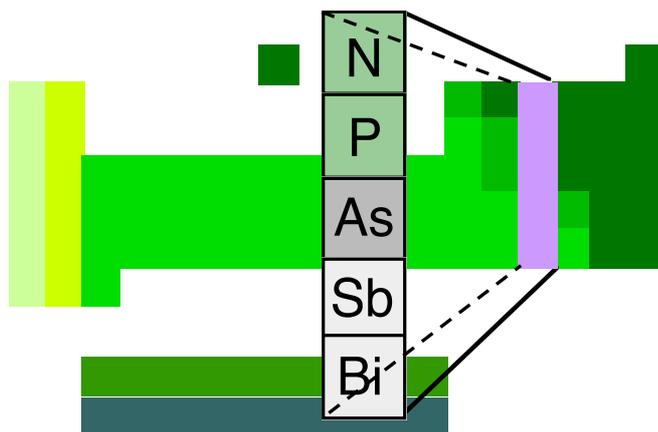




Facultat  
de Química

## Tema 7B. Oxidos y oxoácidos de Nitrógeno



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



Facultat  
de Química

## Tema 8B. Oxidos y oxoácidos de 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
- 10.- Complementos formativos

## 1. ¿Qué óxidos forma el nitrógeno?

## 8. Óxidos de Nitrógeno

- Gran nº de óxidos de nitrógeno → E.O's de +1 a +5
- termoquímicamente inestables → vs. descomposición en  $N_2$  y  $O_2$ 
  - ¿ $\Delta G_f^\circ$ ? y ¿ $\Delta H_f^\circ$ ? > 0
  - pero ... cinéticamente estables vs. descomposición en  $N_2$  y  $O_2$  → *metaestables*

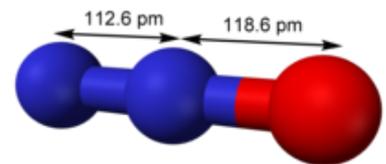
EO	fórmula	nombre IUPAC/común	Observaciones
+ 1	$N_2O$	óxido de dinitrógeno/ óxido nitroso	gas incoloro, poco reactivo
+ 2	$NO$	monóxido de nitrógeno/ óxido nítrico	gas incoloro paramagnético
+ 3	$N_2O_3$	trióxido de dinitrógeno	líquido azul <i>inestable</i> ; se disocia a $NO$ y $NO_2$
+ 4	$NO_2$	dióxido de nitrógeno	gas pardo, reactivo, paramagnético
+ 4	$N_2O_4$	tetraóxido de dinitrógeno	g/líquido incoloro; equilibrio $NO_2$
+ 5	$N_2O_5$	pentaóxido de dinitrógeno	sólido "iónico" (sb $32,4^\circ C$ gas <i>inestable</i> )

3

## 2. Óxido de dinitrógeno $N_2O$

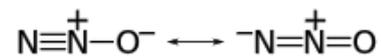
## 8. Óxidos de Nitrógeno

- 1.- Estado físico, características
  - gas, olor dulce, insípido y no tóxico
    - p. f. =  $-102,4^\circ C$  ; p. e. =  $-88,5^\circ C$
  - gas de la risa
    - a baja concentración → contracciones musculares semejantes a la risa
    - mayor concentración → puede provocar inconsciencia
      - » adecuado para intervenciones breves
      - » fue usado como anestésico en intervenciones dentales
      - » es adictivo

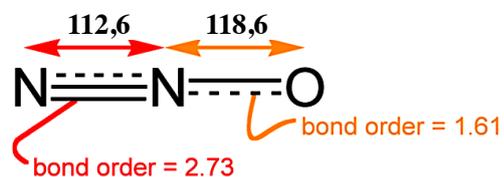


[https://en.wikipedia.org/wiki/Nitrous\\_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Nitrous_oxide)

- 2.- Estructura y enlace
  - isoelectrónico con  $CO_2$  y  $N_3^-$
  - ¿estructura? → molécula lineal  $NNO$
  - enlaces asimétricos
    - $d(NN) = 1,126 \text{ \AA}$  →  $OE \approx 2,5$
    - $d(NO) = 1,19 \text{ \AA}$  →  $OE \approx 1,5$



<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Nitrous-oxide-2D-VB.svg>



<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/47/Nitrous-oxide-2D-dimensions.png>

4

2. Óxido de dinitrógeno  $N_2O$ • 3.- Obtención  $N_2O$ 

- método *habitual* → descomposición térmica *controlada* de  $NH_4NO_3(s)$

– precaución → por encima de  $300^\circ C$  es explosiva



- método más seguro → calentar disolución acidificada de  $NH_4NO_3(ac)$

• 4.- Reactividad del  $N_2O$ 

- gas neutro, poco reactivo

- i) mantiene la combustión

– sólo 2 gases mantienen combustión →  $N_2O$  y  $O_2$

» Mg arde en  $N_2O$  → óxido de magnesio

2. Óxido de dinitrógeno  $N_2O$  (óxido nitroso)• 4.- Reactividad del  $N_2O$ 

- ii) potenciales redox



– buen agente oxidante, pero ...

» cinética lenta

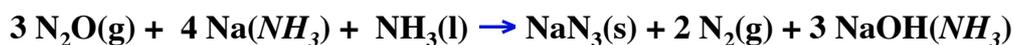
## • 5.- Aplicaciones

- i) como propelente en sprays de crema y nata

– muy soluble en grasas

- ii) síntesis azida de sodio

– burbujear  $N_2O(g)$  en disolución de  $Na(s)$  en  $NH_3(l)$

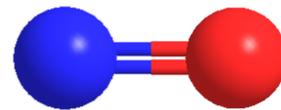


### 3. Monóxido de nitrógeno NO

### 8. Óxidos de Nitrógeno

#### 1.- Estado físico, características

- gas incoloro, neutro y casi insoluble en agua
  - p. f. =  $-163\text{ }^{\circ}\text{C}$  ; p. e. =  $-151,8\text{ }^{\circ}\text{C}$
- molécula *impar* → ¿magnetismo?
  - paramagnética
  - tiene poca tendencia a dimerizarse ¿por qué?
    - electrón desapareado deslocalizado
  - si se condensa a baja  $t^{\text{a}}$ 
    - se dimeriza, ON-NO
    - (enlace N-N muy débil)



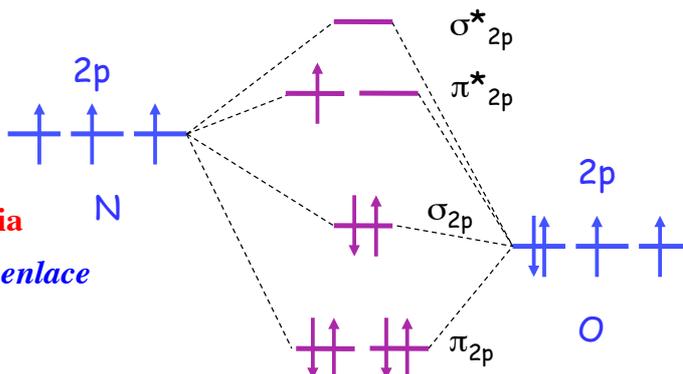
<https://www.acs.org/content/acs/en/molecule-of-the-week/archive/n/nitric-oxide.html>



<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Nitric-oxide-2D.svg>

#### 2.- enlace en NO

- estructura de Lewis(\*) no satisfactoria
  - ¿por qué? → no explica las pds de enlace
    - $d(\text{NO}) = 1,15\text{ \AA}$
- OM's ¿OE?  $\approx 2,5$



7

### 3. Monóxido de nitrógeno NO

### 8. Óxidos de Nitrógeno

#### 2.- enlace en NO

- se ioniza fácilmente →  $\text{NO}^+$ 
  - $d(\text{NO}) = 1,06$  → ¿OE?  $\approx 3$
  - $\text{NO}^+$ , catión nitrosilo

#### 3.- Síntesis en el laboratorio

- reacción de  $\text{HNO}_3$  (50%) con  $\text{Cu(s)}$

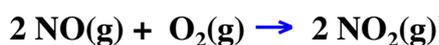


- ¿cómo se recoge?(\*\*)

– posibles impurezas de  $\text{NO}_2$  se eliminan al burbujear en el agua

#### 4.- Reactividad del NO

- muy reactivo vs.  $\text{O}_2$ 
  - NO expuesto al aire → nube café-rojiza tóxica



[https://es.wikipedia.org/wiki/Dióxido\\_de\\_nitrógeno](https://es.wikipedia.org/wiki/Dióxido_de_nitrógeno)

(\*) en el lab se utilizó Fe; (\*\*) ... y el NO se recogía sobre agua → por desplazamiento

8

### 3. Monóxido de nitrógeno NO

### 8. Óxidos de Nitrógeno

#### • 5.- NO<sub>x</sub> un contaminante atmosférico

##### ▪ implicado en lluvia ácida/ smog fotoquímico

– generado en combustión motores gasolina

» motor de gasolina t<sup>a</sup> más elevada que el diesel

– baja cantidad 1–2%

»  $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}(\text{g})$ ;  $\Delta H^\circ \cong +180 \text{ kJ}$ ;  $\Delta S^\circ \cong +25 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

»  $K = [\text{NO}]^2 / [\text{N}_2]\cdot[\text{O}_2] = 5,27\cdot 10^{-31}$

» espontánea a  $T > 180/0,025 = 7200 \text{ K}$

– reacción irreversible → NO cinéticamente estable a t<sup>a</sup> ambiente

» NO metaestable a t<sup>a</sup> ambiente

– catalizador facilita descomposición del NO a t<sup>a</sup> baja

»  $2 \text{NO}(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

#### • 6.- Importancia biológica del NO

▪ vital para el organismo humano → 1992, molécula del año (Science)

formación de NO en  
función de T (K)

1500 K      0,1 %

2000 K      0,6 %

(\*) papel de un catalizador → *símil con puerto de montaña y excavación túnel para evitarlo/reducirlo*

9

### 3. Monóxido de nitrógeno, NO

### 8. Óxidos de Nitrógeno

#### • 6.- Importancia biológica del NO

▪ i) desde 1867, se sabe que nitrocompuestos orgánicos (como *nitroglicerina*),

– alivian angina pecho, reducen presión sanguínea, relajan tejido muscular liso, ...

▪ ii) 1987, Salvador Moncada y col. (Lab. Wellcome, UK)

– identificaron el NO como determinante dilatación vasos sanguíneos

– nitrocompuestos orgánicos generan NO (al descomponerse en los órganos)

▪ iii) NO crucial para regular presión sanguínea

– déficit de NO → hipertensión

– exceso de NO → choque séptico

» una de las principales causas de muerte de las UCI's

– sintasa de óxido nítrico → su función es producir NO

▪ iv) otras funciones del NO

– afecta a la memoria, al estómago y funciones sexuales,

» erección masculina depende de la producción de NO

» desempeña importantes funciones en la contracción uterina femenina

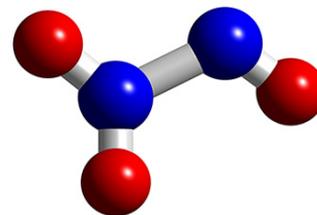
4. Trióxido de dinitrógeno  $N_2O_3$ 

## • 1.- Estado físico, características

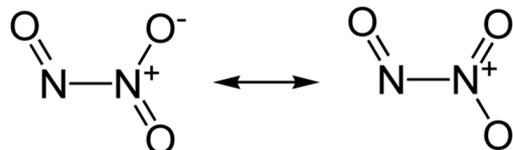
- primer óxido ácido de N
- líquido de color azul oscuro
  - p. f. =  $-100,7\text{ }^\circ\text{C}$
- el menos estable de los óxidos de nitrógeno
  - se descompone a  $t^a > -30^\circ\text{C}$

## • 2.- Estructura y enlace

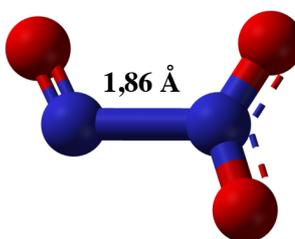
- estructura *asimétrica*  $O_2N-N=O$
- enlace N–N muy largo
  - $d(\text{NN}) = 1,86\text{ \AA}$
- NO terminal  $\rightarrow$  OE = 2
- grupo  $-\text{NO}_2 \rightarrow$  OE = 1,5



<https://www.chemtube3d.com/n2o3/>



<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Dinitrogen-trioxide-2D-canonicals.png>



<https://www.lifeder.com/oxidos-nitrogeno/>

4. Trióxido de dinitrógeno  $N_2O_3$ 

## • 3.- Síntesis

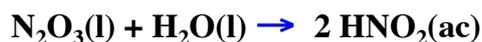
- enfriar a  $-20^\circ\text{C}$  mezcla estequiométrica de NO y  $\text{NO}_2$



## • 4.- Reactividad

- *anhidrido ácido* del  $\text{HNO}_2$

– en agua genera  $\text{HNO}_2$

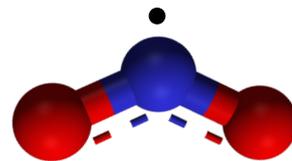


- *medio básico* genera nitrito,  $\text{NO}_2^-$



## 5. $\text{NO}_2 / \text{N}_2\text{O}_4$

<http://nitricacidlc.weebly.com/reaction-tendencies.html>

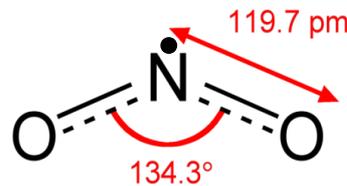


<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Nitrogen-dioxide-3D-balls.png>

### • 1.- Estructura y enlace

#### ▪ i) dióxido de nitrógeno, $\text{NO}_2$

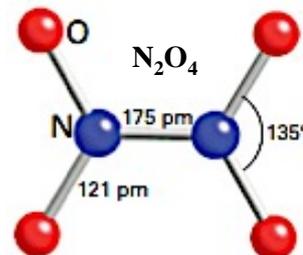
- gas tóxico, marrón rojizo
- molécula *impar* → ¿magnetismo? ¿estructura de Lewis?
- ángulo  $\text{ONO} = 134^\circ$  ¿por qué no es  $\sim 120^\circ$ ?
- $d(\text{NO}) = 1,197 \text{ \AA}$  → ¿OE? = 1,5



[https://en.wikipedia.org/wiki/Nitrogen\\_dioxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Nitrogen_dioxide)

#### ▪ ii) tetraóxido de dinitrógeno, $\text{N}_2\text{O}_4$ ¿magnetismo?

- gas incoloro, tóxico (p.f. =  $-11,2^\circ$ ; p. e. =  $21^\circ\text{C}$ )
  - » en fase sólida → moléculas  $\text{N}_2\text{O}_4$
- formado por 2 unidades  $\bullet\text{NO}_2$ 
  - $\text{NO}_2(\text{g}) + \bullet\text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  (diamagnética)
- enlace  $\text{N}-\text{N}$  → débil ( $d = 1,75 \text{ \AA}$ )
  - » energía de enlace → sólo 60 kJ/mol



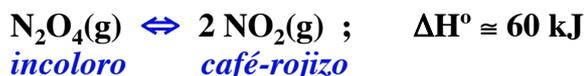
(adaptada de: P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, F. A. Armstrong, *Inorganic Chemistry*, 5th ed, W. H. Freeman and Co, 2010)

(\*)  $\text{NO}_2$  electrón desapareado localizado sobre N; isoelectrónica con  $\text{CO}_2^-$

13

## 5. Dióxido de nitrógeno $\text{NO}_2$ / tetraóxido de dinitrógeno $\text{N}_2\text{O}_4$

### • 2.- Equilibrio $\text{NO}_2 / \text{N}_2\text{O}_4$



#### ▪ ¿cómo afecta la $t^\text{a}$ al equilibrio?

- $t^\text{a}$  baja favorece →  $\text{N}_2\text{O}_4$  incoloro
  - » en el p. e. ( $21^\circ\text{C}$ ) → fase gas: 84%  $\text{N}_2\text{O}_4$ /16%  $\text{NO}_2$
  - » a  $135^\circ\text{C}$  → 99%  $\text{NO}_2$

### • 3.- Síntesis de $\text{NO}_2$

#### ▪ $\Delta G_f^\circ(\text{NO}_2) = + 51 \text{ kJ/mol}$ → *pero* ... cinéticamente estable

#### ▪ i) reacción de $\text{N}_2$ con $\text{O}_2$ a $t^\text{a}$ elevada (o con una chispa)



- ocurre de forma natural durante las tormentas (rayos)
  - » aumenta la cantidad de nitrógeno asimilable en biosfera

#### ▪ ii) oxidación del $\text{NO}$ con oxígeno: $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$ [2ª etapa Ostwald]

#### ▪ iii) reacción de $\text{Cu}(\text{s})$ con $\text{HNO}_3(\text{conc})$



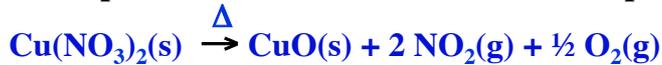
14

## 5. $\text{NO}_2$ / $\text{N}_2\text{O}_4$

## 8. Óxidos de Nitrógeno

### • 3.- Síntesis de $\text{NO}_2$

- iv) descomposición térmica nitratos de metales pesados/o transición



### • 4.- Reactividad del $\text{NO}_2$

- óxido ¿ácido/básico? ácido, pero ...  $\rightarrow$  reacciona con el agua dismutándose



»  $\text{HNO}_2$  inestable y se dismuta



reacción global:  $3 \text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{HNO}_3(\text{ac}) + \text{NO}(\text{g})$  [3ª etapa Ostwald]

- productos finales en medio ácido  $\rightarrow \text{NO}_3^-$  y  $\text{NO}$  (en vez de  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{N}_2$ )
- $\text{NO}$  producido reacciona rápidamente con  $\text{O}_2$  del aire  $\rightarrow \text{NO}_2$

**Nota:** la dismutación del  $\text{NO}_2$  en gotitas de agua de las nubes ( $t^a \downarrow \downarrow$ ) genera mezcla de ácidos corrosivos y oxidantes  $\text{HNO}_3(\text{ac}) + \text{HNO}_2(\text{ac})$  causantes de lluvia ácida

15

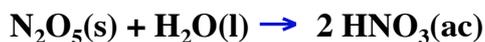
## 6. Pentaóxido de dinitrógeno $\text{N}_2\text{O}_5$

## 8. Óxidos de Nitrógeno

### • 1.- Estado físico y características

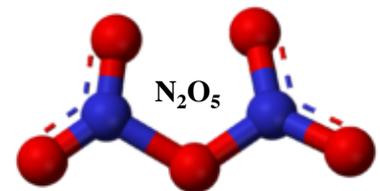
- sólido incoloro, delicuescente
- sublima a  $32,4^\circ\text{C}$   $\rightarrow$  gas molecular inestable
- el mejor oxidante de todos los óxidos de N
- muy ácido  $\rightarrow$  “anhidrido ácido” del  $\text{HNO}_3$

– reacciona con agua  $\rightarrow \text{HNO}_3$

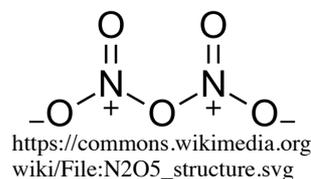


### • 2.- Estructura y enlace

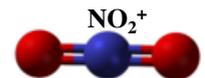
- i) fase líquida o gas  $\rightarrow$  2 grupos  $\text{NO}_2$  unidos por átomo de O
  - enlace  $\text{NO}(\text{terminal}) \rightarrow \text{OE} = 1,5$
- ii) fase sólida
  - empaquetamiento de cationes y aniones
  - cationes nitrilo  $\text{NO}_2^+$  y aniones  $\text{NO}_3^-$  alternados



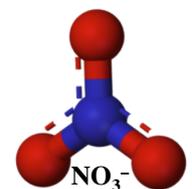
[https://en.wikipedia.org/wiki/Dinitrogen\\_pentoxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Dinitrogen_pentoxide)



[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:N2O5\\_structure.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:N2O5_structure.svg)



[https://en.wikipedia.org/wiki/Nitronium\\_ion](https://en.wikipedia.org/wiki/Nitronium_ion)



<https://en.wikipedia.org/wiki/Nitrate>

16

## 1. Acido nítrico $\text{HNO}_3$

## 9. Oxácidos y oxosales de Nitrógeno

### • 1.- 2º ácido inorgánico más importante (sigue al $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

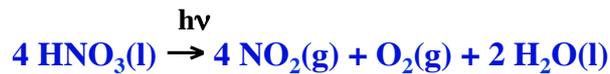
- sintetizado por 1ª vez ~ año 800 (d.C.)
  - por Jabir Ibn Hayyan → alquimista persa
  - denominación alquimista → *aqua fortis*



J. Ibn Hayyan  
(721-815)

### • 2.- Acido nítrico $\text{HNO}_3(\text{l})$

- a) estado físico y características
  - en estado puro → líquido aceitoso
    - » p. f. =  $-42\text{ }^\circ\text{C}$  ; p. e. =  $83\text{ }^\circ\text{C}$  ; (enlace-H)
  - muy peligroso → ácido fuerte y oxidante energético (corrosivo)
  - suele presentar ligero color amarillento (trazas  $\text{NO}_2$ )
    - » se descompone lentamente por la luz
    - » guardar en botella oscura

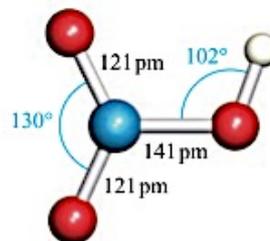


17

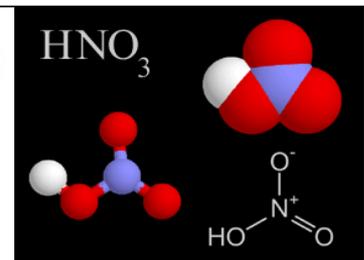
## 1. Acido nítrico $\text{HNO}_3$

### • 2.- Acido nítrico $\text{HNO}_3(\text{l})$

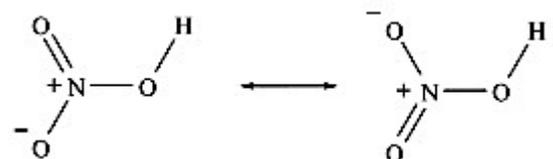
- b) estructura y enlace
  - grupo  $\text{NO}_3$  → triangular plano
  - $d(\text{N}-\text{OH}) = 1,41 \text{ \AA}$  → OE = 1
  - $d(\text{N}-\text{O}) = 1,21 \text{ \AA}$  → OE = 1,5
- c) autoionización
  - prácticamente no conduce corriente eléctrica
    - » autoionización débil



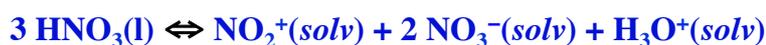
(de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 4th ed, Pearson Ed. Ltd, 2012)



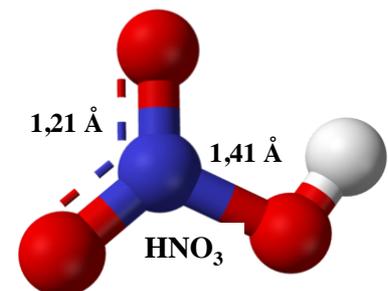
<https://fddocuments.es/document/acido-nitrico-55844a2484b43.html>



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



- d) ¿cómo se comercializa el  $\text{HNO}_3$ ?
  - $\text{HNO}_3(\text{conc})$  →  $\text{HNO}_3$  (70%)
  - $\text{HNO}_3$  fumante → disolución roja de  $\text{NO}_2$  en  $\text{HNO}_3$  puro
    - » extraordinariamente oxidante



[https://en.wikipedia.org/wiki/Nitric\\_acid](https://en.wikipedia.org/wiki/Nitric_acid)

18

• 3.- Síntesis industrial del  $\text{HNO}_3$ 

## ▪ 1) antecedentes: la primera síntesis industrial

– se combinaban  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  → temperatura elevada

» horno de arco eléctrico → superar energía de activación



» problema cinético de la síntesis → una bendición para la vida

– ¿qué ocurriría si no hubiera barrera cinética?

» progresivamente el  $\text{O}_2$  atmosférico se transformaría en  $\text{HNO}_3$  (\*)

» nuestros mares serían  $\text{HNO}_3$  (diluído)

▪ 2) síntesis industrial actual → *Proceso Ostwald*

– a) ¿quién desarrolló el procedimiento?

» 1902, Friedrich Ostwald → Nobel Química 1909

(\*) limitante el vapor  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  atmosférico que se iría reponiendo por evaporación del agua marina

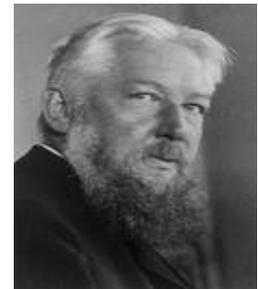
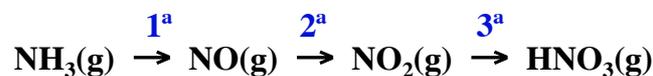
19

• 3.- Síntesis industrial del  $\text{HNO}_3$ ▪ 2) síntesis industrial actual → *Proceso Ostwald*

– a) ¿quién desarrolló el procedimiento?

» 1902, Friedrich Ostwald

– proceso en 3 etapas:



W. F. Ostwald  
(1853-1932)

– b) 1ª etapa: conversión  $\text{NH}_3$  en NO



$$\Delta S^\circ = +181 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

– i) análisis termoquímico: ¿T, P más adecuadas?

» reacción muy exotérmica, con aumento  $n^\circ$  moles gas

» ¿mayor rendimiento? → bajas T y P

– cinéticamente lenta → catalizador malla Pt ( $t^a \sim 850^\circ\text{C}$ )

(\*) conversión de  $\text{NH}_3$  en NO ¿espontánea a  $850^\circ\text{C}$ ? → a “cualquier temperatura”

20

• 2) síntesis industrial actual  $\text{HNO}_3$

▪ b) 1ª etapa: conversión  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}$

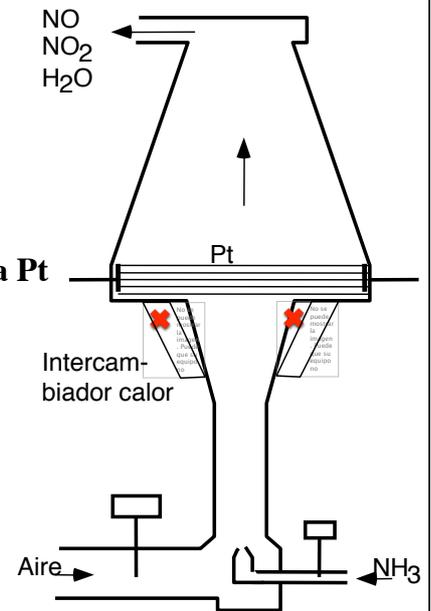
–ii) condiciones de trabajo

- »  $t^a \sim 850^\circ\text{C}$ , presión baja  $\rightarrow \sim 5 \text{ atm}$  (para flujo)
- » pasar mezcla precalentada  $\text{NH}_3/\text{O}_2$ (aire) a través malla Pt
- » proceso muy eficiente  $\rightarrow$  conversión  $\sim 96\%$
- » exotermicidad  $\rightarrow$  mantiene  $t^a 850^\circ\text{C}$

–iii) posibles problemas

– reacciones colaterales compiten con principal

- » NO puede descomponerse  $\rightarrow \text{N}_2, \text{O}_2$  (\*)
- »--- tiempo de contacto corto  $\rightarrow \sim 1 \text{ ms}$
- » NO puede reaccionar con  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$
- »--- utilizar exceso  $\text{O}_2 \rightarrow \text{NH}_3 : \text{O}_2 = 1:8$
- »  $\text{NH}_3$  se puede oxidar a  $\text{N}_2 \rightarrow$  ocurre en paredes reactor
- » si  $t^a$  es elevada  $\rightarrow$  refrigerar



¡¡ Control cuidadoso de P, T, flujo de reactivos!!

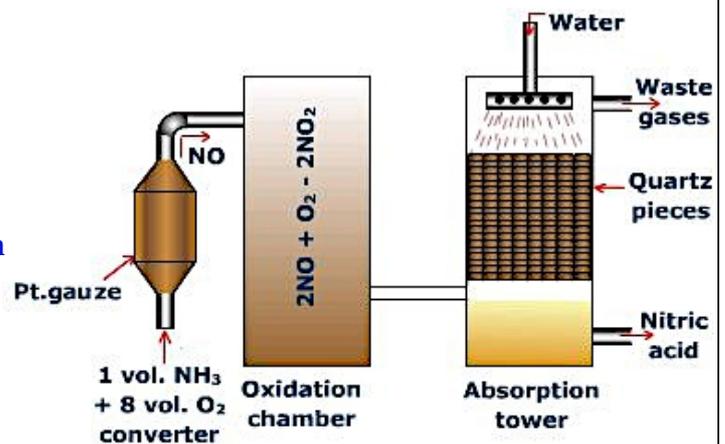
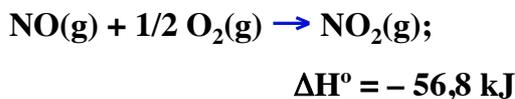
(\*) Pt también cataliza la descomposición  $2 \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$

1. Acido nítrico  $\text{HNO}_3$

• 2) síntesis industrial actual  $\text{HNO}_3$

▪ c) 2ª etapa: conversión  $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$

– añadir más  $\text{O}_2$  para esta oxidación



<https://www.askiitians.com/iit-jee-s-and-p-block-elements/nitric-acid/>

– i) análisis termoquímico ¿T, P más adecuadas?

- » reacción exotérmica, con disminución  $n^\circ$  moles gas
- » favorable  $\rightarrow t^a \downarrow$  y  $P \uparrow$

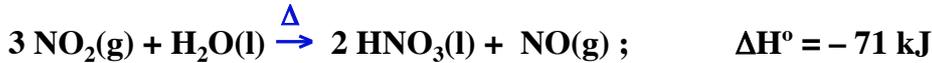
– ii) condiciones de trabajo en cámara de oxidación

- » mezcla gaseosa a presión
- » se pasa por serie intercambiadores
- » para extraer calor de la mezcla ( $t^a \sim 130^\circ\text{C}$ )

• 2) síntesis industrial actual HNO<sub>3</sub>

▪ d) 3ª etapa: dismutación del NO<sub>2</sub> en torre absorción → HNO<sub>3</sub>/NO

– reacción de NO<sub>2</sub> con agua pulverizada (*contracorriente*)



» *calentar favorece, cinéticamente, la dismutación*

» NO(g) → a etapa 2

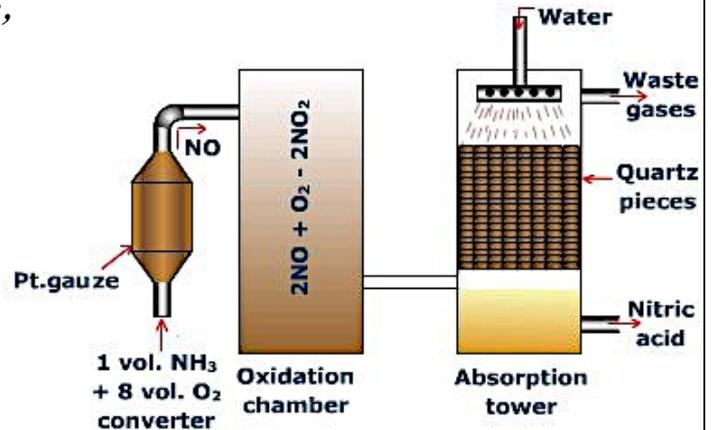
▪ e) producto obtenido

– HNO<sub>3</sub>(ac) ~ 60%

– se puede destilar (p. e. ~ 80°) → forma azeótropo con agua ~ 68%

– se puede obtener HNO<sub>3</sub> 98%

» destilando al vacío HNO<sub>3</sub>(conc) en presencia de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(conc) (\*)



(\*) o usando MgSO<sub>4</sub>

• 3) sostenibilidad del proceso

▪ a) uso eficiente de la energía

– *antigua síntesis* → algo exotérmica



– *síntesis actual HNO<sub>3</sub>* → globalmente muy exotérmica (las 3 etapas son exotérmicas)

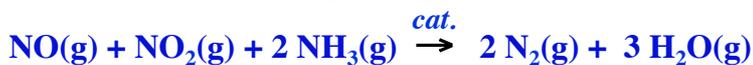


▪ b) emisión de contaminantes

– *plantas industriales antiguas* → emitían gases marrones (NO<sub>x</sub>)

» ahora emiten gases casi inocuos

» mezclan NH<sub>3</sub> con NO<sub>x</sub> en cantidad estequiométrica (*reacción de comproporción*)



– *plantas modernas* → cumplen normativa emisión gases

» óxidos de nitrógeno < 200 ppm en gases chimenea

## • 4.- Reactividad redox

## ▪ a) poder oxidante

– ácido concentrado → oxidante energético

– puede oxidar a casi todos los metales (\*)

» excepciones: Au, Pt, Rh, Ir

» pueden ser atacados con *agua regia* ( $HCl:HNO_3=3:1$  en volumen)» presencia de cloruros → modifica potencial redox (*clorocomplejos*)

par redox	$E^\circ(V)$
$Pt^{2+}/Pt$	+ 1,18
$PtCl_4^{2-}/Pt$	+ 0,755

▪ b) ¿a qué especie se reduce el  $HNO_3$ ?

– varios EO's con potenciales similares

– depende del reductor y concentración del  $HNO_3$ 

	$E^\circ(V)$
$NO_3^-/NO_2$	+ 0,80
$NO_3^-/NO$	+ 0,95
$NO_3^-/NH_4^+$	+ 0,88

(\*) algunos metales, como Al, se pasivan

25

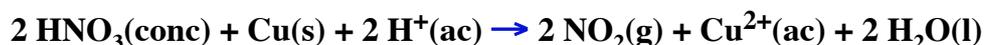
## • 4.- Reactividad redox

▪ b) ¿a qué especie se reduce el  $HNO_3$ ?

– suele dar óxidos o mezclas de óxidos

*potenciales redox en medio ácido:*» cuando está concentrado → suele reducirse a  $NO_2$ »  $HNO_3$  “diluído” → suele reducirse a  $NO$ 

– i) ácido concentrado: reacción con Cu metálico



– ii) ácido diluído: reacción con Cu metálico



26

• 4.- Reactividad redox

▪ b) ¿a qué especie se reduce el  $HNO_3$ ?

– iii) reacción con el Zn



– iv) no suele comportarse como ácido mineral

» rara vez desprende  $H_2$

» incluso diluído  $\rightarrow$  oxidante moderado

par redox	$E^\circ(V)$
$NO_3^-/NH_4^+$	+ 0,88
$Zn^{2+}/Zn$	- 0,76

• 5.- Aplicaciones del ácido nítrico

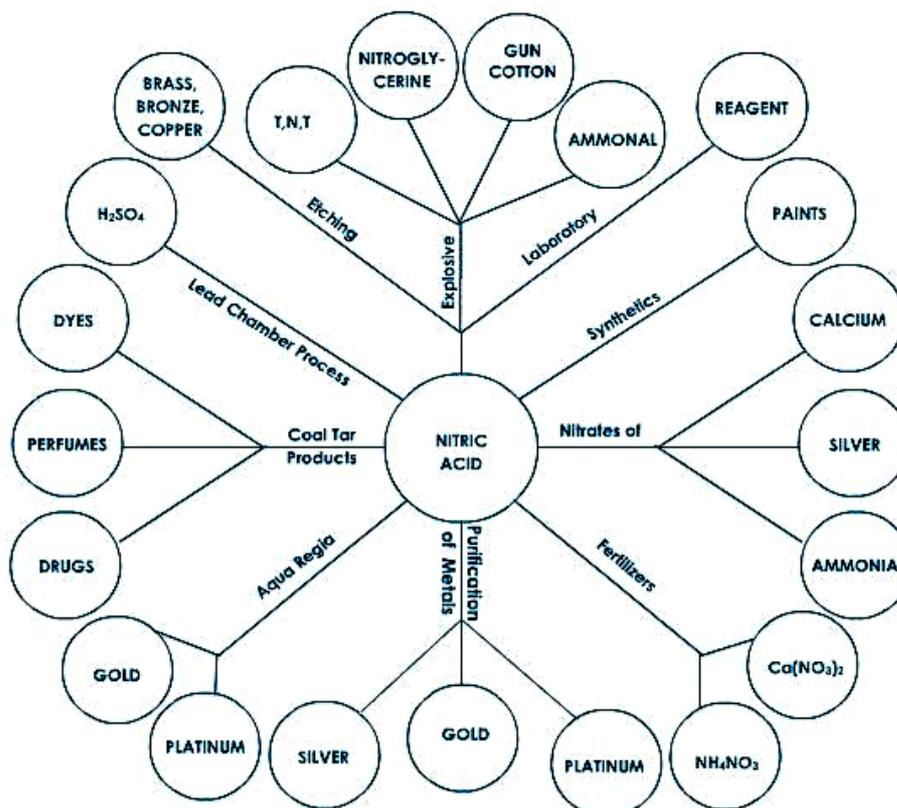
▪ a) síntesis de fertilizantes  $\rightarrow$  ~ 80% del  $HNO_3$

▪ b) fabricación de explosivos y en pirotecnia

▪ c) nitraciones orgánicas

– nitroglicerina, nitrocelulosa, trinitrotolueno

• 5.- Aplicaciones del ácido nítrico



<https://www.askiitians.com/iit-jee-s-and-p-block-elements/nitric-acid/>

## 2. Nitratos, $\text{NO}_3^-$

## 9. Oxácidos y oxosales de Nitrógeno

### 1.- Características generales

- se conocen nitratos de casi todos los metales en su EO usual

- muy solubles en agua

- » muy utilizados como *fente* de catión metálico

- nitrato  $\rightarrow$  oxidante débil

- se pueden preparar nitratos de metales en bajo EO

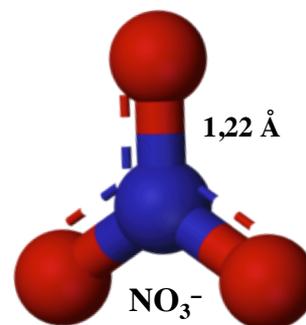
### 2.- Estructura y enlace

- a) ¿geometría  $\text{NO}_3^-$ ?  $\rightarrow$  ¿ $\angle$  ONO?  $120^\circ$

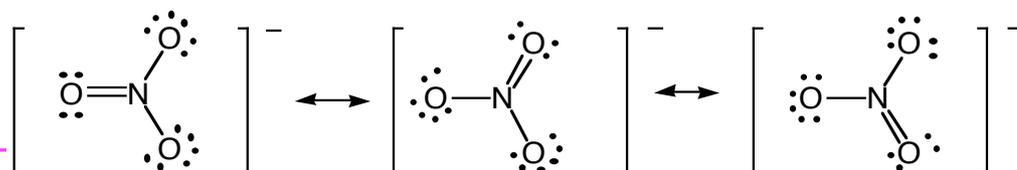
- b) enlace:  $d(\text{NO}) = 1,22 \text{ \AA}$

- enlace  $\pi$  deslocalizado

- ¿OE?  $\rightarrow 1 + (1/3) = 1,33$



<https://en.wikipedia.org/wiki/Nitrate>



29

## 2. Nitratos, $\text{NO}_3^-$

## 9. Oxácidos y oxosales de Nitrógeno

### c) enlace en $\text{NO}_3^-$ : justificación con TOM

- i) red de enlaces  $\sigma$  (plano xy)

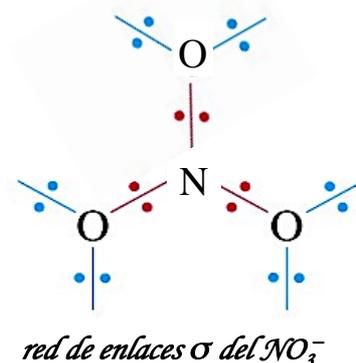
- átomo de nitrógeno

- » para el enlace  $\sigma$  N–O usa híbridos “ $sp^2$ ” ( $sp_x p_y$ )

- O terminales hibridación  $sp^2$

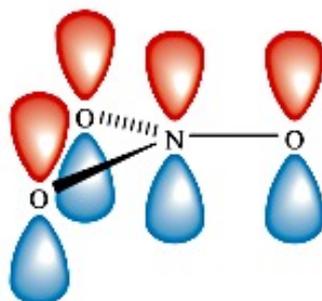
- » no es necesaria pero simplifica

- N y cada oxígeno le quedan un OA  $p_z$  disponible



red de enlaces  $\sigma$  del  $\text{NO}_3^-$

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



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

- de los 24 electrones se asignan:

- 6  $e^-$  para enlaces  $\sigma$

- 12  $e^-$  para los pares solitarios

- $\rightarrow$  quedan 6 electrones para los OM's  $\pi$

30

## 2. Nitratos, $\text{NO}_3^-$

## 9. Oxácidos y oxosales de Nitrógeno

### • c) enlace en $\text{NO}_3^-$ : justificación con TOM

#### ▪ ii) formación de enlace $\pi$ en $\text{NO}_3^-$

– 4 OA's disponibles

» cada átomo de O un orbital atómico  $p_z$

» átomo de N un orbital atómico  $p_z$

– solapamiento de 4 OA's generan 4 OM's

¿OM's generados?

1 OM enlazante  $\pi^b$

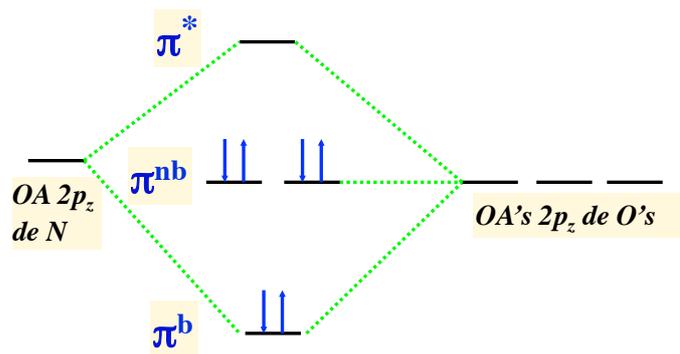
1 OM antienlazante  $\pi^*$

2 OM's no enlazantes  $\pi^{nb}$

¿qué OM's ocupan los 6  $e^-$ ?

2 electrones en  $\pi^b$  enlazante

4 electrones en  $\pi^{nb}$  no enlazantes



¿Orden de Enlace?

$$1 + 1/3 = 1,33$$

31

## 2. Nitratos, $\text{NO}_3^-$

## 9. Oxácidos y oxosales de Nitrógeno

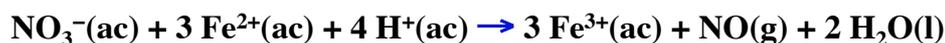
### • 3.- Reactividad

▪ a) en medio básico Zn o Al  $\rightarrow$  reducen  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NH}_3$



▪ b) detección de nitrato  $\rightarrow$  test del anillo color café

– reducción de  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NO}$  por  $\text{Fe}^{\text{II}}$  en medio ácido



color café (\*)

### • 4.- Descomposición térmica de nitratos

▪ los productos dependen de la naturaleza del ión metálico

▪ a) nitratos alcalinos  $\rightarrow$  originan  $\text{O}_2$

(\*) catión pentaacuonitrosilhierro(I)

32

## 2. Nitratos, $\text{NO}_3^-$

## 9. Oxoácidos y oxosales de Nitrógeno

### • 4.- Descomposición térmica de nitratos

- a) *nitratos alcalinos* → originan  $\text{O}_2$



- b) *de metales pesados/ o de transición* → originan  $\text{O}_2$  y óxidos de nitrógeno



### • 5.- Nitrato amónico, $\text{NH}_4\text{NO}_3$

- el más importante
- ~ 80% del  $\text{HNO}_3$  → producción  $\text{NH}_4\text{NO}_3$
- 2006, producción  $15 \cdot 10^6$  T/año



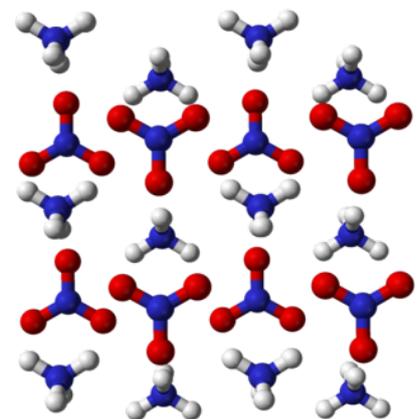
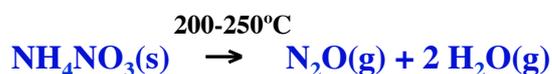
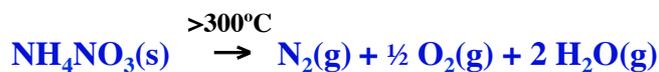
33

## 2. Nitratos, $\text{NO}_3^-$

## 9. Oxoácidos y oxosales de Nitrógeno

### • 5.- Nitrato amónico, $\text{NH}_4\text{NO}_3$

- a) obtención
$$\text{NH}_3(\text{ac}) + \text{HNO}_3(\text{ac}) \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{ac})$$
- b) aplicación más importante → fertilizante
  - elevado % N
  - soluble en agua
- c) estabilidad
  - manejar con precaución
  - $\text{NH}_4\text{NO}_3$  explota por encima de  $300^\circ\text{C}$



[https://en.wikipedia.org/wiki/Ammonium\\_nitrate](https://en.wikipedia.org/wiki/Ammonium_nitrate)

AMMONIUM NITRATE		
UN No.	1942	
HAZCHEM	1[Y]	

34

### 3. Acido nitroso $\text{HNO}_2$

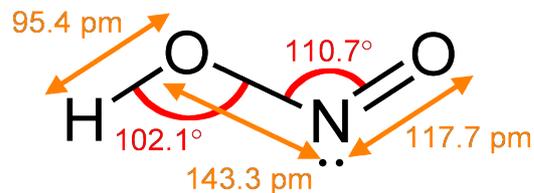
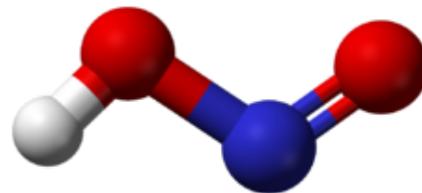
### 9. Oxácidos y oxosales de Nitrógeno

#### 1.- Estado físico y características

- no se puede aislar en estado puro
  - inestable, al calentar dismuta (incluso a TPAE)

#### 2.- Estructura y enlace

- en fase gas (*parcialmente descompuesto\**)
  - ¿magnetismo? molécula *diamagnética*
    - »  $\angle \text{ONO} = 111^\circ$
  - enlace NO (terminal)
    - »  $d = 1,177 \text{ \AA} \rightarrow \text{OE} = 2$



[https://es.wikipedia.org/wiki/Ácido\\_nitroso](https://es.wikipedia.org/wiki/Ácido_nitroso)

#### 3.- Obtención $\text{HNO}_2(\text{ac})$

- i) añadir a  $0^\circ\text{C}$ ,  $\text{HCl}(\text{ac})$  diluído a un nitrito metálico
$$\text{NaNO}_2(\text{ac}) + \text{HCl}(\text{ac}) \xrightarrow{0^\circ\text{C}} \text{HNO}_2(\text{ac}) + \text{NaCl}(\text{ac})$$



35

### 3. Acido nitroso $\text{HNO}_2$

### 9. Oxácidos y oxosales de Nitrógeno

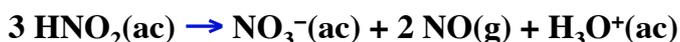
#### 3.- Obtención $\text{HNO}_2(\text{ac})$

- ii) disolución pura de  $\text{HNO}_2$ 
  - exenta de sales



#### 4.- Reactividad de $\text{HNO}_2(\text{ac})$

- i) dismuta apreciablemente incluso a  $t^a$  ambiente
  - se forma  $\text{HNO}_3$  y “burbujas” de  $\text{NO}$



- $\text{NO}$  producido reacciona rápidamente con  $\text{O}_2$  del aire  $\rightarrow \text{NO}_2$

- ii) ácido moderadamente débil, ( $\zeta\text{m?} = 1$  grupo oxo  $\rightarrow \text{pK}_a = 2 - 4$ )



36

• 4.- Reactividad de  $\text{HNO}_2(\text{ac})$ 

## ▪ iii) propiedades redox

– puede actuar como oxidante o reductor

*medio ácido:*



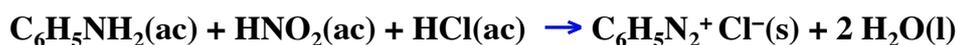
– buen oxidante ;            ¿reductor? → débil

– predomina el carácter oxidante

» la dismutación es más lenta (pero en caliente dismuta)

## ▪ iv) se utiliza como reactivo en QO

– reacciona con aminas → sales de diazonio



(\*)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N} \equiv \text{N}^+ \text{Cl}^- \rightarrow$  cloruro de fenildiazonio

37

4. Nitritos,  $\text{NO}_2^-$ 

## • 1.- Características, aplicaciones

▪ a) más estables que el ácido nitroso

▪ b) ión nitrito ¿oxidante? → muy débil

▪ c) agente reductor

– oxidantes como  $\text{MnO}_4^- \rightarrow$  oxidan  $\text{NO}_2^-$  a nitrato

– cuantitativa con  $\text{MnO}_4^- \rightarrow$  aplicación en análisis químico

▪ d) nitritos más estables/importantes

– nitrito de amonio, alcalinos y alcalinotérreos

» particularmente  $\text{NaNO}_2$  y  $\text{NH}_4\text{NO}_2$

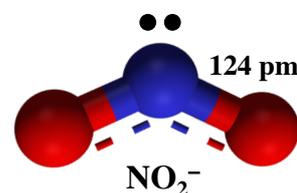
▪ e) aplicaciones

–  $\text{NaNO}_2$  higroscópico

– conservante en embutidos, carnes y carnes curadas (jamón, salchichas → charcutería)

» ¿peligroso? ver complementos formativos

	$E^\circ(\text{V})$
$\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$	+ 0,014
$\text{NO}_2^-/\text{NO}$	- 0,46
$\text{NO}_2^-/\text{N}_2\text{O}$	+ 0,15

Estructura y enlace del ión  $\text{NO}_2^-$ 

$\angle \text{ONO}$	$\sim 116^\circ$
$d(\text{NO})$	$1,24 \text{ \AA}$
OE	1,5

38

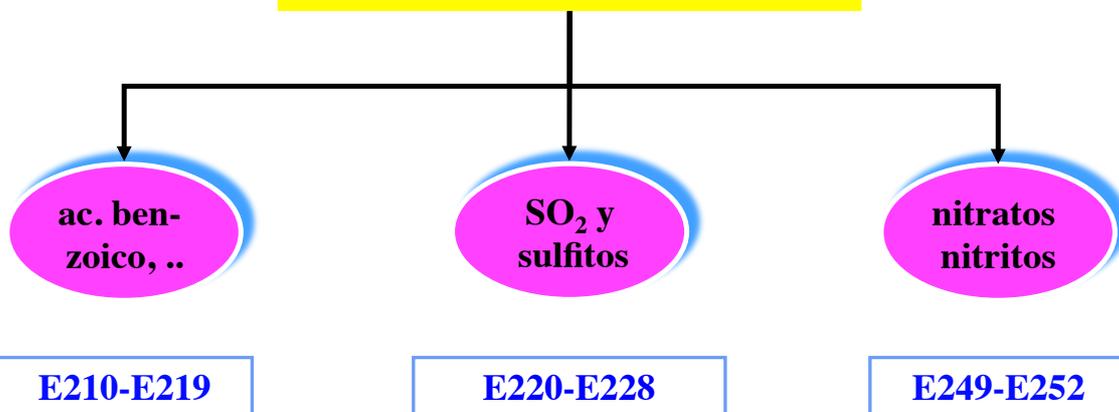


Facultat  
de Química

## 10. Complementos formativos

### *Oxosales de Nitrógeno-Alimentación*

## Conservantes



## Nitratos y nitritos (E-249 a E-252)

### Utilizados en charcutería

- curado jamón
- bacon
- carne enlatada
- embutidos

### Ventajas:

- Evitan botulismo
- Dan color y sabor

- *Clostridium botulinum*
- bacilo anaerobio segrega toxina **botulina**
- Efectos:
  - trastornos digestivos
  - parálisis progresiva
    - ojos, garganta
    - extremidades
    - músculos respiratorios

### Inconvenientes

- nitrosaminas cancerígenas
- metahemoglobinemia

muerte

41

## Nitratos y nitritos como conservantes

## 10. Conservantes

- metahemoglobinemia o síndrome del bebé cianótico
- nitratos
  - son estables
  - se absorben rápidamente a nivel del intestino delgado
    - parcialmente reciclados a nivel glándulas salivares
    - eliminados via la orina
  - se reducen parcialmente a nitritos
    - catalizada por la *nitrato reductasa* de la flora microbiana
  - a pH fisiológico el nitrito puede oxidar a la  $HbFe^{II}$  a  $HbFe^{III}$  (metaHb)
    - mayoría adultos su sistema flavoproteína-reductasa reduce  $Fe^{III}$  de metaHb a  $HbFe^{II}$  apta para transporte de  $O_2$
    - problema en los bebés (1er año de vida)
      - » susceptibilidad de la Hb fetal a oxidarse, pH estómago mayor, ...

42

## Nitratos y nitritos como conservantes

- **formación de nitrosaminas**

- **1995, dictamen del CCAH de la UE (Comité Científico de la Alimentación Humana)**

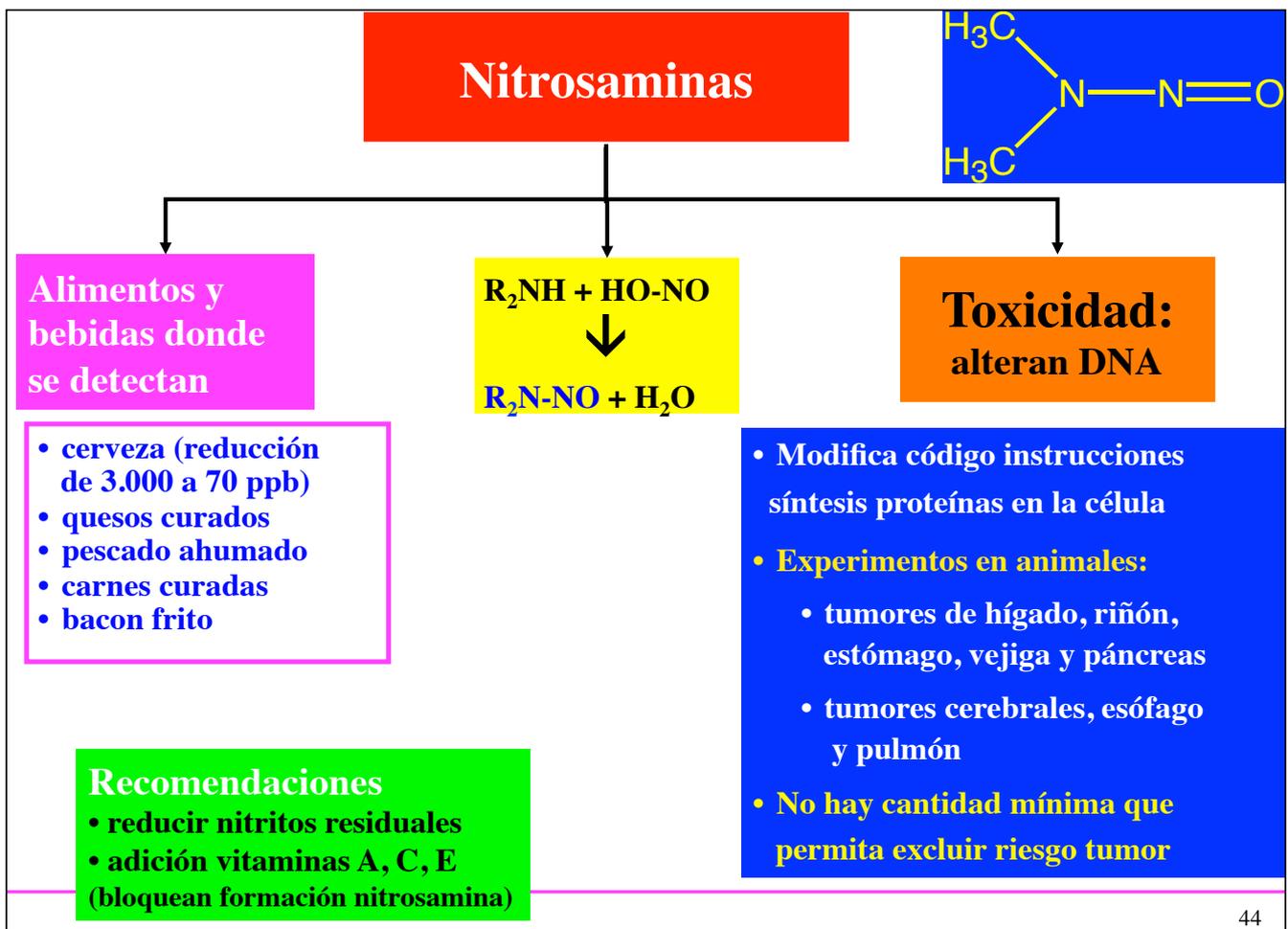
- los graves riesgos que entrañan los nitritos y nitratos para la salud...

- » *después de su adición a un producto cárnico, los nitratos se transforman en nitritos y estos conducen a generar nitrosaminas*

- » *Se señala que hay una **correlación evidente entre la adición de nitritos para la salazón de la carne y la formación de nitrosaminas volátiles**. Las nitrosaminas son **sustancias cancerígenas genotóxicas**. Con este tipo de sustancias **no hay ningún umbral por debajo del cual quede excluida la formación de células cancerosas...***

- **en 1995 el CCAH indicaba que las nitrosaminas son cancerígenas y establecía que es imposible determinar un nivel por debajo del cual no supongan un riesgo carcinogénico (equivale a IDA=0).**

43



44

• **Región afectada**

- Transkei (Sudáfrica)

• **Problema:**

- tasa elevada de **cáncer de esófago**

• **Origen:**

- Uso en el cuajado de la leche de la planta *Solanum incauum* que contiene **altos niveles de DMNA (dimetilnitrosamina)**

• **Justificación:**

- Zona con suelos deficientes en Mo
- Enzima de Mo (NiR), fija y regula niveles nitrato en la planta



MINISTERIO DE SANIDAD Y CONSUMO



BIENVENIDO AL PORTAL DE SEGURIDAD ALIMENTARIA Y NUTRICIÓN

Mapa del Siti. Buscador Contacto



Busqueda Avanzada

Inicio AESAN

AESAN Informa

Novedades

Boletín Digital

Enlaces

Multimedia

Preguntas Frecuentes

Come seguro y saludable

☑ Sobre AESAN

☑ Control Oficial y

☑ **Uso de los Aditivos Alimentarios**  
**volver a preguntas más frecuentes**

... (Continuación)

El consumidor reacciona frente a los aditivos muy negativamente pues, pese a las indudables ventajas y beneficios que tiene su utilización responsable y con el máximo respeto a las normas que fija la ley, los consumidores no dejan de mostrar su recelo hasta el punto de que la publicidad ha utilizado como apoyo a sus campañas expresiones como "sin colorantes ni conservantes" "sin aditivos".

A nuestro juicio, no parece justificarse una posición extrema ya que por una parte el consumidor desea obtener buena calidad al mejor precio, fácil conservación y preparación culinaria de los alimentos y una mínima modificación de los productos en el tiempo, sin deterioro de su sabor, color y blandura. Para conseguirlo las empresas agroalimentarias se ven forzadas a utilizar aditivos alimentarios en el marco de lo que la ley vigente les permite.

Es importante, por tanto, una legislación rigurosa y actualizada que garantice en todo momento la seguridad alimentaria a los consumidores.

# ***Caso de estudio: Reino de Dinamarca vs. Comisión de las Comunidades Europeas***

## ***Antecedentes:***

- 1) El gobierno de Dinamarca durante 1996-97 notificó a la Comisión su intención de mantener sus disposiciones nacionales referente al uso de los aditivos sulfitos, nitritos y nitratos y no aplicar lo establecido en la Directiva 95/2/CE, basándose en que su legislación permitía una mejor protección de la salud pública.
- 2) Decisión de la Comisión de 26 de Octubre de 1999 (*D. O. n° L 329 de 22/12/1999, p1*)

## II

*(Actos cuya publicación no es una condición para su aplicabilidad)*

## COMISIÓN

### DECISIÓN DE LA COMISIÓN

de 26 de octubre de 1999

relativa a las disposiciones nacionales notificadas por el Reino de Dinamarca sobre la utilización de sulfitos, nitritos y nitratos en los productos alimenticios

## El caso de los nitritos y nitratos

- (35) Las autoridades danesas desean mantener vigentes las disposiciones que restringen el uso de nitritos y nitratos en los productos cárnicos. ... en cantidades menores, *por lo general la mitad*, que las establecidas en la Directiva 95/2/CE.... pues consideran que el uso de nitritos y nitratos en los productos cárnicos en las condiciones contempladas en la Directiva 95/2/CE no es necesario desde el punto de vista tecnológico y que dichos aditivos entrañan peligro para la salud.
- (36) ... las autoridades danesas consideran que las dosis establecidas en la Directiva 95/2/CE superan la cantidad necesaria. ... y que en Dinamarca *no se ha producido ningún caso de botulismo en la población*.
- (38) La Comisión ... Las cantidades de nitritos y nitratos van disminuyendo considerablemente desde el momento que se incorporan a los productos cárnicos y **se van transformando en nitrosaminas**.

49

## El caso de los nitritos y nitratos

- (38) Las autoridades danesas se fundan en los *dictámenes del CCAH* (Comité Científico de la Alimentación Humana) para denunciar los graves riesgos que entrañan los nitritos y nitratos para la salud... Se señala que hay una *correlación evidente entre la adición de nitritos para la salazón de la carne y la formación de nitrosaminas volátiles*. Las nitrosaminas son *sustancias cancerígenas* genotóxicas. Con este tipo de sustancias *no hay ningún umbral por debajo del cual quede excluida la formación de células cancerosas...*
- (40) Las autoridades danesas consideran que la *legislación comunitaria no se ajusta al objetivo de protección de la salud*, pues aplica una *metodología inadecuada*. ... y que los contenidos máximos de nitritos y nitratos son *demasiado elevados respecto al mínimo necesario para obtener el efecto conservador deseado y garantizar la seguridad microbiológica*.

...

50

### ***Antecedentes:***

- 2) Decisión de la Comisión de 26 de Octubre de 1999 (*D. O. n° L 329 de 22/12/1999, p1*)

... “La Comisión considera que las *disposiciones nacionales notificadas por el Reino de Dinamarca* relativas a las condiciones de uso de los sulfitos, nitritos y nitratos en los productos alimenticios, si bien tienen por objeto proteger la salud de las personas, ..., ***no están justificadas***, pues no son estrictamente ***NECESARIAS*** para lograr ese objetivo. Así pues, la Comisión tiene motivos fundados para considerar que dichas disposiciones nacionales no pueden aprobarse.”

### **Artículo 1**

*No se aprueban las disposiciones nacionales danesas que introducen una excepción a lo establecido en la Directiva 95/2/CE.*

## ***Caso de estudio: Reino de Dinamarca vs. Comisión de las Comunidades Europeas***

### ***Recurso:***

- 3) Recurso del gobierno de Dinamarca presentado el 6 de Enero de 2000 ante el Tribunal de Justicia de las Comunidades Europeas.

### ***JUICIO y Sentencia***

- 4) Sentencia del Tribunal de Justicia de 20 de marzo de 2003 (*D. O. n° C 112 de 10/5/2003, p. 1*)

## I

(Information)

## COURT OF JUSTICE

## COURT OF JUSTICE

## JUDGMENT OF THE COURT

of 20 March 2003

**in Case C-3/00: Kingdom of Denmark v Commission of the European Communities<sup>(1)</sup>***(Approximation of laws — Directive 95/2/EC — Use of**Denmark concerning the use of sulphites, nitrites and nitrates in foodstuffs in so far as it rejects those national provisions relating to the use of nitrites and nitrates in foodstuffs;*

2. Dismisses the remainder of the application;
3. Orders the parties to pay their own costs;
4. Orders the Republic of Iceland and the Kingdom of Norway to pay their own costs.

***Caso de estudio: Reino de Dinamarca  
vs. Comisión de las Comunidades Europeas***

***Sentencia***

- ***1) Anular la Decisión 1999/830/CE de la Comisión, relativa a las disposiciones nacionales notificadas por el Reino de Dinamarca sobre la utilización de sulfitos, nitritos y nitratos en los productos alimenticios, en la medida en que rechaza dichas disposiciones nacionales en lo que atañe a la utilización de nitritos y nitratos en los productos alimenticios.***
- ***2) Desestimar el recurso en todo lo demás.***

## Algunas consideraciones del TJCE respecto a nitritos y nitratos

- 1) ... en 1995 el CCAH indicaba que las nitrosaminas son cancerígenas y establecía que es imposible determinar un nivel por debajo del cual no supongan un riesgo carcinogénico (nota: equivale a IDA=0).
- 2) CCAH: ... “necesidad de reducir al mínimo los niveles de nitritos y nitratos adicionados a los productos alimenticios”
- 3) 1995, CCAH repetía su opinión previa “que la exposición a las nitrosaminas preformadas en los alimentos debería minimizarse mediante las adecuadas prácticas tecnológicas tales como reducir a un mínimo los niveles de nitritos y nitratos adicionados a los alimentos.
- 4) La decisión de la Comisión no tuvo suficientemente en cuenta la opinión del CCAH
- 5) *Se sigue que, en tanto que la Comisión falló, en su momento, a tener en cuenta la opinión del CCAH de 1995,... su decisión está viciada por un defecto considerado fuera de ley.*

55

## Comentarios adicionales

... el Código Alimentario Español sólo contempla la utilización de aditivos si:

...

- *Se ha comprobado experimentalmente que su uso está exento de peligro para el consumidor*

...

“*El consumidor reacciona frente a los aditivos muy negativamente pues, pese a las indudables ventajas y beneficios que tiene su utilización responsable y con el máximo respeto a las normas que fija la ley, los consumidores no dejan de mostrar su recelo*” ...

*pag web Agencia Española de Seguridad Alimentaria (AESa)*

“*La agencia más estricta suele ser la FDA (Food and Drug Administration) estadounidense, mientras que la UE es mucho más laxa e influenciada por los intereses de la industria*”

*Prof. Eduard Rodríguez Farré (CSIC, Barcelona) en*

*[www.otromadrid.org/articulo/7999/coca-cola-zero-espana-utiliza/](http://www.otromadrid.org/articulo/7999/coca-cola-zero-espana-utiliza/)*

56