



U N I V E R S I D A D
COMPLUTENSE
M A D R I D

**MATERIAL DOCENTE CON UN ENFOQUE PRÁCTICO DIRIGIDO A LA
CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS INORGÁNICOS (nº 155).
INTERPRETACIÓN DE LOS DATOS APORTADOS POR LAS TÉCNICAS
INSTRUMENTALES Y DIRIGIDOS A LA CARACTERIZACIÓN DE
COMPUESTOS INORGÁNICOS (nº 398).**

PINNOVA nº 155 y nº 398

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID



U N I V E R S I D A D
COMPLUTENSE
M A D R I D

2. ANÁLISIS QUÍMICO Y TÉRMICO

2.1. Análisis termogravimétrico (ATG)

2.2. Análisis Químico por EDS

PINNOVA 155 y 398

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

ANÁLISIS QUÍMICO Y TÉRMICO

2. 1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (ATG)

2. 1. 1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

La figura 1 muestra la evolución de la masa de una muestra de nitrato de estroncio en función de la temperatura bajo una corriente de nitrógeno. Sabiendo que el estudio por difracción de rayos X permitió identificar el óxido de estroncio como el residuo obtenido, discuta la evolución del termograma y estime si dicho nitrato contiene o no moléculas de agua de cristalización.

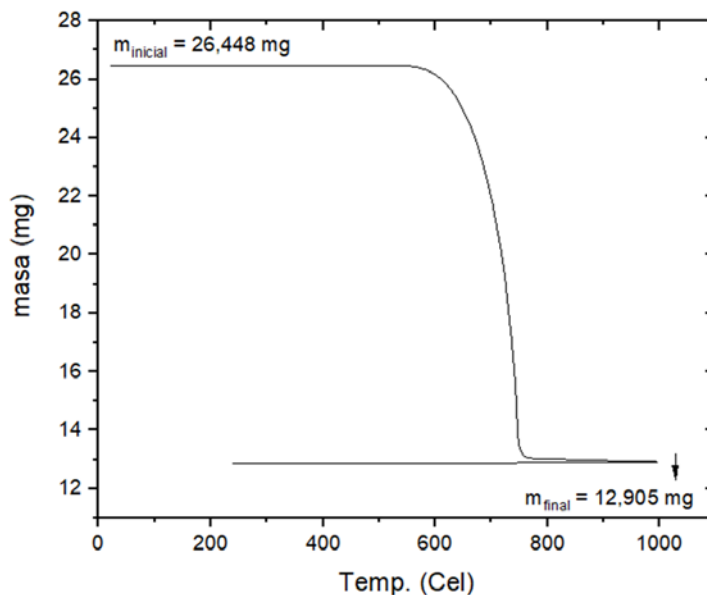


Figura 1. 1. Termograma correspondiente a una muestra de nitrato de estroncio.

ANÁLISIS QUÍMICO Y TÉRMICO

2. 1. 2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (ATG)

Explique el patrón de descomposición obtenido para el siguiente compuesto de coordinación (masa inicial 18,7979 mg), utilizando como gas de arrastre oxígeno. Identifique las etapas más significativas calculando la pérdida de masa teórica correspondiente y su porcentaje respecto de la masa total. El difractograma de rayos X de polvo del residuo obtenido tras la descomposición corresponde a una mezcla de NiO y el óxido mixto SrNiO₃.

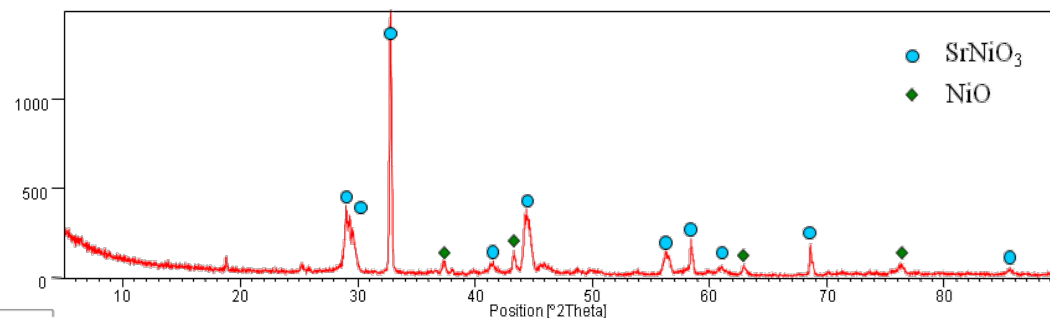
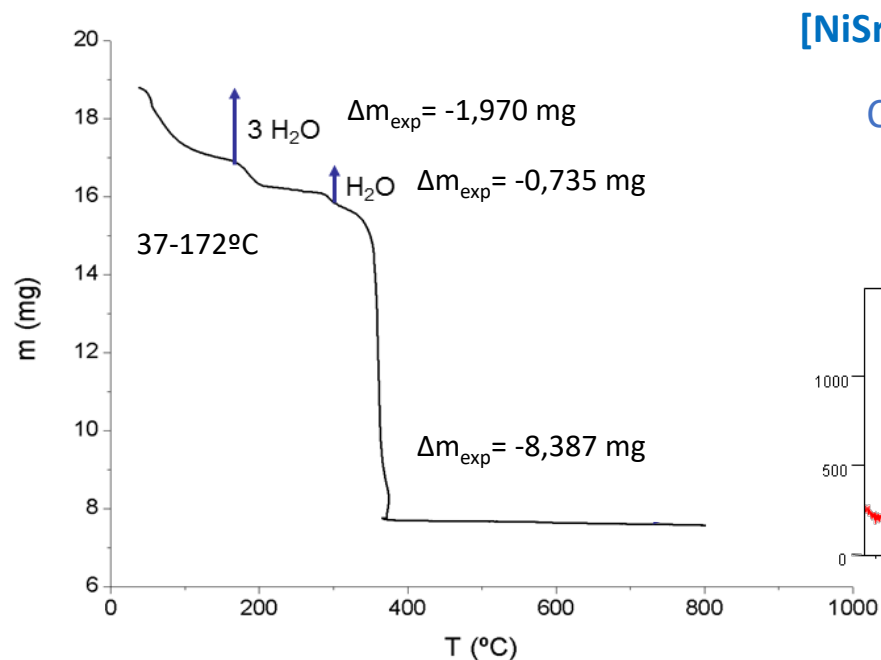


Figura 2. 2. Difractograma de RX de polvo del residuo

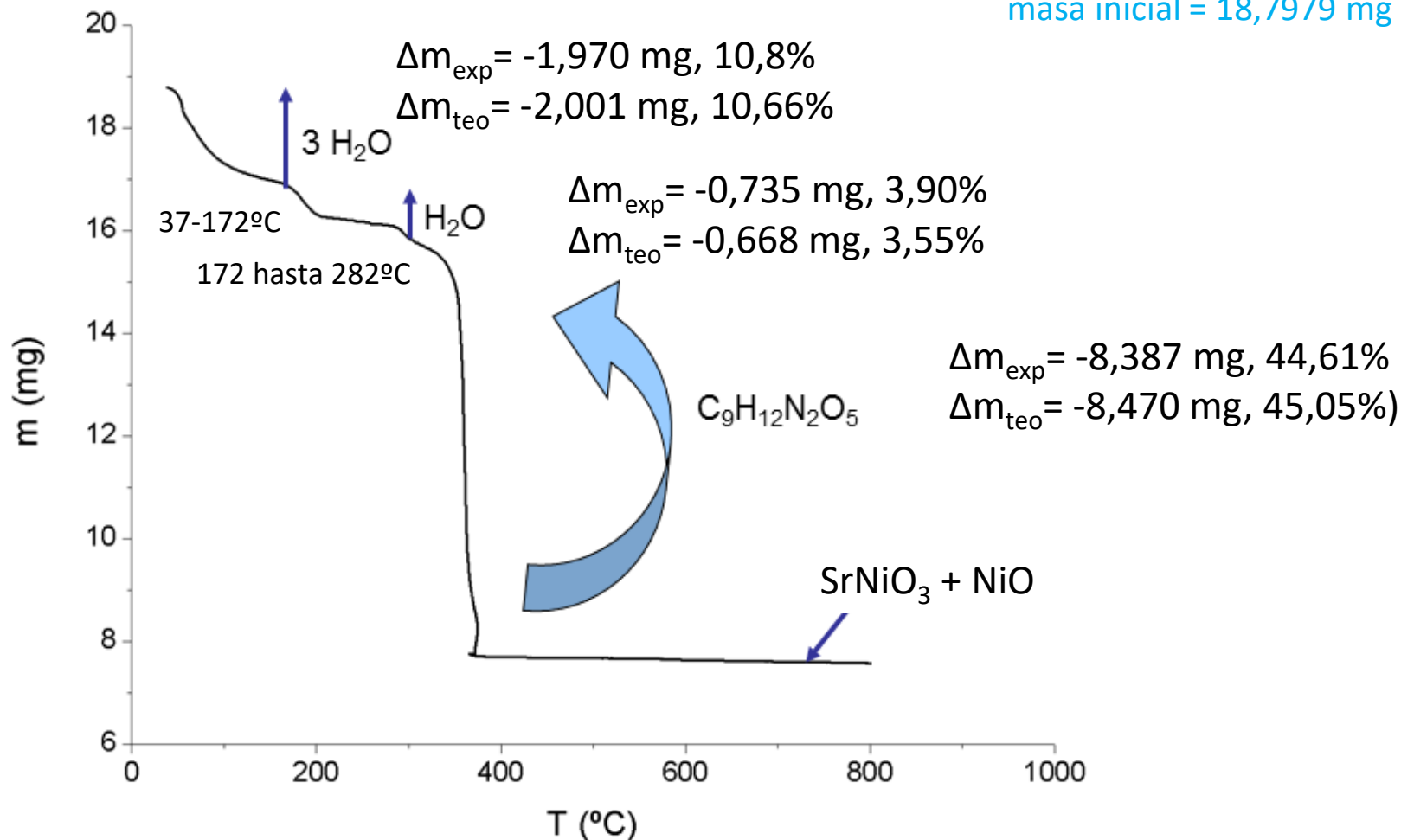
Figura 2. 1. Termograma del compuesto

ANÁLISIS QUÍMICO Y TÉRMICO

Esquema resumen de las diferentes etapas de descomposición del complejo:



masa inicial = 18,7979 mg



ANÁLISIS QUÍMICO Y TÉRMICO

El termograma nos muestra **tres pérdidas de masa y un residuo final** que se identifica mediante difracción de rayos X de polvo.

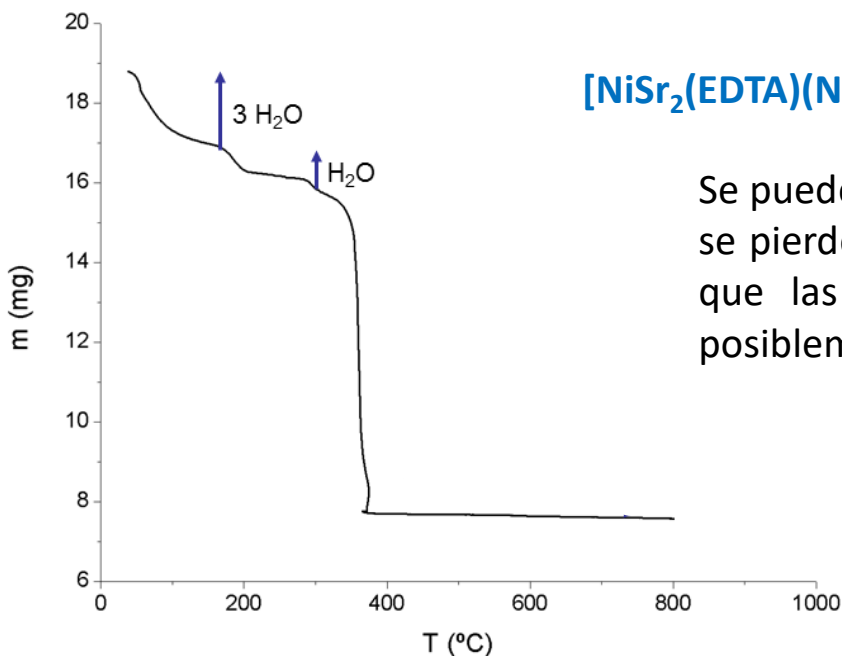
La **primera pérdida de masa** corresponde a **4 moléculas de agua** que transcurre en dos etapas:

Desde 37 °C hasta 172 °C se produce la pérdida de 3 moléculas de agua:

$$(\Delta m_{\text{exp}} = -1,970 \text{ mg}, 10,48\%, \Delta m_{\text{teo}} = -2,001 \text{ mg}, 10,66\%)$$

seguida de la eliminación de 1 molécula de agua adicional a partir de 172 °C hasta 282 °C:

$$(\Delta m_{\text{exp}} = -0,735 \text{ mg}, 3,90\%, \Delta m_{\text{teo}} = -0,668 \text{ mg}, 3,55\%)$$



Se puede considerar que dos de las moléculas de agua, que se pierden antes de 100 °C, son de cristalización, mientras que las otras dos, que se encuentran más retenidas, posiblemente estén coordinadas a un centro metálico.

ANÁLISIS QUÍMICO Y TÉRMICO

Cálculos de la primera y segunda etapas:

Primero hay que calcular la masa molar del fragmento que se ha perdido en la etapa inicial según la ecuación: $Mm_{\text{residuo}} = (\Delta m * Mm) / m_{\text{inicial}}$

$$Mm_{\text{residuo}} = (1,970 * 506,59) / 18,7979 = 53,10 \text{ g/mol}$$

Como inicialmente se pierden las moléculas de disolvente, hay que saber cuántas se han perdido en esta primera etapa ($Mm(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g/mol}$).

$$53,10 / 18 = 2,95 \sim 3 \Rightarrow \text{en la primera etapa se pierden 3 moléculas de } \text{H}_2\text{O}$$

El porcentaje de pérdida de masa correspondiente se calcula según la siguiente fórmula:

$$(53,10 / 506,59) * 100 = 10,48\%$$

Para saber que fragmento se pierde en la etapa 2 necesitamos calcular la masa que queda tras la primera pérdida de disolvente, ya que corresponderá a la masa inicial de la segunda etapa.

$18,7979 - 1,970 = 16,8279 \text{ mg}$ será la cantidad de masa del residuo sólido que queda
 $(16,8279 * 506,59) / 18,7979 = 453,50 \text{ g/mol}$; masa molar del fragmento que queda tras la primera pérdida.

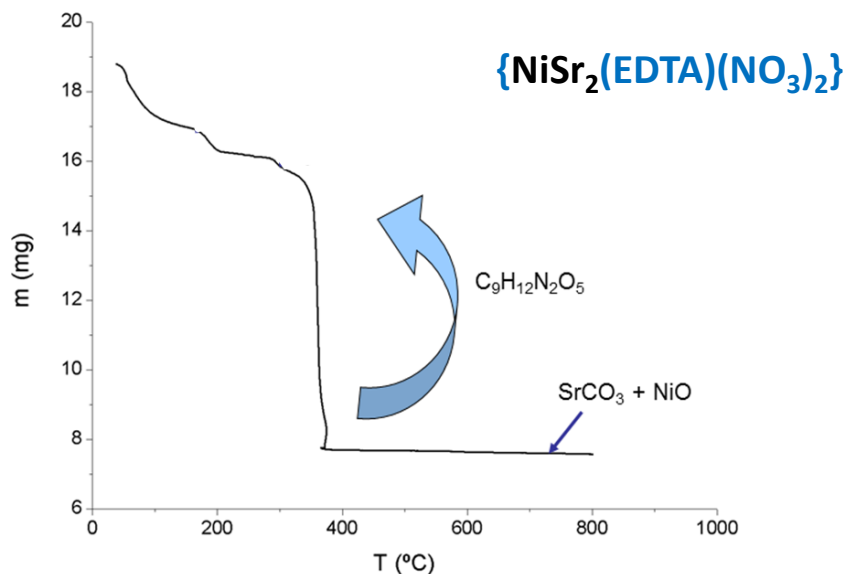
ANÁLISIS QUÍMICO Y TÉRMICO

Con estos datos, se realizan los cálculos de la masa molar del residuo de forma análoga a la etapa primera.

$Mm_{\text{residuo}} = (0,735 \cdot 453,50) / 16,8279 = 19,80 \text{ g/mol}$; equivale a 1 H_2O
 $(19,80 / 506,59) \cdot 100 = 3,90\%$; porcentaje de pérdida de masa en la segunda etapa.

Cálculo de la masa inicial de la tercera etapa:

$16,8279 - 0,735 = 16,0929 \text{ mg}$ cantidad de masa que queda tras la segunda pérdida de masa
 $(16,0929 \cdot 506,59) / 18,7979 = 433,69 \text{ g/mol}$; masa molar del fragmento que queda tras la segunda pérdida de masa.



A continuación se produce la descomposición del ligando:

$(\Delta m_{\text{exp}} = -8,387 \text{ mg}, 44,61\%, \Delta m_{\text{teo}} = -8,470 \text{ mg}, 45,05\%)$

que conlleva la formación de un óxido mixto SrNiO_3 y NiO como pequeña impureza.

ANÁLISIS QUÍMICO Y TÉRMICO

Los cálculos de la pérdida de masa en la tercera etapa se realiza de forma análoga a las anteriores.

$$m_{\text{residuo}} = (8,387 \cdot 433,69) / 16,0929 = 226,02 \text{ g/mol}$$

$$(226,02 / 506,59) \cdot 100 = 44,61\%; \text{ porcentaje de pérdida de masa en la tercera etapa.}$$

$$M(\text{EDTA}^{4-}) = (\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8) = 288 \text{ g/mol}$$

$$288 - 226,02 = 61,98 \text{ g/mol; equivale a } 1 \text{ CO}_3^{2-}$$

En la tercera etapa **descompone el ligando menos un carbonato**

A partir de 800 °C y hasta 950 °C estas especies reaccionan formándose un residuo compuesto por el óxido mixto SrNiO_3 y una pequeña cantidad de NiO , como se deduce del difractograma de rayos X de polvo, lo que indica que la reacción a dicha temperatura no ha sido completa.

$$Mm(\text{SrNiO}_3) = 194,31 \text{ g/mol}$$

$$Mm(\text{NiO}) = 74,69 \text{ g/mol}$$

$$16,0929 - 8,387 = 7,7059 \text{ mg cantidad de masa que queda en el residuo final}$$

$$(7,7059 \cdot 506,59) / 18,7979 = 207,67 \text{ g/mol; masa molar del residuo final.}$$

$$(207,67 / 506,59) \cdot 100 = 40,99\% \text{ de residuo final}$$

ANÁLISIS QUÍMICO Y TÉRMICO

Adicionalmente, en la última etapa se podría calcular la cantidad de **impureza de NiO** en el residuo final.

Cálculo de la cantidad de impureza de NiO

$$207,67 = 194,31 + x \cdot 74,69$$

$$x = 0,17\% \text{ de NiO}$$

ANÁLISIS QUÍMICO Y TÉRMICO

2. 1. 3. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (ATG)

Explique el patrón de descomposición obtenido para el siguiente compuesto de coordinación (masa inicial 19,5370 mg), utilizando como gas de arrastre oxígeno. Identifique las etapas más significativas calculando la pérdida de masa teórica correspondiente y su porcentaje respecto del global. El difractograma de rayos X de polvo del residuo corresponde a una mezcla de CuO y KBr.

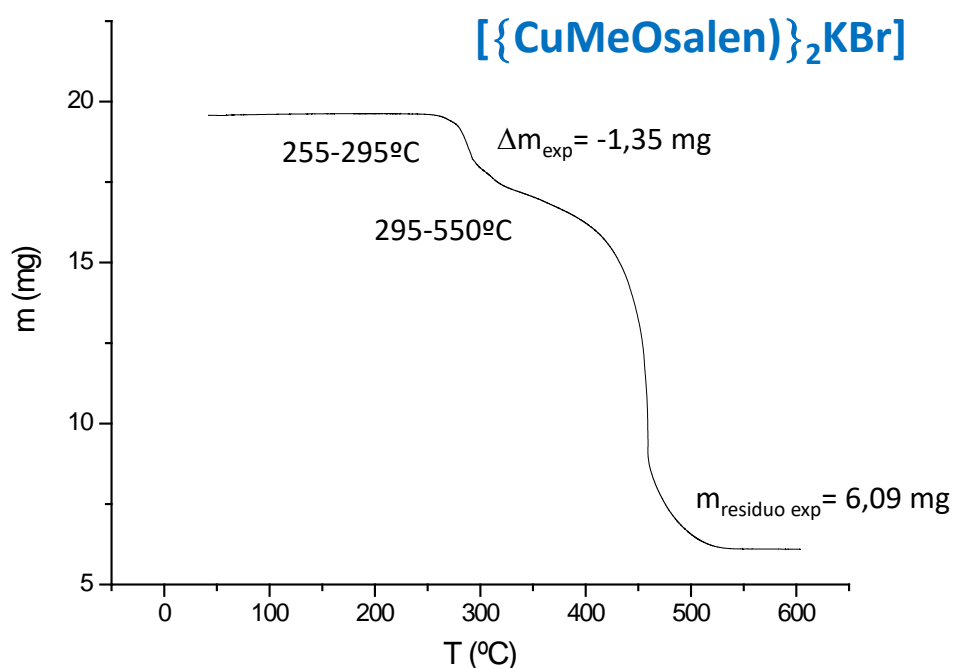


Figura 3. 1. Termograma del compuesto

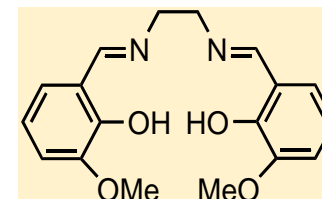


Figura 3. 2. Ligando H₂MeOsalen

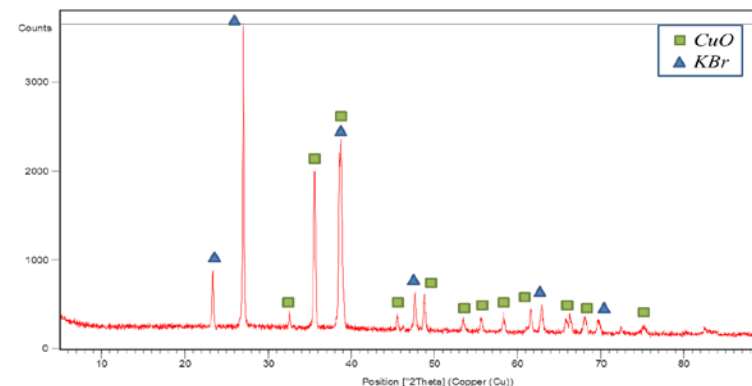


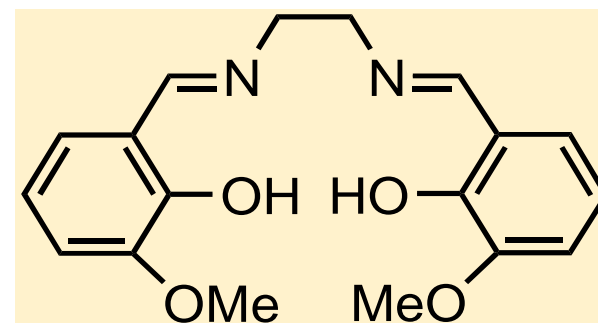
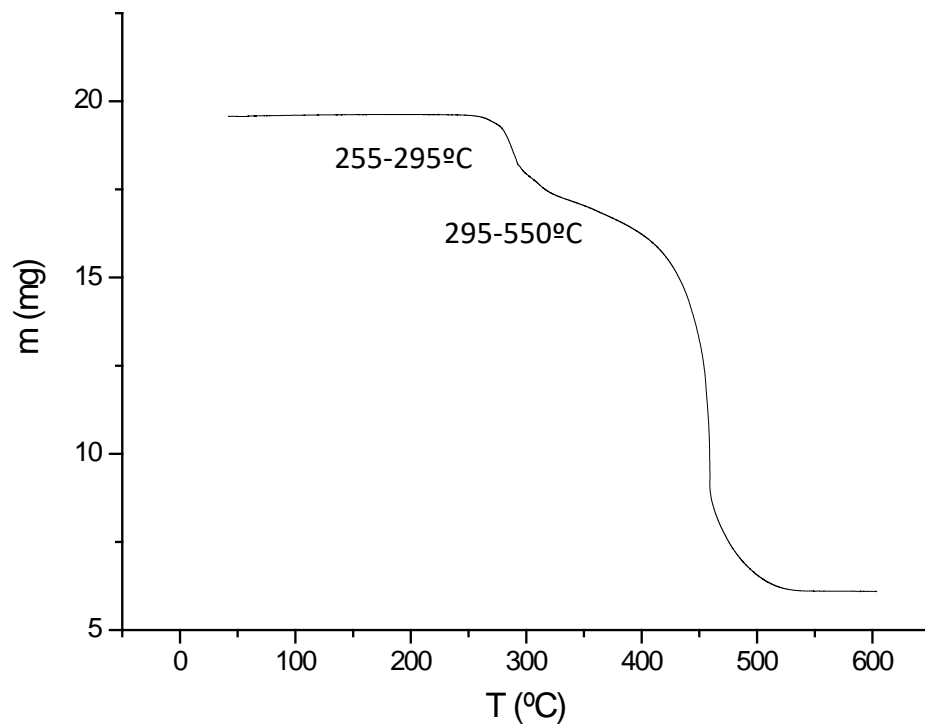
Figura 3. 3. Difractograma de RX de polvo del residuo

ANÁLISIS QUÍMICO Y TÉRMICO

El complejo es estable hasta 255 °C. A partir de esta temperatura comienza la descomposición del ligando MeOsalen²⁻.



masa inicial = 19,5370 mg

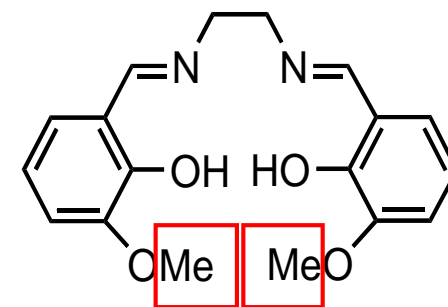
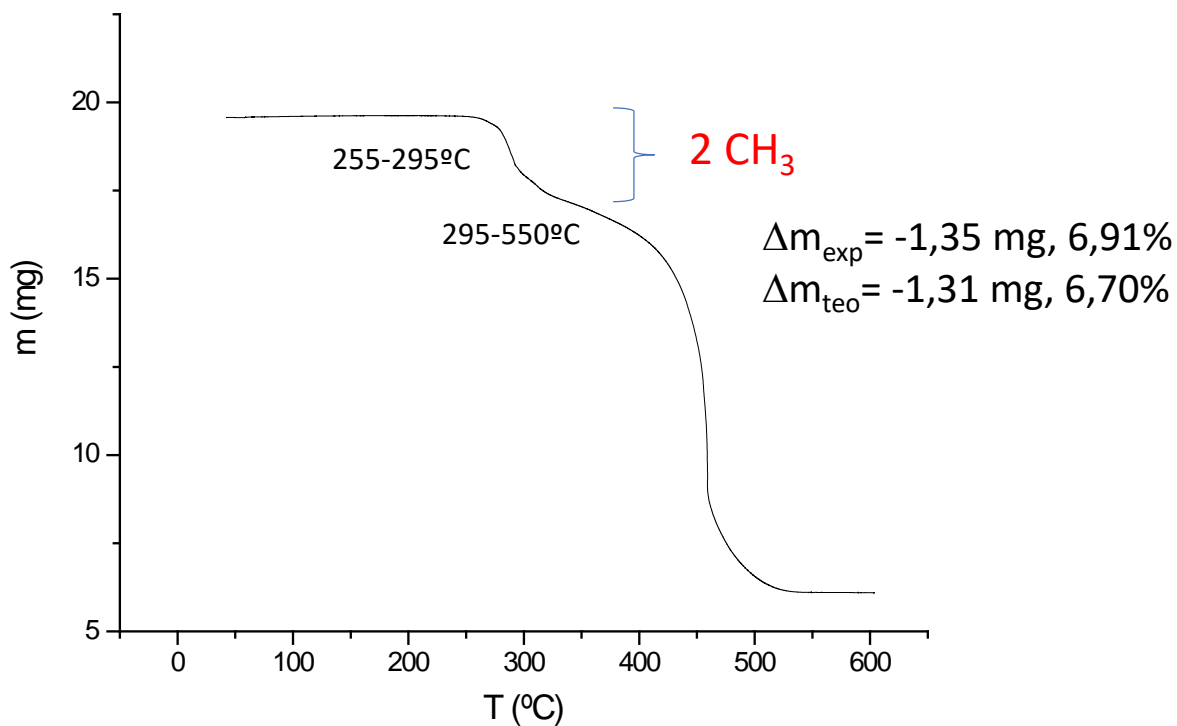


ANÁLISIS QUÍMICO Y TÉRMICO

Inicialmente, se observa una pérdida de masa entre 255 y 295°C, que es coherente con la eliminación de los grupos metilo de los sustituyentes metoxo de los ligandos MeOsalen²⁻: $\Delta m_{\text{exp}} = -1,35 \text{ mg}$.

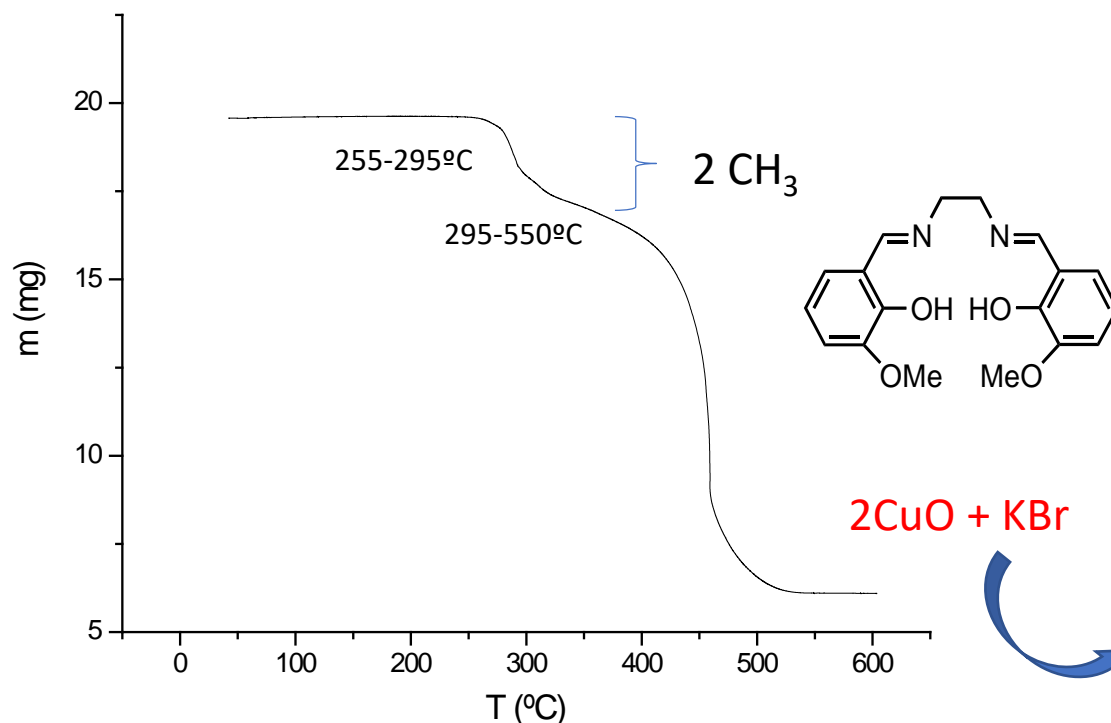
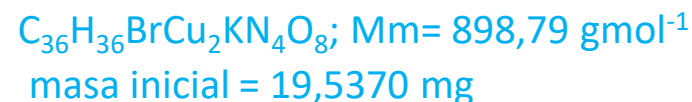


$\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{BrCu}_2\text{KN}_4\text{O}_8$; $M_m = 898,79 \text{ g mol}^{-1}$
masa inicial = 19,5370 mg



ANÁLISIS QUÍMICO Y TÉRMICO

En el intervalo de 295-550°C continúa la degradación de los ligandos orgánicos con formación final del óxido de cobre(II) y KBr, en relación 2/1 ($m_{\text{residuo exp}} = 6,09 \text{ mg}$, 31,15%; $m_{\text{residuo teo}} = 6,05 \text{ mg}$, 30,94%).



$$m_{\text{residuo exp}} = 6,09 \text{ mg}, 31,15\%$$

$$m_{\text{residuo teo}} = 6,05 \text{ mg}, 30,94\%$$

Determinado mediante el difractograma de rayos X de polvo del residuo.

ANÁLISIS QUÍMICO Y TÉRMICO

2. 1. 4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (ATG)

Explique el patrón de descomposición obtenido para el siguiente compuesto de coordinación (masa inicial 15,1970 mg), utilizando como gas de arrastre oxígeno. Identifique las etapas más significativas calculando la pérdida de masa teórica correspondiente y su porcentaje respecto del global. El difractograma de rayos X de polvo del residuo corresponde a Mn_2O_3 .

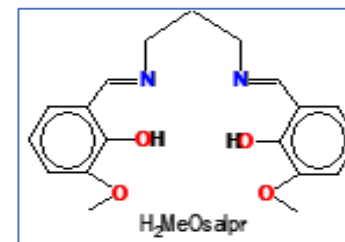


Figura 4. 2. Ligando $H_2MeOsalpr$

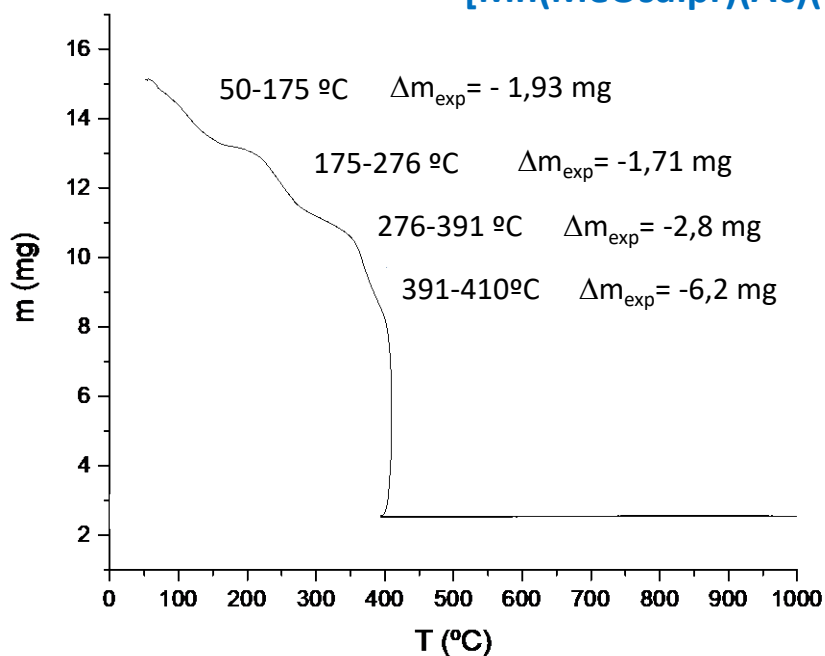


Figura 4. 1. Termograma del compuesto

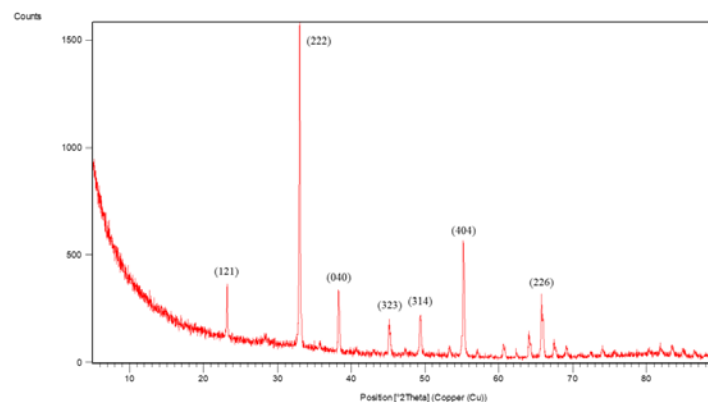


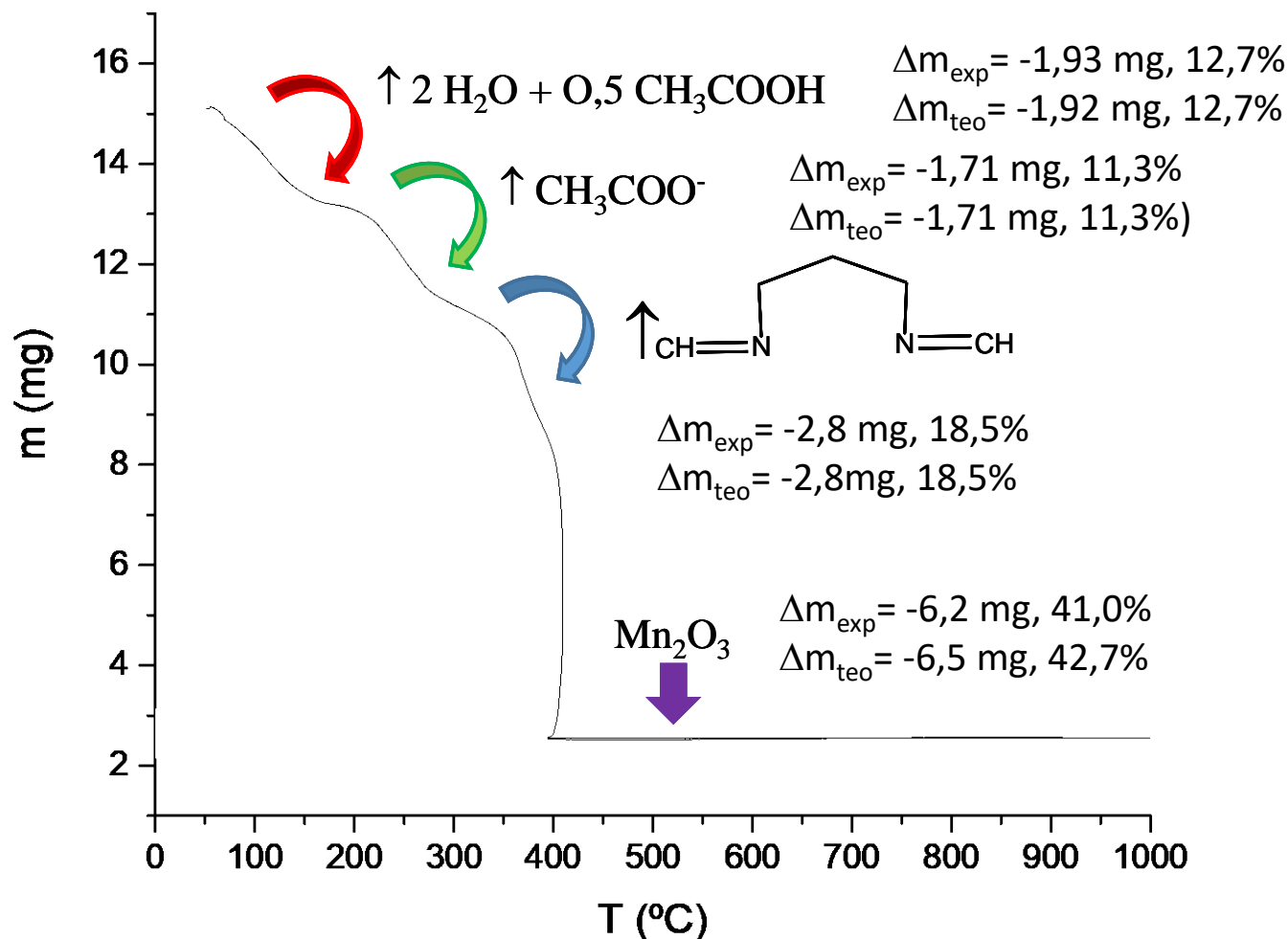
Figura 4. 3. Difractograma de rayos X de polvo del residuo

ANÁLISIS QUÍMICO Y TÉRMICO

Esquema resumen de las diferentes etapas de descomposición del complejo:

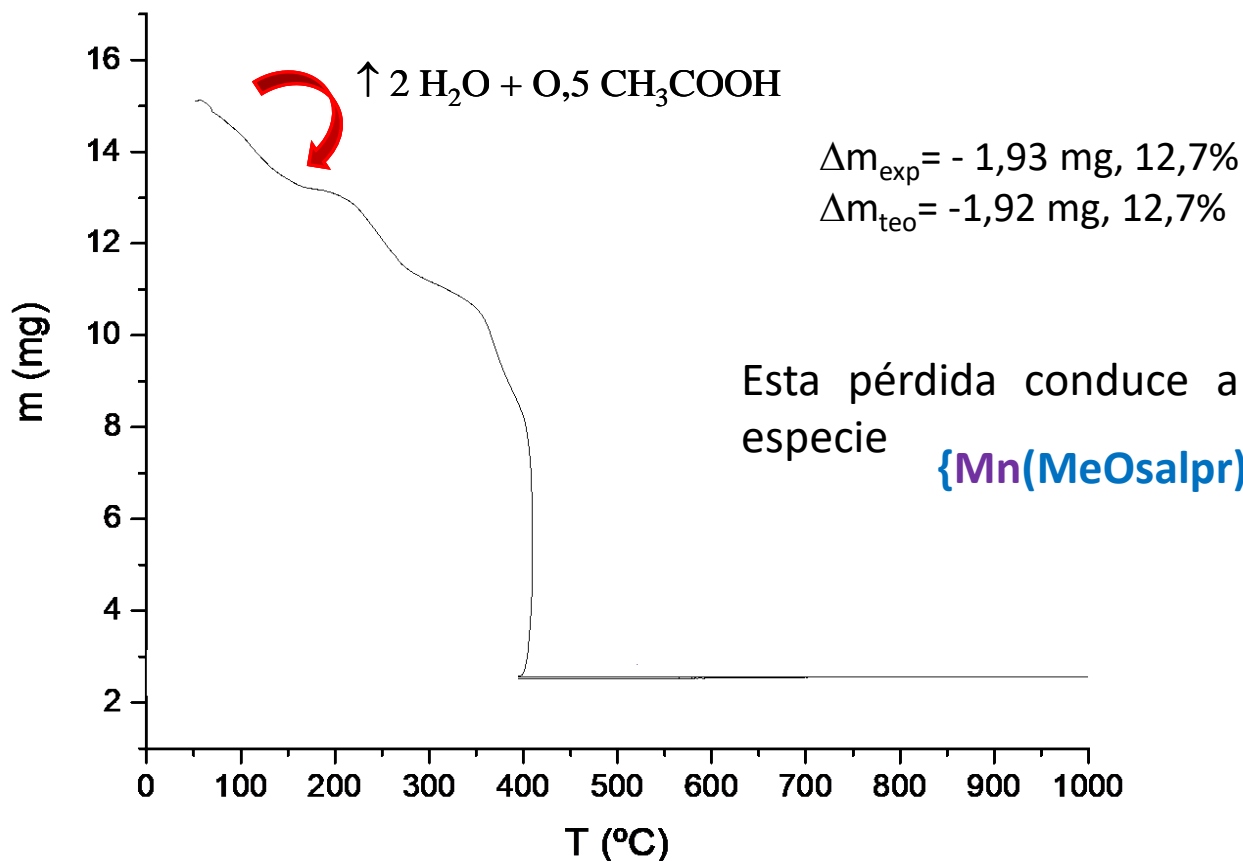


masa inicial = 15,1970 mg



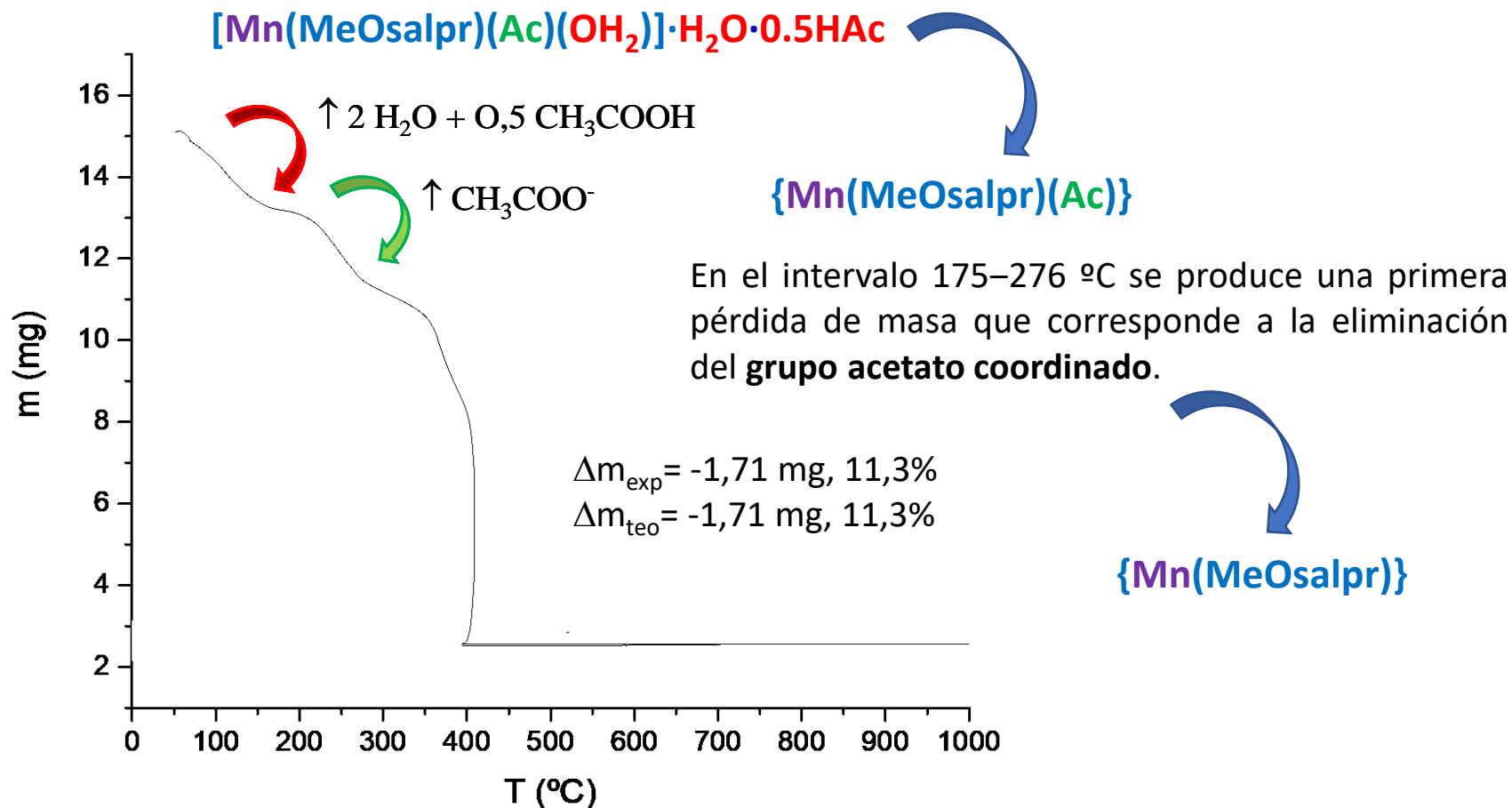
ANÁLISIS QUÍMICO Y TÉRMICO

En este termograma se observa una primera etapa, entre 50 y 175 °C, coherente con una pérdida de masa que corresponde a la eliminación de las **dos moléculas de agua, de cristalización y de coordinación**, además de la **media molécula de ácido acético de cristalización**.



ANÁLISIS QUÍMICO Y TÉRMICO

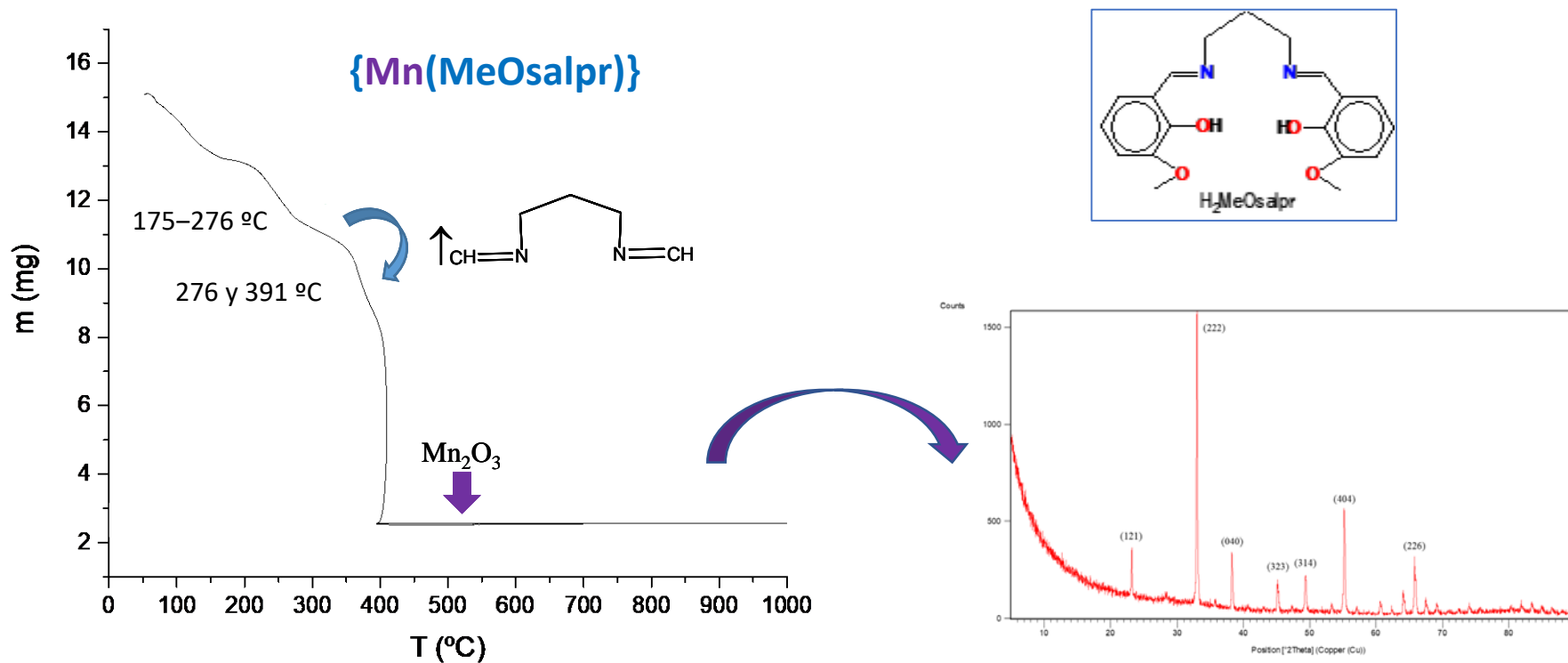
A partir de esta temperatura se produce la **descomposición de dicha especie en diferentes etapas**.



ANÁLISIS QUÍMICO Y TÉRMICO

Entre 276 y 391 °C una segunda etapa asociada a la **eliminación de parte del ligando MeOsalpr²⁻**, que supondría la pérdida de masa del fragmento correspondiente a los **dos grupos imínicos y al puente propilen** de dicho ligando ($\Delta m_{\text{exp}} = -2,8 \text{ mg}$, 18,5%; $\Delta m_{\text{teo}} = -2,8 \text{ mg}$, 18,5%).

Por último, entre 391 y 410 °C se produce la descomposición completa de la muestra con formación de un **residuo de Mn₂O₃** ($\Delta m_{\text{exp}} = -6,2 \text{ mg}$, 41%; $\Delta m_{\text{teo}} = -6,5 \text{ mg}$, 42,7%), identificado mediante difracción de rayos X de polvo.



ANÁLISIS QUÍMICO Y TÉRMICO

2. 1. 5. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (ATG)

En la figura 1 se presenta el termograma correspondiente a LiFePO_4 utilizando como gas de arrastre oxígeno. En la figura 2 se presenta el diagrama de difracción de rayos X de polvo después de la descomposición, en el que se han identificado las fase $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ y Fe_2O_3 . Explique el comportamiento con la temperatura de este compuesto.

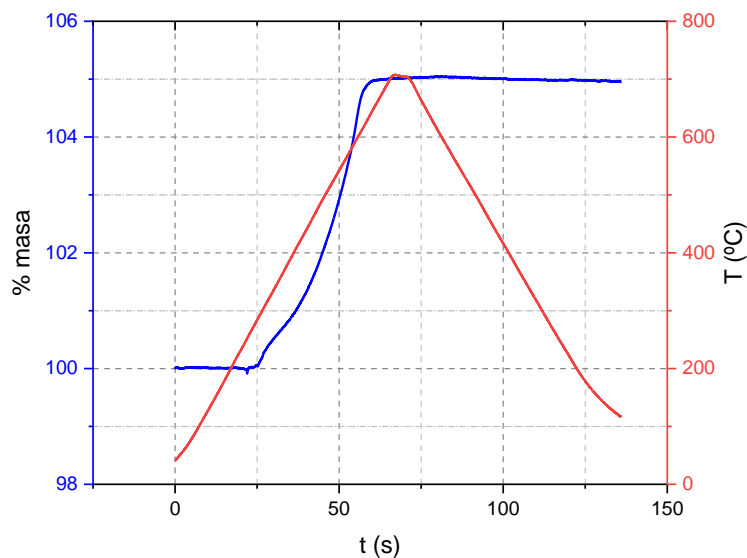


Figura 5. 1. Termograma de LiFePO_4

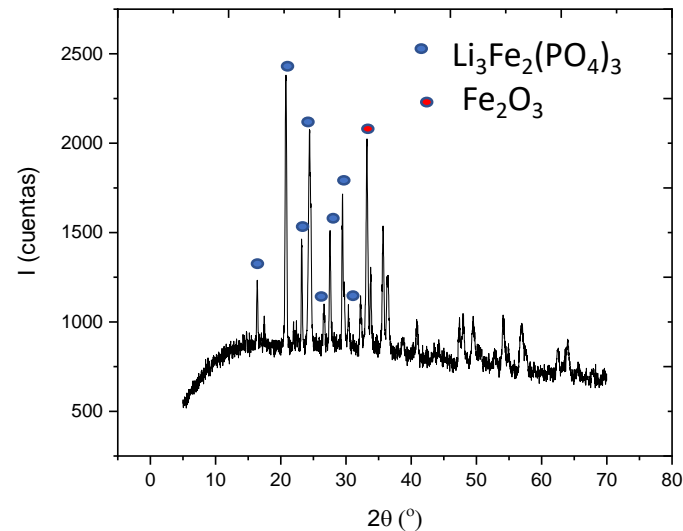


Figura 5. 2. Diagrama de DRX del residuo de LiFePO_4

ANÁLISIS QUÍMICO Y TÉRMICO

1) LiFePO_4

En compuesto esta formado por Fe(II)

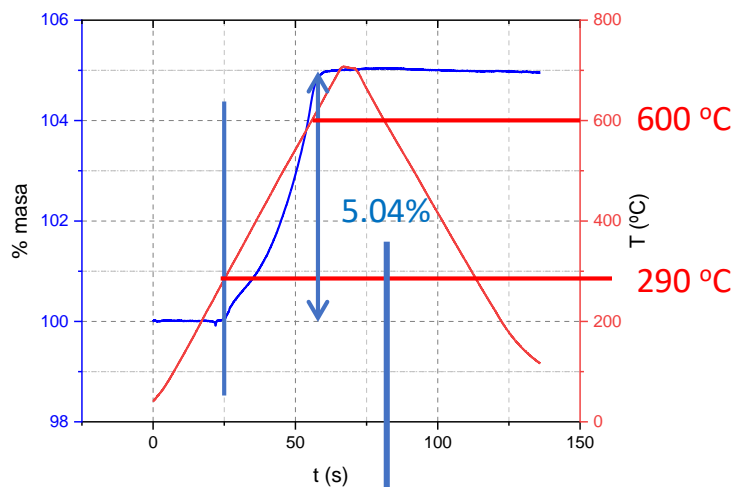
Dato importante: el gas de arrastre O_2



La ganancia se debe a la oxidación del Fe(II) a Fe(III)

El compuesto por encima de $290\text{ }^\circ\text{C}$, ya no es estable,
comienza a oxidarse.

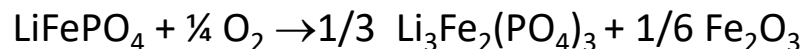
$$T = 290\text{ }^\circ\text{C} - 600\text{ }^\circ\text{C}$$



2) En el enunciado nos dice que se ha formado



Podemos ajustar la reacción de oxidación



Se corresponde con una ganancia de masa de teórica = 5,06%

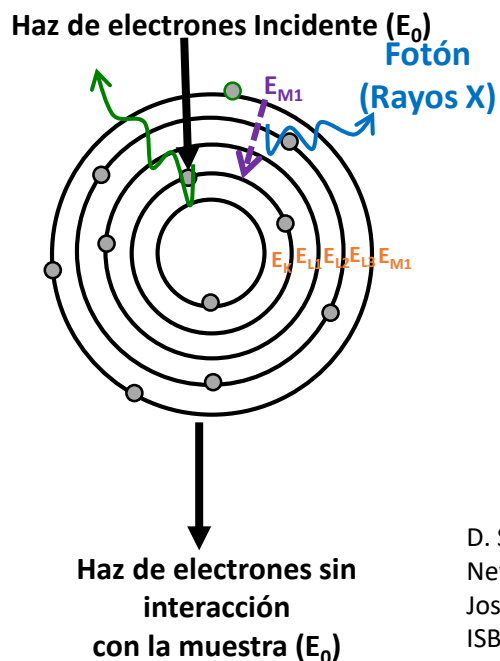
El valor experimental y el teórico coinciden.

Por tanto, a $600\text{ }^\circ\text{C}$ se ha producido la oxidación total del compuesto.

ANÁLISIS QUÍMICO Y TÉRMICO

Qué es la Espectroscopía de Dispersión de Energías (EDS)?

El espectro **EDS** recoge la energía de los Rayos X emitidos como resultado de la interacción del haz incidente con la muestra emitida



- La energía del fotón de rayos X emitido es **específica para cada elemento**

Determinación de la **composición** (elementos) de la muestra

- Intensidad de la señal de Rayos-X

Cuantificación de los elementos presentes en la muestra

D. Shindo, T. Oikawa, "Analytical Electron Microscopy for Materials Science", Springer, New York (2002)

Joseph Goldstein (2003). Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Springer. ISBN 978-0-306-47292-3.

Jenkins, R. A.; De Vries, J. L. (1982). Practical X-Ray Spectrometry. Springer. ISBN 978-1-468-46282-1.

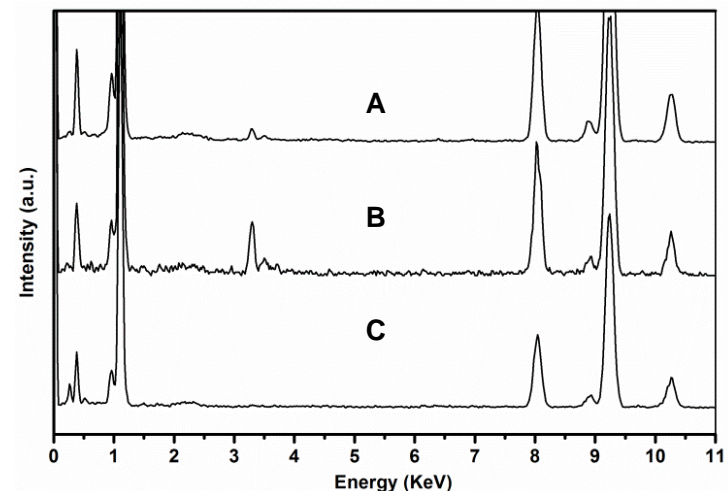
ANÁLISIS QUÍMICO Y TÉRMICO

2. 2. 1. ANÁLISIS QUÍMICO POR EDS

1. Interpretación de espectros de Espectroscopía de Dispersión de Energías (EDS)

En la figura se presentan los espectros EDS de un cristal de nitruro de galio dopado con indio recogidos en tres zonas diferentes del cristal. Todos los espectros contienen la señal de cobre del soporte de la muestra.

- Identifique qué elementos químicos están presentes en cada zona.
- Indique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas. Justifique la respuesta:
 - La región C contiene nitrógeno y galio
 - La región A contiene más cantidad de indio que en la región B
 - La región C no contiene indio pero se detecta carbono.



Datos Energía (KeV):
 C-K = 0.277
 N-K = 0.392
 Cu- L_{α} = 0.930; Cu- $K_{\alpha 1}$ = 8.040
 Ga- L_{α} = 1.098; Ga- $K_{\alpha 1}$ = 9.241; Ga- $K_{\alpha 2}$ = 10.381
 In- L_{α} = 3.286

ANÁLISIS QUÍMICO Y TÉRMICO

1. Interpretación de espectros de Espectroscopía de Dispersión de Energías (EDS)

En la figura se presentan los espectros EDS de un cristal de nitruro de galio dopado con indio recogidos en tres zonas diferentes del cristal. Todos los espectros contienen la señal de cobre del soporte de la muestra.

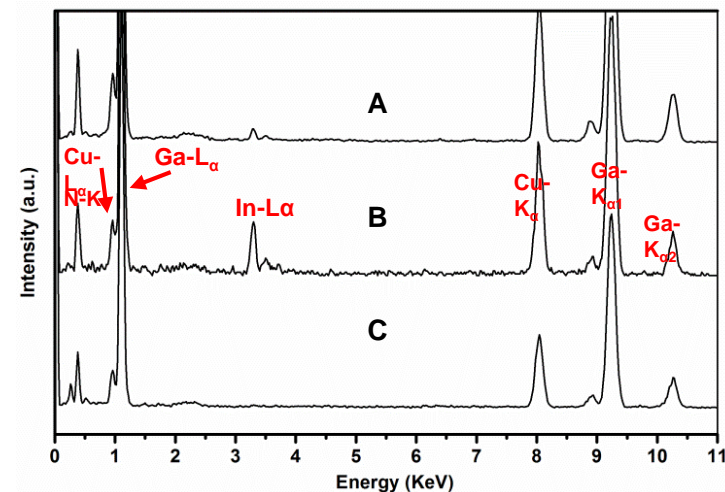
- a) Identifique qué elementos químicos están presentes en cada zona.

Teniendo en cuenta los datos proporcionados se pueden identificar:

Zona A: Nitrógeno, Cobre, Galio e Indio

Zona B: Nitrógeno, Cobre, Galio e Indio

Zona C: Carbono, Nitrógeno, Cobre, Galio e Indio



ANÁLISIS QUÍMICO Y TÉRMICO

1. Interpretación de espectros de Espectroscopía de Dispersión de Energías (EDS)

En la figura se presentan los espectros EDS de un cristal de nitruro de galio dopado con indio recogidos en tres zonas diferentes del cristal. Todos los espectros contienen la señal de cobre del soporte de la muestra.

b) Indique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas.

Justifique la respuesta:

i) La región C contiene nitrógeno y galio

Verdadero, se observa la señal a 0,392 KeV correspondiente al borde de absorción N-K y las líneas y a 1.098 KeV (Ga-L_α), 9.241 KeV (Ga-K_{α1}) y 10.381 KeV (Ga-K_{α2}) correspondientes al galio.

ii) La región A contiene más cantidad de indio que en la región B

Falso. La intensidad de las señales puede correlacionarse con la cantidad relativa de los elementos. La intensidad de la señal a 3,286 KeV (In-L_α) es claramente mayor en B que en A mientras el resto de señales se mantiene prácticamente constante. Esto indica hay más cantidad de Indio en B que en A.

iii) La región C no contiene indio pero se detecta carbono.

Verdadero. No se observa señal a 3,286 KeV (In-L_α) por lo que no hay indio en esta zona. Sí se observa la señal a 0.277 KeV (C-K) correspondiente al carbono.

