

# Diferenças entre o C, Si e os demais elementos do grupo 14

O carbono também difere dos demais elementos do grupo pela sua capacidade de formar cadeias (catenação). Isso porque as ligações C-C são fortes, e as energias de ligação Si-Si, Ge-Ge e Sn-Sn diminuem progressivamente.

Ligação	Energia de ligação (kJ / mol)	Observações
C-C	348	Forma muitas cadeias longas
Si-Si	297	Forma poucas cadeias, até $\text{Si}_8\text{H}_{18}$
Ge-Ge	260	Forma poucas cadeias, até $\text{Ge}_6\text{H}_{14}$
Sn-Sn	240	Forma o dímero $\text{Sn}_2\text{H}_6$ nos hidretos

# Efeito do par inerte

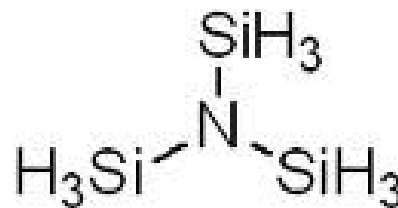
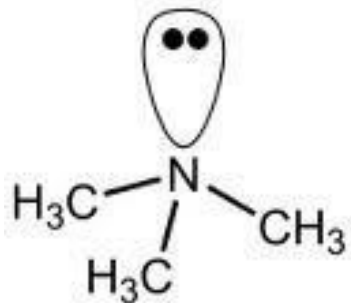
O efeito do par inerte se mostra em caráter crescente nos elementos mais pesados do Grupo. Há um decréscimo na estabilidade do estado de oxidação (+IV) e um aumento na estabilidade do estado de oxidação (+II) de cima para baixo no grupo.

O Ge(II) é um forte agente redutor, enquanto o Ge(IV) é estável. O Sn(+II) existe na forma de íons simples, que são fortemente redutores, mas o Sn(+IV) é covalente e estável. O Pb(+II) é iônico, estável e mais comum do que Pb(+IV), que é oxidante. As valências menores são mais iônicas porque o raio do íon  $M^{2+}$  é maior que o do  $M^{4+}$ , e de acordo com as regras de Fajans, quanto menor o íon, maior a estabilidade à covalência.

# Diferenças entre o C, Si e os demais elementos do grupo 14

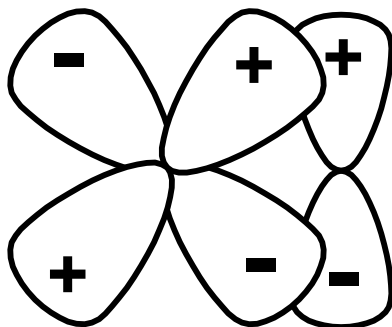
Geralmente, o primeiro elemento difere do restante do grupo, por causa de seu tamanho menor e maior eletronegatividade. Assim, o primeiro elemento do grupo apresenta maior energia de ionização, sendo mais covalente e menos metálico. Estão disponíveis 3 orbitais p e um s, produzindo compostos com quatro ligações covalentes sigma.

O carbono difere dos outros elementos do grupo 14 em sua capacidade única de formar ligações múltiplas  $\sigma$ - $\pi$ , tais como  $C=C$ ,  $C\equiv C$ ,  $C=O$ ,  $C=S$  e  $C\equiv N$ . Os demais elementos do grupo não formam ligações  $\sigma$ - $\pi$ , principalmente porque os orbitais atômicos são muito grandes e difusos para permitir uma interação efetiva. Mas eles podem utilizar orbitais d para formar ligações múltiplas, particularmente entre Si e N e entre Si e O. Assim, o composto  $N(SiH_3)_3$  é planar e contém ligações  $\sigma$ - $d\pi$ , mas o composto  $N(CH_3)_3$  é piramidal e não contém ligações  $\pi$ .

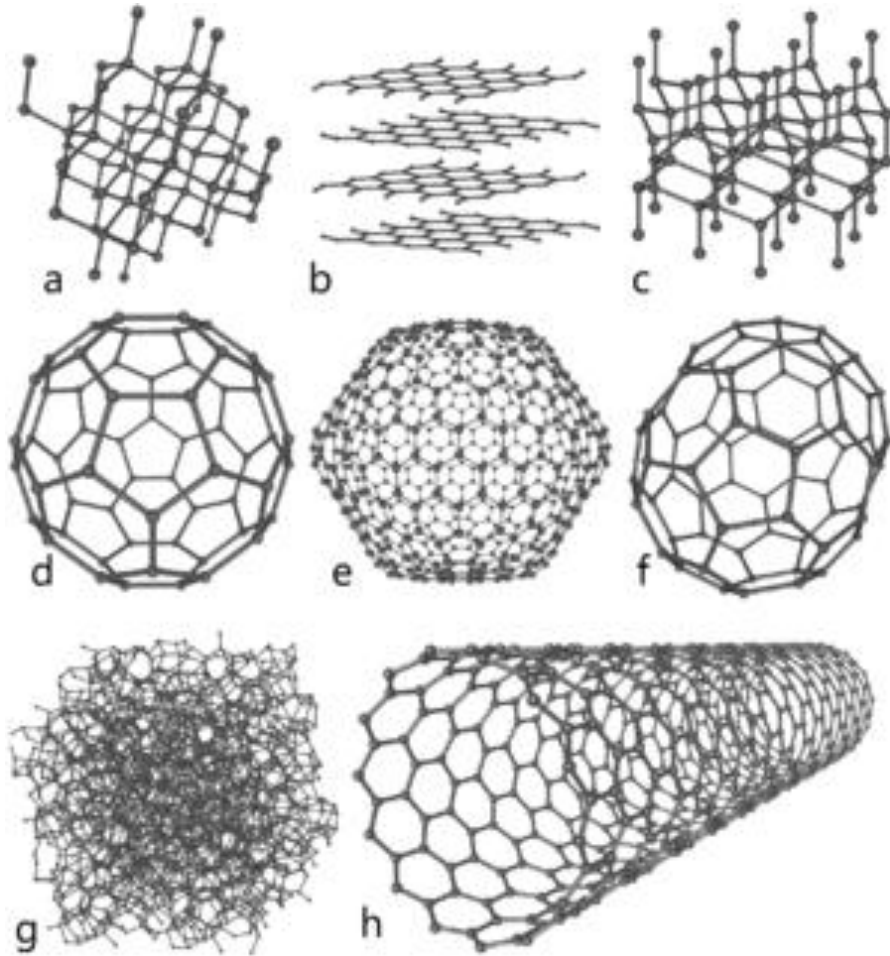


# Ligações $\rho\pi$ - $\rho\pi$ e $\rho\pi$ - $d\pi$

Três orbitais  $sp^2$  são utilizados para formar ligações sigma na trissililamina, levando a uma estrutura trigonal planar. O par isolado de elétrons ocupa um orbital p ortogonal ao plano do triângulo e interage com os orbitais d vazios em um dos três átomos de Si, formando uma ligação pi. Essa ligação é melhor descrita como uma ligação  **$\rho\pi$ - $d\pi$  multicentrada**, porque ela envolve um orbital p cheio e orbitais d vazios. Isso torna a ligação N-Si relativamente curta. Além disso, como o N não tem mais um par de elétrons isolados, a molécula não é um doador de elétrons. Uma ligação  **$\rho\pi$ - $d\pi$**  análoga não é possível no  $(N(CH_3)_3)$ , pois o C não possui orbitais d de energia adequada, tendo, pois uma estrutura piramidal.



# Elementos do bloco 14

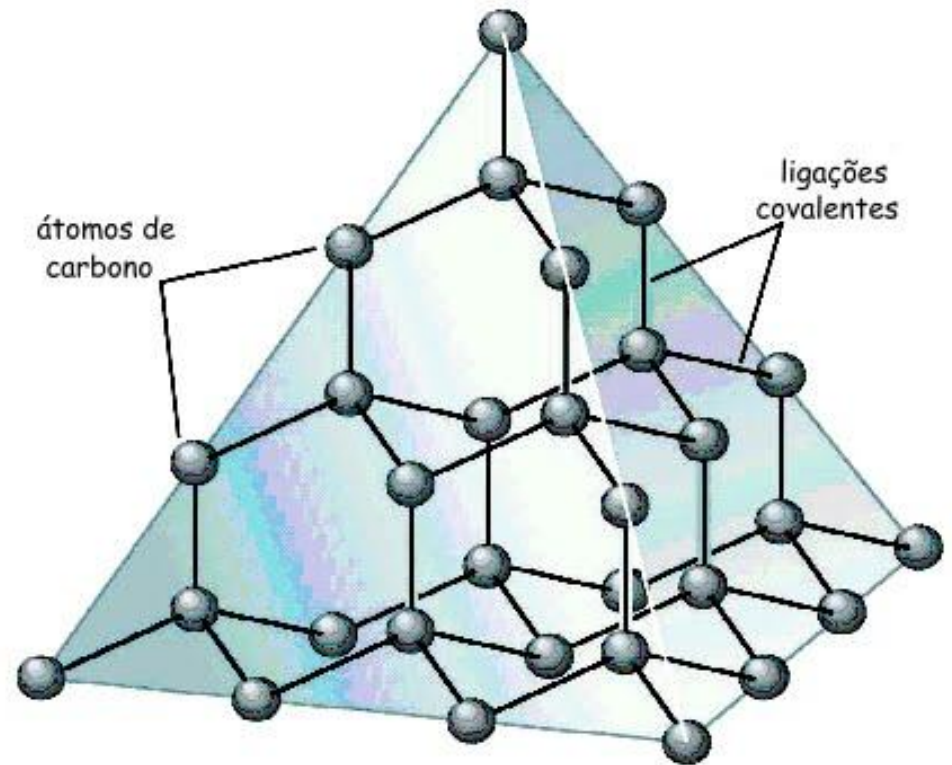
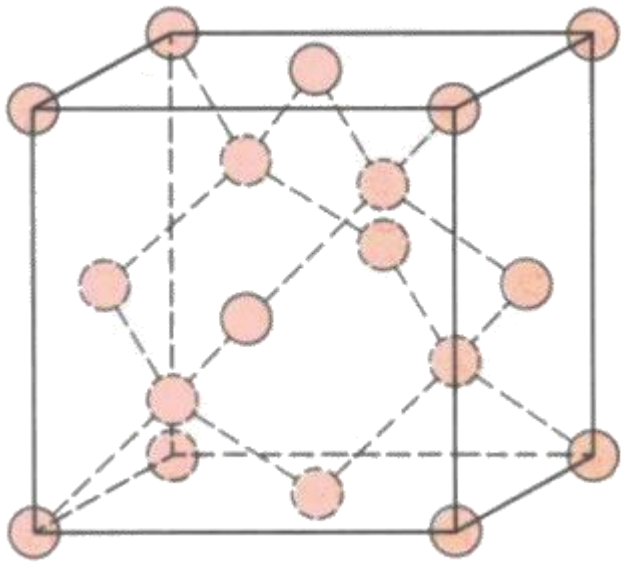


**Alótropos de carbono, sintético e naturais.**

**O Diamante** é um dos mais conhecidos alótropos de carbono. O diamante é conhecido como o elemento natural mais duro na natureza. De modo geral, um diamante somente pode ser lapidado por outro material tão ou mais duro que ele, como outro diamante.

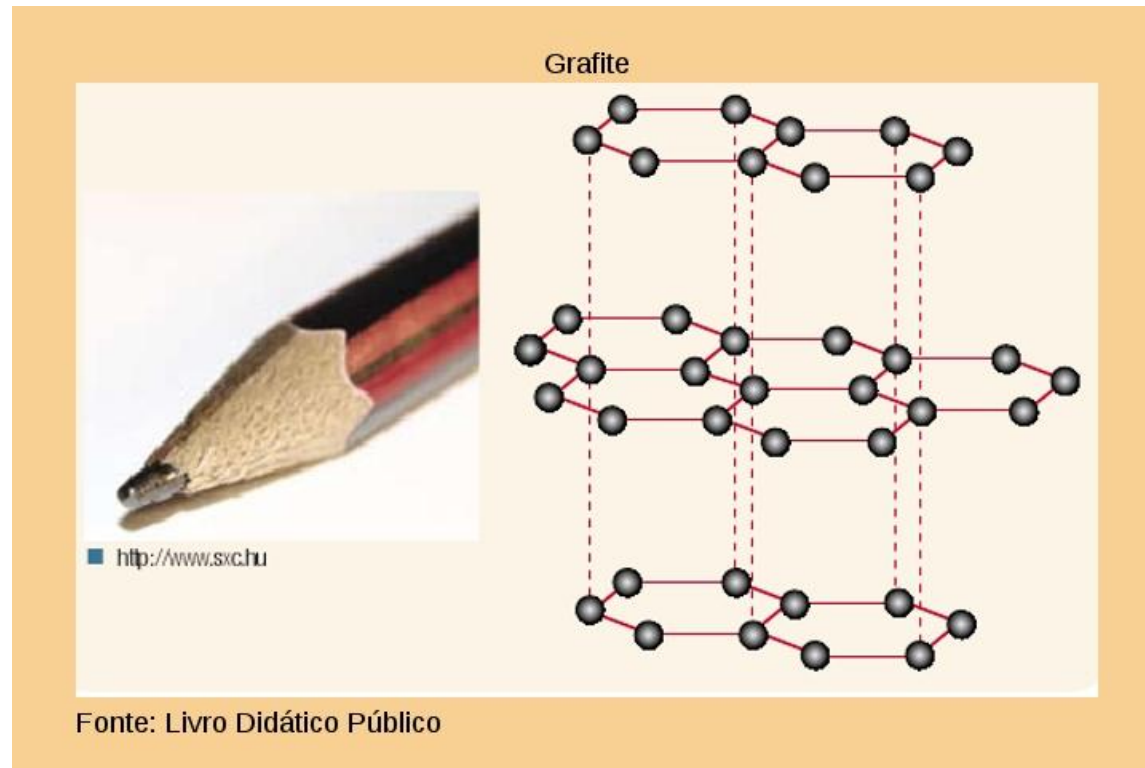
# Diamante e grafite

Cada átomo de carbono no diamante é covalentemente ligado com outros 4 carbonos formando tetraedros. Esses tetraedros se ligam entre si formando uma rede tridimensional cíclica de 6 membros muito estável. A hidridização do C é  $sp^3$ . A célula unitária é cúbica.



# Diamante e grafite

Devido à deslocalização dos elétrons  $\pi$ , o grafite pode conduzir eletricidade. No diamante, o movimento dos elétrons é muito mais restrito, sendo portanto um material pouco condutor. A hidridização do C é  $sp^2$ . O quarto elétron está presente em um orbital p vazio, formando uma ligação pi. A célula unitária é hexagonal.



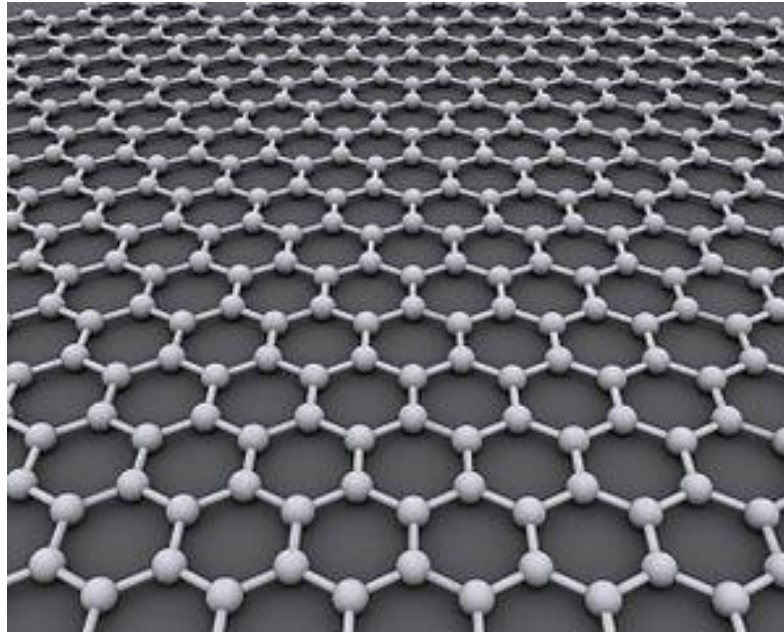
# Diamante e grafite

Apesar da grande dureza dos diamantes, suas ligações químicas são mais fracas que as da grafite. Porém, no diamante, as ligações são tridimensionais e mais “inflexíveis”. Na grafite, as folhas podem deslizar umas em relação às outras, tornando a estrutura mais frágil.



# Grafeno

O grafeno também alótropo de carbono. Ele consiste de uma folha planar de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  densamente compactados e com espessura de apenas um átomo, reunidos em uma estrutura cristalina hexagonal.

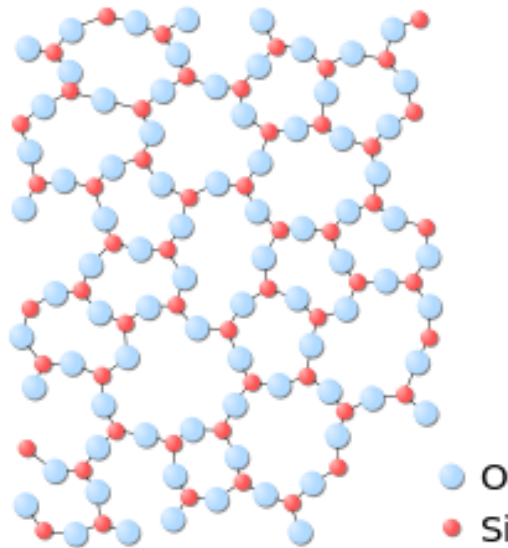


# Os principais óxidos do grupo 14

O  $\text{SiO}_2$  é comumente chamado de sílica, abundante na forma de areia de quartzo. Os elementos do bloco 14 geralmente formam quatro ligações. O carbono pode formar ligações  **$\rho\pi$ - $\rho\pi$** , de modo que o  $\text{CO}_2$  é um gás constituído por moléculas discretas. O silício não pode formar ligações duplas da mesma maneira, usando orbitais  **$\rho\pi$ - $\rho\pi$** . O  $\text{SiO}_2$  forma, portanto, uma estrutura tridimensional infinita, sendo o  $\text{SiO}_2$  um sólido de elevado ponto de fusão.

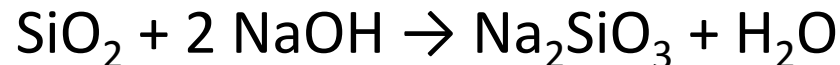
O  $\text{CO}_2$  consiste de moléculas individuais, tendo um carbono central e duas ligações duplas com dois oxigênios. O Si não forma ligações duplas com o oxigênio, devido às diferenças dos raios atômicos do Si e do O.

# Óxido de silício



**Estrutura bidimensional da sílica ( $\text{SiO}_2$ ). Nota-se que a estrutura apresenta um padrão amorfo.**

$\text{SiO}_2$  dissolve-se em soluções alcalinas:



$\text{SiO}_2$  também reage com HF para produzir ácido hexafluorosilícico:



# Óxidos de silício - silicatos

Um silicato ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) é um ânion contendo Si. Os silicatos compõem a grande maioria dos componentes da crosta terrestre. Ele ainda está presente em algumas plantas e no cimento.

Um silicato é formado por um átomo de Si ligado a quatro oxigênios, formando tetraédros. Os tetraédros podem aparecer isolados ou interligados entre si, como nos íons  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$  e  $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$ . Os silicatos podem formar estruturas planas ou em cadeias.

# Óxidos de silício - silicatos

"Island"  
silicates



"Bow tie"  
silicates



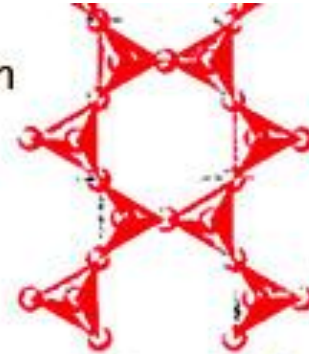
"Ring"  
silicates



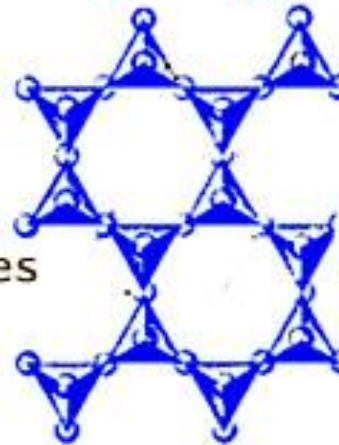
Single chain  
silicates



Double chain  
silicates



Sheet  
silicates



Framework  
silicates



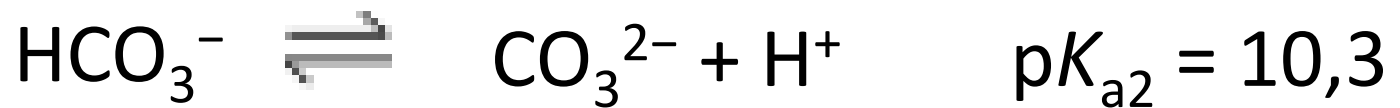
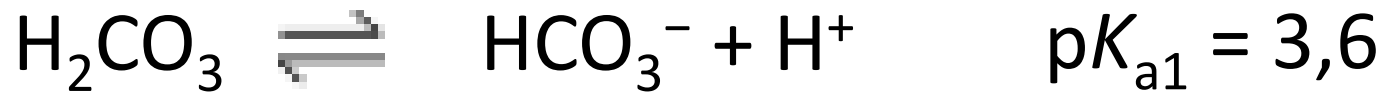
# Os principais óxidos do grupo 14

O  $\text{CO}_2$  dissolve na água formando o ácido carbônico, um ácido fraco. A constante de equilíbrio de hidratação  $K_h$  (a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) do ácido carbônico é  $[\text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{CO}_2] = 1.70 \times 10^{-3}$ . Assim, o valor do pH da solução não é alterado. O  $\text{CO}_2$  apresenta caráter anfotérico, pois atua como um ácido ou uma base, dependendo do pH da solução.



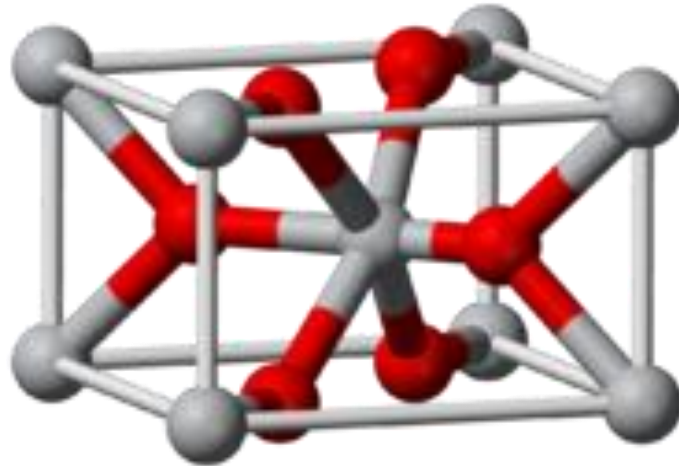
# Os principais óxidos do grupo 14

Em soluções neutras ou levemente alcalinas (pH > 6.5), a forma bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) predomina (>50%), sendo um dos principais componentes da água do mar. Em soluções muito alcalinas (pH > 10.4), a forma predominante (>50%) é o carbonato.



# Óxido de estanho

O dióxido de estanho apresenta fórmula  $\text{SnO}_2$ . Sua forma mineral é chamada cassiterita. Ele é incolor, diamagnético e anfotérico e cristaliza em uma estrutura com o Sn hexacoordenado e o oxigênio tricoordenado, semelhante à estrutura do rutilo ( $\text{TiO}_2$ ).



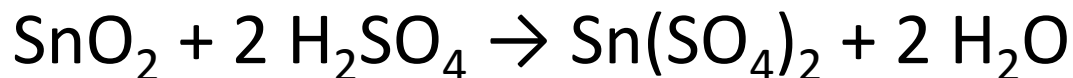


# Óxido de Sn

O óxido de Sn dissolve em ácidos. Ácidos do tipo HX reagem com o SnO<sub>2</sub> produzindo hexahaloestranatos, como o íon [SnI<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>.



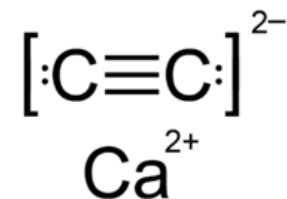
SnO<sub>2</sub> também dissolve em ácido sulfúrico para produzir sulfatos:



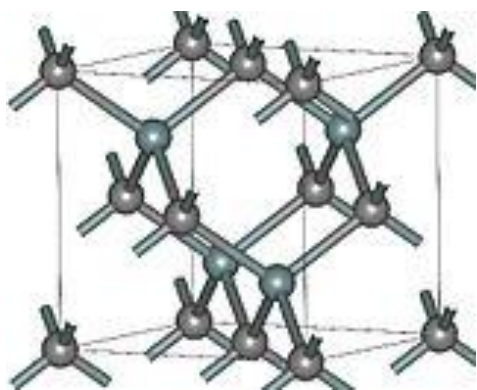
SnO<sub>2</sub> também dissolve em bases fortes para produzir “estranatos” (estranato de sódio, Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>).

# Carbetos de carbono

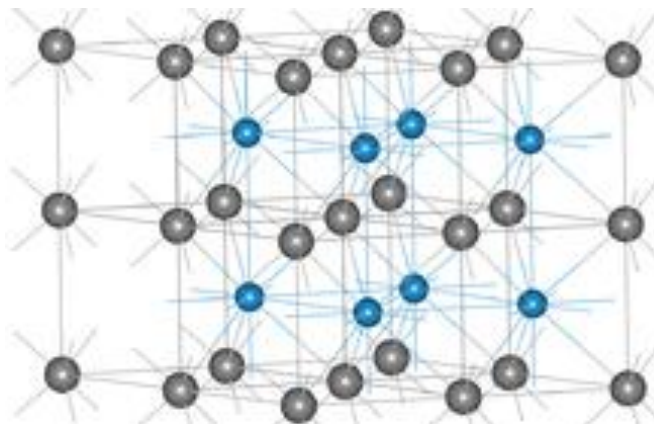
Um **carbeto** é composto de carbono e um outro elemento menos eletronegativo.  $\text{CaO} + 3 \text{C} \rightarrow \text{CaC}_2 + \text{CO}$



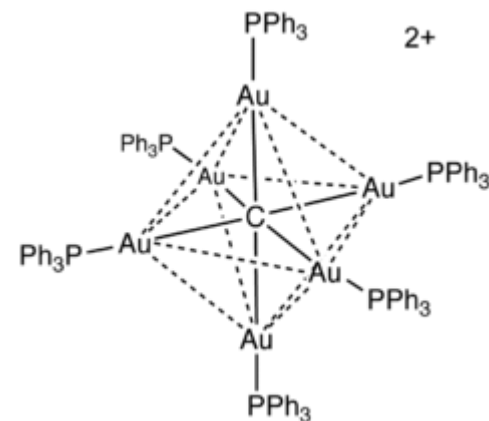
Principais tipos de carbetos de carbono:



Carbeto de silício  
Covalente



Carbeto de tungstênio  
Intersticial



$[\text{Au}_6\text{C}(\text{PPh}_3)_6]^{2+}$   
Carbeto molecular