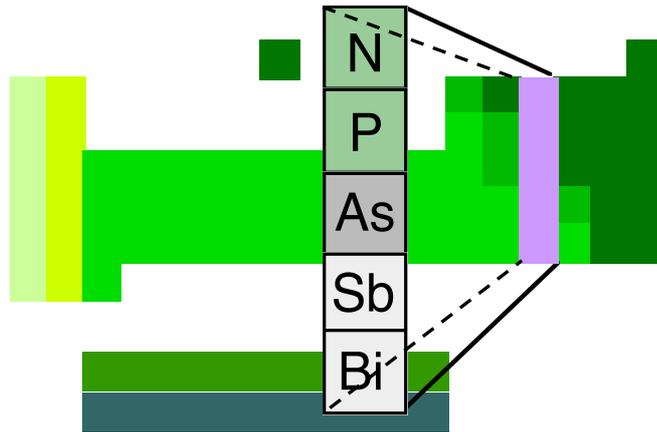




Facultat
de Química

Tema 8. Fósforo y sus Compuestos



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



Facultat
de Química

Tema 8. Fósforo y sus compuestos

Índice

Química del Fósforo

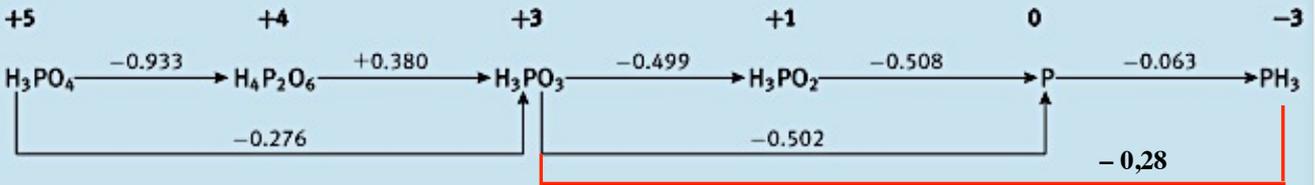
- 1.- El Elemento
 - estabilidad de los EO's del Fósforo
 - alotropía, reactividad del Fósforo
- 2.- Obtención industrial del Fósforo
- 3.- Oxidos de Fósforo
- 4.- Oxoácidos del Fósforo
- 5.- Fosfatos
- 6.- Cloruros de Fósforo
- 7.- Fosfina
- 8.- Aspectos biológicos del P y As

1. Estabilidad de los EO's

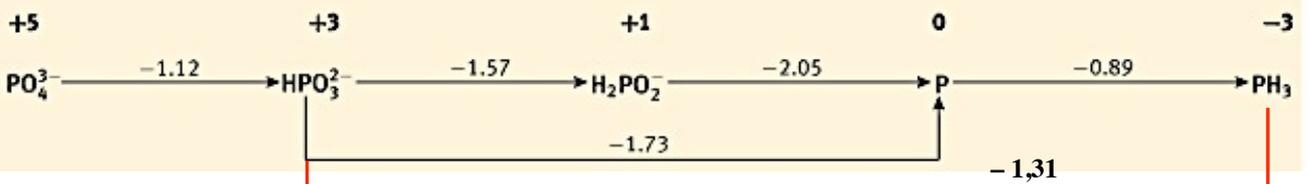
1. El Elemento

- EO's comunes $\rightarrow -3, 0, +3, +5$
 - química redox de P \rightarrow muy diferente de N
 - EO's comunes de P \rightarrow reductores
 - mejores reductores en medio básico

Acidic solution



Basic solution



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

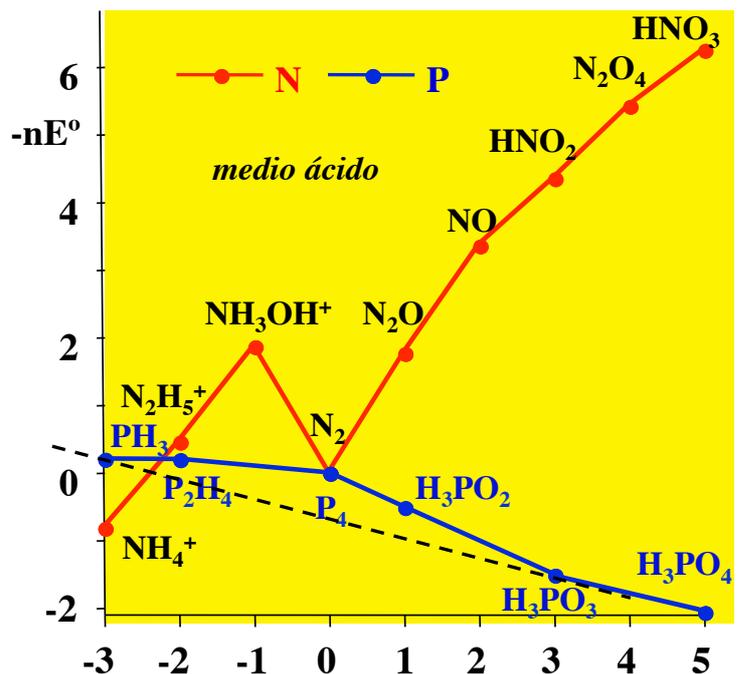
$$E^\circ(\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2) = -0,828 \text{ V}$$

3

1. Estabilidad de los EO's

1. El Elemento

- EO's comunes $\rightarrow -3, 0, +3, +5$
 - química redox de P \rightarrow muy diferente de N
- a) EO's altos
 - N \rightarrow oxidantes (*)
 - P \rightarrow estables
 - » P(+5) el más estable termoquímicamente
- b) EO -3
 - P(-3) menos estable que N(-3)
- c) EO = 0
 - N(0) \rightarrow muy estable
 - ¿P(0)? \rightarrow debería dismutarse
 - » sólo efectiva en medio básico



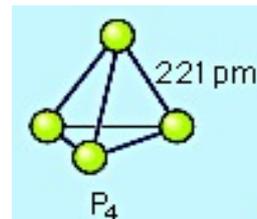
(*) NO_3^- buen oxidante sólo en medio ácido.

4

2. Alotropía y reactividad del Fósforo

1. El Elemento

- varias formas alotrópicas y polimórficas
- P (l)/(g) → moléculas P₄, T_d simétricas (< PPP = 60°)
- 1.- Fósforo blanco, P₄
 - alótropo más común (ΔG_f^o = 0, ΔH_f^o = 0)
 - siempre que condensa P (g, l → s) se obtiene fósforo blanco (P₄)
 - *paradoja* → es la forma más volátil y reactiva
 - termoquímicamente la menos estable
 - a) ¿tipo de sustancia? p.f. = 44° C ; p.e. = 280° C
 - molecular, sólido blanco, céreo (d = 1,82 g/cm³)
 - a baja presión, por encima de 800 °C se disocia



<https://delphipages.live/ciencias/quimica/oxide>



» molécula P≡P → d(PP) = 1,895 Å

(*) a elevada temperatura: P₂(g) ⇌ 2 P(g)

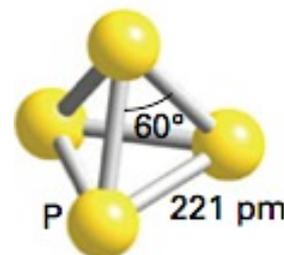
[2800 °C, 50% P(g)]

5

2. Alotropía y reactividad del Fósforo

1. El Elemento

- 1.- Fósforo blanco, P₄
 - insoluble en agua
 - soluble en disolventes *apolares* orgánicos
 - » a 10°C → 880 g P₄/100 g de CS₂(l)
 - muy tóxico
 - » por inhalación, ingestión o contacto con la piel
 - » dosis letal ~50 mg
 - b) reactividad
 - sustancia muy reactiva, *debido a ...*
 - » estructura tetraédrica → enlaces muy *tensionados* (*)
 - » < PPP = 60°; d(PP) = 2,21 Å
 - i) arde espontáneamente expuesto al aire → *pirofórico*
 - » reacción vigorosa → llama verde



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



H. Brandt (1630-1692)

(*) recordar: < OA's p = 90°

6

2. Alotropía y reactividad del Fósforo

1. El Elemento

• 1.- Fósforo blanco, P₄

▪ b) reactividad

- su nombre deriva de las palabras griegas
 - » *phos* (luz) + *phorus* (portador)
 - » P₄ expuesto al aire, en la oscuridad → emite resplandor *fosforescente*
- ii) expuesto a radiación UV → se transforma en P(rojo)

▪ c) ¿cómo se protege del aire el P₄?

- se guarda bajo agua hervida (dismutación inhibida)
- se *corta* con cuchillo bajo agua (es blando)



H. Brandt (1630-1692)

NOTA. *Fosforescencia* → una forma de *quimioluminiscencia*

- emisión de luz por una molécula que permanece excitada después de cesar el estímulo
- los óxidos resultantes de la reacción del fósforo con oxígeno se forman en estados electrónicamente excitados
 - » se emite luz cuando los electrones se desexcitan y caen al estado fundamental

• 2.- Fósforo rojo ($\Delta G_f^\circ = -12$ kJ/mol; $\Delta H_f^\circ = -18$ kJ/mol)

1. El Elemento

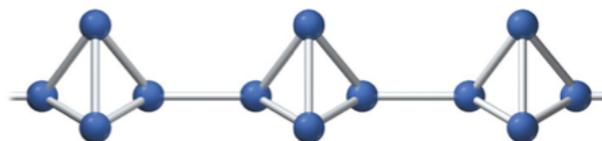
▪ a) obtención

- calentar varios días P₄ en *atmósfera inerte* a 270–300°C

(adaptada de: N.J. Tro, *Chemistry. A Molecular Approach*, 3rd ed, Pearson Educ. Inc., 2014)

▪ b) estructura

- red tridimensional polimérica



- » rotura de un enlace P–P de cada tetraedro y unión de unidades P₄ en cadenas entrelazadas (estructura complicada)
- » átomo de P → tricoordinado (y piramidal)
- » $\angle \text{P-P-P}_{\text{promedio}} \approx 101^\circ$; $d(\text{PP}) \approx 2,22 \text{ \AA}$ → enlaces menos *tensionados* que en P₄

▪ c) propiedades

- insoluble en cualquier disolvente; más denso que P₄ ($d = 2,16 \text{ g/cm}^3$)
- mayor p. f. (~600°C)
 - » al fundir se rompe enlace covalente entre unidades P₄
- mucho menos reactivo que P₄ → manejo más fácil y seguro
- estable al aire → reacciona con O₂ a $t^a > 400^\circ\text{C}$

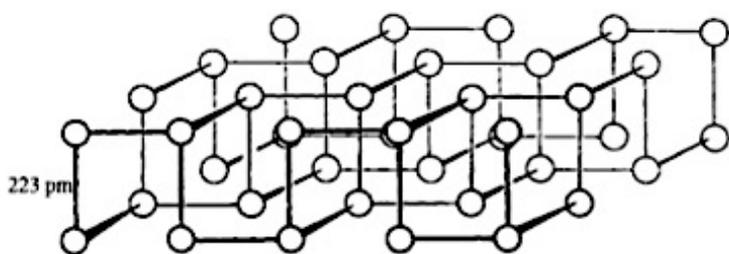
2. Alotropía y reactividad del Fósforo

1. El Elemento

- 3.- Fósforo negro ($\Delta H_f^\circ = -39,3$ kJ/mol)
 - alótropo más estable termoquímicamente
 - el más denso ($d = 2,69$ g/cm³)
 - el menos reactivo
 - el más difícil de preparar
 - calentar P₄ a 200 °C y presión elevada
 - » $1,2 \cdot 10^6$ kPa (≈ 12000 atmósferas)
 - estructura
 - polimérica compleja
 - » tubos de átomos de P → tricoordinados piramidales

Recordar:

- Fósforo rojo y fósforo negro sólo existen en fase sólida



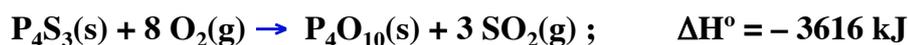
(adaptada de: N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed, Butterworth Heinemann, 1998)

9

3. Aplicaciones del Fósforo

1. El Elemento

- 1.- 80–90% del P → producción H₃PO₄
- 2.- Cerillas → producción anual $\sim 10^{12} - 10^{13}$ unidades
 - a) antecedentes
 - combustión espontánea P₄ estimuló fabricación cerillas
 - la fabricación produjo innumerables muertes → intoxicación
 - b) fósforos de seguridad
 - cabeza del fósforo → agente oxidante KClO₃
 - cinta de *raspar* → fósforo rojo y Sb₂S₃
 - » ambos se oxidan al frotarlos con el oxidante
 - c) antigua cerilla de cabeza blanca
 - se inflama frotando en cualquier superficie rugosa
 - cabeza fósforo mezcla de
 - » agente oxidante (KClO₃), agente reductor (P₄S₃) y S (mantiene la llama)
 - fricción proporciona la energía de activación para inicio reacción



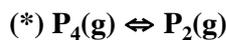
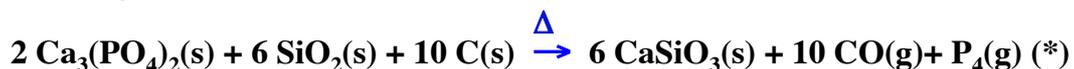
10

- 1.- ¿Cómo se encuentra el Fósforo en la Naturaleza?

- P es muy reactivo
- principal fuente de P → fosfatos
 - grandes depósitos → Florida, Sáhara, isla Nauru (Pacífico)
- abundancia terrestre → posición 11ª
- minerales más importantes
 - apatitos: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$, fórmula idealizada $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaX}_2$
 - » $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$
 - fosforita: composición parecida a fluoroapatito $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$

- 2.- ¿Cómo se obtiene el Fósforo?

- síntesis en atmósfera reductora (sin O_2); horno eléctrico ($\sim 1500^\circ\text{C}$)
 - reacción global ($\Delta H^\circ = -3060 \text{ kJ}$)



11

- 2.- ¿Cómo se obtiene el Fósforo?

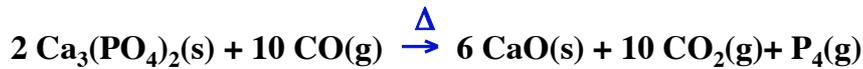
- b) condiciones de trabajo
 - horno eléctrico alta $t^a \sim 1500^\circ\text{C}$
 - » 12 metros de diámetro
 - 3 electrodos de carbono de 60 T cada uno
 - » corriente aplicada entre electrodos $\sim 1,8 \cdot 10^5 \text{ A}$, 500 V
 - » gran consumo energía eléctrica
 - » la mena se envía a países con energía eléctrica abundante y de bajo costo (Europa, USA)
 - horno estándar puede producir 4 T de P_4 /hora $\cong 30 \cdot 10^3 \text{ T/año}$
- c) ¿qué reacciones ocurren?
 - no están claras, hay 2 propuestas
 - la más probable es ...

12

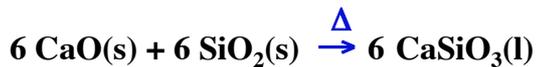
• 2.- ¿Cómo se obtiene el Fósforo?

▪ c) ¿qué reacciones ocurren?

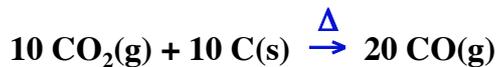
– i) reducción del fosfato por CO



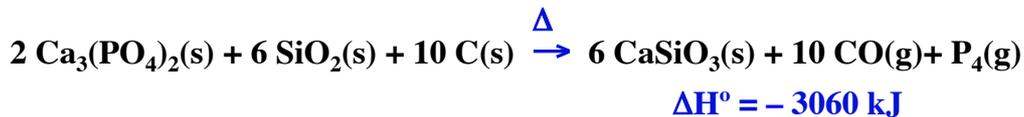
– ii) reacción del CaO con SiO₂ → formación de CaSiO₃(escoria)



– iii) CO₂ reducido a CO por el coque



– Reacción global:



• 2.- ¿Cómo se obtiene el Fósforo?

▪ d) ¿qué se hace con los productos y subproductos obtenidos?

– parte superior horno sale → P₄/P₂(g) y CO(g)

– se bombea a una torre y se rocía con agua a 70°C

» para condensar P₄(l)

– el subproducto CO se quema

» calor producido → secar materias primas

▪ e) consumibles y productos

Para obtener 1 T de P₄

Se requieren

8–10 T de fosfato cálcico

3 T de SiO₂ (arena)

1,5 T carbón (coque)

14 Mwh energía eléctrica

0,4 T de electrodo de carbono

Se producen

1 T de P₄

8 T de silicato cálcico (escoria)

0,25 T fosfuros de Fe

0,1 T polvo

2500 m³ de gases de combustión

• 2.- ¿Cómo se obtiene el Fósforo?

2. Obtención industrial del P

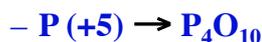
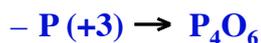
- f) principales contaminantes generados
 - polvo
 - gases de combustión
 - lodos que contienen fósforo y agua
 - » provenientes de la torre de enfriamiento
 - plantas antiguas → graves problemas ambientales
 - con la nueva tecnología
 - » más barato cerrar planta antigua → construir planta nueva
- g) futuro del proceso
 - demanda de P en disminución
 - » menor uso de fosfatos en detergentes
 - costes energéticos elevados
 - proceso preferido para preparar compuestos fosforados de alta pureza
 - » insecticidas fosforados, cerillas, ...

15

• 1.- ¿Qué óxidos forma el Fósforo?

3. Óxidos de Fósforo

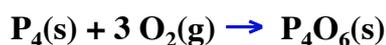
- 2 óxidos → sólidos blancos



• 2.- Síntesis

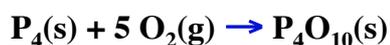
- a) $P_4O_6(s)$

– cuando P_4 arde en ambiente con *defecto* de O_2

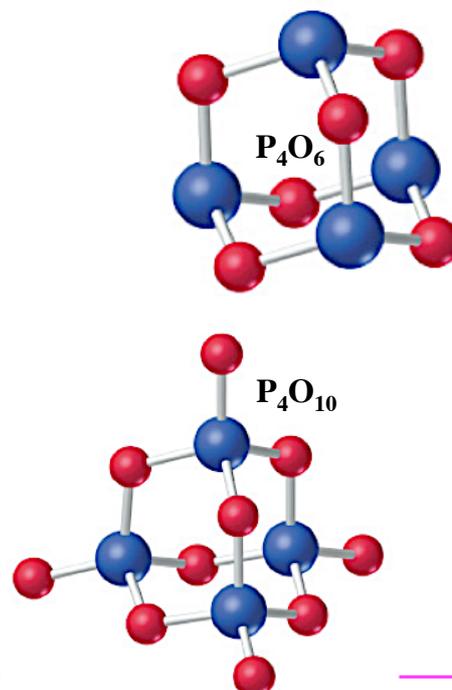


- b) $P_4O_{10}(s)$ → óxido más común e importante

– cuando P_4 arde en presencia de *exceso* de O_2



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



16

3. Oxidos de Fósforo

• 3.- Estructura y Enlace

- estructuras → derivan del tetraedro P_4

■ a) P_4O_6 (fósforo piramidal)

- insertar átomo de O entre cada 2 P

» convierte $P-P \rightarrow P-O-P$

- $d(PO) = 1,656 \text{ \AA}$; $\angle OPO = 99,5^\circ$

■ b) P_4O_{10} (fósforo tetraédrico)

- insertar átomo de O entre cada 2 P

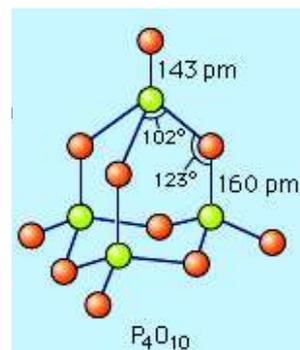
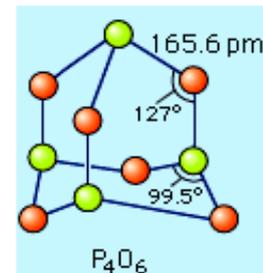
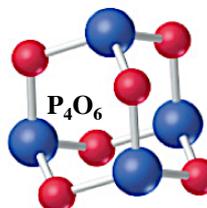
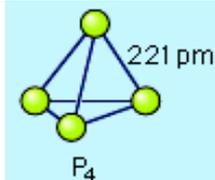
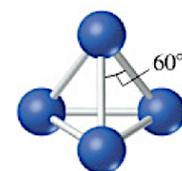
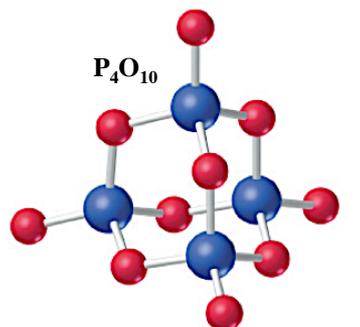
» $d(PO) = 1,60 \text{ \AA}$; $\angle OPO = 102^\circ$

- átomo de O adicional unido a cada P

» se proyectan hacia fuera desde los vértices

» $d(PO)_t = 1,43 \text{ \AA} \rightarrow \angle OE? = 2$

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



<https://delphipages.live/ciencias/quimica/oxide>

17

• 4.- Reactividad

- a) óxidos P_4O_6 y P_4O_{10} ¿ácidos/básicos? → *ácidos*

- “anhidridos” de ácido → se hidrolizan fácilmente a los respectivos oxoácidos

- a) $P_4O_6(s) \rightarrow$ reacciona con agua fría

- se rompen los 6 enlaces $P-O-P$ pero no se forma un ácido triprótico



- b) $P_4O_{10}(s) \rightarrow$ gran avidez por el agua

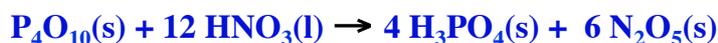


- buen agente deshidratante (extrae 2 H + 1 O)

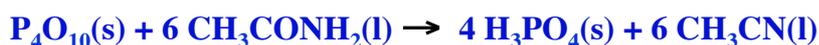
» i) “deshidrata” $HNO_3 \rightarrow N_2O_5$

» ¿deshidratación inter o intramolecular? (*)

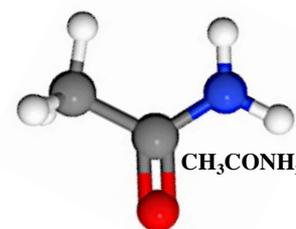
» ¿cuántas moles de HNO_3 por mol de P_4O_{10} ?



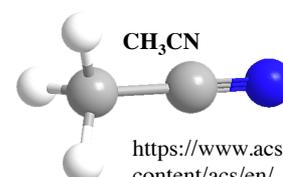
» ii) “deshidrata” (**) amida orgánica ($RCONH_2$) → nitrilo (RCN)



3. Oxidos de Fósforo



<https://www.molinstincts.com/sdf-mol-file/acetamide-sdf-CT1002438335.html>



<https://www.acs.org/content/acs/en/molecule-of-the-week/archive/a/acetonitrile.html>

deshidratación: (*) intermolecular; (**) intramolecular

18

• 1.- 3 oxoácidos más comunes

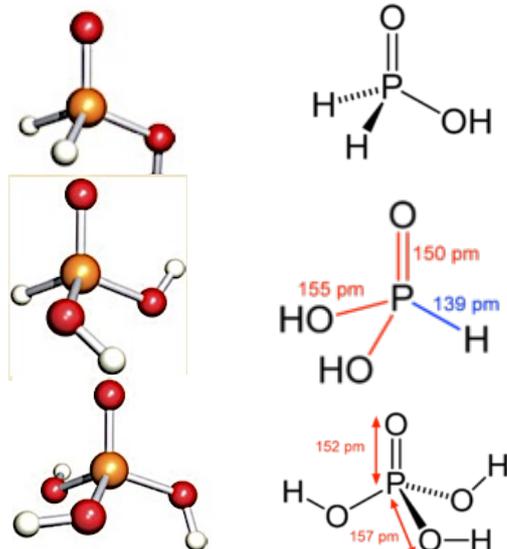
- P (+1) ácido hipofosforoso (o *fosfínico*) → H_3PO_2
- P (+3) ácido fosforoso (o *fosfónico*) → H_3PO_3
- P (+5) ácido fosfórico → H_3PO_4 el más importante

E.O.	Fórmula	Nombre	Observaciones
+1	H_3PO_2	ácido hipofosforoso	ácido monoprótico, agente reductor
+3	H_3PO_3	ácido fosforoso	ácido moderado diprótico
+5	H_3PO_4	ácido fosfórico	ácido triprótico sólido blanco oxidante muy débil

• 2.- Estructuras

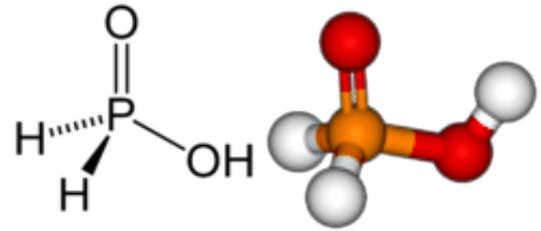
- P tetraédrico
- sólo un O terminal, no hidroxílico, $\text{P}=\text{O}$; ($\zeta m? = 1$ grupo oxo)
- todos son ácidos moderados

Fórmula	n° H ionizable	n° H unidos a P	pK_{a1}
H_3PO_2	1	2	1,1
H_3PO_3	2	1	2,0
H_3PO_4	3	0	2,15

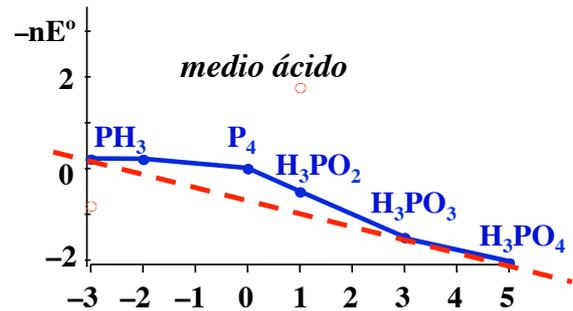


2. Acido hipofosforoso, H_3PO_2 , hipofosfitos

- **ácido fosfínico, fosfinatos**
 - propuesta IUPAC → escasa aceptación
- **a) H_3PO_2** (cristales blancos → p. f. = 26,5 °C)
 - i) agente reductor → $E^\circ(H_3PO_3/H_3PO_2) = -0,5 V$
 - ii) síntesis:
 - acidificar disolución de hipofosfito ($HCl + KH_2PO_2$)
 - ¿cómo se puede obtener el ácido puro?
 - en caliente H_3PO_2 se oxida
 - » → H_3PO_3 y H_3PO_4
 - también se dismuta → PH_3 y H_3PO_3
 - soluble en éter etílico (KCl insoluble)
 - » extracción en continuo con éter etílico
 - » densidad éter (20 °C) = 0,7134 g/mL
 - cristales blancos H_3PO_2



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



21

2. H_3PO_2 , hipofosfitos

4. Oxoácidos de Fósforo

- **b) hipofosfitos, $H_2PO_2^-$**
 - buenos agentes reductores
 - $E^\circ(HPO_3^{2-}/H_2PO_2^-) = -1,57 V$
 - síntesis:
 - calentar P_4 en medio básico
- $$P_4(s) + 3 KOH(ac) + 3 H_2O(l) \xrightarrow{\Delta} PH_3(g) + 3 KH_2PO_2(ac) (*)$$
- ¿cómo obtendrías $H_3PO_2(s)$ a partir de $P_4(s)$ y $KOH(ac)$?
 - aplicaciones:
 - industria farmacéutica
 - tratamiento de aguas
 - decolorar polímeros
 - recubrimiento químico de metales y no metales

(*) subproductos H_2 y HPO_3^{2-} ; fosfito se puede eliminar con $Ca(OH)_2$; $CaHPO_3$ (insoluble)

22

3. Acido fosforoso, H_3PO_3

- sólido *deliquescente*, p. f. = 70,1 °C

1.- Síntesis H_3PO_3

▪ i) proceso industrial

– hidrólisis de $PCl_3(l)$



▪ ii) hidrólisis de $P_4O_6(s)$



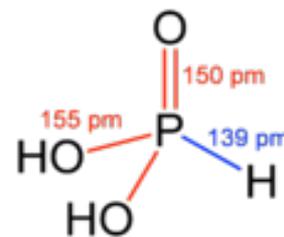
2.- propiedades de $H_3PO_3(ac)$

- $H_3PO_3(s) \rightarrow$ muy soluble en agua

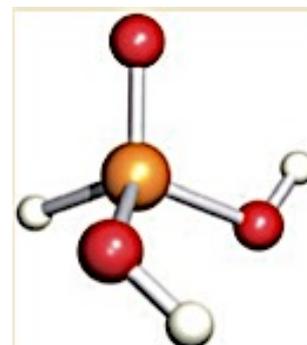
▪ i) ácido moderado, diprótico



4. Oxoácidos de Fósforo



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



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

23

3. Acido fosforoso, H_3PO_3

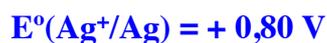
2.- Disolución acuosa $H_3PO_3(ac)$

- ii) agente reductor $\rightarrow E^\circ(H_3PO_4/H_3PO_3) = -0,276 V$

– expuesto al aire se oxida lentamente

– lo oxidan los halógenos, ...

– puede reducir iones metálicos a metales (*)



3.- Oxosales

- se pueden aislar sales de los aniones HPO_3^{2-} , $H_2PO_3^-$

- sales de alcalinos \rightarrow solubles en agua (en disolución se oxidan a fosfato)

– $E^\circ(PO_4^{3-}/HPO_3^{2-}) = -1,12 V$

4. Oxoácidos de Fósforo

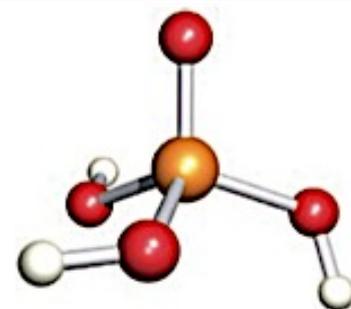
(*) de metales no reductores

24

4. Acido fosfórico, H_3PO_4 ,

4. Oxoácidos de Fósforo

- único oxoácido del fósforo de interés industrial
- sólido incoloro, higroscópico
 - p. f. = 42,4 °C
 - ¿por qué es muy soluble en agua? *enlace-H*



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

• 1.- Síntesis

- i) obtención de H_3PO_4 puro → *proceso térmico*

– reacción de $P_4(s)$ con $O_2(g)$ e hidrólisis del óxido resultante



– obtención H_3PO_4 libre de impurezas → *productos para consumo humano*

- ii) H_3PO_4 impuro → *proceso húmedo*

– cuando no se requiere H_3PO_4 puro

– tratar apatito con H_2SO_4

25

4. Acido fosfórico, H_3PO_4 ,

4. Oxoácidos de Fósforo

- ii) H_3PO_4 impuro → *proceso húmedo*



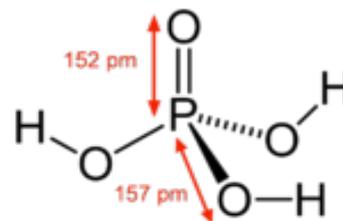
– filtrar y concentrar por evaporación ($HF \uparrow$ volátil)

– H_3PO_4 (conc) con impurezas metálicas y residuos de sulfatos y fluoruros

– H_3PO_4 (conc, impuro) → *síntesis de fertilizantes y aplicaciones metalúrgicas*

• 2.- Estructura del H_3PO_4

- i) átomo de P tetraédrico, unido a,
 - 3 grupos OH → $d(P-OH) = 1,57 \text{ \AA}$
 - 1 grupo oxo → $d(P=O) = 1,52 \text{ \AA}$



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

- ii) H_3PO_4 cristalino

– estructura en capas → *red de enlace de hidrógeno*

- iii) $H_3PO_4(l)$

– líquido viscoso → *mantiene red de enlace-H*

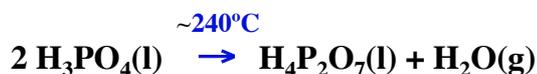
26

4. Acido fosfórico, H_3PO_4 ,

• 3.- ¿Qué ocurre al calentar $H_3PO_4(l)$?

▪ pérdida de agua por etapas \rightarrow condensación

▪ i) primer producto \rightarrow ácido pirofosfórico, $H_4P_2O_7$



– 2 unidades tetraédricas comparten un vértice

▪ ii) si se continúa calentando \rightarrow ácido tripolifosfórico, $H_5P_3O_{10}$

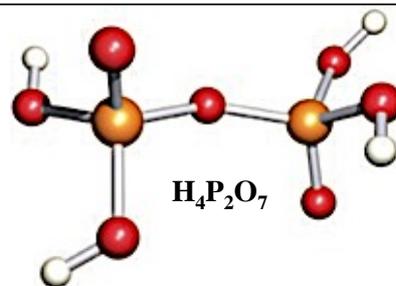


– condensación de 3 tetraedros

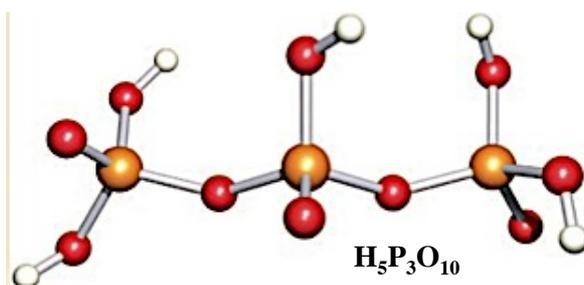
– un tetraedro comparte 2 vértices

▪ iii) siguientes condensaciones

– productos con mayor grado de *polimerización*



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



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

27

4. Acido fosfórico, H_3PO_4

• 4.- $H_3PO_4(ac)$

▪ i) $H_3PO_4(conc.)$

– disolución comercial

» ~85% (masa)

– muy viscoso \rightarrow enlace-H

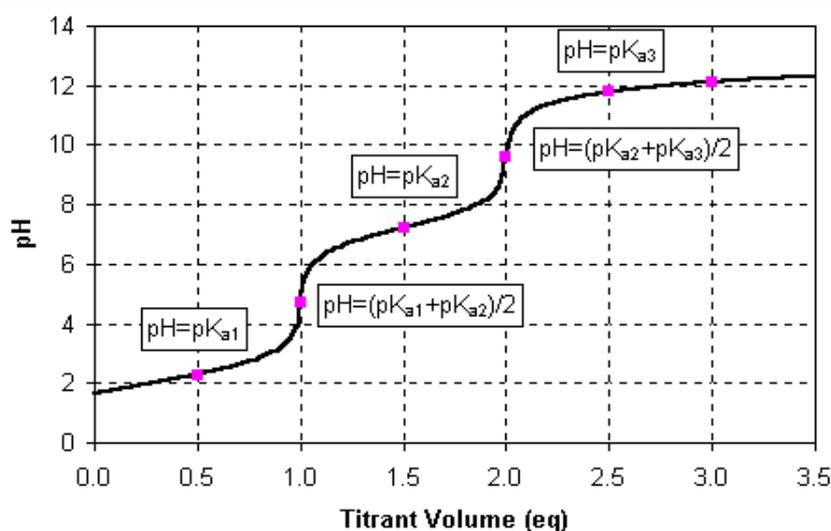
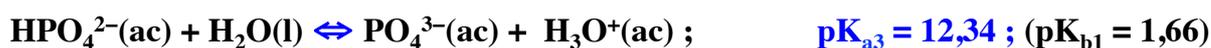
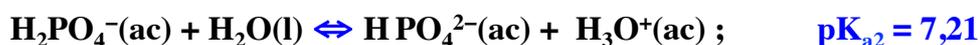
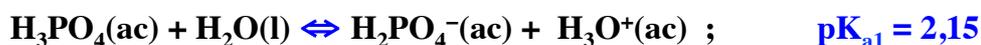
▪ ii) $H_3PO_4(ac)$ diluido

– oxidante muy débil

– oxidante sólo frente a buenos reductores

– ácido moderado, triprotico

– curva de valoración ¿por qué no se observa el 3er punto de equivalencia?



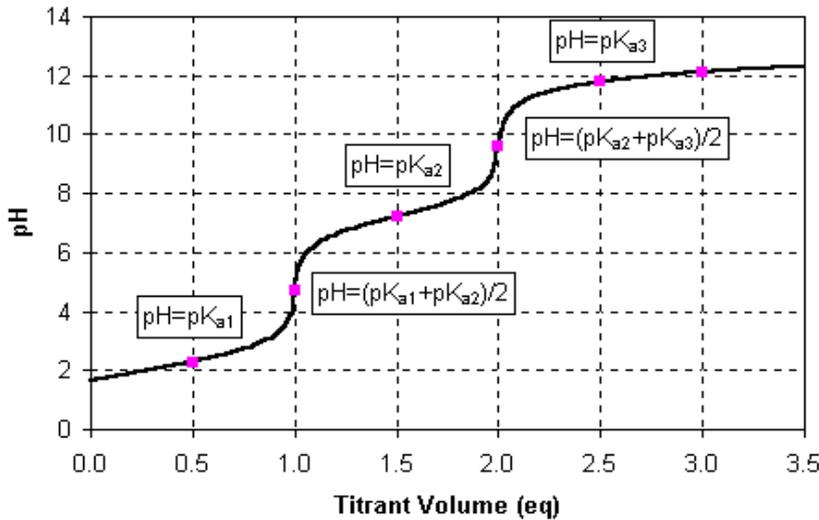
<http://ion.chem.usu.edu/~sbialkow/Classes/3600/Overheads/H3A/H3A.html>

28

Acido fosfórico, H_3PO_4 : Curva de valoración

4. Oxoácidos de Fósforo

- presenta 3 etapas \rightarrow 2 inflexiones
- **1ª inflexión** \rightarrow pH \sim 4,5
 - corresponde a la formación de $NaH_2PO_4(ac)$
 - se puede detectar con naranja de metilo ($pK_i = 3,5$)
- **2ª inflexión** \rightarrow pH \sim 9,5
 - corresponde a la formación de $Na_2HPO_4(ac)$
 - se puede detectar con fenolftaleína ($pK_i = 9,5$)



- **3er punto de equivalencia:**

- no se puede detectar
- formación de Na_3PO_4 no es estequiométrica
 - PO_4^{3-} se hidroliza extensamente

<http://ion.chem.usu.edu/~sbialkow/Classes/3600/Overheads/H3A/H3A.html>

29

4. Acido fosfórico, H_3PO_4 ,

4. Oxoácidos de Fósforo

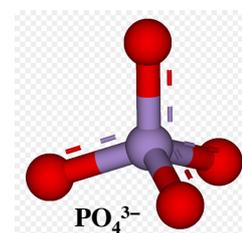
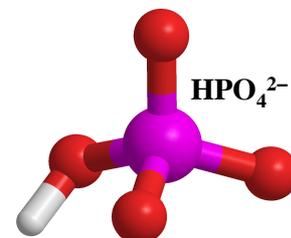
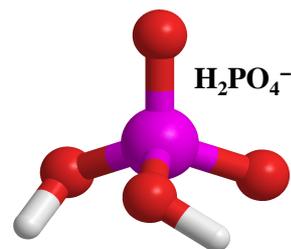
- **5.- Aplicaciones del H_3PO_4**
 - i) **ácido puro** obtenido por *proceso térmico*
 - aditivo en alimentación y bebidas gaseosas
 - » su acidez impide crecimiento bacteriano
 - productos farmacéuticos
 - fosfatos para detergentes
 - tratamiento de metales para evitar corrosión
 - ii) **ácido impuro** obtenido por *proceso húmedo*
 - mayoritariamente para síntesis de fertilizantes
 - aplicaciones metalúrgicas

30

5. Fosfatos

1. Característica generales

- a) 3 tipos de aniones derivados del H_3PO_4
 - dihidrogenofosfato H_2PO_4^- ,
 - monohidrogenofosfato HPO_4^{2-}
 - (orto)fosfato PO_4^{3-}
- b) fosfatos \rightarrow elevadas energías reticulares
 - todos los fosfatos son insolubles
 - excepto de metales alcalinos y de NH_4^+
- c) se conocen HPO_4^{2-} y H_2PO_4^- sólidos de,
 - iones monopositivos
 - alcalinos y NH_4^+
 - alguno de catión dipositivo como el Ca^{2+}



<https://www.freepng.es/png-bhuvni/>

31

2. Aplicaciones de los fosfatos y polifosfatos

5. Fosfatos

- 1.- principal aplicación \rightarrow fertilizantes
 - a) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
$$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{SO}_4(\text{conc}) \rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{s}) + 2 \text{CaSO}_4(\text{s})$$
 - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{s}) \rightarrow$ ligeramente soluble en agua
 - *fosforita* \rightarrow demasiado insoluble para aplicación directa
 - b) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4 \rightarrow$ buenos fertilizantes (contienen P y N)
- 2.- $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \rightarrow$ Retardante de llama
 - usado en cortinas, escenarios teatrales y prendas de vestir
- 3.- $\text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow$ Limpieza doméstica
 - base moderada ($\text{pK}_{\text{b}1} = 1,66$)
$$\text{PO}_4^{3-}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-}(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac})$$
 - adecuada para reacción con grasas
 - además el fosfato es complejante

solubilidad (g/100g H_2O): $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 = 25$; $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 69,5$; $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4 = 40,4$;

32

• 4.- $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \rightarrow$ Elaboración de queso pasteurizado

- no se sabe como actúa

• 5.- Fosfatos de calcio

- a) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightarrow$ ingrediente del *polvo para hornear*

– basado en la reacción del $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ con NaHCO_3



- b) Otros fosfatos de calcio

– abrasivos suaves y agentes de pulido de dientes

– $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F} \rightarrow$ monofluorofosfato de sodio (MFP)

» pastas de dientes \rightarrow fuente de flúor

• 6.- Aditivos en detergentes

- $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ y $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (TPP) \rightarrow complejación iones Ca^{2+} y Mg^{2+}

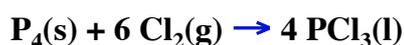
(*) $\text{pK}_{\text{a}2}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7,2$; HCO_3^- : $\text{pK}_{\text{b}2} = 7,63$; $\text{pK}_{\text{a}2} = 10,33$

33

• 1.- Síntesis

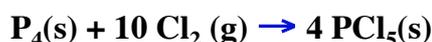
- a) $\text{PCl}_3(\text{l}) \rightarrow$ líquido incoloro

– se obtiene por reacción del Cl_2 con exceso de $\text{P}_4(\text{s})$



- b) $\text{PCl}_5(\text{s}) \rightarrow$ sólido blanco

– se obtiene por reacción del $\text{P}_4(\text{s})$ con exceso de Cl_2



• 2.- Estructura y enlace

- a) $\text{PCl}_3(\text{l})$

– molécula piramidal

– $d(\text{PCl}) = 2,04 \text{ \AA}$

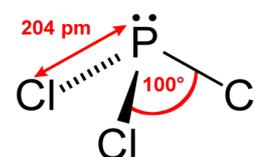
- b) $\text{PCl}_5(\text{s, g})$

– fase gas \rightarrow bpirámide trigonal

– fase sólida \rightarrow iones PCl_4^+ y PCl_6^-

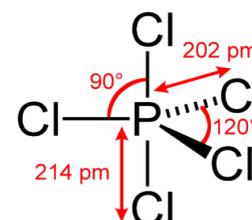
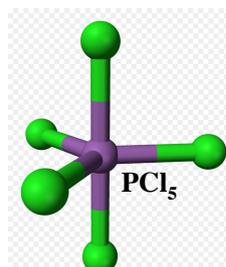
6. Cloruros de Fósforo, PCl_3 y PCl_5

	p. f. (°C)	p. e. (°C)
PCl_3	-93,6	76,1
PCl_5	167 (sub)	---



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

<https://www.cleanpng.com/png-phosphorus-trichloride-ni-1348461/>



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

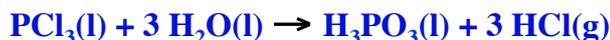
<https://www.cleanpng.com/png-phosphorus-pentachloride-an-2959585/>

34

- 3.- Reacción con el agua

- PCl_3 y PCl_5 se hidrolizan

- a) $\text{PCl}_3(\text{l}) \rightarrow$ ácido fosforoso H_3PO_3 y HCl



- b) $\text{PCl}_5(\text{s}) \rightarrow$ se hidroliza en 2 etapas

- i) formación de cloruro de fosforilo, POCl_3 y HCl

- ii) POCl_3 se hidroliza dando ácido fosfórico



- 4.- Aplicaciones

- ambos cloruros son de interés industrial

- $\text{PCl}_3(\text{l}) \rightarrow$ se obtienen ~ 250.000 T/año

- $\text{PCl}_5(\text{s}) \rightarrow$ se obtienen ~ 20.000 T/año

- PCl_3 y $\text{PCl}_5 \rightarrow$ preparación de compuestos organoclorados

- 1.- Características de la Fosfina

- gas incoloro

- p. f. = $-133,5$ °C; p. e. = $-87,7$ °C

- extremadamente tóxico y muy reactivo

- 2.- Estructura y enlace

- molécula piramidal

- $\angle \text{HPH} = 93,6^\circ$ (NH_3 107°)

- » híbridos “ sp^3 ” con mucho carácter p

- distancia enlace $d(\text{PH}) = 1,42$ Å

- molécula polar $\rightarrow \mu = 0,58$ D

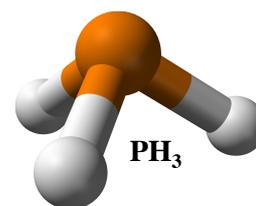
- 3.- Reactividad

- a) $\chi(\text{P}) < \chi(\text{N}) \rightarrow$ polaridad enlace $\text{P-H} < \text{N-H}$

- PH_3 no forma enlace-H

- » insoluble en H_2O

- » soluble en disolventes orgánicos: CS_2, \dots



<https://es.wikipedia.org/wiki/Archivo:Phosphine-3D-balls.png>

• 3.- Reactividad

7. Fosfina, PH_3

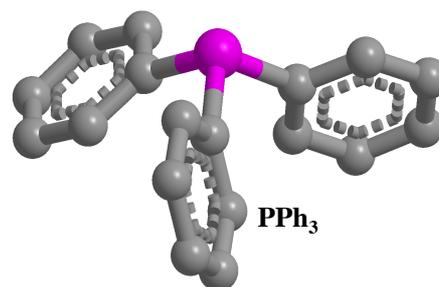
- a) $\chi(\text{P}) < \chi(\text{N}) \rightarrow$ polaridad enlace $\text{P-H} < \text{N-H}$
 - $:\text{PH}_3$ baja capacidad dadora
 - base muy débil
 - » ión PH_4^+ difícil de preparar
- b) buen agente reductor
 - i) muchas sales metálicas \rightarrow reducidas al metal
 - ii) O_2 oxida fácilmente $\text{PH}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$
$$\text{PH}_3(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4(\text{l})$$
 - » la fosfina pura arde $\rightarrow \sim 150^\circ\text{C}$
 - » contaminada con trazas de $\text{P}_2\text{H}_4 \rightarrow$ inflama espontáneamente
- c) reacción industrialmente importante
 - síntesis de cloruro de tetraquis(hidroximetil)fosfonio
 - para vestidos resistentes al fuego
$$\text{PH}_3 + 4 \text{HCHO} + \text{HCl} \rightarrow [\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_4]\text{Cl}$$

37

• 4.- Síntesis y Aplicaciones

7. Fosfina, PH_3

- a) proceso industrial
 - “hidrólisis básica” de fósforo blanco $\text{P}_4(\text{s})$
$$\text{P}_4(\text{s}) + 3 \text{KOH}(\text{ac}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \xrightarrow{\Delta} \text{PH}_3(\text{g}) + 3 \text{KH}_2\text{PO}_2(\text{ac})$$
 - » reacción de dismutación del Fósforo (medio básico)
- b) hidrólisis de fosfuro de metal muy electropositivo
$$\text{Ca}_3\text{P}_2(\text{s}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{PH}_3(\text{g}) + 3 \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{ac})$$
- c) aplicaciones
 - fosfinas sustituidas
 - » muy usadas como ligandos de iones metálicos de transición
 - » trifenilfosfina $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \rightarrow \text{PPh}_3$

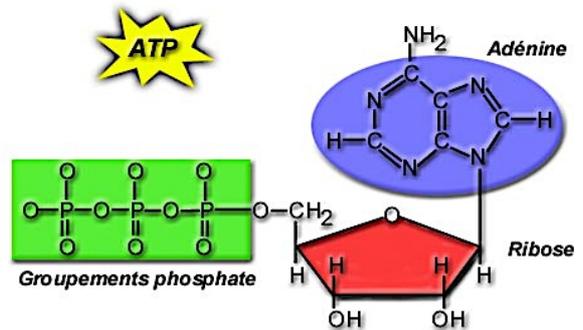
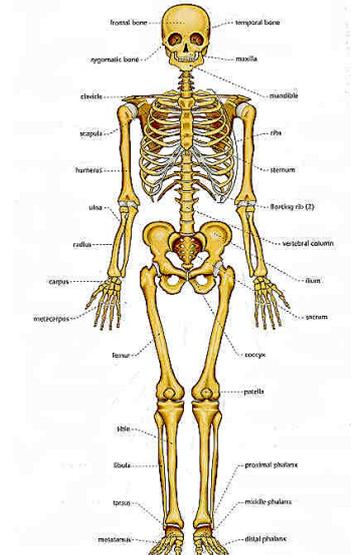


38

8. Aspectos biológicos del P y As

1. Aspectos biológicos del Fósforo

- **Fósforo** → elemento esencial para la vida
 - el hueso → mineral fosfórico,
 - hidroxifosfato de calcio, comúnmente llamado apatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$
 - iones $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$
 - forman parte del sistema tampón de pH de la sangre
 - fosfato parte fundamental del ATP (adenosintrifosfato)
 - unidad básica de almacenamiento de energía de los organismos vivos
 - hidrólisis grupo fosfato → exotérmica



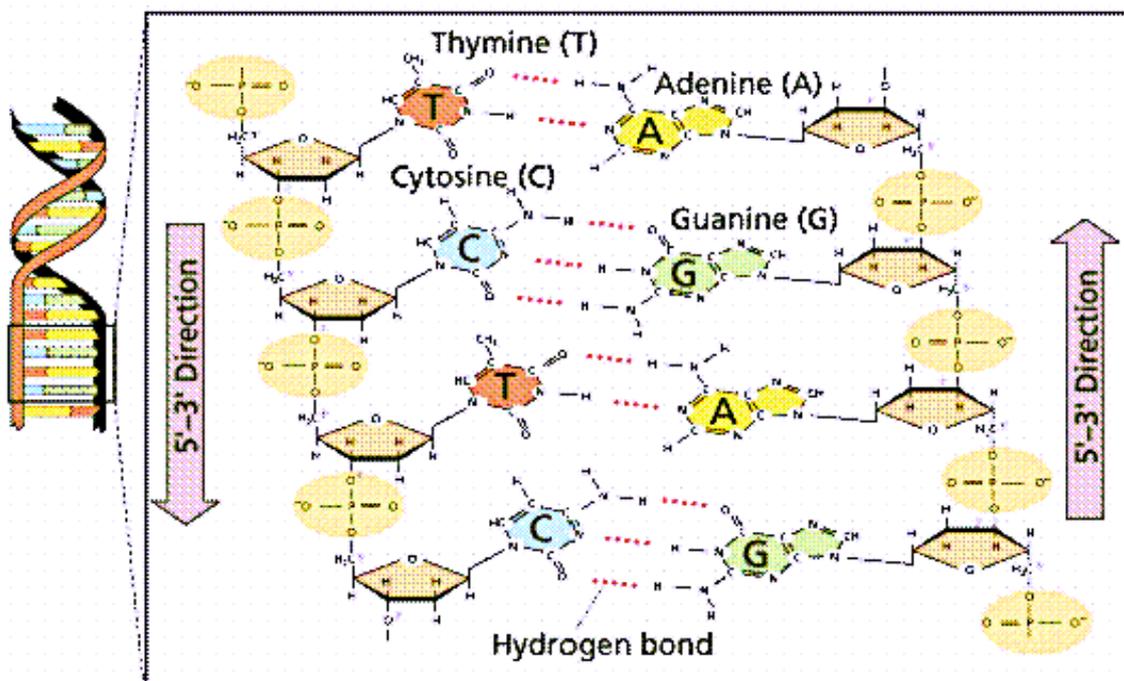
<https://slideplayer.es/slide/4283208/>

39

1. Aspectos biológicos del Fósforo

8. Aspectos biológicos del P y As

- **Fósforo** → elemento esencial para la vida
 - Fosfato → unidad enlazante ésteres de azúcares del ADN y ARN



http://cic.javerianacali.edu.co/wiki/lib/exe/fetch.php?media=grupos:destino:biologia_molecularintroduccion.pdf

40

2. Aspectos biológicos del Arsénico

- **Arsénico** → **muy tóxico**
 - toxicidad conocida desde antigüedad,
 - probable elemento esencial para la vida
- **Napoleón murió envenenado por As**
 - análisis químico
 - presencia arsénico en sus cabellos
 - origen más probable
 - papel pintado habitación en Santa Elena
 - contenía “arsenito ácido de cobre” CuHAsO_3 (*), (verde de Paris o verde esmeralda)
 - en clima seco no hay problema
 - en clima húmedo por acción del moho sobre pigmento verde
 - » se transforma en trimetilarsina, $(\text{CH}_3)_3\text{As}$,
 - » gas altamente tóxico

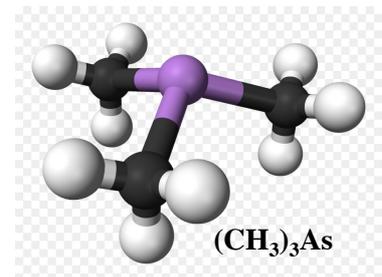
(*) hidrogenoarseniato(III) de cobre(II)

8. Aspectos biológicos del P y As

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



Napoleón (1769-1821)



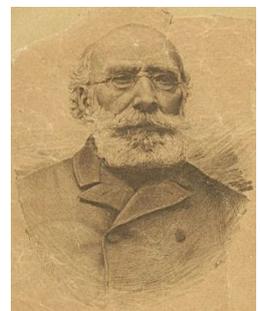
<https://www.freepng.es/png-y8ktel/>

41

8. Aspectos biológicos del P y As

2. Aspectos biológicos del Arsénico

- **As** → **utilizado como antibiótico**
 - 1863, Antoine Béchamps, médico francés,
 - descubrió capacidad bactericida de los compuestos de Arsénico
 - Paul Ehrlich descubrió un compuesto de As que atacaba de forma selectiva la bacteria *Treponema Pallidum*,
 - organismo causante de la sífilis,
 - » (Colón, Felipe II, Carlos V,...)
 - » gran sufrimiento, demencia, muerte
 - » s. XIX causaba estragos
 - consiguió el primer fármaco eficaz para esa enfermedad



A. Béchamps
(1816-1908)

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



P. Ehrlich (1854-1915)

<http://microilustres.blogspot.com/2006/12/paul-ehrllich-1854-1915.html>

42