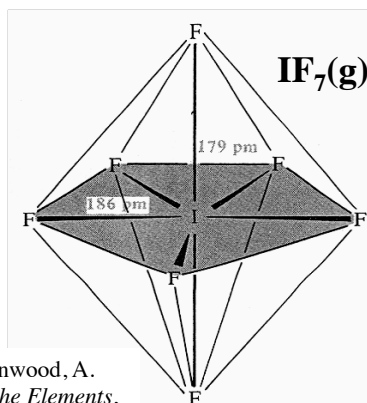


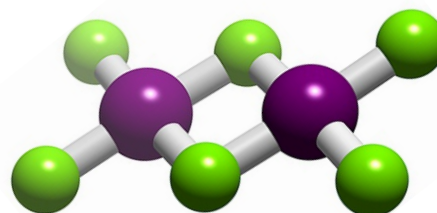


Facultat de
Química

Tema 11C. Compuestos Interhalógenos, Haluros y Polihaluros



(adaptada de: N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed, Butterworth Heinemann, 1998)



(adaptada de: <https://www.chemtube3d.com/i2cl6/>)

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



Facultat de
Química

Tema 11C. Compuestos Interhalógenos, Haluros y Polihaluros

Índice

- 1.- Compuestos interhalógenos
 - síntesis, estructura, propiedades
- 2.- Iones Polihaluro y Polihalocaciones
- 3.- Haluros
 - clasificación
 - fluoruros vs. otros haluros
 - haluros iónicos
 - haluros moleculares
 - haluros de hidrógeno

1. ¿qué es un interhalógeno? ¿cuáles se conocen?

- **compuesto binario neutro**
 - resultante de la combinación de 2 halógenos
 - fórmula general $XY_n \rightarrow XY, XY_3, XY_5, XY_7$
 - $n = \text{impar (1, 3, 5, 7)} \rightarrow \text{diamagnéticos}$
 - átomo terminal Y $\rightarrow$ halógeno más ligero (*mayor χ*)
- **se pueden considerar “haluros de halógeno”**
 - donde el halógeno X (de menor χ), presentará EO's positivos (+1, +3, ...)

	XY	XY ₃	XY ₅	XY ₇
X = Cl	ClF(g) incoloro	ClF ₃ (g) incoloro	ClF ₅ (g) incoloro	---
X = Br	BrF(g) marrón pálido BrCl(g) pardo	BrF ₃ (l) amarillo pálido ---	BrF ₅ (l) incoloro ---	--- ---
X = I	IF(<i>inestable, no aislado</i>) ICl(s) rojo rubí IBr(s) negro	IF ₃ (s) amarillo I ₂ Cl ₆ (s) amarillo ---	IF ₅ (l) incoloro --- ---	IF ₇ (g) incoloro --- ---

3

1. ¿Qué es un interhalógeno? ¿cuáles se conocen?

- **son compuestos moleculares con enlace covalente polar**
 - ya que $\Delta\chi < 2$; p. ej. I-F, $\Delta\chi = 4 - 2,5 = 1,5$
- **serie XY está completa**
- **serie XY₃**
 - todos son fluoruros excepto I₂Cl₆
- **sólo con F se alcanzan los E. O.'s más altos**
 - XY₅ (n = 5), XY₇ (n = 7) $\rightarrow$ sólo se conocen los fluoruros
 - para n = 7 $\rightarrow$ sólo el IF₇
 - n. c. tan elevado $\rightarrow$ efectos estéricos importantes
 - » sólo el átomo de I es bastante grande para coordinar 7 átomos de F
 - » no se conocen ClF₇, BrF₇

4

2. Compuestos XY

1. Compuestos Interhalógenos

a) propiedades físicas

- color intermedio entre los de sus progenitores
- ¿por qué los p. f. algo mayores que promedio de los progenitores?
 - contribución dipolo–dipolo

p. f. (°C)

ClF	–156,6
BrF	–33,0
BrCl	–66 (aprox)
ICl	+27,2

b) Estabilidad térmica de los compuestos XY

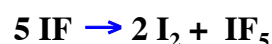
Entalpías de formación (ΔH_f° , kJ·mol^{–1})

ClF	–56,5		
BrF	–74,0	BrCl	+14,4
IF	–94,5	ICl	+17,5
		IBr	+40,5
			(inestables vs. descomposición)

- monofluoruros XF → estables vs. descomposición en sus elementos (*),

pero

- inestables frente E.O.'s superiores → **dismutan**
- IF no se puede aislar → **dismuta extensamente**



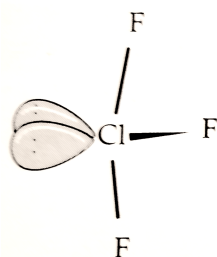
(*) determinante → fortaleza del enlace X–F y debilidad del enlace F–F

5

3. Estructuras XY₃, XY₅, XY₇

1. Compuestos Interhalógenos

- fase gas → cumplen predicciones RPECV

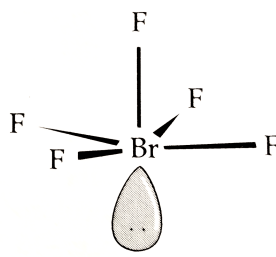
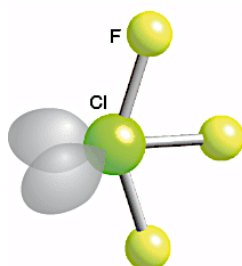


ClF₃ (C_{2v})

(adaptada de: D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Química Inorgánica*, ed. Reverté, 1998)

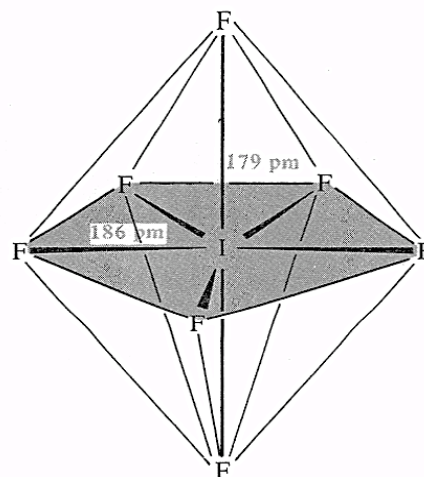
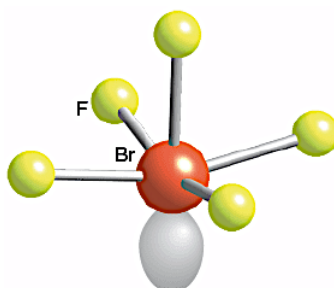
$$F_{\text{ax}} \text{ClF}_{\text{cc}} = 87,5^\circ;$$

$$F_{\text{ax}} \text{BrF}_{\text{cc}} = 86,2^\circ$$



BrF₅ (C_{4v})

$$F_{\text{ax}} \text{BrF}_{\text{cc}} = 84,9^\circ$$



(adaptada de: N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed, Butterworth Heinemann, 1998)

(de: <https://www.chemtube3d.com/ClF3/>)

(de: <https://www.chemtube3d.com/BrF5/>)

3. Estructuras XY_3 , XY_5 , XY_7

1. Compuestos Interhalógenos

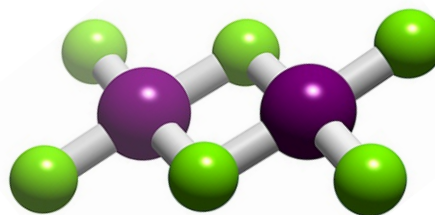
- fase condensada → frecuente asociación formando dímeros

- p. ej. $I_2Cl_6(s)$ → molécula plana

– halógeno puente

$$d(I-Cl_{\text{terminal}}) = 2,4 \text{ \AA}$$

$$d(I-Cl_{\text{puente}}) = 2,7 \text{ \AA}$$

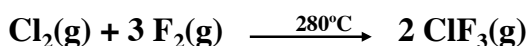
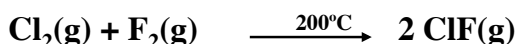


(adaptada de: <https://www.chemtube3d.com/i2cl6/>)

4. Síntesis

- combinación directa elementos constituyentes

- estequiometría compuesto resultante depende de,
 - proporciones en que se mezclen los halógenos
 - condiciones de reacción



(*) p.f. I_2Cl_6 (a 16 atm) = 101 °C

7

5. Reactividad química XY_n

1. Compuestos Interhalógenos

- muy reactivos → se comportan como agentes oxidantes

- a) reaccionan con la mayoría de los elementos



- b) todos se hidrolizan → con mayor o menor facilidad

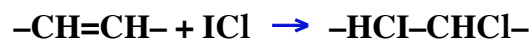
- productos → ácido hidrácido de Y y oxoácido de X

– análogo a los haluros moleculares



6. Aplicaciones

- a) ICl (reactivo de Wij) → determinación insaturaciones en grasas o aceites



- punto final → persistencia color pardo del ICl

8

6. Aplicaciones

1. Compuestos Interhalógenos

- b) $\text{ClF}_3 \rightarrow$ **único interhalógeno producido a escala industrial**
 - líquido a $t^\circ < 11^\circ\text{C}$
 - agente fluorante cómodo y poderoso
 - muy utilizado en procesamiento combustible nuclear
 - **reprocesado del combustible nuclear**
 - » para separar U de Pu y de otros productos de la fisión (recuperación U)
 - » UF_6 : p.f. $\approx 64,1^\circ\text{C}$, sublima $\sim 60^\circ\text{C}$
$$\text{U(s)} + 3 \text{ClF}_3(\text{g}) \xrightarrow{\sim 70^\circ\text{C}} \text{UF}_6(\text{l}) + 3 \text{ClF}(\text{g})$$
$$\text{Pu(s)} + 2 \text{ClF}_3(\text{g}) \xrightarrow{\sim 70^\circ\text{C}} \text{PuF}_4(\text{s}) + 2 \text{ClF}(\text{g})$$
 - » Pu y otros productos de la fisión $\rightarrow$ fluoruros no volátiles (sólidos)
 - » **p. f. (PuF_4) = 1037°C**
 - » $\text{UF}_6(\text{l})$ se puede separar por destilación

9

1. Iones Polihaluro

2. Iones Polihaluro y Polihalocaciones

- a) $\text{I}_2(\text{s}) \rightarrow$ **muy poco soluble en H_2O**
 - más soluble en disolución de yoduro
$$\text{I}_2(\text{s}) + \text{I}^-(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{I}_3^-(\text{ac})$$
 - I^- permite disolver I_2 en agua
- b) Br_2 y $\text{Cl}_2 \rightarrow$ **también forman polihaluros**
 - incluso polihaluros mixtos
$$\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Cl}_3^-(\text{ac}) ; \quad K \approx 0,2$$
$$\text{Br}_2(\text{l}) + \text{I}^-(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Br}_2\text{I}^-(\text{ac})$$
- c) **serie mejor conocida $\rightarrow$ la de Iodo**
 - I_3^- , I_5^- , I_7^-
 - el más estable $\rightarrow \text{I}_3^-$

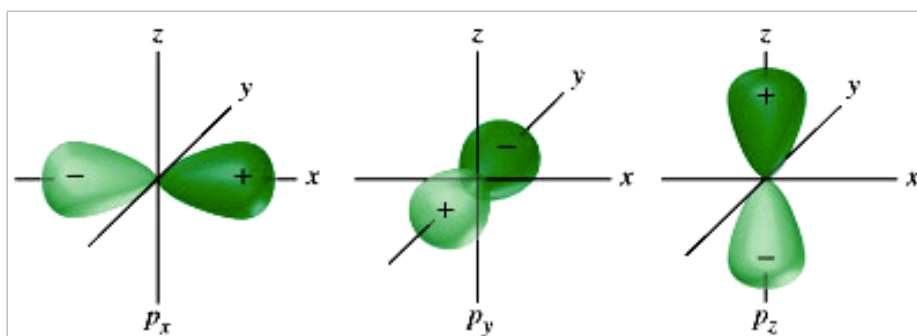
10

1. Iones Polihaluro

2. Iones Polihaluro y Polihalocaciones

• d) Ión I_3^-

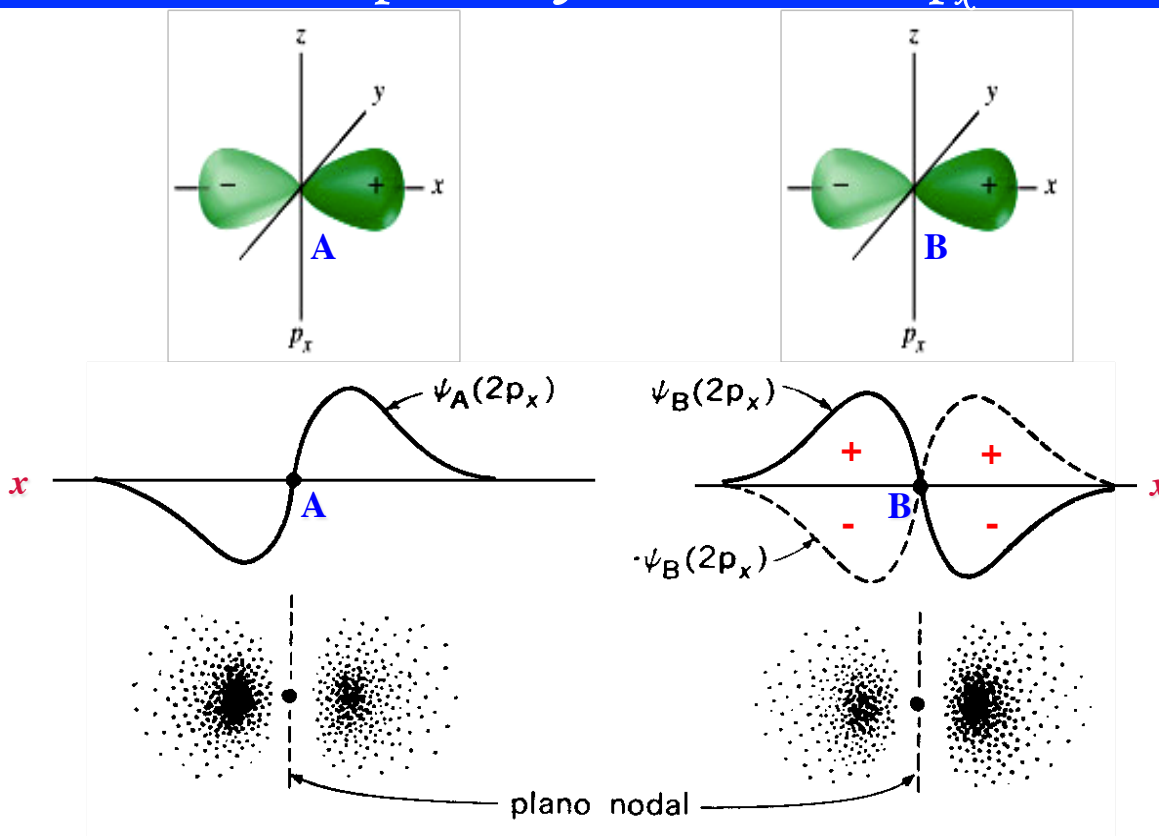
- lineal y simétrico $\rightarrow [I \cdots I \cdots I]^-$
- $d(I-I) = 2,93 \text{ \AA} \rightarrow$ enlace más débil que en I_2
 - $I_2 [d(I-I) = 2,72 \text{ \AA}]$
- justificación mediante TOM
- eje internuclear: x
 - orbitales atómicos de valencia $5p_x$



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

11

Solapamiento frontal de orbitales p_x



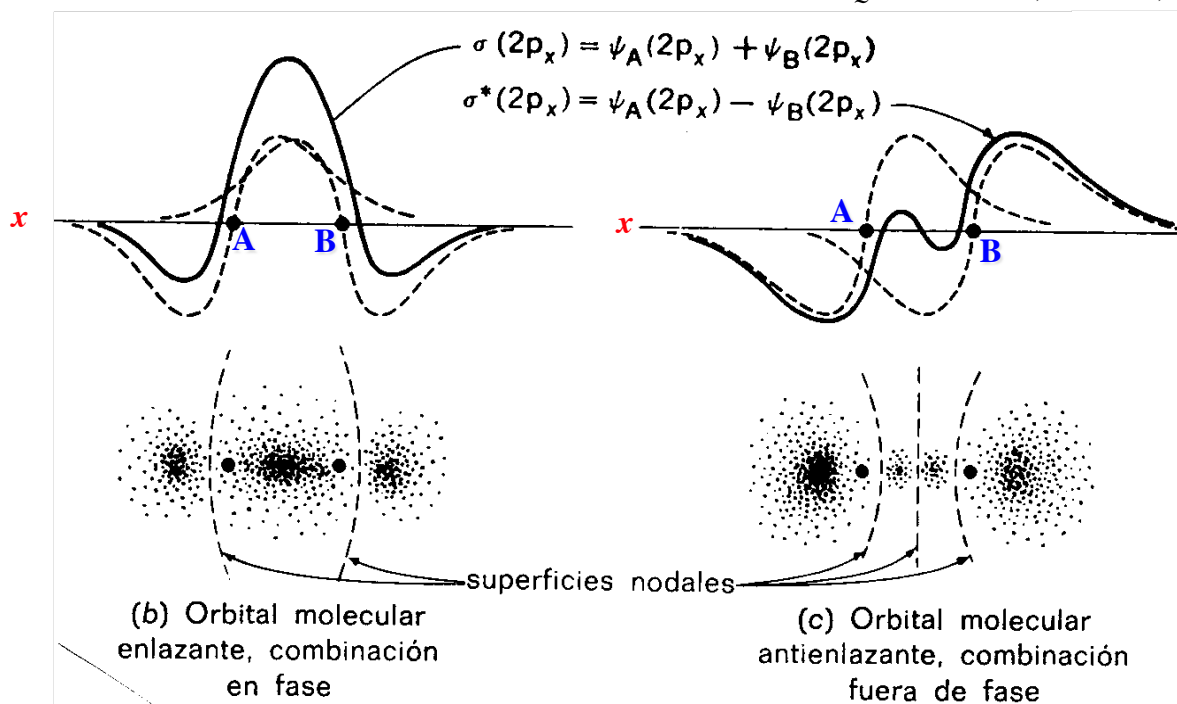
(adaptada de: G. C. Pimentel, R. D. Spratley, *Química Razonada*, Ed. Reverté, 1978)

12

Solapamiento frontal de orbitales p

• Solapamiento orbitales p_x :

(adaptada de: G. C. Pimentel, R. D. Spratley, *Química Razonada*, Ed. Reverté, 1978)



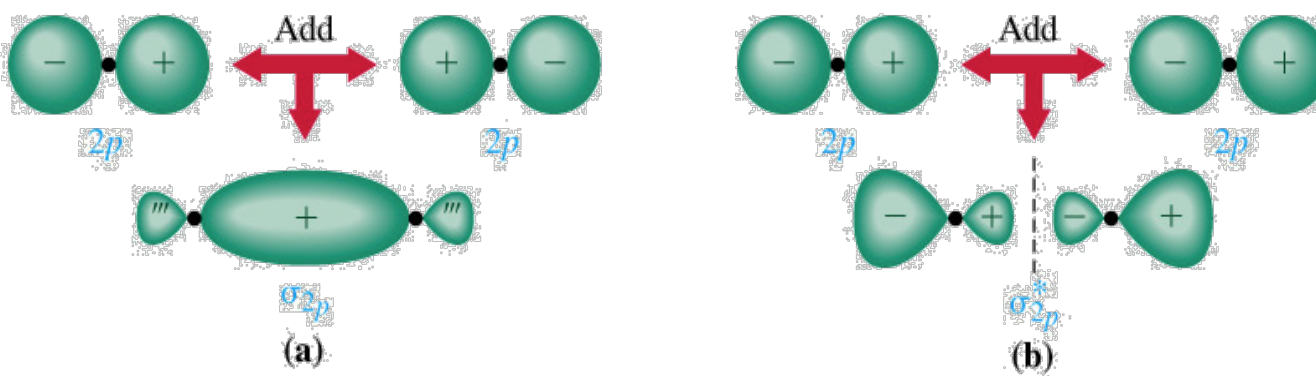
❖ Concentra densidad electrónica entre núcleos

❖ Concentra densidad electrónica en la zona externa a los núcleos

13

Solapamiento frontal de orbitales p

• Solapamiento orbitales p_x :



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

• La superposición en fase de dos orbitales p_x según el eje internuclear (x) origina el OM σ_{px} :

• Este OM es enlazante ya que aumenta la densidad electrónica entre los núcleos:

- se formará enlace químico

• La adición de dos orbitales p_x , con signos opuestos, a lo largo del eje internuclear forma el OM antienlazante σ^*_{px} :

• σ^*_{px} no concentra la densidad electrónica entre los núcleos y tiene un plano nodal (yz) perpendicular al eje internuclear

14

1. Iones Polihaluro

• d) Ión I_3^- : justificación mediante TOM

■ eje internuclear: x

– solapamiento 3 orbitales atómicos $5p_x$

– ¿electrones disponibles? 4

» 2 del I^- central + 1 de cada I

– ¿OM's σ ? 3

» σ^b (enlazante),

» σ^{nb} (no enlazante),

» σ^* (antienlazante)

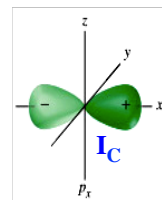
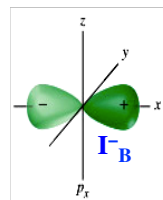
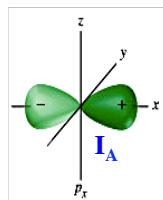
– ¿OE?

» OE = 0,5

» enlace tricéntrico ($3c-2e$)

» favorecido por ángulo 180°

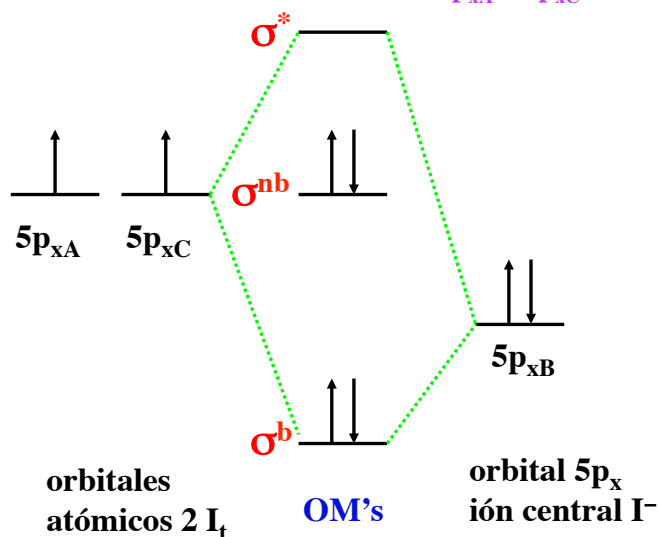
» ángulo menor reduce solapamiento (*)



$$\diamond \sigma^b = \Psi_{p_{xA}} + \Psi_{p_{xB}} + \Psi_{p_{xC}}$$

$$\diamond \sigma^* = \Psi_{p_{xA}} - \Psi_{p_{xB}} + \Psi_{p_{xC}}$$

$$\diamond \sigma^{nb} = \Psi_{p_{xA}} - \Psi_{p_{xC}}$$



(*) orbitales p_x tienen máxima densidad electrónica sobre el eje x

15

2. Polihalocationes

2. Iones Polihaluro y Polihalocationes

• se conocen polihalocationes

■ *diatómicos/triatómicos* como X_2^+ y X_3^+ ($X = Cl, Br, I$)

■ *triatómicos* mixtos como ClF_2^+ , BrF_2^+ , ICl_2^+

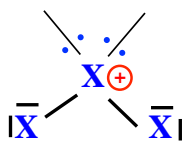
• se requieren oxidantes fuertes para producir cationes de no metales

• son ácidos de Lewis fuertemente electrófilos

• a) ¿por qué el enlace en X_2^+ es más fuerte que en los halógenos progenitores?

■ se pierde 1 electrón antienlazante (OE = 1,5)

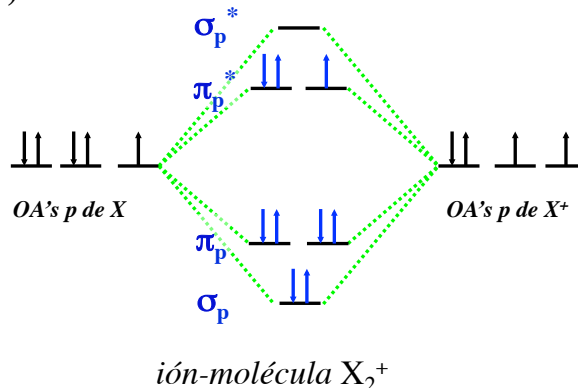
• b) ¿geometría de X_3^+ ?



• c) polihalocationes mixtos triatómicos

■ ¿geometría de XY_2^+ ? angular

	distancia enlace ($\text{\AA}$)	
X	X_2	X_2^+
Cl	1,98	1,89
Br	2,27	2,15
I	2,66	2,56



16

1. Haluros de los elementos representativos: clasificación

3. HALUROS

- 1.- ¿qué elementos forman haluros?
 - todos → excepto gases nobles más ligeros (He, Ne, Ar)
 - frecuentemente en varios E.O.'s
- 2.- clasificación según tipo de enlace
 - *iónicos* → elementos de baja electronegatividad
 - metales del bloque “s” (excepto Be)
 - *covalentes moleculares* → elementos con mayor electronegatividad y algunos iones metálicos en E.O. alto
 - no metales → PCl_5 , SF_4
 - metales en alto E.O. → SnCl_4 , TiCl_4
 - *intermedios* → elementos de electronegatividad intermedia
 - BeX_2 y metales bloque p → “ AlCl_3 ”
 - sólidos con estructuras en *cadena o capas*
 - » enlace covalente con cierto carácter iónico

17

1. Clasificación de los haluros

3. HALUROS

- 3.- propiedades generales
 - *haluros iónicos*
 - sólidos cristalinos → estructuras 3D típicas de compuestos iónicos
 - p. f. y p. e. altos
 - *no conductores* en estado sólido, pero ... *conductores* en estado fundido
 - solubilidad
 - » mayor en disolventes polares, con alta cte dieléctrica
 - *covalentes moleculares*
 - mayoría → gases o líquidos con p. e. bajo
 - » p. e. determinado por fuerzas intermoleculares
 - » determinantes → fuerzas de dispersión
 - no conductores
 - solubilidad
 - » determinada por fuerzas de van der Waals
 - » mayor en medios poco polares

18

1. Clasificación de los haluros

3. HALUROS

• 3.- propiedades generales

■ haluros intermedios

- sólidos con estructuras en *cadena o capas*
» enlace covalente con cierto carácter iónico
- p. f. y p. e. → intermedios
- conductividad → baja

	Iónico	Intermedio	Molecular
Tipo red	Tridimensional	de 1D a 3D	Molecular
$\Delta H_{\text{sublimación}}$	Alta	Media-alta	Baja
Fase vapor	Agregados	Agregados de moléculas	Moléculas
p. f., p. e.	Altos	Intermedios	Bajos
Conductividad eléctrica	Sólido → baja Fundido → alta	Baja	Sólido → Muy baja (con autoionización → baja)
Solubilidad favorecida en	Disolventes polares		Disolventes poco polares

19

2. Fluoruros vs. otros haluros

3. HALUROS

• 1.- carácter iónico del enlace M–X

■ ¿por qué el flúor presenta más estructuras iónicas?

- mayor χ del F y menor polarizabilidad del F^-

Compuesto	AlF_3	" $AlCl_3$ "	$AlBr_3$	AlI_3
Estructura	Iónica/3D	capas/2D	Molecular	Molecular
p. f. (°C)	1498°	192°	97°	189°

■ tipo de enlace cambia gradualmente

- a lo largo de un período → aumenta carácter covalente ($\Delta\chi \downarrow$)
- al descender en el grupo → aumenta carácter iónico ($\Delta\chi \uparrow$)

Grupo	1	2	13	14	15	16
Fluoruro	LiF	BeF_2	BF_3	CF_4	NF_3	OF_2
Estructura	Iónica	Polimérica	Molecular	Molecul.	Molecul.	Molecul.

Grupo 14

Fluoruro	CF_4	SiF_4	GeF_4	SnF_4	PbF_4
Estructura	Molecular	Molecular	Molecular	Polimérica	Polimérica

20

2. Fluoruros vs. otros haluros

3. HALUROS

• 2.- Cloruros

- tipo de enlace cambia gradualmente con χ
 - a lo largo del período aumenta el carácter covalente
- al aumentar el E.O. → aumenta carácter covalente

Grupo	1	2	13	14	15	16
Cloruro	LiCl	BeCl ₂	BCl ₃	CCl ₄	NCl ₃	OCl ₂
Estructura	Iónica	Polimérica	Molecular	Molecul.	Molecul.	Molecul.
p.f. (°C)	610°	405°	–107°	–23°	–27°	–4°

Grupo 14

Cloruro	CCl ₄	SiCl ₄	GeCl ₄	SnCl ₄	PbCl ₄ (*)
Estructura	Molecular	Molecular	Molecular	Molecular	Molecular
Cloruro	---	---	---	SnCl ₂	PbCl ₂
Estructura	---	---	---	Polimérica	Iónica

(*) *PbCl₄ es inestable*

21

3. Haluros iónicos

3. HALUROS

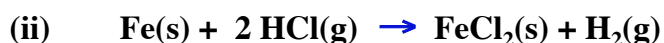
• 1.- solubilidad en agua

- casi todos los cloruros, Br[–] y I[–] iónicos → solubles en agua
- muchos fluoruros iónicos → insolubles en agua
 - CaCl₂ → soluble ; CaF₂ → insoluble
 - » mayor U₀ de los fluoruros

- fluoruros solubles → disoluciones ¿ácidas/básicas?

• 2.- síntesis de haluros iónicos

- 2 procedimientos
 - a) metal + halógeno → haluro metálico con E.O. más elevado
 - b) metal + HX(g) → haluro metálico con E.O. más bajo



22

3. Haluros iónicos

3. HALUROS

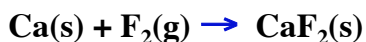
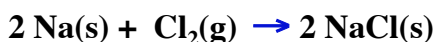
• 2.- síntesis de haluros iónicos

■ a) síntesis directa con metales grupos 1 y 2

– ¡¡ precaución !!

– pueden ser violentas/explosivas

» metales muy reductores y halógenos buenos oxidantes



– la reactividad disminuye $\text{F} \rightarrow \text{I}$

• 3.- síntesis de haluros iónicos hidratados

■ tratamiento del óxido, carbonato o hidróxido con HX(ac)



■ ¿cómo se puede obtener el cloruro anhidro $\text{MgCl}_2\text{(s)}$?

23

3. Haluros iónicos

3. HALUROS

• 3.- síntesis de haluros iónicos hidratados

■ ¿cómo se puede obtener el cloruro anhidro $\text{MgCl}_2\text{(s)}$?

– deshidratación por calefacción suele producir descomposición



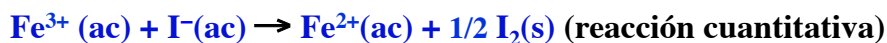
– eliminar químicamente el H_2O (p. ej. con cloruro de tionilo)



» procedimiento usual de deshidratación de cloruros metálicos

• 4.- Ioduros de metales con varios estados de oxidación

■ I^- agente reductor $\rightarrow$ puede reducir el E.O. más alto



– yoduro de Cu^{II} o de Fe^{III} son inestables

24

4. Haluros moleculares

• 1.- casi todos son gases o líquidos de bajo p. e. ¿por qué?

■ fuerzas intermoleculares débiles

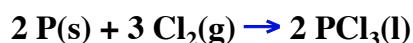
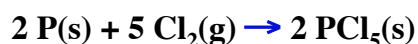
– aumentan con la masa molecular (nº de electrones)

Compuesto	BF ₃	BCl ₃	BBr ₃	BI ₃
p. f. (°C)	–100°	+12°	+91°	+210°
nº electrones	32	56	110	164

• 2.- síntesis

■ síntesis directa → reacción elemento con halógeno

– muchos haluros se pueden preparar por simple calentamiento

– calentar suavemente P(rojo) y pasar lentamente corriente Cl₂(g)– en exceso de Cl₂,

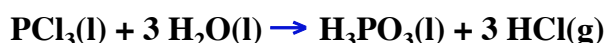
25

4. Haluros moleculares

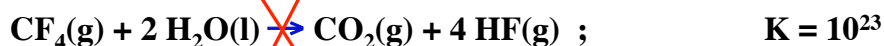
• 3.- reacciones de hidrólisis

■ mayoría haluros moleculares → reacción vigorosa con H₂O

– ¿productos? → HX y oxoácido del no metal



■ algunos haluros no se hidrolizan → cinéticamente inertes

– particularmente fluoruros: CF₄, SF₆, ...

– motivos → cinéticos (no termoquímicos)

» elevada *energía de activación*

■ haluro metálico molecular



– reacción violenta

(*) no existen los M(OH)₄ (M = Pb, Sn); se forma el óxido hidratado

26

5. Haluros de hidrógeno

3. HALUROS

• 1.- ¿por qué los p.f. / p.e. son bajos?

- sustancias moleculares polares ($\mu \neq 0$)

– ¿por qué p. f. y p. e. de HF mayor de lo esperado?

» $\text{HF} \rightarrow \text{enlace-H}$ ($\text{HCl enlace-H} \rightarrow \text{débil}$)

- ¿tipo fuerzas intermoleculares predominantes en HCl, HBr y HI?

– dispersión (London)

• 2.- ¿por qué el enlace H-X se debilita al descender en el grupo?

- solapamiento OA's menos efectivo

	p. f. (°C)	p. e. (°C)	μ (Debye)	enlace H-X (kJ·mol ⁻¹)	d (H-X) (pm)
HF	-83,36	19,51	1,98	563,2	91,8
HCl	-114,25	-85,09	1,03	431,8	128
HBr	-86,92	-66,78	0,79	361,1	143
HI	-50,85	-35,41	0,38	298,7	162

27

5. Haluros de hidrógeno

3. HALUROS

• 3.- solubilidad en agua HX(g)

- muy solubles en H₂O

– solubilidad aumenta $\rightarrow$ al bajar temperatura

<i>solubilidad</i>	HF	HCl	HBr	HI
g/100 g H ₂ O	$\uparrow\uparrow$	78	210	234
[M] <i>aproximada</i>	(*)	21	26	18

- disoluciones son ácidas $\rightarrow$ ácidos hidrácidos HX(ac)

– acidez HX(ac) *aumenta* HF $\rightarrow$ HI

	HF	HCl	HBr	HI
K _a	10 ⁻³	10 ⁷	10 ⁹	10 ¹⁰

- disoluciones concentradas HX(ac) $\rightarrow$ *fumantes*

– gas desprendido + vapor de agua $\rightarrow$ finísimas gotitas(l)

(*) $\text{enlace-H} \rightarrow \text{HF} \cdots \text{H}_2\text{O}$

28

5. Haluros de hidrógeno

3. HALUROS

• 4.- síntesis directa

- halógenos reaccionan con $H_2 \rightarrow$ haluros moleculares $HX(g)$

– *reactividad* $\rightarrow$ *disminuye al descender en el grupo* (se debilita enlace X–H)

$H_2(g) + F_2(g) \rightarrow 2 HF(g)$	<i>explosiva incluso en frío y en la oscuridad</i>
$H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2 HCl(g)$	<i>lenta en la oscuridad explosiva bajo luz directa</i>
$H_2(g) + Br_2(g) \rightarrow 2 HBr(g)$	<i>en condiciones especiales</i>
$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$	<i>termodinámicamente poco favorable reacción parcial (*)</i>

- síntesis directa

- no adecuada para HF
- adecuada para HCl
- HBr y HI requieren catalizadores (esponja de Pt)

(*) reversible en presencia de catalizador

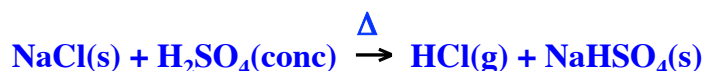
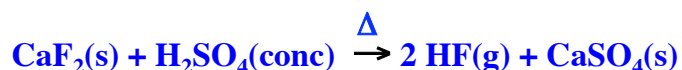
29

5. Haluros de hidrógeno

3. HALUROS

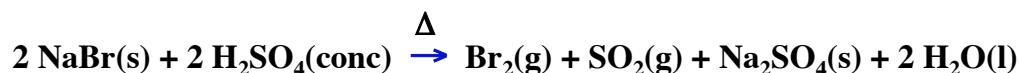
• 5.- otras rutas sintéticas

- haluro iónico con ácido fuerte no volátil



- ¿por qué $H_2SO_4(conc)$ no es adecuado para síntesis HBr o HI?

- oxida al I^- (parcialmente al Br^-)



- alternativa $\rightarrow$ ácido no oxidante como H_3PO_4



(*) $E^\circ[HSO_4^-/SO_2(ac)] = 0,16 V$; $E = f(pH, [H_2SO_4])$

30

5. Haluros de hidrógeno

3. HALUROS

• 6.- Estabilidad térmica

■ disminuye de HF → HI

– varios factores determinantes → p. ej. fuerza enlace H–X

	HF	HCl	HBr	HI
ΔH_f° (kJ·mol ⁻¹)	-273	-92	-36	+26
ΔG_f° (kJ·mol ⁻¹)	-275	-95	-53	+2,0

■ HF → muy estable

– temperatura elevada para descomposición apreciable

■ HI debería descomponerse parcialmente a t^a ambiente

– elevada E_a → HI cinéticamente estable a t^a ambiente

% descomposición HX (→ 1/2 X ₂ + 1/2 H ₂)			
T (K)	HCl	HBr	HI
300	1·10 ⁻¹⁴	1·10 ⁻⁷	9
3000	0,6	3,5	> 60

31

5. Haluros de hidrógeno

3. HALUROS

• 7.- Reactividad HX en estado anhidro

■ HX(g) → inertes químicamente

■ no atacan a los metales

■ no atacan a los carbonatos

■ cromatos y otros oxidantes → no son reducidos

■ si se forma H₂O → reacciones ocurren con mayor facilidad

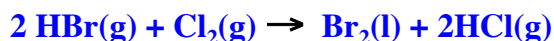
– al inicio → *reacción lenta*

– al irse formando H₂O → *velocidad aumenta*

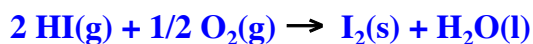
■ contrasta la inercia de HX(g) con la reactividad de HX(ac)

– *inercia química* moléculas HX(g) vs. *reactividad* iones X⁻ y H₃O⁺ formados en medio acuoso

■ reducen al halógeno más ligero



■ HI reduce al O₂



32

5. Haluros de hidrógeno

• 8.- Reactividad *redox* de HX(ac)

- los metales reductores ($E^\circ < 0$) se disuelven en estas disoluciones ácidas
 - oxidante $\rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$
$$\text{Zn(s)} + 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O(l)}$$
- poder reductor de $\text{X}^- \rightarrow$ *aumenta al descender en el grupo*
- las disoluciones acuosas $\text{HI(ac)} \rightarrow$ amarillean
 - formación I_2 debido al oxígeno del aire
- oxidantes moderados como $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{conc})$
 - oxidan I^- y Br^-
 - no oxidan al Cl^-

5. Haluros de hidrógeno

• 9.- Reactividad *ácido-base* HX(ac)

- acidez HX(ac) *aumenta* $\text{HF} \rightarrow \text{HI}$
 - *determinante* $\rightarrow$ *fuerza enlace H-X*

	HF	HCl	HBr	HI
K_a	10^{-3}	10^7	10^9	10^{10}

- disoluciones HX(ac) $\rightarrow$ *disuelven óxidos e hidróxidos metálicos, carbonatos,*
- iones $\text{X}^- \rightarrow$ *actúan como bases de Lewis*
 - *forman compuestos de coordinación con iones metálicos*



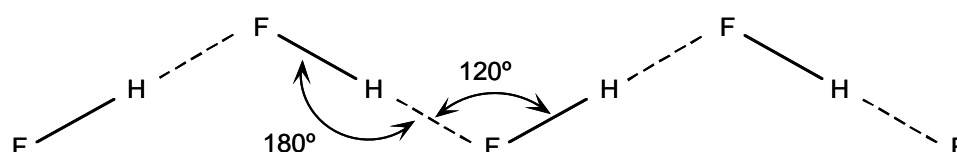
• 1.- HF(l)

- líquido incoloro fumante → p. e. $\sim 20^\circ\text{C}$
- *sustancia tóxica ¡¡ muy peligrosa !!*

• 2.- Estructura

■ a) HF(s)

- moléculas unidas por enlace-H
- » cadena en zig-zag
- » molécula conserva su identidad



- ángulo F---F---F = 120°
- enlace F-H...F → lineal (no simétrico)

• 2.- Estructura

- b) HF(l) → asociación molecular de longitud media
- variable con la temperatura

■ c) HF(g)

- $t^\circ < 80^\circ\text{C}$ → cierta asociación molecular $\Leftrightarrow$ HF(g)
- $t^\circ > 80^\circ\text{C}$ → vapor monómero

• 3.- HF(l) como disolvente

- autoionización: $2 \text{HF(l)} \Leftrightarrow \text{F}^-(\text{HF}) + \text{H}_2\text{F}^+(\text{HF})$; $K_{\text{HF}} = 10^{-11}$
- cte autoionización $> K_w$ del agua
- por ser polar → constante dieléctrica, $D = 84$ a 0°C
- más elevada que la del agua ($D = 81,5$)
- mejor disolvente de sales que $\text{H}_2\text{O(l)}$ (*)
- disoluciones salinas en HF(l) muy conductoras corriente eléctrica

(*) mayor solubilidad al aumentar D

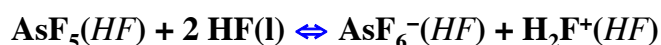
6. HF(s, l, g) y HF(ac)

• 3.- HF(l) como disolvente

- ácidos muy fuertes, como HClO_4 , $\rightarrow$ se disuelven
 - aumentando $[\text{H}_2\text{F}^+]$ (catión característico del disolvente)



- los fluoruros AsF_5 , SbF_5 y BF_3 $\rightarrow$ también aumentan $[\text{H}_2\text{F}^+]$
 - son ácidos en este sistema disolvente



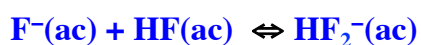
6. HF(s, l, g) y HF(ac)

• 4.- Acido fluorhídrico, HF(ac)

- HF(g/l) miscible con el agua $\rightarrow$ HF(ac)
- HF(ac) $\rightarrow$ ácido moderadamente débil



- disolución concentrada $\rightarrow$ se ioniza en mayor extensión ¿por qué?



- anión resultante HF_2^- $\rightarrow$ lineal, simétrico, muy estable
- HF_2^- $\rightarrow$ tan estable que se pueden aislar sales de alcalinos (p. ej. KHF_2)
 - » KHF_2 (hidrogenodifluoruro de potasio)
- HF_2^- $\rightarrow$ anión singular
 - » contiene “H–puente” entre ambos flúor a distancia simétrica

6. HF(s, l, g) y HF(ac)

3. HALUROS

• 5.- Enlace en la especie HF_2^-

▪ enlace $\text{F}\cdots\text{H}\cdots\text{F} \rightarrow$ se puede describir mediante TOM

▪ eje internuclear: x

– solapamiento 3 OA's $\rightarrow 1s(\text{H}), 2p_x(\text{F}_\text{A})$ y $2p_x(\text{F}_\text{B})$

– 3 OM's σ (4 electrones)

» σ^b (enlazante),

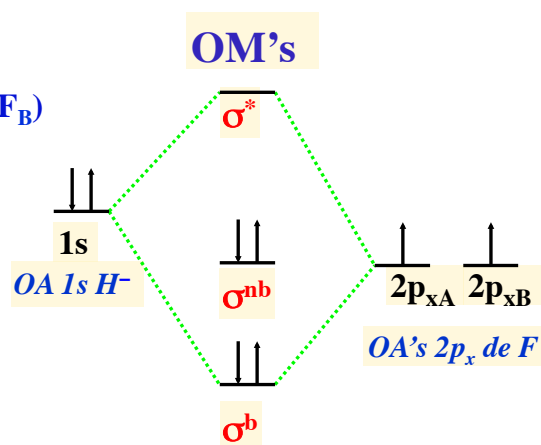
» σ^{nb} (no enlazante)

» σ^* (antienlazante)

– OE = 0,5

» enlace tricéntrico (3c–2e)

» los otros electrones de valencia ocupan OM's π no enlazantes



$$\diamond \sigma^b = \Psi p_{\text{xA}} + \Psi(1s) + \Psi p_{\text{xB}}$$

$$\diamond \sigma^* = \Psi p_{\text{xA}} - \Psi(1s) + \Psi p_{\text{xB}}$$

$$\diamond \sigma^{\text{nb}} = \Psi p_{\text{xA}} - \Psi p_{\text{xB}}$$

(*) $\sigma^{\text{nb}} \equiv$ PS sobre los átomos de flúor;

(**) solapamiento $1s$ con p_y o p_z es nulo

39

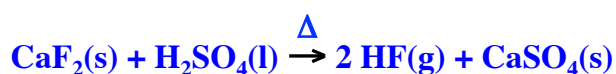
6. HF(s, l, g) y HF(ac)

3. HALUROS

• 6.- Síntesis HF

▪ se producen $\sim 10^6$ T/año

▪ mineral espatoflúor $\rightarrow$ se trata con $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{conc})$ en caliente,



– HF(g)

» se licúa por refrigeración $\rightarrow$ HF(l)

» se disuelve en $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ HF(ac)

▪ reducción costos del proceso endotérmico

– planta síntesis HF anexa a la planta de H_2SO_4

» aprovecha calor reacciones exotérmicas de la planta H_2SO_4

▪ por cada Tonelada de HF $\rightarrow$ se producen $\sim 3,5$ T CaSO_4

– parte se reutiliza

– parte se usa para relleno de suelos

40

• 7.- Aplicaciones/usos HF

- HF(ac) → ácido “débil” pero muy corrosivo

- de las pocas sustancias que atacan al vidrio

- » se guarda en botellas de plástico



- a) estrategia para grabar vidrio

- *objeto a grabar* → sumergir en baño de cera

- *cera endurecida* → cortarla según patrón deseado

- *sumergir objeto en HF(ac)* → atacará hasta la profundidad deseada

- *sacar objeto del baño ácido,*

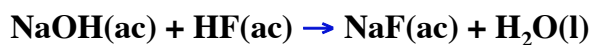
- *enjuagar con agua,*

- *calentar para eliminar cera* → *!!objeto grabado!!*

• 7.- Aplicaciones/usos HF

- b) HF como materia prima en síntesis compuestos fluorados

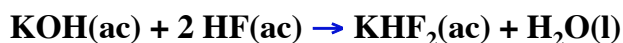
- casi todo el HF producido es para este fin



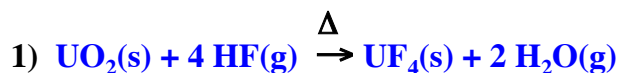
- » cristalizar NaF por evaporación disolvente

- » NaF → *fluorar agua potable*

- *sal ácida KHF₂* → síntesis F₂(g)



- c) HF y F₂ → obtención de UF₆ → *enriquecimiento isotópico del U*



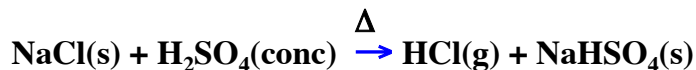
7. HCl(g) y HCl(ac)

3. HALUROS

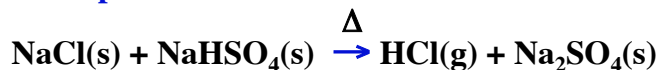
• 1.- Síntesis HCl(g)

▪ a) método tradicional en laboratorio

– 1ª etapa: a 150°C



– 2ª etapa: calentar la mezcla a 550°C



▪ b) combinación directa elementos: $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{ HCl(g)}$

▪ c) como subproducto de la industria orgánica

– mayor cantidad producida



7. HCl(g) y HCl(ac)

3. HALUROS

• 2.- Acido clorhídrico, HCl(ac)

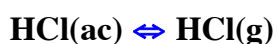
▪ denominación antigua $\rightarrow$ ácido muriático

▪ HCl(g) $\rightarrow$ muy soluble en agua

▪ a) HCl(conc) $\sim$ 38% (peso) de HCl ($\cong$ 12 M)

– disolución incolora fumante

– olor ácido *picante* debido a,



– reactivo grado técnico puede tener color amarillento

» impurezas de Fe^{III}

▪ b) ácido fuerte $\rightarrow$ $\text{pK}_a \cong -7$

– “totalmente disociado”

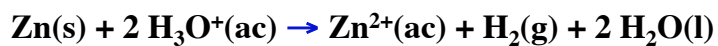


• 2.- Acido clorhídrico, HCl(ac)

- c) ¿por qué HCl(ac) es preferible como *ácido mineral* a otros ácidos (HNO₃, H₂SO₄)?

- Cl⁻ → reductor débil

- p. ej. , reacción de Zn con HCl(ac)



- *sin embargo ... Zn reacciona con HNO₃(ac) → (NO₃⁻ se reduce a NH₄⁺)*

• 3.- Aplicaciones

- a) como ácido mineral

- b) obtención de compuestos clorados

- c) tratamiento con ácido en pozos petrolíferos y de gas

- d) uso doméstico

- limpieza superficies de hormigón, eliminación de herrumbre,

- e) purificación de glucosa y jarabe de maíz