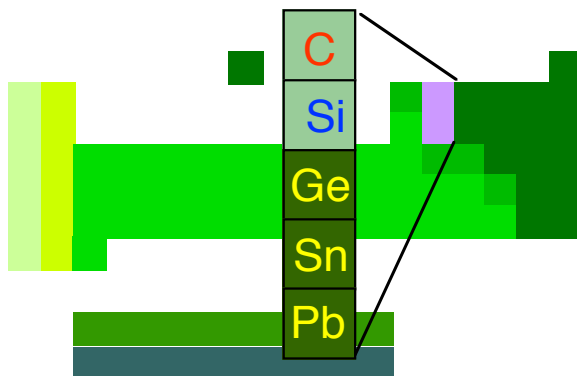




Facultat
de Química

Tema_6B. Compuestos del carbono



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



Facultat
de Química

Tema_6B. Compuestos del carbono

Indice

- **3. Compuestos del Carbono**
 - 1.- Oxidos y oxoácidos de carbono
 - 2.- Carbonatos
 - 3.- Hidrogenocarbonatos
 - 4.- Compuestos con enlace C–N
 - 5.- Tetrahaluros de Carbono
 - 6.- Carburos y acetiluros
- **4. Otros Compuestos del Carbono**

1. Oxidos y oxoácidos de carbono

• 1.- Monóxido de carbono, CO

- gas incoloro, inodoro, *inflamable* y *muy tóxico* ¿y CO₂?
 - p.f. = -205 °C; p.e. = -191 °C

Property	CO	CO ₂
Melting point / K	68	—
Boiling point / K	82	195 (sublimes)
$\Delta_f H^\circ(298\text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1}$	-110.5	-393.5
$\Delta_f G^\circ(298\text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1}$	-137	-394
Bond energy / kJ mol ⁻¹	1075	806
C—O bond distance / pm	112.8	116.0
Dipole moment / D	0.11	0

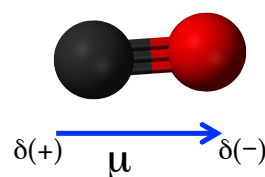
(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Ed. Ltd, 2008)

■ 1) enlace en CO → ¿¿ el enlace más fuerte conocido !!

— estructura de Lewis, ¿O.E.?

$$\gg n_{ev} = 10 ; n_{eo} = 16 ; n_{ec} = 6 ; n_{e\sigma} = 2 ; n_{e\pi} = 6 - 2 = 4 ;$$

$$\gg n^\circ \text{ PS} = (10 - 6)/2 = 2$$



(de: https://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_monoxide)

(*) $\Delta G_f^\circ(\text{CO}_2)$ → más estable que CO; CO₂ es inerte → extinción de incendios, pero...

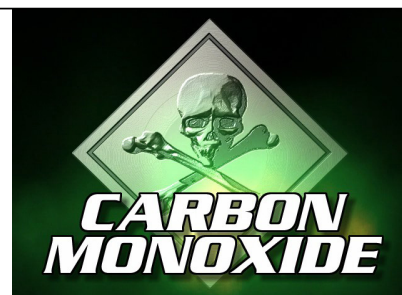
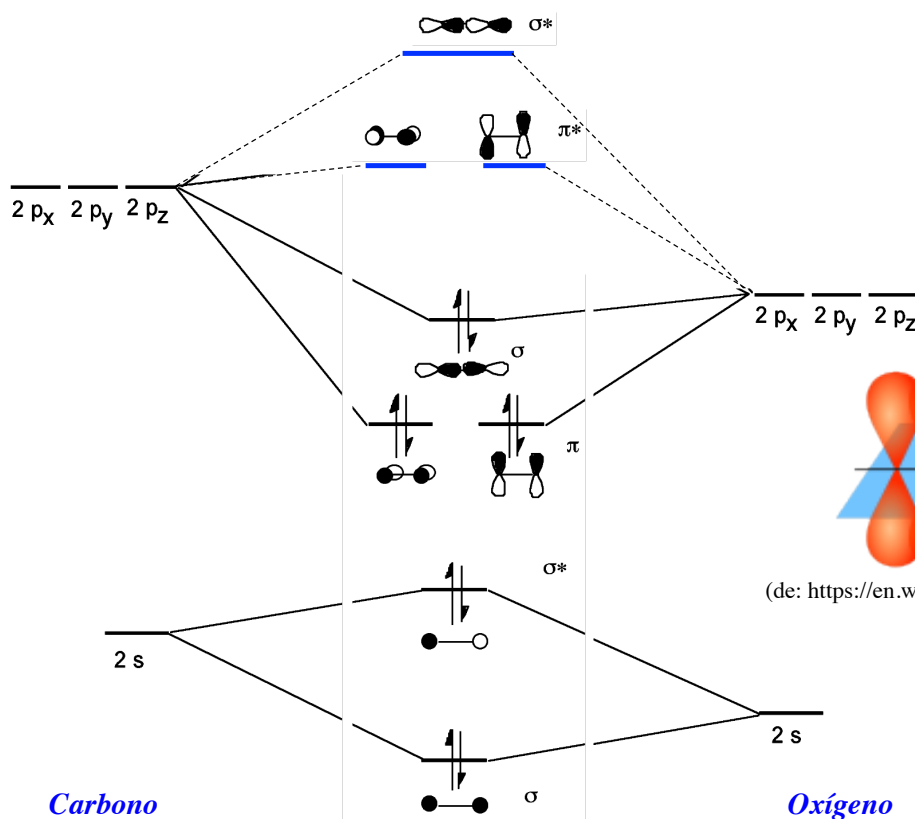
3

3. Compuestos del carbono



(de: <http://maritimesurveyors.com/downloads/safety/>)

■ OM's del CO: *diagrama simplificado*



(de: https://en.wikipedia.org/wiki/Valence_bond_theory)

(adaptada de: A. R. Barron, C. E. Hamilton, C. Smith, *Chemistry of the Main Group Elements*, Rice University, 2010)

4

1. Óxidos y oxoácidos de carbono

1.- Monóxido de carbono, CO

2) Obtención del CO

– quemar, en atmósfera *pobre* en O₂, cualquier compuesto que contenga carbono

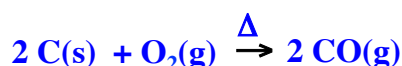
– a) CO puro a pequeña escala (en lab)

» deshidratación de HCOOH con H₂SO₄(conc) en caliente (~140°C)



– b) obtención industrial de CO

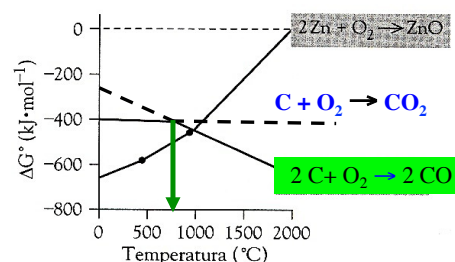
» i) combustión de C en defecto de O₂



» ii) reducción de CO₂ con coque a t^a > 800 °C



3. Compuestos del carbono



(adaptada de: G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, 2ª edición, Pearson Educación, 2000)

(*) H₂SO₄(l) → agente deshidratante enérgico; extrae H₂O donde hay 2H/O

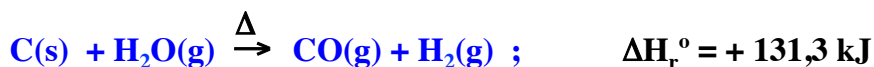
5

1. Óxidos y oxoácidos de carbono

1.- Monóxido de carbono, CO

2) Obtención del CO

– iii) pasar vapor de agua sobre carbón al rojo → *gas de agua*



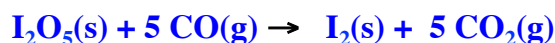
» $\Delta S_r^\circ = +133,7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ (espontánea si T > 982 K)

» *gas de agua* (composición aprox.): CO(40%), H₂(50%), CO₂(5%), N₂+CH₄(5%)

» oxidación de C con H₂O(v) → muy endotérmica

» *coque* se enfría → sustituir intermitentemente el flujo de H₂O(v) por aire para recalentar el coque

3) Detección cualitativa y cuantitativa del CO



– valorar con tiosulfato el I₂ formado (*)

– *determinación de CO en los gases de escape del automóvil*

(*) $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(ac) + \text{I}_2(ac) \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(ac) + 2 \text{I}^-(ac)$ (S₄O₆²⁻: anión tetratiónato)

6

• 1.- Monóxido de carbono, CO

3. Compuestos del carbono

■ 4) Reactividad y aplicaciones del CO

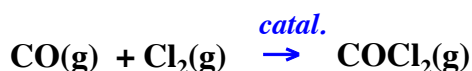
– muy reactivo e inflamable

– a) arde con llama azul: $2 \text{CO(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{CO}_2\text{(g)}$

– b) con $\text{Cl}_2\text{(g)} \rightarrow \text{COCl}_2$, fosgeno (tóxico)

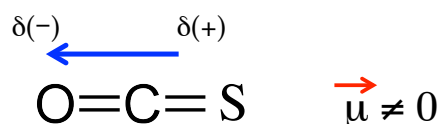
» cloruro de carbonilo (antiguo gas de guerra)

» se obtienen megatoneladas/año $\rightarrow$ materia prima síntesis diversas



» catalizador = luz o carbón vegetal

– c) con azufre $\rightarrow$ sulfuro de carbonilo



» COS prometedor agente fungicida $\rightarrow$ baja toxicidad

Electronegatividad Allred-R (χ)

C = 2,54

S = 2,4

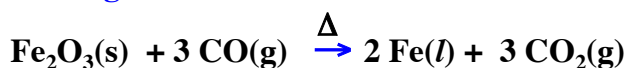
7

• 1.- Monóxido de carbono, CO

3. Compuestos del carbono

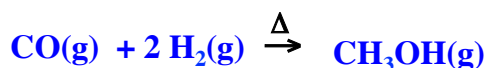
■ 4) Reactividad y aplicaciones del CO

– d) buen agente reductor $\rightarrow$ obtención de metales



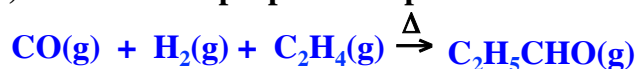
– e) CO materia prima en QO industrial

» i) obtención de metanol a P = 300 atm y t = 250 °C (y catalizador)



$\Delta H^\circ = -90,5 \text{ kJ/mol}$; $\Delta S_r^\circ = -219,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$; $\Delta G_r^\circ(298\text{K}) = -25,18 \text{ kJ} \rightarrow$ lenta

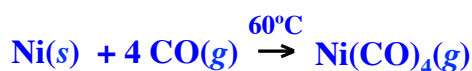
» ii) obtención de propanal $\rightarrow$ proceso OXO



– f) CO forma numerosos complejos con metales de transición

» carbonilos metálicos; EO del metal 0

» muchos se preparan por simple reacción directa calentando



(1ª etapa proceso Mond)

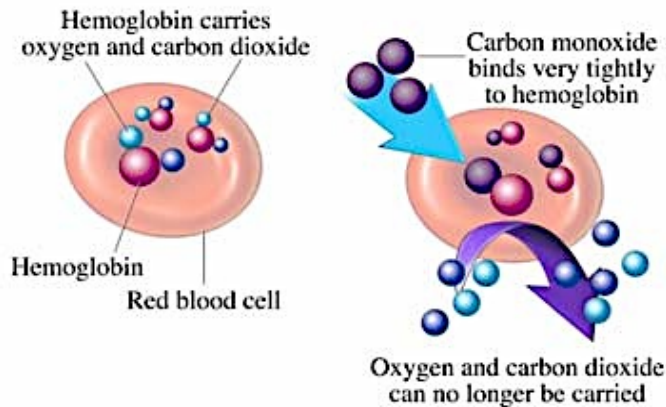
8

■ 5) Toxicidad del CO (*el asesino silencioso*)

- elevada toxicidad → forma complejo estable con Hb(*)
- afinidad CO por Hb → 300 veces mayor que O₂
 - » impide la absorción de O₂ en los pulmones
 - » sin suministro continuo de O₂ → cerebro pierde la consciencia → sobreviene la muerte
- pero ... → CO mensajero en ciertas neuronas del cerebro



(de: CHEM 2060 Lecture 29: Heteronuclear Diatomic NO L29-1.pdf)



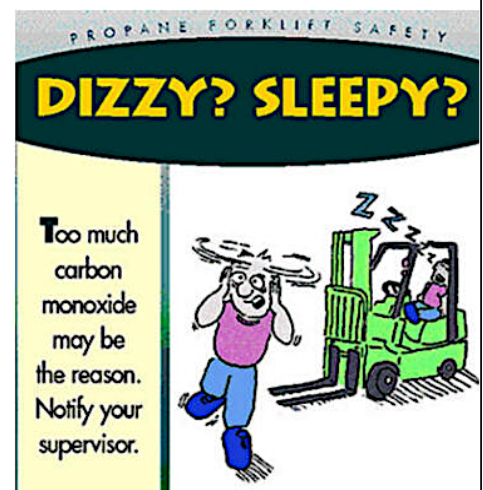
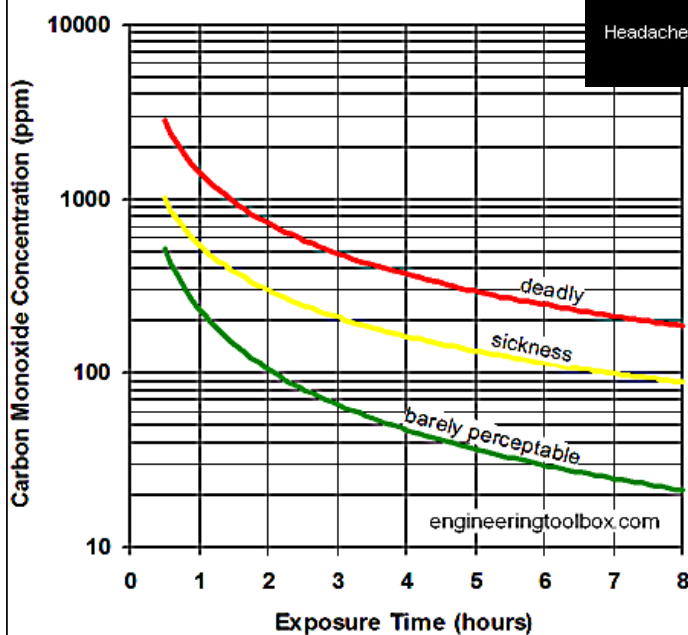
» lo que es necesario para el cerebro en cantidad minúscula, en mayor cantidad resulta tóxico
 » (Paracelso: “la dosis hace el veneno”)

(de: <https://www.cancercarewny.com/content.aspx?chunkid=103773>)

(*)Hb = hemoglobina

■ 5) Toxicidad del CO

Signs of carbon monoxide poisoning



■ 5) Toxicidad del CO (*el asesino silencioso*)

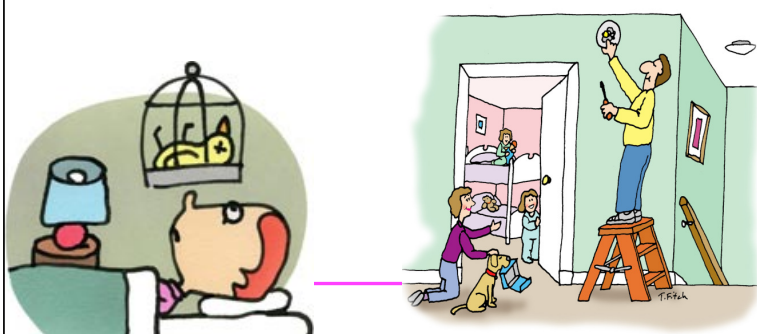
Domingo 06 de febrero del 2005 | 18:37 Internacionales

Una fiesta de cumpleaños acaba con 18 muertos por inhalación de gas

(AFP | MADRID, España)

Una fiesta de cumpleaños finalizó el domingo en tragedia con la muerte de dieciocho españoles por inhalación de gas mientras dormían en un albergue de Todoilella (este de España), mientras otros dos pudieron salvar la vida al encontrarse en una habitación distinta.

Las víctimas, de entre 20 y 40 años, murieron en la madrugada del domingo por inhalación de gas en el albergue que habían alquilado en Todoilella, en la provincia de Castellón, anunció el domingo a la AFP el centro de coordinación de emergencias ...



11

■ 5) Toxicidad del CO (*el asesino silencioso*)

Domingo 06 de febrero del 2005

Los fallecidos formaban parte, al parecer, de un grupo de unas 50 personas que acudieron al albergue municipal de "Ermita de san Cristóbal" para celebrar el 50 cumpleaños de un vecino.

Terminada la fiesta, la mayoría de los participantes, que habían llegado desde diferentes pueblos regresaron a sus domicilios, aunque 18 personas -las que han fallecido- se quedaron a dormir en el albergue.

Según las investigaciones, el grupo de amigos encendió varias estufas para combatir el frío, pero una *deficiente combustión* hizo que *inhalaran mortalmente monóxido de carbono*, aunque no se descarta que se hubiera producido un escape de gas....

Por su parte, el forense José Antonio García Andrade explicó que el fallecimiento por inhalación de monóxido de carbono, conocida como la "muerte dulce", se produce sin que los afectados "se den cuenta del peligro" al caer en "un sopor".

Se trata de una muerte muy dulce que no da sensación de ahogo ni de asfixia", relató el experto, quien añadió que en la mayoría de los casos las víctimas no se percatan de lo que está ocurriendo y en el supuesto de que se den, la inhalación les *provoca una parálisis en las piernas* "que les impide salir corriendo para buscar ayuda".

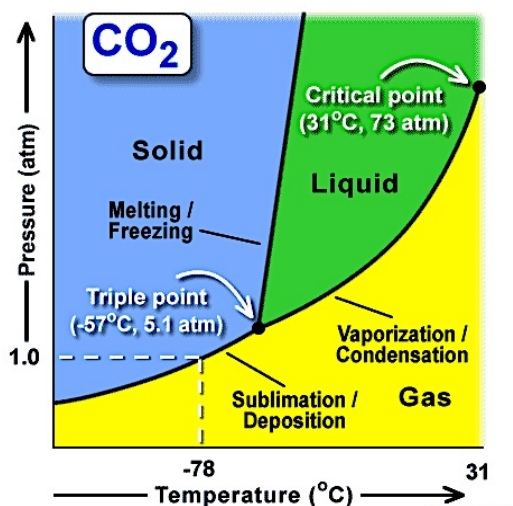
12

• 2.- Dióxido de carbono, CO₂

3. Compuestos del carbono

■ 1) características

- gas incoloro, inodoro, inerte, más denso que el aire
- presente en la atmósfera en pequeña cantidad
- por su densidad e inercia → útil en la extinción de incendios, *pero ...*
- p.f. /p.e. (sublima) = -78 °C



(de: https://kmacgill.com/lecture_notes/lecture_notes_14.htm)

» no tiene fase líquida a P atmosférica

» CO₂(l) → a t^a ambiente se requieren P = 67 atmósferas

Property	CO ₂
Melting point / K	–
Boiling point / K	195 (sublimes)
$\Delta_f H^\circ(298\text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1}$	–393.5
$\Delta_f G^\circ(298\text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1}$	–394
Bond energy / kJ mol ⁻¹	806
C–O bond distance / pm	116.0
Dipole moment / D	0

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

13

• 2.- Dióxido de carbono, CO₂

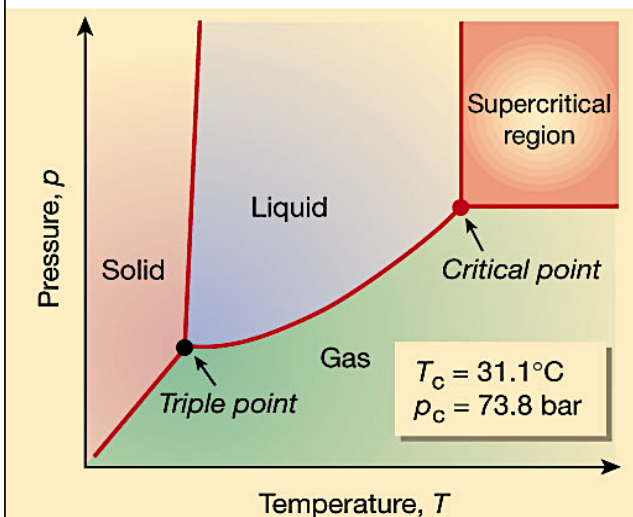
3. Compuestos del carbono

■ 1) características

- se almacena y se transporta en tanques a presión como CO₂(l)
 - » CO₂(s) → se obtiene originando una disminución de la presión (se vaporiza algo de CO₂) la expansión provoca enfriamiento del líquido → *nieve carbónica*

■ 2) Dióxido de carbono: un fluido supercrítico

- todas las líneas del diagrama de fases de CO₂ son continuas excepto la gas-líquido



» la curva gas-líquido termina abruptamente en el llamado punto crítico (31,1°C y 73 atm)

» por encima de P_c y T_c las propiedades de la sustancia no son ni de un gas ni de un líquido sino las de una fase única denominada *fluido supercrítico*.

(de: Leitner, W., *Nature*, 2000, 405, 129-130)

14

1. Oxidos y oxoácidos de carbono

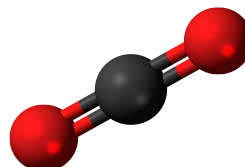
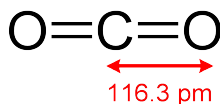
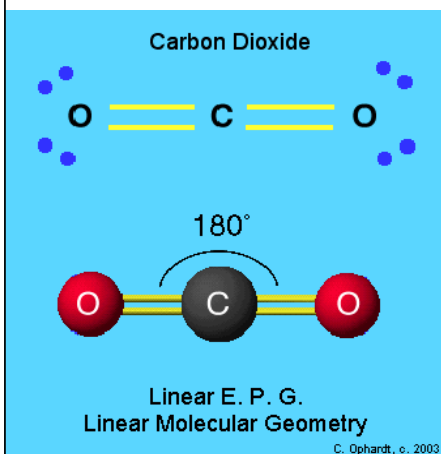
• 2.- Dióxido de carbono, CO₂

■ 3) enlace en CO₂ : estructura de Lewis

- $n_{ev} = 16$; $n_{eo} = 24$; $n_{ec} = 8$; $n_{e\sigma} = 4$;
- $n_{e\pi} = 4$; $n^{\circ} PS = (16 - 8)/2 = 4$
- ¿O.E?

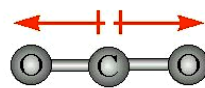
Property	CO ₂
Melting point / K	–
Boiling point / K	195 (sublimes)
$\Delta_f H^{\circ}(298 \text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1}$	–393.5
$\Delta_f G^{\circ}(298 \text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1}$	–394
Bond energy / kJ mol^{-1}	806
C–O bond distance / pm	116.0
Dipole moment / D	0

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



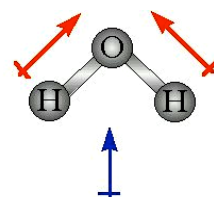
(de: https://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_dioxide)

Dipoles



Overall
Dipole:

(none)



(de: <https://www.mikeblaber.org/oldwine/chm1045/notes/Geometry/Polarity/Geom03.htm>)

15

1. Oxidos y oxoácidos de carbono

• 2.- Dióxido de carbono, CO₂ (molécula lineal)

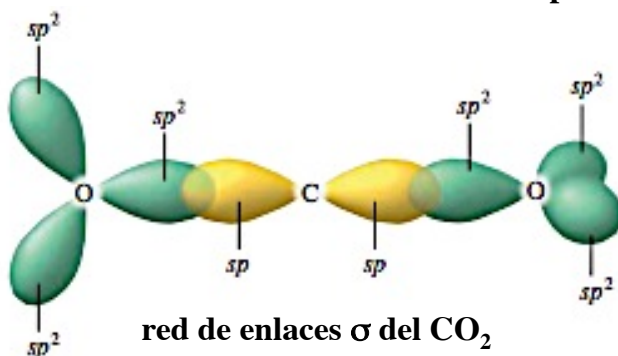
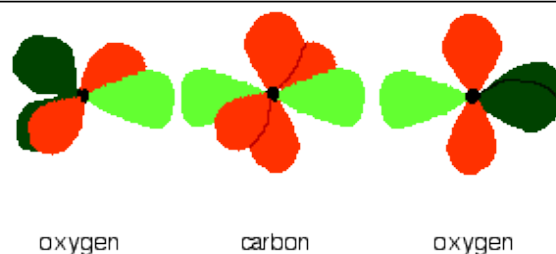
■ 3) enlace en el CO₂: Justificación con TOM

- i) red de enlaces σ (eje molecular z)

» para enlace σ C–O, el átomo de carbono utiliza ...

» híbridos “sp” (sp_z)

» O terminales: hibridación $sp^2 \rightarrow$ no necesaria pero simplifica



(adaptada de: S. S. Zumdahl, S. A. Zumdahl, *Chemistry*, 7th ed, Houghton Mifflin Co, 2007)

■ De los 16 electrones de valencia se asignan:

4 e^- para los 2 enlaces σ

8 e^- para los pares solitarios

$\rightarrow$ quedan 4 electrones para los

OM's π

16

• 2.- Dióxido de carbono, CO₂

■ 3) enlace en el CO₂: Justificación con TOM

– ii) enlace π en CO₂

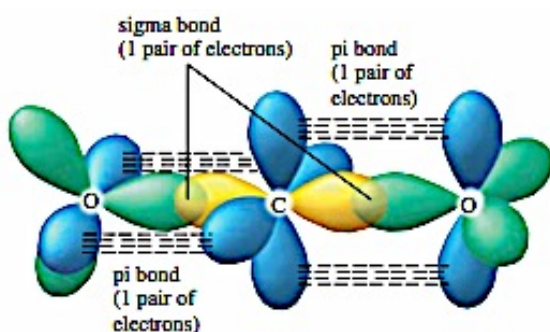
» átomo de C dispone de 2 OA's (p_x, p_y) para enlace π

» cada átomo de Oxígeno dispone de 1 OA p para enlace π

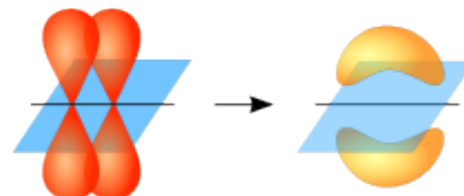
» solapamiento de 4 OA's generan 4 OM's

» $\pi_1^b = \Psi_{p_{xC}} + \Psi_{p_{xO(1)}}$; $\pi_2^b = \Psi_{p_{yC}} + \Psi_{p_{yO(2)}}$

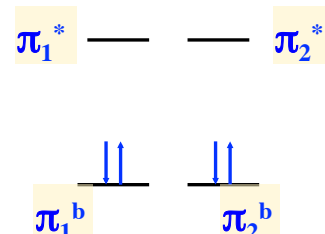
» $\pi_1^* = \Psi_{p_{xC}} - \Psi_{p_{xO(1)}}$; $\pi_2^* = \Psi_{p_{yC}} - \Psi_{p_{yO(2)}}$



orbitales del CO₂



(de: https://en.wikipedia.org/wiki/Valence_bond_theory)



– 4 electrones en OM's enlazantes

» $(\pi_1^b, \pi_2^b)^4$

– ¿OE?

(adaptada de: S. S. Zumdahl, S. A. Zumdahl, *Chemistry*, 7th ed, Houghton Mifflin Co, 2007)

17

• 2.- Dióxido de carbono, CO₂

3. Compuestos del carbono

■ 4) Obtención del CO₂

– **producto químico industrialmente muy importante**

» sólo en USA se utilizan más de $40 \cdot 10^6$ T/año,

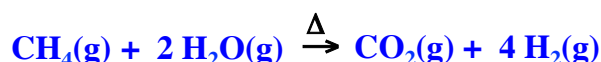
– se obtiene:

– a) **calcinación de caliza** $\text{CaCO}_3(\text{s}) \xrightarrow{\Delta} \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

– b) **como subproducto en muchos procesos industriales**

» síntesis de hidrógeno, obtención de cemento, obtención de metales por reducción de sus óxidos (con C o CO), ...

» p. ej. en la síntesis industrial de hidrógeno



– c) se genera: **proceso de respiración de los seres vivos**

» animales y plantas obtienen así energía (*)



(*) p. ej. carbohidratos, azúcares

18

• 2.- Dióxido de carbono, CO₂

3. Compuestos del carbono

■ 4) Obtención del CO₂

– d) se genera: en la fermentación de azúcares, la combustión completa de combustibles fósiles (carbón, gas natural, gasolina, ... → *cambio climático*)

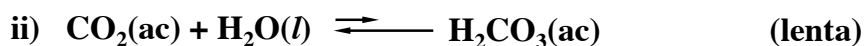
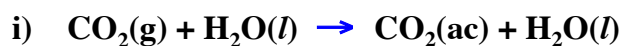
– *Obtención en el lab*

» añadir HCl(ac) al mármol troceado



■ 5) Propiedades ácido-base del CO₂

– óxido ácido, soluble en agua (~1,5 g/L, 25°C) ¿tipo de interacciones CO₂ ... H₂O?



– casi todo el CO₂ disuelto se encuentra como CO₂(ac)

» sólo un 0,37% se encuentra como H₂CO₃(ac)

19

1. Óxidos y oxoácidos de carbono

3. Compuestos del carbono

• 2.- Dióxido de carbono, CO₂

■ 5) Propiedades ácido-base del CO₂

– óxido ácido, soluble en agua

– reacciona con las bases fuertes → carbonatos



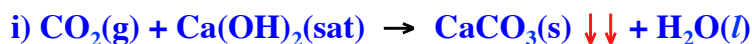
» en exceso de CO₂ → hidrogenocarbonatos



– ¿cómo se reconoce si un gas es CO₂?

» burbujear CO₂ en una disolución saturada de Ca(OH)₂ → ↓↓ pp blanco

» si se continúa pasando CO₂ → pp blanco se redisuelve



Solubilidad
g/100 g H₂O

K ₂ CO ₃	111,0	(0,803 moles)
KHCO ₃	36,2	(0,361 moles)
CaCO ₃	0,0006	
Ca(HCO ₃) ₂	~16,6	(no aislable)

(*) hidrogenocarbonatos alcalinotérreos(ac) → más solubles que sus carbonatos (en G-1 al revés)

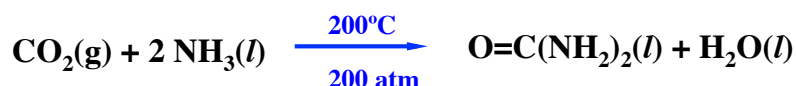
20

• 2.- Dióxido de carbono, CO₂

3. Compuestos del carbono

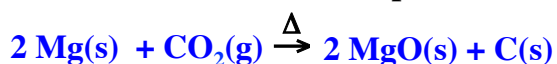
■ 6) Aplicaciones

- a) 50% se usa como refrigerante
- b) 25% para carbonatar bebidas refrescantes
- c) síntesis urea → fertilizante nitrogenado



– d) extinción de incendios

- » 1,5 veces más denso que el aire → *fluye como un líquido* hasta que las corrientes de aire lo mezclan con los gases atmosféricos
- » extintores contienen CO₂ presurizado
- » efectivo para incendios a nivel del suelo
- » menos efectivo en techos
- » no es efectivo en incendios provocados por metales (*)



(*) no aislaría al fuego del O₂ y además se genera combustible (partículas de C)

21

1. Oxidos y oxoácidos de carbono

3. Compuestos del carbono

• 2.- Dióxido de carbono, CO₂

■ 6) Aplicaciones

- e) como atmósfera protectora en almacenamiento de *granos* (cereales)
 - » millones de toneladas de grano se almacenan antes de su venta
 - » el grano puede ser atacado por insectos (p.e. escarabajo del moho)
 - » insecticidas clásicos (C₂H₄Br₂, CH₃Br, PH₃) → prohibidos o en eliminación
 - » dibromoetileno (*cancerígeno*), bromuro de metilo (*ataca capa ozono*)
 - » los insectos están desarrollando resistencia a la *fosfina* (tóxica)
 - » CO₂ parece sustituto adecuado → los insectos no pueden vivir en atmósfera de CO₂ y además una vez diluido con aire el CO₂ es inocuo
- f) otras aplicaciones
 - » gas propelente en aerosoles (nata de cocina)
 - » gas a presión para hinchar balsas y chalecos salvavidas

22

3. Compuestos del carbono

(de: J. McMurry, R.C. Fay, *Chemistry: Matter and Measurement*, 4th ed, Pearson, 2004)

1. Oxoácidos de carbono

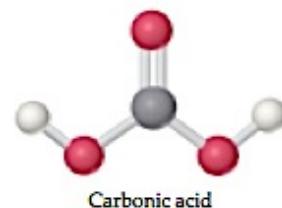
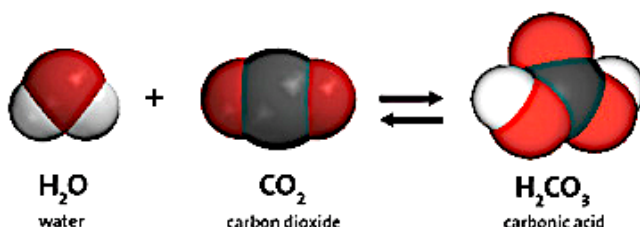
• 3.- Ácido carbónico, H_2CO_3

■ 1) Obtención del $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{s})$

- aislado recientemente a muy baja t° en ausencia de agua
- se puede sublimar pero difícil de estudiar en condiciones ambientales

■ 2) disolución acuosa, $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{ac})$

- $\text{CO}_2 \rightarrow$ soluble en agua, pero sólo 0,37% se encuentra como $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{ac})$



23

1. Óxidos y oxoácidos de carbono

• 3.- Ácido carbónico, H_2CO_3

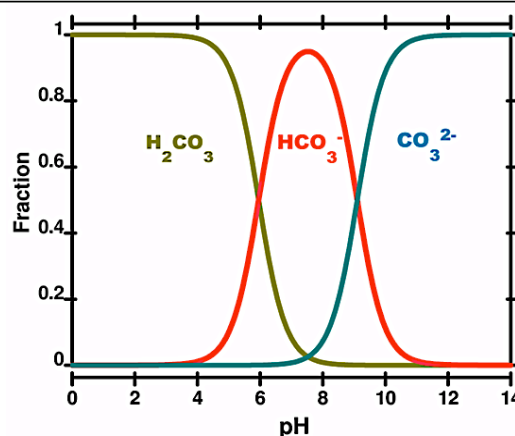
■ 2) disolución acuosa, $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{ac})$

- ácido diprótico ¿muy débil?

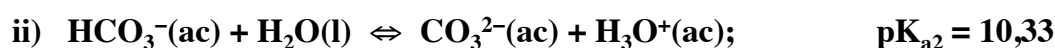
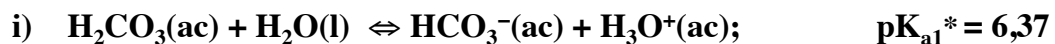
$$\gg \text{p}K_{a1}^* = 6,37 ; \text{p}K_{a2} = 10,33$$



$$K \approx 1,7 \cdot 10^{-3}$$



(de: https://skepticalscience.com/docs/OA_not_OK_Mackie_McGraw_Hunter.pdf)



- ácido del tipo $\text{OC}(\text{OH})_2$ ¿ $\text{p}K_{a1} = 6,37$? ¿es una constante aparente? (*)

» se está suponiendo que todo el $\text{CO}_2(\text{ac}) \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3(\text{ac})$

» si se tiene en cuenta el equilibrio $\text{CO}_2(\text{ac})/\text{H}_2\text{CO}_3(\text{ac})$, $K \approx 1,7 \cdot 10^{-3}$, entonces el verdadero valor de $K_{a1} \approx 2,5 \cdot 10^{-4}$ ($\text{p}K_{a1} \approx 3,6$)

» más de acuerdo con lo esperado para un ácido del tipo $\text{OC}(\text{OH})_2$

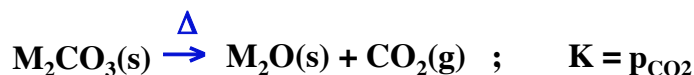
(*) $m [\text{O}=\text{C}(\text{OH})_2] = 1 \rightarrow \text{p}K_a(\text{predicho}) = 2 - 4 ; \quad K_{a1} = 4,27 \cdot 10^{-7} / 1,7 \cdot 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-4}$

24

2. Carbonatos

1.- Características generales de los carbonatos

- únicos carbonatos solubles → alcalinos (y amonio)
 - excepto Li_2CO_3
- carbonatos alcalinos, M_2CO_3 ,
 - compuestos termoquímicamente estables
 - funden sin descomponerse
- si se someten a tratamiento térmico vigoroso
 - se descomponen → óxido metálico y CO_2



- estabilidad → disminuye al aumentar el poder polarizante del catión
 - alcalinotérreos $\text{MCO}_3 \rightarrow$ se descomponen antes de fundir ($\uparrow \text{CO}_2$)
 - carbonatos de metales con $\text{EO} > 2 \rightarrow$ no son estables

temperatura necesaria para que la presión de CO_2 sea de 1 atmósfera

	MgCO_3	CaCO_3	SrCO_3	BaCO_3
temperatura (°C)	230	817	1258	1297

3. Compuestos del carbono

	Solubilidad g/100 mL	p.f. (°C)
Li_2CO_3	1,3	732
Na_2CO_3	30,7	856
K_2CO_3	111,0	899
Rb_2CO_3	223,0	837
Cs_2CO_3	261,0	
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	100,0	

25

2. Carbonato de sodio

3. Compuestos del carbono

- $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow$ 9º compuesto inorgánico (por cantidad consumida)

1.- ¿Cómo se obtiene?

- durante muchos años → proceso Solvay
 - se aísla NaHCO_3
 - calentar NaHCO_3 ($\sim 150^\circ\text{C}$): $2 \text{NaHCO}_3(\text{s}) \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- se prefiere extraerlo de depósitos subterráneos
 - problemas ambientales y costos asociados al proceso Solvay
- 70% de la producción aún procede del proceso Solvay (en desuso)
 - no se construyen nuevas plantas

2.- Extracción subterránea de Na_2CO_3

- más sencillo y barato que proceso Solvay
- a) grandes depósitos de trona en USA
 - Wyoming $\rightarrow \sim 4,5 \cdot 10^4$ MegaT
 - California $\rightarrow \sim 600$ MT

26

2. Carbonato de sodio

• 2.- Extracción subterránea de Na_2CO_3

■ b) ¿qué es el mineral *trona*?

- 90% *sesquicarbonato de sodio*
- $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 - » *sesqui* → *uno y medio*
 - » nº de iones sodio por unidad carbonato
- no es mezcla de ambos compuestos
- red cristalina contiene iones CO_3^{2-} y HCO_3^- alternados
 - » intercalados con Na^+ y moléculas de H_2O
 - » ¿en qué proporción? $\text{Na}_3(\text{HCO}_3)(\text{CO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 - » 3:1:1:2

■ c) ¿cómo se extrae?

- como en minería del carbón



mineral *trona*
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

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

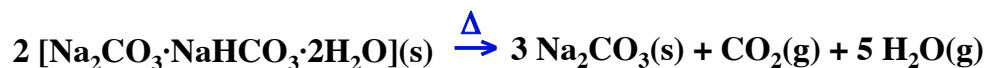
27

2. Carbonato de sodio

• 2.- Extracción subterránea de Na_2CO_3

■ c) ¿cómo se extrae?

- como en minería del carbón (galerías)
- a unos 400 m de profundidad
- se tritura y calienta en hornos rotatorios



- disolver con agua el Na_2CO_3
 - » filtrar impurezas insolubles
- evaporar a sequedad
 - » se obtiene el monohidrato $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- calentar en horno rotatorio



28

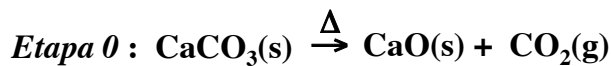
3. Compuestos del carbono

2. Carbonato de sodio

3. Compuestos del carbono

• 3.- Obtención por el proceso Solvay

- Ecuación global: $\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2 \text{NaCl}(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{CaCl}_2(\text{ac}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$
 - equilibrio desplazado a la izquierda ¿qué estrategia utilizaremos?
- ¿cómo forzamos la conversión? → procedimiento indirecto (varias etapas)



- *Etapa 1*: inyectar CO_2 a través de una disolución saturada de NaCl y NH_3
 - » salmuera amoniacal [¿por qué no se utiliza una base fuerte?(*)]
 - CO_2 reacciona con NH_3
 - » se forman iones HCO_3^- y NH_4^+
$$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{ac}) + \text{HCO}_3^-(\text{ac})$$
 - » ¿que iones existen en la disolución?
 - » Na^+ , NH_4^+ , Cl^- , HCO_3^- ,
 - ¿que sal cristaliza?

(*) evitar la formación de carbonato

29

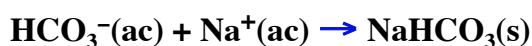
2. Carbonato de sodio

• 3.- Obtención por el proceso Solvay

■ *Etapa 1*:

- ¿que sal cristaliza?

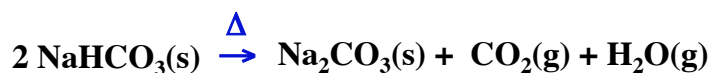
» la sal menos soluble → NaHCO_3



- separar NaHCO_3 por filtración

■ *Etapa 2*:

- calentar a 150°C el NaHCO_3

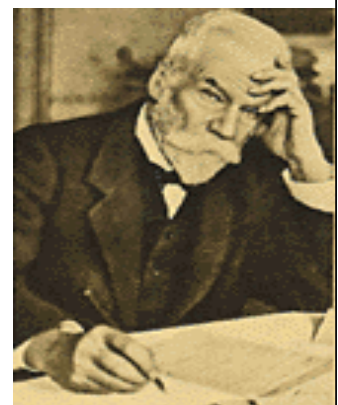


!!! reciclar el CO_2 !!!

- *Etapa 3*: ¿qué nos queda en el filtrado de la etapa 1? Cl^- , NH_4^+

- éxito comercial del proceso depende de la recuperación del NH_3

	Solubilidad g/100 g H_2O	
NaHCO_3	10,3	(0,122 moles)
NaCl	36,0	(0,615 moles)
NH_4HCO_3	24,8	(0,314 moles)
NH_4Cl	39,5	(0,74 moles)



Ernest Solvay
(1838-1922)

30

2. Carbonato de sodio

3. Compuestos del carbono

• 3.- Obtención por el proceso Solvay [Global: $\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2 \text{NaCl}(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{CaCl}_2(\text{ac}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$]

■ Etapa 3:

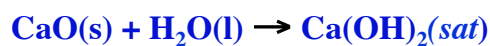
– éxito comercial del proceso depende de la recuperación del NH_3

– ¿cómo se recupera el NH_3 ?

» adicionando hidróxido de calcio



■ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y CO_2 utilizados en el proceso se obtienen a partir de CaCO_3

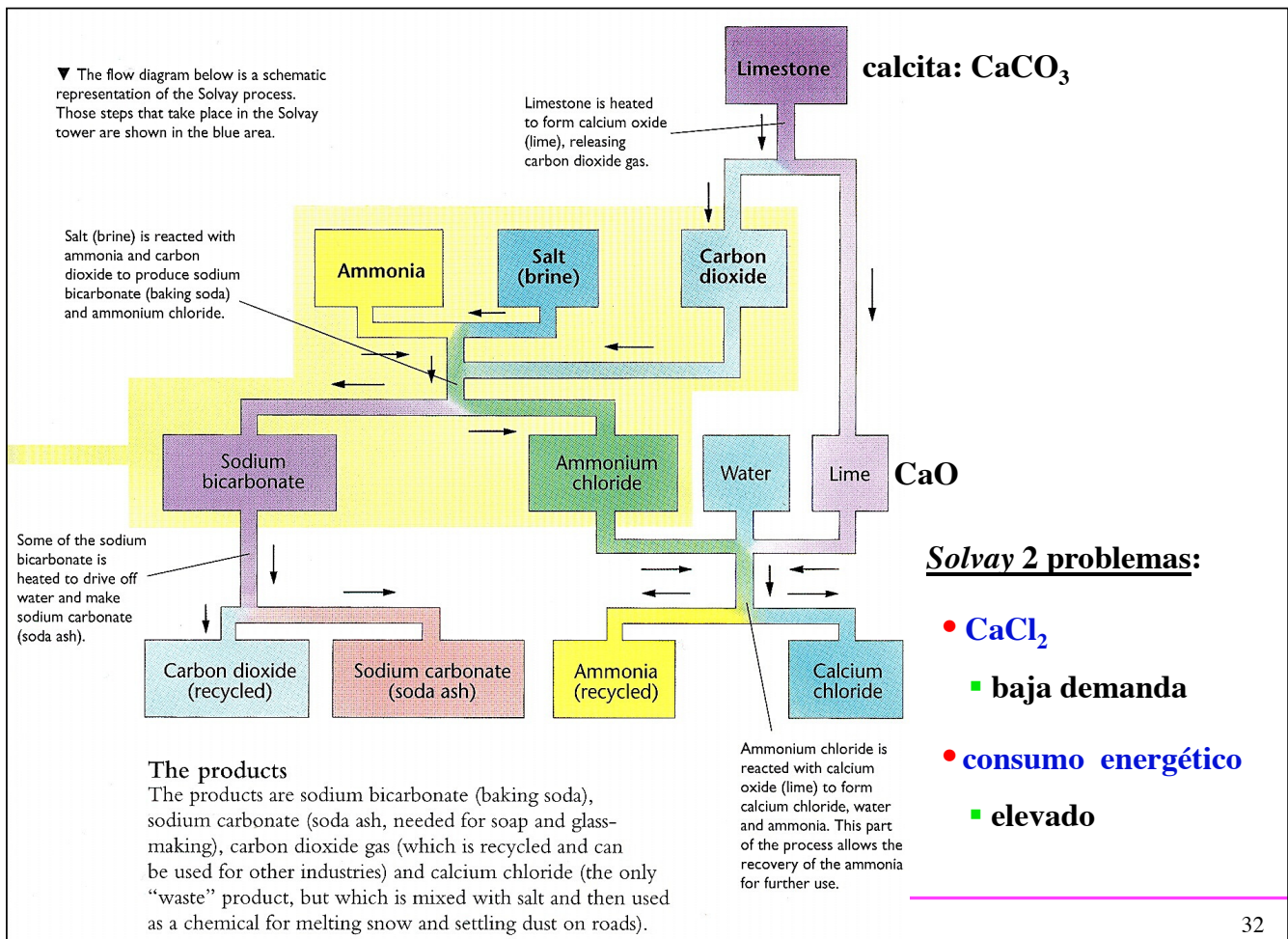


■ proceso Solvay utiliza eficientemente las materias primas involucradas en el proceso mediante el reciclado

– reactivos consumidos: NaCl y CaCO_3

– productos obtenidos: CaCl_2 (demanda muy baja) y $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$

31



32

3. Hidrogenocarbonato de sodio

3. Compuestos del carbono

- **únicos hidrogenocarbonatos sólidos → de alcalinos y de amonio(*)**

	Solubilidad (g/100g H ₂ O)
NaHCO ₃	10,3
KHCO ₃	36,2
RbHCO ₃	116,0
CsHCO ₃	209,0
- **excepto el Litio**
- **cationes poco polarizantes estabilizan aniones grandes con baja carga**
- **1.- Síntesis del NaHCO₃ → proceso Solvay (en desuso)**
 - **NaHCO₃ menos soluble que Na₂CO₃**
 - **se puede obtener pasando CO₂ por disolución saturada de Na₂CO₃**
$$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{sat}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{NaHCO}_3(\text{s})$$
- **2.- Aplicaciones NaHCO₃**
 - **a) disolución reguladora de pH**
 - **reacciona con ácidos y con bases (anfótero)**
 - **uso en piscinas para regular pH** (pK_{b2} = 7,63; pK_{a2} = 10,33)
 - » **pH se modifica fuertemente por adición de productos bactericidas**
 - **disolución acuosa NaHCO₃(ac), ¿ácida o básica?**

(*) hidrogenocarbonatos alcalinotérreos(ac) se descomponen al concentrarlos → M^{II}CO₃ + CO₂(g) + H₂O(l)

3. Hidrogenocarbonato de sodio

3. Compuestos del carbono

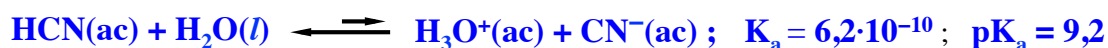
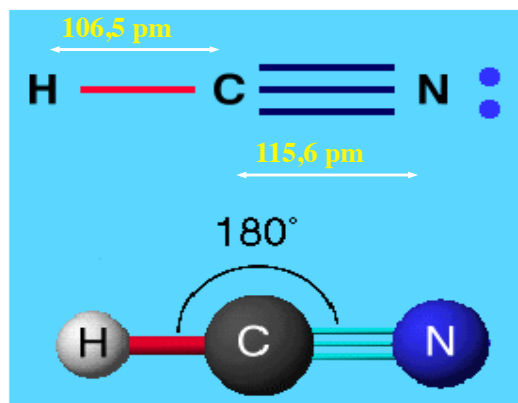
- **2.- Aplicaciones**
 - **b) extintor de incendios**
 - **principal componente extintor de incendios basado en polvo seco**
 - **NaHCO₃ en polvo ahoga las llamas**
 - **a 150°C se descompone generando**
$$2 \text{NaHCO}_3(\text{s}) \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$$
 - » **se originan dos gases que extinguen el fuego**
 - » **CO₂ y vapor de H₂O**
 - **c) industria alimentaria**
 - **en combinación con el Ca(H₂PO₄)₂ (levadura artificial)**
$$2 \text{NaHCO}_3(\text{s}) + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{s}) \rightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{s}) + \text{CaHPO}_4(\text{s}) + 2 \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$
 - **liberación de CO₂ → responsable de que suba la masa**

4. Compuestos con enlace C–N

3. Compuestos del carbono

• 1.- Cianuro de hidrógeno

- líquido (o gas) muy volátil,
 - p.f. = – 13,3 °C ; p.e. = 26°C
- inflamable y **extremadamente tóxico**
- elevada constante dieléctrica
- olor característico a almendras amargas
- líquido inestable → se polimeriza fácilmente
 - en ausencia de un estabilizador (como H₃PO₄) puede ser explosiva
- miscible con agua y con etanol (menos en éter)
- en disolución acuosa se comporta como un ácido muy débil:



(*) HCN(g) se desprende al acidificar los cianuros metálicos ¡¡peligro!!



35

• 1.- Cianuro de hidrógeno

3. Compuestos del carbono

▪ Obtención industrial de HCN

- producción mundial > 1 MT/año
- 2 procesos → se basan en la reacción directa entre CH₄ y NH₃
 - » en ambos procesos → rendimiento alto, ~ 90%

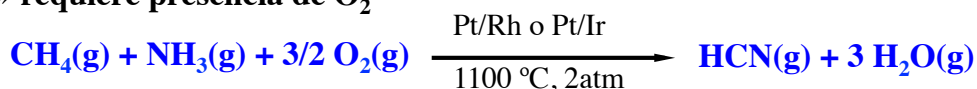
– i) proceso Degussa

» t^a ~ 1200°C y catalizador de Pt



– ii) proceso Andrusow

» requiere presencia de O₂



▪ aplicaciones:

- ~ 70% del HCN se utiliza en la producción de polímeros
 - » nylon, melamina, plásticos acrílicos
- ~ 15% se convierte en cianuro de sodio (para extracción de oro y plata)

36

4. Compuestos con enlace C–N

3. Compuestos del carbono

• 2.- Cianuro de sodio, NaCN

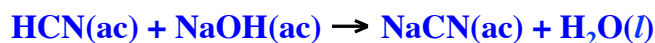
- cianuros de metales alcalinos → sólidos iónicos, extremadamente tóxicos

- se obtienen por neutralización directa de HCN

- MCN (M= Na, K, Rb) presentan estructura tipo NaCl

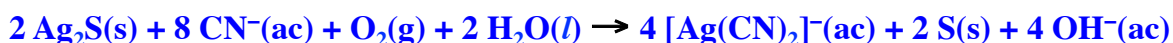
- NaCN(s) y KCN(s) → *deliquescentes*

- el más importante → NaCN

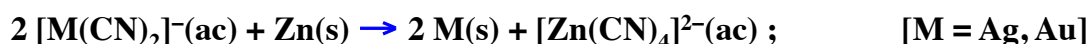


- NaCN(s) se obtiene por cristalización (*)

- NaCN se utiliza en la extracción de oro y plata ¿medio ácido/básico?



- posteriormente el metal se recupera mediante reducción con Zn



(*) solubilidad NaCN en 100 g H₂O = 58,2 g

37

4. Compuestos con enlace C–N

3. Compuestos del carbono

• 3.- Cianógeno, C₂N₂

- gas inflamable y muy tóxico

- p.f. = – 27,9 °C, p.e. = – 21,2 °C

- a) estructura → lineal

- b) reactividad (CN)₂

- térmicamente inestable → $\Delta H_f^\circ = +297 \text{ kJ/mol}$

- » pero ... cinéticamente bastante estable

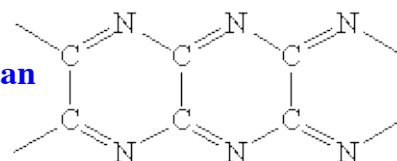
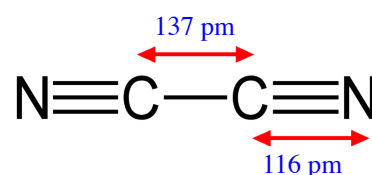
- » C₂N₂ puro se puede guardar durante largo tiempo

- » sin descomposición apreciable

- si se calienta a 300 – 500 °C trazas de impurezas facilitan su polimerización → paracianógeno (CN)_x

- » a 800 °C el polímero revierte a cianógeno

- » que por encima de 850°C se disocia → radicales •CN



38

4. Compuestos con enlace C–N

3. Compuestos del carbono

• 3.- Cianógeno, C₂N₂

■ b) reactividad (CN)₂

– bastante estable en medio acuoso

» se descompone lentamente → HCN, HNCO, (NH₂)₂CO (urea)
y NH₂–C(O)–C(O)NH₂ (oxamida)

– en medio básico se dismuta (analogía con halógenos)



■ c) síntesis industrial de C₂N₂

– oxidación directa en fase gas de HCN con O₂ (catalizador de plata)

– E°[(CN)₂/HCN] = 0,37 V → HCN(ac) fácilmente oxidable

» se puede obtener (CN)₂ por oxidación suave de CN[–] con Cu^{II} en medio acuoso



39

5. Tetrahaluros de Carbono

3. Compuestos del carbono

• 1.- Propiedades generales CX₄

■ ¿tipo de compuestos? ¿geometría?

– sustancias moleculares, moléculas tetraédricas, μ = 0

■ ¿p.f.'s y p.e.'s?

– intensidad fuerzas intermoleculares (London) aumenta con M_r

	p. f. (°C)	p. e. (°C)	ΔH _f ^o / ΔG _f ^o , (kJ·mol ^{–1})	estado de agregación a 25 °C
CF ₄	– 183,6	– 127,9	– 933 / – 888	gas incoloro
CCl ₄	– 22,8	76,7	– 135 / – 65	líquido incoloro, aceitoso
CBr ₄	90	189,5	+19 / +48	sólido amarillo pálido
CI ₄	171(desc)	---	---- / ----	sólido rojo brillante

• 2.- Tetracloruro de carbono, CCl₄

■ a) ¿Aplicaciones?

– excelente disolvente *apolar*, pero ...

– ... es **cancerígeno** → disolvente de último recurso

40

• 2.- Tetracloruro de carbono, CCl_4

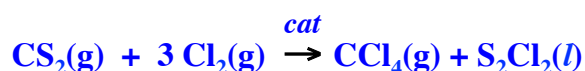
■ a) ¿Aplicaciones?

- excelente disolvente apolar, pero *cancerígeno*
- fue utilizado en extinción de incendios eléctricos (sala de ordenadores, cabinas aviones)
 - » al evaporarse se genera un gas → 5 veces más denso que el aire
 - » se aísla el fuego con un gas inerte, *pero con la llama ...*
 - » se genera un *gas venenoso*, COCl_2 , (cloruro de carbonilo, fosgeno)
- gas *invernadero* y potente *destructor de la capa de ozono*

■ **Conclusión:** *uso muy restringido, controlado por legislación ambiental*

■ b) Síntesis industrial

- *principal ruta sintética* → reacción de disulfuro de carbono con cloro
 - » catalizador → cloruro de hierro(III)

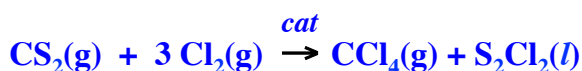


5. Tetrahaluros de carbono

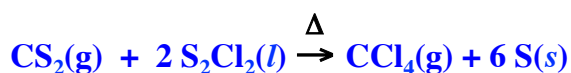
• 2.- Tetracloruro de carbono, CCl_4

■ b) Síntesis industrial

- *principal ruta sintética*



- se produce como subproducto dicloruro de diazufre, S_2Cl_2 ,
 - » que a mayor t° reacciona con CS_2 → más CCl_4

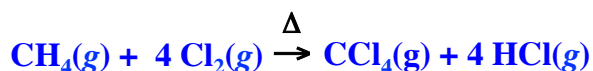


- » el azufre se recicla para producir CS_2

- **Reacción global:** $\text{CS}_2(\text{g}) + 2 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CCl}_4(\text{g}) + 2 \text{S}(\text{s})$

- *otra ruta sintética*

- » cloración del metano



• 0.- Definición y clasificación

- *carburos* → compuestos binarios de C con elementos menos electronegativos que C
 - (excepto hidrógeno)
 - los forman metales y muy pocos no metales como B y Si
- sólidos duros, con alto p.f.
- *clasificación por el tipo de enlace*
 - *iónicos (o salinos), de red covalente, metálicos*

• 1.- Carburos iónicos,

- los forman los metales menos electronegativos
 - alcalinos, alcalinotérreos (“Al, Be” componente covalente elevada)
- la mayoría de estos carburos iónicos contienen el anión dicarburo ($2-$), C_2^{2-}
 - C_2^{2-} también denominado acetiluro
 - Na_2C_2 , K_2C_2 y MC_2 (M = Mg, Ca, Sr, Ba)
- únicos carburos que presentan bastante reactividad química

43

• 1.- Carburos iónicos,

- reaccionan con el agua → ¿productos?
 - etino ($HC\equiv CH$, *acetileno*)
$$CaC_2(s) + 2 H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(susp) + C_2H_2(g) \quad (*) \text{ p. f. } (CaC_2) = 2300^\circ C$$
- antiguo método de obtención de acetileno (p.ej. lámpara mineros)
 - » actualmente se obtiene del petróleo
- Be_2C y Al_4C_3 (p. f. $\sim 2100^\circ C$)
 - aunque su fórmula sugiere existencia de iones C^{4-}
 - *pero...* no es probable que esté presente el anión C^{4-}
 - » el grado de covalencia del enlace debe ser remarcable
 - » ya que los cationes Be^{2+} y Al^{3+} presentan gran densidad de carga
 - no obstante ambos carburos reaccionan con el agua originando metano
 - » de acuerdo con lo esperado si estuviera presente el anión C^{4-}
$$Al_4C_3(s) + 12 H_2O(l) \rightarrow 4 Al(OH)_3(s) + 3 CH_4(g)$$

44

• 2.- Carburos con redes covalentes

- hay pocos carburos con *red covalente*

– ya que la mayoría de los no metales son más electronegativos que C

- más comunes → carburo de silicio (SiC) y carburo de boro (B₄C) [no metales con $\chi \sim \text{C}$]

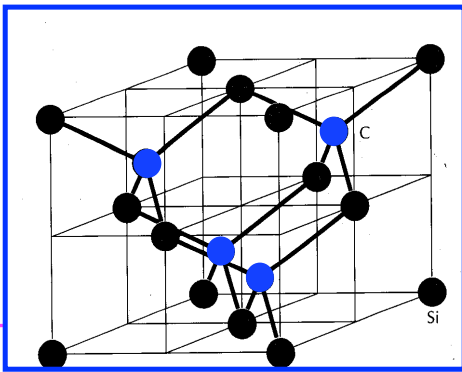
– ambos son duros y de elevado p.f.

- 1) *carburo de boro*, (fórmula empírica B₄C) (*ver Tema_5*)

– más adecuado representarlo como B₁₂C₃

» la estructura consta de icosaedros B₁₂ con átomos de carbono uniendo todos los icosaedros vecinales

– sustancia entre las más duras conocidas



– sus fibras → enorme resistencia a la tensión

» se usan en chalecos antibalas

- 2) *carburo de silicio*, SiC

– *estructura*

» deriva del diamante

» sustituir la mitad de los C por Si

45

6. Carburos

• 2.- Carburos con redes covalentes

- 2) *carburo de silicio*, SiC

– color verde brillante cuando está puro

– casi tan duro como el diamante (9,5 en la escala de Mohs)

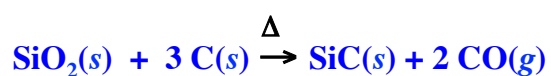
– utilizado como agente de esmerilado y pulido en aplicaciones metalúrgicas

– producto cerámico de gran importancia industrial

» se producen $\sim 7 \cdot 10^5$ T/año

– obtención en horno eléctrico tipo *Acheson*

» t^a 2300 °C, 18 horas para rendimiento óptimo



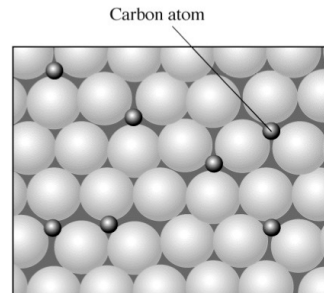
» gran consumo de energía eléctrica

46

6. Carburos

• 3.- Carburos metálicos

- ¿qué elementos los forman?
 - generalmente metales de transición
- átomos de C se insertan en la propia estructura del metal
- **requisitos** para formarse un carburo metálico
 - el metal debe presentar estructura de empaquetamiento compacto
 - radio metálico $> 130 \text{ pm}$
 - » para que los átomos de C puedan insertarse en huecos octaédricos
- también llamados *carburos intersticiales*
 - *pero ... intersticial no implica enlace débil*
 - » convertir C(s) en átomos de carbono aislados → proceso muy endotérmico
 - » que debe ser compensado con la formación de fuertes enlaces M–C
- si se llenan todos los huecos octaédricos la estequiometría será 1:1
 - TiC, WC (átomos metálicos adoptan estructura ccc)



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

6. Carburos

• 3.- Carburos metálicos

- propiedades
 - aspecto metálico y conducen la electricidad
 - » *conservan* la estructura cristalina del metal
 - p. f.'s elevados → $3000 - 4000^{\circ}\text{C}$
 - elevada dureza y gran resistencia al ataque químico
- algunos son tecnológicamente muy importantes → WC ($2 \cdot 10^4 \text{ T/año}$)
 - por su extremada dureza e inercia química
 - aplicación más importante → fabricación herramientas de corte

• 3.- Carburos metálicos

- carburos M_2C (V_2C , Nb_2C)
 - los átomos metálicos adoptan estructura hcp
 - 2 huecos octaédricos están *directamente enfrentados*
 - » uno por encima y otro por debajo de la capa de átomos metálicos
 - átomos de C sólo ocupan uno de cada 2 de estos huecos octaédricos
- metales de transición con $r_{\text{metálico}} < 130 \text{ pm}$ (Cr, Mn, Fe, Co, Ni)
 - forman carburos metálicos pero de estructura más complicada
 - sus redes metálicas se deforman
 - » mayor reactividad que los verdaderos intersticiales
 - » se hidrolizan en ácidos diluídos $\rightarrow H_2$ y mezcla de hidrocarburos
 - el más importante $\rightarrow Fe_3C$ *cementita*
 - » sus microcristales hacen que el acero al carbono sea más duro que el hierro puro

- 1.- Tetraóxido de dicarbono, C_2O_4
- 2.- Carbonia, CO_2 (con red covalente similar a la sílice)
 - obtenido a 80 GPa y 1800 K
 - estable a t^a ambiente pero la presión se ha de mantener $> 1 \text{ GPa}$

2. Sulfuros de carbono

- 1.- Disulfuro de carbono, CS_2
 - industrialmente importante
 - se producen más de 1MT/año
 - reactivo de partida para obtención de compuestos importantes
 - $S=C=S$
- 2.- Sulfuro de carbonilo, COS
 - $S=C=O$

3. Compuestos con enlace C–N

4. Otros compuestos del carbono

- 1.- ácido ciánico HO-CN , cianatos
 - el ácido no se puede preparar en estado puro
 - los cianatos de metales alcalinos son estables
 - se pueden obtener fácilmente por oxidación suave de disoluciones acuosas de cianuro
- 2.- ácido isociánico H-N=C=O , isocianatos
 - el ácido H-NCO se puede preparar por termolisis de urea
 - el monómero se trimeriza rápidamente a ácido cianúrico
 - si se calienta el trímero se regenera el monómero