva". Mc Graw Hill, 1995.

2. SOLUBILIDAD

OBJETIVOS

- ✓ Conocer cuáles son los factores que afectan la solubilidad de las sustancias.
- ✓ Interpretar curvas de solubilidad en agua de distintas sales analizando el efecto de la temperatura sobre los procesos de disolución/cristalización de las mismas.
- ✓ Determinar la cantidad de soluto presente en una solución incógnita utilizando la curva de solubilidad correspondiente.
- ✓ Interpretar valores de K_{ps} de sustancias escasamente solubles.

INTRODUCCIÓN TEÓRICA

La solubilidad es la capacidad de una sustancia (soluto) para disolverse en otra (disolvente). El concepto de solubilidad, se utiliza tanto para describir fenómenos cualitativos de los procesos de disolución, como también para expresar de manera cuantitativa la concentración de una solución.

La tendencia del soluto a entrar en solución y solvatare está contrarrestada por la propia fuerza de unión entre los iones, átomos o moléculas de la red cristalina. El agua es un solvente fuertemente asociado dado que sus moléculas están unidas entre sí por interacciones puente hidrógeno. La disolución de una sustancia en agua requiere de la unión de sus moléculas o iones a moléculas de agua, lo cual implica la desorganización de dicha red de puente hidrógenos. Como resultado del proceso de disolución se establecen nuevas interacciones soluto-disolvente de magnitud comparable a las preexistentes. Estas interacciones forman agregados, proceso que se conoce como **solvatación** y específicamente **hidratación** cuando el disolvente es agua.

El agua es un disolvente polar (el polo + se encuentra sobre los átomos de hidrógeno mientras que el oxígeno constituye el polo -) muy eficaz para disolver compuestos iónicos. En una solución de un electrolito fuerte como NaCl, el ion sodio se rodea de moléculas de agua por su extremo (-) y por su parte el ion cloruro es rodeado de moléculas de agua por sus extremos (+).

Los solutos en disolución se pueden dividir en electrolitos y no electrolitos. Un electrolito es una sustancia que al disolverse en agua, forma una disolución que conduce la

corriente eléctrica, en cambio las soluciones de no electrolitos no son conductoras. Los electrolitos pueden ser fuertes o débiles dependiendo de su ionización. Un electrolito fuerte supone que su disociación es del 100%.

Factores que afectan la solubilidad

La solubilidad está determinada por el equilibrio de las fuerzas internas que existen entre disolvente y soluto. La temperatura o la presión son factores que al romper el equilibrio, afectan a la solubilidad.

La solubilidad también depende de la presencia de otras sustancias que se encuentran disueltas en el disolvente, de la cantidad en exceso o defecto de un ion común en la solución y en menor medida, de la fuerza iónica de cada solución.

La temperatura, es uno de los factores que influye en la solubilidad, así, para muchos sólidos que se encuentran disueltos en agua, la solubilidad aumenta al verse también aumentada la temperatura hasta los 100°C. Sometidos a altas temperaturas, la solubilidad de los solutos iónicos, se ven disminuidos debido a que las propiedades cambian y el agua se convierte en menos polar, al reducirse la constante dieléctrica.

La solubilidad de los compuestos iónicos es algo compleja, pues en ella interviene más factores. Un criterio general a aplicar será que **cuanto más covalente sea una unión menos soluble en agua será la sustancia en cuestión.**

Definición y formas de expresar la solubilidad

Solubilidad es la cantidad de una sustancia que se disuelve en una cantidad dada de agua, a una temperatura determinada, dando lugar a una solución saturada.

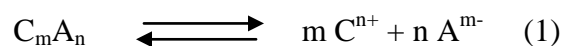
Hay varias formas de expresar la solubilidad de una sustancia de acuerdo a la solubilidad del sólido. Para sólidos solubles g% ó g/L; en el caso de sólidos poco solubles en mol/L ó g/L. Las curvas de solubilidad se expresan como g (solute)/100 g (ó mL) de agua versus temperatura.

Constante del producto de solubilidad: Kps

Los equilibrios heterogéneos se caracterizan porque los reactivos y los productos de la reacción están en diferentes fases. Este es el caso de los equilibrios de solubilidad-

precipitación, en los que el reactivo es un sólido y su concentración se considera constante. Así, la constante de equilibrio está en función sólo de las concentraciones de los iones en disolución.

El **producto de solubilidad** de un compuesto es el producto de las concentraciones molares (en el equilibrio) de los iones constituyentes, cada una elevada a la potencia correspondiente al coeficiente estequiométrico en la ecuación de equilibrio. Por tanto, si suponemos una reacción genérica:



donde **C** representa un catión, **A** un anión y **m** y **n** son sus respectivos coeficientes estequiométricos, el producto de solubilidad será:

$$K_{ps} = [C^{n+}]^m [A^{m-}]^n \quad (2)$$

El valor de K_{ps} es una medida de la solubilidad de un compuesto cuando la reacción (1) alcanza el equilibrio. Cuanto menor sea su valor menos soluble será el compuesto y viceversa. Si el producto iónico de las concentraciones iniciales es menor que el K_{ps} , la sustancia permanecerá soluble hasta alcanzar la saturación. En cambio, si supera el valor del K_{ps} la sustancia precipita y el equilibrio (1) se desplaza a la izquierda. Este proceso puede interpretarse también por el Principio de Le Chatelier.

EJERCICIOS

Nota: Para resolver algunos de estos ejercicios deberá utilizar las curvas de solubilidad y tabla de K_{ps} (ver Anexos).

E1. ¿Cuántos gramos de la sal deberá pesar para preparar una solución saturada de sulfato cúprico con 200 g de agua a 40 °C?

E2. Teniendo en cuenta los siguientes datos de solubilidad (en g/100 g H₂O) de la sal X:

$$S^{40\text{ °C}} = 41 \qquad S^{60\text{ °C}} = 45 \qquad S^{80\text{ °C}} = 50$$

a) Indique cómo se encontrará una solución que contiene 90 g de la sal en 200 g de agua a 40, 60 y 80 °C.

b) El proceso de disolución de la sal X, ¿es endo o exotérmico?

E3. Se prepara una solución a 100 °C con 200 g de agua, 80 g de KCl y 150 g de NaCl. Se agita y refrigera la misma hasta una temperatura final de 50 °C. Calcule cuánto precipitará de cada sal.

E4. ¿Cuántos gramos de nitrato de rubidio se necesitan disolver en 50 mL de agua para obtener una solución saturada a 50 °C?

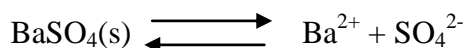
E5. ¿A qué temperatura deberá trabajar para disolver completamente 88 g de nitrato de sodio con 100 g de agua? ¿Qué ocurre con la solución preparada a 10 °C?

E6. ¿Qué tipo de solución se obtiene por disolución de 3×10^4 mg de nitrato de plata en 25 mL de agua a 283 K?

E7. Se necesita disponer de una solución acuosa insaturada que contenga 300 g de KBr, para trabajar a 100 °C. Utilizando la curva de solubilidad correspondiente, calcule qué volumen de solvente deberá medir.

E8. Se preparan soluciones saturadas a 293 K de NaCl, CuSO₄ y Ce₂(SO₄)₃ · 8H₂O con 50 mL de agua, en los tres casos. **a)** Calcule qué cantidad de sal se halla disuelta en cada solución. **b)** Indique cómo se encontrarán las soluciones si calienta hasta 60 °C. **c)** Explique cómo procedería para lograr la cristalización de las mencionadas sales a partir de sus soluciones.

E9. Para el BaSO₄ su equilibrio en solución acuosa es el siguiente:



Escriba la K_{eq} para la reacción y relacione al mismo con el K_{ps} .

E10. El SiC es una sustancia que no tiene energía de hidratación (más propiamente "solvatación" proceso de interacción entre las moléculas de un solvente y las de un soluto formando agregados). ¿Será posible disolver SiC en agua? Justifique de acuerdo a lo estudiado en tipos de sólidos.

E11. En los siguientes pares de compuestos prediga qué compuesto del par será más soluble (tenga en cuenta el grado de covalencia): **a)** Na₂S y MnS **b)** CsBr y CsI. **c)** Ag₂S y AgCl.

E12. Uno de los factores que explican la solubilidad es la posibilidad de la formación de puentes de hidrógeno. Se tienen dos compuestos A y B e independientemente de otros factores, se conoce que A puede formar puentes de hidrógeno con el solvente y B no. Con estos datos ¿puede predecir cuál será más soluble de los dos?

E13. Ordene en forma creciente de solubilidad los siguientes haluros de plata: AgCl, AgI y AgBr.

E14. La solubilidad del carbonato de sodio en agua a 30 °C es de 29 g por cada 100 g de agua. ¿Qué cantidad de carbonato se disolverá en 1000 g de agua? Si añado 100 g de carbonato a 250 g de agua ¿qué cantidad se disolverá y qué cantidad quedará sin disolver?

RESULTADOS

E1. 58 g; **E2.** a) a 40 °C sobresaturada, a 60 °C saturada y a 80 °C insaturada b) endotérmico; **E3.** precipita 76 g de NaCl y se encuentra saturada en KCl; **E4.** 78 g; **E5.** a) 20 °C, b) precipitan 6 g; **E6.** insaturada; **E7.** > 272,73 mL de agua; **E8.** a) NaCl 18 g, CuSO₄ 10 g y Ce₂(SO₄)₃·8H₂O 5 g b) insaturada para NaCl y CuSO₄ y sobresaturada para Ce₂(SO₄)₃·8H₂O c) NaCl por evaporación de disolvente, CuSO₄ por enfriamiento de la solución y Ce₂(SO₄)₃·8H₂O por evaporación del disolvente; **E11.** a) Na₂S, b) CsBr c) AgCl; **E13.** AgI <AgBr <AgCl; **E14.** 290 g; se disolverán 72,5 g y quedarán sin disolver 27,5 g.

BIBLIOGRAFIA

- R. Chang, "Química". 7ª Ed., Mc Graw Hill, (2002)
- P. W. Atkins, "Química General", Ed. Omega, 1999
- C.E. Housecroft y A.G. Sharpe, "Química Inorgánica", 2º Ed., Pearson-Prentice Hall, 2006
- G. E. Rodgers, "Química Inorgánica: Introducción a la Química de Coordinación, Estado Sólido y Descriptiva Mc.Graw-Hill, Madrid-Buenos Aires, 1995.

3. SIMETRÍA EN QUÍMICA

OBJETIVOS

- ✓ Reconocer los elementos de simetría de una molécula.
- ✓ Enunciar las operaciones de simetría generadas por cada elemento de simetría.
- ✓ Clasificar las moléculas por su simetría.

INTRODUCCION TEORICA

La simetría de las moléculas y especies químicas condiciona muchas de sus propiedades fisicoquímicas, especialmente su interacción con la radiación.

Podemos hacer uso de la simetría para:

- Clasificar las moléculas de acuerdo a su simetría y usarla para determinar las propiedades moleculares.
- Para determinar las integrales de los orbitales.
- Para determinar las reglas de selección en espectroscopia.
- Utilizar la simetría traslacional para obtener las propiedades electrónicas de sistemas extendidos y sólidos.

La caracterización de la simetría molecular está basada en dos conceptos fundamentales: operaciones y elementos de simetría puntual. Se dice que un objeto es simétrico cuando posee al menos dos orientaciones indistinguibles. Al intercambiarlas no se genera un cambio con respecto a la orientación original. Para intercambiarlas el objeto se puede rotar, reflejar o invertir.

Elementos de simetría

Son entidades geométricas tales como un punto, una línea o un plano, respecto a la cual se realizan las operaciones de simetría.

Hay cinco tipos de operaciones de simetría y cinco tipos de elementos, que dejan al menos un punto inalterado, dando lugar a los grupos puntuales.

Operaciones de simetría

Una operación de simetría es un movimiento que, realizado sobre un cuerpo, conduce a una configuración equivalente a la inicial. Por equivalente se entiende indistinguible, pero no necesariamente idéntica.

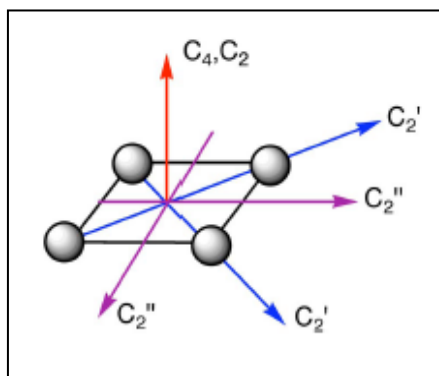
Todas las operaciones de simetría de un cuerpo pueden ser expresadas en dos tipos de operaciones básicas: rotaciones y reflexiones. Asociada a cada operación, hay un *elemento de simetría*, que es el punto, línea o plano respecto del cual se realiza la operación de simetría (ver Tabla 1).

Tabla 1: Operaciones y elementos de simetría

Elemento	Operación	Símbolo
	Identidad	E
Eje de simetría de orden n (eje propio)	Rotación propia $2\pi/n$	C_n
Plano de simetría	Reflexión	σ
Centro de simetría	Inversión	i
Eje impropio	Rotación impropia	S_n

Identidad: Se simboliza por la letra **E**. Es una operación trivial equivalente a no hacer nada. Toda molécula posee al menos esta simetría. Es necesaria por razones matemáticas a la hora de definir el concepto de grupo matemático.

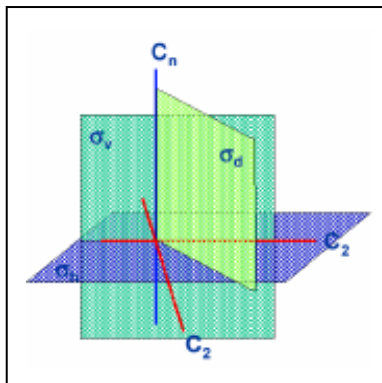
Rotación (operación) con respecto a un eje de simetría (elemento) (C_n): La operación de rotación consiste en realizar un giro de $360^\circ/n$ alrededor de un eje de rotación, C_n . El subíndice **n** indica el orden de la rotación. Un objeto puede tener varios ejes de rotación, en este caso el que tiene el mayor valor de **n** se denomina eje principal. Si hay varios ejes del mismo orden, el principal es el que atraviesa mayor número de átomos.



Es frecuente que coexistan ejes de rotación del mismo orden en una molécula pero que geoméricamente no sean equivalentes. Por ejemplo, en el caso del XeF_4 , tiene un C_4 , pero 5 C_2 . Al eje binario colineal con el eje principal no se le añade ninguna identificación adicional. Se suele añadir una (') para los ejes que pasan por un mayor número de átomos y dobles comillas para los que

pasan por un número menor de átomos.

Reflexión en un plano de simetría (σ): El símbolo utilizado es σ tanto para la operación como para el elemento. Un plano de simetría necesariamente debe cumplir al menos una de estas condiciones, contener a un átomo de la molécula ó bisecar a dos átomos que necesariamente son de la misma naturaleza. Un plano de reflexión sólo genera una operación

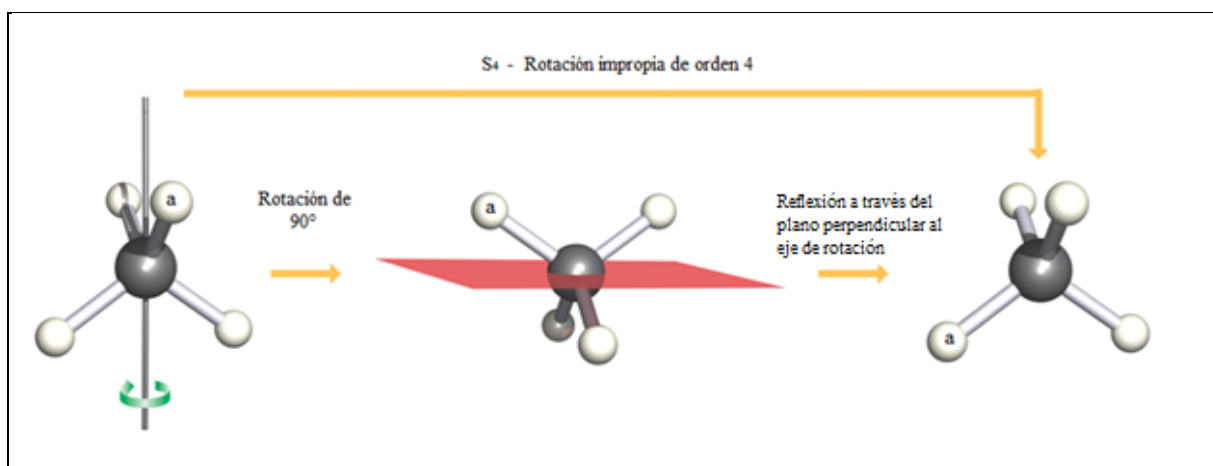


genuina, la reflexión.

Cuando el plano contiene al eje principal, se denomina vertical (σ_v). Si el plano de simetría es perpendicular al eje principal, se denomina horizontal (σ_h). Es un plano diédrico (σ_d , tipo especial de plano vertical) cuando el plano biseca el ángulo diédrico determinado por el eje principal y por dos ejes C_2 perpendiculares adyacentes al eje principal.

Inversión a través del centro de simetría (i): Imagínese que se toma un punto de un objeto, se mueve hasta su centro y luego se aleja la misma distancia hacia el otro lado. Si el objeto aparenta estar inalterado, es que tiene un centro de inversión. El cubo, el octaedro regular y el benceno tienen un centro de inversión.

Rotación impropia respecto a un eje de rotación impropio (S_n): Una rotación impropia de orden n consiste en una rotación de orden n seguida de una reflexión horizontal. Si existe C_n y σ perpendicular, entonces existe S_n , pero es más interesante cuando no existen separadamente los C_n y el σ . En la siguiente figura se muestra esquemáticamente la Rotación impropia para una molécula tetraédrica.



Grupos Puntuales

En una molécula todos los elementos de simetría pasan por un punto en el centro de la estructura. Por eso la simetría de las moléculas se denomina **simetría de grupo puntual**.

Las operaciones de simetría son elementos de un grupo matemático y por lo tanto sus propiedades se enmarcan dentro de la teoría de grupos en matemática. Las moléculas pertenecen a un grupo puntual determinado dependiendo de las operaciones de simetría propias de cada molécula.

Cada grupo puntual de simetría que presentan las moléculas tiene una designación particular y viene descrito mediante un símbolo que consta de una letra mayúscula: C, D, T, I, O, S y un subíndice: número, letra minúscula o una combinación alfanumérica

Clasificación de las moléculas por simetría

Los elementos de simetría que posee una molécula determinan el grupo puntual al que pertenece. El nombre que se les da depende de los elementos de simetría que tengan.

Para asignar una molécula a un grupo particular no es preciso listar todos sus elementos de simetría, sino que basta con buscar aquellos elementos característicos que diferencian a un grupo de otro. Esto puede hacerse sistemáticamente siguiendo un esquema como el de la Tabla 2.

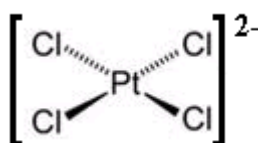
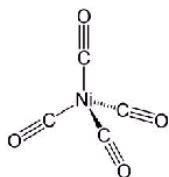
EJERCICIOS

E1. Identificar los elementos de simetría que poseen las moléculas de oxígeno, agua, anhídrido carbónico y amoníaco.

E2. Encontrar los elementos de simetría del anión CO_3^{2-} . Considerar al anion como plano.

E3. Determinar los elementos de simetría que presentan los compuestos de coordinación a)

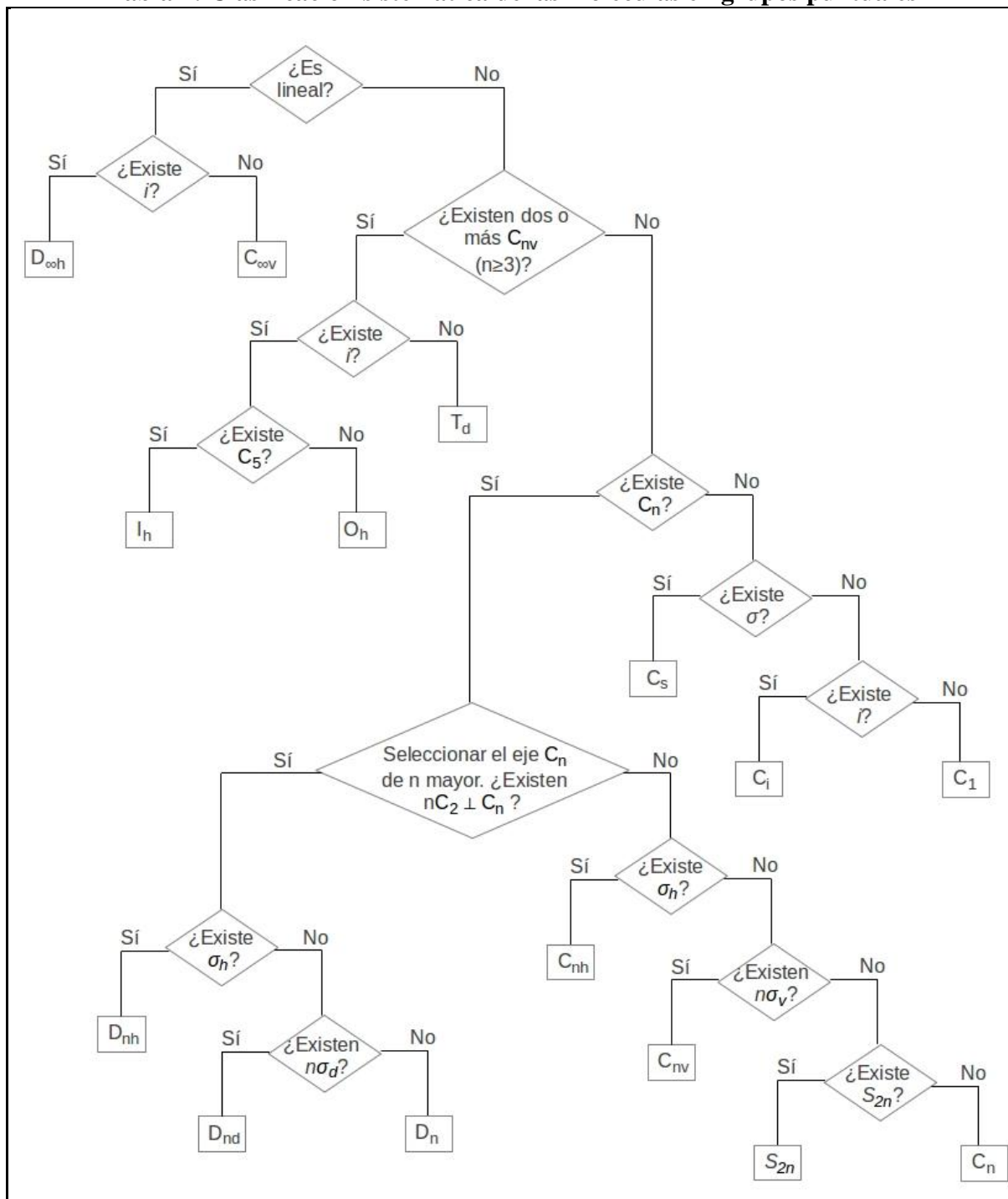
$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ y b) $[\text{PtCl}_4]^{2-}$



E4. Asignar a cada una de las moléculas o iones de los ejercicios **E1**, **E2** y **E3** su grupo puntual haciendo uso de la Tabla 2.

E5. a) Identificar todos los elementos de simetría asociados a un tetraedro y determinar el grupo puntual al que pertenece. **b)** ídem para octaedro.

Tabla 2: Clasificación sistemática de las moléculas en grupos puntuales



RESULTADOS

E1. O₂ y CO₂: $i, C_{\infty}, S_{\infty}, \infty C_2 \perp C_{\infty}, \infty \sigma_v, \sigma_h$; H₂O: C₂, 2 σ_v ; NH₃: C₃, 3 σ_v

E2. 3 C₂, C₃ \perp σ_h , 3 σ_v , S₃

E3. b) 8 C₃, 6 S₄, 3 C₂, 6 σ_v

E4. D_{∞h}, C_{2v}, D_{∞h}, C_{3v}, D_{3h}

E5. a) 4 C₃, pasan por el centro y un vértice; 3 C₂, pasan por el centro y un vértice, 3 S₄, 6 σ_d conteniendo pares de ejes C₃ **b)** 3 C₄, pasan por los centros de las caras opuestas del cubo, 4 C₃, pasan por los vértices opuestos del cubo, 6 C₂, conectan los puntos medios de las aristas opuestas, 3 planos, paralelos a las caras opuestas, 6 planos, pasan por las aristas opuestas y 1 centro.

REFERENCIAS

- G. Miessler y D. Tarr, Inorganic Chemistry, 2 edición, Prentice-Hall Inc., USA 1999.
- P. W. Atkins, “Química General”, Ed. Omega, 1999.
- C.E. Housecroft y A.G. Sharpe, “Química Inorgánica”, 2º Ed., Pearson-Prentice Hall, 2006.
- http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/ciencias/2000189/docs_curso/lecciones/Sublecciones/su_b2.3.html
- http://www.ua.es/cuantica/docencia/a_qc/capit-5/node12.html

4. ESTRUCTURAS CRISTALINAS

OBJETIVOS

- ✓ Entender los distintos arreglos espaciales que forman los empaquetamientos compactos.
- ✓ Identificar los distintos tipos de huecos: cúbicos, octaédricos, tetraédricos.
- ✓ Calcular relaciones de radio para determinar la posible ubicación de cationes en huecos.
- ✓ Predecir el número y tipo de huecos que se ocupan en distintas estructuras.
- ✓ Determinar el número de moléculas por celda unitaria.
- ✓ Reconocer las distintas estructuras cristalinas típicas.

INTRODUCCIÓN TEÓRICA

Los sólidos se pueden clasificar teniendo en cuenta el arreglo interno de sus partículas, en amorfos y cristalinos.

Muchas de las propiedades de los metales tales como la densidad, dureza, punto de fusión, conductividad eléctrica y calorífica están relacionadas con la estructura cristalina y también con el enlace metálico. Sin embargo, ninguna depende tanto de la estructura cristalina como las propiedades mecánicas tales como la maleabilidad, ductilidad, resistencia a la tensión, temple y capacidad de hacer aleaciones.

En los materiales cristalinos, las partículas componentes muestran un ordenamiento regular que da como resultado un patrón que se repite en las tres dimensiones del espacio, y a lo largo de muchas distancias atómicas. Los sólidos cristalinos poseen internamente un orden de largo alcance. La situación en un cristal es tal que el entorno de un determinado tipo de átomo siempre es el mismo (los mismos átomos vecinos y a idénticas distancias).

En los materiales amorfos, los átomos siguen un ordenamiento muy localizado, restringido a pocas distancias atómicas y que, por tanto, no se repite en las tres dimensiones del espacio. Se habla de un orden local o de corto alcance.

Se ha encontrado que son limitados los tipos de estructuras observados para la gran mayoría de las sustancias inorgánicas, es decir que la disposición de sus componentes puede derivarse a partir de estructuras comunes, llamadas por ello típicas.

Para estudiar estas estructuras usaremos un formalismo muy útil, llamado de los empaquetamientos compactos, que tiene gran validez en el tratamiento de los sólidos cristalinos y donde los iones, átomos ó moléculas del cristal están representados por esferas.

EMPAQUETAMIENTOS COMPACTOS

La distribución tridimensional de esferas de igual tamaño puede representarse por la superposición de capas bidimensionales de dichas esferas en forma de lo que denominaremos "empaquetamientos compactos", en los cuales se llena al máximo el espacio disponible, de manera que el volumen de los sitios vacíos o intersticiales sea mínimo.

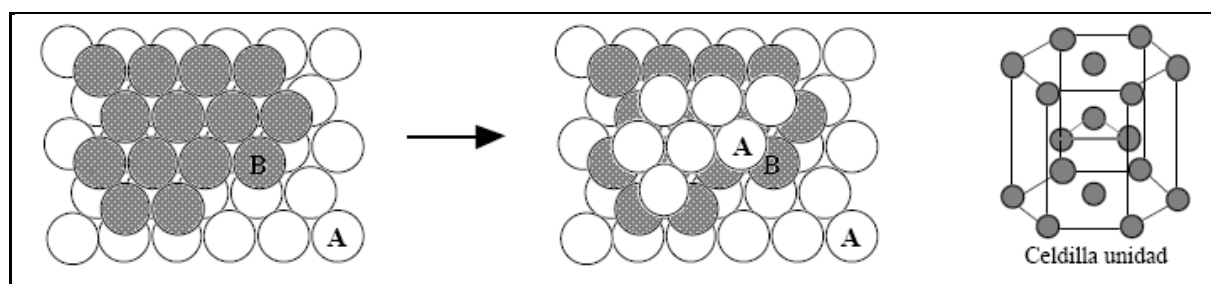


Figura 1-a

Figura 1-b

Hay dos formas de colocar las esferas para construir un empaquetamiento compacto. Inicialmente las capas se disponen como en la figura 1, donde las esferas de la capa B (gris claro) descansan en los huecos dejados por la capa A (inferior). Una tercera capa puede ubicarse según dos posibilidades. En la primera de ellas se puede apilar sobre los huecos que están directamente sobre las esferas de la primer capa (Figura 1-a); la tercer capa entonces, repite las posiciones de la capa A y la cuarta repite las de la capa B y así sucesivamente; de este modo resulta un empaquetamiento **ABABA** que se denomina empaquetamiento hexagonal compacto (**EHC**) (Figura 1-b).

La segunda posibilidad es que la tercer capa de esferas descansa sobre los huecos que no están directamente sobre las esferas de la primera (Figura 2-a); si llamamos a esta capa C la estructura resultante tendrá una sucesión de capas **ABCABC** obteniéndose un empaquetamiento cúbico compacto (**ECC**) (Figura 2-b).

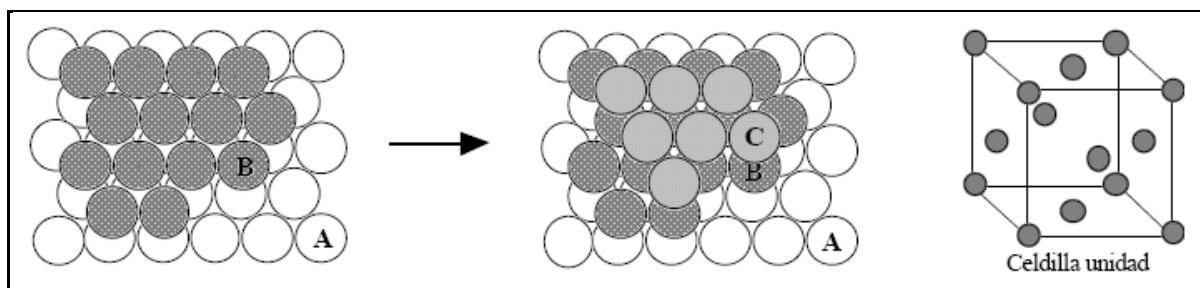
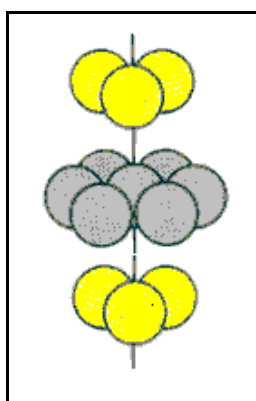


Figura 2-a)

Figura 2-b)

En cualquiera de las redes de empaquetamiento compacto, cada esfera está en contacto directo con 12 de sus vecinas más próximas. Tomando como referencia una esfera, observamos que en el plano hay 6 esferas que la rodean, luego encontramos 3 en la capa superior y 3 en la inferior.



Se llama **número de coordinación** de la esfera al número de vecinas más cercanas. Cuando las esferas están agrupadas con una densidad máxima, el número de coordinación máximo en el espacio es doce mientras que en el plano es seis.

HUECOS OCTAÉDRICOS Y TETRAÉDRICOS

En la mayoría de los empaquetamientos siempre existen intersticios o espacios libres entre las esferas. Es de fundamental importancia para derivar las estructuras típicas cristalinas definir el tipo, disposición y número de huecos que quedan determinados entre las esferas.

Una de las unidades básicas de cualquier estructura compacta es una esfera que descansa sobre otras tres (Fig.3). Los centros de las cuatro esferas coinciden con los vértices de un tetraedro regular. En consecuencia, el espacio que está al centro de este tetraedro se llama **huevo tetraédrico**.

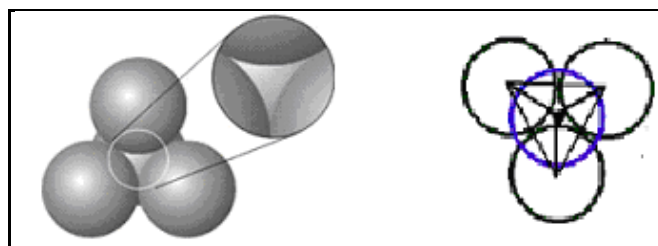


Figura 3: Huevo tetraédrico

Hay un segundo tipo de intersticio en los empaquetamientos compactos, denominado **huevo octaédrico**. Este sitio está rodeado por seis esferas, cuyos centros quedan en los vértices de un octaedro regular (Fig.4).

Un sitio octaédrico puede ser generado por dos juegos de tres esferas, formando cada juego en los planos paralelos, triángulos equiláteros con vértices que señalan direcciones opuestas. También podemos interpretar un huevo octaédrico como aquel que queda delimitado por cuatro esferas coplanares, una por encima y otra por debajo.

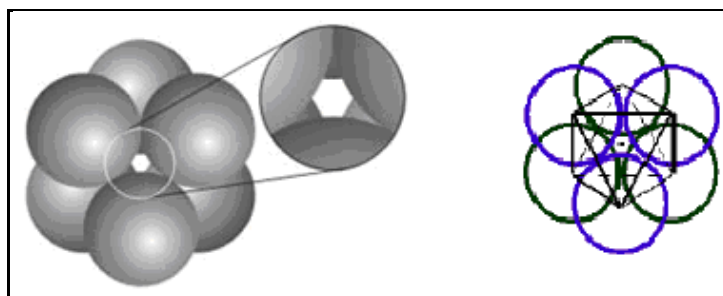


Figura 4: Huevo octaédrico

Es importante tener en cuenta la diferencia en el tamaño de los huecos, siendo los octaédricos más grandes que los tetraédricos (Figura 5).

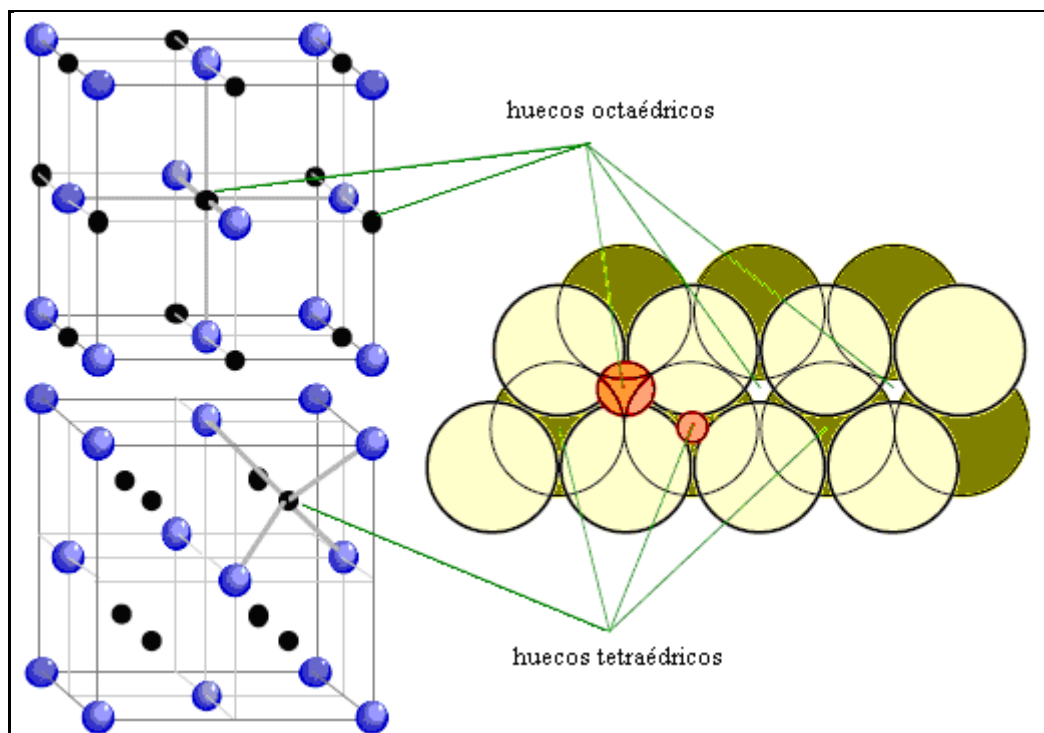
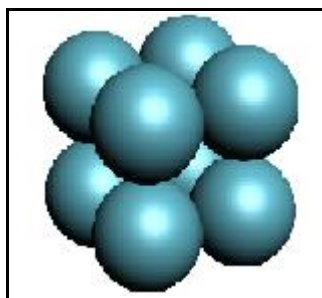


Figura 5: Huecos Tetraédricos y octaédricos en un empaquetamiento ECC.



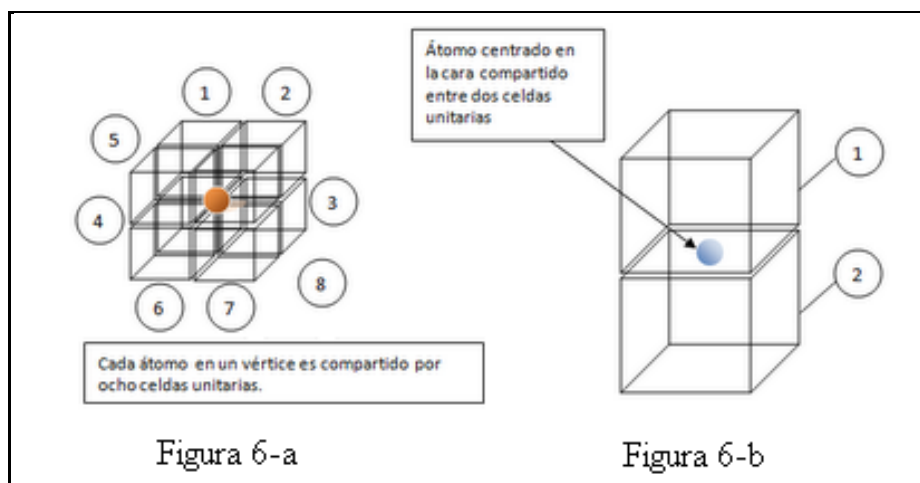
Un tercer tipo de huecos, es el **hueco cúbico** que queda determinado por cuatro esferas en un plano y cuatro en el siguiente, cuyos centros coinciden o están superpuestos; al unir los centros de los mismos se forma un cubo imaginario. Este tipo de hueco aparece en los empaquetamientos no compactos y es el de mayor tamaño.

CONTRIBUCION DE LAS ESFERAS A LA CELDA UNITARIA

Una información importante de la celda unitaria es el número de esferas contenidas dentro de sus límites. Para conocer el **número de moléculas por celda unitaria (Z)** es necesario considerar cuánto contribuye cada esfera a la misma según la posición que ocupa.

Consideramos que:

- Cualquier esfera que se encuentre en un vértice de la celda unitaria, contribuye por igual a un total de ocho celdas adyacentes, de modo que cada esfera situada en un vértice se cuenta como $1/8$ en cuanto a su contribución a la celda (Fig.6-a).
- Una esfera ó hueco situado en una cara de la celda es compartido por dos celdas adyacentes y, por lo tanto, contribuye en un medio (Fig.6-b).
- Una esfera ó hueco situado sobre una arista contribuye simétricamente a cuatro celdas adyacentes, y por lo tanto, es contado como $1/4$.
- Si un hueco ó esfera se encuentra en el centro de la celda pertenece enteramente a ella y entonces su contribución es uno.



RELACION DEL NÚMERO DE ESFERAS A NÚMERO DE HUECOS

Esta relación es la misma para ambos empaquetamientos compactos. Consideremos el caso del **ECC** donde el número de esferas por celda unitaria es:

$$E = [8 \times 1/8 \text{ (vértices)}] + [6 \times 1/2 \text{ (caras)}] = 4$$

Al observar el modelo correspondiente vemos que quedan determinados ocho huecos tetraédricos y cuatro huecos octaédricos; entonces la relación será:

$$\boxed{1E \quad 2HT \quad 1HO}$$

Estos huecos determinados por las esferas empaquetantes pueden ser ocupados por esferas de menor tamaño (en general cationes).

Un parámetro que permite predecir el tipo de huecos que se ocuparán es la relación de radios ($r_{\text{catión}} / r_{\text{anión}}$). En la tabla siguiente se muestra la relación de radios, tipo de huecos que se ocupan según esta relación y las correspondientes coordinaciones que se derivan.

r^+ / r^-	Tipo de huecos	NC
0,225 - 0,414	Tetraédricos	4
0,414 - 0,732	Octaédricos	6
> 0,732	Cúbicos	8

Estos cálculos están hechos en base a consideraciones geométricas, y por ello presentan limitaciones y sirven como guía ya que el modelo es solo una aproximación imperfecta. Cuando la relación de radios es cercana a los valores extremos la interpretación se complica, ya que el ion elegirá la estructura donde encuentre mayor estabilidad. Hay que analizar efectos de polarización, configuración electrónica del catión, el valor del radio del catión (cambia con la coordinación) etc.

ESTRUCTURAS FORMADAS POR UN SOLO TIPO DE ÁTOMOS

Hasta ahora sólo hemos considerado modelos ideales formados por empaquetamientos de esferas iguales.

En la naturaleza existen estructuras parecidas formadas por un solo tipo de átomos. Es el caso de los cristales metálicos donde sus átomos pueden adoptar:

- a) Empaquetamiento cúbico compacto (**ECC**): Rh, Pd, Al, Ni, Cu, Au, etc. (Fig.7-a)
- b) Empaquetamiento hexagonal compacto (**EHC**): Cd, Tc, Ru, Mg, Zn, etc. (Fig.7-b)
- c) Estructura cúbica centrada en el espacio o cuerpo (**CCC**): K, Cr, V, U, etc. (Fig.7-c)

Se observa que el número de coordinación es doce, tanto en ECC como en EHC, característica de empaquetamientos compactos, mientras que en los CCC cada átomo tiene ocho átomos próximos en la primera coordinación y seis más alejados en la segunda coordinación, con lo cual resulta una estructura no compacta.

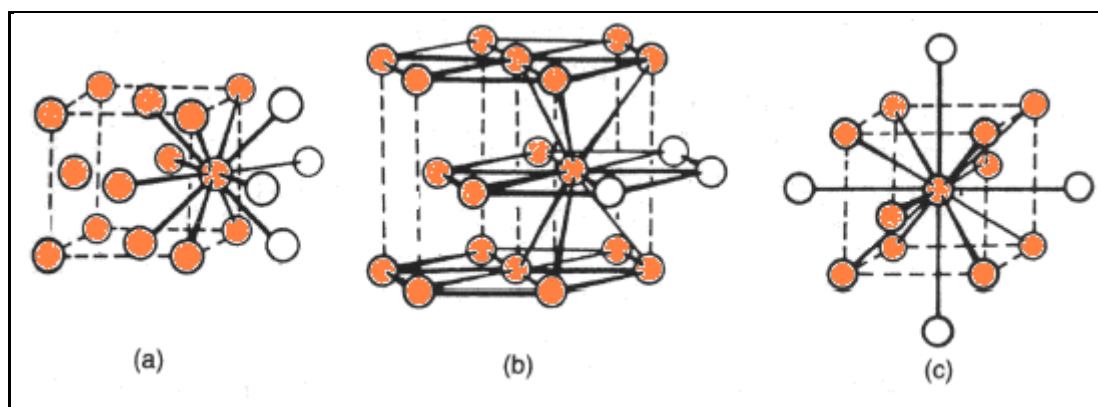


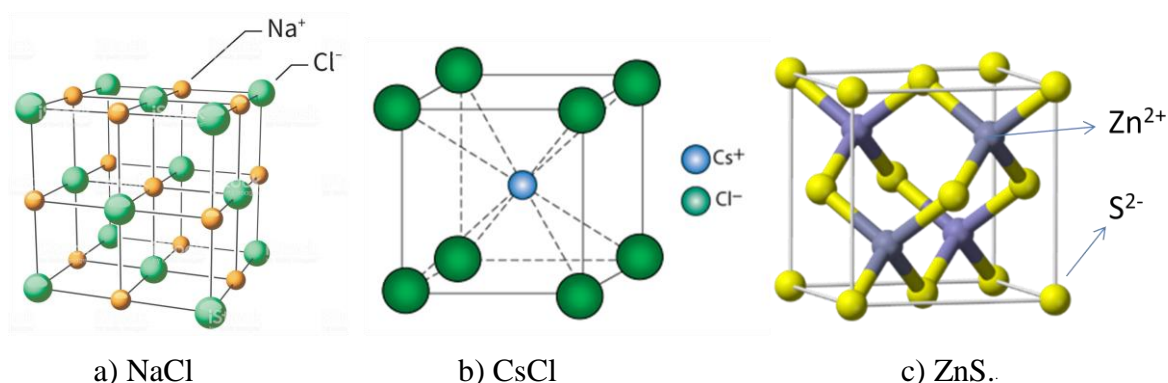
Figura 7: Empaquetamientos a) ECC, b) EHC y c) CCC.

Otras estructuras formadas por un solo tipo de átomos estarían representados por sólidos covalentes, como el caso del carbono en sus dos variedades grafito y diamante y algunos moleculares como por ejemplo el azufre S_8 .

ESTRUCTURAS FORMADAS POR DOS O MAS TIPOS DE ÁTOMOS

Como en el caso de las estructuras formadas por un solo tipo de átomos, las formadas por más de un tipo de átomos, típicas de los sólidos iónicos, aleaciones, sólidos covalentes, etc., pueden representarse con el modelo de las esferas. A diferencia de las primeras, las esferas no serán todas iguales, ya que cationes y aniones además de tener cargas opuestas, presentan distintos tamaños; así, las esferas más grandes (generalmente los aniones) formarán el empaquetamiento, mientras que las esferas más pequeñas (generalmente los cationes)

ocuparán los huecos que quedan en la estructura. Algunos ejemplos de este tipo de estructuras son: a) NaCl, b) CsCl, c) ZnS.



Existen numerosos compuestos iónicos de tipo AX que poseen algunas de estas tres estructuras: la de cloruro de sodio, la de cloruro de cesio ó la de esfalerita (blenda) (ZnS). El compuesto adoptará el ordenamiento que conduzca a la mayor estabilidad del sistema (energía más baja). Como los factores que contribuyen a la energía total del sistema son atracción entre iones de carga opuesta y fuerzas de repulsión, el ordenamiento óptimo será el que permita que el mayor número de iones de carga opuesta se "toquen" entre sí, sin que al mismo tiempo se produzca "compresión"; es decir dependerá esencialmente de los tamaños relativos de los iones. Para el modelo de esferas rígidas y de máximo empaquetamiento, las diferentes estructuras tendrán los siguientes intervalos de estabilidad en función de los valores del cociente r^+ / r^- :

Tipo AX

r^+ / r^-	Estructura Tipo	Tipo de Hueco
1 - 0,73	tipo CsCl	Cúbico
0,73 - 0,41	tipo NaCl	Octaédrico
0,41 - 0,225	tipo ZnS	Tetraédrico

Tipo AX₂

r^+ / r^-	Estructura Tipo	Tipo de Hueco
> 0,73	tipo TiO ₂	Octaédrico
< 0,73	tipo CaCl ₂	Tetraédrico

INFLUENCIA DE LA POLARIZACIÓN EN LA ESTRUCTURA DEL CRISTAL

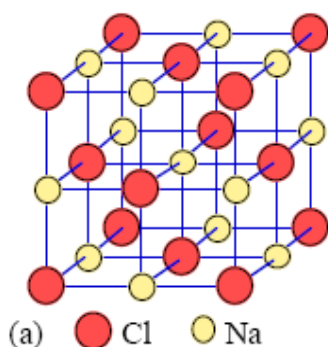
La polarización influye en la distribución tridimensional de los cristales. Como sabemos la polarización es tanto mayor cuanto más bajo es el número de coordinación y depende del poder de polarización y de la polarizabilidad de los iones en el cristal. El poder de polarización crece con la magnitud de la carga iónica y la disminución del tamaño del ion. Los cationes pequeños, con carga elevada, tienen por consiguiente un poder de polarización considerable y los iones d^{10} son más polarizantes que los iones con configuración de gas noble. Por el contrario, la polarizabilidad o facilidad de distorsión de las nubes electrónicas, es mayor para iones grandes (generalmente aniones) con electrones débilmente atraídos.

En la medida que el catión es más polarizante los enlaces aumentan su carácter covalente, lo que implica una mayor direccionalidad del mismo. En este caso, se produce una estructura típica en capas, en las que las capas de cationes son coordinadas por determinadas capas de aniones. Si consideramos una situación límite, como en sólidos moleculares, en la que los enlaces son covalentes y las unidades que forman el sólido ya son moléculas, existe una gran influencia de la polarización. Es decir, la influencia de la polarización en las estructuras cristalinas se visualiza a través de la distorsión de la distribución tridimensional, de tal forma que en primer lugar se producen redes en capas y finalmente estructuras moleculares.

EJERCICIOS

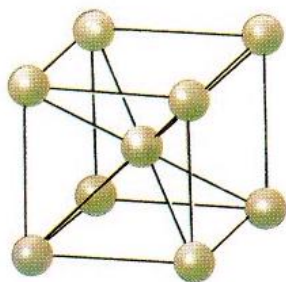
E1. Para cada una de las siguientes estructuras, predecir tipo y cantidad de huecos que ocuparán los cationes: AX, AX₂, AX₃, A₂X₃ y A₂X.

E2. Para NaCl (AX) calcular:

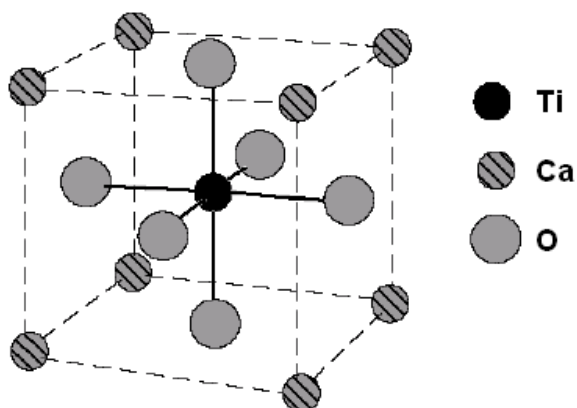


- Z (número de moléculas por celda unitaria).
- Tipo y cantidad de huecos que ocupa A.
- Determinar la coordinación de A.
- Justificar el llenado de huecos utilizando la relación de radios. ($\text{Na}^+ = 0,97 \text{ \AA}$, $\text{Cl}^- = 1,81 \text{ \AA}$).

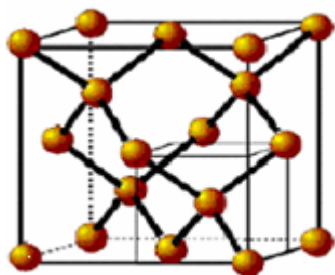
E3. Para Fe- α calcule Z. ¿Cuál es la coordinación de Fe?



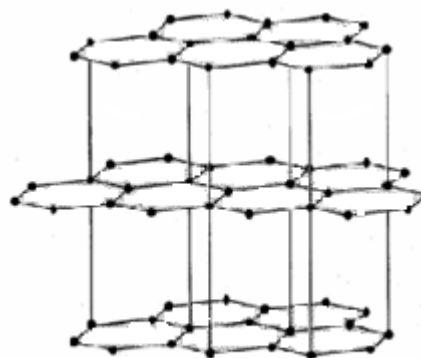
E4. Perovskita es un mineral que contiene calcio, titanio y oxígeno. La figura muestra su celda unitaria. ¿Cuál es la fórmula de la perovskita?



E5. Calcule Z (número de moléculas por celda unitaria) para la celda unitaria del C diamante (1). Compare las estructuras de ambas variedades del carbono, C diamante (1) y C grafito (2). ¿Qué tipo de sólidos son?

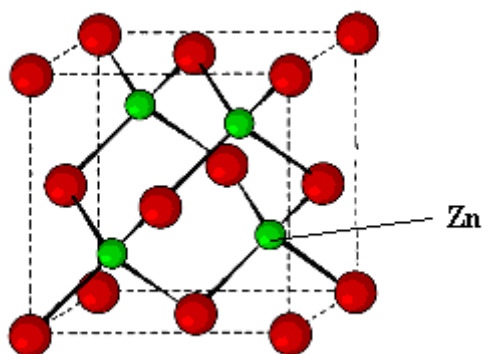


(1)

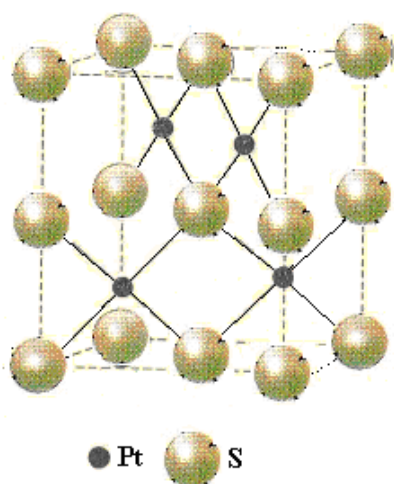


(2)

E6. Para la estructura de ZnS calcular: Z, relación de radios, tipo y cantidad de huecos que se ocupan. ¿Es un sólido iónico, covalente o molecular?



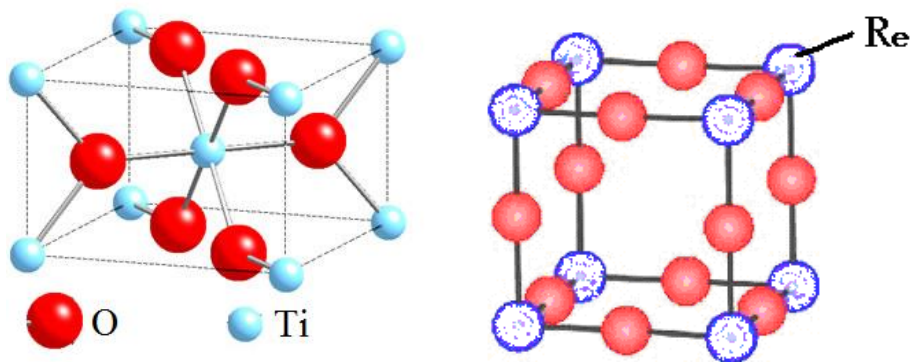
E7. Calcule Z para PtS. Comparando la estructura con la de ZnS decida si la red se deforma.



E8. Con los modelos de estructuras tipo de CsCl y Li₂O: a) determine tipo y cantidad de huecos que ocupa A. b) Justifique el llenado de huecos en cada estructura utilizando la relación de radios. c) Calcule Z.



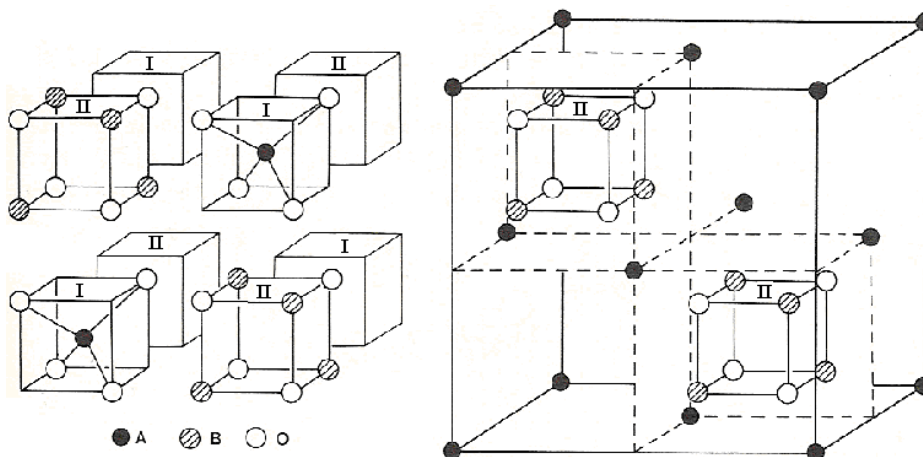
E9. Dadas las estructuras de rutilo y trióxido de renio calcular Z.



E10. De los siguientes pares de compuestos diga justificando cuál adoptará estructura en capas: $\text{PbF}_2\text{-PbI}_2$; $\text{BaCl}_2\text{-CoI}_2$; $\text{ThI}_2\text{-ThO}_2$.

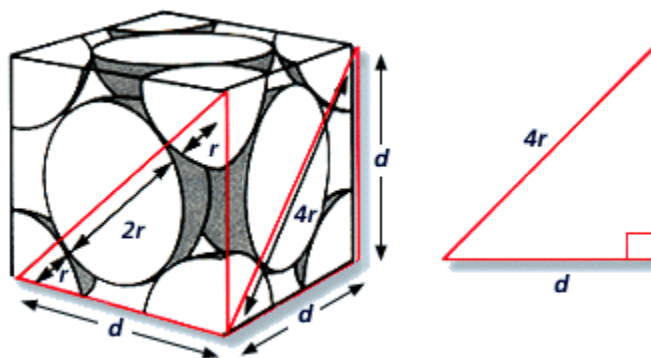
E11. Indique qué tipo de estructura adoptarán: SrF_2 ; CsBr ; RbI ; ZnSe .

E12. Calcular Z para la espinela de fórmula general AB_2X_4 .



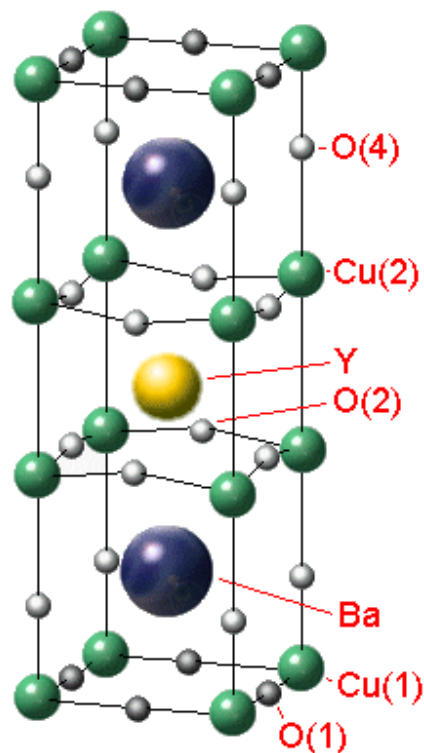
E13. Teniendo en cuenta el tipo de sustancia A_nX_m y calculando la relación de radios, predecir qué tipo y cantidad de huecos ocupará A en PbO_2 y ZnCl_2 .

E14. El plomo cristaliza como red centrada en las caras y tiene una densidad de $11,34 \text{ g/cm}^3$. a) Determine la longitud de la arista y volumen de la celda unitaria. b) Calcule el radio atómico del plomo (considere la figura).



E15. El metal aluminio tiene una densidad de $2,72 \text{ g/cm}^3$ y cristaliza en una red con una arista de 404 pm. Determine si aluminio cristaliza en **ECC** ó **CCC**.

E16. En 1987 se descubrieron materiales conteniendo Y, Ba, Cu y O, que son superconductores (resistencia eléctrica igual a cero) a temperaturas por debajo del nitrógeno líquido ($-198,7^\circ\text{C}$). La estructura está basada en la estructura de la perovskita. Estos materiales, sin embargo, no actúan como superconductores a menos que sean deficientes en oxígeno. La estructura de la fase superconductor a alta temperatura aparece en la figura. ¿Cuál es la fórmula de este material?



RESULTADOS

E1. AX: A ocupa todos los HO ó $\frac{1}{2}$ HT; AX₂: A ocupa $\frac{1}{2}$ HO ó $\frac{1}{4}$ HT; AX₃: A ocupa $\frac{1}{3}$ HO ó $\frac{1}{6}$ HT; A₂X₃: A ocupa $\frac{2}{3}$ HO ó $\frac{1}{3}$ HT; A₂X: A ocupa todos HT ó todos los HO+ $\frac{1}{2}$ HT.
E2. a) 4 b) todos HO c) 6; **E3.** Z=2, coordinación 8; **E4.** CaTiO₃; **E5.** Sólidos covalentes; **E6.** Z=4; todos los HT; **E7.** Z=4; sí, se deforma; **E8.** Para CsCl: ocupa HC; Z=1; para Li₂O: ocupa todos HT; Z=4; **E9.** TiO₂ Z=2, ReO₃ Z=1; **E10.** PbI₂; CoI₂; ThI₂; **E11.** SrF₂ fluorita; CsBr; RbI; ZnSe; **E12.** Z_A=8, Z_B=16, Z_O=32, Z=8

BIBLIOGRAFIA

- C. E. Housecroft y A. G. Sharpe, "Química Inorgánica", 2ª Ed. Ed. Pearson-Prentice Hall, 2006.
- G. Rodgers, "Química Inorgánica. Introducción a la Química de Coordinación, del Estado Sólido y Descriptiva". Mc Graw Hill, 1995.
- P. W. Atkins, "Química General". Ed. Omega, 1999.

5. REACCIONES DE OXIDO-REDUCCIÓN

OBJETIVOS

- ✓ Manejar los conceptos oxidación, reducción, agente oxidante, agente reductor.
- ✓ Predecir los productos de una reacción de óxido-reducción en base a las propiedades redox de los reactivos involucrados.
- ✓ Realizar balance de ecuaciones de óxido-reducción.
- ✓ Adquirir destreza en el manejo de las tablas de potenciales.
- ✓ Usar los diagramas de Latimer y Ellingham para predecir procesos redox y estabilidades desde el punto de vista termodinámico.

INTRODUCCIÓN TEÓRICA

Las **reacciones redox** o **de óxido-reducción** son aquellas reacciones químicas en las cuales existe transferencia de electrones entre los reactivos, dando lugar a un cambio en los estados de oxidación de los mismos.

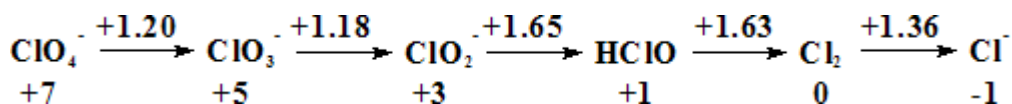
Para que exista una **reacción redox**, en el sistema debe haber un elemento que ceda electrones (reductor) y otro que los acepte (oxidante). La sustancia que cede electrones, se oxida y la que gana electrones, se reduce.

Existen varias formas de representar los potenciales de reducción de un sistema en forma de diagrama. Estos diagramas nos permiten predecir, en condiciones estándar, la estabilidad termodinámica de una serie de compuestos de un mismo elemento con diferentes estados de oxidación.

Diagramas de Latimer

W. Latimer ideó este tipo de diagrama, bastante simple, donde el valor del potencial normal (en voltios) se escribe sobre una línea recta que conecta especies de un elemento en distintos estados de oxidación. Varían según las condiciones ácidas o básicas del medio de reacción.

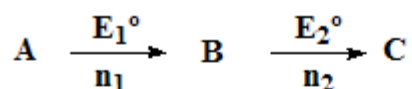
Un ejemplo, en medio ácido sería:



Como podemos ver, el diagrama resume una cantidad importante de información en forma compacta y muestra la relación entre varias especies.

Los potenciales estándar de pares no adyacentes se pueden calcular a partir de la relación $\Delta G^\circ = -n F E^\circ$, y del hecho de que el ΔG° total para dos pasos sucesivos es la suma de los valores de ΔG° de los pasos individuales.

A continuación se esquematiza el procedimiento.



$$\Delta G_3^\circ = \Delta G_2^\circ + \Delta G_1^\circ$$

$$\Delta G_3^\circ = -n_2 F E_2^\circ - n_1 F E_1^\circ = -(n_1 + n_2) F E_3^\circ$$

$$E_3^\circ = \frac{n_2 E_2^\circ + n_1 E_1^\circ}{n_1 + n_2}$$

Diagramas de Ellingham

El diagrama de Ellingham es una representación gráfica de la variación de la energía libre normal (ΔG^0) con la temperatura de formación de óxidos metálicos y el monóxido de carbono (Fig. 1).

Si recordamos que $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$ y consideramos que la entalpía y entropía de reacción son esencialmente constantes con la temperatura, a menos que ocurra un cambio de fase, el diagrama puede dibujarse como una serie de rectas, donde ΔS^0 es la pendiente.

El diagrama de Ellingham mostrado en la Fig. 1 muestra la reacción de metales para formar óxidos. La energía libre de formación es negativa para la mayoría de los óxidos, y entonces el diagrama se escribe un $\Delta G = 0$ en la parte superior del diagrama, y los valores de ΔG mostrados son todos números negativos.

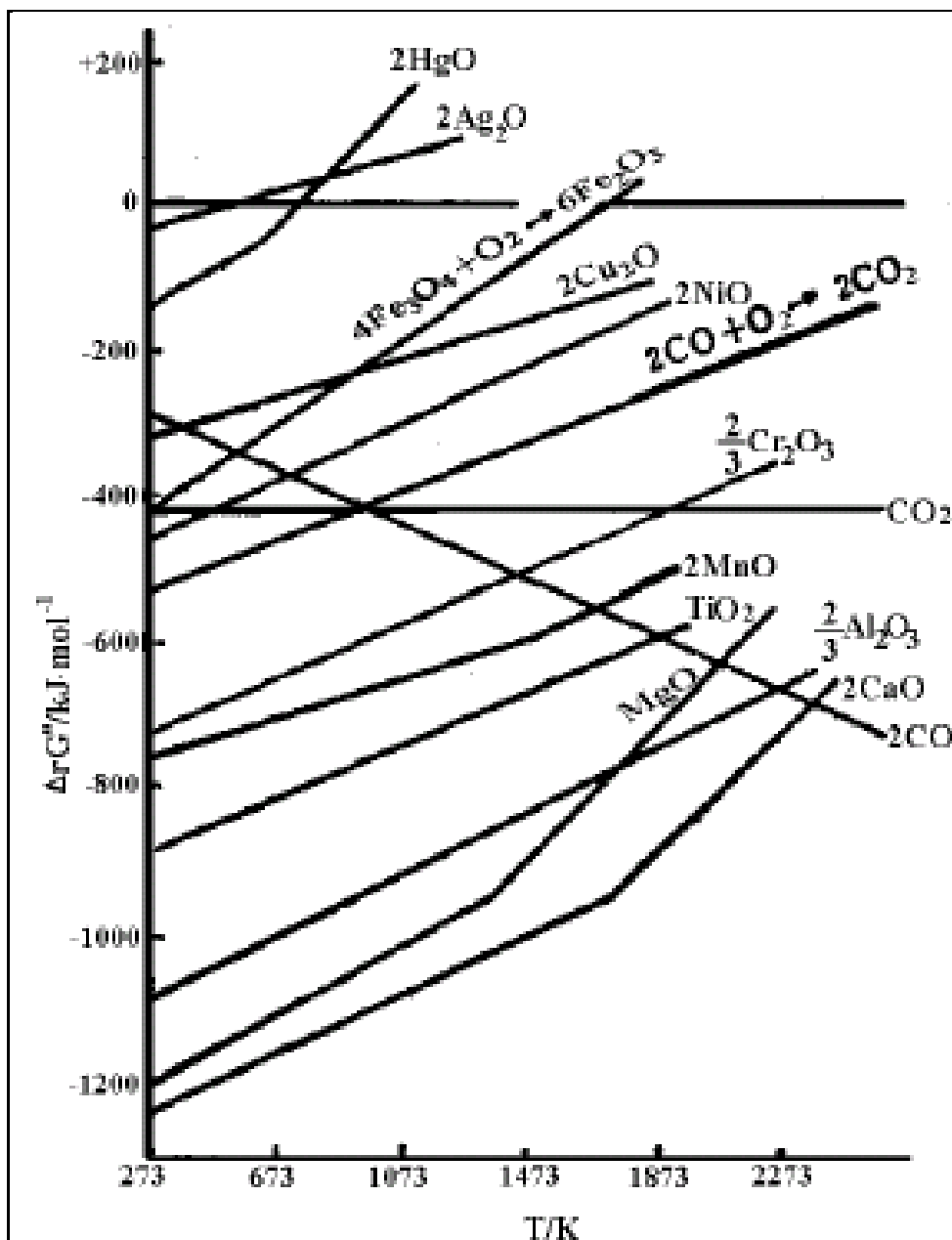
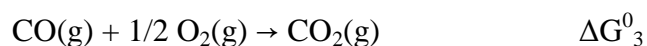
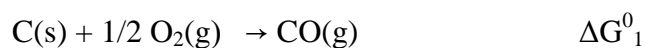
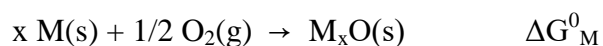


Figura 1: Diagrama de Ellingham.

En la metalurgia extractiva las tres reacciones de reducción más importantes son:

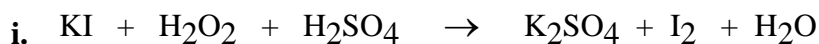
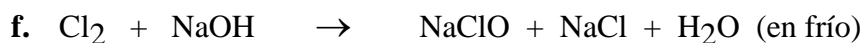
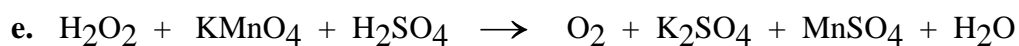
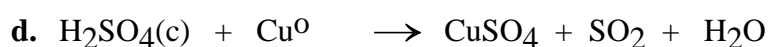
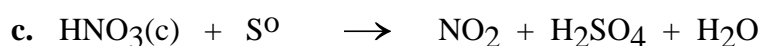
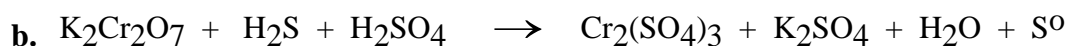
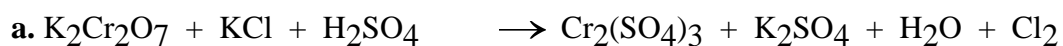


Cualquiera de estas reacciones debe tener un ΔG negativo y superior, en valor absoluto, al de la reacción de oxidación del metal:



EJERCICIOS

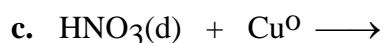
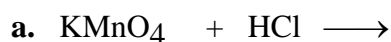
E1. Para las siguientes reacciones, encuentre los coeficientes de balance respectivos formulando las hemireacciones de oxidación y reducción y las correspondientes cuplas (ejemplo, $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$):



E2. Analice que especies pueden comportarse solamente como oxidantes y cuales son exclusivamente reductoras.



E3. Encuentre los productos y haga el balance de la ecuación. Formule las hemireacciones de oxidación y reducción y las correspondientes cuplas. Justifique la espontaneidad de las reacciones.



- d. $\text{KMnO}_4 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow$
- e. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow$
- f. $\text{HNO}_3(\text{c}) + \text{P}^0 \longrightarrow$
- g. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 \longrightarrow$
- h. $\text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 \longrightarrow$

E4. Utilice el diagrama de Latimer del cloro para determinar el E° correspondiente a la reducción de HClO_3 a HClO en solución acuosa ácida. Escriba la ecuación balanceada.

E5. A partir de los diagramas de Latimer para el bromo en medio ácido y básico:

- Identifique las especies inestables respecto a la desproporción (dismutación).
- Calcule el potencial de reducción del bromato a bromo.

E6. Indique que reacciones sufrirán desproporción. Haga uso de los diagramas de Latimer en medio ácido..

- $2 \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{Cu}^{2+}$
- $3 \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0 + 2 \text{Fe}^{3+}$
- $2 \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+$

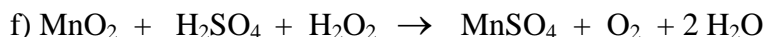
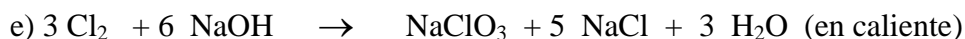
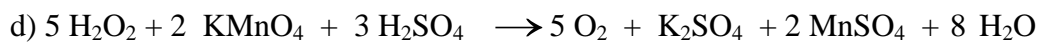
E7. ¿Cuál es la temperatura más baja a la que se puede reducir el ZnO a cinc metálico mediante el carbono? Utilice el diagrama de Ellingham.

E8. Consulte el diagrama de Ellingham y determine si existen algunas condiciones en las que se puede esperar que el aluminio reduzca al MgO .

RESULTADOS

E1. Coeficientes de balance:

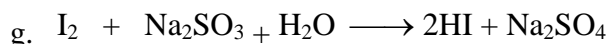
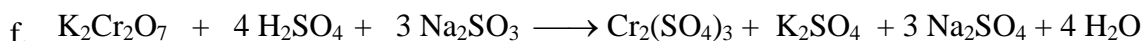
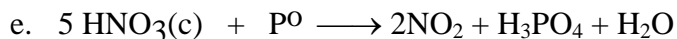
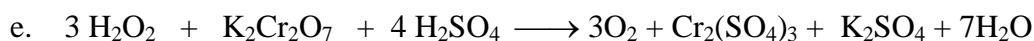
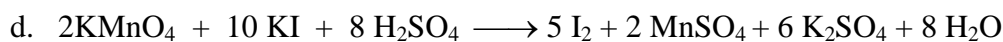
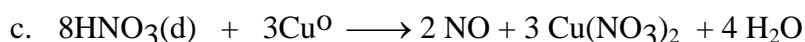
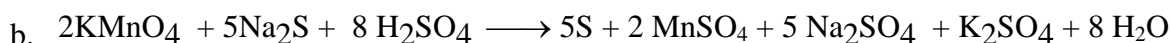
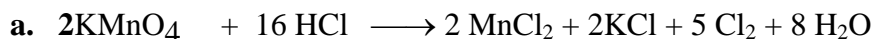
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6 \text{KCl} + 7 \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 4 \text{K}_2\text{SO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{Cl}_2$
- $6 \text{HNO}_3(\text{c}) + \text{S}^0 \longrightarrow 6 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- $2 \text{H}_2\text{SO}_4(\text{c}) + \text{Cu}^0 \longrightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (en caliente)



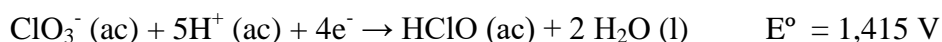
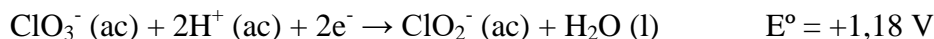
E2. Especies oxidantes: HNO_3 KMnO_4 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ O_2 ClO_4^- H_2SO_4

Especies reductoras: H_2S Cu^0 Li^0 SO_3^{2-} H^-

E3. Encuentre los productos....



E4.



E5. a) En medio básico Br_2 desproporciona a Br^- y BrO^- (dismutación).

E6. a) Cu^+ c) Mn^{3+}

E7. La temperatura debe ser mayor a 950°C

E8. La curva de magnesio cruza a la de aluminio aproximadamente a 1300°C

BIBLIOGRAFIA

- C. E. Housecroft y A. G. Sharpe, "Química Inorgánica", 2ª Ed. Ed. Pearson-Prentice Hall, 2006.
- P. W. Atkins, "Química General". Ed. Omega, 1999.

6. CÁLCULOS DE REACTIVIDAD

OBJETIVOS

- ✓ Resolver problemas de estequiometría mediante el empleo de ecuaciones químicas balanceadas, conceptos y cálculos pertinentes.
- ✓ Entrenarse en el uso de las diversas unidades físicas y químicas empleadas para expresar la concentración de una solución y comprender la interrelación entre ellas.
- ✓ Comprender el problema enunciado, analizar los datos experimentales y desarrollar criterios lógicos para resolver ejercicios combinados.

INTRODUCCIÓN TEÓRICA

En cursos anteriores los alumnos se han familiarizado con los conceptos de esta sección y nuestro objetivo es plantear algunos de ellos, para su revisión. Recordemos:

- **Ley de Conservación de la masa:** en toda reacción química ordinaria la masa de los reactivos es igual a la masa de los productos formados.
- **Mol:** es la cantidad de sustancia que contiene tantas entidades elementales (átomos, moléculas, etc.) como átomos hay en 12 gramos de carbono.
- **Número de Avogadro:** $6,0222 \times 10^{23}$.
- **Volumen molar:** volumen que ocupa 1 mol de un gas ideal en CNPT y es de 22,4 L.
- **Ecuación de los Gases ideales:** $PV = nRT$ ($R = 0,082 \text{ L.atm/K.mol}$)
- **Molaridad:** es el número de moles de soluto contenidos en un litro de solución.
- **Normalidad:** es el número de equivalentes gramo de soluto contenido en un litro de solución.
- **Pesos equivalentes (cómo calcularlos):**
 - Acidos = peso molecular del ácido/nº de hidrógenos reemplazables.
 - Bases = peso molecular de la base/nº de HO^- que se sustituyen.
 - Sales = peso molecular de la sal/ producto de la carga del anión x su subíndice.

Redox = peso molecular/n° de electrones puestos en juego en la hemi-reacción por mol de sustancia reaccionante.

- **Partes por millón:** representa el número de partes de una sustancia contenidas en un millón de partes.
- **Estequiometría:** es la parte de la química que se ocupa de las relaciones cuantitativas de las reacciones químicas.

EJERCICIOS

E1. Si una solución tiene 5 gramos de Na_2SO_4 (sal soluble) y añade BaCl_2 (sal soluble) en exceso, indique cuántos gramos y cuántos moles de BaSO_4 se forman.

E2. Si una solución tiene 25 gramos de Na_2SO_4 y añade 10 gramos de BaCl_2 indique cuántos gramos y cuántos moles de BaSO_4 se forman.

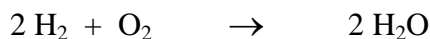
Cuando hacemos reaccionar cantidades no estequiométricas tenemos que encontrar cual es el reactivo limitante.

E3. Al hacer reaccionar 5 gramos de Zn con ácido clorhídrico en exceso calcule:

- cuántos gramos de hidrógeno se forman.
- cuántos moles de hidrógeno se forman.
- cuántos litros de hidrógeno en CNPT se forman.
- cuántos litros de hidrógeno se forman a 25 °C y 650 mmHg de presión.

Si alguno de los participantes de la reacción es un gas debemos considerar la ecuación de los gases ideales.

E4. Se hace saltar una chispa en una mezcla que contiene 5 moles de hidrógeno y 144 g de oxígeno, de modo que se forma agua como producto de reacción:



¿Cuánto se formará de agua (en moles y en gramos) y cuánto quedará en exceso de uno de ellos (en moles y gramos)?

E5. ¿Cuántos gramos de KOH comercial, que contiene 18% de agua deben pesarse para preparar 50 mL de solución 0,20 N?

E6. a) Calcule el peso de dicromato de potasio necesario para preparar 1 litro de solución N/4 sabiendo que se usará como oxidante en medio ácido.

b) ¿Qué volumen de dicha solución será necesario para que reaccione en medio sulfúrico con 20 g de sulfato ferroso?

E7. 34,5 g de solución de ácido fosfórico al 85% P/P se llevan hasta un volumen final de 400 mL. ¿Cuál es la N de la solución?

E8. ¿Cuántos litros de O₂ medidos a 273 K y 760 mm de Hg de presión se obtienen por descomposición térmica de 1,3 moles de clorato de potasio?

E9. ¿Cómo se procedería para preparar 1,50 L de hidróxido de sodio 0,215M a partir del reactivo comercial concentrado hidróxido de sodio 50 % P/P con densidad de 1,525 g/mL?

E10. Una muestra de 8 gramos de aleación Zn-Cu reacciona con 9 mL de HCl densidad 1,17 g/mL y concentración 35%. Calcule el % de Zn en la aleación.

E11. Con 15 mL de HCl densidad 1,18 g/mL y concentración 37% ¿qué volumen de solución 0,1 N puede preparar?

E12. ¿Hasta qué volumen debe diluirse en agua 20 mL de ácido clorhídrico 1 M para tener una solución de pH 1,30?

E13. ¿Cuál es el rendimiento teórico (RT) en gramos de NaCl que debe obtenerse tratando 20 g de NaOH con HCl? Si se obtuvieron 23,47 g de NaCl, ¿cuál será el error absoluto y el error porcentual cometido en la operación?

E14. Se obtuvo en el laboratorio HCl atacando 50 g de NaCl con H₂SO_{4(c)}. El gas desprendido se recibió en 200 mL de agua destilada, obteniéndose al término del proceso una solución de $\delta = 1,045$ g/mL y C = 9%. Calcule RT, R% y Er de la experiencia.

E15. Se disuelven 1,8 g de CoCl₂.6H₂O en 270 mL de agua. Calcule:

a) La N de la solución.

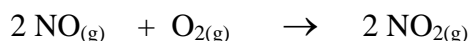
b) ¿Cuántas gammas (1 gamma = 10⁻⁶ g) en mL de Co²⁺ contiene dicha solución?

EJERCICIOS PROPUESTOS

E16. Calcular el peso de Al₂(SO₄)₃.18 H₂O necesario para precipitar 3,25x10⁻¹ moles de cloruro de bario como sulfato de bario. Expresar el resultado en gramos y en miligramos.

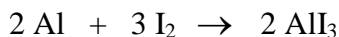
E17. Calentando al vacío cobre en polvo en exceso de azufre, se obtiene sulfuro cuproso. ¿Cuántos moles de sulfuro cuproso se obtendrán calentando 20 g de cobre con 10,06 g de azufre?

E18. La reacción entre el óxido nítrico (NO) y oxígeno para formar dióxido de nitrógeno es un paso determinante para la formación del smog fotoquímico.



- a) ¿Cuántos moles de NO_2 se formarán por la reacción completa de 0,254 moles de O_2 ?
 b) ¿Cuántos gramos de NO_2 se formarán por la reacción completa de 1,44 g de NO ?

E19. Considere la ecuación de la reacción entre aluminio y yodo para formar yoduro de aluminio:



Si se parte de 1,2 moles de Al y 2,4 moles de I_2 ,

- a) ¿Cuál es el reactivo limitante?
 b) ¿Cuántos moles de reactivo en exceso quedan después de efectuada la reacción?

E20. Una muestra de cloruro de bario dihidratado puro, se disuelve en agua, añadiéndosele después con una bureta, disolución valorada de ácido sulfúrico de concentración 60 % P/P y densidad 1,5 g/mL. Se obtuvo un precipitado que luego de separarlo y secarlo pesó 5,2 g. Calcular:

- a) La reacción que tiene lugar.
 b) La molaridad de la disolución de ácido sulfúrico.
 c) El volumen en mL del ácido sulfúrico utilizado sabiendo que el rendimiento de la reacción fue del 70%.

E21. ¿Cuántos miligramos de ácido sulfúrico puro están contenidos en 5 mL de solución de ácido sulfúrico 3×10^{-2} M?

E22. Una empresa farmacéutica pide a cierta planta de tratamiento y envasado de reactivos químicos que le preparen 100 botellas de 1 L de ácido sulfúrico 0,10 M. Si el ácido disponible es de 96% en masa y densidad 1,858 g/mL. Calcular: a) la masa de solución del ácido necesario para preparar las 100 botellas. b) el volumen de solución del ácido usado por litro de solución.

E23. Se necesitan preparar 850 g de una solución de KOH al 25 % en peso. ¿Cuántos gramos de KOH y de agua deben pesarse?

E24. ¿Qué volumen de solución 0,827 M de cloruro de sodio ($\delta = 2,165$ g/mL) contiene 100 g de la sal?

E25. ¿Cuántos equivalentes gramos de un soluto están contenidos en: a) 1 litro de solución 3 N. b) 0,5 litros de solución 0,3 N?

E26. Se tienen dos soluciones de hidróxido de sodio: la solución A contiene 0,4 mg/mL de la base; la solución B contiene 2,3 mg/mL de Na^+ . ¿Cuál tiene mayor normalidad?

E27. ¿Cuántos mL de agua se deben evaporar de 90 mL de una solución que contiene 3,5 mg/mL de nitrato de sodio de modo que contenga 5,25 mg/mL?

E28. ¿Cuántos mL de solución 0,02 N de cloruro de aluminio pueden prepararse con 50 mL al 10 % P/V?

E29. ¿A qué volumen se debe llevar 500 mL de una solución 0,5 N para convertirla en una solución 0,2 N?

E30. Calcular cuántos gramos de hierro en polvo se pueden oxidar a óxido férrico en condiciones adecuadas con 150 dm³ de O₂ medidos a 127 °C y 720 mm Hg de presión.

E31. ¿Cuál es la N de una solución de NaOH, sabiendo que 5 mL de la misma neutralizan 12 mL de HCl 3,5 N?

E32. ¿Qué volumen de H₂SO₄ (densidad = 1,80 g/mL y C = 96% en peso) se necesita para atacar 2 toneladas de NaCl, cuya riqueza en sal pura es del 75,5% en la obtención industrial del HCl? Exprese el resultado en litros.

E33. Una solución de ácido sulfúrico tiene una densidad de 1,80 g/mL y una concentración de 90 % en peso. Calcular la N y M de la misma.

E34. ¿Cuántos mL de ácido perclórico concentrado (densidad = 1,68 g/mL y C = 70%) se necesitan para preparar 450 mL de solución N/10?

E35. ¿Cuántos litros de H₂ medidos a 35 °C y 710 mmHg de presión se obtienen por reacción entre Zn y 200 mL de HCl (densidad = 1,18 g/mL y C = 37% en peso)?

E36. ¿Qué volumen de HCl densidad 1,18 g/mL y concentración 37 % se necesita para reaccionar con 475 g de piritita, cuyo contenido en FeS es del 93 %? Calcule además cuántos litros de H₂S(g) se obtendrán medidos a 15 °C y 1,65 atm de presión.

E37. Se disuelve Cu con 15 mL de HNO₃(c), densidad 1,4 g/mL y concentración 65%. En condiciones adecuadas de pH se hace circular H₂S(g) para precipitar el Cu²⁺ obtenido como CuS. Calcule:

a) ¿Qué volumen de H₂S (g) medido a 0,9 atm y 20 °C se necesita para precipitar todo el Cu²⁺ producido?

b) ¿Cuántos moles de CuS se obtienen?

E38. ¿Qué volumen de HCl densidad 1,18 g/mL y concentración 37% se necesita para reaccionar con 85 g de pirolusita cuyo contenido en MnO₂ es 85%? ¿Cuántos mL de solución 0,2 N de KI se necesitan para reducir todo el cloro producido?

E39. A 1 mL de HCl densidad 1,18 g/mL y concentración 37% se le adiciona 35 mL de solución 10^{-1} N de NaOH. ¿Cuántos equivalentes gramo del reactivo en exceso quedan sin reaccionar?

E40. 100 mL de una solución de ácido sulfúrico se diluyen con agua destilada hasta 1 L. De esta solución diluida se toman 10 mL y se hacen reaccionar con la cantidad suficiente de cloruro de bario, obteniéndose un precipitado que después de lavarlo y secarlo pesó 3,2575 g. Calcular la concentración inicial (expresada en molaridad) de ácido sulfúrico.

E41. Se hacen reaccionar 33,4 g de KBrO_3 con 24,4 g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en caliente. Al enfriar la mezcla se obtienen 40 g de $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Calcule RT, Ea y R%.

E42. En la obtención de cobre por electrólisis se pesaron 15 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. El cátodo antes de la operación pesó 0,40 g y luego de la misma 1,60 g. Calcule RT y E%.

E44. Se hacen reaccionar 250 mL de solución 1 N de permanganato de potasio con 250 mL de solución de yoduro de potasio en medio ácido sulfúrico. Calcule la normalidad de la solución del reductor. Expresar su concentración en % P/V.

E45. Una solución de ácido clorhídrico comercial tiene una riqueza de 35% P/P y una densidad de 1,18 g/mL. Calcular los gramos de agua que deben añadirse a 1 litro de la solución comercial para que pueda prepararse una solución al 25% P/P.

E46. El ácido acético **puro** es un líquido con una densidad de 1,049 g/mL a 25°C. Calcule la molaridad de una solución de ácido acético preparada disolviendo 10 mL de ácido acético a 25°C en agua suficiente para completar 100 mL de solución.

E47. A 0,560 g de KOH se agrega 25,9 mL de HCl 1 M. Si a esta solución se agrega carbonato de sodio en exceso, que volumen de CO_2 se forma en CNPT.

E48. El dicromato de potasio oxida al yoduro de sodio en medio ácido sulfúrico produciendo como uno de los productos yodo.

a) Formular y ajustar la reacción por el método del ión electrón.

b) ¿De qué normalidad será una disolución de yoduro de sodio sabiendo que 30 mL de la misma necesitan para su oxidación 60 mL de otra disolución que contiene 49 g/L de dicromato de potasio?

c) ¿Qué volumen de una disolución 0,1 N de dicromato de potasio se necesita para obtener 5 g de yodo?

E49. ¿Qué volumen de disolución de permanganato de potasio 0,5 M será necesario para reaccionar con 2,4 g de sulfato de hierro(II) en presencia de ácido sulfúrico?

RESULTADOS

1. 8,216 g, $3,5 \times 10^{-2}$ mol BaSO₄ 2. 11,2 g BaSO₄, 0,048 mol BaSO₄ 3. a) 0,153 g, b) 0,077 mol, c) 1,71 L, d) 2,18 L; 4. 5 mol H₂O, 90 g H₂O, 2 mol O₂, 64 g O₂; 5. 0,684 g; 6. a) 12,258 g b) 525,7 mL; 7. 2,24 N; 8. 43,68 L; 9. Rta: 16,9 ml; 10. 41,25%; 11. 1796,71 mL; 12. 400 mL; 13. RT = 29,25 g, Ea = 5,78 g, E% = 19,77%; 14. RT = 31,18 g, R% = 60,33%, Er = 0,397; 15. a) 0,056 N, b) 1650,04 γ/mL; 16. 72,15 g, 72150 mg; 17. 0,157 mol; 18. a) 0,508 mol, b) 2,208 g; 19. a) aluminio, b) 0,6 mol I₂; 20. a) BaCl₂ + H₂SO₄ → BaSO₄ + 2 HCl b) 9,18 M. c) 3,46 mL; 21. 14,7 mg; 22. a) 1020,83 g b) 5,49 mL; 23. 212,5 g KOH, 637,5 g H₂O; 24. 2066,5 mL; 25. a) 3 Eq, b) 0,15 Eq; 26. B (0,1 N); 27. 30 mL; 28. 5617,98 mL; 29. 1250 mL; 30. 322,42 g; 31. 8,4 N; 32. 732,56 L; 33. 33,06 N, 16,53 M; 34. 3,84 mL; 35. 32,40 L; 36. 839,61 mL HCl, 72,01 L H₂S; 37. a) 1,45 L, b) 0,054 mol; 38. 277,52 mL, 8,3 L; 39. $8,46 \times 10^{-3}$ Eq; 40. 13,98 M; 41. RT = 41,11 g, Ea = 1,1 g, R% = 97,30%; 42. RT = 3,82 g, E% = 68,59%; 43. 5,13 mEq/L, 10,05 mg/100 mL, 2 ng/mL. 0,8 g/L, $1,39 \cdot 10^{-7}$ mmol/L; 44. 1N 16,6 % P/V; 45. 472 g; 46. 1,75 M; 47. 0,178 L; 48. b) 2 N c) 393,88 mL; 49. 6,3 mL.

BIBLIOGRAFIA

- R. Chang, "Química". 7ª Ed., Mc Graw Hill, (2002)
- P. W. Atkins, "Química General", Ed. Omega, 1999
- J. Peidro Martínez, "Problemas de química para el primer ciclo" Vol. I, Ed. EUB (1996)

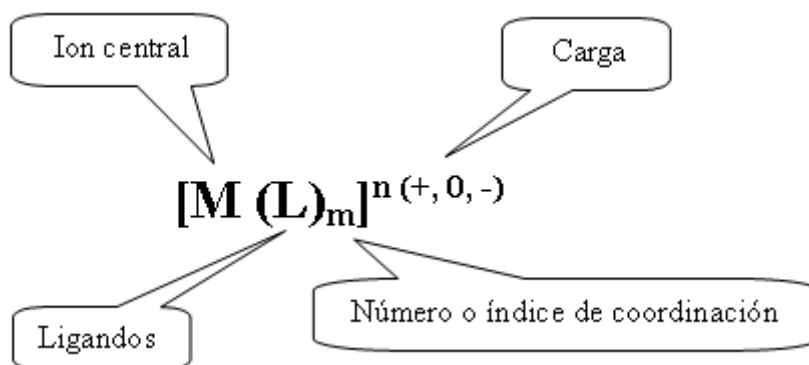
7. NOMENCLATURA DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

OBJETIVOS

- ✓ Reconocer un compuesto de coordinación y cómo se constituye.
- ✓ Conocer los iones o moléculas más comunes que actúan como ligandos, sus nombres y características.
- ✓ Determinar a partir de la fórmula correspondiente la carga de la especie compleja y estado de oxidación del ion central.
- ✓ Aplicar las reglas de nomenclatura vigentes para nombrar compuestos de coordinación dada su fórmula química y viceversa, es decir formular a partir de su nombre.

INTRODUCCIÓN TEÓRICA

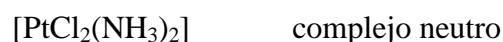
Un *compuesto de coordinación* o *complejo* es aquel que contiene una **entidad de coordinación**, es decir un ion o molécula compuesto por un **átomo** o **ion** central, usualmente un metal, en torno al cual se une un arreglo de átomos o grupos de átomos denominados **ligandos**. El número de ligandos se denomina número o índice de coordinación.



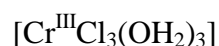
Carga

De acuerdo a la carga del ion central y de los ligandos, el complejo resultante (es decir, lo que está encerrado dentro del corchete) puede ser **iónico** o **neutro**. Si la fórmula de

una entidad de coordinación cargada se escribe sin su contraion, la carga se coloca por fuera de los corchetes, a la derecha como supraíndice, con el número antes del signo.



El número de oxidación del ion central puede indicarse por un número romano que será colocado como un supraíndice a la derecha del símbolo del elemento.



Ligandos

Los ligandos poseen pares de electrones capaces de ser compartidos con orbitales del átomo central. De acuerdo a la disponibilidad de pares de electrones pueden ser:

a- LIGANDOS MONODENTADOS: coordinan al ion central a través de un único par de electrones libres o sitio donador.

b- LIGANDOS POLIDENTADOS: en general son moléculas más grandes que los anteriores y coordinan por dos o más sitios, de modo tal que existen ligandos bidentados, tridentados, tetradentados, etc.

c- LIGANDOS AMBIDENTADOS: ligandos en cuya molécula existen más de un par de electrones libres, que sin embargo no pueden coordinar de manera simultánea.

Los ligandos también pueden clasificarse en base a su carga en:

- **LIGANDOS ANIONICOS**
- **LIGANDOS CATIONICOS**
- **LIGANDOS NEUTROS**

Los nombres de los **ligandos aniónicos** tanto orgánicos como inorgánicos terminan por lo general en **-o** (ver Tabla 1).

Tabla 1: Lista de ligandos que modifican su nombre.

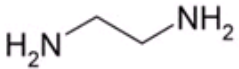
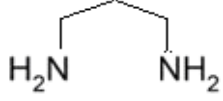
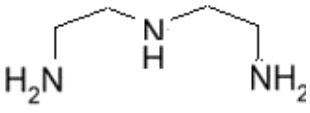
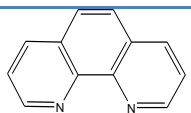
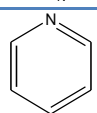
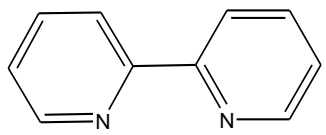
Fórmula	Nombre del ion	Nombre como ligando*	Sitios donores [#]
F^-	Fluoruro	fluoro o fluor	1
Cl^-	Cloruro	cloro	1
Br^-	Bromuro	bromo	1
I^-	Ioduro	iodo	1
O^{2-}	Óxido	oxo	1
H^-	Hidruro	hidro	1
HO^-	Hidróxido	hidroxo	1
CN^-	Cianuro	ciano	1
NC^-		isociano	1
OCN^-	Cianato	cianato	1
NCO^-		isocianato	1
SCN^-	Sulfocianuro, tiocianato	sulfociano, tiociano, tiocianato	1
NCS^-		isotiociano, isotiocianato	1
O_2^{2-}	Peróxido	peroxo	2
$EDTA^{4-}$	Etilendiaminotetraacetato	etilendiaminotetraacetato (edta)	6
CH_3COO^-	Acetato	acetato (ac)	1 ó 2
$C_5H_7O_2^-$	Acetilacetato	acetilacetato (acac)	2
$C_2O_4^{2-}$	Oxalato	oxalato (ox)	2
NO_2^-	Nitrito	nitro	1
ONO^-		nitrito	1
SO_4^{2-}	Sulfato	sulfato	1 ó 2
$S_2O_3^{2-}$	Tiosulfato	tiosulfato	1 ó 2

* Entre paréntesis se indican las abreviaturas más comúnmente utilizadas.

Se indican los más comunes.

El nombre de la molécula o catión coordinado se utiliza sin ninguna variación (ver Tabla 2). Existen excepciones como agua y amoníaco.

Tabla 2: Lista de ligandos que mantienen su nombre original

Fórmula	Nombre como ligando*	Sitios donores [#]
CH ₃ NH ₂	metilamina	1
	etilendiamina (en)	2
	propilendiamina (pen)	2
	(dien)	3
H ₂ O	acu	1
NH ₃	amin	1
CO	carbonilo	1
AsR ₃	tri-R-arsina	1
PR ₃	tri-R-fosfina	1
NO	nitrosilo	1
N ₂	dinitrógeno	1
O ₂	dioxígeno	1
	1,10-fenantrolina (fen)	2
	piridina (pi)	1
	2,2'-bipiridina (bipi)	2
H ₂ N-NH ₃ ⁺	hidracinio	1

* Entre paréntesis se indican las abreviaturas más comúnmente utilizadas.

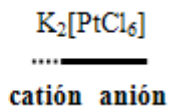
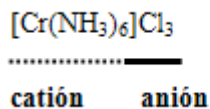
Se indican los más comunes.

FORMULACION DE LOS COMPLEJOS

1. Orden en que deben escribirse los iones

Como el complejo puede ser catiónico, aniónico o neutro, su escritura deberá seguir las siguientes reglas:

a- Primero se escribe el catión y luego el anión. Esta es la práctica usual para escribir las fórmulas de las sales.



Cloruro de hexaamincromo(III)

Hexacloroplatinato(IV) de potasio

b- Cuando el complejo es neutro se escribe como tal.



2. Orden en que deben escribirse los componentes de un complejo

En un complejo se debe escribir siempre primero el átomo o ion central (Me) y luego los ligandos (L), encerrando toda la entidad de coordinación entre corchetes, independientemente de su carga.

Los corchetes se utilizan sólo para encerrar las entidades de coordinación y los paréntesis y llaves se usan alternativamente para los ligandos.

3. Orden en que deben escribirse los ligandos

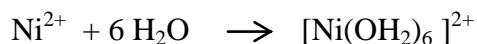
Los ligandos se escriben en la fórmula del complejo **en orden alfabético**, basándose en la forma en que el ligando es representado en la fórmula e independientemente de su carga. Si en la fórmula se usan abreviaturas para representar ciertos ligandos orgánicos complicados, la primera letra de la abreviatura se usa para determinar la posición del ligando en la lista alfabética.

En caso de *ligandos poliatómicos*, su fórmula se coloca entre **paréntesis** como así también las *abreviaturas* de los ligandos.

Es recomendable, a fines de aportar mayor información, representar los ligandos con fórmulas que muestran el átomo donador de los mismos, más cercano al átomo central. En ciertos casos se requiere utilizar la fórmula lineal del ligando.

COMO NOMBRAR LOS COMPLEJOS

De igual modo que una entidad de coordinación se construye alrededor de un átomo central, su nombre se construye alrededor del nombre del átomo central. Por ejemplo, la adición de ligandos a un ion central puede representarse como:



Por tanto, su nombre se obtiene al agregar los nombres de los ligandos al nombre del átomo central: ion hexaacuoníquel(II).

Así, las normas a considerar para nombrar complejos son las siguientes:

- a-** Los nombres de los ligandos se listan antes que el nombre del átomo central. No se usan abreviaturas en los nombres.
- b-** No deben dejarse espacios entre las partes del nombre.
- c-** Los nombres de los **ligandos** se listan en **orden alfabético**; *los prefijos numéricos* que indican el número de ligandos **no** se consideran al determinar el orden. No se suprimen vocales, por ejemplo en “tetraamin” y nombres similares.
- d-** Se utilizan paréntesis para los nombres de ligandos neutros o catiónicos, ligandos aniónicos inorgánicos que contengan prefijos numéricos (tal como “trifosfato”) o ligandos orgánicos sustituidos. Sin embargo, ligandos comunes como **acuo**, **amin**, **carbonilo**, **nitrosilo**, **metil**, **etil** etc., **no** requieren paréntesis, a menos que se produzca ambigüedad.
- e-** Los nombres de las entidades de coordinación **aniónicas** deben terminar en '**ato**', mientras que **ninguna terminación distintiva** se usa para especies **neutras** o **catiónicas**.

aniónico	$\text{Ca}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Hexacianoferrato(II) de calcio
catiónico	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$	Sulfato de hexaacuohierro(II)
neutro	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$	Triamintrinitrocobalto(III)

Resumen

Cuando hay ligandos diferentes, se nombran siguiendo el orden alfabético independientemente del número de ligandos del mismo tipo, es decir, sin tener en cuenta los prefijos que indican cantidad. En general, el nombre de los ligandos neutros se escribe entre paréntesis excepto H_2O , NH_3 , NO , CO .

Prefijos multiplicadores

Se dispone de dos tipos de prefijos numéricos para indicar el número de cada tipo de ligando dentro del nombre de la entidad de coordinación:

a- Prefijos **di**, **tri**, etc. son utilizados generalmente para ligandos simples. No se requieren paréntesis.

b- Prefijos **bis**, **tris**, **tetraquis**, etc. se usan en general para evitar ambigüedades como en caso de ligandos orgánicos o ligandos cuyos nombres ya incluyen prefijos multiplicadores (por ejemplo, “bipiridina”). El ligando se coloca entre paréntesis a continuación del prefijo multiplicador.

Por ejemplo, se usa diamin para $(\text{NH}_3)_2$, pero bis(metilamina) para $(\text{NH}_2\text{Me})_2$ de modo tal de distinguirlo de dimetilamina (NHMe_2).

Estado de oxidación del metal. Convenio de Stock

El **estado de oxidación del átomo central** se designa con un número romano entre paréntesis que sigue al final del nombre del complejo, *sin dejar espacios*. Para estados de oxidación negativos se coloca el signo delante del número romano, mientras que el número arábigo 0 indica número de oxidación cero.

Convenio de Ewens-Bassett

Cuando no es posible determinar con exactitud la carga formal del metal, sobre todo si existen ligandos fácilmente oxidables o reducibles, es usual emplear este convenio que consiste en indicar **la carga neta del ion complejo** con números arábigos y a continuación se coloca el signo que indica la carga, todo entre paréntesis. Se coloca luego del nombre del átomo central *sin espacios*.

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Hexacianoferrato(II) de potasio (Stock)

Hexacianoferrato(4-) de potasio (Ewens-Bassett)

FORMAS ALTERNATIVAS DE ENLACE DE ALGUNOS LIGANDOS

No hay necesidad de especificar el átomo donador de un ligando monodentado que tiene un único átomo capaz de formar enlace con el átomo central. Sin embargo, pueden darse ambigüedades cuando hay más de un posible átomo donador en el ligando. En general, se asume

que los ligandos coordinan a través de todos sus átomos donores, sin embargo se presentan casos en donde no todos los átomos donores se hallan coordinados. Es necesario entonces especificar cuál/es átomo/s donador está/n unido/s al átomo central, para lo cual existen varias convenciones.

Los diferentes puntos de unión de un ligando se pueden señalar en cursivas, poniendo al final del nombre del ligando el símbolo del átomo a través del cual sucede la unión, separándolo mediante guiones. Es apropiado sólo para sistemas relativamente simples.



En algunos casos se emplean nombres ya establecidos para designar las posibles formas de unión. Por ejemplo: *tiocianato* (-SCN), *isotiocianato* (-NCS), *nitro* (-NO₂) y *nitrito* (-ONO).

La convención *kappa*, en la cual la letra griega kappa en minúscula se emplea para indicar el átomo donador es general y puede usarse en sistemas de gran complejidad. El átomo donador de un ligando poliatómico se indica con el símbolo del elemento en cursiva precedido por la letra griega *kappa* (κ). Estos símbolos son colocados luego de la porción del nombre del ligando que representa el anillo, cadena o grupo sustituyente en el cual se encuentra el átomo ligante. Por ejemplo, si el anión glicinato (gli) coordina sólo a través del nitrógeno, puede formularse como $[\text{M}(\text{gli-}\kappa\text{-}N)_3\text{X}_3]$.

Estos métodos son sólo apropiados para casos donde cada enlace se produce entre el átomo central y un único átomo donador del ligando. En aquellos casos donde el átomo central se halla unido a átomos donadores contiguos, se utiliza la nomenclatura *eta* (η); es útil para sistemas complejos como por ejemplo compuestos organometálicos y su estudio excede el alcance del presente curso.

COMPLEJOS CON LIGANDOS PUENTES

Los ligandos puente se indican anteponiendo la letra griega μ a su nombre, separándolo por un guión. Si hay más de un ligando puente deberá indicarse como di, tri, etc.

EJERCICIOS¹

E1. Escribir correctamente las fórmulas de los siguientes complejos:

- Sulfato de hexaacuotitanio(III)
- Nitrito de triaminbromoplatino(II)
- Diamintetranitrocobaltato(III) de potasio
- Acuotricloro(etilendiamina)cuprato(II) de potasio trihidrato
- Tris(acetilacetato)cromo(III)
- Hexa(isotiocianato)ferrato(3-) de sodio
- Ion tetrahidroxozincato(II)

E2. Escribir los nombres de los complejos cuyas fórmulas son:

- | | | |
|---|---------------------------------|---|
| a. $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_5]_2(\text{SO}_4)_3$ | b. $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ | c. $(\text{NH}_4)_3[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ |
| d. $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ | e. $[\text{Zr}(\text{bipi})_3]$ | f. $[\text{VCl}_4]^-$ |
| g. $[\text{Ni}(\text{dien})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | | h. $[\text{Ti}(\text{acac})_3]_2[\text{TiCl}_6]$ |

E3. Nombrar los siguientes complejos de acuerdo al convenio de Stock. Escribir sus fórmulas.

- nitrate de triacuodiaminhidroxocromo(2+)
- etilendiaminotetracetatocobaltato(1-) de potasio
- triamintriclorocobaltato(1-) de sodio
- hexanitrocobaltato(3-) de sodio
- perclorato de hexaamincobalto(3+)
- tetraiodomercuriato(2-) de potasio
- tetraamindiclorocobre(0)
- hexa(tiocianato)-S-ferrato(3-) de calcio
- tetracianonicolato(2-) de cesio
- sulfato de bis(bipiridina)cobalto(3+)
- bis(tiosulfato)argentato(3-) de sodio
- aminbromocloronitroplatino(1-) de sodio

EJERCICIOS PROPUESTOS

E1. Escribir correctamente las fórmulas de los siguientes complejos. Nombrarlos de acuerdo al convenio de Stock o de Ewens-Bassett, según corresponda.

¹ Algunos de los complejos no tienen existencia real, figuran aquí sólo con el fin de ejercitar reglas de nomenclatura.

- a. Bromuro de diacuobis(fenantrolina)níquel(II)
- b. Cloruro de diacuodichlorobis(etilendiamina)niobio(III)
- c. Ioduro de hexaaminosmio(III)
- d. Cloruro de pentaaminclorocobalto(2+)
- e. Triclorobis(trietilfosfina)titanio(III)
- f. Nitrato de triacuodiaminhidroxocromo(2+)
- g. Cloruro de tetraamincloronitro-*N*-cobalto(III)
- h. Tetracloroplatinato(2-) de tetraquis(piridina)platino(2+)
- i. Ion tetraquis(oxalato)zirconato(4-)
- j. Hexafluorsilicato(2-) de bario
- k. Tetracloroplatinato(2-) de aluminio
- l. Hexacloroaurato(3-) de potasio
- m. Etilendiaminotetraacetatomagnesiato(2-) de estroncio
- n. Acetato de tetraquis(piridina)cinc(2+)
- o. Diamindichlorocobalto(0)
- p. Pentaclorohidroxorrutenato(2-) de rubidio
- q. Cloruro de diacuotetraamintitanio(3+)
- r. Diamintetracloroplatino(0)

E2. Escribir los nombres de los complejos cuyas fórmulas son:

- a. $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{NO}_3)_3$
- b. $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_2(\text{NH}_2\text{Me})]\text{Cl}$
- c. $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$
- d. $[\text{Nb}(\text{bipi})_2(\text{NCS})_4]$
- e. $\text{K}[\text{AuCl}_3(\text{OH})]$
- f. $[\text{Mo}(\text{NCS})_6]^{2-}$
- g. $\text{Na}_2[\text{Mn}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]$

RESULTADOS

E1.

- a. $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$
- b. $[\text{PtBr}(\text{NH}_3)_3]\text{NO}_2$
- c. $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$
- d. $\text{K}[\text{CuCl}_3(\text{en})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- e. $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$
- f. $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{NCS})_6]$
- g. $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$

E2.

- a. Sulfato de pentaamincloroplatino(IV); sulfato de pentaamincloroplatino(3+)
- b. Hexafluorsilicato(IV) de hidrógeno; hexafluorsilicato(2-) de hidrógeno; ácido hexafluorsilícico
- c. Tris(oxalato)rodato(III) de amonio; tris(oxalato)rodato(3-) de amonio
- d. Tetracloropaladato(II) de potasio; tetracloropaladato(2-) de potasio
- e. Tris(bipiridina)zirconio(0)

- f. Ión tetraclorovanadato(III); ión tetraclorovanadato(1-)
 g. Perclorato de bis(dietilentriamina)níquel(II) dihidrato;
 perclorato de bis(dietilentriamina)níquel(2+) dihidrato
 h. Hexaclorotitanato(IV) de tris(acetilacetato)titanio(IV);
 hexaclorotitanato(2-) de tris(acetilacetato)titanio(1+)

E3.

- a. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_2(\text{OH})](\text{NO}_3)_2$ o $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})(\text{OH}_2)_3](\text{NO}_3)_2$
 Nitrato de triacuodiaminhidroxocromo(III)
 b. $\text{K}[\text{Co}(\text{edta})]$
 Etilendiaminotetracetatocobaltato(III) de potasio
 c. $\text{Na}[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$
 Triamintriclorocobaltato(II) de sodio
 d. $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$
 Hexanitrocobaltato(III) de sodio
 e. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$
 Perclorato de hexaamincobalto(III)
 f. $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$
 Tetraiodomercuriato(II) de potasio
 g. $[\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_4]$
 Tetraamindiclorocobre(II)
 h. $\text{Ca}_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6]_2$
 Hexa(tiocianato)-S-ferrato(III) de calcio
 i. $\text{Cs}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$
 Tetracianonicolato(II) de cesio
 j. $[\text{Co}(\text{bipi})_2]_2(\text{SO}_4)_3$
 Sulfato de bis(bipiridina)cobalto(III)
 k. $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$
 Bis(tiosulfato)argentato(I) de sodio
 l. $\text{Na}[\text{PtBrCl}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)]$
 Aminbromocloronitro-N-platinato(II) de sodio

EJERCICIOS PROPUESTOS

- E1. a. Bromuro de diacuobis(fenantrolina)níquel(2+) $[\text{Ni}(\text{fen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2$
 b. Cloruro de diacuodiclorobis(etilendiamina)niobio(1+) $[\text{NbCl}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$
 c. Ioduro de hexaaminosmio(3+) $[\text{Os}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$
 d. Cloruro de pentaaminclorocobalto(III) $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$
 e. Triclorobis(trietilfosfina)titanio(0) $[\text{TiCl}_3\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_2]$
 f. Nitrato de triacuodiaminhidroxocromo(III)
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_2(\text{OH})](\text{NO}_3)_2$ o $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})(\text{OH}_2)_3](\text{NO}_3)_2$
 g. Cloruro de tetraamincloronitro-N-cobalto(1+) $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)]\text{Cl}$
 h. Tetracloroplatinato(II) de tetraquis(piridina)platino(II) $[\text{Pt}(\text{pi})_4][\text{PtCl}_4]$
 i. Ión tetraquis(oxalato)zirconato(IV) $[\text{Zr}(\text{ox})_4]^{4-}$
 j. Hexafluorsilicato(IV) de bario $\text{Ba}[\text{SiF}_6]$
 k. Tetracloroplatinato(II) de aluminio $\text{Al}_2[\text{PtCl}_4]_3$
 l. Hexacloroaurato(III) de potasio $\text{K}_3[\text{AuCl}_6]$

m. Etilendiaminotetraacetatomagnesiato(II) de estrôncio	$\text{Sr}[\text{Mg}(\text{edta})]$
n. Acetato de tetraquis(piridina)cinc(II)	$[\text{Zn}(\text{pi})_4](\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ o $[\text{Zn}(\text{pi})_4]\text{Ac}_2$
o. Diamindiclorocobalto(II)	$[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_2]$
p. Pentaclorohidroxorrutenato(IV) de rubidio	$\text{Rb}_2[\text{RuCl}_5\text{OH}]$
q. Cloruro de diacuotetraamintitanio(III)	$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_3$ o $[\text{Ti}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]\text{Cl}_3$
r. Diamintetracloroplatino(IV)	$[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$

E2. a. Nitrato de nonaacuoneodimio(III); nitrato de nonaacuoneodimio(3+)

b. Cloruro de diamincloro(metilamina)platino(II)

Cloruro de diamincloro(metilamina)platino(1+)

c. Hexacloroplatinato(IV) de hidrógeno; hexacloroplatinato(2-) de hidrogeno; ácido hexacloroplatínico

d. Bis(bipiridina)tetra(isotiocianato)niobio(IV); bis(bipiridina)tetratiocianato-*N*-niobio(IV); bis(bipiridina)tetra(isotiocianato)niobio(0); bis(bipiridina)tetratiocianato-*N*-niobio(0)

e. Triclorohidroxoaurato(1-) de potasio

f. Ión hexa(isotiociano)molibdato(IV); ión hexatiociano-*N*-molibdato(IV)

ión hexa(isotiociano)molibdato(2-); ión hexatiociano-*N*-molibdato(2-)

g. Acuo(etilendiaminotetraacetato)manganato(II) de sodio

Acuo(etilendiaminotetraacetato)manganato(2-) de sodio

BIBLIOGRAFIA

- R. Chang, "Química". 7ª Ed., Mc Graw Hill, (2002)
- P. W. Atkins, "Química General", Ed. Omega, 1999
- J.E. Huheey, "Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad" Harper & Row. New York 1982.
- K.F Purcell y J.C. Kotz "Introduction to Inorganic Chemistry" Philadelphia 1980.
- http://www.iupac.org/reports/provisional/abstract04/connelly_310804.html (2009)

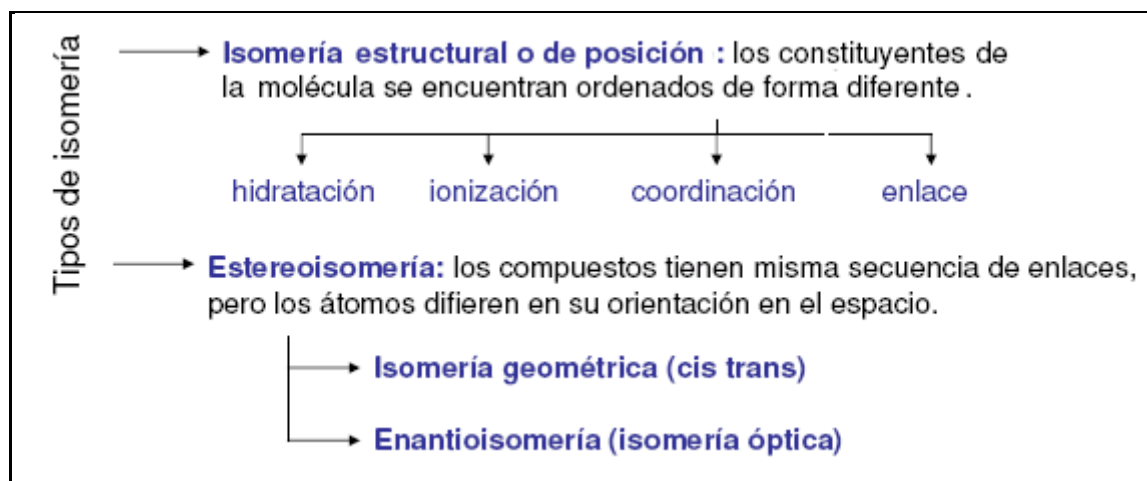
8. ISOMERÍA EN COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

OBJETIVOS

- ✓ Reconocer en un compuesto de coordinación la existencia de isómeros e identificar el tipo de isomería.
- ✓ Formular los isómeros de un complejo.
- ✓ Ser capaces de nombrar los isómeros.

INTRODUCCIÓN TEÓRICA

Se denominan isómeros (del griego isos: igual, meros: partes) a los compuestos diferentes, que poseen la misma fórmula molecular. Contienen igual número de la misma clase de átomos, pero estos pueden estar unidos entre sí de manera distinta o bien presentar diferente disposición en el espacio. Por consiguiente los isómeros podrán diferenciarse ya sea por su fórmula estructural o por su configuración espacial.



ESTEREOISOMERÍA

Isomería óptica: Estos isómeros se denominan **enantiómeros**. Enantiómero es un estereoisómero que no puede superponerse con su imagen en un espejo. Las soluciones de estos isómeros son ópticamente activas es decir que son capaces de hacer rotar el plano de la luz polarizada que los atraviesan. El plano de la luz polarizada puede ser rotado en el sentido

de las agujas del reloj (hacia la derecha, giro positivo por convención) o en el sentido contrario. El compuesto que produce la desviación hacia la derecha se dice que es dextro rotatorio o **dextrógiro** y el que lo hace hacia la izquierda es levo rotatorio o **levógiro**. La mezcla equimolecular de dos enantiómeros se denomina mezcla racémica y resulta óptimamente inactiva.

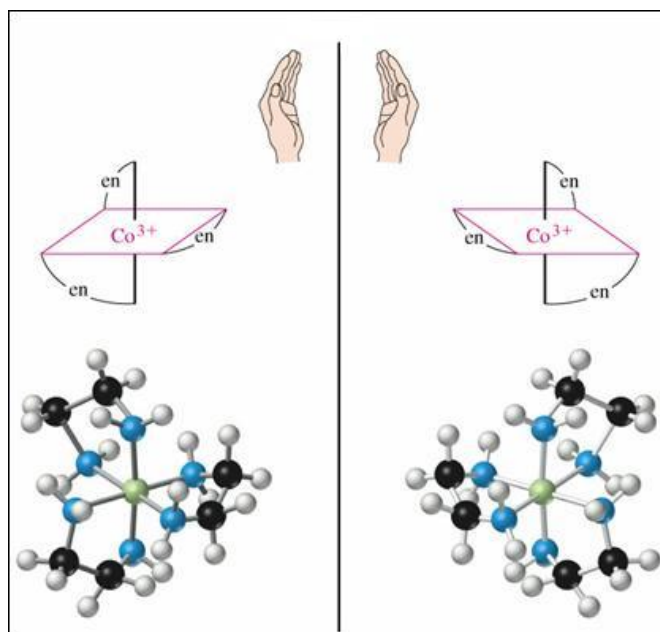


Figura 1: Enantiómeros del $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

Isomería geométrica: Clase de isomería que dan los **diastereoisómeros**, o sea estereoisómeros que no son enantiómeros. En los complejos metálicos los grupos ligantes pueden ocupar posiciones de diverso tipo alrededor del átomo central. Si, los grupos ligantes se encuentran en posiciones vecinas se denominan **cis** y si están en posiciones opuestas se denominan **trans**. La isomería cis-trans no es posible en complejos de índice de coordinación dos o tres ni en los complejos tetraédricos porque en esos sistemas todas las posiciones son adyacentes entre sí.

Esta isomería es muy común en complejos cuadrados plano o bien en complejos octaédricos.

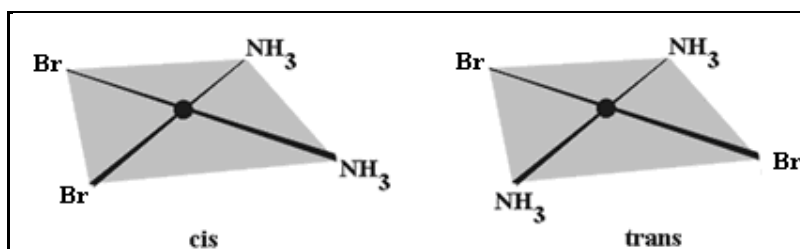


Figura 2: Isómeros -cis –trans.

En el caso de los complejos octaédricos del tipo $[\text{MeA}_3\text{B}_3]$ los ligandos pueden ocupar los vértices de una cara del octaedro denominándose a estos isómeros "fac" o facial, o si están en posiciones meridionales se los llama "mer".

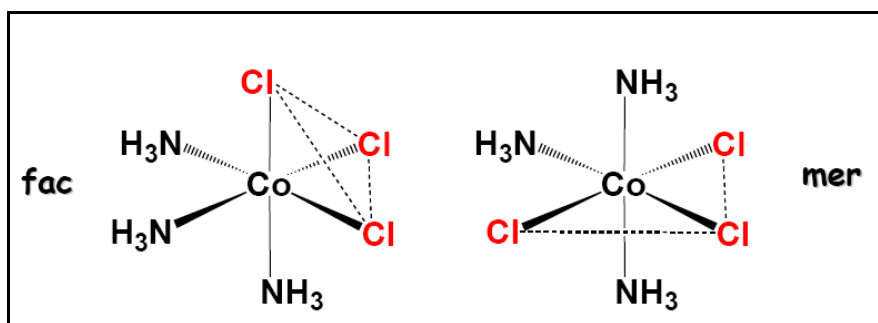


Figura 3: Isómeros -fac –mer.

ISOMERÍA DE POSICIÓN O ESTRUCTURAL

Se presenta cuando dos o más moléculas poseen la misma fórmula empírica, pero los constituyentes de la molécula se encuentran ordenados de formas diferentes, es decir, existe una diferencia en la secuencia de enlaces átomo a átomo. Se incluyen aquí la isomería de ionización, de coordinación, de hidratación, de enlace.

Isomería de ionización: Los isómeros de ionización proceden del intercambio de dos iones entre esferas de coordinación interna y externa.

Ej: $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ es isómero de ionización de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$.

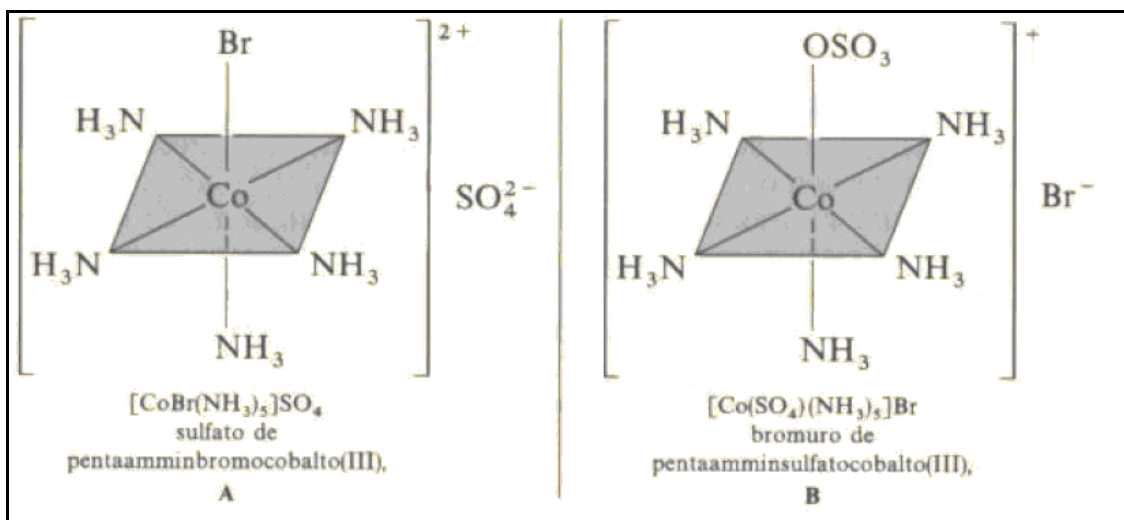


Figura 4: Isómeros de ionización.

Isomería de coordinación: Esta forma de isomería es posible solo para complejos en los que tanto el anión como el catión contienen un ión metálico que puede actuar como centro de coordinación.

Ej: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ es isómero de coordinación de $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$

Isomería de hidratación: Se produce cuando hay intercambio de moléculas de agua entre las esferas de coordinación externa e interna.

$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ es isómero de hidratación $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Isomería de enlace: Se da este tipo de isomería cuando están presentes ligandos ambidentados, usando uno cualquiera de los extremos del ion para enlazarse con un ion metálico.

Ej: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^+$ es isómero de enlace de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]^+$

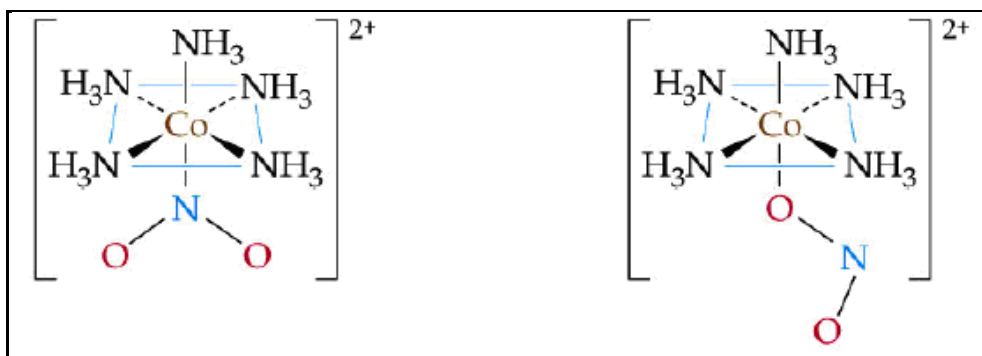


Figura 5: Isómeros de enlace.

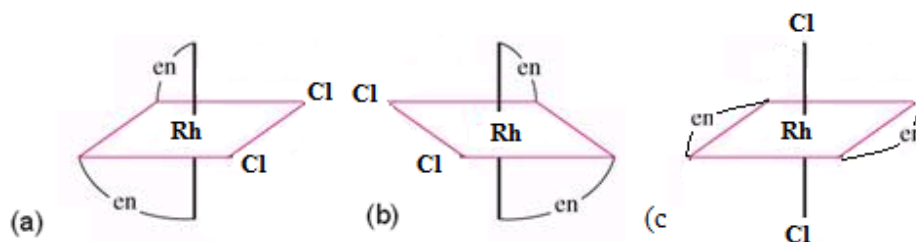
EJERCICIOS

- E1.** Escriba los estereoisómeros del siguiente ion complejo $[\text{RhCl}_2(\text{en})_2]^+$.
- E2.** Para el ión del ejercicio anterior decidir cuáles son isómeros geométricos y cuales isómeros ópticos.
- E3.** Escriba los isómeros geométricos del complejo cuadrado plano $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$
- E4.** Para el complejo octaédrico $[\text{RhCl}_3(\text{pi})_3]$ representar los posibles isómeros y nombrarlos.
- E5.** Suponga el complejo $[\text{ZnA}_2\text{B}_2]^{2+}$ ¿presenta isomería geométrica?
- E6.** ¿Qué tipo de isomería presenta el complejo $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$? Escriba la configuración espacial para cada isómero.

- E7.** Escriba la fórmula estructural del $[\text{Co}(\text{edta})]^-$. Analice que tipo de isomería presenta.
- E8.** Dibujar los isómeros geométricos y ópticos de:
 $[\text{Co}(\text{Cl})_2(\text{en})_2]^+$ $[\text{CoCl}(\text{en})_2(\text{NH}_3)]^{2+}$ $[\text{Co}(\text{Cl})_2(\text{en})(\text{NH}_3)_2]^+$
- E9.** Formule el isómero de ionización del complejo: $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$
- E10.** ¿Cuales son los posibles isómeros de coordinación de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$?
- E11.** Escribir isómeros de hidratación de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$
- E12.** Formular el isómero de enlace de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SCN})]^{2+}$.
- E13.** ¿Cuáles son los isómeros de hidratación de los complejos $[\text{CoCl}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$ y $[\text{Cr}(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pi})_2]\text{Cl}$? Nómbralos.
- E14.** Formular el isómero de enlace de $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{NCS})]^{3-}$.
- E15.** Para $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{NO}_2$ escribir el isómero de ionización.
- E16.** Formular los isómeros de coordinación de los complejos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ y $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$. ¿Pueden estos complejos presentar isomería de enlace?
- E17.** El complejo octaédrico $[\text{Ma}_3\text{def}]$ presenta en total 5 estereoisómeros y un par de enantiómeros. Dibújelos.
- E18.** $[\text{Ma}_3\text{d}_2\text{f}]$ presenta tres estereoisómeros. ¿Tendrá este complejo isomería óptica?

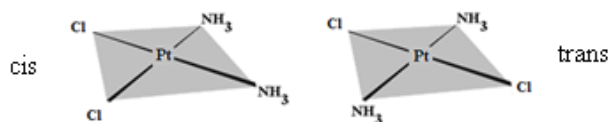
RESULTADOS

E1.

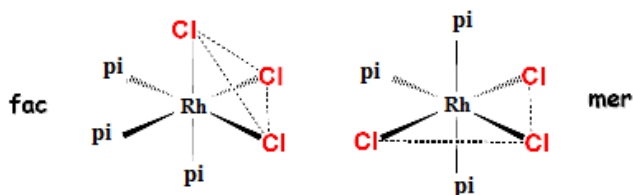


E2. (a) y (b) enantiómeros (c) diastereoisómero

E3.

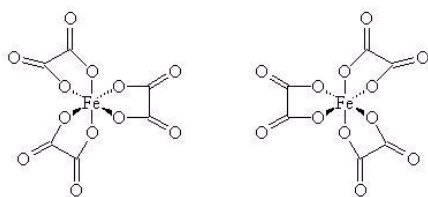


E4.

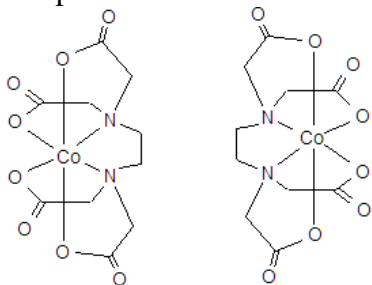


E5. No, la coordinación de cinc es tetraédrica.

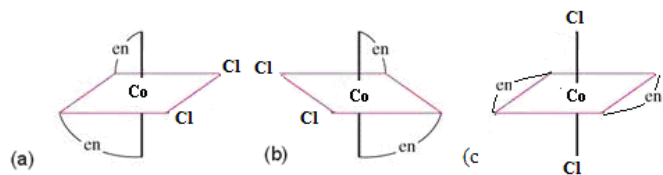
E6. Óptica



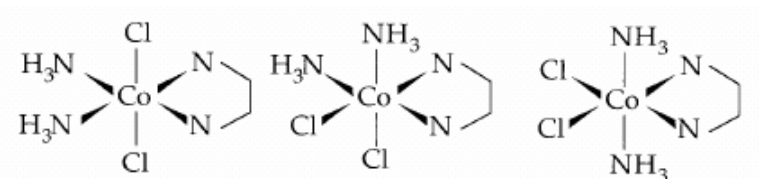
E7. Óptica



E8. $[\text{Co}(\text{Cl})_2(\text{en})_2]^+$



$[\text{Co}(\text{Cl})_2(\text{en})(\text{NH}_3)_2]^+$



9. TEORÍAS DE ENLACES EN COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

OBJETIVOS

- ✓ Conocer las diversas teorías que explican la formación de compuestos de coordinación.
- ✓ Justificar las estructuras de los distintos compuestos de coordinación mediante el uso de la teoría del campo cristalino (TCC), teoría del campo ligando (TCL) y teoría del orbital molecular (TOM).
- ✓ Entender las diferentes disposiciones de orbitales sustentadas por TCC para los índices y geometrías de coordinación más frecuentes.
- ✓ Predecir configuraciones de alto o bajo espín aplicando la TCL.
- ✓ Tratar de explicar las propiedades magnéticas y ópticas (color) de los complejos aplicando distintas teorías.

INTRODUCCIÓN TEÓRICA

TEORIA DEL CAMPO CRISTALINO (TCC)

El modelo del campo cristalino formulado por Bette y van Vleck explica que las propiedades de los complejos resultan de la separación de las energías de los orbitales *d* debido a interacciones de tipo electrostáticas entre iones metálicos y ligandos. El modelo asume que un ion complejo se forma como resultado de atracciones electrostáticas entre el catión metálico y la carga negativa de los ligandos. Esta carga negativa es parcial en un ligando polar neutro como el amoníaco o completa en un ligando aniónico como el Cl⁻.

Utiliza las siguientes aproximaciones:

- a) Trata al ion metálico en un complejo o en un empaquetamiento cristalino como si estuviera sometido por sus ligandos a una perturbación exclusivamente electrostática.
- b) Los ligandos son considerados como cargas puntuales o dipolos puntuales no polarizables.
- c) Cuando se acercan los ligandos al ion central, se crea un campo cristalino de repulsión que produce el desdoblamiento de los cinco orbitales “d” del metal. Los valores de energía del desdoblamiento dependerán de la simetría del entorno, la que puede ser octaédrica, tetraédrica, etc; y de la naturaleza de los ligandos.

d) Esta teoría sigue la convención por la cual se iguala la energía media de los orbitales desdoblados (e_g y t_{2g}), vale decir que la energía total del sistema no debe cambiar.

La TCC proporciona poca información sobre el enlace metal-ligando, pero explica claramente los colores y el magnetismo.

Desdoblamiento de orbitales en campos de diferente simetría

Entorno octaédrico

Los seis ligandos se consideran cargas puntuales que se sitúan en los ejes cartesianos cuyo origen es el ion metálico. En principio, los cinco orbitales d del átomo metálico en estado gaseoso y libre tienen la misma energía (son degenerados). Si los ligandos se aproximan al ion metálico creando un campo de simetría esférica los cinco orbitales d interaccionarían por igual con los ligandos aumentando la energía de los mismos. Al considerar a los ligandos como cargas puntuales en un campo de simetría octaédrica la situación cambia. Los electrones de los orbitales d del metal que apuntan directamente hacia los ejes de coordenadas x , y , z (donde están los ligandos), esto es, los orbitales dx^2-y^2 y dz^2 son repelidos más intensamente por las cargas negativas de los ligandos que los electrones de los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} , dirigidos entre los ligandos. En consecuencia, la energía de los orbitales dx^2-y^2 y dz^2 aumentará y la de los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} disminuirá respecto a la energía de los orbitales d en un campo de simetría esférica. Es decir, en un campo de simetría octaédrica los cinco orbitales d del metal pierden parcialmente la degenerancia originando dos series una doblemente degenerada de mayor energía, e_g y otra triplemente degenerada de menor energía t_{2g} .

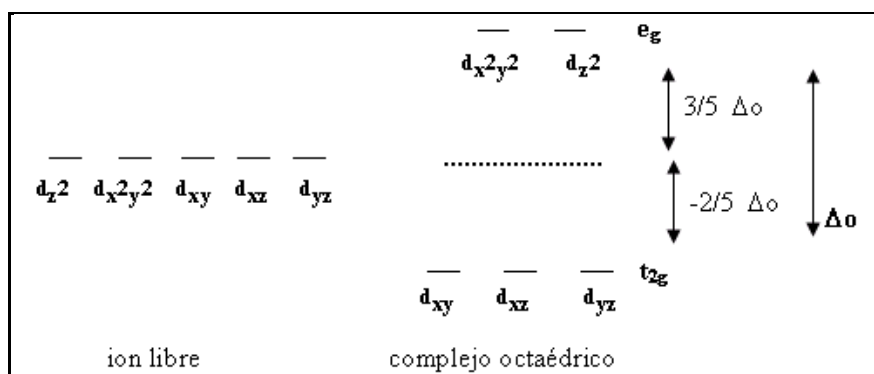


Figura 1: Desdoblamiento octaédrico.

La separación o diferencia de energía entre las series de orbitales e_g y t_{2g} se denomina *parámetro de desdoblamiento del campo cristalino* Δ_o (el subíndice o indica octaédrico).

Entorno tetraédrico

¿Qué ocurre cuando se aproximan al ion libre cuatro ligandos en diagonal a los tres ejes? Esta aproximación no se produce en la dirección de la máxima densidad electrónica de ningún orbital; queda muy claro que los orbitales d_{xy} , d_{zy} y d_{zx} son los que más fuertemente repelen la acción de los ligandos, por lo que estos sufren una repulsión mayor, que se ve reflejada en el aumento de energía, por ende los dos niveles restantes deberán disminuir la misma para mantener el equilibrio del sistema.

El desdoblamiento de orbitales del átomo central queda por tanto invertido con relación al del campo octaédrico, pero además, la *energía de desdoblamiento del campo tetraédrico*, Δ_t , es menor que la que crearía un campo octaédrico de los mismos ligandos, siendo la relación entre ambas $\Delta_t \approx 4/9 \Delta_o$, o sea, Δ_t es aproximadamente la mitad de Δ_o .

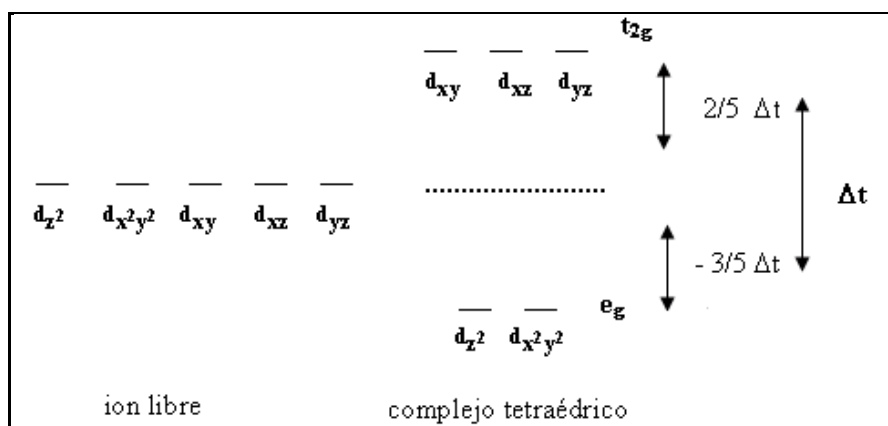


Figura 2: Desdoblamiento tetraédrico.

Entorno cuadrado plano

Si en un campo octaédrico los ligandos ubicados sobre el eje "z" se alejan al infinito, nos queda un complejo cuadrado plano.

El hecho de que los complejos de índice de coordinación cuatro tengan un entorno tetraédrico o cuadrado plano depende del valor de la EECC y de la intensidad de las repulsiones recíprocas entre los ligandos.

La elección entre situaciones de alto y bajo espín dependerá de la magnitud del desdoblamiento Δ . Cuanto mayor sea Δ , mayor será la posibilidad de una configuración de bajo espín, y cuanto menor sea Δ , prevalecerá la posibilidad de una configuración alto espín. Se destaca que siempre Δ_t es menor que P , por lo que los complejos tetraédricos serán

siempre de alto espín. Los complejos cuadrados planos tienen un desdoblamiento Δ similar a la de los campos octaédricos y pueden dar complejos tanto de alto como de bajo espín.

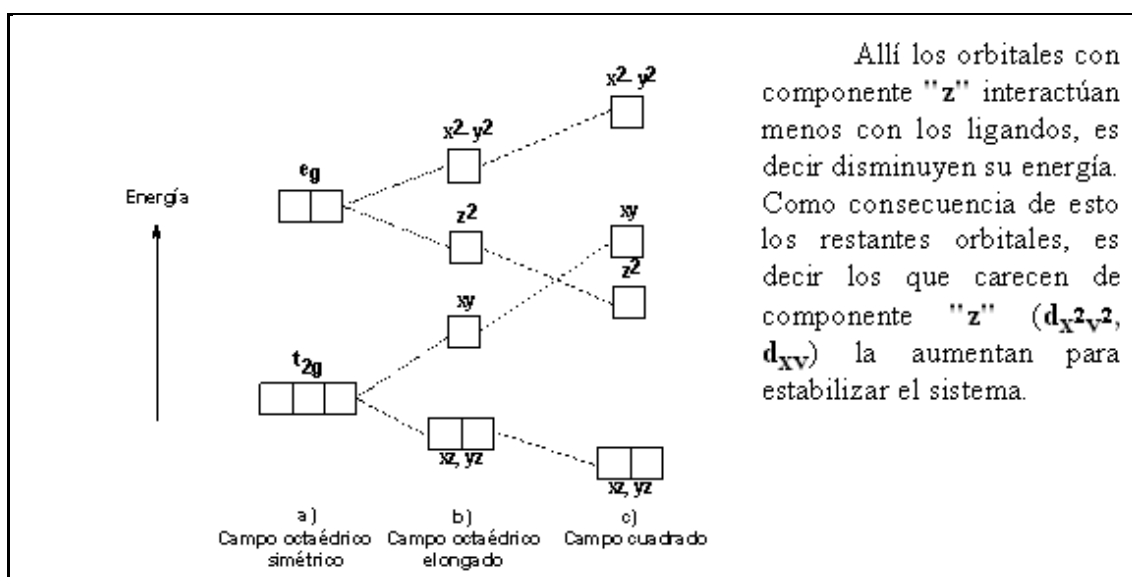


Figura 3: Desdoblamiento cuadrado plano.

Energía de estabilización por campo cristalino

La diferencia de energías de los orbitales d entre un sistema sin desdoblamiento y uno con desdoblamiento, se llama **Energía de Estabilización por Campo Cristalino (EECC)** y la definimos como el “el descenso de energía en relación con el estado no desdoblado de un compuesto de coordinación originado por el desdoblamiento de los orbitales d del metal en un campo de ligandos”.

El valor de esa energía en un campo octaédrico se calcula de la siguiente manera:

$$EECC = n^{\circ} e^{-} t_{2g} (-2/5 \Delta_0) + n^{\circ} e^{-} e_g (3/5 \Delta_0) + n^{\circ} P$$

donde P es la energía de apareamiento que se manifiesta como el número de pares de electrones nuevos que aparecen al formarse el complejo.

Factores que determinan la magnitud del desdoblamiento de Δ

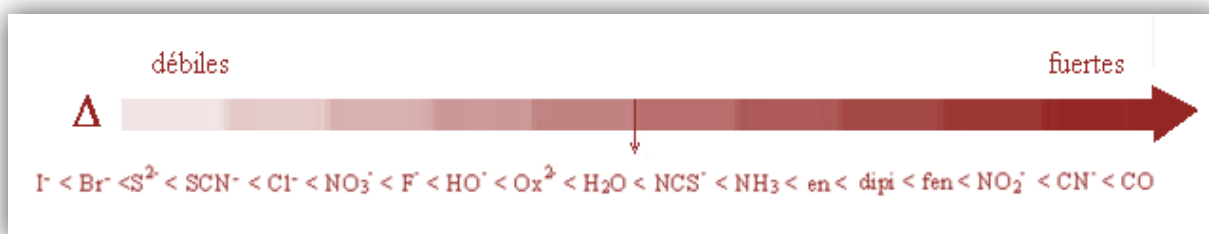
De los valores de Δ determinados a partir de datos espectroscópicos se han establecido las siguientes tendencias:

Estado de oxidación del metal, la magnitud de Δ aumenta con el aumento de la carga sobre el átomo central; por ejemplo, los complejos de Fe (II) tendrán valores de Δ menores que los de Fe (III) a igualdad de geometría y de ligandos.

Naturaleza del ion metálico, en un grupo de metales de transición se producen diferencias significativas al pasar de la 1ª serie a la segunda y la tercera, siendo el orden $3d < 4d < 5d$.

Naturaleza de los ligandos, la energía de desdoblamiento aumenta según el átomo ligante cambia de F a N.

Partiendo de muchas observaciones empíricas derivadas de los espectros electrónicos, se han agrupado los ligandos en la llamada **serie espectroquímica**, según la intensidad o fortaleza del campo que crean. El orden de unos cuantos ligandos importantes es el siguiente:



Desde el punto de vista de los postulados de la TCC, la relación $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$ es lógica, ya que el anión más pequeño tiene más energía de repulsión, pero la teoría no puede explicar por qué un ligando aniónico como el OH^- crea un campo menor que el agua o por qué los ligandos CO y CN^- se encuentran entre los más fuertes. Este es uno de los puntos débiles de la teoría que sólo encontró explicación en la TOM.

El número y geometría de los ligandos alrededor del átomo central es otro factor que también influye en el valor de la energía de desdoblamiento.

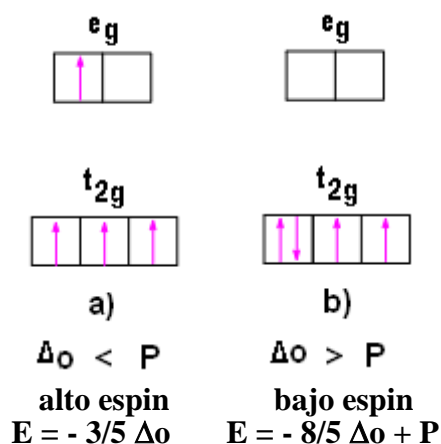
Distribución electrónica en complejos octaédricos y tetraédricos. Espin bajo (campo fuerte) y espin alto (campo débil)

Consideremos de qué forma se distribuyen los electrones del metal (que son los únicos que se tienen en cuenta en esta teoría) en los orbitales desdoblados según los diferentes campos de simetría de ligandos. Este es un aspecto de importancia cuando se trata de analizar sobretodo las propiedades magnéticas de los elementos de la primera serie de transición pues, éstas están relacionadas con el número de electrones no apareados que presenta el átomo central en el complejo.

Campo octaédrico

Los principios estudiados para la distribución electrónica atómica, esto es, el llenado de orbitales de menor a mayor energía, y la regla de Hund o de máxima multiplicidad, son válidos también para estos compuestos. Cuando se tienen átomos con distribución electrónica de la capa de valencia del tipo d^1 , d^2 o d^3 la configuración electrónica de tales complejos será t_{2g}^1 , t_{2g}^2 y t_{2g}^3 respectivamente y todos los electrones estarán desapareados.

Cuando se trata de configuraciones del tipo d^4 , d^5 , d^6 y d^7 hay que considerar que existen dos posibilidades. Tomemos como ejemplo la configuración d^4 . Las dos configuraciones posibles son



Para obtener la configuración representada en la figura (a), es necesario que un electrón tenga la energía suficiente para vencer la barrera que supone la energía de desdoblamiento del campo octaédrico Δ_o y pase a un orbital e_g . Si esta barrera es muy grande, entonces ocurre el apareamiento de dos electrones, proceso para el cual se requiere energía adicional, la energía de apareamiento P . En ambos casos, la ubicación del cuarto electrón supone un consumo de energía adicional a la de los orbitales t_{2g} , por lo que puede entenderse que *el que se obtenga una u otra configuración va a depender de los valores relativos de Δ_o y P en cada caso particular*. En el caso en que resulte la configuración representada en a), se dice que el complejo es de *alto espín*, ya que es máximo el número de electrones desapareados para esa configuración, y si se obtiene la configuración b) es de *bajo espín*, ya que el número de electrones sin aparear es mínimo para esa estructura electrónica. Lógicamente, las propiedades magnéticas de los complejos que posean tales distribuciones, así como otras propiedades que dependan de la configuración electrónica, serán diferentes.

Campo tetraédrico

En este caso el sistema de orbitales está invertido con relación al campo octaédrico. Existirá entonces una sola distribución posible para los sistemas electrónicos d^1 , d^2 , d^7 , d^8 , d^9 y d^{10} y dos posibilidades para d^3 , d^4 , d^5 y d^6 . En la práctica, estas dos posibilidades son sólo teóricas, ya que al ser en general los valores de la energía de desdoblamiento del campo tetraédrico aproximadamente la mitad de la del campo octaédrico, **Δ_o siempre resulta menor que P** y sólo existen complejos tetraédricos de alto espín.

Del análisis anterior se puede entender fácilmente que la geometría de algunos complejos y la fortaleza de sus ligandos están muy relacionadas con sus propiedades magnéticas.

TEORIA DEL CAMPO LIGANDO (TCL)

La teoría del campo ligando sugiere que las interacciones entre el ion central y los ligandos se efectúan por enlaces parcialmente covalentes. Incluye además de las consideraciones realizadas en la TCC los enlaces metal–ligando sigma (σ) y pi (π).

Esta teoría permite explicar la serie espectroquímica en función de considerar a los ligandos con sus orbitales y no como cargas puntuales.

TEORIA DEL ORBITAL MOLECULAR (TOM)

Es una teoría más real y amplia. Tiene en cuenta la contribución iónica y la covalente de las uniones entre ligando y ion central y el solapamiento de los orbitales siempre que sea posible por razones de simetría (ver guía teórica), pero no desplazó totalmente a las otras teorías porque es mucho más compleja y menos entendible gráficamente que la TCC.

EJERCICIOS

E1. Escriba la configuración electrónica para los siguientes iones: V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Co^{3+} y Fe^{2+} .

E2. Plantee la expresión de la EECC para un ion d^3 , d^4 alto y bajo espín, d^7 alto y bajo espín, d^9 en un entorno octaédrico.

E3. Formule la expresión de la EECC para los siguientes complejos: $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ y $[V(H_2O)_6]^{3+}$.

E4. El ion complejo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, es paramagnético en cambio el complejo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ es diamagnético. ¿Qué conclusión puede sacar respecto a la fuerza de los ligandos?

E5. Sabiendo que el ion complejo tetracianoniquelato(II) es diamagnético, determine cuál es su estructura electrónica y geométrica. Justifique.

E6. Calcule la EECC del complejo $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ sabiendo que Δ_o vale 240 kJ/mol.

E7. Calcule la EECC del complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ sabiendo que Δ_o vale 275,32 kJ/mol y P vale 251,04 kJ/mol, y la del complejo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ cuyos valores de Δ_o y P son de 111,29 y 269,03 kJ/mol respectivamente. En el caso de que sean posibles situaciones de alto y bajo espín, justifique la elección para el cálculo.

E8. Para los siguientes iones complejos calcule la EECC y proponga un orden creciente de estabilidad.

	$[\text{Cr}(\text{F})_6]^{3-}$	$[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
Δ_o (cm^{-1})	15200	21900	17400

E9. Teniendo en cuenta que $\Delta_o = 13,35$ kK y $P = 60$ kK decida si el complejo $[\text{Fe}(\text{F})_6]^{3-}$ adoptará configuración de alto o bajo espín. Calcule la EECC.

E10. Construya una tabla los valores de μ_s y μ_{s+l} para las configuraciones que van desde d^1 a d^{10} .

E11. Determine cuales de los siguientes complejos son alto spin teniendo en cuenta los valores de μ_{exp} :

$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$	1,7 μ_B
$[\text{CoF}_6]^{3-}$	5,3 μ_B
$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$	1,8 μ_B

Justifique.

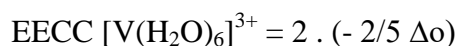
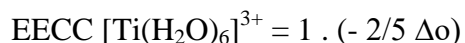
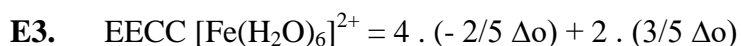
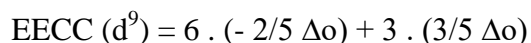
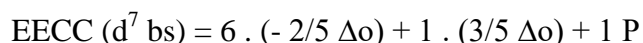
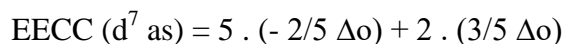
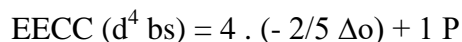
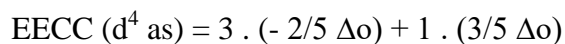
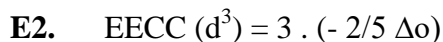
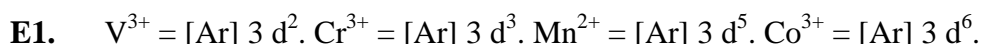
E12. Si los momentos magnéticos (μ_s) para los complejos $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ y $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ son de 1,9 MB y 5,83 MB respectivamente, decida si las correspondientes configuraciones electrónicas serán de alto o bajo espín.

E13. Para qué miembros de los siguientes pares de complejos será Δ_o mayor y por qué:

- a) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ y $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ b) $[\text{Cr}(\text{F})_6]^{3-}$ y $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
 c) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ d) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ y $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$
 e) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $[\text{Re}(\text{CN})_8]^{3-}$ f) $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ y $[\text{Rh}(\text{en})_3]^{3+}$

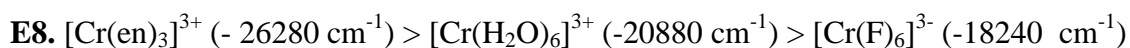
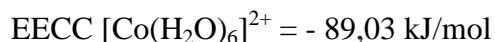
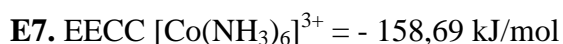
Datos: 1 kK = 1000 cm^{-1} ; 1 kcal/mol = 4,184 kJ/mol = 0,35 kK

RESULTADOS



E4. En ambos casos tenemos Fe^{2+} , ion d^6 . El H_2O es un ligando débil entonces conduce a un complejo de alto espín, mientras que el CN^- es un ligando fuerte que va a conducir a un complejo de bajo espín.

E5. La estructura electrónica nos conduce a decir que el ion Ni^{2+} es un ion d^8 , el mismo presenta índice de coordinación 4, entonces las posibilidades son geometría plano cuadrado o geometría tetraédrica. Haciendo el diagrama del desdoblamiento en un campo tetraédrico, vemos que nos da un ion paramagnético, mientras que haciendo lo mismo pero para un campo de cuadrado plano, nos da diamagnético. Esto nos lleva a concluir que su estructura geométrica es cuadrada plan.



BIBLIOGRAFIA

- C.E. Housecroft y A.G. Sharpe, "Química Inorgánica", 2º Ed., Pearson-Prentice Hall, 2006
- Advanced Inorganic Chemistry. Cotton and Wilkinson. 6th edition
- P. W. Atkins, "Química General", Ed. Omega, 1999
- D.F. Shriver, P. W. Atkins, C.H. Langford, "Química Inorgánica", Ed. Reverté S:A., 1998
- H. Douglas, D. Mc Daniel, J. Alexander, "Concepts and models of inorganic chemistry", Ed. John Wiley & Sons, 1993

10. ESTABILIDAD EN LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

OBJETIVOS

- ✓ Repasar los conceptos de estabilidad termodinámica y las nociones de cinética previamente estudiadas.
- ✓ Conocer qué factores inciden en la estabilidad de compuestos de coordinación, integrando además los conocimientos adquiridos en Teorías de formación de complejos.
- ✓ Predecir la estabilidad de compuestos de coordinación en base al análisis de los factores que la afectan. Comprobar y contrastar los resultados obtenidos con datos de bibliografía.

INTRODUCCIÓN TEÓRICA

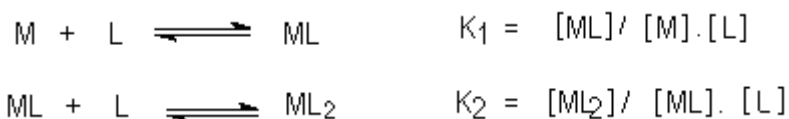
En el estudio de la formación de los compuestos de coordinación en disolución se deben tener en cuenta la estabilidad termodinámica y la reactividad cinética.

La estabilidad termodinámica de los complejos es una medida de la extensión en la cual las especies se forman o se transforman en otras bajo ciertas condiciones en las que el sistema ha alcanzado el equilibrio. La estabilidad cinética se refiere a la velocidad con que ocurren las transformaciones que llevan a alcanzar el equilibrio en cuestión.

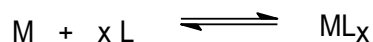
Estabilidad termodinámica de los compuestos de coordinación

La mayoría de los procesos de formación de complejos transcurre en disolución, siendo el disolvente más común el agua. En ésta los iones metálicos se encuentran en forma de acuocomplejos, por lo que el proceso de obtener un complejo en disolución acuosa consiste en romper los enlaces con las moléculas de agua de la esfera interna de coordinación para formar nuevos enlaces con los ligandos deseados.

Se pueden plantear los equilibrios de formación de complejos por etapas sucesivas de adición de un ligando. La formación de complejos puede ser expresada por las siguientes ecuaciones y sus correspondientes constantes (se omiten las moléculas de agua y las cargas de los iones por simplicidad):



El proceso total de formación de un complejo puede ser expresado por el siguiente equilibrio:



siendo su constante de equilibrio, la llamada *constante de formación total o constante de estabilidad*:

$$\beta_x = [ML_x] / [M] \cdot [L]^x$$

Un complejo para el cual el valor de esta constante es elevado, tiene ligandos enlazados fuertemente al ion central y se considera por tanto muy estable.

Factores que inciden en la estabilidad termodinámica de los complejos

Las constantes de estabilidad de los complejos están relacionadas con los cambios de entalpía y de entropía que tienen lugar durante el proceso de formación del complejo en disolución.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad \text{y} \quad \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

El principal efecto entálpico es el relacionado con la energía de los enlaces que se rompen y los que se forman entre el metal y el ligando. También es importante el efecto de la neutralización de las cargas; en particular cuando la formación de complejos involucra cationes y aniones de carga elevada, la cancelación total o parcial resultante, produce un cambio de entalpía considerablemente negativo (-).

Los efectos entrópicos a considerar están referidos a los cambios en el movimiento y libertad de las especies en disolución que conlleva la combinación del metal con los ligandos, puesto que cuando están libres tienen mayor libertad de traslación que cuando están coordinados; esto produce una disminución de la entropía al formarse el complejo, que es más importante en los ligandos que en el ion central. Sin embargo, la formación del complejo y la eventual neutralización de cargas imponen también mayor desorden en el disolvente, especialmente cuando hay ligandos negativos y solventes polares. Un factor entrópico importante es el relacionado con la posibilidad de formación de quelatos con ligandos polidentados, los cuales sustituyen dos o más ligandos monodentados aumentando así la cantidad de partículas del sistema y por tanto la entropía.

Analizaremos los distintos factores relacionados tanto a la naturaleza del ion metálico como del ligando, de modo de establecer generalizaciones capaces de justificar datos experimentales sobre la estabilidad de los complejos o bien predecir las mismas.

Influencia del ion central

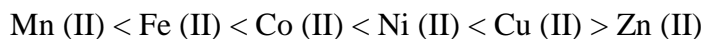
a) Tipo de metal

La **Teoría de Ácidos y Bases Duros y Blandos (TABDB)** permite estimar la estabilidad del complejo ácido-base formado a partir de las características del ácido y la base. La regla fundamental de la TABDB es: *La estabilidad del complejo formado es tanto mayor cuanto más parecidas sean la dureza del ácido y la base que lo forma, es decir que los ácidos duros tienden a combinarse con bases duras, y los ácidos blandos tienden a combinarse con bases blandas.* De lo anterior puede inferirse que cualquier otra combinación resultará en especies de menor estabilidad.

Los ácidos (o las bases duras) son especies poco deformables, de envoltura electrónica rígida. De acuerdo a esta definición *un átomo será un ácido duro si posee pequeño tamaño, carga alta positiva y pocos electrones en la capa de valencia, especialmente aquéllos con estructura electrónica de gas noble.* Ej: H^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , La^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} . Se observa que los metales más electropositivos forman sus complejos más estables con grupos ligantes cuyo átomo dador es N, O ó F o sea los más electronegativos o **bases duras**. Tienden a dar enlaces iónicos o con marcado porcentaje iónico. Un ligando clasifica como **base dura** si su átomo donante es pequeño y de alta electronegatividad. Ej: OH^- , O^{2-} , NO_3^- , F^- , NH_3 , H_2O , SCN^- , Cl^- .

Los **ácidos blandos** se caracterizan por exhibir *gran tamaño, baja carga positiva y muchos electrones en la capa de valencia.* Ej: Ag^+ , Au^+ , Hg^+ , Hg^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} , Tl^{3+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} . Los ligandos cuyo átomo donador sea grande, con baja electronegatividad, serán **bases blandas**. Ej: H^- , CN^- , SCN^- , R_3P , I^- . Tienden a dar enlaces covalentes o con marcado porcentaje covalente.

Existen ciertos iones que a pesar de contar por lo general, con una rica y variada química de coordinación, presentan complejos cuya estabilidad no puede predecirse a partir de esta regla; son los denominados **ácidos intermedios**. Ejemplos de éstos son: Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ir^{3+} . Afortunadamente, algunos de éstos M^{2+} siguen invariablemente un orden de estabilidad con determinados ligandos que se conoce como **serie de Irving – Williams**:



Naturalmente, existen también *bases intermedias* como Br^- , N_3^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. Sin embargo, no existen límites definidos entre un grupo y otro, ya que las modificaciones estructurales en los ligandos pueden cambiar fácilmente su polarizabilidad, que es el fundamento de esta teoría.

Tabla 1: Selección de centros metálicos y ligandos duros y blandos y los que exhiben tratamiento intermedio.

	Ligandos	Centros metálicos
Duros (clase a)	F^- , Cl^- , H_2O , OH^- , CO_3^{2-} NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- , Ox^{2-} , NH_3	Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Sc^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Y^{3+} , Th^{4+} , Ti^{3+} , Zr^{4+} , VO^{2+} , VO_2^-
Blandos (clase b)	I^- , H^- , CN^- (unido a C), CO (unido a C), SCN^- (unido a S)	metales con estado de oxidación cero Ti^+ , Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Tl^{3+} , Pt^{4+}
Intermedios	Br^- , N_3^- , SCN^- (unido a N) NO_2^- , SO_3^{2-}	Pb^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ru^{3+} , Rh^{3+} , Ir^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}

b) Poder polarizante (carga y radio)

La mayoría de los complejos se forman con un ion central positivo y ligandos aniónicos o polares. Desde este punto de vista, la interacción electrostática juega un rol importante en la fuerza de unión metal-ligando y por tanto en la estabilidad de la especie compleja.

En general *los complejos más estables se forman con los iones metálicos con más alta densidad de carga positiva*. Esto es, *cuanto mayor la carga positiva y cuanto menor el radio iónico del ion central tanto mayor será la estabilidad del complejo formado*.

c) Energía de estabilización por campo cristalino

Como ya se dijo, la *energía de estabilización del campo cristalino* (EECC) es el descenso de energía, en relación con el estado no desdoblado, de un compuesto de coordinación originado por el desdoblamiento de los orbitales *d* del metal debido a un campo de ligandos. Adoptando el criterio termodinámico, se puede concluir que cuanto menor sea el valor de la EECC más estable será el complejo formado.

Los criterios anteriores se basan en que la principal fuerza de atracción metal-ligando es principalmente iónica. Sin embargo, en todos los complejos hay una componente covalente del enlace y en algunos casos, ésta es la principal. Cuando esto ocurre, las predicciones basadas en las reglas anteriores fallan completamente.

Influencia de los Ligandos

a) Basicidad del ligando

La formación del complejo puede considerarse, al menos en parte, como debida a la acción donante de electrones del ligando y a la capacidad aceptora del átomo central. Desde este punto de vista, se puede decir de manera muy general que *cuanto más básico es el ligando, tanto más estable es el complejo formado.*

b) Efecto estérico

Cuando hay varios ligandos voluminosos en la esfera de coordinación interna, entre éstos se producen repulsiones que provocan inestabilidad del complejo. Puede entenderse que *los ligandos voluminosos tienen que situarse más lejos del átomo central para “acomodarse” en la esfera de coordinación, con lo que se debilita el enlace metal-ligando.* El factor estérico también puede determinar la mayor estabilidad de isómeros *trans* con respecto a los *cis*.

c) Efecto quelato

El efecto quelato se refiere al aumento de estabilidad de un sistema que contenga anillos quelatos en comparación con la de otro sistema lo más parecido posible, pero que no los contenga.

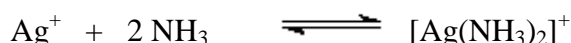
Este efecto se evidencia en complejos con ligandos polidentados capaces de formar anillos que involucran enlaces entre al átomo central y los átomos donantes de los ligandos. *Así, los complejos que contienen algún ligando polidentado ocupando dos o más posiciones de coordinación (ligando quelato) son más estables que los complejos similares con ligandos monodentados análogos. Esta comparación es válida sólo si hay igual número de coordinación, igual geometría, igual átomo central e igual átomo donante.*

La estabilidad de estos anillos es máxima cuando el número de átomos que los forman es de 5 ó 6. Anillos más pequeños están muy tensionados y anillos más grandes son más desventajosos para coordinar el segundo sitio al aumentar el largo de la cadena.

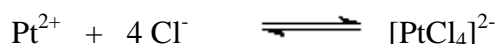
La influencia de todos estos factores determinan en definitiva la estabilidad real del complejo que se puede comprobar por medidas experimentales de constantes de equilibrio.

EJERCITACIÓN

E1. a) Escriba las constantes sucesivas de estabilidad (K) y total (β) para la siguiente reacción de formación del complejo:



b) Para el siguiente equilibrio de formación del complejo escriba la constante de estabilidad total (β):



E2. Los radios iónicos de los cationes Al^{3+} , Ni^{2+} , Co^{3+} y Ca^{2+} son respectivamente: 0,5 Å, 0,78 Å, 0,63 Å y 0,99 Å. Teniendo en cuenta la relación carga/radio, determine la estabilidad de sus acuocomplejos correspondientes.

E3. Teniendo en cuenta la estereoquímica, determine que ligando formará complejos más estables: I^- , Br^- , F^- ó Cl^- . ¿Por qué?

E4. ¿Qué ligandos formarán complejos más estables? $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{N-(CH}_2)_2\text{-N(CH}_3)_2$ ó $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$. ¿Por qué?

E5. De los siguientes pares de iones indique cual formará los aminocomplejos más estables: Ti^{3+} - Pt^{4+} , Mn^{2+} - Hg^{2+} , Co^{3+} - Ir^{3+}

E6. ¿Puede obtener $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ a partir de $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$? Explique.

E7. Para los iones complejos $[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{-NH}_2)_4]^{2+}$ y $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$:

a) Escribir los nombres de los iones complejos según E-B ($\text{CH}_3\text{-NH}_2$ = metilamina).

b) ¿Cuál es más estable? Justifique teniendo en cuenta los datos de la siguiente tabla a 298 K ($R = 8,3 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$).

	β	ΔH (kJmol ⁻¹)	ΔS (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)
$[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{-NH}_2)_4]^{2+}$	$10^{6,5}$	-57,3	-67,3
$[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$	$10^{10,6}$	-56,5	14,1

E8. Determinar el carácter de alto o bajo espín de los complejos O_h teniendo en cuenta los valores de P y Δ_o . Establezca un orden creciente de estabilidad de los complejos.

	P (kK)	Δ_o H ₂ O (kK)	Δ_o CN ⁻ (kK)
Cr ²⁺	20,4	14,0	
Fe ²⁺	19,2	.	33,0
Co ³⁺	23,6	.	33,5
V ²⁺		11,8	.
Cr ³⁺	.	17,6	.

RESULTADOS

E1. a) $K_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+}{[\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-]}$ $K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+.[\text{Cl}^-]}$

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-]^2}$$

b) $\beta_4 = \frac{[\text{PtCl}_4]^{2-}}{[\text{Pt}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^4}$

E2. $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} > [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} > [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} > [\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$

E3. F⁻ por efecto estérico

E4. El complejo con etilendiamina es de menor tamaño, es más estable

E5. Ti³⁺ (ADBD); Mn²⁺ (ADBD), mayor relación q/r; Co³⁺ (ADBD), mayor relación q/r

E6. No, porque el $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ es más estable. Etilendiamina es un ligando bidentado que forman complejos quelatos de gran estabilidad. Por lo tanto no podemos generar un complejo poco estable a partir de uno mas estable.

E7. a) ion tetraquis(metilamina)cadmio(2+); ion bis(etilendiamina)cadmio(2+)

b) no tiene isómeros **c)** relación q/r son iguales; por efecto estérico $[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{-NH}_2)_4]^{2+}$; por efecto quelato $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$ y termodinámicamente $\Delta G = -60,7 \text{ kJ/mol}$

E8. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} < [\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} < [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} < [\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} < [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2+}$
 -8,4 kK -14,16 kK -21,12 kK -33,2 kK -40,8 kK

BIBLIOGRAFIA

- C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, "Química Inorgánica", 2ª Ed. Ed. Pearson-Prentice Hall, 2006.
- P. W. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong, "Química Inorgánica", 4ª Ed. Ed. Mc Graw Hill, 2008.
- D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, "Química Inorgánica", Ed. Reverté S. A., 1998.

11. QUÍMICA NUCLEAR

OBJETIVOS

- ✓ Comprender la estructura nuclear y las características de las partículas subnucleares.
- ✓ Entender el fenómeno de radiactividad natural y los tipos de emisiones asociadas.
- ✓ Aplicar la ley de corrimiento para los distintos tipos de emisión.
- ✓ Aplicar la ley de desintegración radiactiva para la resolución de problemas numéricos.
- ✓ Identificar reacciones nucleares artificiales y formular su notación.

INTRODUCCION TEORICA

La química nuclear, también llamada *radioquímica*, se ocupa del estudio de la estructura del núcleo atómico y las transformaciones que pueden tener lugar en el mismo.

El núcleo es una pequeña porción del átomo donde reside casi toda su masa, debido principalmente a la presencia de partículas pesadas (bariones) como son los *protones* (${}_{+1}^1p$, 1_1H) y los *neutrones* (1_0n).

Núclido es toda especie caracterizada por la composición nuclear, independientemente de lo que ocurra fuera del mismo. Se lo designa en forma general como: A_ZX , donde A es el número másico (número entero más próximo a la masa atómica relativa), Z es el número atómico (el que caracteriza a la especie y corresponde al número de protones) y X corresponde al símbolo del elemento químico cuyo número de protones es Z .

Se denomina *actividad* a la medida de la radiactividad o inestabilidad un núcleo atómico. Todos los núcleos radiactivos tienden a la estabilidad emitiendo radiaciones. Estas radiaciones pueden ser de tres tipos,

- a) radiaciones alfa: α , 4_2He
- b) radiaciones beta: pueden ser *positivas* (β^+ , ${}^0_{+1}e$) o *negativas* (β^- , ${}^0_{-1}e$)
- c) radiaciones gamma: γ

Las dos primeras tienen naturaleza material, la γ es una radiación electromagnética. Aplicando la *ley de corrimiento* es posible determinar el núcleo producto para cada una de estas emisiones.

Otro proceso que puede observarse es la captura electrónica o *captura K*, en este caso un electrón atómico, generalmente de la capa K, se combina con un protón del núcleo generando un neutrón. Es un proceso alternativo a la desintegración beta generando el mismo corrimiento que esta.

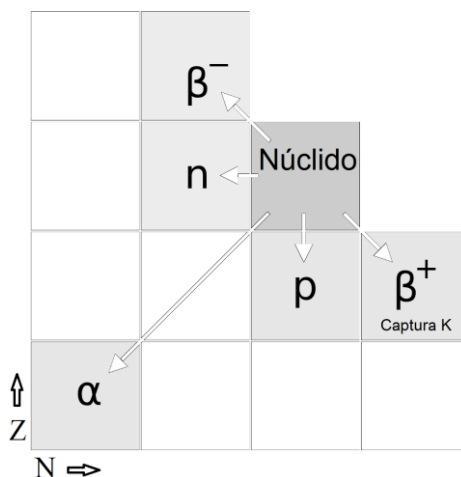
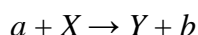


Figura 1: Ley de Corrimiento para diferentes tipo de emisiones.

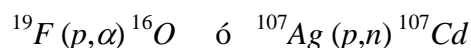
Las *reacciones nucleares artificiales* son aquellas que no se producen espontáneamente. Para lograrlas es necesario bombardear núcleos pesados con partículas.

El término *reacción nuclear* se aplica a una variedad de procesos que involucran colisiones entre núcleos. En una reacción nuclear típica inciden núcleos *a* sobre núcleos blanco *X*. Los núcleos *a* y *X* interactúan a través de las fuerzas nucleares (y electromagnéticas si alguno de ellos tiene carga eléctrica no nula) y producen nuevos núcleos *b* e *Y*. Es decir,



En general este proceso también se indica de la siguiente manera $X(a,b)Y$. Esta forma de simbolizar estas reacciones nucleares se denominan *notaciones la química* y la *física*, respectivamente.

Usualmente, tanto la partícula incidente *a* como la saliente *b* son nucleones o núcleos livianos (deuterones, α , etc.) mientras que *X* e *Y* son núcleos más pesados. Por ejemplo,



La *ley de la desintegración radiactiva* expresa las relaciones cuantitativas entre la actividad y la cantidad de núcleos emisores o bien la actividad y el tiempo de emisión:

$$A = \lambda N$$

donde λ es la *constante específica de desintegración*.

$$\ln A_f = \ln A_o - \lambda t$$

donde A_f es la actividad final, A_o es la actividad inicial y t es el tiempo.

Se define como *tiempo de vida media* ($t_{1/2}$) o período de semidesintegración, al tiempo transcurrido desde que una muestra radiactiva disminuye su actividad a la mitad del valor inicial de la misma.

Las *unidades* mas utilizadas para las medidas de actividad son el Curio (Ci) y el Bequerel (Bq) esta última del SI e indica en número de desintegraciones por segundo (dps). Otra unidad muy importante que mide el efecto de la radiación en el cuerpo humano es el Sievert (Sv). Esta unidad del SI cuantifica la dosis de radiación (en energía) absorbida por la materia viva y es equivalente a 1 J/kg. Los medidores de radiación para radioprotección comúnmente utilizan las unidades mSv/h para las cuales existen normas internacionales que establecen zonas de riesgo y los límites de permanencia para cada una. La dosis media natural es de alrededor de $1,2 \times 10^{-4}$ mSv/h y la dosis que comienza a generar efecto nocivos en el cuerpo es de 100 mSv en un período de un año.

Zona	Dosis	Tiempo de permanencia
Zona gris o azul	de 0,0025 a 0,0075 mSv/h	-
Zona verde	de 0,0075 a 0,025 mSv/h	-
Zona amarilla	de 0,025 a 1 mSv/h	< 30 min
Zona naranja	de 1 a 100 mSv/h	< 15 min
Zona roja	> 100 mSv/h	< 5 min (con traje protector)

EJERCICIOS

E1. ¿Cuántos isótopos tiene el elemento de $Z=82$? ¿Cuántos son estables y cuántos radiactivos? ¿Qué tipo de emisores son?

E2. ¿Cuál es la abundancia relativa de los isótopos estables del litio? Para los isótopos radiactivos indique los respectivos tiempos de vida media. Calcule la masa atómica relativa del litio.

E3. Para ^{10}B ¿cuáles son sus isótopos, isótonos e isóbaros vecinos?

E10. Calcule el peso en gramos de ^{87}Rb ($t_{1/2} = 4,9 \times 10^{10}$ años) necesario para obtener una actividad de $3,7 \times 10^5$ Bq.

E11. ¿Qué número de átomos de ^{60}Co emitirán una actividad de 10 mCi si el tiempo de vida media es de 10,5 minutos?

E12. Calcule la actividad final de una dosis de ^{131}I con una actividad inicial de 15 μCi luego de tres días ($t_{1/2} = 8$ d).

E13. Determine el valor del $t_{1/2}$ para ^{24}Na suponiendo que una muestra de dicho elemento en el momento $t = 0$ posee una actividad de 500 cuentas por minuto (cpm) y que al cabo de 30 h, 125 cpm.

E14. El núclido ^{70}Se tiene un $t_{1/2} = 44$ min. ¿Cuántos gramos de este núclido desaparecerán después de un día si inicialmente la muestra era de 10g?

E15. Se comprobó que la actividad de una muestra de un sudario encontrado en una antigua tumba mesopotámica es de 7,84 desint/min (dpm). Si la actividad inicial fue de 14 dpm y el tiempo de vida media de ^{14}C es $5,73 \times 10^3$ años. Calcule la edad del lienzo que sirvió para la confección del sudario.

E16. La actividad β de 1 g de carbono proveniente de la madera de un árbol caído recientemente es 0,26 Bq. Si la actividad de 1 g de carbono aislado de la madera del ataúd de una momia egipcia es 0,16 Bq en las mismas condiciones, estimar la edad del ataúd de la momia (^{14}C : $t_{1/2} = 5730$ años).

FACTORES DE CONVERSION

$1\text{Ci} = 3,7 \times 10^{10}$ dps = 10^3 mCi = $10^6 \mu\text{Ci}$ / 1 uma = 931 Mev = $14,9 \times 10^{-4}$ erg = $1,66 \times 10^{-24}$ g
 $1\text{Bq} = 1$ dps

RESULTADOS

E9.b) $1,35 \times 10^6$ años **E10.** 118,76 g **E11.** $3,36 \times 10^{11}$ átomos **E12.** 11,48 μCi **E13.** 14,96 h
E14. 9,99 g **E15.** 4791 años **E16.** 4013 años.

BIBLIOGRAFIA

- R. Chang, "Química". 7ª Ed., Mc Graw Hill, 2002.
- P. W. Atkins, "Química General". Ed. Omega, 1999.
- C. E. Housecroft y A. G. Sharpe, "Química Inorgánica", 2ª Ed. Ed. Pearson-Prentice Hall, 2006.
- Tabla de núclidos interactiva: <https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html>

12. ELEMENTOS REPRESENTATIVOS

OBJETIVOS

- ✓ Conocer la distribución de los elementos representativos en el sistema periódico y su clasificación.
- ✓ Predecir propiedades de los elementos representativos y de sus compuestos más importantes aplicando las tendencias periódicas generales.
- ✓ Identificar las semejanzas y diferencias más relevantes entre los elementos de cada grupo y elementos de grupos diferentes.
- ✓ Conocer la química redox, ácido-base y de coordinación de los elementos de los bloques *s* y *p*.

EJERCICIOS

Grupos 1 y 2

- E1.** En base a la configuración de valencia de los grupos 1 y 2 plantee los estados iónicos posibles y justifique la variación de la estabilidad de los mismos.
- E2.** Para utilizar carbonato con fines estequiométricos en un ambiente con alto porcentaje de humedad, utilizaría carbonato de sodio o de potasio? ¿Por qué?
- $\Delta H_{\text{hid}} \text{Na}^+ = -95 \text{ kcal/mol}$ $\Delta H_{\text{hid}} \text{K}^+ = -76 \text{ kcal/mol}$
- E3.** Los elementos del grupo 1 ¿reaccionan fácilmente con oxígeno? Formule y clasifique las reacciones. ¿Cómo varía esta reactividad en el grupo? Justifique.
- E4.** Justifique la variación de reactividad de los elementos del grupo 1 frente al agua. Formule y clasifique las reacciones.
- E5.** Formule la hidrólisis de óxidos, peróxidos y superóxidos de los elementos del grupo 1.

- E6.** Formule la obtención industrial de carbonato y carbonato ácido de sodio (método Solvay). Indique, haciendo uso de datos de solubilidad, si podría emplearse este método para la obtención de carbonato de potasio.
- E7.** Los haluros del grupo 2 son predominantemente iónicos. Aplicando las reglas de Fajans, determine cuál tiene mayor contribución covalente en el enlace M-X.
- E8.** Compare la solubilidad de compuestos del grupo 1 y 2. Justifique. Formule compuestos insolubles de litio y potasio.
- E9.** La mayoría de los compuestos de los grupos 1 y 2 son blancos al estado sólido y presentan soluciones acuosas incoloras. Justifique este comportamiento.
- E10.** Investigue en bibliografía el rol biológico, aplicaciones industriales y farmacéuticas de los iones sodio, potasio, magnesio y calcio.

Grupo 13

- E1.** Escriba la configuración electrónica de valencia para el grupo 13. Basándose en ésta, establezca qué estados de oxidación y covalencias son posibles y cómo varía la estabilidad de los mismos en el grupo.
- E2.** Analice el carácter ácido-base que presentan los óxidos e hidróxidos del grupo.
- E3.** El ΔH_f del óxido de aluminio es de -400 kcal/mol, plantee si será posible efectuar el proceso de aluminotermia para obtener cromo a partir de óxido de cromo(III) cuyo ΔH_f es de -274 kcal/mol. ¿Qué otros elementos se obtienen normalmente por este método?
- E4.** Formule el equilibrio que justifica el carácter ácido de Al(III) en solución.
- E5.** Analice las estabilidades relativas de los compuestos de Tl(I) y Tl(III). Justifique.

Grupo 14

- E1.** ¿Qué estados de oxidación y casos de covalencia se presentan en el grupo y cómo varía su estabilidad?
- E2.** En base a las energías de enlace establezca la estabilidad relativa de compuestos con unión C-C, C-O, Si-Si y Si-O e implicancias químicas de este comportamiento en compuestos de carbono y silicio.
- E3.** Investigue sobre los compuestos de intercalación del grafito, qué tipos de productos hay y cuáles son sus aplicaciones.
- E4.** ¿Por qué los fullerenos son solubles en muchos disolventes no obstante que el grafito y el diamante son insolubles en todos los disolventes?
- E5.** Utilizando híbridos sp^3 , sp^2 y sp justifique el simple, doble y triple enlace de carbono. ¿Cuáles de este tipo de uniones son factibles en silicio?

Grupo 15

- E1.** Escriba la configuración electrónica de valencia del grupo y deduzca los estados de oxidación y covalencias posibles. Analice su estabilidad.
- E2.** Analice como varía la electronegatividad, potencial de ionización, conductividad y carácter metálico para los elementos del grupo.
- E3.** Infiera sobre la baja reactividad nitrógeno. Consulte en el anexo la tabla de energías de enlace.
- E4.** ¿Cómo varía el carácter ácido-base de los óxidos del grupo? Analice la estabilidad de los trióxidos y pentóxidos. ¿El pentóxido de bismuto es muy estable?

E5. Formule oxoaniones de nitrógeno especificando sus propiedades redox. Esquematice las estructuras de los oxoaniones no condensados y condensados del fósforo.

Grupo 16

E1. En base a la configuración de valencia del grupo plantee los estados iónicos posibles y justifique la variación de la estabilidad de los mismos. Describa las covalencias posibles y la variación de la estabilidad de las mismas en el grupo.

E2. Formule la hidrólisis de los hidruros del grupo. ¿Qué carácter ácido-base y redox presentan en solución acuosa? Analice como varía dicho carácter y la estabilidad en función de los ΔH de formación.

E3. Compare el carácter metálico de este grupo con los grupos 14 y 15.

E4. Formule los equilibrios correspondientes para justificar el carácter ácido-base en solución de los sulfitos y sulfitos ácidos. Formule los equilibrios redox para sulfito y selenito.

E5. Formule la hidrólisis de los óxidos del grupo. ¿Qué carácter ácido-base y redox presentan en solución acuosa?

Grupo 17

E1. En base a la configuración de valencia del grupo plantee los estados iónicos y covalentes posibles y justifique la variación de la estabilidad de los mismos.

E2. Analice cómo varía el poder de oxidación en el grupo.

E3. ¿Qué elementos forman ácidos oxácidos?

E4. Formule métodos de obtención de los hidrácidos en el grupo. El ácido fluorhídrico es un ácido débil, sin embargo todos los demás haluros de hidrogeno son ácidos fuertes en disolución acuosa. Explicar brevemente esta observación.

E5. Formule métodos de obtención de los halógenos.

- E6.** Indique qué precauciones deben tomarse al utilizar F_2 , Cl_2 y Br_2 ? ¿En qué disuelve I_2 para su uso farmacológico?
- E7.** Formule las reacciones de dismutación de cloro en medio alcalino (tenga en cuenta la influencia de la temperatura).

Tendencias en las propiedades periódicas

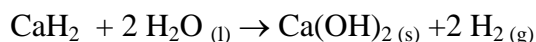
- E1.** Existe una marcada diferencia en las propiedades químicas entre el primero y los restantes elementos de un grupo. Dé las razones de las mismas y ejemplifique.
- E2.** Identifique las analogías diagonales que se presentan en la TP. Para cada caso señale las semejanzas más relevantes.
- E3.** Realizar un esquema de los tipos de hidruros más comunes sobre una Tabla Periódica. Comentar en forma breve sobre la hidrólisis y las propiedades ácido-base de los hidruros moleculares (ver Anexo).
- E4.** Compare y contraste las tres clases de carburos. Esquematice. Comentar en forma breve sobre la hidrólisis y las propiedades ácido-base de los carburos salinos.
- E5.** Clasifique los sulfuros de los elementos de los bloques “s” y “p”. Esbozar los distintos sulfuros en una Tabla Periódica.
- E6.** De acuerdo con las propiedades ácido-base analice los óxidos de los elementos de los bloques “s” y “p” del 4to periodo.
- E7.** ¿Cómo varía el carácter iónico-covalente de los haluros en la TP?
- E8.** Escriba sobre la solubilidad de haluros, hidróxidos, carbonatos, sulfatos, nitratos.

EJERCICIOS PROPUESTOS

E1. Se desea producir 50 hL de acetileno en condiciones ambientales (20 °C y 700 mm de Hg). En el mercado se consigue a buen precio, carburo de calcio con una pureza del 76%. ¿Cuántos kg de carburo deberemos comprar?

Rta: 16,15 kg

E2. El hidruro de calcio se utiliza como acumulador de hidrógeno debido a su reacción con agua:



a) ¿Que volumen de hidrogeno gas a 273K y 1 atm puede producirse a partir de 500 g de CaH_2

b) ¿Cuantos mL de agua deben suministrarse para que se produzca la reacción? Asíumase que la densidad del agua es 1 g.mL^{-1}

Rta: a) 532 L H_2 b) 428 mL H_2O

E3. Determínese la masa de HF necesaria para eliminar 2 mg de SiO_2 de una placa de vidrio.

Rta: 3,99 mg HF

E4. ¿Que masa de coque con el 98% de carbono se necesita para reducir el silicio de 1 kg de sílice con el 88,5% de riqueza en dióxido de silicio?

Rta: 180,4 g

E5. Se obtiene boro muy puro por reducción del tricloruro de boro con hidrógeno gas; como subproducto se tiene cloruro de hidrógeno. ¿Que volumen de hidrógeno gas (a 273 K y 1 atm) se necesita para producir 50 g de boro a partir de la reducción del tricloruro de boro?

Rta: 155,41 L

E6. El olor desagradable del agua causado por el sulfuro de hidrogeno puede eliminarse mediante la adición de cloro.

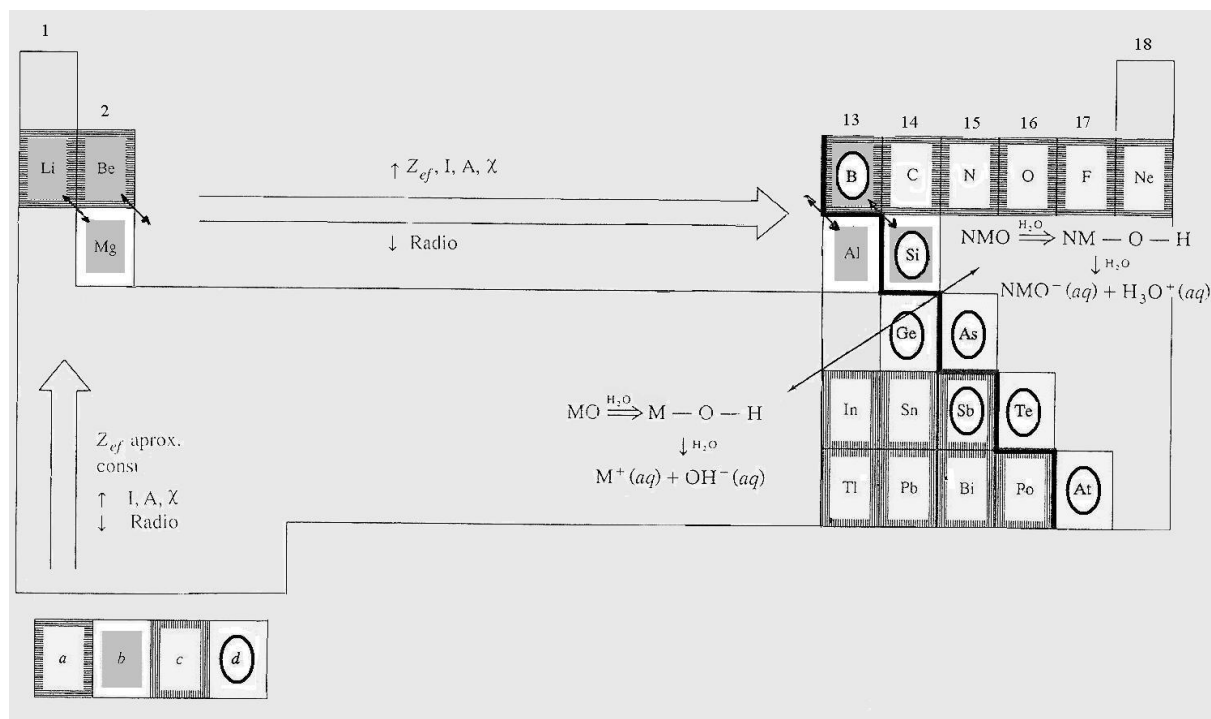
La reacción es: $\text{H}_2\text{S}_{(aq)} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}_{(aq)} + \text{S}_{(s)}$

Si el contenido de sulfuro de hidrogeno en agua contaminada es de 22 ppm, calcule la cantidad de cloro (en gramos) que se requiere para eliminar todo el H₂S de 5677,5 litros de agua.

Rta: 259,71 g

RESUMEN

Resumen de las tendencias verticales y horizontales en las propiedades periódicas y los elementos involucrados en (a) comportamiento diferencial, (b) el efecto diagonal, (c) efecto del par inerte y (d) división metal-no metal. Carácter ácido-base de los óxidos de metales (M) y no metales (NM) en solución acuosa. (Figura tomada de G. Rodgers).



Propiedades químicas del hidrógeno

Reactante	Reacción con el hidrógeno
Metales del Grupo 1 (M)	$2M(s) + H_2(g) \rightarrow 2MH(s)$, excepto Be
Metales del Grupo 2 (M)	$M(s) + H_2(g) \rightarrow MH_2(s)$
Algunos metales del bloque d (M)	$2M(s) + xH_2(g) \rightarrow MH_x(s)$
Oxígeno	$O_2(g) + 2H_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$
Nitrógeno	$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$
Halógeno (X ₂)	$X_2(g,l,s) + H_2(g) \rightarrow 2HX(g)$

Propiedades químicas de los metales del Grupo 1

Reactante	Reacción con un elemento del Grupo 1 (M)
Hidrógeno	$2M(s) + H_2(g) \rightarrow 2MH(s)$
Oxígeno	$4Li(s) + O_2(g) \rightarrow 2Li_2O(s)$ $2Na(s) + O_2(g) \rightarrow Na_2O_2(s)$
Nitrógeno	$M(s) + O_2(g) \rightarrow MO_2(g)$ M = K, Rb, Cs $6Li(s) + N_2(g) \rightarrow 2Li_3N(s)$
Halógeno (X ₂)	$2M(s) + X_2(g,l,s) \rightarrow 2MX(s)$
Agua	$2M(s) + 2H_2O(l) \rightarrow 2MOH(aq) + H_2(g)$

Propiedades químicas de los metales del Grupo 2

Reactante	Reacción con un elemento del Grupo 2 (M)
Hidrógeno	$M(s) + H_2(g) \rightarrow MH_2(s)$, excepto Be
Oxígeno	$2M(s) + O_2(g) \rightarrow 2MO(s)$
Nitrógeno	$3M(s) + N_2(g) \rightarrow M_3N_2(s)$
Halógeno (X ₂)	$M(s) + X_2(g,l,s) \rightarrow MX_2(s)$
Agua	$M(s) + 2H_2O(l) \rightarrow 2M(OH)_2(aq) + H_2(g)$, excepto Be

Propiedades químicas del Grupo 13

Reactante	Reacción con un elemento del Grupo 13 (E)
Oxígeno	$3O_2(g) + 4E(s) \rightarrow 2E_2O_3(s)$
Nitrógeno	$N_2(g) + 2E(s) \rightarrow 2EN(s)$ E = B, Al
Agua	$2Tl(s) + 2H_2O(l) \rightarrow 2TlOH(aq) + H_2(g)$
Acido	$2E(s) + 6H_3O^+(aq) \rightarrow 2E^{3+}(aq) + 6H_2O(l) + 3H_2(g)$ E = Al, Ga, Tl
Base	$2E(s) + 6H_2O + 2OH^-(aq) \rightarrow 2E(OH)_4^-(aq) + 3H_2(g)$ E = Al, Ga

Propiedades químicas del Grupo 14

Reactante	Reacción con un elemento del Grupo 14 (E)
Hidrógeno	$C(s) + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g)$ y otros hidrocarburos
Oxígeno	$O_2(g) + E(s) \rightarrow EO_2(s)$ E=C, Si, Ge, Sn $O_2(g) + 2Pb(s) \rightarrow 2PbO(s)$
Agua	$C(s) + H_2O(g) + \Delta \rightarrow CO(g) + 2H_2(g)$
Ácido	$E(s) + 2H_3O^+(aq) \rightarrow E^{2+}(aq) + 2H_2O(l) + H_2(g)$ E= Sn, Pb
Base	$E(s) + 2H_2O + 2OH^-(aq) \rightarrow E(OH)_4^{2-}(aq) + H_2(g)$ E= Sn, Pb

Propiedades químicas del Grupo 15

Reactante	Reacción con un elemento del Grupo 15 (E)
Hidrógeno	$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$ $P_4(s) + 6H_2(g) \rightarrow 4PH_3(g)$
Oxígeno	$N_2(g) + xO_2(g) \rightarrow 2NO_x(s)$ $P_4(s) + 3 \text{ o } 5O_2(g) \rightarrow P_4O_6(s) \text{ o } P_4O_{10}(s)$ $4As(s) + 3O_2(g) \rightarrow As_4O_6(s)$
Agua	$4E(s) + 3O_2(g) \rightarrow 2E_2O_3(s)$ E= Sb, Bi no hay reacción

BIBLIOGRAFÍA

- C. Housecroft y A. Sharpe, "Química Inorgánica" Pearson Educación S. A, Madrid, 2006, 2da edición.
- F. A. Cotton y G. Wilkinson, "Química Inorgánica Avanzada". 4ª Ed., Limusa, México, 1990.
- P. W. Atkins, "Concepts in Physical Chemistry". Oxford Chemistry Guides Oxford University Press, 1995.

13. ELEMENTOS DE TRANSICIÓN Y POSTRANSICIÓN

OBJETIVOS

- ✓ Definir y clasificar a los elementos de transición en base a su configuración electrónica.
- ✓ Identificar las tendencias periódicas que cumplen las diversas propiedades de los elementos de transición y postransición.
- ✓ Conocer la química redox, ácido-base y de coordinación de los elementos de transición y postransición.
- ✓ Proponer, en base a las propiedades y características estudiadas, ecuaciones químicas que permitan la obtención de estos metales o bien de sus compuestos más comunes.

EJERCICIOS

E1. Escriba las configuraciones electrónicas de Cr^o, Cu^o, Zn^o, Nb^o, Ag^o y Pt^o justificando las mismas.

E2. Busque en bibliografía las condiciones óptimas para atacar los siguientes metales: vanadio, cromo, níquel, zinc, niobio, wolframio, oro y plata. Justifique utilizando potenciales redox. Elija un agente oxidante como ejemplo para cada metal.

E3. Para vanadio, cromo, manganeso, rutenio, molibdeno y wolframio, escriba especies del tipo XO₄ⁿ⁻ determinando cuáles son oxidantes. Formule las hemirreacciones en los casos de cromo y manganeso.

E4. Una muestra de titanio metálico se ataca con ácido clorhídrico en caliente; el producto obtenido se divide en dos partes, a una se le agrega NaOH y a la otra se la deja al aire mucho tiempo para luego agregar H₂O₂. Formule las reacciones que suceden justificando cada paso.

E5. Pentóxido de vanadio es atacado con un álcali fuerte durante 3 horas. La solución resultante se divide en dos partes, a una se le agrega AgNO₃ y a la otra se la acidifica lentamente hasta pH = 2, para finalmente adicionarle Na₂SO₃. Formule las reacciones que suceden en cada caso.

E6. Una muestra de dicromato de amonio se separa en dos porciones. Una se descompone térmicamente y el sólido formado se lo trata con ácido sulfúrico, luego se alcaliniza lentamente. La otra porción se disuelve en agua y se alcaliniza. Formule las reacciones que se producen, escribiendo y justificando los equilibrios ácido-base generados.

E7. En función de los E° redox de Zn^{2+}/Zn° , Cd^{2+}/Cd° y Hg^{2+}/Hg° diga como varía la reactividad de los mismos. Justifique la poca abundancia de compuestos de Hg(I), utilizando para ello E° redox y forma en que se facilita la desproporción.

E8. Busque los valores de K_{ps} de los siguientes compuestos insolubles de Hg(II) y Hg(I): HgS , HgI_2 , Hg_2I_2 , Hg_2Cl_2 , Hg_2F_2 , Hg_2SO_4 . Efectúe un orden creciente de insolubilidad.

E9. Una muestra de dióxido de zirconio es tratada con HCl y posteriormente con NaOH; finalmente se calcina el producto a 1000 °C. Formule las reacciones de cada paso.

E10. Una aleación de Au-Pt es atacada con agua regia. Formule la reacción correspondiente y señale las diferencias entre el complejo de oro y de platino formados. Utilice los diagramas de Latimer.

E11. A Ln_2O_3 (Ln = lantánido) se le agrega ácido sulfúrico y luego hidróxido de sodio. Formule las reacciones que suceden. Establezca un orden creciente de acuerdo a la capacidad para oxidarse de los lantánidos.

E12. Una muestra de UO_3 es atacada con HCl e NaOH por separado. Formule las reacciones en cada caso.

EJERCICIOS PROPUESTOS

E13 Calcular la cantidad de solvente que hay que evaporar de 10 g de una solución de K_2CrO_4 saturada a 100 °C para que se deposite 0,8 g del soluto sólido. La solubilidad de K_2CrO_4 es de 75,6 g/ 100 g H_2O a 100 °C.

Rta: 1,06 g

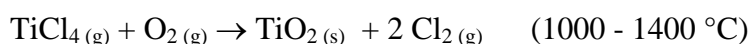
E14 Calcular la masa de cristales que se obtienen al enfriar 400 g de una solución saturada de sulfato de hierro(II) desde 40 °C a 10 °C. Tener en cuenta que precipita $\text{FeSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, cuya solubilidad a 40 °C y 10 °C es respectivamente 40,2 g y 20,5 g por 100 g de agua.

Rta: 46,64 g

E15 Para sintetizar la perovskita LaBaFeMoO_6 se utilizaron como reactivos de partida La_2O_3 , BaCO_3 , Fe_2O_3 y MoO_3 . ¿Qué cantidad de La_2O_3 necesita para preparar 2 g de la perovskita?

Rta: 0,62 g

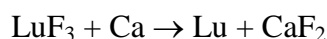
E16 El tratamiento con cloro, permite purificar el rutilo, un mineral constituido básicamente por dióxido de titanio. Las reacciones del proceso de cloración son las siguientes:



¿Qué cantidad de cloro en moles y toneladas es necesario utilizar si se trabajara en condiciones normales para purificar 1 tonelada de rutilo?

Rta: $2,5 \times 10^4$ moles y 1,78 ton

E17 Lu se obtiene por reducción a altas temperaturas de un haluro según la reacción:

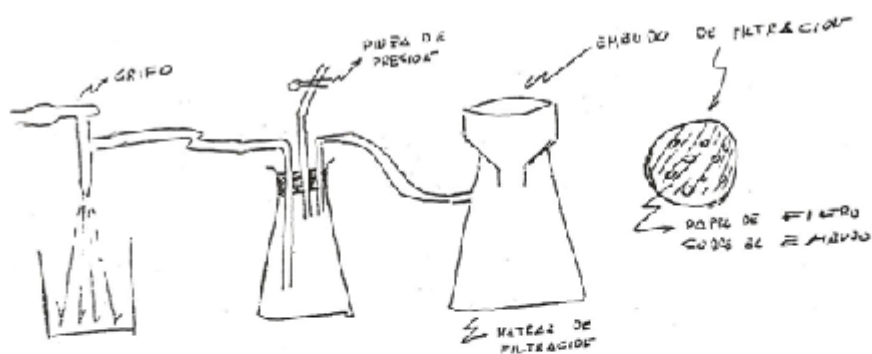


Si se parte de 850 g de LuF_3 y 240 g de Ca ¿Qué cantidad de lutecio se obtendrá?

Rta: 641,14 g

BIBLIOGRAFIA

- C. Housecroft y A. Sharpe, "Química Inorgánica" Pearson Educación S. A, Madrid, 2006, 2da edición.
- F. A. Cotton y G. Wilkinson, "Química Inorgánica Avanzada". 4ª Ed., Limusa, México, 1990.
- P. W. Atkins, "Concepts in Physical Chemistry". Oxford Chemistry Guides Oxford University Press, 1995.



Trabajos Prácticos de Laboratorio

REACCIONES ÁCIDO-BASE, REDOX, ENDOTÉRMICAS Y EXOTÉRMICAS

OBJETIVOS

- ✓ Diferenciar claramente los procesos ácido-base de los de óxido-reducción.
- ✓ Profundizar en la clasificación de las reacciones químicas y en los criterios que permiten determinar su espontaneidad aplicando nociones termodinámicas.
- ✓ Caracterizar los ácidos inorgánicos de acuerdo a su volatilidad, fortaleza y propiedades redox.
- ✓ Observar los cambios físicos y químicos producidos durante las experiencias realizadas.

INTRODUCCIÓN TEÓRICA

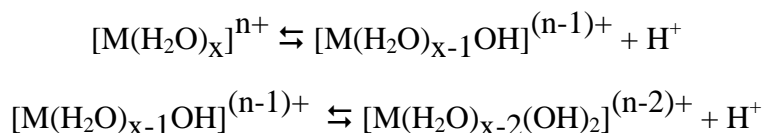
Buena parte de las experiencias a realizar en este curso involucran sustancias disueltas en agua y utilizan ésta como medio de reacción. El agua es un compuesto de gran importancia por su relevancia en procesos biológicos e industriales.

Esta posición destacada del agua deriva en primer lugar de su abundancia y fácil accesibilidad. Se presenta en estado líquido en un amplio rango de temperaturas y su alta constante dieléctrica (78,8 a 25 °C) permite disolver un gran número de sustancias, especialmente las iónicas.

Todo catión presente en solución acuosa, está rodeado por un número definido de moléculas de agua. Estas moléculas constituyen lo que se denomina la *primera esfera de coordinación* del cation. El número de átomos de oxígeno de agua unidos al ion metálico es muy variable, predominando el 6. Entre el ion metálico y las moléculas de agua se establece un enlace cuyas características dependen del ion en particular. En el caso de iones de metales del bloque *s* el enlace entre las moléculas de agua y el ion es del tipo *ion-dipolo*. En el caso de los iones de los metales de transición, se trata de un enlace que podemos considerar *covalente*, en el que cada átomo de oxígeno aporta dos electrones (covalente coordinado). De todos modos, dada la alta polaridad de la molécula de agua, este enlace tiene fuerte contribución iónica. Independientemente del tipo de enlace establecido, al formarse el enlace M-O, se debilitan los enlaces O-H en la molécula de agua y ésta puede perder uno o los dos hidrógenos en forma de protones, comportándose como ácido de Brønsted-Lowry. En el primer caso, la

molécula de agua da origen a un ion hidróxido, y en el segundo, a un ion óxido. La pérdida de protones se ve favorecida en el caso de cationes con elevado poder polarizante.

A continuación se plantean los equilibrios que se dan en soluciones acuosas de un ion de carga $n+$. Las fórmulas encerradas entre corchetes incluyen el ion metálico y las especies presentes en la primera esfera de coordinación. El número x indica el número de moléculas de agua unidas directamente al ion central M.



Dado que en los equilibrios interviene el ion hidrógeno, también se verán afectados por el pH de la solución. Valores de pH altos favorecen la pérdida de iones hidrógeno por las moléculas de agua unidas al átomo central y lo opuesto ocurre al bajar el pH.

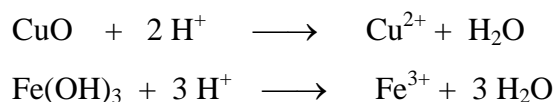
Dependiendo del criterio que se aplique para su clasificación, existen diversos tipos de reacciones químicas. Una clasificación amplia es aquella que considera reacciones ácido-base (AB) y redox.

REACCIONES ÁCIDO-BASE

Un conjunto importante de reacciones que se dan en solución acuosa, puede ser clasificado como reacciones ácido-base. Hay múltiples definiciones ácido-base de acuerdo al sistema o a la reacción química que se considere, sin embargo resulta muy útil la definición ácido-base de Brønsted-Lowry para sistematizar estas reacciones en medio acuoso.

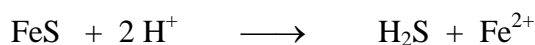
A continuación se presentan algunos ejemplos de reacciones en las que intervienen especies ácidas típicas con diversas bases.

Oxidos e hidróxidos: Reaccionan con los ácidos formando la sal correspondiente. La base aceptora es el ion óxido ó el oxidrilo:

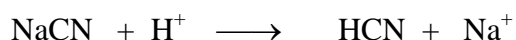


Existen también óxidos inertes o muy resistentes al ataque por ácidos como SiO_2 , MoO_3 , WO_3 , TiO_2 .

Sulfuros: Con excepción de HgS, CuS, Sb₂S₃, Ag₂S, entre otros, los sulfuros se disuelven en ácidos fuertes formando H₂S_(g) que disuelto en agua constituye el ácido sulfhídrico (muy débil).

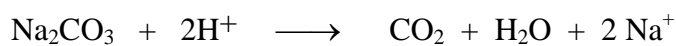


Cianuros: Forman parte de sales donde la base aceptora es el anión cianuro. Esta base es extremadamente fuerte y en medio ácido reacciona para formar HCN_(g) que en solución forma el ácido cianhídrico (extremadamente tóxico).



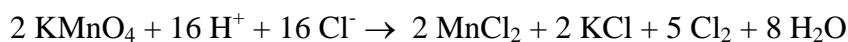
El cianuro de plata es una excepción, ya que no se disuelve en ácido por su Kps muy pequeño.

Carbonatos: Cuando se ataca un carbonato con un ácido el producto final es CO₂ ya que el ácido carbónico es inestable en ese medio.

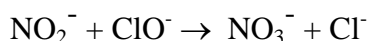


REACCIONES REDOX

Una reacción redox tiene lugar entre dos especies químicas cuando uno o más electrones se transfieren de una a otra, lo cual provoca un cambio en el estado de oxidación de las mismas. Las especies son independientes una de la otra antes y después de la transferencia electrónica.



La transferencia electrónica puede ser más compleja, involucrando frecuentemente, además de la transferencia electrónica, transferencias atómicas entre una especie y otra:



El sentido de las reacciones redox (su posición de equilibrio termodinámico) puede predecirse sobre la base de los potenciales de reducción de las especies involucradas (oxidante y reductor) y la utilización de la ecuación de Nernst.

Algunos ejemplos de este tipo de reacciones se presentan a continuación:

Reacciones de ácidos con metales

En general los ácidos HCl, H₂SO₄ y HClO₄ reaccionan a temperatura ambiente con los metales "activos" de acuerdo a un proceso redox donde **el protón del ácido es la especie oxidante**. A estos ácidos se los conoce con el nombre de **ácidos minerales**. Se consideran metales activos ó electropositivos aquellos cuyo potencial de reducción es menor que el correspondiente al hidrógeno. Ejemplos de estos metales son los alcalinos, alcalinos-térreos, metales de la primera serie de transición, los lantánidos y actínidos, aluminio, estaño, zinc y cadmio.

Cuando el metal puede formar cationes de distintos estados de oxidación, estos ácidos lo oxidan hasta el **menor de los estados** (siempre que sea estable en solución acuosa). El ácido fosfórico no siempre reacciona con los metales electropositivos, probablemente por ser más débil.

Los ácidos minerales **NO** atacan al cobre a temperatura ambiente, cualquiera sea la concentración del ácido.

La resistencia de un metal al ataque del ácido depende también del grado de división del sólido, temperatura, presencia de oxígeno, halógenos, catalizadores, etc., de modo que nunca el problema es sencillo.

Acido nítrico como oxidante energético: El HNO₃ tiene un potencial de reducción elevado y en consecuencia, se reduce espontáneamente en muchos procesos por lo que actúa como **oxidante energético**. Ataca a la mayoría de los metales. Son excepciones casi todos los metales nobles (Au, Pt, Ir, Rh) y algunos de la tercera serie de transición. Otros metales, si bien son atacados, se recubren con una capa de óxido y se pasivan. En caso de que el metal forme cationes de distinta carga, el HNO₃ los oxida hasta el **mayor estado de oxidación** (siempre que sea estable). En el proceso de ataque del ácido nítrico a los metales **la especie oxidante es el anión nitrato** que se reduce a NO ó NO₂ de acuerdo a la concentración. Para concentraciones muy diluidas (concentración menor que 2 molar) el poder oxidante del ion nitrato es casi nulo y el ácido se comporta como cualquier ácido mineral común (por ej. HCl) dando la reducción típica del protón frente al metal.

Debido a su gran poder oxidante, el HNO₃ ataca también a diversos no metales (P⁰, S⁰, I₂, Se⁰) formando el anhídrido o el ácido correspondiente. Por ejemplo P⁰ y S⁰ se oxidan a PO₄³⁻ y SO₄²⁻ respectivamente.

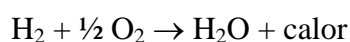
Acido sulfúrico concentrado y caliente: En estas condiciones es un oxidante enérgico, donde la especie oxidante es el anión sulfato que se reduce a $\text{SO}_{2(g)}$ pudiendo incluso atacar metales poco electropositivos como Cu, Hg, Ag y Pb.

Oxidación de metales nobles y poco electropositivos con mezcla de ácidos: Los metales inertes al ataque de ácidos pueden oxidarse sin embargo con mezclas de ácidos, como $\text{HNO}_{3(c)}\text{-HCl}_{(c)}$ llamada agua regia ó $\text{HNO}_{3(c)}\text{-HF}_{(c)}$ agua fluorhídrica. El ataque se debe a que el HNO_3 oxida a Cl^- ó F^- dando los correspondientes halógenos y éstos a su vez oxidan al metal para formar complejos muy estables. Oro, platino, iridio y rodio se disuelven en agua regia.

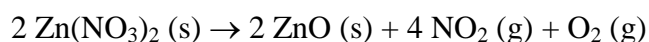
REACCIONES ENDO Y EXOTÉRMICAS

Las reacciones anteriores pueden analizarse además desde el punto de vista energético. De acuerdo con esto, las reacciones endotérmicas son aquellas en las cuales el contenido energético de los productos es superior al de los reactivos; para ello ha sido preciso la absorción de la correspondiente cantidad de energía del medio. En las reacciones exotérmicas en cambio, el contenido energético de los productos es inferior al de los reactivos; el sistema ha perdido energía cediéndosela al medio. En las reacciones endotérmicas la variación de entalpía es positiva, $\Delta H > 0$, mientras que en las exotérmicas es negativa, $\Delta H < 0$.

Todas las reacciones de combustión son exotérmicas; así, la reacción de combustión del hidrógeno libera gran cantidad de calor:



Por el contrario, las reacciones de descomposición térmica son endotérmicas. En este tipo de reacciones, un compuesto se convierte en dos o más compuestos más sencillos o elementos por acción del calor que produce la ruptura de enlaces químicos en el compuesto inicial. En sistemas abiertos estas reacciones son irreversibles.



Los cambios energéticos también son evidenciables en los procesos físicos tales como la disolución de ácidos inorgánicos en agua. Cuando la disolución tiene lugar en condiciones

de presión constante, a esa energía absorbida o liberada, se la denomina **calor de disolución** o **entalpía de disolución**, $\Delta H_{\text{disolución}}$.

El ácido sulfúrico, por ejemplo reacciona muy exotérmicamente con el agua siendo su calor de disolución de 18 kcal/mol. Por esta causa, al preparar una solución de este ácido, se debe adicionar siempre el ACIDO en **pequeñas cantidades sobre** el AGUA y agitando continuamente, para que toda la masa del agua absorba el calor desarrollado. De efectuar esta operación al revés, las pequeñas porciones de agua se vaporizan inmediatamente proyectándose fuera del recipiente. Los ácidos perclórico, nítrico y fosfórico también se disuelven en agua con reacción exotérmica pero el desprendimiento de calor es menor.

PARTE PRÁCTICA

Ensaye las siguientes reacciones químicas:

1. Coloque en un tubo de ensayo unos miligramos de CuO y adicione 1 mL de HCl_(c).
2. Haga reaccionar 1 mL de una sal soluble de Fe(III) con una base, de modo de obtener Fe(OH)₃. Adicione posteriormente HCl_(c).
3. A un tubo de ensayo conteniendo CaCO₃, agregue 1 mL de HCl_(c).
4. Prepare tres tubos de ensayo con limaduras de hierro y tres con alambres de cobre. A cada una de las series adicione HCl_(c), HNO_{3(c)} y H₂SO_{4(c)}.
5. Caliente suave y cuidadosamente el tubo conteniendo el alambre de cobre y H₂SO_{4(c)},

ACTIVIDAD

- Observe atentamente y anote en cada caso cambios de color, precipitaciones, características de los precipitados, desprendimiento de gases, aumento o disminución de la temperatura del sistema, etc. Estas observaciones constituyen evidencias experimentales que le ayudarán a determinar el transcurso de la reacción.
- Formule y clasifique cada una de las reacciones en redox o ácido-base.
- Para las de transferencia electrónica, escriba la cupla redox interviniente y las hemireacciones correspondientes. Prediga cuál de los metales tiene mayor potencial de reducción.
- Establezca la espontaneidad de las reacciones redox mediante los potenciales estándar de reducción. ¿Esta metodología es completa o simplificada? ¿Qué debería hacer para un análisis más riguroso?

- Balancee cada una de las ecuaciones planteadas.

6. Haga reaccionar los reactivos que se indican en las siguientes columnas y complete el cuadro.

	Metal	Solución	Reacción	Observaciones	Conclusión
6.1	Cu ⁰	ZnSO ₄			
6.2	Cu ⁰	AgNO ₃ *			
6.3	Ag ⁰	CuSO ₄			
6.4	Ag ⁰	ZnSO ₄			
6.5	Zn ⁰	CuSO ₄			
6.6	Zn ⁰	AgNO ₃			

* Reservar el producto obtenido para realizar las experiencias 6.3 y 6.4

ACTIVIDAD

- Consigne en cada caso cambios de color, precipitaciones, características de los precipitados, desprendimiento de gases, aumento o disminución de la temperatura del sistema, etc.
- Formule clasifique y balancee cada una de las reacciones.
- Determine, según lo observado, cuales se llevaron a cabo y cuales no. Compare con la predicción de espontaneidad de acuerdo a los potenciales estándar de reducción,

- A partir de lo observado en las reacciones anteriores, construya una tabla cualitativa de potenciales y compárela con los potenciales estándar de reducción tabulados.
 - ¿En qué tipo de procesos industriales se utilizan estas reacciones?
-

7. En dos tubos de ensayo coloque aproximadamente 3 mL de agua y adicione a un tubo 1 mL de $\text{H}_2\text{SO}_{4(c)}$ y al otro 1 mL de $\text{HNO}_{3(c)}$. Al tacto verifique en que tubo se produce mayor desprendimiento de calor.

8. Coloque una pequeña porción de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7(s)$ en un tubo de ensayo seco. Manteniendo vertical el tubo con una pinza de madera sobre el mechero, caliente hasta que se produzca la ignición. Retire del fuego y observe.

Escriba la ecuación de obtención del óxido de cromo(III).

9. Pese una cápsula de porcelana y coloque 1 g de MgCO_3 . Luego tape la cápsula y usando un triángulo de pipas colóquela sobre la llama de un mechero de Bunsen. Deje reaccionar durante 1 hora. Pasado dicho tiempo, extraiga la cápsula con el residuo de calcinación y déjela enfriar sobre una tela de amianto. Una vez fría pese la cápsula con el residuo y calcule el rendimiento de la operación.

Para verificar que la reacción ha transcurrido efectivamente, adicione unas gotas de agua destilada sobre el residuo y vierta dos gotas de fenolftaleína.

ACTIVIDAD

- Indique en cada caso cambios de color, precipitaciones, características de los precipitados, desprendimiento de gases, aumento o disminución de temperatura del sistema, etc.
 - Determine si son fenómenos químicos o físicos los que transcurren en las experiencias realizadas. Clasifíquelos a su vez en endotérmicos o exotérmicos
 - Formule clasifique y balancee las reacciones 8 y 9.
 - Calcule el Rendimiento Porcentual de la operación para el ensayo 9.
-

PROCESOS DE CRISTALIZACION Y SOLUBILIDAD

OBJETIVOS

- ✓ Interpretar las curvas de solubilidad disponibles a efectos de disolver/cristalizar sustancias y purificar sólidos por recristalización.
- ✓ Aplicar los métodos generales de cristalización para obtener cristales de diversas sustancias a través de procesos físicos o químicos.
- ✓ Entrenarse en la observación de cristales, determinación de su hábito y sistema cristalográfico con el auxilio de la bibliografía correspondiente.
- ✓ Adquirir los criterios prácticos básicos para separar cristales por filtración y su posterior lavado y secado.

INTRODUCCIÓN TEÓRICA

De acuerdo a teoría cinético-molecular, las propiedades macroscópicas sobresalientes de los gases son: compresibilidad y fluidez. En contraste, los sólidos se caracterizan por ser rígidos y no compresibles. Estas propiedades macroscópicas de gases y sólidos tienen su justificación a nivel molecular: en los gases, las moléculas tienen movimientos al azar ya que las fuerzas moleculares de atracción son muy débiles. Están permitidos los movimientos de traslación, rotación y vibración molecular. En los sólidos, en cambio, los iones, átomos o moléculas que los integran están sometidos a fuerzas de atracción de mayor magnitud y sólo están permitidos los movimientos de vibración a lo largo del enlace. Se ha tratado de interpretar el estado líquido como intermedio entre sólido y gas.

SÓLIDOS CRISTALINOS

En los sólidos cristalinos, sus átomos, moléculas o iones se encuentran ordenados según estructuras geométricas de gran orden llamadas **CRISTALES**. Los sólidos cristalinos difieren de los líquidos y gases por su ordenamiento, pero también difieren de otros sólidos llamados amorfos que presentan sus partículas distribuidas al azar, sin seguir un ordenamiento regular. Ejemplos de sólidos amorfos son el vidrio común y algunos plásticos. Una diferencia notable entre sólido amorfo y cristalino es que el primero presenta **ISOTROPIA**; esto significa que una

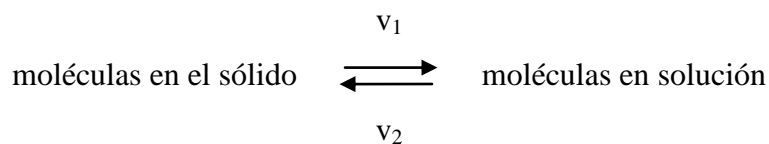
propiedad medida en cualquier dirección en el sólido presenta la misma magnitud. Los sólidos cristalinos son **ANISOTROPICOS**, es decir que el valor de la propiedad es distinto de acuerdo a la dirección elegida para medirla. Las propiedades comunes donde se puede comprobar el fenómeno son resistencia mecánica, conductividad eléctrica, índice de refracción, etc.

CRISTALES: de acuerdo al párrafo anterior, podemos definir a los cristales como cuerpos homogéneos que son anisotrópicos por lo menos para una propiedad física.

Desde el punto de vista **geométrico**, los cristales son ordenamientos tridimensionales periódicos. La forma cristalina y algunas de las propiedades de los cristales dependen de cada ordenamiento tridimensional particular, llamado **red espacial**. La red espacial (uno de los ordenamientos espaciales posibles) se forma por la repetición infinita de una unidad imaginaria denominada **celda unitaria**. La celda unitaria es entonces, la menor porción de la red cristalina que mantiene todas las propiedades o posee todos los elementos de simetría que caracterizan al cristal.

SOLUCIONES SATURADAS, INSATURADAS Y SOBRESATURADAS

Al disolver un sólido en un solvente, por ejemplo azúcar en agua, las moléculas pasan de la fase sólida a la líquida. A medida que la solución se concentra, algunas moléculas disueltas vuelven a la fase sólida alcanzándose un equilibrio:



siendo v_1 la velocidad de disolución y v_2 la velocidad con que las moléculas retornan al estado sólido (expresadas como moles por unidad de tiempo para una determinada temperatura).

En un principio $v_1 > v_2$ pero llega un momento en que ambas velocidades se igualan. Cuando se alcanza el mencionado equilibrio dinámico, se ha disuelto la mayor cantidad posible de sólido a dicha temperatura y la solución se denomina **saturada**. Una solución saturada contiene disuelta la cantidad máxima posible de soluto a una determinada temperatura. Aquellas que no contienen disuelta la cantidad máxima (v_1 es mayor que v_2 se denominan **insaturadas** o **no saturadas**. Una solución **sobresaturada** contiene disuelta una cantidad de soluto mayor que la correspondiente a la saturación a una temperatura dada y se obtienen enfriando lentamente y en reposo una solución saturada. La sobresaturación es un

estado metaestable, que se destruye con facilidad ya sea agitando la solución, "sembrando" cristales de la sustancia o adicionando partículas extrañas (actúan como núcleos de cristalización). Al destruirse el estado metaestable se deposita el exceso de sustancia como sólido, mientras que la solución queda saturada.

SOLUBILIDAD

Solubilidad es la cantidad en gramos de una sustancia necesaria para preparar una solución saturada con 100 gramos de agua, **a una determinada temperatura**. También se suele expresar la solubilidad como los gramos de sustancia necesarios para saturar 100 mL de agua a una determinada temperatura.

Factores que afectan la solubilidad

Los factores principales que afectan la solubilidad son: *a- Naturaleza del disolvente* *b- Naturaleza del soluto* *c- Temperatura*.

Respecto a los dos primeros, es conocida la regla general que solutos polares son solubles en solventes polares y solutos no polares, lo son en solventes no polares.

Temperatura y solubilidad: curvas de solubilidad

La disolución de un sólido implica dos procesos:

- 1- un cambio de estado, pues las moléculas o iones del sólido se dispersan en el líquido.
- 2- probable combinación entre soluto y disolvente.

El primer proceso es siempre endotérmico (el sistema necesita ganar una cierta cantidad de energía para que el proceso ocurra), mientras que el segundo puede ser endo o exotérmico.

El efecto total en la temperatura dependerá de los dos calores puestos en juego. Si el proceso endotérmico predomina, la temperatura de la disolución será menor que la de los componentes iniciales, mientras que la temperatura será mayor o no habrá cambios en la misma si predomina el proceso exotérmico o ambos procesos absorben o liberan la misma cantidad de calor. El efecto calorífico total verificado en la disolución del sólido se denomina **calor de disolución**. Los calores de disolución siguen la convención de signos de las

variaciones de entalpía (ΔH), es decir, negativos si son exotérmicos (temperatura de la solución mayor que la de los reactivos) o positivos, los endotérmicos (temperatura de la disolución menor).

La solubilidad de una sustancia cuyo calor de disolución es positivo (endotérmico) aumenta cuando se incrementa la temperatura de trabajo, mientras que disminuye con el aumento de temperatura, si la sustancia tiene calor de disolución negativo (exotérmico).

La variación de la solubilidad con la temperatura se expresa mediante curvas de solubilidad (solubilidad vs. temperatura). Observar en el Anexo que se presentan distintas curvas de solubilidad en agua pura para temperaturas entre 0 y 100 grados. Así las solubilidades de AgNO_3 y KNO_3 aumentan rápidamente con el aumento de temperatura. Para NaCl el aumento de solubilidad es mínimo y en el caso de sulfato de cerio octohidrato y Na_2SO_4 anhidro, la solubilidad decrece con el aumento de temperatura.

CRISTALIZACION

Se denomina cristalización al conjunto de técnicas experimentales que permite la obtención de cristales (macro o micro) de la sustancia en cuestión, a partir de la solución que la contiene. También cristalización es el pasaje de moléculas de una fase líquida a una fase sólida cristalina.

Hay dos métodos generales de cristalización:

1- *por enfriamiento de la solución*

2- *por evaporación del disolvente*

1- **Por enfriamiento:** se emplea para cristalizar un compuesto cuya solubilidad se incrementa a medida que aumenta la temperatura (por ej. nitrato de plata). Para ello se prepara una solución saturada a alta temperatura a partir de la cual comienza a cristalizar el soluto a medida que se enfría el sistema.

2- **Por evaporación:** se emplea para aquellos solutos cuya solubilidad disminuye o sufre pequeñas variaciones con el aumento de la temperatura. Este método es muy utilizado para mejorar el rendimiento en la cantidad de soluto cristalizado: después de una cristalización por enfriamiento, se suelen efectuar cristalizaciones por evaporación de las **aguas madres** (se denomina aguas madres a la solución saturada separada de los cristales que a partir de ella se formaron).

Algunas consideraciones prácticas

El método de cristalización por enfriamiento comprende una primera etapa de disolución del sólido en caliente en el mínimo volumen posible de disolvente y una filtración (en caliente) para eliminar cualquier impureza insoluble, que permanezca en suspensión. La filtración se debe efectuar con rapidez para evitar que la sustancia comience a cristalizar en esta etapa. Para ello, pueden utilizarse embudos Büchner o embudos de vástago corto (véase filtración a presión reducida y en caliente). Esta etapa de filtrado puede también realizarse durante una cristalización por evaporación.

Suponiendo que la solución filtrada no estuviese saturada, se puede evaporar disolvente calentando sobre un baño María. Si el soluto fuese inestable al calor, se puede evaporar disolvente a menor temperatura trabajando a presión reducida (recuerde la dependencia de la temperatura de ebullición con la presión).

La evaporación continúa hasta obtener una solución saturada. Se puede apreciar cuando la solución está próxima a la saturación mojando una varilla de vidrio en el líquido; si al retirarla casi de inmediato se forma una película sólida, se ha alcanzado el estado deseado. Se realiza a continuación la cristalización por enfriamiento vertiendo el líquido en un cristizador y dejando reposar el tiempo necesario.

Si la cristalización se realiza con rapidez, ya sea por enfriamiento súbito o evaporación rápida del disolvente, se obtiene gran cantidad de cristales pequeños, más puros por tener ocluida menor cantidad de aguas madres; si por el contrario la cristalización es lenta, se obtienen pocos cristales de mayor tamaño y formas más perfectas.

También la agitación del líquido conduce a la formación de pequeños cristales. Durante el enfriamiento, puede ocurrir una sobresaturación de la solución, fenómeno que impide la cristalización espontánea del soluto. Se puede evitar sembrando la solución con pequeños cristales de la sustancia. Si no se dispone de cristales, se evapora a sequedad una porción del líquido y se siembra el residuo sólido obtenido. También se rompe la sobresaturación agitando con una varilla de vidrio; la agitación destruye el equilibrio metaestable que existe en la sobresaturación y además durante la fricción mecánica se desprenden partículas de vidrio que también actúan como núcleos de cristalización.

En caso de trabajar con sustancias muy solubles, conviene reducir la solubilidad de las mismas adicionando un solvente en el cual sea menos soluble. Por ej.: el KClO_4 (sólido polar) es relativamente soluble en agua (solvente polar). Si adicionamos alcohol o acetona (menos polares que el agua) la polaridad de la mezcla es menor y la solubilidad de la sal disminuye.

Los cristales se recogen decantando y filtrando la solución, usando el embudo y papel adecuado. Si interesa obtener un mayor rendimiento, se debe someter a las aguas madres a nuevas recristalizaciones, ya sea por enfriamiento o por evaporación. La cristalización es una técnica muy usada en química preparativa para obtener sustancias puras; pero la eficacia depende de la elección de condiciones de trabajo adecuadas (temperatura, solvente) y de la eliminación de impurezas y aguas madres.

Cristalización fraccionada

Consiste en separar dos o más sustancias disueltas en una solución usando las condiciones de trabajo adecuadas para que cristalice una de ellas, quedando las restantes en solución.

Cuanto más diferentes sean los valores de solubilidad de las sustancias disueltas, tanto más fácil y sencillo será separarlas por cristalización fraccionada. Conociendo el diagrama de solubilidades de las sustancias en cuestión pueden elegirse las condiciones de trabajo para la separación por cristalización fraccionada.

Ejemplo: una solución contiene 35 g de NaCl, 140 g de KBr y 500 g de agua a 20 °C. Para simplificar se supone arbitrariamente que una sal disuelta no modifica la solubilidad de la otra. Se calienta a 100 °C evaporando 300 g de agua. Con los datos de la gráfica demuestre que en esas condiciones no habrá cristalización. Si se continúa la evaporación hasta que la solución contenga 100 g de agua, demuestre que en esas condiciones cristalizarán 30 g de KBr y todo el NaCl quedará en solución.

FILTRACION

Esta operación se realiza para separar una fase sólida de una líquida y es la etapa posterior a toda precipitación o cristalización. Se puede utilizar para aislar y recuperar cristales o como paso intermedio para eliminar impurezas insolubles que pueda contener la solución. En el primer caso interesa el sólido, en el segundo el sólido se desecha.

En general se usan distintos tipos de papeles de filtro y embudos. Los papeles tienen una graduación que indica el tamaño de poro del papel. Dicha graduación se elige de acuerdo a que las partículas del sólido sean cristalinas (tamaño medio, fino o muy fino) o sólidos gelatinosos. El tamaño de poro determina la velocidad de filtración.

Los papeles pueden tener tratamientos especiales para ser resistentes a los ácidos y bases. El filtro puede adaptarse en forma cónica o en “pliegues” (es menor el tiempo de filtrado ya que es mayor la superficie de filtración) (ver Figura N° 1).

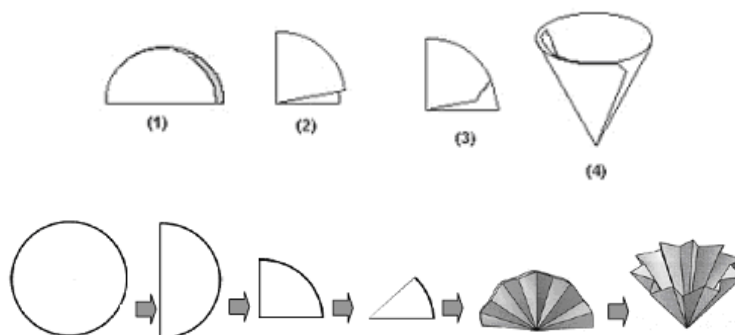
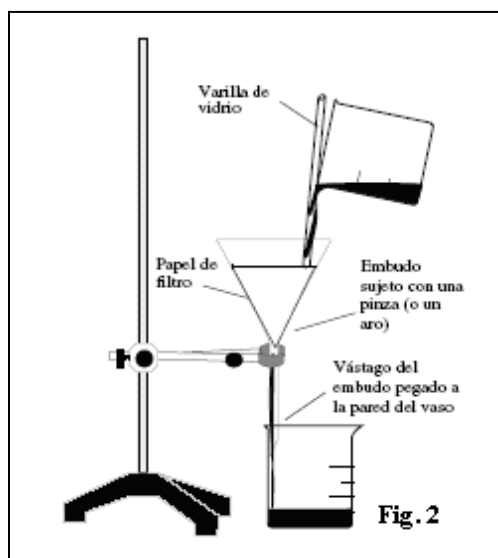


Figura 1: Plegado de papel de filtro sin y con pliegues

Embudos: en general, el ángulo de la pared del cuerpo del embudo es de 60° . Hay embudos con estrías rectas o cónicas, que impiden al papel adherirse a la pared y la superficie de filtración es mayor (aumenta la velocidad). Hay embudos de vástago corto utilizados cuando se quiere evitar la cristalización de la sustancia dentro del vástago. Los embudos de vástago largo aceleran el proceso, ya que si se forma una columna líquida adecuada, la succión es mayor aumentando la velocidad de filtración.



Quando interesa el sólido conviene usar filtro cónico sin pliegues, ya que sobre este tipo de filtro puede lavarse mejor el precipitado. El filtro se elige de acuerdo al volumen de sólido a separar y no en función del volumen de la solución. Se prepara cortando un círculo de tamaño adecuado, que se pliega en cuadrantes sin marcar demasiado el filtro. Al doblar en cuadrantes conviene que el doblez no sea simétrico, para que la forma cónica lograda se adapte mejor al ángulo del embudo. Se coloca en el embudo humedeciendo ligeramente para pegarlo por su parte superior, y así conseguir que al filtrar el líquido, ejerza una ligera succión que acelere la filtración (ver Figuras N°1 y N°2).

El papel de filtro no debe nunca sobrepasar el borde superior del embudo; el líquido adicionado al filtrar, no debe sobrepasar el borde del papel (puede escurrir por la pared y arrastrar sólido); además el sólido no debe ocupar más de $2/3$ partes del volumen del filtro.

Para el filtro con pliegues se continúan efectuando dobleces sobre cada cuadrante. En este caso conviene marcar bien cada cuadrante doblado.

Filtración a presión reducida

Se puede acelerar la velocidad de filtración utilizando un embudo de vástago largo, aumentando la temperatura (disminuye la viscosidad del líquido y fluye más rápido) o utilizando un equipo de filtración a presión reducida, como puede observarse en la Figura N° 3.

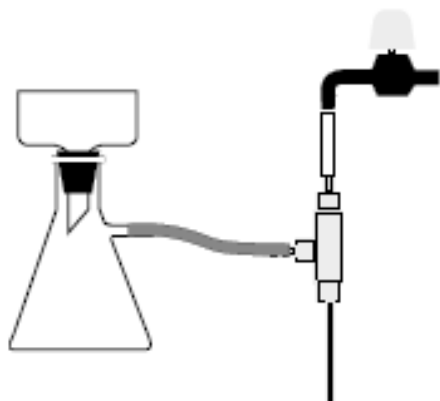


Figura N°3

la velocidad de filtración es muy superior a la alcanzada en un filtro común.

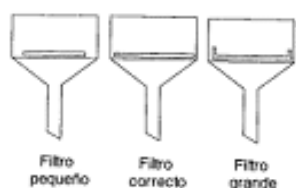


Figura N° 4

Terminada la filtración, se suele depositar otro papel sobre el precipitado o cristales y ejercer presión con un tapón de goma para eliminar el líquido interpuesto. La filtración a presión reducida es el método más adecuado para la recolección rápida de cristales. Nunca el papel de filtro se dobla sobre las paredes del Büchner, sino que debe coincidir con el diámetro interno del embudo.

Tampoco es correcto llenar el embudo con líquido, pues parte se escurre entre el papel y la pared y pueden registrarse pérdidas de sólido.

Filtración en caliente

Ya se comentó el aumento en la velocidad de filtrado por filtración en caliente. Esta forma de filtrado también se utiliza cuando se desea mantener una sustancia disuelta y filtrar impurezas insolubles. En este caso conviene filtrar con rapidez y mantener la temperatura para evitar que la sustancia cristalice antes de separar las impurezas. Un dispositivo adecuado consiste en un embudo Büchner de pared doble, por donde circula agua caliente que termostatiza el sistema. También se pueden utilizar embudos comunes de vástago corto.

TÉCNICAS DE LAVADO DE PRECIPITADOS Y CRISTALES

Esta operación se practica para eliminar el resto de aguas madres que impurifican al sólido. Se puede lavar en el vaso después de decantar las aguas madres o directamente sobre el filtro. **Es importante recordar que se debe lavar varias veces con poco líquido** (agua, alcohol, etc.) antes que **lavar pocas veces con mucho volumen del solvente**.

El solvente utilizado se elige de acuerdo a las aguas madres que se desea arrastrar y de acuerdo a la solubilidad del sólido. Conviene lavar con solventes en los cuales el sólido sea poco soluble, o solventes enfriados para disminuir la solubilidad. Es común utilizar solventes volátiles que además de arrastrar aguas madres evaporan con rapidez, contribuyendo al secado más rápido del sólido (por ejemplo, acetona, alcohol, éter etílico, cloroformo).

Sólidos polares pueden lavarse con solventes no polares y viceversa.

SECADOS DE PRECIPITADOS O CRISTALES

Una vez lavado el sólido, se procede al secado del mismo. Primero se escurre el líquido interpuesto por compresión con un tapón de goma o una varilla de vidrio. Se retiran los cristales con ayuda de una espátula, eligiendo luego uno de los procedimientos siguientes:

1- **Compresión entre papeles de filtro**, se extienden los cristales formando una capa delgada entre dos hojas de papel de filtro y se comprimen fuertemente con la mano. Se renuevan los papeles, continuando la operación las veces que sea necesario.

2- **Uso de platos de porcelana porosa**, se extienden los cristales sobre platos de porcelana porosa, material inerte que absorbe el líquido que los impregna. Se deben lavar profundamente los platos antes de emplearlos nuevamente pues suelen desprender pequeñas partículas que impurifican al sólido.

3- **Uso de desecadores**, recipientes de vidrio con tapa de cierre hermético, en cuyo interior se coloca un agente desecante como P_4O_{10} , H_2SO_4 , $CaCl_2$ anhidro, etc. Hay desecadores de vacío que permiten extraer el aire y reducir la presión, favoreciendo el secado. El P_4O_{10} presenta el máximo poder absorbente, pero tiene el inconveniente de que su regeneración no resulta fácil. Desde ese aspecto, conviene el gel de sílice (dióxido de silicio anhidro o sílica gel), que presenta una buena capacidad de absorción y luego se deshidrata con facilidad calentando en

una estufa de laboratorio. La sílica gel se mezcla con una sal de cobalto anhidra (color azul) ya que al hidratarse el color de la sal de cobalto vira al rosado e indica que la capacidad de absorción se encuentra agotada.

4- **Desecación en estufas de laboratorio**, permiten alcanzar temperaturas hasta 250 °C y pueden tener circulación forzada de aire o dispositivos para secado a presión reducida. La temperatura se elige teniendo en cuenta no alcanzar el punto de fusión del sólido, o que éste se descomponga térmicamente.

5- **Pistola de desecación** se utiliza cuando se desea secar pequeñas cantidades de muestra. Este equipo permite combinar la acción del calor, de los agentes desecantes y de la presión reducida.

PARTE PRÁCTICA

1. Solubilidad y Temperatura

En sendos tubos de ensayo coloque 1 mL de agua destilada. Disuelva 0,5 g de KOH y NH_4Cl respectivamente. Agite. Compruebe si hay variación de temperatura en los tubos respecto del estado inicial.

ACTIVIDAD

- ¿Qué fenómeno observa?
 - ¿Cómo variará la solubilidad con la temperatura en cada caso?
 - ¿Cómo favorece la disolución ¿calentando o enfriando el sistema?
 - ¿Para cual de estas sustancias podrá utilizar el método de cristalización por enfriamiento?
 - Los $\Delta H_{\text{disolución}}$ (kJ/mol) para NH_4NO_3 y CaCl_2 son 26,2 y -82,8 respectivamente. Realice el mismo análisis que efectuó para KOH y NH_4Cl .
-

2. Obtención de cristales de alumbre de cromo mediante un proceso redox $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2(\text{SO}_4) \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$

Disuelva 1 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en 7 mL de agua destilada. Caliente suavemente hasta completar la disolución. Enfríe la solución preparada y adicione cuidadosamente gota a gota 1 mL de $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{c})$. Deje enfriar. Agregue lentamente 1 mL de alcohol etílico al 96% agitando; suspenda temporariamente la adición si la temperatura se eleva en exceso. Reconozca el olor a frutas típico de los aldehídos, en este caso etanal (o aldehído etílico; olor a manzanas). Posteriormente puede percibir el olor característico del ácido acético a medida que el aldehído continúa su oxidación. Balancee por el método del ion electrón la ecuación correspondiente:



Deje en reposo la solución para que se produzca la cristalización.

ACTIVIDAD

- ¿Qué método de cristalización se utiliza?
 - Examine los cristales formados a la lupa, indicando color y forma geométrica.
 - Busque en bibliografía el sistema cristalográfico al cual pertenecen los cristales obtenidos.
-

3. Uso de la cristalización para la purificación de sustancias

3.1. Purificación del alumbre común: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$

El alumbre común es una sal utilizada en curtiembres y para tal fin no es necesaria gran pureza. Para uso químico, se debe purificar y eliminar diversas impurezas sólidas que la acompañan. Disuelva 2,5 g de alumbre comercial en 15 mL de agua acidulada con tres gotas de $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{c})$. Caliente suavemente hasta disolución total de la sal. Filtre en caliente y a presión reducida utilizando un Büchner y matraz Kitasato. Si la solución no es límpida, caliente suavemente y repita la filtración. Vierta la solución en un cristizador y deje en reposo.

ACTIVIDAD

- ¿Qué método de cristalización se utiliza?
 - ¿Cómo podría mejorar el rendimiento de la operación?
 - Observe los cristales formados a la lupa. Consigne su color y forma geométrica.
 - Busque en bibliografía el sistema en el cual cristaliza el compuesto.
 - Compare con alumbre de cromo señalando semejanzas y diferencias.
-

4. Obtención de cristales metálicos

4.1. Cristales de Ag⁰ (árboles de plata) En un tubo de ensayo adicione un trozo de alambre de cobre y cúbralo con solución de AgNO₃ 0,1 N. Se obtienen cristales de plata.

ACTIVIDAD

- Plantee la ecuación correspondiente y justifique su espontaneidad en base a los E⁰ redox.
 - ¿Qué método de cristalización se utiliza?
 - Examine los cristales formados a la lupa, indicando color y aspecto.
 - Busque en bibliografía el sistema cristalográfico correspondiente.
-

5. Obtención de cristales de I₂ por sublimación

La presión de vapor de un sólido es función de la temperatura y se incrementa con el aumento de ésta. Cuando la presión de vapor de un sólido, a una temperatura menor que la correspondiente a su punto de fusión, es mayor que la presión atmosférica, la sustancia sólida pasa directamente a la fase vapor. Este proceso se denomina *sublimación* y permite separar mezclas sólidas de sustancias que poseen distinta volatilidad. Es usual purificar un reactivo por sublimación, cuando éste o su impureza pueden sublimar. Para cristalizar por sublimación se debe ubicar convenientemente una superficie fría para que los vapores sublimados, retornen a la fase sólida formando cristales.

Técnica: Coloque un par de cucharadas de la mezcla de I₂-SiO₂ en un vaso de precipitación, cúbralo con un vidrio de reloj perfectamente seco y de tamaño adecuado y lleve a plancha calefactora a fin de realizar su separación por sublimación.

ACTIVIDAD

- ¿Qué método de cristalización se utiliza?
 - ¿Cuál de las dos sustancias sublima y por qué?
 - Observe los cristales formados a la lupa; indique su color y forma geométrica.
 - Busque en bibliografía el sistema cristalográfico en el cual cristaliza la sustancia.
-

6.1. Preparación de cristales de PbI_2

Colocar en un tubo de ensayo 0,5 mL de KI, adicionar 0,5 mL de $Pb(NO_3)_2$ y 0,5 mL de agua destilada. Calentar hasta disolución total y dejar enfriar en reposo en la gradilla. Una vez obtenida la cristalización pasar algunos de los cristales formados a un portaobjetos para observarlos a la lupa.

6. 2. Preparación de cristales de $CdC_2O_4 \cdot 3 H_2O$

Sobre un portaobjetos coloque una gota de $Cd(NO_3)_2$. Adicione una gota de solución concentrada de ácido oxálico. Se desarrollan cristales de $CdC_2O_4 \cdot 3 H_2O$.

ACTIVIDAD

- ¿Qué método de cristalización se utiliza?
 - Examine los cristales formados a la lupa; consigne su color y forma geométrica.
 - Busque en bibliografía en qué sistema cristalográfico cristaliza el compuesto.
-

BIBLIOGRAFÍA

- C. Housecroft y A. Sharpe, "Química Inorganica" Pearson Educación S. A, Madrid, 2006, 2da edición.
- F. A. Cotton y G. Wilkinson, "Química Inorgánica Avanzada". 4ª Ed., Limusa, México, 1990.

COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

OBJETIVOS

- ✓ Sintetizar complejos metálicos de diferente índice de coordinación a partir de reacciones de sustitución de ligandos en solución acuosa, disolventes no acuosos y descomposición térmica.
- ✓ Preparar compuestos de coordinación mediante un proceso redox, previa sustitución de ligandos, aplicando además nociones termodinámicas y conocimientos de purificación previamente adquiridos.
- ✓ Seleccionar el método de preparación apropiado para obtener el compuesto deseado de acuerdo a las propiedades del sistema metal–ligando: solubilidad, afinidad, labilidad, estabilidad, etc.

INTRODUCCIÓN TEÓRICA

Para preparar complejos metálicos se emplean varios métodos experimentales diferentes, que se pueden relacionar entre sí. No todos los métodos son aplicables para la síntesis de un compuesto determinado, por lo que se deberá seleccionar cuidadosamente el método a seguir. Encontrar una reacción que produzca el compuesto deseado con un buen rendimiento, representa sólo el principio. El paso siguiente consiste en encontrar un método para aislar el compuesto de la mezcla en que se forma. Se estudiarán los métodos más sencillos.

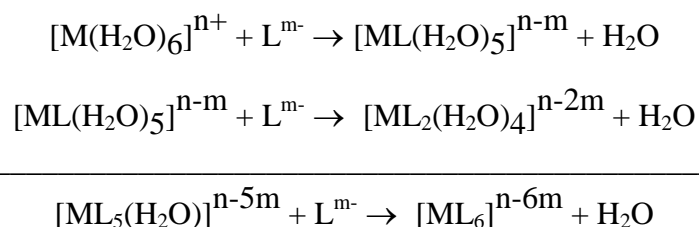
1. REACCIONES DE SUSTITUCIÓN EN SOLUCIÓN ACUOSA

El método más frecuentemente empleado en la síntesis de complejos metálicos es el de sustitución en solución acuosa.

Estas implican un intercambio de las moléculas de agua enlazadas al ion metálico por otros iones o moléculas (ligandos, L), que establecen a su vez nuevos enlaces. La sustitución puede ser parcial o total y puede provocar cambios en el índice de coordinación del ion central.

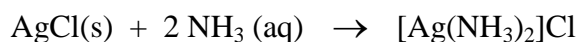
Estos procesos corresponden a reacciones ácido-base de Lewis donde el ligando L se comporta como base de Lewis (con un par de electrones aptos para ceder al metal M, ácido de Lewis) desplazando al agua (base de Lewis) de su enlace con el átomo central.

El proceso se puede describir como una serie de pasos en los cuales se van sustituyendo las moléculas de agua de a una:



Complejos con índice de coordinación 2

Hay dos geometrías posibles, lineal o angular. Si los dos ligandos son idénticos, en general la geometría es lineal. Este índice de coordinación está ligado a Cu(I), Ag(I), Au(I) y Hg(II). Plata forma complejos con este índice, pero como éstos son incoloros, para obtenerlos y poder observarlos partiremos de un sólido,

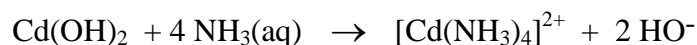
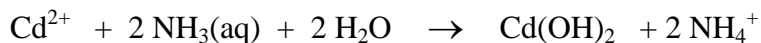


Complejos de índice de coordinación 4

Las dos geometrías más importantes postuladas para especies tetracoordinadas son la tetraédrica y la cuadrada plana. En general, la geometría tetraédrica la presentan los elementos del grupo 12, Li^+ , Be^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} y Co^{2+} . La geometría cuadrada plana se presenta en muchos complejos de metales de transición: Pd(II), Pt(II), Rh(I), Ir(I), Au(III), Ni(II), Co(II) y Cu(II). El níquel es el elemento de la primera serie que tiene mayor tendencia a dar esta geometría. La Teoría de Enlace de Valencia (TEV) postula que los iones con configuración d^8 pueden presentar esta geometría.

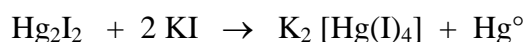
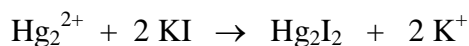
Tomemos como ejemplo las reacciones de sustitución que se producen al tratar soluciones acuosas de cadmio con solución amoniacal. No debe olvidarse que la especie Cd^{2+} hace referencia a Cd(II) en disolución acuosa y que la mejor representación sería

tetraacuocadmio(II); de todas maneras y por razones de simplicidad es costumbre expresar solamente el ion metálico correspondiente.



Para Zn(II) el comportamiento es similar; primero se forma el hidróxido correspondiente que por exceso de reactivo se disuelve para formar el complejo amoniacal.

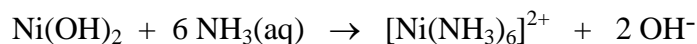
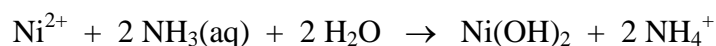
Otro ejemplo es el llamado "Reactivo de Nessler" (tetraiodomercuriato(II) de potasio en medio KOH), el cual se utiliza para el reconocimiento de amoníaco. La obtención de este reactivo se puede hacer partiendo de soluciones mercuriosas o mercúricas.



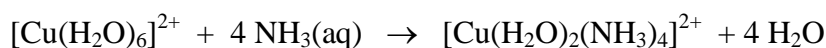
Complejos de índice de coordinación 6

Es el número de coordinación más común y en general los ligandos se disponen en un arreglo octaédrico (regular o distorsionado) alrededor del ion central. Este índice de coordinación fundamentalmente lo dan elementos de la primera serie de transición Ti(III), Mn(II), Cr(III), V(V), Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Ni(II), Cu(II) y también elementos de la 2da y 3ra serie. Elementos representativos del grupo 13, 14, 15 y 16 en el mayor estado de oxidación como por ejemplo Al(III), Bi(V), Te(VI) y metales nobles al mayor estado de oxidación Rh(III), Ir(III), Pd(IV) y Pt(IV).

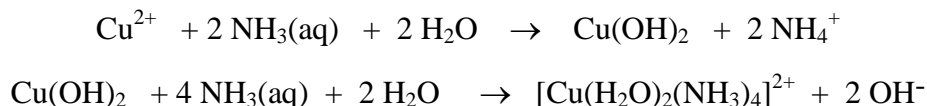
Algunos ejemplos:



Para el cobre el problema no es tan sencillo. Al agregar NH_3 a la disolución de una sal de Cu(II) se produce una reacción muy rápida en la que el agua coordinada al metal es reemplazada por el amoníaco:



Esta reacción puede también interpretarse:



donde puede observarse la formación de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en un paso intermedio, mientras que la disolución del mismo por exceso de NH_3 en una reacción muy rápida, da lugar a la formación de diversos complejos mixtos que dependen de las concentraciones relativas de H_2O y NH_3 (ver fig.1). Debido a que el amino complejo que existe en un mayor intervalo de concentración de NH_3 es el diacuotetraamincobre(II), es el que se usa para representar la reacción.

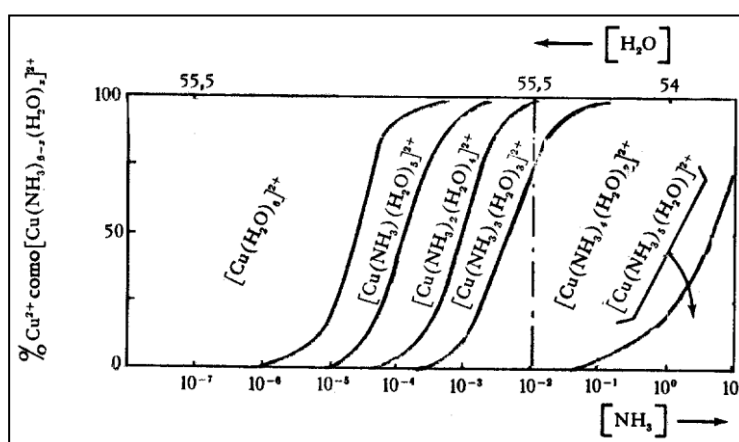
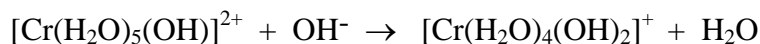
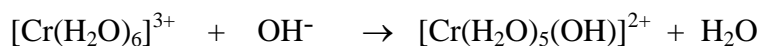


Figura 1: Representación del porcentaje de Cu^{2+} que se halla distribuido en diversos aminocomplejos en función de la concentración de NH_3 libre

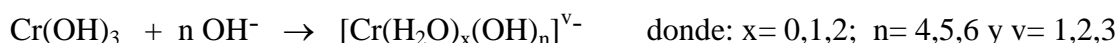
En el caso de $\text{Cr}(\text{III})$ la adición de $\text{NH}_3(\text{aq})$ a una solución de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ conduce a la formación de una serie de hidroxoaquocomplejos. Esto se debe al **fuerte** enlace $\text{Cr}-\text{O}$ que dificulta la sustitución de grupos acuo por el ligando NH_3 . Una prueba de lo anterior es que los aminocomplejos de $\text{Cr}(\text{III})$ solo se obtienen trabajando con soluciones de NH_3 líquido (exento de agua) o soluciones muy concentradas de NH_3 .

El agregado creciente de $\text{NH}_3(\text{aq})$ conduce a la formación de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ y $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ de color verde claro amarillento (solubles); posteriormente precipitará $\text{Cr}(\text{OH})_3$ y en exceso de $\text{NH}_3(\text{aq})$ el hidróxido se disuelve parcialmente pero no alcanza a visualizarse. Usando una base fuerte puede disolverse el $\text{Cr}(\text{OH})_3$ y se observa la formación de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_5]^{2-}$ y $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, complejos solubles de color verde amarillento (también denominados cromitos).

En consecuencia, para $\text{NH}_3(\text{aq})$:

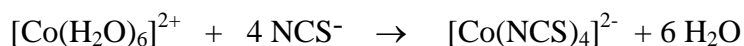


En exceso de base fuerte (NaOH, KOH etc.):



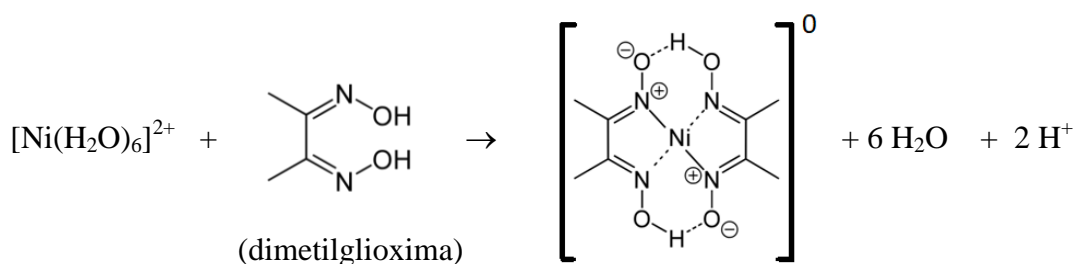
Síntesis por sustitución de ligandos con cambio del índice de coordinación

Un ejemplo de este tipo de reacción lo constituye el caso del ion Co(II) que cambia con facilidad el índice de coordinación por simple sustitución de un ligando por otro más fuerte.



En este tipo de sustitución se pasa de una especie de simetría octaédrica a una menos simétrica tetraédrica y por reglas de selección, las transiciones electrónicas son más permitidas. Esto se manifiesta por el color del complejo tetraédrico obtenido que es más intenso que el del complejo octaédrico.

Otro ejemplo de cambio en el índice de coordinación se da con Ni(II) y dimetilglioxima como ligando, según:

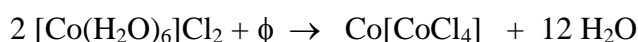


En este caso el níquel pasa de una coordinación octaédrica a una cuadrada plana obteniendo además un complejo sin carga que precipita con un color rojo característico.

La dimetilglioxima es un indicador específico para el reconocimiento de Ni(II).

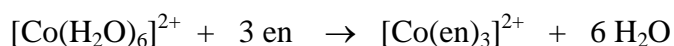
Disociación térmica de complejos

La disociación térmica equivale a una reacción de sustitución en estado sólido. A cierta temperatura elevada, se pierden grupos ligantes volátiles que son reemplazados en la esfera de coordinación por los aniones del complejo. También pueden eliminarse ligandos acuosos en complejos metálicos en solución acuosa por acción del calor, los cuales son reemplazados por los contraiones correspondientes. Un ejemplo es el empleo del CoCl_2 como tinta invisible:



Obtención de complejos quelatos

Este método es similar al descrito en (1), solo difiere en usar ligandos polidentados al sustituir un ligando L (monodentado) en la solución acuosa.

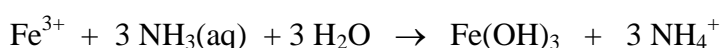


2. REACCIONES DE SUSTITUCION EN DISOLVENTES NO ACUOSOS

Dos de las razones más importantes que justifican la necesidad de emplear a veces disolventes no acuosos para la preparación de complejos metálicos son:

- a. que el ion metálico posea una gran afinidad por el agua
- b. que el grupo ligante sea insoluble en agua

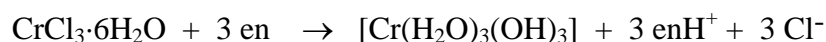
Los iones $\text{Al}(\text{III})$, $\text{Fe}(\text{III})$ y $\text{Cr}(\text{III})$ constituyen ejemplos de iones que poseen afinidad por el agua y que forman enlaces metal-oxígeno sumamente fuertes. Si a las soluciones acuosas de estos iones metálicos se agregan grupos ligantes alcalinos ($\text{NH}_3(\text{aq})$ etc.), suele formarse un hidróxido gelatinoso en lugar de un complejo con los grupos ligantes que se añaden. En éste, los iones metálicos hidratados se comportan como ácidos protónicos. Con estos conceptos podemos ahora justificar el comportamiento de los iones $\text{Fe}(\text{III})$ y $\text{Mn}(\text{II})$ en solución acuosa, donde no se obtienen complejos con el ligando NH_3 ó del $\text{Cr}(\text{III})$ donde los aminocomplejos pueden obtenerse en condiciones muy especiales.





De la misma manera se comporta Mn^{2+} (para estos ejemplos recuerde el equilibrio de NH_3 en solución acuosa).

En el caso de cromo, si se parte de una sal hidratada no se evita la fuerte afinidad $\text{Cr}(\text{III})\text{-OH}_2$, aunque se use un ligando orgánico como la etilendiamina, éste no desplaza los ligandos H_2O y sólo se forman los acuohidroxocomplejos:

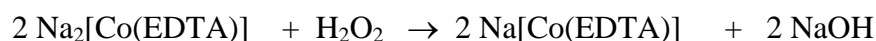


En cambio si la reacción transcurre en medio no acuoso:



3. REACCIONES DE ÓXIDO-REDUCCIÓN

La preparación de muchos complejos metálicos implica frecuentemente una reacción de oxido-reducción. Así por ejemplo, el producto de partida empleado en la preparación de centenares de complejos de $\text{Co}(\text{III})$ ha sido siempre una sal de $\text{Co}(\text{II})$. Esto ocurre porque el estado de oxidación +3 resulta estable solamente cuando el metal está ligado a ciertos grupos ligantes. Además resulta conveniente partir de sales de $\text{Co}(\text{II})$, porque en los complejos de $\text{Co}(\text{II})$, las reacciones de preparación del tipo de sustitución se producen con gran rapidez, mientras que las reacciones de sustitución de los complejos de $\text{Co}(\text{III})$, son muy lentas. La preparación de complejos de $\text{Co}(\text{III})$, supone una reacción rápida entre $\text{Co}(\text{II})$ y el grupo ligante para formar un complejo de $\text{Co}(\text{II})$ que luego se oxida al correspondiente complejo de $\text{Co}(\text{III})$.



PARTE PRÁCTICA

1. Obtención de complejos de distintos índices de coordinación

1.1 Obtenga en un tubo de ensayo un poco de AgCl, decante. Divida el precipitado en dos porciones (a) y (b). A la porción (a) agregue gota a gota 2 mL de solución de NH₃. A la porción (b) adicione KSCN. Formule.

1.2 En sendos tubos de ensayo coloque 1 mL de soluciones de Cd²⁺ y Zn²⁺. Adicione gota a gota solución acuosa diluida de amoníaco. Formule en ambos casos las etapas de formación de los complejos.

ACTIVIDAD

- ¿Qué observa en cada experiencia?
 - Escriba la expresión del K_{ps} para AgCl. Justifique su disolución por NH_{3(aq)}.
 - Formule y equilibre las reacciones realizadas.
 - Nombre los complejos formados por ambos convenios (Stock y Ewens-Bassett).
 - Dibuje sus geometrías.
 - Teniendo en cuenta las reglas de Pearson, prediga cuál será el átomo donador del ion tiocianato para lograr mayor estabilidad en su complejo con Ag⁺.
-

1.3 En un tubo de ensayo colocar 0,5 mL de nitrato mercurioso. Agregue gota a gota solución de KI. ¿Qué color presenta el precipitado intermedio? ¿Y el complejo formado? ¿Cómo se denomina este reactivo en medio KOH y para qué se utiliza? Repita la experiencia utilizando una sal mercúrica. Justifique y formule.

ACTIVIDAD

- Anote las observaciones que realiza en cada experiencia. Preste atención a la aparición de precipitados; consigne su color y aspecto.
- Formule en ambos casos las etapas de formación de los complejos, balanceando por el método más conveniente.

- ¿Qué diferencia fundamental observa entre ambos experimentos? ¿Cómo se llama el proceso que se produce en el caso de la sal mercuriosa y por qué se ve favorecido?
 - Nombre los complejos formados por ambos convenios.
 - Dibuje sus geometrías. Busque en bibliografía la geometría del aminocomplejo partiendo de cloruro mercúrico.
 - Formule la reacción cuando al complejo formado lo alcaliniza con KOH y luego le agrega $\text{NH}_3(\text{aq})$. ¿Qué producto se forma? ¿Cómo se denominan este tipo de compuestos? Consulte para qué se utiliza esta reacción y cómo se llama este complejo en medio alcalino.
 - ¿Qué conclusiones obtiene a partir de estas experiencias respecto a la estereoquímica del mercurio? Compare con Zn(II) y Cd(II).
-

1.4 En sendos tubos de ensayos coloque 2 mL de soluciones de Ni(II), Cu(II), Mn(II), Fe(III) y Cr(III). Mida el pH a la solución de Fe(III). Adicione gota a gota en todos los tubos solución diluida de NH_3 (recuerde el equilibrio de amoníaco en solución). En el caso de Cr(III) agregue también, en otro tubo, solución de KOH.

1.5 A 1 mL de solución de una sal de Co(II) adicione KSCN. ¿Hay cambio de color? Justifique y formule. Concluya sobre la coordinación de estos iones metálicos, estableciendo las relaciones periódicas que encuentre.

ACTIVIDAD

- Recuerde consignar todas las observaciones que realiza (aparición de precipitados, colores, etc.).
- ¿Qué pH presentan las soluciones acuosas de Fe(III)? Justifique mediante equilibrios ácido-base con formación de acuohidroxocomplejos. ¿Se trata de soluciones verdaderas o coloidales? Explique.
- Formule y balancee en todos los casos de **1.4** las etapas llevadas a cabo. Señale los casos en que no se formaron los aminocomplejos. Justifique.
- ¿Por qué en el caso de Cu(II) se obtiene un complejo mixto? Justifique teniendo en cuenta el efecto de Jahn-Teller y utilizando la curva de distribución de especies.
- ¿Cómo se llaman los complejos de Cr(III) en medio alcalino?
- Nombre los complejos formados por ambos convenios.

- Dibuje sus geometrías. ¿Qué otras geometrías son posibles para Ni(II) y Co(II)?
 - En **1.5**, ¿observa cambio de color? Justifique.
 - Concluya sobre la coordinación de estos iones metálicos de la 1^{era} serie de transición, estableciendo las relaciones periódicas correspondientes. Compare con la 2^{da} y 3^{era} serie.
-

2. Disociación térmica de complejos

Coloque unas gotas de solución de CoCl_2 sobre un trozo de papel y caliente suavemente al mechero. Justifique el cambio de color.

ACTIVIDAD

- ¿Qué cambios observa durante el transcurso de la experiencia?
 - Formule y balancee la reacción de formación del complejo.
 - ¿A qué atribuye los cambios observados?
 - Compare con la reacción del punto **1.4.b**.
 - ¿Qué conclusiones obtiene a partir de estas experiencias respecto a la estereoquímica del cobalto(II)?
-

3. Reacciones de oxido-reducción

Preparación de etilendiamintetraacetatocobaltato(III) de sodio: En un tubo de ensayo colocar aproximadamente 1 mL de CoCl_2 y agregar 1 mL de solución de etilendiamintetraacetato de sodio, para formar el complejo. Luego agregar unas gotas de H_2O_2 30 volúmenes. Verificar el cambio de color.

ACTIVIDAD

- Consigne cualquier cambio que observe durante ambas experiencias.
- Formule y balancee las reacciones que ocurren.
- ¿En qué paso de ambas técnicas se produce la sustitución y en cuál la oxidación?.
- ¿El proceso de oxidación es de esfera interna o de esfera externa?

- ¿Qué puede concluir respecto a la estabilidad de los complejos coordinados por O y por N de Co(II) y Co(III)?
-

4. Obtención de complejos quelatos por sustitución de ligandos

4.1 Vierta gota a gota solución de etilendiamina sobre soluciones de Co(II), Ni(II) y Cu(II).

4.2 Coloque en un tubo de ensayo 1 mL (20 gotas) de una solución de Ni(II). Vierta gota a gota, solución alcohólica 0,1 M de dimetilglioxima. Observe e informe los cambios observados.

ACTIVIDAD

- Observe atentamente y anote los cambios de color producidos durante estas experiencias.
 - Formule las reacciones que ocurren. Justifique los cambios de color utilizando TCL (Utilice la serie Espectroquímica).
 - ¿Por qué el complejo formado de Cu(II) debe formularse $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ y no $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$?
 - Escriba los nombres de los complejos formados por ambos convenios.
 - Describa si se producen cambios en el índice de coordinación.
 - En el punto 4.2 ¿Por qué se forma un precipitado?.
 - Desarrolle la fórmula del complejo formado en el punto 4.2.
-

ELEMENTOS REPRESENTATIVOS

OBJETIVOS

- ✓ Explicar y predecir propiedades de los elementos y sus compuestos de los grupos 13, 14, 15 y 16 sobre la base de los conocimientos de sus enlaces, estructura y la periodicidad química.
- ✓ Realizar un estudio comparativo de la solubilidad de algunas sales de elementos del bloque “s” (alcalinos y alcalinotérreos), pudiéndose aplicar conceptos como energía reticular, energía de solvatación, y el cociente carga/radio de los iones en cuestión para explicar cualitativamente las variaciones observadas.
- ✓ Formular ecuaciones químicas que reflejen métodos generales de obtención de sustancias simples y compuestas de los elementos representativos.
- ✓ Estudio del comportamiento químico de las distintas especies de los elementos representativos en solución acuosa.
- ✓ Ensayar el comportamiento químico en medio alcalino de los elementos del grupo 13. Formar compuestos poco solubles de estos elementos, analizar la variación de solubilidad de los mismos en base a sus K_{ps} e intentar su disolución a través de diversos reactivos. Reforzar el concepto de anfoterismo.

INTRODUCCIÓN TEÓRICA

De acuerdo a las recomendaciones de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), los grupos de elementos se numeran del 1 al 18. Los grupos 1 y 2 y del 13 al 18 abarcan los elementos llamados “Representativos”.

Los grupos de elementos representativos, corresponden a los elementos en los que se están ocupando los orbitales “s” y “p”. Cada grupo contiene elementos de configuración electrónica similar. Por ejemplo todos los elementos del grupo 1 tienen un electrón externo ns^1 , donde n es el número cuántico principal.

En general podemos decir que el primer miembro de cada grupo (esto es los elementos del segundo periodo) difiere del resto. Así el litio, a pesar de tener muchas de las propiedades características de los metales alcalinos, se comporta en algunos aspectos en forma distinta. De

modo similar, Be y así sucesivamente. La razón de la diferencia se debe al tamaño muy pequeño del primer elemento de cada grupo.

Otra tendencia es la relación diagonal. Se refiere a la similitud que existe entre pares de elementos de diferentes grupos y periodos. De manera específica, los tres primeros miembros del segundo periodo (Li, Be, B), presentan propiedades similares a los elementos ubicados diagonalmente debajo de ellos en la tabla periódica.

La comparación de las propiedades de los elementos del mismo grupo es válida si se trata de elementos del mismo tipo. Por ejemplo para los metales alcalinos y alcalinotérreos que son todos metales; o para los halógenos que son todos no metales. De los grupos 13 al 16 donde los elementos cambian de metales a no metales es natural esperar una gran variación en las propiedades químicas aún cuando los elementos del mismo grupo tengan configuraciones externas similares.

METALES ALCALINOS

1. Reacciones diferentes de sodio y potasio

1.1 En dos tubos de ensayo agregue unas gotas de ácido perclórico. Coloque en uno de ellos una sal de sodio y en el otro una sal de potasio. ¿Qué diferencias observa?. Plantee las ecuaciones correspondientes.

1.2 Agregue unas gotas de hexanitrocobaltato (III) de sodio sobre una solución de cloruro de potasio. Repita la experiencia pero utilizando una sal de sodio. ¿Qué diferencias observa?

ACTIVIDAD

- De una explicación acerca del diferente comportamiento en la solubilidad de los compuestos obtenidos.
 - ¿Qué otro reactivo presenta el mismo comportamiento de dar distinta reacción con sodio y potasio?
-

METALES ALCALINO-TERREOS

2. Reacciones diferentes de calcio, estroncio y bario

Las solubilidades de las sales de calcio, estroncio y bario son similares y en general presentan sólo diferencias graduales. Forman un gran número de sales insolubles con valores muy pequeños de Kps. Con frecuencia se observa cierta relación entre el volumen de los iones metálicos y la solubilidad, disminuyendo ésta con el aumento del volumen en el caso de los sulfatos y cromatos o aumentando con el volumen para los oxalatos. Basándose en las constantes del producto de solubilidad (Kps) verifique las solubilidades de las sales respectivas (ver Anexo).

2.1 En tubos de ensayos rotulados como "a", "b" y "c" agregue respectivamente solución de Ca^{2+} , solución de Sr^{2+} y solución de Ba^{2+} y en cada uno gotas de H_2SO_4 . Si en el tubo "a" no logra precipitación, utilice solución de cloruro de calcio 1 M.

2.2 Repita la experiencia reemplazando el ácido sulfúrico por oxalato de amonio. Una vez obtenidos los precipitados de los oxalatos de calcio, estroncio y bario divida cada uno de ellos en dos porciones. A una de ellas agregue ácido clorhídrico y a la otra porción ácido acético.

2.3 En tres tubos de ensayo rotulados como "a", "b" y "c" coloque respectivamente solución de Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} y agregue solución de cromato de potasio.

ACTIVIDAD

- ¿Por qué cree Ud. que en la experiencia 2.1 no logra precipitado de sulfato de calcio?
 - Formule y balancee las reacciones que suceden.
 - En la experiencia 2.2 todos precipitan. De una explicación al respecto. En todos los casos formule y balancee las reacciones que suceden.
 - Para la experiencia 2.3 Ud. obtendrá los precipitados de cromatos correspondientes. Indique cómo podría disolver los mismos. Formule y balancee las reacciones.
-

3. Aguas duras y el poder detergente

En tres tubos de ensayos coloque respectivamente: a) agua destilada b) agua destilada con $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ y c) agua destilada con $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ a la que calentará a ebullición durante 5 a 10 minutos. Introduzca en cada tubo un trozo pequeño de jabón y trate de hacer espuma por agitación.

ACTIVIDAD

- Interprete los fenómenos que ocurren.
 - ¿Cómo puede hacer para eliminar las durezas temporarias y permanentes?
-

ELEMENTOS DEL GRUPO 13

4. Carácter de las soluciones de bórax y ácido bórico

En sendos tubos de ensayos disuelva en agua destilada pequeñas cantidades de bórax y ácido bórico. Agregue fenolftaleína a ambos tubos. ¿Qué observa? Justifique los resultados.

5. Carácter de las sales de aluminio en solución

El ion Al^{3+} en solución se encuentra bajo la forma de $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. En este complejo la unión Al-O es muy fuerte. Basándose en ello prediga el carácter ácido-base que presentarán las sales de Al(III).

Agregue en un tubo de ensayos 1 mL de AlCl_3 e introduzca una tira de papel indicador.

6. Carácter anfótero de aluminio

Coloque una granalla o tira de aluminio en dos tubos de ensayos. A uno de ellos agregue HCl y al otro KOH 3,5 N. Formule las reacciones respectivas. ¿Qué comportamiento tiene aluminio? Justifique. ¿El hidróxido de aluminio tiene las mismas propiedades?

ACTIVIDAD

- Plantee las reacciones de hidrólisis del bórax y del ácido bórico. Concluya acerca de su carácter ácido-base.
 - En las experiencias 6 y 7 formule y justifique los resultados que obtiene.
 - ¿Qué otros elementos presentan la misma afinidad con el oxígeno que el aluminio?
 - Formule y balancee las reacciones correspondientes al comportamiento anfótero del Al^0 y del $\text{Al}(\text{OH})_3$. ¿Qué tipo de reacción, redox o ácido-base, experimenta cada uno?
-

ELEMENTOS DEL GRUPO 14

7. Carácter de carbonatos y bicarbonatos

Coloque en dos tubos de ensayos carbonato y bicarbonato de sodio sólido. Disuelva en una pequeña cantidad de agua y agregue gotas de fenolftaleína. Observe y justifique los resultados. Formule.

8. Carácter reductor de Sn(II) y Pb(II)

Colocar en sendos tubos de ensayo soluciones de Sn(II) y Pb(II) y agregar a ambos agua de iodo. De acuerdo a lo observado ¿quién presenta mayor carácter reductor, Sn(II) o Pb(II)? Plantear las reacciones correspondientes.

9. Formación de ácido metasilícico

Coloque en sendos tubos de ensayos 1 mL de solución de metasilicato de sodio. A uno de ellos agregue HCl diluido (o en su defecto ácido acético) y al otro una solución de cloruro de amonio. Una vez formado el precipitado en ambos casos, tratar con una solución de KOH 3,5 N gota a gota. Observe y justifique los resultados. Formule las reacciones correspondientes.

ACTIVIDAD

- Plantee las reacciones de hidrólisis de un carbonato y de un bicarbonato. ¿Qué concluye respecto al carácter ácido–base de los mismos?
 - Luego de realizar la experiencia 9, ¿qué puede decir acerca del carácter reductor de los mismos? De una explicación al respecto
 - En la experiencia 10, observe y justifique los resultados. Formule las reacciones correspondientes.
-

ELEMENTOS DEL GRUPO 15

10. Obtención y propiedades del amoníaco

Coloque en un balón de 250 mL, 15 g de NH_4Cl y 15 g de CaO previamente pulverizados y mezclados. Adicione luego 30 mL de agua destilada por el tubo de aireación adaptado al balón. Caliente **suavemente**. Reciba el gas que burbujea en agua destilada. Cuando el desprendimiento de gas haya cesado, suspenda el calentamiento. Adicione a la solución gotas de fenolftaleína. ¿Qué verifica? Formule.

11. Hidrólisis de los cloruros de antimonio y bismuto

Coloque en dos tubos de ensayos SbCl_3 y BiCl_3 respectivamente. Agregue luego la cantidad necesaria de agua hasta lograr precipitación.

Plantee las ecuaciones respectivas. ¿Cómo nombra las especies formadas? Los productos de hidrólisis del AsCl_3 , ¿son los mismos?

ACTIVIDAD

- ¿Cómo puede reconocer el gas formado a partir de la reacción planteada en la experiencia 10?
 - Investigue qué otro método existe para la obtención de amoníaco. ¿Cómo se obtiene este gas industrialmente?
 - Formule y balancee las reacciones de hidrólisis en todos los elementos del grupo. Observe las diferencias que ocurren.
-

ELEMENTOS DEL GRUPO 16

12. Poder oxidante y reductor del agua oxigenada

12.1 Poder oxidante: Coloque en un tubo de ensayos 1 mL de solución de KI con unas gotas de HCl. Agregue con pipeta 2 mL de solución de agua oxigenada de 20 vols. Formule.

12.2 Poder reductor: A un tubo de ensayos con 2 mL de suspensión de MnO_2 , agregar dos gotas de ácido sulfúrico. Adicionar con pipeta agua oxigenada de 20 vols. hasta decoloración de la misma. Interprete los cambios producidos. Formule.

13. Obtencion y reconocimiento de ozono



Oxígeno presenta una variedad alotrópica denominada OZONO cuya estructura se justifica por resonancia. Cuando el oxígeno del aire es sujeto a un pulso de alta energía, como un rayo, el doble enlace $O=O$ del oxígeno se rompe entregando dos átomos de oxígeno los cuales luego se recombinan con otras moléculas de oxígeno. Estas moléculas recombinadas contienen tres átomos de oxígeno en vez de dos, lo que origina ozono. El ozono se puede producir artificialmente mediante un “generador de ozono”. La generación de ozono tiene aplicación en la eliminación de malos olores, desinfección del aire, purificación de aguas y en electromedicina (ozonoterapia).

Conecte el ozonizador y espere unos minutos.

ACTIVIDAD

- ¿Que carácter redox presenta el agua oxigenada? De al menos un ejemplo formulando y balanceando.
 - Compruebe la presencia de ozono mediante su olor característico y un papel embebido en almidón yodurado.
 - Formule las reacciones químicas correspondientes. Cuales son las propiedades más importantes del ozono.
-

14. Poder reductor de los sulfitos

En un tubo de ensayo coloque 1 mL de dicromato de potasio 0,1 M en medio sulfúrico y agregue solución de sulfito de sodio. Escriba la ecuación redox correspondiente.

15. Obtención de dióxido de selenio y reducción de los selenitos

En un vaso de precipitación de 50 mL colocar una pequeña porción de Se sólido. Llevar bajo campana y agregar 5 mL de $HNO_3(c)$. Llevar a seco sobre plancha de calentamiento. Enfriar, agregar un poco de agua y evaporar nuevamente a sequedad. El producto obtenido es SeO_2 . Escriba la reacción que transcurre.

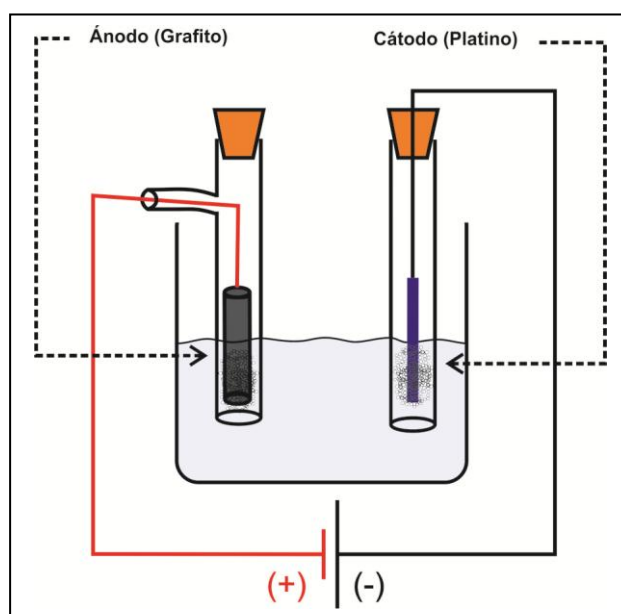
Disolver el producto obtenido en agua destilada. Agregar una granalla de cinc, agitar y calentar suavemente. Formule.

ACTIVIDAD

- ¿Qué carácter redox presenta el agua oxigenada? De al menos un ejemplo formulando y balanceando? ¿Cómo se llama dicho carácter?
- Plantee las reacciones de oxido reducción de los sulfitos, selenitos y teluritos. Asigne el carácter que presentan cada uno de ellos.

ELEMENTOS DEL GRUPO 17

16. Obtención de Cl_2 mediante un proceso electrolítico



Verter solución concentrada de NaCl (30% P/P) hasta la mitad de altura de un vaso de precipitación de 250 mL. Colocar en tubos de vidrio los respectivos electrodos (ánodo de grafito y cátodo de platino) como lo indica el esquema. Sumergir ambos tubos en la solución concentrada de NaCl , verificando que ambos electrodos queden parcialmente sumergidos en la solución. Agregar unas gotas de fenolftaleína a la solución y

colocar un trozo de papel de filtro embebido con solución de KI , en el extremo superior del tubo donde se ubica el ánodo.

Realizar la electrolisis con una diferencia de potencial de 4 voltios observando los fenómenos producidos.

ACTIVIDAD

- ¿Qué procesos redox podrían ocurrir en el compartamiento anódico en el catódico? Busque el potencial de reducción de cada uno de las hemirreacciones y calcule el ΔE para cada cupla oxidación-reducción propuesta.
- Considerando los ΔE calculados y lo observado en la experiencia, indique que procesos se producen.

- ¿Cómo reconoce los productos generados en cada electrodo? Formule para el caso de la identificación del Cl_2 .
 - Investigue qué productos pueden obtenerse industrialmente a partir de una electrólisis de NaCl .
 - ¿Qué modificación en la celda podría realizar para recuperar Na^0 mediante este proceso metalúrgico? ¿Qué otros elementos pueden obtenerse por dicho proceso?
-

17. Solubilidad del yodo

En un tubo de ensayos colocar una lámina de yodo y agregar agua destilada. Observar su disolución. Agregar un cristal de yoduro de potasio y agitar.

Sobre esta solución agregar tiosulfato de potasio hasta decoloración. Formular.

ACTIVIDAD

- ¿Qué concluye respecto de la solubilidad del yodo y del yoduro de potasio?
 - Formule y balancee las reacciones.
-

Indique de los precipitados obtenidos en el práctico cuál de ellos precipita en forma de gel.

PARA RECORDAR

Geles

Un gel puede ser considerado como una estructura coherente en el seno de un fluido. Sin entrar en ninguna definición fenomenológica, es un medio bifásico compuesto de un sólido y un fluido en el que el tamaño de las partículas de la fase sólida está comprendido entre 1 y 100 nm

A menudo se clasifican en particulados y poliméricos. Los particulados se obtienen por desestabilización de partículas coloidales en medio acuoso, y los poliméricos por polimerización de compuestos metal-orgánicos, cuya reacción produce alcohol. Por esta razón también se denominan, respectivamente, hidrogeles y alcogeles.

BIBLIOGRAFÍA

- C. Housecroft y A. Sharpe, "Química Inorganica" Pearson Educación S. A, Madrid, 2006, 2da edición.
- F. A. Cotton y G. Wilkinson, "Química Inorgánica Avanzada". 4^a Ed., Limusa, México, 1990.
- S. Baggio, M. Blesa y H. Fernández "Química Inorgánica: teoría y práctica" UMSAM EDITA 2012, 1ra edición.

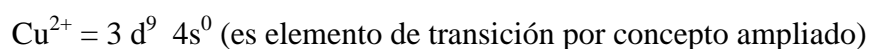
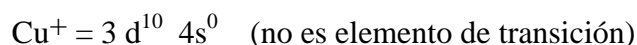
ELEMENTOS DE TRANSICIÓN Y DE POSTRANSICIÓN

OBJETIVOS

- ✓ Comprobar experimentalmente la química en solución de elementos de la Primera serie de transición, analizando sus propiedades redox y estabilidad relativa de sus estados de oxidación.
- ✓ Comparar, mediante reacciones adecuadas, las estabilidades de los mayores estados de oxidación de ciertos elementos de la Segunda y Tercera serie de transición con aquellos correspondientes a la Primera serie.
- ✓ Demostrar las propiedades redox de compuestos de hierro y cobre.
- ✓ Obtener plata metálica y probar su reactividad frente a ácidos con diferente poder oxidante.
- ✓ Analizar la formación de hidróxidos, complejos y sulfuros de iones cinc, cadmio y mercurio.

INTRODUCCIÓN TEÓRICA

Existen dos conceptos para definir elemento de transición. Un **concepto estricto** que establece que son elementos de transición aquellos que llenan parcialmente orbitales “d” al estado elemental, es decir que, la configuración electrónica del elemento oscila entre $(n-1)d^1 ns^2$ y $(n-1)d^9 ns^2$. El **concepto ampliado** indica que elementos de transición son aquellos que llenan parcialmente los orbitales “d” al estado elemental o en cualquiera de sus estados de oxidación más comunes. Así:



Zn no es elemento de transición pues en el estado elemental ($\text{Zn}^0 = 3d^{10} 4s^2$) y en el único estado de oxidación que presenta (+2) ($\text{Zn}^{2+} = 3d^{10} 4s^0$) tiene los orbitales “d” completos. Situación análoga se da con Cd y Hg, por lo que a estos tres elementos se los llama **elementos de postransición**.

Los elementos de transición se pueden clasificar en a) Elementos de transición propiamente dichos (también llamados del bloque **d**) que son aquellos que llenan parcialmente los orbitales “d”; b) Elementos de transición interna (también llamados lantánidos y actínidos) que llenan parcialmente los orbitales “f”.

A su vez, se los clasifica por series: **Primera serie**, llenan orbitales 3 d y comprende desde Sc a Cu (9 elementos); **Segunda serie**, llenan orbitales 4 d y comprende desde Y a Ag (9 elementos); y **Tercera serie**, llenan orbitales 5 d y 4 f. Comprende desde La hasta Au y suman 23 elementos.

Se está completando el séptimo periodo en el que los elementos de transición llenan orbitales 6 d y 5 f. Hasta la fecha son 22 elementos y van desde Ac hasta Mt (Z=109).

Propiedades Generales

Todos son metales, forman aleaciones entre sí y con otros elementos. Muchos de ellos son lo suficientemente electropositivos para disolverse en ácidos minerales. Ej.: Fe es atacado con facilidad por HCl_(c). Unos pocos son "nobles", es decir, tienen potenciales de reducción tan positivos que no los afectan los ácidos simples. Por ejemplo Pt, Au sólo son atacados con una mezcla de ácidos denominada agua regia.

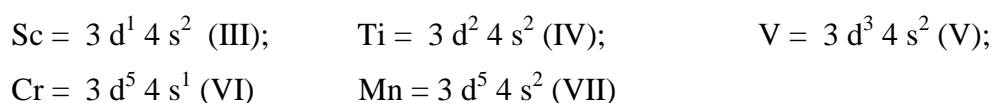
Se caracterizan por dar varios estados de oxidación donde al menos uno, cuando no todos, es coloreado. Ej.:

Mn ²⁺	Mn ³⁺	MnO ₂	MnO ₄ ²⁻	MnO ₄ ⁻
rosa	pardo oscuro	negro	verde	violeta intenso

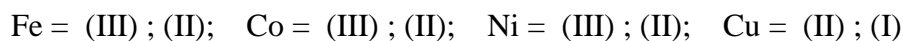
(incoloreo en solución)

En la primera serie se presentan analogías horizontales, Ti-V-Cr-Mn y Fe-Co-Ni. Entre la segunda y la tercera serie hay analogías verticales. Por ello, se las estudia juntas. Por ej.: Mo-W.

Como ya se dijo, una característica general de los elementos de transición es la de dar varios estados de oxidación. Para la Primera serie y desde Sc a Mn, los elementos prefieren dar los estados de oxidación superiores correspondientes a la pérdida de los electrones s+d:



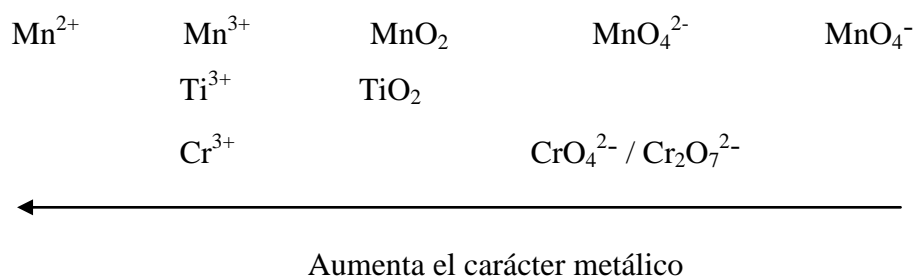
De Sc a Mn disminuye la estabilidad del mayor estado de oxidación. Dicho de otro modo, aumenta el poder oxidante del mayor estado de oxidación. El gran poder oxidante de permanganato y dicromato es un claro ejemplo de esta tendencia. En cambio, de Fe a Cu prefieren dar estados de oxidación inferiores:



En este sentido aumenta la estabilidad de los menores estados de oxidación.

Para la Segunda y Tercera serie los estados de oxidación superiores son mucho más estables que para la Primera, por lo tanto, aquellos no serán oxidantes enérgicos.

Para un mismo elemento, el carácter metálico aumenta con la disminución del estado de oxidación:



Respecto de la estereoquímica, los oxoaniones presentan por lo general geometría tetraédrica y los estados de oxidación inferiores dan geometría octaédrica.

Los estados de oxidación II y III dan en solución coordinación seis, por ejemplo, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; en pocos casos aparece la coordinación cuatro, por ejemplo en $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$.

Los elementos del grupo 12, aunque están al final de la serie de los metales de transición, se comportan como metales de los grupos representativos, de hecho se parecen mucho a los metales del grupo 2.

El zinc y el cadmio son muy similares en su comportamiento químico y tienen un número de oxidación (+2) en todos sus compuestos simples. El mercurio exhibe números de oxidación (+1) y (+2).

La única similitud real con los metales de transición es la formación de complejos en particular con ligandos como amoníaco, cianuro y halogenuros.

PARTE PRÁCTICA

ELEMENTOS DE LA PRIMERA SERIE DE TRANSICION

1. Química de titanio y vanadio

Diferentes especies existentes en medio ácido y en medio alcalino

1.1 En un crisol de porcelana colocar una parte de TiO_2 y seis partes de KHSO_4 . Calentar con mechero y llevar a fusión durante cinco minutos. Dejar enfriar. Disolver la masa fría con H_2SO_4 1N. Filtrar o centrifugar y descartar el residuo sólido.

1.2 Divida el contenido de la solución obtenida en 1.1 en dos tubos rotulados I y II. Al tubo I agregue H_2O_2 . Al tubo II añada una granalla de Zn y caliente a la llama, con cuidado no menos de 10 minutos.

ACTIVIDAD

- Consigne los cambios observados al realizar las experiencias (cambios de color, precipitación – disolución, etc.).
 - Formule y clasifique las reacciones correspondientes
 - ¿Qué especies se forman al agregar agua oxigenada y granallas de Zn en los tubos I y II de **1.2**? ¿Qué tipo de tratamiento reductor se aplicó en II, enérgico o suave?
 - Concluya sobre el carácter metálico y la estabilidad relativa de Ti(III) y Ti(IV).
-

1.3 Coloque una pequeña cantidad de metavanadato de amonio "en las paredes" de un tubo de ensayo y caliente *suavemente* sobre el mechero hasta que el sólido tome color naranja. Divida el sólido en dos tubos rotulados A y B. Al tubo A agregue solución de KOH. A esta solución trátela con solución de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Al tubo B agréguele H_2SO_4 . Añada sulfito de sodio sólido y caliente suavemente. Finalmente, diluya con gotas de agua.

ACTIVIDAD

- Anote los cambios observados, indicando las especies responsables.

- Formule y clasifique las reacciones correspondientes.
-

2. Química de cromo y manganeso

2.1 Formación de hidróxidos: Coloque en un tubo de ensayo 2 mL de solución de Mn^{2+} . Agregue KOH hasta aparición de precipitado. Separe un poco de este hidróxido en un tubo de ensayo para la próxima experiencia.

2.2 Acción reductora de Mn(II): Tome el hidróxido separado en la experiencia anterior y añada H_2O_2 .

2.3 Hidrólisis de cromato y dicromato: Coloque en un tubo de ensayo solución de dicromato de potasio. Adicione KOH. Sobre la misma solución agregue, CON CUIDADO y gota a gota, H_2SO_4 (c) hasta la reaparición de dicromato.

2.4 Poder oxidante de dicromato: Coloque en un tubo de ensayo solución de dicromato de potasio y añada 3 o 4 gotas de H_2SO_4 (c). Adicione sulfito de sodio y si es necesario, caliente *suavemente*.

2.5 Poder oxidante de permanganato: a) En un tubo de ensayos añada una gota de permanganato de potasio. Diluya con agua y acidule con gotas de H_2SO_4 . Por último, agregue solución de una sal de Fe^{2+} .

b) A 1 mL de solución de $MnSO_4$ 0,2 M agregar gota a gota solución de $KMnO_4$ 0,05 M.

ACTIVIDAD

- Recuerde consignar e interpretar todos los fenómenos observados.
 - Formule y clasifique las reacciones ensayadas.
 - Establezca la espontaneidad utilizando los potenciales estándar de reducción en los casos en que corresponda.
 - ¿Qué conclusión puede extraer acerca de la estabilidad de los estados superiores de Ti, V, Cr y Mn a partir de los ensayos realizados?
-

3. Química de hierro

Acción oxidante de las sales férricas: Coloque en un tubo de ensayos solución de una sal férrica. Adicione en exceso, yoduro de potasio. Para verificar la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} decolore la solución con tiosulfato de sodio y una vez transparente, agregue unas gotas de KSCN.

ACTIVIDAD

- Investigue sobre la estabilidad en solución acuosa de las sales de hierro(II) y (III).
 - Formule y clasifique las reacciones involucradas. Utilice los potenciales estándar de reducción para establecer la espontaneidad de reacciones redox.
 - Interprete lo ocurrido al adicionar solución de KSCN.
-

4. Química de cobre

4.1 Disolución de $\text{Cu}(\text{OH})_2$: Prepare hidróxido cúprico en un tubo de ensayo y divida en dos porciones. A una agregue una lenteja de KOH y a la otra gotas de amoníaco.

4.2 Acción oxidante de Cu^{2+} : Coloque en un tubo de ensayo solución de sulfato cúprico y adicione KI.

ACTIVIDAD

- Teniendo en cuenta lo observado en 4.1, ¿se disuelve el hidróxido con la misma facilidad frente a ambos reactivos? ¿qué podría concluir acerca de la afinidad de coordinación de Cu(II)?
 - ¿Cómo puede reconocer la formación de yodo en 4.2? ¿Determinó la formación de algún precipitado?
 - Formule las reacciones correspondientes.
-

ELEMENTOS DE LA SEGUNDA Y TERCERA SERIE DE TRANSICIÓN

1. Química de wolframio

Estabilidad de los mayores estados de oxidación: Agregue en un tubo de ensayos, solución Na_2WO_4 . Añada gota a gota $\text{HCl}_{(c)}$; si es necesario, caliente. Observe lo que ocurre. Ahora, agregue al tubo una granalla de Zn° .

ACTIVIDAD

- Consigne lo que ocurre en cada paso. ¿Qué especies se forman?
 - En base al comportamiento observado en este caso y previamente para los mayores estados de oxidación de los elementos de la 1^{era} Serie de Transición, ¿qué conclusión puede extraer sobre la estabilidad relativa de los mismos?
-

2. Química de plata

2.1 Formación de plata metálica: Lave un tubo de ensayos con un poco de $\text{HNO}_3_{(c)}$ y enjuague con abundante agua. Esta operación se realiza para que las paredes del tubo queden perfectamente limpias. Agregue 2 mL de AgNO_3 al 2% y adicione, gota a gota, solución amoniacal hasta formación de precipitado y posterior disolución del mismo. Colocar el tubo en baño María. A continuación, adicione 3 o 4 mL de solución de glucosa al 5% PREVIAMENTE CALENTADA HASTA CASI EBULLICION. Deje en reposo hasta aparición del espejo de plata.

2.2 Acción de los ácidos sobre plata: Entre 3 comisiones, cada una con su espejo de plata, realice los siguientes ensayos. Añada a cada espejo, respectivamente, $\text{HCl}_{(c)}$, $\text{H}_2\text{SO}_4_{(c)}$ y $\text{HNO}_3_{(c)}$. Si en algún caso lo considera adecuado, caliente. Compare los resultados observados con los valores de potenciales de reducción.

ACTIVIDAD

- Formule y clasifique todas las reacciones que le permiten justificar los fenómenos observados.
 - Establezca un orden de reactividad de los ácidos frente a la plata metálica según lo ensayado en 2.2.
-

ELEMENTOS DE POSTRANSICIÓN

3. Química de zinc, cadmio y mercurio

3.1 Prepare en tres tubos de ensayo Zn(OH)_2 . Adicione, respectivamente los siguientes reactivos: $\text{HCl}_{(c)}$, una lenteja de KOH , $\text{NH}_{3(c)}$. Repita la experiencia para Cd(OH)_2 .

3.2 Intente preparar el hidróxido de Hg(II) añadiendo KOH sobre una solución de Hg(II) . También realice el siguiente ensayo: adicione $\text{NH}_{3(c)}$ sobre solución de Hg(II)

3.3 Formación de sulfuros: En tres tubos de ensayos coloque solución de Zn(II) , Cd(II) y Hg(II) y agregue a los tres solución de Na_2S .

3.4 Obtención de calomel: Adicione a un tubo de ensayo, primero nitrato mercurioso 0,1 M y luego gotas de solución de NaCl . Por último, añada $\text{NH}_{3(c)}$

ACTIVIDAD

- Describa los cambios que observa durante el transcurso de las experiencias. Identifique las especies responsables de los mismos.
 - En base a lo observado, compare el comportamiento de los cationes de Postransición frente a álcalis fuertes.
 - ¿Qué es el calomel y para que se lo utiliza?
-

BIBLIOGRAFÍA

- C. Housecroft y A. Sharpe, "Química Inorganica" Pearson Educación S. A, Madrid, 2006, 2da edición.
- F. A. Cotton y G. Wilkinson, "Química Inorgánica Avanzada". 4ª Ed., Limusa, México, 1990.
- S. Baggio, M. Blesa y H. Fernández "Química Inorgánica: teoría y práctica" UMSAM EDITA 2012, 1ra edición.

Técnicas Instrumentales

Objetivos Generales

- ✓ Comprender el fundamento de las técnicas instrumentales de caracterización utilizadas en Química Inorgánica. (Difracción de rayos X, Espectroscopia Infrarroja y UV-Visible).
- ✓ Adquirir experiencia en el manejo del instrumental utilizado y analizar haciendo uso de los fundamentos teóricos de los resultados obtenidos en cada caso.

Radiación Electromagnética y su espectro

La luz visible es una de las muchas formas de energía electromagnética. Así, las ondas de radio, el calor, los rayos ultravioleta o los rayos X son otras formas comunes de dicha radiación. Todas estas formas de energía radiante de acuerdo a la teoría básica ondulatoria que describe cómo la energía electromagnética viaja con forma sinusoidal a la velocidad de la luz:

$$c = v \lambda$$

donde c es la velocidad de la luz ($3 \cdot 10^8$ m/s), v la frecuencia y λ la longitud de onda, que están inversamente relacionadas.

La frecuencia es el número de ciclos completos que se completan por unidad de tiempo (generalmente en segundos). La longitud de onda está relacionada con el tamaño de la materia con que interacciona y se corresponde a la distancia que existe entre dos máximos que completan un ciclo en la onda sinusoidal. De tal forma que podemos interpretar el espectro electromagnético de acuerdo a la siguiente figura:

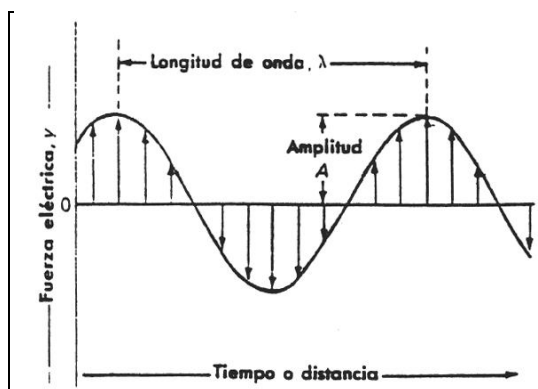


Figura 1: Onda sinusoidal.

Aunque por conveniencia se asignan diferentes nombres a las regiones del espectro electromagnético, no existen divisiones exactas entre las mismas. Estas divisiones han surgido en base a los diferentes métodos utilizados para detectar cada tipo de radiación, más que de las diferencias que puedan caracterizar a la energía de las distintas longitudes de onda. La porción del visible (VIS), que es la que percibimos, es una pequeña región que abarca desde los 0,4 a los 0,7 μm . El color azul desde los 0,4 a los 0,5 μm , el verde desde los 0,5 a los 0,6 μm y el rojo desde los 0,6 a los 0,7 μm . La energía UV (UltraVioleta) se encuentra justo por debajo del azul. Más abajo se encuentran los Rayos X, Rayos γ y Rayos cósmicos. Por encima del rojo se encuentra la región infrarroja (IR), que a su vez está subdividida en tres sub-zonas: IR cercano (al rojo) entre las 0,7 y 1,3 μm ; IR medio entre 1,3 y 3 μm ; IR lejano entre 3 y 100 μm . Las microondas y las ondas de radio presentan mayores longitudes de onda.

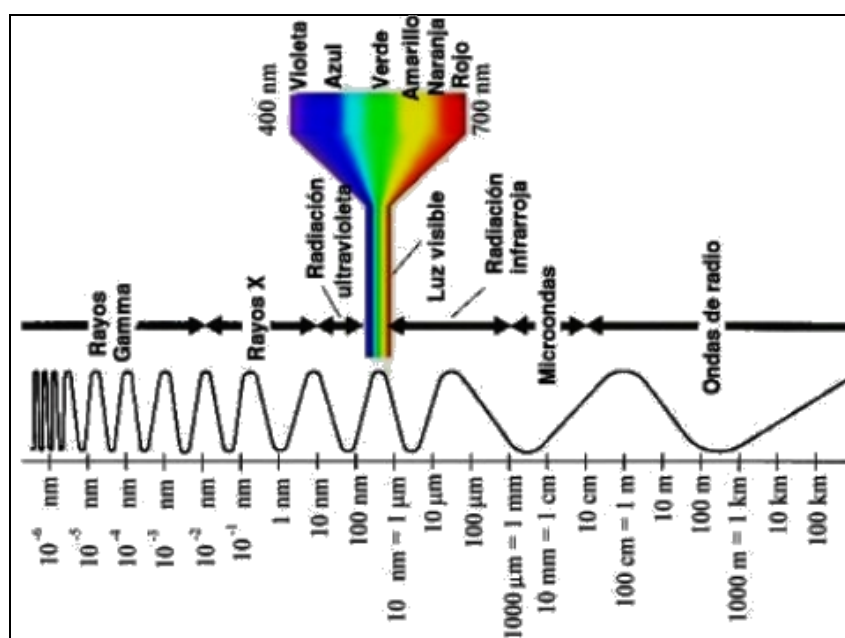


Figura 2: Espectro Electromagnético.

Considerando que la energía (E) de cada radiación está directamente relacionada con la frecuencia (ν), podemos establecer la siguiente igualdad:

$$E = h \nu$$

donde h es la constante de Plank ($6,6254 \cdot 10^{-27}$ erg.seg).

De acuerdo a esta ecuación a medida que aumenta la energía de la radiación, podemos estudiar distintos aspectos de la materia.

Si analizamos que las λ de los Rayos X (RX), éstas se encuentran en un rango de 10^{-2} hasta 10 nm (alta frecuencia, alta energía), podemos asociarlas a las distancias interatómicas o

a las distancias entre planos moleculares dentro de estructuras cristalinas. Por ello los RX son tan útiles a la hora de dilucidar estructuras cristalinas por diversas técnicas (de polvos o de monocristales).

Las λ que se encuentran entre los 10 nm y los 0,7 μm aproximadamente (frecuencia media, energía media), correspondiente a la zona UV y VIS del espectro, coinciden con la energía necesaria para ionizar o excitar electrones de valencia o de enlaces deslocalizados a niveles superiores de energía. De allí que a las técnicas que utilizan estas propiedades se las denomine técnicas de espectroscopías electrónicas de absorción, como es el caso de la espectroscopía UV-VIS.

La radiación IR media, comprendida entre λ de 1,3 a 3 μm (baja frecuencia, baja energía), son las coincidentes a las que se necesitan para producir vibraciones de estiramiento en los enlaces entre por lo menos dos átomos o deformar el ángulo de enlace entre átomos. En este curso abordaremos el estudio a modo de una introducción a las técnicas de Difracción de Rayos X, Espectroscopía UV-VIS y Espectroscopía Infrarroja.

A. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

OBJETIVOS

- ✓ Manejar un equipo de difracción de RX (bajo supervisión docente).
- ✓ Obtención de difractogramas y su indexación.
- ✓ Entrenarse en la identificación de muestras de origen inorgánico.

INTRODUCCIÓN TEÓRICA

En 1895, W. K. Roentgen descubrió al bombardear la materia con electrones a gran velocidad que se producía una radiación (la energía cinética se transformaba en radiación) que se propagaba en línea recta en el vacío, no era desviada por el efecto de campo magnético ni eléctrico y era capaz de atravesar la materia. Por desconocer su naturaleza los denominó rayos X (RX).

Naturaleza y origen de los RX

El origen de los RX se puede explicar en forma sencilla si consideramos que se producen cuando los electrones acelerados penetran la materia. Como consecuencia, se generan dos tipos de procesos. Por un lado, la interacción de los electrones con los campos electromagnéticos de los átomos del material atravesado y por otro, los choques entre los electrones penetrantes y los átomos componentes del anticátodo. Ambos procesos son de naturaleza cuántica. Generan dos tipos de espectros de RX; uno continuo y otro superpuesto a éste con líneas espectrales muy intensas y que tienen longitudes de onda características del elemento emisor y por lo tanto se denomina espectro característico.

El espectro continuo se origina por la pérdida de energía que sufren los electrones al desacelerarse por influencia del campo electromagnético de la materia que atraviesan y comprende una banda ancha de longitudes de ondas. La intensidad del espectro aumenta con el aumento de la λ hasta un máximo para luego disminuir. Este espectro es independiente del material del anticátodo. El espectro característico se encuentra superpuesto al continuo y consiste de líneas espectrales que aparecen a valores fijos de λ , y dependen del elemento emisor (Figura 1).

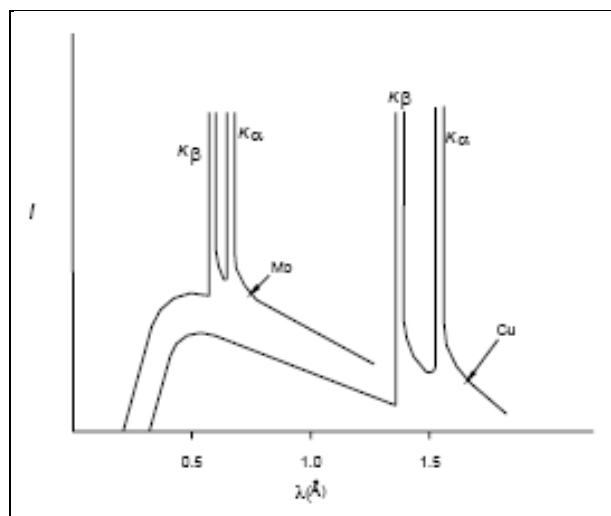


Figura 1: Espectro de emisión de los elementos Mo y Cu.

En la mayoría de los trabajos de rayos X sólo se necesita una longitud de radiación bien definida y por lo tanto los rayos son filtrados basándose en la propiedad que tienen los elementos de absorber RX. Se debe seleccionar un elemento cuya discontinuidad de absorción caiga entre las λ de las líneas $K\alpha$ y $K\beta$ de la radiación a utilizar de modo que se elimina la línea $K\beta$ y parte del espectro continuo.

TEORIA DE LA DIFRACCIÓN

Para comprender la difracción de los RX por un retículo cristalino (se comporta en relación con los RX como lo hace una red de difracción con la luz visible), consideremos un haz de rayos incidente sobre una fila de átomos regularmente espaciados. La naturaleza electromagnética de esta radiación producirá una alteración en el campo eléctrico de los átomos, cuyos electrones entrarán en vibración, originándose de esta forma, centros emisores de ondas, Figura 2.

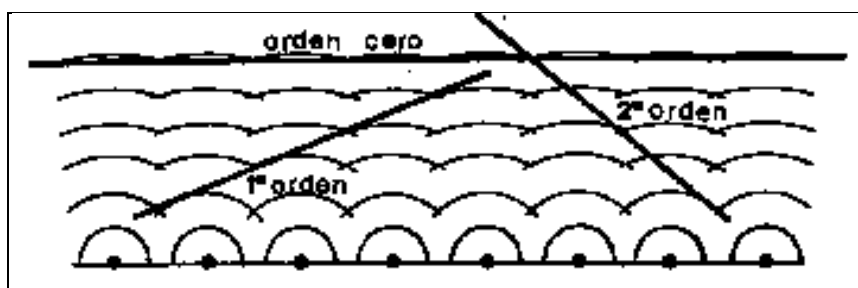


Figura 2: Esquema del un frente de ondas difractadas.

La propagación del frente de onda de las vibraciones de los átomos en la dirección del haz original, no sufrirá desviación, y se conoce como difracción de orden cero. A su vez, la interacción de las vibraciones producidas origina frentes de ondas con distintas direcciones que dependen de la longitud del rayo incidente y de las distancias interatómicas, y se produce difracción basada en la interferencia constructiva de las ondas, dando así origen a los distintos órdenes de difracción. Si consideramos a partir de dos átomos de un retículo los distintos órdenes de difracción tendremos que el haz directo que no sufre desviación será de orden cero. La difracción que se produce con una diferencia de 1λ producirá la difracción de primer orden, en tanto que una diferencia de 2λ producirá la difracción de segundo orden y así sucesivamente.

A mayor distancia entre los átomos mas cerca estarán las líneas de difracción de los distintos órdenes, a la vez que un aumento en la longitud de onda de la radiación incidente, producirá una mayor separación de dichas líneas.

Bragg desarrolló una forma más sencilla para interpretar este fenómeno de difracción de rayos X por los cristales. Para ello se basó en un retículo compuesto por planos reticulares equidistantes y paralelos, estableciendo que todos los átomos del plano difractan en fase, considerando luego la interferencia que se produce entre estos planos al incidir un haz de rayos X.

Esta difracción puede considerarse como si fuese una “reflexión” por el plano de átomos. Para que se produzca la difracción en fase, el ángulo entre el haz incidente y el plano de los átomos (ángulo llamado θ), debe ser igual al ángulo entre el haz reflejado (o difractado) y dicho plano. Este ángulo θ se conoce también como ángulo de Bragg. Figura 3.

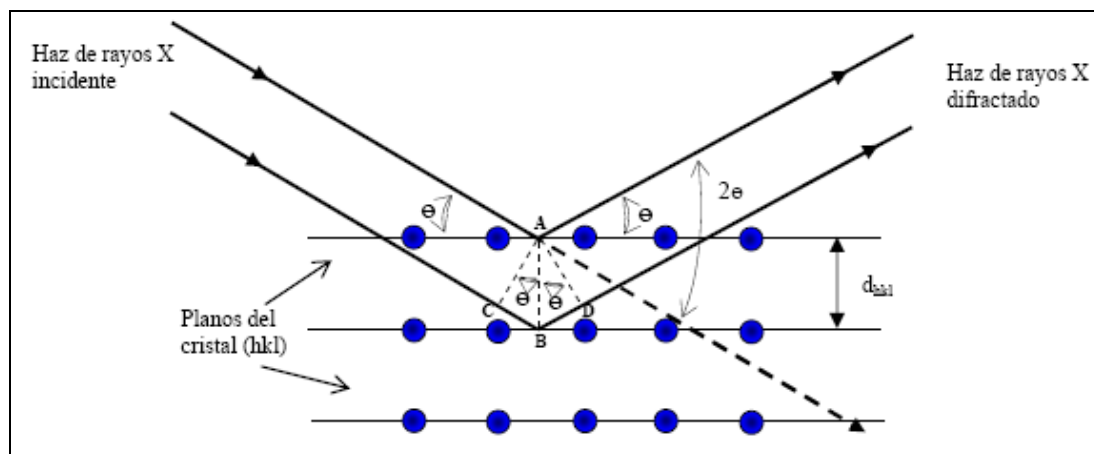


Figura 3: Esquema del proceso de difracción.

Si se considera la difracción por dos o mas planos sucesivos con un espaciado interplanar d , el camino entre los rayos difractores por el primer plano y los difractados por el segundo, no son iguales.

En la figura puede observarse que esta diferencia de camino ABC será igual a:

$$ABC = 2 AB = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

Para que las ondas difracten en fase o para que se produzca una interferencia constructiva, la diferencia de camino ABC debe ser igual a un número entero de longitudes de onda, o sea:

$$ABC = n \lambda$$

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (1)$$

expresión que se conoce como Ley de Bragg, donde θ es el ángulo entre el haz incidente y el plano reticular, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, n es el orden de difracción y d_{hkl} es la distancia entre planos reticulares sucesivos.

Solo se obtendrán líneas de difracción cuando se produzca una interferencia constructiva en la difracción de los rayos X incidentes, o sea cuando se cumplan las condiciones de la ley de Bragg.

Método del polvo

Cada sustancia cristalina tiene una estructura que le es propia y que puede producir la difracción de los rayos X, por lo tanto cada estructura cristalina tiene un diagrama de polvo que le es característico, independientemente de que la sustancia se halle libre o formando parte de una mezcla, en cuyo caso cada componente dará su diagrama de difracción.

El método de polvo utiliza materia cristalina finamente molida a fin de obtener cantidades de planos cristalinos en todas las direcciones posibles del espacio. De esta forma se logra una mayor intensidad de los haces difractados, los que resultan así suficientemente intensos para su adecuado registro.

Cuando el haz de rayos X incide sobre una muestra dada, se producirán haces difractados en todos aquellos planos que cumplan con la ley de Bragg. Estos haces difractados se distribuyen en forma de cono alrededor del haz incidente (Figura 4).

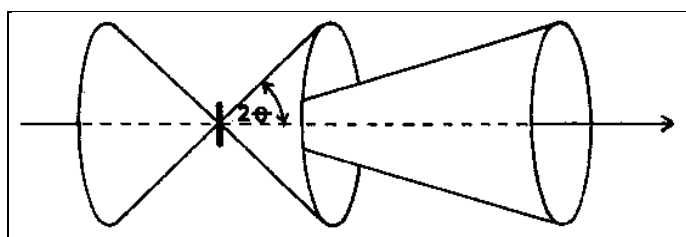


Figura 4: Conos de difracción de una muestra policristalina.

Las difracciones de los rayos X, llamados diagrama de polvo, pueden ser obtenidos por difractómetros. Estos equipos están esencialmente constituidos por un goniómetro para medir ángulos de difracción, en cuyo eje se coloca la muestra. La radiación incidente sobre la muestra proviene de un tubo productor de rayos X que debe tener foco lineal. Se emplea por ello, un adecuado sistema de colimación a fin de limitar la divergencia del haz tanto en sentido vertical como en sentido horizontal.

El goniómetro está provisto de un brazo que describe un movimiento angular y tiene adosado en su extremo un tubo contador de rayos X tipo Geiger-Müller, de centelleo o proporcional. La velocidad angular del tubo contador es el doble de la velocidad angular de la muestra, ya que de esta forma se cumple la ley de Bragg. Es decir, el tubo contador describe un ángulo 2θ cuando la muestra recorre un ángulo θ . Delante de la ranura de recepción se coloca un filtro que tiene por finalidad suprimir el espectro $K\beta$ de la radiación (Figura 5).

Los impulsos recibidos por el contador son a su vez, amplificados por un circuito electrónico y transformados en corriente eléctrica por medio de una serie de dispositivos que permiten medir y/o graficar la intensidad de las difracciones producidas por los planos interatómicos de la muestra para cada valor angular de 2θ .

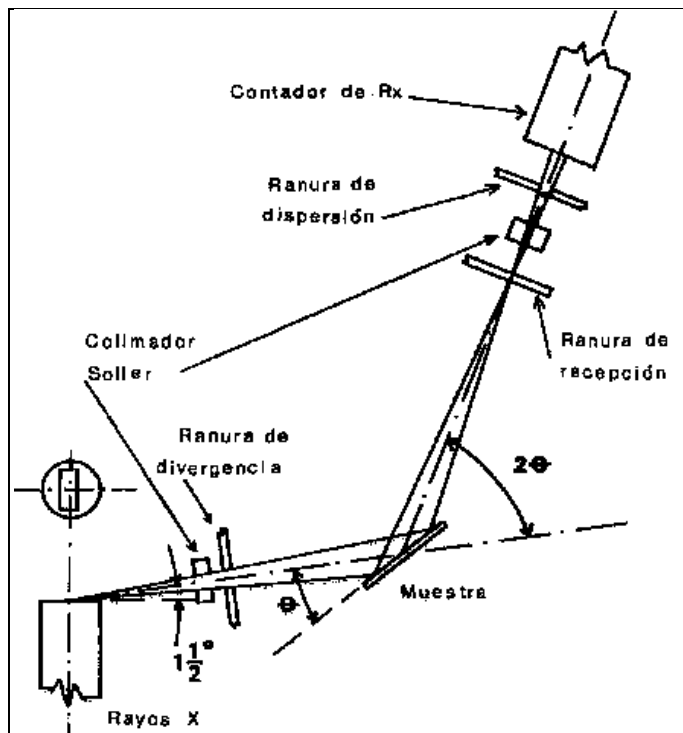


Figura 5: Esquema de un difractómetro de polvos.

Este método permite, además de la identificación de las sustancias cristalinas, determinar constantes cristalográficas tales como parámetros de celda, así como hallar los índices de los planos cristalinos difractados. Puede también utilizarse para el análisis cuantitativo de fases mineralógicas cristalinas.

Identificación de sustancias cristalinas mediante difracción de rayos X.

Una fase cristalina dada siempre produce un patrón de difracción característico, bien esté en estado puro o como constituyente de una mezcla. Este hecho es la base para el uso de la difracción como método de análisis químico. El análisis cualitativo se realiza mediante la identificación del patrón de esa fase. Para la identificación cualitativa se usan diversas bases de datos cristalográficas. Una de las bases de datos más utilizadas es la *Powder Diffraction File* (PDF)² del *International Centre for Diffractions Data*³ (ICDD). Esta base de datos

² http://www.icdd.com/products/technicalbulletins/PDF-4_Technical_Bulletin.pdf

³ <http://www.icdd.com/>

contiene los datos de “*d*” distancias interplanares e intensidades relativas además de información cristalográfica y bibliográfica para gran cantidad de fases crist. de materiales inorgánicos, minerales, productos farmacéuticos, etc. En la figura 6 se muestra una ficha extraída de la mencionada base de datos.

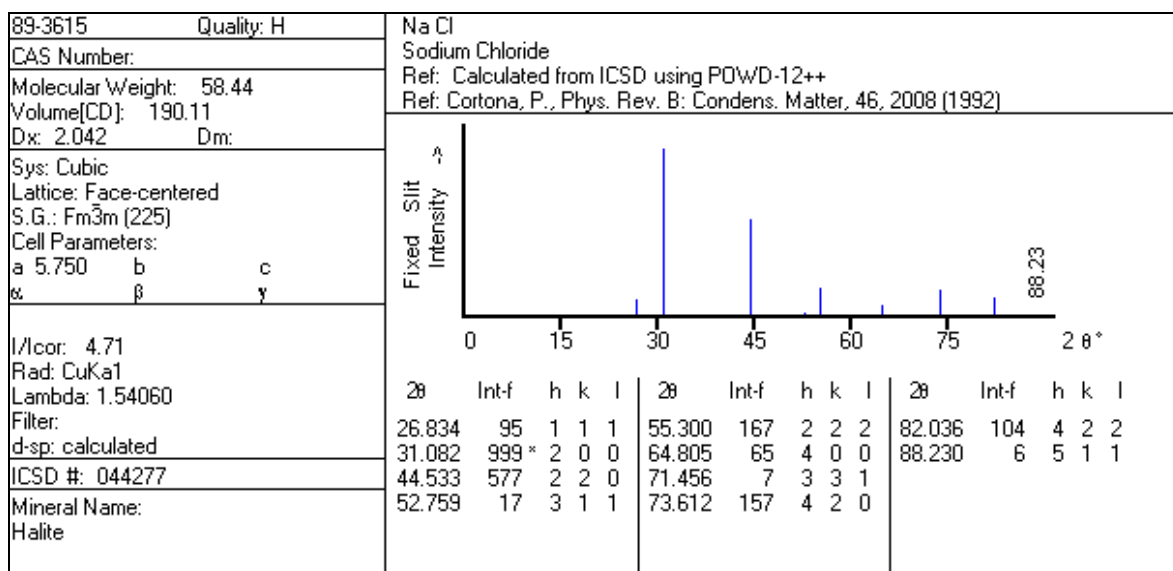


Figura 6: Ficha N° 89-3615 del NaCl extraída de la base de datos PDF.

En estas fichas encontramos en la parte superior el número de identificación de la ficha, el nombre del compuesto informado y los autores que lo reportaron. A la izquierda encontramos datos de la estructura: sistema cristalográfico, grupo espacial, parámetros de celda, volumen, etc. y debajo los datos de la medida: la fuente usada y la longitud de onda. En la parte principal encontramos un esquema del patrón de difracción y debajo las posiciones en 2θ , las intensidades relativas y los índices de Miller correspondientes a cada difracción.

En una mezcla de compuestos cada fase cristalina presente va a contribuir al patrón de difracción de rayos X global. En química preparativa de materiales esto puede utilizarse para identificar el grado de avance de una reacción y la pureza del producto. La difracción de rayos X también puede utilizarse para identificar impurezas, bien sean reactivos que no han reaccionado completamente o subproductos de reacción. Sin embargo esto tiene una limitación: la impureza debe ser cristalina, además la capacidad para detectar una impureza depende de la capacidad de ésta para dispersar la radiación y eso depende de *Z*.

La identificación de especies a partir de su figura de difracción de polvo cristalino se basa en la posición de las líneas (en términos de θ o 2θ) y de sus intensidades relativas. Es

necesario obtener los valores del ángulo 2θ (eje de abscisas) de cada reflexión, así como su intensidad (altura). Luego se calcula para cada uno de ellos los valores de espaciado d_{hkl} obtenidos, a partir de los valores de 2θ , mediante la expresión de Bragg ($2 d \sin\theta = n\lambda$ para obtener los difractogramas se ha empleado radiación $K\alpha$ de Cu, $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$).

Con los valores de espaciado de las tres reflexiones más intensas se puede consultar la base de datos viendo cual es la que más se ajusta a nuestra sustancia problema y confirmando con el resto de las reflexiones medidas. Actualmente las bases de datos contienen programas de búsqueda donde el operador recoge los datos del patrón de difracción, luego selecciona las difracciones correspondientes y el programa realiza una búsqueda automática en la base de datos mostrando las fases que mas se ajustan.

PARTE PRÁCTICA

Se realizará el difractograma a una muestra desconocida. Esta será previamente molida en mortero de ágata y colocada en el portamuestra.

Una vez hecha la corrida, grafique el diagrama de polvos, Intensidad vs 2θ , y vuelque los datos obtenidos en la siguiente tabla:

2θ	θ	d	$h k l$

ACTIVIDAD

- Complete el cuadro tomando del difractograma los valores de 2θ . Calcule los valores de espaciamiento y complete la tabla.
- Compare los datos obtenidos con las fichas de la Base de Datos entregadas e identifique las fases que componen la mezcla.
- **Resuelva los siguientes problemas:**

Problema N°1: Corrosión del Bronce¹

Es considerado bronce a toda aleación metálica de cobre y estaño, en la que el primero constituye su base y el segundo aparece en una proporción del 3 al 20 %. Dentro de sus aplicaciones actuales es usado en partes mecánicas resistentes al roce y a la corrosión, en instrumentos musicales de buena calidad como campanas, gongs, platillos de acompañamiento, saxofones, y en la fabricación de cuerdas de arpas, guitarras y pianos.

En el presente trabajo se compara la corrosión de dos broncees uno con un 3% y otro con 7% en Sn con una lluvia ácida y sumergido en ácido sulfúrico o nítrico.

En la Figura 7 se muestran los patrones de Difracción de Rayos X de los diferentes broncees con los diferentes tratamientos:

Problema:

- 1) Dados los patrones de Difracción y haciendo uso de las fichas de las base de datos identificar los componentes de cada uno de los broncees atacados.
- 2) Estimar cualitativamente las relaciones de cada una de dichas fases para cada caso.
- 3) Concluir acerca de la resistencia de cada bronce frente a los diferentes ácidos.

Problema N°2: Amonitas²

Los fósiles de un molusco marino nautilo son comúnmente conocidos como amonitas. Se cree que el nombre se deriva de su forma espiral, la cual es muy parecida al gorro de cuerno de carnero del rey egipcio, Amón. La Figura 8 presenta el interior de las mitades troceadas (izquierda), al igual que la superficie interior y exterior (derecha) de un fósil de amonita.

Las amonitas presentan una gran variedad de estilos, tamaños, y colores. Sus clasificaciones se basan en las estructuras de la espiral (cámaras en espiral llamadas camarae) y las características exteriores. Las diferentes formas y características parecen ser relacionadas con diferentes épocas históricas. Esto es de gran importancia, ya que los paleontólogos pueden usar la presencia de órdenes y subórdenes específicos en los sedimentos como marcadores biológicos de diferentes épocas geológicas.

La difracción de Rayos X puede ser usada como un método no-destructivo para determinar la composición de las fases de los fósiles de amonitas y los sedimentos que las rodean. La Figura 9 presenta un patrón de difracción de una amonita.

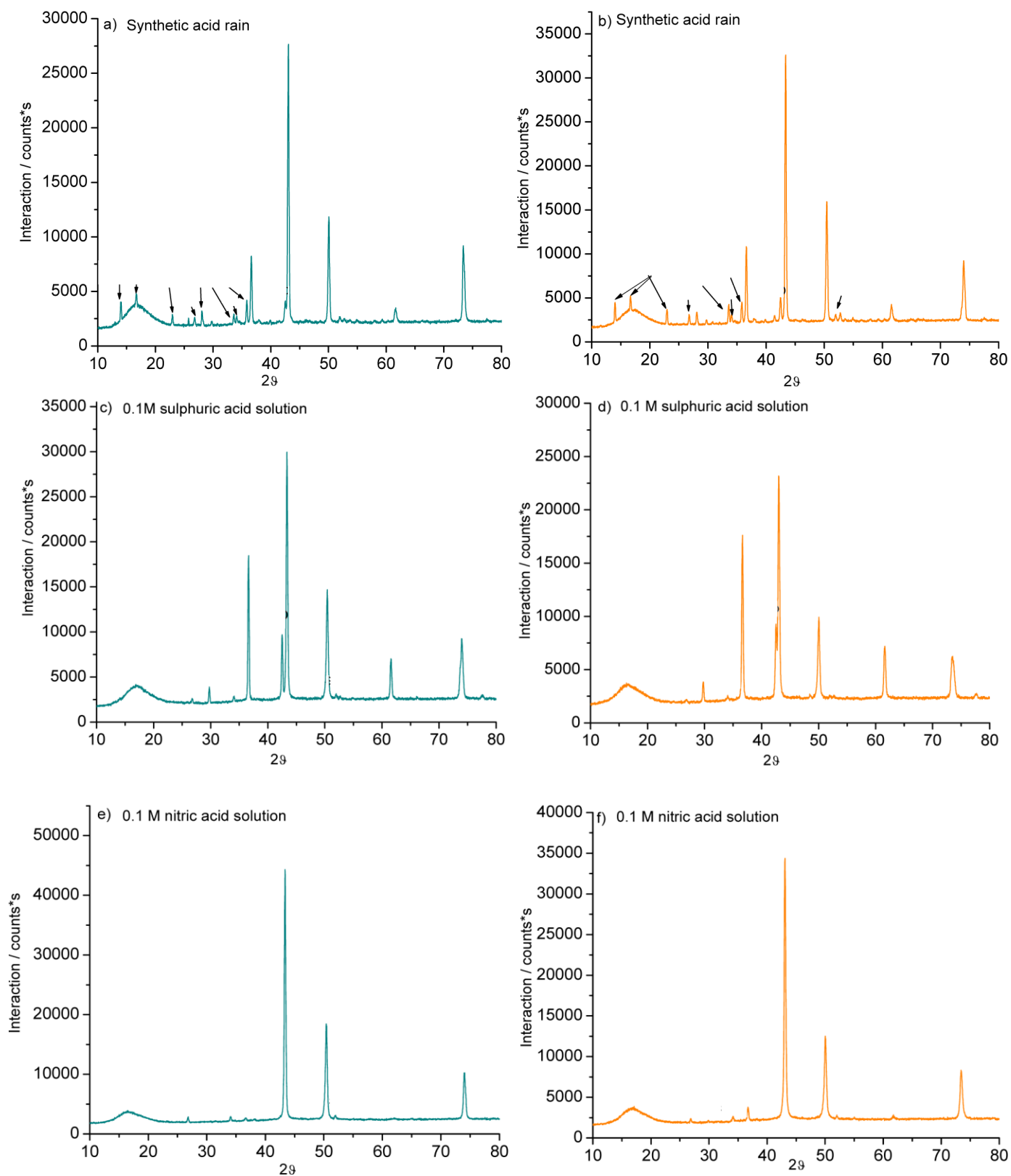


Figura 7: a), c) y e) Bronce 3% Sn; b), d) y f) Bronce 7% Sn

Problema:

- 1) Dados el patrón de Difracción y haciendo uso de las fichas de las base de datos identificar los componentes de la amonita.
- 2) Estimar cualitativamente las relaciones de cada una de dichas fases para cada caso.



Figura 8: Fotografía de una amonita cortada para DRX.

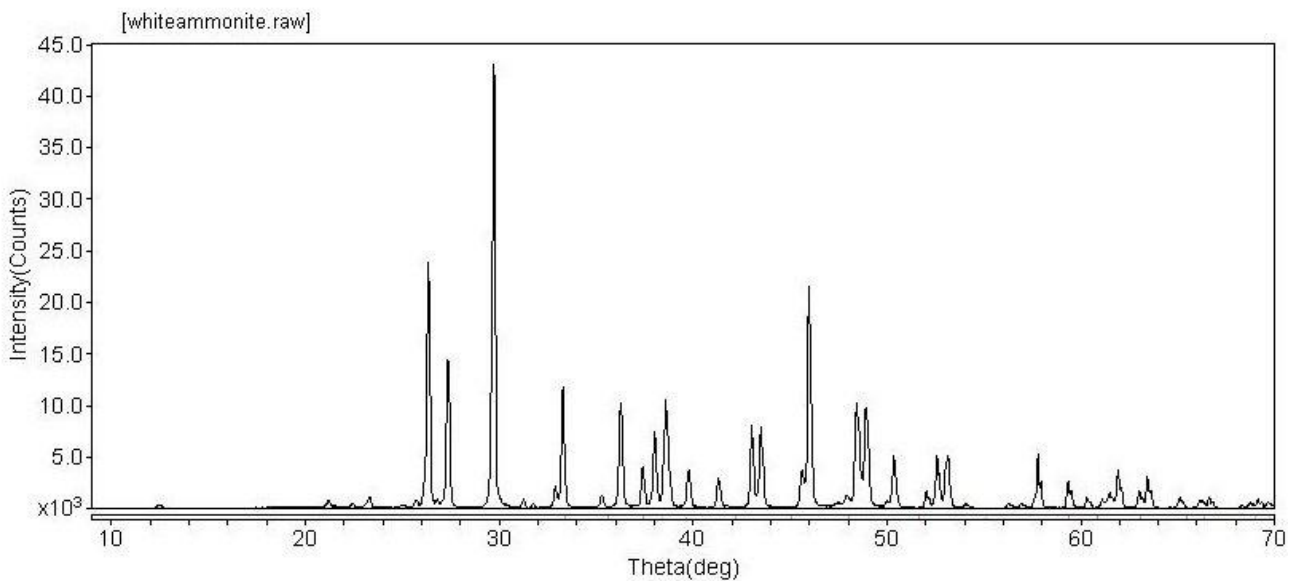


Figura 9: Patrón de difracción de una amonita.

Problema N° 3 Esquisto vs. Pizarra²

El esquisto y la pizarra son materiales metamórficos que, aunque no son iguales, son usados indistintamente. Muchos de los materiales vendidos hoy en día para el paisajismo (losas, muros de contención) y la construcción (pizarrones, tejas, mesas para albercas, etc) son

llamados “pizarra” cuando, en realidad, son esquisto. Este material, de calidad inferior, está compuesto de sedimentos parecidos a la arcilla compactados en capas delgadas y desmenuzables. Puede contener altas cantidades de cuarzo, feldspatos, sílice amorfa, pirita, y minerales de arcilla: Illita, clorita caolinita y esmectita (montmorillonita). La arcilla de esmectita es un componente altamente absorbente que se puede hinchar y llegar a tamaños mucho más grandes que su tamaño normal, lo cual la hace perder fuerza (resistencia). Por otra parte, la pizarra es mucho más resistente y no absorbe agua. En general, la pizarra es mucho más fuerte que el esquisto. Los esquistos, materiales mucho más baratos, pueden ser vendidos como pizarra a precios más altos, pero siguen teniendo menos resistencia y durabilidad que la pizarra. Mediante Difracción de Rayos X se puede efectuar mediciones de una pieza de “pizarra” para averiguar si de verdad. Figura 10.

Problema:

- 1) Dados el siguiente patrón de Difracción y haciendo uso de las fichas de las base de datos identificar los componentes de esta fase.
- 2) Estimar cualitativamente las relaciones de cada una de dichas fases para cada caso.
- 3) Indique si corresponde a una pizarra a un esquisto.

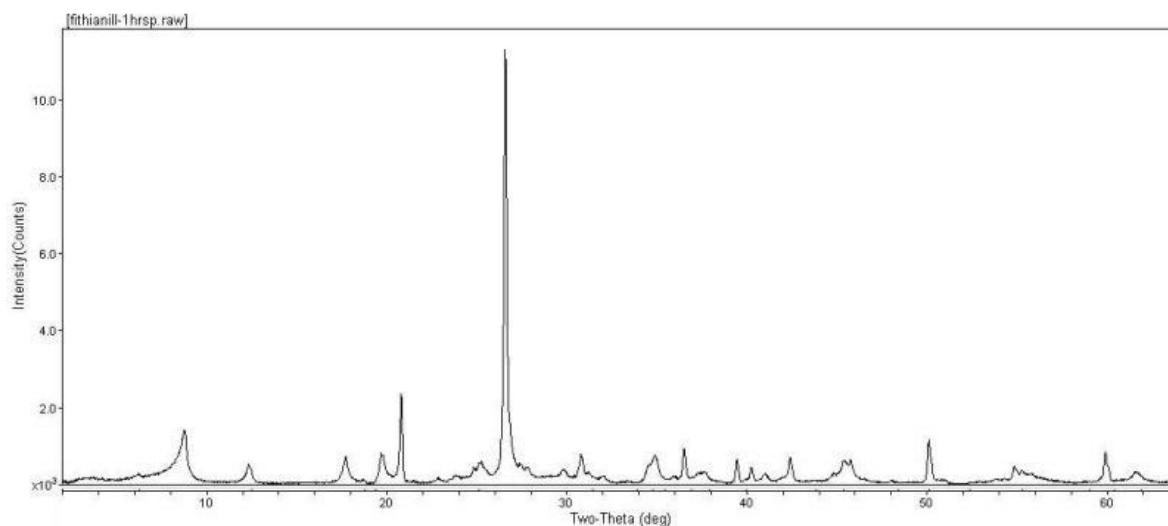


Figura 10: Patrón de difracción de una muestra de losa.

Problema N°4 Glaseado de un pastel

¿Por qué sabe tan bueno tu pastel? La industria de ciencias de alimentos utiliza diversos ingredientes para obtener los sabores y texturas deseadas. Además monitorean la composición de sus productos para asegurarse de que continúen sabiendo, oliendo, y viéndose deliciosos.

De las muchas técnicas analíticas que usan para el control de calidad, la Difracción de Rayos X es, probablemente, una de las menos anunciadas y más usadas. Esta técnica es usada para todo: identificación de compuestos; control de calidad; cuantificación; hasta para medir la calidad cristalina. Las composiciones y combinaciones del azúcar y otros endulzantes son secretos muy guardados, y pueden dictar éxito o fracaso del producto. Al igual, la composición de los azúcares y su grado de cristalización afectan significativamente el tiempo de conservación. El análisis por DRX asegura que el producto cumpla con los estándares de la compañía y las regulaciones federales. En la Figura 11 se muestra un patrón de difracción del glaseado de una dona.

Problema:

- 1) Dado el siguiente patrón de Difracción y haciendo uso de las fichas de las base de datos identificar los componentes de esta fase.
- 2) Estimar cualitativamente las relaciones de cada una de dichas fases para cada caso.

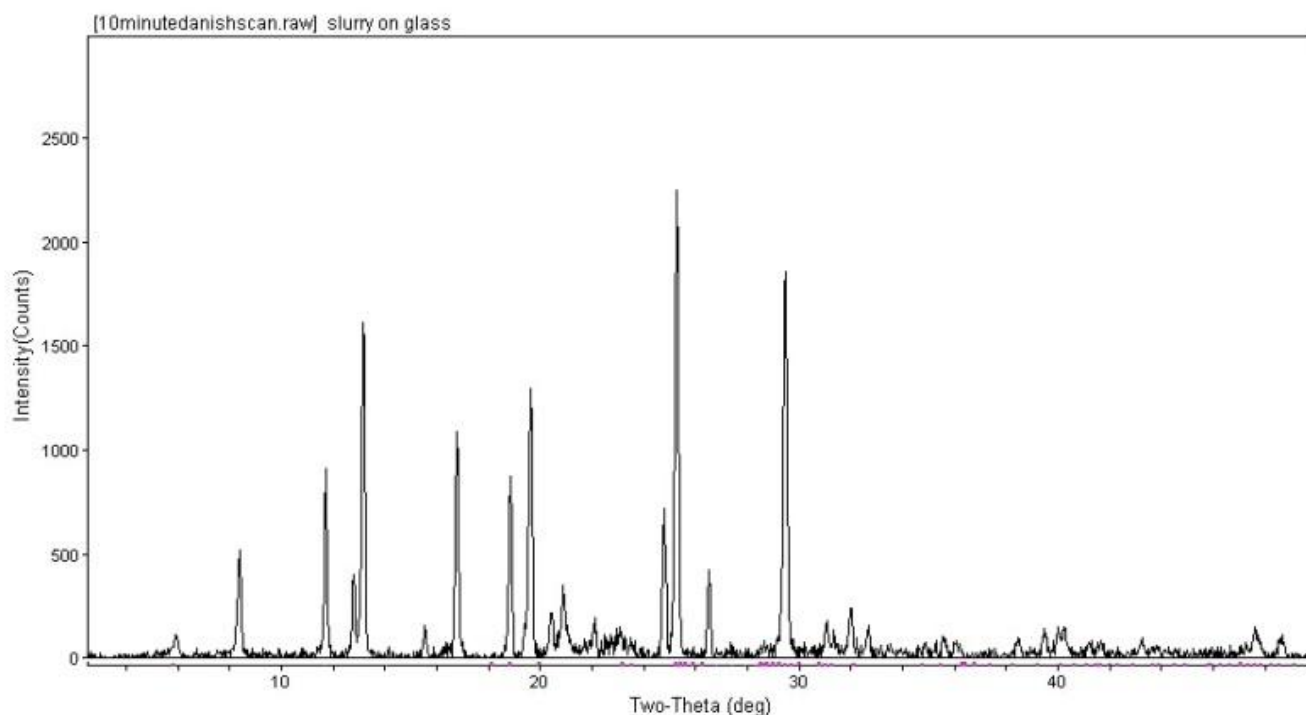


Figura 11: Patrón de difracción del glaseado de una dona.

Problema N° 5 Analgésico²

La Figura 12 presenta un patrón de difracción de un analgésico de marca conocida, una medicina para el dolor de cabeza de venta libre . Usando el sistema de Difracción de Rayos X fácilmente se pueden determinar los componentes individuales.

Problema:

- 1) Dado el siguiente patrón de Difracción y haciendo uso de las fichas de las base de datos identificar los componentes de esta muestra.
- 2) Estimar cualitativamente las relaciones de cada una de dichas fases para cada caso.
- 3) Indique de que tipo de medicamento se trata.

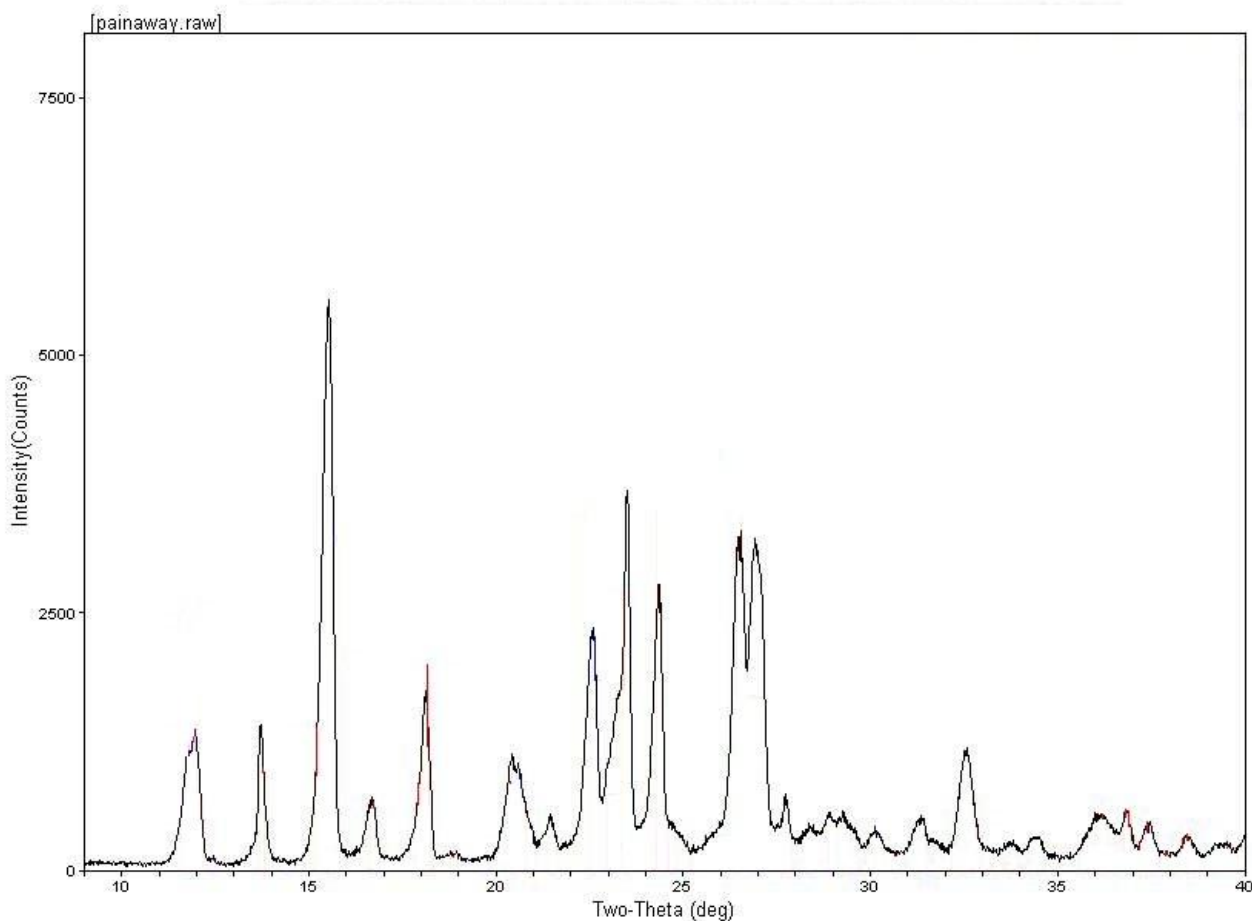


Figura 12: Patrón de difracción de un medicamento.

Referencias

¹ Liliana Gianni, Giovanni E. Gigante, Mauro Cavallini and Annemie Adriaens. “Corrosion of Bronzes by Extended Wetting with Single versus Mixed Acidic Pollutants” *Materials* 2014, 7(5), 3353-3370; doi:10.3390/ma7053353.

² <http://www.rigaku.com/es>

BIBLIOGRAFÍA

- C. Housecroft y A. Sharpe, “Química Inorgánica” Pearson Educación S. A, Madrid, 2006, 2da edición.
- F. A. Cotton y G. Wilkinson, “Química Inorgánica Avanzada”. 4ª Ed., Limusa, México, 1990.
- D. Bedlivi y E. Arcidiacono, “Introducción a la determinación de minerales por difracción de rayos X” (1978).
- Klug and Alexander. “X-ray diffraction procedures”. A Wiley Interscience Publication. (2000)

B. ESPECTROS DE ABSORCION DE COMPLEJOS

OBJETIVOS

- ✓ Iniciarse en el uso de la espectroscopia UV-Visible.
- ✓ Determinar relaciones estructura-propiedades (desdoblamiento-color-espectro) de complejos.
- ✓ Manejar los Diagramas de Orgel.

INTRODUCCIÓN TEÓRICA

Cuando la radiación de la zona UV-Visible del espectro incide sobre una sustancia puede producirse absorción. Dados los valores de energía correspondientes a los fotones UV-Visible, la absorción en estas zonas del espectro suele estar asociada a la transición de electrones entre orbitales de las últimas capas, con lo que esta espectroscopia nos proporciona información fundamental para conocer la estructura electrónica de la materia. La absorción suele producirse sólo a determinadas longitudes de onda a lo largo de la zona UV-Visible debido a que sólo algunos fotones tienen la energía adecuada para provocar la transición electrónica, de manera que si analizamos la luz que atraviesa la muestra obtenemos lo que se llama un espectro de absorción.

Hay que tener en cuenta que a cada nivel electrónico le corresponden diferentes niveles vibracionales, con energías ligeramente diferentes, y que la absorción puede producirse entre cualesquiera de esos subniveles, por lo que la absorción no se produce a una frecuencia exacta, sino que aparece lo que se llama una banda de absorción. El espectro es un conjunto de bandas de absorción, más o menos anchas. Se trata de un fenómeno complejo; por ejemplo, cuando una sustancia absorbe sólo una determinada zona del espectro, nosotros percibimos el color complementario.

La medida de los espectros se realiza con los espectrofotómetros. Constan básicamente de una fuente de luz blanca (con todas las longitudes de onda), un monocromador, que permite separar la luz blanca en sus diferentes componentes, y uno o varios detectores para medir la intensidad de la luz que llega. Las muestras líquidas suelen colocarse en cubetas transparentes de plástico, vidrio o cuarzo. En primer lugar se coloca la cubeta con el disolvente sin la muestra y se mide la radiación incidente. Después se mide con la muestra y obtenemos el espectro característico de la muestra, que es de donde extraemos la información.

Los parámetros que suelen emplearse para cuantificar la transmisión y absorción son:

Transmitancia: $T = I/I_0 \times 100$ (unidades de %)

Absorbancia: $A = \log_{10} (I_0/I) = \log_{10} (100/T)$ (unidades de absorbancia)

Cuando se trabaja con muestras diluidas de la sustancia que absorbe, se cumple que la absorbancia es proporcional a la concentración de la sustancia absorbente (C), esto es, se cumple la Ley de Lambert-Beer:

$$A = \epsilon \cdot C \cdot l$$

donde A es la absorbancia, l es la distancia recorrida por la luz dentro de la muestra (paso óptico, a menudo son cubetas de 1cm), y ϵ es la capacidad intrínseca de una molécula para absorber una determinada longitud de onda (absortividad molar).

Esta proporcionalidad permite determinar la concentración de una sustancia mediante medidas espectrofotométricas de forma sencilla.

PARTE PRÁCTICA

- 1) a. Prepare 50 mL de solución 0,1 M de CuSO_4 y 50 mL de solución 0,1 M de NiCl_2 .
 b. Tome 10 mL de cada una de ellas y adicione 20 mL de NH_3 concentrado; completar con H_2O a 50 mL.
- 2) Registre los espectros de absorción de los complejos preparados entre 400 y 900 nm.

ACTIVIDAD

- Con los espectros de absorción obtenidos, calcule:
- ϵ , coeficiente de extinción molar ($\text{l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) para $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$.
- Explique en términos de Russell-Saunders y los diagramas de Orgel los espectros obtenidos; calcule los símbolos espectroscópicos y analice el diagrama correspondiente. Detalle las transiciones permitidas.
- Δ_o para todos los complejos y exprese su valor en cm^{-1} , kcal/mol y kJ/mol.
- Justifique el cambio de color producido al cambiar los ligandos, analice sobre la base de una carta de colores.
- ¿A qué se debe la asimetría que presenta la banda en los complejos de cobre? (piense si el llenado del subnivel eg es simétrico).
- Prediga justificando cuál sería el espectro a obtener de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Solicite al personal los espectros de dichos complejos y justifique el color.
- Explique porque la banda central en el espectro de níquel se desdobla. Busque en bibliografía.

Unidades y factores de conversión

$$1\text{nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10^{-7} \text{ cm}$$

$$1\text{kK} = 1000 \text{ cm}^{-1}$$

$$1 \text{ kcal/mol} = 4,184 \text{ kJ/mol} = 0,35 \text{ kK}$$

$$h = 6,6262 \cdot 10^{-37} \text{ KJ. s}$$

$$c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm/s}$$

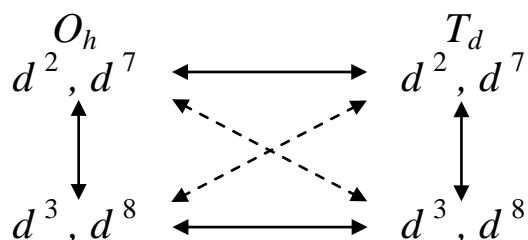
Cálculo de Δ_o

d^1, d^4, d^6, d^9 (O_h y T_d) máximo de la única banda

d^3, d^8 (O_h) y d^2, d^7 (T_d) máximo de la banda de menor energía

d^2, d^7 (O_h) y d^3, d^8 (T_d) diferencia de los máximos entre la primera y la tercera banda

Relación de inversión de términos entre O_h y T_d



←-----→ se mantiene la forma de calculo

←—————→ se invierte la forma de calculo

BIBLIOGRAFÍA

- C. Housecroft y A. Sharpe, "Química Inorganica" Pearson Educación S. A, Madrid, 2006, 2da edición.
- F. A. Cotton y G. Wilkinson, "Química Inorgánica Avanzada". 4ª Ed., Limusa, México, 1990.

C. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

La región infrarroja se encuentra en el espectro electromagnético ubicada entre las zonas visible y de microondas, dividiéndose en tres partes: IR cercano (al visible), medio y lejano, de los cuales abordaremos el estudio de la zona media.

El intervalo de la longitud de onda (λ) del infrarrojo medio comprende el rango entre 2,5 y 45 μm , o bien su inversa en números de onda ($\bar{\nu}$) que va entre 4000 y 225 cm^{-1} . Como puede observarse $\bar{\nu}$ es inversamente proporcional a λ . Esto se desprende de la relación:

$$E = h\nu \Rightarrow \nu = c/\lambda \Rightarrow \bar{\nu} = 1/\lambda$$

donde E es la energía del fotón, h la constante de Planck, ν la frecuencia, λ la longitud de onda y $\bar{\nu}$ número de onda.

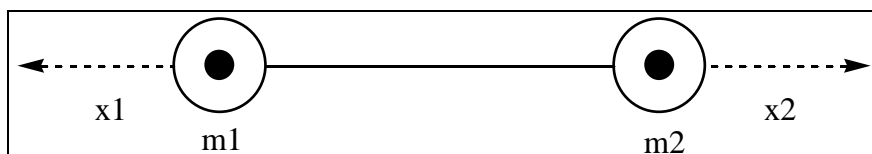
Es decir que la energía de absorción es directamente proporcional a la frecuencia y por ende al número de onda, e inversamente proporcional a la longitud de onda.

La energía en este rango del espectro electromagnético es la responsable de afectar a las energías vibracionales y rotacionales de las moléculas.

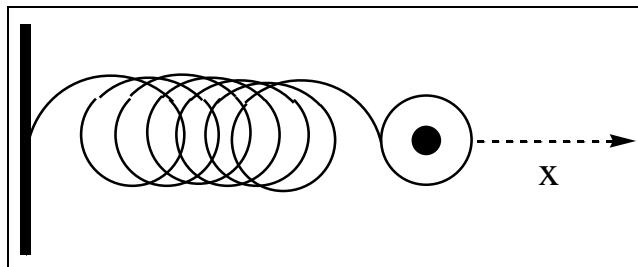
Una molécula posee diferentes niveles energéticos que tienen que ver con los grados de libertad traslacional, rotacional y vibracional. Nos importa ahora analizar los vibracionales. Dentro de una transición electrónica cuya energía corresponde a la zona visible del espectro, están incluidas las vibracionales y rotacionales.

La molécula puede cambiar de nivel vibracional y efectuar una transición, para lo cual necesita una cierta energía que como hemos visto anteriormente, corresponde a la zona del infrarrojo del espectro electromagnético.

Supongamos el caso más simple de una molécula diatómica:



Lo más simple es considerar que los átomos de masa m_1 y m_2 se mueven uno con respecto al otro en un movimiento armónico simple, semejante a un resorte, cumpliendo con las leyes de Hooke y de Newton:



Newton: $F = m.a. = m.d^2x/dt^2$

Hooke: $F = -f.x$

en este caso donde las dos masas se mueven definimos $x = x_1 + x_2$ y la media de las masas se define como masa reducida $\mu = m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2)$

Teniendo en cuenta estas definiciones e igualando ambas leyes:

$$F = \mu \cdot d^2x/dt^2 = -f \cdot x$$

donde f se define como constante de fuerza y da idea de la resistencia a la deformación, por lo tanto a mayor fuerza del enlace más alta será la constante de fuerza.

La ecuación diferencial anterior admite una solución general de cuya expresión puede inferirse la expresión de la energía o frecuencia como

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot c} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad \text{ó} \quad \nu = \frac{1}{2 \cdot \pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad \text{ó} \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot c} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

De esta expresión se deduce que la energía que se necesita para que un enlace vibre, depende directamente de la fuerza de unión (f) entre los átomos involucrados e inversamente de la masa reducida del sistema (μ). De esta forma podemos concluir que moléculas con uniones muy fuertes absorberán energía a altas frecuencias (o números de onda), y, mientras menores sean las masas, absorberán a mayores frecuencias.

Los cálculos de esta constante f a partir de datos experimentales de las frecuencias observadas en los espectros de infrarrojo (IR) permite inferir sobre el orden del enlace covalente y las contribuciones π en los mismos. Por ejemplo C - O; C=O; etc.

El tratamiento mecánico-cuántico de las vibraciones conduce a la solución de la ecuación de onda correspondiente dando el valor de la energía:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot c} \sqrt{\frac{f}{\mu}} (v + 1/2)$$

donde v es el número cuántico vibracional y las transiciones energéticas para que la molécula vibre se realizan si $v + 1$ desde el nivel fundamental $v = 0$. Cuando la transición es desde $v = 0$ a $v = 1$ la transición se llama *vibración fundamental o normal*. La regla $v + 1$ no se cumple estrictamente y pueden observarse en los espectros transiciones con $v + 2, 3, \dots$ de menor intensidad y que se denominan *sobretonos*. Las transiciones entre estados excitados desde un

$\nu > 0$ se denominan *bandas calientes*. Habitualmente se analizan las vibraciones fundamentales o normales.

La interacción de radiación con la molécula implica la acción del campo eléctrico de la radiación infrarroja sobre el dipolo molecular en la dirección del vector eléctrico de la radiación produciendo una energía potencial adicional $E_x \cdot \mu_x$ (μ_x es el momento dipolar). De esta manera por mecánica cuántica puede demostrarse que para que una vibración sea activa y pueda visualizarse en el espectro de infrarrojo debe producir una modificación del dipolo (*momento dipolar no nulo*).

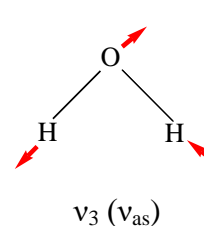
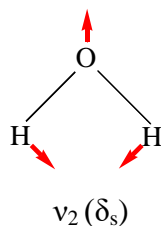
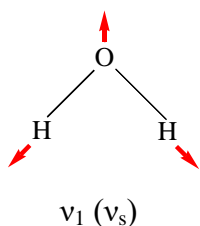
Tienen $\mu_x \neq 0$, mayor o menor según la diferencia de electronegatividad entre los dos átomos. Entonces al vibrar, μ_x varía y emiten radiación electromagnética. También absorben en presencia de la radiación de la energía apropiada. Dan lugar a una banda de absorción en el espectro infra-rojo, de una ν dada.

H₂, O₂, N₂, F₂ Moléculas diatómicas homonucleares

No tienen momento dipolar permanente ($\mu_x = 0$) pues la distribución electrónica del enlace es simétrica respecto del centro del enlace. Al vibrar la molécula sigue siendo $\mu_x = 0$, por lo tanto no hay absorción de radiación electromagnética, porque no hay dipolo oscilante. No presenta bandas en el IR

Resumiendo: *Cuando se irradia un sistema con radiación infrarroja se produce una vibración fundamental desde $\nu = 0$ con la condición de $\nu \pm 1$, siempre que se produzca una modificación en el momento dipolar (dipolo no nulo).*

Cada especie (molécula, ion) tiene distintos modos de vibración de acuerdo a su simetría. Recordemos que las especies pueden clasificarse en solamente 32 grupos puntuales posibles. Analicemos la molécula de agua. Los elementos de simetría que presenta son E, C₂, σ_h y σ_v y por lo tanto pertenece al grupo C_{2v}. Por teoría de grupos a partir de las operaciones de simetría pueden determinarse los modos vibracionales para cada grupo puntual. Para el caso del C_{2v}, al que pertenece agua, existen tres modos fundamentales:



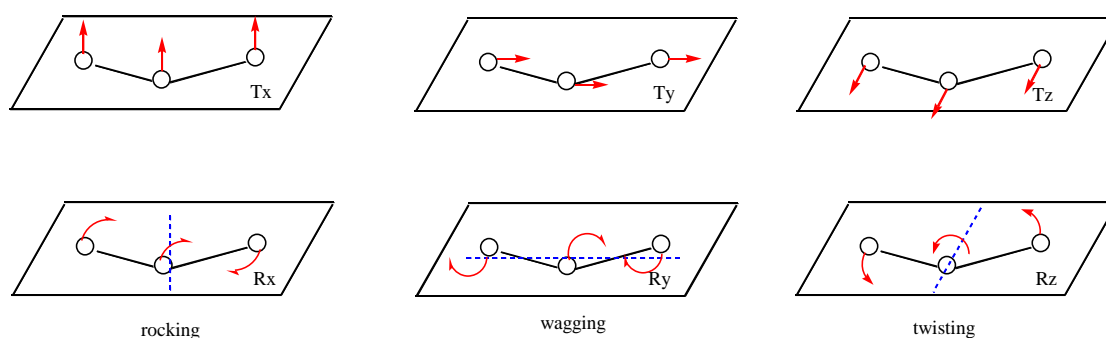
3219 cm^{-1}

1627 cm^{-1}

3445 cm^{-1}

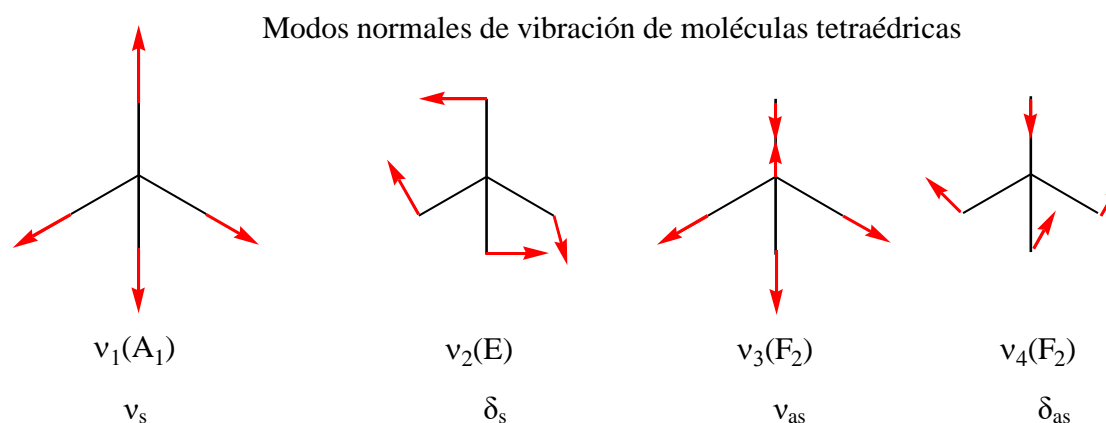
(bending ó scissoring)

Podemos observar que los tres modos producen modificación del momento dipolar y por lo tanto son activos en el espectro de infrarrojo. Estos modos son de estiramientos de la unión en forma simétrica o antisimétrica (“stretching”) o de deformación angular que también puede ser simétrica o antisimétrica (“bending” ó “scissoring”). Los modos de estiramiento aparecen siempre a mayores frecuencias que los de deformación angular. Existen otros modos de vibración, además de los estiramientos y deformaciones angulares, que se presentan a menores frecuencias y que se los denomina *modos libracionales* (*rocking*, *wagging*, *twisting*).



Generalmente los modos antisimétricos son activos en el espectro IR ya que modifican el momento dipolar. Existe una espectroscopia vibracional complementaria de la IR, denominada Raman con otras reglas de selección y para la cual los modos activos son los simétricos.

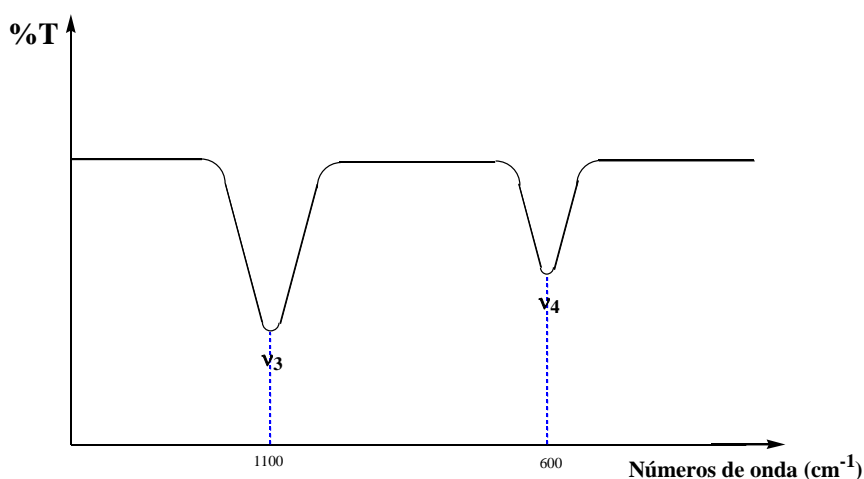
Observemos los modos vibracionales para una especie con simetría tetraédrica como son CH_4 , $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, SO_4^{2-}



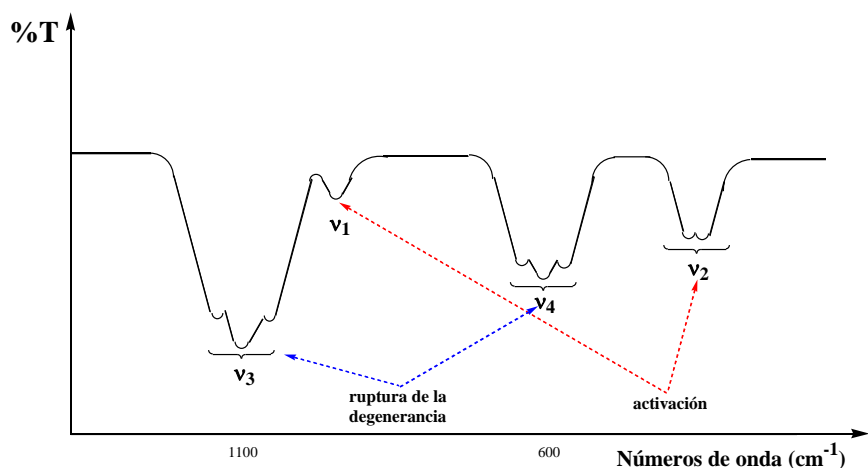
Aquellos modos que deforman el momento dipolar (modos antisimétricos) son activos en el espectro IR: ν_3 (ν_{as}) y ν_4 (δ_{as}).

La interpretación del espectro de un sólido no resulta sencilla ya que existen interacciones diversas en la red cristalina y la simetría de los iones está afectada. Así por ejemplo el espectro del ion SO_4^{2-} libre muestra sus dos modos activos ν_3 (ν_{as}) y ν_4 (δ_{as}). Cuando este ion está ocupando sitios en la red se produce una disminución de simetría desde el grupo puntual T_d (tetraédrico del ion libre) y responde a la actividad que le determina estos sitios. Así activación de modos y ruptura de degenerancia de modos degenerados puede observarse. En la siguiente Figura vemos una representación de lo que es el espectro del ion sulfato libre y en una red cristalina con disminución de simetría.

Compuesto	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
SO_4^{2-}	983 cm^{-1}	450 cm^{-1}	1105 cm^{-1}	611 cm^{-1}

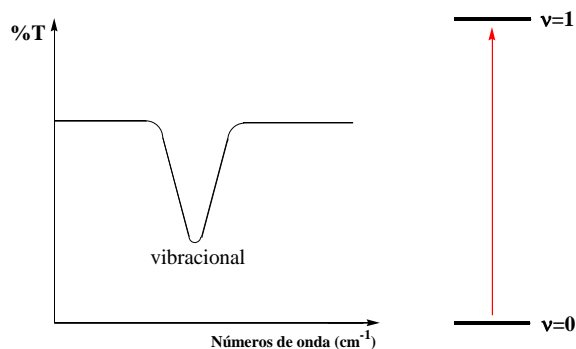


Ion libre

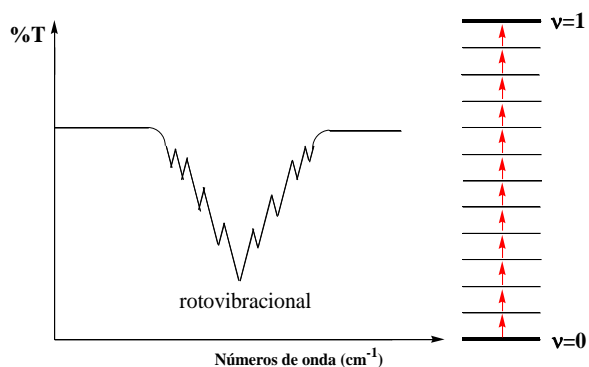


Ion en la red cristalina

Los espectros vibracionales se representan en A ó T% en función del número de onda en cm⁻¹



Si se realiza un espectro infrarrojo de un gas se observa el espectro roto-vibracional ya que están permitidos los grados de libertad vibracionales y rotacionales. En un sólido solo se observan los modos vibracionales.



Instrumental

Dos son las maneras de obtener un espectro de infrarrojo:

a) Espectrómetros de transmisión: Generalmente son de doble haz donde en uno se coloca la muestra y otro de referencia para descontar los modos vibracionales producidos por

el aire. Mediante un mon cromador se selecciona frecuencia por frecuencia que son analizadas por un detector (similar a como se realizan los espectros en la zona del visible).

b) Espectrómetros a transformadas de Fourier: El interferómetro fue descubierto por Michelson en 1891 y posteriormente modificado sobre todo a partir del uso de la radiación láser como haz colimado. La fuente es radiación infrarroja que incide en el interferómetro que divide el haz hacia un espejo fijo y uno móvil que va produciendo distintos tipos de interferencias en función del tiempo. Mediante transformadas de Fourier la función tiempo es transformada en función frecuencia.

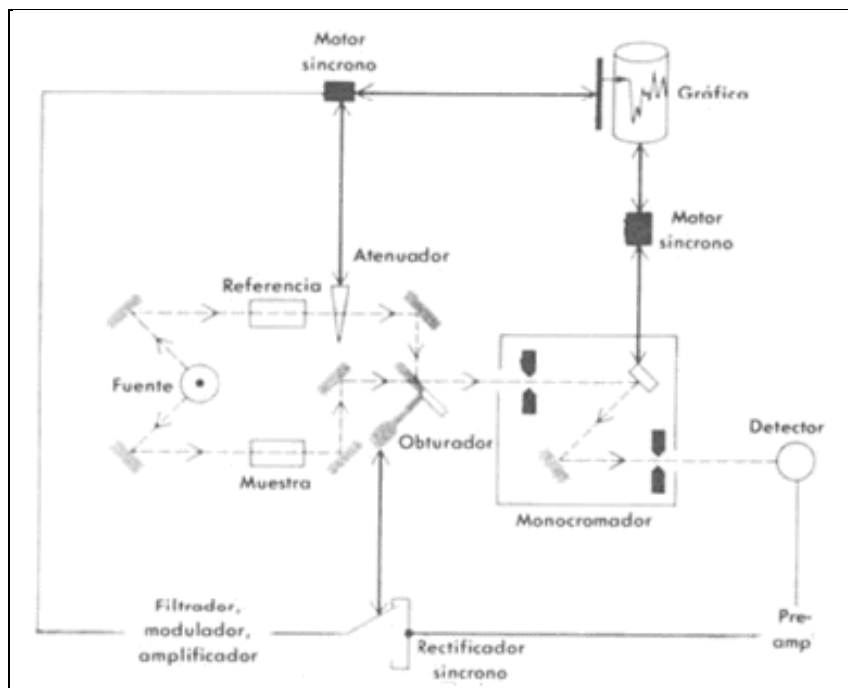


Figura 1: Esquema de un espectrómetro infrarrojo de transmisión.

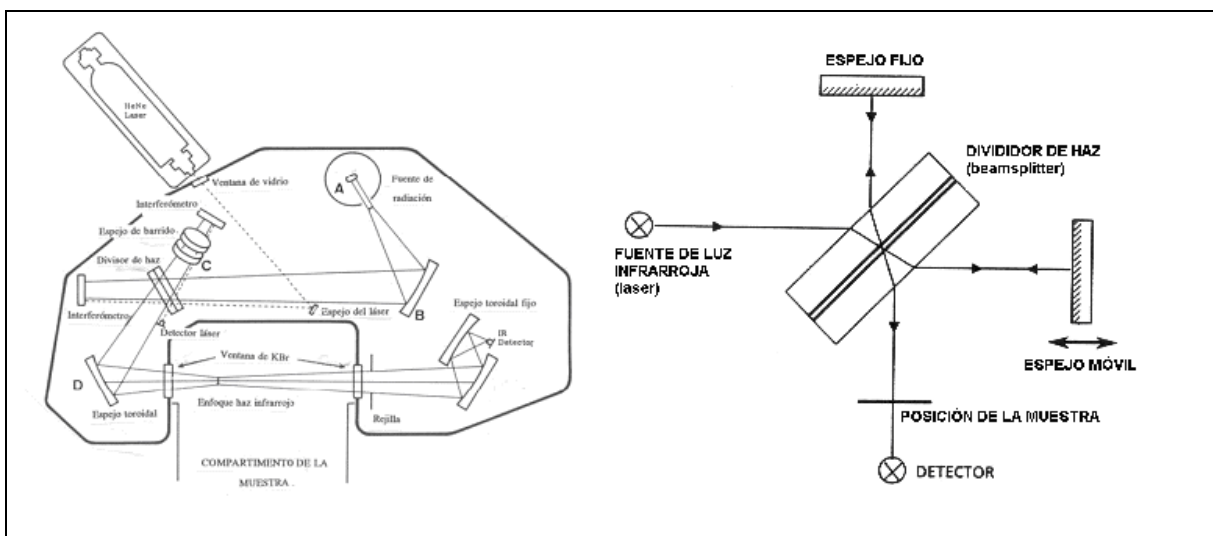


Figura 2: Esquema de un espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier.

PARTE EXPERIMENTAL

Luego de conocer los fundamentos teóricos de esta espectroscopia el alumno observará el instrumental a utilizarse y los distintos accesorios para realizar espectros de gases, líquidos y sólidos. Analizará el espectro roto-vibracional del aire, realizará el espectro de un sólido con la muestra empastillada en KBr, interpretará este espectro fundamentando los desdoblamientos y activaciones observadas.

Preparación de muestras

Las muestras a analizar pueden ser de diverso origen. Las hay gaseosas, líquidas o sólidas.

Para las muestras gaseosas se utiliza una cámara para gases provista de dos ventanas de NaCl (u otro material que absorba poco o a muy bajas frecuencias el IR) y dos robinetes que permiten realizar el vacío en la cámara y posterior toma de muestra.

Para las muestras líquidas existen soportes para ventanas salinas (KBr, NaCl, ZnSe, AgCl, etc.). El tipo de ventana responderá a la necesidad de obtener espectros con muestras de diversa polaridad, sin embargo, uno de los mayores cuidados es que las muestras no presenten ni acidez ni alcalinidad. Entre las ventanas se deposita una gota a partir de una pipeta Pasteur, de tal forma que quede un film líquido de un espesor no mayor a 0,05 mm.

Para las muestras sólidas se realiza un empastillado con un soporte poco activo al infrarrojo en una concentración aproximada al 1%. En este proceso se diluye un miligramo de muestra en 100 mg de KBr por ejemplo, moliéndose y homogeneizándose muy bien. Una vez realizada dicha operación, se procede a colocar el sólido dentro del pastillero, aplicar una determinada presión durante aproximadamente 3 a 5 minutos, para luego extraer la pastilla y medir el espectro.

Para el caso de films poliméricos, generalmente se utiliza un accesorio imantado que permite extender el film, y si el espectro sale muy concentrado se trata de estirar lo más posible hasta que quede una película factible de ser medida. También pueden realizarse suspensiones sobre nujol, parafina, etc. que se depositan sobre porta-muestras transparentes a la radiación infrarroja.

Medición de espectros

En esta experiencia los alumnos aprenderán a preparar muestras por el método del empastillado con KBr, utilizando como muestra $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, K_2CrO_4 y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Antes de cargar la muestra en el equipo, el profesor realizará un espectro “background” para poder restarlo posteriormente a la muestra (proceso que hace el mismo “soft”). Los alumnos analizarán este espectro.

Una vez realizada la pastilla colóquela en el soporte correspondiente del porta muestras del equipo.

Con ayuda del profesor a cargo del práctico realice el espectro IR de la muestra.

ACTIVIDAD

- De acuerdo al espectro obtenido, utilizando bibliografía adecuada, asigne todos los modos vibracionales observados.
 - Realice los mismos pasos para obtener el espectro de K_2CrO_4 y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, ¿qué diferencias observa con respecto al CuSO_4 ?
 - Si observa desdoblamientos de modos vibracionales normales, justifique los motivos por los cuales se observa este fenómeno.
-

BIBLIOGRAFÍA

- C. Housecroft y A. Sharpe, “Química Inorgánica” Pearson Educación S. A, Madrid, 2006, 2da edición.
- F. A. Cotton y G. Wilkinson, “Química Inorgánica Avanzada”. 4ª Ed., Limusa, México, 1990.

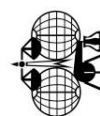


Anexos

IUPAC Periodic Table of the Elements

18																	
2																	
He helium 4.0026																	
17																	
9 F fluorine 18.998																	
16																	
8 O oxygen 15.999 [15.999, 16.000]																	
15																	
7 N nitrogen 14.007 [14.006, 14.008]																	
14																	
6 C carbon 12.011 [12.009, 12.012]																	
13																	
5 B boron 10.81 [10.806, 10.821]																	
12																	
30 Zn zinc 65.38(2)																	
11																	
29 Cu copper 63.546(3)																	
10																	
28 Ni nickel 58.693																	
9																	
27 Co cobalt 58.933																	
8																	
26 Fe iron 55.845(2)																	
7																	
25 Mn manganese 54.938																	
6																	
24 Cr chromium 51.996																	
5																	
23 V vanadium 50.942																	
4																	
22 Ti titanium 47.867																	
3																	
21 Sc scandium 44.956																	
2																	
4 Be beryllium 9.0122																	
12																	
12 Mg magnesium 24.305 [24.304, 24.307]																	
1																	
1 H hydrogen 1.008 [1.0078, 1.0082]																	
3																	
3 Li lithium 6.94 [6.938, 6.997]																	
4																	
4 Be beryllium 9.0122																	
11																	
11 Na sodium 22.990																	
19																	
19 K potassium 39.098																	
20																	
20 Ca calcium 40.078(4)																	
37																	
37 Rb rubidium 85.468																	
38																	
38 Sr strontium 87.62																	
55																	
55-71 lanthanoids																	
56																	
56 Ba barium 137.33																	
87																	
87-103 actinoids																	
88																	
88 Ra radium 226.0254(8)																	
104																	
104 Rf rutherfordium 261.108(8)																	
105																	
105 Db dubnium 262.108(8)																	
106																	
106 Sg seaborgium 263.108(8)																	
107																	
107 Bh bohrium 264.108(8)																	
108																	
108 Hs hassium 265.108(8)																	
109																	
109 Mt meitnerium 266.108(8)																	
110																	
110 Ds darmstadtium 267.108(8)																	
111																	
111 Rg roentgenium 268.108(8)																	
112																	
112 Cn copernicium 269.108(8)																	
113																	
113 Nh nihonium 270.108(8)																	
114																	
114 Fl flerovium 289.108(8)																	
115																	
115 Mc moscovium 288.108(8)																	
116																	
116 Lv livermorium 293.108(8)																	
117																	
117 Ts tennessine 289.108(8)																	
118																	
118 Og oganesson 284.108(8)																	

Key:
 atomic number
Symbol
 name
 conventional atomic weight
 standard atomic weight



INTERNATIONAL UNION OF
PURE AND APPLIED CHEMISTRY

For notes and updates to this table, see www.iupac.org. This version is dated 28 November 2016.
Copyright © 2016 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.

TABLA DE ELECTRONEGATIVIDADES

PREDICCIÓN DEL ENLACE: diferencias de electronegatividades entre los elementos

Se busca primero la diferencia de electronegatividades entre los elementos que forman el enlace. Un criterio general basado en numerosas evidencias experimentales asegura que cuando la diferencia de electronegatividades es mayor que 1,7 el enlace se considera iónico mientras que para valores inferiores será predominantemente covalente. El valor 1,7 corresponde a un enlace tipo covalente polar.

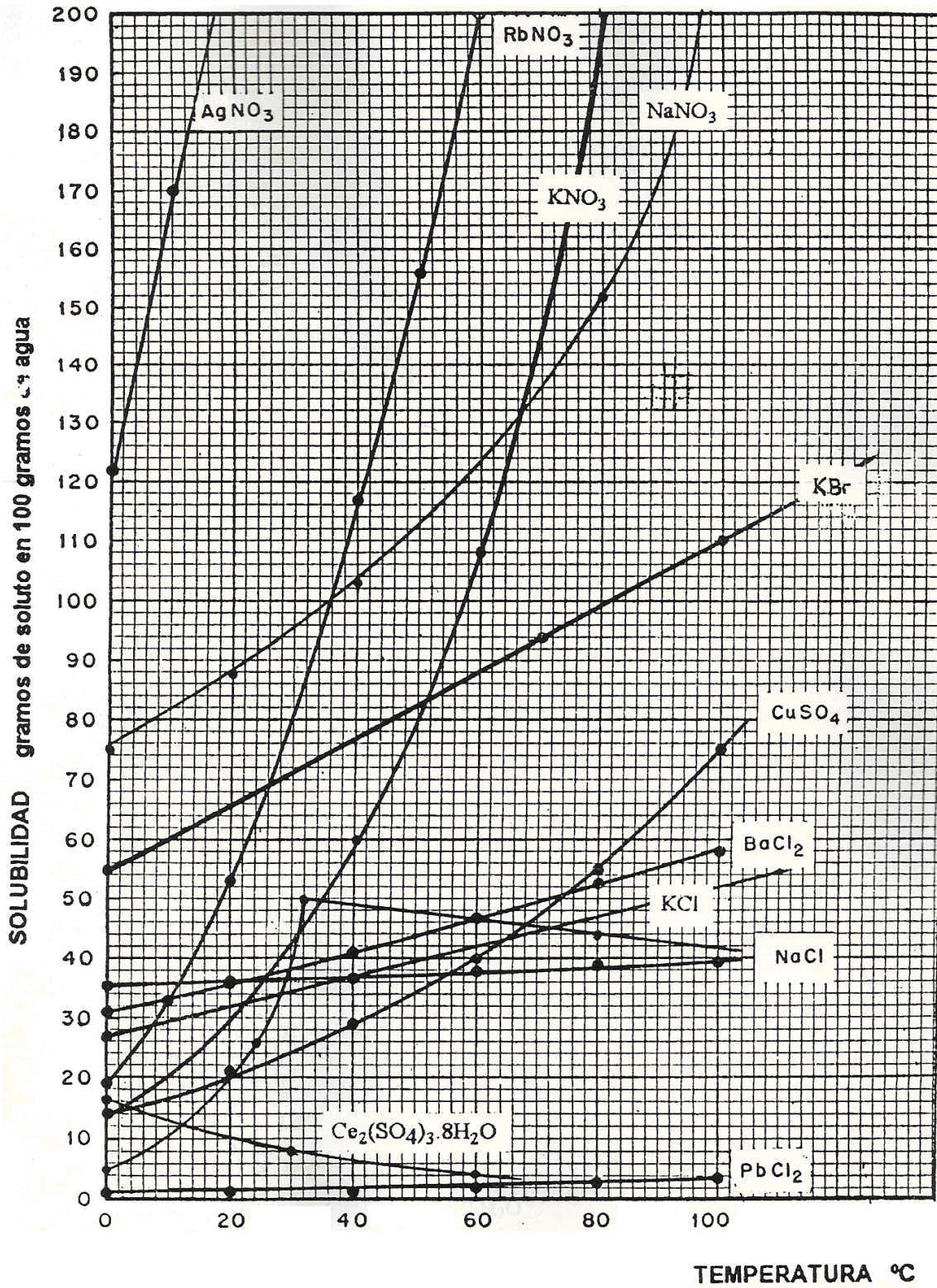
Esta consideración es, por supuesto, una aproximación pero permite calcular el porcentaje de carácter covalente y/o iónico que posee un enlace. Si bien existen otros factores que intervienen, este criterio puede resultar de utilidad.

Porcentaje de carácter iónico de un único enlace químico



Diferencia de electronegatividad	0,1	0,5	1,0	1,5	1,7	2,0	2,3	2,5	3,0	3,2
Porcentaje carácter iónico	0,5	6	22	43	51	63	74	79	89	92

	1																			18								
1	2.1 H 1	2																			13	14	15	16	17	He 2		
2	1.0 Li 3	1.5 Be 4																				2.0 B 5	2.5 C 6	3.0 N 7	3.5 O 8	4.0 F 9	Ne 10	
3	0.9 Na 11	1.2 Mg 12																				1.5 Al 13	1.8 Si 14	2.1 P 15	2.5 S 16	3.0 Cl 17	Ar 18	
4	0.8 K 19	1.0 Ca 20	1.3 Sc 21	1.5 Ti 22	1.6 V 23	1.6 Cr 24	1.5 Mn 25	1.8 Fe 26	1.8 Co 27	1.8 Ni 28	1.9 Cu 29	1.6 Zn 30	1.6 Ga 31	1.8 Ge 32	2.0 As 33	2.4 Se 34	2.8 Br 35											Kr 36
5	0.8 Rb 37	1.0 Sr 38	1.2 Y 39	1.4 Zr 40	1.6 Nb 41	1.8 Mo 42	1.9 Tc 43	2.2 Ru 44	2.2 Rh 45	2.2 Pd 46	1.9 Ag 47	1.7 Cd 48	1.7 In 49	1.8 Sn 50	1.9 Sb 51	2.1 Te 52	2.5 I 53											Xe 54
6	0.7 Cs 55	0.9 Ba 56	La - Lu 57-71	1.3 Hf 72	1.5 Ta 73	1.7 W 74	1.9 Re 75	2.2 Os 76	2.2 Ir 77	2.2 Pt 78	2.4 Au 79	1.9 Hg 80	1.8 Tl 81	1.8 Pb 82	1.9 Bi 83	2.0 Po 84	2.2 At 85											Rn 86
7	0.7 Fr 87	0.9 Ra 88	Ac - Lr 89-103	Rf 104	Db 105	Sg 106	Eh 107	Hs 108	Mt 109	Uun 110	Uuu 111	Uub 112	Uut 113	Uuq 114	Uup 115	Uuh 116	Uus 117											Uuo 118

1.1 La 57	1.1 Ce 58	1.1 Pr 59	1.1 Nd 60	1.1 Pm 61	1.1 Sm 62	1.1 Eu 63	1.1 Gd 64	1.1 Tb 65	1.1 Dy 66	1.1 Ho 67	1.1 Er 68	1.1 Tm 69	1.1 Yb 70	1.2 Lu 71
1.1 Ac 89	1.3 Th 90	1.5 Pa 91	1.7 U 92	1.3 Np 93	1.3 Pu 94	1.3 Am 95	1.3 Cm 96	1.3 Bk 97	1.3 Cf 98	1.3 Es 99	1.3 Fm 100	1.3 Md 101	1.3 No 102	? Lr 103



Constantes de disociación de especies ácidas comunes a 25°C

Acido	Base conjugada	K_a	pK_a	Aumento de la fuerza del ácido	Aumento de la fuerza de la base
HClO ₄	ClO ₄ ⁻	10 ⁸	-8		
HCl	Cl ⁻	10 ⁷	-7		
H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	10 ³	-3		
HNO ₃	NO ₃ ⁻	10	-1		
H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	1,1.10 ⁻²	1,96		
HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	1,2.10 ⁻²	1,98		
HF	F ⁻	7,1.10 ⁻⁴	3,15		
HNO ₂	NO ₂ ⁻	4,6.10 ⁻⁴	3,34		
CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	1,8.10 ⁻⁵	4,74		
H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	1,0.10 ⁻⁷	6,52		
H ₂ S	HS ⁻	2,1.10 ⁻⁸	7,04		
H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	7,5.10 ⁻⁸	7,12		
NH ₄ ⁺	NH ₃	5,6.10 ⁻¹⁰	9,25		
HCN	CN ⁻	4,9.10 ⁻¹⁰	9,31		
HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	6,0.10 ⁻¹¹	10,27		
HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	3,0.10 ⁻¹³	12,0		
HS ⁻	S ²⁻	1,2.10 ⁻¹⁵	14,92		

Productos de solubilidad de algunos compuestos iónicos a 25 °C

Nombre	Fórmula	Kps
Bromuro de cobre(I)	CuBr	$4,2 \times 10^{-8}$
Bromuro de plata	AgBr	$7,7 \times 10^{-13}$
Carbonato de bario	BaCO ₃	$8,1 \times 10^{-9}$
Carbonato de calcio	CaCO ₃	$8,7 \times 10^{-9}$
Carbonato de estroncio	SrCO ₃	$1,6 \times 10^{-9}$
Carbonato de magnesio	MgCO ₃	$4,0 \times 10^{-5}$
Carbonato de plata	Ag ₂ CO ₃	$8,1 \times 10^{-12}$
Carbonato de plomo(II)	PbCO ₃	$3,3 \times 10^{-14}$
Cloruro de mercurio(I)	Hg ₂ Cl ₂	$3,5 \times 10^{-18}$
Cloruro de plata	AgCl	$1,6 \times 10^{-10}$
Cloruro de plomo(II)	PbCl ₂	$2,4 \times 10^{-4}$
Cromato de bario	BaCrO ₄	$2,4 \times 10^{-10}$
Cromato de calcio	CaCrO ₄	$2,3 \times 10^{-2}$
Cromato de estroncio	SrCrO ₄	$4,0 \times 10^{-5}$
Fluoruro de bario	BaF ₂	$1,7 \times 10^{-6}$
Fluoruro de calcio	CaF ₂	$4,0 \times 10^{-11}$
Fluoruro de plomo(II)	PbF ₂	$4,1 \times 10^{-8}$
Fluoruro de mercurio (I)	Hg ₂ F ₂	$3,1 \times 10^{-6}$
Fosfato de calcio	Ca ₃ (PO ₄) ₂	$1,2 \times 10^{-26}$
Hidróxido de hierro(II)	Fe(OH) ₂	$1,6 \times 10^{-14}$
Hidróxido de hierro(III)	Fe(OH) ₃	$1,1 \times 10^{-36}$
Hidróxido de aluminio	Al(OH) ₃	$1,8 \times 10^{-33}$
Hidróxido de calcio	Ca(OH) ₂	$8,0 \times 10^{-6}$
Hidróxido de cobre(II)	Cu(OH) ₂	$2,2 \times 10^{-20}$
Hidróxido de cromo (III)	Cr(OH) ₃	$3,0 \times 10^{-29}$
Hidróxido de magnesio	Mg(OH) ₂	$1,2 \times 10^{-11}$
Hidróxido de zinc	Zn(OH) ₂	$1,8 \times 10^{-14}$
Oxalato de bario	BaC ₂ O ₄	$1,5 \times 10^{-7}$
Oxalato de calcio	CaC ₂ O ₄	$2,3 \times 10^{-9}$
Oxalato de estroncio	SrC ₂ O ₄	$5,8 \times 10^{-8}$
Sulfato de bario	BaSO ₄	$1,1 \times 10^{-5}$
Sulfato de calcio	CaSO ₄	$6,1 \times 10^{-10}$
Sulfato de estroncio	SrSO ₄	$2,9 \times 10^{-7}$
Sulfato de plata	Ag ₂ SO ₄	$1,2 \times 10^{-5}$
Sulfato de mercurio(I)	Hg ₂ SO ₄	$6,5 \times 10^{-7}$
Sulfuro de bismuto	Bi ₂ S ₃	$1,6 \times 10^{-72}$
Sulfuro de cadmio	CdS	$8,0 \times 10^{-28}$
Sulfuro de cobalto(II)	CoS	$4,0 \times 10^{-21}$
Sulfuro de cobre(II)	CuS	$6,0 \times 10^{-37}$
Sulfuro de estaño(II)	SnS	$1,0 \times 10^{-26}$
Sulfuro de hierro(II)	FeS	$6,0 \times 10^{-19}$
Sulfuro de manganeso(II)	MnS	$3,0 \times 10^{-14}$
Sulfuro de mercurio(II)	HgS	$4,0 \times 10^{-54}$
Sulfuro de níquel(II)	NiS	$1,4 \times 10^{-24}$
Sulfuro de plata	Ag ₂ S	$6,0 \times 10^{-51}$
Sulfuro de plomo(II)	PbS	$3,4 \times 10^{-28}$
Sulfuro de zinc	ZnS	$3,0 \times 10^{-23}$
Yoduro de cobre(I)	CuI	$5,1 \times 10^{-12}$
Yoduro de plata	AgI	$8,3 \times 10^{-17}$
Yoduro de plomo(II)	PbI ₂	$1,4 \times 10^{-8}$
Yoduro mercurico	HgI ₂	$2,9 \times 10^{-29}$
Yoduro mercurioso	Hg ₂ I ₂	$5,2 \times 10^{-29}$

Valores de pKa de algunos hidruros moleculares

Compuesto	pKa
CH₄	46
NH₃	35
PH₃	27
H₂O	16
H₂S	7
H₂Se	4
H₂Te	3
HF	3
HCl	-7
HBr	-9
HI	-10

TABLA DE RADIOS IÓNICOS (en pm)

Elemento	carga	radio	Elemento	carga	radio	Elemento	carga	radio
Ag	+1	126	H	-1	154	Re	+4	72
	+2	89	Hg	+1	127		+7	56
Al	+3	51		+2	110	Rh	+3	68
As	-3	222	I	-1	220	Ru	+4	67
	+3	58		+5	62	S	-2	184
	+5	46		+7	50		+2	219
Au	+1	137	Ir	+4	68		+4	37
	+3	85	K	+1	133		+6	30
B	+1	35	La	+1	139	Sb	+3	76
	+3	23		+3	106,1		+5	62
Ba	+2	134	Li	+1	68	Sc	+3	73,2
Be	+1	44	Mg	+2	82	Se	-2	191
	+2	35	Mn	+2	80		+4	50
Bi	+1	98		+3	66		+6	42
	+3	96		+4	60	Si	-4	271
	+5	74		+7	46		+4	42
Br	-1	196	Mo	+4	70	Sn	-4	294
	+5	47		+6	62		-1	370
	+7	39	N	-3	171		+2	93
C	-4	260		+3	16		+4	71
	+4	16		+5	13	Sr	+2	112
Ca	+2	118	Na	+1	97	Ta	+5	68
Cd	+2	114	Nb	+1	100	Tc	+7	97,9
Cl	-1	181		+4	74	Te	-2	211
	+5	34		+5	69		+4	70
	+7	27	Nd	+3	99,5		+6	56
Co	+2	72	Ni	+2	69	Th	+2	120
	+3	63		+3			+4	102
Cr	+2	89	O	-2	132	Ti	+4	68
	+3	63		-1	176	Tl	+1	147
	+6	52	P	-3	212		+3	95
Cs	+1	167		+3	44	U	+4	97
Cu	+1	96		+5	35		+6	80
	+2	72	Pb	+2	120	V	+3	74
F	-1	133		+4	84		+4	63
Fe	+2	74	Pd	+2	80		+5	59
	+3	64		+4	65	W	+4	70
Ge	-4	272	Pt	+2	80		+6	62
	+2	73		+4	65	Zn	+2	74
	+4	53	Rb	+1	147	Zr	+4	79

ALGUNAS PROPIEDADES FÍSICAS DE COMPUESTOS INORGÁNICOS

	PF °C	Peb °C	δ g cm ⁻³	conductividad* (ohm ⁻¹) * pto de fusión	solubilidad g/100 g H ₂ O
Al ₂ O ₃	2054	2980	3,96		i H ₂ O
AlF ₃	1290	1291sub	3,10		0,5 ²⁵
Ar	-189 (69kPa)	-186	1,63 g/L		ls
Au	1063	2856	19,3		s agua regia
B	2075	4000	2,34		i
BaCl ₂	960	1560	3,9	65	37 ²⁵
Be	1287	2471	1,85		i, s ácido
BiCl ₃	234	441	4,75		reac H ₂ O
BN	3000 sub	2,25		i
Ca ₃ N ₂	1195		2,67		s
CaCO ₃ aragonita	825 desc	2,93		0,00066 ²⁰
CaCO ₃ calcita	1330	2,71		0,00066 ²⁰
C _{grafito}	3800 K	5100 K	2,26		i
C _{diamante}	3823 K	3,515		i
Cl ₂ O ₇	-91,5	82	1,86 ^{0°C}		reac H ₂ O
CO ₂	-57 pt	-79	1,8 g/L		s
CsCl	646	1297	3,99	67	191 ²⁵
CsF	703	1250	4,64		573 ²⁵
Cu	1083	2562	8,96		s ácido
F ₂	-233	-118	1,3		reac H ₂ O
Fe	1538	2861	7,86		i
FeSO ₄	480 d	3,09		29,5 ²⁵
GaCl ₃	172,4	535	2,74	10 ⁻⁷	ms
HBr	-86,9	-66,8	3,31 g/L		ms
HCl _g	-114,2	-85	1,49 g/L	10 ⁻⁶	ms
HF	-83,36	19,51	0,82 g/L		ms
Hg	-38,87	357	13,55(293K)		i
I ₂	113,5	184,35	4,93		0,03 ²⁰
IBr	116 d		4,3		s
KCl	772	1500 sub	1,98	104	35,5 ²⁵
Li	180	1342	0,534		reac
Li ₂ CO ₃	732	1370 d	2,11		1,30 ²⁵
LiCl	610	1383	2,068	166	84,5 ²⁵
LiF	848	1673	2,64		0,134 ²⁵
MgCl ₂	714	1412	2,325	29	56 ²⁵
MgO	2825	3600	3,6		l
N ₂	-201,5	-195,8	1,25		ls H ₂ O
N ₂ O ₅	41	32,5 sub			s clf
Na ₂ O	1134		2,27		r
NaF	993	1695	2,55		ps
Ne	-248,6 pt	-246,05	0,825 g/L		ls

	(43kPa)			
NH₃	-77,74	-33,42	0,696 g/L	ms
Ni	1455	2913	8,9	i
O₂	-218,8	-183	0,0013	0,004
P negro	610		2,69	i
P₄ blanco	44,15	280,5	1,82	i
P₄O₁₀	562	605	2,30	reac
P₄O₆	23,8	173	2,13	reac
PbS	1113		7,6	i
S₈	119	445	2,07	i
Si	1414	3265	2,33	i
SiC	2830		3,16	i
SiH₄	-185	-112	1,313 g/L	reac
SiO₂ cuarzo -α	t β 573	2950	2,648	i
SO₃	16,9	45		reac
W	3422	5555	19,35	i
Xe	-111,74 pt (81,6 kPa)	-108,09	5,366 g/L	ls

i: insoluble

s: soluble

ms: muy soluble

ps: poco soluble

ls: ligeramente soluble

reac: reacciona con el solvente

d: descompone

sub: sublima

t: transición

pt: punto triple (El **punto triple** es aquel en el cual coexisten en equilibrio el estado **sólido**, el estado **líquido** y el estado **gaseoso** de una **sustancia**. Se define con una **temperatura** y una **presión de vapor**, presión mayor de una atmósfera)

Diagramas de Ellingahm

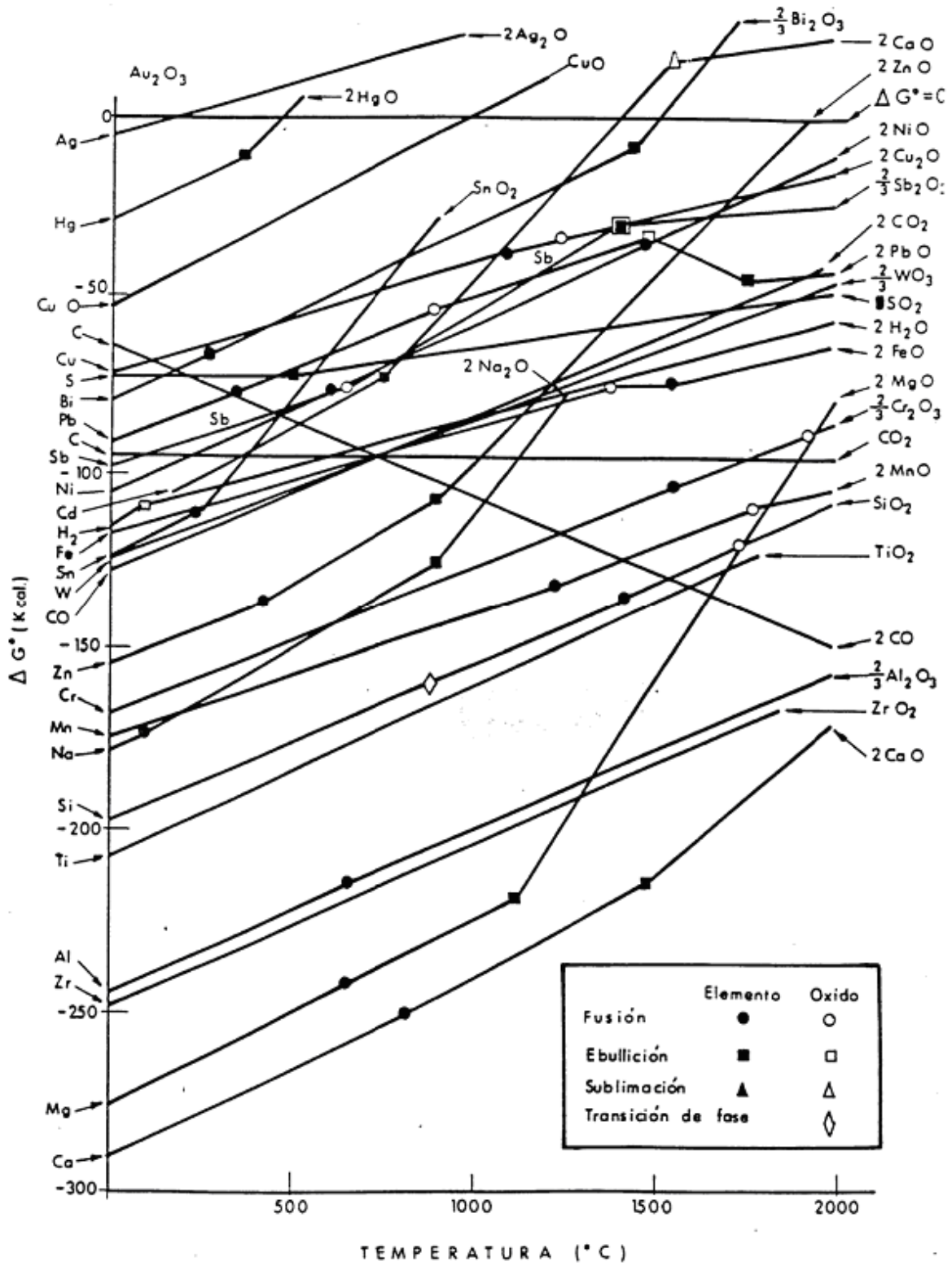


TABLA DE POTENCIALES DE REDUCCION*

$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^\circ$	+0,80
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}^\circ$	-1,66
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}^\circ$	+1,40
$\text{AuCl}_4^- + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}^\circ + 4 \text{Cl}^-$	+1,002
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ba}^\circ$	-2,91
$\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Be}^\circ$	-1,85
$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{Br}^-$	+1,09
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow 1/2 \text{Br}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	+1,48
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}^\circ$	-2,87
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}^\circ$	-0,40
$\text{Ce}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^\circ$	-2,48
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	+1,61
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$	+1,36
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow 1/2 \text{Cl}_2 + 2 \text{OH}^-$	+0,421
$\text{ClO}_3^- + 3 \text{H}_2\text{O} + 5\text{e}^- \rightarrow 1/2 \text{Cl}_2 + 6 \text{OH}^-$	+0,47
$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 4 \text{H}_2\text{O}$	+1,39
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}^\circ$	-0,28
$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$	+1,81
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + \text{e}^- \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	+0,11
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^\circ$	-0,91
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,41
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^\circ$	-0,74
$\text{CrO}_4^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5 \text{OH}^-$	-0,13
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{Cs}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cs}^\circ$	-2,92
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^\circ$	+0,34
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	+0,16
$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{F}^-$	+2,87
$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{F}_2(\text{aq})$	+3,05
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^\circ$	-0,44
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^\circ$	-0,04
$\text{Ga}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Ga}^\circ$	-0,56
$2 \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0, por definición
$\text{H}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}^-$	-2,238
$\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow 1/2 \text{H}_2 + \text{OH}^-$	-0,83
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,78
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{OH}^-$	+0,88
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}^\circ$	+0,79
$2 \text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$	+0,92
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}^\circ$	+0,86
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-$	+0,54
$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightarrow 3 \text{I}^-$	+0,53
$\text{IO}_3^- + 3 \text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{I}^- + 6 \text{OH}^-$	+0,26
$\text{In}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{In}^\circ$	-0,34
$\text{Ir}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Ir}^\circ$	+1,156
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}^\circ$	-2,93
$\text{La}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{La}^\circ$	-2,52
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}^\circ$	-3,05
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}^\circ$	-2,36
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^\circ$	-1,18
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{MnO}_4^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4 \text{OH}^-$	+0,6
$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	+0,56
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	+1,51

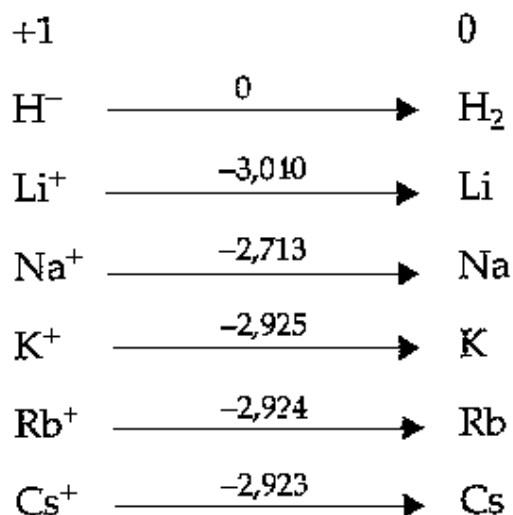
$\text{MnO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4 \text{OH}^-$	+0,59
$\text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Mo}^0$	-0,20
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}^0$	-2,71
$\text{Nb}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Nb}^0$	-1,1
$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow 2\text{Nb}^0 + 5 \text{H}_2\text{O}$	-0,64
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^0$	-0,23
$\text{NO}_3^-(\text{d}) + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{NO}_3^-(\text{c}) + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,81
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$	+0,40
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_2$	+0,69
$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{OH}^-$	+0,146
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{OH}^-$	+1,24
$\text{O}_3 + 2 \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2,07
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{P}^0 + 4 \text{H}_2\text{O}$	-0,412
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^0$	-0,13
$\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^0 + \text{SO}_4^{2-}$	-0,36
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,455
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,691
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pd}^0$	+0,951
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}^0$	+1,12
$\text{PtCl}_6 + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}^0 + 6\text{Cl}^-$	+0,742
$\text{Rb}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Rb}^0$	-2,98
$\text{Re}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Re}^0$	+0,30
$\text{Rh}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Rh}^0$	+0,6
$\text{Rh}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Rh}^0$	+0,758
$\text{S}^0 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0,48
$\text{S}^0 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$	+0,142
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,172
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2 \text{OH}^-$	-0,93
$\text{SO}_4^{2-}(\text{c}) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- + \phi \rightarrow \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	>1,08
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,08
$2\text{SO}_3^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4 \text{OH}^-$	-1,12
$\text{Sc}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Sc}^0$	-2,09
$\text{Se}^0 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Se}^{2-}$	-0,924
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^0$	-0,14
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sr}^0$	-2,89
$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^0$	-1,63
$\text{Ti}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^{3+}$	0,00
$\text{Ti}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^0$	-0,336
$\text{V}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{V}^0$	-1,19
$\text{V}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{V}^{2+}$	-0,25
$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	+1,00
$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,34
$\text{WO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{W}^0 + 2 \text{H}_2\text{O}$	-0,12
$\text{WO}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{W}^0 + 3 \text{H}_2\text{O}$	-0,09
$2\text{WO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{W}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$	-0,029
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^0$	-0,76
$\text{ZrO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Zr}^0 + 2 \text{H}_2\text{O}$	-1,553

* datos de potenciales de reducción estándar a 298K, en voltios.

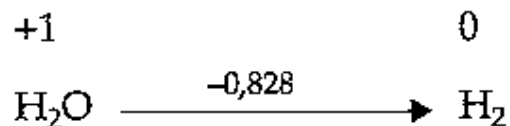
DIAGRAMAS DE LATIMER

Bloque s. Grupo 1/I

Disolución ácida

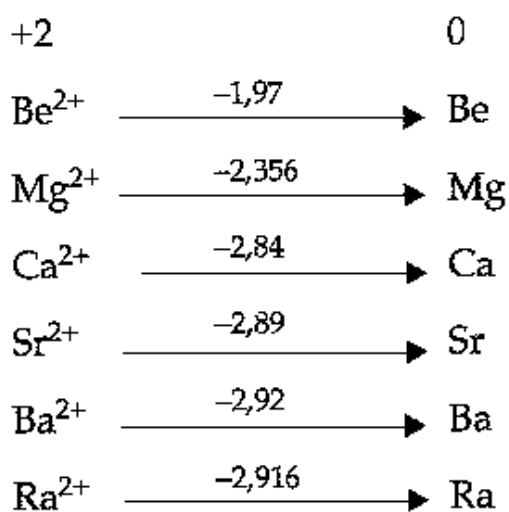


Disolución básica

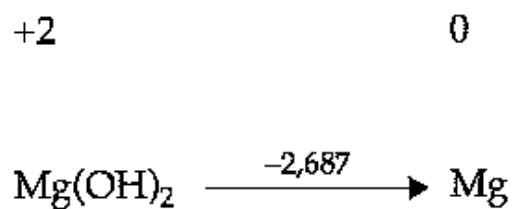


Bloque s. Grupo 2/II

Disolución ácida

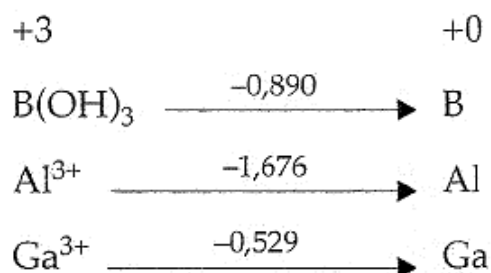


Disolución básica

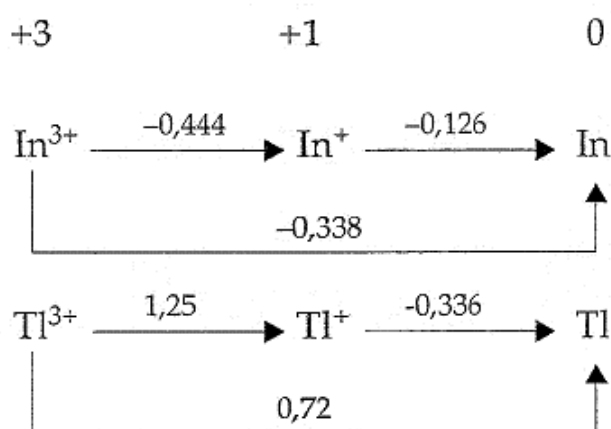
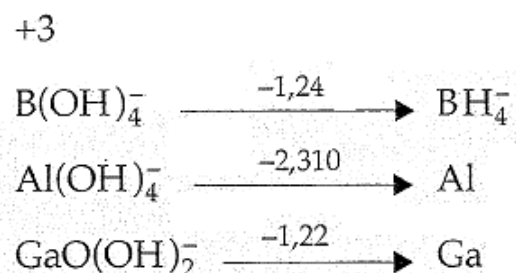


Bloque p. Grupo 13/III

Disolución ácida

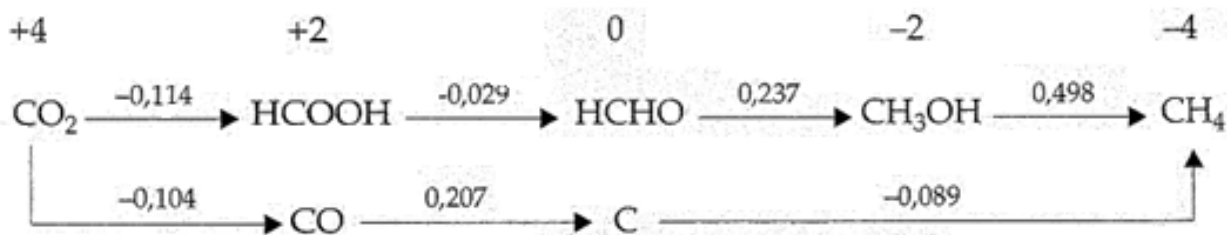


Disolución básica

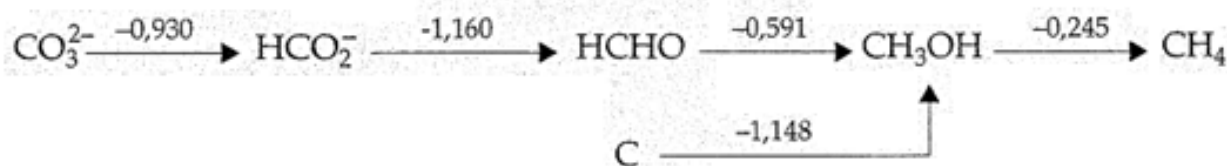


Bloque p. Grupo 14/IV

Disolución ácida

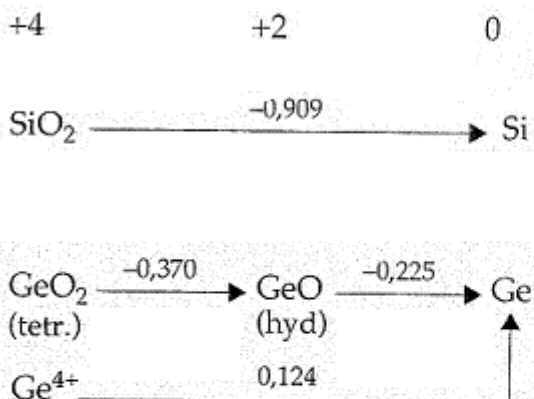


Disolución básica

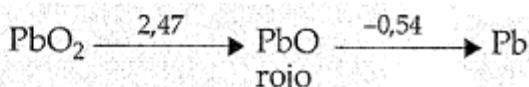
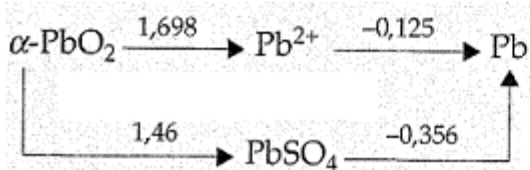
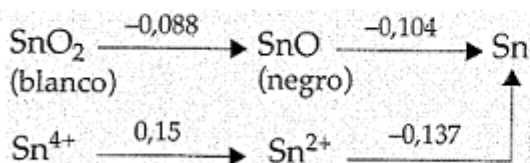
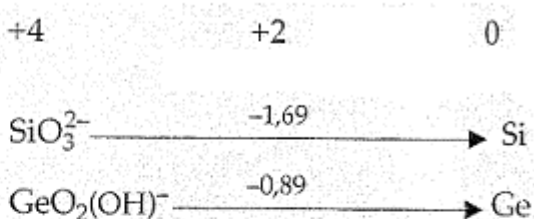


Bloque p. Grupo 14/IV (Continuación)

Disolución ácida

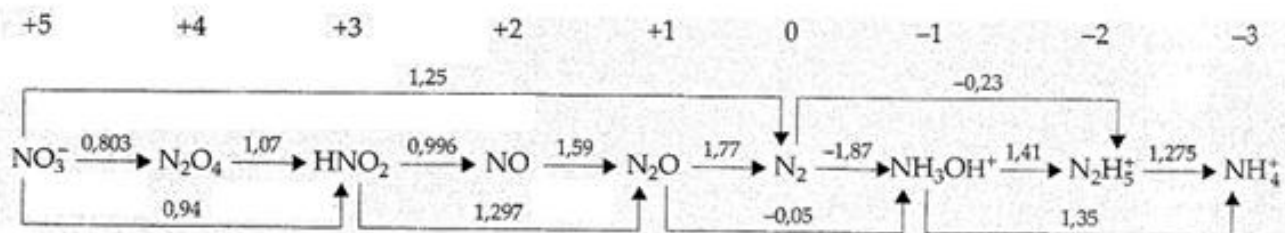


Disolución básica

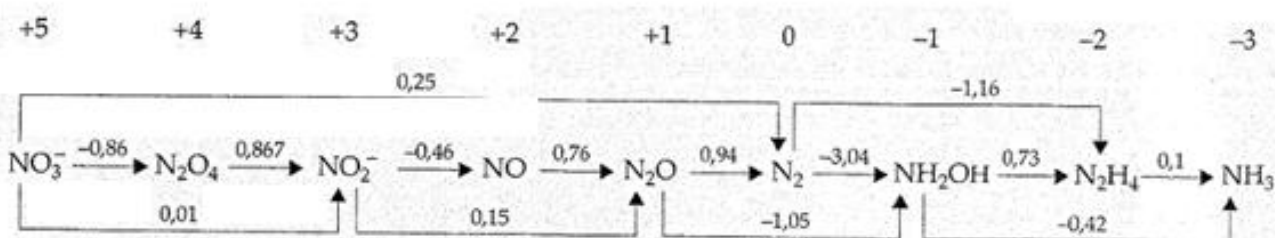


Bloque p. Grupo 15/V

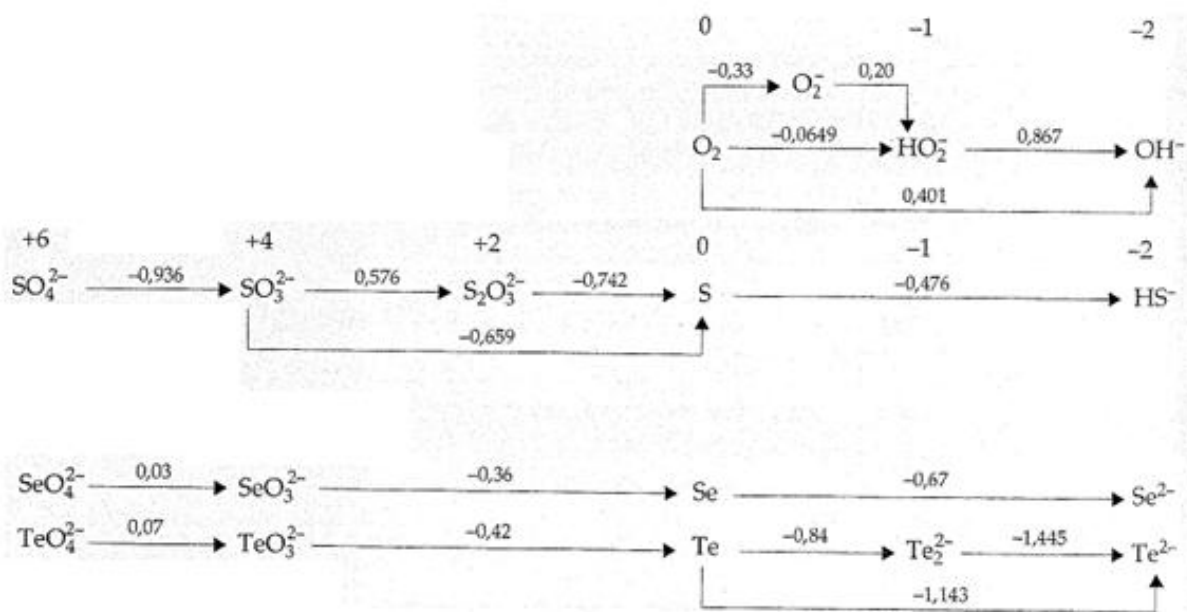
Disolución ácida



Disolución básica

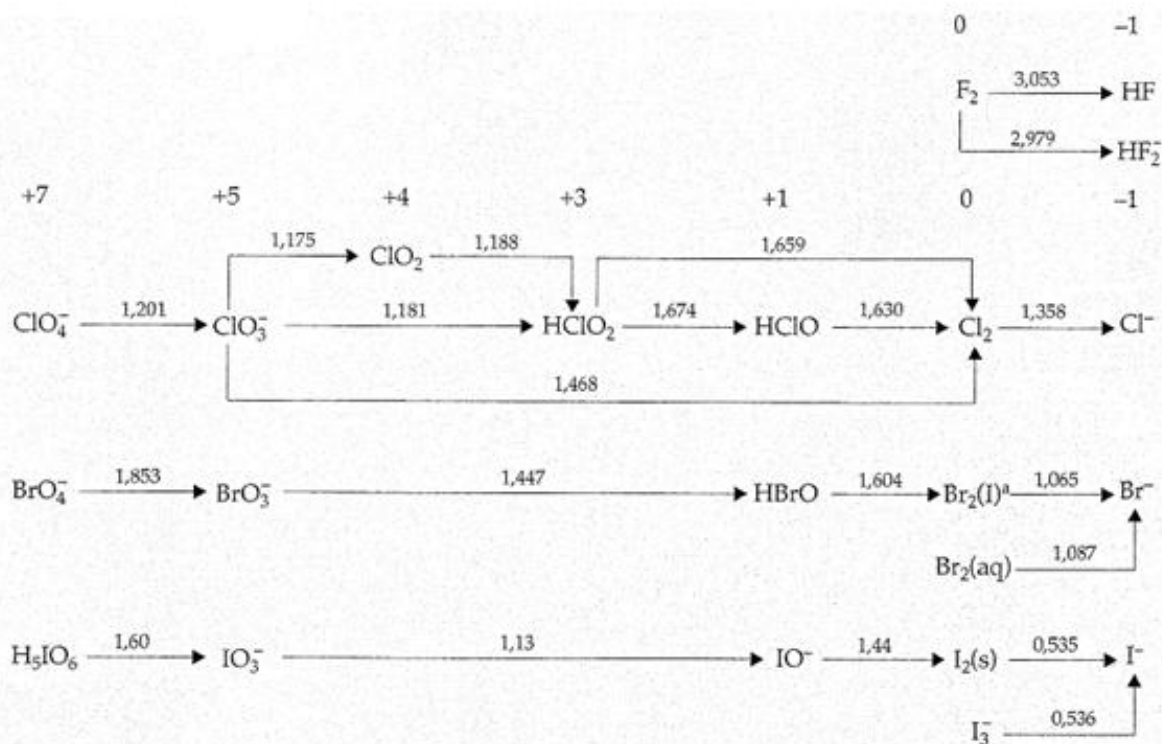


Disolución básica



Bloque p. Grupo 17/VII

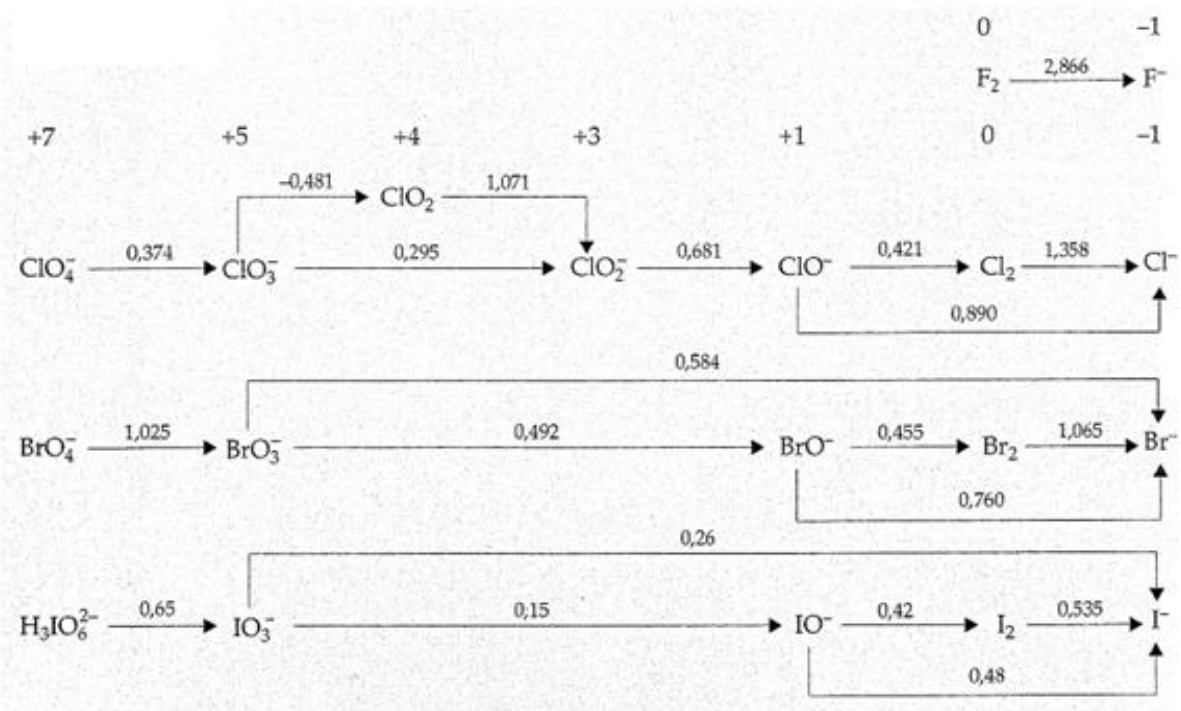
Disolución ácida



^a El bromo no es suficientemente soluble en agua, a temperatura ambiente, para conseguir la actividad unidad. Por consiguiente, en todos los cálculos prácticos debe utilizarse el valor de una disolución saturada en contacto con $\text{Br}_2(\text{l})$.

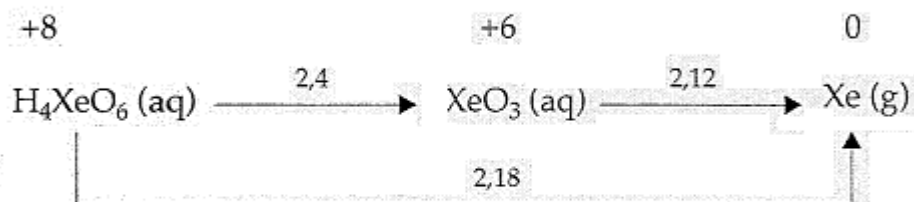
Bloque p. Grupo 17/VII (Continuación)

Disolución básica



Bloque p. Grupo 18/VIII

Disolución ácida

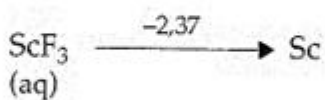
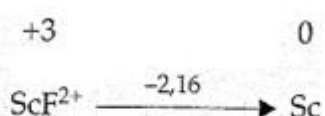
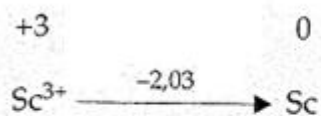


Disolución básica

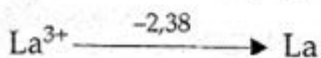
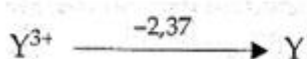
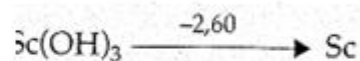


Bloque d. Grupo 3

Disolución ácida

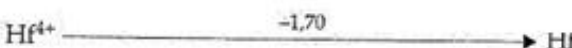
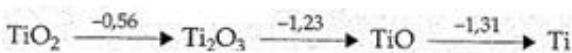
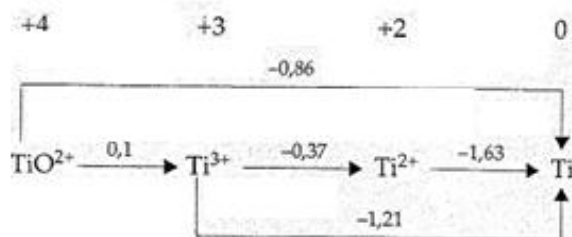


Disolución básica

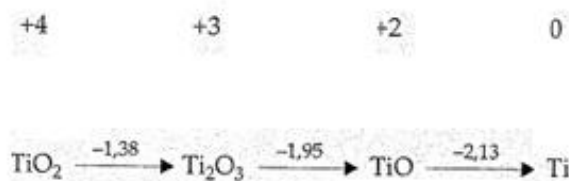


Bloque d. Grupo 4

Disolución ácida

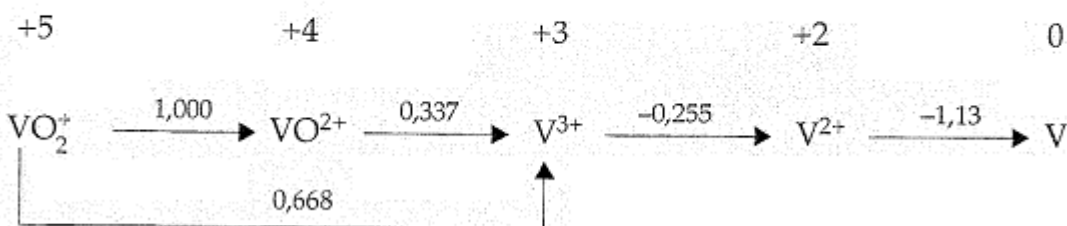


Disolución básica

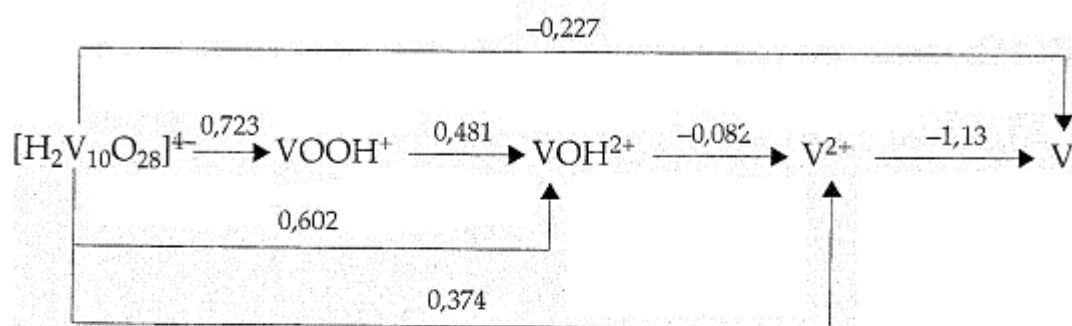


Bloque d. Grupo 5

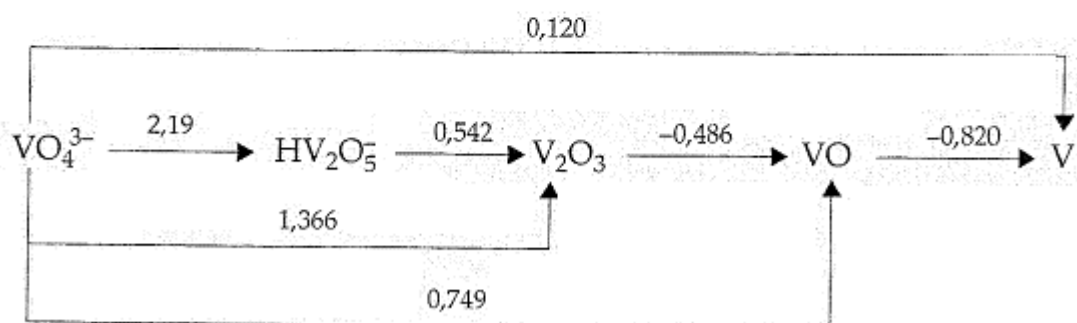
Disolución ácida



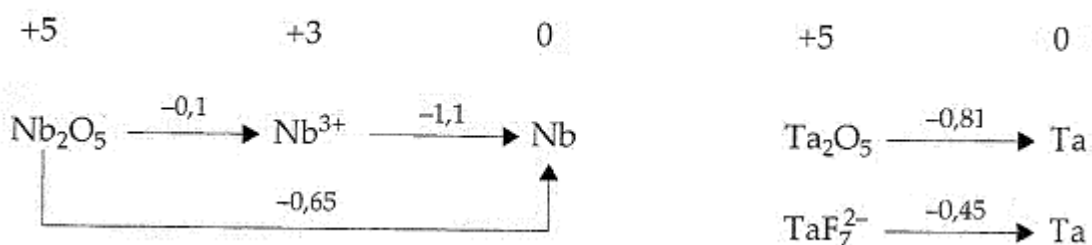
Disolución débilmente ácida, pH aproximado 3,0-3,5



Disolución básica

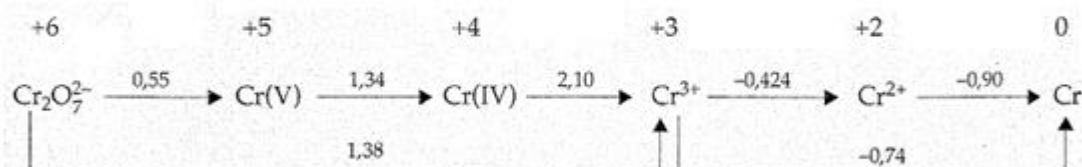


Disolución ácida

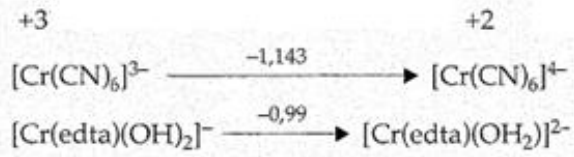


Bloque d. Grupo 6

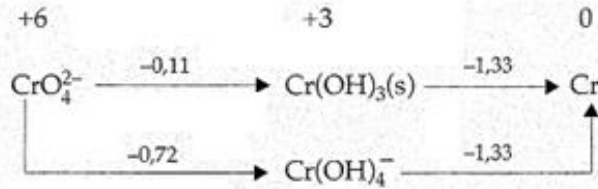
Disolución ácida



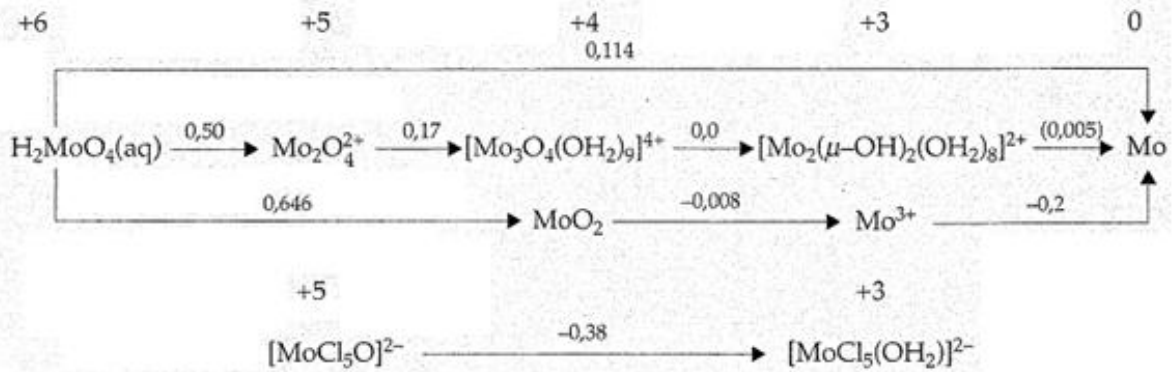
Disolución neutra



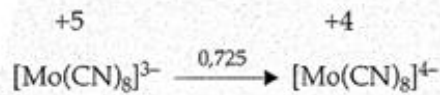
Disolución básica



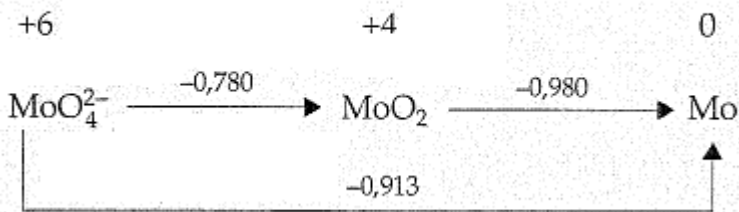
Disolución ácida



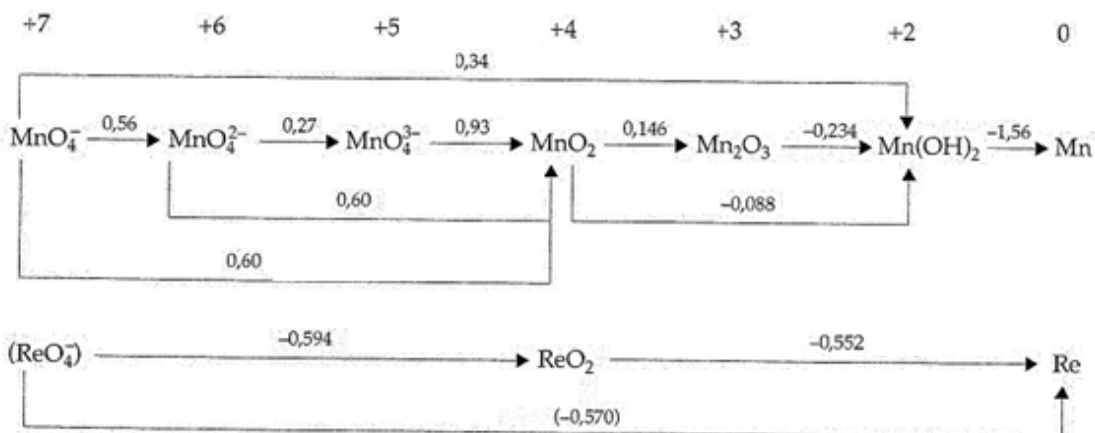
Disolución neutra



Disolución básica

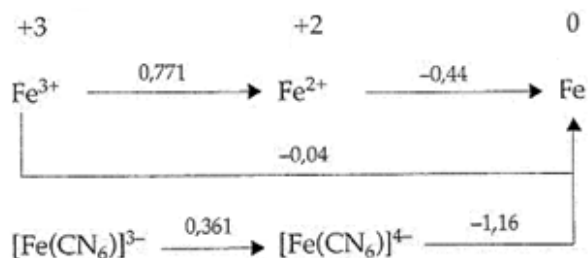


Disolución básica

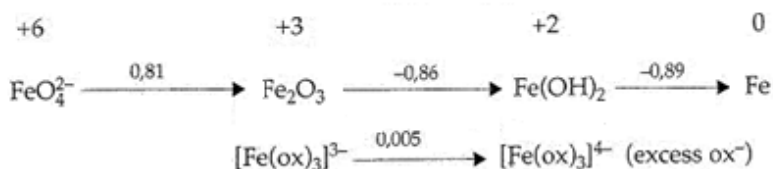


Bloque d. Grupo 8

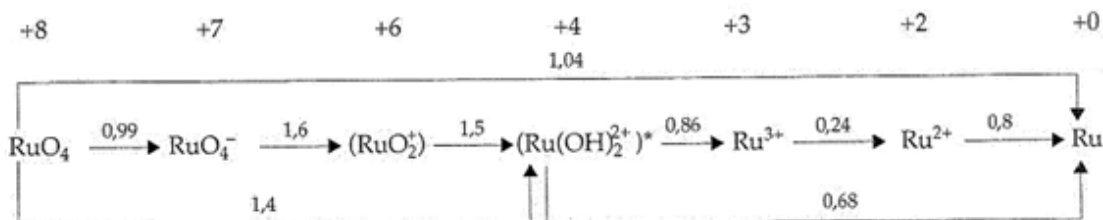
Disolución ácida



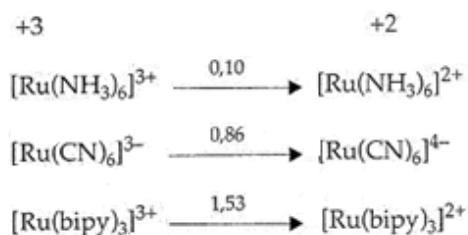
Disolución básica



Disolución ácida



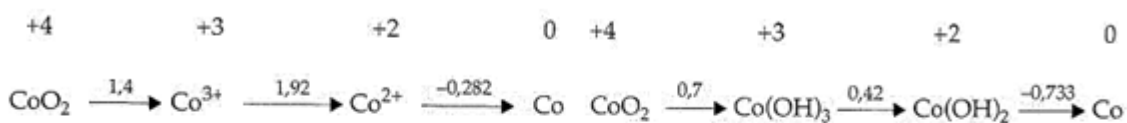
Disolución neutra



* Es probable que sea $\text{H}_6[\text{Ru}_4\text{O}_6(\text{OH})_{12}]^{3+}$. Consultar A. Patel y D. T. Richen, *inorg. Chem.*, 30, 3792 (1991).

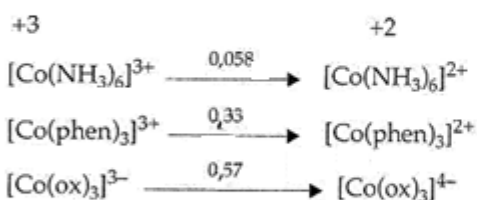
Bloque d. Grupo 9

Disolución ácida

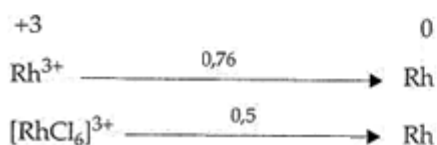


Disolución básica

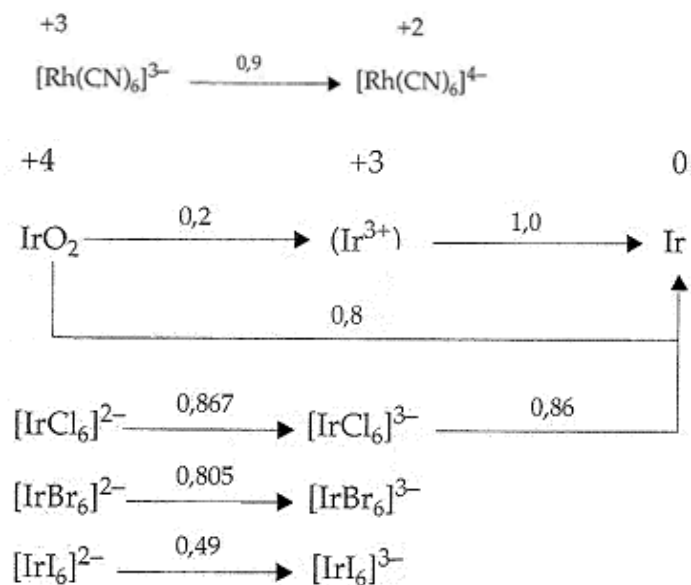
Disolución neutra



Disolución ácida



Disolución neutra

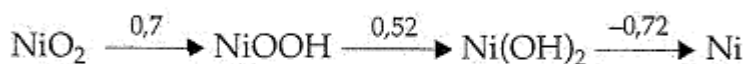


Bloque d. Grupo 10

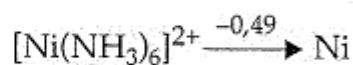
Disolución ácida



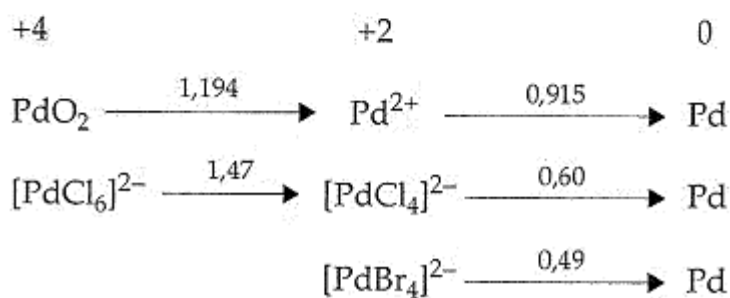
Disolución básica



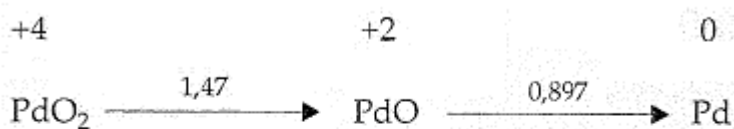
Disolución neutra



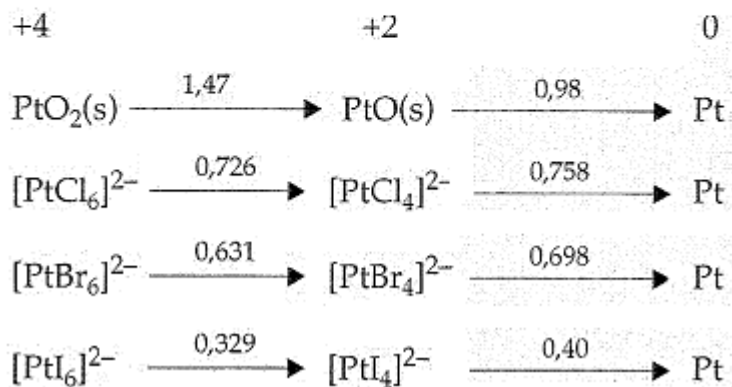
Disolución ácida



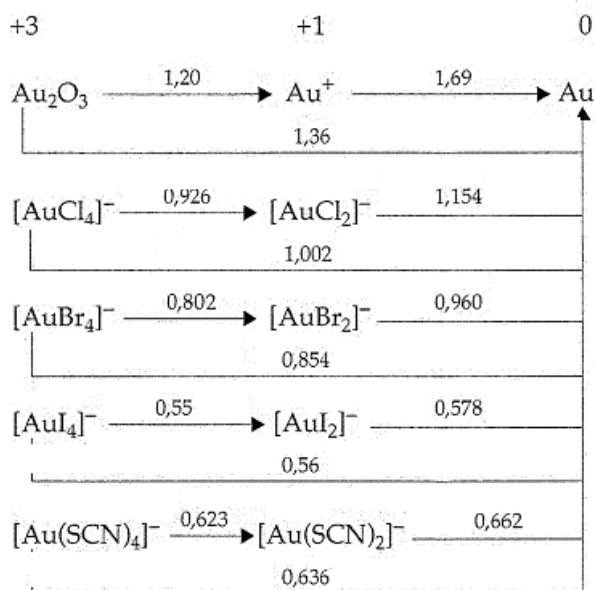
Disolución básica



Disolución ácida

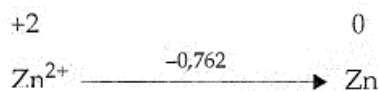


Disolución ácida

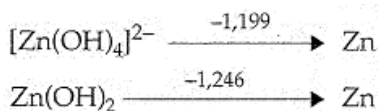


Bloque d. Grupo 12

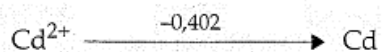
Disolución ácida



Disolución básica



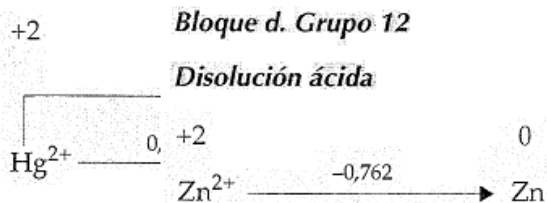
Disolución ácida



Disolución básica

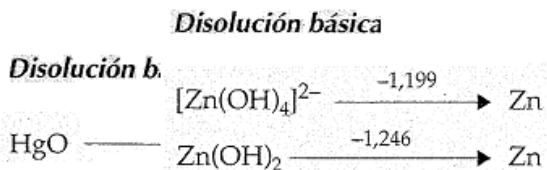


Disolución ácida



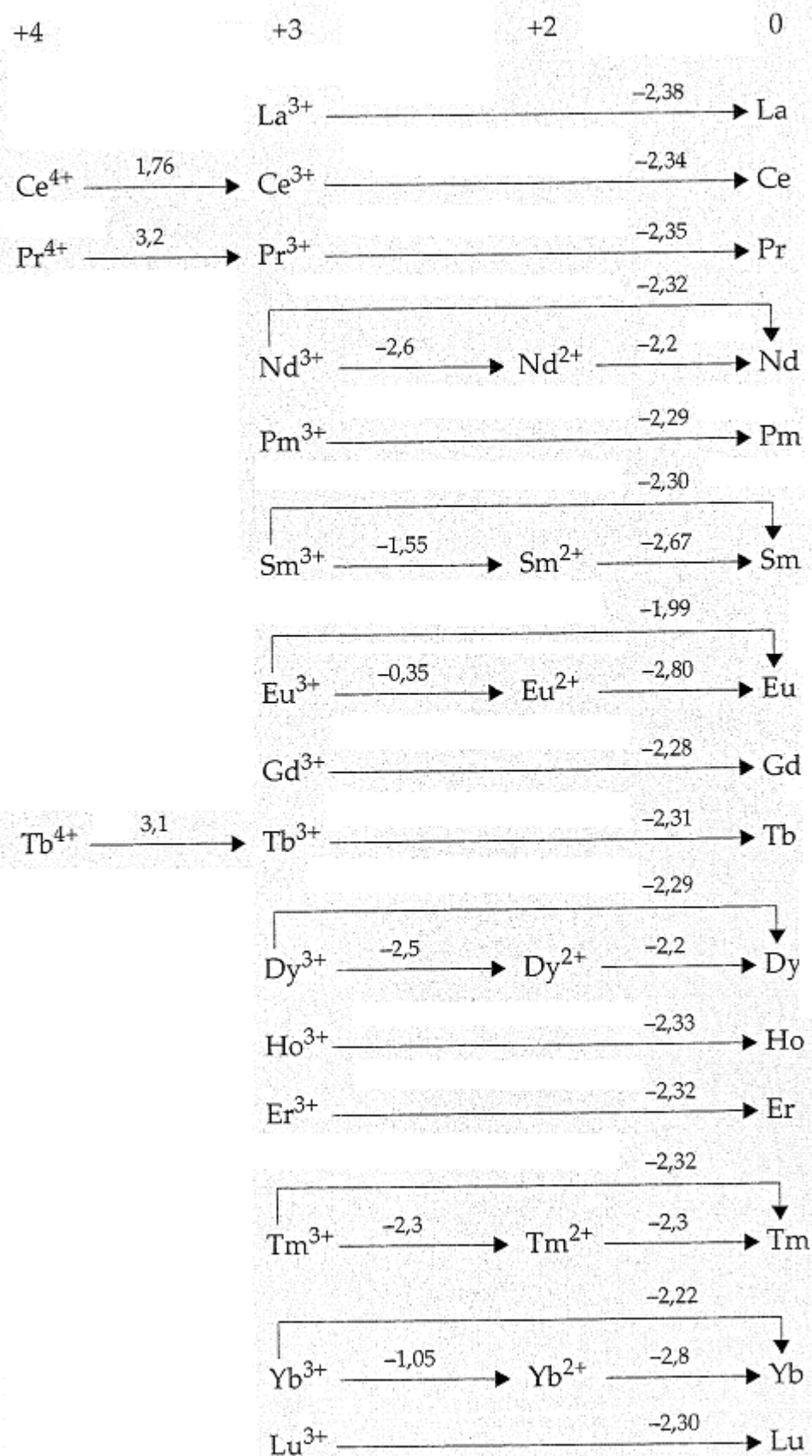
Bloque d. Grupo 12

Disolución ácida



Bloque f. Lantánidos

Disolución ácida



Bloque f. Actínidos (Continuación)

Disolución ácida

