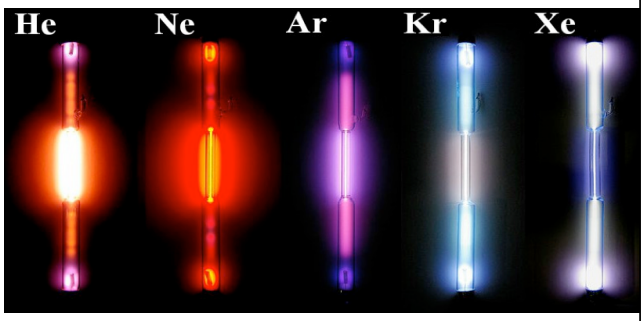
Facultat de Química

VNIVERSITAT DE VALÈNCIA

Tema 12. Grupo 18: Gases Nobles

1	2		13	14	15	16	17	18
H								He
Li	Be		B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca		Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	*d*-block	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra							

(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Educ. Ltd, 2008)



Prof. Responsable: **José María Moratal Mascarell.** *Catedràtic de Química Inorgànica* (**jose.m.moratal@uv.es**)

Facultat de Química

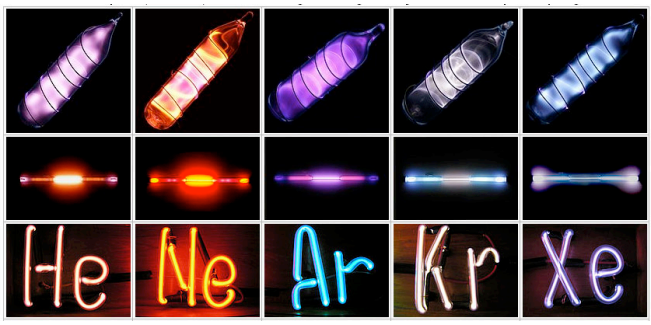
Tema 12. Gases Nobles

Indice

- **1.- Descubrimiento de los gases nobles**
- **2.- Tendencias grupales**
- **3.- Estado natural, Abundancia, Extracción y Aplicaciones**
- **4.- Compuestos de los gases nobles**
  - **1) antecedentes históricos**
    - **– de Antropoff a Bartlett**
      - **» sin olvidar a Rudolf Hoppe (XeF_2)**
  - **2) Química del xenon**
    - **– fluoruros**
    - **– óxidos**
    - **– oxofluoruros de xenon**
- **5.- Aspectos biológicos: peligrosidad del Radón**

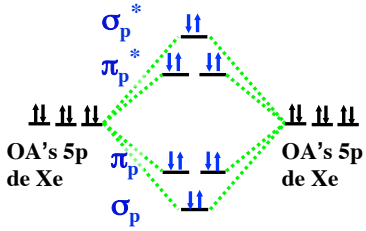
1. Descubrimiento de los Gases Nobles

- **Ver:** Laura Gasque, **El descubrimiento de los Gases Nobles**, *Educación Química*, 2006, *17*, 97-99.
- **Una vez establecida la existencia de un nuevo grupo (finales siglo XIX), éste no sólo ajustaba sino que mejoraba la tabla periódica proporcionando un grupo puente entre los halógenos muy electronegativos y los metales alcalinos muy "electropositivos"**
- **se les denominó:**
  - ***gases inertes*** → **debido a su baja reactividad**
  - **también *gases raros*** → **por no ser abundantes**
    - **pero ni los más ligeros son tan escasos ni los más pesados son totalmente inertes**
- **por ello, parece apropiado llamarles *gases nobles***



2. Tendencias Grupales

1. ¿Cómo se presentan?



- **gases *monoatómicos* incoloros e inodoros**
  - **¿por qué no forman especies diatómicas X_2? → TOM**
  - **bajos p.f.'s y p.e.'s → fuerzas de Van der Waals débiles**
  - ***nobles* → muy baja tendencia a reaccionar con otros elementos**

2. Isótopos, configuración electrónica

- ***¿isótopos naturales estables?***
  - **Z = par → varios**
  - ***Rn 3 isótopos pero radiactivos***
    - **^{219}Rn (3,9 s), ^{220}Rn (52 s)**
    - **^{222}Rn (3,8 d)**
- **¿Configuración capa valencia? $ns^2\ np^6$**

Elemento		configuración electrónica
Helio	He	$1s^2$
Neon	Ne	[He] $2s^2\ 2p^6$
Argon	Ar	[Ne] $3s^2\ 3p^6$
Kripton	Kr	[Ar] $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6$
Xenon	Xe	[Kr] $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^6$
Radón	Rn	[Xe] $4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^6$

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
nº electrones (Z)	2	10	18	36	54	86
isótopos naturales estables	2	3	3	6	9	---

2. Tendencias Grupales

3. EI, radio atómico

- **a) Enegías de ionización, EI_1**
  - **elevadas → la más alta en cada período**
  - **disminuyen al descender en el grupo**
- **b) radio de van der Waals, r_{vW}**
  - **aumenta al descender en el grupo**

4. p. f's / p. e's

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
nº electrones (Z)	2	10	18	36	54	86
masa molar ($g \cdot mol^{-1}$)	4	20	39	84	131	222
EI_1 ($kJ \cdot mol^{-1}$)	2372	2081	1521	1351	1170	1037
radio van derW (Å)	0,99	1,60	1,91	1,97	2,14	--
p. f. (K)	--	24,5	84	116	161	202
p. e. (K)	4,2	27	87	120	165	211

2. Tendencias Grupales

4. p. f's / p. e's

- **muy bajos**
  - **fuerzas de dispersión entre átomos (London) fase sólida/líquida → débiles**
- **¿tendencia en p. f's / p. e's?**
  - **aumentan con el nº de electrones → aumenta la polarizabilidad**

5. ¿densidad? (TPAE)

- **tendencia uniforme → simple reflejo del aumento de la masa molar**
  - **densidad ($g \cdot L^{-1}$): aire = 1,3 ; He → gas ligero Rn → de los gases más densos**

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
nº electrones (Z)	2	10	18	36	54	86
masa molar ($g \cdot mol^{-1}$)	4	20	39	84	131	222
p. f. (K)	--	24,5	84	116	161	202
p. e. (K)	4,2	27	87	120	165	211
densidad ($g \cdot L^{-1}$)	0,2	1,0	1,9	4,1	6,4	10,6

6. ¿Reactividad?

- **muy baja**
  - **no arden ni mantienen la combustión**
  - **grupo menos reactivo de la tabla periódica**
- **1.- hasta 1962 sólo se conocían unas pocas especies muy inestables**
  - **formadas por combinación de un ión y un átomo**
    - **en condiciones singulares (energía elevada)**
    - **$[HHe]^+$, $[He_2]^+$, $[HAr]^+$, $[Ar_2]^+$, $[LiHe]^+$**
  - **detectadas por métodos espectroscópicos**
- **2.- Clatratos (del latín *clathratus* → enjaulado)**
  - **cuando el Xe se disuelve en H_2O a presión y se enfría a $t^a < 0^oC$**
    - **cristales de composición aproximada $Xe{\cdot}6H_2O$**
    - **si se aumenta la t^a se libera el gas Xe**

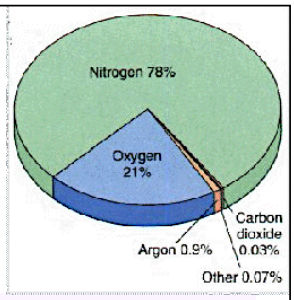
6. ¿Reactividad?

- **3.- Clatratos**
  - **Ar y Kr también forman clatratos → $Ar{\cdot}6H_2O$, $Kr{\cdot}6H_2O$**
    - **el de Ar → obtenido por P. Villard en 1896**
    - **el de Ar es el que requiere mayor presión para formarse (menores interacciones)**
    - **el de Xe es el que requiere menor presión → casi la normal**
  - **clatratos de gas noble → no son sustancias estables**
    - **se descomponen cuando se disminuye la presión**
  - **no hay reacción química entre el gas noble y las moléculas de H_2O**
    - **no son realmente compuestos químicos, no hay formación de enlaces**
  - **simplemente átomos de gas quedan atrapados en cavidades de la estructura del hielo**
  - ***clatrato***
    - **sustancia en que moléculas o átomos quedan atrapados dentro de la red cristalina de otras moléculas**

3. Estado Natural, ...

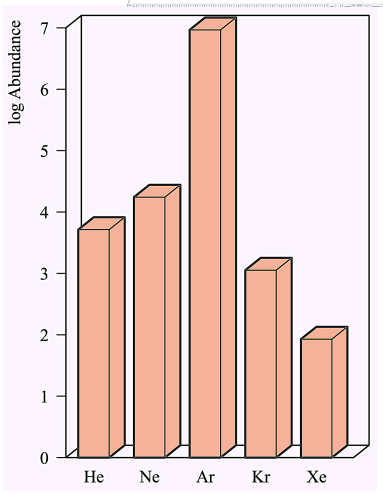
1. Estado natural y Abundancia

(http://teachertech.rice.edu/Participants/louviere/comp.html)



- **1.- ¿dónde se encuentran?**
  - **en la atmósfera (~ 1%)**
  - **pero sólo el Ar en cantidad importante (0,93%)**
  - **¿Helio en altas concentraciones?**
    - **algunos depósitos subterráneos de gas natural**
      - » **donde se ha estado acumulando debido a la desintegración radiactiva de elementos de la corteza terrestre**
    - **USA mayor productor mundial de He**
    - **grandes reservas yacimientos gasísticos SO de USA**
      - » **cuando se descubrieron estos depósitos hacia 1920, los precios del He se hundieron**

precio del litro de He (en $)
1915 → 88 $; 1926 → 0,05 $



Abundancia relativa de los gases nobles en la atmósfera terrestre. Unidades de abundancia: partes por mil millones (en volumen).(de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Educ. Ltd, 2008)

3. Estado Natural, Extracción y Aplicaciones de los gases nobles

1. Estado natural y Abundancia

	abundancia (% volumen)
He	0,00052
Ne	0,0015
Ar	0,93
Kr	0,00011
Xe	0,0000087
Rn	trazas (~ $6 \cdot 10^{-18}$)

(Abundancia de los gases nobles en atmósfera seca)

- **2.- ¿irregularidades abundancia?**
  - **1) Helio debería ser el más abundante**
    - **baja masa molar → elevada velocidad media átomos He**
      - » **no retenido por la gravedad → escapa de la atmósfera**
      - » **se pierde hacia el espacio exterior**
    - **lo asombroso es que quede algo de Helio**
    - **¿por qué no ha desaparecido todo el He?**
      - » **producido en las series de desintegración radiactiva**
      - » **por los emisores de partículas α (como en la de U o Th)**
      - » **partículas α son núcleos de helio → al ser liberados captan electrones → átomos He**
  - **2) Argon más abundante de lo esperado**
    - **resulta de la desintegración radiactiva de ^{40}K ($1{,}3 \cdot 10^9$ años)**

$$^{40}_{19}K + {}^{0}_{-1}\beta \rightarrow {}^{40}_{18}Ar \quad \text{(estable)}$$

1. Estado natural y Abundancia

- 2) Argon más abundante de lo esperado
  - ^{40}K se desintegra tanto por emisión β (89% dando ^{40}Ca) como por captura β (11% dando ^{40}Ar)
  - aunque ^{40}K es el isótopo menos abundante del K (1 átomo / 10.000 átomos)
  - hay tanto ^{40}K como uranio y además ampliamente distribuido

2. Extracción

- Más importantes comercialmente → He y Ar
- 1.- Helio
  - producido en las series de desintegración radiactiva por los emisores de partículas α
  - se encuentra en el gas natural de USA y Canadá (2–5%)
  - USA mayor productor mundial de He
    - se extrae del gas natural por licuefacción de todos los otros gases
    - He se recoge por bombeo

2. Extracción

- 2.- Ne, Ar, Kr, Xe
  - se obtienen como subproductos en la obtención de O_2 y N_2 a partir del aire
    - destilación fraccionada del aire líquido
  - producción de Ar relativamente grande → ~ 10^6 T/año
    - principal uso → atmósfera inerte en diferentes procesos

3. Aplicaciones

- 1.- Helio
  - a) gas muy ligero (2º después del H_2) → llenado de globos
    - globos sonda y globos sin tripulación para investigación suborbital NASA
    - globos publicitarios, usos militares(vigilancia)
    - como estaciones de radar aérea para detectar vuelos ilegales (tráfico de drogas)
  - b) mezcla O_2/He en vez de O_2/N_2 para buceo a gran profundidad
    - N_2 más soluble en sangre (ver *problema de narcosis en el Tema Nitrógeno)*

3. Aplicaciones

- **1.- Helio**

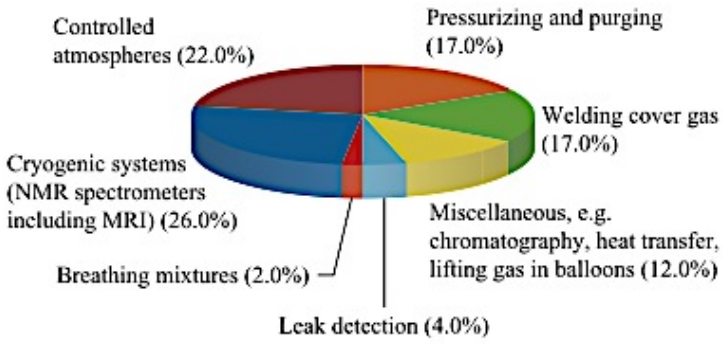


Fig. 18.3 Uses of helium in the US in 2009. The total consumption of 'grade A' helium in the US in 2009 was 47×10^6 m^3. [Data: US Geological Survey.]

(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 4th ed, Pearson Educ. Ltd, 2012)

- ***Nota:***
  - **velocidad del sonido es casi 3 veces mayor en el He que en el aire**
    - **– menor densidad del He (menor masa atómica)**
  - **inhalación de He → cambio temporal en la frecuencia fundamental de la cavidad vocal**
    - **– voz tipo *Mickey-Mouse* (¡¡precaución!! puede causar daños en las cuerdas vocales)**

3. Aplicaciones

- **1.- Helio**
  - **c) He(l) → refrigerante equipos científicos RMN y de imagen (RMI) a T ~ 0 K**
    - **– muchos equipos utilizan imanes superconductores**
      - **» para obtener campos magnéticos muy intensos**
    - **– pero las bobinas actuales sólo se vuelven supercoductoras a T ~ 0 K**
  - **d) agente refrigerante en reactores nucleares enfriados por gas**
    - **– ventajas del He → no es corrosivo y no se vuelve radiactivo al irradiarlo**
  - **e) He y Ar → atmósfera inerte para soldadura por arco**
    - **– t^a a la que se realiza la soldadura metálica muy elevada**
      - **» en ausencia de atmósfera inerte el metal fundido reaccionaría con O_2 y/o N_2**
    - **– Ar mayor uso industrial (soldadura de aleación Cr–Ni y diversos metales)**
      - **» por su mayor densidad proporciona una mayor protección**
      - **» d(g·cm^{-3} a 0 ºC) : He = 0,18 ; Ar = 1,78; aire= 1,3**

3. Aplicaciones

- **1.- Helio**
  - **f) industria de semiconductores**
    - **– atmósfera inerte en el crecimiento de monocristales de Si o Ge**
  - **g) otras aplicaciones**
    - **– cromatografía de gases → He como gas portador inerte**
    - **– equipos láser como uno de los gases (el más común es He–Ne)**
- **2.- Argon**
  - **a) principal uso → atmósfera inerte en procesos metalúrgicos o soldadura a alta t^a**
    - **– utilizar Ar purísimo (> 99,99%) si los metales son muy reactivos *vs.* O_2 o N_2**
      - **» por ejemplo en metalurgia del Ti**
      - **» o en soldadura por arco de Ti, Nb, Ta**
  - **b) cámaras de atmósfera inerte de laboratorio (seca o de guantes)**
    - **– para manejar compuestos sensibles al aire**

3. Aplicaciones

- **2.- Argon**
  - **c) lámparas y tubos fluorescentes diversos → sólo o con otros gases nobles**
  - **d) láseres**
    - **– particularmente en cirugía láser**
  - **e) como aislante térmico → llenado espacio entre capas de vidrio de ventana**
    - **– menor conductividad térmica de los gases nobles,**
    - **– conductividad térmica a 0ºC ($J \cdot s^{-1} \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$): Ar = 0,017 ; aire = 0,024**

- **3.- Ne, Ar, Kr, Xe**
  - **diferentes colores en las luces de publicidad ("luces de neon")**
  - **láseres**
  - **Xenon → sistemas de propulsión de iones**
    - **– NASA, Octubre 1998 sonda espacial *Deep Space One* (DS1) exploración solar**

4. Compuestos de los gases nobles

1. Antecedentes históricos: de Andropoff a Bartlett (sin olvidar a Rudolf Hoppe)

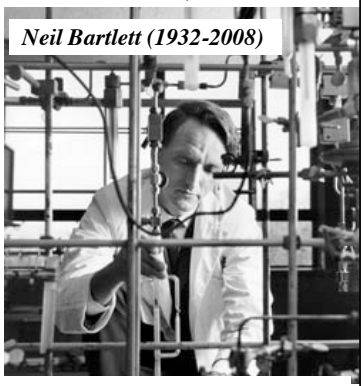
- **1.- 1924 von Andropoff**
  - **sugiere → gases nobles podrían formar compuestos hasta con 8 enlaces covalentes**
- **2.- 1933 predicciones de Linus Pauling**
  - **predijo que los gases nobles más pesados podían formar compuestos con F y O**
  - **predice las fórmulas de posibles óxidos y fluoruros de gases nobles**
  - **concretamente predijo la existencia de los hexafluoruros de kripton y xenon(XeF_6)**
  - **especuló que tendría que existir un XeF_8 como compuesto inestable**
- **3.- década de los 30's: D. M. L. Yost y A. L. Kaye (Instituto Tecnológico de California, Caltech)**
  - **intentaron comprobar las predicciones de Pauling**
  - **reacción de flúor con xenon**
  - **pensaron que no habían tenido éxito**
  - **en realidad parece que produjeron el primer compuesto de gas noble**

4. Compuestos de los gases nobles

1. Antecedentes históricos: de Andropoff a Bartlett (sin olvidar a Rudolf Hoppe)

- **4.- situación hasta 1962**
  - **el tema queda casi olvidado**
  - **en conferencias y libros de texto se daba por supuesto que los gases nobles eran inertes**
    - ***"todos los gases nobles tienen las capas externas completas y por lo tanto no forman compuestos químicos"***
  - **su elevada energía de ionización y baja afinidad electrónica, cercana a cero, hicieron que no se les considerara reactivos**
  - **se venía aceptando este *dogma* durante décadas**
- **5.- 1962, Neil Barlet (Universidad de British Columbia, Vancouver, Canadá)**
  - **a) había estado trabajando con PtF_6,**
    - **p.f./p.e. (ºC) = 61,3/69,1**
    - **PtF_6, agente extremadamente oxidante**
    - **oxida al $O_2(g)$ formando el compuesto $O_2^+PtF_6^-$**

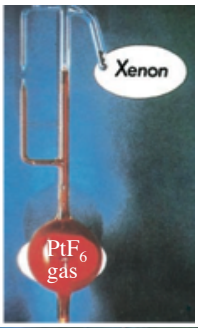
$$O_2(g) + PtF_6(g) \rightarrow O_2^+PtF_6^-(s)$$


Neil Bartlett (1932-2008)

(http://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/bartlettnoblegases.html)

4. Compuestos de los gases nobles

1. Antecedentes históricos: de Andropoff a Bartlett



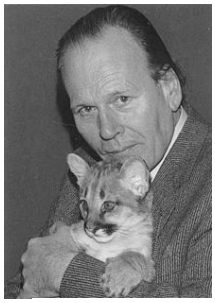
(adaptada de: R. Chang, J. Overby, *General Chemistry*, 6th ed, McGrw-Hill, 2011)

- **5.- 1962, Neil Bartlett (Universidad de British Columbia)**
  - **b) mientras impartía un curso de química de 1er año se percató de,**
    - **energía de ionización del Xe similar a la E.I. de la molécula O_2**
      - **E.I. ($kJ \cdot mol^{-1}$): O_2 = 1164 ; Xe = 1170**
    - **por analogía → ¿el Xe podría reaccionar con PtF_6?**
  - **c) experimento de Barlet**
    - **mezcló Xe(g) con PtF_6(g, rojo) en una cámara de reacción**
    - **logró sintetizar un compuesto amarillo que supuso era $Xe^+PtF_6^-$**
    - **realmente el compuesto era más complicado**
    - **pero demostró que Xe reaccionaba con un agente oxidante fuerte**
      - **en las condiciones adecuadas de P y T**
  - **después del descubrimiento de Bartlett *floreció* la química de los gases nobles**
    - **al año siguiente ya se habían aislado varios compuestos del Xe**

4. Compuestos de los gases nobles

1. Antecedentes históricos: de Andropoff a Bartlett (sin olvidar a Rudolf Hoppe)

- **6.- Epílogo: en Alemania Rudolf Hoppe (misma época que Bartlett, que no lo sabía)**
  - **Hoppe estaba trabajando con ciclos de entalpía**
  - **por razonamiento termoquímico → deberían existir fluoruros de xenon**
  - **descargas eléctricas mezcla de Xe y flúor**
    - **preparó el XeF_2**
  - **el descubrimiento se hizo semanas después del de Bartlett**
  - **la "Fortuna" *fue esquiva* con Hoppe**



Rudolf Hoppe (1922-2014)

- **7.- ¿situación actual?**
  - **a t^a ambiente se han aislado compuestos de los más pesados: Kr, Xe y Rn**
  - **pero realmente sólo el Xe tiene una química variada e importante**
    - **de hecho, se conocen pocos compuestos del Kr**
    - **Rn difícil de estudiar ya que todos sus isótopos son altamente radiactivos**

2. Química del Xenon

- **único gas noble con una química importante**
  - **forma una variedad de compuestos, pero sólo con elementos electronegativos**
    - **los más estables → los fluoruros**
- **1.- Fluoruros de Xenon**
  - **1) Obtención**
    - **Xe reacciona con flúor → tres fluoruros, XeF_2, XeF_4 y XeF_6 (sólidos incoloros)**

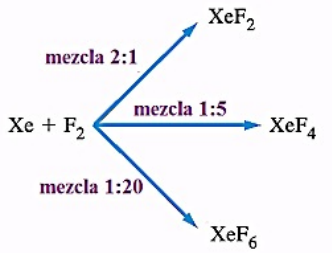
$$Xe(g) + F_2(g) \rightarrow XeF_2(s)$$

$$Xe(g) + 2\,F_2(g) \rightarrow XeF_4(s)$$

$$Xe(g) + 3\,F_2(g) \rightarrow XeF_6(s)$$

XeF_n	*número pares e⁻*	*isoelectrónico*
XeF_2	5	IF_2^-
XeF_4	6	IF_4^-
XeF_6	7	IF_6^-

- **¿producto resultante?**
  - » **según proporciones molares de los reactivos**
  - » **y condiciones de P y T**
  - » **p. ej. se requieren presiones parciales elevadas de F_2 para obtener el XeF_6**



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

- **1.- Fluoruros de Xenon**
  - **1) Obtención**
    - **¿producto resultante?**
      - » **el Xe reacciona con F_2, a temperatura ambiente, mediante irradiación con UV, dando XeF_2 que puede obtenerse puro**
      - » **la velocidad de formación aumenta utilizando HF como catalizador**
      - » **en la reacción directa de Xe con F_2 sólo el XeF_2 puede obtenerse puro**
      - » **en la obtención de XeF_4 siempre se obtiene contaminado de XeF_2 y/o XeF_6 y lo mismo ocurre en la síntesis de XeF_6 (siempre contaminado por los fluoruros inferiores) por lo que hay purificarlos mediante técnicas de separación**

Property	XeF_2	XeF_4	XeF_6
Melting point / K	413	390	322
$\Delta_f H^\circ$(s, 298 K) / kJ mol^{-1}	−163	−267	−338
$\Delta_f H^\circ$(g, 298 K) / kJ mol^{-1}	−107	−206	−279
Calculated $\Delta_f H^\circ$(298 K) / kJ mol^{-1} †	−100.0±1.3	−182.1±4.2	−244.0±8.4
Mean Xe–F bond enthalpy term / kJ mol^{-1}	133	131	126
Xe–F bond distance / pm	200‡	195‡	189*
Molecular shape	Linear	Square planar	Octahedral **distorted**

(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Educ. Ltd, 2008)

2. Química del Xenon

- **1.- Fluoruros de Xenon**
  - **2) Estabilidad: análisis termoquímico**
    - **sólidos estables *vs.* disociación en sus elementos**
      - » **energías libres de formación, $\Delta G_f^o < 0$**
    - **¿factor determinante ΔH_f^o o ΔS_f^o?**
    - **ejemplo: formación XeF_4**

$$Xe(g) + 2\ F_2(g) \rightarrow XeF_4(s)$$

» **¿ΔS_r^o? < 0**

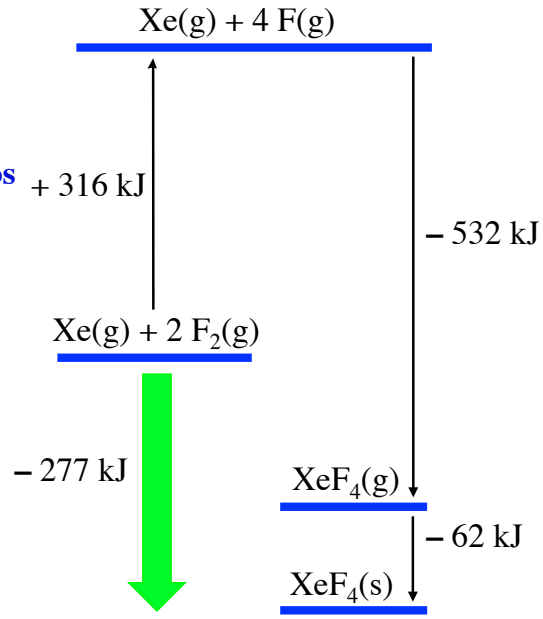
» **¿determinante?**

» **variación de entalpía favorable $\Delta H_f^o < 0$**

» **estabilidad de éste compuesto debida a:**

» **energía moderada enlace Xe–F (4 enlaces)**

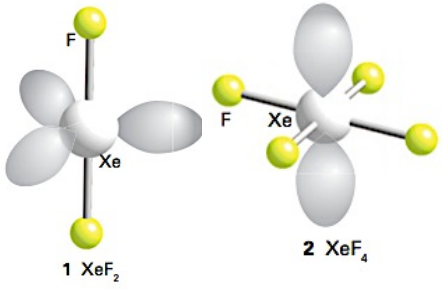
» **baja energía de enlace F_2**

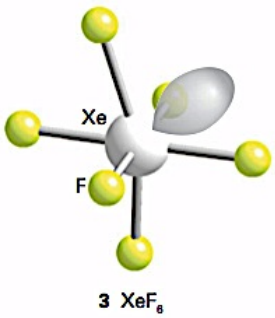


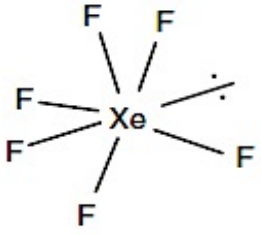
Formación de XeF_4: ciclo entálpico
(adaptada de: G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, 2ª ed, Pearson Educación, 2000)

2. Química del Xenon

- **1.- Fluoruros de Xenon**
  - **3) estructura en fase gas**
    - **todos los fluoruros subliman a vacío**
    - **XeF_2 y XeF_4 presentan la estructura predicha por RPECV**
    - **XeF_6 , 6 pares de enlace y un PS**
      - » **se podría esperar una distribución bipirámide pentagonal (como en IF_6^-), pero hay otras opciones**
      - » **la estructura se puede describir como octaedro distorsionado con el PS en una de las caras**



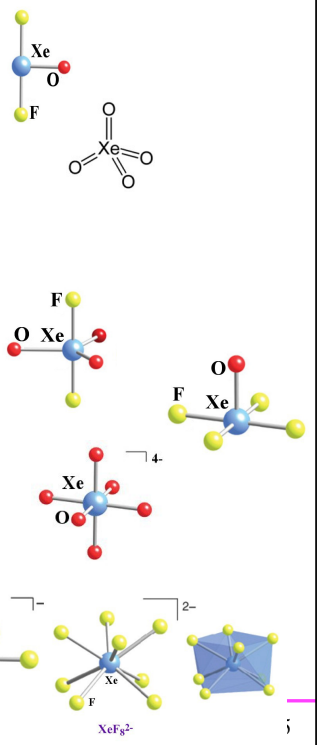




Estructuras de XeF_2, XeF_4 y XeF_6(g).
(de: P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, F. A. Armstrong, *Inorganic Chemistry*, 5th ed, W. H. Freeman and Co, 2010)

CN	Stereochemistry	Examples	Structure
0	—	Xe(g)	Xe
1	—	$[XeF]^+$, $[XeOTeF_5]^-$	Xe—
2	Linear	XeF_2, $[FXeFXeF]^+$, $FXeOSO_2F$	—Xe—
3	Pyramidal	XeO_3	
	T-shaped	$[XeF_3]^+$, $XeOF_2$	
4	Tetrahedral	XeO_4	
	Square	XeF_4	
	C_{2v}, "see-saw"	XeO_2F_2	
5	Trigonal bipyramidal	XeO_3F_2	
	Square pyramidal	$XeOF_4$, $[XeF_5]^+$	
6	Octahedral Distorted octahedral	$[XeO_6]^{4-}$ $XeF_6(g)$, $[XeOF_5]^-$	
7	(?)	$CsXeF_7$	
8	Square antiprismatic	$[XeF_8]^{2-}$	

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



4. Compuestos de los gases nobles

2. Química del Xenon

- **1.- Fluoruros de Xenon**
  - **4) reactividad**
    - **a) los tres fluoruros reaccionan con el H_2O**
      - » **XeF_2 muy lentamente; XeF_4 y XeF_6 rápidamente**

$$2\ XeF_2(s) + 2\ H_2O(l) \rightarrow 2\ Xe(g) + O_2(g) + 4\ HF(l)\ ; \qquad E^o(XeF_2/Xe) = 2{,}6\ V$$

$$6\ XeF_4(s) + 12\ H_2O(l) \rightarrow 2\ XeO_3(s) + 4\ Xe(g) + 24\ HF(l) + 3\ O_2(g)\ (*)$$

      - » **el XeF_6 se hidroliza en dos etapas, primero a oxotetrafluoruro de xenon, $XeOF_4$; posteriormente el $XeOF_4$ se hidroliza a XeO_3**

i) $XeF_6(s) + H_2O(l) \rightarrow XeOF_4(l) + 2\ HF(l)$

ii) $XeOF_4(l) + 2\ H_2O(l) \rightarrow XeO_3(s) + 4\ HF(l)$

    - **b) los tres fluoruros son fuertes agentes fluorantes y buenos oxidantes**

(*) XeF_4 dismuta en agua y oxida al disolvente

2. Química del Xenon

- **1.- Fluoruros de Xenon**
  - **4) reactividad**
    - **b) los tres fluoruros son fuertes agentes fluorantes y buenos oxidantes**
      - » **XeF_2 disponible comercialmente, muy utilizado para fluoraciones**
      - » **XeF_2 puede fluorar dobles enlaces en compuestos orgánicos**
      - » **fluorante *limpio* ya que el Xe se puede separar fácilmente del producto**

$$XeF_2(s) + CH_2=CH_2(g) \rightarrow CH_2F-CH_2F(g) + Xe(g)$$

      - » **además se puede producir un fluoruro del elemento en su máximo E.O.**

$$3\,XeF_2(s) + S(s) \xrightarrow{HF(l)} SF_6(g) + 3\,Xe(g)$$

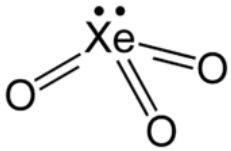
$$XeF_4(s) + 2\,SF_4(g) \rightarrow 2\,SF_6(g) + Xe(g)$$

2. Química del Xenon

- **2.- Oxidos de Xenon y perxenatos**
  - **forma 2 óxidos, XeO_3 y $Xe^{VIII}O_4$ → ambos explosivos**
  - **1) Trióxido de xenon: XeO_3**
    - **sólido incoloro delicuescente *explosivo* (ΔH_f^o = + 402 kJ·mol^{-1})**
    - **buen agente oxidante [$E^o(XeO_3/Xe)$ = 2,1 V]**
      - » **aunque sus reacciones suelen ser de cinética lenta**
    - **estructura**
      - » **piramidal, acorde con lo predicho por RPECV**
    - **reactividad**
      - » **óxido débilmente ácido,**
      - » **reacciona con las bases diluídas → ión hidrogenoxenato**

$$XeO_3(s) + OH^-(ac) \rightarrow HXeO_4^-(ac) \qquad \text{¿estable?}$$

medio básico: $HXeO_6^{3-}(aq) \xrightarrow{0,99\ V} HXeO_4^-(aq) \xrightarrow{1,24\ V} Xe(g)$



(https://en.wikipedia.org/wiki/Xenon_trioxide)

2. Química del Xenon

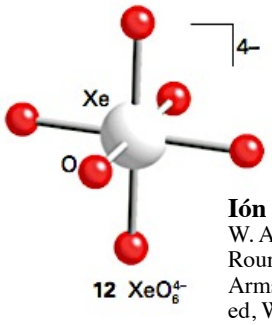
- **2.- Oxidos de Xenon y perxenatos**
  - **1) Trióxido de xenon: XeO_3**
    - **reactividad**
      - » **$HXeO_4^-$ dismuta lentamente (a Xe^0 y Xe^{VIII}) y oxida al disolvente**

$$2\ HXeO_4^-(ac) + 2\ OH^-(ac) \rightarrow XeO_6^{4-}(ac) + Xe(g) + O_2(g) + 2\ H_2O(l)$$

  - **2) perxenatos (XeO_6^{4-})**
    - **se pueden cristalizar sales del ión perxenato con alcalinos y alcalinotérreos**
    - **$Na_4XeO_6 \cdot 8\ H_2O$, Ba_2XeO_6, sólidos incoloros estables**
    - **anión perxenato isoelectrónico con IO_6^{5-} → octaédrico**
    - **perxenatos → agentes oxidantes muy poderosos**
      - » **perxenato oxida instantáneamente Mn^{2+} a Mn^{VII} en medio ácido**

$$HXeO_6^{3-}(ac) + 4\ H^+(ac) + 2\ e^- \rightarrow HXeO_4^-(ac) + 2\ H_2O(l)$$

$$Mn^{2+}(ac) + 4\ H_2O(l) \rightarrow MnO_4^-(ac) + 8\ H^+(ac) + 5\ e^-$$

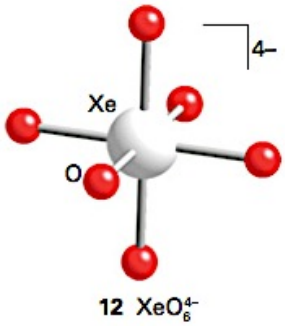


Ión Perxenato XeO_6^{4-}. (de: P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, F. A. Armstrong, *Inorganic Chemistry*, 5th ed, W. H. Freeman and Co, 2010)

2. Química del Xenon

- **2.- Oxidos de Xenon y perxenatos**
  - **2) perxenatos (XeO_6^{4-})**
    - **el ácido perxénico "H_4XeO_6" nunca ha sido aislado**
    - **ácido débil en medio acuoso**
    - **ión perxenato es inestable en medio acuoso y se reduce rápidamente, oxidando al disolvente**

$$HXeO_6^{3-}(ac) + 2\ H^+(ac) \rightarrow HXeO_4^-(ac) + (1/2)\ O_2(g) + H_2O(l)$$



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

medio ácido "H_4XeO_6"(aq) $\xrightarrow{2,4\ V}$ XeO_3(aq) $\xrightarrow{2,12\ V}$ Xe(g)

2,18 V

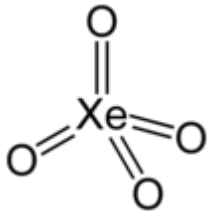
medio básico: $HXeO_6^{3-}$ (aq) $\xrightarrow{0,99\ V}$ $HXeO_4^-$(aq) $\xrightarrow{1,24\ V}$ Xe(g)

2. Química del Xenon

- **2.- Oxidos de Xenon y perxenatos**
  - **3) Tetraóxido de xenon: XeO_4**
    - **a) Obtención:**
      - » **adición lenta de H_2SO_4(conc) a Na_4XeO_6 o Ba_2XeO_6,**
      - » **reacción violenta**

$$Ba_2XeO_6(s) + 2\ H_2SO_4(conc) \rightarrow 2\ BaSO_4(s) + XeO_4(g) + 2\ H_2O(l)$$

      - » **gas *peligroso*, *muy explosivo* (ΔH_f^o = + 642 kJ·mol^{-1})**
    - **¿estructura?**
      - » **tetraédrica**
    - **oxidante muy potente**

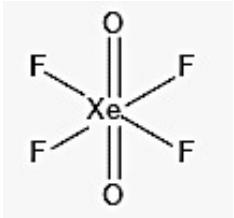


(https://en.wikipedia.org/wiki/Xenon_tetroxide)

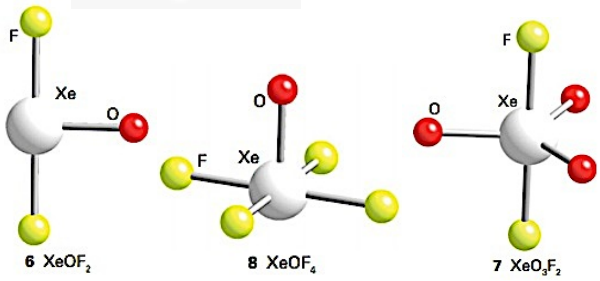
2. Química del Xenon

- **3.- Oxofluoruros de Xenon**
  - **se conocen oxofluoruros de Xe^{IV}, Xe^{VI} y Xe^{VIII}**
    - **$XeOF_2$, $XeOF_4$, XeO_2F_2, XeO_2F_4, XeO_3F_2,**
    - **estructuras: de acuerdo con RPECV**

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



(https://www.educaplay.com/printablegame/4247360-geometria_molecular.html)



  - **Obtención *(complementario)*:**
    - **a) mediante hidrólisis parcial del XeF_6**

$$XeF_6(s) + H_2O(l) \rightarrow XeOF_4(l) + 2\ HF(l)$$

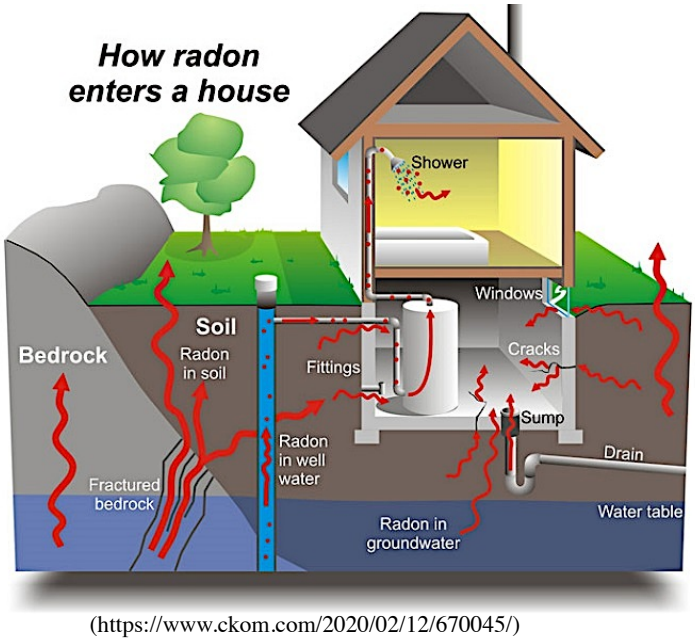
    - **b) conversión del $XeOF_4$ en XeO_2F_2:** $XeOF_4 + XeO_3 \rightarrow 2\ XeO_2F_2$
    - **c) reacción entre XeF_6 y XeO_4:** $XeF_6 + XeO_4 \rightarrow XeOF_4 + XeO_3F_2$
    - **d) reacción entre XeF_6 y XeO_3F_2** $\rightarrow XeO_2F_4$

Peligrosidad del Radón

- Ninguno de los gases nobles tiene función biológica
- El Rn puede representar un peligro para la salud
- Aunque no posee isótopos estables el Rn se encuentra en la Naturaleza
  - todos sus isótopos son radiactivos de vida media corta
    - – ^{219}Rn (3,92 s), ^{220}Rn (52 s), ^{222}Rn (3,8 d)
    - – se producen en la desintegración del U y el Th
  - sólo el ^{222}Rn tiene una vida media lo suficiente (3,8 d) para causar problemas
    - – de hecho casi todo el Rn que se puede detectar en la Tierra es ^{222}Rn
    - – proviene de la desintegración del ^{238}U,
      - » ocurre continuamente en rocas y suelos
      - » normalmente este Rn escapa a la atmósfera (pero es mucho más denso que aire)
    - – Rn formado debajo de las casas penetra a través de las grietas en los sótanos

Peligrosidad del Radón

- El Rn puede representar un peligro para la salud
  - Rn formado debajo de las casas penetra a través de las grietas en los sótanos



(https://www.ckom.com/2020/02/12/670045/)

– se favorece cuando la presión interna de la casa es menor que la exterior*

» cuando los dispositivos mecánicos bombean aire hacia el exterior, p.ej. ventiladores, secadores de ropa, etc

» además al ser las casas herméticas (ahorro de energía) hay menor intercambio con aire exterior limpio

** ya que es más denso que el aire*

5. Aspectos biológicos

Peligrosidad del Radón

- **El Rn puede representar un peligro para la salud**
  - **exposición a altos niveles de Rn a través de la respiración provoca enfermedades pulmonares**
  - **exposición a largo plazo de Rn aumenta la posibilidad de desarrollar cáncer de pulmón**
  - **Rn sólo puede ser causa de cáncer después de varios años de exposición,**
    - **libera poca radiación gamma, por ello, no es probable que se den efectos dañinos por la exposición a radiación de Rn**
  - **realmente el problema proviene de los *isótopos sólidos* producidos en la desintegración de Rn**
    - **Rn presente en el aire es respirado y generalmente exhalado, salvo que se desintegre mientras está en los pulmones**
    - **sus productos de desintegración son sólidos tal como ^{218}Po (3,1 minutos) [menor importancia el ^{214}Po (0,2 milisegundos)]**

5. Aspectos biológicos

Peligrosidad del Radón

- **El Rn puede representar un peligro para la salud**
  - **realmente el problema proviene de los *isótopos sólidos* producidos en la desintegración de Rn**
    - **como el ^{218}Po radiactivo**
    - **estas partículas sólidas se adhieren al tejido pulmonar**
      - » **lo irradian con partículas α y β, rompiendo las células e iniciando cánceres pulmonares**
      - » **aunque las partículas α tienen poca capacidad de penetración, ~ 70 μm, esta distancia es ~ doble que el espesor de las paredes celulares en los pulmones.**
      - » **la EPA estima que el Rn produce unas 5.000-20.000 muertes anuales por cáncer de pulmón (principal causante de cáncer de pulmón similar a cigarrillos)**
- **Recomendación más sencilla y barata:**
  - ***tener las casas bien ventiladas para mantener bajos los niveles de contaminantes***

Bibliografía

- **1.-** G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, 2ª edición, Pearson Educación, 2000. (3ª edición, versión en inglés, 2010)
- **2.-** C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Educ. Ltd, 2008
- **3.-** Isaac Asimov, *Los Gases Nobles*, Plaza&Janes, 1982.
- **4.-** D. A. Mcquarrie, P. A. Rock, E. Gallogly, *The Noble Gases (General Chemistry)*, 4th edition, University Science Books, 2010
- **5.-** Laura Gasque, **El descubrimiento de los Gases Nobles**, *Educación Química*, 2006, **17**, 97-99.