



Ejercicios Tema 6: Carbono y Silicio

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

Ejercicios T-6: C, Si

1.- Escribe las siguientes reacciones químicas ajustadas:

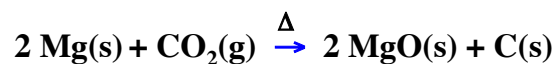
a) calentar carbonato de bario



b) carbonato de sodio(s) con ácido clorhídrico



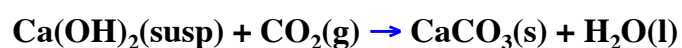
c) magnesio metálico con dióxido de carbono en caliente



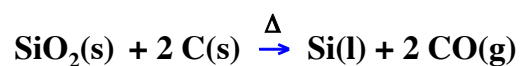
d) carburo de berilio(s) con $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$



e) pasar $\text{CO}_2(\text{g})$ por una disolución acuosa saturada de hidróxido de calcio



f) calentar dióxido de silicio (en exceso) con carbono



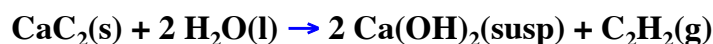
Ejercicios T-6: C, Si

1.- Escribe las siguientes reacciones químicas ajustadas:

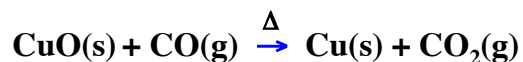
g) calentar hidrogenocarbonato de sodio a $\sim 150^\circ\text{C}$



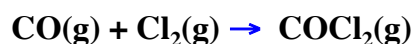
h) $\text{CaC}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow$



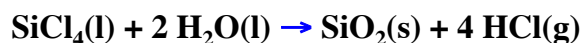
i) calentar óxido de cobre(II) con monóxido de carbono



j) monóxido de carbono con $\text{Cl}_2(\text{g})$



k) $\text{SiCl}_4(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow$



3

Ejercicios T-6: C, Si

2.- Se puede preparar el anión CO_2^- utilizando radiación UV. Escribe la estructura de Lewis de este anión, explica cuál es su geometría y compara el orden de enlace en CO_2^- con el del CO_2 .

• **Solución:** *Procedimiento 1*



■ $n_{\text{ev}} = 4 + 2 \cdot 6 + 1 = 17$; *ión-molécula impar*

– algún átomo se rodeará por un “octeto incompleto”

■ $n_{\text{e oct}} = 2 \cdot 8 + \text{“7”} = 23$;

■ $n_{\text{e comp}} = 23 - 17 = 6$;

■ $n_{\text{eO}} = 2 \cdot 2 = 4$

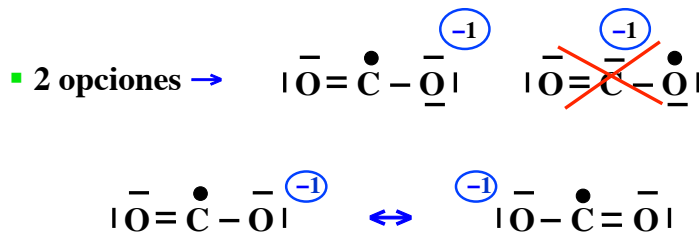
■ $n_{\text{e}\pi} = 6 - 4 = 2$

■ pares solitarios:

– $\text{N(PS)} = (17 - 6) / 2 = (10 + 1) / 2 = 5 + \text{“1/2”}$

• Angular ($> 120^\circ$)

■ $\text{OE} = 1,5$



4

Ejercicios T-6: C, Si

• Solución: Procedimiento 2



▪ $n_{\text{ev}} = 4 + 2 \cdot 6 + 1 = 17$; *ión-molécula impar*

▪ $n_{\text{elect } \sigma} = 2 \cdot 2 = 4$

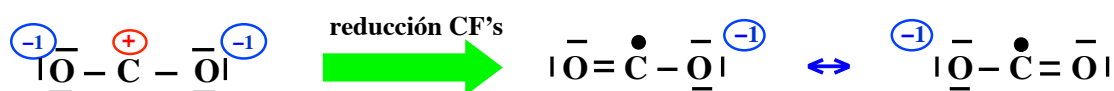
▪ completar octetos átomos terminales:

– $n_{\text{e ot}} = 2 \cdot 6 = 12$

▪ electrones para átomo central:

– $n_{\text{eatc}} = 17 - (12 + 4) = 1$

▪ CF's y su reducción:



• Angular ($> 120^\circ$)

▪ $\text{OE} = 1,5$

5

Ejercicios T-6: C, Si

3.- Escribe la estructura de Lewis del anión $\text{C}(\text{CN})_3^-$, explica cuál es su geometría y determina el orden de enlace C-C.

• Solución:



▪ $n_{\text{ev}} = 4 \cdot 4 + 3 \cdot 5 + 1 = 32$

▪ $n_{\text{ev}} = 24 - 12 = 12$

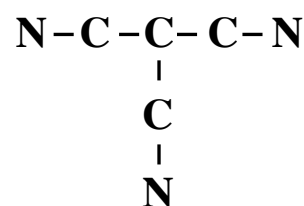
▪ $n_{\text{e oct}} = 7 \cdot 8 = 56$;

▪ pares solitarios:

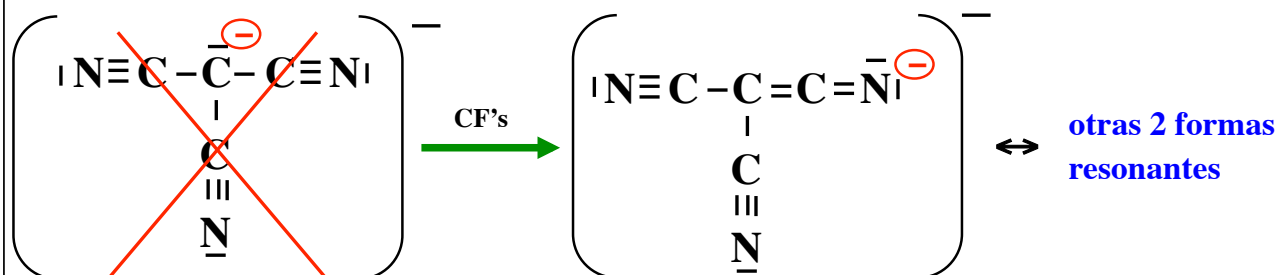
▪ $n_{\text{e comp}} = 56 - 32 = 24$;

– $\text{N(PS)} = (32 - 24) / 2 = 4$

▪ $n_{\text{e } \sigma} = 6 \cdot 2 = 12$



red enlaces sigma



triangular plana; ¿OE (CC)?

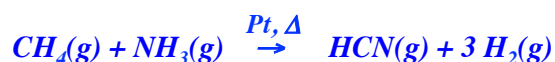
$\text{OE(CC)} = 1 + 1/3 = 1,33$

$\text{OE(CN)} = (3 + 3 + 2)/3 = 2,66$

6

Ejercicios T-6: C, Si

4.- En el proceso Degussa de obtención industrial de cianuro de hidrógeno se hace reaccionar metano con amoníaco a 1200–1300°C utilizando platino como catalizador:



Datos.- $\Delta H_f^\circ(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$: $\text{HCN}(\text{g}) = +135,1$; $\text{CH}_4(\text{g}) = -74,6$; $\text{NH}_3(\text{g}) = -45,9$;

$S^\circ(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$: $\text{H}_2(\text{g}) = +131,0$; $\text{HCN}(\text{g}) = +201,8$; $\text{CH}_4(\text{g}) = +186,3$; $\text{NH}_3(\text{g}) = +192,8$

- a) Calcula ΔH_r° , y realiza un análisis termoquímico de cuáles son las condiciones de P y T más adecuadas para la obtención de cianuro de hidrógeno.
- b) Calcula ΔS_r° y ΔG_r° para dicha reacción a 25°C y en el caso de que la reacción no sea espontánea, determina a partir de qué temperatura será espontánea. Después compara tus predicciones con las condiciones usadas en la industria química justificando las posibles diferencias.

• Solución:

■ a)

$$-\Delta H_r^\circ = 135,1 - [(-74,6) + (-45,9)] = +255,6 \text{ kJ}$$

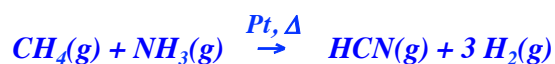
– proceso endotérmico y con aumento del n° de moles gaseosos → se favorecerá a alta T y baja P

– predicción termoquímica → T alta y P baja

7

Ejercicios T-6: C, Si

4.- En el proceso Degussa de obtención industrial de cianuro de hidrógeno:



Datos.- $\Delta H_f^\circ(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$: $\text{HCN}(\text{g}) = +135,1$; $\text{CH}_4(\text{g}) = -74,6$; $\text{NH}_3(\text{g}) = -45,9$;

$S^\circ(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$: $\text{H}_2(\text{g}) = +131,0$; $\text{HCN}(\text{g}) = +201,8$; $\text{CH}_4(\text{g}) = +186,3$; $\text{NH}_3(\text{g}) = +192,8$

- b) Calcula ΔS_r° y ΔG_r° para dicha reacción a 25°C y en el caso de que la reacción no sea espontánea, determina a partir de qué temperatura será espontánea. Después compara tus predicciones con las condiciones usadas en la industria química justificando las posibles diferencias.

• Solución:

■ b)

$$-\Delta S_r^\circ = 201,8 + 3 \cdot 131 - (186,3 + 192,8) = 594,8 - 379,1 = 215,7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$-\Delta G_r^\circ = 255,6 - 298 \cdot 0,2157 = +191,32 \text{ kJ}; \text{ no espontánea}$$

$$-\text{para } \Delta G_r^\circ = 0 \rightarrow T = \Delta H_r^\circ / \Delta S_r^\circ = 255,6 / 0,2157 = 1184,98 \text{ K} \cong 911,98^\circ\text{C}$$

– reacción espontánea → para T > 912 °C

– las predicciones son concordantes con las condiciones de trabajo de la industria, ya que la síntesis se realiza a alta temperatura y presión ambiental (la temperatura concreta viene impuesta por el catalizador)

8

Ejercicios T-6: C, Si

5.- Con referencia a la obtención industrial del silicio de grado metalúrgico (pureza 96–97%), responde a las cuestiones siguientes:

a) Escribe la reacción química ajustada correspondiente a la síntesis industrial del silicio

b) La reacción no es espontánea a temperatura ambiente. Sin hacer cálculos ¿cuál/es de los términos entálpico o entrópico favorecerá la espontaneidad de la reacción? y ¿cuál/es será desfavorable? justifica la respuesta

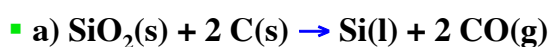
c) Realiza una estimación de la temperatura a partir de la cual la reacción será espontánea

Datos.- p. f. /p. e. (Si) = 1414/3265 °C; $\Delta H_f^\circ(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$: CO(g) = -111 ; SiO₂(s) = -911 ;

$S^\circ(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$: Si(s) = 19 ; C(s) = 6 ; SiO₂(s) = 41 ; CO(g) = 198

d) Para realiza una estimación más precisa de la temperatura a partir de la cual la reacción será espontánea ¿qué otros datos (ΔH_f° , S°) necesitarías?

• Solución:



■ b)

– el término entrópico es favorable, ya que en los productos hay 2 moles de gas, $\Delta S_r^\circ > 0$

– como la reacción *no es espontánea* a temperatura ambiente, necesariamente el término entálpico ha de ser desfavorable es decir $\Delta H_r^\circ > 0$, reacción endotérmica

9

Ejercicios T-6: C, Si

5.- Con referencia a la obtención industrial del silicio de grado metalúrgico (pureza 96–97%), responde a las cuestiones siguientes:

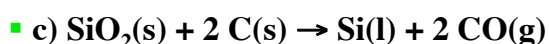
c) Realiza una estimación de la temperatura a partir de la cual la reacción será espontánea

Datos.- p. f. /p. e. (Si) = 1414/3265 °C; $\Delta H_f^\circ(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$: CO(g) = -111 ; SiO₂(s) = -911 ;

$S^\circ(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$: Si(s) = 19 ; C(s) = 6 ; SiO₂(s) = 41 ; CO(g) = 198

d) Para realiza una estimación más precisa de la temperatura a partir de la cual la reacción será espontánea ¿qué otros datos (ΔH_f° , S°) necesitarías?

• Solución:



– $\Delta H_r^\circ \cong 2 \cdot (-111) - (-911) = + 689 \text{ kJ}$

– $\Delta S_r^\circ \cong 2 \cdot 198 + 19 - (41 + 2 \cdot 6) = + 362 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

– para $\Delta G_r^\circ = 0 \rightarrow T = \Delta H_r^\circ / \Delta S_r^\circ = 689 / 0,362 = 1903,3 \text{ K} \quad t^\circ = 1630,2 \text{ °C}$

■ d)

– como la temperatura ha de ser mayor que 1631 °C, el Si se encontrará en estado fundido, por lo tanto se necesitarían datos de $\Delta H_f^\circ[\text{Si}(\text{l})]$ y la $S^\circ[\text{Si}(\text{l})]$

10

Ejercicios T-6: C, Si

6.- El silicio de grado metalúrgico (pureza 96–97%) se puede purificar mediante un proceso en dos etapas en la primera de las cuales, a unos 300°C, se obtiene triclorosilano, SiHCl₃, y en una segunda etapa, a partir del triclorosilano, se obtiene silicio purísimo.

Datos.- punto ebullición SiHCl₃ = 33 °C ; $\Delta H_f^\circ(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$: HCl(g) = –95,3 ; SiHCl₃(g) = –496,2 ; $S^\circ(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$: Si(s) = 19 ; HCl(g) = 187 ; SiHCl₃(g) = 313,7 ; H₂(g) = 130,7.

Teniendo en cuenta los datos que se indican, responde a las cuestiones siguientes:

a) Explica el proceso de purificación del silicio, vía la obtención del triclorosilano, escribiendo las 2 reacciones ajustadas que tienen lugar.

b) Calcula cuál es la temperatura mínima necesaria para que la transformación de triclorosilano en silicio sea espontánea.

• Solución:

- a) etapa 1) calentar Si impuro con HCl(g) a ~ 300°C



- separar ambos gases → el SiHCl₃ licúa a $t^a < 33^\circ\text{C}$
- guardar el H₂ para la etapa 2)
- destilar repetidamente el SiHCl₃ para eliminar impurezas menos volátiles, hasta que sea purísimo

Ejercicios T-6: C, Si

6.- El silicio de grado metalúrgico (pureza 96-97%) se puede purificar mediante un proceso en dos etapas en la primera de las cuales, a unos 300°C, se obtiene triclorosilano, SiHCl₃, y en una segunda etapa, a partir del triclorosilano, se obtiene silicio purísimo.

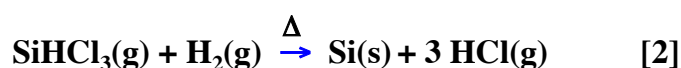
Datos.- punto ebullición SiHCl₃ = 33 °C ; $\Delta H_f^\circ(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$: HCl(g) = –95,3 ; SiHCl₃(g) = –496,2 ; $S^\circ(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$: Si(s) = 19 ; HCl(g) = 187 ; SiHCl₃(g) = 313,7 ; H₂(g) = 130,7.

Teniendo en cuenta los datos que se indican, responde a las cuestiones siguientes:

a) Explica el proceso de purificación del silicio, vía la obtención del triclorosilano, escribiendo las 2 reacciones ajustadas que tienen lugar.

b) Calcula cuál es la temperatura mínima necesaria para que la transformación de triclorosilano en silicio sea espontánea.

- a) etapa 2) calentar SiHCl₃ con H₂(g) a temperatura elevada [reacción inversa a la 1)]



- reciclar el HCl(g) a la etapa 1)

- b) $\Delta H_r^\circ = 3(-95,3) - (-496,2) = +210,3 \text{ kJ}$

$$-\Delta S_r^\circ = 19 + 3 \cdot 187 - (130,7 + 313,7) = 580 - 444,4 = 135,6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$-\text{para } \Delta G_r^\circ = 0 \rightarrow T = \Delta H_r^\circ / \Delta S_r^\circ = 210,3 / 0,1356 = 1550,88 \text{ K} \quad t^a > 1277,9^\circ\text{C}$$

Ejercicios T-6: C, Si

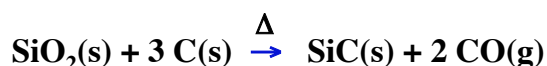
7.- Escribe la reacción química ajustada correspondiente a la síntesis industrial del carburo de silicio y responde a las cuestiones siguientes:

- a) la reacción no es espontánea a temperatura ambiente ¿cuál de los términos entálpico o entrópico favorecerá la espontaneidad de la reacción?
- b) determina los valores de ΔH_r° y ΔS_r° para confirmar tu deducción
- c) realiza una estimación de la temperatura a partir de la cual la reacción será espontánea
- d) calcula el valor de ΔG_r° a 2000 °C

Datos.- ΔH_f° (kJ·mol⁻¹): SiO₂(s) = -911 ; SiC(s) = -65 ; CO(g) = -111;

S° (J·mol⁻¹·K⁻¹): SiO₂(s) = 41 ; SiC(s) = 17 ; CO(g) = 198 ; C(s) = 6.

• Solución:



- a) $\Delta S_r^\circ > 0$, la variación de entropía favorece la espontaneidad del proceso
 - y ... como el proceso no es espontáneo a TPAE → debe ser endotérmico, $\Delta H_r^\circ > 0$
- b)
 - $\Delta H_r^\circ = -65 + 2 \cdot (-111) - (-911) = -287 + 911 = +624 \text{ kJ}$
 - $\Delta S_r^\circ = 17 + 2 \cdot 198 - (41 + 3 \cdot 6) = 413 - 59 = +354 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

13

Ejercicios T-6: C, Si

7.- Escribe la reacción química ajustada correspondiente a la síntesis industrial del carburo de silicio y responde a las cuestiones siguientes:

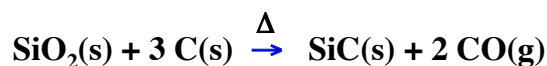
.....

- c) realiza una estimación de la temperatura a partir de la cual la reacción será espontánea
- d) calcula el valor de ΔG_r° a 2000 °C

Datos.- ΔH_f° (kJ·mol⁻¹): SiO₂(s) = -911 ; SiC(s) = -65 ; CO(g) = -111;

S° (J·mol⁻¹·K⁻¹): SiO₂(s) = 41 ; SiC(s) = 17 ; CO(g) = 198 ; C(s) = 6.

• Solución:



- c) para $\Delta G_r^\circ = 0 \rightarrow T = \Delta H_r^\circ / \Delta S_r^\circ = 624 / 0,354 = 1762,7 \text{ K} \equiv 1489,7 \text{ °C}$
 - reacción espontánea → para $T > 1489,7 \text{ °C}$
 - (proceso industrial trabaja a $t^a \geq 2000 \text{ °C}$)
- d) $\Delta G_r^\circ(2000 \text{ °C}) = 624 - 2273 \cdot (354 \cdot 10^{-3}) = 624 - 804,64 = -180,64 \text{ kJ}$; espontánea

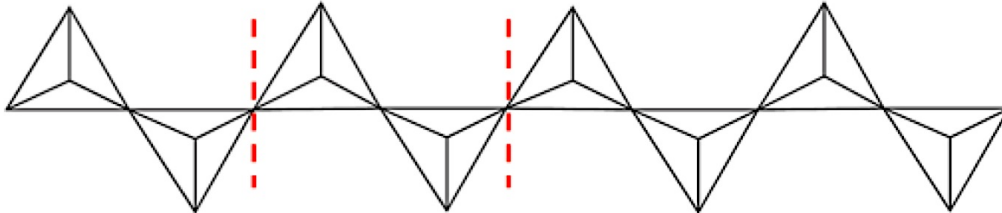
14

Ejercicios T-6: C, Si

8.- Los minerales de la familia de los piroxenos son silicatos con cadenas simples. Explica cómo están unidos los grupos SiO_4^{4-} entre sí y cuál es la “fórmula empírica” de la red aniónica de silicato.

• Solución:

- cada tetraedro $\{\text{SiO}_4\}$ comparte dos vértices formando una *cadena infinita*



– ¿relación Si:O? 2 : 6 → aniones lineales $[\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}]_\infty$

15

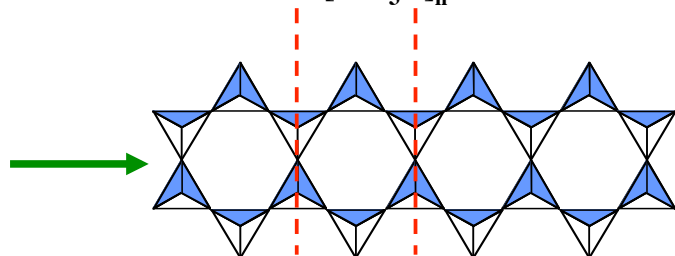
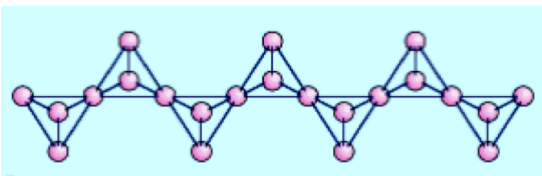
Ejercicios T-6: C, Si

9.- La crocidolita (asbesto azul), $\text{Na}_2\text{Fe}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$, es un silicato mineral con cadenas dobles o cintas que pertenece a la familia de los anfíboles y cuya manipulación supone un grave riesgo para la salud. a) Describe como se encuentran unidos los grupos silicato SiO_4^{4-} entre sí y cuál es la “fórmula empírica” de la red de silicato. b) Determina cuantos iones hierro deben tener carga 2+ y cuántos carga +3.

• Solución:

- a) $\text{Na}_2\text{Fe}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$

- formación de enlaces transversales entre dos cadenas $[\text{SiO}_3^{2-}]_n$ formando una *cadena doble infinita*



relación Si:O = 4:11 → aniones lineales $[\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}]_n$

- los cationes Na^+ , Fe^{2+} y Fe^{3+} unen estas bandas
- los cationes ocupan las posiciones de coordinación determinadas por oxígenos de la banda y oxígenos–OH adicionales

16

Ejercicios T-6: C, Si

9.- La crocidolita (asbesto azul), $\text{Na}_2\text{Fe}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$, es un silicato mineral con cadenas dobles o cintas que

b) Determina cuantos iones hierro deben tener carga 2+ y cuántos carga +3.

• Solución:

• b) $\text{Na}_2\text{Fe}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$ ¿ Fe^{3+} vs. Fe^{2+} ?

■ balance de cargas $\rightarrow \Sigma (\text{cargas} + \text{y} -) = 0$; $\text{Na}_2\text{Fe}_x^{\text{II}}\text{Fe}_{5-x}^{\text{III}}(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$

■ $2 \cdot (+1) + x \cdot (+2) + (5-x) \cdot (+3) + 8 \cdot (+4) + 22 \cdot (-2) + 2 \cdot (-1) = 0$

■ $2 + 2x + 15 - 3x + 32 - 44 - 2 = 0$; $49 - 46 = x$

■ $x = 3$

■ $3 \text{ Fe}^{\text{II}} \text{ y } 2 \text{ Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Na}_2\text{Fe}_3^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$

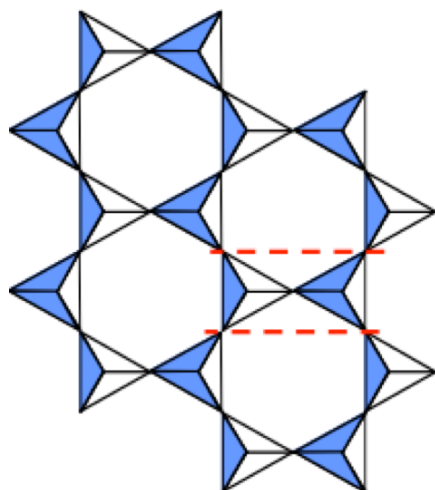
17

Ejercicios T-6: C, Si

10.- El mineral crisotilo, también conocido como asbesto blanco, es un silicato laminar. Explica cómo se encuentran unidos los grupos silicato SiO_4^{4-} entre sí, cuál es la composición Si:O y cuál es la "fórmula empírica" de la red de silicato.

• Solución:

■ las bandas o cintas de tetraedros se unen formando una lámina donde todos los tetraedros comparten los tres vértices



– composición Si:O = 2:5

– por cada tetraedro hay 1 Si, 1 O sin compartir y 3 O compartidos

» $\text{SiOO}_{3/2} \rightarrow \text{SiO}_{5/2} \rightarrow [\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$

– fórmula empírica $\rightarrow [\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}_n$

18

Ejercicios T-6: C, Si

11.- El agua de una zeolita se elimina por calentamiento intenso. El proceso de absorción de agua por una zeolita anhidra, ¿es exotérmico o endotérmico ?

• **Solución:**

- como la deshidratación de la zeolita es endotérmica, el proceso contrario de absorción de agua será exotérmico