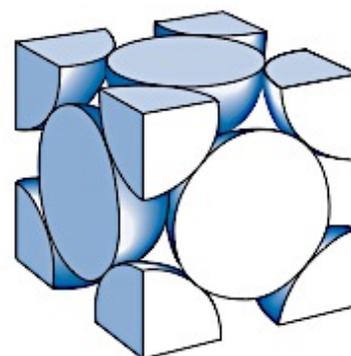
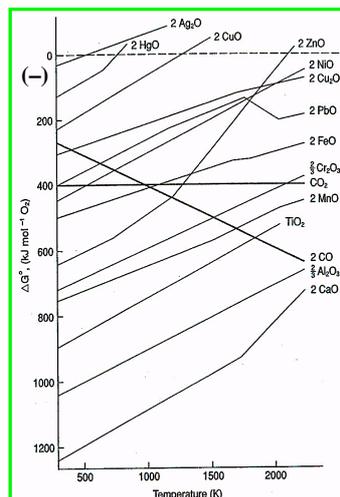




## Ejercicios Tema 5: Metales del grupo 14, Sn y Pb

(adaptada de: G. Wulfsberg, *Inorganic Chemistry*, University Science Books, 2000)



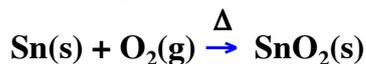
(adaptada de: G. Rayner-Canham, T. Overton, *Descriptive Inorganic Chemistry*, 5<sup>th</sup> ed, W. H. Freeman and Co, 2010)

Prof. Responsable: José María Moratal Mascarell. Catedrático de Química Inorgánica ([jose.m.moratal@uv.es](mailto:jose.m.moratal@uv.es))

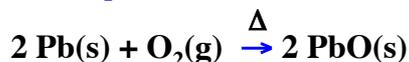
## Ejercicios Tema 5: Metales del grupo 14, Sn y Pb

1.- Escribe las ecuaciones químicas ajustadas para las siguientes reacciones:

a) calentar estaño metálico con aire



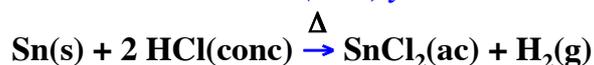
b) calentar plomo metálico con aire



c) estaño metálico con HNO<sub>3</sub>(dil)



d) estaño metálico con HCl(conc) y caliente



e) estaño metálico con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(conc) y caliente



f) plomo metálico con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(conc) y caliente



## Ejercicios Tema 5: Metales del grupo 14, Sn y Pb

1.- Escribe las ecuaciones químicas ajustadas para las siguientes reacciones:

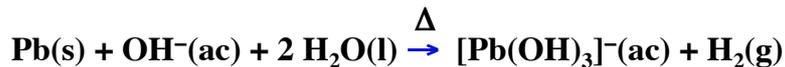
g) estaño metálico con  $\text{HNO}_3(\text{conc})$



h) plomo metálico con  $\text{HNO}_3(\text{conc})$



i) plomo metálico con álcali (conc) y caliente



j) estaño metálico con  $\text{KOH}(\text{ac})$  y caliente



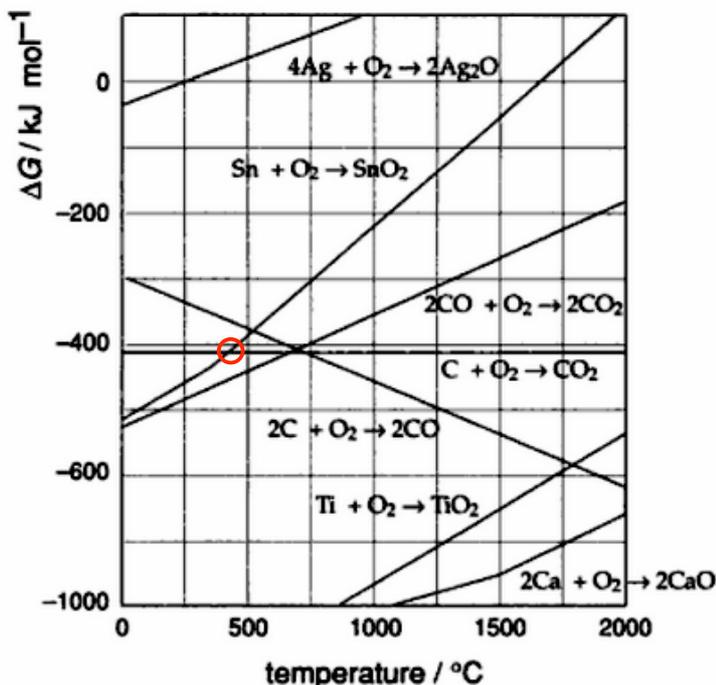
k)  $\text{PbCl}_4(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow$



3

## Ejercicios Tema 5: Metales del grupo 14, Sn y Pb

2.- Explica razonadamente la obtención del estaño a partir de la casiterita ( $\text{SnO}_2$ ), utilizando el diagrama de Ellingham que se adjunta (abcisa en grados centígrados) para determinar la temperatura mínima de trabajo. Escribe la correspondiente reacción ajustada indicando el estado físico de reactivos y productos. Datos.- p. f. del Sn = 232 °C.



• **Solución:**

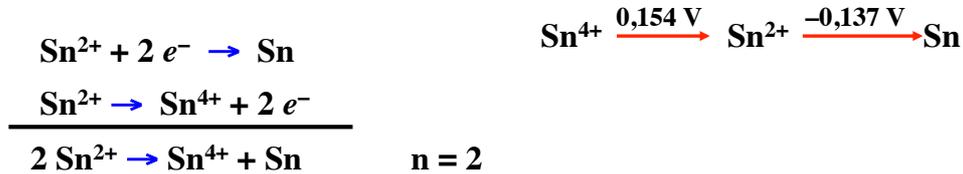
- Como la línea del  $\text{SnO}_2$  corta a la del  $\text{CO}_2$ , la reducción de  $\text{SnO}_2$  con C  $\rightarrow$  conduce a la formación de Sn y  $\text{CO}_2$ 
  - punto de corte: 419,2 °C
- para una temperatura  $> 420$  °C la reducción de  $\text{SnO}_2$  con C será espontánea
  - $\text{SnO}_2(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) \rightarrow \underline{\text{Sn}(\text{l})} + \text{CO}_2(\text{g})$

4

## Ejercicios Tema 5: Metales del grupo 14, Sn y Pb

3.- Analiza con detalle el proceso de dismutación del catión  $\text{Sn}^{2+}(\text{ac})$ : escribe las semirreacciones y la correspondiente reacción global ajustada y determina  $\Delta E^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$ , así como la constante de equilibrio para el proceso de dismutación. Datos.-  $\mathcal{F} = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ; potenciales redox estándar (V):  $E^\circ[\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}] = +0,154$  y  $E^\circ[\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}] = -0,137$ .

• **Solución:**



- $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = -0,137 - 0,154 = -0,291 \text{ V}$  (no espontánea)
- $\Delta G^\circ = -n \cdot \mathcal{F} \cdot \Delta E^\circ = -2 \cdot 96485 \cdot (-0,291) = 56154,27 \text{ J}$   
 $-\Delta G^\circ = 56154,27 \text{ J}$
- $\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K$  ;
- $\ln K = -\Delta G^\circ / RT = -56154,27 / (8,314 \cdot 298) = -22,6636$   
 $-K = 1,436 \cdot 10^{-10}$
- En medio ácido, el  $\text{Sn}^{2+}$  es estable frente a la dismutación

5

## Ejercicios Tema 5: Metales del grupo 14, Sn y Pb

4.- Del análisis comparado de los puntos de fusión de los compuestos del estaño que se indican en la tabla, explica razonadamente el tipo de enlace y de compuesto que forma el Sn(IV) en sus tetrahaluos y en el dióxido.

<i>p. f. (°C) de compuestos de estaño</i>				
$\text{SnF}_4$	$\text{SnCl}_4$	$\text{SnBr}_4$	$\text{SnI}_4$	$\text{SnO}_2$
704° (sub)	-33,3°	+30°	+143,5°	1630°

densidad de carga ( $\text{C}\cdot\text{mm}^{-3}$ )	
$\text{Sn}^{4+}$	267

• **Solución:**

- El  $\text{Sn}^{4+}$  es un catión polarizante. El p. f. del  $\text{SnCl}_4$  es muy bajo indicando que es un compuesto molecular, con enlace covalente polarizado. Por lo tanto, el Sn(IV) con los haluros aún más polarizables,  $\text{Br}^-$  y  $\text{I}^-$ , forma compuestos moleculares donde el enlace es esencialmente covalente.
  - carácter covalente del enlace aumenta de  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{I}^-$  ( $\text{I}^-$  es el más polarizable)
  - p. f. aumenta de  $\text{SnCl}_4$  a  $\text{SnI}_4$ , ya que las fuerzas intermoleculares (London) aumentan con la masa molecular
- el  $\text{SnF}_4$  (el haluro menos polarizable), presenta p. f. /sub algo bajo que sugiere cierto carácter covalente del enlace, es decir, el enlace es de tipo intermedio
  - de hecho, la estructura del  $\text{SnF}_4$  es polimérica
- el anión óxido es más polarizable que el fluoruro, y por lo tanto el  $\text{SnO}_2$  es un compuesto de red covalente con enlace covalente-polarizado

6

## Ejercicios Tema 5: Metales del grupo 14, Sn y Pb

5.- Predecir la geometría de las siguientes especies: a)  $\text{SnCl}_3^-$ , b)  $\text{PbCl}_6^{2-}$ , c)  $\text{SnCl}_5^-$ .

• **Solución:** a)  $\text{SnCl}_3^-$  :

–  $n_{\text{ev}} = 4 + 3 \cdot 7 + 1 = 26$  ;

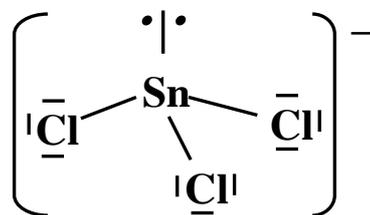
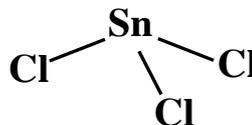
–  $n_{\text{e}\sigma} = 3 \cdot 2 = 6$

–  $n_{\text{eot}}$  (completar octetos terminales);

–  $n_{\text{eot}} = 3 \cdot 6 = 18$

–  $n_e$  (átomo central) =  $26 - (6 + 18) = 2$

*red enlaces sigma*



ión molécula  
piramidal

## Ejercicios Tema 5: Metales del grupo 14, Sn y Pb

5.- Predecir la geometría de las siguientes especies: a)  $\text{SnCl}_3^-$ , b)  $\text{PbCl}_6^{2-}$ , c)  $\text{SnCl}_5^-$ .

• **Solución:** b)  $\text{PbCl}_6^{2-}$  :

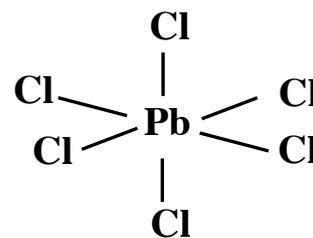
–  $n_{\text{ev}} = 4 + 6 \cdot 7 + 2 = 48$  ;

–  $n_{\text{e}\sigma} = 6 \cdot 2 = 12$

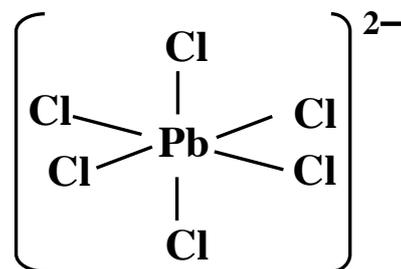
–  $n_{\text{eot}}$  (completar octetos terminales);

–  $n_{\text{eot}} = 6 \cdot 6 = 36$

–  $n_e$  (átomo central) =  $48 - (12 + 36) = 0$



*red enlaces sigma*



ión molécula  
octaédrica

## Ejercicios Tema 5: Metales del grupo 14, Sn y Pb

5.- Predecir la geometría de las siguientes especies: a)  $\text{SnCl}_3^-$ , b)  $\text{PbCl}_6^{2-}$ , c)  $\text{SnCl}_5^-$ .

• **Solución:** c)  $\text{SnCl}_5^-$  :

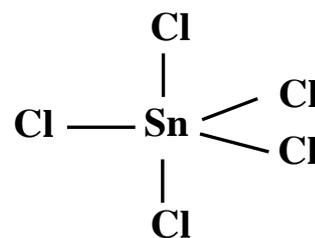
–  $n_{\text{ev}} = 4 + 5 \cdot 7 + 1 = 40$  ;

–  $n_{\text{e}\sigma} = 5 \cdot 2 = 10$

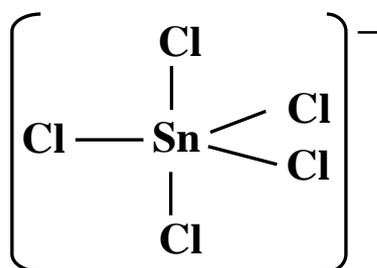
–  $n_{\text{eot}}$  (completar octetos terminales);

–  $n_{\text{eot}} = 5 \cdot 6 = 30$

–  $n_{\text{e}}$  (átomo central) =  $40 - (10 + 30) = 0$



*red enlaces  $\sigma$*



**ión molécula  
bipirámide trigonal**

9

## Ejercicios Tema 5: Metales del grupo 14, Sn y Pb

6.- El plomo cristaliza en una estructura cúbica compacta (o cúbica centrada en las caras). La densidad del plomo es  $11,34 \text{ g/cm}^3$ . Determina la longitud de la arista de la celda unidad y el radio metálico del plomo en pm.

Datos.- masa atómica relativa  $A_r(\text{Pb}) = 207,2$  ;  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ;  $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$ .

• **Solución:**

▪ a) longitud de la arista de la celda unidad

– densidad = masa celda/volumen celda; Volumen celda = m/d

–  $n^\circ$  átomos celda =  $8 \cdot (1/8) + 6 \cdot (1/2) = 4$ ;

– masa celda =  $4(207,2) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  ;

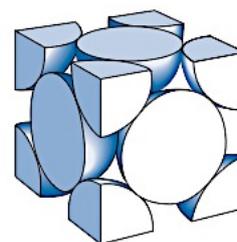
– Volumen celda =  $4(207,2) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 11,34 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 1,2136 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$

–  $V = a^3$  ;  $a = 4,951 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ ;  $a = 495,1 \cdot 10^{-12} \text{ m} \cong 495,1 \text{ pm}$

▪ b) radio metálico del plomo en pm

–  $d = \text{diagonal cara cubo} = 4 r$

–  $d^2 = a^2 + a^2$  ;  $(4 r)^2 = 2 a^2$ ;  $r = (a/4) \sqrt{2}$ ;  $r = 175 \text{ pm}$

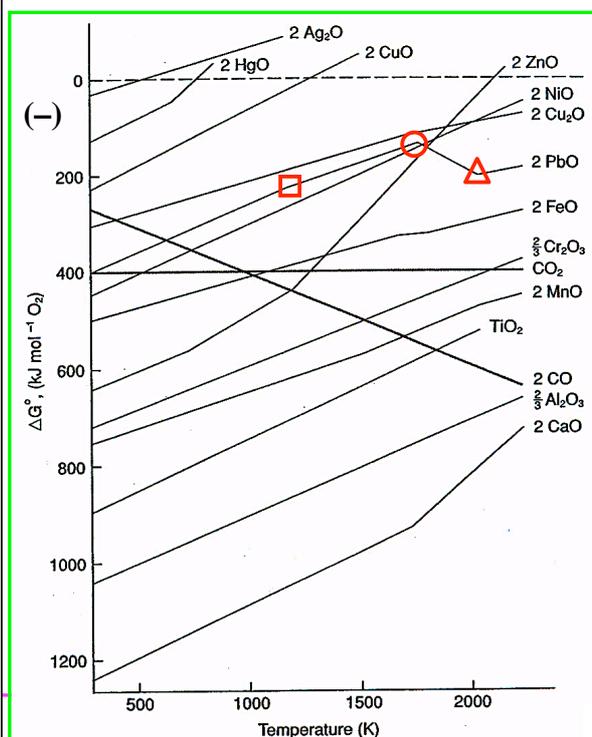


(adaptada de: G. Rayner-Canham, T. Overton, *Descriptive Inorganic Chemistry*, 5<sup>th</sup> ed, W. H. Freeman and Co, 2010)

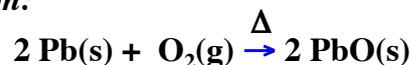
10

## Ejercicios Tema 5: Metales del grupo 14, Sn y Pb

7.- Observa el diagrama de Ellingham que se adjunta y responde a la siguiente cuestión: ¿por qué la línea  $\Delta G^\circ - T$  del óxido de plomo (II) presenta una disminución de pendiente alrededor de los 1200 K y otra disminución aún más acentuada alrededor de los 1700 K? Busca datos que apoyen tu razonamiento.



• **Solución:**



- $\Delta G = \Delta H + (-\Delta S) \cdot T$
- como  $\Delta S$  es negativa la pendiente  $(-\Delta S)$  será positiva (al menos a  $t^a$  no elevada)
- si la pendiente se hace menos positiva a  $\sim 1200$  K ( $\Delta S$  menos negativa) es porque aumenta la entropía en productos, e indica cambio de estado en el producto
  - $\text{PbO(s)} \rightarrow \text{PbO(l)}$ ; [p. f. PbO = 1160 K]
- la segunda disminución más acentuada debe corresponder al cambio a fase gas:
  - $\text{PbO(l)} \rightarrow \text{PbO(g)}$ ; [p. e. PbO = 1670 K]

(adaptada de: G. Wulfsberg, *Inorganic Chemistry*, University Science Books, 2000) 11



Facultat  
de Química

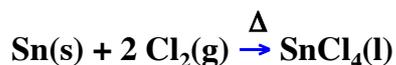
## Ejercicios Tema 5: Metales del grupo 14, Sn y Pb

### Ejercicios adicionales

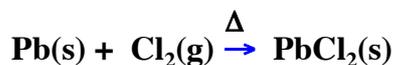
## Ejercicios Tema 5: Metales del grupo 14, Sn y Pb

8.- Escribe las ecuaciones químicas ajustadas para las siguientes reacciones:

a) estaño metálico con cloro(g)



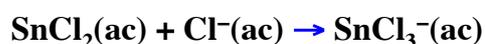
b) calentar plomo metálico con cloro(g)



c)  $\text{SnCl}_4(\text{l})$  con agua(l)



d) disolución acuosa de  $\text{SnCl}_2$  y exceso de  $\text{Cl}^-$



e)  $\text{SnO}(\text{s})$  con  $\text{HCl}(\text{ac})$

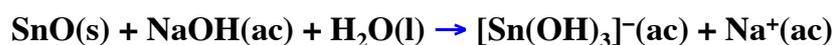


13

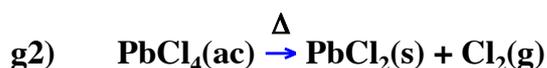
## Ejercicios Tema 5: Metales del grupo 14, Sn y Pb

8.- Escribe las ecuaciones químicas ajustadas para las siguientes reacciones:

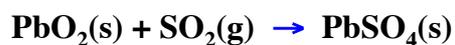
f)  $\text{SnO}(\text{s})$  con  $\text{NaOH}(\text{ac})$



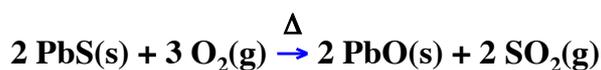
g)  $\text{PbO}_2$  con  $\text{HCl}(\text{conc})$  y calentar la disolución resultante (2 reacciones)



h) pasar una corriente de  $\text{SO}_2(\text{g})$  sobre  $\text{PbO}_2(\text{s})$



i) calentar  $\text{PbS}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow$



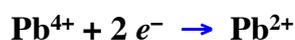
14

## Ejercicios Tema 5: Metales del grupo 14, Sn y Pb

9.- Teniendo en cuenta los datos de potenciales redox, justifica por qué es dudoso que pueda existir el yoduro de plomo(IV). Datos:  $E^\circ(\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+}) = 1,65 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V}$

• **Solución:**

- De acuerdo con los potenciales redox el Pb(IV) oxidaría el I<sup>-</sup> a I<sub>2</sub>



- $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 1,65 - 0,62 = 1,03 \text{ V}$  (espontánea)

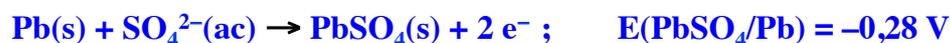
## Ejercicios Tema 5: Metales del grupo 14, Sn y Pb

10.- Escribe las semirreacciones y la reacción global ajustada que tiene lugar al utilizar la batería de plomo en el arranque del motor del coche. Calcula  $\Delta E$  y explica cómo se consigue que la batería sea de 12 V ¿es recargable?

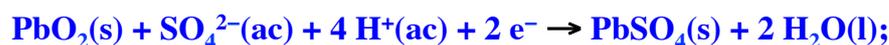
Datos  $E(V)$ :  $(\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4) = 1,74$ ;  $(\text{PbSO}_4/\text{Pb}) = -0,28$

• **Solución:**

- ánodo, polo negativo (placa de Pb, oxidación):



- cátodo, polo positivo (placa de Pb/PbO<sub>2</sub>, reducción):



- la reacción neta da un potencial  $\Delta E = 1,74 - (-0,28) = 2,02 \text{ V}$

– conectar 6 celdas en serie → potencial de 12V

- precipita PbSO<sub>4</sub> en ambos electrodos
- ambas semirreacciones son reversibles
- insolubilidad del sulfato impide que los iones metálicos se alejen de la superficie metálica (electrodos), por lo que las reacciones inversas ocurrirán fácilmente *in situ*

## Ejercicios Tema 5: Metales del grupo 14, Sn y Pb

11.- El cloruro de estaño(IV) reacciona con bromuro de etil magnesio,  $(C_2H_5)MgBr$ , para dar productos, uno de los cuales es un líquido (A). El compuesto (A) sólo contiene C, H y Sn. De la oxidación de 0,1935 g de (A) se obtuvieron 0,1240 g de dióxido de estaño. Determina la fórmula empírica de (A). Datos:  $A_r(Sn) = 118,7$

• **Solución:**

- $M_r(SnO_2) = 118,7 + 32 = 150,7$
- moles  $SnO_2 = \text{moles Sn} = 0,124/150,7 = 8,2283 \cdot 10^{-4}$
- gramos de Sn =  $118,7 \cdot 8,2283 \cdot 10^{-4} = 0,09767$
- gramos de  $C_2H_5 = 0,1935 - 0,09767 = 0,09583$
- moles de  $C_2H_5 = 0,09583/29 = 3,304 \cdot 10^{-3}$
- relación  $C_2H_5/Sn = 3,304 \cdot 10^{-3}/8,2283 \cdot 10^{-4} = 4,016$
- fórmula empírica:  $Sn(C_2H_5)_4$

## Ejercicios Tema 5: Metales del grupo 14, Sn y Pb

12.- Las pruebas de que disponemos respecto a que los antiguos romanos ingerían altos niveles de  $Pb^{II}$  provienen del análisis de sus esqueletos. Sugiere una razón por la que los iones plomo se encuentren en el tejido óseo.

• **Solución:**

- El  $Pb^{2+}$  se acumula en los huesos donde sustituye a  $Ca^{2+}$ 
  - debido a que su tamaño es similar