

**materia**

**Química Inorgánica**

**unidade didáctica 7**

# **Elementos do Grupo 14**

**Javier Martínez Rodríguez**

Departamento de Química Inorgánica  
Facultade de Ciencias



VICERREITORÍA DE ESTUDANTES,  
CULTURA E FORMACIÓN CONTINUA





unidade didáctica 7

## Elementos do Grupo 14

**Javier Martínez Rodríguez**

Departamento de Química Inorgánica  
Facultade de Ciencias



© Universidade de Santiago de Compostela, 2013



Esta obra atópase baixo unha licenza Creative Commons BY-NC-SA 3.0. Calquera forma de reprodución, distribución, comunicación pública ou transformación desta obra non incluída na licenza Creative Commons BY-NC-SA 3.0 só pode ser realizada coa autorización expresa dos titulares, salvo excepción prevista pola lei. Pode acceder Vde. ao texto completo da licenza nesta ligazón: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/es/legalcode.g>

**Deseño**  
**Unidixital**  
**Servizo de Edición Dixital**  
**da Universidade de Santiago de Compostela**

**Edita**  
**Vicerreitoría de Estudantes,**  
**Cultura e Formación Continua**  
**da Universidade de Santiago de Compostela**  
**Servizo de Publicacións**  
**da Universidade de Santiago de Compostela**

**Imprime**  
**Unidixital**  
**Dep. Legal: C 265-2013**  
**ISBN 978-84-9887-997-1**

**MATERIA: Química Inorgánica**

**TITULACIÓN: Licenciatura en Ciencia e Tecnoloxía dos Alimentos**

**PROGRAMA XERAL DO CURSO**

Localización da presente unidade didáctica

### **Bloque I. Teórico**

**Unidade I. Estrutura atómica e periodicidade.**

**Unidade II. Enlace químico. Enlace iónico. Enlace covalente. Enlace metálico.**

**Unidade III. Hidróxeno.**

**Unidade IV. Elementos do Grupo 17.**

**Unidade V. Elementos do Grupo 16.**

**Unidade VI. Elementos do Grupo 15.**

**Unidade VII. Elementos do Grupo 14.**

Carbono e silicio.

Hidruros.

Haluros.

Óxidos.

Oxoácidos e oxosales.

**Unidade VIII. Elementos do Grupo 13.**

**Unidade IX. Elementos Alcalinos.**

**Unidade X. Elementos Alcalinos-Térreos.**

**Unidade XI. Química de Coordinación e bioinorgánica.**

### **Bloque II. Experimental**

**Unidade XII. Síntese e caracterización de compostos inorgánicos: Sal de Mohr.**

**Unidade XIII. Reciclaxe de residuos de plantas conserveiras: determinación do carbonato de calcio en cunchas de mexillóns.**

**[branca / ou segue o programa xeral do curso]**

## ÍNDICE

---

<b>Presentación</b> .....	7
<b>Os obxectivos</b> .....	7
<b>Os principios metodolóxicos</b> .....	8
<b>Os contidos básicos</b> .....	8
1. Elementos do Grupo 14 .....	8
1.1. Propiedades atómicas e de enlace .....	9
1.2. Posibles formas de actuación destes elementos .....	9
1.3. Estado elemental .....	12
1.4. Propiedades físicas .....	15
1.5. Reactividade.....	15
1.6. Estado natural, obtención e principais aplicacións .....	16
2. Principais compostos do Grupo 14 .....	17
2.1. Hidruros.....	17
2.2. Haluros.....	18
2.3. Óxidos.....	18
2.3.1. Monóxido de carbono, CO .....	18
2.3.2. Dióxido de carbono, CO <sub>2</sub> .....	19
2.3.3. Dióxido de silicio, SiO <sub>2</sub> .....	20
2.3.4. Óxidos de xermanio, estaño e chumbo.....	21
2.4. Oxoácidos e oxoanións dos elementos do Grupo 14 .....	21
2.4.1. Ácido carbónico e carbonatos .....	21
2.4.2. Ácido silícico e silicatos .....	23
2.4.3. Siliconas .....	26
<b>Avaliación da unidade didáctica</b> .....	27
<b>Anexo</b> .....	28
<b>Bibliografía</b> .....	29



## **PRESENTACIÓN**

---

A presente unidade didáctica está dedicada aos elementos do grupo 14 da táboa periódica e os seus compostos. Céntrase no carbono e o silicio e nos seus compostos: hidruros, haluros, óxidos, oxoácidos e oxosales.

Estes temas abórdanse despois de facer un repaso do que é a estrutura atómica, a táboa periódica e as súas propiedades, e os distintos tipos de enlace químico que axudarán a comprender mellor o comportamento destes elementos e reactividade destes e dos seus compostos.

A unidade didáctica está deseñada para ser desenvolvida nunhas 4 horas de docencia presencial.

## **OS OBXECTIVOS**

---

### **A. Xerais da materia**

- Familiarizarse cos conceptos fundamentais de Química Inorgánica.
- Conseguir a formación básica nesta disciplina, que os axude a enfrontarse ao resto das materias da titulación e, posteriormente, no desenvolvemento da súa actividade profesional.
- Relacionar estes coñecementos directamente cos máis importantes procesos industriais.
- Comprender o comportamento químico dos compostos inorgánicos máis representativos, relacionando as súas propiedades coa súa estrutura e enlace
- Introducirse no coñecemento dalgunhas das técnicas máis habituais no laboratorio químico.
- Desenvolver o espírito crítico.

### **B. Específicos da unidade didáctica VII**

Búscase que ao rematar a unidade didáctica o alumno sexa capaz de:

- Familiarizarse cos conceptos fundamentais de Química Inorgánica.
- Conseguir a formación básica nesta disciplina, que os axude a enfrontarse ao resto das materias da titulación e, posteriormente, no desenvolvemento da súa actividade profesional.
- Coñecer como se encontran na natureza os elementos do grupo 14 e dos seus principais compostos, así como a súa obtención e aplicacións.
- Comprender o comportamento químico dos elementos do grupo 14, e dos seus compostos inorgánicos máis representativos, relacionando as súas propiedades coa súa estrutura e enlace.

## **OS PRINCIPIOS METODOLÓXICOS**

---

A metodoloxía que se levará a cabo nesta unidade didáctica prevista para ser desenvolvida en 4 horas lectivas basearase fundamentalmente nas seguintes actividades:

*Clases expositivas* (3 horas): clases teóricas dirixidas a todo o alumnado/a matriculado nesta materia. Nestas clases o profesor presentará, coa axuda de medios audiovisuais (presentacións multimedia) e do encerado, os contidos que se detallan na seguinte sección desta unidade didáctica. A explicación de cada concepto teórico irá acompañada dos exemplos que axuden ao alumno a asimilalo e, posteriormente, a realizar os exercicios propostos de xeito totalmente autónomo. Para tentar comprobar a correcta asimilación dos distintos conceptos da materia por parte dos/as alumnos/as as explicacións irán constantemente acompañadas de pequenas preguntas.

*Clases interactivas* (1 hora): clases dirixidas os/as alumnos/as nas que o docente, ou calquera alumno orientado polo docente, realizará ou desenvolverá algúns dos exercicios ou cuestións previamente propostos nas clases expositivas e/ou recollidos nun boletín de exercicios relacionados coa materia impartida. O alumno coñecerá, con antelación suficiente, o grupo de exercicios do boletín que se vai tratar en cada seminario e deberá abordalos antes de que se fagan na clase. Deste xeito, nos seminarios trataranse, especialmente, aqueles problemas e cuestións que presentan unha maior dificultade para o alumnado.

*Tutorías*: Levaranse a cabo tutorías personalizadas ou en pequenos grupos para resolver cuestións e problemas individuais xurdidos durante o proceso de aprendizaxe.

## **OS CONTIDOS BÁSICOS**

---

### **1. Elementos do Grupo 14**

Este grupo constitúeno o carbono, silicio, xermanio, estaño e chumbo. E, aínda que os dous últimos son metais, boa parte da súa química correlaciónase facilmente coa dos non metais do grupo, polo que algo falaremos aquí deles; sen prexuízo de comentar outros aspectos da súa química na Química Inorgánica II.

## 1.1. Propiedades atómicas e de enlace

Na seguinte táboa amosaranse o valor da electronegatividade, dos potenciais de ionización e da afinidade electrónica dos elementos deste grupo 14.

	C	Se	Ge	Sn	Pb
$\chi_P$	2.5	1.9	2.0	2.0	2.3
$I_1, \text{kJmol}^{-1}$	1086	786	760	707	715
$I_2, \text{kJmol}^{-1}$	2360	1575	1540	1415	1450
$I_3, \text{kJmol}^{-1}$	4620	3220	3310	2950	3090
$I_4, \text{kJmol}^{-1}$	6220	4350	4420	3930	4080
$Ea_1, \text{kJmol}^{-1}$	122	134	120	121	110

A configuración electrónica da capa de valencia dos elementos deste grupo é de tipo  $ns^2, p^{1+1}$ .

De novo, o elemento cabeza de grupo presenta particularidades con respecto aos demais:

- Menor expansión da súa nube electrónica**, que dará lugar a enlaces covalentes máis eficaces.
- Imposibilidade de ampliar o octeto**, xa que a súa capa de valencia é de  $n=2$ .
- Maior electronegatividade**; aínda que a diferenza co resto dos elementos do seu grupo é menor que a que nos atopabamos nos grupos 15, 16 e 17.

## 1.2. Posibles formas de actuacións destes elementos

Poderán actuar das seguintes 3 formas que se describen a continuación:

### a) Como catións en sales iónicas:

Non se coñece ningún sal no que estes elementos actúen como catións  $EI^{4+}$ ; e só algúns derivados de Sn e Pb II poden considerarse como sales dos catións  $EI^{2+}$ . E aínda así, o carácter covalente destes sales é acusado.

De novo, **a razón atópase máis no pequeno tamaño dos ións e a elevada electronegatividade** dos átomos que nos valores das súas enerxías de ionización.

Dos sales de chumbo e estaño falarase na materia de Química Inorgánica II.

En calquera caso, resulta moi interesante analizar as sucesivas enerxías de ionización dos átomos deste grupo, xa que evidencian moi

claramente a singularidade do elemento do 6º período, neste caso o chumbo, que é a base electrónica do “**efecto do par inerte**”:

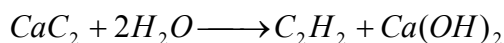
Pódese observar claramente unha lixeira estabilización dos orbitais p do chumbo respecto dos do estaño; pero, sobre todo, unha estabilización bastante maior dos orbitais 6s, máis penetrantes que os p, polo que o par s se atopa, en xeral, apartado do enlace neste elemento.

### **b) Como anións en compostos salinos:**

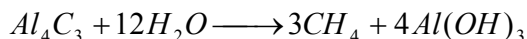
Tampouco este é o comportamento habitual dentro do grupo.

Aínda que hai compostos aos que chamamos carburos ou siliciuros, as características destes concordan máis co que cabe esperar dun enlace de tipo metálico que iónico.

No caso concreto do carbono, coñécense algúns sales verdadeiros de polianións,  $EI_n^{X-}$ , como o “carburo cálcico”,  $CaC_2$ , que é un acetiluro, sal do  $C_2^{2-}$ , formalmente derivado do acetileno e que hidroliza producindo este hidrocarburo:



Aínda que tamén se coñecen carburos que hidrolizan dando lugar a metano, como:



o que podería facernos pensar nun sal de  $C^{4-}$ ; **as súas propiedades non son salinas.**

### **c) Formación de enlaces covalentes:**

Este é, precisamente, o modo de actuar habitual para os elementos deste grupo, coa excepción do estaño e chumbo que, como dixemos, tamén dan lugar a sales no seu estado de oxidación II.

#### ***j) Compartición dos electróns desapareados da capa de valencia:***

En principio, cabería esperar que, tendo dous electróns desapareados, comportásemos como dicovalentes; pero non é este o caso: a práctica totalidade dos compostos derivan da **tetracovalencia**, xa que a diferenza de enerxía entre os orbitais s e p é relativamente pequena; máis pequena, por suposto, que nos grupos que estivemos vendo, xa que o incremento da carga nuclear efectiva ao movernos de esquerda a dereita na táboa periódica déixase sentir máis sobre os electróns s, máis penetrantes que os p.

Como noutros casos de policovalencia, cabe preguntarnos se estes elementos preferirán formar enlaces sinxelas ou múltiples.

De novo, a resposta depende do tamaño dos átomos: múltiples se este é pequeno, sinxelos, se é grande.

De maneira que **a formación de enlaces múltiples queda limitada case exclusivamente ao carbono**; e só cando se atope fronte a átomos pequenos, como O ou N.

Este elemento mesmo é algo grande para que sexan favorables os enlaces múltiples consigo mesmo:  $2D_{C-C} \approx 700 \text{kJmol}^{-1}$  fronte a  $D_{C=C} 670 \text{kJmol}^{-1}$ .

De maneira que, aínda que se coñecen numerosísimos compostos con enlaces dobres, e mesmo triplas, C-C, todos eles son termodinamicamente inestables fronte aos que posúen enlaces sinxelas C-C, tal como verán vostedes na materia de Química Orgánica.

Tamén se coñece algún caso do silicio formando dobre enlace; pero este tipo de especies son extraordinariamente inestables.

**ii) Emprego dos pares de electróns de "non enlace" da capa de valencia:**

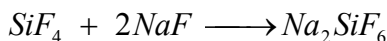
Como estes elementos non posúen máis que 4 electróns de valencia, non habemos de ter en conta os posibles efectos de pares de non enlace, xa que non os hai.

**iii) Emprego dos orbitais d de enerxía adecuada na formación da enlace (Hipervalencia):**

**Os orbitais d vacantes poden aceptar pares de electróns comportándose como ácidos de Lewis.**

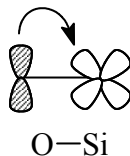
**Non é posible ampliar a covalencia por promoción de electróns;** pero si formar enlaces adicionais, comportándose como ácidos de Lewis fronte a outros átomos que dispoñan de pares de non enlace.

Por exemplo,



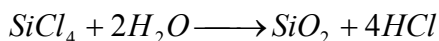
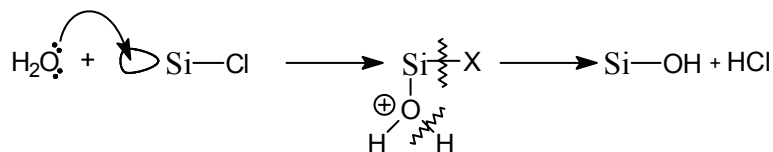
no que o silicio se atopa unido covalentemente a seis átomos de flúor.

Estes orbitais d vacantes poden empregarse tamén **para fortalecer o enlace sinxelo** con átomos que dispoñan de electróns de non enlace. Por exemplo, mentres que  $D_{C-O} = 336 \text{kJmol}^{-1}$ ,  $D_{Si-O} = 368 \text{kJmol}^{-1}$ , a pesar de que os orbitais de valencia do carbono son máis densos; pero o silicio permite certo carácter de dobre enlace por doazón  $p\pi \rightarrow d\pi$  dos pares de non enlace do osíxeno.



A dispoñibilidade deses orbitais d baleiros e de baixa enerxía permite aos compostos dos elementos que os posúen vías de reacción prohibidas aos derivados dos cabezas de grupo.

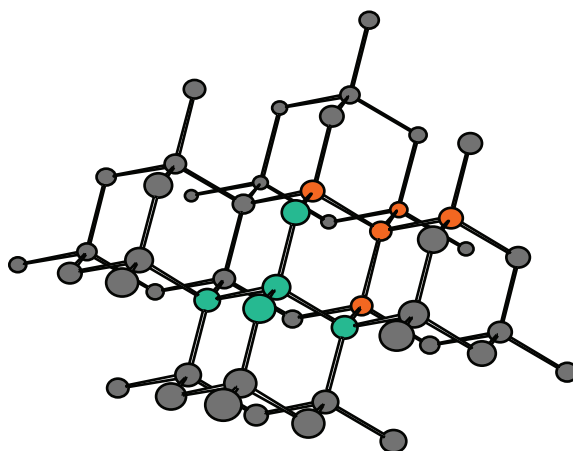
Así, mentres que  $\text{CCl}_4$  se hidroliza a unha velocidade case inapreciable, a pesar de que tal reacción é termodinamicamente favorable, o  $\text{SiCl}_4$  se hidroliza de inmediato, xa que pode aceptar un par de electróns da auga, formando unha especie intermedia pentacoordinada, sen necesidade de recorrer á rotura previa dos que xa existían, especie que evoluciona aos produtos de hidrólise, nun mecanismo concertado tipo  $\text{S}_{\text{N}}2$ .



Precisamente, a carencia de orbitais d baleiros de baixa enerxía e de pares de electróns de non enlace son dous dos factores que contribúen á baixa reactividade dos compostos do carbono, contribuindo ao seu carácter particular dentro do Sistema Periódico.

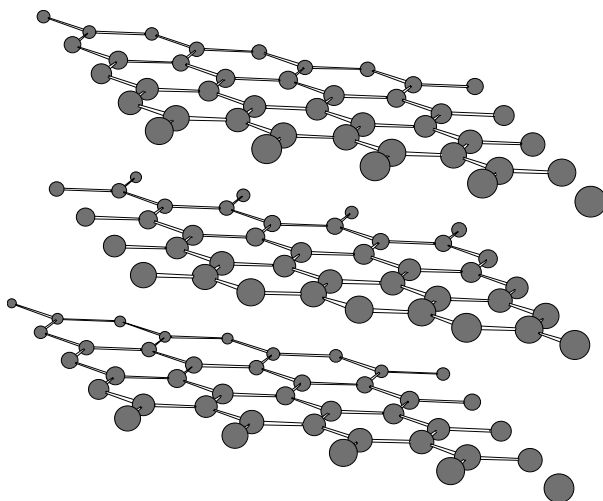
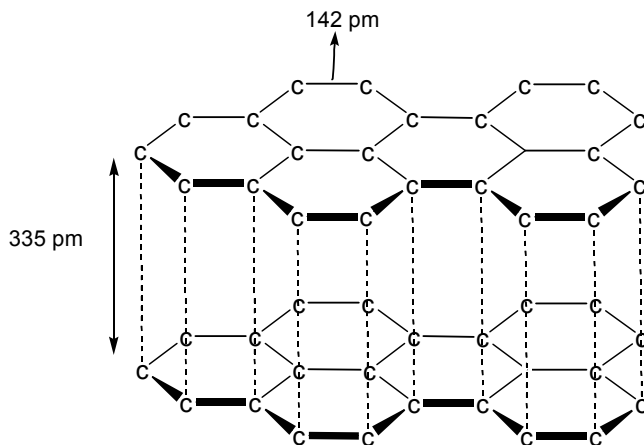
### 1.3. Estado elemental

Carbono, silicio, xermanio e estaño posúen un alótropo con estrutura tipo diamante, no que cada átomo está rodeado por outros catro, dispostos tetraedricamente no seu contorno, constituindo unha rede 3D:

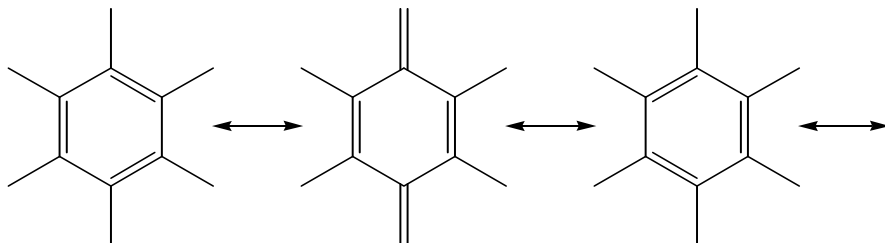


O enlace pode interpretarse considerando orbitais híbridos  $sp^3$  semicupados en cada átomo, que solapan formando un enlace sinxelo cun híbrido similar de cada un dos seus catro veciños.

O carbono preséntase tamén noutra forma lixeiramente máis estable (e moitísimo máis abundante): o grafito, cuxa estrutura pode describirse como capas en 2D, nas que cada átomo se atopa rodeado por outros tres, dispostos no seu entorno nun triángulo equilátero. A distancia C-C é de 142 pm, fronte aos 154 pm da estrutura diamante. Estas capas amoréanse para constituír o cristal de modo que a distancia entre elas é de 335 pm.



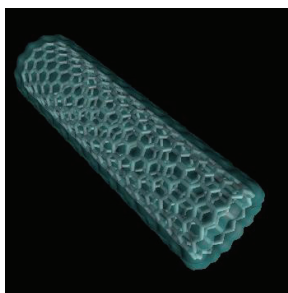
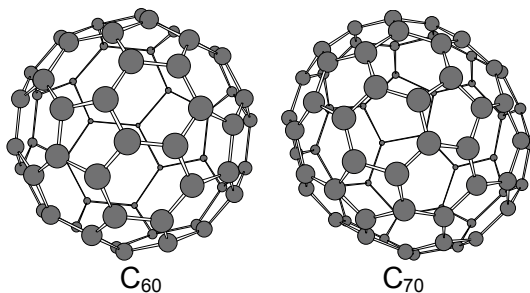
O enlace pode interpretarse considerando hibridación  $sp^2$  en cada átomo. Cada un dos orbitais híbridos semicupados formará un enlace sigma ( $\sigma$ ) ao solapar cun orbital híbrido de cada veciño, mentres que o orbital p, perpendicular aos híbridos, formará un enlace  $\pi$  ao solapar co orbital equivalente dun dos tres veciños, de acordo coa estrutura de Lewis:



Dado que todas as distancias C-C son iguais, temos que considerar que o enlace é un híbrido de resonancia entre as estruturas de Lewis indicadas. Isto lévanos a que o enlace entre átomos é  $\sigma + 1/3$  de  $\pi$ , máis forte que no diamante. De aí a distancia de enlace máis curta.

Dado que o enlace dentro da capa esgota as valencias dos átomos, as interaccións entre capas serán de tipo Van der Waals, o que explica a maior distancia entre elas.

Outros alótropos do carbono, como os “fulerenos”, esféricos, ou os “nanotubos”, cilíndricos, poden considerarse formalmente derivados de láminas de grafito ás que lles faltan algúns átomos de carbono, o que fai que se curven sobre si mesmas.



O estaño presenta un segundo alótropo de propiedades metálicas, no que cada átomo está rodeado por outros 6. E o chumbo presenta unicamente un alótropo, tamén metálico, no que cada átomo está rodeado por outros 12. En ambos os casos, o enlace interprétase como metálico.

#### 1.4. Propiedades físicas

Dependen, obviamente, non só do elemento, senón tamén do alótropo.

**O carbono diamante** é incoloro, illante, moi duro e refractario, o que concorda co tipo de enlace exposto: para raiar ou fundir o cristal fai falta romper os fortes enlaces C-C. O feito de que non conduza a corrente eléctrica pode relacionarse, de maneira basta, co feito de que os electróns se atopen localizados nos enlaces entre cada dous átomos. Aínda que o modelo de orbitais moleculares pode dar unha xustificación máis perfecta.

En cambio **o grafito** é negro, brando, e condutor anisotrópico (conduce ben nas direccións das capas e mal en dirección perpendicular a elas). A brandura pódese relacionar coas débiles forzas de Van der Waals entre capas (de feito, a fibra de carbono, orientada na dirección das capas, é un material extraordinariamente resistente, xa que o esforzo téñeno que soportar os enlaces dentro da capa e non entre capas).

A súa condutividade derivaríase da posibilidade de que os electróns  $\pi$ , deslocalizados por toda a capa por resonancia, poidan moverse libremente por toda ela. Unha explicación máis profunda desta propiedade, así como da cor negra, requiren recorrer á teoría orbital molecular (TOM).

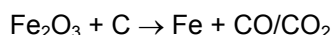
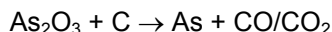
**O silicio e o estaño branco** (alótropo tipo diamante) teñen aspecto metálico, aínda que non son condutores, senón semicondutores. De novo, a xustificación de tales propiedades pasa pola TOM.

**O estaño gris e o chumbo** son especies de propiedades metálicas. A súa brandura podería deberse a que o par de electróns s non se deslocaliza para formar enlace metálico, co que só interveñen no mesmo dous electróns de cada átomo.

#### 1.5. Reactividade

**A temperatura ambiente, o carbono é moi pouco reactivo**, sobre todo na súa forma diamante. A temperaturas elevadas reacciona con flúor, osíxeno, hidróxeno e metais de transición.

**Tamén reacciona con compostos**; en particular con óxidos, aos que reduce:



Este tipo de reaccións a alta temperatura é importante na obtención industrial de elementos.

O que se forme CO ou CO<sub>2</sub> depende da temperatura á que se leve a cabo a reacción.

**O resto dos elementos do grupo son máis reactivos**, tanto máis canto máis abaixo; aínda cando non o parezan, xa que se adoitan recubrir de capas protectoras que dificultan o posterior ataque: por exemplo, o silicio reacciona dificilmente co aire, xa que está cuberto por unha capa de óxido moi adherente.

Pero se se rompe esa película superficial, ben mecanicamente, ben por calefacción, estes elementos reaccionan facilmente con osíxeno, halóxenos, metais, etc.

### 1.6. Estado natural, obtención e principais aplicacións

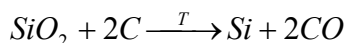
**O carbono aparece libre** como diamante, grafito e diversos tipos de carbón mineral. Tamén se atopa combinado como carbonatos, dióxido de carbono, hidrocarburos, etc.

O habitual é extraer por minería o que se atopa libre.

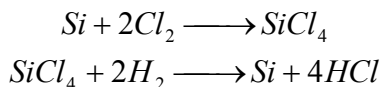
Os seus principais usos son como combustible e como redutor en metalurxia. A variedade diamante úsase en ferramentas de corte e pulido, ademais de en xoiaría. O grafito na construción de reactores nucleares e na fabricación de eléctrodos para algúns procesos industriais, como a obtención de aluminio.

**O silicio aparece combinado como óxido ou en forma de silicatos.**

O elemento obtense por redución con carbón en arco eléctrico, a temperaturas moi altas:



O silicio utilízase en diferentes aliaxes. Tamén na industria electrónica, xa que é un semiconductor. Para iso, fai falta silicio moi puro, que se prepara mediante cloración do industrial. O tetracloruro destíllase para purificalo e redúcese con hidróxeno:



Este silicio, moito máis puro, aínda se purifica máis mediante o proceso de fusión por zonas.

**O xermanio atópase habitualmente como sulfuro**, acompañando a outros sulfuros. O seu illamento é demasiado complicado para describilo aquí, pero pasa tamén pola redución do seu óxido con carbón.

O xermanio utilízase sobre todo en electrónica, aínda que foi moi desprazado polo silicio.

Do estaño e do chumbo falaremos na química dos metais.

### **A especial singularidade do carbono:**

Resulta rechamante que o carbono dea lugar a máis compostos que todo o resto dos elementos do Sistema Periódico, se exceptuamos o hidróxeno, a maioría de cuxos compostos conteñen ademais carbono.

Isto é consecuencia da formación de cadeas C-C de gran tamaño, resultado dun conxunto de propiedades tanto termodinámicas como cinéticas, relacionadas coas súas propiedades atómicas:

- a) É un átomo policovalente, o que lle dá moitas posibilidades de enlace (tamén o son os non metais dos grupos 13, 14, 15 e 16).
- b) É un cabeza de grupo, polo que os enlaces C-C son fortes. Tamén o son os enlaces con outros átomos pequenos, como H, N, O, X; e mesmo S e P.
- c) É un cabeza de grupo relativamente grande; de modo que os enlaces múltiples C-C non están favorecidos fronte aos sinxelos, como ocorre no nitróxeno ou no osíxeno, o que impide a estes formar cadeas razoablemente estables.  
De todos os xeitos, os enlaces múltiples son só lixeiramente desfavorables fronte aos sinxelos; polo que dá lugar tamén a ese tipo de situacións.
- d) Non dispón de orbitais vacantes de baixa enerxía que permitan fortalecer en exceso os enlaces con átomos ricos en electróns, en particular co osíxeno, especie moi abundante e reactiva.

## **2. Principais compostos do Grupo 14**

Neste apartado falaremos dos hidruros, haluros, óxidos, oxoácidos e oxoanións dos elementos do grupo 14.

### **2.1. Hidruros**

Todos eles forman **especies de fórmula  $\text{EIH}_4$** , constituídas por moléculas **tetraédricas**.

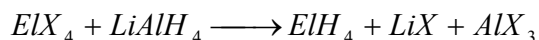
Son especies volátiles, cuxas propiedades físicas dependen da intensidade das forzas de Van der Waals entre as devanditas moléculas.

**A estabilidade termodinámica descende rapidamente conforme descendemos no grupo**, como consecuencia do enfraquecemento do enlace O-H, de modo que o do estaño descompón espontaneamente a temperatura ambiente.

**Salvo o derivado do carbono**, pouco reactivo por razóns cinéticas, **reaccionan violentamente con osíxeno e con halóxenos**. Tamén o

metano reacciona co osíxeno; pero require bastante enerxía de activación en forma de chispa ou chama.

Obtéñense por vías indirectas, xa que son especies endotérmicas. Por exemplo:



Tamén se coñecen especies poliméricas,  $EI_nH_m$ , derivadas do encadeamento EI-EI; pero só no caso do carbono son especies estables. Como estas constitúen a base da química orgánica, non nos ocuparemos máis delas nesta materia.

## 2.2. Haluros

Tamén se coñecen as **especies moleculares  $EIX_4$** , de estrutura **tetraédrica**. Tamén son especies volátiles, como corresponde a súa estrutura.

Salvo os derivados do carbono, pouco estables termodinamicamente, pódense obter mediante síntese directa.

Hidrolizan con facilidade, como corresponde a haluros covalentes; salvo os de carbono (ausencia de orbitais d de baixa enerxía).

## 2.3. Óxidos

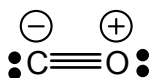
O carbono dá lugar, fundamentalmente, a dous óxidos: CO e CO<sub>2</sub>.

### 2.3.1. Monóxido de carbono, CO

O monóxido é un gas incoloro e inodoro e extraordinariamente tóxico, xa que forma complexos moi estables coa hemoglobina bloqueando o transporte de osíxeno.

Está constituído por moléculas, nas que o enlace é moi forte:  $D_{C-O} = 1070 \text{ kJmol}^{-1}$ ,  $d_0 = 113 \text{ pm}$ .

O enlace pódese interpretar de maneira similar á do dinitróxeno, considerando a unión entre  $C^-$  e  $O^+$ , isoelectrónicos con N. Resulta, entón, un triple enlace, de acordo coa estrutura de Lewis:



Tal triple enlace xustifica a súa fortaleza e curta distancia de enlace.

Fixarse que, debido á separación de cargas que fixemos, o enlace está polarizado en sentido contrario ao que cabe esperar das electronegatividades dos átomos implicados. E, en efecto, o CO presenta tal polaridade invertida (aínda que moito menor da que se derivaría de considerar unha unidade de carga sobre cada átomo); e, cando forma complexos, coordina a través do par de non enlace do carbono.

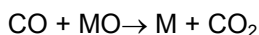
É unha especie termodinamicamente estable fronte aos elementos:



A súa estabilidade aumenta ao aumentar a temperatura, pois a entropía da reacción indicada é positiva e a estabilidade varía con  $\Delta\text{G} = \Delta\text{H} - \text{T}\Delta\text{S}$ ; de modo que, conforme aumenta T,  $\Delta\text{G}$  faise cada vez máis negativa.

A pesar de ser un óxido covalente, non mostra propiedades ácidas.

A baixa temperatura (< 750 °C) tende a pasar a dióxido de carbono, comportándose como reductor:

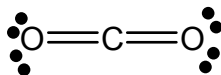


Pero a temperatura ambiente é cineticamente estable e oxídase con moita dificultade.

### 2.3.2. Dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>

A temperatura ordinaria é un gas constituído por moléculas lineais;  $d_0 = 118 \text{ pm}$ ;  $D_{\text{C-O}} = 806 \text{ kJmol}^{-1}$ .

O seu enlace pode interpretarse considerando orbitais híbridos sp no carbono. Cada un deles permite un enlace  $\sigma$  con cada osíxeno, mentres que os orbitais p sen hibridar forman enlaces tipo  $\pi$ , resultando un dobre enlace C-O, de acordo coa estrutura de Lewis:



o que xustifica tanto a fortaleza como a distancia de enlace.

En fases condensadas, estas moléculas únense mediante forzas de Van der Waals, resultando unha especie volátil, que sublima a  $-79 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $P_{\text{fus}}$ ,  $-57 \text{ }^\circ\text{C}$ , baixo presión). Ao sólido chámase neve carbónica ou xeo seco e úsase como refrixerante.

É termodinamicamente estable fronte aos elementos:



Pero, como o cambio de entropía desta reacción é desprezable, a súa  $\Delta G$  case non varía coa temperatura; de modo que a oxidación do carbón, que conduce a  $\text{CO}_2$  a temperaturas moderadas, produce, en cambio,  $\text{CO}$  se se leva a cabo por riba de  $750^\circ\text{C}$ , xa que, nesas condicións, é máis estable esa especie.

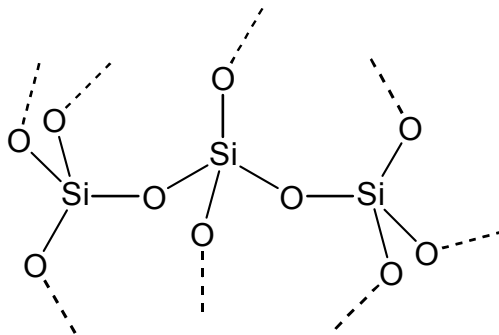
O  $\text{CO}_2$  é lixeiramente soluble en auga, na que se comporta como un ácido débil, tal como veremos enseguida.

### 2.3.3. Dióxido de silicio, $\text{SiO}_2$

É o único óxido estable deste elemento.

Ao contrario que o derivado de carbono, é un sólido polimorfo (cuarzo, cristobalita, tridimita, etc.) de alto punto de fusión.

Isto é debido a que o tamaño do silicio fai favorable a formación de enlaces sinxelos co osíxeno, resultando así estruturas derivadas de



nas que o silicio se atopa tetraedricamente coordinado polos osíxenos e estes, bicoordinados polos silicios nunha disposición case lineal. O resultado é unha rede 3D de enlaces covalentes (sólido covalente).

Os distintos polimorfos obedecen a distintas orientacións espaciais relativas dos tetraedros  $\text{SiO}_4$ .

O dióxido de silicio é só lixeiramente soluble en auga; e, como a maioría dos óxidos covalentes, é ácido.

### 2.3.4. Óxidos de xermanio, estaño e chumbo

Os óxidos de estaño e chumbo comentaranse na materia de Química Inorgánica II, xa que a súa estrutura e propiedades son similares ás dos óxidos da maioría dos metais.

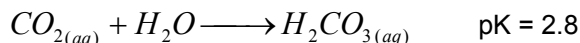
O xermanio forma varios óxidos, dos que o máis estable é o  $\text{GeO}_2$ . A súa estrutura e propiedades parécense moito ás dos derivados de estaño e chumbo, polo que tampouco o discutiremos aquí.

## 2.4. Oxoácidos e oxoanións dos elementos do grupo 14

Como xa indicamos, só os dióxidos de carbono e silicio mostran propiedades ácidas en disolución acuosa; polo que imos limitarnos ao estudo dos ácidos carbónico e silícico e os seus correspondentes sales.

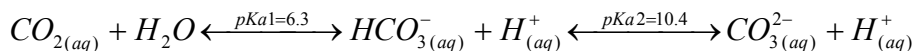
### 2.4.1. Ácido carbónico e carbonatos

O dióxido de carbono disólvese en auga maioritariamente como tal especie hidratada, e só unha pequena proporción se hidroliza a ácido carbónico:



polo que mellor que de ácido carbónico, imos falar de dióxido de carbono hidratado.

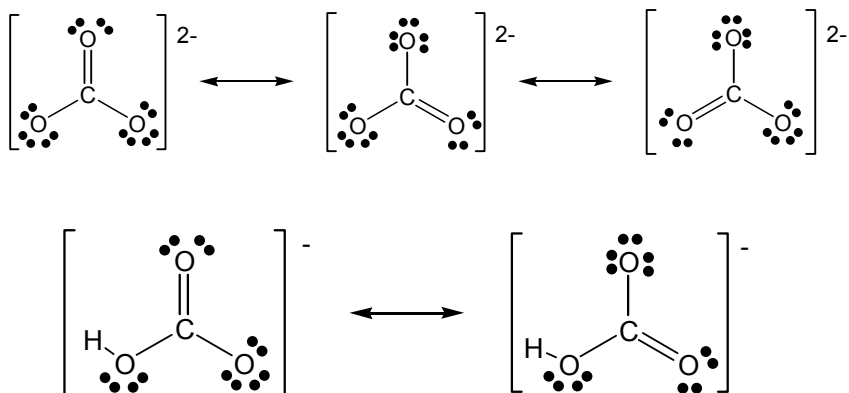
Estas disolucións mostran carácter ácido, debido aos equilibrios:



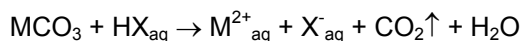
$$\text{pK}_{a1} = 6.3; \text{pK}_{a2} = 10.4$$

Trátase, pois, dun ácido diprótico débil, do que se derivan dous tipos de sales: os carbonatos e os bicarbonatos.

A estrutura destes anións é trigonal plana, debido a certo carácter de dobre enlace C-O repartido por resonancia:



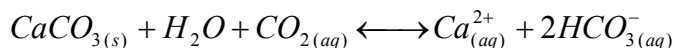
O carbonato é unha base bastante forte, de modo que os seus sales solubles dan disolucións alcalinas por hidrólise. Por esa mesma razón, só forma sales estables con catións pouco polarizantes: alcalinos, alcalinotérreos e, en todo caso, catións divalentes dos metais de transición. Salvo os dos ións alcalinos, son insolubles en auga; aínda que se disolven ben en ácidos, debido á hidrólise do anión:



Este é un bo método de laboratorio de obter sales, por desprazamento. E tamén un problema de degradación de esculturas e edificios históricos por efecto da “choiva ácida” derivada da contaminación ambiental.

Os bicarbonatos son máis solubles que os correspondentes carbonatos (salvo os dos catións alcalinos, que o son menos). Isto dá lugar aos fenómenos cársticos (aparición de cavernas e fisuras en terreos calcarios).

A auga de choiva, saturada en  $\text{CO}_2$ , reacciona co carbonato cálcico, insoluble, pasándoo a bicarbonato, máis soluble:



o que escava as rochas calcarias.

Esta reacción é reversible, de modo que nunha atmosfera pobre en  $\text{CO}_2$ , como a das covas, a disolución de bicarbonato cálcico desprende  $\text{CO}_2$  e precipita o carbonato, formando estalactitas e estalagmitas.

Tanto os carbonatos como os bicarbonatos descompoñen ao quente, de acordo coas ecuacións:



Esta descomposición prodúcese a temperatura tanto máis baixa canto máis polarizante sexa o catión (maior carga e menor raio).

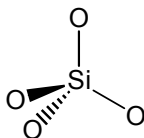
#### 2.4.2. Ácido silícico e silicatos

O dióxido de silicio é moi pouco soluble en auga, dando diversos ácidos silícicos, como  $\text{SiO}_4\text{H}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{O}_7\text{H}_6$  e outros polímeros. Son ácidos moi débiles e polimerizan con moita facilidade para precipitar  $\text{SiO}_2$ .

Moitos dos minerais atopados na natureza, tales como os feldspatos, arxilas, asbestos, etc., son silicatos.

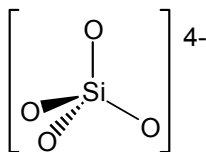
As súas estruturas son moi diversas e, na maioría dos casos, moi complexas para discutilas aquí. Pero baséanse en principios estruturais moi sinxelos que si imos presentar.

Na práctica totalidade dos silicatos, a unidade estrutural básica é o tetraedro  $\text{SiO}_4$ :

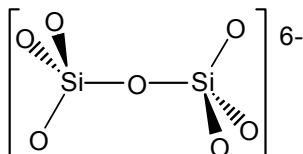


Este pode presentarse:

- Illado, como anión discreto  $\text{SiO}_4^{4-}$ , como no caso do silicato de magnesio,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ .

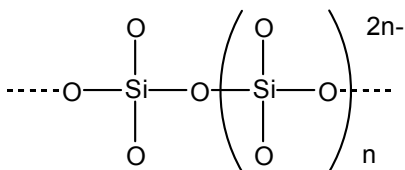


- Dimerizado a  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ , compartindo un osíxeno entre dúas unidades  $\text{SiO}_4$ :

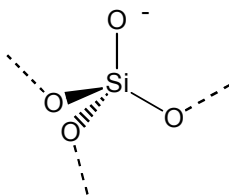


como en  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

- En xeral, polimerizado ao compartir dous osíxenos con dúas unidades veciñas, dando lugar polianións metasilicato,  $(\text{SiO}_3^{2-})_n$ , tanto lineais como cíclicos.

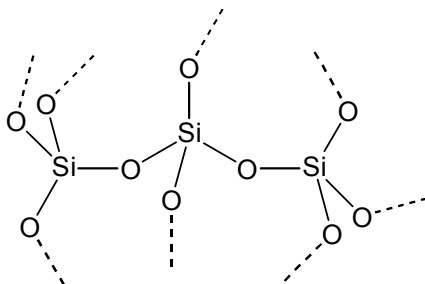


- Polimerizando ao compartir tres vértices con outras tantas unidades veciñas



de fórmula xeral  $(\text{SiO}_{5/2}^-)_n$ , ou mellor  $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$  e estrutura en capas.

- Compartindo os catro vértices con catro unidades veciñas:

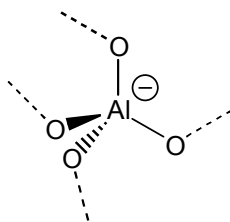


Esta situación conduce a unha rede 3D de fórmula  $\text{SiO}_2$ .

Fixarse que os osíxenos terminais, unidos ao silicio mediante unha enlace sinxela, completan o seu octeto adquirindo un electrón adicional, que dá carga negativa ao anión. En cambio, os osíxenos compartidos completan o seu octeto ao formar os dous enlaces sinxelos con ambos átomos de silicio, polo que non contribúen á carga neta do anión.

Polo tanto, no caso de que se compartan os catro osíxenos, obtense  $\text{SiO}_2$  neutro e non anións que poidan dar lugar a sales.

Pero o silicio pode sufrir substitución isomorfa por outros átomos de parecido tamaño; en particular, boro e, sobre todo, aluminio:



Dado que o aluminio ten só tres electróns de valencia e non catro, ao formar os catro enlaces cos osíxenos ha de captarse un electrón adicional; de modo que, por cada ión substituído teremos unha carga negativa no “aluminosilicato” resultante, que deberá neutralizarse ao formar sal cos catións. Como, por exemplo, na ortoclasa,  $[\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)]_n$ .

- Formalmente, sería posible tamén compartir dous (ou tres) osíxenos entre unidades veciñas



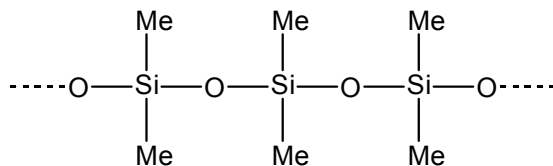
pero estas situacións non se atopan na práctica.

### 2.4.3. Siliconas

No seu momento, comentamos que o enlace Si-Si é non só máis débil que o C-C, senón moito máis reactivo, debido ao fácil mecanismo de reacción que proporcionan os orbitais d vacantes. De maneira que, aínda que se coñecen compostos de tipo  $\text{Si}_n\text{H}_m$ , similares aos hidrocarburos, estas especies descompoñen rapidamente ao aire e á humidade.

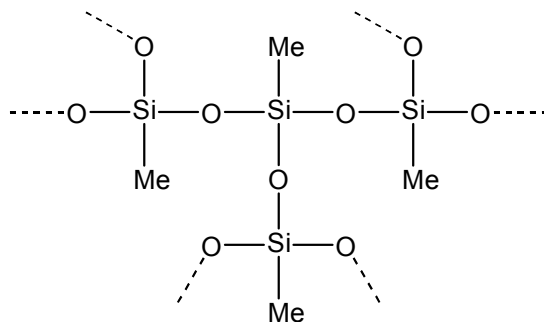
En cambio, os siloxanos orgánicos, mal chamados siliconas, si que son cineticamente estables, de maneira que teñen numerosas aplicacións.

Estas especies son polímeros derivados dun esqueleto -Si-O-Si-, moi estable, xa que o enlace Si-O é moi forte. O resto das valencias do silicio están substituídas por grupos alquilo; habitualmente  $\text{CH}_3$ :



Aínda que o enlace Si-C non é moi forte, non reacciona con facilidade, debido a que os orbitais d do silicio atópanse protexidos estericamente polos voluminosos grupos metilo.

Os tales polímeros poden ser lineais (aceites de silicona); pero poden producirse tamén entrecruzamentos entre cadeas, dando lugar a especies en 3D (gomas e resinas de silicona).



## **AVALIACIÓN DA UNIDADE DIDÁCTICA**

A cualificación do alumnado farase mediante avaliación continua e a realización dun exame final da materia ao rematar o cuatrimestre.

Na avaliación continua terase en conta a participación do alumnado na aula tanto na resolución das cuestións propostas ao longo da clase coma na dos exercicios propostos para cada unha das unidades didácticas. En dita participación se terá en conta tanto a claridade dos conceptos expresados coma os resultados obtidos.

Outro aspecto a valorar é a asistencia e desenvolvemento do alumnado nas prácticas de laboratorio, as cales son de carácter obrigatorio, e o caderno ou diario do laboratorio. A asistencia a todas as prácticas é obrigatoria e imprescindible para superar a materia. Os alumnos/as que non realicen as prácticas terán a cualificación de "non presentado" na materia.

Polo tanto a asistencia a clase, a realización de traballos, cuestións e problemas suxeridos polo profesor, así como o traballo desenvolvido nas prácticas de laboratorio teranse en conta na cualificación final unha vez que se alcance a puntuación de 4,5 sobre 10 no exame final da materia. Ademais para superar a materia o alumnado deberá alcanzar a cualificación de apto nas prácticas de laboratorio.

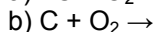
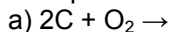
## ANEXO

---

Neste anexo ponse un exemplo dalgunhas cuestións ou problemas dun boletín desta unidade didáctica proposto ao alumnado.

- 1.- ¿Que elementos constitúen o grupo 14 da taboa periódica? ¿Deles cales son metais?
- 2.- ¿Que 3 particularidades presenta o elemento cabeza de grupo con respecto aos demais?
- 3.- ¿De que 3 formas poden actuar estes elementos?
- 4.- ¿Que é a hipervalencia?
- 5.- ¿En que outra forma se pode presentar o carbono e como é a súa estrutura?
- 6.- Xustifica por que o enlace entre os átomos do grafito é máis forte que no diamante.
- 7.- ¿Con respecto as súas propiedades físicas que diferenzas hai entre o carbono diamante e o grafito?
- 8.- ¿O silicio e o estano branco son condutores da electricidade? ¿E o grafito e o diamante?
- 9.- ¿O carbono a temperatura ambiente reacciona co flúor, osíxeno e hidróxeno?
- 10.- Completa as reaccións:
  - a)  $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{C} \rightarrow$
  - b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C} \rightarrow$
- 11.- Ordena por orde de reactividade os elementos do grupo 14.
- 12.- ¿Cal é o estado natural do carbono e cales son os seus principais usos?
- 13.- ¿Como se obtén o silicio, como aparece na natureza e cales son as súas principais aplicacións?
- 14.- Completa as reaccións:
  - a)  $\text{Si} + 2\text{Cl}_2 \rightarrow$
  - b)  $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 \rightarrow$
- 15.- ¿Como se atopa o xermanio habitualmente na natureza e en que se utiliza?
- 16.- ¿Que fórmula xeral teñen os hidruros deste grupo? ¿Cal é a súa xeometría?
- 17.- ¿Como varía a estabilidade termodinámica ao longo do grupo e a que é debido?
- 18.- ¿Cales reaccionan violentamente co osíxeno e cos halóxenos?
- 19.- Completa a reacción:  $\text{EIX}_4 + \text{LiAlH}_4 \rightarrow$
- 20.- ¿Cal é a fórmula xeral dos haluros deste grupo e que tipo de estrutura teñen?
- 21.- ¿Os haluros de carbono pódense obter por síntese directa? ¿E os dos demais elementos do grupo?
- 22.- ¿Hidrolizan con facilidade os haluros dos elementos do grupo 14?
- 23.- ¿Como se pode interpretar o enlace da molécula do monóxido de carbono? Debuxa a súa estrutura de Lewis.

24.- Completa as reaccións:



25.- ¿Como se pode interpretar o enlace da molécula do dióxido de carbono? Debuxa a súa estrutura de Lewis.

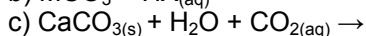
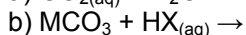
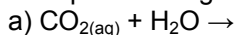
26.- ¿Que é a neve carbónica ou o xeo seco?

27.- ¿Cal é o único óxido estable do silicio? ¿É soluble en auga? ¿É ácido, básico ou anfótero?

28.- ¿Cal é o óxido máis estable do xermanio? ¿A súa estrutura e propiedades parécense moito aos derivados de qué elementos?

29.- ¿Que óxidos dos elementos do grupo 14 mostran propiedades ácidas en disolucións acuosas?

30.- Completa as seguintes reaccións:



31.- ¿Que dous tipos de sales se derivan do dióxido de carbono hidratado?

32.- Debuxa as estruturas resoantes dos carbonatos e dos bicarbonatos.

¿Cales son as súas xeometrías?

33.- ¿Os bicarbonatos dos catións alcalinos son máis ou menos solubles cos carbonatos?

34.- Nomea 3 minerais encontrados na natureza que sexan silicatos.

35.- ¿Como é a solubilidade do dióxido de silicio en auga e que forma?

36.- ¿Que enlace é máis débil o Si-Si ou o C-C e cal é máis reactivo e por que?

37.- ¿Cal é o esqueleto dos siloxanos orgánicos? Debúxao.

## BIBLIOGRAFÍA

---

BEYER L., FERNÁNDEZ HERRERO V. (2000): *Química Inorgánica*, 1ª ed. Ariel, Barcelona.

COTTON F. A., WILKINSON G., GAUS P. L. (1995): *Basic Inorganic Chemistry*, 3ª ed. John Wiley & Sons, New York; Versión en castellano da 2ª ed. Inglesa (1998): *Química Inorgánica Básica*, Limusa-Wiley, México.

GUTIÉRREZ RÍOS E. (1984): *Química Inorgánica*, 2ª ed. Reverté, Barcelona.

LEE J. D. (1997): *Concise Inorganic Chemistry*, 5ª ed. Chapman & Hall, London.

MACKAY K. M., MACKAY R. A. (1997): *Introduction to Modern Inorganic Chemistry*, 5ª ed. Chapman & Hall, Londres; Versión española da 2ª ed. Inglesa (1975): *Introducción a la Química Inorgánica Moderna*, Reverté, Barcelona.

RAYNER-CANHAN G. (1999): *Descriptive Inorganic Chemistry*, 2ª ed. W.H. Freeman & Comp., New York; Versión en castellano da 1ª ed. Inglesa (2000): *Química Inorgánica Descriptiva*, Addison- Wesley.

SHARPE A. G. (1992): *Inorganic Chemistry*, 3ª ed. John Wiley & Sons (Longman Scientific.), New York; Versión en castellano da 2ª ed. Inglesa (1996): *Química Inorgánica*, Reverté, Barcelona.



Unha colección orientada a editar materiais docentes de calidade e pensada para apoiar o traballo do profesorado e do alumnado de todas as materias e titulacións da universidade



Impreso en papel 100% reciclado e libre de cloro



SERVIZO DE NORMALIZACIÓN LINGÜÍSTICA

