Unidad 10

EL SILICIO

El silicio (del latín sílex, pedernal) elemento 14 de la tabla periódica, situada en el grupo IV, es un congénere que desempeña un papel importante en el mundo inorgánico, análogo al desempeñado por el C en el orgánico. Después del oxígeno (50%) el silicio (26%) es el elemento más abundante en la corteza terrestre.

La importancia del C en la química orgánica deriva de su facultad para formar enlaces C-C permitiendo la existencia de moléculas complejas, con propiedades muy variadas. La del Si en el mundo inorgánico proviene de una propiedad distinta del elemento, aunque se conocen unos pocos compuestos en los que los átomos de Si están unidos unos a otros por enlaces covalentes como en las siliconas. El rasgo característico de los minerales silicatos es la existencia de cadenas y estructuras más complejas (capas y redes tridimensionales) en los que los átomos de Si no están directamente unidos entre sí, sino conectados por átomos de oxígeno.

Forma los siguientes compuestos:

- a) <u>Dióxido de silicio</u>: el SiO₂ (sílice) se encuentra en la naturaleza en tres formas cristalinas diferentes:
 - ☑ Cuarzo (hexagonal)
 - ☑ Cristobalita (cúbico)
 - ☑ Tridimita (hexagonal)

El cuarzo es el más abundante de estos minerales, se encuentra en muchos depósitos en forma de cristales hexagonales bien formados y también constituyentes cristalino de muchas rocas (ej: granito).

Es una sustancia dura, de dureza 7 de la escala Móhs.

Puede describirse la estructura del cuarzo y de las otras formas de sílice diciendo que consta de tetraedro SIO₄ siendo cada átomo de oxígeno vértice de dos de estos tetraedros. La fórmula es SiO₂ porque cada oxígeno pertenece a dos tetraedros.

Para romper un cristal de cuarzo es necesario romper algunos enlaces Si-O la estructura explica la dureza del mineral.

Análogamente la Cristobalita y la Tridimita están constituidas por tetraedros de SiO₄ unidos en forma que comparten átomos de O, sin embargo los tetraedros tienen distinta orientación espacial que en el cuarzo.

Cátedra: Química Ingeniería

Universidad Nacional del Nordeste

El Cuarzo o cristal de roca se presenta a veces en cristales incoloros transparente, pero más frecuentemente en masas opacas o coloreadas. Las coloreadas (ágata, amatista, topacio) son gemas valiosas. La arena (de color ocre por impureza de Fe) consiste en granos de cuarzo que quedan de la desintegración de las rocas por agentes atmosféricos.

b) <u>Silicato minerales</u>: la mayoría de los minerales que constituyen las rocas y el suelo son silicatos. De allí su importancia.

Muchos de ellos tienen formas complejas que corresponden a los ácidos silícicos complejos condensados, de los que derivan. Estos minerales pueden dividirse en tres clases principales:

- ☑ Minerales con estructura de red
- ✓ Minerales con estructura en capas
- ✓ Minerales fibrosos
- 1) <u>Minerales con estructura de red:</u> Un cristal de cuarzo puede describirse como una sola molécula gigante, en la que cada átomo esta unido al resto de la estructura por enlace Si-O. Este cristal es duro y resistente, puesto que cualquier ruptura requiere la destrucción de muchos de estos enlaces químicos. El cristal puede describirse como constituido por tetraedros SiO₄ que se unen, compartiendo vértices entre ellos

Muchos de los silicatos minerales tienen estructura de redes similares. Si el ión silicio, situado en el centro de un tetraedro silicato, se reemplaza por un aluminio, Al³+, en vez de Si⁴+, la red tetraédrica es esencialmente la misma, pero debe estar presente en el cristal otro ión positivo a fin que se mantenga electrónicamente neutro. Muchos silicatos minerales tienen estructura de red tetraédrica en la que algunos de los tetraedros son AlO₄⁻ en vez de SIO₄. (En el tema 6 pueden verse esquemas). El feldespato ordinario (ortoclasa), KAlSi₃O₃ es un ejemplo de aluminio silicato tetraédrico.

La red tetraédrica de aluminio silicato (AlSi₃O₈) se extiende por todo el cristal comunicándole una dureza casi tan grande como la del cuarzo.

En algunos de estos minerales la red es abierta, estando surcada por corredores que son suficientemente grandes para permitir que los iones se muevan hacia adentro o hacia afuera.

Las Zeolitas minerales empleadas para ablandar el agua, son de esta naturaleza. Cuando el agua dura que contiene Ca²⁺ y Fe³⁺ pasa entre los granos del mineral, estos cationes entran en él, reemplazando a un número equivalente.

Cuando un cristal de uno de estos minerales, como la cabacita CaAl₂Si₄O₁₂.6 H₂O, se calienta, las moléculas de H₂O son expulsadas de la estructura. Sin embargo, el cristal no se desmorona sino que retiene esencialmente su tamaño y forma original. Esta cabacita deshidratada tiene una fuerte atracción hacia las moléculas de H₂O y de otros vapores, pudiendo emplearse como agente desecante o absorbente para ellas.

Minerales importantes del suelo son aluminio-silicatos, que tienen las propiedades de intercambiar bases y que en virtud de esta propiedad, desempeña una función útil en la nutrición de las plantas.

2) <u>Minerales de estructuras en capas:</u> por una reacción de condensación en la que intervienen 3 de los 4 grupos OH de cada molécula de ácido silicio (H₄SiO₄) puede prepararse un ácido silícico condensado de composición (H₂SiO₅) que tiene la forma de capa continua. Capas complejas que suponen a la vez tetraedros y octaedros están presentes en muchos minerales como el talco, caolinita (arcilla) y la mica (moscovita).

En el talco $[Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2]$ y caolinita $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ las capas son eléctricamente neutras y están superpuestas libremente formando el material cristalino.

Cátedra: Química Ingeniería

Universidad Nacional del Nordeste

Estas capas se deslizan muy fácilmente una sobre otras, lo que comunica a estos minerales sus propiedades características (blandura, fácil exfoliación y untuosidad al tacto).

En la mica $[KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2]$ las capas de aluminio silicato están cargadas negativamente, por lo que deben estar presente entre estas capas, iones positivos, generalmente K^+ , a fin de que el mineral sea eléctricamente neutro.

Las fuerzas electrónicas entre estos iones positivos y las capas cargadas negativas, hacen que la mica sea considerablemente más dura que la caolinita y el talco, pero aún se evidencia su estructura en capas en su exfoliación, la que permite que el mineral se divida en láminas muy delgadas usadas para ventanas de estufas y hornos y para aislamiento eléctrico en máquinas e instrumentos.

3) <u>Minerales fibrosos:</u> contienen iones silicatos muy largos, en forma de tetraedros condensados en una cadena. Estos minerales pueden hendirse fácilmente de direcciones paralelas a las cadenas de los iones silicatos, pero no en las que cortan a dichas cadenas. En consecuencia, los cristales de estos minerales muestran la propiedad extraordinaria de deshacerse fácilmente en fibras.

Los principales minerales de esta clase, tremolita $[Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2]$ y crisolito $[Mg_6Si_4O_{11}(OH)_6.H_2O]$ se llaman asbestos o amiantos. Los depósitos de estos minerales se encuentran especialmente en África del Sur, en capas de varios centímetros de espesor. Son desmenuzados en fibras que luego se hilan o forman hilos, tejidos y planchas de asbestos, usados en el aislamiento térmico y como material de construcción resistente al calor.

Los cerámicos y los materiales relacionados: se usan en amplia gama de objetos: estatuas, loza fina, imanes, cerámicos, recipiente para lavamanos y sanitarios.

Todos los cerámicos se dividen en:

- a) vidrio (cerámicos no cristalinos)
- b) materiales cristalinos simples: sintéticos y naturales
- c) productos cerámicos en compuestos (ver tema 12)

Los productos cerámicos tienen una gran variedad de aplicaciones en materiales de la construcción: ladrillo común, porcelana delicada, vidrio óptico especializado, etc

<u>Vidrio</u>: Entre las aplicaciones importantes de los silicatos figura la fabricación de vidrio, porcelana vidriada, barnices y pegamentos.

El vidrio ordinario es una mezcla de silicato en forma de vidrio sub-enfriado. Se obtiene fundiendo una mezcla de carbonato sódico (o sulfato sódico), piedra caliza y arena, generalmente con restos de vidrio de la misma composición, que sirve como fundente. Una vez que han sido expulsadas las burbujas de gas, el fundido claro se vierte en moldes o se estampa con matrices para producir artículos de vidrio prensado, o bien una masa de material semi-fluido se sopla en el extremo de un tubo a veces en un molde, para producir artículos huecos, como las botellas y frascos. El vidrio plano se fabrica vertiendo el vidrio líquido sobre una mesa plana para obtener una lámina que se desbasta y pule por ambos lados.

El vidrio ordinario (vidrio de sosa-cal, vidrio blando) contiene 10%Na, 5%Ca y 1%Al siendo el resto silicio y oxígeno consta de una red espacial tetraédrica de aluminio silicato con algunos iones complejos más pequeños dentro de los cuales están embebidos iones Na⁺ y Ca²⁺.

Universidad Nacional del Nordeste

El ácido bórico forma fácilmente ácidos altamente condensados similares a los del ácido silícico y los vidrios de borato, calentando bórax con los óxidos metálicos; son análogos en sus propiedades a los vidrios de silicatos. El vidrio Pírex usados para vasijas de laboratorio y utensilios para cocer en hornos, es un boroaluminosilicato con solo 4% de iones alcalinos alcalinotérreos. Tiene un coeficiente de dilatación térmica bajo, entonces no se rompe fácilmente cuando se caliente o enfría bruscamente.

Los vidriados sobre porcelana o cerámicos y los esmaltes sobre los utensilios de hierro de las baterías de cocina y las bañeras se hacen con vidrios fácilmente fusible.

Aspectos generales de los productos de vidrio: (material amorfo)

El estado vidrioso tiene cierta propiedad completamente distinta a los metales y aleaciones. En el vidrio a medida de que el líquido se enfría se vuelve más y más viscoso luego se convierte en un sólido plástico y blando y finalmente duro y quebradizo. No existe un punto de solidificación o de fusión definido. La razón de este comportamiento se relaciona con la estructura.

La sílice pura (SiO₂) fundida, al enfriarse bruscamente forma sílice vítrea que consiste en una red espacial de tetraedros SiO⁻⁴. A alta temperatura esas cadenas se deslizan fácilmente entre sí debido a las vibraciones térmicas, pero al enfriarla, la estructura se vuelve rígida.

La sílice SiO₂ se encuentra en la naturaleza en forma cristalina no vitrificada (ej. Cuarzo) la sílice es el constituyente más importante del vidrio pero se agregan otros óxidos con distintos fines:

- \square Óxidos formados (ej: B_2O_3)
- ☑ Modificaciones con óxidos de elementos de valencias bajas (Na, K) que rompen la continuidad de las cadenas; solo se puede agregar en cantidades limitadas bajan temperatura de fusión, simplifican el procesamiento.
- ☑ Óxidos intermedios que no forman vidrio por sí solos sino que se unen a la cadena de SiO₂ para mantener el estado vidrioso. Ej: el óxido de Pb que se puede agregar hasta un 60% para producir un vidrio ornamental de mucho brillo.

Debidos a las propiedades únicas del vidrio se puede laminar, fundir, estirar y procesar como un metal y además se puede soplar, para fabricar botellas y diversos objetos.