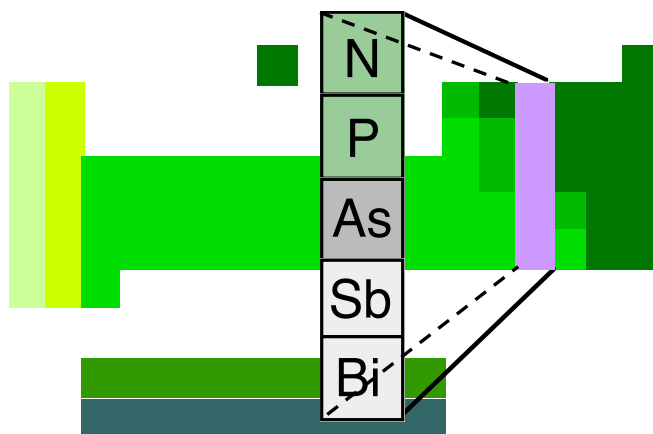




Facultat
de Química

Tema 7A. Grupo 15 . Química del Nitrógeno



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



Facultat
de Química

Tema 7. Química del Nitrógeno

Índice

Química del Nitrógeno

- 1.- Descubrimiento de los elementos
- 2.- Tendencias grupales
- 3.- Singularidad del nitrógeno
- 4.- Dinitrógeno
- 5.- Estabilidad redox de los EO's en medio acuoso
- 6.- Amoníaco
- 7.- Azidas
- 8.- Oxidos del nitrógeno
- 9.- Oxoácidos y Oxosales del nitrógeno

Grupo del nitrógeno

1. Descubrimiento de los Elementos

- denominación antigua → *pnicógenos*
 - generadores de asfixia
 - por las propiedades tóxicas de sus hidruros
 - NH_3 , PH_3 , AsH_3 y SbH_3



D. Rutherford
(1749-1819)

1. Nitrógeno

- a) siglo XVIII → aire contiene al menos 2 gases,
 - uno mantiene combustión, el otro no
- b) 1772, Daniel Rutherford
 - hizo arder carbono en una campana
 - eliminó el *aire fijo* (CO_2)
 - sólo quedó $\text{N}_2(\text{g})$
 - descubre el nitrógeno → *aire flogístico*
 - contenía el *flogisto* → *supuesta sustancia emitida en la combustión*

3

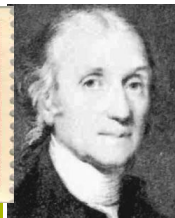
1. Nitrógeno

1. Descubrimiento de los Elementos

- c) C. Scheele, H. Cavendish y J. Priestley
 - prepararon y estudiaron el nitrógeno
- d) denominación
 - nitrógeno → *generador de nitron* (*nitrate de potasio*)
 - Lavoisier → lo denominó *Azote*
 - del griego *azotos* → *sin vida*
 - textos franceses usaron muchos años el símbolo *Az*



C. Scheele
(1742-1786)



H. Cavendish
(1731-1810)

2. Fósforo

- a) 1669, Hennig Brandt → descubre el fósforo
 - a partir de orina humana
 - sustancia blanca, cerosa, inflamable
 - propuso denominarlo → *fuego frío*
 - se llamó fósforo → *portador de luz*
 - probable nombre griego del planeta Venus



H. Brandt
(1630-1692)

4

2. Fósforo

- b) 1769, Carl W. Scheele, Johan Gahn
 - obtienen fósforo a partir de los huesos
- c) principios siglo XIX → invención de las cerillas
 - gran demanda de fósforo
 - profanación cadáveres campos de batalla
- d) 1867, E. Aubertin, L. Boblique
 - desarrollan procedimiento extracción de fósforo
 - a partir del mineral fosforita



J. Gahn

C. Scheele



S. Alberto Magno
(ca.1193-1280)



3. Arsénico

- 1250, S. Alberto Magno → describe el arsénico
 - proviene del griego → *arsenikon*
 - significa *oropimente amarillo*
 - el arsénico se extraía de dicho mineral (As_2S_3)
 - propiedades tóxicas conocidas desde antigüedad

1. Descubrimiento de los Elementos

4. Antimonio

- a) conocido por los alquimistas → antes del s. X
 - Rhazes, médico y alquimista persa → describe el antimonio
- b) 1707, Nicolás Lémery
 - describe detalladamente sus propiedades
 - se le atribuye su descubrimiento
- c) origen de la denominación
 - controvertido
 - del árabe *althimid*
 - traducción del término latino *stibium*
 - » proviene del griego *stibi*
 - » nombre del mineral estibinita (Sb_2S_3)
 - » usado como cosmético desde tiempos bíblicos → *negro de ojos*



Rhazes
(865-925)



N. Lémery
(1645-1715)

4. Antimonio

1. Descubrimiento de los Elementos

- d) símbolo Sb → deriva del latín *Stibium*
- e) usado desde la antigüedad
 - aleaciones para campanas y jarrones
 - como *emético* (vomitivo)

5. Bismuto

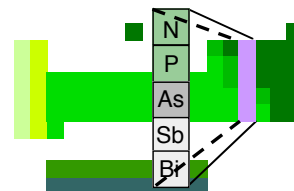
- a) metal blanco
 - confundido durante siglos con Pb y Sn
- b) 1753, Claude François Geoffroy
 - describió sus propiedades
 - se le atribuye el descubrimiento
- c) se utilizaba aleado con Sn
 - aumentar dureza y brillo
 - construcción de campanas

7

1. Grupo 15 (nitrogenoideos)

2. Tendencias Grupales

- coexisten en este grupo dos de los elementos más diferentes
 - el *inerte* nitrógeno (N₂)
 - y el *reactivo* fósforo (P₄)
- 1.- nº isótopos naturales ¿pocos/varios?
 - Z = impar → pocos



	Nitrógeno	Fósforo	Arsénico	Antimonio	Bismuto
nº atómico (Z)	7	15	33	51	83
isótopos naturales	¹⁴ N, ¹⁵ N	³¹ P	⁷⁵ As	¹²¹ Sb, ¹²³ Sb	²⁰⁹ Bi

- 2.- ¿configuración electrónica?
 - capa de valencia → ns² np³ ; *pero....*
 - sólo N y P
 - » configuración interna de gas noble
 - As y Sb → gas noble + d¹⁰
 - Bi → gas noble + f¹⁴ , d¹⁰
 - afecta a las tendencias en diferentes pds como EI, χ , radio covalente ...

Elemento	configuración electrónica
Nitrógeno	[He] 2s ² 2p ³
Fósforo	[Ne] 3s ² 3p ³
Arsénico	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³
Antimonio	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³
Bismuto	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³

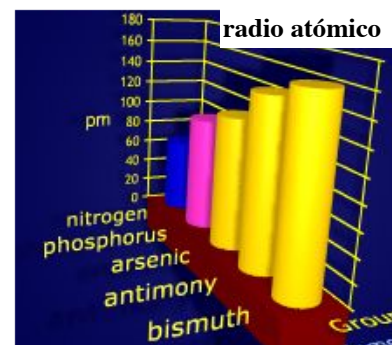
8

2. Tamaño atómico, EI, electronegatividad χ

- Las irregularidades en EI, χ , y radio covalente tienen el mismo origen
 - apantallamiento menos efectivo de los electrones 3d (As) y 4f (Bi)

1.- Tamaño atómico

- radio covalente aumenta con Z, pero con irregularidades
 - » N a P → cambio abrupto (aumenta 50%)
 - » As sólo aumenta un 15% respecto a P
 - » Sb aumenta ~30%
 - » Bi sólo aumenta un ~10% (efecto lantánidos atenuado)



(https://www.webelements.com/periodicity/covalent_radius/group_15.html)

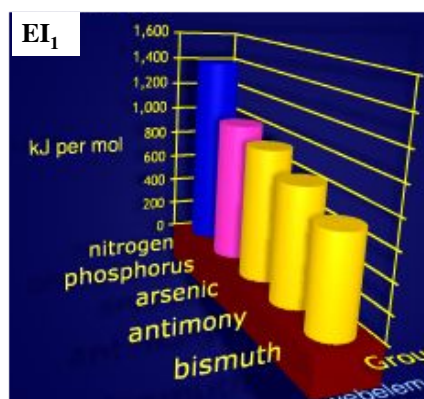
	Nitrógeno	Fósforo	Arsénico	Antimonio	Bismuto
radio atómico (Å)	0,65	1,00	1,15	1,45	1,60
EI ₁ (kJ·mol ⁻¹)	1402	1012	947	834	703
EI ₂ (kJ·mol ⁻¹)	2856	1907	1798	1595	1610
EI ₃ (kJ·mol ⁻¹)	4578	2914	2735	2440	2466

9

2. Tamaño atómico, EI, electronegatividad χ

2.- Energía de ionización EI₁

- muy elevada para nitrógeno
- disminución “regular” P → Bi;
 - el efecto de los electrones 3d/4f está atenuado
 - » no es evidente en la 1ª EI
 - » se observa claramente en Bi a partir de la 2ª EI₂

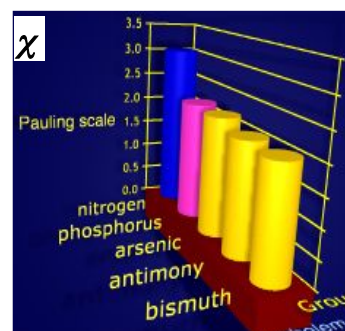


(https://www.webelements.com/periodicity/ionis_energy_1/group_15.html)

3.- Electronegatividad χ

- gran diferencia entre N y P
- disminución P → Bi ; pero ...con irregularidades en As y Bi

	Nitrógeno	P	As	Sb	Bi
radio atómico (Å)	0,65	1,00	1,15	1,45	1,60
EI ₁ (kJ·mol ⁻¹)	1402	1012	947	834	703
EI ₂ (kJ·mol ⁻¹)	2856	1907	1798	1595	1610
EI ₃ (kJ·mol ⁻¹)	4578	2914	2735	2440	2466
χ (Pauling)	3,04	2,19	2,18	2,05	2,02
χ (Allred-R)	3,07	2,06	2,20	1,82	1,67



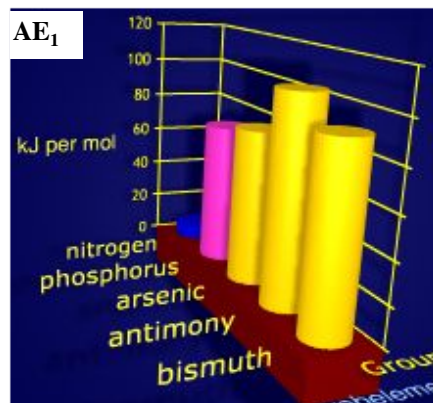
(https://www.webelements.com/periodicity/eneg_allred_rochow/group_15.html)

10

2. Tamaño atómico, EI, χ , afinidad electrónica ΔH_{AE}

2. Tendencias Grupales

- A remarcar que entre N y P se presentan las mayores diferencias en radio covalente, χ , EI
 - orbitales con $n = 2$ muy contraídos
 - sólo apantallados por los 1s
 - pequeño tamaño átomo N y mayor χ
 - *comportamiento singular cabeza de grupo*
- 4.- Afinidad electrónica
 - ¿por qué es poco favorable en nitrógeno?
 - debido a su pequeño tamaño → fuerte repulsión electrónica del electrón adicional



(https://www.webelements.com/periodicity/electron_affinity/group_15.html)

	Nitrógeno	Fósforo	Arsénico	Antimonio	Bismuto
radio atómico (Å)	0,65	1,00	1,15	1,45	1,60
EI ₁ (kJ·mol ⁻¹)	1402	1012	947	834	703
ΔH_{AE} (kJ·mol ⁻¹)	-7	-72	-78	-103	-91
χ (Pauling)	3,04	2,19	2,18	2,05	2,02

11

3. Carácter metálico

2. Tendencias Grupales

- 1.- aumenta al descender en el grupo, pero ... no hay divisoria clara
 - N y P → no metales
 - As, Sb y Bi → cierto carácter metálico
- 2.- Criterios de clasificación
 - a) aspecto de los elementos a TPAE
 - N → gas incoloro
 - P → sólido céreo blanco
 - Arsénico
 - » alótropo común α -As → aspecto metálico
 - » si se sublima y condensa → polvo amarillo (*)
 - Sb y Bi → sólidos frágiles de aspecto metálico
 - b) resistividad eléctrica
 - N y P → aislantes
 - As, Sb y Bi → resistividad análoga a metales débiles
 - » p. ej. Pb → $\rho = 22 \mu\Omega \cdot \text{cm}$
 - » mayor que la de un metal típico (Al, $\rho = 2,8 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)

	Resistividad ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)
N	---
P	10^{17}
As	33
Sb	42
Bi	120

(*) polvo amarillo, inestable, (probablemente moléculas As_4) que revierte → α -As

12

3. *Carácter metálico*

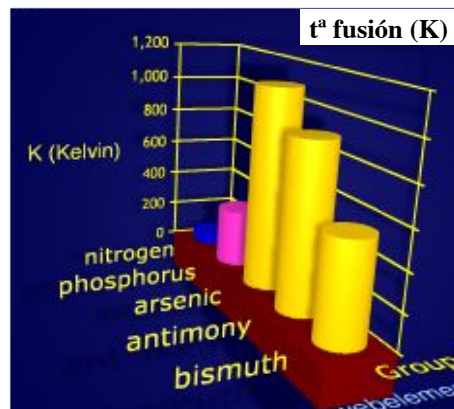
• 2.- criterios de clasificación

■ c) puntos de fusión

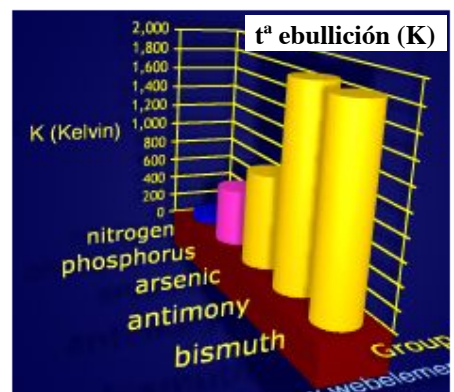
- aumentan de N → As/Sb
 - » típico de no metales con estructuras moleculares
- disminuyen de Sb a Bi
 - » característico de metales
- Sb y Bi → líquidos en amplio intervalo de t^a
 - » *característico de metales*

■ d) carácter ácido-base de sus óxidos

- N y P → óxidos ácidos
 - » no metales
- As y Sb → óxidos anfóteros
 - » semimetales
- Bismuto → óxidos básicos
 - » metal



(https://www.webelements.com/periodicity/melting_point/group_15.html)



(https://www.webelements.com/periodicity/boiling_point/group_15.html)

13

3. *Carácter metálico*

2. *Tendencias Grupales*

• 3.- Conclusiones de los criterios

	N ₂	P ₄	α-As	α-Sb	α-Bi
Aspecto a TPAE	gas incoloro	sólido céreo blanco	sólidos frágiles de aspecto metálico		
Resistividad (μΩ·cm)	----	10 ¹⁷	33	42	120
p. f. (°C)	-210	44	(*) sublima	631	271
p. e. (°C)	-196	281	a 615 °C	1387	1564
Pds Oxidos	ácidos	ácidos	anfóteros	anfóteros	básicos

• Conclusiones de los criterios

- N y P → *no metales*
- As → *semimetal*
- Sb → *semimetal o metal débil*
- Bi → *metal*

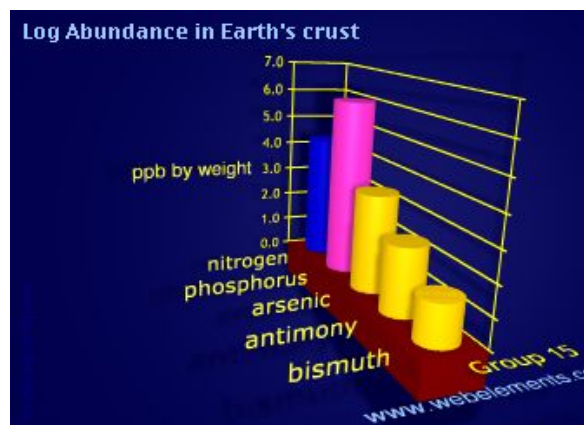
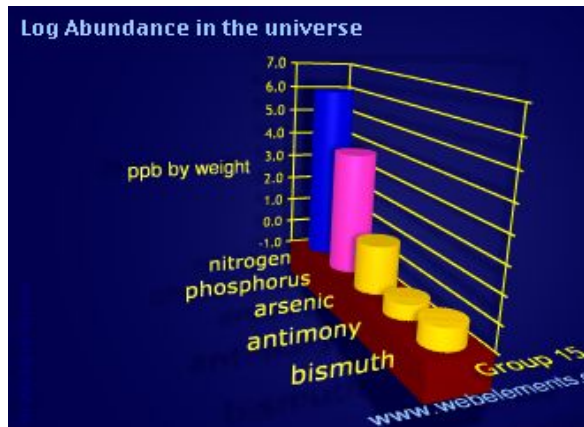
(*) a 38,6 atm el As tiene p.f. = 816 °C

14

2. Tendencias Grupales

4. Abundancia, Estado Natural

- 1.- Fósforo → más abundante del grupo
 - N → más abundante en Universo
- 2.- ¿Cómo se presentan en la Naturaleza? (*)
 - a) Nitrógeno
 - N_2 → 78% (vol) de la atmósfera
 - como nitrato
 - b) Fósforo
 - fosfatos minerales
 - c) As, Sb y Bi
 - generalmente como sulfuros



(<https://www.webelements.com/periodicity/abundance/>)

(*) recordar que la atmósfera terrestre es oxidante

15

5. Estados de Oxidación (E.O.'s)

2. Tendencias Grupales

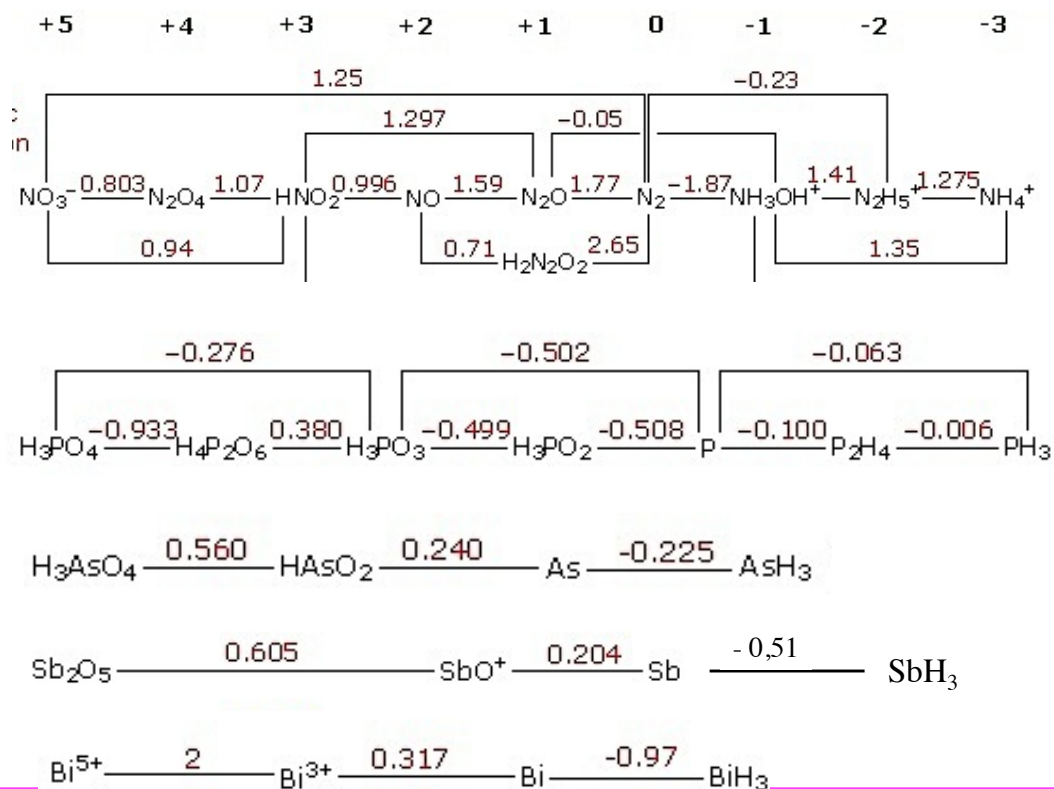
- 1.- EO's más comunes → -3, +3, +5
 - suelen ser los más estables
 - al descender en el grupo se inestabilizan los EO's +5 y -3
 - EO +5 ↓ → efecto del *par inerte*
 - EO -3 ↓ → aumenta el *carácter metálico*
 - a) Nitrógeno
 - gran variedad de EO's entre -3 y +5 (todos los EO's)
 - b) P, As y Sb
 - predominio de los EO's +3 y +5
 - c) Bismuto
 - química dominada por EO +3
 - EO +5 muy oxidante, EO -3 reductor
 - » $E^\circ[Bi(+5)/Bi(+3)] = 2,0 \text{ V}$; $E^\circ[Bi/BiH_3] = -0,97 \text{ V}$

16

5. Estados de Oxidación (E.O.'s)

2. Tendencias Grupales

• 2.- Estabilidad de los EO's: medio ácido



17

5. Estados de Oxidación (E.O.'s)

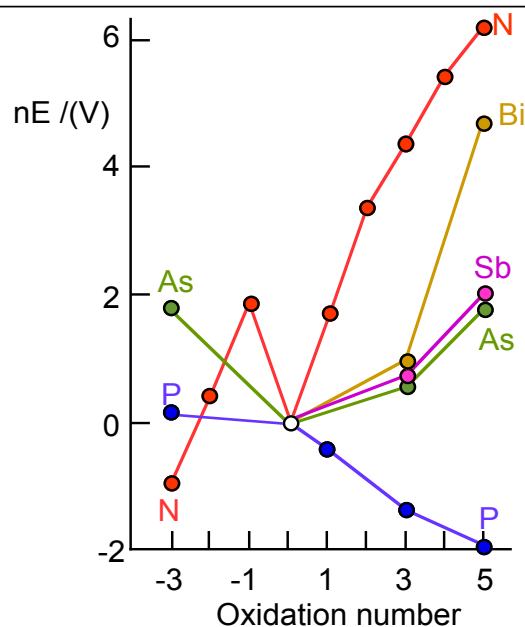
• 2.- Estabilidad de los EO's: medio ácido

■ i) EO +5 vs. +3

- potencial redox N(+5)/N(+3) → N^V oxidante
- P(+5) muy estable
- de P → Bi
 - » estabilidad EO +5 disminuye vs. EO +3
 - » efecto del par inerte

■ ii) EO -3

- disminuye estabilidad de N → Bi
 - » al aumentar carácter metálico
 - » NH₄⁺ estable;
 - » PH₃ reductor débil;
 - » SbH₃ reductor moderado
 - » BiH₃ buen reductor



	E° [(+5)/(+3)]	E° [X(0)/(-3)]
N	+ 0,94	+ 0,28
P	- 0,28	- 0,06
As	+ 0,56	- 0,22
Sb	+ 0,60	- 0,51
Bi	+ 2,0	- 0,97

18

• 3.- El efecto del *par inerte* (ver grupo 14, Tema 6)

▪ a) ¿qué implica?

– inestabilización del EO máximo (+5) y estabilización del EO +3

» elementos poseen un par de electrones que no participan en la formación de enlaces (electrones $ns^2 \rightarrow$ se comportan *como internos*)▪ b) ¿cuál es su origen? $\rightarrow$ factores termoquímicos– i) elevadas energías de ionización EI_4 y EI_5

– ii) al descender en el grupo

» disminuye la energía de enlace covalente y

» disminuye la energía reticular (compuestos iónicos)

▪ c) conclusión

– elevadas energías de ionización/desaparear-promocionar e^- no compensadas por:

» un aumento de energía reticular (compuestos iónicos)

» ni por la formación de 2 nuevos enlaces (compuestos con enlaces covalentes)

– se manifiesta en Sb pero sobretodo en el *Bismuto*

	$EI_4 + EI_5$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
As	10880
Sb	9660
Bi	9770

1. Singularidades del cabeza de grupo (N)

3. Singularidad del Nitrógeno

• 1) único gas del grupo

• 2) único que forma molécula diatómica estable

• 3) molécula N_2 relativamente *inerte*: $N_2 \rightarrow 78\%$ (vol) de la atmósfera

• 4) presenta mayor n° de EO's

• 5) forma muchos compuestos con enlaces múltiples

▪ P, As, Sb y Bi $\rightarrow$ enlaces simples

2. ¿por qué presenta N estas singularidades?

• 1.- elevada estabilidad de los enlaces múltiples

▪ a) molécula N_2 – enlaces tipo π muy fuertes

– ¿por qué solapamiento orbitales p es muy efectivo?

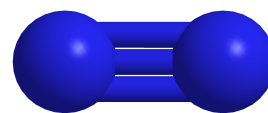
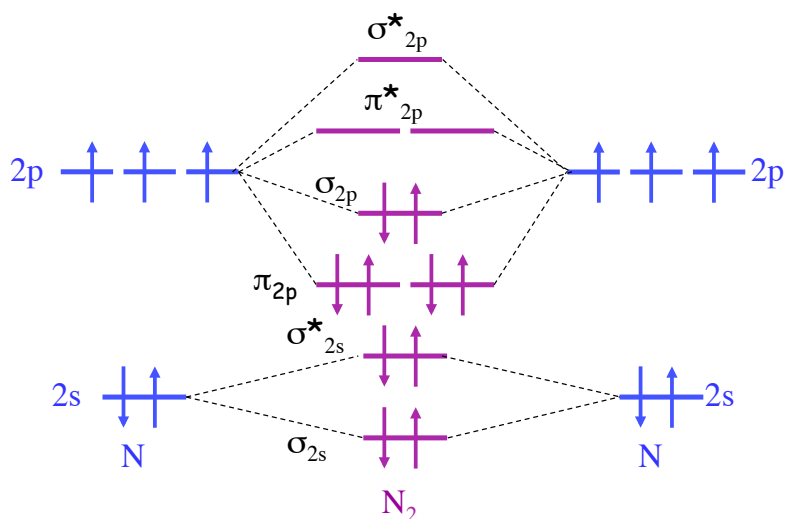
» pequeño tamaño átomo de N ($0,65\text{\AA}$) (orbitales 2p contraídos)

	Energías de enlace ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
$N\equiv N$	942
$P\equiv P$	481
$C\equiv C$	835

2. ¿por qué presenta estas singularidades?

• 1.- Elevada estabilidad de los enlaces múltiples

▪ a) molécula N₂



▪ b) enlace simple N-N

– muy débil

– repulsiones entre PS

» muy intensas

» pequeño tamaño átomo N

▪ c) enlace N=N

– fuerte, *pero...*

» menos que la mitad del triple enlace

Energías de enlace (kJ·mol⁻¹)

N≡N	942	N=N	418	N-N	200
P≡P	481	P=P	310	P-P	200
C≡C	835	C=C	602	C-C	346

21

3. Singularidad del Nitrógeno

2. ¿por qué el N es singular?

• 1.- Elevada estabilidad de los enlaces múltiples

▪ d) conclusiones

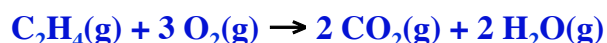
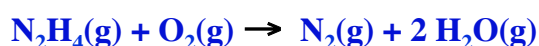
– i) nitrógeno

» gran fortaleza del enlace múltiple respecto al simple

» ¿tendencia a formar cadenas N-N? → poca

» química del nitrógeno gobernada por la tendencia *termoquímica* a formar N₂

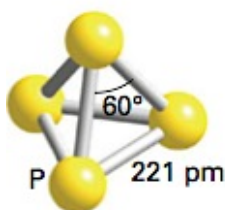
» (aunque en muchos casos la formación de N₂ está cinéticamente inhibida)



– ii) fósforo

» mayor fortaleza *relativa* enlace simple (p. ej. P₄)

» cierta tendencia a formar cadenas P-P



Energía de enlace (kJ·mol⁻¹)

P≡P	481
P=P	310
P-P	200

2. ¿por qué el N es singular?

3. Singularidad del Nitrógeno

• 2.- Limitación en la formación de enlaces

- el nitrógeno no puede ampliar octeto ¿por qué?
 - no dispone de orbitales vacíos de baja energía

a) N con F $\rightarrow$ NF_3 ; P con F $\rightarrow$ PF_5 , PF_3

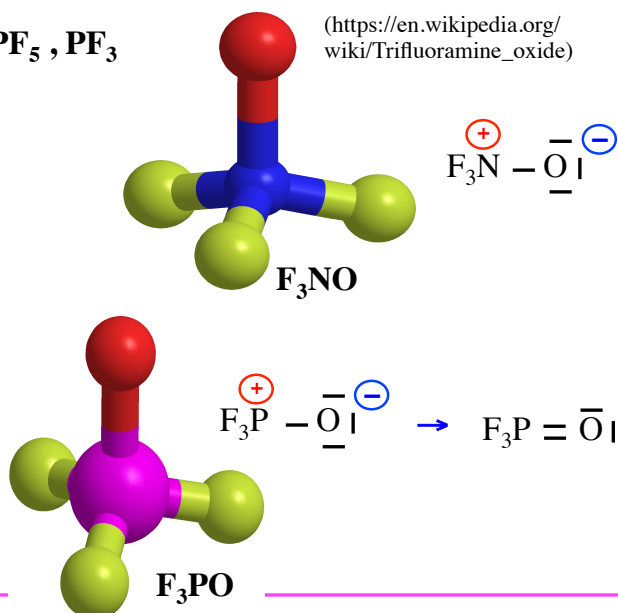
b) compuestos F_3NO y F_3PO

– i) $\text{F}_3\text{NO} \rightarrow$ compuesto inestable

- átomo de O débilmente unido a N
- enlace covalente (*dativo*) $\text{F}_3\text{N}:\rightarrow\text{O}$

– ii) $\text{F}_3\text{PO} \rightarrow$ enlace PO fuerte

- enlace doble $\text{P}=\text{O}$



23

2. ¿por qué el N es singular?

3. Singularidad del Nitrógeno

• 3.- Elevada electronegatividad, χ , del nitrógeno

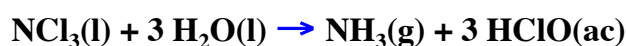
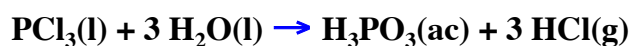
a) capacidad para formar enlace-H del NH_3

– y otros compuestos con enlace N–H

b) polaridad enlace compuestos nitrogenados

– suele ser contraria a los análogos de P, As, Sb, Bi (excepto con F u O)

– distinta polaridad $\rightarrow$ diferentes productos de hidrólisis



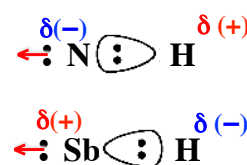
c) propiedades ácido-base $\rightarrow$ capacidad dadora $:\text{XH}_3$

– elevada polarización del enlace N–H del NH_3

– $\text{NH}_3 \rightarrow$ básico (mayor capacidad dadora $:\text{NH}_3$)

– PH_3 , AsH_3 , $\text{SbH}_3 \rightarrow$ prácticamente neutros (menor capacidad dadora)

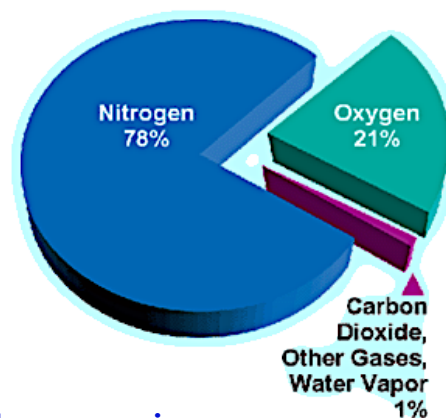
	χ (electronegatividad)
N	3,05
P	2,1
As	2,2
Sb	1,9
H	2,2
Cl	2,8



24

1. Características fisicoquímicas

- a) un único alótropo → molécula diatómica N_2
 - gas incoloro e inodoro; bajos p.f./p.e. ¿por qué? (*)
 - p. f. = $-210\text{ }^{\circ}\text{C}$, p. e. = $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$
- b) 78 % (vol) atmósfera del planeta
 - actúa como diluyente inerte del O_2
 - sin N_2 la atmósfera sería explosiva
 - cualquier chispa en atmósfera → incendio de grandes proporciones
 - 1967, cápsula espacial Apolo
 - cabina → uso de atmósfera de O_2 puro
 - chispa accidental → murieron todos los ocupantes
- c) solubilidad en agua
 - poco soluble ¿por qué? (*)
 - solubilidad → ¿efecto de la presión?(**)



(<http://baliaga21.blogspot.com/2010/09/composicion-del-aire-que-respiramos.html>)

(*) N_2 → molécula apolar y de baja polarizabilidad

(**) si $P \uparrow$ → aumenta la solubilidad

25

1. Características fisicoquímicas

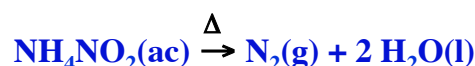
- c) caso práctico: el problema del buceo a grandes profundidades
 - utilizando bombonas de aire enriquecido en O_2
 - al sumergirse ($P \uparrow$) → más N_2 disuelto en torrente sanguíneo
 - al ascender → se desprenden diminutas burbujas N_2 en articulaciones
 - problema doloroso, incluso mortal (*narcosis por N_2*)
 - se requiere ascensión lenta
 - actualmente: se usa O_2 diluido con He
 - He mucho menos soluble en la sangre



(<https://sharonzf.wordpress.com/2014/10/21/buceo-kayak-y-cicloturismo/>)

2. Síntesis del N_2 (consumo ~ 60 M T/año)

- a) síntesis industrial
 - destilación fraccionada aire líquido (tema oxígeno)
- b) síntesis en laboratorio
 - descomposición térmica sales nitrogenadas
 - » i) calentar suavemente $NH_4NO_2(ac)$
 - » ii) descomposición térmica ($300\text{ }^{\circ}\text{C}$) de azida de sodio, $NaN_3(s)$



(*) la descomposición de NH_4NO_2 puede ser explosiva

26

3. Reactividad del N_2

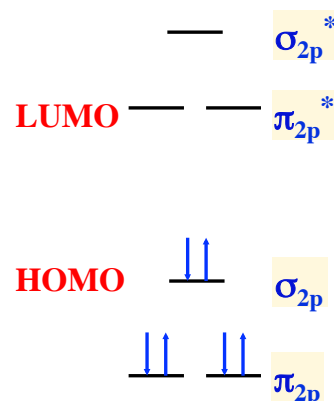
4. Dinitrógeno

- a) $N_2 \rightarrow$ muy inerte químicamente

- especies isoelectrónicas CO , CN^- , NO^+ $\rightarrow$ reactivas
- N_2 no arde ni mantiene la combustión
- muy inerte vs. mayoría de elementos y compuestos

- b) ¿qué factores determinan la inercia del N_2 ?

- 1) enlace triple muy fuerte (942 kJ/mol)
 - ¿energía de activación? muy elevada
- 2) molécula apolar y de baja polarizabilidad
 - impide formación estados de transición nucleófilos/electrófilos
- 3) gran diferencia energética entre los OM's HOMO y LUMO
 - difícil de oxidar o reducir
 - no se favorece formación aductos que faciliten transferencia electrónica $\rightarrow$ baja capacidad dadora σ /o aceptora π



(*) HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital; LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

27

3. Reactividad del N_2

4. Dinitrógeno

- c) activación del N_2

- i) elevar temperatura $\rightarrow$ vibración térmica debilita enlace NN
- ii) utilizar catalizadores

- d) reacciones del N_2

- pocas reacciones donde interviene N_2
- i) con metales muy electropositivos (Li, Mg)
 - reacciona a temperatura ambiente
 - con Li $\rightarrow$ reacción lenta $6 Li(s) + N_2(g) \rightarrow 2 Li_3N(s)$
- ii) con O_2
 - sólo reacciona a alta temperatura (o iniciar con una chispa)
$$N_2(g) + 2 O_2(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$$
- iii) con H_2
 - gran energía de activación $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$
 - muy lenta en condiciones TPAE

28

- 1.- Generar atmósfera inerte
 - para manejo o manipulación de compuestos muy reactivos
 - protección de componentes electrónicos
 - (durante fabricación o almacenaje)
 - conservación de bebidas y alimentos
 - prevenir oxidación del vino una vez descorchado
 - manzanas se pueden mantener *30 meses* en atmósfera de N₂ y baja t^a
 - producción de aceros y otros metales
 - refinerías de petróleo
 - purga contenedores de HC's inflamables en operaciones mantenimiento
- 2.- Líquido criogénico (p.e. = 77,3 K)
 - conservación muestras biológicas
 - experimentos a t^a muy baja → ensayos de superconductividad
- 3.- Síntesis de amoníaco y otros compuestos nitrogenados

NOTA: Medidas básicas para la manipulación y trasvase de PQ's peligrosos

- las operaciones de carga y descarga de productos inflamables en recipientes atmosféricos se efectuará de manera gradual y sin arrastre de aire, manteniendo un estricto control de la atmósfera interior.
 - » cuando no se pueda garantizar lo anterior, será imprescindible recurrir a la *inertización*
- *Inertización:*
 - » será imprescindible cuando se deban realizar *operaciones de mantenimiento o reparación en caliente* de los equipos que hayan contenido PQ's inflamables o combustibles sólidos finamente divididos y no se pueda garantizar su eliminación.
- *Inertización:*
 - consiste en introducir un gas inerte para eliminar los restos de gases inflamables y crear una atmósfera no peligrosa.

La amplia/compleja química del nitrógeno

1.- 2 factores contribuyen a su amplitud/complejidad

- i) gran número de EO's estables
 - presenta todos los EO's desde -3 a +5
- ii) diferente estabilidad relativa de las especies en medio ácido y básico

Estado oxidación	(+5)	(+4)	(+3)	(+2)	(+1)	(0)	(-1)	(-2)	(-3)								
M. Ácido pH=0	NO_3^-	$\xrightarrow{0.803}$	N_2O_4	$\xrightarrow{1.07}$	HNO_2	$\xrightarrow{0.996}$	NO	$\xrightarrow{1.59}$	N_2O	$\xrightarrow{1.77}$	N_2	$\xrightarrow{-1.87}$	NH_3OH^+	$\xrightarrow{1.41}$	N_2H_5^+	$\xrightarrow{1.275}$	NH_4^+
M. Básico pH=14	NO_3^-	$\xrightarrow{-0.86}$	N_2O_4	$\xrightarrow{0.867}$	NO_2^-	$\xrightarrow{-0.46}$	NO	$\xrightarrow{0.76}$	N_2O	$\xrightarrow{0.94}$	N_2	$\xrightarrow{-3.04}$	NH_2OH	$\xrightarrow{0.73}$	N_2H_4	$\xrightarrow{0.1}$	NH_3

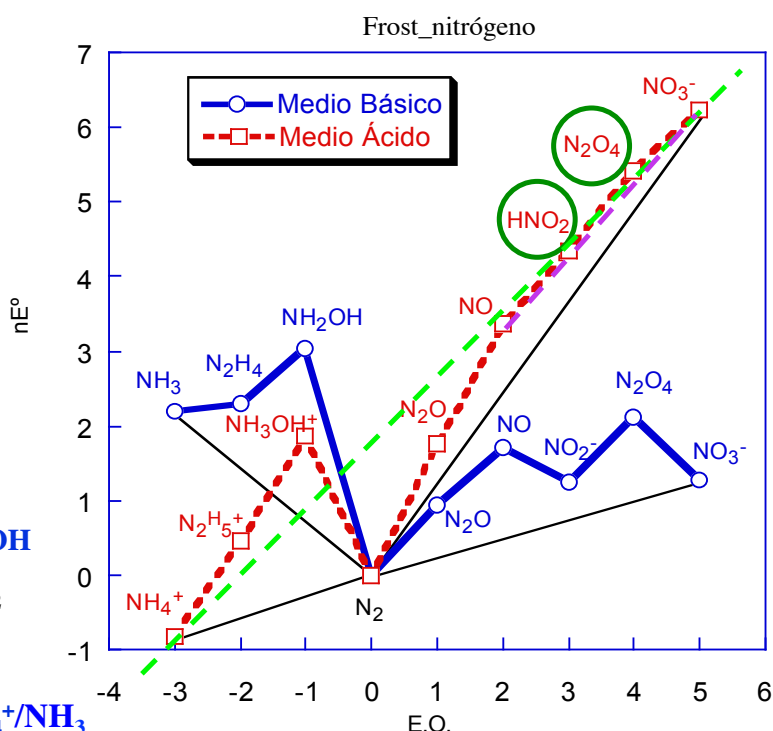
$$\text{pH} = 14, E^\circ(\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2) = -0,828 \text{ V}$$

31

2.- Estudio comparado en función pH

- a) N_2 en un mínimo profundo
 - especie muy estable
 - un reductor fuerte podría reducir $\text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_4^+$
 - » reacción muy lenta
- b) ácido nítrico $\rightarrow$ oxidante
 - pero ... ión nitrato (pH=14) $\rightarrow$ ¿oxidante? muy débil
- c) especies con EO negativo
 - medio básico: $\text{NH}_3, \text{N}_2\text{H}_4, \text{NH}_2\text{OH}$
 - » reductores $\rightarrow$ se oxidan a N_2
- d) NH_3OH^+ y NH_2OH
 - deberían dismutar a N_2 y $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$
- e) NH_4^+ y NO_3^- deberían reaccionar $\rightarrow \text{N}_2$ (comproporción)

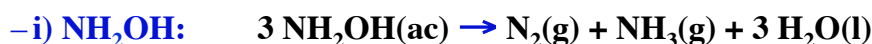
5. Estabilidad redox de los EO's ...



N_2O_4 y HNO_2 dismutan en agua $\rightarrow \text{NO}$ y NO_3^- (*) $\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow$ cinéticamente estable; $\text{p}K_{a1}(\text{N}_2\text{H}_5^+) \sim 6$

• 2.- Estudio comparado en función pH

- d) NH_2OH y NH_3OH^+ deberían dismutar a $\rightarrow \text{N}_2$ y $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$



–ii) $\text{NH}_3\text{OH}^+ \rightarrow$ dismuta pero ...

» productos controlados cinéticamente

» la reacción que ocurre no es la que minimiza ΔG

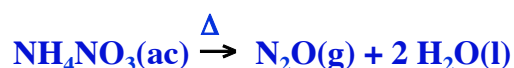


» (la formación de N_2O es menos espontánea que si se formara N_2)

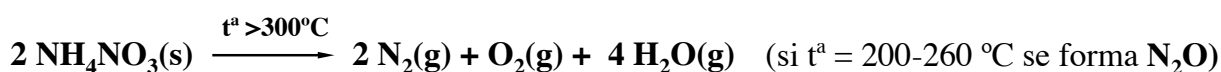
- e) NH_4^+ y NO_3^- deberían reaccionar $\rightarrow \text{N}_2$ (*reacción de comproporción*)

–i) al calentar disolución acuosa $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{ac}) \rightarrow$ se forma N_2O (síntesis de N_2O)

» formación de N_2 cinéticamente inhibida



–ii) calentar $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) \rightarrow$ ¡¡ puede explotar !!



(*) Nota: NO y $\text{N}_2\text{O} \rightarrow$ casi insolubles en H_2O

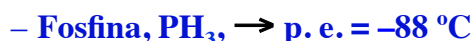
33

1. Propiedades fisicoquímicas NH_3

- 1774, aislado por J. Priestley

- 1.- ¿Estado físico?

- gas incoloro y tóxico



- ¿por qué el NH_3 tiene mayor p. e. que PH_3 ?

- 2.- Solubilidad en agua

- el gas más soluble



- ¿por qué es muy soluble en agua? (*)

- 3.- ¿Estructura? ¿ángulo HNH?

- pirámide triangular

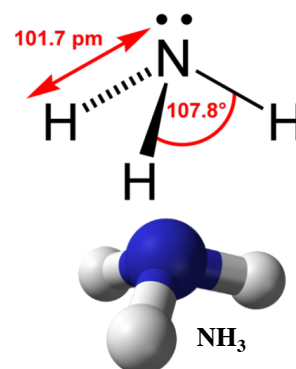


(*) $\text{NH}_3 \rightarrow$ molécula polar, pero más importante formación enlace-H

6. AMONIACO



J. Priestley
(1733-1804)



(<https://es.wikipedia.org/wiki/Amoníaco>)

34

2. Reactividad del $\text{NH}_3(\text{g})$

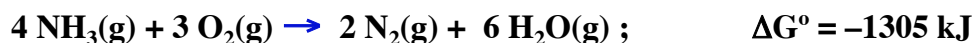
6. AMONIACO

- Gas reactivo

- 1.- Reacción con O_2

- i) debería arder en el aire

- se requiere un iniciador (ignición)



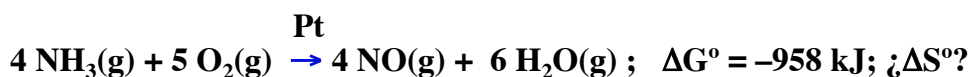
- en condiciones normales no se inflama espontáneamente

- » cinéticamente impedida $\rightarrow$ hay que calentar

- ii) con catalizador de Pt

- cinéticamente preferida $\rightarrow$ formación de $\text{NO}(\text{g})$

- etapa clave en la síntesis industrial de HNO_3 (*1ª etapa proceso Ostwald*)



35

2. Reactividad del $\text{NH}_3(\text{g})$

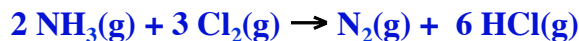
6. AMONIACO

- 2.- Reductor frente al Cl_2

- productos diferentes según condiciones

- i) con exceso de NH_3

- » formación de nubes blancas de $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$



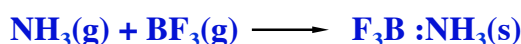
- ii) con exceso de $\text{Cl}_2 \rightarrow$ síntesis NCl_3



- » $\text{NCl}_3(\text{l})$ líquido aceitoso y explosivo

- 3.- Base de Lewis fuerte

- formación de aductos con ácidos de Lewis

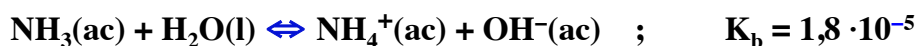


36

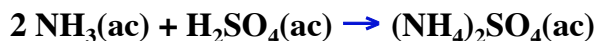
3. Disoluciones acuosas $\text{NH}_3(\text{ac})$

6. AMONIACO

- 1.- base débil



- 2.- reacciona con ácidos



- 3.- base de Lewis

- formación de complejos con iones metálicos



- 4.- Amoníaco doméstico

- contiene $\rightarrow \text{NH}_3$ (ac, ~2M) y detergente
- no mezclar *nunca* con lejías $\rightarrow$ se pueden generar cloraminas tóxicas

(*) $\text{NH}_3(\text{ac}) + \text{OCl}^-(\text{ac}) \rightarrow \text{OH}^-(\text{ac}) + \text{H}_2\text{NCl}(\text{ac})$;reacción completa incluso en frío!!

(*) ClO^- actúa como agente clorante $\rightarrow$ sustitución de átomo de H por Cl

37

4. $\text{NH}_3(\text{l})$ como disolvente

6. AMONIACO

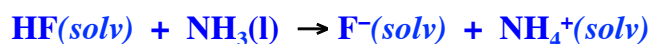
- 1.- Uso como disolvente no acuoso

- fácil de condensar (p. e. = -35°C)
- polar
- autoionización:



- 2.- ácidos débiles en agua

- se comportan como ácidos fuertes en $\text{NH}_3(\text{l})$



- NH_3 mayor capacidad aceptora de protón que H_2O

- 3.- excelente disolvente de metales alcalinos $\rightarrow$ disoluciones azules



38

5. Síntesis industrial del $\text{NH}_3(\text{g})$

6. AMONIACO

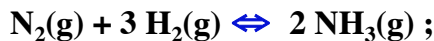
• 1.- Los inicios del proceso

- a) 1908, Fritz Haber, químico alemán,
 - demostró que a 1000°C la reacción de N_2 con H_2
 - » forma algo de $\text{NH}_3(\text{g})$



Fritz Haber
(1868-1934)

- b) Walther Nernst (*ecuación de Nernst*)
 - realizó el estudio termoquímico del proceso



$$\Delta H^\circ = -92 \text{ kJ}, \quad \Delta S^\circ = -199 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}, \quad \Delta G^\circ = -32,7 \text{ kJ}$$

- reacción exotérmica y reversible
 - » ¿cómo afecta la t° al rendimiento?
 - » si $t^\circ \downarrow \rightarrow \rho \uparrow$
- ¿cómo afecta P al rendimiento?
 - » *Le Chatelier: moles gaseosas disminuyen*
 - » si $P \uparrow \rightarrow \rho \uparrow$

T ($^\circ\text{C}$)	K_p
25	$6,8 \cdot 10^5$
450	$7,8 \cdot 10^{-2}$



W. Nernst
(1864-1941)

$$K_p = p_{\text{NH}_3}^2 / p_{\text{N}_2} (p_{\text{H}_2})^3$$

39

5. Síntesis industrial del $\text{NH}_3(\text{g})$

6. AMONIACO

• 1.- Los inicios del proceso

- c) dilema de Haber
 - si t° es baja $\rightarrow$ reacción lenta (elevada energía de activación)
 - si t° es alta $\rightarrow$ grado de conversión bajo
 - químicos de la época $\rightarrow$ *no hay solución*
- d) solución de Haber
 - descubrió que en atmósfera de H_2
 - » óxido de hierro se reducía a Fe poroso
 - Fe actuaba como *catalizador* disminuyendo la energía de activación
 - » *pero* el catalizador aceleraba la reacción en ambos sentidos
 - » composición correspondiente a la temperatura de trabajo
 - » como trabajaba a $\sim 500^\circ\text{C} \rightarrow$ rendimiento bajo ($K < 0,05$)
 - ¿solución de Haber?
 - » aumentar la presión

40

5. Síntesis industrial del $\text{NH}_3(\text{g})$

6. AMONIACO

• 1.- Los inicios del proceso (escala lab/piloto)

■ d) solución de Haber

– obtuvo rendimientos razonables en tiempos aceptables

» a 20 MPa (≈ 200 atmósferas) y $\sim 500^\circ\text{C}$

– nuevo problema $\rightarrow$ resistencia materiales, costes

• 2.- La *implantación* del proceso a escala industrial

■ a) 1913, Carl Bosch, ingeniero químico

– diseña la 1ª planta de amoníaco para la BASF (30 T NH_3 /día)

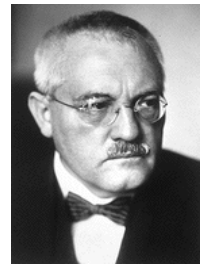
– finalización obras $\rightarrow$ inicio 1ª Guerra Mundial (1914)

» NH_3 producido $\rightarrow$ para fabricar explosivos

» en lugar de usos agrícolas (abonos)

■ b) F. Haber $\rightarrow$ Nobel de Química 1918

– C. Bosch $\rightarrow$ Nobel de Química 1931



C. Bosch (1874-1940)

5. Síntesis industrial del $\text{NH}_3(\text{g})$

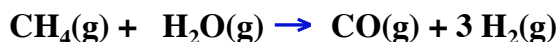
6. AMONIACO

• 3.- Actualmente, ¿cómo se realiza la síntesis de NH_3 en la industria?

■ Proceso se inicia con obtención mezcla pura H_2 y N_2 (en proporción 3:1)

■ 1ª Etapa: *obtención mezcla H_2 y N_2 puros*

– i) proceso gas de síntesis (*syngas*)



– $\Delta H^\circ = +206 \text{ kJ}$, $\Delta S^\circ = +216 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$; $\rightarrow \Delta G^\circ = +141,6 \text{ kJ}$

– ¿cómo afecta la temperatura al rendimiento?

» si temperatura $\uparrow \rightarrow$ rendimiento $\uparrow$

– ¿cómo afecta la presión?

» si $P \uparrow \rightarrow$ rendimiento $\downarrow$

» se trabaja a presión moderada (30 atm) por razones cinéticas

» aumenta la frecuencia de colisión

– catalizador $\rightarrow$ Ni ($t \approx 800^\circ\text{C}$)

» eliminación previa impurezas del CH_4

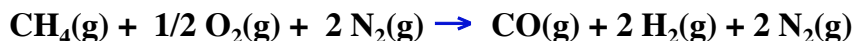
» compuestos de azufre $\rightarrow$ inactivan el catalizador

• 3.- ... ¿cómo se realiza la síntesis de NH₃ en la industria?

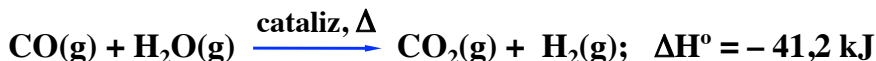
6. AMONIACO

■ 1ª Etapa: obtención mezcla N₂ y H₂ puros

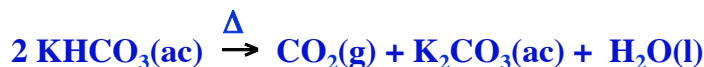
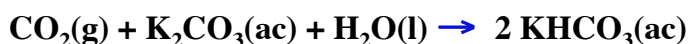
– ii) adición de aire al reactor (cuando aún queda CH₄ sin reaccionar(*))



– iii) conversión del CO a CO₂ (catalizador, 350°C)



– iv) eliminación del CO₂ por absorción en K₂CO₃(ac)



» el CO₂ se recupera, se licúa mediante presión y se comercializa

– v) **Final etapa:** mezcla resultante adecuada a estequiometría reacción

» H₂ 74%; N₂ 24,7%; CH₄ 0,8%; CO 1-2 ppm

(*) casi la mitad del CH₄ sin reaccionar

43

5. Síntesis industrial del NH₃(g)

• 3.- ¿cómo se realiza la síntesis de NH₃...?

■ 2ª Etapa: obtención de NH₃(g)

– i) condiciones de trabajo plantas actuales

» presión 10 –100 MPa (100 –1000 atm)

» materiales resistentes altas presiones

» costes más elevados

– catalizador de alto rendimiento

» Fe de gran área superficial con trazas de diversos elementos

» 100 T de catalizador por reactor

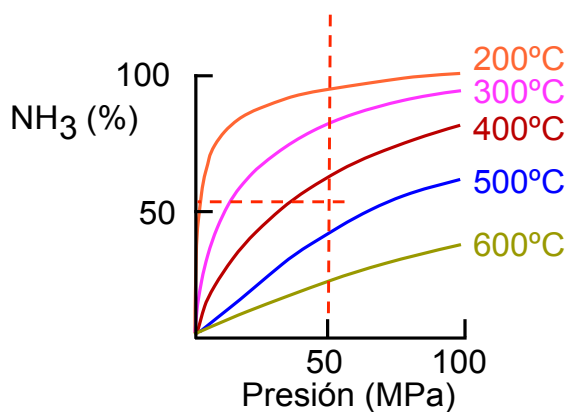
» vida útil ~10 años

» supuesto eliminados inactivadores

– temperatura óptima catálisis 400-500°C

– ii) supuesto 450°C y 500 atm ¿grado de conversión a NH₃?

» K ~ 0,08, ΔG° > 0), pero P = 500 atm → ρ_(teórico) ~ 50%

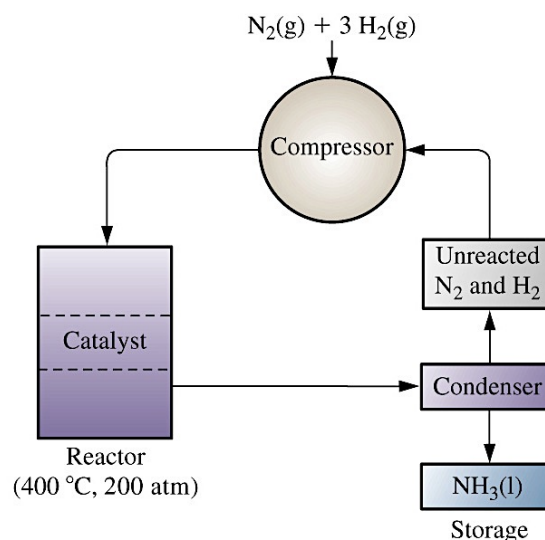


(adaptada de: G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, 2ª edición, Pearson Educación, 2000)

44

5. Síntesis industrial del $\text{NH}_3(\text{g})$

- 2ª Etapa: obtención de $\text{NH}_3(\text{g})$
 - ii) grado de conversión a NH_3
 - bajo (15-20%)
 - » corto tiempo de contacto ¿por qué?
 - » mayor nº de ciclos/día
 - $\text{NH}_3(\text{g})$ se condensa al salir reactor
 - » NH_3 sale comprimido del reactor, al enfriarlo condensará
 - N_2 e H_2 residuales
 - » se reciclan con mezcla entrante
 - iii) producción planta típica
 - 1650 T/día (consume 30 GJ/T NH_3 , proceso clásico 85 GJ/T NH_3)
 - iv) ¿cómo actúa el catalizador?
 - adsorbiendo en superficie los gases y debilitando los enlaces

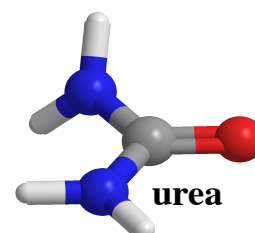
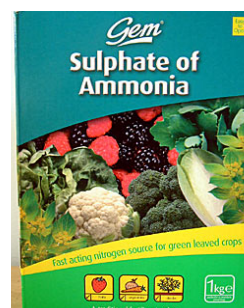


(adaptada de: R.H. Petrucci, W.S. Harwood, G.E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

45

6. Aplicaciones del $\text{NH}_3(\text{g})$

- 1.- Síntesis de fertilizantes ~75%
 - $2 \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{ac})$
 - $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{ac}) \rightarrow (\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4(\text{ac})$
 - $2 \text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow (\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{O}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) ; (185^\circ\text{C}, 200 \text{ atm})$
- 2.- Diversas síntesis industriales
 - síntesis $\text{HNO}_3 \rightarrow$ proceso Ostwald (~20%)
 - síntesis $\text{HCN} \rightarrow$ mediante reacción con CH_4 (proceso Degussa)
 - $\text{HCN} \rightarrow$ fabricación de plásticos y pigmentos
- 3.- Productos de limpieza $\rightarrow$ limpiacristales
 - actúa como base de bajo costo
 - el OH^- reacciona con molécula de grasa/aceite
 - compuesto más hidrosoluble
 - disolución se seca rápidamente $\rightarrow$ no deja rayas en el cristal

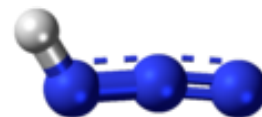


1. Azida de hidrógeno $\text{HN}_3(\text{l})$

7. AZIDA

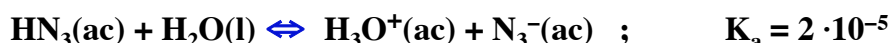
- 1.- líquido incoloro, [p.f. = -80°C , p.e. (estimado) = $35,7^\circ\text{C}$]

- olor irritante y repulsivo
- muy tóxico
- muy inestable $\rightarrow$ se descompone explosivamente



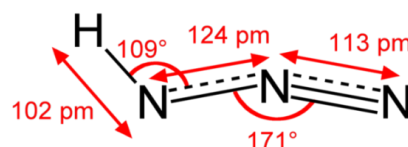
https://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Hydrogen_azide

- 2.- acidez similar al HAc



- 3.- Estructura HN_3

- átomos de N casi alineados
- distancias de enlace típicas NN
 - $d(\text{N}=\text{N}) = 1,20 \text{ \AA}$; $d(\text{N}\equiv\text{N}) = 1,10 \text{ \AA}$;
- orden enlace en $\text{HN}_3 \rightarrow \text{OE} = 1,5$ y $\text{OE} = 2,5$



(https://es.wikipedia.org/wiki/Azida_de_hidrógeno)

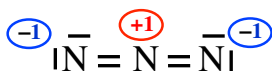
47

2. Azida de Sodio $\text{NaN}_3(\text{s})$

7. AZIDA

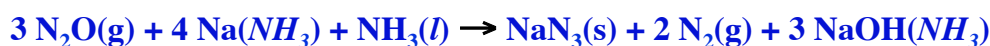
- 1.- Estructura y enlace

- ¿estructura anión azida?
- distancias enlace NN idénticas
 - $d = 1,16 \text{ \AA} \rightarrow \text{¿OE?} = 2,0$



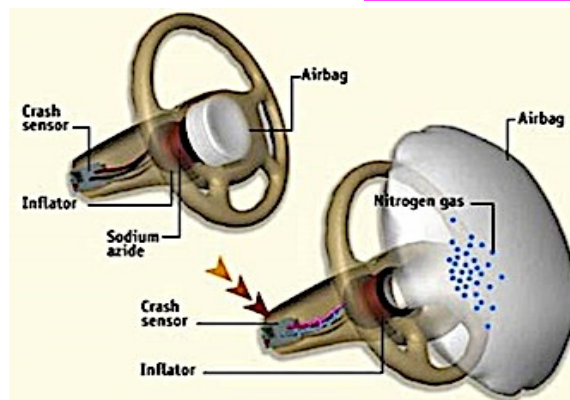
- 2.- Síntesis NaN_3

- burbujea $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ en disolución de $\text{Na}(\text{s})$ en $\text{NH}_3(\text{l})$:



- 3.- Airbag del coche ¿cómo nos protege?

- si se produce un choque del automóvil
 - ¡bolsa protectora de gas debe llenarse con gran rapidez!!
 - » antes que la víctima se proyecte hacia delante (después de impactar)



(<https://www.challengertalk.com/threads/development-of-airbags.686491/>)

48

• 3.- Airbag del coche ¿cómo nos protege?

- ¡¡bolsa protectora de gas debe llenarse con gran rapidez!!
- única forma de respuesta tan rápida → *explosión química controlada*

• 4.- ¿Cómo funciona el Airbag?

■ ¿por qué la NaN_3 es preferida para el airbag?

- ~ 65 % (peso) de nitrógeno
- se obtiene con un alto grado de pureza (> 99,5 %)
- se descompone limpiamente → $\text{Na}(\text{l})$ y $\text{N}_2(\text{g})$



– genera muy rápidamente (40 ms) un gran volumen de $\text{N}_2(\text{g})$

» al explosionar si se calienta por encima de 350 °C



(<https://pcastrocortina.wordpress.com/2017/01/13/como-funcionan-los-airbags/>)

49

• 4.- ¿Cómo funciona el Airbag?

■ inertización del peligroso $\text{Na}(\text{l})$

- NaN_3 se le añade KNO_3 y SiO_2
- KNO_3 oxida el $\text{Na}(\text{l})$ a Na_2O
 - » KNO_3 se reduce a N_2 (más gas, ¿cuánto?)



- se originan 0,1 moles adicionales de N_2 por cada mol de Na
- SiO_2 inertiza los óxidos Na_2O y K_2O
 - » forma silicatos vítreos inertes

■ NOTA: se originan 1,6 moles $\text{N}_2(\text{g})$ /mol NaN_3