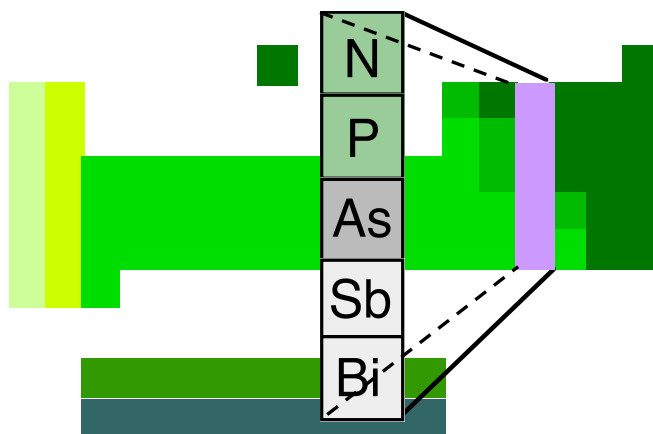




Facultat
de Química

Tema 7B. Oxidos y oxoácidos de Nitrógeno



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



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
 - ¿ ΔG_f° ? y ¿ ΔH_f° ? > 0
 - pero ... cinéticamente estables vs. descomposición en N_2 y O_2 → *metaestables*

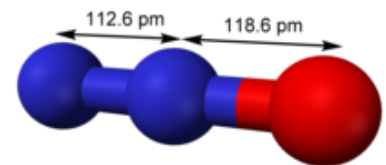
EO	fórmula	nombre IUPAC/común	Observaciones
+ 1	N_2O	óxido de dinitrógeno/ óxido nitroso	gas incoloro, poco reactivo
+ 2	NO	monóxido de nitrógeno/ óxido nítrico	gas incoloro paramagnético
+ 3	N_2O_3	trióxido de dinitrógeno	líquido azul <i>inestable</i> ; se disocia a NO y NO_2
+ 4	NO_2	dióxido de nitrógeno	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

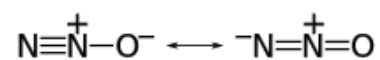
8. Óxidos de Nitrógeno

- 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

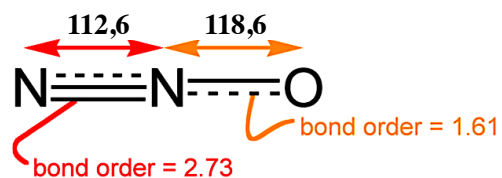


https://en.wikipedia.org/wiki/Nitrous_oxide

- 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

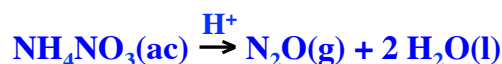
2. Óxido de dinitrógeno N_2O • 3.- Obtención N_2O

- 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

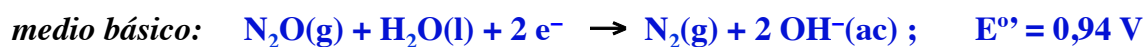
- i) mantiene la combustión

– 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

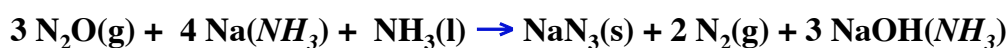
• 5.- Aplicaciones

- 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 $NH_3(l)$

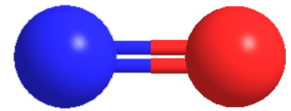


3. Monóxido de nitrógeno NO

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 \rightarrow ¿magnetismo?
 - paramagnética
 - tiene poca tendencia a dimerizarse ¿por qué?
 - electrón desapareado deslocalizado
 - si se condensa a baja t^{a}
 - se dimeriza, ON-NO
 - (enlace N-N muy débil)



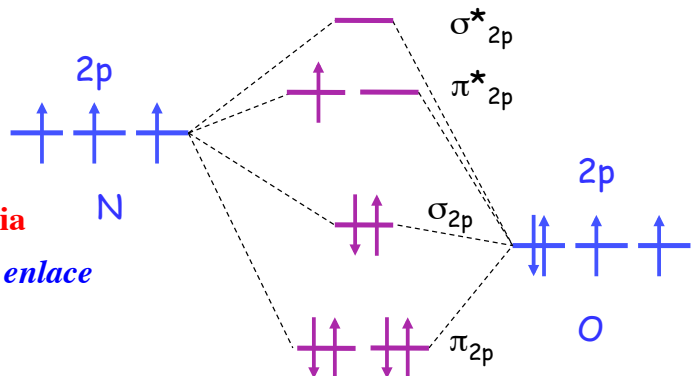
<https://www.acs.org/content/acs/en/molecule-of-the-week/archive/n/nitric-oxide.html>



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

2.- enlace en NO

- estructura de Lewis(*) no satisfactoria
 - ¿por qué? \rightarrow 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 $\rightarrow \text{NO}^+$
 - $d(\text{NO}) = 1,06 \rightarrow$ ¿OE? ≈ 3
 - NO^+ , catión nitrosilo

3.- Síntesis en el laboratorio

- reacción de HNO_3 (50%) con Cu(s)

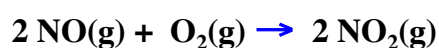


- ¿cómo se recoge?(**)

– posibles impurezas de NO_2 se eliminan al burbujear en el agua

4.- Reactividad del NO

- muy reactivo vs. O_2
 - NO expuesto al aire \rightarrow nube café-rojiza tóxica



https://es.wikipedia.org/wiki/Dióxido_de_nitrógeno

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

8

3. Monóxido de nitrógeno NO

8. Óxidos de Nitrógeno

• 5.- NO_x un contaminante atmosférico

▪ implicado en lluvia ácida/ smog fotoquímico

– generado en combustión motores gasolina

» motor de gasolina t^a 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^a ambiente

» NO metaestable a t^a ambiente

– catalizador facilita descomposición del NO a t^a 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

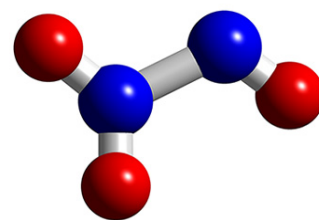
– afecta a la memoria, al estómago y funciones sexuales,

» erección masculina depende de la producción de NO

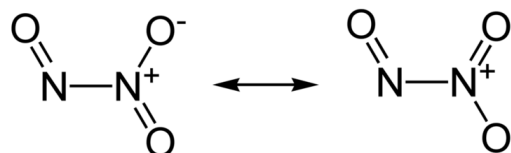
» desempeña importantes funciones en la contracción uterina femenina

4. Trióxido de dinitrógeno N_2O_3

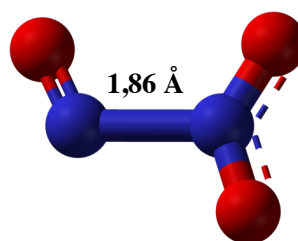
- 1.- Estado físico, características
 - primer óxido ácido de N
 - líquido de color azul oscuro
 - p. f. = $-100,7\text{ }^\circ\text{C}$
 - el menos estable de los óxidos de nitrógeno
 - se descompone a $t^\circ > -30^\circ\text{C}$
- 2.- Estructura y enlace
 - estructura *asimétrica* $O_2N-N=O$
 - 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°C mezcla estequiométrica de NO y NO_2

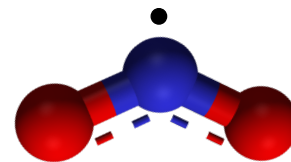
$$\text{NO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3(\text{l})$$
- 4.- Reactividad
 - *anhidrido ácido* del HNO_2
 - en agua genera HNO_2

$$\text{N}_2\text{O}_3(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2\text{HNO}_2(\text{ac})$$
 - *medio básico* genera nitrito, NO_2^-

$$\text{N}_2\text{O}_3(\text{l}) + 2\text{OH}^-(\text{ac}) \rightarrow 2\text{NO}_2^-(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$

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

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

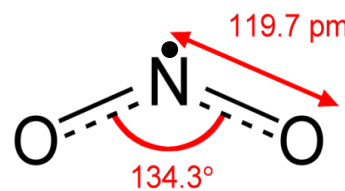


<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Nitrogen-dioxide-3D-balls.png>

• 1.- Estructura y enlace

▪ i) dióxido de nitrógeno, 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

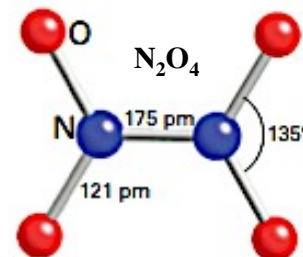


https://en.wikipedia.org/wiki/Nitrogen_dioxide



▪ ii) tetraóxido de dinitrógeno, N_2O_4 ¿magnetismo?

- gas incoloro, tóxico (p.f. = $-11,2^\circ$; p. e. = 21°C)
 - » en fase sólida → moléculas N_2O_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 N-N → débil ($d = 1,75 \text{ \AA}$)
 - » energía de enlace → sólo 60 kJ/mol



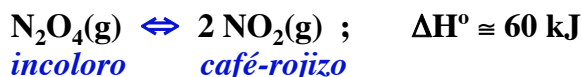
(adaptada de: P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, F. A. Armstrong, *Inorganic Chemistry*, 5th ed, W. H. Freeman and Co, 2010)

(*) NO_2 electrón desapareado localizado sobre N; isoelectrónica con CO_2^-

13

5. Dióxido de nitrógeno NO_2 / tetraóxido de dinitrógeno N_2O_4

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



▪ ¿cómo afecta la t^a al equilibrio?

- t^a baja favorece → N_2O_4 incoloro
 - » en el p. e. (21°C) → fase gas: 84% N_2O_4 /16% NO_2
 - » a 135°C → 99% NO_2

• 3.- Síntesis de NO_2

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

▪ i) reacción de N_2 con O_2 a t^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 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 $\text{HNO}_3(\text{conc})$



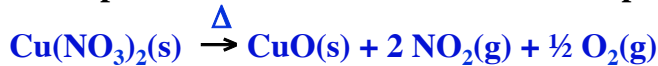
14

5. NO_2 / N_2O_4

8. Óxidos de Nitrógeno

• 3.- Síntesis de NO_2

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



• 4.- Reactividad del NO_2

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



» 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 NO (en vez de NO_3^- y N_2)
- NO producido reacciona rápidamente con O_2 del aire $\rightarrow \text{NO}_2$

Nota: la dismutación del 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

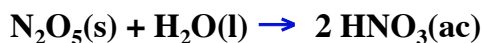
6. Pentaóxido de dinitrógeno N_2O_5

8. Óxidos de Nitrógeno

• 1.- Estado físico y características

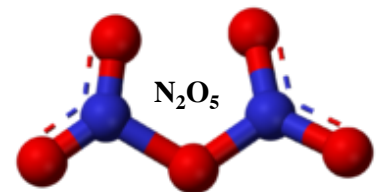
- sólido incoloro, delicuescente
- sublima a $32,4^\circ\text{C}$ \rightarrow gas molecular inestable
- el mejor oxidante de todos los óxidos de N
- muy ácido \rightarrow “anhidrido ácido” del HNO_3

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

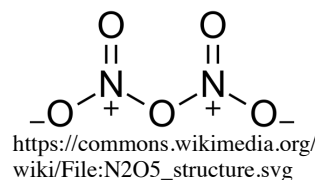


• 2.- Estructura y enlace

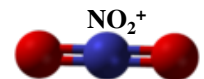
- i) fase líquida o gas \rightarrow 2 grupos NO_2 unidos por átomo de O
 - enlace $\text{NO}(\text{terminal}) \rightarrow \text{OE} = 1,5$
- ii) fase sólida
 - empaquetamiento de cationes y aniones
 - cationes nitrilo NO_2^+ y aniones NO_3^- alternados



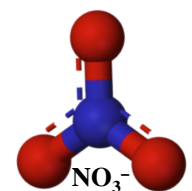
https://en.wikipedia.org/wiki/Dinitrogen_pentoxide



https://commons.wikimedia.org/wiki/File:N2O5_structure.svg



https://en.wikipedia.org/wiki/Nitronium_ion



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

16

1. Acido nítrico HNO_3

9. Oxácidos y oxosales de Nitrógeno

• 1.- 2º ácido inorgánico más importante (sigue al H_2SO_4)

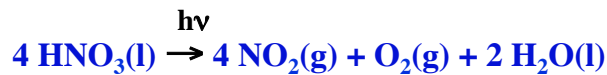
- sintetizado por 1ª vez ~ año 800 (d.C.)
 - por Jabir Ibn Hayyan → alquimista persa
 - denominación alquimista → *aqua fortis*



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 NO_2)
 - » se descompone lentamente por la luz
 - » guardar en botella oscura

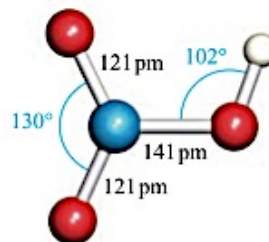


17

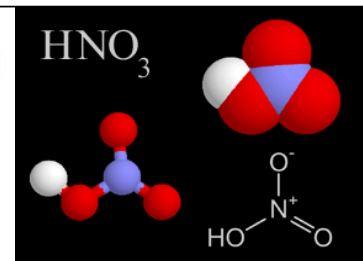
1. Acido nítrico HNO_3

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

- b) estructura y enlace
 - grupo 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)



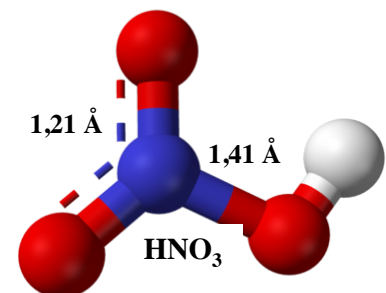
<https://fdocuments.es/document/acido-nitrico-55844a2484b43.html>



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



- d) ¿cómo se comercializa el HNO_3 ?
 - $\text{HNO}_3(\text{conc})$ → HNO_3 (70%)
 - HNO_3 fumante → disolución roja de NO_2 en HNO_3 puro
 - » extraordinariamente oxidante



https://en.wikipedia.org/wiki/Nitric_acid

18

• 3.- Síntesis industrial del HNO_3

▪ 1) antecedentes: la primera síntesis industrial

– se combinaban N_2 , O_2 y H_2O → 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 O_2 atmosférico se transformaría en HNO_3 (*)

» nuestros mares serían 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

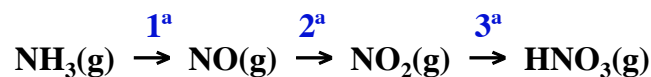
19

• 3.- Síntesis industrial del 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 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° moles gas

» ¿mayor rendimiento? → bajas T y P

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

(*) conversión de NH_3 en NO ¿espontánea a 850°C ? → a “cualquier temperatura”

20

• 2) síntesis industrial actual HNO_3

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

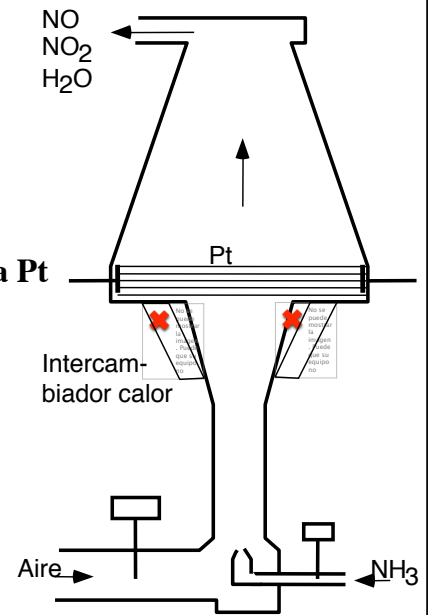
–ii) condiciones de trabajo

- » $t^a \sim 850^\circ\text{C}$, presión baja $\rightarrow \sim 5 \text{ atm}$ (para flujo)
- » pasar mezcla precalentada NH_3/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 H_2O
- »--- utilizar exceso $\text{O}_2 \rightarrow \text{NH}_3 : \text{O}_2 = 1:8$
- » 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!!

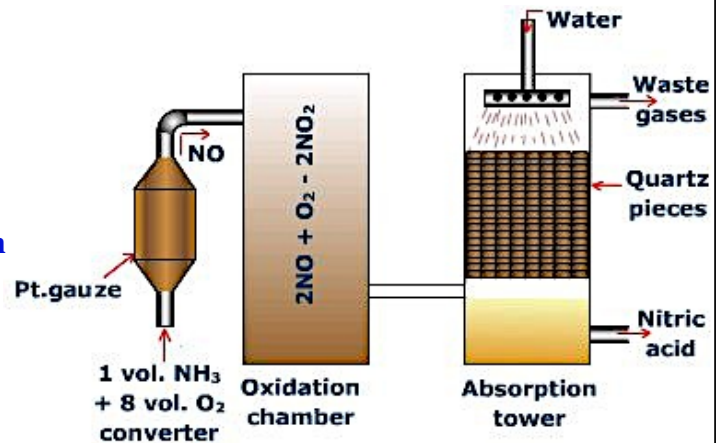
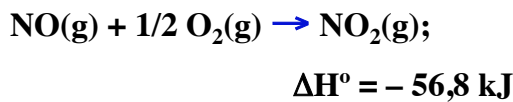
(*) Pt también cataliza la descomposición $2 \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$

1. Acido nítrico HNO_3

• 2) síntesis industrial actual HNO_3

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

– añadir más O_2 para esta oxidación



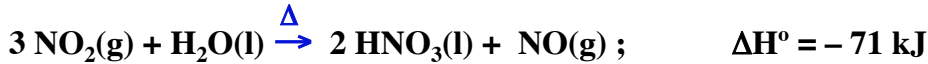
<https://www.askiitians.com/iit-jee-s-and-p-block-elements/nitric-acid/>

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

- » reacción exotérmica, con disminución n° 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 ($t^a \sim 130^\circ\text{C}$)

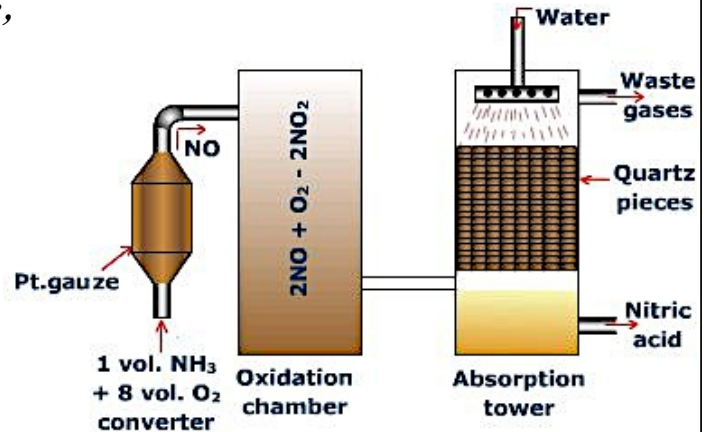
• 2) síntesis industrial actual HNO₃▪ d) 3ª etapa: dismutación del NO₂ en torre absorción → HNO₃/NO– reacción de NO₂ con agua pulverizada (*contracorriente*)» *calentar favorece, cinéticamente, la dismutación*

» NO(g) → a etapa 2

▪ e) producto obtenido

– HNO₃(ac) ~ 60%

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

– se puede obtener HNO₃ 98%» destilando al vacío HNO₃(conc) en presencia de H₂SO₄(conc) (*)(*) o usando MgSO₄

23

• 3) sostenibilidad del proceso

▪ a) uso eficiente de la energía

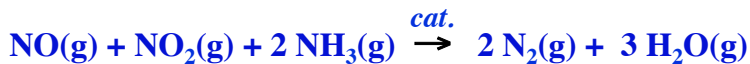
– antigua síntesis → algo exotérmica

– síntesis actual HNO₃ → globalmente muy exotérmica (las 3 etapas son exotérmicas)

▪ b) emisión de contaminantes

– plantas industriales antiguas → emitían gases marrones (NO_x)

» ahora emiten gases casi inocuos

» mezclan NH₃ con NO_x en cantidad estequiométrica (*reacción de comproporción*)

– plantas modernas → cumplen normativa emisión gases

» óxidos de nitrógeno < 200 ppm en gases chimenea

24

• 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:HNO₃= 3:1 en volumen)» presencia de cloruros → modifica potencial redox (*clorocomplejos*)

par redox	E°(V)
Pt ²⁺ /Pt	+ 1,18
PtCl ₄ ²⁻ /Pt	+ 0,755

▪ b) ¿a qué especie se reduce el HNO₃?

– varios EO's con potenciales similares

– depende del reductor y concentración del HNO₃

	E°(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

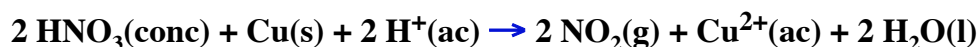
• 4.- Reactividad redox

▪ b) ¿a qué especie se reduce el HNO₃?

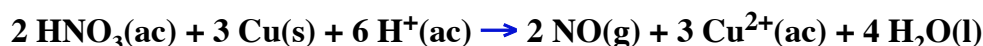
– suele dar óxidos o mezclas de óxidos

potenciales redox en medio ácido:» cuando está concentrado → suele reducirse a NO₂» HNO₃ “diluído” → suele reducirse a NO

– i) ácido concentrado: reacción con Cu metálico



– ii) ácido diluído: reacción con Cu metálico

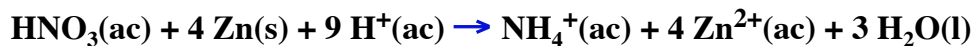


26

• 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

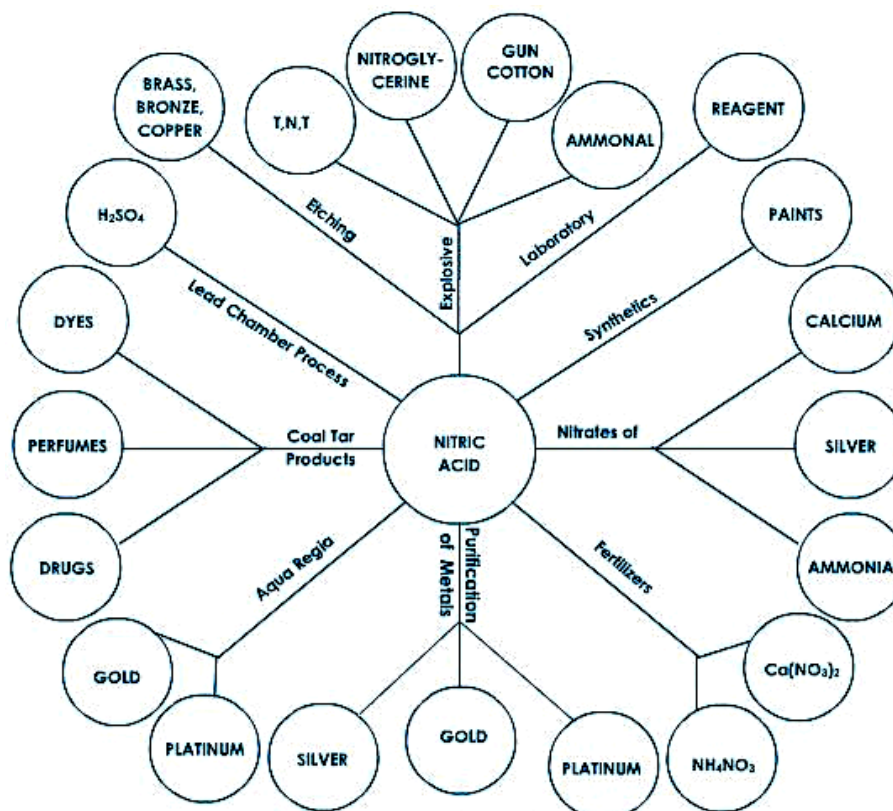
▪ a) síntesis de fertilizantes \rightarrow ~ 80% del HNO_3

▪ 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, 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

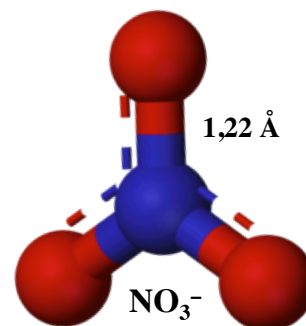
2.- Estructura y enlace

- a) ¿geometría NO_3^- ? \rightarrow ¿ \angle ONO? 120°

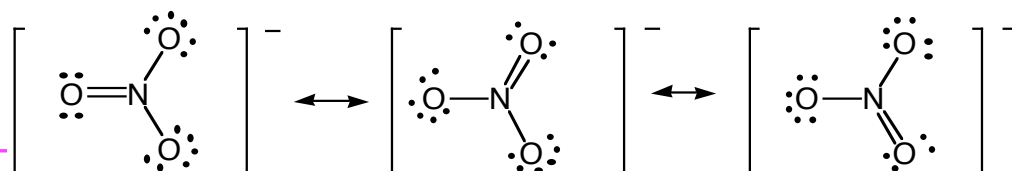
- b) enlace: $d(\text{NO}) = 1,22 \text{ \AA}$

- enlace π deslocalizado

- ¿OE? $\rightarrow 1 + (1/3) = 1,33$



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



29

2. Nitratos, NO_3^-

9. Oxácidos y oxosales de Nitrógeno

c) enlace en NO_3^- : justificación con TOM

- i) red de enlaces σ (plano xy)

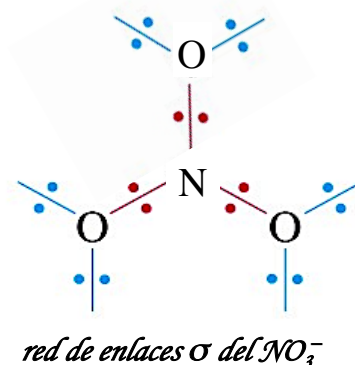
- átomo de nitrógeno

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

- O terminales hibridación sp^2

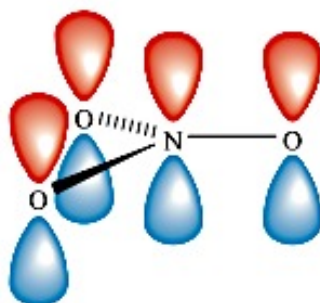
- » no es necesaria pero simplifica

- N y cada oxígeno le quedan un OA p_z disponible



red de enlaces σ del 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 σ

- 12 e^- para los pares solitarios

- \rightarrow quedan 6 electrones para los OM's π

30

2. Nitratos, NO_3^-

9. Oxoácidos y oxosales de Nitrógeno

• c) enlace en NO_3^- : justificación con TOM

▪ ii) formación de enlace π en 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 π^b

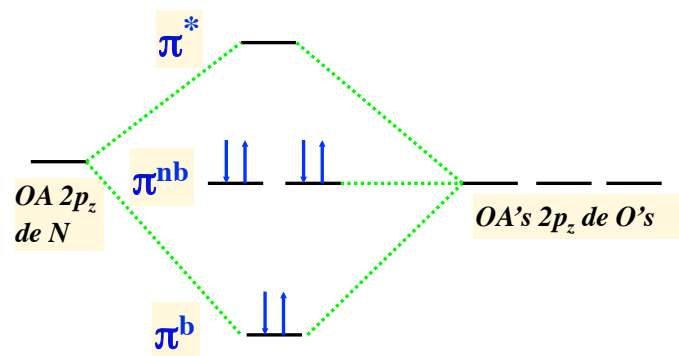
1 OM antienlazante π^*

2 OM's no enlazantes π^{nb}

¿qué OM's ocupan los 6 e^- ?

2 electrones en π^b enlazante

4 electrones en π^{nb} no enlazantes



¿Orden de Enlace?

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

31

2. Nitratos, NO_3^-

9. Oxoácidos y oxosales de Nitrógeno

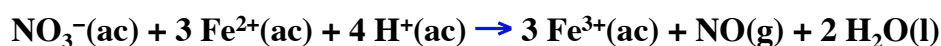
• 3.- Reactividad

▪ a) en medio básico Zn o Al \rightarrow reducen NO_3^- a NH_3



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

– reducción de NO_3^- a NO por Fe^{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 O_2

(*) catión pentaacuonitrosilhierro(I)

32

2. Nitratos, NO_3^-

9. Oxácidos y oxosales de Nitrógeno

• 4.- Descomposición térmica de nitratos

- a) *nitratos alcalinos* → originan O_2



- b) *de metales pesados/ o de transición* → originan O_2 y óxidos de nitrógeno



• 5.- Nitrato amónico, NH_4NO_3

- el más importante
- ~ 80% del HNO_3 → producción NH_4NO_3
- 2006, producción $15 \cdot 10^6$ T/año



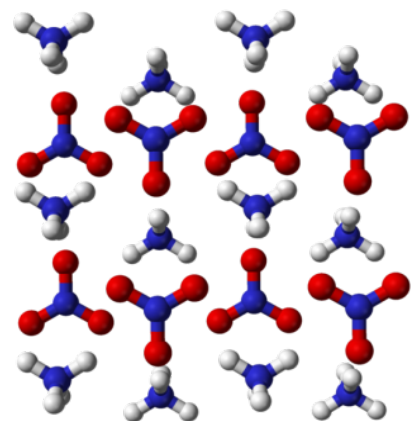
33

2. Nitratos, NO_3^-

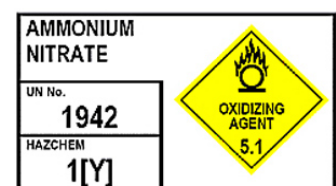
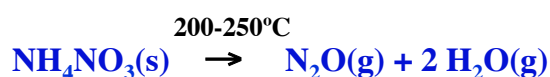
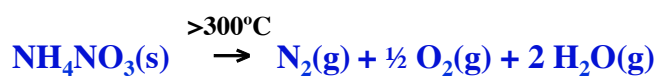
9. Oxácidos y oxosales de Nitrógeno

• 5.- Nitrato amónico, NH_4NO_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
 - NH_4NO_3 explota por encima de 300°C



https://en.wikipedia.org/wiki/Ammonium_nitrate



34

3. Acido nitroso HNO_2

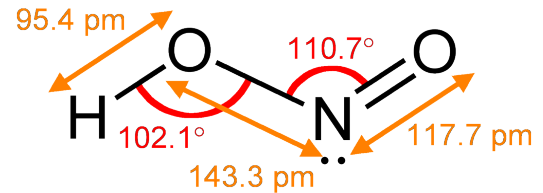
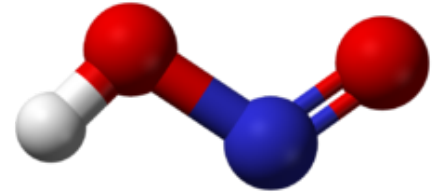
9. Oxácidos y oxosales de Nitrógeno

• 1.- Estado físico y características

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

• 2.- Estructura y enlace

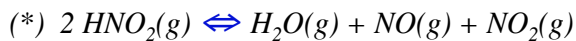
- en fase gas (*parcialmente descompuesto**)
 - ¿magnetismo? molécula *diamagnética*
 - » $\angle \text{ONO} = 111^\circ$
 - enlace NO (terminal)
 - » $d = 1,177 \text{ \AA} \rightarrow \text{OE} = 2$



https://es.wikipedia.org/wiki/Ácido_nitroso

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

- i) añadir a 0°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 HNO_2

9. Oxácidos y oxosales de Nitrógeno

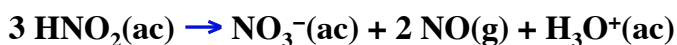
• 3.- Obtención $\text{HNO}_2(\text{ac})$

- ii) disolución pura de HNO_2
 - exenta de sales



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

- i) dismuta apreciablemente incluso a t^a ambiente
 - se forma HNO_3 y “burbujas” de NO



- NO producido reacciona rápidamente con 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:



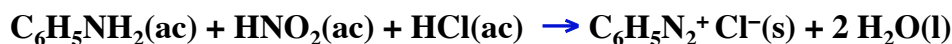
– buen oxidante ; ¿reductor? → débil

– 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, 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 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 NaNO_2 y NH_4NO_2

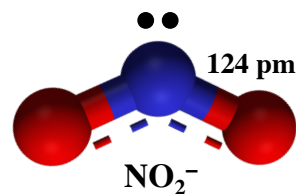
▪ e) aplicaciones

– 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
NO_2^-/NO	- 0,46
$\text{NO}_2^-/\text{N}_2\text{O}$	+ 0,15

Estructura y enlace del ión NO_2^-

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

38

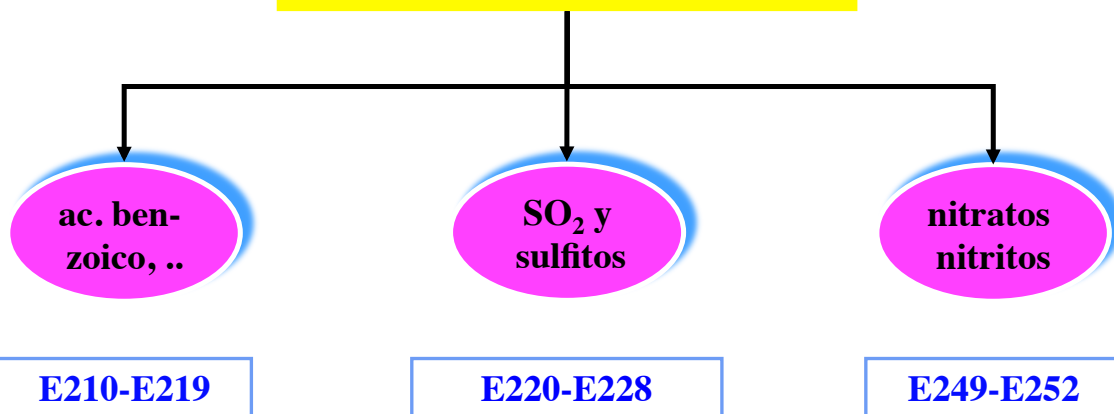


Facultat
de Química

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 canceríg.
- 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)**

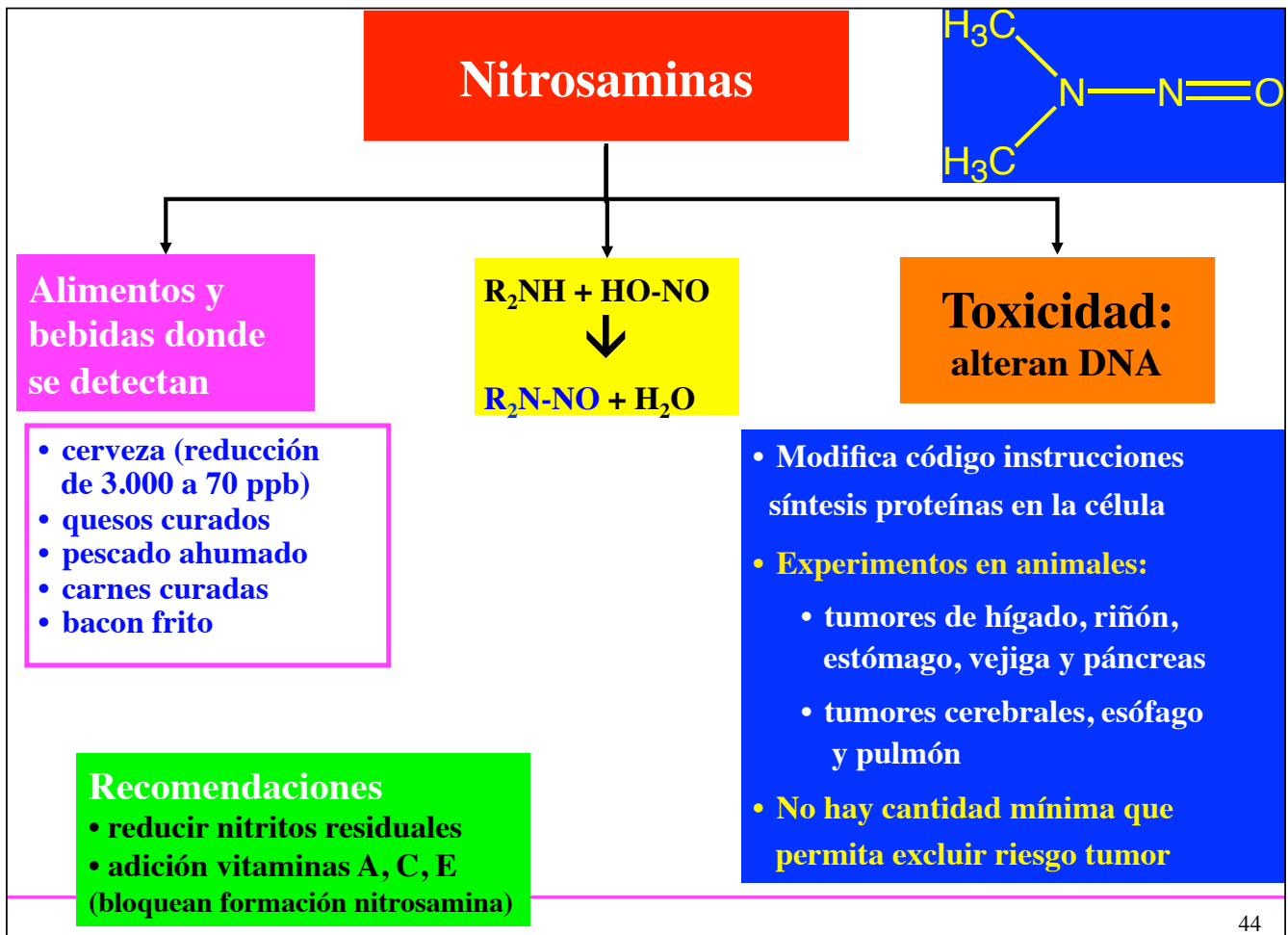
– los graves riesgos que entrañan los nitritos y nitratos para la salud...

» *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⁽¹⁾*(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/

56