

QUÍMICA GENERAL E INORGÁNICA
UNIDAD 16 - NITRÓGENO Y FÓSFORO

NITRÓGENO

Escriba su configuración electrónica y justifique a que período y grupo pertenece y si es paramagnético.

Estado natural

Al nitrógeno se halla al estado libre constituyendo el 78% del aire atmosférico, además se encuentra en forma combinada, en especial en forma de nitrato KNO_3 (salitre), NaNO_3 (nitro de Chile). Es considerado un elemento vital por que entra en la constitución de aminoácidos que son biomoléculas a partir de las cuales se sintetizan las proteínas.

Propiedades

Al estado libre es un gas incoloro, inodoro, e insípido.

Haga la estructura de Lewis de electrón- punto y de guiones de la molécula de nitrógeno aplicando el método del cálculo.

EN: $8 \times 2 = 16 e^-$

EV: $5 \times 2 = 10 e^-$

EC: $16 - 10 = 6 e^-$

ENC: $10 - 6 = 4 e^-$

Debido a que los átomos de la molécula están unidos por **triple enlace covalente**, el nitrógeno **tiene una gran inercia química, es decir no es reactivo, es muy estable**. A pesar de ello a elevadas temperaturas se combina con numerosos metales y no metales.

ESTADOS DE OXIDACIÓN DEL NITRÓGENO

El N puede actuar con estados de oxidación entre -3 y +5

- | | | |
|------|------------------------|---|
| +1 | N_2O | monóxido de dinitrógeno - óxido nitroso; $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ácido hiponitroso |
| +2 | NO | monóxido de nitrógeno - óxido nítrico |
| +3 | N_2O_3 | trióxido de dinitrógeno - anhídrido nitroso; HNO_2 ácido nitroso |
| +4 | NO_2 | dióxido de nitrógeno; N_2O_4 tetraóxido de dinitrógeno |
| +5 | N_2O_5 | pentaóxido de dinitrógeno - anhídrido nítrico; HNO_3 ácido nítrico |
| 0 | N_2 | |
| -3 | NH_3 | amoníaco; NH_4^+ ión amonio; N^{3-} ión nitruro |
| -2 | N_2H_4 | hidracina |
| -1 | NH_2OH | hidroxilamina |
| -1/3 | HN_3 | ácido hidrazoico; N_3^- ión azida |

ESTRUCTURAS DE ALGUNOS ÓXIDOS. PROPIEDADES

En cada caso haga las estructuras de Lewis electrón-punto y de guiones, aplicando el método del cálculo.

- a) N_2O . Es una molécula lineal. Los dos N están unidos entre sí. Presenta dos estructuras de resonancia.

EN: $8 \times 3 = 24 e^-$

EV: $5 \times 2 + 6 = 16 e^-$

EC: $24 - 16 = 8 e^-$

ENC: $16 - 8 = 8 e^-$

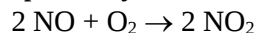
N_2O : Es un gas incoloro, inodoro, insoluble en agua, se lo emplea como anestésico en tiempos cortos y como dispersor de crema batida.

El N_2O también se lo conoce como gas **hilarante** por que al respirarlo en gran cantidad endurece los músculos faciales.

b) NO

EN: $8 \times 2 = 16 e^-$
EV: $5 + 6 = 11 e^-$
EC: $16 - 11 = 5 e^-$
ENC: $11 - 5 = 6 e^-$

NO: Es un gas incoloro, poco reactivo, **no es soluble en agua**. Se combina espontáneamente con el oxígeno, transformándose en un gas pardo rojizo.



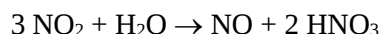
Es una molécula paramagnética.

Pierde con relativa facilidad el electrón desapareado: $\text{NO} \rightarrow \text{NO}^+ + 1 e^-$
Ion nitrosilo

c) NO₂ Es una molécula angular, tiene dos estructuras resonantes.

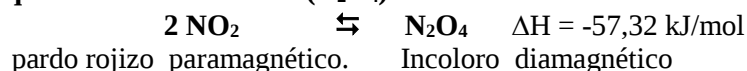
EN: $8 + 8 \times 2 = 24 e^-$
EV: $5 + 6 \times 2 = 17 e^-$
EC: $24 - 17 = 7 e^-$
ENC: $17 - 7 = 10 e^-$

NO₂: es un gas de color pardo rojizo, paramagnético, soluble en agua, al reaccionar con el agua dismuta.



El NO₂ al perder el electrón desapareado se convierte en el ion nitronio (NO₂⁺)

Se halla en equilibrio con su dímero (N₂O₄)



Como el equilibrio es exotérmico las condiciones más favorables para la existencia del NO₂ es alta temperatura y una baja presión, según el principio de Le Chatelier.

Experimentalmente está comprobado que a 100 °C, el 90% del N₂O₄ está disociado en NO₂.

Estructura del N₂O₄ :

ÓXIDOS CON NÚMERO DE OXIDACIÓN +3 Y +5

N₂O₃ : Compuesto inestable en fase líquida y gaseosa, al estado sólido es estable cuando se halla a bajas temperaturas. Tiene una estructura en la cual existe un enlace N–N.

EN: $8 \times 2 + 8 \times 3 = 40 e^-$
EV: $5 \times 2 + 6 \times 3 = 28 e^-$
EC: $40 - 28 = 12 e^-$
ENC: $28 - 12 = 16 e^-$

N₂O₅ : Es un sólido que es estable por debajo de 0°C. En el estado sólido, está demostrado experimentalmente que el N₂O₅ se presenta en forma de un compuesto iónico, el **nitrato de nitronio** NO₂⁺NO₃⁻

En cambio en fase gaseosa, la estructura es angular hay un oxígeno entre los átomos de nitrógeno.

$$\text{EN: } 8 \times 2 + 8 \times 5 = 56 \text{ e}^-$$

$$\text{EV: } 5 \times 2 + 6 \times 5 = 40 \text{ e}^-$$

$$\text{EC: } 56 - 40 = 16 \text{ e}^-$$

$$\text{ENC: } 40 - 16 = 24 \text{ e}^-$$

ESTADOS DE OXIDACIÓN DEL N: -1/3, 1, -2

HN₃: Es un ácido orgánico soluble en agua, llamado **ácido hidrazoico**. Forma sales denominadas **azidas**

La **hidroxilamina** (NH₂OH) y La **hidracina** (N₂H₄) son compuestos orgánicos, que en solución acuosa se comportan como base de Bronsted-Lowry.

La hidracina es un líquido que se utiliza como combustible para la propulsión de cohetes, por qué al quemarse en O₂ libera gran cantidad de energía. Se comporta como base diprótica.

ESTADO DE OXIDACIÓN -3

NITRUROS

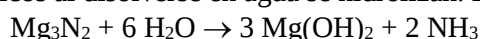
Cuando el N se combina con metales electropositivos como los elementos del GIIA, como así también con el Li, Zn y Cd, se forman compuestos binarios denominados genéricamente **NITRUROS**.

Los nitruros se clasifican en: iónicos, covalentes e intersticiales. Son compuestos en los que el N actúa con estado de oxidación -3.

Ej.: Cd₃N₂; Zn₃N₂.

Los nitruros de los metales alcalinos y de los metales alcalinotérreos se clasifican como iónicos, en los cuales se puede aceptar la existencia de N³⁻ (ión nitruro).

Los nitruros iónicos al disolverse en agua se hidrolizan. Ejemplo:



Los elementos de los Grupos IIIA, IVA, VA y VIA cuando se combinan con el N, forman **nitruros covalentes**, los cuales tienen estructuras muy variadas, en muchos casos complejas.

Los elementos de transición forman nitruros intersticiales que en su mayoría son no estequiométricos.

Algunos de ellos con estructuras muy compactas con elevados punto de fusión,

Ejemplo: VN (nitruro de vanadio), punto de fusión = 2800 °C.

AMONIACO

Aplicando el método del cálculo haga la estructura de Lewis.

$$\text{EN: } 8 + 2 \times 3 = 14 \text{ e}^-$$

$$\text{EV: } 5 + 1 \times 3 = 8 \text{ e}^-$$

$$\text{EC: } 14 - 8 = 6 \text{ e}^-$$

$$\text{ENC: } 8 - 6 = 2 \text{ e}^-$$

En condiciones ordinarias el NH₃, es un gas incoloro de olor desagradable, muy soluble en agua debido a que reacciona con facilidad con ella.



El amoníaco al tener un **par electrónico libre** puede actuar:

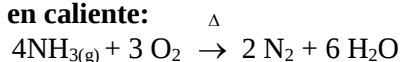
Como **base de Bronsted** por que puede aceptar un protón:



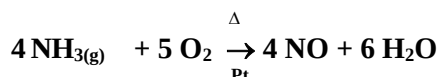
Como **base de Lewis** por que puede ceder el par electrónico:



El NH₃ se combina con el O₂ en caliente:



Pero si esta misma reacción se hace en caliente con un catalizador como el **Pt**, los productos de la reacción cambian:



Esta reacción tiene importancia industrial, por que a partir de ella se puede obtener HNO₃.

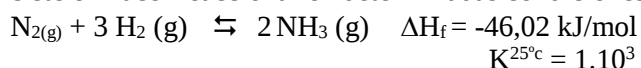
El NH₃ se combina con los ácidos formando sales denominadas **amónicas**. Ejemplo:



La mayoría de las sales amónicas son solubles en agua, dando soluciones básicas (pH > 7).

OBTENCIÓN INDUSTRIAL DEL AMONIACO. PROCESO HABER

El método consiste en hacer reaccionar en determinadas condiciones N₂ con H₂.



De acuerdo al valor de K, la reacción es muy factible, los reactivos tienen una gran tendencia a transformarse en productos. El inconveniente es que la velocidad de reacción es muy baja.

A temperatura ambiente se forman cantidades muy pequeñas de amoníaco.

Para aumentar la velocidad de la reacción se utiliza Fe como catalizador, pero este metal es efectivo cuando la temperatura está entre los 200 °C y los 400°C, pero como la reacción es exotérmica de acuerdo con el principio de Le Chatelier un aumento de temperatura hace que la reacción se desplace hacia los reactivos.

Para contrarrestar este efecto se trabaja a elevadas presiones, entre 100 y 200 atm. Como el sistema es gaseoso una elevada presión, de acuerdo al principio de Le Chatelier, hará que la reacción se desplace hacia la formación de NH₃.

OXOÁCIDOS DEL NITRÓGENO

El nitrógeno forma tres oxoácidos con estados de oxidación +1, +3, y +5.

+1 H₂N₂O₂ ácido hiponitroso : HO — N = N — OH

+3 HNO₂ ácido nitroso

+5: HNO₃ ácido nítrico

El ácido hiponitroso es un compuesto inestable, en cambio son estables sus sales, los hiponitritos.

Aplicando el método del cálculo haga las estructuras de Lewis de los ácidos.

a) Ácido nitroso

EN: 26 e⁻

EV: 18 e⁻

EC: 8 e⁻

ENC: 10 e⁻

El ácido nitroso nunca ha sido obtenido al estado puro, cuando se lo necesita utilizar en solución, se lo prepara in situ (en el momento).

b) Ácido nítrico

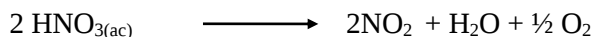
EN: 34 e⁻

EV: 24 e⁻

EC: 10 e⁻

ENC: 14 e⁻

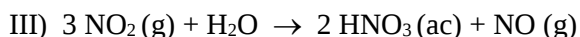
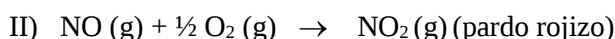
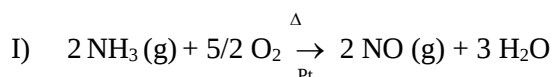
El ácido más importante es el nítrico, al estado puro es un líquido incoloro. Sin embargo la luz y el calor lo descomponen.



El color amarillento que a veces tienen las soluciones acuosas del HNO_3 se debe a que posee **NO_2 disuelto**. El HNO_3 siempre se comporta como agente oxidante por que esta actuando con su máximo estado de oxidación +5. No ataca al Au ni al Pt.

El Au, en cambio es atacado o disuelto por el **agua regia**, una mezcla de 3 partes de HCl y 1 parte de HNO_3 .

El HNO_3 puede ser obtenido en la industria a partir del proceso **Ostwald**.



El NO producido en la etapa III vuelve al ciclo, combinándose con el O_2 en la etapa II.

FÓSFORO

Escriba la configuración electrónica del P:

Estado Natural

El fósforo, es un elemento que no se halla al estado libre en la naturaleza, se lo encuentra en forma combinada constituyendo numerosos minerales, generalmente en forma de fosfatos:

$\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: hidroxiapatita; $\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: fluorapatita.

Compuestos

El fósforo forma compuestos que cumplen con la regla del octeto, como así también compuestos con más de ocho electrones de valencia.

El PCl_3 cumple con la regla del octeto.

El PCl_5 no cumple con la regla del octeto. Cada Cl se halla unido por un par electrónico al P, como hay 5 Cl, implica que el P está rodeado de 5 pares de electrones, es decir tiene a su alrededor 10 electrones.

Variedades alotrópicas

El fósforo tiene la particularidad de presentarse en **tres variedades alotrópicas: fósforo blanco, fósforo rojo y el fósforo negro o violeta**.

El **fósforo blanco** es la variedad más **reactiva**, está formado por moléculas tetraatómicas (P_4) los átomos de fósforo se ubican en los vértices de un tetraedro.

En un tetraedro regular el ángulo de enlace es 109° . En cambio en el fósforo blanco el ángulo de enlace es un valor pequeño (60°), los enlaces entre los átomos están muy tensionados, por esta razón esta forma alotrópica es la más reactiva.

El **fósforo rojo**, es más estable que el blanco, tiene una estructura de polímero que no se conoce en profundidad.

El **fósforo negro** es la variedad más estable, posee una estructura semejante a la del grafito, tiene la propiedad de conducir la corriente eléctrica.

Comparación de propiedades

Fósforo Blanco

- ♦ sólido amarillo ceroso
- ♦ $\delta = 1,8 \text{ g/cm}^3$
- ♦ p.f. = 44°C
- ♦ **tóxico**
- ♦ arde en atmósfera de Cl_2
- ♦ arde en el aire a 35°C
- ♦ reacciona con $\text{Na(OH)}_{(\text{ac})}$
- ♦ Expuesto al aire se oxida lentamente
- ♦ En la oscuridad es fosforescente

Fósforo Rojo

- ♦ polvo rojo ladrillo
- ♦ $\delta = 2,2 \text{ g/cm}^3$
- ♦ p.f. = 590°C
- ♦ **inocuo**
- ♦ no arde en atmósfera de Cl_2
- ♦ arde en el aire a 250°C
- ♦ no reacciona con $\text{Na(OH)}_{(\text{ac})}$
- ♦ No se oxida fácilmente en el aire

Reacciones del fósforo blanco

Combinación con el oxígeno

El fósforo reacciona espontáneamente con el oxígeno del aire formando dos óxidos con liberación de luz y calor:

P_4O_6 hexaóxido de tetrafósforo (anhídrido fosforoso : P_2O_3)

P_4O_{10} decaóxido de tetrafósforo (anhídrido fosforoso : P_2O_5)

Para hacer las estructuras de los óxidos, dibujar un tetraedro con líneas de puntos, ubicando los átomos de fósforo en los vértices y a los átomos oxígenos por fuera de las aristas.

Estructura del P_4O_6

Estructura del P_4O_{10}

El P_4O_{10} tiene la misma estructura que el anterior con un átomo de oxígeno unido a cada fósforo.

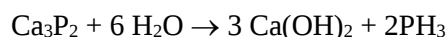
Fosfuros

El fósforo blanco se combina con elementos electropositivos como los metales alcalinos y alcalinos térreos formando compuestos binarios llamados **fosfuros**.

En los fosfuros el fósforo tiene estado de oxidación -3 .

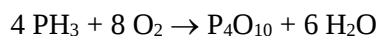
Ejemplo: $\text{P}_4 + 12 \text{ K} \rightarrow 4 \text{ K}_3\text{P}$ (fosfuro de potasio)

Los fosfuros iónicos cuando se disuelven en agua se hidrolizan:



Hidruro

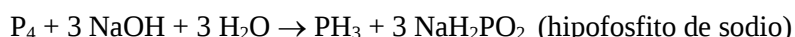
El fósforo forma un hidruro llamado fosfina (**PH₃**), es un gas incoloro, de olor desagradable que recuerda a pescado podrido. Es muy venenoso, poco soluble en agua. Cuando se encuentra al estado puro no se inflama en el aire, en cambio en presencia de fósforo arde en forma espontánea.



La PH₃ es una sustancia que prácticamente carece de propiedades básicas, en cambio un compuesto semejante como lo es el NH₃ es una sustancia básica.

Desproporción

El fósforo blanco dismuta en solución alcalina, es decir, no es estable en medio básico por que se reduce y se oxida a la vez.



Oxoácidos del fósforo

El fósforo tiene la particularidad de formar oxoácidos que contienen **uno o más átomos de fósforo**.

A) Con un átomo de fósforo forma oxoácidos con estados de oxidación +1, +3 y +5.

B) Con estado de oxidación +5 puede formar oxoácidos con más de un átomo de fósforo

A) ÁCIDOS CON UN ÁTOMO DE FÓSFORO

Estado de oxidación +1: H₃PO₂ ácido hipofosforoso.

Se puede considerar que resulta de la combinación del HPO + H₂O.

El ácido libre es un sólido incoloro de bajo punto de fusión, en solución acuosa se comporta como un **ácido débil monoprotónico**, es decir que tiene solo un hidrógeno unido a un átomo de oxígeno.

Haga la estructura de Lewis de guiones y electrón-punto aplicando el método del cálculo.

EN: 30 e⁻

EV: 20 e⁻

EC: 10 e⁻

ENC: 10 e⁻

Estado de oxidación +3: H₃PO₃ ácido ortofosforoso o ácido fosforoso.

Se puede considerar que resulta de la combinación del HPO₂ + H₂O .

En solución acuosa, se comporta como **diprotónico**, por lo tanto tiene dos átomos de hidrógeno unidos a dos átomos de oxígeno.

Haga la estructura de Lewis de electrón-punto y de guiones aplicando el método del cálculo.

EN: 38 e⁻

EV: 26 e⁻

EC: 12 e⁻

ENC: 14 e⁻

Estado de oxidación +5: H₃PO₄ ácido ortofosfórico o ácido fosfórico.

Se puede considerar que resulta de la combinación del HPO₃ + H₂O.

Es el ácido más importante y de más uso del fósforo. En condiciones ordinarias es un sólido con un punto de fusión de 44° C. La forma más común de venta en el comercio, es como una solución acuosa con una concentración del 85%. En solución acuosa se comporta como un **ácido triprotónico**.

Haga la estructura de Lewis de electrón-punto y de guiones aplicando el método del cálculo.

EN: 46 e⁻

EV: 32 e⁻

EC: 14 e⁻

ENC: 18 e⁻

B) ÁCIDOS CON MÁS DE UN ÁTOMO DE FÓSFORO

Se clasifican en:

I) Ácidos polifosfóricos o ácidos fosfóricos condensados.

II) Ácidos polimetafosfóricos.

I) Los **ácidos fosfóricos condensados** se pueden obtener eliminando moléculas de H_2O en distintas proporciones del ácido fosfórico. Es decir que pueden ser obtenidos por deshidratación del ácido fosfórico. Estos oxoácidos pueden contener entre **2 y 10 átomos de fósforo**.

Cuando **dos moléculas de ácido fosfórico** se deshidratan, se elimina **una molécula de agua**.



La nomenclatura empleada es escribir el prefijo que indique el número de átomos de fósforo que tiene el ácido seguido del nombre fosfórico.

Por lo tanto el $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ es el ácido difosfórico.

Cuando **tres moléculas de ácido fosfórico** se deshidratan, se eliminan **dos moléculas de agua** y así sucesivamente.

Escriba la ecuación de formación de los siguientes ácidos condensados, indicando el nombre del ácido en cada caso, cuando se deshidratan:

a) Cinco moléculas de ácido fosfórico.

b) Ocho moléculas de ácido fosfórico.

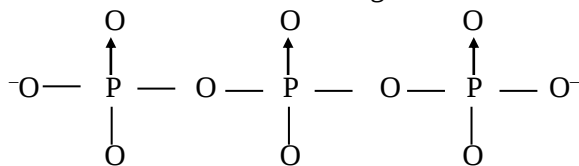
Los ácidos polifosfóricos no existen al estado libre, en cambio son estables sus sales, los **polifosfatos**.

Las sales contienen un **anión** obtenido por pérdida total de los hidrógenos que contiene el ácido. El anión se nombra cambiando la terminación **ico** del ácido por **ato**.

Por ejemplo el ácido tetrafosfórico $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$, forma el ion tetrafosfato $\text{P}_4\text{O}_{13}^{6-}$.

Los **polifosfatos** se caracterizan por tener una estructura lineal, es decir, abierta donde existen enlaces **P—O—P**.

Ejemplo el trifosfato $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ tiene la estructura siguiente:



Ejercicio: Haga la estructura del $\text{P}_6\text{O}_{19}^{8-}$

II) Los **ácidos polimetafosfóricos** responden a la fórmula general $(\text{HPO}_3)_n$, donde $n = 3$ a 7 .

Se pueden considerar como derivados del ácido **metafosfórico**.

Ejemplo, para $n = 3$: $(\text{HPO}_3)_n = (\text{HPO}_3)_3 = \text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$

Se nombran empleando el **prefijo** que indica el número de átomos de fósforo seguido del término **meta** y finalizando con **fosfórico**.

De esta forma el $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$ es el ácido **trimetafosfórico**.

Escriba la fórmula de los siguientes ácidos:

a) Pentametafosfórico:

b) Heptametafosfórico:

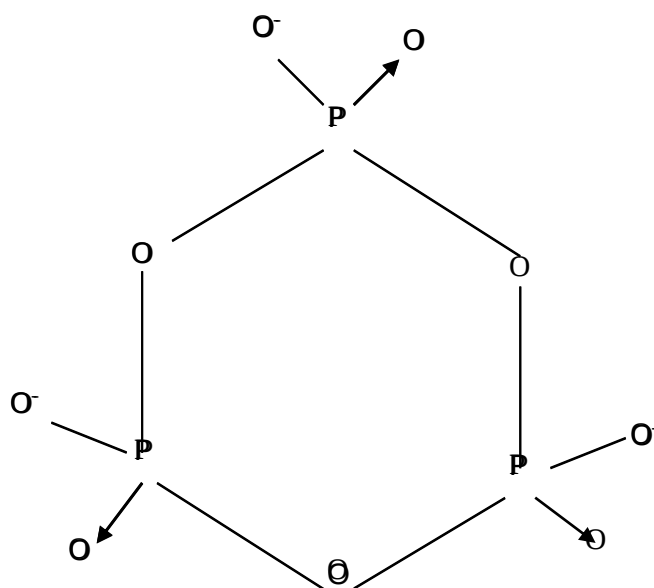
Los ácidos libres son inestables, en cambio sus sales, los **polimetafosfatos** son compuestos estables.

Los **aniones polimetafosfatos** responden a la fórmula general $(\text{PO}_3^-)_n$ para **n = 3 a 7**.

Ejemplo: $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ es el **ion trimetafosfato** (obtenido por pérdida de los hidrógenos del $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$)

Los aniones polimetafosfatos tienen la característica de poseer **estructuras cíclicas**, es decir cerradas en las cuales siguen existiendo enlaces P–O–P.

Ejemplo: $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$.



a) Haga la estructura del ion tetrametafosfato : $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$

b) Escriba la fórmula y el nombre del ácido polimetafosfórico cuando $n = 6$.

La fórmula y nombre del anión que forma: