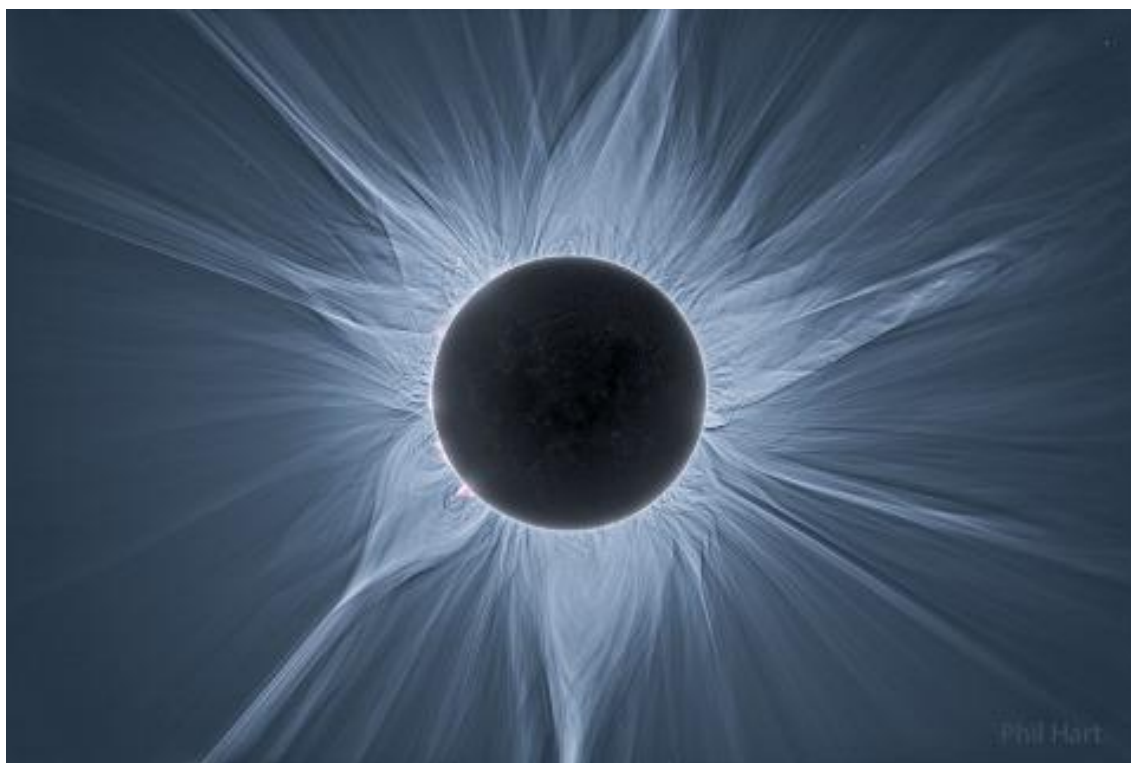




Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

FACULTY
OF SCIENCE
AND TECHNOLOGY
UNIVERSITY
OF THE BASQUE
COUNTRY



Química Inorgánica I

Problemas de examen resueltos.

Juan M. Gutiérrez-Zorrilla

Beñat Artetxe

Departamento de Química Orgánica e Inorgánica. UPV/EHU

2024

Problemas puzle 2023-2024

Química Inorgánica-I

Tema 1B. El núcleo

1. Potassium consists of three isotopes (potassium-39, potassium-40, and potassium-41). Potassium-40 is the least abundant, and it is radioactive, decaying to argon-40, a stable, nonradioactive isotope, by the emission of a β particle with a half-life of precisely 1.248×10^9 yr. Thus the ratio of potassium-40 to argon-40 in any potassium-40-containing material can be used to date the sample. In 1952, fragments of an early hominid, *Meganthropus*, were discovered near Modjokerto in Java. The bone fragments were lying on volcanic rock that was believed to be the same age as the bones. Potassium-argon dating on samples of the volcanic material showed that the argon-40-to-potassium-40 molar ratio was 0.00281:1.
- How old were the rock fragments? Could the bones also be the same age?
 - Could radiocarbon dating have been used to date the fragments?
 - Escriba las reacciones de desintegración del potasio-40!

	Isótopos principales		Desintegración	
	abundancia	t _{1/2}	modo	producto
³⁹ K	93.3%	estable		
⁴⁰ K	0.0120%	1.248 × 10 ⁹ y	β^- (89.28%)	⁴⁰ Ca
			ϵ (10.72%)	⁴⁰ Ar
			β^+ (0.001%)	⁴⁰ Ar
⁴¹ K	6.73%	estable		

⁴⁰K: 39.96399817(6) u

a.

Edad de la roca volcánica

$$\lambda = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}} = \frac{0.6931}{1.248 \times 10^9 \text{ a}} = 5.554 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$$

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\lambda t = \ln \frac{1 - \frac{0.00281}{0.1072}}{1} = -5.554 \times 10^{-10} \cdot t = -0.026565$$
$$t = -\frac{0.026565}{-5.554 \times 10^{-10}} = 47.825 \times 10^6 \text{ a}$$

Teniendo en cuenta que los primeros Hominidae (<https://en.wikipedia.org/wiki/Hominidae>) aparecieron hace $18 \cdot 10^6$ años y que los restos del *Meganthropus* de Modjokerto tienen una edad de $1.46\text{--}1.49 \cdot 10^6$ años [Morwood, M. J., et al., Revised age for Mojokerto 1, an early *Homo erectus* cranium from East Java, Indonesia. *Australian Archeology*, 2003, 57, 1-4. DOI: 10.1080/03122417.2003.11681757.], podemos afirmar que los huesos son más modernos que la roca donde se supone que se encontró.

b. Datación por radiocarbono

[Olsson, I. U., RADIOCARBON DATING HISTORY: EARLY DAYS, QUESTIONS, AND PROBLEMS MET. *RADIOCARBON*, 2009, 51, 1-43; https://en.wikipedia.org/wiki/Radiocarbon_dating]

The method was developed in the late 1940s at the University of Chicago by Willard Libby. It is based on the fact that radiocarbon (¹⁴C) is constantly being created in the Earth's atmosphere by the interaction of cosmic rays with atmospheric nitrogen. The resulting ¹⁴C combines with atmospheric oxygen to form radioactive carbon dioxide, which is incorporated into plants by photosynthesis; animals then acquire ¹⁴C by eating the plants. When the animal or plant dies, it stops exchanging carbon with its environment, and thereafter the amount of ¹⁴C it contains begins to decrease as the ¹⁴C undergoes radioactive decay. Measuring the proportion of ¹⁴C in a sample from a dead plant or animal, such as a piece of wood or a fragment of bone, provides information that can be used to calculate when the animal or plant died. The older a sample is, the less ¹⁴C there is to be detected, and because the half-life of ¹⁴C (the period of time after which half of a given

sample will have decayed) is about 5730 years, the oldest dates that can be reliably measured by this process date to approximately 50 000 years ago (in this interval about 99.8% of the ^{14}C will have decayed), although special preparation methods occasionally make an accurate analysis of older samples possible. In 1960, Libby received the Nobel Prize in Chemistry for his work.

Teniendo en cuenta que al cabo de 50000 años solo queda el 0.2 % de ^{14}C , esta técnica no se puede emplear para determinar la edad de los huesos del Meganthropus de Java.

All radioisotope dating methods are based on measuring either the radiation (as in ^{14}C dating) or the relative amounts of isotopes that are part of a decay chain. Eventually, the amount of a radioisotope drops to negligible levels. The isotope is not useful for dating items older than the time it takes for this to happen.

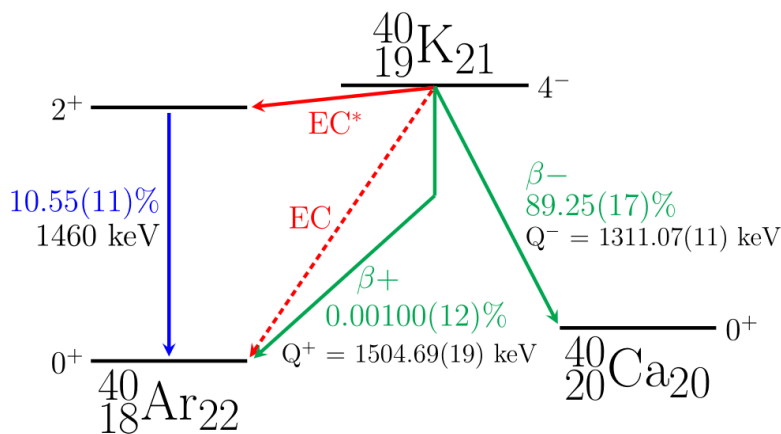
How long this takes depends on:

- half-life
- initial activity

If we try to date very young objects, not enough decay has occurred to distinguish the decrease from natural variability in isotopic composition. For ^{14}C , the useful range is about 200–60 000 y (1 –10 times the 30 half-life).

c.

Reacciones de desintegración del ^{40}K [Stukel eM., t al., A novel experimental system for the KDK measurement of the ^{40}K decay scheme relevant for rare event searches. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research*, 2021, A 1012, 165593. DOI: 10.1016/j.nima.2021.165593]



Formación de ^{40}Ar :

emisión de positrones: $^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ar} + e^+ + \nu_e$

captura electrónica: $^{40}\text{K} + e^- \rightarrow ^{40}\text{Ar} + \nu_e$

Formación de ^{40}Ca :

emisión de electrones: $^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ca} + e^- + \bar{\nu}_e$

2. A. You have two samples of radioactive material. At $t = 0$, sample A contains a large number of nuclei that have a half-life of 10 minutes, while sample B contains exactly the same number of a different kind of nuclei, which have a half-life of 40 minutes. (a) In which sample is the rate at which the nuclei decay larger, at $t = 0$? Briefly justify your answer. Find the ratio of the number of nuclei that have decayed in sample A to the number that have decayed in sample B after (b) $t = 40$ minutes, (c) $t = 1$ year (feel free to make a reasonable approximation in part (c)).
- B. Modern human activities have altered the ratio of carbon-14 to carbon-12 in the atmosphere. A good example of this is the burning of fossil fuels, which contain carbon that is millions of years old. The half-life of carbon-14 is about 5700 years, while carbon-12 is stable. Based on this information, has all of our burning of fossil fuels increased or decreased the carbon-14 to carbon-12 ratio in the atmosphere? Explain your answer.

A.
a.

	A	B
$t = 0$	N_0	N_0
$t_{1/2}$	10 min	40 min
λ	0.0693 min^{-1}	0.01733 min^{-1}
$v = \lambda N; v_0 = \lambda N_0$	$0.0693N_0$	$0.01733N_0$

La velocidad de desintegración de A es 4 veces la de B

$$N = N_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

$$N_A = N_0 \cdot e^{-\lambda(A)t}$$

$$N_B = N_0 \cdot e^{-\lambda(B)t}$$

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{N_0 \cdot e^{-\lambda(A)t}}{N_0 \cdot e^{-\lambda(B)t}} = e^{\lambda(B)t - \lambda(A)t} = e^{t[\lambda(B) - \lambda(A)]}$$

40 min

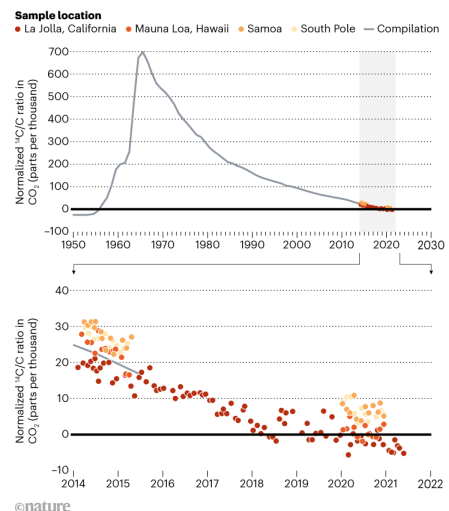
$$\frac{N_A}{N_B} = e^{40[0.01733 - 0.0693]} = e^{-2.079} = 0.125$$

1 año = 525600 min

$$\frac{N_A}{N_B} = e^{525600[0.01733 - 0.0693]} = e^{-27315} = 0$$

ALTERED CARBON

The proportion of radioactive carbon-14 in atmospheric carbon dioxide is falling below pre-industrial levels. This could have consequences for radiocarbon dating.



B.

Many applications are sensitive to the radiocarbon (^{14}C) content of atmospheric CO_2 , which has varied since 1890 as a result of nuclear weapons testing, fossil fuel emissions, and CO_2 cycling between atmospheric, oceanic, and terrestrial carbon reservoirs. Over this century, the ratio $^{14}\text{C}/\text{C}$ in atmospheric CO_2 ($\Delta^{14}\text{CO}_2$) will be determined by the amount of fossil fuel combustion, **which decreases $\Delta^{14}\text{CO}_2$ because fossil fuels have lost all ^{14}C from radioactive decay**. Simulations of $\Delta^{14}\text{CO}_2$ using the emission scenarios from the Intergovernmental Panel on Climate Change Fifth Assessment Report, the Representative Concentration Pathways, indicate that ambitious emission reductions could sustain $\Delta^{14}\text{CO}_2$ near the preindustrial level of 0‰ through 2100, whereas “business-as-usual” emissions will reduce $\Delta^{14}\text{CO}_2$ to -250% , equivalent to the depletion expected from over 2,000 y of radioactive decay. Given current emissions trends, fossil fuel emission-driven artificial “aging” of the atmosphere is likely to occur much faster and with a larger magnitude than previously expected. This finding has strong and as yet unrecognized implications for many applications of radiocarbon in various fields, and it implies that radiocarbon dating may no longer provide definitive ages for samples up to 2,000 y old.

Jones, N.; Carbon dating hampered by rising fossil-fuel emissions. *Nature*, 2022 doi: <https://doi.org/10.1038/d41586-022-02057-4>.
Graven, H. D., Impact of fossil fuel emissions on atmospheric radiocarbon and various applications of radiocarbon over this century. *PNAS*, 2015, 112, 9542-9545. doi/10.1073/pnas.1504467112

3. A. A small building has become accidentally contaminated with radioactivity. The longest-lived material in the building is strontium-90, (It is particularly dangerous because it substitutes for calcium in bones.) Assume that the building initially contained 5.00 kg of this substance uniformly distributed throughout the building and that the safe level is defined as less than 10.0 decays/min (to be small in comparison to background radiation). How long will the building be unsafe?
- B. A sealed capsule containing the radiopharmaceutical phosphorus-32, an e⁻ emitter, is implanted into a patient's tumor. The average kinetic energy of the beta particles is 700 keV. The initial activity is 5.22 MBq. Determine the energy absorbed during a 10.0-day period. Assume that the beta particles are completely absorbed within the tumor.

A.

Debemos determinar el número de núcleos de ⁹⁰Sr presentes en todo el edificio

masa(⁹⁰Sr): 89.907727870 u

t_{1/2}(⁹⁰Sr): 28.79 a

$$N_o = \frac{\text{masa}}{A(\text{Sr})} \times N_A = \frac{5000}{89.90772787} \times 6.022 \cdot 10^{23} = 3.349 \cdot 10^{25} \text{ núcleos de } ^{90}\text{Sr}$$

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{28.79} = 0.02408 \text{ a}^{-1} = \frac{\ln 2}{28.79 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 60} = 4.581 \cdot 10^{-8} \text{ min}^{-1}$$

$$A_o = \lambda N_o = 4.581 \cdot 10^{-8} \times 3.349 \cdot 10^{25} = 1.53 \cdot 10^{18} \text{ dpm}$$

$$\frac{A_t}{A_o} = e^{-\lambda t} = \frac{10}{1.53 \cdot 10^{18}} = 6.519 \cdot 10^{-18}$$

$$\ln \frac{A_t}{A_o} = -\lambda t = -39.572$$

$$t = \frac{39.572}{0.02408 \text{ a}^{-1}} = \mathbf{1643 \text{ a}}$$

B.

Debemos conocer t_{1/2} del ³²P

t_{1/2}(³²P): 14.2868 d

masa(³²P): 31.973907643 u

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{14.2868} = 0.0485 \text{ d}^{-1} = \frac{\ln 2}{14.2868 \cdot 24 \cdot 3600} = 5.615 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$N_o = \frac{A_o}{\lambda} = \frac{5.22 \cdot 10^6}{5.615 \cdot 10^{-7}} = 9.296 \cdot 10^{12} \text{ núcleos (t = 0)}$$

Al cabo de 10 días

$$N_t = N_o \cdot e^{-\lambda t} = (9.296 \cdot 10^{12}) \cdot e^{-0.0486 \times 10.0} = 5.718 \cdot 10^{12} \text{ núcleos (t = 10 d)}$$

El número de desintegraciones que han tenido lugar en los 10 d de tratamiento es:

$$N = N_o - N_{10} = 9.296 \cdot 10^{12} - 5.718 \cdot 10^{12} = 3.578 \cdot 10^{12} \text{ desintegraciones (partículas } \beta^-)$$

La energía total absorbida es:

$$E = n^\circ(\beta^-) \cdot \text{energía}(\beta^-) = (3.578 \cdot 10^{12}) \cdot (700 \cdot 10^3 \text{ eV}) \cdot (1.602 \cdot 10^{-19}) = \mathbf{0.401 \text{ J}}$$

<https://en.wikipedia.org/wiki/Strontium-90>

TOXICOLOGICAL PROFILE FOR STRONTIUM (PDF), Agency for Toxic Substances and Disease Registry, April 2004.

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

Calcule la radiactividad de un cuerpo humano que pesa 70 kg (o 50 kg)

Isotopes of...

$$A_o = \lambda N_o$$

isotopos radiactivos	%	g isotopo radiactivo	PA	No	t1/2 (a)	lambda (s-1)	A (Bq)
70 kg							0
K-40	0.012	1.68E-02	39.964	2.53152E+20	1.25E+09	1.76E-17	4.45E+03
C-14	1.00E-12	1.26E-08	14.00324	5.41855E+14	5730	3.84E-12	2.08E+03
Rb-87	27.8	8.95E-02	86.90918	6.20263E+20	4.97E+10	4.42E-19	2.74E+02
Mo-100	9.74	8.86E-04	99.90747	5.34248E+18	8.50E+10	2.59E-19	1.38E+00
La-138	0.089	8.54E-05	137.9071	3.72703E+17	1.02E+11	2.15E-19	8.03E-02
Ca-40	0.187	1.83E+00	39.96259	2.76156E+22	6.40E+19	3.43E-28	9.48E-06
Zr-96	2.8	1.18E-02	95.90828	7.384E+19	2.00E+19	1.10E-27	8.11E-08
V-50	0.25	4.55E-05	49.94716	5.48582E+17	2.71E+17	8.11E-26	4.45E-08
Cd-116	7.51	3.79E-03	115.9048	1.96657E+19	2.80E+19	7.85E-28	1.54E-08
Se-82	8.82	1.17E-03	81.9167	8.6236E+18	9.39E+19	2.34E-28	2.02E-09
Te-130	34.1	2.86E-03	129.9062	1.32784E+19	8.20E+20	2.68E-29	3.56E-10
Ba-128	0.11	2.39E-05	127.9084	1.12381E+17	1.60E+21	1.37E-29	1.54E-12
Te-128	31.7	2.66E-03	127.9045	1.2537E+19	2.20E+24	9.99E-33	1.25E-13
							6.80E+03
50 kg							0
K-40	0.012	0.012	39.964	1.80823E+20	1.25E+09	1.76E-17	3.18E+03
C-14	1.00E-12	9E-09	14.00324	3.87039E+14	5730	3.84E-12	1.48E+03
Rb-87	27.8	0.06394	86.90918	4.43045E+20	4.97E+10	4.42E-19	1.96E+02
Mo-100	9.74	0.000633	99.90747	3.81606E+18	8.50E+10	2.59E-19	9.87E-01
La-138	0.089	6.1E-05	137.9071	2.66216E+17	1.02E+11	2.15E-19	5.74E-02
Ca-40	0.187	1.309	39.96259	1.97254E+22	6.40E+19	3.43E-28	6.77E-06
Zr-96	2.8	0.0084	95.90828	5.27429E+19	2.00E+19	1.10E-27	5.80E-08
V-50	0.25	3.25E-05	49.94716	3.91844E+17	2.71E+17	8.11E-26	3.18E-08
Cd-116	7.51	0.002704	115.9048	1.40469E+19	2.80E+19	7.85E-28	1.10E-08
Se-82	8.82	0.000838	81.9167	6.15971E+18	9.39E+19	2.34E-28	1.44E-09
Te-130	34.1	0.002046	129.9062	9.48454E+18	8.20E+20	2.68E-29	2.54E-10
Ba-128	0.11	1.71E-05	127.9084	8.02724E+16	1.60E+21	1.37E-29	1.10E-12
Te-128	31.7	0.001902	127.9045	8.955E+18	2.20E+24	9.99E-33	8.95E-14
							4.86E+3

Emsley, John. *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*. OUP Oxford. 2011. p. 83.

Uthman, Ed. *Elemental Composition of the Human Body*. Archived 2018-12-18 at the Wayback Machine.

https://web.archive.org/web/20181218074109/http://web2.airmail.net/uthman/elements_of_body.html

Después recordó que mientras presenciaba la explosión, pensó en un verso de un texto hindú, el Bhagavad-Guitá:
Si el esplendor de un millar de soles brillasen al unísono en el cielo, sería como el esplendor de la creación...

Sin embargo, otro verso que recordó se le atascó en la mente:

"Ahora me he convertido en La Muerte, Destructor de Mundos."

Instrucciones

Tiempo	Acción
1 ^{er} día	
5 '	Formar <i>grupos base</i> de 3 personas, y etiquetar cada miembro del grupo con 1, 2 y 3

15'	Analizar individualmente el problema que corresponde con su número y realizar un esquema de resolución
30'	Reunión de expertos (los que tienen la misma etiqueta), máximo 5 por grupo, para puesta en común. Preguntar dudas al profesor
2º día	
12' x 3	Reencuentro en el grupo base original donde cada miembro del grupo explica a sus compañeros el problema. Visto bueno del grupo para la entrega de los problemas resueltos
10'	Reflexión final antes de entregar

Objetivos de aprendizaje

1. Dominar conceptos y contenidos del tema 1 mediante el aprendizaje cooperativo enfocado a la resolución de problemas tipo examen
2. Demostrar que la técnica del puzle puede utilizarse en la resolución de problemas complejos (tipo examen)
3. Potenciar el apoyo mutuo entre iguales dentro del aula
4. Fomentar la autonomía en el aprendizaje

Criterios de evaluación

- Excelente (3 p): el problema perfectamente resuelto y adecuadamente explicado y con información bibliográfica
- Mejorable (2 p): el problema bien, pero con explicaciones pobres e incompletas
- Muy mejorable (1 p): el problema incorrecto o carentes de explicación

Problemas DNI 2023-2024

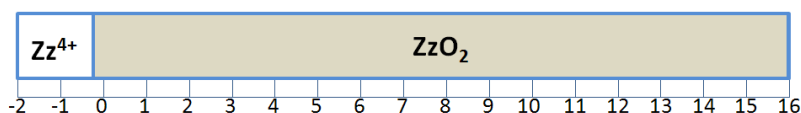
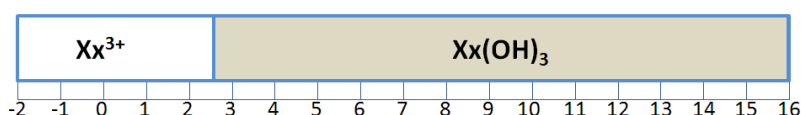
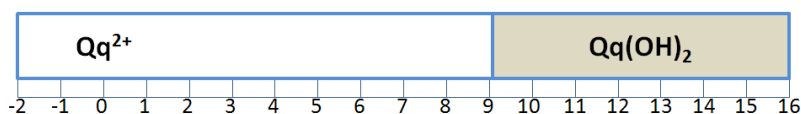
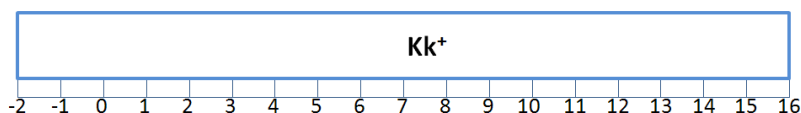
Química Inorgánica-I

Tema 3. Ácido-base

RAZONE TODAS LAS RESPUESTAS

1

Abajo se muestran los diagramas de predominancia ácido-base de algunos cationes desconocidos, los cuales se han establecido mediante valoraciones (para determinar el pH), y medidas de conductividad (para determinar la carga iónica). (a) Clasifique los cationes en cuanto a su acidez; (b) Señale cuál es el catión más ácido; (c) Indique de forma aproximada el pKa de cada catión; (d) Muestre las especies de cada catión que probablemente sean insolubles.



Cationes	z	pH	pKa 1M	pKa 0.1M	categoría
Kk^+	1	>16	>16	>16	No ácido
Qq^{2+}	3	9	$9 + (5.6/2) = 11.8$	$9 - (1/2) + (5.6/2) = 11.3$	MDA / DA
Xx^{3+}	3	2.6	$2.6 + (5.6/3) = 4.5$	$2.6 - (1/3) + (5.6/3) = 4.2$	MODA
Zz^{4+}	4	-0.2	$-0.2 + (5.6/4) = 1.2$	$-0.2 - (1/4) + (5.6/4) = 0.95$	MODA / FA

Cationes no ácidos (NoA): $z^2/r < 0.01$;

Cationes muy débilmente ácidos (MDA): $0.01 < z^2/r < 0.04$;

Cationes débilmente ácidos (DA): $0.04 < z^2/r < 0.10$;

Cationes moderadamente ácidos (MODA): $0.10 < z^2/r < 0.16$;

Cationes fuertemente ácidos (FA): $0.16 < z^2/r < 0.22$;

Cationes muy fuertemente ácidos (MFA): $z^2/r > 0.22$;

$pK_a > 14$

$11.5 < pK_a < 14$

$6 < pK_a < 11.5$

$1 < pK_a < 6$

$-4 < pK_a < 1$

$pK_a < -4$

[G. Wulserg, Inorganic Chemistry, University Science Books, Sausalito, 2000, Chap. 2]

- (a) El catión más ácido es aquel que está más confinado a la izquierda del diagrama de predominancia: Zz^{4+} .
- (b) Muy aproximadamente, de acuerdo con la siguiente ecuación $pH = pK_a - \frac{1}{z} \log[M^{z+}] - \frac{5.6}{z}$, el pKa de cada catión será el pH al cual se convierte predominantemente en un hidróxido u óxido; Kk^+ (>16); Qq^{2+} (+9); Xx^{3+} (+2.6); Zr^{4+} (-0.2).
- (c) Basándose en los pKa estimados con la fórmula:
- $$pK_a = pH + \frac{1}{z} \log[M^{z+}] + \frac{5.6}{z}$$

Kk^+ : No ácido

Qq^{2+} : débilmente ácido

Xx^{3+} : moderadamente ácido.

Zr^{4+} : fuertemente ácido

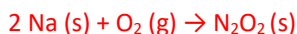
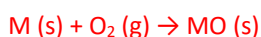
B Explique los hechos que se relatan a continuación:

“Un lingote de un metal se extrae de un contenedor en el que están sumergidos en queroseno varios lingotes del mismo metal.

Si se almacena en keroseno es porque es sensible al aire y/o la humedad, por lo tanto, será un metal alcalino.

Cuando se corta con una navaja, para obtener un pequeño trozo, se observa que las superficies recién cortadas poseen brillo metálico, que se apaga rápidamente en contacto con el aire.

Si se puede cortar con una navaja, es metal es un metal blando, un metal alcalino. Recién cortado tiene brillo metálico, ya que es un metal. Si se pierde el brillo rápidamente es porque reacciona con aire para dar una capa de óxido



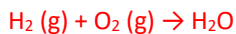
Con la ayuda de unas pinzas se echa con cuidado el trocito recién cortado en una disolución acuosa. El trozo adopta una forma esférica y comienza a moverse por la superficie de la disolución dejando una estela rosa.

Las reacciones de los metales alcalinos en agua son muy exotérmicas, hasta el punto que algunos se funden y adoptan forma esférica. Al quedarse en la superficie del agua, significa que el metal es menos denso que ella, por lo tanto, será el sodio (o litio, pero la reacción de este en agua es mucho más calmada). El que deje un rastro rosa es porque la disolución contiene el indicador fenolftaleína, que vira al rosa en medio básico.



Si se coloca un tubo de ensayo encima siguiendo a la bola se recoge un gas que cuando se acerca a la llama de una vela produce una pequeña explosión que llega a apagar la llama. Finalmente, cuando ha desaparecido por completo el trozo metálico el color de la disolución es rosa intenso.”

El gas que se desprende es hidrógeno que al acercarse al tubo de ensayo que lo contiene a una llama se produce una pequeña explosión debido a la reacción con el oxígeno atmosférico.



<https://www.youtube.com/watch?v=mf9vZ7uLFQA>

<https://www.youtube.com/watch?v=7IT2I3LtINE>

Greenwood, N. N., Earnshaw, A., Chemistry of the elements. 2ª Ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997.

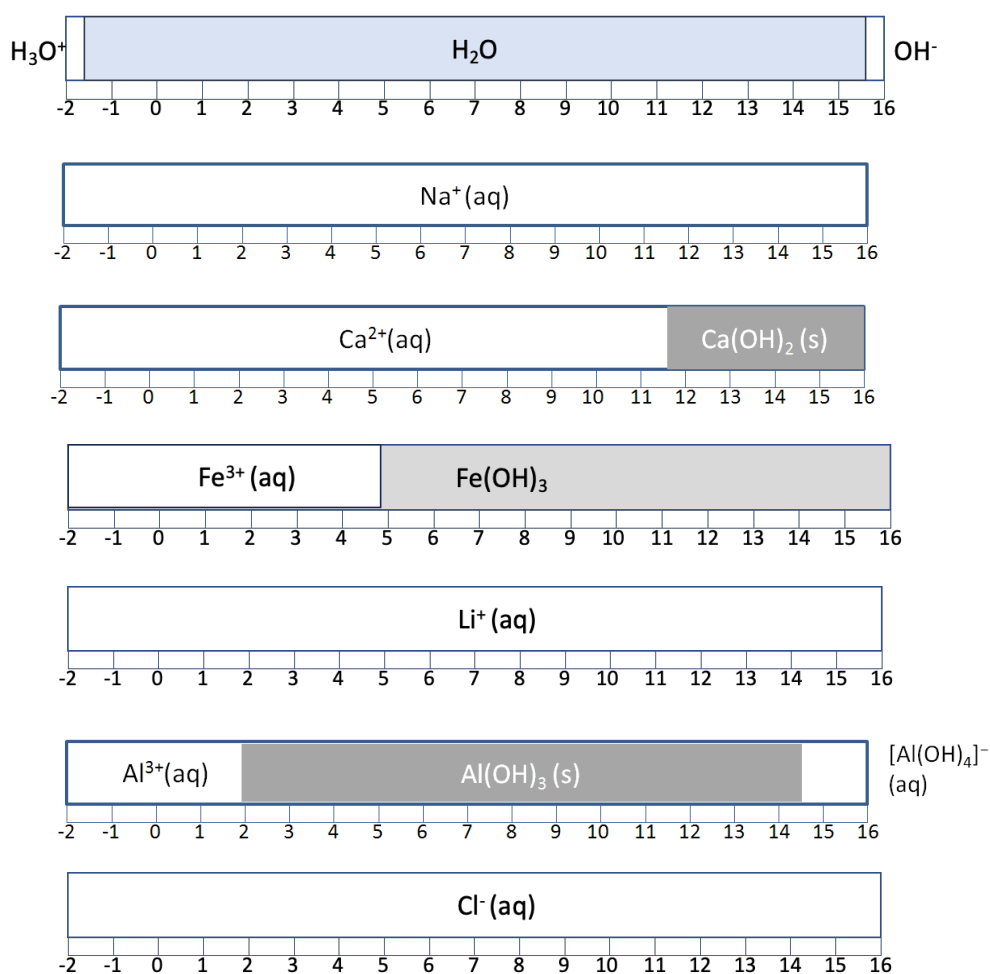
2

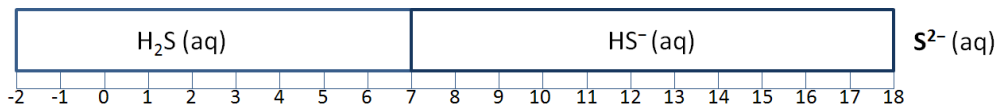
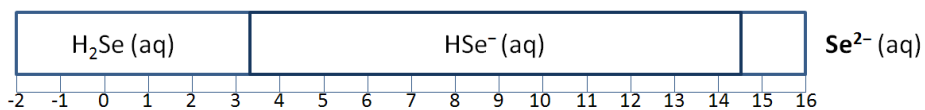
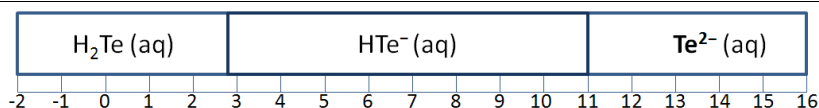
Liste un posible producto cuando 1 mol de sólidos conteniendo cada uno de los siguientes iones o sustancias es mezclado en 1 L de agua mediante agitación. **a.** Na^+ y Fe_2O_3 ; **b.** Fe^{3+} y LiOH ; **c.** H_2S y Te^{2-} ; **d.** HCl y S^{2-} ; **e.** $\text{Al}(\text{OH})_3$ y Ca^{2+} ; **f.** $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y Al^{3+} ; **g.** $\text{Al}(\text{OH})_3$ y $\text{Na}(\text{OH})$.

Cationes presentes	z	r	z^2/r	categoría
Na^+	1	116	0.009	No ácido
Fe^{3+}	3	78	0.115	moderadamente ácido
Li^+	1	90	0.011	muy débilmente ácido
Ca^{2+}	2	114	0.035	muy débilmente ácido
Al^{3+}	3	67	0.134	moderadamente ácido

Aniones presentes	categoría
O^{2-}	Muy fuertemente básico
OH^-	Fuertemente básico
S^{2-}	Fuertemente básico
Te^{2-}	Moderadamente básico
Cl^-	No básico

Diagramas de predominancia ácido-base de las distintas especies del problema





a. Na^+ y Fe_2O_3 : Catión no ácido + óxido insoluble → **No reacción**
se solapan los diagramas de predominancia ácido-base

b. Fe^{3+} y LiOH : catión ácido + hidróxido. $\text{Fe}^{3+} + 3 \text{LiOH} \rightarrow 3 \text{Li}^+ (\text{aq}) + \text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{s})$

c. H_2S y Te^{2-} : ácido débil + base moderada. $\text{H}_2\text{S} (\text{aq}) + \text{Te}^{2-} (\text{aq}) \rightarrow \text{HS}^- (\text{aq}) + \text{HTe}^- (\text{aq})$

d. HCl y S^{2-} : ácido fuerte con base fuerte. $\text{HCl} (\text{aq}) + \text{S}^{2-} (\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{S} (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq})$

son los H^+ del HCl los que reaccionan con la base (ver el diagrama de predominancia ácido-base del H_2O)

e. $\text{Al}(\text{OH})_3$ y Ca^{2+} : hidróxido + catión muy débilmente ácido. → **No reacción**
se solapan los diagramas de predominancia ácido-base

f. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y Al^{3+} : hidróxido soluble + catión ácido. $\text{Ca}(\text{OH})_2 (\text{aq}) + \text{Al}^{3+} (\text{aq}) \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 (\text{s}) + \text{Ca}^{2+} (\text{aq})$

g. $\text{Al}(\text{OH})_3$ y $\text{Na}(\text{OH})$: hidróxido anfótero + hidróxido. $\text{Al}(\text{OH})_3 (\text{s}) + \text{Na}(\text{OH}) (\text{aq}) \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] (\text{aq})$

el exceso de OH^- lleva al $\text{Al}(\text{OH})_3$ a redisolverse por formación de un anión hidroxocomplejo.

[G. Wulfsberg, Inorganic Chemistry, University Science Books, Sausalito, 2000, Chap. 2]

3

This question concerns the following cations and oxo anions: Rb^+ , P^{5+} , La^{3+} , ReO_4^- , AlO_4^{5-} , and AsO_4^{3-} . (a) Draw reasonable structures for the hydrated ions that would be formed by the above cations and anions upon their being plunged into water. Use the drawings to explain why some of these cations or anions could not actually exist in water; tell what products would be produced by their reaction with water. (b) The three cations in the above list have pK_a values of -33.1 , 8.5 , and 14.6 . Make the most likely match of each cation with its pK_a . (c) Solutions of the three cations (of similar and reasonable concentrations) have pH values of 0 , 5.5 , and 6.5 . Make the most likely match of each cation with the pH of its solution. (d) The three anions in the above list have pK_b values of -18.2 , 2.2 , and 22.6 . Make the most likely match of each anion with its pK_b . (e) Solutions of the three anions (of similar and reasonable concentrations) have pH values of 14.0 , 12.0 , and 6.5 . Make the most likely match of each anion with the pH of its solution. (f) Which of the above cations and anions would you expect to find biochemically available in solution in a lake of normal pH? Which (if any) would only be rendered soluble in a lake highly contaminated by acid rain? By "basic rain"? (g) Suppose that the three anions in the above list were transported to a moon of a planet on which the relative abundance of the elements oxygen and fluorine were reversed. On this moon the lakes would consist of liquid HF, and the oxo anions would be converted to fluoro anions. Assume that this happens unaccompanied by any redox chemistry. Write likely formulas for the fluoro anions of Re, Al, and As. Which one of these is actually found in a real mineral on Earth? Compare the basicity of each fluoro anion (in aqueous solution) to the oxo anion of the same element (in aqueous solution).

a-c

	z	r	χ_p	z^2/r	clasif.	pK_a	pH	en H_2O
Rb^+	1	166	<1.5	0.006	NA	14.6	6.5	$\text{Rb}^+(\text{aq})$
P^{5+}	5	52	2.19	0.48	MFA	-33.0	0.0	H_3PO_4
La^{3+}	3	117	<1.5	0.077	DA	8.4	5.5	$\text{La}^{3+}(\text{aq}) / \text{La}(\text{OH})_3$

- Cationes no ácidos (NA): $z^2/r < 0.01$, son iones que no sufren hidrólisis y sus hidróxidos no precipitan en disolución, al contrario, son delicuescentes. $\text{pK}_a > 14$
- Cationes débilmente ácidos (DA): $0.04 < z^2/r < 0.10$, estos iones muestran suficiente acidez como para reaccionar con concentraciones moderadas de ion hidróxido y precipitar el correspondiente hidróxido metálico insoluble en disoluciones neutras o ligeramente básicas. $6 < \text{pK}_a < 11.5$
- Cationes muy fuertemente ácidos (MFA): $z^2/r > 0.22$, reaccionan irreversiblemente con el agua y generan un óxido o un hidróxido, que actuará como un ácido, ionizándose para dar un oxoanión. $\text{pK}_a < -4$

d-e

	x	y	pK_b	clasif.	pH	oxoácido	pK_{a1}	pK_{a1}	pK_{a1}
ReO_4^-	4	1	22.6	NB	6.5	HReO_4	-8.6		
AlO_4^{5-}	4	5	-18.2	MFB	14	H_5AlO_4	14.2		
AsO_4^{3-}	4	3	2.2	MODB	12.0	H_3AsO_4	2.8	7.3	11.8

fuerza de un oxoanión (MO_x^{y-}): $\text{pK}_{b1} = 10.0 + 5.7x - 10.2y$

fuerza de un oxoácido (H_yMO_x): $\text{pK}_{a1} = 8.5 - 5.7(x - y)$

- Aniones NO básicos: $\text{pK}_b > 14$, son iones que no sufren hidrólisis y no tienen tendencia a combinarse con H^+ en disolución acuosa
- Aniones moderadamente básicos: $1 < \text{pK}_b < 7$

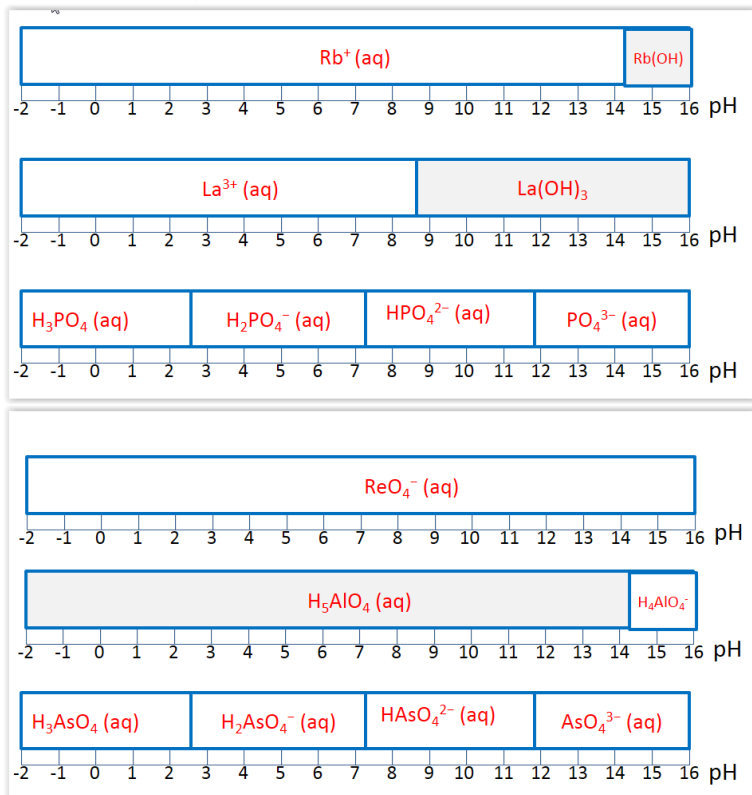
- Aniones muy fuertemente básicos: $pK_b < -3$, reaccionan irreversiblemente con el agua para dar el ion hidróxido.

f

pH 7 Rb^+ ; La^{3+} ; $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$; ReO_4^- ; $H_2AsO_4^-$

pH 3 H_5AlO_4

pH 9 ninguno, precipitaría $La(III)$



5

fluoro anions of Re, Al, and As (p. 103 Wulfsberg)

Re período 6 $MNC(F) = 8 \rightarrow ReF_8^-$

Al período 3 $MNC(F) = 6 \rightarrow AlF_6^{3-}$ criolita: Na_3AlF_6

As período 4 $MNC(F) = 6 \rightarrow AsF_6^-$

El mineral que se encuentra en la tierra y consta de algunos de los fluoroaniones anteriores es la criolita: Na_3AlF_6 (ICSD: 74200), [Yang et al., Physics and Chemistry of Minerals 1993, 19, 528-544]

[G. Wulfsberg, Inorganic Chemistry, University Science Books, Sausalito, 2000, Chaps. 2-3]

Letra del DNI

Problema 1: DNI terminado en A - I

Problema 2: DNI terminado en J - P

Problema 3: DNI terminado en Q - Z

- Excelente (3 p): el problema perfectamente resuelto y adecuadamente explicado y con información bibliográfica
- Mejorable (2 p): el problema bien, pero con explicaciones pobres e incompletas
- Muy mejorable (1 p): el problema incorrecto o carentes de explicación

Problema DUPLEX 2023-2024

Química Inorgánica-I

Tema 4. Reacciones redox

RAZONE TODAS LAS RESPUESTAS

1	<p>A partir de los diagramas de Pourbaix para el manganeso y nitrógeno responde las siguientes cuestiones:</p> <ol style="list-style-type: none"> ¿Qué especies de nitrógeno podrían oxidar Mn a Mn²⁺? ¿Qué especies de manganeso podrían oxidar NH₄⁺ a N₂? Comente la estabilidad de la sal NH₄MnO₄ al ser golpeada con un martillo. Podemos escribir la hipotética reacción de descomposición de dicha sal como: $\text{NH}_4\text{MnO}_4 \rightarrow \text{MnO}_2 + \frac{1}{2} \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ¿Podrían estos tres productos coexistir, o se espera que reaccionen para dar otras sustancias? La sal (NH₄)₂MnO₄ podría descomponerse hipotéticamente según la reacción $(\text{NH}_4)_2\text{MnO}_4 \rightarrow \text{Mn} + \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ¿Podrían estos tres productos coexistir, o se espera que reaccionen para dar otras sustancias? Comente sobre los posibles aspectos de seguridad al moler juntos, en un mortero, finamente divididos: a) nitrato potásico y manganeso metal; b) nitrato potásico y dióxido de manganeso. Indique el destino sufrido por un vertido de NH₄MnO₄ en: a) un lago bien aireado y no contaminado; b) un manglar. Indique las especies de ambos elementos presentes en el punto de neutralidad absoluta. Señale el área de pasivación del manganeso. <p>Para la realización del problema deberá completar los diagramas de Latimer adjuntos (con los datos de energía libre de Gibbs del apéndice 1) y proceder a la construcción de los correspondientes diagramas de Pourbaix.</p> <p>ma: $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_3\text{OH}^+ \rightarrow \text{N}_2\text{H}_5^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$ mb: $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{NH}_3$</p> <p>ma: $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-} \rightarrow \text{MnO}_4^{3-} \rightarrow \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}$ mb: $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-} \rightarrow \text{MnO}_4^{3-} \rightarrow \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Mn}$</p>
----------	--

APÉNDICE 1

Especie ΔG_f^0	EO	kJ/mol	Especie ΔG_f^0	EO	kJ/mol
HNO ₃ (ai)	5	-111.25	MnO ₄ ⁻	7	-449.43
NO ₃ ⁻ (ao)	5	-111.25	MnO ₄ ²⁻	6	-503.84
N ₂ O ₄ (g/l)	4	97.54	MnO ₄ ³⁻	5	-527.0
HNO ₂	3	-50.63	MnO ₂	4	-465.15
NO ₂ ⁻ (ao)	3	-32.22	Mn ³⁺	3	-82.01
NO (g)	2	86.57	Mn ₂ O ₃	3	-881.10
N ₂ O (g)	1	104.20	Mn ₃ O ₄	2.667	-1283.54
N ₂	0	0	Mn ²⁺	2	-227.99
NH ₃ OH ⁺ (aq)	-1	-56.65	Mn(OH) ₂ cr	2	-615.67
NH ₂ OH	-1	-23.4	Mn	0	0
N ₂ H ₅ ⁺ (ao)	-2	82.50			
N ₂ H ₄ (ao)	-2	128.1			
NH ₄ ⁺ (ao)	-3	-79.31	H ₂ O		-237.129
NH ₃ (ao/g)	-3	-26.71	OH ⁻		-157.244

Instrucciones

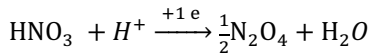
Tiempo	Acción
5'	Formar PAREJAS
15'	Analizar individualmente el problema y realizar un esquema de resolución
15'	Reunión de expertos para puesta en común. Preguntar dudas al profesor
60'	Resolución por parejas del problema
15'	Comprobación de la resolución del problema y reflexión final antes de entregar
Criterios de evaluación	Excelente (9 p): El problema perfectamente resuelto y adecuadamente explicado Mejorable (6 p): El problema bien resuelto, pero las explicaciones pobres e incompletas Muy mejorable (3 p): El problema mal resuelto

Cálculo de los potenciales de reducción del N

(1) Amend & Shock, FEMS Microbiology Reviews 2001, 25,175-243.

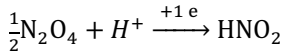
(2) Wagman et al., J. Phys. Chem. Ref. Data, 1982, 11, supp. 2

medio ácido



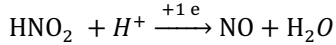
$$\Delta G = \frac{1}{2}(97.54) + (-237.13) - [-111.25] = -77.11;$$

$$E^\circ = -77.11/-1F = 0.799$$



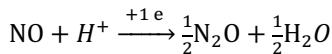
$$\Delta G = -50.63 - [\frac{1}{2}(97.54)] = -99.4;$$

$$E^\circ = -99.4/-1F = 1.030$$



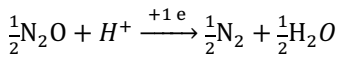
$$\Delta G = 86.57 + (-237.13) - [-50.63] = -99.93;$$

$$E^\circ = -99.93/-1F = 1.036$$



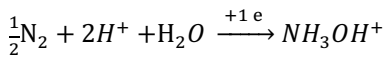
$$\Delta G = \frac{1}{2}(104.2) + \frac{1}{2}(-237.13) - [86.57] = -153.035;$$

$$E^\circ = -153.035/-1F = 1.586$$



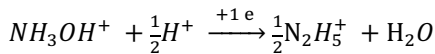
$$\Delta G = \frac{1}{2}(0) + \frac{1}{2}(-237.13) - [\frac{1}{2}(104.2)] = -170.665;$$

$$E^\circ = -170.665/-1F = 1.769$$



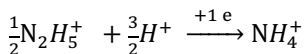
$$\Delta G = -56.65 - [(-237.13) - [\frac{1}{2}(0)]] = 180.48;$$

$$E^\circ = 180.48/-1F = -1.871$$



$$\Delta G = \frac{1}{2}(82.50) - 237.13 - [(-56.65)] = -139.23;$$

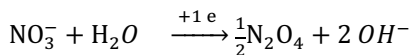
$$E^\circ = -139.23/-1F = -1.443$$



$$\Delta G = -79.31 - [\frac{1}{2}(82.50)] = -120.56;$$

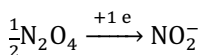
$$E^\circ = -120.56/-1F = -1.250$$

medio básico



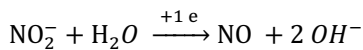
$$\Delta G = \frac{1}{2}(97.54) + 2(-157.244) - [-111.25 + (-237.13)] = +82.662;$$

$$E^\circ = 82.662/-1F = -0.857$$



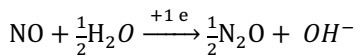
$$\Delta G = -32.22 - [\frac{1}{2}(97.54)] = -80.99;$$

$$E^\circ = -80.99/-1F = 0.839$$



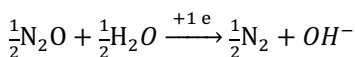
$$\Delta G = (86.57) + 2(-157.244) - [-32.22 + (-237.13)] = +41.432$$

$$E^\circ = 41.432/-1F = -0.429$$



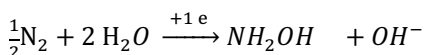
$$\Delta G = \frac{1}{2}(104.2) + (-157.244) - [\frac{1}{2}(-237.13) - (+86.57)] = -73.149;$$

$$E^\circ = -73.149/-1F = 0.758$$



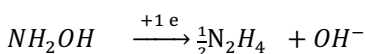
$$\Delta G = \frac{1}{2}(0) + (-157.244) - [\frac{1}{2}(-237.13) + [\frac{1}{2}(104.2)]] = -90.78;$$

$$E^\circ = -90.78/-1F = 0.941$$



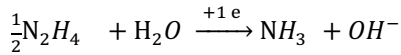
$$\Delta G = -23.4 + (-157.244) - [2(-237.13) - [\frac{1}{2}(0)]] = 293.616;$$

$$E^\circ = 293.616/-1F = -3.043$$



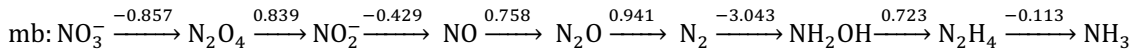
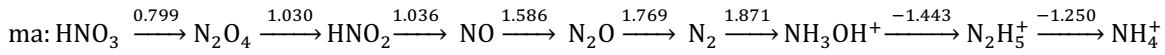
$$\Delta G = \frac{1}{2}(128.1) + (-157.244) - [-23.4] = -69.79;$$

$$E^\circ = -116.594/-1F = 0.723$$



$$\Delta G = -26.71 + (-157.244) - [\frac{1}{2}(128.1 + (-237.13))] = -10.874; \quad E^\circ = -10.874 / -1F = -0.113$$

Los diagramas de Latimer del N son pues:

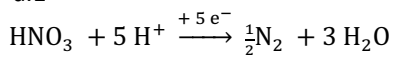


Latimer reducido para Pourbaix



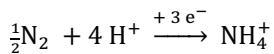
Ecuaciones del POURBAIX

a.1



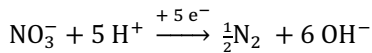
$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{5} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^6} = 1.244 - 0.0591\text{pH}$$

a.2



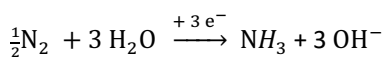
$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{3} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^4} = 0.274 - 0.0788\text{pH}$$

b.1

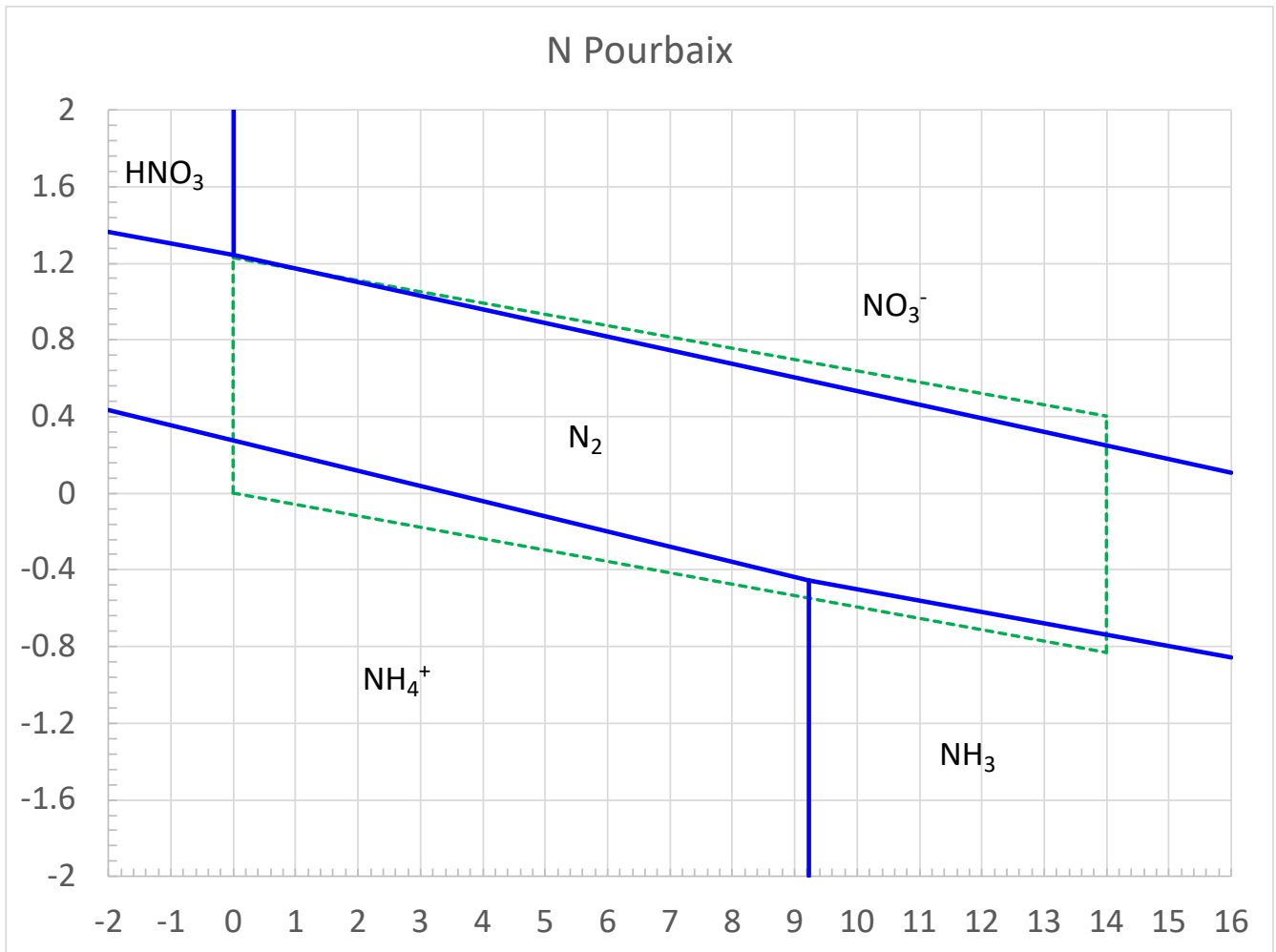


$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{5} \log [\text{OH}^-]^6 = 0.251 - 0.0709(\text{pH} - 14) = 1.244 - 0.0709\text{pH}$$

b.2.



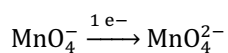
$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{3} \log [\text{OH}^-]^3 = -0.736 - 0.0591(\text{pH} - 14) = 0.092 - 0.0591\text{pH}$$



Cálculo de los potenciales de reducción del Mn

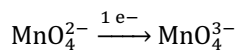
(1) Nat Commun. 2019; 10: 573. doi: 10.1038/s41467-019-08494-6

medio ácido



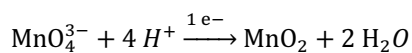
$$\Delta G = -503.84 - [-449.43] = -54.41;$$

$$E^\circ = -54.41 / -1F = 0.564$$



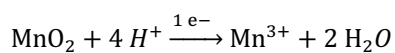
$$\Delta G = -527 - [-503.84] = -23.16;$$

$$E^\circ = -23.16 / -1F = 0.240$$



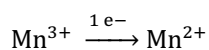
$$\Delta G = -465.15 + 2(-237.13) - [-527] = -412.41;$$

$$E^\circ = -412.41 / -1F = 4.274$$



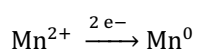
$$\Delta G = -82.01 + 2(-237.13) - [-465.15] = -91.15;$$

$$E^\circ = -412.41 / -1F = 0.945$$



$$\Delta G = -227.98 - [-82.01] = -145.97;$$

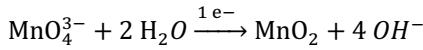
$$E^\circ = -145.97 / -1F = 1.513$$



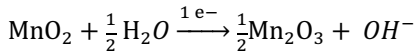
$$\Delta G = 0 - [-227.98] = 227.98;$$

$$E^\circ = -227.98 / -2F = 1.181$$

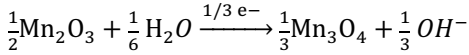
medio básico



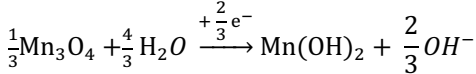
$$\Delta G = -465.15 + 4(-157.244) - [-527 + 2(-237.13)] = -92.866; \quad E^\circ = -92.86/-1F = 0.962$$



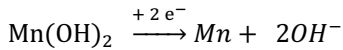
$$\Delta G = 1/2(-881.1) + (-157.244) - [-465.15 + 1/2(-237.13)] = -14.08; \quad E^\circ = -14.08/-1F = 0.146$$



$$\Delta G = 1/3(-1283.54) + 1/3(-157.244) - [1/2(-881.1) + 1/6(-237.13)] = -0.19; \quad E^\circ = -0.19/-1/3F = 0.006$$

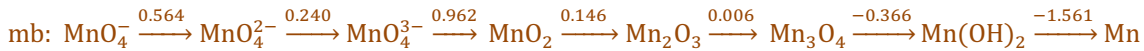


$$\Delta G = -615.67 + 2/3(-157.244) - [1/3(-1283.54) + 4/3(-237.13)] = 23.51; \quad E^\circ = 23.51/-2/3F = -0.366$$

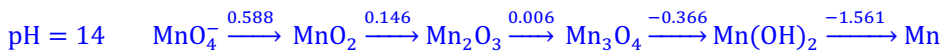
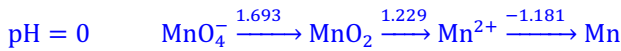


$$\Delta G = 0 + 2(-157.244) - [-615.67] = 301.182; \quad E^\circ = 301.182/-2F = -1.561$$

Λος διαγραμματος δε Λατιμερ δελ Μν συν:

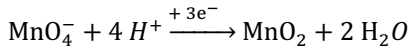


Latimer reducido para realizar el Pourbaix



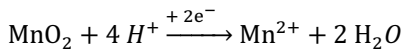
Ecuaciones del POURBAIX

a1.



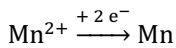
$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{3} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^4} = 1.693 - 0.0788\text{pH}$$

a2.



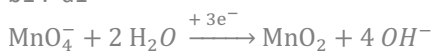
$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^4} = 1.229 - 0.1182\text{pH}$$

a3.



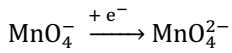
$$E = E^\circ = -1.181$$

b1'.=a1



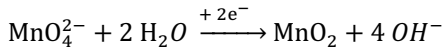
$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{3} \log [\text{OH}^-]^4 = 0.588 - 0.0788(\text{pH} - 14) = 1.691 - 0.0788\text{pH}$$

b6



$$E = E^\circ = 0.563$$

b7

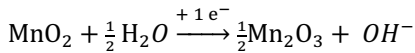


$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{2} \log[\text{OH}^-]^4 = 0.6018 - 0.1182(\text{pH} - 14) = 2.257 - 0.1182\text{pH}$$

$$\Delta G_r = -4.821 - 4 \cdot 1.63 - [-5.222 - 2 \cdot 2.4577] = -1.2046$$

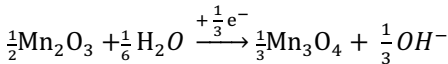
$$E_{14}^0 = -1.2036 / -2 = 0.6018; E_{14}^0 = 0.1182 \cdot 14 + (0.6018) = 2.257$$

b2.



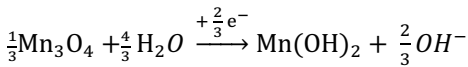
$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{1} \log[\text{OH}^-] = 0.146 - 0.0591(\text{pH} - 14) = 0.974 - 0.0591\text{pH}$$

b3.



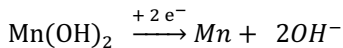
$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{\frac{1}{3}} \log[\text{OH}^-]^{\frac{1}{3}} = 0.001 - 0.0591(\text{pH} - 14) = 0.831 - 0.0591\text{pH}$$

b4.



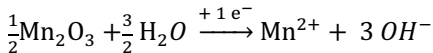
$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{\frac{2}{3}} \log[\text{OH}^-]^{\frac{2}{3}} = -0.364 - 0.0591(\text{pH} - 14) = 0.463 - 0.0591\text{pH}$$

b5.



$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{2} \log[\text{OH}^-]^2 = -1.561 - 0.0591(\text{pH} - 14) = -0.734 - 0.0591\text{pH}$$

ab1.

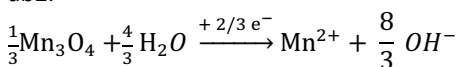


$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{1} \log[\text{OH}^-]^3 = 1.000 - 0.1773(\text{pH} - 14) = 1.484 - 0.1773\text{pH}$$

$$\Delta G_r = -2.363 - 3 \cdot 1.6297 - [-1.5 \cdot 2.4577 - 9.132/2] = 1.000$$

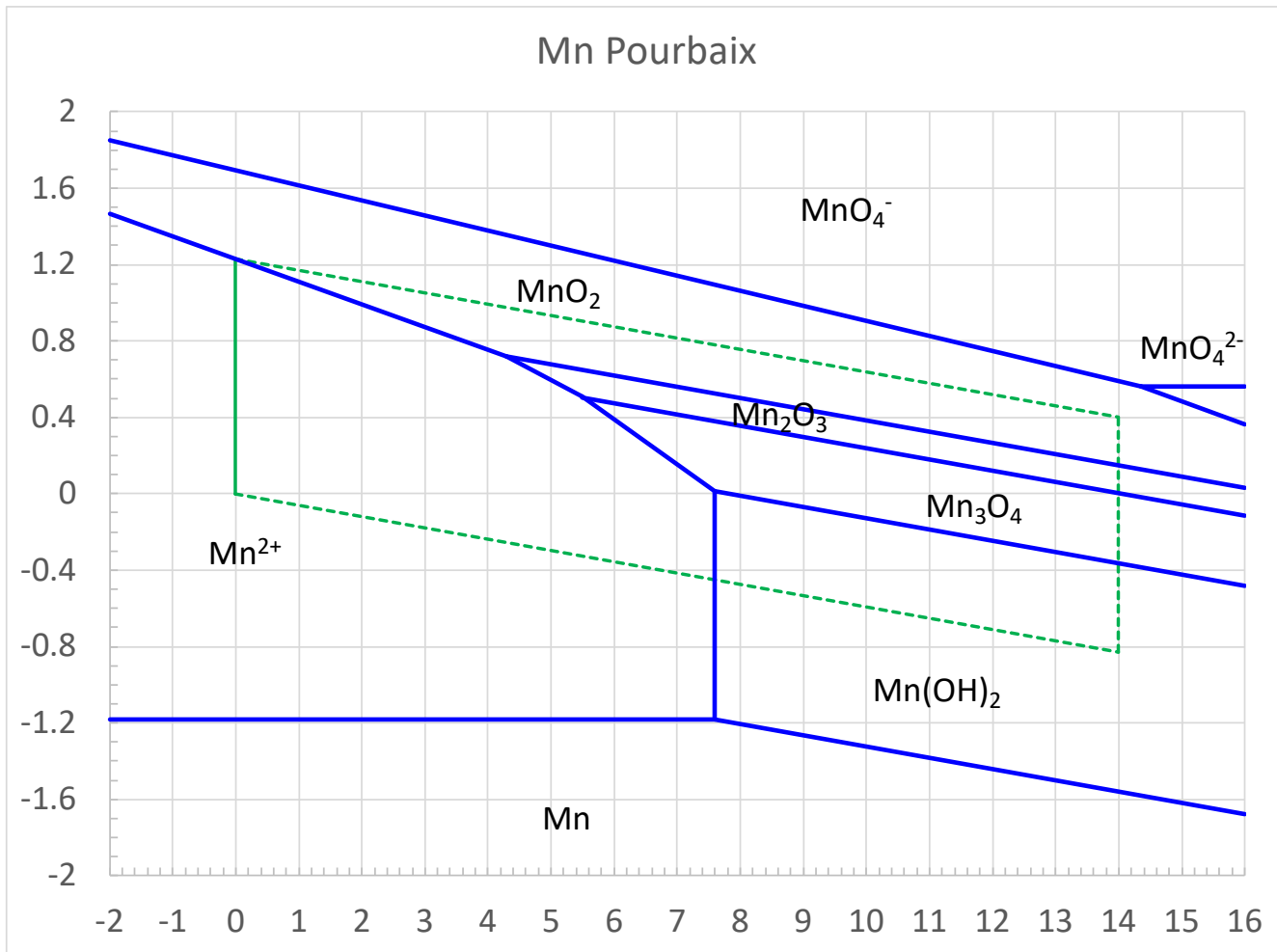
$$E_{14}^0 = 1.000 / -1 = -1.000; E_{14}^0 = 0.1773 \cdot 14 + (1.000) = 1.482$$

ab2.

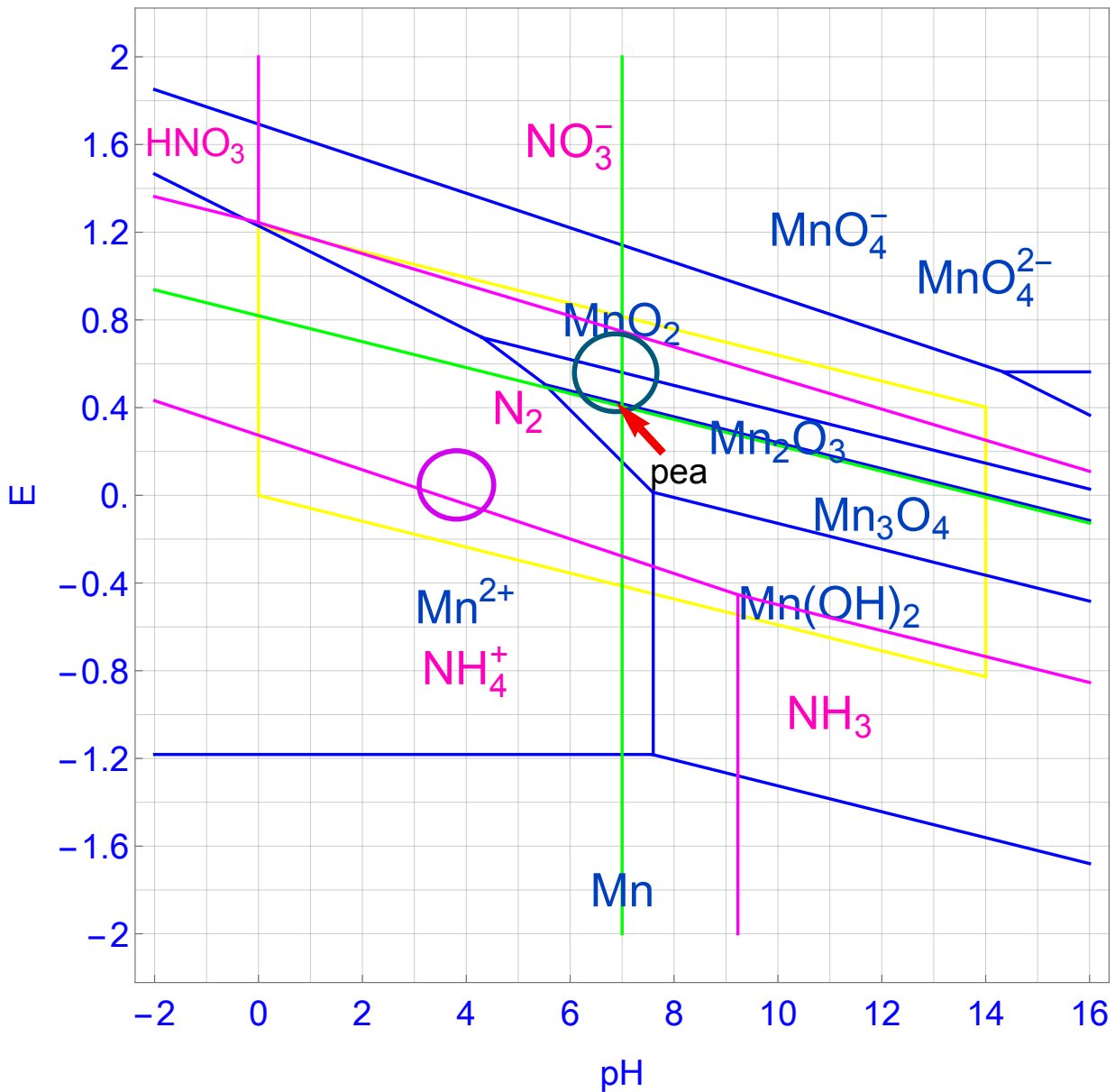


$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{\frac{2}{3}} \log[\text{OH}^-]^{\frac{8}{3}} = 1.001 - 0.2364(\text{pH} - 14) = 1.808 - 0.2364\text{pH}$$

$\Delta G_r = -2.363 - (8/3) \cdot 1.6297 - [-(4/3) \cdot 2.4577 - 13.30/3] = 1.001$
 $E^0_{14} = 1.001 / -0.6666 = -1.5015$; $E^0_{14} = 0.2364 \cdot 14 + (1.5015) = 1.808$

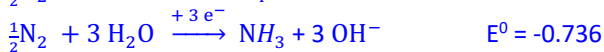
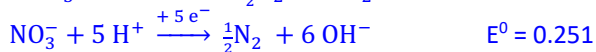
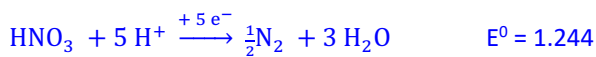


Mn-N Pourbaix



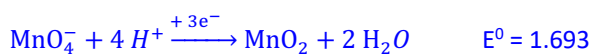
1. ¿Qué especies de nitrógeno podrían oxidar Mn a Mn^{2+} ?

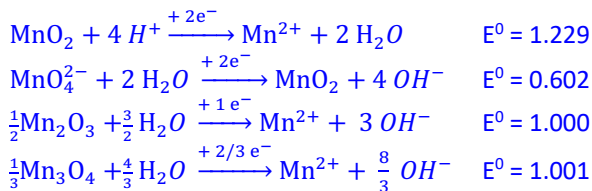
Todas aquellas especies de N situadas por encima y que no coexistan con el Mn^{2+} en el Pourbaix: HNO_3 ($pH < 0$) NO_3^- (pH 0-14); N_2 (pH 0-14), aunque el N_2 es lento desde el punto de vista cinético



2. ¿Qué especies de manganeso podrían oxidar NH_4^+ a N_2 ?

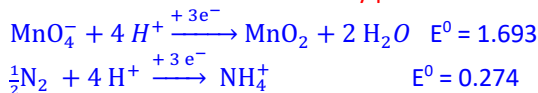
Todas aquellas especies de Mn situadas por encima y que no coexistan con el amoníaco en el Pourbaix: Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 , MnO_4^{2-} y MnO_4^- .



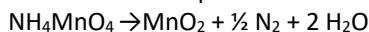


3. Comente la estabilidad de la sal NH_4MnO_4 al ser golpeada con un martillo.

Al ser una sal constituida por MnO_4^- y NH_4^+ , que se sitúan muy alejadas en el diagrama de Pourbaix ($>1.5 \text{ V}$) es termodinámicamente inestable y probablemente explotaría.



4. Podemos escribir la hipotética reacción de descomposición de dicha sal como:



¿Podrían estos tres productos coexistir, o se espera que reaccionen para dar otras sustancias?

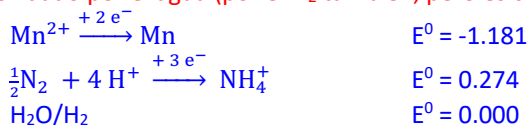
Como las áreas de predominancia de MnO_2 , N_2 y H_2O se solapan en el diagrama de Pourbaix, podrán coexistir

5. La sal $(\text{NH}_4)_2\text{MnO}_4$ podría descomponerse hipotéticamente según la reacción



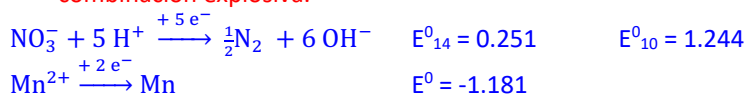
¿Podrían estos tres productos coexistir, o se espera que reaccionen para dar otras sustancias?

Como el área de predominancia del Mn no se solapa con la del N_2 ni el H_2O , no podrán coexistir, ya que el Mn^0 será oxidado por el agua (por el N_2 también, pero es cinéticamente menos probable).



6. Comente sobre los posibles aspectos de seguridad al moler juntos, en un mortero, finamente divididos: a) nitrato potásico y manganeso metal; b) nitrato potásico y dióxido de manganeso.

a) Como las áreas de predominancia del Mn y del nitrato están separadas por más de 1.8 V , esto podría ser una combinación explosiva.



b) Como las áreas de predominancia de nitrato y MnO_2 se solapan no debería haber ningún problema en moler ambos compuestos.

7. Indique el destino sufrido por un vertido de NH_4MnO_4 en: a) un lago bien aireado y no contaminado; b) un manglar. Indique las especies de ambos elementos presentes en el punto de neutralidad absoluta.

[W.M. Edmunds, A.A. Bogush, *Geochemistry of natural waters – The legacy of V.I. Vernadsky and his students. Applied Geochemistry* 2012, 27 1871–1886; Weller, M., Overton T., Rourke J., Armstrong F. *Inorganic Chemistry*, 7th ed., Oxford University Press, Oxford, 2018, p 185]

Al disolver esta sal se producen las especies NH_4^+ y MnO_4^- .

- En un lago aireado y no contaminado (pH 7 condiciones oxidantes, círculo turquesa); el ion amonio se oxidaría a N_2 . El anión permanganato se reduce a MnO_2 (insoluble)
- En un manglar (círculo rosa) donde las condiciones son reductoras y ácidas (pH 4), el ion amonio permanecería como tal. El anión MnO_4^- se reducirá hasta producir la especie Mn^{2+} soluble.
- El punto de neutralidad absoluta corresponde a los valores de pH 7 y R 0.4 V, por lo tanto, en ese punto predominan las especies N_2 por parte del nitrógeno y los óxidos Mn_2O_3 y Mn_3O_4 del manganeso

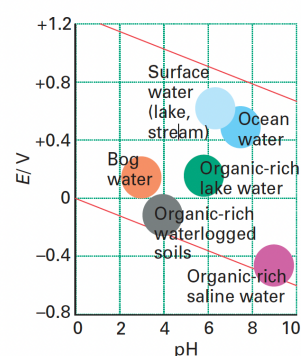
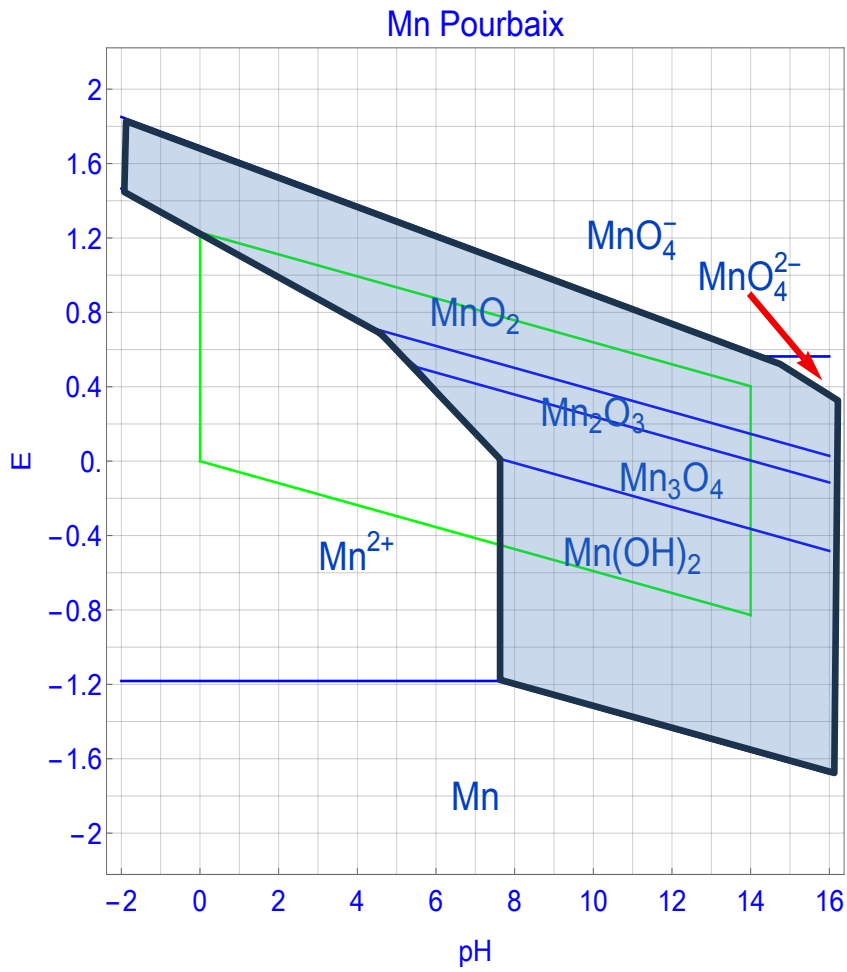


Fig. 5.12 The stability field of water showing regions typical of various natural waters.

8. Señale el área de pasivación del manganeso.

Cuando las especies estables son óxidos o hidróxidos insolubles la zona del diagrama de Pourbaix donde predominan se conoce como **región de pasivación**.



Problemas DNI 2023-2024

Química Inorgánica-I

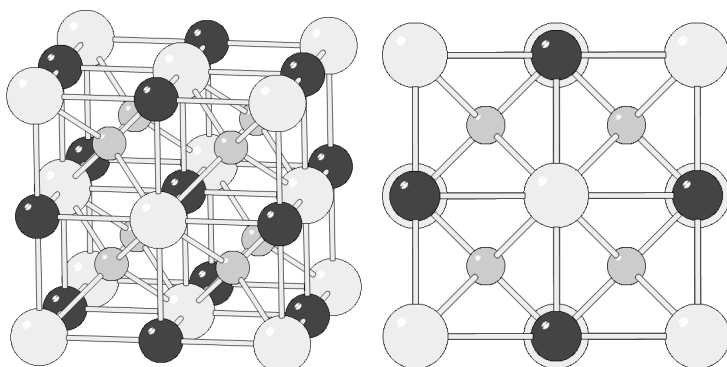
Tema 6. Hidrógeno

Problema 1, DNI impar

Problema 2, DNI par

1. A. *The energy landscapes of several compositions in the system $\text{Li}_x\text{Na}_{6-x}\text{N}_2$ ($x=0, 1, \dots, 6$) are explored. The best structure candidates are analyzed using quantum mechanical methods, and their enthalpies of formation are calculated. We find that among the ternary compounds the structure candidates for the compositions $x=2$ and 4 are the most stable ones, with the optimal structures being ternary variations of the Li_3N -type structure. However, at high pressures, phase transitions from Li_3N - to Li_3Bi -related structures should occur for all compositions x , including Li_3N itself. [Schön et al., *Solid. State Sciences*, 2000, 2,449]*

La estructura del nitruro doble de litio y sodio (ICSD: 92306) es la siguiente:



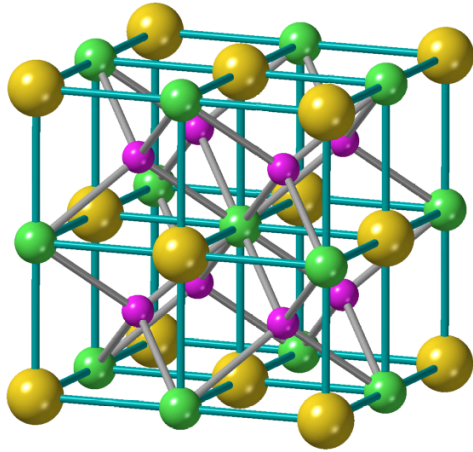
Describe la estructura y determine:

- la fórmula del compuesto, el contenido de la celda unidad y la densidad del cristal
- las distancias de enlace Li-N y Na-N
- el número de coordinación y el tipo coordinación de Li, Na y N
- suponiendo un modelo de esferas rígidas y que el radio del ion Na^+ mide 116 pm determine el radio iónico del anión nitruro y el catión litio.
- Explique qué pasará cuando se disuelve 1 g de esta sustancia en 1 L de agua.

Struct. formula		Structure type	Heusler#AlCu2Mn		
Cell parameter	5.265 5.265 5.265 90. 90. 90.	Space group	F m -3 m (225)		
Cell volume	145.95 [Å ³]	Z			
Temperature	room temperature	Pressure	atmospheric		
Data quality	Standard quality				
Reference: Schoen, J.C.; Wevers, M.A.C.; Jansen, M., Investigation of the possible ternary nitrides in the system (Li ₃ N)/(Na ₃ N). <i>Solid State Sciences</i> (2000) 2, (*) Article ID * (p. 449-456). DOI: 10.1016/S1293-2558(00)00153-9					
EL	Lbl	Wyck Symb	X	Y	Z
Li	1	8 c	0.25	0.75	0.75
N	1	4 b	0.5	0.5	0.5
Na	1	4 a	0	0	0

B. Describa un método para la extracción de litio en el proceso de reciclado de las baterías ion-litio.

La estructura del compuesto se basa en un empaquetamiento cúbico compacto de aniones nitruro, N^{3-} (0 0 0), donde todos los huecos octaédricos estarían ocupados por iones Na^+ (0.50, 0.50, 0.50) y todos los huecos tetraédricos por iones Li^+ (0.25, 0.25, 0.25).



a)

El contenido de la celda será:

$$N^{3-}: 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$$

$$Na^{+}: 12 + \frac{1}{4} + 1 = 4$$

Li^{+} : 8 en los 8 huecos tetraédricos

La fórmula sería **Li_2NaN** , el contenido de la celda unidad **$Z = 4$**

Símbolo de Pearson: **$cF16$**

la densidad del compuesto será:

$$D_x = \frac{Z \times PM}{V \times N_A} = \frac{4 \times (2 \times 6.941 + 22.990 + 14.007)}{145.95 \times 0.6022} = \mathbf{2.316 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}}$$

b)

$$d(\text{Na-N}) = a/2 = 5.265/2 = \mathbf{2.633 \text{ \AA}}$$

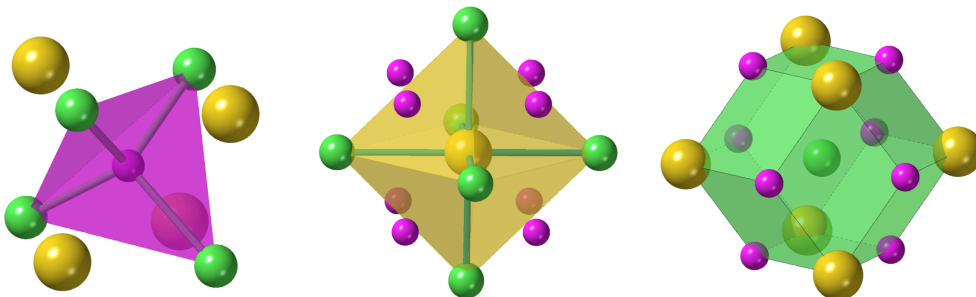
$$d(\text{Li-N}) = \frac{a\sqrt{3}}{4} = \frac{5.265\sqrt{3}}{4} = \mathbf{2.280 \text{ \AA}}$$

c)

Coordinación del Li^{+} : T-4 (tetraédrica)

Coordinación del Na^{+} : OC-6 (octaédrica)

Coordinación del N^{3-} : RDD-14 (rombododecaedro)



Schoen, J.C.; Wevers, M.A.C.; Jansen, M., *Solid State Sci.* **2000**, 2, 449-356

d)

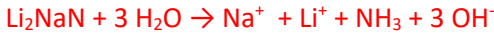
$$a = 2r(N) + 2r(Na^{+}) = 526.5 = 2r(N) + 2 \times 116$$

$$r(N) = (526.5 - 232)/2 = \mathbf{147.3 \text{ pm}}$$

$$\text{diagonal principal } a\sqrt{3} = 2r(Na) + 4r(Li) + 2r(N) = 911.92 \text{ pm}$$

$$r(Li) = \frac{a\sqrt{3} - r(Na^{+})}{4} = \frac{911.91}{4} - 116 = \mathbf{112 \text{ pm}}$$

e)



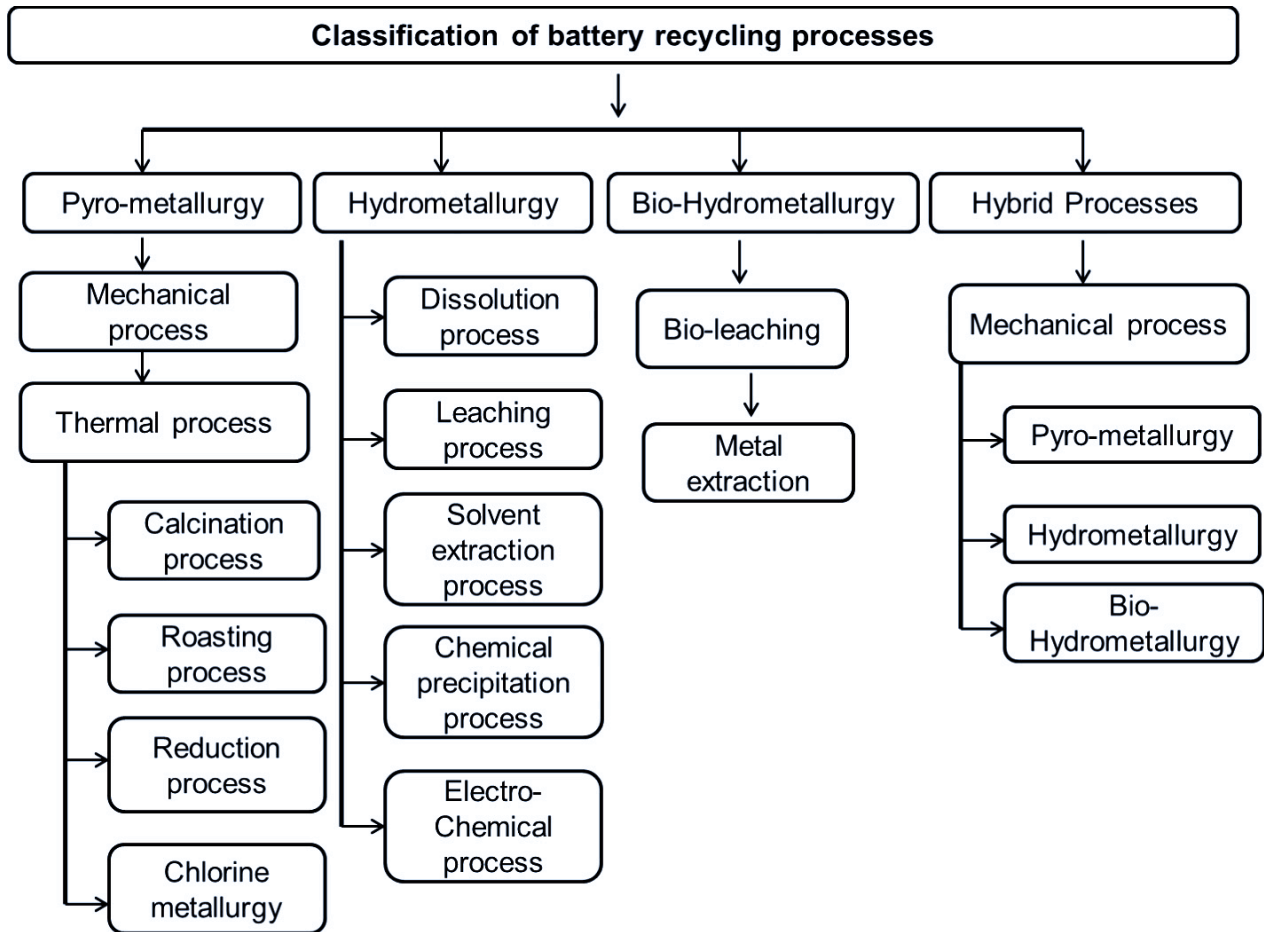
Se liberan los iones Li^+ , Na^+ y N^{3-} , este se hidroliza para dar iones OH^- y amoníaco, por lo tanto la disolución se vuelve alcalina con cierto olor a amoníaco. Los iones Li^+ (MDA) y Na^+ (NA) apenas afectan al pH.

1 g de Li_2NaN son $(1/50.78) \text{ mol} = 0.0197 \text{ mol}$ de N^{3-} que dan 0.059 mol de OH^- cuyo pOH es 1.23 y por lo tanto el pH de la disolución será **12.77**.

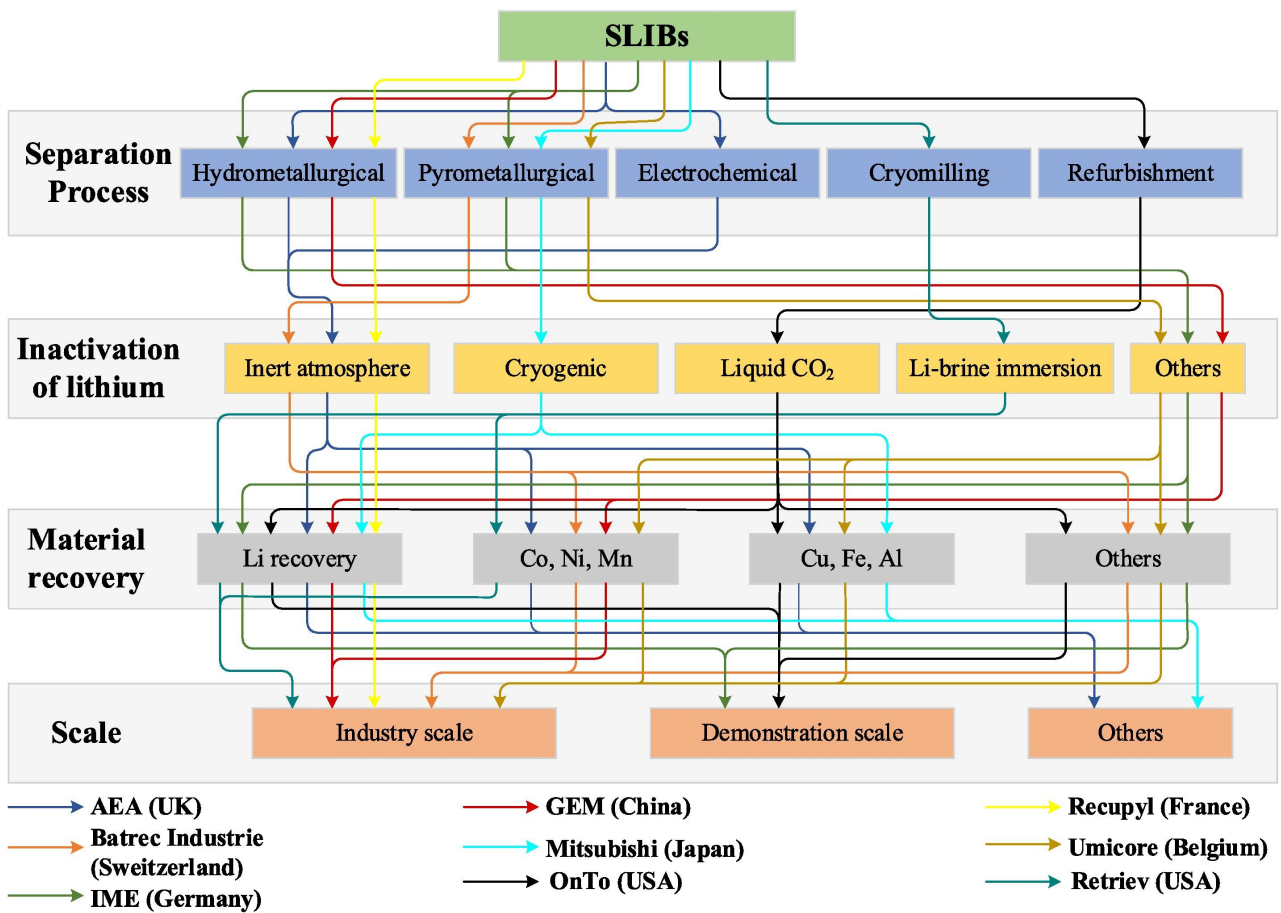
B.

J. Xu et al., A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries. *Journal of Power Sources* 2008, 177, 512–527. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.11.074.

B. Swain, Recovery and recycling of lithium: A review. *Separation and Purification Technology* 2017, 172, 388–403. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.031>



G. Tian et al., Recycling of spent Lithium-ion Batteries: A comprehensive review for identification of main challenges and future research trends. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2022, 53, 102447. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2022.102447>



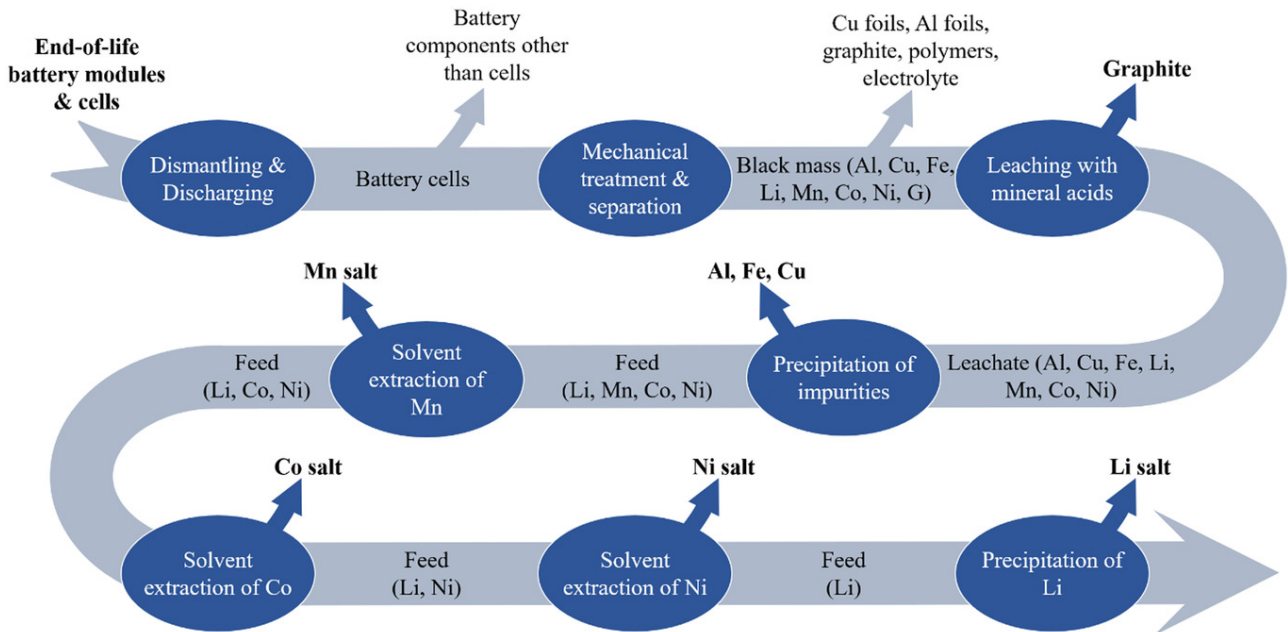
[J. Neuman et al., Recycling of Lithium-Ion Batteries—Current State of the Art, Circular Economy, and Next Generation Recycling. *Adv. Energy Mater.* 2022, 12, 2102917. DOI: 10.1002/aenm.202102917]

Being successfully introduced into the market only 30 years ago, lithium-ion batteries have become state-of-the-art power sources for portable electronic devices and the most promising candidate for energy storage in stationary or electric vehicle applications. This widespread use in a multitude of industrial and private applications leads to the need for recycling and reutilization of their constituent components. Improving the “recycling technology” of lithium ion batteries is a continuous effort and recycling is far from maturity today. The complexity of lithium ion batteries with varying active and inactive material chemistries interferes with the desire to establish one robust recycling procedure for all kinds of lithium ion batteries. Therefore, the current state of the art needs to be analyzed, improved, and adapted for the coming cell chemistries and components. This paper provides an overview of regulations and new battery directive demands. It covers current practices in material collection, sorting, transportation, handling, and recycling. Future generations of batteries will further increase the diversity of cell chemistry and components. Therefore, this paper presents predictions related to the challenges of future battery recycling with regard to battery materials and chemical composition, and discusses future approaches to battery recycling.

Industrially hydrometallurgy is mostly used in China and South Korea (e.g., Brunp, Soundon New Energy, GEM, Huayou Cobalt, Ganpower, etc.). Since the majority of batteries are produced in these countries, the infrastructure is very well organized to gather sufficient volumes of production scrap and spent batteries. In Europe, hydrometallurgical processes are used for instance in Sweden, where the battery producer Northvolt AB integrates a hydrometallurgical recycling process in the production cycle in order to secure the raw material supply and to decrease the environmental impact of battery production.

Hydrometallurgical processing is also used in companies such as Eramet (France) and Fortum (Finland), etc. At Northvolt, the initial collection and handling of batteries is followed by the processing of batteries to recover aluminum, copper, steel, plastics, electronics, and electrolyte. The pilot plant has been running for a few years and the full-scale recycling plant will process 8500 t of black mass per year. At Fortum, LiBs are first disassembled and treated during a mechanical process at a plant in Ikaalinen, Finland. The black mass is collected and then taken to hydrometallurgical processing at another plant in Harjavalta, Finland. The recycling process achieves recovery rates of up to 95% and involves a chemical precipitation method. There are several companies that apply a combined approach. Nickelhütte Aue GmbH (Germany) or Umicore (Belgium) use a hydrometallurgical treatment after smelting of the batteries to recover metals from the alloy (matte). Nickelhütte Aue GmbH has a hydrometallurgical plant and produces approximately 3900 t of Ni per

annum. Matte processing starts with comminution followed by pressure oxidation leaching at 6 to 8 bar. Afterward, impurities are removed prior to solvent extraction of Cu, Co, and Ni. Before extraction, Fe is precipitated as goethite (FeOOH) by using H₂O₂ as an oxidizing agent and basic nickel carbonate for pH adjustment. Depending on the process setup, copper sulfate, cobalt sulfate, and nickel sulfate, or nickel carbonate and chloride are produced.[171] In general, the processing and steps are depicted in Figure.



The main advantage of hydrometallurgy is the possibility to produce new battery precursors from waste with the sufficient purity. Despite the large demand for chemical reagents, hydrometallurgy allows the re-utilization of many solvents and by-products for several years, minimizing the overall secondary waste generation.[4] With future battery legislation and demands for higher material recovery rates, hydrometallurgy is one of the most promising approaches to meet the requirements but also to create a path to circular economy in the battery market.

2. Un mineral **A**, que contiene un metal del grupo 2 (**M**), se sinteriza con fluorosilicato de sodio y carbonato sódico a 770 °C para formar el compuesto ternario **B** [Pbnm, oP28, a: 4.8946(8), b: 10.9253(7), c: 6.569(1) Å; Dx = 2.477 g/cm³], óxido de aluminio y sílice. El lixiviado de B en agua a pH 12 produce el precipitado del compuesto **C**. Cuando se trata este precipitado con bifluoruro amónico, (NH₄)(HF₂), se obtiene **D** [Pnma (62); oP60, a: 7.5284(12) b: 5.8848(9) c: 10.436(2) Å, Dx = 1.740 g/cm³], que es la sal amónica del anión presente en el compuesto B, su descomposición térmica da lugar a la formación del compuesto **E** y el desprendimiento de dos gases **F** y **G**. La reducción de **E** con magnesio en un crisol de grafito a 1300 °C produce el metal **M** y un sólido iónico **H**.

a) Identifique las sustancias **A - H**.

b) Escriba las reacciones ajustadas de cada paso y clasifíquelas.

c) Para el compuesto H: i) describa la estructura cristalina y la coordinación de los iones, ii) determine el contenido de la celda unidad, la densidad y el símbolo de Pearson, iii) calcula las distancias de enlace M-X, M...M y X...X del compuesto.

BCS File Format (Compuesto **H**) MgF₂

```
#M1 X2 :: P42/mnm ( ) :: CC=394
136
4.6213 4.6213 3.0519 90.0 90.0 90.0
2
M 1 2a 0.0 0.0 0.0
X 1 4f 0.3029 0.3029 0.0
```

A

1	$A + Na_2SiF_6 + Na_2CO_3 \rightarrow B + Al_2O_3 + SiO_2 + CO_2$	$Be_3Al_2Si_6O_{18} + 2 Na_2SiF_6 + Na_2CO_3 \rightarrow 3 Na_2BeF_4 + Al_2O_3 + 8 SiO_2 + CO_2$
2	$B + H_2O + OH^- \rightarrow C (s)$	$Na_2BeF_4 + 2 OH^- \rightarrow Be(OH)_2 + 2 Na^+ + 4 F^-$
3	$C + (NH_4)(HF_2) \rightarrow D$	$Be(OH)_2 + 2 (NH_4)(HF_2) \rightarrow (NH_4)_2BeF_4 + 2 H_2O$
4	$D + calor \rightarrow E + F + G$	$(NH_4)_2BeF_4 + calor \rightarrow BeF_2 + 2 NH_3 + 2 HF$
5	$E + Mg \rightarrow M + H$	$BeF_2 + Mg \rightarrow MgF_2 + Be$

CLAVE

De la sustancia B se puede determinar su PM a partir de los datos estructurales:

$$V = a \cdot b \cdot c = 4.8946 \times 10.9253 \times 6.569 = 351.277 \text{ \AA}^3$$

$$Dx(B) = \frac{Z \times PM}{V \times N_A} = \frac{Z \times (PM)}{351.277 \times 0.6022} = 2.447 \text{ Mg} \cdot m^{-3}$$

El símbolo de Pearson indica que hay 28 átomos por celda, si suponemos un Z de 4 la fórmula contiene 7 átomos de tres elementos diferentes: Na (no aparece en los otros productos, M (G2) y F (no aparece en los otros productos), por lo tanto, será una sal sódica de un fluorometalato de un elemento de G2, Na₂MF₄, que 7 átomos por fórmula

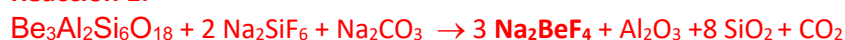
$$PM(B) = \frac{Z \times PM}{V \times N_A} = \frac{351.277 \times 0.6022 \times 2.477}{Z} = \frac{523.98}{Z} = 131.0 \text{ si } Z = 4$$

PA (M) = 131.0 - 4 * 18.998 - 2 * 22.99 = 9.023, que corresponde el PA del Be.

Por lo tanto, **M: Be**, **B: Na₂BeF₄**

El mineral A será berilo, pues la forma de aislar el Be es a partir del tratamiento que se describe. Por lo tanto, **A: berilo, Be₃Al₂Si₆O₁₈**

Reacción 1:



[I. Hinz, K. Koeber, I. Kreuzbichler, P. Kuhn, Be Beryllium Supp Vol A1 en Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, 8th Edition, Hans Karl Kugler (Ed.) Springer-Verlag, Berlin, 1986. p. 20]

Reacción 2:

El lixiviado de **Na₂BeF₄** en agua a pH 12 produce el precipitado del HIDRÓXIDO DE BERILIO



Por lo tanto, C: **Be(OH)₂**

Del compuesto D se dan datos estructurales suficiente para determinar su peso molecular:

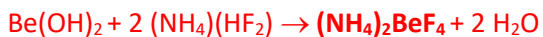
$$V = a \cdot b \cdot c = 7.5284 \times 5.8848 \times 10.436 = 462.347 \text{ \AA}^3$$

El símbolo de Pearson indica que en la celda hay 60 átomos de 4 tipos diferentes por lo menos, Be, F, N, H, $60/4 = 15$ átomos por fórmula, sabemos que el anión es BeF_4^{2-} , el catión debe ser amonio NH_4^+ .

$$PM(\text{BD}) = \frac{Z \times PM}{V \times N_A} = \frac{462.347 \times 0.6022 \times 1.740}{Z} = \frac{484.46}{Z} = 121.11 \text{ si } Z = 4$$

PM(cation): $[121.11 \cdot 4 - 18.998 \cdot 9.012] / 2 = 18.056$, que corresponde al ion amonio. Por lo tanto, **D: (NH₄)₂BeF₄**

Reacción 3:



La descomposición térmica de la sal amónica, dará un compuesto de Be y flúor, amoniaco y fluoruro de hidrógeno

Reacción 4:



Por lo tanto, E: **BeF₂**, F: **NH₃**, G: **HF**

Atendiendo a los diagramas de Ellingham para fluoruros se observa que el MgF_2 es más estable que el BeF_2 , por lo tanto, la reacción de BeF_2 con Mg metal tiene que conducir a la formación de Be metal y MgF_2 .

Reacción 5:



Por lo tanto, H: **MgF₂**, M: **Be**

1	$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18} + 2 \text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 3 \text{Na}_2\text{BeF}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 8 \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$	No REDOX sustitución
2	$\text{Na}_2\text{BeF}_4 + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Be}(\text{OH})_2 + 2 \text{Na}^+ + 4 \text{F}^-$	No REDOX sustitución
3	$\text{Be}(\text{OH})_2 + 2 (\text{NH}_4)(\text{HF}_2) \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	No REDOX sustitución
4	$(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4 + \text{calor} \rightarrow \text{BeF}_2 + 2 \text{NH}_3 + 2 \text{HF}$	No REDOX descomposición
5	$\text{BeF}_2 + \text{Mg} \rightarrow \text{MgF}_2 + \text{Be}$	REDOX sustitución

Clasificación de las sustancias

Comp.	Fórmula	Tipo	Enlace	GP	Celda	ICSD
A	$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$	CEX	covalente		hP58	187945
B	Na_2BeF_4	Iónico	Iónico: Na^+ ; BeF_4^{2-}		oP28	12101
C	$\text{Be}(\text{OH})_2$	CEX	covalente		oP20	50445
D	$(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$	Iónico	Iónico: NH_4^+ ; BeF_4^{2-}		oP60	30000
E	BeF_2	CEX	covalente		hP9	261194
F	NH_3	CM	Enlaces de hidrógeno	C_{3v}	cP16	84461
G	HF	CM	Enlaces de hidrógeno	$\text{C}_{\infty v}$	oS8	14121
H	MgF_2	Iónico	Iónico: Mg^{2+} ; F^-		tP6	394
M	Be	metal	metálico		hP2	1425

El compuesto H es el MgF_2 (ICSD: 394)

Celda tetragonal primitiva, estructura tipo rutilo, donde los Mg ocupan los vértices y el centro de la celda unidad y los F se disponen en los vértices de un octaedro alrededor de cada Mg.

El contenido de la celda unidad es: $\text{Mg} = 8 \cdot 1/8 + 1 = 2$; $\text{F} = 2 + 4/2 = 4$; por lo tanto, $Z = 2$.

El símbolo de Pearson es **tP6**

La densidad del compuesto

$$D_x(B) = \frac{Z \times PM}{V \times N_A} = \frac{2 \times 62.301}{65.178 \times 0.6022} = 3.174 \text{ g/cm}^3$$

Distancias de enlace

$$d(\text{Mg-F}) = [(a \cdot \Delta x)^2 + (a \cdot \Delta y)^2]^{1/2} = a \cdot 0.3029 \cdot \sqrt{2} = \mathbf{198.0 \text{ pm}}$$

$$d(\text{Mg} \cdots \text{Mg}) = c = \mathbf{351.9 \text{ pm}}$$

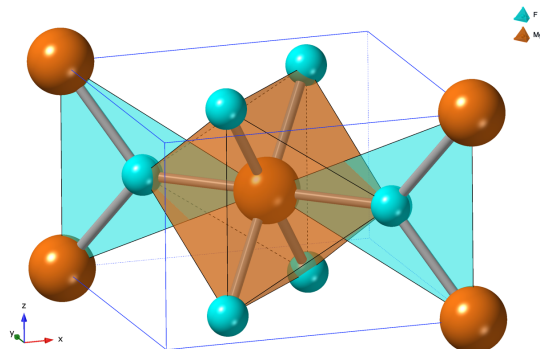
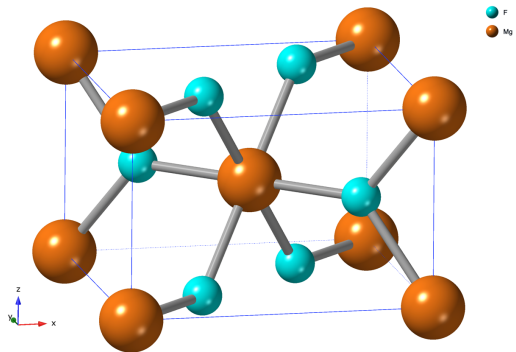
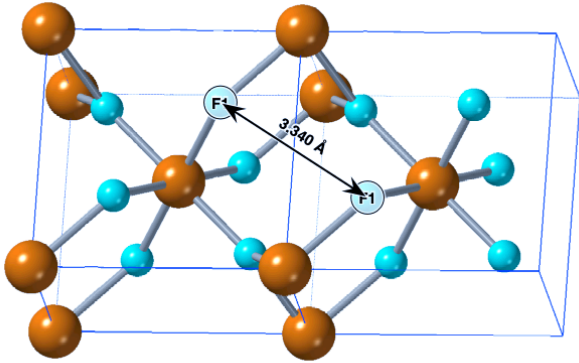
$$d(\text{Mg} \cdots \text{Mg}) = [(a \cdot 0.5)^2 + (a \cdot 0.5)^2 + (c \cdot 0.5)^2]^{1/2} = 360.6 \text{ pm}$$

$$F1: 0.6971, 0.6971, 0$$

$$F2: 1.3029, 0.3029, 0$$

$$\Delta x: 0.6058 \quad \Delta y: 0.3942, \quad \Delta z: 0$$

$$d(\text{F} \cdots \text{F}) = [(a \cdot 0.6058)^2 + (a \cdot -0.3942)^2 + (c \cdot 0.0)^2]^{1/2} = \mathbf{334.0 \text{ pm}}$$



Problemas DUPLEX 2023-2024

Química Inorgánica-I

Tema 9. Grupo 13

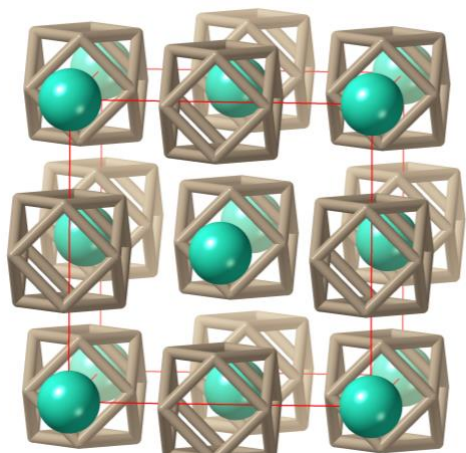
1. The crystal structure of single-crystal Kondo insulator YbB₁₂ was studied at nine temperatures in the range 85–293 K based on X-ray diffraction data. Very weak Jahn–Teller distortions of the cubic lattice were detected at all temperatures, but did not require a revision of the structural model. Heat capacity and electrical conductivity of YbB₁₂ single crystals were studied in the temperature range 1.9–300 K. It is found that both the structural parameters and the indicated physical properties have some specific features in the temperature range 120–160 K. The unit cell of YbB₁₂ contracts when cooled below 160 K and expands at around 120 K. The temperature dependences of the equivalent atomic displacement parameters U_{eq}(T) are no longer monotonic around 140 K and should be modeled by two Einstein curves for Yb and two Debye curves for boron atoms above and below this temperature. As follows from the temperature behavior of the specific heat, coupled oscillations of Yb ions in a double-well potential lead to the appearance of a charge gap in the density of states and gradual deterioration in conductive properties of the crystal below 150 K. This metal–insulator phase transition is accompanied by a kink in the U_{eq}(T) curves and changes in the unit-cell values.

Bolotina, N.; Khrykina, O.; Azarevich, A.; Gavrilkin, S.; Sluchanko, N.. Fine details of crystal structure and atomic vibrations in YbB₁₂ with a metal–insulator transition. *Acta Cryst.* (2020). B76, 1117–1127. <https://doi.org/10.1107/S2052520620013566>

a) Describa la síntesis y la estructura del compuesto YbB₁₂ (ICSD code: 142846)

Síntesis: The details of growing high-quality YbB₁₂ single crystals by the zone melting method are described by Sluchanko et al. (2012) *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2012, Vol. 115, No. 3, pp. 509–526. The single crystals of Tm_{1-x}Yb_xB₁₂ solid solutions were prepared in a multistage process consisting of (i) synthesis of the source powders, (ii) their compacting and sintering into rods, and (iii) growth of the single crystals by inductive zone melting. At each stage, the single-phase state of the product was verified by X-ray diffraction and other experimental techniques.

La estructura se puede describir como un empaquetamiento cúbico compacto de iones Yb donde los clústeres B₁₂ (cuboctaedros) ocupan todos los huecos octaédricos (o viceversa).



b) Calcule e contenido de la celda unidad y la densidad del compuesto.

EL	Lbl	OxState	Wyck Symb	X	Y	Z	SOF	U
Yb	1	+0.00	4 a	0	0	0	1.000000	0.00107(2)
B	1	+0.00	48 i	0.16928(11)	0.16928(11)	0.5	1.000000	0.00336(11)

El contenido de la celda es, de acuerdo con los parámetros de Wyckoff, 4 Yb y 48 B, es decir Z = 4, por lo que el símbolo Pearson es cF52

$$Dx = \frac{Z \times PM}{V \times N_A} = \frac{4 \cdot 302.77}{415.12 \cdot 0.6022} = 4.829 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

c) Determine las distancias de enlace Yb-B y B-B; d) describa la coordinación del Yb y el B.

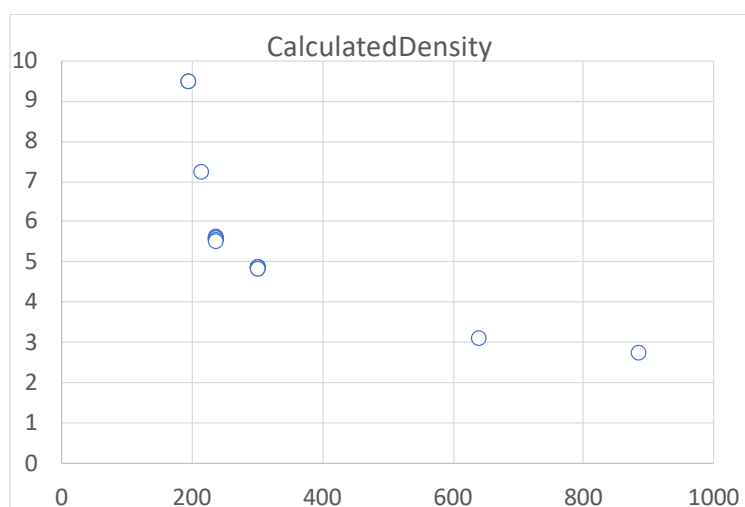
<p>d(Yb-B): 277.2 pm</p> <p>d(b-B)_{intra}: 178.6 pm</p> <p>d(B-B)_{inter}: 170.3 pm</p> <p>d(Yb-Yb): $a/\sqrt{2} = 527.5$ pm</p> <p>NC(Yb): 24 B, octaedro truncado TOC-24</p> <p>NC (B): 2 Yb angular A-2 y 5 B piramide de base rectangular</p>	
---	--

d) Confeccione una lista de todos los compuestos binarios de iterbio y boro y haga un estudio comparativo.

Existe 28 estructuras en el ICSD de Yb y B con las siguientes estequiometrias

A medida que el peso molecular aumenta (cuando aumenta el contenido de B) la densidad disminuye.

ICSD	HMS	Formula	Ref.	cell parameters	V	FW	Dx	Pearson
190182	P 6/m m m	Yb B ₂	4	3.250(2) 3.731(2)	34.13	194.662	9.47	hP3
615739	P 4/m b m	Yb B ₄	3	7.055 4.004	199.29	216.284	7.21	tP20
615737	P m -3 m	Yb B ₆	2	4.124	70.14	237.906	5.63	cP7
142851	F m -3 m	Yb B ₁₂	5	7.46000(10)	415.16	302.772	4.84	cF52
615738	F m -3 c	Yb B ₆₆	1	23.422(3)	12849.08	886.566	2.75	cF1608
1	Schwetz, K.; Ettmayer, P.; Kieffer, R.; Lipp, A. Journal of the Less-Common Metals (1972) 26, p. 99-104							
2	Dutchak, Ya.I.; Fedyshin, Ya.I.; Paderno, Yu.B. Inorganic Materials (1972) 8, (12) p. 1877-1880							
3	Etourneau, J.; Mercurio, J.P.; Berrada, A.; Hagenmuller, P. Journal of the Less-Common Metals (1979) 67, (2) p. 531-539							
4	Veremchuk, I.V.; Chaban, N.F.; Babizhetskyy, V.S.; Pilyushchak, O.T.; Kuz'ma, Yu.B. Inorganic Materials (2005) 41, (7) p. 700-705							
4	Bolotina, Nadezhda; Khrykina, Olga; Azarevich, Andrey; Gavrilkin, Sergey; Sluchanko, Nikolay Acta Crystallographica, Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials (2020) 76, (6) p. 1117-1127							



2. The crystal structure of a new superconducting material, MgB_2 , was studied by high-resolution neutron powder diffraction as a function of temperature from 8 K to 305 K. Two samples of MgB_2 were measured; one was synthesized for 2 d at 1050°C, and the other one was done for 1 d at 1100°C. All of the diffraction data were precisely refined by the Rietveld method, and we confirmed that there was no clear anomaly on the temperature dependence of the lattice constants around T_c for both samples. The difference in sample synthesis procedures affects the profile shapes of the 00l reflections, whereas the h h 0 lines are almost the same.
 Oikawa K., et al., Neutron Powder Diffraction Study on MgB_2 Synthesized by Different Procedures. Journal of the Physical Society of Japan 2002, 71, 2471-3476

a) Describa la síntesis y la estructura del compuesto MgB_2 (ICSD code :)

Síntesis. Because natural boron contains 20 at. % ^{10}B , which has a very large neutron absorption cross-section, the two MgB_2 samples used in this study (hereafter sample T and simple M) were prepared using isotopically enriched ^{11}B (99.52%, Eagle Picher).

Sample T was synthesized by the solid-state reaction method. The starting materials were Mg powder (99.9%, Furuuchi Chemical) and ^{11}B isotope. A stoichiometric mixture of Mg powder and ^{11}B powder was reacted in an argon-filled Ta tube at 1050 °C for 2 d. The obtained sample showed a sharp superconducting transition with a middle point at 37.7 K.

La estructura cristalina en una celda hexagonal está constituida por capas de B (tipo grafito) intercaladas por átomos de Mg, de tal manera que cada Mg presenta un poliedro de coordinación de 12 (prisma hexagonal, HPR-12).

b) Calcule el contenido de la celda unidad y la densidad del compuesto.

EL	Lbl	OxState	Wyck Symb	X	Y	Z	SOF	B
Mg	1	+0.00	1 a	0	0	0	1	0.264
B	1	+0.00	2 d	0.3333	0.6667	0.5	1	0.280

El contenido de la celda de acuerdo con los parámetros Wyckoff es de 1Mg (situado en los vértices) y 2 B, por lo tanto, $Z = 1$ y el símbolo de Pearson es hP3

$$Dx = \frac{Z \times PM}{V \times N_A} = \frac{1 \cdot 45.93}{28.92 \cdot 0.6022} = 2.638 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

c) Determine las distancias de enlace Mg-B y B-B; d) describa la coordinación del Mg y el B.

<p>d(Mg-B): 277.2 pm d(B-B)_{intra}: 178.0 pm d(B-B)_{inter}: c = 351.3 pm d(Mg-Mg): a = 308.3 pm NC(Mg): 12 B, prisma hexagonal, HPR-12 NC (B): 6 Mg prisma trigonal TPR-6 + 3 B trigonal plana TP-3</p>	
--	--

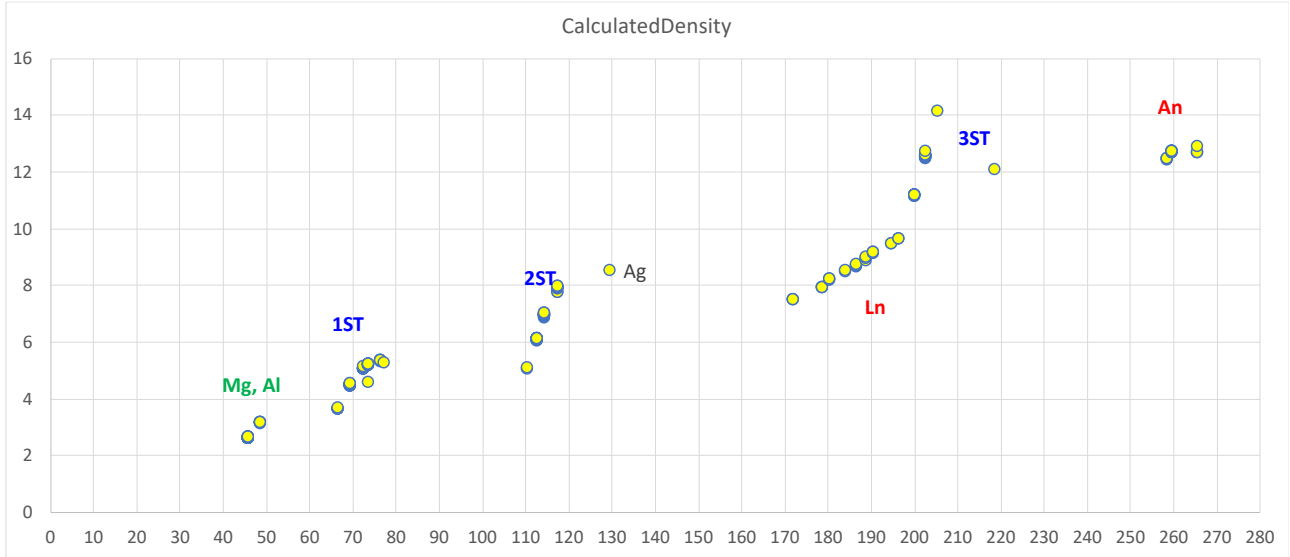
d) Confeccione una lista de todos los compuestos binarios de boro que presentan la misma estructura tipo y haga un estudio comparativo. Indique aquellos que presentan superconductividad.

Existen 198 estructuras con estructura tipo AlB_2 con los elementos:

Ag, Al, Au, Cr, Dy, Er, Gd, Fe, Hf, Ho, Lu, Mg, Mn, Mo, Nb, Pu, Sc, Sm, Ti, Ta, Tb, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zr

En la gráfica se ha representado la densidad calculada frente al PF del compuesto, se aprecian la contracción de la 1ª y 2ª serie de transición y los lantánidos.

1	2	3		4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18													
H																															
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne														
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar														
K	Ca	Sc						Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr									
Rb	Sr	Y						Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe									
Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Rf	Db	Sb	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og



Superconductores [Zhuang Li et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **2023**, *35*, 074002; Yang Fan et al *Chinese Phys. Lett.* **2002**, *19* 1336]

Table 1. Parameters for all the diborides.

	MgB ₂	AlB ₂	AuB ₂	AgB ₂
a (Å) ^[17]	3.083	3.009	3.14	3.00
c (Å)	3.522	3.262	3.51	3.24
$N(E_F)$	0.67	0.35	1.53	1.23
$D_{E_{2g}}(E_F)$	3.4	1.5	2.5	3.3
η	7.8	0.8	9.66	13.34
λ	0.9	0.09	1.11	1.53
T_c (K)	35.5	0	50.0	72.8
(calc)				
T_c (observ) ^[18,19]	39.5	0		

Table 2. Parameters for all the diborides.

	ScB ₂	TiB ₂	VB ₂	CrB ₂	MnB ₂	ZrB ₂	NbB ₂
a (Å)	3.146	3.03	3.00	2.97	3.007	3.15	3.09
c (Å)	3.517	3.23	3.06	3.07	3.037	3.53	3.30
$N(E_F)$	1.53	0.59	1.29	1.67	4.07	0.28	0.97
$D_{E_{2g}}(E_F)$	0.92	0.87	0.78	0.97	0.63	0.8	1.13
η	1.3	0.45	0.78	1.78	1.64	0.18	1.23
λ	0.15	0.05	0.09	0.21	0.18	0.02	0.14
T_c (10 ⁻⁵ K)	2×10^{-8}	0	0	30	2	0	2×10^{-11}
(calc)							
T_c (observ)	1.5 ^[20]	0	< 0.4	0	0.6		

Table 3. Parameters for all the diborides.

	MoB ₂	HfB ₂	TaB ₂	OsB ₂	SmB ₂	PuB ₂	TbB ₂
a (Å)	3.05	3.14	3.08	2.876	3.31	3.18	3.28
c (Å)	3.13	3.47	3.27	2.871	4.019	3.90	3.86
$N(E_F)$	0.87	0.28	0.89	2.11	8.0	7.08	9.0
$D_{E_{2g}}(E_F)$	1.24	0.68	1.31	0.93	0.33	0.29	0.34
η	1.34	0.13	1.54	1.81	0.86	0.59	1.06
λ	0.15	0.01	0.18	0.21	0.1	0.07	0.12
T_c ($\times 10^{-4}$)	4×10^{-7}	0	9×10^{-3}	4	0	0	0
(calc)							
T_c (observ)	0	< 0.4	0				

Table 4. Parameters for all the diborides.

	DyB ₂	HoB ₂	ErB ₂	TmB ₂	YbB ₂	LuB ₂	UB ₂
a (Å)	3.287	3.273	3.28	3.25	3.25	3.241	3.14
c (Å)	3.847	3.814	3.79	3.739	3.731	3.698	4.00
$N(E_F)$	14.4	15.7	8.9	9.0	4.9	0.83	3.77
$D_{E_{2g}}(E_F)$	0.13	0.16	0.21	0.4	0.37	1.3	0.22
η	0.24	0.39	0.39	1.45	0.67	1.42	0.19
λ	0.03	0.04	0.04	0.17	0.08	0.16	0.02
T_c (calc)	0	0	0	3×10^{-8}	0	6×10^{-9}	0
T_c (observ)							

	Mg	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Al
T_c (calc)	35.5	$2 \cdot 10^{-8}$	0	0	30	2		0
T_c (exp)	39.5	1.5	0	<0.4	7 110 GPa)			0
	Y	Zr	Nb	Mo				Ag
T_c (calc)		0		$4 \cdot 10^{-7}$				72.8

Tc (exp)			5.5	0.62	32 (109 GPa)			
			Hf	Ta	W			Au
Tc (calc)			0	$9 \cdot 10^{-3}$				50
Tc (exp)			<0.4	9.5	15 (100 GPa)			
	Sm	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Tc (calc)	0	0	0	0	0	$3 \cdot 10^{-8}$	0	$6 \cdot 10^{-9}$
Tc (exp)								
	U	Pu						
Tc (calc)	0	0						
Tc (exp)								

Problemas DUPLEX 2023-2024

Química Inorgánica-I

Tema 10. Grupo 14

1

La descomposición térmica de 1.00 g de una sal de un elemento del grupo 14 (**A**) produce un sólido **B** y el desprendimiento de 85 mL (medidos en condiciones STP) de un gas **C**. Cuando **B** se mezcla con coque y piedra caliza en un alto horno se obtiene entre otros compuestos la sustancia **D**. Cuando se añade **D** a una disolución acuosa de un ácido oxidante (**E**) se forma una sal **F**, agua y se desprende un gas de color marrón **G**. Si se burbujea un gas **H** sobre una disolución acuosa de **F** se forma un precipitado de color negro (**J**). El tostado de este compuesto conduce de nuevo a la formación del compuesto **B** y el desprendimiento de un gas **K**, reconocido como uno de los gases responsable de la lluvia ácida.

- Escriba y ajuste todas las reacciones arriba descritas
- Identifique y clasifique los compuestos **A-K**.
- Explique el enlace en **G** mediante un diagrama de OM y la estructura cristalina de **J** en su forma mineral.

La descomposición térmica de 1 g del compuesto A produce un sólido B y el desprendimiento de 85 mL (medidos en condiciones STP) de un gas C.



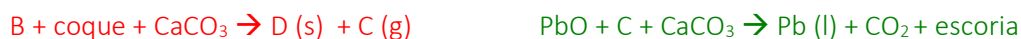
Normalmente las descomposiciones que dan gases, suelen ser carbonatos que desprenden CO_2 y el residuo que dejan es un óxido

$$pV = nRT$$

$$n = pV/RT = 0.085\text{L} / 8.314472 \times 10^{-2} \cdot 273.15 = 3.742 \times 10^{-3} \text{ mol de } \text{CO}_2 = 3.742 \times 10^{-3} \text{ mol de A}$$

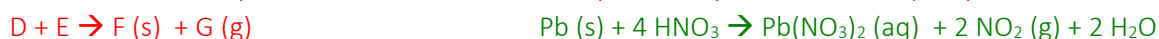
$PM(A) = 1.00 / 3.742 \times 10^{-3} \text{ mol} = 267.62 = \text{masa del catión} + 60.01$; Masa del catión = 207.2, esto corresponde con la masa del Pb, que es un elemento del grupo 14. Por lo tanto, **A: PbCO_3 ; B: PbO ; C: CO_2 .**

Cuando B se mezcla con coque y piedra caliza en un alto horno se obtiene entre otros compuestos la sustancia D.



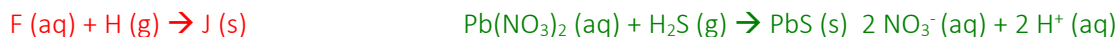
Cuando se añade D a una disolución acuosa de un ácido oxidante (E) se forma una sal F, agua y se desprende un gas de color marrón G.

Un ácido oxidante que cuando actúa como tal desprende vapores marrones (NO_2) es el ácido nítrico

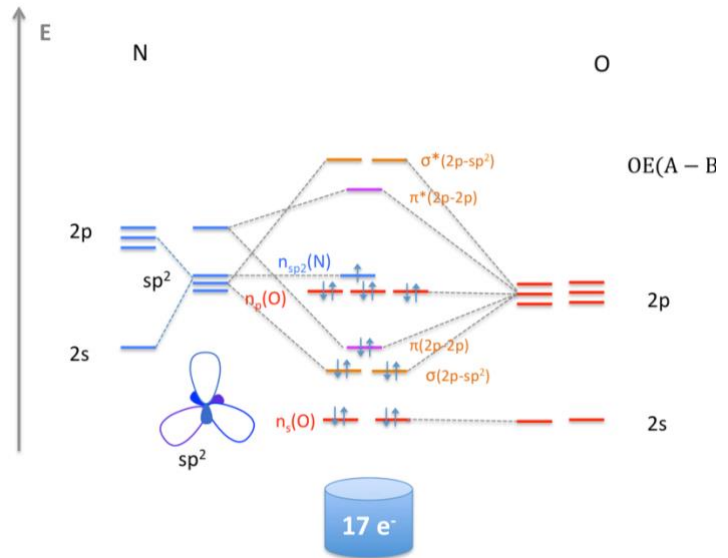


Si se burbujea un gas H sobre una disolución acuosa de F se forma un precipitado de color negro (J). El tostado de este compuesto conduce de nuevo a la formación del compuesto B y el desprendimiento de un gas K, reconocido como uno de los gases responsable de la lluvia ácida.

Un gas responsable de la lluvia ácida es el SO_2 , que se forma cuando se tuestan sulfuros, por lo tanto el gas que burbujeamos sobre la disolución acuosa de Pb(II) es H_2S .



NO ₂	
n _T	17
n _D	13
n _N	16
n ^o (=)	1
molécula	AB ₂ E
geometría pares	trigonal
geometría molécula	angular
grupo puntual	C _{2v}



Compuesto	Fórmula	Tipo	Enlace	ICSD	Celda
A	PbCO ₃	Iónico	Iónico: Pb ²⁺ ; CO ₃ ²⁻	36554	oP20 (aragonito)
B	PbO	Iónico	Iónico: Pb ²⁺ ; O ²⁻	623840	tP4 (PbO)
C	CO ₂	CM	London	16428	cP12 (CO ₂)
D	Pb	Metal	Metálico	64808	cF4 (Cu)
E	HNO ₃	CM	EH: O-H...O	166940	mP80 (HNO ₃)
F	Pb(NO ₃) ₂	Iónico	Iónico: Pb ²⁺ ; NO ₃ ⁻	174004	cP36 (Sr(NO ₃) ₂)
G	NO ₂	CM	Dipolo-dipolo	201140	cl36 (N ₂ O ₄)
H	H ₂ S	CM	Dipolo-dipolo	27032	tP12 (H ₂ S)
J	PbS	Iónico	Iónico: Pb ²⁺ ; S ²⁻	648447	cF8 (NaCl)
K	SO ₂	CM	Dipolo-dipolo	423752	OS12

La forma mineral de J (PbS) es sulfuro de plomo, galena.

BCS File Format

```
#Pb1 S1 :: FM-3M :: CC=648447
225
5.940 5.940 5.940 90.0 90.0 90.0
2
Pb 1 4a 0 0 0
S 1 4b 0.5 0.5 0.5
```

Estructura tipo NaCl, símbolo Pearson cF8. PM

Empaquetamiento cúbico compacto de iones Pb²⁺ donde los aniones sulfuro ocupan todos los huecos octaédricos (o viceversa). Ambos iones presentan un n^o de coordinación 6, octaédrica OC-6.

$$Dx = \frac{Z \times PM}{V \times N_A} = \frac{4 \cdot 239.27}{5.940^3 \cdot 0.6022} = 7.583 \text{ g/cm}^3$$

$$d(\text{Pb-S}) = a/2 = 297.0 \text{ pm}$$

$$d(\text{Pb-Pb}) = d(\text{S-S}) = a\sqrt{2}/2 = 420.0 \text{ pm}$$

2

Un precipitado **A** lavado y secado en una estufa a 120°C durante 24 horas, se molió ligeramente a mano con un mortero de ágata, el precipitado se colocó en un crisol de alúmina y se calcinó en un horno de mufla y se calentó a 120°C/h hasta los 800°C donde se mantuvo durante 1 h, durante el proceso se desprende un gas diatómico **C**, y el polvo calcinado resultante **B** [$P4_2/mnm$, tP6, a: 4.73355(19) c: 3.18355(20) Å; Dx: 7.01 Mg/m³], el porcentaje de pérdida de masa en el proceso de calcinación resultó ser del 27.1%. La reducción carbotérmica de **B** en presencia de coque en un horno de arco eléctrico da lugar a la sustancia **D** y al gas **C**. Cuando se hace reaccionar **D** con cloro a 115 °C se obtiene el compuesto **E**. Este compuesto en presencia de un gas **F** da lugar al compuesto **G** y HCl. La reacción de **E** con LiAlH₄ da un hidruro gaseoso **H**, un hidruro covalente extendido **I**, y un compuesto iónico **J**.

- Escriba, ajuste y clasifique todas las reacciones arriba descritas.
- Identifique y clasifique los compuestos **A - J**.
- Describa la estructura (en el amplio sentido del término) del compuesto **G** y compárela con la del compuesto **E**.

Datos estructurales del compuesto **G**

Cell parameter	4.0498(3) 4.0498(3) 7.9375(7) 90. 90. 90.			Space group	I 4/m m m (139)			
Cell volume				Z				
Crystal system	tetragonal			Pearson symbol	tI10			
Calc. density	4.97 [g/cm ³]			Calc. density	4.97 [g/cm ³]			
EL	Lbl	OxState	Wyck S.	X	Y	Z	SOF	TF
M	1	+4.00	2 a	0	0	0	1	
X	1	-1.00	4 c	0	0.5	0	1	
X	2	-1.00	4 e	0	0	0.2361(4)	1	

Clave, datos estructurales del compuesto **B**.

Cristaliza en una celda tetragonal tP6, entendemos que es un óxido, cuya fórmula podría ser MO₂ o M₂O

Determinamos el PM a partir de la densidad.

$$Dx = \frac{Z \times PM}{V \times N_A} = \frac{2 \cdot PM}{71.32 \cdot 0.6022} = 7.01 \text{ g/cm}^3$$

PM: 150.53; si el compuesto es MO₂, el PA de M es 118.54, que se corresponde con el PA del Sn.

Si el compuesto es M₂O, el PA de M es 67.28, que no se corresponde con ningún elemento de la TP.

Por lo tanto, **B es SnO₂**, que es el 72.9 % de la masa original A, con lo que el PM de A es 150.71/0.729 = 206.76.

El PM de anión del compuesto A es 206.76 – 118.71 = 88.05.

Como es gas no posee propiedades ácido base, podría ser CO o NO, la descomposición de nitratos da NO₂ que es un óxido -ácido; la descomposición de carbonatos da CO₂, que también es un óxido ácido. En cambio, la descomposición de oxalatos conduce a la formación de óxidos y monóxido de carbono, es PM de anión oxalato es 88.02. Por lo tanto, **A es SnC₂O₄**. [Taib & Sorrell, J. Aust. Ceram. Soc. 43 [1] (2007) 56-61].



Las reducciones con coque de óxidos metálicos producen CO el metal.



La reacción de un metal con Cl₂ produce el correspondiente cloruro



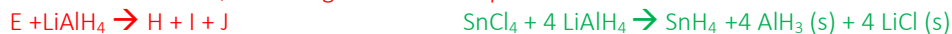
Por lo tanto, **E es SnCl₄**

La reacción de SnCl₄ con un gas que produce el desprendimiento de HCl solo puede ser con HF, que mediante una reacción de doble sustitución HCl y el fluoruro de estaño.



Por lo tanto, **F es HF y G es SnCl₄**

La reacción de SnCl₄ con un agente reductor produce la formación de hidruros metálicos y otra sal de cloruro.



Por lo tanto, **H es SnH₄, I es AlH₃ y J es LiCl**

Clasificación de las reacciones

	Reacción	Tipo
A + calor \rightarrow B(s) + C (g)	$\text{SnC}_2\text{O}_4 + \text{calor} \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{CO}$	REDOX descomposición
B + C(coque) + calor \rightarrow D(l) + C (g)	$\text{SnO}_2 + 2 \text{C} + \text{calor} \rightarrow \text{Sn} + 2 \text{CO}$	REDOX sustitución
D + Cl ₂ \rightarrow E	$\text{Sn} + 2 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{SnCl}_4$	REDOX combinación
E + F \rightarrow G + HCl	$\text{SnCl}_4 + 4 \text{HF} \rightarrow \text{SnF}_4 + 4 \text{HCl} (\text{g})$	No REDOX doble sustitución
E + LiAlH ₄ \rightarrow H + I + J	$\text{SnCl}_4 + 4 \text{LiAlH}_4 \rightarrow \text{SnH}_4 + 4 \text{AlH}_3 (\text{s}) + 4 \text{LiCl} (\text{s})$	No REDOX doble sustitución

Clasificación de los compuestos

Compuesto	Fórmula	Tipo	Enlace	ICSD	Celda
A	SnC ₂ O ₄	Iónico	Iónico: Sn ²⁺ ; C ₂ O ₄ ²⁻	54909	mS28
B	SnO ₂	CEX (rutilo)	Covalente (ionico)	37534	tP6 (SnO ₂)
C	CO	CM	London	37237	hP4
D	Sn	Metal	Metálico	40039	cF8 (diamante)
E	SnCl ₄	CM	London	411242	mP20
F	HF	CM	EH F-H...F	14121	oS8
G	SnF ₄	CEX (2D)	Covalente	78894	tI10
H	SnH ₄	CM	London	ND	
I	AlH ₃	CEX	Covalente	168162	hR8
J	LiCl	Iónico	Iónico: Li ⁺ ; Cl ⁻	26909	cF8 (NaCl)

SnF₄

La estructura es una celda tetragonal centrada en el interior del cuerpo, Los Sn ocupan los vértice y en centro de la celda, los F(1) están localizados en los centros de las caras rectangulares y los centros de las aristas, ya que son F puente y conectan los octaedros SnF₆, los F(2) ocupan las posiciones axiales de cada octaedro y son F terminales. La estructura se basa en octaedros SnF₆ que comparten los cuatro F ecuatoriales con otros cuatro octaedros vecinos generándose un sistema 2D de octaedros SF₆ que comparten vértices a dos niveles de z = 0 y z = 1/2.

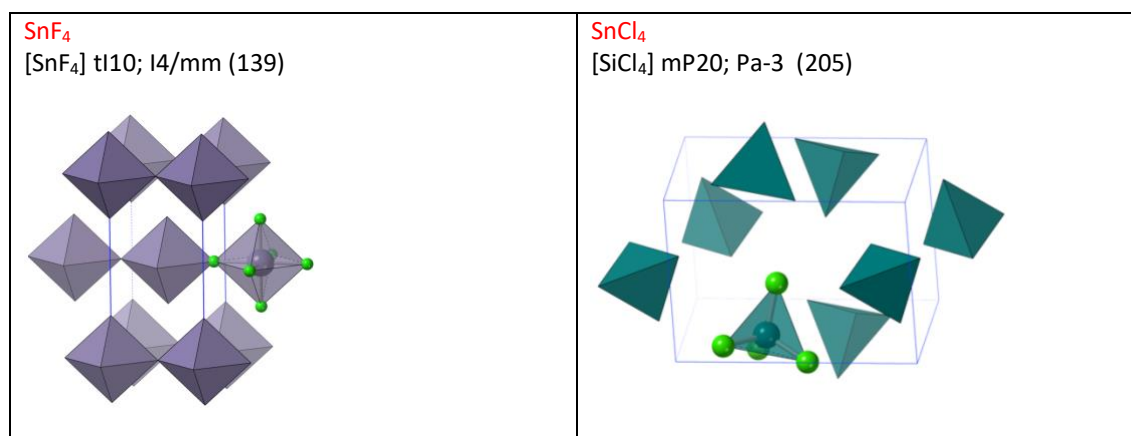
El contenido de la celda unidad:

$$\text{Sn: } 8 \cdot (1/8) + 1 = 2$$

$$\text{F: } (4 + 4 + 8)/4 + 4 \cdot (1/2) + 2 = 8$$

Contenido de la celda 2 Sn y 8F $\Rightarrow Z = 2$ y el compuesto es el tetrafluoruro de estaño: **SnF₄**. PM = 4*18.9984+118.710 = 194.70; V = 4.0498²·7.9375 = 130.18Å³.

$$\text{Dx} = (2 \cdot 194.70) / (130.18 \cdot 0.6022) = \mathbf{4.97 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}}$$



Las distancias de enlace Sn-F, y las distancias intermoleculares Sn-Sn más cortas y todas las F-F intermoleculares.

$$\text{Distancia Sn-F}_p = a/2 = 4.0498/2 = \mathbf{2.025 \text{ \AA}}$$

$$\text{Distancia Sn-F}_t = c \cdot 0.2361 = 7.9375 \cdot 0.2361 = \mathbf{1.874 \text{ \AA}}$$

$$\text{Distancia Sn-Sn}_{\text{intermol}} = (2a^2 + c^2)^{1/2} / 2 = \mathbf{4.894 \text{ \AA}}$$

$$\text{Distancias F(1)-F(1)}_{\text{intermol}} = c/2 = 7.9375/2 = \mathbf{3.964 \text{ \AA}}$$

$$\text{Distancias F(1)-F(2)}_{\text{intermol}} = [(c \cdot (0.5 - 0.2361))^2 + (a/2)^2]^{1/2} = \mathbf{2.913 \text{ \AA}}$$

$$\text{Distancias F(2)-F(2)}_{\text{intermol}} = [(c \cdot ((0.5 + 0.2361) - (1 - 0.2361)))^2 + (a/\sqrt{2})^2]^{1/2} = \mathbf{2.872 \text{ \AA}}$$

Problemas DUPLEX 2023-2024

Química Inorgánica-I

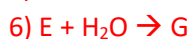
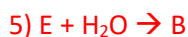
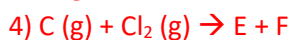
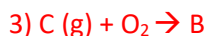
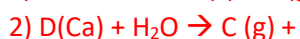
Tema 11. Grupo 15

1. La pirolisis a 200 °C de un sólido **A** produce un sólido blanco **B** y un gas **C**. Este gas **C** también se puede obtener por hidrólisis de compuesto **D**, la sal tricálcica de un elemento del G15, $[P6_3/mcm (193), hP15, a: 8.25593(12), c: 6.83551(2) \text{ \AA}, Dx: 2.249 \text{ Mgm}^{-3}]$. **C** se inflama espontáneamente en aire para dar **B**. Cuando **C** reacciona con un exceso de cloro produce los compuestos **E** y **F**. La reacción de **E** con exceso de agua da el compuesto **B**, pero si es mol/mol se obtiene el compuesto **G**. Si **E** reacciona con exceso del fluoruro alcalino **H** se forman dos compuestos iónicos **I** y **J**.

- (A) Escriba todas las reacciones ajustadas y clasifíquelas.
- (B) Identifique y clasifique todos los compuestos en función de su estructura en estado sólido, indique el tipo de enlace que debe romperse para hervir cada uno de ellos y determine el grupo puntual de simetría de los compuestos moleculares.
- (C) Construya el diagrama de OM del compuesto **G**.
- (D) Describa, en el sentido amplio del término, la estructura del compuesto **J**. Confeccione una tabla con todos los compuestos (triatómicos) que son isoestructurales.

Cell parameter		Space group	F m -3 m (225)					
Cell volume	441.406 Å ³	Z						
Crystal system	cubic	Crystal class	m-3m					
Pearson symbol								
Calc. density	2.5274 [g/cm ³]							
EL	Lbl	OxState	Wyck Symb	X	Y	Z	SOF	B
M	1	+1.00	4 b	0.5	0	0	1	2.38(9)
E	1	+5.00	4 a	0	0	0	1	1.67(5)
F	1	-1.00	24 e	0.2029(5)	0	0	1	

(A)



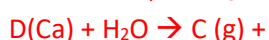
*** clave ***

$$D: PM = Dx \cdot V \cdot 0.6022/Z = 2.2493 \cdot 403.48 \cdot 0.6022/Z = 546.5/Z = 546.5/3 = 182.17$$

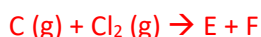
si D es la sal tricálcica la fórmula debe ser Ca_3E_2 , ya que hP15 significa un contenido de átomos por celda de 15, Por lo tanto 5 átomos/fórmula ($3\text{Ca}+2\text{E}$) $Z = 15/5 = 3$

$$PM = 546.5/3 = 182.17 = 3 \cdot PA(\text{Ca}) + 2 PA(\text{E}); PA(\text{E}) = 182.17 - 3 \cdot 40.078 = 61.94 \rightarrow PA(\text{E}) = 61.94/2 = 30.97 \text{ el elemento E: P.}$$

Por lo tanto, **D: Ca₃P₂**



Por lo tanto, **C: PH₃**



Por lo tanto, **E: PCl₅**, este compuesto con exceso de agua da ácido fosfórico y en cantidades equimolares da POCl₃, y **F: HCl**



Por lo tanto, **B: H₃PO₄** y **G: POCl₃**

El compuesto A



esto es una reacción de desproporción de **A**, que es el ácido fosforoso



Por lo tanto, **A: H₃PO₃**

Gokhale, S. D., Jolly, W. L., Thomas, S., & Britton, D. (2007). Phosphine. Inorganic Syntheses, 56–58. doi:10.1002/9780470132401.ch17



El compuesto **J**: $PM = \frac{Dx \cdot V \cdot 0.6022}{Z} = \frac{2.5274 \cdot 441.406 \cdot 0.6022}{Z} = \frac{671.82}{Z} = 167.95$

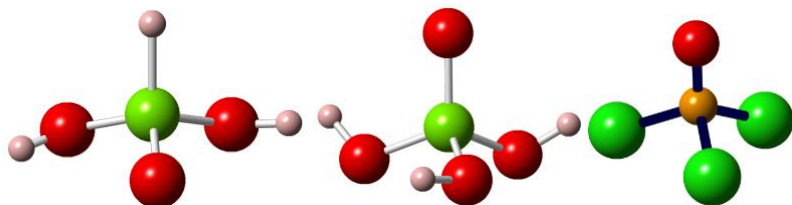
cF32: una celda F suele tener $Z = 4$, como hay 32 átomos en la celda $32/4 = 8$ átomos por fórmula De las posiciones Wyc koff ase saca que la fórmula de J es MEF6. E: P

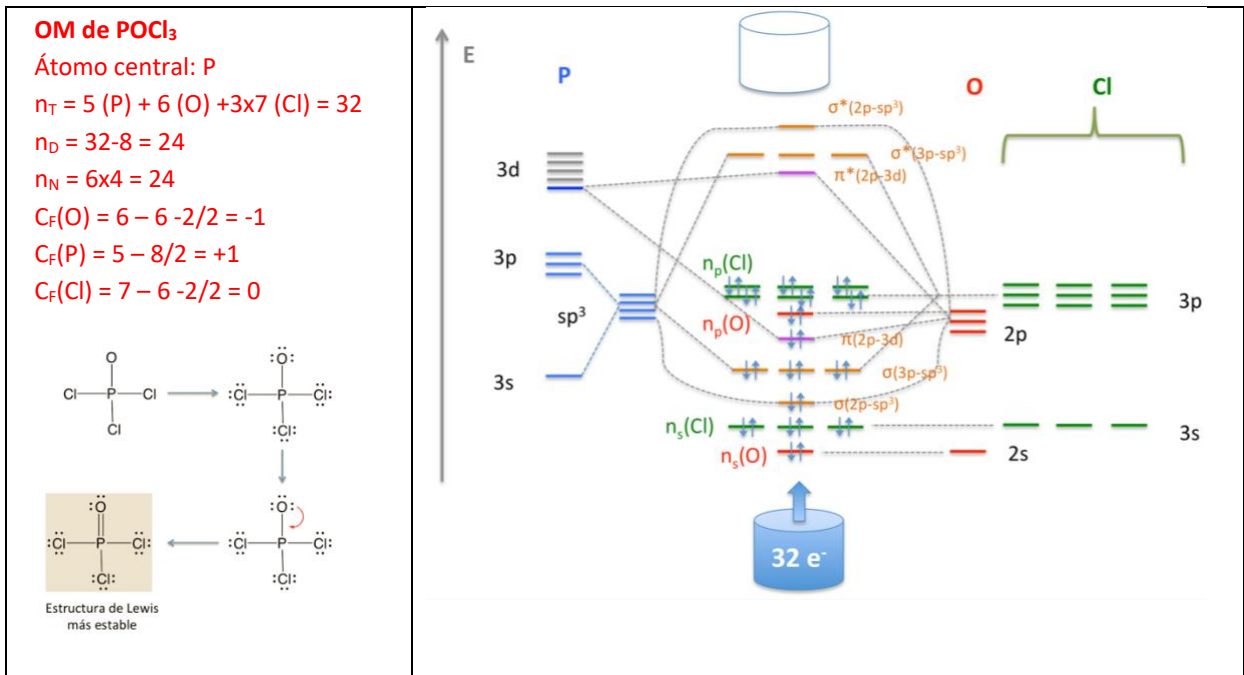
$PM = 167.95 = 6 \cdot PA(F) + 1 \cdot PA(P) + 1 \cdot PA(M) = 6 \cdot 18.998 + 30.973 + PA(M) = 167.955; PA(M) = 22.994$, que se corresponde con el Na. Por lo tanto, **I: NaCl**; **J: NaPF₆**

		Reacción	Tipo
1	$A + \text{calor} \rightarrow B (s) + C (g)$	$4 H_3PO_3 (s) + \text{calor} \rightarrow 3 H_3PO_4 (s) + PH_3 (g)$	REDOX desproporción
2	$D(Ca) + H_2O \rightarrow C (g) +$	$Ca_3P_2 (s) + H_2O \rightarrow PH_3 (g) + Ca(OH)_2 (aq)$	No REDOX doble sustitución
3	$C (g) + O_2 \rightarrow B$	$4 PH_3 (g) + 5 O_2 (g) \rightarrow P_4H_{10} (s) + 6 H_2O (l)$ $P_4H_{10} (s) + 6 H_2O (l) \rightarrow 4 H_3PO_4 (s)$	REDOX combustion + No REDOX combinación
4	$C (g) + Cl_2 (g) \rightarrow E + F$	$PH_3 (g) + 4 Cl_2 (g) \rightarrow PCl_5 (s) + 3 HCl (g)$	REDOX doble sustitución
5	$E + H_2O \rightarrow B$	$PCl_5 (s) + 4 H_2O \rightarrow H_3PO_4 (aq) + 5 HCl (g)$	No REDOX doble sustitución
6	$E + H_2O \rightarrow G$	$PCl_5 (s) + H_2O \rightarrow POCl_3 (aq) + 2 HCl (g)$	No REDOX doble sustitución
7	$E + H \rightarrow I + J$	$PCl_5 (s) + 6 NaF \rightarrow NaPF_6 (s) + 5 NaCl (s)$	No REDOX doble sustitución

(B)

	Compuesto	Tipo de sólido	Fuerzas intermoleculares	G. P	ICSD
A	H ₃ PO ₃	Covalente molecular	Enlaces de hidrógeno	C _s	33790
B	H ₃ PO ₄	Covalente molecular	Enlaces de hidrógeno	C ₃	79784
C	PH ₃	Covalente molecular	Dipolo-dipolo	C _{3v}	24498
D	Ca ₃ P ₂	Iónico, Ca ²⁺ P ³⁻	iónico		429048
E	PCl ₅	Iónico, [PCl ₄] ⁺ [PCl ₆] ⁻	iónico (s), covalente (g)		26048
F	HCl	Covalente molecular	dipolo-dipolo	C _{∞v}	29079
G	POCl ₃	Covalente molecular	dipolo-dipolo	C _{3v}	9128
I	NaCl	Iónico Na ⁺ , Cl ⁻	iónico		
J	NaPF ₆	Iónico, K ⁺ [PF ₆] ⁻	Iónico		90615

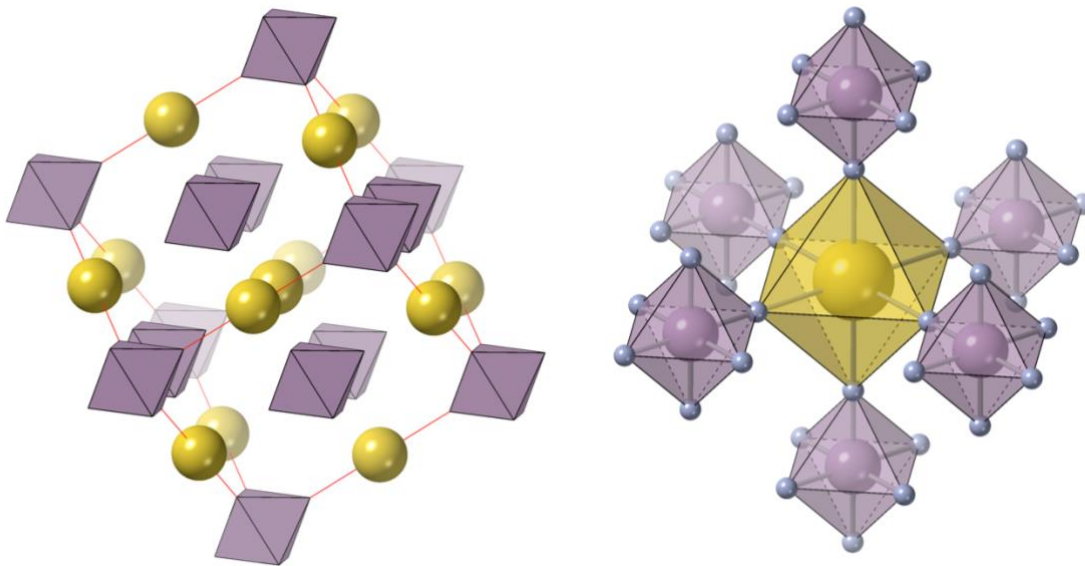




El compuesto **J** cristaliza en una celda cúbica centrada en las caras, donde los aniones PF_6^- ocupan los vértices y los centros de las caras, mientras que los cationes Na^+ se sitúan en todos los huecos octaédricos, centros de las aristas y centro de la celda. Por lo tanto, puede describirse como un empaquetamiento cúbico compacto de iones PF_6^- , donde los cationes Na^+ están ocupando todos los huecos octaédricos.

Presenta una estructura tipo $NaSbF_6$ (Fm-3m, 225, cF32).

Kitashita, K.; Hagiwara, R.; Ito, Y.; Tamada, O., Crystal structures of some cubic hexafluorophosphates at ambient temperatures. *Journal of Fluorine Chemistry* (2000) 101, 173-179



El contenido de celda unidad sería 4 iones Na^+ , 24 F y 4 X que son 4 P, por lo tanto, el contenido de la celda es $Z=4$ y el símbolo de Pearson es cF32.

Distancias de enlace:

$$V = a^3 = 441.406; a = (441.406)^{1/3} = 7.614 \text{ \AA}$$

$$d(P-F) = a \cdot 0.2029 = \mathbf{154.5 \text{ pm}}$$

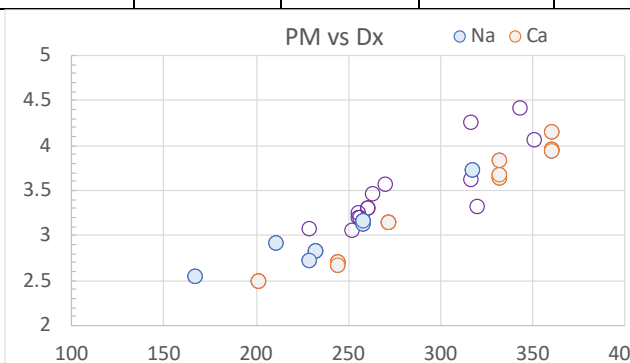
$$d(Na-F) = a \cdot (0.5 - 0.2029) = 7.614 \cdot 0.2971 = \mathbf{226.2 \text{ pm}}$$

La coordinación del P(V) es OC-6 y la del Na^+ también es OC-6.

En la ICSD existen 36 hits que indican la misma estructura tipo que este compuesto y comprende los cationes y aniones que figuran en la tabla siguiente:

Tabla de compuestos isoestructurales a NaSbF₆

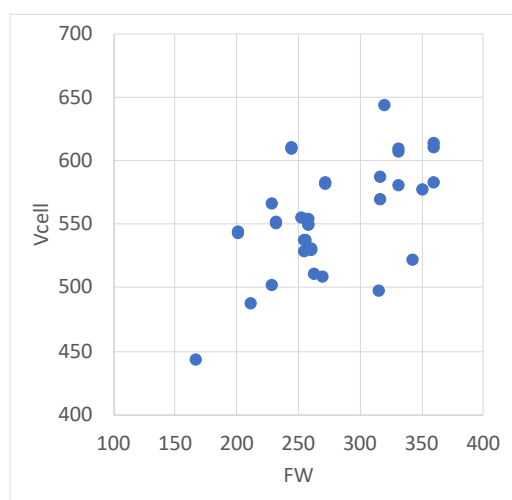
	TiF ₆ ²⁻	ZrF ₆ ²⁻	HfF ₆ ²⁻	MoF ₆ ²⁻	SnF ₆ ²⁻	PbF ₆ ²⁻	PF ₆ ⁻	AsF ₆ ⁻	SbF ₆ ⁻	NbF ₆ ⁻	TaF ₆ ⁻
Na				X (2)			X	X	X(3)	X	X
Mg		X	X								
Ca	X(2)	X(4)	X(3)		X(2)	X(3)					
Sr					X						
Ti		X									
V		X(2)	X								
Cr		X									
Fe		X(2)									
Co		X									
Zn		X									
Cd		X									
Sn					X						



Existe una correlación entre el PM y la densidad de los compuestos.

ICSD	Formula	Authors, Reference	a	Vcell	FW
25522	Ca (Pb F6)	Hoppe, R.; Blinne, K., Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie (1950) (DE) (1958) 293, p. 251-263	8.476	608.94	361.27
35713	Ca (Sn F6)	Mayer, H.W.; Reinen, D.; Heger, G., Journal of Solid State Chemistry (1983) 50, p. 213-224	8.341(1)	580.3	272.77
136201	Ca Hf F6	Bandemehr, Jascha; Baumann, Dominik; Seibald, Markus; Eklund, Kim; Karttunen, Antti J.; Kraus, Florian, European Journal of Inorganic Chemistry (2021) 2021, (37) p. 3861-3869	8.4710(3)	607.86	332.57
136209	Ca Hf F6	Bandemehr, Jascha; Baumann, Dominik; Seibald, Markus; Eklund, Kim; Karttunen, Antti J.; Kraus, Florian, European Journal of Inorganic Chemistry (2021) 2021, (37) p. 3861-3869	8.4598(2)	605.45	332.57
138925	Ca Hf F6	Griesemer, Sean D.; Ward, Logan; Wolverton, Chris, Physical Review Materials (2021) 5, (10) Article ID 105003 (p. null-null)	8.3357	579.19	332.57
136204	Ca Pb F6	Bandemehr, Jascha; Baumann, Dominik; Seibald, Markus; Eklund, Kim; Karttunen, Antti J.; Kraus, Florian, European Journal of Inorganic Chemistry (2021) 2021, (37) p. 3861-3869	8.3441(2)	580.95	361.27
136210	Ca Pb F6	Bandemehr, Jascha; Baumann, Dominik; Seibald, Markus; Eklund, Kim; Karttunen, Antti J.; Kraus, Florian, European Journal of Inorganic Chemistry (2021) 2021, (37) p. 3861-3869	8.4924(2)	612.48	361.27
136202	Ca Sn F6	Bandemehr, Jascha; Baumann, Dominik; Seibald, Markus; Eklund, Kim; Karttunen, Antti J.; Kraus, Florian, European Journal of Inorganic Chemistry (2021) 2021, (37) p. 3861-3869	8.3441(2)	580.95	272.77
4849	Ca Ti F6	Hester, Brett R.; Wilkinson, Angus P., Inorganic Chemistry (2018) 57, (17) p. 11275-11281	8.15728(1)	542.8	201.98
4851	Ca Ti F6	Hester, Brett R.; Wilkinson, Angus P., Inorganic Chemistry (2018) 57, (17) p. 11275-11281	8.15110(8)	541.56	201.98
136200	Ca Zr F6	Bandemehr, Jascha; Baumann, Dominik; Seibald, Markus; Eklund, Kim; Karttunen, Antti J.; Kraus, Florian, European Journal of Inorganic Chemistry (2021) 2021, (37) p. 3861-3869	8.4712(4)	607.9	245.3
136208	Ca Zr F6	Bandemehr, Jascha; Baumann, Dominik; Seibald, Markus; Eklund, Kim; Karttunen, Antti J.; Kraus, Florian, European Journal of Inorganic Chemistry (2021) 2021, (37) p. 3861-3869	8.47463(17)	608.64	245.3
258893	Ca Zr F6	Hester, Brett R.; Dos Santos, Antonio M.; Molaison, Jamie J.; Hancock, Justin C.; Wilkinson, Angus P., Journal of the American Chemical Society (2017) 139, (38) p. 13284-13287	8.4836(2)	610.58	245.3
136198	Cd Zr F6	Bandemehr, Jascha; Baumann, Dominik; Seibald, Markus; Eklund, Kim; Karttunen, Antti J.; Kraus, Florian, European Journal of Inorganic Chemistry (2021) 2021, (37) p. 3861-3869	8.36844(18)	586.04	317.62
83724	Co (Zr F6)	Rodriguez, V.; Couzi, M.; Tressaud, A.; Granne, J.; Chaminade, J.P.; Soubeyroux, J.L., Journal of Physics: Condensed Matter (1990) 2, p. 7373-7386	7.989(1)	509.89	264.15
35719	Cr (Zr F6)	Mayer, H.W.; Reinen, D.; Heger, G., Journal of Solid State Chemistry (1983) 50, p. 213-224	8.124(1)	536.18	257.22
100301	Fe (Zr F6)	Koehl, P.; Reinen, D.; Decher, G.; Wanklyn, B.M., Zeitschrift fuer Kristallographie (1980) 153, p. 211-220	8.088(4)	529.08	261.07
35716	Fe (Zr F6)	Mayer, H.W.; Reinen, D.; Heger, G., Journal of Solid State Chemistry (1983) 50, p. 213-224	8.081(1)	527.71	261.07
136211	Mg Hf F6	Bandemehr, Jascha; Baumann, Dominik; Seibald, Markus; Eklund, Kim; Karttunen, Antti J.; Kraus, Florian, European Journal of Inorganic Chemistry (2021) 2021, (37) p. 3861-3869	7.9183(2)	496.47	316.8
432818	Mg Zr F6	Gerasimenko, Andrey V.; Gaivoronskaya, Kseniya A.; Slobodyuk, Arseny B.; Didenko, Nina A. Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie (2017) 643, (22) p. 1785-1792	7.94025(10)	500.6	229.53
184564	Na (As F6)	Biswal, M.; Body, M.; Legein, C.; Corbel, G.; Sadoc, A.; Boucher, F., Journal of Physical Chemistry C (2012) 116, (21) p. 11682-11693	7.8608(2)	485.74	211.91
31033	Na (Mo F6)	Edwards, A.J.; Peacock, R.D., Journal of the Chemical Society (1961) 1961, p. 4253-4254	8.194(2)	550.16	232.93
132102	Na (Mo F6)	Stene, Riane E.; Scheibe, Benjamin; Petry, Winfried; Kraus, Florian, European Journal of Inorganic Chemistry (2020) 2020, (19) p. 1834-1843	8.1888(5)	549.11	232.93
90615	Na (P F6)	Kitashita, K.; Hagiwara, R.; Ito, Y.; Tamada, O., Journal of Fluorine Chemistry (2000) 101, p. 173-179	7.6140(5)	441.41	167.96
16640	Na (Sb F6)	Teufer, G., Acta Crystallographica (1956) 9, p. 539-540	8.184(5)	548.15	258.74
77919	Na (Sb F6)	Sowa, H., Acta Crystallographica, Section B: Structural Science (1997) 53, p. 25-31	8.203(1)	551.97	258.74
56251	Na (Sb F6)	Sowa, H., Acta Crystallographica, Section B: Structural Science (1997) 53, p. 25-31	8.184(5)	548.15	258.74

134083	Na Nb F6	Lloyd, Anthony J.; Masterson, Eric B.; Baxter, Samuel J.; Molaison, Jamie J.; Dos Santos, AntVznio M.; Wilkinson, Angus P., <i>Inorganic Chemistry</i> (2020) 59, (19) p. 13979-13987	8.26349(8)	564.28	229.9
134084	Na Ta F6	Lloyd, Anthony J.; Masterson, Eric B.; Baxter, Samuel J.; Molaison, Jamie J.; Dos Santos, AntVznio M.; Wilkinson, Angus P., <i>Inorganic Chemistry</i> (2020) 59, (19) p. 13979-13987	8.2841(1)	568.51	317.94
33786	Sn (Sn F6)	Ruchaud, N.; Mirambet, C.; Fournes, L.; Grannec, J., <i>Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie</i> (1950) (DE) (1990) 590, p. 173-180	8.321(4)	576.14	351.38
136199	Sr Sn F6	Bandemehr, Jascha; Baumann, Dominik; Seibald, Markus; Eklund, Kim; Karttunen, Antti J.; Kraus, Florian, <i>European Journal of Inorganic Chemistry</i> (2021) 2021, (37) p. 3861-3869	8.6292(18)	642.55	320.31
94456	Ti (Zr F6)	Schmidt, R.; Kraus, M.; Mueller, B.G., <i>Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie</i> (1950) (DE) (2001) 627, p. 2344-2350	8.210(2)	553.39	253.12
94455	V (Hf F6)	Schmidt, R.; Kraus, M.; Mueller, B.G., <i>Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie</i> (1950) (DE) (2001) 627, p. 2344-2350	8.042(8)	520.11	343.43
94454	V (Zr F6)	Schmidt, R.; Kraus, M.; Mueller, B.G., <i>Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie</i> (1950) (DE) (2001) 627, p. 2344-2350	8.121(5)	535.59	256.16
73354	V Zr F6	le Mercier, T.; Chassaing, J.; Bizot, D.; Quarton, M., <i>Materials Research Bulletin</i> (1992) 27, p. 259-267	8.080(3)	527.51	256.16
136207	Zn Zr F6	Bandemehr, Jascha; Baumann, Dominik; Seibald, Markus; Eklund, Kim; Karttunen, Antti J.; Kraus, Florian, <i>European Journal of Inorganic Chemistry</i> (2021) 2021, (37) p. 3861-3869	7.972(3)	506.64	270.59



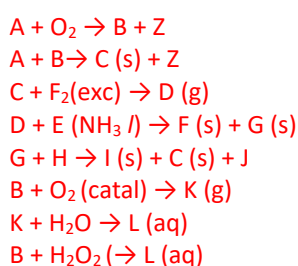
Problema DUPLEX 2023-2024

Química Inorgánica-I. Tema 12. Grupo 16

Un gas tóxico **A** se quema en aire para dar entre otras sustancias un gas **B**. Por su parte, **A** y **B** reaccionan a 300 °C y en presencia de un catalizador para dar **C**, que es sólido a TA. Cuando reacciona **C** con exceso de flúor se desprende un gas poco reactivo **D** [*Im-3m* (229), *cl14*, *a*: 5.7951(3) Å; *Dx*: 2.4925 Mg·m⁻³]. La reacción de **D** con un metal alcalino (**E**) en amoniaco líquido a -61 °C conduce a la formación de dos compuestos iónicos **F** y **G** [*Fm-3m* (225), *cF12*, *a*: 6.547 Å; *Dx*: 1.8472 Mg·m⁻³]. Cuando se hace reaccionar el compuesto **G** con un pentacloruro de un metal de transición (**H**) se obtiene el compuesto **I** (isoestructural con **F**), la sustancia **C** y un compuesto covalente extendido **J**. Si se hace reaccionar a **B** con oxígeno en presencia de un catalizador de óxido de vanadio se forma un gas **K**, que al burbujear en agua se convierte en la disolución acuosa del compuesto **L**. Esta sustancia también se puede obtener burbujando el gas **B** sobre agua oxigenada.

- (A) Escriba todas las reacciones ajustadas y clasifíquelas. Comente algún aspecto destacable de aquellas que sea pertinente.
- (B) Identifique y clasifique todos los compuestos en función de su estructura en estado sólido e indique el tipo de enlace que debe romperse para fundir cada uno de los compuestos. En los compuestos moleculares indique el grupo puntual de simetría.
- (C) Construya el diagrama de OM del compuesto **B** en fase gaseosa.
- (D) Describa, en el sentido amplio del término, la estructura del compuesto **J**.

compuesto J								
Cell parameter	3.190(3)	3.190(3)	5.945(6)	90	90	120	Space group	P -3 m 1 (164)
Cell volume							Z	1
Crystal system	trigonal							-3m
Laue class	-3m							
Pearson symbol	hP3							
Calc. density	5.07 [g/cm ³]							
EL	Lbl	OxState	Wyckoff	X	Y	Z	SOF	U
E	1	+4.00	1 a	0.0000	0.0000	0.0000	1.000000	0.0386(18)
X	1	-2.00	2 d	0.3333	0.6667	0.2488(7)	1.000000	0.035(2)



clave 1

Los datos estructurales de **D** servirán para determinar su peso molecular

La celda es cúbica centrada en el interior con $Z = 2$; como el símbolo de Pearson da un contenido de la celda de 7 átomos podemos pensar que tiene una estequiometría EF_6 , pues **E** es un elemento del grupo 16.

$$D_x = \frac{Z \cdot PM}{V \cdot N_A} \quad PM = \frac{D_x \cdot V \cdot N_A}{Z} = \frac{2.4925 \cdot 5.7951^3 \cdot 0.6022}{2} = \frac{292.118}{2} = 149.06$$

Peso atómico de **E**

$PA(E) = 149.06 - 6 \cdot 18.998 = 32.07$, que corresponde al elemento azufre.

Por lo tanto, **D**: SF_6

El compuesto **D** se obtiene por combinación directa de los elementos **S** y **F**

Por lo tanto, **C**: S_8



El azufre elemental se obtiene en el **Proceso Claus**:

Sassi, M.; Gupta, A. K. Sulfur Recovery from Acid Gas Using the Claus Process and High Temperature Air Combustion (HiTAC) Technology. *Am. J. Environ. Sci.* **2008**, *4*, 502-511.

El SO₂ se obtiene a partir del H₂S:



La combinación de H₂S y SO₂ en la proporción 2 a 1 da azufre y agua



Por lo tanto, **A: H₂S y B SO₂**

***clave 2 ***

Los datos estructurales de G servirán para determinar su peso molecular

La celda es cúbica centrada en las caras con Z=4; como el símbolo de Pearson da un contenido de la celda de 12 átomos podemos pensar que tiene una estequiometría M₂E, pues M es un metal alcalino y E es un anión monoatómico del grupo 16, que debe ser azufre, pues la reacción de SF₆ con un metal alcalino da MF y M₂S

$$D_x = \frac{Z \cdot PM}{V \cdot N_A} \qquad PM = \frac{D_x \cdot V \cdot N_A}{Z} = \frac{1.8472 \cdot 6.547^3 \cdot 0.6022}{4} = \frac{292.118}{4} = 78.04$$

Naturaleza de M; PA(M) = (78.04-32.065)/2 = 22.988, que se corresponde con el sodio.

Por lo tanto, **E: Na; F: NaF; G: Na₂S**



***clave 3 ***

Los datos estructurales de J servirán para determinar su peso molecular

La celda es hexagonal primitiva con Z =1; como el símbolo de Pearson da un contenido de la celda de 3 átomos podemos pensar que tiene una estequiometría M'S₂, pues M' es un metal de transición

$$V_{\text{celda}} = a^2 \cdot c \cdot \sin 60 = 52.29 \text{ \AA}^3$$

$$D_x = \frac{Z \cdot PM}{V \cdot N_A} \qquad PM = \frac{D_x \cdot V \cdot N_A}{Z} = \frac{5.07 \cdot 52.290 \cdot 6022}{1} = \frac{292.118}{1} = 159.96$$

Naturaleza de M'; PA(M) = (159.96-32.065*2) = 95.83, que se corresponde con el molibdeno.

Por lo tanto, **H: MoCl₅**



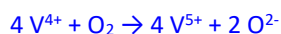
Por lo tanto, **I: NaCl (isoestructural con NaF); J: MoS₂**

La reacción de SO₂ con O₂ en presencia de catalizador conduce a la formación de SO₃ en el **Proceso de Contacto**:

Umweltbundesamt, Sulphuric acid production, Vienna, 2017, pp 1-6.

W.G. Davenport, M.J. King, Sulphuric Acid Manufacture, Analysis, Control and Optimization, Elsevier Science, 2005.

Adición de exceso de O₂ al SO₂ en presencia de catalizador de V₂O₅ activado con K₂O en soporte de sílice:



Adición del trióxido de azufre obtenido al agua:



Adición del trióxido de azufre obtenido al agua oxigenada:



Para identificar el anión sulfato se añade el compuesto L sobre una disolución de BaCl₂, se tiene que detectar la aparición de un precipitado blanco de **BaSO₄**.

A. Clasificación de reacciones

	Reacción	Ajuste	Tipo
1	$A + O_2 \rightarrow B + Z$	$H_2S(g) + 1.5 O_2(g) \rightarrow SO_2(g) + H_2O(l)$	REDOX combustión
2	$A + B \rightarrow C(s) + Z$	$2 H_2S(g) + SO_2(g) \rightarrow 3 S(s) + 2H_2O(l)$	REDOX doble sustitución
3	$C + F_2(exc) \rightarrow D(g)$	$S(s) + 3 F_2(g) \rightarrow SF_6(g)$	REDOX combinación
4	$D + E(NH_3(l)) \rightarrow F(s) + G(s)$	$8 Na(NH_3) + SF_6(g) \rightarrow 6 NaF(s) + Na_2S(s)$	REDOX sustitución
5	$G + H \rightarrow I(s) + C(s) + J(s)$	$5 Na_2S(s) + 2 MoCl_5(s) \rightarrow 10 NaCl(s) + S(s) + 2 MoS_2(s)$	REDOX doble sustitución
6	$B + O_2(catal) \rightarrow K(g)$	$2 SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2 SO_3(g)$	REDOX combinación
7	$K + H_2O \rightarrow L(aq)$	$SO_3(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(aq)$	No REDOX combinación
8	$B + H_2O_2 \rightarrow L(aq)$	$SO_2(g) + H_2O_2(aq) \rightarrow H_2SO_4(aq)$	REDOX combinación

B. Clasificación de los compuestos

Compuesto	Tipo sólido	Fuerzas intermol.	geometrias	GP	ICSD
A H_2S	CM	dp-dp	$AB_2E_2 sp^3 vT-2$	C_{2v}	27030
B SO_2	CM	dp-dp	$AB_2E sp^2 vTP-2$	C_{2v}	423752
C S	CM (S_8)	London	$AB_2E_2 sp^2 vT-2$	D_{4d}	870
D SF_6	CM	London	$AB_6 sp^3 d^2 OC-6$	O_h	63361
E Na	metal	e. metálico			44757
F NaF	Iónico	e. iónico			262837
G Na_2S	Iónico	e. iónico			56024
H $MoCl_5$	CM (Mo_2Cl_{10})	London	$AB_6 sp^3 d^2 OC-6$	D_{2d}	130348
I $NaCl$	Iónico	e. iónico			29929
J MoS_2	CEX (2D)	e. covalente, London			254956
K SO_3	CM (SO_3) CM (S_3O_9) CEX ($(SO_3)_n$)	London (g) Dipolo-dipolo (s) e. covalente	$AB_3, sp^2, TP-3$ $AB_4 sp^3 T-4$	D_{3h} C_{3v}	15390 24723
L H_2SO_4	CM	EH	$AB_4 sp^3 T-4$	C_s	82732

C. Diagrama de OM del compuesto B

SO_2
Átomo central: S

O — S — O

$n_T = 6(S) + 2 \times 6(O) = 18$
 $n_D = 18 - 4 = 14$
 $n_N = 6 \times 2 + 4 = 16$
 $(16 - 14) / 2 = 1 (pi)$

:Ö=Ṡ—Ö:

$C_F(O=) = 6 - 4 - 4/2 = 0$
 $C_F(O-) = 6 - 6 - 2/2 = -1$
 $C_F(S) = 6 - 2 - 6/2 = +1$

:Ö=Ṡ—Ö:

:Ö=Ṡ=O:

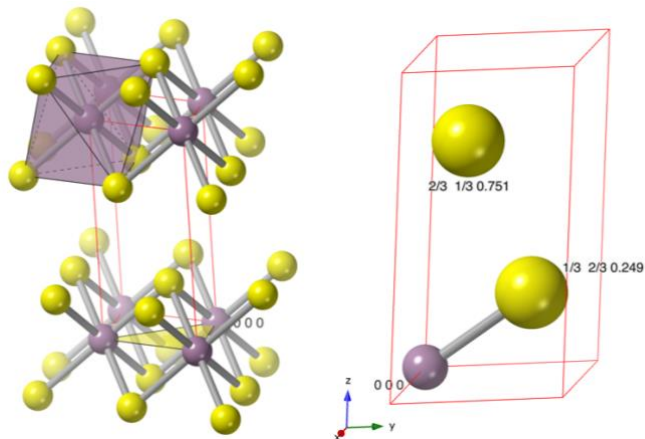
$C_F(O=) = 6 - 4 - 4/2 = 0$
 $C_F(S) = 6 - 2 - 8/2 = 0$

The diagram shows the energy levels of the atomic orbitals for Sulfur (S) and Oxygen (O) and the resulting molecular orbitals for SO_2 . The energy axis is labeled 'E'. The S orbitals are 3s, 3p, and 3d. The O orbitals are 2s and 2p. The resulting MOs include bonding orbitals like $\sigma(2p-sp^2)$, $\pi(2p-3p)$, and $\pi(2p-3d)$, and antibonding orbitals like $\sigma^*(2p-sp^2)$, $\pi^*(2p-3d)$, and $\pi^*(2p-3p)$. The diagram also shows the hybridization of S orbitals into sp^2 and the presence of lone pairs on the oxygen atoms.

D. Estructura del compuesto MoS₂

La estructura de este compuesto se basa en un empaquetamiento hexagonal compacto de aniones S²⁻ donde los cationes Mo(IV) ocupan la mitad de los huecos octaédricos en capas alternativas, de tal manera que se genera una estructura bidimensional basada en capas octaedros MoS₆ que comparten aristas se apilan a lo largo de la dirección del eje z y se unen entre sí a través de enlaces *sigma-hole* S-S pertenecientes a capas contiguas.

La coordinación del Mo es 6, OC-6 (octaédrica) y la del S 3, vT-3, (vacante tetraédrica)



E	1	+4.00	1 a	0.0000	0.0000	0.0000	1.000000	0.0386(18)
X	1	-2.00	2 d	0.3333	0.6667	0.2488(7)	1.000000	0.035(2)

a:3.190(3) c:5.945(6)

El contenido de la celda unidad es 1, Mo: 1; S: 2

Distancia de enlace

d(Mo-S)

$$d(\text{Mo-S})^2 = a^2\Delta x^2 + b^2\Delta y^2 + c^2\Delta z^2 - ab\Delta x\Delta y$$

$$\Delta x = 1/3 - 0 = 1/3$$

$$\Delta y = 2/3 - 0 = 2/3$$

$$\Delta z = 0.2488 - 0 = 0.2488$$

$$d(\text{A-B})^2 = 3.190^2(1/3)^2 + 3.190^2(2/3)^2 + 5.945^2(0.2488)^2 - 3.190^2(1/3 \cdot 2/3) = 1.1367 + 4.5227 + 2.1878 - 2.2614 = 5.5858$$

$$d(\text{Mo-S}) = (5.5858)^{1/2} = \mathbf{236.3 \text{ pm}}$$

$$d(\text{S}\cdots\text{S})^2 = a^2\Delta x^2 + b^2\Delta y^2 + c^2\Delta z^2 - ab\Delta x\Delta y$$

$$\Delta x = 2/3 - 1/3 = 1/3$$

$$\Delta y = 1/3 - 2/3 = -1/3$$

$$\Delta z = 0.7512 - 0.2488 = 0.5024$$

$$d(\text{A-B})^2 = 3.190^2(1/3)^2 + 3.190^2(-1/3)^2 + 5.945^2(0.5024)^2 - 3.190^2(1/3 \cdot -1/3) = 1.1367 + 1.1367 + 8.9208 - 1.1367 = 12.3309$$

$$d(\text{S}\cdots\text{S}) = (12.3309)^{1/2} = \mathbf{351.15 \text{ pm}}$$

Problema 2023-2024

Química Inorgánica-I

Tema 13. Grupo 17

El compuesto A se obtuvo haciendo reaccionar un hidruro estequiométrico de un metal de transición (B) en corriente de hidrógeno con HF (g) en el aparato de la Figura 1. B se calentó muy lentamente en una mezcla de fluoruro de hidrógeno-hidrógeno (1:1), de modo que se alcanzó la temperatura de 560 a 580°C en 2-3 horas. Aproximadamente 1 g de la mezcla permaneció en esta temperatura durante 5-6 horas y se dejó enfriar nuevamente desde 200°C en corriente de hidrógeno. Las sustancias obtenidas eran de color azul intenso; el rendimiento fue del 55-60%. El resto del metal de transición se había sublimado en las partes más fría del tubo de reacción en forma de pentafluoruro C.

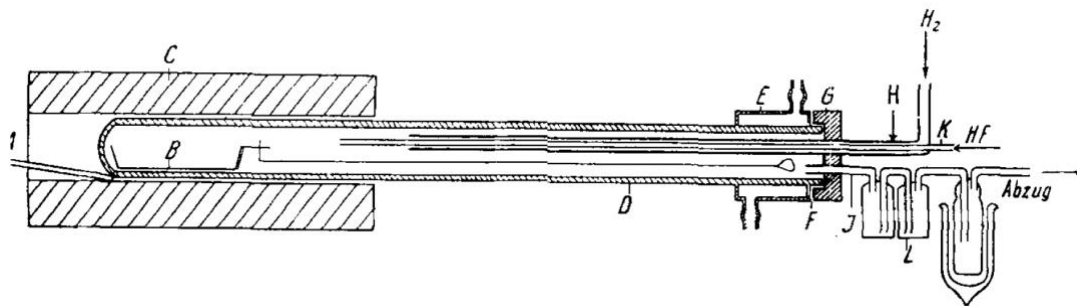


Figura 1. Aparato de fluoración. [P. Ehrlich, G. Pietzka, Über Titantrifluorid. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1954, 275. 121-140]

Cuando uno de los fluoruros de la reacción anterior se mezcla mediante molienda con la cantidad estequiométrica con NaF, se calienta a 300°C durante 2 h y se mantiene a esa temperatura en un tubo sellado de níquel durante 24 h (sin exposición al aire), para posteriormente enfriar lentamente hasta temperatura ambiente durante 15 h, se obtiene el compuesto D [$Fm-3m$ (225), $cP32$, $a = 8.26349(8) \text{ \AA}$, $D_x = 2.7062 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$], que se descompone fácilmente por exposición a la humedad.

A. Para el compuesto A [$Pm-3m$ (221), $cP4$, $a = 3.929 \text{ \AA}$; $M(0\ 0\ 0)$; $F(\frac{1}{2}\ 0\ 0)$]:

- Describa la estructura cristalina, dibuje la celda unidad y determine el contenido de la misma y la densidad del compuesto.
- Calcule las distancias de enlace y determine la coordinación de M y F.
- Suponiendo un modelo de esferas rígidas (en el que los aniones se tocan) determine el porcentaje de la celda unidad que está ocupado y los radios de F^- y $M(III)$.

B. Cuando en la estructura del compuesto A se sustituye el $M(III)$ por $Fe(II)$ es necesario la presencia de un catión adicional M' con objeto de mantener la electroneutralidad del cristal. Para este nuevo compuesto:

- Determine la naturaleza de ese catión e indique su posición sabiendo que la estructura cristalina se mantiene con los datos [$Pm-3m$ (221), $cP5$; $a = 4.17 \text{ \AA}$; $D_x = 4.54 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$]
- Describa la nueva estructura cristalina e indique el contenido de la celda unidad.
- Calcule las distancias de enlace y determine la coordinación de M, F y M' .
- Determine el radio iónico M' , sabiendo que el $r(F^-)$ es el calculado en el apartado c.

C. Escriba las reacciones que se describen arriba y clasifique todos los compuestos que aparecen en el problema.

A.
clave

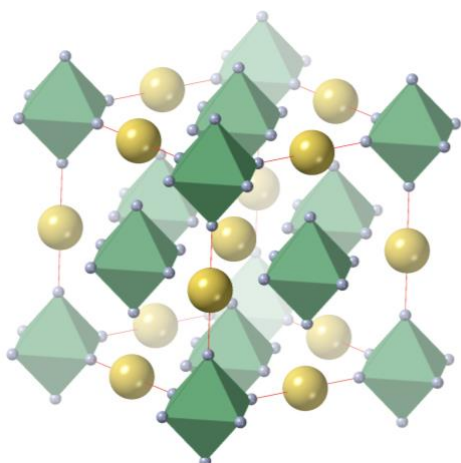
Determinar el peso molecular del compuesto D, que es el resultado de la reacción entre NaF y MF_x , se supone que para dar: $NaMF_6$ (8 átomos) También podrían ser $NaMF_3$ (5 átomos), $NaMF_4$ (6 átomos), $NaMF_5$ (7

átomos). Como ni 5 ni 6 ni 7 son divisores de 32. Como la celda es cúbica centrada en las caras, vamos a suponer que Z es 4 y, por lo tanto, la fórmula del compuesto contiene 8 átomos: 1 Na, 1 M y 6 F.

$$D_x = \frac{Z \cdot PM}{V \cdot N_A} \quad PM = \frac{D_x \cdot V \cdot N_A}{Z} = \frac{2.7062 \cdot 8.26349^3 \cdot 0.6022}{4} = \frac{919.58}{4} = 229.85$$

D	Haluro original	Peso mmoleculer D	PA(M)	M
NaMF ₃	MF ₂	22.980+3*18.998+PA(M)=79.979+PA(M)	149.87	Sm: 150.36
NaMF ₄	MF ₃	22.980+4*18.998+PA(M)=98.972+PA(M)	130.878	Xe: 131.29
NaMF ₅	MF ₄	22.980+5*18.998+PA(M)=117.97+PA(M)	111.88	Cd: 112.41
NaMF₆	MF₅	22.980+6*18.998+PA(M)=136.968+PA(M)	92.88	Nb: 92.906

De todos los resultados posibles el único elemento que presenta un estado de oxidación +5 es el Nb, y es el que más se ajusta al peso atómico calculado. Por lo tanto, **M: Nb**; **D: NaNbF₆**. Por lo tanto, el fluoruro que reacciona con NaF en el NbF₅.

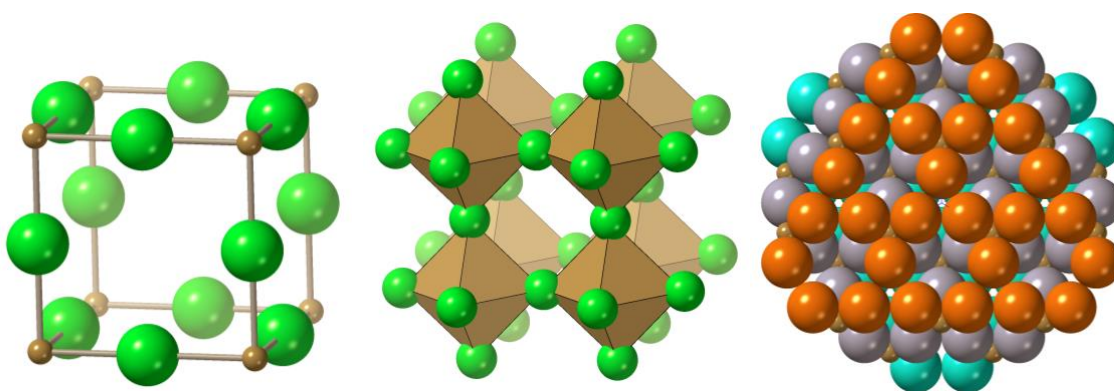


Los hidruros de Nb presentes en la ICSD son NbH₂, NbH_{1-x} (x: 0.11; 0.20; 0.75). Por lo tanto, el único hidruro estequiométrico de niobio en la ICSD es el NbH₂, por lo tanto, **B: NbH₂**.

El compuesto A presenta un símbolo de Pearson cP4, 4 = 1Nb + 3 F. Por lo tanto, **A: NbF₃**.

a)

Representando las coordenadas en una celda cúbica primitiva se obtiene la disposición de átomos que aparece en la figura. Resulta ser una estructura tipo ReO₃. La estructura tipo ReO₃ se basa en una celda cúbica primitiva, donde los átomos de Re ocupan los vértices y los átomos de O el centro de las aristas de la misma. En este compuesto NbF₃, el Nb ocupa los vértices y el anión fluoruro ocupa los centros de las aristas.



Sería un empaquetamiento cúbico compacto de iones F⁻ a lo largo de la diagonal principal de la celda unidad de capas de F⁻ con ¼ de vacantes. Los iones M están ocupando ¼ de los huecos octaédricos.

El contenido de la celda unidad se puede obtener a partir de las posiciones Wyckoff: 1 Nb y 3 F.

Z = 1.

S. Pearson cP4

b)

La distancia de enlace Nb-F = $a/2 = 3.929/2 = 196.45$ pm

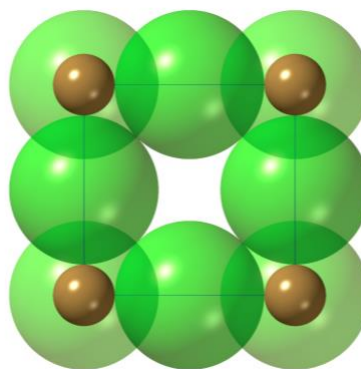
la distancia más corta F...F es $a/\sqrt{2} = 277.8$ pm

El poliedro de coordinación de Nb es un octaedro (OC-6), la coordinación del flúor es 2 lineal (L-2). Señalar que esta disposición de octaedros genera un hueco cuboctaédrico centrado en 0.5 0.5 0.5.

c)

Si los F se tocan su radio aniónico es $d(\text{F}\cdots\text{F})/2 = 138.9$ pm

el radio del Nb(III) es $(392.9 - 2 \cdot 138.9)/2 = 57.55$ pm



$$V_{\text{ocupado}} = \sum \frac{4\pi r^3}{3} = \frac{4\pi}{3} \sum r^3 = \frac{4\pi}{3} (3 \times 1.389^3 + 0.5755^3) = 34.474 \text{ \AA}^3$$

$$V_{\text{celda}} = a^3 = 60.65 \text{ \AA}^3$$

$$\%V = 34.474 / 60.65 = 56.93\%$$

[P. Ehrlich, F. Plöger, G. Pietzka, Über Niobtrifluorid. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1955, 282. 19-23]

B.

d)

De lo anterior sabemos que el compuesto MF_3 es el trifluoruro de niobio NbF_3 . Si sustituimos en la estructura de arriba Nb(III) por Fe(II) el cristal nos queda deficiente en una carga positiva por fórmula, por lo que la estructura tendrá que incorporar un metal con carga +1: cationes M^+ del G1; Tl^+ , Ag^+ , Cu^+ .

Por lo tanto, el nuevo compuesto tendrá la fórmula $\text{M}^+\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}_3$. Al ser una celda P m-3m el $Z=1$ y el volumen de la celda es $a^3=72.51 \text{ \AA}^3$.

$$D_x = \frac{Z \times \text{PM}}{V \times N_A} = \frac{1 \times \text{PM}}{72.51 \times 0.6022} = 4.54; \text{PM} = 198.25 = 3 \times \text{PA}(\text{F}) + \text{PA}(\text{Fe}) + \text{PA}(\text{M}^+)$$

$$198.25 = 3 \times 18.998 + 55.845 + A(\text{M}^+)$$

$A(\text{M}^+) = 85.407$ que corresponde al catión Rb^+ . Por lo tanto, el compuesto es el trifluoruroferrato(II) de rubidio RbFeF_3 , [Guoqing Wu, Prof. Dr. Dr. h. c. R. Hoppe, Zur Kenntnis der Fluoride zweiwertiger Lanthanoide. II. Über die Synthese von MLnF_3 aus MLnF_4 , Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie 1984, 514, 92-98]

e)

El compuesto RbFeF_3 presenta una estructura tipo perovskita, donde los cationes Fe(II) ocupan los vértices de la celda, los fluoruros están situados en los puntos medios de las aristas y el catión rubidio ocupa el centro de la celda a (0.5 0.5 0.5), que correspondería con la posición vacante de las capas compactas de aniones F^- . $Z = 1$ que corresponde a un símbolo de Pearson $\text{cP}5$.

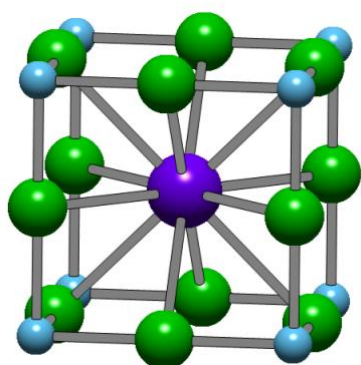
f)

La distancia de enlace Fe-F = $a/2 = 417/2 = 208.5$ pm

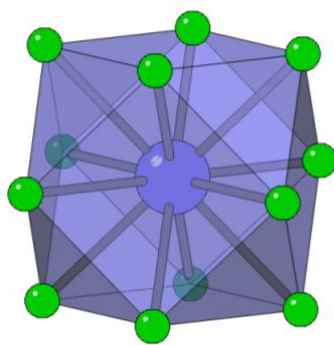
La distancia Rb-F = es $a/\sqrt{2} = 294.9$ pm

La distancia más corta F...F es $a/\sqrt{2} = 294.9$ pm

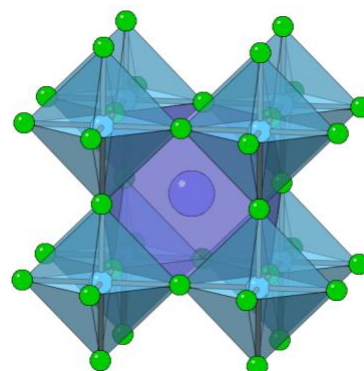
La distancia Rb-Fe = es $a\sqrt{3}/2 = 361.1$ pm



celda unidad



poliedro de coordinación de Rb
cubo octaédrico COC-12



poliedros de coordinación de Fe
octaedro (OC-6), del F lineal (OC-6: 2 Fe + 4 Rb))

d)

$r(\text{F}) = 137.9$ pm

$r(\text{Rb}^+) = d(\text{Rb-F}) - r(\text{F}) = 303.6 - 137.9 = 165.7$ pm

C.

Clasificación de reacciones

	Reacción	Ajuste	Tipo
1	$\text{B} + \text{HF} + \text{H}_2 \rightarrow \text{A} + \text{MF}_5$	$\text{NbH}_2 + \text{HF} + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NbF}_3 + \text{NbF}_5$	REDOX sustitución
2	$\text{MF}_x + \text{NaF} \rightarrow \text{D}$	$\text{NbF}_5 + \text{NaF} \rightarrow \text{NaNbF}_6$	No REDOX combinación

Clasificación de los compuestos

Compuesto	Tipo sólido	Fuerzas intermol.	E. tipo	G.P.	ICSD	Pearson
A NbF_3	iónico, Nb^{3+} , F^-	e. iónico	ReO_3		25596	cP4
B NbH_2	iónico, Nb^{2+} , H^-	e. iónico	CaF_2 , fluorita		56074	cF12
C NbF_5	CEX	e. covalente	WOF_4		26647	mS48
D NaNbF_6	iónico, Na^+ , NbF_5^-	e. iónico	NaSbF_6		134083	cF32
E RbFeF_3	iónico, Rb^+ , FeF_3^-	e. iónico	CaTiO_3 , perovskita		49586	cP5
H_2	CM	London		$D_{\infty h}$	28344	hP4
HF	CM	EH, dipole-dipolo	DF	$C_{\infty v}$	14121	oS8
NaF	iónico Rb^+ , F^-	e. iónico	NaCl		262838	cF8