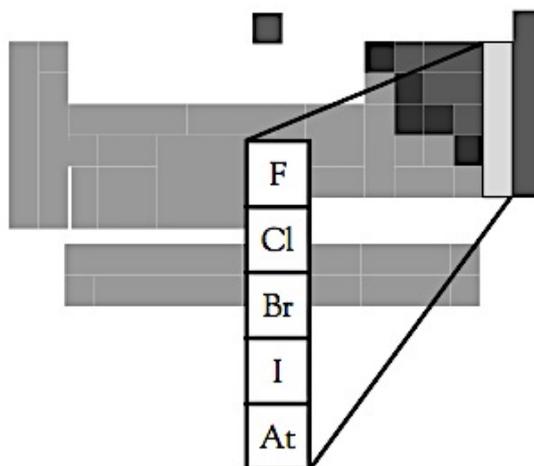




Facultat  
de Química

## Tema 11A. Síntesis y propiedades de los halógenos



(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))



Facultat  
de Química

## Tema 11A. Síntesis y propiedades de los halógenos

### Índice

- 1.- Descubrimiento de los halógenos
- 2.- Tendencias grupales
- 3.- Solubilidad de los halógenos
- 4.- Singularidad del flúor
- 5.- Síntesis de los halógenos
- 6.- Reactividad de los halógenos
- 7.- Aplicaciones de los halógenos
- 8.- Toxicidad de los halógenos
- 9.- Aspectos biológicos de los halógenos

- Los elementos de un mismo grupo tienen *la misma configuración electrónica en la capa de valencia*
- *aumento progresivo del carácter metálico al descender en el grupo*
- elemento cabecera de cada grupo (el más ligero)
  - *tiene características singulares que lo distinguen de los demás elementos del grupo.*

### 1. Descubrimiento de los halógenos

- *Cada descubrimiento de un halógeno representó un avance importante del conocimiento químico*

#### CLORO

- **finales s. XVIII: los químicos creían que todos los ácidos contenían oxígeno**
  - *ácido muriático (HCl) → se suponía que contenía oxígeno*
- **1774, C. Wilhelm Scheele (químico sueco)**
  - **preparó un gas verde a partir de ácido muriático**
    - *ácido muriático deflogisticado*
  - **Lavoisier y otros químicos argumentaban que el gas verde (Cl<sub>2</sub>) debía ser un nuevo compuesto con más oxígeno que el ácido muriático**
- **1810, Humphry Davy demuestra que el gas verde era un elemento nuevo**
  - **lo denominó cloro → del griego *chloros*: verde pálido**
  - **demostró que el ácido muriático no contenía oxígeno**
  - **sugirió que lo característico de los ácidos era la presencia de hidrógeno**



## YODO

### 1. Descubrimiento de los halógenos

- descubrimiento vinculado al procesamiento de productos naturales
- Bernard Courtois (químico francés)
  - implicado en la fabricación de  $\text{KNO}_3$ 
    - a partir de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  obtenido en la combustión de algas marinas
    - Francia estaba aislada y necesitaba  $\text{KNO}_3$  para fabricar pólvora
  - 1811, accidentalmente añadió  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en exceso
    - ¡¡sorpresa!! → se formó un vapor violeta de olor penetrante
    - condensaba en cristales oscuros brillantes de aspecto metálico
  - consulta con Davy (costumbre de la época)
    - Davy supuso que se trataba de un nuevo elemento
      - » lo denominó Iodo → del griego *iodes* (violáceo)
- desde hacía miles de años se sabía que la ingestión de esponjas secas
  - era eficaz en el tratamiento del bocio
  - tenía efectos colaterales → causaba fuertes *calambres estomacales*



Bernard Courtois  
(1777-1838)

5

## YODO

### 1. Descubrimiento de los halógenos

- médicos interesados en conocer el *principio activo* para evitar *efectos colaterales*
- 1819, J. F. Coindet (médico suizo)
  - demostró que el ingrediente activo era el yodo
  - que el KI es activo y sin efectos colaterales

*consumo de sal yodada para prevenir el bocio*

*contribución del yodo a la salud de las personas*

6

**BROMO**

- Antoine Jerome Balard (químico francés)
  - pasó cloro a través de salmuera
  - aisló un líquido marrón rojizo de fácil vaporización
  - vapor de color rojo
  - olor fuerte e irritante (recordaba al cloro)
  - propiedades intermedias entre Cl<sub>2</sub> y I<sub>2</sub>
    - lo denominó bromo → del griego *bromos*: significa “fétido”
- con el bromo se disponía de 3 elementos con propiedades similares
- 1817–1829, propuesta de Döbereiner → *las tríadas*



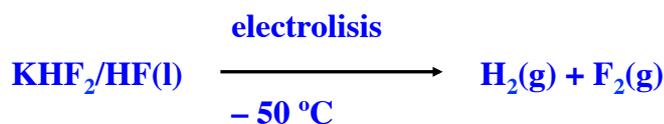
Antoine Jerome  
Balard (1802 - 1876)

*importante contribución para el descubrimiento  
de la Periodicidad*

**FLUOR**

- el halógeno más difícil de aislar
- s. XIX → muchos intentos → todos fallidos
  - materia prima: HF → extremadamente tóxico
    - murieron al menos 2 químicos por inhalación de los vapores de HF
    - muchos otros sufrieron daños pulmonares
- 1886, Henri Moissan (químico francés) ayudado por su esposa Léonie Lugan ideó un aparato electrolítico y... → *tuvo éxito*

- electrolisis de una disolución enfriada de KHF<sub>2</sub> en HF(l)
- electrodos de Pt–Ir, en vaso de Pt



- tuvo éxito → Premio Nobel 1906
- ¿tuvo éxito? → murió prematuramente por envenenamiento con HF



F. F. Henri Moissan  
(1852 - 1907)

## ASTATO

- 1940, D. R. Corson, K. R. Mackenzie y E. Segrè
- bombardeo de bismuto con partículas  $\alpha$ 

$$^{209}_{83}\text{Bi} + ^4_2\text{He} \rightarrow ^{211}_{85}\text{At} + 2\ ^1_0\text{n}$$
- todos sus isótopos son radiactivos
  - vida media muy corta < 8,3 h
  - emiten radiación de alta intensidad
- Berta Karlik y Trudy Beinert demostraron su existencia natural
  - se forma como producto de desintegración de isótopos del U
- puede que sea el elemento natural más escaso
  - en toda la corteza terrestre, hasta 1000 m de profundidad, no hay más de 44 mg de At

9

1. Isótopos, configuración electrónica, EI, AE,  $\chi$ , ...

## 2. Tendencias Grupales

- halógenos, grupo 17, ¿Z par/impar? → impar
  - n° isótopos naturales ¿pocos/variados? → pocos
- ¿Configuración capa valencia?  $ns^2 np^5$
- elevadas EI y AE
  - baja tendencia a formar cationes
  - gran tendencia a formar  $X^-$
- ¿por qué AE del flúor es “anómala”?
  - pequeño tamaño del átomo F
  - repulsión entre el  $e^-$  adicional y 7  $e^-$  de valencia

	Flúor	Cloro	Bromo	Iodo
n° atómico (Z)	9	17	35	53
isótopos naturales	$^{19}\text{F}$	$^{35}\text{Cl}(76\%)$ , $^{37}\text{Cl}(24\%)$	$^{79}\text{Br}(51\%)$ , $^{81}\text{Br}(49\%)$	$^{127}\text{I}$
radio atómico (Å)	0,64	0,99	1,14	1,33
$EI_1$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	1680	1251	1143	1009
$\Delta H_{AE}$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	-328	-349	-331	-301
$\chi$ (Allred-R)	4,1	2,83	2,74	2,21

10

## 2. *Carácter metálico/no metálico*

## 2. *Tendencias Grupales*

- sólo el yodo muestra cierto carácter metálico
  - en condiciones singulares puede formar el catión  $I^+$
  - a altas presiones puede conducir la electricidad

## 3. *Estados de oxidación*

- ¿E.O. Flúor? → siempre E.O. = -1
- ¿EO's halógenos? → -1, +1, +3, +5 y +7

## 4. *Estado físico en condiciones "ambientales" (TPAE)*

- 1.- ¿Cómo se presentan? → moléculas diatómicas  $X_2$

- $F_2$  → gas casi incoloro
- $Cl_2$  → gas verde pálido
- $Br_2$  → líquido aceitoso café-rojizo
- $I_2$  → sólido negro, brillo metálico

	p. f.	p.e. (°C)	n° electrones
$F_2$	-219	-188	18
$Cl_2$	-101	-34	34
$Br_2$	-7	+60	70
$I_2$	+114	+185	106

- ¿por qué los p. f.'s y p. e.'s son bajos y aumentan al descender en el grupo?
  - sustancias moleculares, .....

11

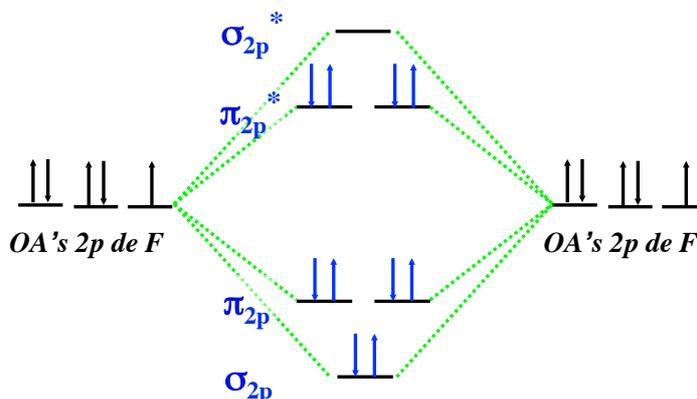
## 4. *Estado físico en condiciones "ambientales" (TPAE)*

## 2. *Tendencias ...*

- 2.- Enlace, TOM ¿O.E. (X-X)?

- ¿origen del color?

- al aumentar n° cuántico n, energía OM's más parecida
- mayor n° de transiciones
- ¿zona espectral?



## 5. *Energía de enlace X-X*

- ¿por qué disminuye al descender en el grupo?
  - solapamiento menos efectivo al aumentar n
- ¿por qué el valor del  $F_2$  es anómalo?
  - enlace F-F debería ser ~300 kJ/mol
  - fuerte repulsión entre pares solitarios de ambos átomos
    - debido al pequeño tamaño molécula
  - explica parcialmente elevada reactividad del  $F_2$

	Energía X-X (kJ/mol)
Flúor	155
Cloro	240
Bromo	190
Yodo	149

12

## 6. Potenciales redox

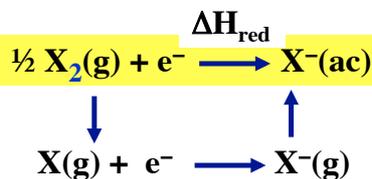
## 2. Tendencias Grupales

### • 1) poder oxidante de $X_2$ : factores que determinan $E^\circ(X_2/X^-)$

- halógenos  $\rightarrow$  buenos oxidantes
- $E^\circ(X_2/X^-)$  disminuye de F  $\rightarrow$  I ¿por qué?
- a)  $F_2$  vs.  $Cl_2$ 
  - ¿ $F_2$  buen oxidante?  $\rightarrow$  el mejor agente oxidante
  - a pesar de su menor AE
    - » compensada por su menor energía enlace
  - ¿factor determinante?
    - » mayor entalpía de hidratación anión  $F^-$

Potenciales redox de los halógenos (pH = 14)

	$E^\circ(X_2/X^-)(V)$
Flúor	2,87
Cloro	1,36
Bromo	1,07
Yodo	0,54



$$\Delta H_{red} [1/2 X_2(g) \rightarrow X^-(ac)] = 1/2 \Delta H_{D+} + AE + \Delta H_{hidrat}(X^-)$$

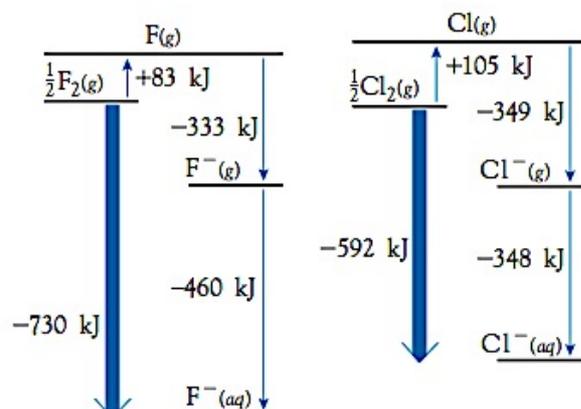
13

## 7. Potenciales redox

## 2. Tendencias Grupales

### • 1) poder oxidante de $X_2$ : factores que determinan $E^\circ(X_2/X^-)$

- a)  $F_2$  vs.  $Cl_2$
- $1/2 \Delta H_{dis}$  favorece al  $F_2$ , pero el efecto se cancela con la AE
- hidratación aniones  $X^-$  más favorable para el Flúor
  - anión más pequeño
  - red de enlaces de hidrógeno:  $F^- \cdots \cdots \cdot H-O-H$



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

14

• 1) poder oxidante de  $X_2$ : factores que determinan  $E^\circ(X_2/X^-)$

▪  $Br_2$  e  $I_2$

	$1/2 \Delta H_{\text{vap}}$ (kJ)	$1/2 \Delta H_{\text{dis}}$ (kJ)	AE (kJ)	$\Delta H_{\text{hidrat}}$ (kJ)	$\Delta H_T$ (kJ)
Bromo	15	95	-331	-335	-556
Yodo	30	75	-301	-293	-489

- el efecto favorable de la menor energía de enlace queda anulado por la entalpía de vaporización
- además tienen AE's y  $\Delta H_{\text{hidrat}}$  menos favorables

▪ **Conclusión:**

- $F_2$  excelente oxidante (el mejor)
- $Cl_2$  buen oxidante
- $Br_2$  oxidante moderado
- $I_2$  oxidante débil

## 6. Potenciales redox

## 2. Tendencias Grupales

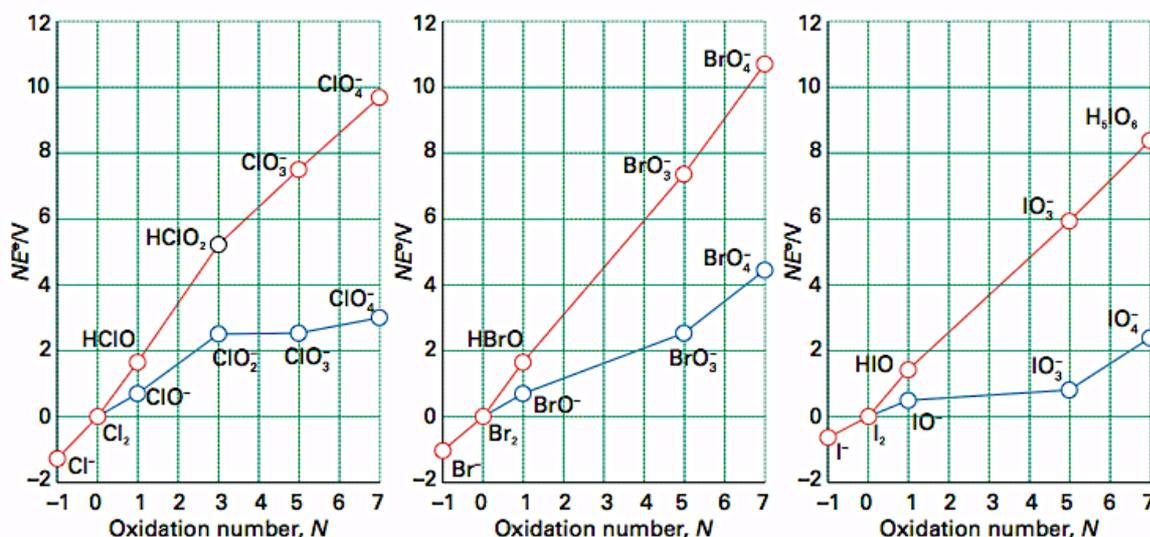


Figure 17.14 Frost diagrams for chlorine, bromine, and iodine in acidic solution (red line) and in basic solution (blue line).

(de: P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, F. A. Armstrong, *Inorganic Chemistry*, 5<sup>th</sup> ed, W. H. Freeman and Co, 2010)

- 2) ¿poder oxidante de  $X_2$  mayor en medio ácido o básico? (\*)
- 3) ¿todos los E.O.'s son oxidantes? todos (excepto -1) (observar pendientes > 0)
- 4) ¿especie más estable? → ión haluro  $X^-$

(\*)  $E^\circ(X_2/X^-) = E^{\circ\prime}(X_2/X^-)$  ; excepto para  $X = F$

$E^\circ(F_2/HF) = 3,05 \text{ V}$

• 1.- en agua (medio ácido)

▪ todos los halógenos o reaccionan o se disuelven ligeramente en agua

▪ F<sub>2</sub> *reacción violenta* → (O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>)

▪ Cl<sub>2</sub> → *dismutación parcial*

▪ Br<sub>2</sub> y I<sub>2</sub> → *poco solubles en agua*

– Br<sub>2</sub> → 3,58 g /100 g H<sub>2</sub>O

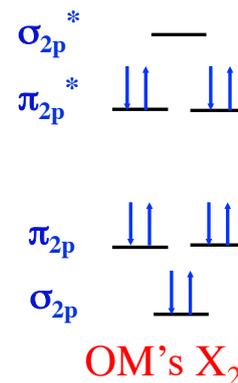
– I<sub>2</sub> → 0,029 g /100 g H<sub>2</sub>O

– ¿por qué son más solubles en presencia de KBr (o KI)?



– *reacción ácido-base de Lewis (\*)*

– las disoluciones de I<sub>3</sub><sup>-</sup>(ac) son fuente de I<sub>2</sub>



(\*) X<sub>2</sub> es el aceptor en el OM σ\*<sub>2p</sub> (LUMO)

• 2.- Reacciones con el H<sub>2</sub>O(l) (pH = 0)

▪ todos los halógenos o reaccionan o se disuelven ligeramente en agua

▪ a) *reacción en medio ácido ¿oxidan al agua?*



pH	0	7	14
E(O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O), V	1,23	0,815	0,401

	E°(X <sub>2</sub> /X <sup>-</sup> )	ΔE° pH = 0	ΔG° kJ	conclusión	evidencia exptal
F <sub>2</sub>	3,05	1,82	-351	espontánea	violenta → O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub>
Cl <sub>2</sub>	1,36	0,13		espontánea	cinética lenta
Br <sub>2</sub>	1,07	-0,16		no espontánea	---
I <sub>2</sub>	0,54	-0,69	+133	no espontánea	---

• 2.- Reacciones con el H<sub>2</sub>O(l)

▪ a) reacción en medio ácido

– sólo F<sub>2</sub> y Cl<sub>2</sub> pueden oxidar al H<sub>2</sub>O(l)

» F<sub>2</sub> reacciona violentamente → O<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>

» Cl<sub>2</sub> → cinética lenta

» Br<sub>2</sub> y I<sub>2</sub> → no pueden oxidar al H<sub>2</sub>O

» a pH = 7 el Br<sub>2</sub> podría oxidar → es lenta

– caso del I<sub>2</sub>

» disoluciones de I<sup>-</sup>(ac) se vuelven amarillentas ¿por qué?

» oxidadas a I<sub>2</sub> por O<sub>2</sub>(g) del aire

– ¿qué ocurre con Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> e I<sub>2</sub> en agua?

» son ligeramente solubles → ¿solubilidad aparente?

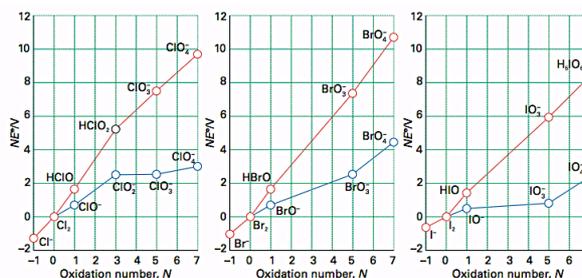


Figure 17.14 Frost diagrams for chlorine, bromine, and iodine in acidic solution (red line) and in basic solution (blue line).

(adaptada de: P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, F. A. Armstrong, *Inorganic Chemistry*, 5<sup>th</sup> ed, W. H. Freeman and Co, 2010)

solubilidad aparente	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
(mol·L <sup>-1</sup> )	---	0,091	0,21	0,013

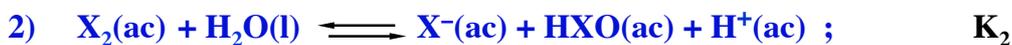
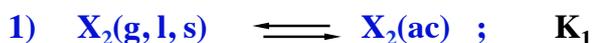
1. Solubilidad/reactividad en agua

• 2.- Reacciones con el H<sub>2</sub>O(l)

▪ a) reacción con H<sub>2</sub>O(l) (pH resultante << 7)

– ¿qué ocurre con Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> e I<sub>2</sub>?

» son ligeramente solubles → ¿solubilidad aparente?



$$\Delta E^\circ = (0,05916/n) \log K_2$$

	K <sub>1</sub>	solubilidad aparente (mol/L)	ΔE° (V)	K' <sub>2</sub> (pH ≠ 0)	[X <sub>2</sub> (ac)]	[X <sup>-</sup> (ac)] = [H <sup>+</sup> (ac)] = [HXO(ac)]
Cl <sub>2</sub>	0,062	0,091	-0,27	4,4·10 <sup>-4</sup>	0,061	0,030 (pH≅1,52)
Br <sub>2</sub>	0,21	0,21	-0,53	7,2·10 <sup>-9</sup>	0,21	1,15·10 <sup>-3</sup> (pH≅2,94)
I <sub>2</sub>	0,013	0,013	-0,92	2,0·10 <sup>-13</sup>	0,013	1,4·10 <sup>-5</sup> (pH≅4,85)

(\*) K<sub>1</sub> = [X<sub>2</sub>(ac)] / a<sub>i</sub> = [X<sub>2</sub>(ac)] ; E°(HClO/Cl<sub>2</sub>) = 1,63 V ; E°(HBrO/Br<sub>2</sub>) = 1,60 V ;

• 2.- Reacciones con el H<sub>2</sub>O(l)

▪ a) reacción con H<sub>2</sub>O(l) (pH resultante << 7)

– ¿qué ocurre con Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> e I<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O(l)?

▪ **Conclusión:**

– Br<sub>2</sub> e I<sub>2</sub> prácticamente no se dismutan

» se encuentran disueltos como Br<sub>2</sub>(ac) y I<sub>2</sub>(ac)

– en el agua de cloro además de Cl<sub>2</sub>(ac) existen cantidades apreciables de Cl<sup>-</sup> y HClO

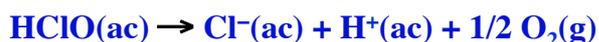
» la dismutación del Cl<sub>2</sub> en medio ácido no es espontánea pero....

» pero ..... → ocurre en cantidad significativa

» HClO resultante [E°(HClO/Cl<sub>2</sub>) = 1,63] → ¿puede oxidar al H<sub>2</sub>O(l)?

» difícilmente ya que su concentración << 1M (y pH > 0)

» el HClO, incluso diluido, se descompone lentamente



• 2.- Reacciones con el H<sub>2</sub>O(l)

▪ b) reacción en medio básico

– ¿qué ocurre con Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> e I<sub>2</sub> en medio básico?

» los 3 halógenos se dismutan

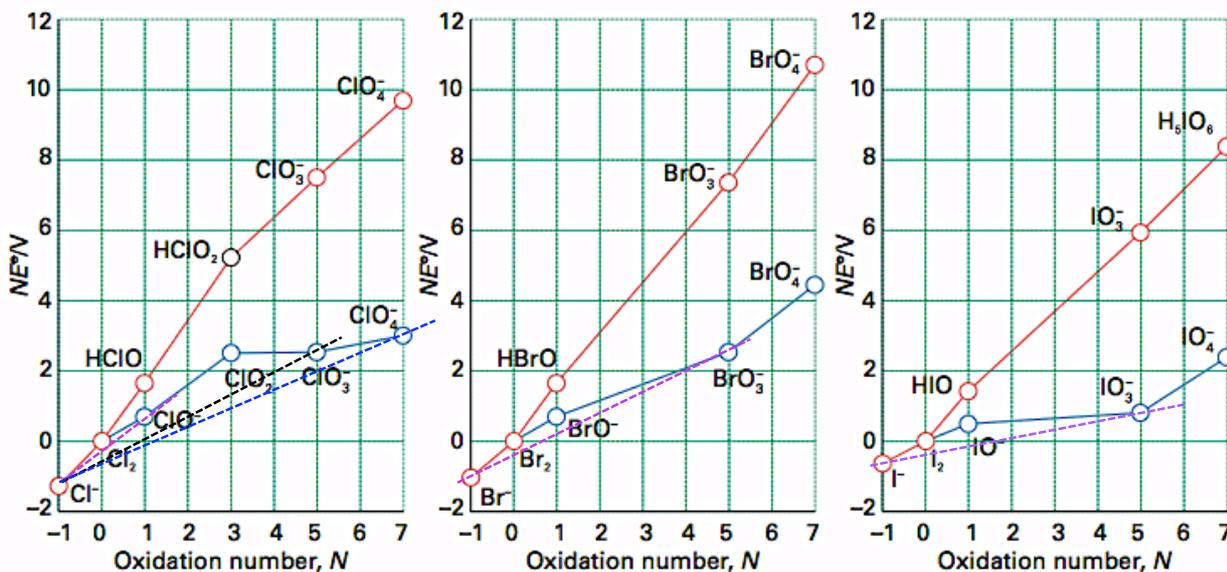
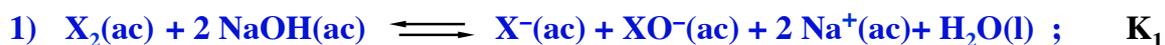


Figure 17.14 Frost diagrams for chlorine, bromine, and iodine in acidic solution (red line) and in basic solution (blue line).

(adaptada de: P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, F. A. Armstrong, *Inorganic Chemistry*, 5<sup>th</sup> ed, W. H. Freeman and Co, 2010)

• 2.- Reacciones con el H<sub>2</sub>O(l)▪ b) reacción en *medio básico*

– los 3 halógenos se dismutan



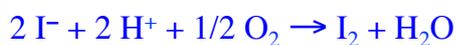
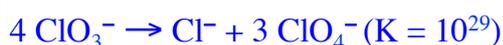
	K <sub>1</sub> (rápida)	K <sub>2</sub>	temperatura (debido a la cinética) (X <sub>2</sub> → X <sup>-</sup> y XO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
Cl <sub>2</sub>	7·10 <sup>15</sup>	10 <sup>27</sup> (lenta)	> 70°C
Br <sub>2</sub>	2·10 <sup>8</sup>	10 <sup>15</sup>	> 0°C
I <sub>2</sub>	30	10 <sup>20</sup>	---

• Br<sub>2</sub> e I<sub>2</sub> dismutan en medio básico → X<sup>-</sup> y XO<sub>3</sub><sup>-</sup>• Cl<sub>2</sub> se dismuta en medio básico▪ en frío → Cl<sup>-</sup> y ClO<sup>-</sup>▪ en caliente → Cl<sup>-</sup> y ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>▪ ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> → Cl<sup>-</sup> y ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> (K<sub>3</sub> = 10<sup>29</sup>);  
pero ... *muy lenta* incluso a 100°C

## • 2.- Resumen reactividad con el agua

Reacciones en H<sub>2</sub>O

## Comentario

F<sub>2</sub> reacciona violentamente → O<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> → lentaBr<sub>2</sub> → no oxida al agua en medio ácidooxidación de I<sup>-</sup> por el O<sub>2</sub> del airemedio ácido: dismutación *parcial* del Cl<sub>2</sub>,  
(Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub> no dismutan)medio básicoBr<sub>2</sub>, I<sub>2</sub> dismutan → X<sup>-</sup> + XO<sub>3</sub><sup>-</sup>Cl<sub>2</sub>, en frío → Cl<sup>-</sup> + ClO<sup>-</sup>Cl<sub>2</sub>, en caliente → Cl<sup>-</sup> + ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>

cinética lenta incluso a ~100°C

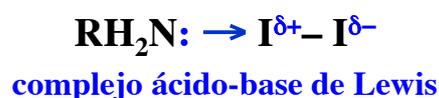
## 2. Solubilidad del yodo en disolventes orgánicos

• 1.- disolventes no dadores ( $\text{Cl}_4\text{C}$ ,  $\text{S}_2\text{C}$ ,  $\text{HCCl}_3$ )

- $\text{I}_2 \rightarrow$  más soluble que en  $\text{H}_2\text{O}$
- disolución violeta
  - color similar al del  $\text{I}_2(\text{v})$
  - máximo de absorción 520–540 nm
  - probablemente contiene  $\text{I}_2$  molecular

## • 2.- disolventes dadores (éteres, aminas, alcoholes, cetonas, ...)

- disolución de color pardo intenso
  - banda intensa a 400–450 nm
  - piridina ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ )  $\rightarrow$  gran capacidad dadora
    - » es capaz de romper el enlace I–I
    - »  $[\text{I}(\text{py})_2]^+ \text{I}^-$



## Características singulares del Flúor

## 4. Singularidad del Flúor

• ¿por qué el elemento cabeza de grupo suele presentar *comportamiento singular* respecto a su grupo?

- pequeño tamaño del átomo del 2º período
- no puede ampliar octeto ¿por qué?
  - no dispone de orbitales vacíos de baja energía

## • 1.- Flúor no puede expandir octeto

- suele formar un único enlace covalente
  - excepción:  $\text{H}_2\text{F}^+$  [ácido conjugado del  $\text{HF}(\text{l})$ ]

• 2.- Elevada electronegatividad del flúor  $\rightarrow$  elemento de mayor  $\chi$  (4,0)

- a) forma los enlaces–H más fuertes
  - » mayores p. f. y p. e. del  $\text{HF}$  vs.  $\text{HCl}$
  - » anión  $\text{HF}_2^- \rightarrow$  muy estable (\*)
- b) no le permite presentar E.O.'s positivos  $\rightarrow$  excepción  $\text{F}_2^+(\text{g})$  (muy inestable)

(\*)  $\text{HF}_2^- \rightarrow$  anión hidrógenodifluoruro

- 3.- sus compuestos son más iónicos que en los otros halógenos
  - haluros metálicos donde el ión metálico tenga gran densidad de carga
    - carácter iónico del enlace disminuye de F → I
      - »  $\text{AlF}_3$  esencialmente iónico
      - »  $\text{AlX}_3$  acusado carácter covalente del enlace
  - ¿por qué?
    - baja polarizabilidad del anión  $\text{F}^-$
- 4.- debilidad del enlace F–F
  - explica en parte su elevada reactividad
    - $\text{F}_2$  fue el último en ser descubierto
  - p. ej. reacciona directamente con casi todos los elementos
    - excepciones:  $\text{O}_2$ , He, Ne, Ar

- 5.- fuerza de los enlaces heteronucleares M–F
  - a) sustancias iónicas
    - reacción con metales → fluoruros metálicos
      - » termoquímicamente favorable
    - pequeño tamaño del anión  $\text{F}^-$  favorece redes iónicas muy estables

(estruct. NaCl)	NaF	NaCl	NaBr	NaI
$U_0$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	-915	-781	-743	-699

$U_0 \rightarrow$  determinante de  $\Delta H_f$

- b) sustancias con enlace *covalente*
  - los enlaces M–F son más fuertes que para otros halógenos

Flúor → elemento más reactivo de la TP  
*El Tyrannosaurus rex* de los elementos

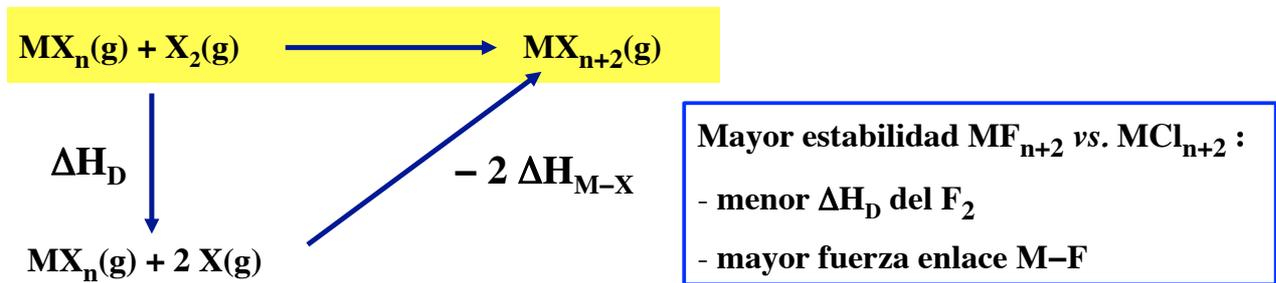
Energías de enlace (kJ·mol <sup>-1</sup> )	X–X	H–X	BX <sub>3</sub>	CX <sub>4</sub>	NX <sub>3</sub>
Flúor	155	565	613	485	278
Cloro	240	428	456	327	192
Bromo	190	362	368	285	240
Iodo	149	295	267	213	---

debilidad enlace F–F y fortaleza enlaces M–F justifica elevada reactividad del  $\text{F}_2$

- 6.- Estabilización de E.O.'s altos
  - por ser un fuerte oxidante puede estabilizar altos E.O.'s
    - análogos de cloro → no se conocen/son inestables

	V	Ag	S	I	Pb
Flúor	VF <sub>5</sub>	AgF <sub>2</sub>	SF <sub>6</sub>	IF <sub>5</sub> , IF <sub>7</sub>	PbF <sub>4</sub>
Cloro	VCl <sub>4</sub>	AgCl	SCl <sub>4</sub>	ICl <sub>3</sub>	PbCl <sub>4</sub> (inestable)

- ¿por qué puede estabilizar E.O.'s altos?
  - se puede justificar mediante un ciclo termoquímico



- 7. - Solubilidad en agua de los Fluoruros vs. haluros
  - AgF → soluble ; CaF<sub>2</sub> → insoluble
  - AgX → insolubles; CaX<sub>2</sub> → solubles
  - pequeño tamaño del anión F<sup>-</sup> → patrón diferente de U<sub>0</sub>
    - a) AgF:
      - catión voluminoso → U<sub>0</sub> pequeña para el AgF
      - U<sub>0</sub> disminuye lentamente en los haluros de plata AgX
    - b) CaF<sub>2</sub>:
      - catión pequeño → U<sub>0</sub> grande para el fluoruro,
      - U<sub>0</sub> decrece más rápidamente de F<sup>-</sup> a Cl<sup>-</sup>
  - AgX: determinante → entalpía hidratación mucho más favorable del F<sup>-</sup>

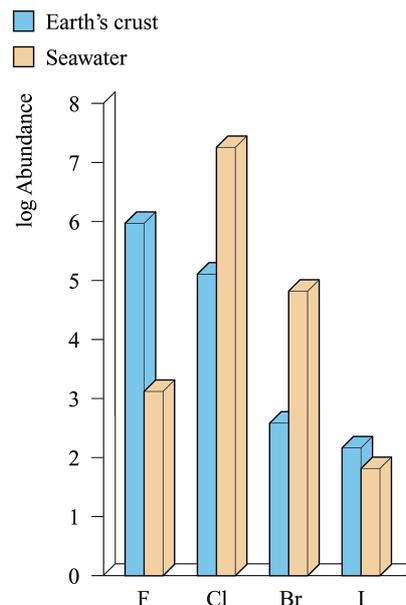
U <sub>0</sub> (kJ·mol <sup>-1</sup> )	U <sub>0</sub> (kJ·mol <sup>-1</sup> )	ΔH <sub>hidrat</sub> (kJ·mol <sup>-1</sup> )
AgF -969	CaF <sub>2</sub> -2634	F <sup>-</sup> -506
AgCl -912	CaCl <sub>2</sub> -2255	Cl <sup>-</sup> -364
AgBr -900	CaBr <sub>2</sub> -2170	Br <sup>-</sup> -335

## 1. Estado natural y abundancia

- ¿por qué los elementos no se encuentran en estado libre?
  - debido a su reactividad
- ¿cómo se encuentran los halógenos en la Naturaleza?
  - como haluros (excepto yodo)
    - minas de sal
    - agua del mar
- excepción →  $I^-$  es inestable ¿por qué?  $E^\circ(I_2/I^-) = 0,54 \text{ V}$ 
  - se encuentra como  $NaIO_3$  en el nitro de Chile ( $NaNO_3$ )
  - $I^-$  baja concentración en agua del mar
  - algunas algas marinas concentran yodo

Abundancia corteza terrestre (%)	F	Cl	Br	I
	0,065	0,031	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$

## 5. Síntesis de los Halógenos



Relative abundances of the halogens (excluding astatine) in the Earth's crust and seawater. The data are plotted on a logarithmic scale. The units of abundance are parts per billion (1 billion= $10^9$ )

(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 3<sup>rd</sup> ed, Pearson Ed. Ltd, 2008)

31

## 2. Obtención del Flúor

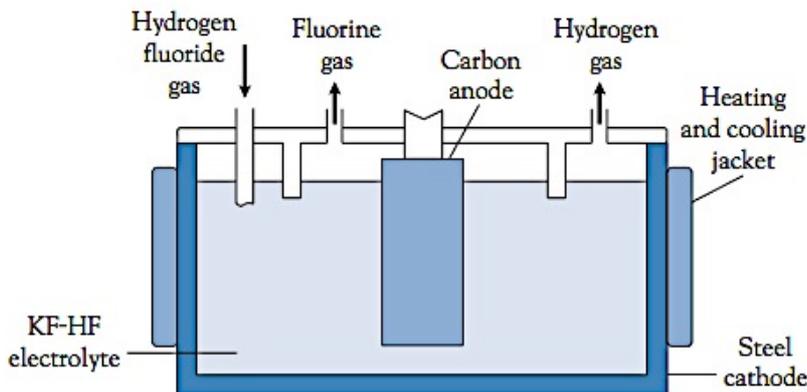
- 1.- Procedimiento industrial
  - producción anual de  $F_2(g) \rightarrow \sim 10^4 \text{ T}$
  - ¿método de síntesis? → electroquímico
    - variante del método de Moissan
  - materia prima → Fluorita
$$CaF_2(s) + H_2SO_4(\text{conc}) \rightarrow 2HF(\text{ac}) + CaSO_4(s)$$
  - se destila el  $HF(g) \uparrow$  [p. e. =  $19,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ]
  - electrolito
    - $HF(l)$  disolvente polar → poco conductor ( $K_{\text{autoion}} = 8 \cdot 10^{-12}$ )
    - electrolito → disolución de  $KF$  en  $HF(l)$
    - electrolito → relación molar  $KF:HF = 1:1$  o  $1:2$ 
      - »  $KF/HF \rightarrow$  p. f. =  $239^\circ\text{C}$ ;  $KF/2 HF \rightarrow$  p. f. =  $72^\circ\text{C}$  (menor consumo energético)

## 5. Síntesis de los Halógenos

32

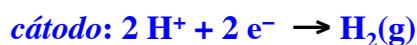
### 1.- Procedimiento industrial

- a) electrolito →  $\text{KF}/2\text{HF}(\text{l})$  (p. f. =  $72^\circ\text{C}$ )
- b) temperatura de trabajo:  $90^\circ\text{C}$
- c) descripción equipo
  - intensidad corriente: 15000 Amperios
  - cuba de acero con “camisa” para calentar y refrigerar (calor efecto Joule)
  - **cátodo:** acero **ánodo:** carbón no grafitico



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

### ▪ d) Semirreacciones:



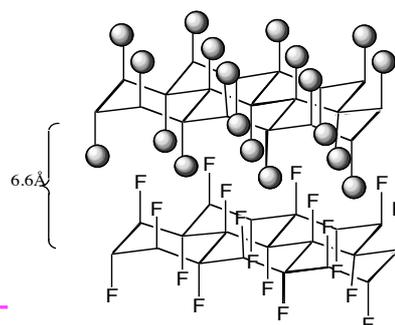
### ▪ e) desprendimiento separado de $\text{F}_2$ y $\text{H}_2$ ¿por qué?

- evitar reacción explosiva
- reposición continua de HF

33

### 2.- Dificultades en la síntesis/manipulación del $\text{F}_2$

- a) manipulación del  $\text{HF}(\text{l})$ 
  - muy corrosivo → graves quemaduras piel y ataca al vidrio
  - muy tóxico → 3 ppm [ $\text{HCN}(\text{g})$  → 10 ppm]
- b) electrolisis en medio anhidro (¿ni trazas! ¿por qué?)
- c) **ánodo** → carbón pulverizado, compactado e impregnado de cobre
  - $\text{F}_2$  reacciona con grafito → compuestos de intercalación  $(\text{CF})_x$ 
    - » menor conductividad → mayor intensidad corriente → ¡peligroso!
- d) almacenamiento del  $\text{F}_2(\text{g})$ 
  - ataca a muchos metales
  - arde con trazas de grasa
  - se utilizan contenedores de cobre o aleación Cu/Ni
    - » película protectora de fluoruro → pasivado



34

- uno de los principales productos de la industria química
  - posición 9–10 (NaOH nº 8)
- producción de  $\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \sim 10^8 \text{ T/año}$
- 1.- Procedimientos industriales
  - 2 métodos electroquímicos
    - electrolisis de salmuera  $\rightarrow$  *proceso cloro-álcali* (*tª ambiente*)
    - electrolisis de sal fundida,  $[\text{NaCl}(\text{l})]$ , (*tª elevada*)  $\rightarrow$  (*ver QI-II*)
      - » obtención de Na
      - »  $\text{Cl}_2 \rightarrow$  *subproducto* (2º producto)
  - *Proceso cloro-álcali*
    - 3 tipos de celdas electrolíticas
      - » de diafragma  $\rightarrow (30-150) \cdot 10^3 \text{ A}$
      - » de membrana  $\rightarrow (30-150) \cdot 10^3 \text{ A}$
      - » con cátodo de mercurio  $\rightarrow 400 \cdot 10^3 \text{ A}$

- 2.- Proceso cloro-álcali
  - 1) características comunes a la celda de diafragma y de membrana porosa

*Semirreacciones:*



Reacción global:



- ¿productos?  $\rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}), \text{H}_2(\text{g}), \text{NaOH}(\text{ac})$
- objetivo del diafragma/membrana porosa
  - impedir contacto  $\text{Cl}_2 / \text{H}_2$
  - impedir contacto  $\text{OH}^- / \text{Cl}_2$
- ánodo de titanio recubierto de  $\text{RuO}_2$

- alta sobretensión descarga  $\text{O}_2$  y poca para  $\text{Cl}_2$
- evitar formación de  $\text{O}_2$  por oxidación anódica del  $\text{H}_2\text{O}$

	pH	E (V)
$\text{E}^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$	0	1,23
$\text{E}^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$	7	0,815
$\text{E}^\circ(\text{O}_2/\text{OH}^-)$	14	0,401

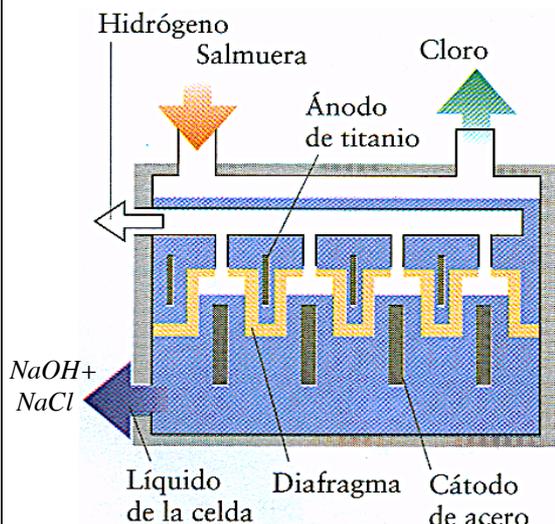
#### • 2.- Proceso cloro-álcali

##### ■ 2) celda de diafragma ¿característica esencial?

– *diafragma* *separador de compartimentos anódico y catódico*

– *diafragma* → actualmente malla de Teflón

» antes de amianto → problema (toxicidad)



##### ■ *diafragma*:

– permite paso de iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$

– impide contacto  $\text{OH}^-$  con  $\text{Cl}_2$

##### ■ durante electrolisis extracción continua de disolución catódica

–  $\text{NaOH}$  (11%) y  $\text{NaCl}$  (16%)

» por evaporación cristaliza  $\text{NaCl}$

– ¿producto final?

– disolución acuosa de  $\text{NaOH}$  (50%) con 1%  $\text{NaCl}$  (aceptable en muchos usos industriales)

(adaptada de: P. Atkins, L. Jones, *Principios de Química: Los caminos del descubrimiento*, 3ª ed, Médica Panamericana, 2006)

#### • 2.- Proceso cloro-álcali

##### ■ 3) celda de membrana porosa

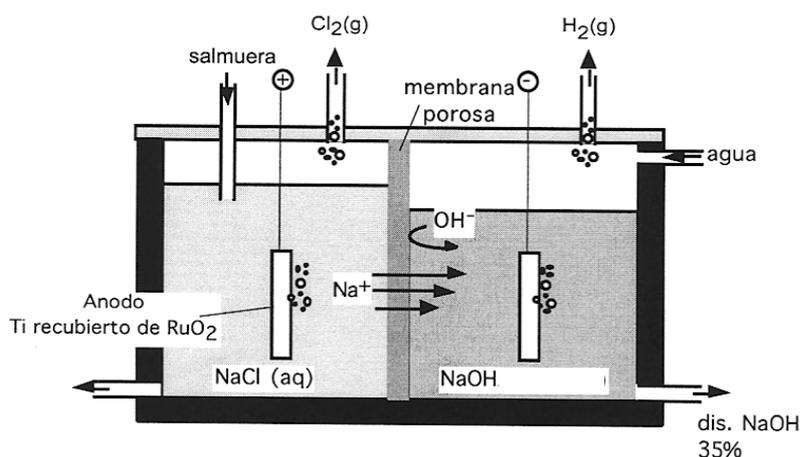
– funciona como la de diafragma

– elemento diferenciador → el separador

» membrana de polímero microporoso, sólo permeable a los cationes:  $\text{Na}^+$

–  $\text{Cl}^-$  no entra en el compartimento catódico

–  $\text{OH}^-$  producido en el cátodo no puede atravesar la membrana



– **Ventaja:**  $\text{NaOH(ac)}$  no contaminado por  $\text{NaCl}$  ( $\text{Cl}^- < 50$  ppm)

– **Inconvenientes:**

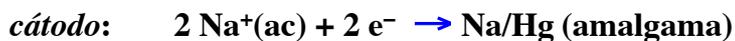
» alto coste membrana

»  $\text{Ca}^{2+}$  [ $\text{Ca(OH)}_2 \downarrow \downarrow$ ] impureza salmuera puede bloquear poros

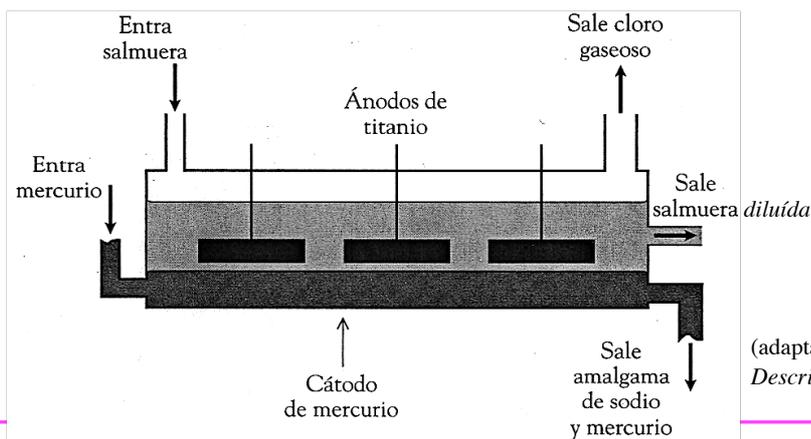
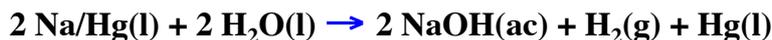
• 2.- Proceso cloro-álcali

▪ 4) con cátodo de Hg móvil

– superficie Hg(l) → sobrepotencial para formación de cualquier gas (H<sub>2</sub>)



– amalgama Na/Hg se bombea a una cámara donde reacciona con H<sub>2</sub>O



(adaptada de: G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, 2ª edición, Pearson Educación, 2000)

• 2.- Proceso cloro-álcali

▪ 4) con cátodo de Hg móvil

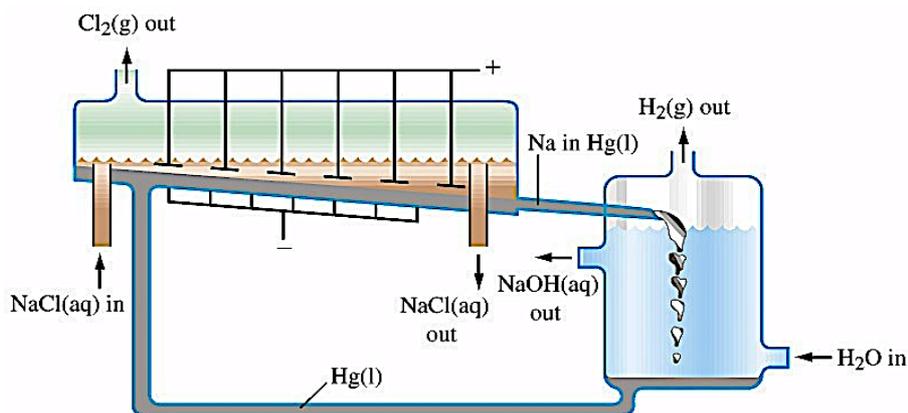
– NaOH de elevada pureza y concentración 50%

– Hg se recicla

– problema medioambiental:

» algo de Hg puede escapar al entorno → contaminación de ríos

– eliminar fugas de Hg



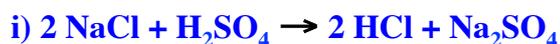
(adaptada de: R.H. Petrucci, W.S. Harwood, G.E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

- 3.- Ventajas e inconvenientes de los 3 tipos de celdas

Proceso	Ventajas	Desventajas
diafragma	<p>Usa salmuera menos pura</p> <p>Menor consumo eléctrico (proceso eficiente)</p>	<p>Producto diluído y contaminado con cloruro (NaOH 11%)</p> <p>Cl<sub>2</sub> puede estar contaminado por O<sub>2</sub></p>
membrana	<p>NaOH no contaminado por cloruro</p> <p>Menor consumo eléctrico (proceso eficiente)</p>	<p>La máxima concentración de NaOH es 35%</p> <p>Cl<sub>2</sub> puede estar contaminado por oxígeno</p> <p>Se requiere salmuera muy pura</p> <p>Membrana: coste elevado y vida útil corta</p>
mercurio	<p>Produce NaOH puro con concentración elevada (50%)</p> <p>Produce Cl<sub>2</sub>(g) puro</p>	<p>Mayor consumo eléctrico</p> <p>Requiere salmuera más pura que el proceso de diafragma</p> <p>Problemas de vertido de Hg(l)</p>

- 4.- Obtención a escala de laboratorio

- a) Procedimiento de Scheele



- b) Reacción del HCl(conc) con KMnO<sub>4</sub>(s)



- obtenido en 1826 pasando  $\text{Cl}_2(\text{g})$  por salmuera (J. Balard)



- **procedimiento industrial**

- a partir del agua del mar (< 100 ppm  $\text{Br}^-$ )
- salmueras provenientes del Mar Muerto
  - concentraciones elevadas de  $\text{X}^-$  ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{I}^-$ )
  - $\text{Br}^- \rightarrow 2000\text{--}5000$  ppm

- 1) acidificar el agua salina ¿por qué?
  - evitar dismutación del cloro o del bromo

- 2) pasar corriente de cloro

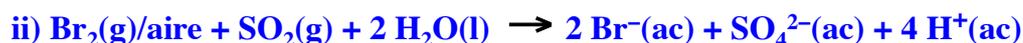


p. e. ( $\text{Br}_2$ ) =  $60^\circ\text{C}$

(\*)  $E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,07 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$ ;

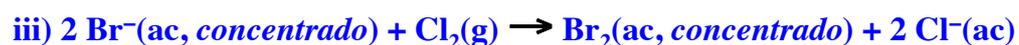
43

- 3) arrastre del  $\text{Br}_2$ (vapor) mediante corriente de aire, mezclar con  $\text{SO}_2$  y añadir agua:



$E^\circ(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_2(\text{ac})) = 0,158 \text{ V}$

- 4) el aire se recircula  $\rightarrow$  se repite 3) hasta obtener una disolución concentrada de bromuro
- 5) tratamiento de la disolución concentrada de  $\text{Br}^-$  con  $\text{Cl}_2$



destilar el  $\text{Br}_2$ (vapor), (p. e. =  $60^\circ\text{C}$ )

Notas:

- a) en el proceso se forma ácido sulfúrico (y  $\text{HCl}$ ) que se recicla para la acidificación previa del agua del mar
- b) el aire se recircula
- c) el hipotético " $\text{H}_2\text{SO}_3$ " no se ha aislado ni identificado nunca; si existe será a nivel de trazas

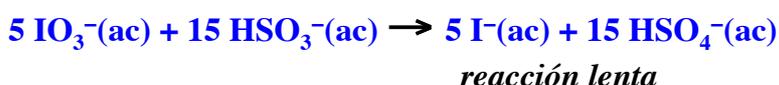
44

## 5. Obtención del Yodo

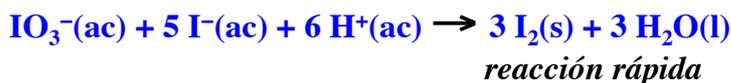
## 5. Síntesis de los Halógenos

- principal fuente de yodo → depósitos de nitro de Chile ( $\text{NaNO}_3/\text{NaIO}_3$ )
  - el nitro de Chile,  $\text{NaNO}_3$ , contiene pequeñas cantidades de  $\text{NaIO}_3$ . El  $\text{NaNO}_3$ , se cristaliza a partir de una disolución saturada de  $\text{NaNO}_3$ , por evaporación de disolvente
  - de esta forma, las aguas madres se van concentrando en  $\text{NaIO}_3$  y cuando su contenido en yodo  $\sim 0,6\%$ , se usan para obtener  $\text{I}_2$ , por reducción parcial de  $\text{IO}_3^-$  con  $\text{HSO}_3^-$
- procedimiento industrial:
  - tratamiento del líquido remanente de la cristalización del  $\text{NaNO}_3$  ( $\sim 0,6\%$  de yodo)

- etapa 1) reducción parcial (5/6) del yodato con  $\text{HSO}_3^-$



- etapa 2) reacción del yoduro con el yodato restante (1/6)



	$E^\circ(\text{V})$
$\text{IO}_3^-/\text{I}^-$	1,05
$\text{IO}_3^-/\text{I}_2$	1,19
$\text{I}_2/\text{I}^-$	0,536
$\text{HSO}_4^-/\text{SO}_2(\text{ac})$	0,158

45

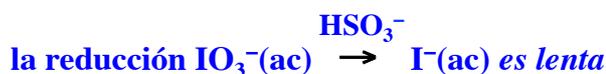
## 5. Obtención del Yodo

## 5. Síntesis de los Halógenos

- Reacción global



- ¿por qué se utiliza la estrategia de 2 etapas separadas?



– cuando se formara algo de  $\text{I}^-$ , el  $\text{IO}_3^-$  lo oxidaría rápidamente a  $\text{I}_2$

– pero el  $\text{HSO}_3^-$  presente reduciría el  $\text{I}_2$  a  $\text{I}^-$



### Conclusión:

– mientras hubiera presente  $\text{HSO}_3^-$  no podríamos obtener  $\text{I}_2$

	$E^\circ(\text{V})$
$\text{IO}_3^-/\text{I}^-$	1,05
$\text{IO}_3^-/\text{I}_2$	1,19
$\text{I}_2/\text{I}^-$	0,536
$\text{HSO}_4^-/\text{SO}_2(\text{ac})$	0,158

46

- disminuye de F → I
- los halógenos por su reactividad química → *tóxicos*
- **1.- Reactividad general**
  - 1) F<sub>2</sub> reacciona directamente con todos los elementos a t<sup>a</sup> adecuada
    - excepción: O<sub>2</sub>, He, Ne, Ar
    - suelen ser reacciones vigorosas e incluso explosivas
      - » H<sub>2</sub> → explosiva
      - » violenta con la mayoría de los metales y con agua
      - » exotérmica con C finamente dividido
    - ataca al Pt y al Au
    - Cu y Mg se pasivan
      - » forman capa protectora de fluoruro
      - » salvo en estado pulverulento

**1.- Reactividad general**

- 2) Cl<sub>2</sub> → reactividad más moderada
  - a t<sup>a</sup> adecuada se combina directamente con la mayoría de los elementos químicos
    - » excepciones: C, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, He, Ne, Ar
  - reacciona rápidamente con los metales más electropositivos
    - » alcalinos, alcalinotérreos, Al
  - con metales de transición hay que calentar
  - con Sn, Sb y Bi finamente divididos
    - » reacciona fácilmente ( $\Delta H < 0$ )
  - Cl<sub>2</sub> más reactivo en presencia de humedad
    - » Cl<sub>2</sub> seco → *inactivo*, se puede transportar como gas a presión en *balas de hierro*
- 3) Br<sub>2</sub> → comportamiento semejante pero menos reactivo que Cl<sub>2</sub>
- 4) I<sub>2</sub> → mucho menos reactivo

Reacción	Comentario
$X_2 + H_2 \rightarrow 2 HX$	todos los halógenos (parcial si X = I)
$X_2 + CO \rightarrow COX_2$	X = Cl, Br
$X_2 + SO_2 \rightarrow SO_2X_2$	X = F, Cl (SO <sub>2</sub> X <sub>2</sub> , haluros de sulfurilo)
$2 M + n X_2 \rightarrow 2 MX_n$	casi todos los metales y la mayoría de los no metales forman haluros
$X_2 + C_nH_{2n+2} \rightarrow C_nH_{2n+1}X + HX$	sólo los más reactivos desplazan H de los hidrocarburos
	<u>reacción con compuestos insaturados</u>
$X_2 + C_nH_{2n} \rightarrow C_nH_{2n}X_2$	X = Cl, Br
$2 X_2 + MO_2 + 2C \rightarrow 2 CO + MX_4$	en presencia de C, pueden desplazar al O de los óxidos metálicos

1. Aplicaciones del Flúor

7. Aplicaciones de los Halógenos

- a) 55% del F<sub>2</sub> se utiliza en la síntesis del UF<sub>6</sub>(g)

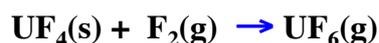
- UF<sub>6</sub>(s) sublima a 60°C → ¿tipo de compuesto?

- Síntesis del UF<sub>6</sub> → preparación en 2 etapas

- 1) transformación del UO<sub>2</sub>(s) en el compuesto iónico UF<sub>4</sub>(s)



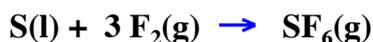
- 2) oxidación con F<sub>2</sub> del UF<sub>4</sub>(s) a UF<sub>6</sub>(g)



- UF<sub>6</sub> se utiliza para el enriquecimiento isotópico del uranio natural [<sup>235</sup>U (0,7%), <sup>238</sup>U(99,2%)]
- U-235 (radioactivo) → fabricación de bombas atómicas y como combustible en centrales nucleares
- para su utilización en un reactor nuclear el contenido en Uranio-235 debe aumentarse hasta casi el 3%

- 1) ~ 55% del F<sub>2</sub> se utiliza en la síntesis del UF<sub>6</sub>(g).
  - Enriquecimiento en <sup>235</sup>U del uranio natural
  - *Fundamento:*
    - ley de Graham:  $v_1/v_2 = (M_2/M_1)^{1/2}$
    - el gas de mayor M<sub>r</sub> se difunde más lentamente
  - *Procedimiento:*
    - el UF<sub>6</sub>(g) se *hace pasar a presión por un material poroso*
      - » que tiene millones de poros submicroscópicos por cm<sup>3</sup>
    - las moléculas <sup>235</sup>UF<sub>6</sub>(g) pasan un poco más rápidas que las <sup>238</sup>UF<sub>6</sub>(g)
      - » con lo que el gas sale enriquecido en <sup>235</sup>UF<sub>6</sub>(g)
    - el proceso se hace en cascada miles de veces
    - de una riqueza 0,7 % en <sup>235</sup>U se consigue 2–3% riqueza

- 2) ~ 40% del F<sub>2</sub> se dedica a la síntesis de SF<sub>6</sub> (sublima = – 63,8 °C)



- el SF<sub>6</sub> se utiliza como dieléctrico en equipamientos de alto voltaje
  - previene descargas entre superficies con una diferencia de potencial de 1 MV (separadas a sólo 5 cm)
- *problema medioambiental*
  - extraordinariamente inerte (su vida media en la atmósfera se estima en 3000 años)
  - notable contribución al efecto invernadero (una tonelada equivale a 23900 T de CO<sub>2</sub> en términos de radiación IR absorbida)
- *síntesis de Fluorocarbonos*
  - derivados de hidrocarburos que resultan de sustituir H por F
  - algunos pueden emplearse como disolventes, lubricantes y aislantes, no tóxicos y muy resistentes al ataque químico [teflón ® F(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>F]

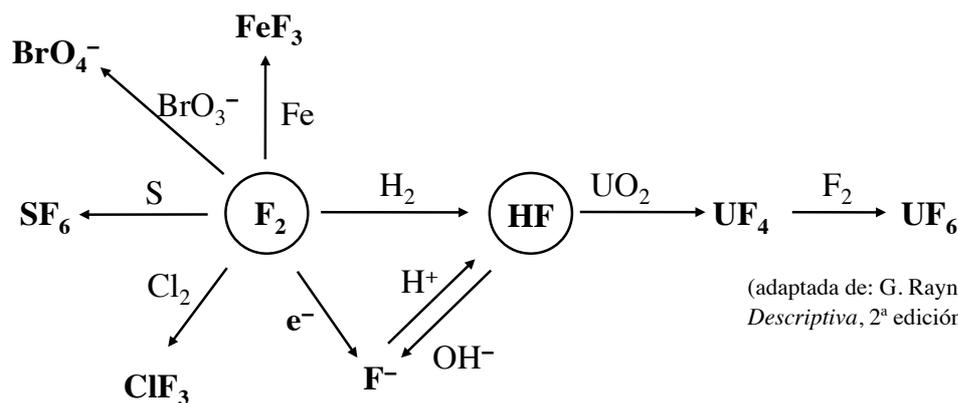


TABLE 23.2 Some Important Inorganic Compounds of Fluorine

Compound	Uses
$\text{Na}_3\text{AlF}_6$	Manufacture of aluminum
$\text{BF}_3$	Catalyst
$\text{CaF}_2$	Optical components, manufacture of HF, metallurgical flux
$\text{ClF}_3$	Fluorinating agent, reprocessing nuclear fuels
HF	Manufacture of $\text{F}_2$ , $\text{AlF}_3$ , $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , and fluorocarbons
LiF	Ceramics manufacture, welding, and soldering
NaF	Fluoridating water, dental prophylaxis, insecticide
$\text{SF}_6$	Insulating gas for high-voltage electrical equipment
$\text{SnF}_2$	Manufacture of toothpaste
$\text{UF}_6$	Manufacture of uranium fuel for nuclear reactors

(adaptada de: R.H. Petrucci, W.S. Harwood, G.E. Herring, *General Chemistry*, 8<sup>th</sup> ed, Prentice-Hall, 2002)

- $\text{Cl}_2$  gas tóxico → 1er gas de guerra
  - ataque alemán 1915 → 20000 soldados incapacitados (murieron 5000)
- ~ 65% producción mundial se destina a la fabricación de compuestos organoclorados
  - colorantes, insecticidas, herbicidas, fungicidas, plásticos, medicamentos,...
- ~ 20% se dedica a,
  - la potabilización/depuración de aguas
  - industrias textil y papelera (blanqueante del algodón y de pasta de papel)
- resto para la fabricación de diversos compuestos inorgánicos

### Potabilización de agua

- ¿objetivo? → eliminar microorganismos peligrosos/bacterias ...
- ¿agente activo? → HClO
  - atraviesa membrana celular bacteriana
  - buen oxidante [ $E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) = 1,63 \text{ V}$ ]
    - elimina fácilmente los microorganismos

## 7. Aplicaciones de los Halógenos

### Potabilización de agua

	E(HClO/Cl <sub>2</sub> )	E(Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup> ) V
pH = 0	1,63	1,358
pH = 14	0,40	1,358

- **1er Problema** → inestabilidad HClO

- hay que generarlo *in situ*

- **1.- ¿qué suele hacerse en las plantas potabilizadoras?**

- utilizar Cl<sub>2</sub>
- pasar una corriente de Cl<sub>2</sub> por el H<sub>2</sub>O a pH = 7; E°(HClO/Cl<sub>2</sub>) ≈ 1,2



- cuanto mayor sea el pH más se favorece la dismutación
- ¿por qué a pH = 7?



- ClO<sup>-</sup> → dificultad atravesar membrana celular bacteriana

55

### Aplicaciones del Cloro: Potabilización de agua

- **2.- ¿qué suele hacerse en las pequeñas instalaciones? p. ej. piscinas**

- difícil y peligroso manejo *balas* Cl<sub>2</sub>
- utilizan NaClO(ac) [o Ca(ClO)<sub>2</sub>(s)]
- estricto control de pH = 7 (NaHSO<sub>4</sub>/NaHCO<sub>3</sub>)

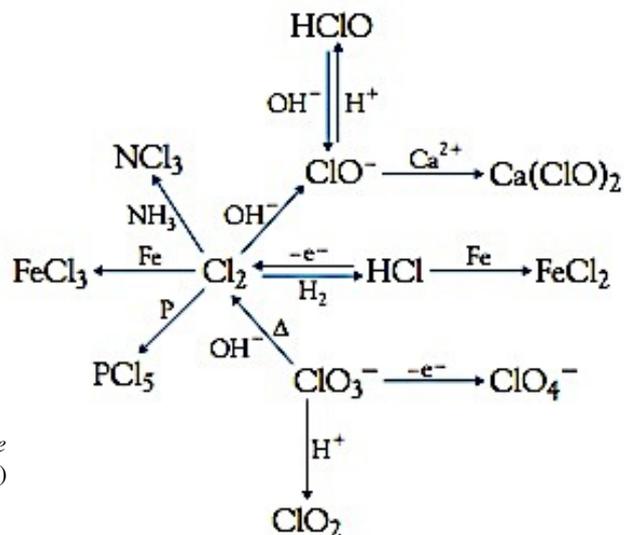
- **3.- toxicidad del cloro (residual) y HClO**

- Cl<sub>2</sub> → formación de sustancias orgánicas cloradas **tóxicas**
- HClO: formación de trihalometanos (HCX<sub>3</sub>) → cancerígenos
  - materia vegetal degradada → ácidos húmicos
  - ácidos húmicos + HClO → HCCL<sub>3</sub> (cloroformo)
- HCCL<sub>3</sub> → cáncer de hígado
  - máximos USA, OMS, UE → 0,1 pm
- USA:
  - aguas superficiales tratadas consumidas por el 50% población
    - » Δ21% riesgo cáncer vejiga, Δ38% riesgo cáncer rectal
  - cloración aguas de acuíferos → *no preocupante* ¿por qué?

56

### 3.- Toxicidad del Cloro residual y HClO

- ¿se puede suprimir la desinfección del H<sub>2</sub>O?
- NO → enfermedades graves: cólera, tífus
- ¿se puede suprimir la desinfección del H<sub>2</sub>O con Cl<sub>2</sub>?
- SI → ¿alternativas?
  - O<sub>3</sub>, ClO<sub>2</sub>, UV, ósmosis inversa, ....



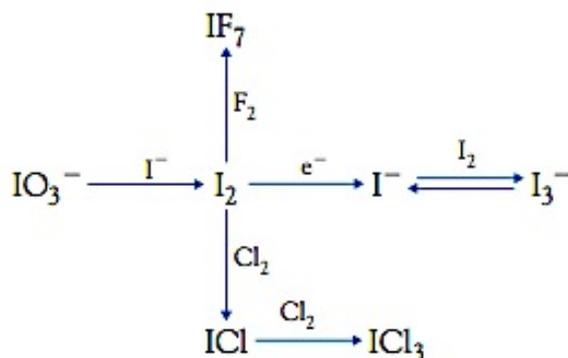
(adaptada de: G. Rayner-Canham, T. Overton, *Descriptive Inorganic Chemistry*, 5<sup>th</sup> ed, W. H. Freeman and Co, 2010)

### 3. Aplicaciones del Bromo

- se emplea cada vez más en la industria química y farmacéutica
  - fácil adición/eliminación de las moléculas orgánicas
- uso mayoritario relacionado con la obtención de diversos compuestos

### 4. Aplicaciones del Yodo

- la mitad de la producción se dedica a la obtención de,
  - yodoformo CHI<sub>3</sub> (antiséptico)
  - yoduro de metilo CH<sub>3</sub>I (desinfección suelos agrícolas\*, industria farmacéutica...)



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

(\*) CH<sub>3</sub>I sustituto del CH<sub>3</sub>Br

- En estado elemental,  $X_2$ , todos los halógenos son tóxicos
  - debido a su reactividad química
- 1.-  $F_2 \rightarrow$  es muy tóxico
  - *corrosivo* para ojos, piel y tracto respiratorio
  - la inhalación de  $F_2$  puede originar *edema pulmonar*
- 2.-  $Cl_2 \rightarrow$  *gas sofocante y muy tóxico*
  - afecta a las vías respiratorias y puede producir *hemoptisis*
    - *hemorragia de la membrana de la mucosa pulmonar*
  - puede llegar a causar la muerte
- 3.-  $Br_2(v)$ : vapor irrita las conjuntivas en ojos, nariz y boca
- 4.-  $I_2(v)$ : vapor irrita ojos, piel y tracto respiratorio

- todos los haluros ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ) tienen función biológica
- 1.- Fluoruro
  - a) elemento traza esencial aunque no se conoce su función
  - b)  $F^- \rightarrow$  en concentraciones altas es tóxico
    - *compite con el  $OH^-$  en reacciones enzimáticas*
      - »  $r(F^-)=1,33 \text{ \AA}$  ;  $r(OH^-)=1,29 \text{ \AA}$
  - c) principal interés  $\rightarrow$  prevención caries dental
    - 1902: Frederick McKay (dentista)
    - detectó ausencia de caries en el área de Colorado Springs (Colorado, USA)
    - lo asoció a  $\rightarrow$  mayor nivel de  $F^-$  en el agua potable
    - $F^- \rightarrow$  forma parte de los tejidos duros de los seres superiores
      - » **huesos y dientes**

• **1.- Fluoruro**

- » se requiere una concentración de  $F^-$  de 1 ppm para convertir la *hidroxiapatita*, de los dientes, en *fluoroapatita*
- »  $Ca_5(PO_4)_3(OH) \rightarrow Ca_5(PO_4)_3(F)$  (más resistente a la caries)
- d) efectos de la concentración de  $F^-$  :
  - 2 ppm → produce moteado de los dientes (manchas café)
  - 50 ppm → se observan efectos tóxicos
- e) adición de  $F^-$  al agua potable está sujeto a controversia ¿por qué?
  - poca diferencia entre necesidad para la prevención (1 ppm)
  - aparición de efectos indeseables (2 ppm)
- f) hojas de té contienen niveles altos de  $F^-$ 
  - si se toma mucho té → se ingiere  $\sim 1$  mg  $F^-$ /día
- g)  $Ca^{2+} \rightarrow$  inhibe efectos tóxicos de exceso de  $F^-$ 
  - formación de  $CaF_2(s)$  insoluble

• **2.- Cloruro**

- a) función vital → mantenimiento del equilibrio electrolítico (balance iónico)
  - compensa las cargas iónicas de  $Na^+$  y  $K^+$
- b) no parece tener ningún papel activo
- c) compuestos con cloro unido covalentemente
  - suelen ser *tóxicos*
  - DDT (insecticida), PCB's (policloruros de bifenilo)

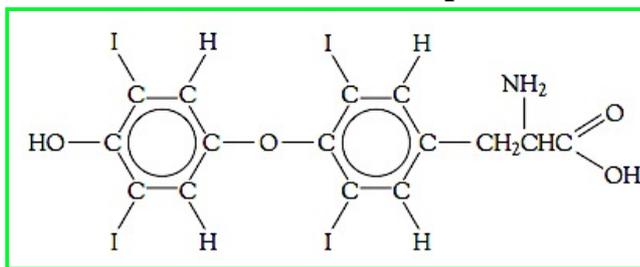
• **3.- Bromuro**

- a) no parece tener papel relevante como elemento traza en enzimas
- b)  $KBr \rightarrow$  usado en Medicina en tratamiento de epilepsia
  - sedante y anticonvulsivo

- 4.- Yoduro

- a) elemento esencial en los organismos superiores
- b) 75–80% del I en el cuerpo humano → glándula tiroides
  - se utiliza en la síntesis de las hormonas
    - » triyodotironina
    - » tetrayodo tirosina o tiroxina
  - indispensables para,
    - » el crecimiento
    - » regulación del funcionamiento neuromuscular
    - » mantenimiento funciones reproductoras masculinas y femeninas

Tiroxina



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

### *Función biológica*

- 4.- Yoduro

- c) deficiencia de las hormonas tiroideas → enfermedad del bocio
  - presente en todos los países del mundo
    - » mayor incidencia en norte USA, América del Sur y Sudeste asiático
  - síntoma
    - » hinchazón parte inferior del cuello
    - » la glándula tiroides se agranda en un esfuerzo por maximizar la absorción de I<sup>-</sup> cuando se presenta un episodio de deficiencia
  - se corrige adicionando yoduro (NaI) a la sal de mesa
  - la causa del bocio puede no ser una simple deficiencia en I<sup>-</sup>