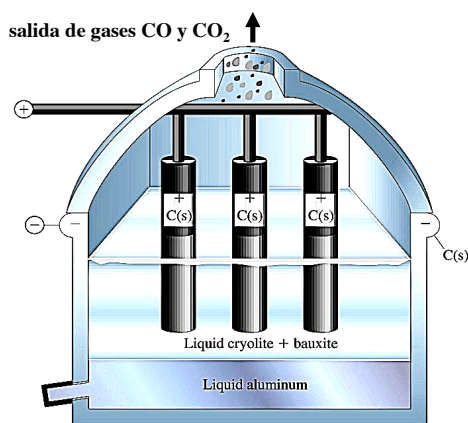




Tema 4: Metales del grupo 13



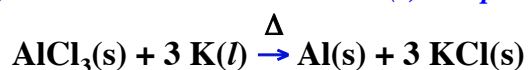
(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

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

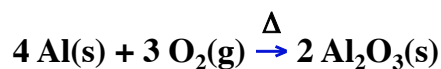
Ejercicios Tema 4. Metales del grupo 13

1.- Escribe las ecuaciones químicas ajustadas para las siguientes reacciones:

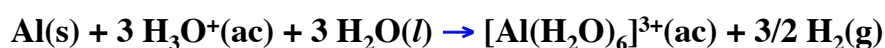
a) calentar cloruro de aluminio (s) con potasio (l)



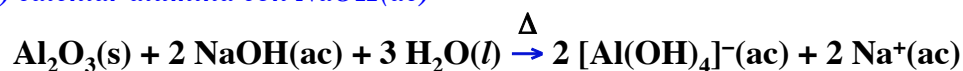
b) calentar aluminio metálico con dióxígeno (g)



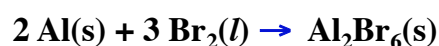
c) aluminio metálico en medio ácido



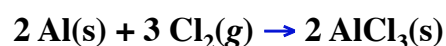
d) calentar alúmina con NaOH(ac)



e) aluminio metálico con bromo (l)



f) pasar una corriente de cloro (g) sobre aluminio metálico



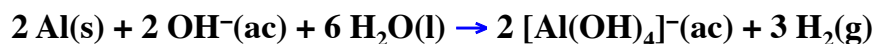
Ejercicios Tema 4. Metales del grupo 13

1.- Escribe las ecuaciones químicas ajustadas para las siguientes reacciones:

g) hidróxido de aluminio con NaOH(ac)



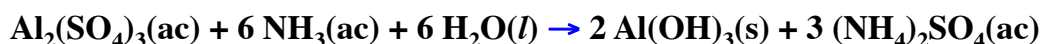
h) aluminio (s) con una disolución acuosa de NaOH



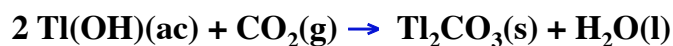
i) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{ac}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow$



j) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{ac}) + \text{NH}_3(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow$



k) pasar una corriente de dióxido de carbono por una disolución de hidróxido de talio(I)



Ejercicios Tema 4. Metales del grupo 13

2.- Explica con detalle la obtención electroquímica del aluminio atendiendo a los siguientes aspectos: a) justifica por qué la electrolisis de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, en estado fundido, no sería viable, ¿cómo lo resolvieron Hall y Héroult? ¿electrolito utilizado? b) escribe las semirreacciones que ocurren en el cátodo y ánodo de la celda electrolítica ¿por qué el ánodo se consume?

Datos.- Puntos de fusión (°C): $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2030$; $\text{Al} = 660$.

• Solución:

■ a) p.f. del Al_2O_3 extremadamente elevado (2030°C)

– además el fundido conduce mal la electricidad (enlace Al–O con fuerte componente covalente; red covalente–polarizada)

– electrolisis en estado fundido → no viable

– electrolito → alúmina disuelta (15%) en criolita (Na_3AlF_6) a 950°C [+ 10% CaF_2 (fundente)]

– el fundido conduce la electricidad → paso clave encontrado por Hall y Héroult

■ b) celda electrolítica: $t = 950^\circ\text{C}$

Ejercicios Tema 4. Metales del grupo 13

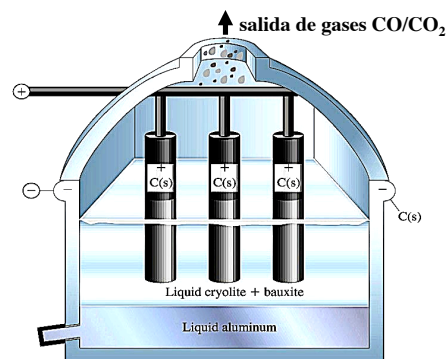
2.- Explica con detalle la obtención electroquímica del aluminio atendiendo a los siguientes aspectos: a) ... b) escribe las semirreacciones que ocurren en el cátodo y ánodo de la celda electrolítica ¿por qué el ánodo se consume?

Datos.- Puntos de fusión ($^{\circ}\text{C}$): $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2030$; $\text{Al} = 660$.

• **Solución:**

■ b) celda electrolítica: $t = 950^{\circ}\text{C}$

- **cátodo** → recubrimiento de C de la cuba de acero
- **ánodo** → grafito (se consume)
- **en el cátodo** → Al(l)
- **en el ánodo se forma oxígeno “naciente” y éste oxígeno reacciona con el grafito formando CO (y algo de CO_2)**
- **cátodo:** $\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al(l)}$
- **ánodo:** $\text{O}^{2-} + \text{C(s)} \rightarrow \text{CO(g)} + 2 \text{e}^-$
- **Aluminio (l) más denso que electrolito** → se recoge en el fondo de la cuba



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

Ejercicios Tema 4. Metales del grupo 13

3.- Escribe la reacción ajustada correspondiente a la 1^a etapa de la hidrólisis de $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y explica razonadamente la siguiente secuencia en los valores de pK_a de los acuaiones del grupo 13 $\text{pK}_a [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$: $\text{Al} = 5$, $\text{Ga} = 3$, $\text{In} = 4$, $\text{Tl} = 1$

Densidad de carga ($\text{C}\cdot\text{mm}^{-3}$)	Al^{3+}	Ga^{3+}	In^{3+}	Tl^{3+}
	364	261	138	105

• **Solución:**

- $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}(\text{ac}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac})$; $\text{pK}_{a1} = 5,0$
- **Cuanto mayor sea el poder polarizante del ión M^{3+} , mayor será la acidez.**
- **Aunque la densidad de carga del ión M^{3+} disminuye al descender en el grupo (debido al aumento del radio iónico),**
 - **el poder polarizante aumenta de aluminio a galio debido a la configuración $3d^{10}$ del galio**
 - **y lo mismo ocurre al pasar de In al Tl debido a los electrones $4f$ del Talio**
 - Al^{3+} : $[\text{Ne}]$; Ga^{3+} : $[\text{Ar}] 3d^{10}$;
 - In^{3+} : $[\text{Kr}] 4d^{10}$; Tl^{3+} : $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10}$

Ejercicios Tema 4. Metales del grupo 13

- 4.- a) La fórmula del mineral flogopita es $\text{KMg}_x[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$; determina el valor de x .
 b) Cuando las sales de Ga(III) se disuelven en agua inicialmente se forma el ión $[\text{Ga}(\text{OH})_2]^{3+}(\text{ac})$, pero poco a poco se forma un precipitado blanco de $\text{GaO}(\text{OH})$; escribe la correspondiente reacción ajustada.

• Solución: a)

- cargas positivas = cargas negativas
- cargas positivas = $1 + 2 \cdot x + 3 + 3 \cdot 4 = 16 + 2 \cdot x$
- cargas negativas = $2 \cdot 10 + 2 = 22$; $16 + 2 \cdot x = 22 \rightarrow x = 3$
- $x = 3$

• b)



7

Ejercicios Tema 4. Metales del grupo 13

- 5.- Del análisis comparado de los puntos de fusión de los compuestos del galio que se indican en la tabla, explica razonadamente el tipo de enlace y de compuesto que forma el galio en sus trihaluros y en su óxido.

p. f. (°C) de compuestos de galio

GaF_3	GaCl_3	GaBr_3	GaI_3	Ga_2O_3
+ 950°	+ 78°	+ 122°	+212°	+1807°

• Solución:

- El Ga^{3+} es un catión muy polarizante y con los haluros polarizables, Cl^- , Br^- y I^- , forma compuestos moleculares como indica el bajo p. f. del GaCl_3 , donde el enlace es esencialmente covalente
 - carácter covalente del enlace aumenta de $\text{Cl}^- \rightarrow \text{I}^-$ (I^- es el más polarizable)
 - p. f. aumenta de GaCl_3 a GaI_3 , ya que las fuerzas intermoleculares (London) aumentan con la masa molecular
- el fluoruro, el anión menos polarizable, presenta alto p. f. $\rightarrow$ compuesto esencialmente iónico
- el anión óxido es más polarizable que el fluoruro, y el enlace tendrá una fuerte componente covalente
 - tipo de compuesto $\rightarrow$ red covalente–polarizada

8

Ejercicios Tema 4. Metales del grupo 13

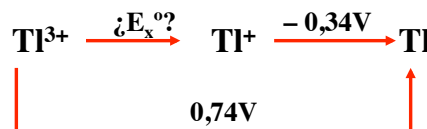
6.- A partir de los datos de potenciales redox que se indican: a) calcula $E^{\circ}[\text{Ti}^{3+}(\text{ac})/\text{Ti}^{+}(\text{ac})]$ en medio ácido, b) calcula ΔG° y la constante de equilibrio, a 298 K, para la siguiente reacción en medio ácido:



Datos.- $E^{\circ}(V)$: $[Tl^{3+}(ac)/Tl(s)] = 0,74$; $[Tl^{+}(ac)/Tl(s)] = -0,34$;

$$F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}; R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

• **Solución:**

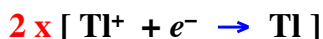


- $$\blacksquare \text{ a) } -3 \cdot \mathcal{F} \cdot (0,74) = -2 \cdot \mathcal{F} \cdot E_x^0 + [-1 \cdot \mathcal{F} \cdot (-0,34)];$$

- $2 \cdot E_v^0 = 3 \cdot 0,74 + 0,34;$

- $E_v^0 = 2,56/2 = 1,28 \text{ V}$

- **b1) cálculo de ΔG^0**



■ $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = -0,34 - 1,28 = -1,62 \text{ V}$

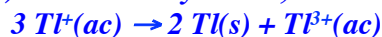
- $\Delta G_r^0 = -n \cdot F \cdot \Delta E^0$; $n = 2$

- $\Delta G_r^0 = -2 \cdot 96485 \cdot (-1,62) = + 312611,4 \text{ J}$

- $\Delta G_r^0 = + 312,6114 \text{ kJ}$

Ejercicios Tema 4. Metales del grupo 13

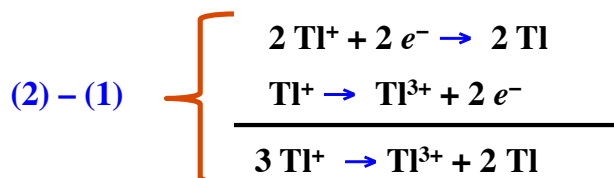
6.- b) calcula ΔG° y la, a 298 K, para la siguiente reacción en medio ácido:



Datos.- $E^{\circ}(V)$ a $pH = 0$: $[Tl^{3+}(ac)/Tl(s)] = 0,74$; $[Tl^{+}(ac)/Tl(s)] = -0,34$;

$$F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}; R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

- **b1) cálculo *alternativo* de ΔG° :**



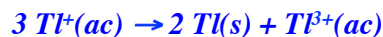
$$\Delta G_r^0 = \Delta G_2^0 - \Delta G_1^0 = 2 \cdot F \cdot 0,34 - [-2 \cdot F \cdot (1,28)]$$

- $\Delta G_r^0 = 2 \cdot 96485 \cdot (0,34 + 1,28) = + 312611,4 \text{ J}$

- $\Delta G_r^0 = + 312,6114 \text{ kJ}$

Ejercicios Tema 4. Metales del grupo 13

6.- b) calcula ΔG° y la constante de equilibrio, a 298 K, para la siguiente reacción en medio ácido:



Datos.- $E^\circ(\text{V})$ a $\text{pH} = 0$: $[\text{TF}^+(\text{ac})/\text{Tl}(\text{s})] = 0,74$; $[\text{Tl}^+(\text{ac})/\text{Tl}(\text{s})] = -0,34$;

$\mathcal{F} = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$; $R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

■ b2) cálculo de la constante de equilibrio:

- $\Delta G_r^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K$
- $\ln K = -\Delta G_r^\circ / R \cdot T = -312611,4 / (8,3145 \cdot 298)$
- $\ln K = -126,1689$
- $K = 1,61 \cdot 10^{-55}$
- en medio ácido, el Tl^+ es muy estable y no dismuta.

Ejercicios Tema 4. Metales del grupo 13

7.- El dicloruro de galio, GaCl_2 , es un compuesto diamagnético que en disolución es un electrolito 1:1 y que contiene un catión simple y un tetracloroanión. Sugiere una formulación adecuada para éste compuesto (concreta estados de oxidación).

• Solución:

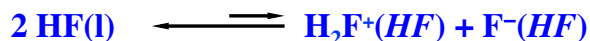
- diamagnético $\rightarrow$ no puede ser $\text{Ga}(\text{II})$ [$\text{Ga}^{\text{II}} : (\text{Ar})3\text{d}^{10} 4\text{s}^1$]
- E.O.'s del Ga $\rightarrow +1$ y $+3$
- electrolito 1:1 $\rightarrow$ 2 iones en disolución
 - un catión simple Ga^{n+}
 - un tetracloroanión $[\text{GaCl}_4]^{n-}$
- compuesto más probable:
 - $\text{Ga}^+[\text{GaCl}_4]^-$
 - tetraclorogalato(III) de galio(I)

Ejercicios Tema 4. Metales del grupo 13

8.- Escribe las correspondientes reacciones ajustadas y, utilizando el concepto ácido-base apropiado, sugiere una explicación para las siguientes observaciones: a) el AlF_3 es casi insoluble en HF(l) puro, pero se disuelve si al HF(l) se le adiciona KF(s) ; b) si se pasa $\text{BF}_3(\text{g})$ por esta última disolución se origina la precipitación del AlF_3 .

• **Solución:**

- a) HF(l) está poco ionizado:



– la adición de KF aumenta la concentración de la base F^- y ...

– permite solubilizar el AlF_3 (ácido de Lewis) formando la especie compleja AlF_6^{3-}



- b) $3 \text{BF}_3(\text{g}) + \text{AlF}_6^{3-}(\text{HF}) \rightarrow 3 \text{BF}_4^-(\text{HF}) + \text{AlF}_3(\text{s})$

– BF_3 es un ácido de Lewis, aceptor de F^-

– BF_3 compite con AlF_3 por el F^-

» BF_3 es un ácido de Lewis más fuerte que AlF_3

13

Ejercicios Tema 4. Metales del grupo 13



Facultat
de Química

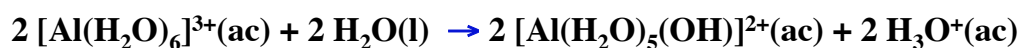
Ejercicios adicionales

Ejercicios Tema 4. Metales del grupo 13

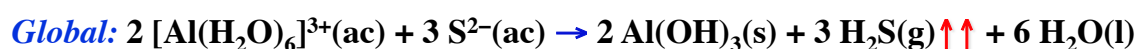
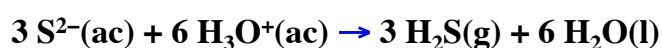
9.- Cuando el sulfuro de aluminio, Al_2S_3 , está húmedo desprende un olor a huevos podridos. Sugiere una explicación y escribe la correspondiente reacción ajustada.

• **Solución:**

- hidrólisis ácida del catión aluminio origina la formación de H_2S responsable del mal olor



(...)



Ejercicios Tema 4. Metales del grupo 13

10.- El talio forma un seleniuro de fórmula TlSe , a) ¿cuál es el estado de oxidación aparente del talio?, b) ¿cuál es la formulación más probable para éste compuesto? (concreta estados de oxidación).

• **Solución:**

- a) E.O. aparente del talio +2

- b) E.O.'s del Tl $\rightarrow +1$ y +3

– compuesto más probable:



Ejercicios Tema 4. Metales del grupo 13

11.- El proceso termita corresponde a la reacción:



A partir de los datos que se indican, calcula la entalpía de reacción para dicho proceso,

ΔH_r° , y comenta la importancia de éste valor respecto a $\Delta H_{\text{fus}}(\text{Fe}) = 13,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Datos.- $\Delta H_f^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$: $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) = -1675,7$; $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) = -824,2$.

• **Solución:**

- $\Delta H_r^\circ = -1675,7 - (-824,2) = -851,5 \text{ kJ}$
- $\Delta H_{\text{fus}}(\text{Fe})$ es mucho menor que ΔH_r° ,
– se desprende suficiente energía para fundir los 2 moles de Fe formado

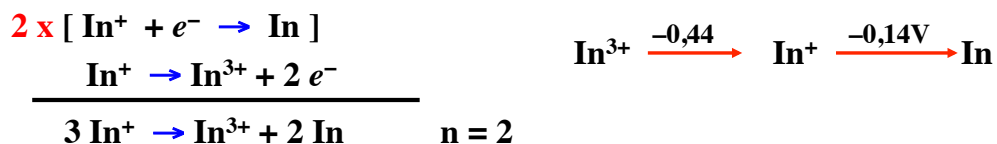
17

Ejercicios Tema 4. Metales del grupo 13

12.- Teniendo en cuenta los potenciales redox estándar $E^\circ[\text{In}^{3+}/\text{In}^+] = -0,44 \text{ V}$ y $E^\circ[\text{In}^+/\text{In}] = -0,14 \text{ V}$, analiza con detalle si la dismutación del catión $\text{In}^+(\text{ac})$, es o no espontánea, determinando para ello ΔG° para el proceso de dismutación, así como la correspondiente constante de equilibrio.

Datos.- $\mathcal{F} = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$; $R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

• **Solución:**



- $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = -0,14 - (-0,44) = 0,30 \text{ V}$
- $\Delta G_r^\circ = -n \cdot \mathcal{F} \cdot \Delta E^\circ = -2 \cdot 96485 \cdot (0,30) = -57891 \text{ J}$
- $\Delta G_r^\circ = -57891 \text{ J}$
- $\Delta G_r^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K$; $\ln K = -\Delta G_r^\circ / R \cdot T = +57891 / (8,3145 \cdot 298) = 23,3646$
- $K = 1,403 \cdot 10^{10}$
- En medio ácido, el In^+ no es estable y dismuta

18

Ejercicios Tema 4. Metales del grupo 13

13.- La mena más importante del aluminio es la bauxita, que además de óxido de aluminio contiene óxido de hierro(III). Explica el proceso Bayer de obtención, a partir de la bauxita, de alúmina pura, adecuada para la obtención electroquímica del aluminio, escribiendo las correspondientes reacciones ajustadas.

• **Solución:**

■ **Fundamento:**

- Al_2O_3 óxido anfótero $\rightarrow$ se disuelve en $\text{NaOH} \rightarrow [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$
- $\text{SiO}_2 \rightarrow$ óxido ácido $\rightarrow$ en medio básico formará silicatos insolubles
- Fe_2O_3 óxido esencialmente básico $\rightarrow$ no se disuelve en medio básico

■ **Proceso**

- 1) digestión en medio básico, caliente y a presión
 - » $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2 \text{OH}^-(\text{ac}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \xrightarrow{\Delta} 2 [\text{Al}(\text{OH})_4]^- (\text{ac})$
- 2) materiales insolubles, especialmente $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow$ se eliminan por filtración
 - » en forma de lodos rojos, altamente contaminantes por su elevada basicidad

19

Ejercicios Tema 4. Metales del grupo 13

13.- La mena más importante del aluminio es la bauxita, que además de óxido de aluminio contiene óxido de hierro(III). Explica el proceso Bayer de obtención, a partir de la bauxita, de alúmina pura, adecuada para la obtención electroquímica del aluminio, escribiendo las correspondientes reacciones ajustadas.

• **Solución:**

■ **Proceso**

- 3) se enfría la disolución y se pasa corriente de CO_2 [sin que llegue a precipitar $\text{Al}(\text{OH})_3$]
 - » inducir cristalización del óxido trihidratado con cristales de *gibbsita*
 - » impurezas solubles quedan en disolución
 - » $2 [\text{Al}(\text{OH})_4]^- (\text{ac}) \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2 \text{OH}^-(\text{ac})$
- 4) obtención del óxido anhidro $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
 - » calcinar óxido hidratado en horno rotatorio [1250°C ; menor $t^a \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (tiende a absorber agua)]
 - » $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \xrightarrow{\Delta} \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

20

Ejercicios Tema 4. Metales del grupo 13

14.- Del análisis comparado de los puntos de fusión de los compuestos del aluminio que se indican en la tabla, explica razonadamente el tipo de enlace y de compuesto que forma el aluminio en sus trihaluros y en su óxido.

<i>p. f. (°C) de compuestos de aluminio</i>				
AlF_3	$AlCl_3$	$AlBr_3$	AlI_3	Al_2O_3
1290°	180°(sub)	98°	189°	2030°

• **Solución:**

- El Al^{3+} es un catión muy polarizante y con los haluros más polarizables, Br^- y I^- , forma compuestos moleculares de bajo p. f. , donde el enlace es esencialmente covalente
 - el p. f. aumenta de $AlBr_3$ a AlI_3 , ya que las fuerzas intermoleculares aumentan con la masa molecular; de hecho, ambos haluros son especies dimeras Al_2X_6 .
- El fluoruro, el anión menos polarizable, presenta alto p. f. indicando que el compuesto es esencialmente iónico

Ejercicios Tema 4. Metales del grupo 13

14.- Del análisis comparado de los puntos de fusión de los compuestos del aluminio que se indican en la tabla, explica razonadamente el tipo de enlace y de compuesto que forma el aluminio en sus trihaluros y en su óxido.

<i>p. f. (°C) de compuestos de aluminio</i>				
AlF_3	$AlCl_3$	$AlBr_3$	AlI_3	Al_2O_3
1290°	180°(sub)	98°	189°	2030°

• **Solución:**

- Por otro lado, en el $AlCl_3$ el p. f. relativamente bajo indica que no es un compuesto iónico; el enlace es de tipo intermedio (covalente-polarizado),
 - no es una sustancia molecular (pero “casi–”) y de hecho presenta una estructura en capas
- El anión óxido es más polarizable que el fluoruro, y el enlace tendrá una fuerte componente covalente (covalente–polarizado)
 - y de hecho el Al_2O_3 es anfótero y en estado fundido es mal conductor de la electricidad.