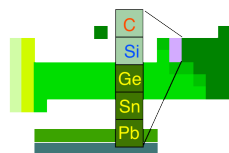


Tema 12: Grupo 14(I): C



Introducción

- Los dos primeros elementos de este grupo juegan un papel extraordinario:
 - C forma parte de todos los compuestos orgánicos (soporte de la vida)
 - Si, en forma de silicatos, estructura la litosfera sobre la cual se asienta la vida

El carbono es uno de los elementos primordiales para la vida y la inteligencia mientras que Si (y Ge) lo son para la tecnología electrónica y la inteligencia artificial.

Prof. Peter Atkins

Introducción

- C, Sn y Pb se conocen desde la Antigüedad
- Carbono**. El hollín de C se utilizaba en el s VI a.C como pigmento para tinta negra
- La producción de **Sn** se remonta a 3000 a.C. Fácil obtención por reducción del SnO_2 con carbones de leña.
 - Bronce: aleación de Sn y Cu
 - Los platos de estaño eran comunes en el s.XVII
- Plomo** es el metal más antiguo conocido. El Pb es fácilmente maleable: como soporte para escritura, vasijas para cocinar y en cañerías para fontanería. La insignia de los emperadores romanos todavía se puede ver en algunas cañerías de plomo.
- El **vidrio**, compuesto entre otros por SiO_2 es conocido desde el 1500 a.C. El Si se aisló en 1824 por Berzelius.
- El **Ge**, ocupa el hueco dejado por Mendeleev (eka-silicio). Es un elemento primordial en el desarrollo de los transistores

Abundancia de los elementos

- El C es un elemento relativamente abundante en el Universo.
 - Se ha detectado CO_2 en las atmósferas de Venus y Marte.
 - En la Tierra es menos abundante que el Ti o el S
- El Si es, después del O, el elemento más abundante de la corteza terrestre. En el Universo sólo H, C, He, Ne, O y N son más abundantes.
- Sn se encuentra en menas de casierita (SnO_2)
- Ge, y Pb se encuentran en yacimientos en forma de sulfuros. El Pb el metal pesado más abundante en el planeta

	ppm	Abundancia Tierra	Presencia
C	180	17	forma nativa: grafito, diamante (más escaso)
Si	272.000	2	SiO_2 , silicatos
Ge	1.5	54	trazas asociado a menas de Ag o Zn
Sn	2.1	49	SnO_2
Pb	13	36	PbS (galena)

Evolución del carácter metálico

- **Carácter metálico:** aumenta al descender en el grupo.
 - C es un no metal típico
 - Si y Ge son semimetales
 - Sn y Pb son metales

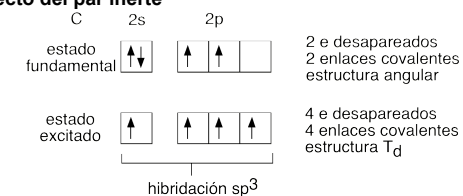


Los elementos del grupo 14.
Arriba (de izquierda a derecha): Silicio y Estaño.
Abajo: Carbono (grafito), Germanio y Plomo

Estados de oxidación

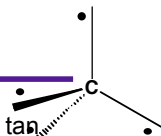
	Carbono	Silicio	Germanio	Estaño	Plomo
E. O.	IV	II, IV	II, IV	II, IV	II, IV

- Configuración electrónica: ns^2np^2
- Estado de oxidación (IV):
 - es el más estable para C y Si
 - enlaces covalente
 - Excepciones: SnO_2 , PbO_2 "iónicos"
 - SnF_4 estructura en capas
- Estado de oxidación (II):
 - es el más estable para el Pb: **Efecto del par inerte**
 - en disolución : Sn^{+2} y Pb^{+2}



Particularidades del C

- El C tiene un carácter singular. Ningún otro elemento es tan especial como para crear toda una rama de la Química en torno a él!!!
- Características que hacen especial al C:
 - Tendencia a formar enlaces C-C extendidos **Homocatenación**
 - Facilidad para formar enlaces π (dobles y triples enlaces)
 - El C, con cuatro electrones y cuatro orbitales externos, tiene una tendencia máxima a formar **cuatro enlaces covalentes**. Cuando estos cuatro enlaces son todos σ la geometría es tetraédrica (CH_4); cuando se forman 3 σ y 1 π : trigonal plana (eteno); 2 σ y 2 π : lineal (etino).
 - El C, a diferencia de los demás elementos del grupo, **no posee otros orbitales d de baja energía** para formar enlaces y por tanto no tiene posibilidad de formar compuestos con un índice de coordinación mayor de cuatro.
 - El Silicio, a diferencia de carbono, puede formar especies hexacoordinadas. Por ejemplo, se conocen los CF_4 y SiF_4 , pero solo el silicio puede formar el SiF_6^{2-} .



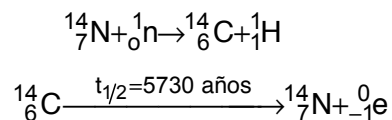
Comparación de C con Si

Carbono	Silicio
Dos formas alotrópicas importantes: grafito y diamante	Una forma cristalina estable semejante al diamante
Forma dos óxidos gaseosos estables: CO y CO ₂ y varios menos estables	Forma sólo un óxido sólido (SiO ₂), que es estable a temperatura ambiente; el otro óxido (SiO) sólo es estable en el intervalo de temperaturas 1180-2480 °C
Insoluble en medio alcalino	Reacciona en medio alcalino formándose H ₂ (g) + SiO ₄ ⁴⁻ (ac)
El principal oxoanión es el CO ₃ ²⁻ , que tiene una forma trigonal plana	El principal oxoanión es el SiO ₄ ²⁻ , que tiene una forma tetraédrica
Gran tendencia a la catenación, formándose cadenas lineales y ramificadas y anillos de hasta centenares de átomos de C	Menor tendencia a la catenación, formándose cadenas de silicio cortas
Forma con facilidad enlaces múltiples utilizando los conjuntos de orbitales sp ² +p y sp + p ²	La formación de enlaces múltiples es mucho menos frecuente que para el carbono
Valores aproximados de las energías de enlace sencillo: C-C: 347; C-H: 427; C-O: 360	Valores aproximados de las energías de enlace sencillo: Si-Si: 226; Si-H: 318; Si-O: 467

Carbono. Estado natural y obtención

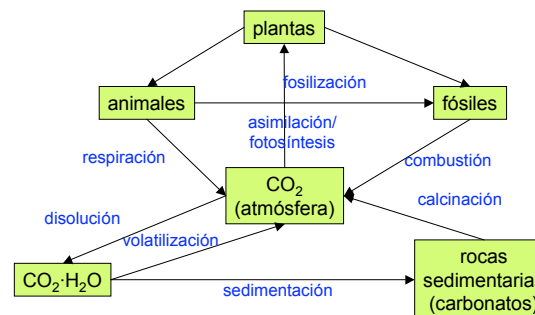


- Estado natural. El C forma parte de uno de los grandes ciclos biogeoquímicos:
 - El C se encuentra en estado elemental en forma de diferentes variantes alotrópicas:
 - Grafito, diamante
 - estructuras macromoleculares: Fullerenos
 - Combinado en forma de compuestos inorgánicos:
 - depósitos de calizas CaCO_3 , MgCO_3
 - en el petróleo
 - CO_2 (minoritario)
 - Elemento constituyente de los seres vivos
- Dos isótopos estables: C-12 (98,89%), C-13 (1,11%) y cinco radioactivos; de ellos el más importante es C-14 (trazas)
 - El ^{14}C se forma continuamente debido a la incidencia de los rayos cósmicos
 - Tiene una vida media de 5730 años



Ciclo biogeoquímico del C

- Del contenido total de C en la Tierra (0.027%):
 - el 99.7% está en yacimientos de carbón o formando rocas sedimentarias
 - 0.2% está como CO_2 en la atmósfera
 - 0.01% en los seres vivos
- Las tres fuentes están en estrecha relación

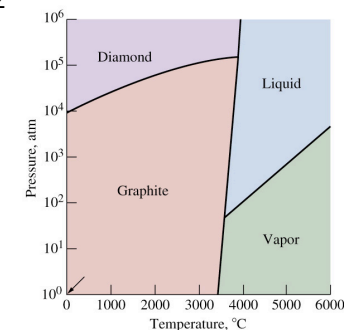


Aplicaciones radioquímicas

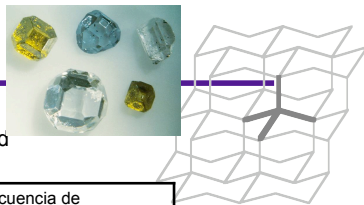
- Carbono-14. Datado de muestras de origen biológico
 - La técnica del datado mediante carbono ha sido utilizada como **método radioquímico cronométrico** (para estimar la edad de objetos arqueológicos de origen biológico).
 - Técnica: Los átomos de C se absorben en las plantas (vía CO_2 fotosíntesis), incorporándose así a la cadena trófica. Tras la muerte del ser vivo ya no hay un posterior incorporación de C. A partir de ese momento la escasa radioactividad de esta materia orgánica debido a la presencia del ^{14}C empieza a decaer exponencialmente permitiendo a los arqueólogos estimar la edad del objeto en cuestión.
 - La técnica de datado es relativamente fiable hasta un máximo de alrededor de 20.000 años.
 - W.F. Libby, Premio Nobel 1960 por el desarrollo de esta técnica.**
- El Pb es el más abundante de los metales pesados porque es el producto final de tres series radiactivas diferentes
 - $\text{U-238} \rightarrow \text{Pb-206} + 8 \text{ } ^4_2\text{He} + 6 \text{ } ^0_{-1}\text{e}$ ($t_{1/2}=4.5 \cdot 10^6$ años)
 - $\text{U-235} \rightarrow \text{Pb-207} + 7 \text{ } ^4_2\text{He} + 4 \text{ } ^0_{-1}\text{e}$ ($t_{1/2}=0,71 \cdot 10^6$ años)
 - $\text{Th-232} \rightarrow \text{Pb-208} + 6 \text{ } ^4_2\text{He} + 4 \text{ } ^0_{-1}\text{e}$ ($t_{1/2}=13,9 \cdot 10^6$ años)
 - Sirven como base del método de **datado del plomo isocrono**. Estimando las relaciones $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ y $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ permiten estimar la edad de meteoritos, la Tierra o la Luna

Alotropía del C

- El C presenta dos variedades alotrópicas cristalinas: grafito y diamante, que a su vez tienen diferentes formas cristalinas.
 - Grafito del griego *grafein* = escribir
 - Diamante del griego *adamas* = invencible
- Recientemente se ha identificado una nueva familia de alotropos: los **fullerenos**.
- De todos ellos, es el grafito el más estable en condiciones normales.
- Hay otras formas de C amorfo: hollín, carbón de coque, carbón activo, etc. El C amorfo es grafito microcristalino con una estructura parcialmente alterada

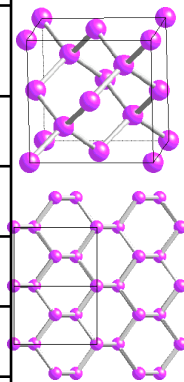


Diamante



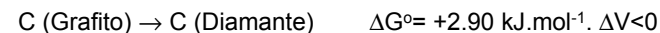
- El diamante es un sólido covalente: el C forma cuatro enlaces covalentes extendidos en una red tridimensional (sp^3). **Estructura isotrópica.**

Características	Consecuencia de
La sustancia más dura que se conoce (10 escala de Mohs), elevado punto de fusión, bajo coeficiente de expansión térmica Elevado punto de fusión (3500 °C)	Enlace C-C covalente muy fuerte extendido en una red tridimensional
Frágil. Posibilita el tallado según unas direcciones perfectamente definidas (Joyería)	Direccionalidad del enlace covalente
Inerte químicamente	Robustez del enlace y de la ausencia de orbitales d del C disponibles para ataques nucleofílicos
Aislante eléctrico	(Banda de valencia, llena, y conducción, vacía, muy separadas) No posee electrones deslocalizados
Excelente conductor térmico (5 veces más elevada que el Cu).	Rigidez de la estructura 3D. Explica por qué las herramientas de corte al diamante no se calientan
Incoloro (no siempre)	No posee electrones susceptibles de ser excitados por la radiación visible



Diamantes artificiales

- Además del uso en joyería, los diamantes son esenciales en la industria (corte, pulido, dispositivos electrónicos etc), pero incluso los naturales de calidad industrial son relativamente raros. Por ello están económicamente justificados los esfuerzos por obtener diamantes a partir del grafito.
- El diamante es metaestable a presión y temperaturas ordinarias. Su densidad, $3.52 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, es mayor que la del grafito ($2.2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) por tanto es de esperar que se puedan obtener en condiciones de alta presión.

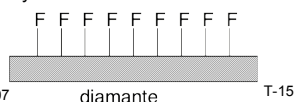
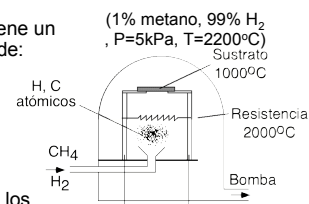


- En la actualidad se obtienen diamantes artificiales (de color negro) en cantidad suficiente para satisfacer la demanda industrial.
- La compañía japonesa Sumitomo Electric obtiene diamantes de calidad gemológica. Condiciones de síntesis: Alta Temperatura, 1800 °C, alta presión, 70 kbar., utilización de un catalizador de Ni.

Fueron nombrados la molécula del año 1990 por la revista Science

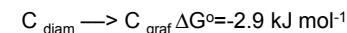
Films de diamante

- Para algunas de sus aplicaciones industriales conviene tener un material de la dureza del diamante en forma de película. Son los *films de diamante*.
- Obtención
 - Técnica: Deposición química de vapor (CVD).
 - La clave del proceso para su obtención reside en inhibir la formación de grafito manteniendo una atmósfera rica en hidrógeno.
 - El carbono grafitico reacciona mucho más rápidamente con hidrógeno atómico que el diamante, con lo cual el carbono depositado en forma de diamante se va acumulando progresivamente.
- Los sustratos sobre los que se deposita el film de diamante pueden muy variados; la tecnología de films de diamante tiene un enorme potencial de desarrollo industrial en la fabricación de:
 - Semiconductores
 - Herramientas de corte.
 - Recubrimiento de discos ópticos
 - Recubrimiento de lentes
 - Altavoces
- Una de las direcciones de trabajo es fluorar la superficie de los films; así se obtendrían superficies muy resistentes y con muy bajos coeficientes de fricción (recuerdan al teflón)



¿Son los diamantes para siempre?

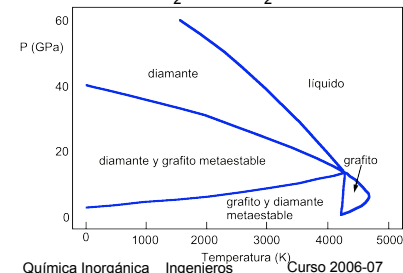
- Termodinámicamente el grafito es la forma más estable de carbono a temperatura y presión ambientales.



- Elevada energía de activación del proceso que hace que la cinética sea extremadamente lenta

¿un diamante es para siempre?

- El proceso de combustión también está favorecido:



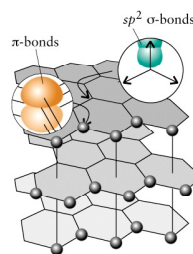
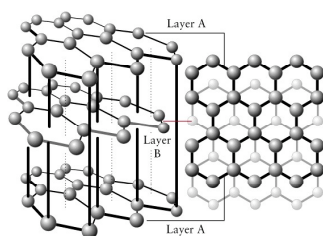
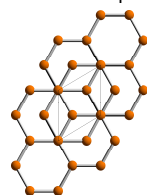
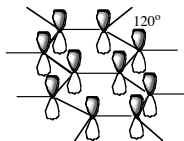
Estructura del grafito

- La estructura del grafito es muy diferente a la del diamante. Es termodinámicamente más estable
 - d(C-C) 1.42Å en la capa
 - d(C---C) 3.35Å entre capas.
 - densidad = 2.22 g/cm³

- Estructura anisotrópica** consistente en capa de hexágonos regulares dispuestas de forma alternada

- Enlace en el grafito

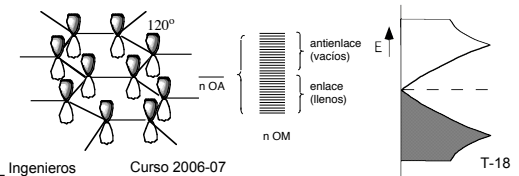
- tres enlaces σ a 120° (hibridación sp²).
- sistema de enlaces π deslocalizado en el plano



Propiedades del grafito

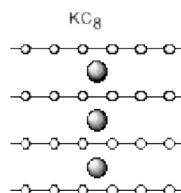
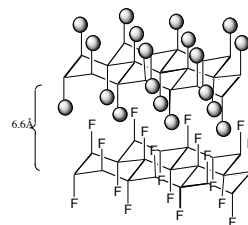
Características	Causa
Conductividad metálica en los planos - conductor en dirección capas (3.10 ⁴ S·cm ⁻¹ 25°C) - aislante perpendicular a capas (5 S·cm ⁻¹ 25°C)	Los electrones π deslocalizados son responsables de la conductividad eléctrica
Es un material refractario (P.f. = 3845, P.e. = 3927°C)	Fortaleza enlaces covalentes
Blando, lubricante	Fuerzas intercapas van der Waals pequeñas. Separación grande. Permite la inclusión de moléculas de agua o de O ₂ .
Propiedades ópticas: Grafito es negro	Tránsitos electrónicos entre los niveles de energía que forman la banda de valencia y conducción
Propiedades químicas: - es resistente al ataque por parte de bases o ácidos no oxidantes - pero puede formar compuestos de intercalación	Debido a una cierta aromaticidad La debilidad de estas fuerzas así como la gran separación entre las capas

Usos del grafito: moderador en reactores nucleares, como lubricante mezclado con aceites y como material para fabricar electrodos y minas para lápices



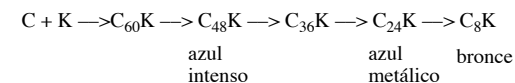
Química del grafito

- Comparado con el diamante la forma gráfica del carbono es bastante reactiva.
- En condiciones suaves puede formar dos grandes tipos de compuestos:
 - Compuestos en los cuales se destruye la nube π deslocalizada** (CF)_n Evidentemente el grafito pierde su conductividad eléctrica y el color. Las capas dejan de ser planas.
 - Compuestos de intercalación del grafito:** compuestos en los que las capas gráficas mantienen la nube π pero se separan entre sí debido a la inserción de otros compuestos. Se mantienen las propiedades asociadas a la nube π .



Compuestos de intercalación

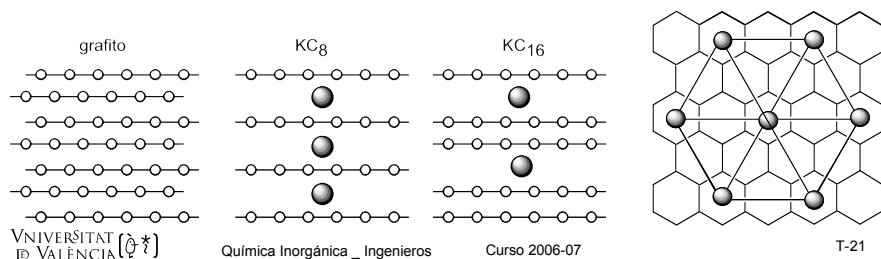
- Es fácil insertar moléculas o iones en el espacio interlamilar. A menudo éste proceso es reversible.
- Interés:
 - catalizadores
 - electrodos en baterías de alta densidad energética.
- Reactividad
 - Con huéspedes dadores de electrones (metales alcalinos)
 - Con huéspedes aceptores de electrones (SO₄⁻², NO₃⁻, CrO₃, Cl₂, Br₂, FeCl₃ etc)
- Compuestos con metales alcalinos. Se han aislado algunos compuestos con K por ejemplo



Compuestos de intercalación

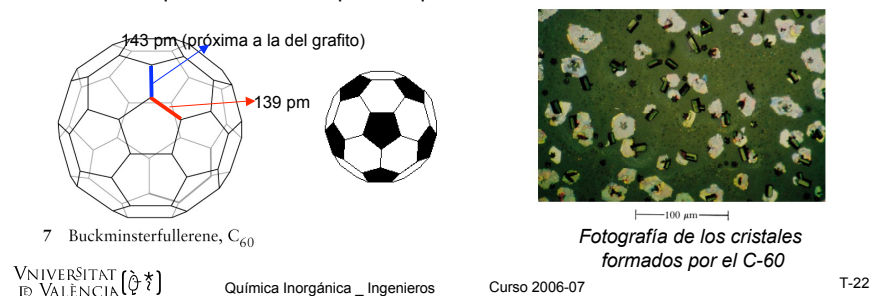
Características del KC_8 :

- El espacio interlaminar aumenta en $\sim 2\text{\AA}$.
- El K se coloca en posiciones muy determinadas de las capas. La presencia del K hace que las capas de C se reordenen (se disponen de forma eclipsada).
- Es paramagnético lo que sugiere que el K dona un electrón al grafito (K^+).
- La conductividad del grafito se incrementa porque ahora tiene una banda de conducción parcialmente llena.



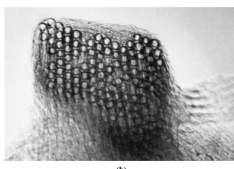
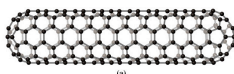
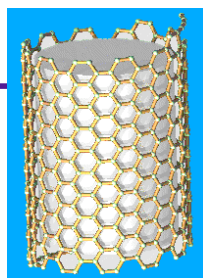
Clusters de carbono

- Fullerenos: una familia de estructuras en las cuales los átomos de C están dispuestos en forma esférica o elipsoidal.
 - La primera de la serie (1985) fue la conocida con el nombre de **Buckminsterfullerene C_{60}**
 - R.F. Curl, H.W. Kroto y R.E. Smalley, P. Nobel de Química de **1996**
 - 12 pentágonos unidos a 20 hexágonos. Cada C forma parte de 1 pentágono y dos hexágonos.
 - Se han sintetizado otros clusters con mayor número de átomos, C_{70} , C_{76} , C_{84} , etc. Los químicos teóricos piensan que pueden existir superfullerenos compuestos por centenares de átomos.



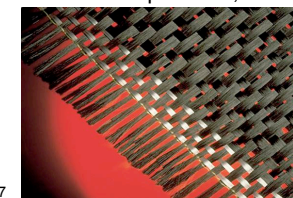
Nanotubos

- Descubiertos en 1980 en el NEC Laboratory (Japón)
- Su estructura se puede relacionar con la del grafito. Es como si cogiéramos uno de los planos de carbono y lo doblásemos sobre sí mismo formando un tubo.
 - diámetro variable: 0.5 nm a 100 μm .
- Es una fibra infinita que tiene interesantes aplicaciones:
 - Por una parte tienen una resistencia a la tracción enorme teniendo en cuenta su ligereza. Su relación resistencia/masa es 40 veces la del acero.
 - Electrónica molecular.** Las fibras son conductoras debido a la red de enlaces π deslocalizados. A lo largo de su eje tienen una conductividad comparable a la de los metales. Esta propiedad se puede aprovechar para fabricar pantallas ultraplanas para ordenadores.
 - Enorme potencialidad en lo que respecta al desarrollo de sensores y catalizadores. Sistema de almacenamiento de hidrógeno en el interior del tubo.



Otras formas de C

- Otras formas de carbono parcialmente cristalino, obtenidas por pirólisis o combustión parcial de hidrocarburos son las siguientes:
 - Negro de Carbón:** se utiliza en la fabricación de pigmentos y como material de relleno del caucho de los neumáticos para conseguir una mayor resistencia
 - Carbón activo.** Consiste en granos de carbono microcristalino. Se obtiene calentando materia orgánica en ausencia de aire y procesándolo después para obtener un material de una gran porosidad.
 - Debido a su gran superficie específica (típicamente $2000\text{ m}^2\cdot\text{gr}^{-1}$) se utiliza como agente de adsorción útil para la decoloración del azúcar, para la fabricación de filtros de gases, etc.
 - Fibra de Carbono.** Se utiliza como material de relleno de plásticos, en la fabricación de raquetas de tenis, etc. Sirve para endurecerlos.



Compuestos de C

- Hidrocarburos
- Compuestos halogenados
- Compuestos con S
- Compuestos con N
- Carburos
- Compuestos oxigenados:
 - óxidos
 - oxoácidos y oxosales

Compuestos con H

- Todos los elementos del grupo forman hidruros covalentes, pero el número de compuestos formados y su facilidad de obtención (estabilidad) difieren marcadamente.
- El C forma un número ingente de compuestos en cadena o anillos denominados genéricamente **hidrocarburos** (y que por si solos constituyen el campo de estudio de una disciplina química: la Q. Orgánica):
 - alcanos (parafinas): C_nH_{2n+2}
 - alquenos (olefinas): C_nH_{2n}
 - alquinos (acetilenos): C_nH_{2n-2}
 - aromáticos
 - + todos los derivados funcionalizados
- Por su parte, el Si forma un número limitado de hidruros saturados Si_nH_{2n+2} denominados **silanos** de longitud de cadena menor. No se conocen análogos de alquenos o alquinos.

Alcanos frente a silanos

- Existen unas marcadas diferencias entre ellos:
- En cuanto a la **extensión de las cadenas**: se conocen cadenas de alcanos extraordinariamente largas ($n > 100$) y que además son más estables que los silanos ($n < 10$).
- En cuanto a la **reactividad**: los silanos son mucho más reactivos. Excepto el monosilano, todos ellos son termodinámicamente inestables:
 $Si_2H_6(g) \longrightarrow SiH_4(g) + H_2 + Si(s); \Delta G^0 = -70 \text{ kJ mol}^{-1}$
- Mientras el butano es un gas estable, el tetrahidrosilano es un gas que reacciona violentamente con el aire.
 $SiH_4(g) + O_2 \longrightarrow SiO_2 + H_2O$
 $SiH_4 + 2 H_2O \longrightarrow SiO_2 + 4 H_2$

Compuestos con los halógenos

- Se conocen compuestos con los halógenos de fórmula general EX_2 y EX_4 . Son estos últimos los más relevantes.
- Los clorofluorocarbonos (CF_mCl_n) son especialmente relevantes por sus implicaciones en la destrucción de la capa de ozono
- Son compuestos moleculares. Estructura tetraédrica.
 - Excepción de SnF_4 y PbF_4 son sustancias covalentes poliméricas
 - No se conocen los $PbBr_4$ y PbI_4 .
- Obtención, por reacción directa:
 - $E + X_2 \longrightarrow EX_4$ E= Si, Ge, Sn (PbX_2)
 - $C(\text{graf}) + F_2 \longrightarrow (CF)_x$ (Estruct. en capas)
 - $C(\text{graf}) + F_2 \longrightarrow CF_4, C_2F_6$

Tetrahaluros de C

	P. fusión	P. ebul.	$\Delta G^\circ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	estado de agregación
CF_4	-187	-128	-879	gas incoloro
CCl_4	-23	77	-65	líquido aceitoso
CBr_4	90	190	47	sólido amarillento
CI_4	171	130	>0	sólido rojo brillante

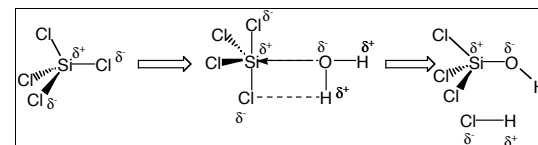
- Sensibles a la hidrólisis:

$$\text{CX}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{HX}$$
- La hidrólisis es cinéticamente lenta:
 - CCl_4 no se hidroliza
 - Enlace C-F es muy inerte (Teflón muy resistente al ataque por agua)
- CF_4 :**
 - Es un gas excepcionalmente poco reactivo
 - Síntesis:
 - $\text{CO}_2 + \text{SF}_4 \longrightarrow \text{CF}_4 + \text{SO}_2$
 - $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + \text{F}_2 \longrightarrow \text{CF}_4 + \text{Cl}_2$ (método industrial)
 - Otros fluoruros importantes: C_2F_6 y C_2F_4 .
 - C_2F_4 polimeriza a $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$ polytetrafluoretileno (teflón)

CCl_4

☺ sustancia bastante inerte	☹ esta demostrado que es cancerígeno
☺ excelente disolvente apolar	☹ otro de los responsables del efecto invernadero
☺ extinción de incendios: ☹ genera fosgeno COCl_2	☹ potente destructor del ozono estratosférico
☺ obtención de los freones	

- No se hidroliza, al contrario que el SiCl_4
 - $\text{CCl}_4 + 3 \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{-X-} \text{H}_2\text{CO}_3 + 4 \text{HCl} \quad \Delta G = -380 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 - $\text{SiCl}_4 + 3 \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{-X-} \text{H}_2\text{SiO}_3 + 4 \text{HCl} \quad \Delta G = -289 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Debido a razones cinéticas; los estados de transición pentacoordinados sólo son posibles para el Si



Compuestos con S

- Compuestos:
 - CS: Análogo al CO, es una molécula inestable.
 - CS_2 . Análogo estructural al CO_2
- CS_2 :** Propiedades:
 - Es un líquido incoloro, altamente inflamable y con un bajo punto de ebullición (volátil) (T. eb=46°C)
 - Es altamente tóxico (causa daños en el sistema nervioso central)
 - La luz lo descompone a CS (por eso se almacena en botellas oscuras)
- Usos principales
 - Buen disolvente
 - Producción de celofán y polímeros de viscosa y rayón
 - Síntesis de CCl_4 .

Compuestos con N



- HCN (cianuro de hidrógeno)**
 - Es una sustancia muy volátil (p.f. =-13.4°C, p.e.=25.5°C) y muy venenosa (olor almendras amargas). Hay que trabajar en vitrina y máscara protectora
 - Líquido es inestable y puede polimerizar si no se utilizan estabilizadores
 - En disolución acuosa es un ácido débil; por eso sus sales se hidrolizan con mucha facilidad
 - Obtención:
 - laboratorio: reacción de ácidos diluidos con cianuros
 - industrialmente: oxidación de una mezcla de metano y amoníaco en aire

$$2\text{CH}_4 + 3\text{O}_2 + 2 \text{NH}_3 \xrightarrow{-X-} 2\text{HCN} + 6\text{H}_2\text{O}$$
 - Usos
 - síntesis de fibras acrílicas y plásticas (metilmetacrilato)
 - gas letal en cámaras de gas
 - $\text{NaCN (s)} + \text{HCl (ac)} \longrightarrow \text{NaCl (ac)} + \text{HCN (g)}$

Compuestos con N

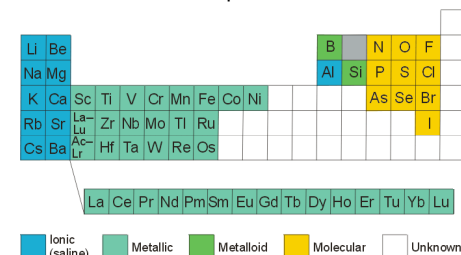


- Cianuros. Son sales que se pueden clasificar en iónicas y covalentes
 - Los cianuros de metales alcalinos son **iónicos**:
 - NaCN: se obtienen 120.000 tn/año
 - **Covalentes**: AgCN, AuCN, As(CN)₃, Cd(CN)₂, Zn(CN)₂, Pd(CN)₂, Ni(CN)₂
- Propiedades de los cianuros:
 - Son tóxicos. El CN⁻ tiene afinidad por unirse al Fe del citocromo c.
 - Si se dejan en contacto con el aire reaccionan con el CO₂ para formar HCN:

$$2 \text{KCN} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + 2 \text{HCN}$$
 - Isolectónico con el CO. Con el CO se diferencia en que el ion CN⁻ es una base de Brønsted fuerte y un ácido de Lewis más pobre.
 - Son ligandos inorgánicos excelentes. Uso en la extracción de plata y oro:
 - $4 \text{Ag} + 8 \text{NaCN} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + 4 \text{H}_2\text{O}$
 - $4 \text{Au} + 8 \text{NaCN} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2] + 4 \text{H}_2\text{O}$
 - ✓ Posteriormente el metal se recupera por reducción con Zn
 - $\text{Zn}(\text{s}) + 2 [\text{Au}(\text{CN})_2]^- (\text{ac}) \rightarrow [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} + 2 \text{Au}$
 - Problema medioambiental: generación de cantidades ingentes de cianuros

Carburos

- Combinaciones binarias de C y un elemento de electronegatividad igual o inferior, especialmente metales
- Métodos de síntesis muy variados:
 - Combinación directa de los elementos.
 - Reacción del óxido con carbón a alta temperatura (más general)
 - Reacción del metal e hidrocarburos a alta temperatura
 - Acetileno y metales electropositivos en amoniaco líquido
- Clasificación
 - Iónicos o salinos
 - Intersticiales o metálicos
 - Covalentes.

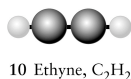
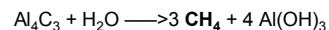
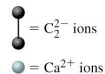
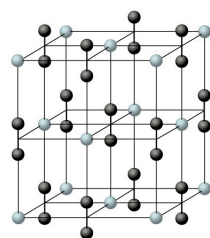


Carburos iónicos

- Son compuestos binarios con estructura iónica
 - Anión dicarburo(-2) C₂²⁻ o carburo(-4) C⁴⁻
 - Cation alcalino M₂C₂, alcalinotérreo M^{II}C₂ o algunos otros como Al(III) o Be(II)
- Especies inestables frente a la hidrólisis
- **M₂C₂ y M^{II}C₂**. Se hidrolizan dando normalmente acetileno

$$\text{CaC}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$$
 - Método de obtención industrial del acetileno durante mucho tiempo. En la actualidad se obtiene del petróleo
- CaC₂, el más importante de los carburos iónicos, se obtiene industrialmente mediante reacción del CaO con C a 2000°C

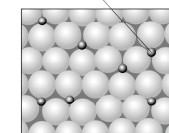
$$\text{CaO} + 3\text{C} \rightarrow \text{CaC}_2 + \text{CO} \quad \Delta H = 466 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
- Al₄C₃, BeC₂ formalmente contienen iones discretos C⁴⁻ en la red. Experimentan una hidrólisis particular que da lugar a metano



Carburos intersticiales

- Se forman por reacción de metales de transición con C a temperaturas por encima de 2000°C. Se denominan carburos refractarios
- Formalmente estos carburos se pueden "construir" disponiendo átomos de C en las cavidades octaédricas en las estructuras compactas de los metales de transición.
- Estequiometrías variables. Ocupación de las cavidades octaédricas:
 - Si se ocupan todas las cavidades octaédricas: MC
 - Se ocupa la mitad la fórmula será M₂C
 - y así sucesivamente.
- Se modulan las propiedades del metal:
 - la inercia química
 - la dureza se incrementa notablemente debido a la fijación que logran los átomos de C
 - el punto de fusión se incrementa hasta lograr temperaturas que en algunos casos superan los 3000°C
 - la conductividad no queda demasiado alterada
- Metales como el Cr, Mn, Fe, Co y Ni tienen radios menores que 1.35 Å por lo que al alojar los átomos de carbono, la red metálica se distorsiona necesariamente:
 - Los compuestos generados son tienen estequiometrías inesperadas: Fe₃C (cementita), V₄C₃, Mn₅C₂.
 - Estos carburos son más reactivos que los anteriores
 - Se hidrolizan en ácidos diluidos dando una mezcla de hidrocarburos y de H₂ (de igual modo que los iónicos)

en una estructura cúbica compacta el número de huecos octaédricos es igual al de átomos empaquetados

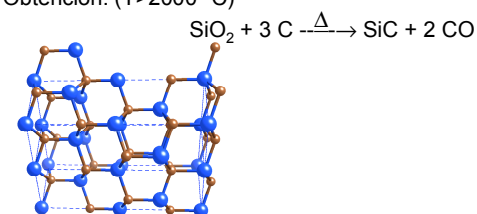


Carburos intersticiales: ejemplos

- Algunos de estos carburos son sustancias tecnológicas y económicamente muy valiosas como el carburo de wolframio, **WC**, que se utiliza en la fabricación de herramientas de cortar y aparatos de alta presión como los utilizados en la fabricación de diamantes.
- La formación de la cementita, **Fe₃C** se favorece a elevadas temperaturas. Cuando el acero se enfría lentamente, el carbono se agrupa en pequeñas partículas de grafito que confieren al acero ese color gris. Si el acero se enfría bruscamente el carbono permanece esencialmente como Fe₃C. Este acero es más duro y quebradizo que el que contiene grafito. El **proceso de templado** consiste en calentar y enfriar súbitamente el acero en las condiciones adecuadas. Se consigue así controlar la relación grafito: cementita que contiene dicho acero.

Carburos covalentes

- Se forman cuando la electronegatividad del elemento es semejante a la del C. Ejemplos B₁₃C o B₄C.
- Uno de los más interesantes es el **SiC** denominado **carborundo**
 - Es una sustancia extraordinariamente dura (9.5 en la escala de Mohs), con alto punto de fusión (2700°C), inerte químicamente. Se utiliza como **abrasivo** en herramientas de corte y como **refractario**.
 - Se conocen muy diversas variedades cristalinas, a pesar de la sencillez de su composición. Estructura semejante a la del diamante.
 - El compuesto puro es de color blanco pero frecuentemente las impurezas hacen que presente un color negro.
 - Obtención: (T > 2000 °C)

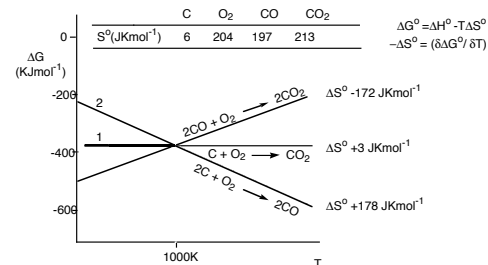
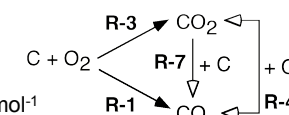


Compuestos con oxígeno. Generalidades

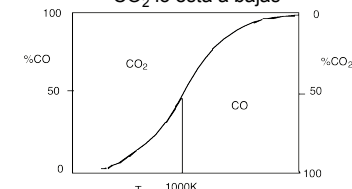
- En el grupo 13 encontramos el primer óxido ácido B₂O₃; los óxidos de los demás elementos son anfóteros (Al₂O₃, Ga₂O₃, In₂O₃) o básicos (Tl₂O).
- Los dióxidos de C (CO₂) y de Si (SiO₂) son ácidos. Bajando en el grupo los óxidos van siendo más iónicos y con mayor carácter básico. El CO no tiene apreciable carácter ácido.
- Conforme bajamos en el grupo se van estabilizando los óxidos de estequiometría MO.
 - Para el Sn el óxido más estable es el SnO₂
 - Para el Pb el óxido más estable es el PbO
- No se forman los hidróxidos M(OH)₄. La elevada carga (+4) hace que la interacción sea lo suficientemente fuerte como para que los óxidos hidratados sean las especies estables MO₂·nH₂O

Óxidos de carbono

- Los óxidos de carbono más importantes son **CO** y **CO₂**.
- Reacciones implicadas en su formación:
 - R-1** 2C(s) + O₂(g) → 2CO(g) ΔH = -243 kJ·mol⁻¹
 - R-3** C(s) + O₂(g) → CO₂(g) ΔH = -405 kJ·mol⁻¹
 - R-4** 2CO(g) + O₂(g) ⇌ 2CO₂(g) ΔH = -565 kJ·mol⁻¹
 - R-7** C(s) + CO₂ ⇌ 2CO(g) ΔH = +162 kJ·mol⁻¹

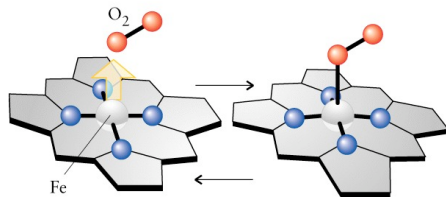


La formación de CO está favorecida a altas temperaturas mientras que la de CO₂ lo está a bajas



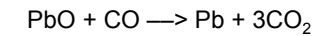
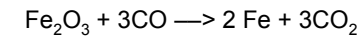
CO

- Sustancia gaseosa (T. fus = -205°C, T. ebul. = -191,5°C).
- Termodinámicamente estable respecto de la descomposición en C y O₂
- Es un gas incoloro, inodoro y **muy tóxico**. Su toxicidad radica en la mayor facilidad en coordinarse con el Fe(II) de la hemoglobina inhibiendo su capacidad para transportar O₂.



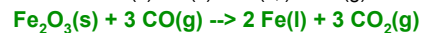
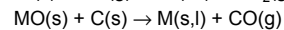
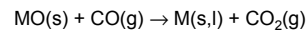
CO

- Obtención industrial:
 - combustión con defecto de O₂ del carbón
 $2 C + O_2 \rightarrow 2 CO \Delta H^\circ = -221 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 - paso de agua sobrecalentada sobre carbón al rojo. Forma el **Gas de Síntesis (mezcla de CO y H₂)** que se utiliza para preparar hidrocarburos alifáticos, alcoholes o aldehídos
 $C + H_2O \rightarrow CO + H_2 \Delta H^\circ = 120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Se utiliza como combustible:
 - $2 CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2 CO_2(g) \Delta H = -565 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 - Forma parte del conocido **gas ciudad**: CO + H₂ + CH₄ y CO₂
- Puede actuar como reductor de óxidos metálicos en metalurgia industrial

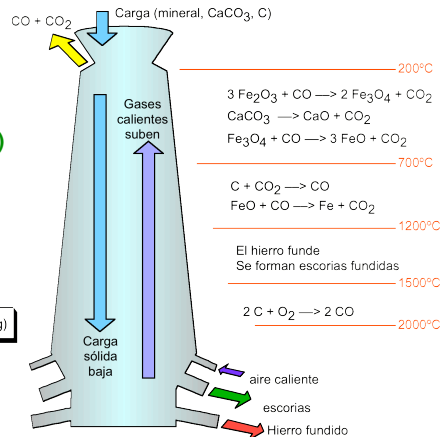
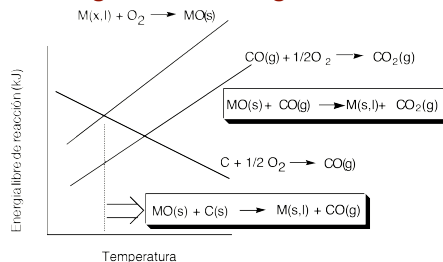


El CO como agente reductor

- Tanto CO como C pueden actuar como reductores de óxidos metálicos.

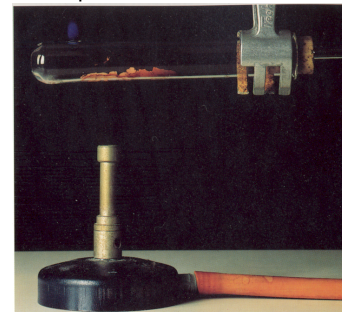


Diagramas de Ellingham

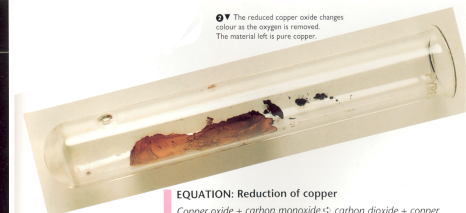


El CO como agente reductor

se quema con llama azul



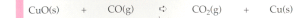
Carbon monoxide is passed over the black copper oxide powder (copper ore) in a test tube. The glowing surface shows where the reaction between copper oxide and carbon monoxide is occurring. As the carbon monoxide exits the tube it is burnt giving a characteristic blue flame.



The reduced copper oxide changes colour as the oxygen is removed. The material left is pure copper.

EQUATION: Reduction of copper

Copper oxide + carbon monoxide → carbon dioxide + copper

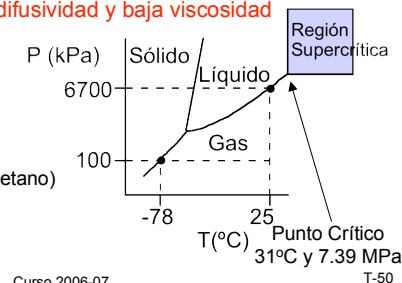


Reactividad del CO

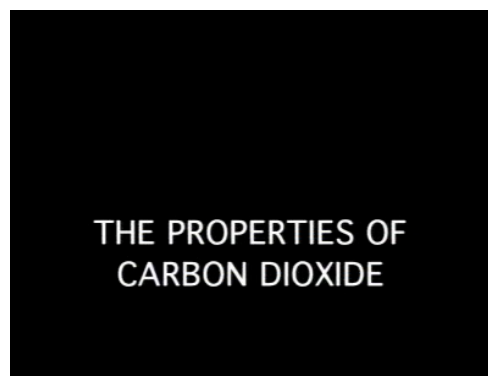
- CO es bastante reactivo (a diferencia del isoelectrónico N₂):
 - se quema con llama azul dando dióxido de C:
 $2\text{CO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO}_2 \quad \Delta H^\circ = -565 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 - reacciona con el Cl₂:
 $\text{CO} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{COCl}_2$
 - a altas temperaturas y presiones reacciona con el H₂ para dar metanol:
 $\text{CO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} \quad \Delta H = -128 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- forma complejos de coordinación con metales de transición en bajos estados de oxidación:
 - Proceso Mond de purificación de Ni
 - $\text{Ni(m)} + 4\text{CO(g)} \longrightarrow \text{Ni(CO)}_4\text{(g)}$ y posterior descomposición térmica
- la molécula de CO no es un óxido ácido y no reacciona en condiciones normales con las bases y con el agua. Solo a alta temperatura se comporta como un ácido de Lewis débil:
 $\text{CO(g)} + \text{NaOH(s)} \longrightarrow \text{HCOONa(s)}$

CO₂

- Es un gas, incoloro e inodoro. Su comportamiento químico es muy diferente al del CO.
- 1.5 veces más denso que el aire; inerte químicamente. Util en la extinción de fuegos puesto que sofoca el fuego.
- Gas muy soluble en agua; 1 L de H₂O solubiliza:
 - 0.9 L de CO₂ a 20°C
 - 1 L a 15°C
 - 1.7 L a 0°C
- A T>31°C y P>7.39 MPa. se comporta como un **fluido supercrítico** ausencia de interfase líquido-gas. **Gran difusividad y baja viscosidad**
- Usos como fluido supercrítico. Buen disolvente de sustancias apolares con la ventaja de que no es un contaminante importante:
 - Extracción de grasas de alimentos
 - Descafeinar el café (sustituye al diclorometano)
 - Eliminación de petróleo



Propiedades del CO₂



Usos industriales del CO₂

- El uso más relevante del CO₂: como refrigerante. **Nieve carbónica o hielo seco** (T.f.=-78°C)
 - se utiliza para crear la impresión de niebla en teatros (sublima, más pesado que el aire y no combustible; al enfriar el aire produce estas nieblas)
- Carbonatación de bebidas. Responsable del burbujeo
- Una reacción de **importancia industrial** es la síntesis de urea:
 $\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 \xrightarrow{200\text{Atm}/185\text{C}} \text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4 \xrightarrow{-\Delta} \text{CO(NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - Fertilizante nitrogenado**, la urea se hidroliza lentamente:
- Propelente en recipientes a presión (nata de cocina)
- Material anti-incendio. En la actualidad los extintores contienen CO₂ presurizado. Sin embargo, durante mucho tiempo, el CO₂ se generaba por reacción de sulfato de aluminio y carbonato sódico.
 $\text{Al}_2\text{SO}_4\text{(ac)} + 3\text{Na}_2\text{CO}_3\text{(ac)} + 3\text{H}_2\text{O(l)} \longrightarrow 2\text{Al(OH)}_3\text{(s)} + 3\text{CO}_2\text{(g)} + 3\text{Na}_2\text{SO}_4\text{(ac)}$

Obtención del CO₂

- El CO₂ se obtiene como un subproducto en numerosos procesos industriales como la obtención de óxido de calcio por calcinación del carbonato:

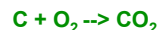


- En el Laboratorio lo podemos obtener por ejemplo mediante la reacción:



- Otras vías de generación:

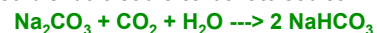
- Combustión completa de combustibles fósiles: madera, gas natural, gasolina, etc. En exceso de O₂.



- En la respiración de los seres vivos



- Se puede fijar absorbiéndolo sobre carbonato sódico:

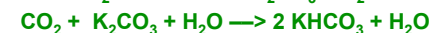


- Se detecta el CO₂ por su reacción con Ca(OH)₂ o Ba(OH)₂:

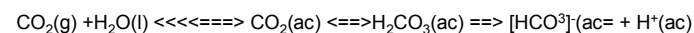


Comportamiento ácido-base del CO₂

- Es un óxido ácido
- Debido a su acidez, el CO₂ reacciona con bases para dar carbonatos y bicarbonatos:



- Es relativamente soluble en agua (al contrario que el CO) lo que permite su fijación sobre todo en los océanos.
- Al disolverse en agua, forma el ácido carbónico (lluvia ácida). En agua se encuentra esencialmente como CO₂ (el equilibrio esta muy desplazado a la izquierda*; la relación H₂CO₃ frente a H₂O es 1:100):



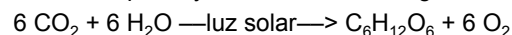
$$K = [\text{H}_2\text{CO}_3] / [\text{CO}_2] = 1/600$$

- *afortunadamente, de lo contrario las bebidas carbonatadas serían demasiado ácidas

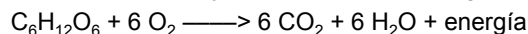
- El ácido carbónico es tan poco estable no ha sido aislado hasta muy recientemente

Relevancia biológica del CO₂

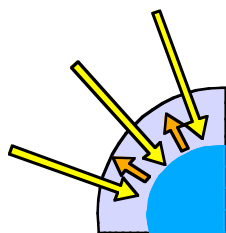
- Biológicamente el CO₂ es muy importante en el proceso de la **fotosíntesis** en el que hay una conversión en glucosa:



- La reacción inversa se produce durante el proceso de **respiración** mediante el cual animales y plantas obtienen energía:

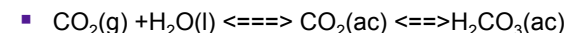


- Gas de efecto invernadero. El protocolo de Kioto establece una regulación internacional en cuanto a las emisiones de este gas.



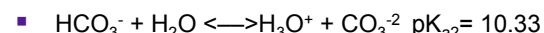
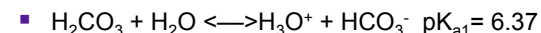
Oxoácidos y oxosales

- El dióxido de carbono es soluble en agua (al contrario que el CO). En disolución tiene propiedades de ácido débil:

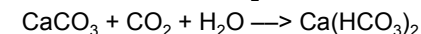


$$K = [\text{CO}_3\text{H}_2] / [\text{CO}_2] = 1/600$$

- Procesos de ionización:

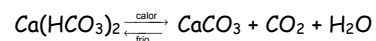


- A partir de las disoluciones de CO₂ en agua se pueden aislar los **carbonatos** (Na₂CO₃) o bien los **hidrogenocarbonatos** (bicarbonatos). Muchos carbonatos se pueden transformar en bicarbonatos por reacción con CO₂ en exceso:



Carbonatos vs hidrogenocarbonatos

- Las aguas ricas en Ca (aguas duras) normalmente lo contienen como bicarbonatos. Cuando se calientan estas aguas se induce la precipitación del carbonato cálcico (que precipita sobre resistencias de lavadoras o contribuye a la formación de estalactitas)



Carbonatos

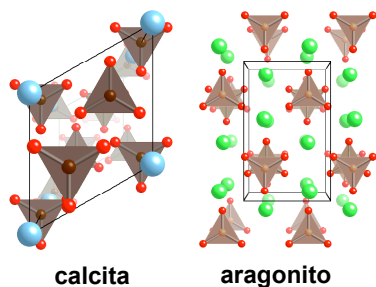
- El ión carbonato se forma en disolución por reacción de una base con una disolución de CO_2
- El anión carbonato en disolución acuosa es una base fuerte:

$$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$$
- Solubilidad:** la mayor parte de los carbonatos son insolubles
 - Excepción: el amónico y los alcalinos
- Estabilidad:** Los carbonatos metálicos se descomponen térmicamente para formar el óxido metálico con liberación de CO_2 .
 - La descomposición ocurre a temperatura tanto más baja cuanto mayor sea el poder polarizante del catión
 - Los carbonatos alcalinos funden sin descomposición.
 - Los alcalino-térreos se descomponen sin fundir, con desprendimiento de CO_2
 - Muchos carbonatos alcalinos fundidos pueden disolver óxidos ácidos resistentes a la acción del agua, ácidos y bases. Se utiliza para la disgregación alcalina

MgCO ₃	CaCO ₃	SrCO ₃	BaCO ₃	MnCO ₃	FeCO ₃
230	817	1258	1297	327	405

Estructura de los carbonatos

- Muchos carbonatos $\text{M}^{\text{II}}\text{CO}_3$ tienen la estructura de la **calcita**, pero otros adoptan la del **aragonito**

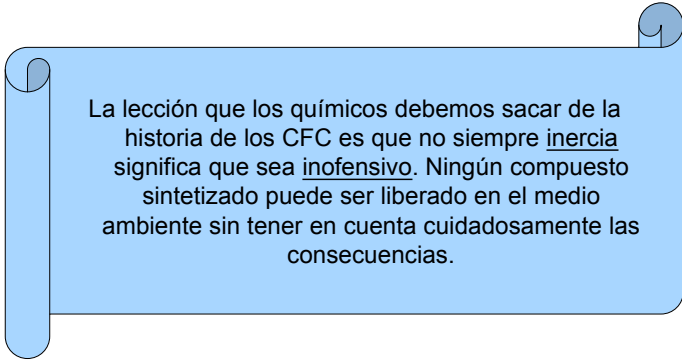


Mal de la piedra

- El CaCO_3 material de construcción de edificios
- La caliza y el mármol se degradan a yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), mucho más soluble, debido a la lluvia ácida:
 - $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

Clorofluorocarbonos

- Sintetizados por primera vez en 1928
- Cualidades: Buenos refrigerantes, prácticamente inertes y no tóxicos.
CFCl₃, CF₂Cl₂ son los más utilizados
- Su inercia química es la responsable de su pernicioso efecto medioambiental: contribuyen a la destrucción de la capa de ozono.
- Los CFC son también gases de efecto invernadero, mucho más nocivos en la atmósfera que el CO₂ (a pesar de que se encuentren en menor concentración).
- El Protocolo de Montreal de 1988 prescribía el cese absoluto de la producción de CFC en los países industrializados en 1995.
- Posible alternativa: los fluorocarbonos que contienen hidrógeno



La lección que los químicos debemos sacar de la historia de los CFC es que no siempre inercia significa que sea inofensivo. Ningún compuesto sintetizado puede ser liberado en el medio ambiente sin tener en cuenta cuidadosamente las consecuencias.