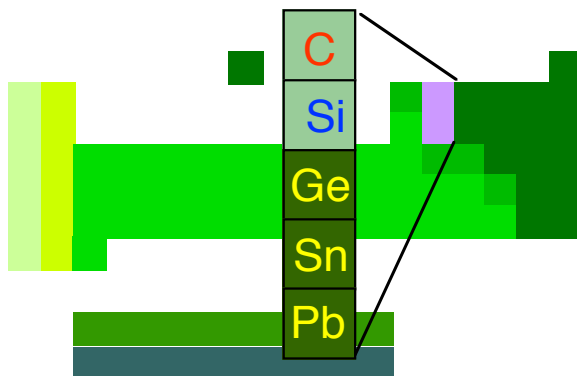




Facultat
de Química

Tema 6. No metales del Grupo 14: C, Si



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



Facultat
de Química

Tema 6. No metales del grupo 14: C, Si

Indice

- 1.- Descubrimiento de los elementos
- 2.- Tendencias grupales
- 3.- Química del Carbono
 - Estado natural. Ciclo del carbono
 - Alotropía: obtención, aplicaciones, reactividad
 - Compuestos del carbono
 - óxidos, oxoácidos y oxosales de carbono
 - compuestos con enlace C–N
 - tetrahaluros de carbono
 - carburos y acetiluros

- C, Sn y Pb → conocidos desde la Antigüedad
- Carbono
 - hollín de C se utilizaba en el s. VI a. C. como pigmento para tinta negra
- Silicio → aislado por Berzelius (1824)
 - vidrio (un componente es SiO_2) conocido desde el 1500 a.C.
- Germanio(*eka-silicio*) → elemento primordial en desarrollo de transistores
 - C.A.Winkler (1886) → análisis mineral raro *argirodita* Ag_8GeS_6
- Estaño → su obtención se remonta a 3000 a.C.
 - fácil obtención → reducción de SnO_2 con carbón de leña
 - bronce: aleación de Sn y Cu
 - platos y utensilios de estaño eran comunes en el s. XVII
- Plomo → metal más antiguo conocido
 - Pb muy maleable
 - soporte para escritura, vasijas para cocinar, cañerías para fontanería
 - insignia de los Césares se puede ver en algunas cañerías de Pb

1. Introducción al Grupo 14

2. Tendencias Grupales

- el ejemplo más notable de discontinuidad en las propiedades entre 1er y el 2º elemento del grupo
 - con cambio más gradual de Si a Pb (con irregularidades)
- C → no metal típico
- Si → no metal (propiedades químicas)
 - propiedades físicas → semimetal
- Ge → semimetal
- Sn y Pb → metales débilmente “electropositivos”
- aspecto físico → metálico
 - excepto el carbono

Elementos del grupo 14.

Arriba (de izquierda a derecha): Silicio y Estaño.

Abajo: Carbono (grafito), Germanio y Plomo

(adaptada de: P. Atkins, L. Jones, *Chemistry: Molecules, Matter and Change*, 4th ed, W. H. Freeman and Co, 2000)



2. Propiedades atómicas

2. Tendencias Grupales

• 1.- Números atómicos, configuraciones electrónicas

■ isótopos naturales → ¿pocos o varios?

– números atómicos pares → varios isótopos estables

■ configuraciones electrónicas

– ¿capa de valencia? → $ns^2 np^2$

– ¿configuración interna? sólo C y Si → configuración interna de gas noble

» Ge y Sn → gas noble + d^{10} ; Pb → gas noble + f^{14} + d^{10}

» afecta a las tendencias en diferentes propiedades como EI, χ , radio covalente ...

	Z	n° isótopos naturales	configuración electrónica	comentario
C	6	2+1	[He] $2s^2 2p^2$	^{12}C , ^{13}C , ^{14}C (trazas, radiactivo)
Si	14	3	[Ne] $3s^2 3p^2$	^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si
Ge	32	5	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^2$	^{70}Ge , ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge , ^{76}Ge
Sn	50	10	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^2$	Z mágico, mayor n° isótopos estables
Pb	82	4	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$	el más abundante (52,4%) ^{208}Pb (Z y N mágicos)

5

2. Propiedades atómicas

• 2.- Energías de Ionización, χ , radio covalente

■ EI's, χ y radio covalente → variación con irregularidades

– las irregularidades tienen el mismo origen

» apantallamiento menos efectivo de los electrones 3d (Ge) y 4f (Pb) (mayor Z_{ef})

– mayor diferencia de χ , de radio covalente y de EI entre C y Si

» orbitales con $n = 2$ muy contraídos → sólo apantallados por los 1s; (mayor Z_{ef})

» pequeño tamaño átomo C → comportamiento singular cabeza de grupo

C [He] $2s^2 2p^2$

Si [Ne] $3s^2 3p^2$

Ge [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^2$

Sn [Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^2$

Pb [Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$

	C	Si	Ge	Sn	Pb
E.I. (kJ·mol⁻¹):					
EI ₁	1086	786	762	709	716
EI ₂	2353	1577	1537	1412	1450
EI ₃	4620	3232	3302	2943	3081
EI ₄	6223	4356	4411	3930	4083
EI ₅	37830	16090	9020	6974	6640
Electronegati- dad Allred-R (χ)	2,54	1,92	1,99	1,82	1,85
radio covalente (pm)	77	118	122	140	154
densidad 20°C (g·cm⁻³)	3,513(diam) 2,2(graf)	2,33	5,323	5,77(α) 7,29(β)	11,3

6

• 2.- Energías de Ionización, χ , radio covalente

2. Tendencias Grupales

- C y Si $\rightarrow$ $EI_5 \gg EI_4$
 - menor diferencia en Ge, Sn y Pb ¿por qué?
 - » EI_5 : Ge, Sn, Pb $\rightarrow$ pérdida electrón d
- radio covalente $\rightarrow$ aumenta con Z, pero con irregularidades
 - Ge apenas aumenta respecto a Si (efecto 1ª serie transición)
 - Pb aumenta respecto a Sn, pero menos de lo esperado (contracción lantánida)
- densidad $\rightarrow$ generalmente aumenta al descender en el grupo, ya que el aumento relativo de las masas atómicas es mayor que el del volumen

	C	Si	Ge	Sn	Pb
E.I. (kJ·mol⁻¹):					
EI ₁	1086	786	762	709	716
EI ₂	2353	1577	1537	1412	1450
EI ₃	4620	3232	3302	2943	3081
EI ₄	6223	4356	4411	3930	4083
EI ₅	37830	16090	9020	6974	6640
Electronegati- dad Allred-R (χ)	2,54	1,92	1,99	1,82	1,85
radio covalente (pm)	77	118	122	140	154
densidad 20°C (g·cm⁻³)	3,513(diam)			5,77(α)	
	2,2(graf)	2,33	5,323	7,29(β)	11,3

7

2. Tendencias Grupales

3. Carácter metálico

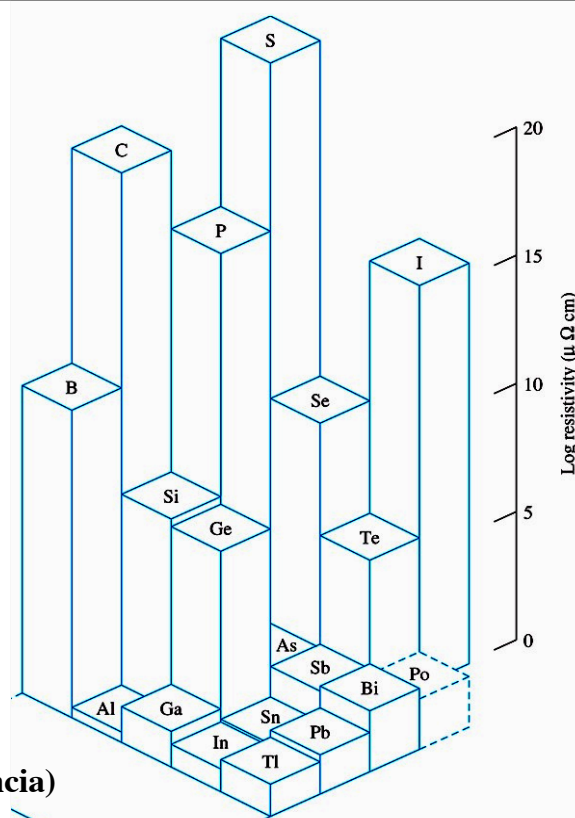
- Aumenta al descender en el grupo

- Resistividad eléctrica

- C (diamante) $\rightarrow$ aislante
- Si y Ge $\rightarrow$ semiconductores
 - Si $\rightarrow$ química no metálica
- Sn y Pb $\rightarrow$ metales
 - baja resistividad eléctrica

- band-gap (kJ/mol) (ΔE bandas conducción/valencia)

C	Si	Ge	α -Sn	β -Sn	Pb
580	106,8	64,2	7,7	0	0



(de: G. L. Miessler, D. A. Tarr, *Inorganic Chemistry*, 4th ed, Pearson Prentice Hall, 2011)

NOTA: α -Sn estructura diamante, *no-metálico*; no es estable si $t^a > 13^\circ\text{C}$

8

4. p.f.'s /Entalpías de atomización

2. Tendencias Grupales

- si los elementos de un grupo tienen estructuras similares
 - p.f.'s y p.e.'s reflejan la intensidad de las interacciones entre los átomos
- si las estructuras de los elementos son diferentes
 - se refleja acentuadamente en sus p. f.'s
- p. f.'s Grupo 14 → no muestran un patrón simple
 - disminuyen pero con irregularidades (Sn)
 - C, Si, Ge (estructura diamante) → p. f. *elevado y disminuyendo de C a Ge*
 - » característico enlace red covalente → no metal/semimetal
- si las estructuras de los elementos son diferentes,
 - ΔH_{at}° proporciona una estimación más precisa de la intensidad de las interacciones en estado sólido

	p. f. (°C)	p. e. (°C)	ΔH_{at}° 298 K, (kJ·mol ⁻¹)	estructura del sólido
C	4100	-----	717	diamante, red covalente
Si	1420	3280	456	red covalente tipo diamante
Ge	945	2850	375	red covalente tipo diamante
β-Sn	232	2623	302	red metálica cúbica compacta <i>distorsionada</i>
Pb	327	1751	195	red metálica cúbica compacta

9

5. Tendencia a formar cadenas y enlaces múltiples

2. Tendencias Grupales

• 1.- Catenación

- capacidad de un elemento, E, para formar compuestos con enlaces E–E
 - Gr-14 → en la Naturaleza sólo el C presenta compuestos con cadenas
- requisitos para la formación de cadenas estables:
 - 1) capacidad de enlace (valencia del elemento) ≥ 2
 - 2) el elemento debe formar enlaces fuertes consigo mismo (E–E)
 - » al menos tan fuertes como con otros elementos
 - 3) inercia cinética del compuesto con enlaces E–E vs. otras moléculas o iones

C–C	C=C	C≡C	C–H	C–F	C–Cl	C–O	C=O
346	598	813	416	485	327	359	806
Si–Si			Si–H	Si–F	Si–Cl	Si–O	Si=O
226			326	582	391	466	642
Ge–Ge			Ge–H	Ge–F	Ge–Cl	Ge–O	
186			289	465	342	350	
Sn–Sn			Sn–H		Sn–Cl		
151			251		320		
					Pb–Cl		
					244		

(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Ed. Ltd, 2008)

– Energías de enlace (kJ·mol⁻¹)

10

5. Tendencia a formar cadenas y enlaces múltiples

2. Tendencias Grupales

1.- Catenación

- gran tendencia del C a formar enlace C-C
 - orbitales con $n = 2$ muy contraídos (sólo apantallados por los 1s)
 - pequeño tamaño → solapamiento muy efectivo
 - solapamiento orbitales menos efectivo al descender en el grupo
- energías de enlace E-X:
 - E-H → disminuyen al descender en el grupo
 - pero .. con halógenos → máximo en silicio: $C-X < Si-X > Ge-X > Sn-X > Pb-X$
 - » anomalía de C → pequeño tamaño conduce a repulsiones estéricas entre haluros

C-C 346	C=C 598	C≡C 813	C-H 416	C-F 485	C-Cl 327	C-O 359	C=O 806
Si-Si 226			Si-H 326	Si-F 582	Si-Cl 391	Si-O 466	Si=O 642
Ge-Ge 186			Ge-H 289	Ge-F 465	Ge-Cl 342	Ge-O 350	
Sn-Sn 151			Sn-H 251		Sn-Cl 320		
					Pb-Cl 244		

¿Tendencia a formar cadenas?

- $C \gg Si > Ge \sim Sn > Pb$

- todos los compuestos con cadenas Si-Si
 - termoquímicamente inestables

Energías de enlace ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Ed. Ltd, 2008)

11

1.- Catenación

2. Tendencias Grupales

- todos los compuestos con cadenas Si-Si → termoquímicamente inestables
 - frente a procesos de disociación en los elementos, hidrólisis y oxidación
- compuestos C-C inestables frente a oxidación
 - pero inertes cinéticamente → elevada energía de activación
- las energías de enlace E-E y E-X disminuyen al descender en el grupo
 - pero las energías E-E disminuyen más rápidamente que E-O y otras
- ¿por qué los químicos estamos especialmente interesados en las reacciones de oxidación e hidrólisis?
 - porque son las más probables en este Planeta, ya que la atmósfera contiene oxígeno y vapor de agua

Compuesto	Reacción		
	disociación → $2 M + 3 H_2$	hidrólisis → $MO_2 + H_2$	oxidación → $MO_2 + H_2O$
C_2H_6	$\Delta G^\circ > 0$ estable	$\Delta G^\circ > 0$ estable	$\Delta G^\circ < 0$, pero... cinéticamente inerte
Si_2H_6	$\Delta G^\circ < 0$	$\Delta G^\circ < 0$ hidrolizado por álcali	$\Delta G^\circ < 0$

12

• 2.- Formación de enlaces múltiples

2. Tendencias Grupales

- C gran tendencia a formar enlaces múltiples CC, CO, CN, ...
 - orbitales con $n = 2$ muy contraídos $\rightarrow$ sólo apantallados por los 1s
 - fuerte solapamiento orbitales 2p
 - » pero prefiere formar 2 enlaces sigma C–C–C
 - solapamiento p–p menos efectivo al aumentar n° cuántico principal
- Silicio elemental $\rightarrow$ estructura diamante (no se conoce análogo de grafito)
- ¿C con O prefiere? enlace múltiple
 - ¿Si con O? $\rightarrow$ enlace simple

C-C	C=C	C $\equiv$ C	C-O	C=O
346	598	813	359	806
Si-Si	Si=Si		Si-O	Si=O
226	310		466	642
Ge-Ge	Ge=Ge		Ge-O	
186	270		350	
Sn-Sn	Sn=Sn			
151	190			
Pb-Pb				
< 100				

Energías de enlace (kJ·mol⁻¹)

- SiO₂ y CO₂
 - “análogos” estequiométricos
 - pdes muy diferentes
- CO₂ $\rightarrow$ compuesto molecular
- SiO₂ (p.f. 1600°C, p.e. 2230°C)
 - red covalente polarizada
 - estructura infinita basada en unidades tetraédricas SiO₄

13

6. Estados de oxidación

2. Tendencias Grupales

- ¿E.O. característico del grupo? $\rightarrow +4$
 - enlaces esencialmente covalentes
 - también en Sn y Pb (con excepciones)
- E.O. +4 $\rightarrow$ se inestabiliza, vs. +2, al descender en el grupo
 - efecto del *par inerte*
 - par de electrones ns^2 se comporta como *interno*
 - CO reductor [no existen compuestos estables de Si^{II}]
 - Pb^{IV} oxidante fuerte
 - E.O. +2 $\rightarrow$ el más estable para Pb
- E.O. –4 $\rightarrow$ C, Si, Ge (con metales electropositivos)
 - sólo C (mayor χ) $\rightarrow$ compuestos iónicos con metales más electropositivos
 - que contienen aniones C⁴⁻ (carburo) o C₂²⁻ (acetiluro)

14

6. Estados de oxidación

2. Tendencias Grupales

• Conclusión:

- EO +4 es el único EO(+) importante para C y Si
- para Sn ambos EO's +4 y +2 son importantes

• (*) efecto del par inerte $\rightarrow$ es un efecto termoquímico ¿origen/explicación?

- $\text{MX}_2(\text{s}) + \text{X}_2(\text{g}) \rightarrow \text{MX}_4(\text{s}) \quad (\Delta S^\circ_r < 0)$
- como en los compuestos MX_4 el enlace es esencialmente covalente basta considerar que la formación del compuestos MX_4 implica:
 - ruptura del enlace X–X y formación de 2 nuevos enlaces M–X
 - pero la energía de enlace M–X se debilita al descender en el grupo 14
 - además se requiere promoción electrónica de 1e^- ns para poder formar los enlaces (tal promoción no era necesaria en la formación de MX_2)
- Conclusión $\rightarrow$ EO +4 se inestabiliza vs. EO +2 al descender en el grupo

15

7. Reactividad

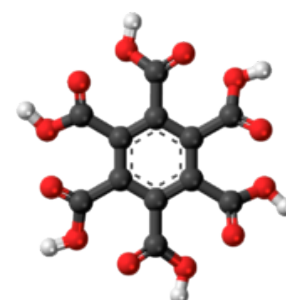
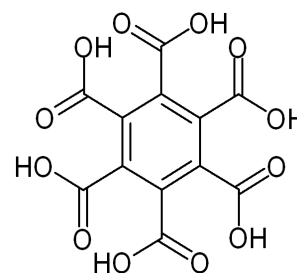
2. Tendencias Grupales C, Si, Ge

• 1.- Tendencia general

- reactividad $\rightarrow$ aumenta al descender en el grupo
 - al aumentar el carácter metálico
- Silicio poco reactivo pero más que el C
- Ge es ligeramente más reactivo que Si
- Sn y Pb son los más reactivos

• 2.- Carbono

- C diamante $\rightarrow$ extremadamente poco reactivo a t^a ambiente
- C grafito $\rightarrow$ cinéticamente más reactivo (estructura en capas)
 - $\text{HNO}_3(\text{conc})$ oxida al grafito $\rightarrow$ ácido mellítico $[\text{C}_6(\text{CO}_2\text{H})_6]$
- ambos reaccionan con $\text{O}_2 \rightarrow$ pero ... a diferente t^a



(de: https://handwiki.org/wiki/Chemistry:Mellitic_acid)

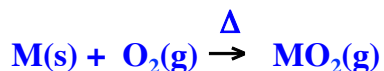
16

7. Reactividad

2. Tendencias Grupales C, Si, Ge

• 3.- Reacciones generales C, Si, Ge

- a) todos arden con aire a t^a elevada



- c) HCl(conc) y en caliente:

– no ataca al C, Si o Ge

- e) álcalis:

– Si, Ge, reaccionan con álcalis → de forma diferente



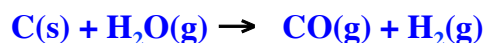
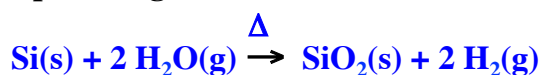
– Ge apenas es afectado por los álcalis acuosos

» atacado por álcalis fundidos → germanatos GeO_4^{4-}

- f) reacciones con los halógenos

– Si, Ge reaccionan directamente con los halógenos → MX_4

- b) vapor de agua a t^a elevada:

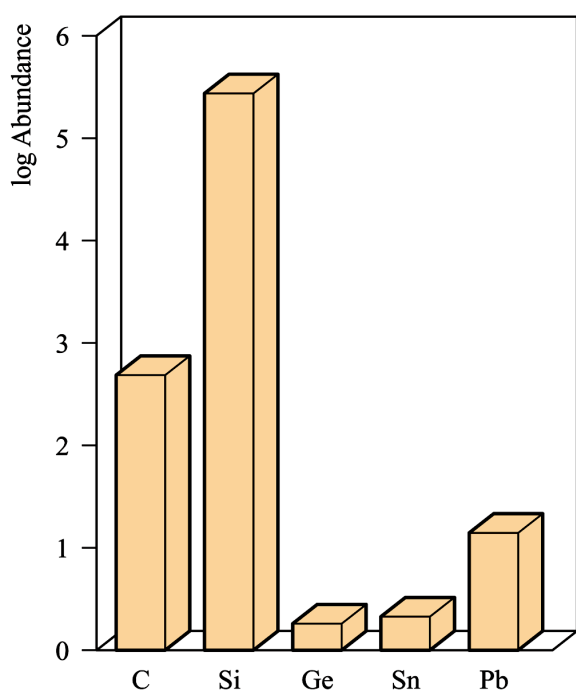


- d) $\text{HNO}_3(\text{conc})$:

– oxida a C y Ge, pero no al silicio

17

2. Tendencias Grupales



Abundancia relativa de los elementos del grupo 14 en la corteza terrestre (escala logarítmica). Las unidades de abundancia son partes por millón ($\text{ppm} \equiv \text{g/T}$).

(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Ed. Ltd, 2008)

8. Estado natural y abundancia

• Carbono

- relativamente abundante en Universo
- menos abundante en la Tierra (17°)
- nativo y formando compuestos
 - depósitos de caliza CaCO_3 , MgCO_3 , petróleo, gas natural, CO_2

• Si → 2° más abundante en la Tierra

- sílice y silicatos (oxocompuestos)

• Ge → posición 54°

• Sn → posición 49°

- principal mena → casiterita, SnO_2

• Pb → posición 36°

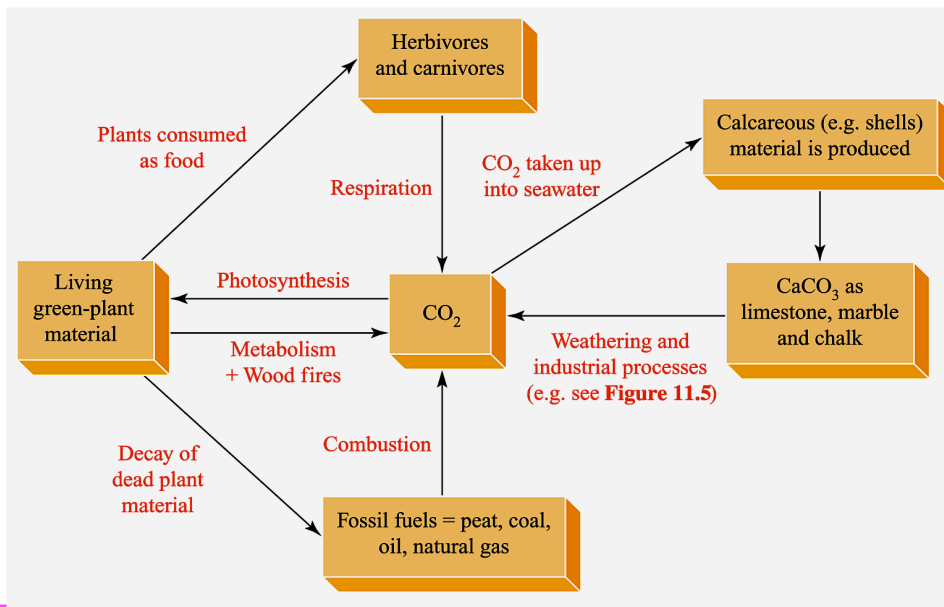
- menas importantes → galena (SPb), anglesita PbSO_4 , ...

18

1. Estado natural. Ciclo del carbono

3. CARBONO

- **C en estado elemental** → diferentes variedades alotrópicas
 - grafito, diamante, estructuras macromoleculares (Fullerenos), ...
- **combinado en forma de compuestos**
 - depósitos de carbonatos (CaCO_3 , MgCO_3), hidrocarburos, CO_2 (minoritario, 0,2%)



- **constituyente de los seres vivos (0,01%)**

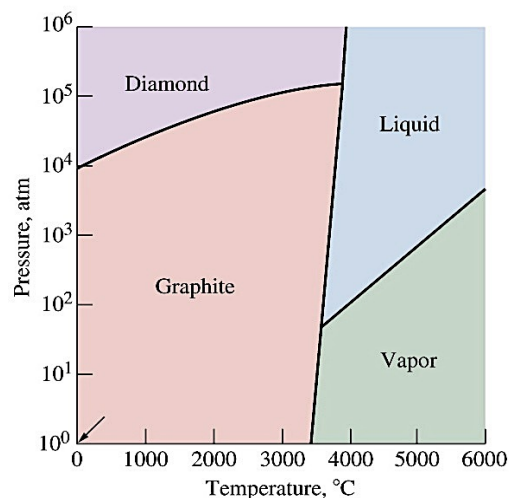
(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Ed. Ltd, 2008)

19

2. Alotropía del carbono

3. CARBONO

- **además de las variedades cristalinas clásicas (diamante y grafito)**
 - nueva familia de alótropos → *fullerenos*
 - grafito del griego *grafein* = escribir
 - diamante del griego *adamas* = invencible
- **grafito** → el más estable en condiciones normales
- **hay otras formas de C amorfo**
 - hollín, carbón de coque, carbón activo, ...
 - C amorfo → grafito microcristalino con estructura parcialmente alterada



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

20

3. CARBONO

2. Alotropía del Carbono

• 1.- Diamante

- variedad polimórfica del carbono
- existe en la Naturaleza: es *metaestable*
- la forma estable → grafito



$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\Delta H^\circ = -1,9 \text{ kJ/mol}; \Delta G^\circ = -2,9 \text{ kJ/mol} \quad (\Delta S^\circ > 0)$$

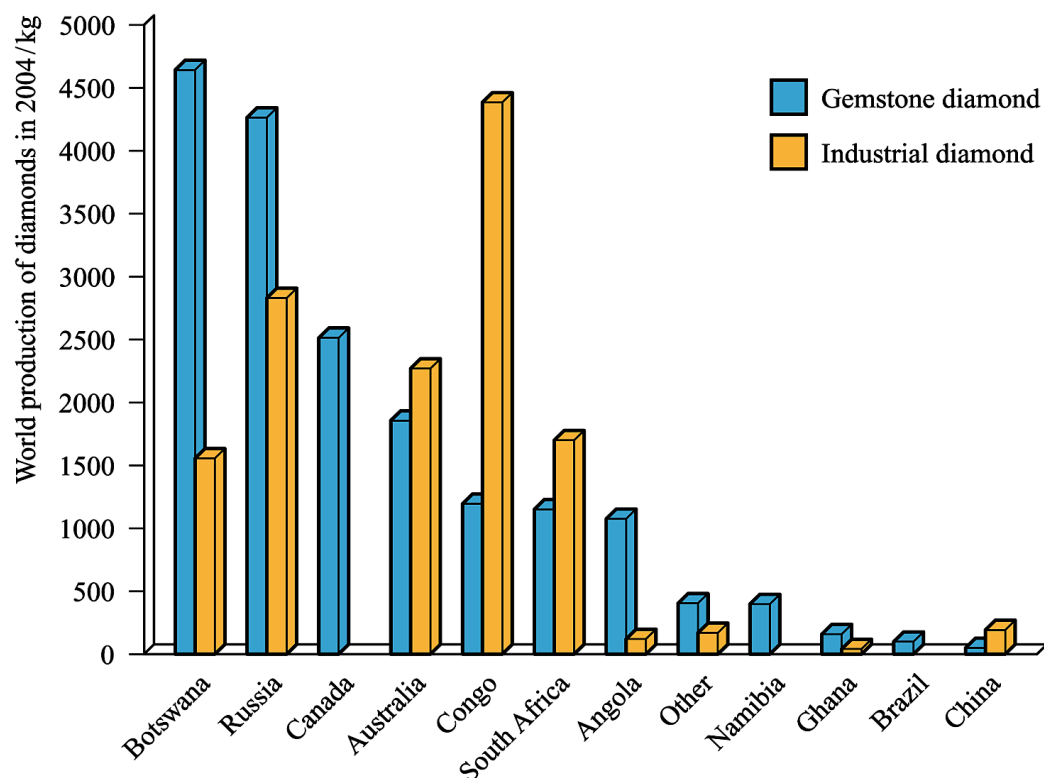
- ¿por qué los diamantes no se transforman en grafito?
 - velocidad de transformación lentísima
 - » afortunadamente para el propietario
- el más grande: *El Cullinam* (25/01/1905) 621,2 g



21

• 1.- Extracción de diamantes naturales

3. CARBONO



(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Ed. Ltd, 2008)

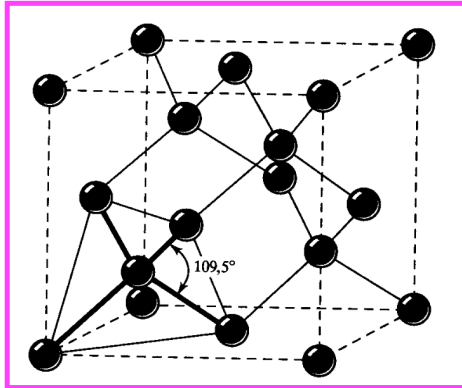
22

2. Alotropía del Carbono

3. CARBONO

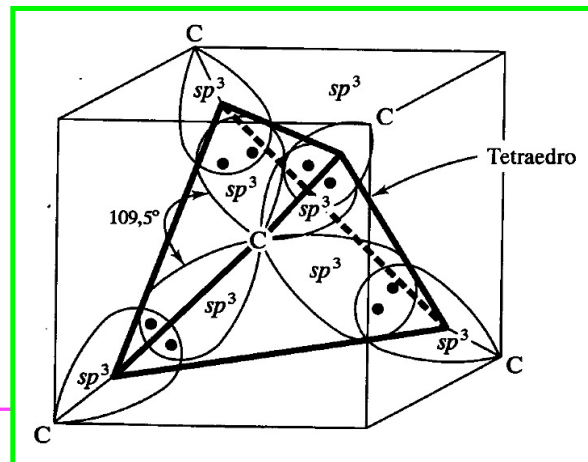
• 1.- Diamante (p. f. elevado, 4100 °C)

- enlace C–C covalente muy fuerte → red covalente tridimensional
 - sustancia más dura conocida (10 escala de Mohs)
 - bajo coeficiente de expansión térmica



- distancia (C–C) = 1,54 Å
 - » enlace simple
- n. c. = 4; ángulo 109,5°
- enlace covalente C–C
 - » solapamiento de híbridos sp^3

- estructura y enlace en diamante:
 - cada átomo de C unido a otros 4 C
 - estructura abierta (n. c. = 4, tetraédrica)
 - agrupación de átomos de C, C_∞



23

• 1.- Diamante

3. CARBONO

- direccionalidad del enlace covalente → *frágil*
 - posibilita su tallado según direcciones perfectamente definidas (joyería)
- fortaleza del enlace y ausencia de orbitales vacíos disponibles para ataque nucleofílico
 - *inerte químicamente*
- gran separación energética entre bandas de valencia y conducción
 - aislante eléctrico ($\Delta E \sim 580 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
- rigidez de la estructura 3D
 - excelente conductor térmico (5 veces más elevada que Cu)
 - » red continua tridimensional infinita de enlaces covalentes → átomos C individuales tienen muy poca movilidad
 - » toda la energía calorífica aportada se transfiere directamente (en forma de movimiento molecular) a través de todo el diamante
 - » herramientas de corte al diamante no se calientan
- no posee electrones susceptibles de ser excitados por la radiación visible
 - incoloro (*no siempre: puede contener trazas de impurezas*)

24

1.- Diamantes sintéticos

- además del uso en joyería, los diamantes son esenciales en la industria
 - corte, pulido, dispositivos electrónicos...
- diamantes naturales de calidad industrial → insuficientes
- económicamente justificado obtener diamantes a partir de grafito
- transformación grafito → diamante a TPEA
 - $\text{C (grafito)} \rightarrow \text{C (diamante)}$ $\Delta G^\circ = 2,90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ = 1,9 \text{ kJ/mol}$; ($\Delta S^\circ < 0$)
- densidad diamante ($3,51 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) > grafito ($2,26 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
 - *Le Chatelier* → se podrían obtener diamantes ¿a presión alta o baja?
 - para superar elevada energía de activación → temperatura elevada

TABLE 8.8 Physical Properties of Diamond and Graphite

Property	Diamond	Graphite
Density (g cm^{-3})	3.513	2.260
Electrical resistivity (Ωm)	10^{11}	1.375×10^{-5}
Standard molar entropy ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	2.377	5.740
C_p at 25°C ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	6.113	8.527
C—C distance (pm)	154.4	141.5 (within layer) 335.4 (between layers)

(*) Si $P \uparrow$ se favorece la fase más ordenada

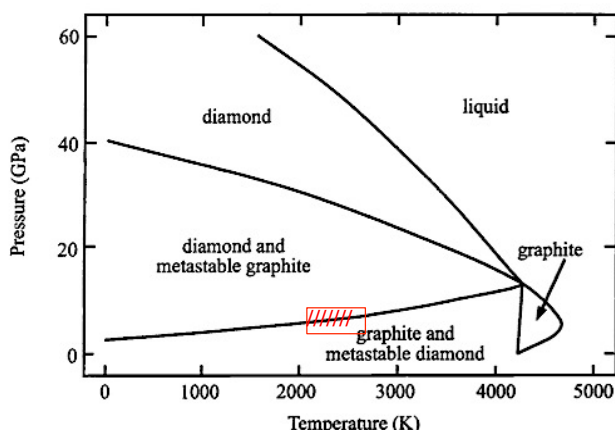
(de: G. L. Miessler, D. A. Tarr, *Inorganic Chemistry*, 4th ed, Pearson Educ. Inc., 2011)

25

Source: J. Elmsley, *The Elements*, Oxford University Press, New York, 1989, p. 44.

1.- Diamantes sintéticos

- se obtienen diamantes artificiales (tamaño: 0,05–0,5 mm) en cantidad suficiente para satisfacer la demanda industrial
 - USA líder mundial producción diamantes artificiales (en 2001 → 65000 Kg)



(adaptada de: T. W. Swaddle, *Inorganic Chemistry*, Academic Press, 1997)

- la compañía japonesa Sumitomo Electric obtiene diamantes de calidad gemológica

– condiciones de síntesis:

- » alta temperatura (1800°C),
- » alta presión, 70 kbar ($\equiv 7 \text{ GPa}$)
- » catalizador de Ni.

- *films de diamante:*

– para algunas aplicaciones industriales conviene tener un material de la dureza del diamante en forma de película

» tecnología de *films de diamante* → enorme potencial para los chips de microprocesadores ya que no se dañan por el calor producido

(*) $1 \text{ GPa} = 10^9 \text{ Pa}$; $100 \text{ kPa} = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$; $1 \text{ GPa} = 10^4 \text{ bar}$; $7 \text{ GPa} = 70 \text{ kbar} \approx 70 \cdot 10^3 \text{ atmósferas}$ 26

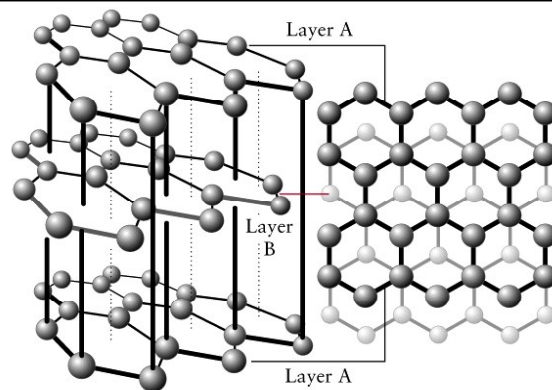
2. Alotropía del Carbono

• 2.- Grafito

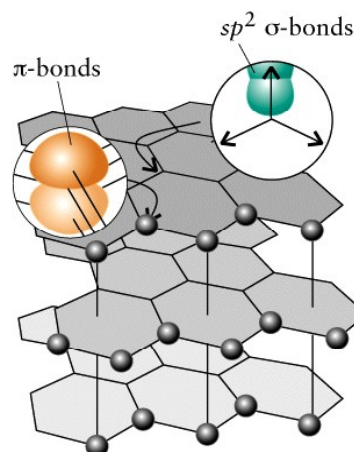
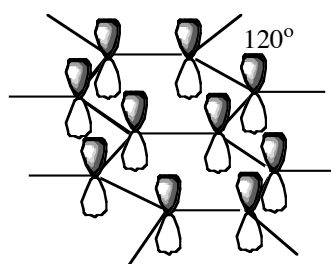
- Estructura → láminas de átomos de C
 - lámina formada por anillos de 6 átomos de C unidos covalentemente
 - $d(\text{C}-\text{C})$ 1,41 Å en la lámina
 - » enlace con carácter π
 - láminas alternadas: A, B, A, B, ...
 - » $d(\text{C} \cdots \text{C})$ 3,35 Å entre láminas
 - » interacciones van der Waals

- Enlace:

- tres enlaces σ a 120°
 - » hibridación sp^2
- sistema de enlaces π deslocalizado en el plano



(adaptadas de: P. Atkins, L. Jones, *Chemistry: Molecules, Matter and Change*, 4th ed, W. H. Freeman and Co, 2000)



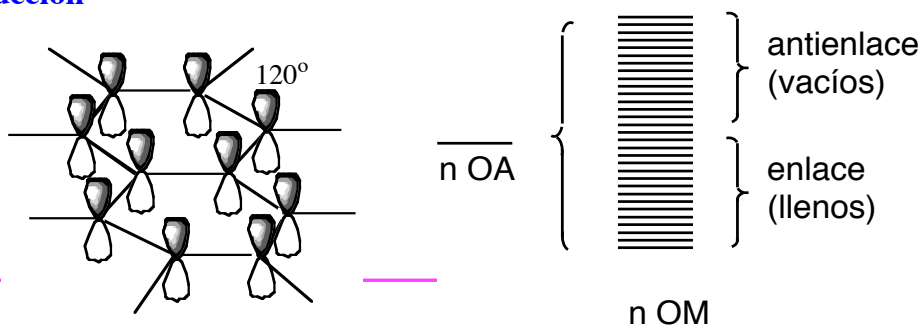
27

2. Alotropía del Carbono

3. CARBONO

• 2.- Propiedades del Grafito

- alta conductividad eléctrica 2-D → electrones π deslocalizados
 - conductividad según los planos
 - » conductor en dirección capas ($3 \cdot 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)
 - » aislante en la dirección perpendicular a capas
- material refractario (p. f. = 3845, p.e. = 3927°C)
 - fuertes enlaces covalentes
- propiedades ópticas: grafito es negro
 - transiciones electrónicas entre niveles de energía de la banda de valencia y de conducción



28

• 2.- Propiedades del Grafito

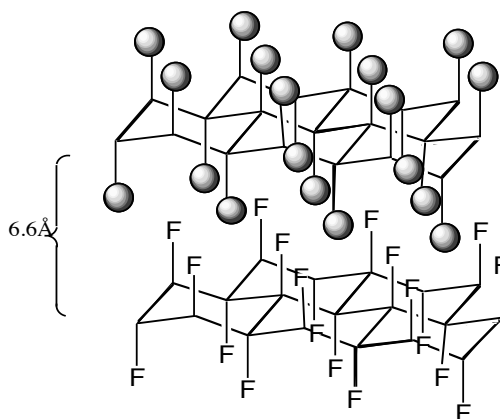
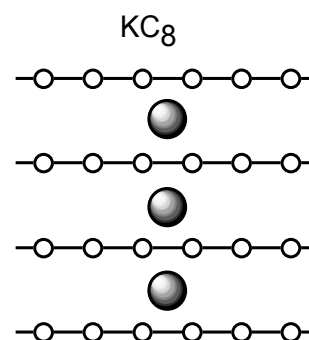
- **blando, lubricante**
 - **interacciones intercapas**
 - » **fuerzas débiles de van der Waals**
- **¿separación entre capas? grande**
 - **permite inclusión de moléculas de gases entre capas**
- **más estable que el diamante pero cinéticamente más reactivo**
 - **debido a cierta aromaticidad, así como la gran separación entre las capas y debilidad de las fuerzas entre capas**
- **reacciona con amplia variedad de sustancias**
 - **p. ej. con los alcalinos, halógenos, haluros alcalinos**
 - **formando compuestos de *intercalación* donde esencialmente se conserva la estructura del grafito**
 - » **átomos o iones se introducen entre capas en relación bastante estequiométrica**

29

2. Alotropía del Carbono

• 2.- Compuestos del Grafito

- **en condiciones suaves puede formar dos grandes tipos de compuestos**
 - **compuestos de *intercalación* del grafito:**
 - » **las capas gráficas mantienen la nube π y las propiedades asociadas a la nube π**
 - » **pero ... aumenta la separación entre capas debido a la inserción de otros compuestos, átomos o iones**
 - **compuestos en los cuales se destruye la nube π deslocalizada, p. ej. $\rightarrow (CF)_n$**
 - » **grafito reacciona en atmósfera de F_2 a 400–500 °C, dando $(CF)_n$ ¿n.c.(C)? 4**
 - » **$(CF)_n$ ¿conductividad eléctrica? no**
 - » **$(CF)_n$ ¿color? cambia a casi blanco**
 - » **las capas dejan de ser planas**



30

2. Alotropía del Carbono

3. CARBONO

• 2.- Obtención y usos del Grafito

- a) países productores de grafito (minería)
 - principales productores → China, Siberia y Corea (ambas)
 - Canadá (Ontario) → grandes depósitos de grafito
- b) obtención: proceso Acheson
 - materia prima → carbón amorfo
 - » carbón de coque en polvo
 - se cubre con capa arena para evitar oxidación a CO_2/CO
 - horno eléctrico trabaja a $2500\text{ }^\circ\text{C}$
- c) usos del grafito
 - moderador en reactores nucleares
 - como electrodo
 - como lubricante mezclado con aceites
 - mezclado con arcilla como material para fabricar minas para lápices
 - » a mayor proporción de arcilla mayor dureza de la mina

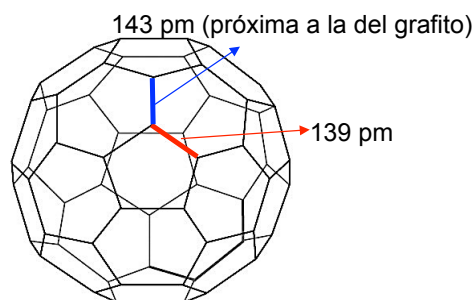
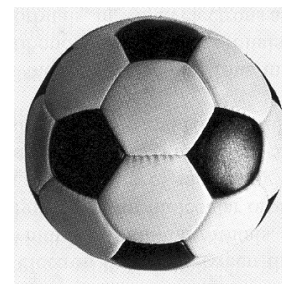
31

2. Alotropía del Carbono

3. CARBONO

• 3.- Fullerenos (descubiertos hace ~35 años)

- familia de estructuras donde los átomos de C están dispuestos en forma esférica o elipsoidal
- *Buckminsterfullerene* C_{60} → primer alótropo de la serie (1985)
 - el más fácil de preparar
 - combinación de anillos de C hexagonales y pentagonales
 - » 12 pentágonos unidos a 20 hexágonos
 - » cada C forma parte de 1 pentágono y 2 hexágonos
 - » tipo balón de football
 - R.F. Curl, H.W. Kroto y R.E. Smalley
 - » Nobel de Química de 1996
- se han sintetizado otros fullerenos con n° par de átomos C, incluso mayor de 100
 - C_{70} , C_{76} , C_{84} , ...
 - se piensa que pueden existir con centenares de átomos (*superfullerenos*)



7 Buckminsterfullerene, C_{60}

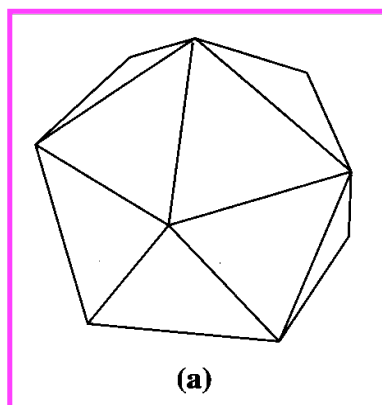
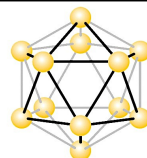
(*) $d(\text{C}-\text{C})_{\text{diamante}} = 154\text{ pm}$ // $d(\text{C}-\text{C})_{\text{grafito}} = 141\text{ pm}$

32

2. Alotropía del Carbono

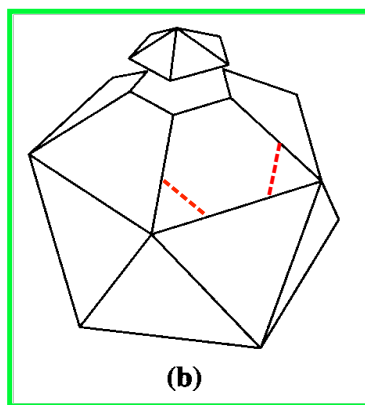
3. CARBONO

• 3.- Fullerenos: Descripción de la estructura de C_{60}



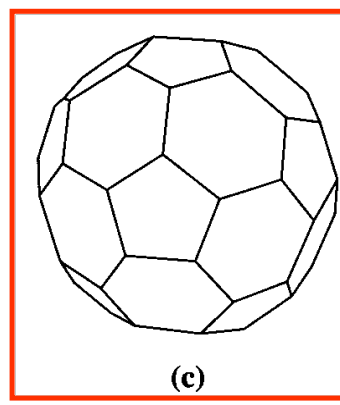
(a)

- a) referencia: icosaedro
 - 12 vértices
 - 20 triángulos equiláteros
 - 5 triángulos en cada vértice



(b)

- b) corte o truncamiento de un vértice
 - deja al descubierto una cara pentagonal



(c)

- c) truncamiento de los 12 vértices
 - aparecen 12 caras pentagonales
 - los 20 triángulos se convierten en 20 hexágonos

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

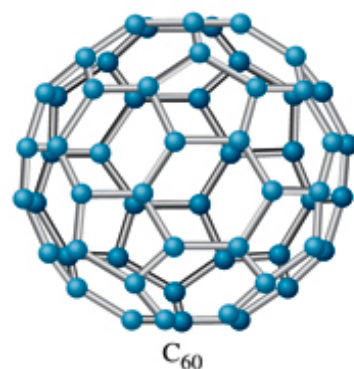
33

2. Alotropía del Carbono

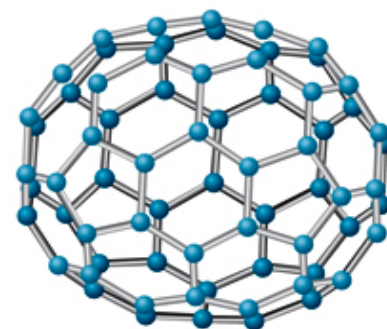
3. CARBONO

• 3.- Fullerenos

- C_{60} (sólido): unidades C_{60} se empaquetan en una red cúbica centrada en las caras
 - molécula C_{60} → átomos de C unidos mediante enlaces covalentes
 - moléculas C_{60} → unidas mediante fuerzas débiles de dispersión de London
- fase sólida → color negro y subliman al calentarlos
- bajas densidades ($\sim 1,5 \text{ g/cm}^3$); no conducen electricidad
- muy solubles en disolventes no polares como hexano o tolueno → fuerzas dispersión débiles
 - dando disoluciones coloreadas
 - » C_{60} disolución de color intenso púrpura-magenta
 - » C_{70} disolución de color vino tinto
 - » C_{76} disolución de color amarillo-verdoso brillante
 - » C_{36} disolución de color amarillo-dorado



C_{60}



C_{70}

(de: G. L. Miessler, D. A. Tarr, *Inorganic Chemistry*, 4th ed, Pearson Educ. Inc., 2011)

34

2. Alotropía del Carbono

3. CARBONO

• 3.- Fullerenos: reactividad

- Química de fullerenos → tema de intensa investigación
 - con muchas aplicaciones de futuro
- pueden presentar reacciones diversas:
 - ataque de átomos o grupos de átomos en su superficie
 - » C_{60} reacciona con F_2 dando $C_{60}F_{60}$ incoloro
 - » reacciones redox con metales grupo 1 o 2: p.ej. con rubidio se forma Rb_3C_{60} ($[Rb^+]_3[C_{60}^{3-}]$) superconductor a $T < 28\text{ K}$
 - introducción de átomos en el interior de la cavidad
 - » $La^{(III)}C_{82}$: en el interior del fullereno hay un ión La^{3+}
- C_{60} (y otros) absorben radiación visible
 - la forma excitada C_{60}^* absorbe luz mucho más eficientemente que la no excitada C_{60} ,
 - » convirtiendo la radiación electromagnética en calor
- C_{36} es el fullereno estable más pequeño (es el más reactivo)



K_3C_{60}

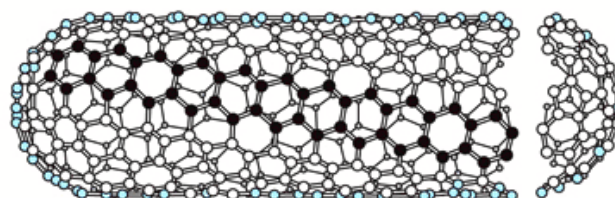
- tensión de los enlaces para cerrar una esfera tan pequeña

35

2. Alotropía del Carbono

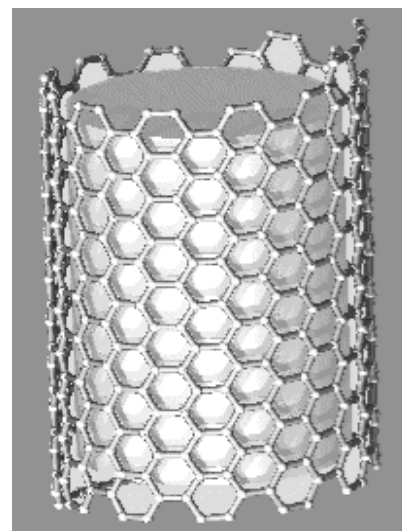
• 4.- Nanotubos

- descubiertos en 1991
 - Sumio Iijima (Japón)
- estructura → relacionada con grafito
 - paquetes minúsculos de láminas de grafito,
 - enrollados en forma de tubo,
 - y con medio fullereno cerrando cada extremo
 - » diámetro variable → 0,5 nm a 100 μm
- una fibra infinita con interesantes aplicaciones
 - nanotubos → extraordinariamente resistentes
 - » 100 veces más que una malla análoga de acero
 - » átomos de C unidos por enlaces covalentes
 - enorme potencialidad en el campo de sensores y catalizadores



A carbon nanotube

(de: G. L. Miessler, D. A. Tarr, *Inorganic Chemistry*, 4th ed, Pearson Educ. Inc., 2011)



36

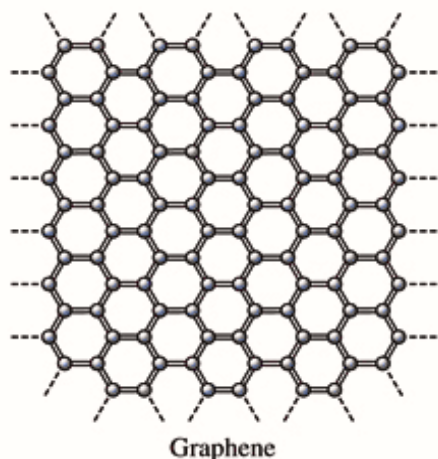
• 4.- Nanotubos

- una *fibra infinita* con interesantes aplicaciones
 - nanotubos abiertos por los extremos
 - » sistemas potenciales de almacenamiento reversible de $H_2(g)$
 - *Electrónica molecular*
 - » las fibras son conductoras debido a la red de enlaces π deslocalizados
 - » según su eje tienen una conductividad comparable a la de los metales
 - » esta propiedad se puede aprovechar para fabricar pantallas ultraplanas para ordenadores
- inconveniente actual
 - síntesis muy cara
 - calentar grafito en atmósfera inerte a unos $1200^\circ C$
 - » condiciones patentadas
- grafito, fullerenos y nanotubos
 - basados en anillos hexagonales de átomos de carbono

37

• 5.- Grafeno

- ¿a qué se denomina *grafeno*?
 - una única lámina de anillos hexagonales
- obtenido en 2004 → investigadores Universidad de Manchester (UK)
- ¿por qué no puede llamarse grafito?
 - porque el grafito está definido como estructura tridimensional



- el *grafeno* es totalmente transparente
 - lámina de espesor monoatómico
- se comporta como semimetal
 - pds eléctricas y magnéticas inusuales
- muy resistente
 - átomos unidos por enlace σ y sistema π conjugado
- aplicaciones en desarrollo

38

• 6.- Otras formas del carbono parcialmente cristalino

■ *Carbón de coque:*

- forma impura de carbono
- utilizado en gran cantidad → $\sim 500 \cdot 10^6$ T/año
 - » para las principales aplicaciones del carbono
 - » como agente reductor y fuente de energía
- ¿cómo se obtiene?
 - » calentando carbón en ausencia de aire
 - » se rompe la estructura compleja del carbón
 - » destilan diversos hidrocarburos
 - » queda un material poroso de baja densidad, plateado de aspecto casi metálico
- consiste en microcristales de grafito con pequeñas cantidades de otros elementos unidos en su estructura
 - » particularmente hidrógeno

• 6.- Otras formas del carbono parcialmente cristalino

- obtenidas por pirólisis o combustión parcial de hidrocarburos
- *Negro de Carbón:*
 - carbono finamente pulverizado (micrografito impuro)
 - utilizado en gran cantidad
 - » se mezcla con el caucho para reforzar los neumáticos
 - » fabricación de pigmentos, ...
- *Carbón activo:*
 - consiste en granos de carbono microcristalino
 - se utiliza como agente de adsorción
 - » debido a su gran superficie específica ($\sim 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{gr}^{-1}$)
 - » decoloración del azúcar, eliminar impurezas en diversas reacciones del lab, en filtros de gases,...
- *Fibra de Carbono*
 - se utiliza para endurecer los plásticos
 - » fabricación de raquetas de tenis, ...

3. Isótopos del Carbono

3. CARBONO

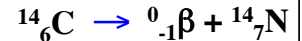
- 3 isótopos → ^{12}C (98,89%), ^{13}C (1,11 %) y ^{14}C (trazas, radiactivo)

	$^{12}_6\text{C}$	$^{14}_6\text{C}$
n/p	1,0	1,33

- isótopo ^{14}C

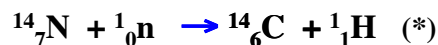
- isótopo radiactivo de vida media corta → $5,7 \cdot 10^3$ años (¿tipo emisión?)

– presente en todos los organismos vivos



- con vida media corta ¿por qué está presente aún en la Tierra?

– se produce continuamente en la alta atmósfera por reacción de los neutrones de los rayos cósmicos y átomos de nitrógeno



- Datación por ^{14}C

- ^{14}C se utiliza en el *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

(*) en neto equivale a la aceptación de $1e^-$ por el $^{14}_7\text{N}$, luego Z disminuye en una unidad

41

3. Isótopos del Carbono

3. CARBONO

- Datación por ^{14}C

- *Fundamentos de la técnica*

– átomos de ^{14}C reaccionan con O_2 → moléculas radiactivas $^{14}\text{CO}_2$

» $^{14}\text{CO}_2$ se incorpora a las plantas *vía* la fotosíntesis

» seres vivos que comen plantas y los que se comen a estos seres vivos

» todos contienen la misma proporción de ^{14}C

– cuando ser vivo muere → cesa ingestión de ^{14}C → se inicia desintegración del ^{14}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

– permite datar un “objeto” cuya antigüedad esté entre 10^3 y $20 \cdot 10^3$ años

» midiendo la cantidad de ^{14}C existente en una muestra del mismo

– W. F. Libby, Premio Nobel 1960 por el desarrollo de esta técnica

42