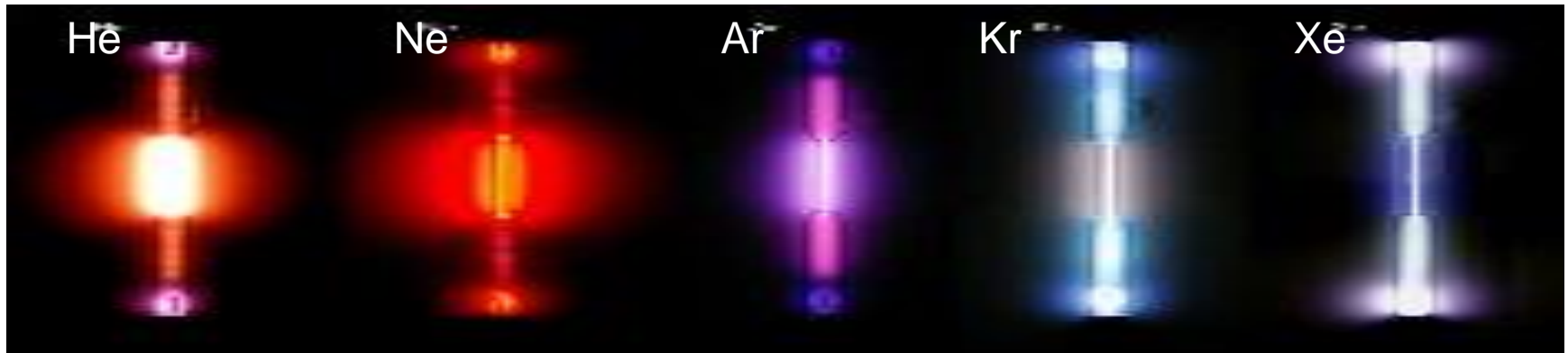


Elementos del Grupo 18: Los Gases Nobles

1	2		13	14	15	16	17	18
H								He
Li	Be		B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	<i>d</i> -block	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr		In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra							

1. Introducción



- Configuración electrónica: $1s^2$ (He), ns^2np^6
- Los átomos se comportan prácticamente como si estuviesen aislados: interac. Van de Waals: gases, incoloros e inodoros
- Poca tendencia a combinarse: especies monoatómicas
- Variación gradual de Propiedades
- Forman parte del aire (1%)

2. Propiedades

	Helio	Neón	Argón	Kriptón	Xenón	Radón
Símbolos	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Electrones de Valencia	2s ² p ⁶	3s ² p ⁶	3d ¹⁰ 4s ² p ⁶	4d ¹⁰ 5s ² p ⁶	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² p ⁶	5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² p ⁶
Número atómico	2	10	18	36	54	86
Peso atómico	4.00260	20.179	39.948	83.80	131.30	
Densidad (g/ cm ³)	0.178	0.899	1.78	3.75	5.90	9.73
Volumen Atómico (cm ³)	31.8	16.8	28.5	32.2	42.9	
Punto de Fusión (°K)	2.0	24.55	83.75	115.85	161.25	202
Punto de Ebullición (°K)	4.215	27.092	87.29	119.8	165.02	211
Radio Atómico (Å)	0.93	1.31	1.74	1.89	2.09	2.14
Energía Ionización (KJ/mol)	2372	2080	1520	1351	1170	1037
Afinidad electrónica (eV)	-0.22	-0.30	-0.36	-0.40	-0.42	-0.42

- **Puntos de Fusión y Ebullición:** **muy bajos** (interac. van der Waals)
- **Energía de Ionización:** 1^{er} El es muy elevado (configuración electrónica estable). Disminuye al bajar en el grupo ya que en ese sentido cada vez los electrones se encuentran más alejados del núcleo (no existen cationes). Las combinaciones químicas de los gases nobles requieren **la promoción de un electrón** a un nivel superior de energía dejando así un electrón desapareado que se podría compartir con otro elemento para formar un enlace covalente ($E_{prom.}$ **disminuyen al bajar en el grupo**). El Xe es el elemento que presenta mayor riqueza química del grupo.

- **Densidad:** puesto que las fuerzas de van der Waals que actúan entre los átomos son directamente proporcionales a la **polarizabilidad** y por tanto al tamaño de los átomos, **la densidad crece al bajar** en el grupo, dado que los átomos se sitúan más cerca unos de otros.

Volumen atómico: depende del **empaquetamiento**. Del Ne-Xe aumenta como cabría esperar para empaquetamientos similares, **He anormalmente alto** (pequeño tamaño-no interac.)

Mucho volumen vacío

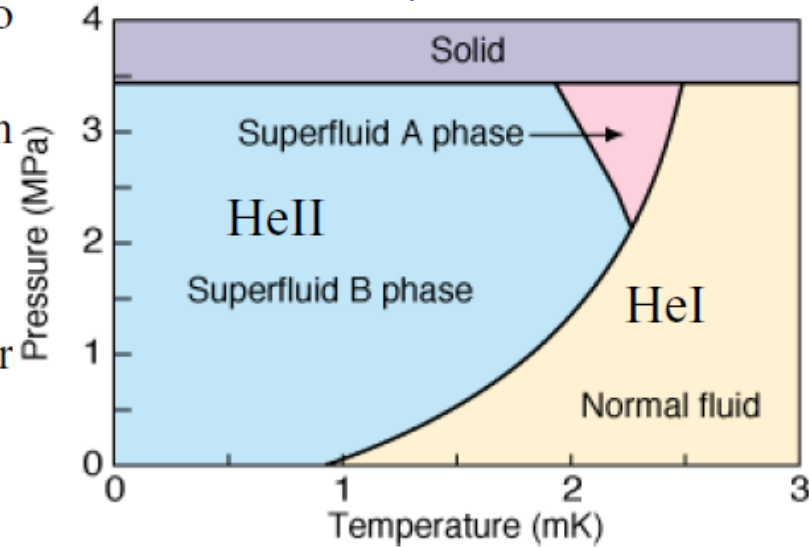
Características Singulares del Helio

❖ Cuando el líquido se enfría a -271°C (2.2 K) el helio líquido normal (denominado helio I) se convierte en un super fluido (llamado helio II).

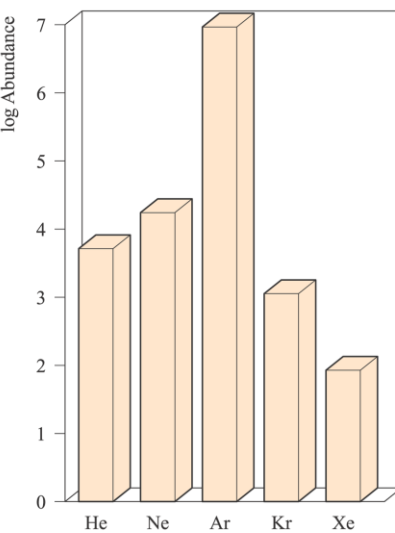
❖ Como super fluido, el helio II es un conductor térmico casi perfecto.

❖ También tiene casi cero viscosidad. observando la ascensión espontánea del líquido (como una capa fina) por las paredes externas del recipiente.

No tiene punto triple: fuerzas interatómicas excepcionalmente débiles



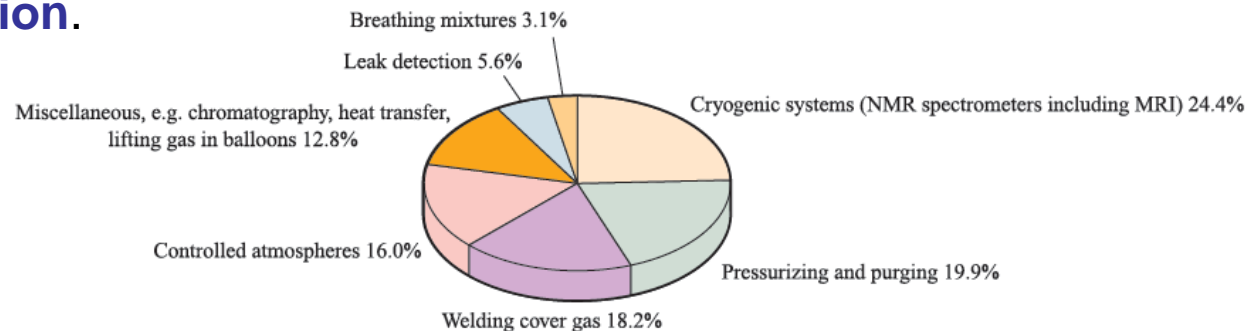
3. Estado Natural, Obtención y Aplicaciones



- Se encuentran contenidos en el aire (1%).
- Se extraen por destilación fraccionada del aire líquido.
- El He se encuentra también en ciertos gases naturales (< 7 %)

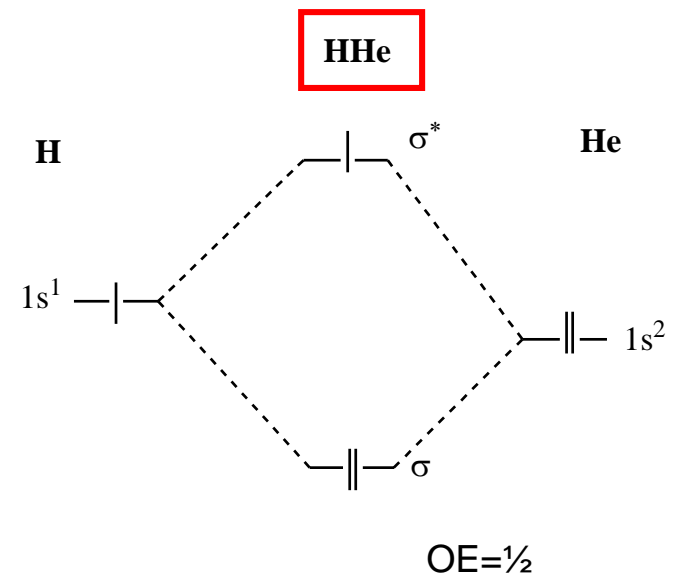
Aplicaciones

- **Atmósferas inertes:** el Ar es el utilizado [se utiliza en metalurgia de metales activos (Ti, Zr, V, ...), en soldadura autógena de arco eléctrico y para el llenado de lámparas incandescentes]
- He y Ne: fines **criogénicos** en multitud de procesos
- Todos gases de interés en el **llenado de lámparas** con fines específicos.
- He por su poder ascendente para el **llenado de globos**, en mezclas para **gases de inmersión**.



4. Combinaciones Químicas

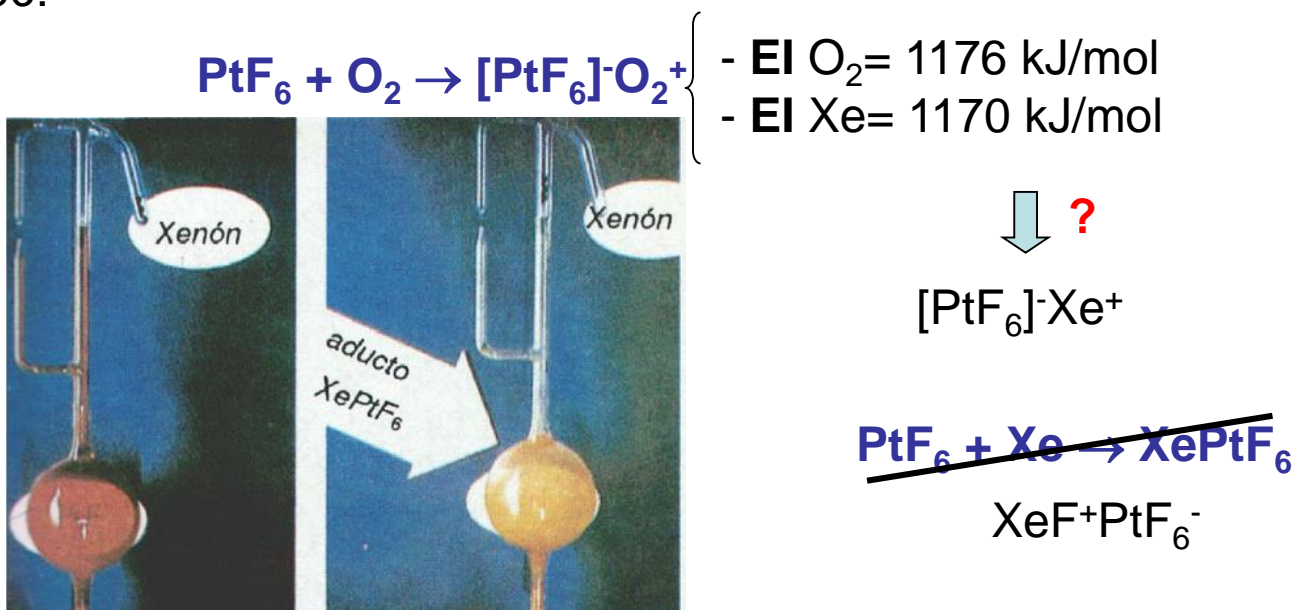
- Reactividad: baja capacidad de combinación
He, Ne y Ar aun no han podido ser combinados. Se conocen combinaciones de **Kr (pocas), Xe y Rn (pocas) con fluor y oxígeno.**
- La búsqueda de combinaciones ha permitido **detectar sistemas** con interacción entre los átomos:
 - *Moléculas y Moléculas ionizadas* de gases nobles:
 $\text{HHe}, \text{He}_2^+, \text{HHe}^+, \dots$
 - **Heliuros con metales de transición** que son adsorbatos no estequiométricos.



Química del Xenón

Fluoruros de Xe: Su origen se encuentra en un estudio de N. Bartlett (1962) sobre la **alta capacidad oxidante de hexafluoruros de metales de transición.**

Comprobó:





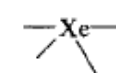

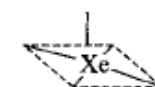
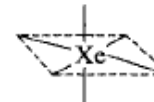



Hoy se conoce que ambos elementos pueden reaccionar en condiciones adecuadas para dar Xe en estados de oxidación: II, IV y VI:



Compuestos
Covalentes

estos equilibrios sólo tienen lugar a $T > 250 \text{ }^\circ\text{C}$ y alta presión.
Son **sólidos incoloros** que subliman con facilidad.

CN	Stereochemistry	Examples	Structure
0	—	Xe(g)	Xe
1	—	[XeF] ⁺ , [XeOTeF ₅] ⁻	Xe—
2	Linear	XeF ₂ , [FXeFXeF] ⁺ , FXeOSO ₂ F	—Xe—
3	Pyramidal	XeO ₃	
	T-shaped	[XeF ₃] ⁺ , XeOF ₂	
4	Tetrahedral	XeO ₄	
	Square	XeF ₄	
	<i>C</i> _{2v} , “see-saw”	XeO ₂ F ₂	
5	Trigonal bipyramidal	XeO ₃ F ₂	
	Square pyramidal	XeOF ₄ , [XeF ₅] ⁺	
6	Octahedral Distorted octahedral	[XeO ₆] ⁴⁻ XeF ₆ (g), [XeOF ₅] ⁻	
7	(?)	CsXeF ₇	
8	Square antiprismatic	[XeF ₈] ²⁻	

Repasar !!

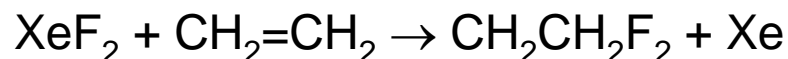
Fluoruros de Xe

- **XeF₂**: síntesis directa, soluble en BrF₅, IF₅ y acetonitrilo.

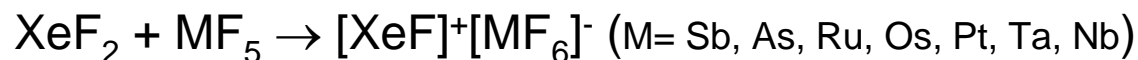
– Sufre **hidrólisis parcial**: $\text{XeF}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Xe} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{HF}$

– Es un **oxidante fuerte**: $\text{XeF}_2 + 2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Xe} + 2 \text{F}^- + \text{Cl}_2$

– Agente **Fluorante de olefinas**:

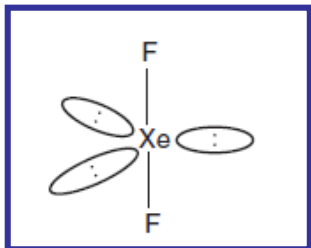
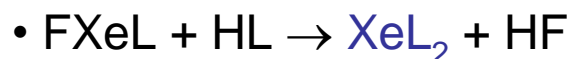
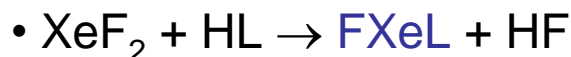


– Reacciona con **ácidos de Lewis (dador F⁻)**:



- En función de condiciones: $[\text{XeF}]^+[\text{MF}_6]^-$, $[\text{XeF}]^+[\text{M}_2\text{F}_{11}]^-$, $[\text{Xe}_2\text{F}_3]^+[\text{MF}_6]^-$, que se pueden aislar en forma de sólidos coloreados.

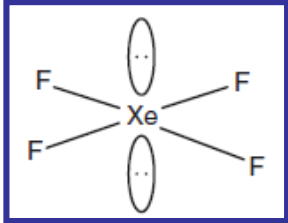
– Los ligandos **F⁻** pueden intercambiarse por aniones fuertemente electronegativos de ácidos protónicos (favorecido por la formación de HF) :



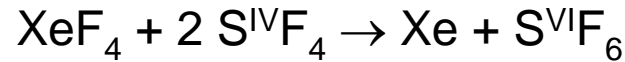
redox

N. Bartlett (1962)

Fluoruros de Xe



- **XeF₄**: síntesis directa, es un fuerte **agente oxidante y fluorante**:



- Peor dador de F⁻ que XeF₂ y XeF₆

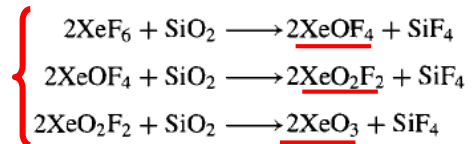
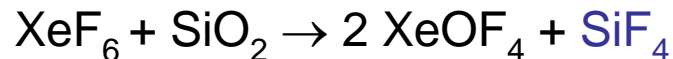
- **XeF₆**: Síntesis directa (separación por complejación del resto)

Estructura contiene unidades tipo [XeF₅⁺F⁻]₄.

El *carácter iónico* se ve confirmado por el alto grado de ionización

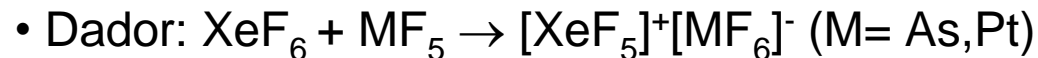
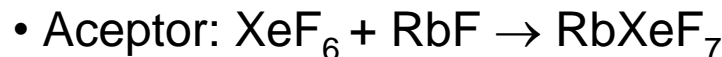


- Reacciona **con SiO₂** para dar:

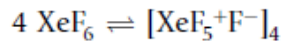
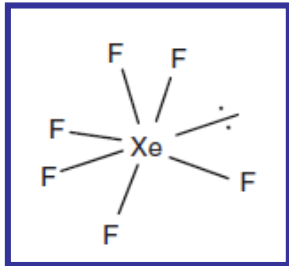


estequiometría

- Actúa tanto como **dador / aceptor de fluoruro**:



- **OTROS HALUROS** detectados: XeCl₂, XeBr₂ y XeCl₄.

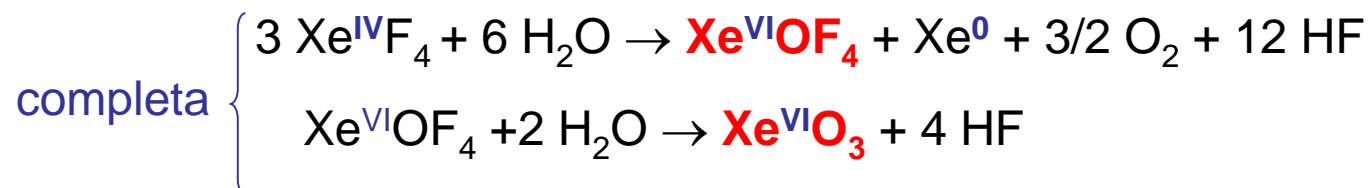


Oxoderivados de Xe

Muchos de ellos se obtienen por *reac. de hidrólisis* de los derivados fluorados

Hidrólisis de Fluoruros de Xenón

- XeF_4 transcurre con *desproporción*:



La hidrólisis *controlada* produce: $\text{XeF}_4 + \text{H}_2\text{O} (\text{thf}, -65^\circ\text{C}) \rightarrow \text{Xe}^{\text{IV}}\text{OF}_2 + 2 \text{HF}$

- XeF_6

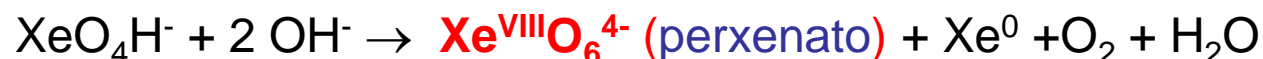
- Hidrólisis *parcial*: $\text{XeF}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Xe}^{\text{VI}}\text{OF}_4 + 2 \text{HF}$
- Hidrólisis *completa* y violenta: $\text{XeF}_6 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{XeO}_3 + 6 \text{HF}$

XeO₃: Es un sólido delicuescente y explosivo, no tiene carácter básico, es un oxidante fuerte.

- En medio básico forma el **anión xenato**:

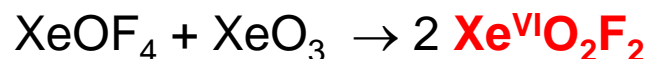


- Que fácilmente desproporciona :

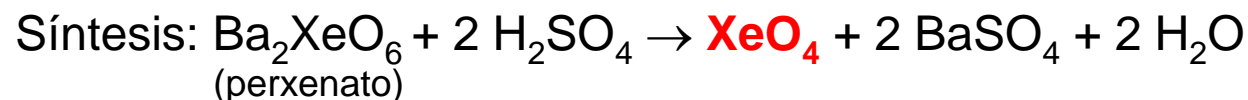


- Reacciona con halogenuros alcalinos dando **sales que son estables** hasta los 200 °C: $\text{XeO}_3 + \text{MX} \rightarrow \text{MXeO}_3\text{X}$

- Un nuevo oxofluoruro de Xe(VI) se puede obtener mediante el proceso:



XeO₄: es un gas incoloro y explosivo que se obtiene por reacción violenta entre perxenatos metálicos y ác. sulfúrico a temperatura ambiente:





Clatratos:

Los átomos de *Ar, Kr y Xe* (*He y Ne son demasiado pequeños*) pueden ser adsorbidos dentro de una red cristalina (*red jaula*) que contenga huecos de volumen apropiado.

Se obtienen así **compuestos jaula denominados clatratos**. Son especialmente adecuados como jaulas los compuestos que pueden formar enlaces de hidrógeno como el agua, hidroquinona, ...

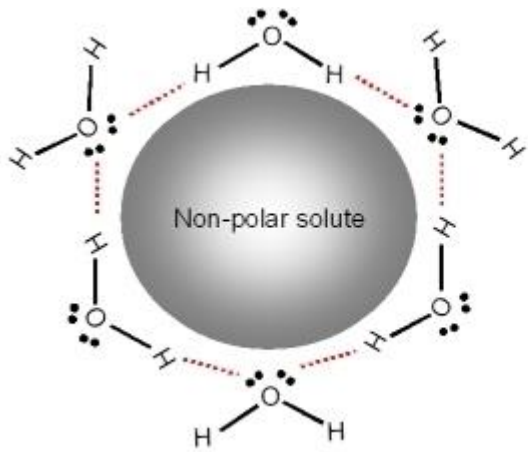
Los *Hidratos de gases nobles*, consisten en 8 átomos de gas noble por cada 46 moléculas de agua, donde los gases llenan los huecos del agua.

En estos compuestos los gases enlazan débilmente en la jaula mediante fuerzas de van der Waals.

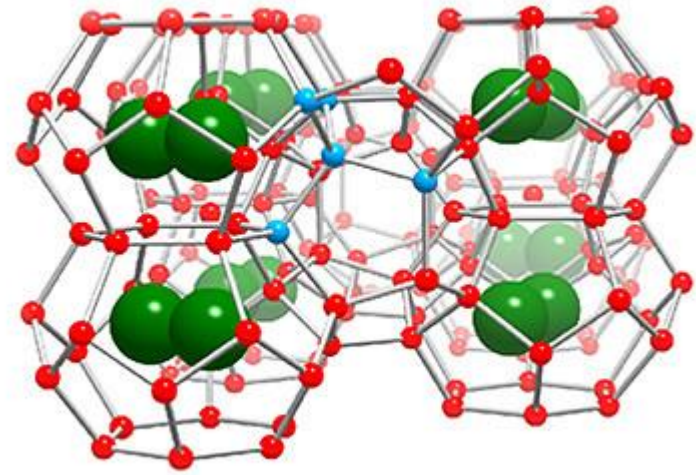
Aplicaciones: almacenar gases nobles y manejarlos con facilidad (incluyendo aquí a los isótopos radiactivos de Kr y Xe).



Fig. 17.1 Part of the solid state lattice of tris(β -hydroquinone) xenon clathrate showing the arrangement of the xenon atoms in cavities formed between hydrogen-bonded organic molecules [T. Birchall *et al.* (1989) *Acta Cryst., Sect. C*, vol. 45, p. 944]. Colour code: Xe, yellow; C, grey; O, red; H, white.



Ice-like cage of water molecules surrounding an apolar solute - a low-entropy state for these waters



Clathrate Hydrate

