

Химия элементов. Лекция 1

Общая характеристика элементов
IVА-группы. Углерод и кремний

Элементы IVA-группы

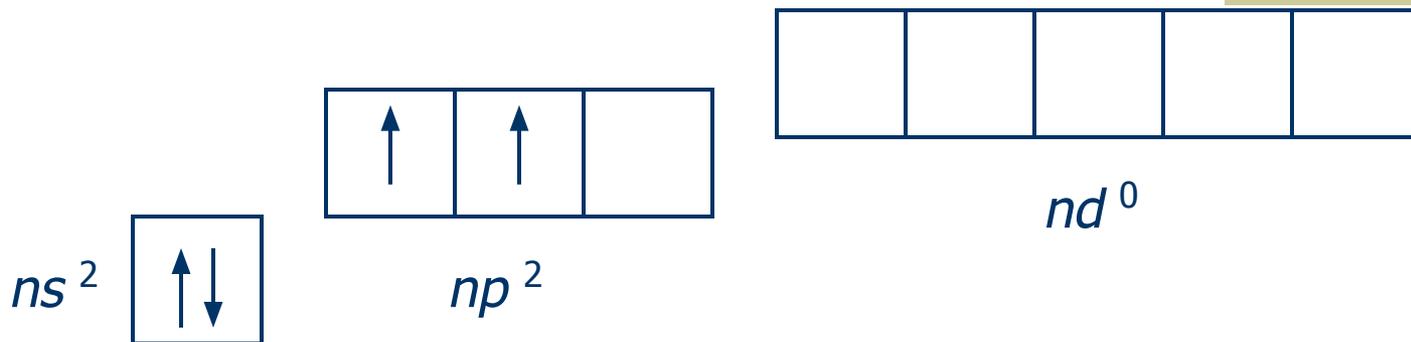
	C	Si	Ge	Sn	Pb
z	6	14	32	50	82
A_r	12	28,1	72,6	118,7	207,2
χ	2,50	2,25	2,02	1,72	1,55

Неметаллы

Амфотерные элементы

Рост металличности

Общая электронная формула:
 $[\dots] ns^2 (n-1)d^{10} np^2$



Валентные возможности:

C: 2, 4;

Si, Ge, Sn, Pb: 2 ÷ 6

Степени окисления: -IV, 0, +II, +IV

Устойчивые ст.ок.: C, Si, Ge, Sn: +IV

(Pb^{IV} – сильн.окисл.). Уст. ст.ок.: Pb: +II

Оксиды элементов IVА-группы

+IV

$\text{CO}_2(\text{г})$ уст.
 $\text{SiO}_2(\text{т})$ уст.
 $\text{GeO}_2(\text{т})$ уст.
 $\text{SnO}_2(\text{т})$ уст.
 $\text{PbO}_2(\text{т})$ с.ОКИСЛ.

Кислотные оксиды

+II

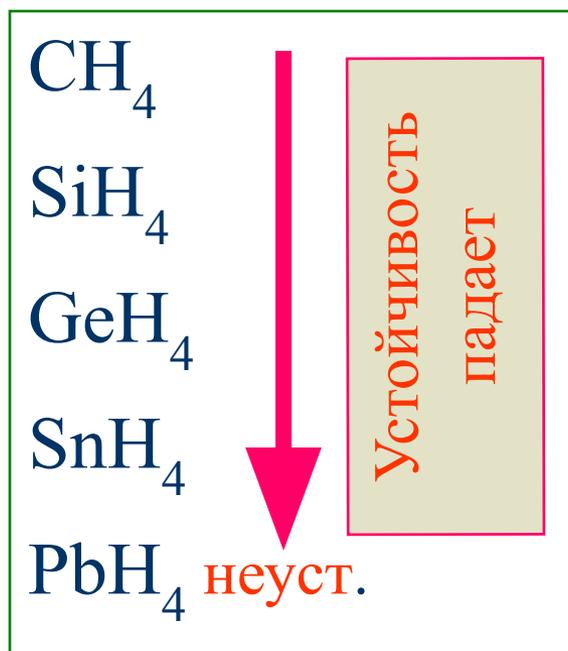
CO
 SiO
 GeO
 SnO
 PbO уст.

Восстан. св-ва

Несолеобр.
оксиды

Амфот. оксиды

Водородные соединения элементов IVА-группы



Склонность к катенации
(образование цепей состава
 $\text{Э}-\text{Э}-\text{Э}-\text{Э}-\text{Э}$ в ряду

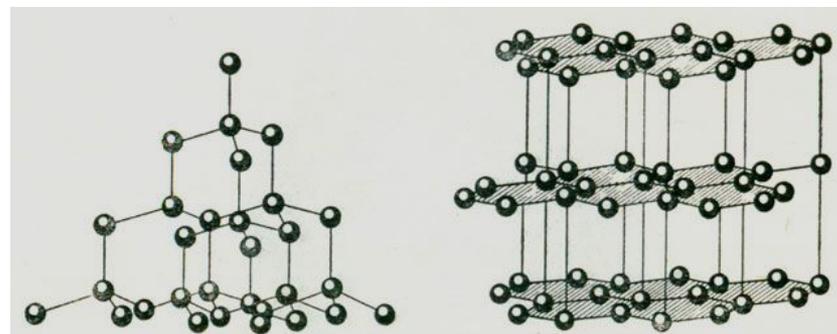
C Si Ge Sn Pb

уменьшается

Простые вещества

Аллотропия

- ◆ Углерод: алмаз (sp^3), графит (sp^2), карбин (sp), фуллерен.
- ◆ Олово «белое» и «серое».



Структура алмаза и графита



Олово белое



Олово серое



Алмаз



Графит

Химические свойства

При комн. темп.

- ◆ $C, Si, Ge + H_2O \neq$
- ◆ $C, Si, Ge + H_3O^+ \neq$
- ◆ $Sn, Pb + H_2O \neq$

- ◆ $Sn + H_3O^+ \rightarrow Sn^{2+} + H_2 \uparrow$
- ◆ $Pb + H_3O^+ \rightarrow Pb^{2+} + H_2 \uparrow$



Кремний



Германий



Олово

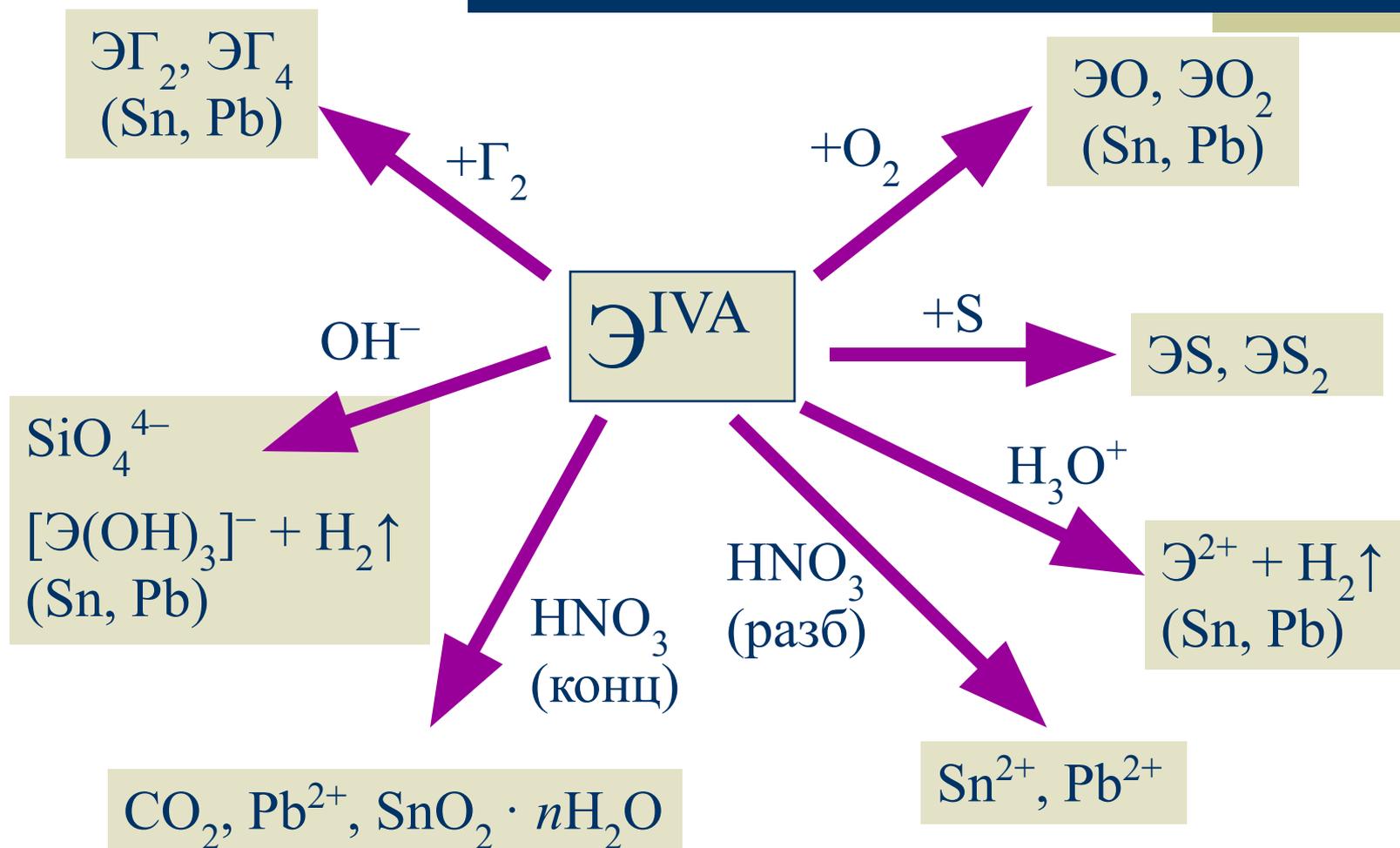


Свинец

Химические свойства

- ◆ $C(T) + KOH \neq$
- ◆ $Si + 4NaOH = Na_4SiO_4 + 2H_2\uparrow$
 $Si + 8OH^- - 4e^- = SiO_4^{4-} + 4H_2O$
 $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$
- ◆ $Ge + 2KOH + 2H_2O_2 = K_2[Ge(OH)_6]$
 $Ge + 6OH^- - 4e^- = [Ge(OH)_6]^{2-}$
 $H_2O_2 + 2e^- = 2OH^-$
- ◆ $Sn + NaOH + 2H_2O = Na[Sn(OH)_3] + H_2\uparrow$
 $Sn + 3OH^- - 2e^- = [Sn(OH)_3]^-$
 $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$

Простые вещества



Распространение в природе и важнейшие минералы

2. Si 25,80%
(27,72% в литосфере)

13. C 0,087%
(0,032% в литосфере)

31. Sn 0,0035%

35. Pb 0,0018%

46. Ge $6 \cdot 10^{-4}\%$ (РРЭ)

Кремний: кварц, яшма, агат, опал, силикаты, алюмосиликаты



РОЗОВЫЙ КВАРЦ
ROSE QUARTZ



Кварц



Агат

Аметист



Опал



Каолинит

Углерод: графит, алмаз, каменный уголь, нефть, природный газ, орг. в-ва, карбонаты



Графит



Кальцит



Газодобыча



Алмаз



Каменный уголь

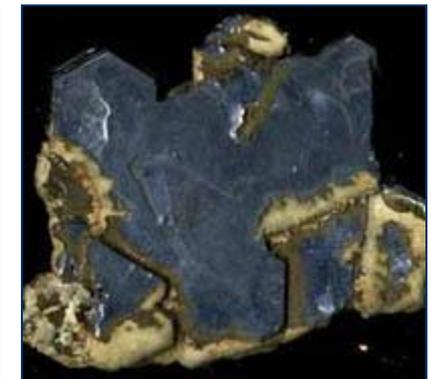
Германий, олово и свинец



Касситерит SnO_2



Галенит Galena PbS
K2198
Рыхальский Н.А. 1944



Галенит PbS



Аргиродит $(\text{Ag}_8\text{I}^{\text{I}}\text{Ge}^{\text{IV}})\text{S}_6$



Германит $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cu}_6\text{I}\text{Ge}_2)\text{S}_8$



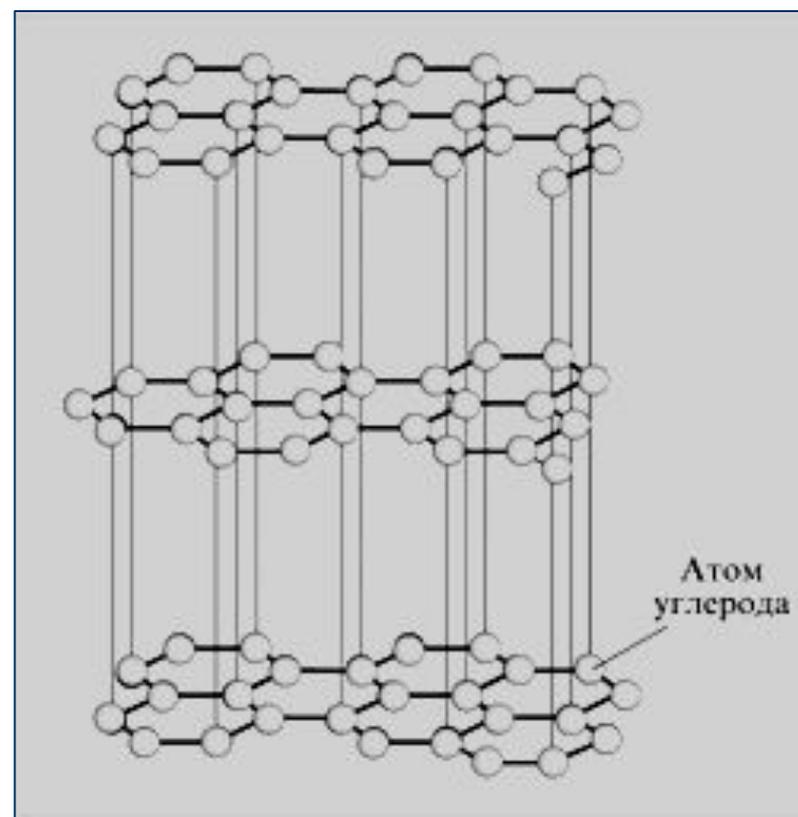
Шкала степеней окисления углерода

+IV	CO_2 , CO_3^{2-} , H_2CO_3 , Na_2CO_3 , CS_2 , CF_4 , CCl_2O , $\text{C}(\text{NH}_2)_2\text{O}$
+II	CO , HCN , C_2F_4
0	C (графит, алмаз, карбин, фуллерен)
-IV	CH_4 , Be_2C , Al_4C_3 , SiC

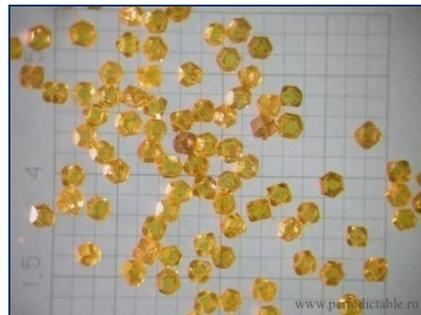
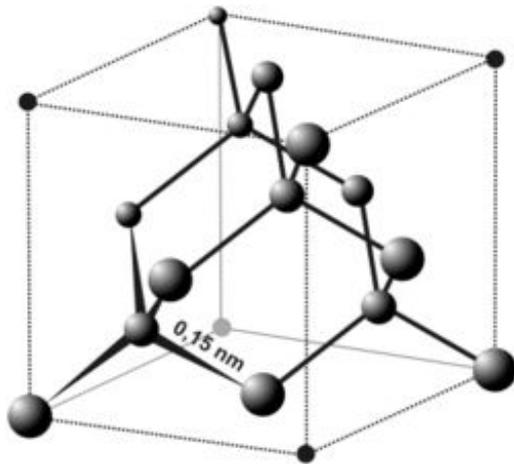
Графит



- ◆ Т. пл. 3800 °С, т. кип. 4000 °С, плотность 2,27 г/см³, электропроводен, устойчив.
- ◆ Типичный восст-ль (реагирует с водородом, кислородом, фтором, серой, металлами).
- ◆ Кристаллическая решетка слоистая (sp^2 -гибридизация).



Алмаз

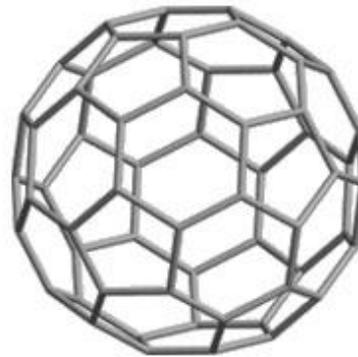


- ◆ Бесцветные прозрачные кристаллы, диэлектрик, ювелирный драгоценный камень (бриллиант), плотность $3,515 \text{ г/см}^3$.
- ◆ Крист. решетка атомная (sp^3 -гибридизация).
- ◆ Выше $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ переходит в графит.
- ◆ При прокаливании на воздухе сгорает.

Карбин и фуллерен

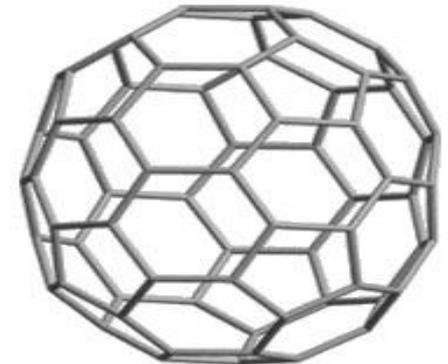
- ◆ **Карбин:** линейные макромолекулы $(C_2)_n$, бесцветен и прозрачен, полупроводник; плотность $3,27 \text{ г/см}^3$; выше $2300 \text{ }^\circ\text{C}$ переходит в графит.

- ◆ **Фуллерен:** C_{60} и C_{70} (полые сферы), темно-окрашенный порошок, полупроводник, т. пл. $500\text{-}600 \text{ }^\circ\text{C}$, плотность $1,7 \text{ г/см}^3$ (C_{60}).

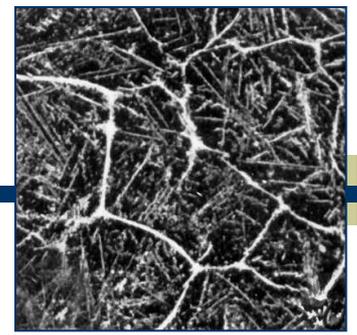


Фуллерен C_{60}

Фуллерен C_{70}



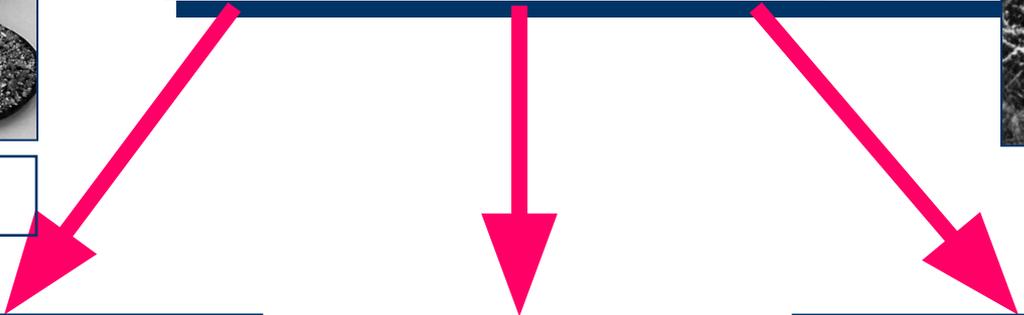
Поверхность стали
под микроскопом



Карбиды



Карбид кальция



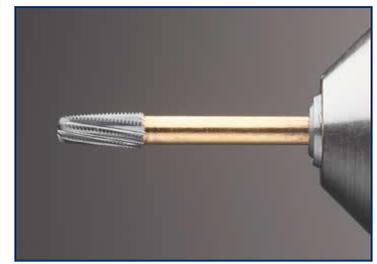
Солеобразные (CaC_2 ,
 Al_4C_3)
 $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} =$
 $= \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2\uparrow$
 $\text{Al}_4\text{C}_3 + 12\text{H}_2\text{O} =$
 $= 4\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{CH}_4\uparrow$

Ковалентные
(SiC)

Металлоподобные
(Fe_3C , WC)

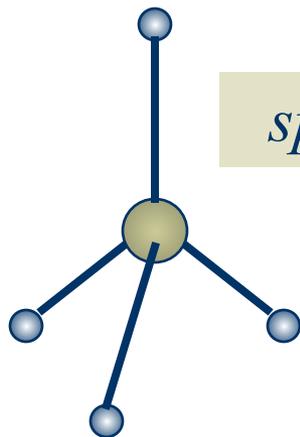


Карбид кремния



Резец из победита
(сплав на основе
 WC)

Водородные соединения. Метан CH_4

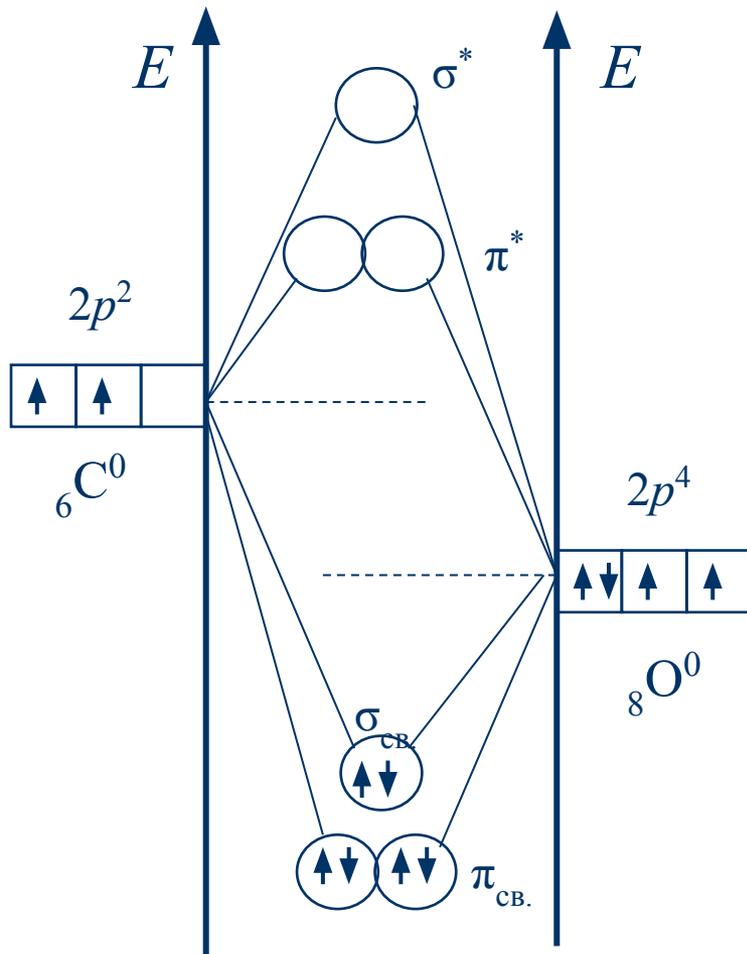


sp^3



- ◆ CH_4 – газ без цвета и запаха, горюч, главная сост. часть природного газа.
- ◆ **Получение** в лаборатории:
$$\text{CH}_3\text{COONa} + \text{NaOH} (+t) = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CH}_4 \uparrow$$
- ◆ **Горение:**
$$\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$$
$$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 (\text{изб.}) = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$

Монооксид углерода CO – несолеобразующий оксид



- ◆ Бесцветный газ, без запаха, легче воздуха, малорастворим в воде, т.кип. $-191,5\text{ }^\circ\text{C}$, ядовит («угарный газ»).

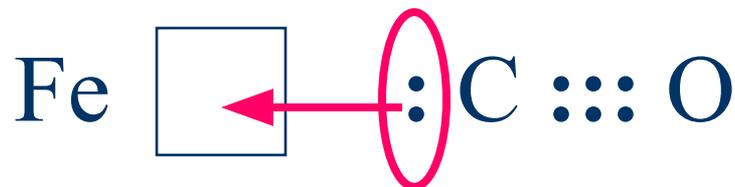
- ◆ **Восстановительные свойства (t):**



Монооксид углерода CO

- ◆ **Донорные свойства:**

CO образует прочные комплексы, например $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$.



- ◆ **Обнаружение:**



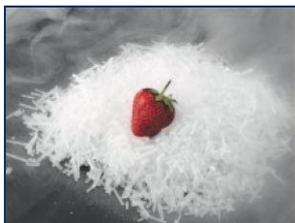
Диоксид углерода CO₂ (кислотный оксид)



sp-гибридизация



«Сухой лёд»



- ◆ Бесцветный газ, без запаха, тяжелее воздуха, умеренно растворим в воде (при комн. т-ре в 1 л воды – около 1,7 л CO₂).
- ◆ В тв. сост. («сухой лёд») – молекулярная крист. решетка; т. возгонки –78 °С, т.пл. –57 °С (p = 5 атм).

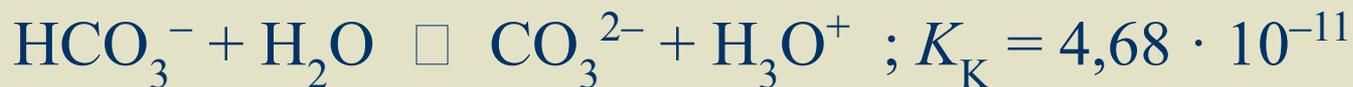
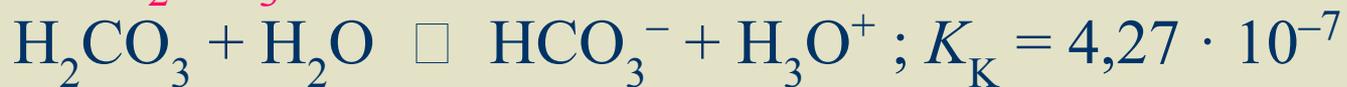
Моногидрат $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и угольная кислота H_2CO_3



- ♦ В водном растворе:



- ♦ H_2CO_3 – слабая двухосновная кислота:



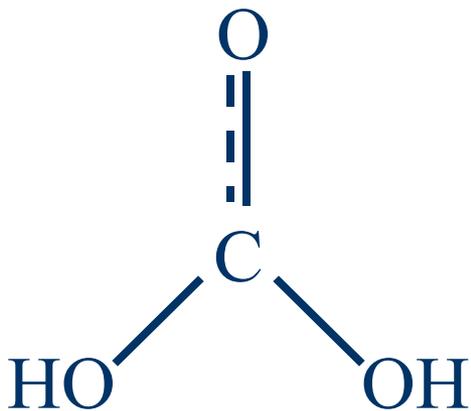
- ♦ Соли – карбонаты и гидрокарбонаты M_2CO_3 и MHCO_3 подвергаются гидролизу ($\text{pH} > 7$).

- ♦ Термическое разложение гидрокарбонатов:

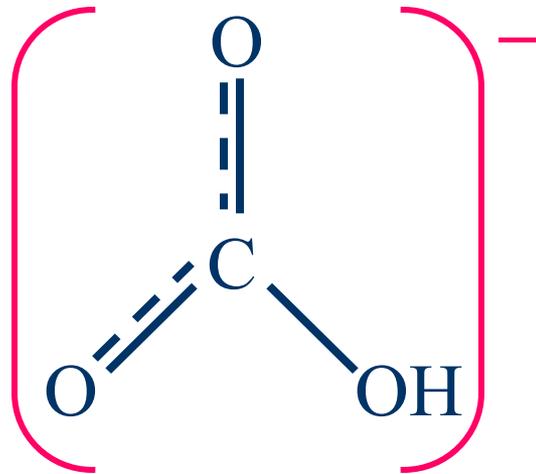


[Видеофрагмент](#)

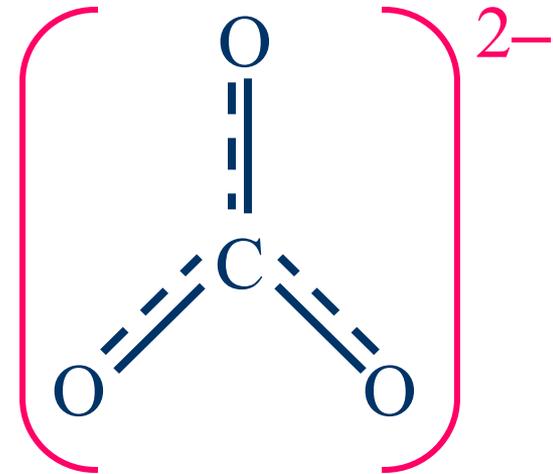
Строение: sp^2 -гибридизация



Угольная
кислота



Гидрокарбонат-ион



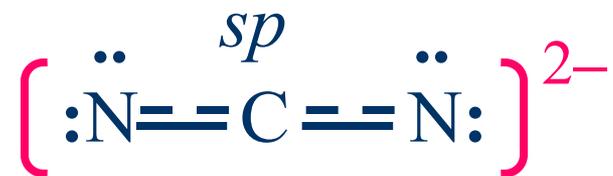
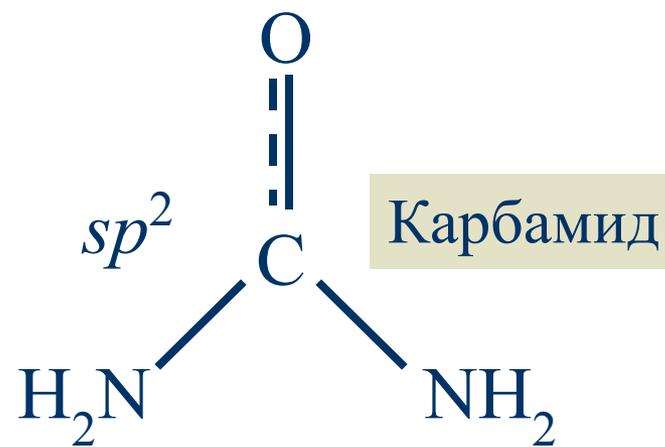
Карбонат-ион

Карбамид и цианамид

Синтез карбамида:



Цианамид NH_2CN и
цианамид кальция $\text{Ca}(\text{CN}_2)$
– соль цианамида $\text{H}_2(\text{CN}_2)$



Цианамид-ион CN_2^{2-}
(сравн. строение CO_2)

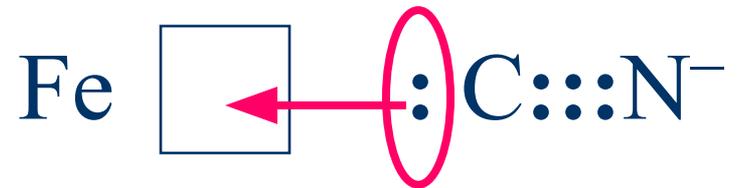
Псевдогалогениды

- ◆ Циановодород HCN – бесцв.ж., т. пл. $-13,3\text{ }^{\circ}\text{C}$, т. кип. $+25,6\text{ }^{\circ}\text{C}$).

- ◆ В водн. р-ре – слабая «синильная кислота»:



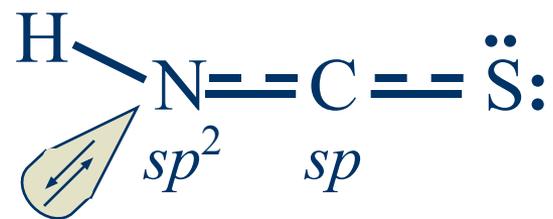
- ◆ Цианид-ион CN^- : донорные св-ва, образует прочные комплексы, ядовит.



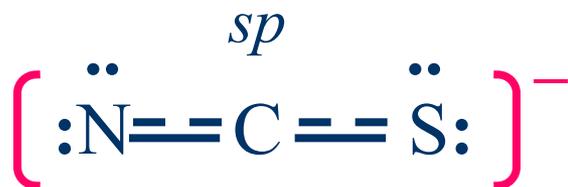
HCN – производное
дициана C_2N_2

Псевдогалогениды

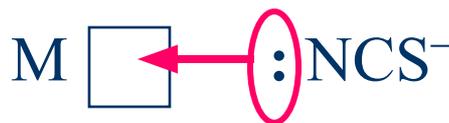
- ◆ **Тиоцианат водорода HNCS** («родановодород») не ядовит.
- ◆ В водном растворе HNCS - сильная к-та
- ◆ Ион NCS^- : слабые донорные свойства



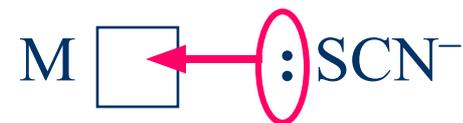
HNCS – производное дитиоциана $(\text{SCN})_2$



Тиоцианат-ион
 NCS^- (сравн. строение CO_2)



тиоцианато-N



тиоцианато-S

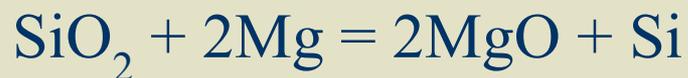
Кремний



Химическое растворение



Получение кремния

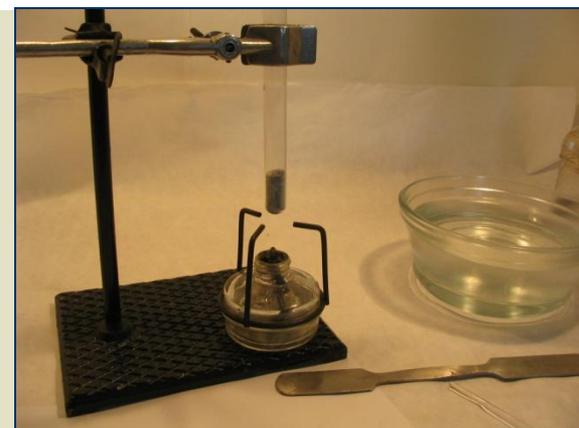


Водородные соединения $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ (силаны)

- ◆ Моносилан SiH_4 :
- ◆ $\text{SiH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Получение силанов:

- ◆ $\text{SiO}_2 + 4\text{Mg}(\text{изб}) = \text{Mg}_2\text{Si} + 2\text{MgO}$
(силицид магния)
- ◆ $\text{Mg}_2\text{Si} + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{SiH}_4\uparrow$
- ◆ $\text{Mg}_2\text{Si} + 4\text{H}_3\text{O}^+ = 2\text{Mg}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{SiH}_4\uparrow$



Получение кремния
и силана

Видео: магниетермия и получение силана

Кислородные соединения

Полиморфизм диоксида кремния:

573 °С

1470 °С

1728 °С

кварц



тридимит



кristобалит



$\text{SiO}_{2(\text{ж})}$ (расплав)

SiO_2

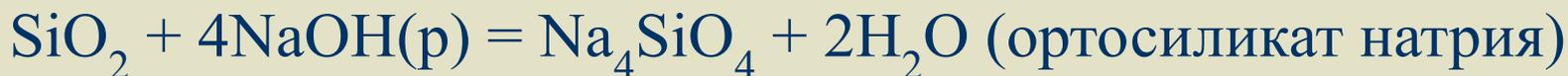
GeO_2

+ $\text{H}_2\text{O} \neq$

SiO_2

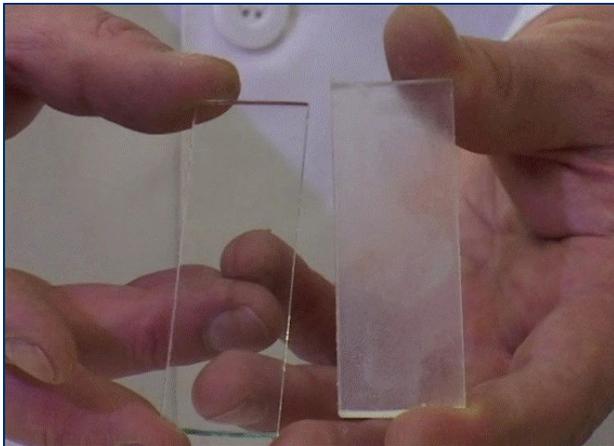
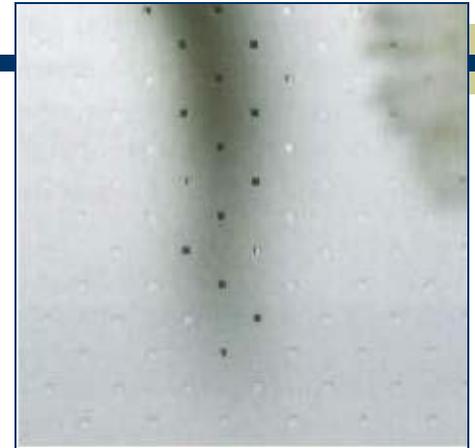
GeO_2

+ $\text{H}_3\text{O}^+ \neq$



Травление стекла

- ◆ $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
- ◆ $\text{SiO}_2 + 6\text{HF} (\text{изб.}) = \text{H}_2[\text{SiF}_6] + 2\text{H}_2\text{O}$
(гексафторосиликат водорода)



При подкислении водных растворов силикатов и германатов



дискремниевая к-та $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$
трикремниевая к-та $\text{H}_6\text{Si}_3\text{O}_{10}$,
тетраметакремниевая к-та $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_4$,
полиметакремниевая к-та $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_n$

