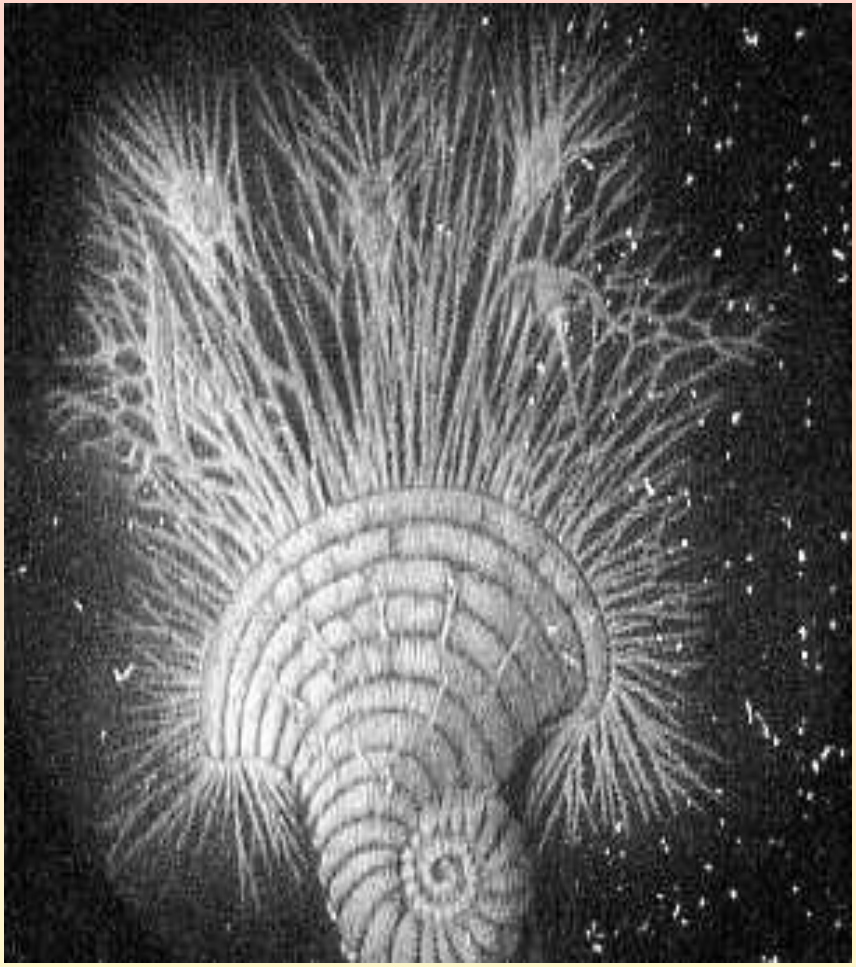
Кремний и его соединения

Нахождение в природе



Кремний в виде скелета живого организма

В природе кремний Si – второй по распространённости после кислорода элемент (28 $^0/_0$ от массы земной коры).

Земная кора более чем на четверть состоит из его соединений.

Наиболее распространённым соединением кремния является его диоксид SiO_2, другое его название – кремнезём.

Разновидности кварца

Минерал кварц

Диоксид кремния в природе образует *минерал* кварц и многие его разновидности, такие, как:

- ***горный хрусталь* и его знаменитая лиловая форма – *аметист*;**
- ***агат*;**
- ***опал*;**
- ***яшма*;**
- ***халцедон*;**
- ***сердолик.***

Все эти минералы имеют одну и туже химическую формулу – SiO_2.

Аметист

Аметистовая жеода

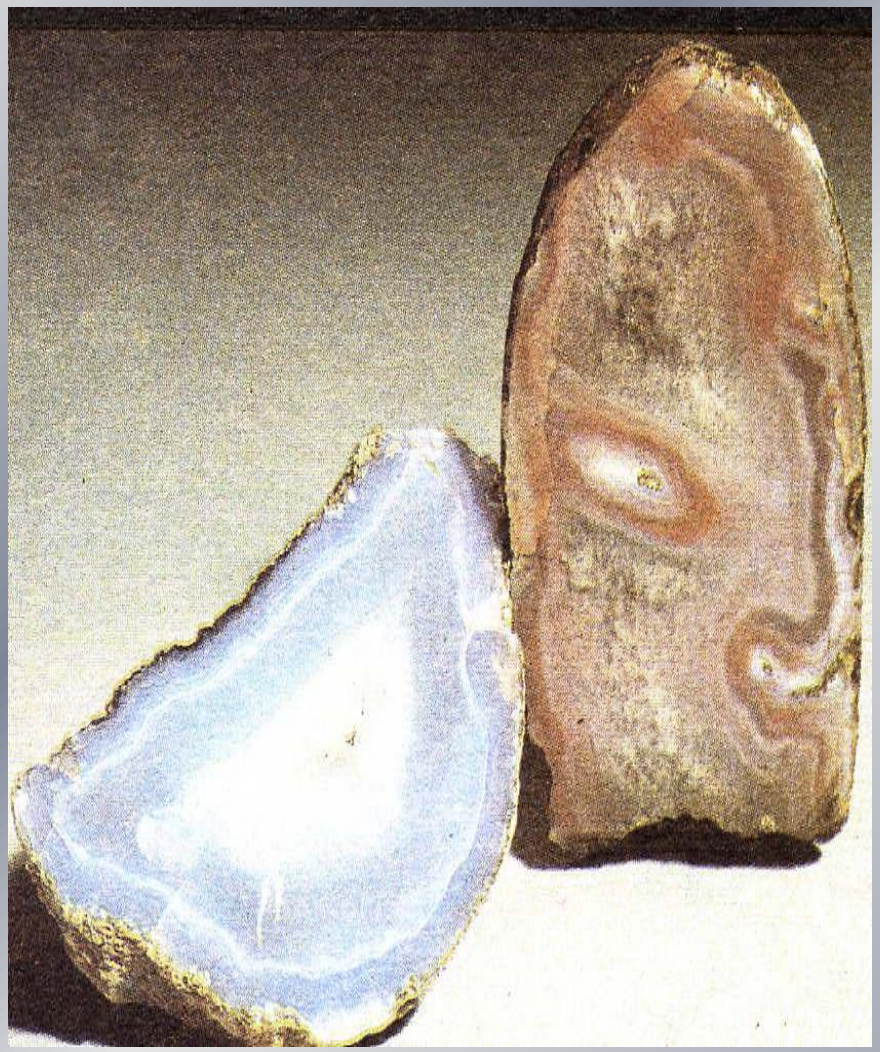
Кристалл аметиста

Горный хрусталь

Перед вами статуэтка бульдога из горного хрусталя, созданная по замыслу ювелира.

Наиболее чистый кварц – горный хрусталь – бесцветен и прозрачен.

Агат



Агат очень интересный и удивительный камень. Его различные разновидности и оттенки (разводы, круги, пейзажи) вдохновляют мастеров и ювелиров на создание уникальных украшений и предметов.

Этот минерал, являясь поделочным и полудраго-ценным камнем, широко используется в создании женских украшений и других предметов.

Яшма

Яшма волшебная, ни с одним камнем не схожая, таящая в себе и рисунки явные, и письмена тайные, давно будоражит людское воображение.

Изысканность яшмовых узоров ценилась многими народами. Из-под рук искусных мастеров выходили ожерелья, браслеты, печати и камеи, статуэтки.

Топаз

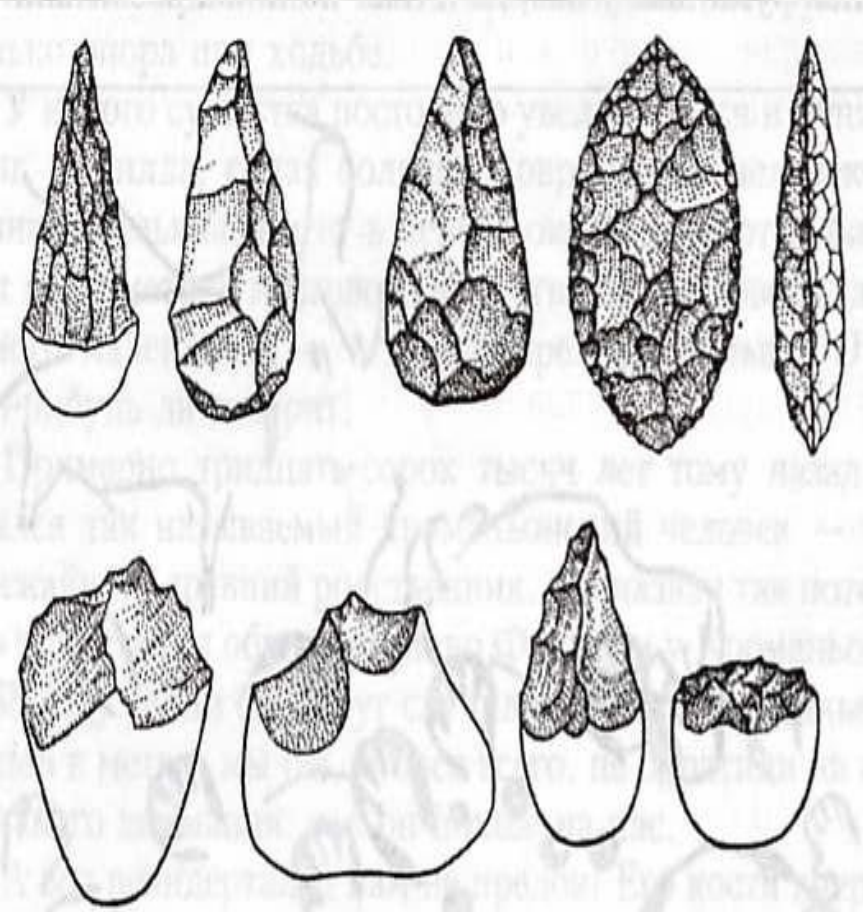
Перед вами кристалл *топаза*, инкрустированный в горной породе.

Минералы на основе SiO_2

Из разновидностей минералов на основе диоксида кремния – *кремня*, *халцедона* и других первобытные люди изготовляли орудия труда. Именно кремень положил начало каменному веку – веку кремневых орудий труда.

***Причин этому две*:**

- **распространённость и доступность кремня;**
- **способность его образовывать при сколе острые режущие края.**



Кремневые орудия эпохи палеолита

Природные силикаты

Второй тип природных соединений кремния – это силикаты. Они составляют 75 $^0/_0$ от массы земной коры. Среди них наиболее распространены *алюмосиликаты*. К ним относятся:

- гранит;
- различные виды глин;
- слюды;
- нефелин и др.

Силикатом, не содержащим алюминий, является асбест.

Глобус из нефелина

Оксид кремния – SiO_2

Оксид кремния необходим:

- для жизни растений и животных;
- придаёт прочность стеблям растений и защитным покровам животных;

Кремний придаёт гладкость и прочноть костям человека.

SiO_2

- Чешуя рыб, панцири насекомых, крылья бабочек, перья птиц и шерсть животных прочны, т. к. содержат ***кремнезём***;
- Диатомовые водоросли и радиолярии – нежнейшие комочки живой материи, тоже состоят из ***кремнезёма***.

Свойства кремния

Структура элементарного кремния аналогична *алмазу*.

Графитоподобная модификация неизвестна.

Кремний – типичный полупроводник (при нагревании проводимость возрастает).

t(Si) плавления = 1415 ^{0}C

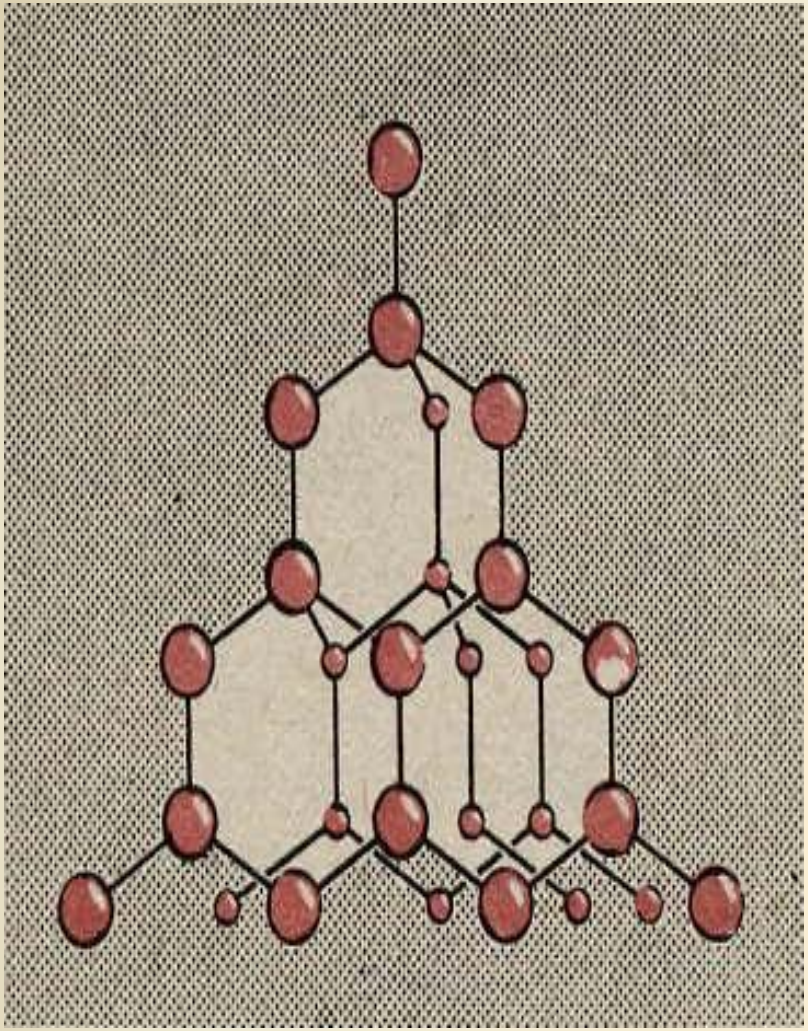
t(Si) кипения = 3249 ^{0}C

Известно пять модификаций кремния:

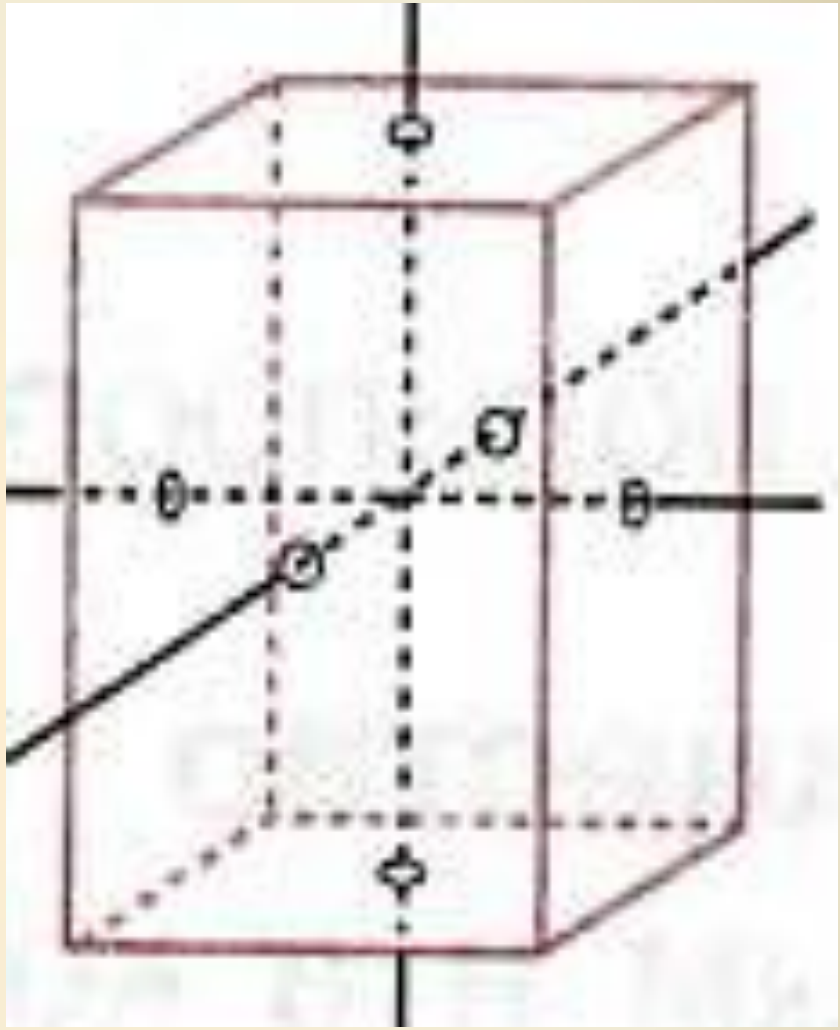
- ***четыре кристаллические*:**

  (кубическая гранецентрированная решётка типа алмаза, тетрагональная решётка при давлении 20 ГПа, кубическая решётка при давлении более 20 ГПа, гексагональная решётка);

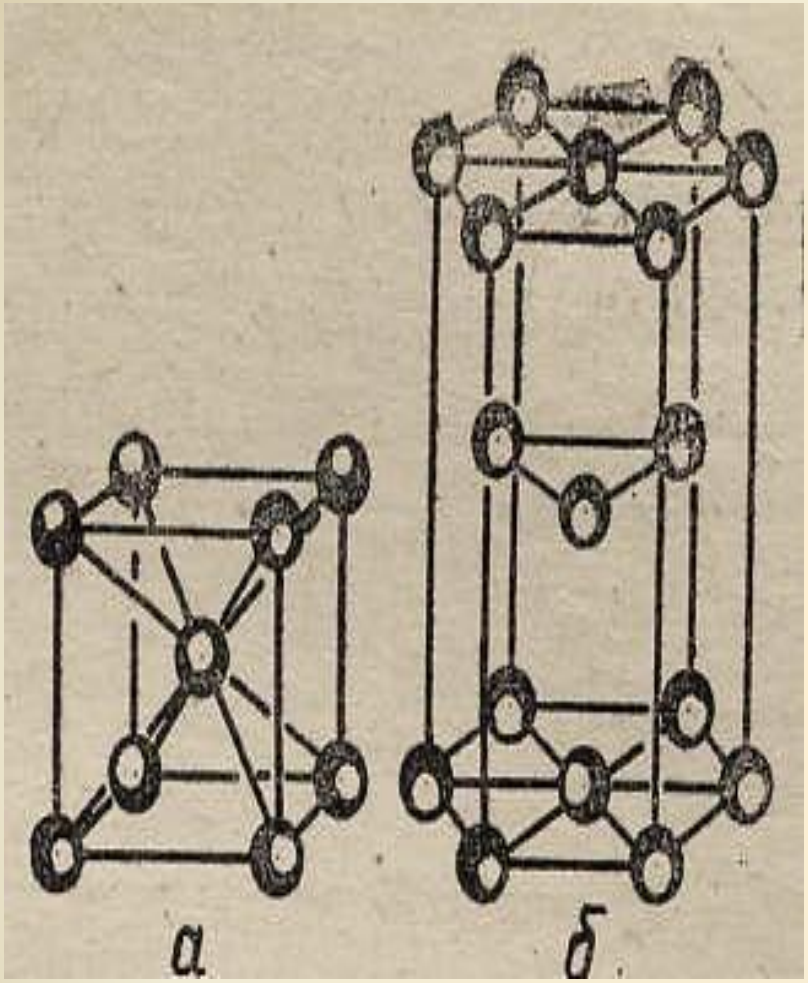
- ***аморфная*.**

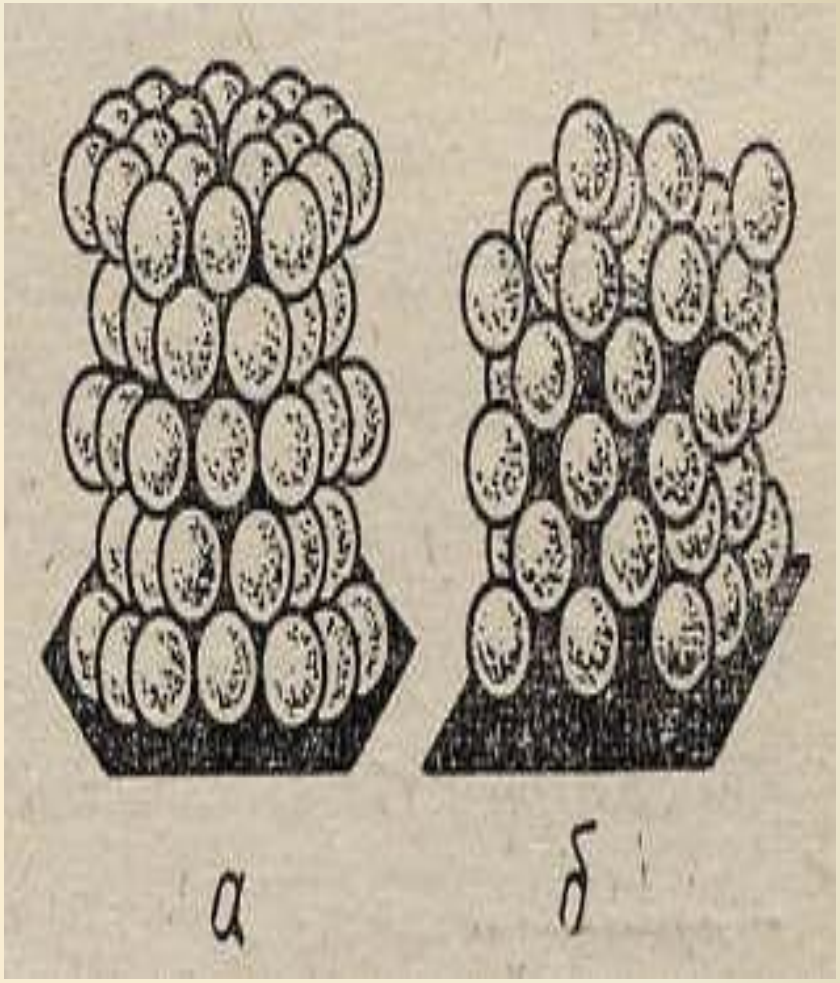


Кубическая гранецентрированная решётка типа алмаза



Тетрагональная кристаллическая система





<u>Кристаллические решётки</u>:

а) кубическая;

б) гексагональная.

<u>Упаковка шаров:</u>

а) гексагональная;

б) кубическая.

Положение в периодической таблице

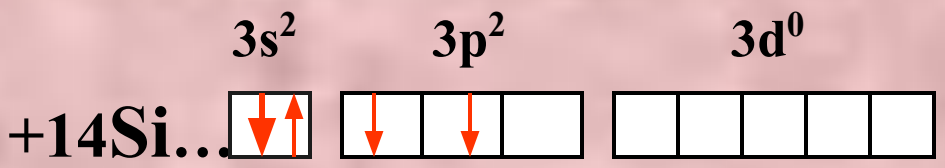
	1 H							2 He
	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
	Метал-лическая решетка	Метал-лическая решетка	Метал-лическая решетка	Атомная решетка	Молеку-лярная ре-шетка P_4	Молеку-лярная ре-шетка S_8	Cl_2 Газ	Газ
t кип. C	889	1120	2327	2355	280	445	–34,1	–186
t плав. C	98	650	660	1410	44,2	119	–101	–189

Проводимость кремния увеличивается при замене некоторых атомов кремния атомами элементов соседних групп периодической системы Д. И. Менделеева.

При замещении *Si* элементами V группы (фосфора P, висмута Bi) усиливается *электронная* проводимость, при замещении элементами III группы (алюминия AL, бора B) – *дырочная*.

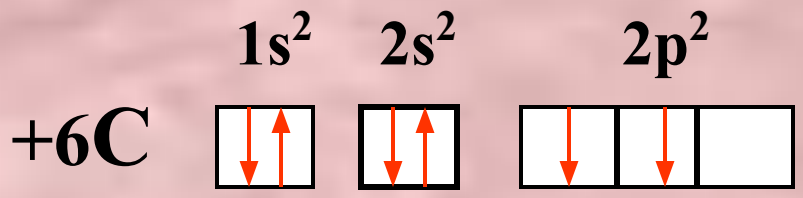
Электронная конфигурация наружного электронного слоя кремния:

$$\ldots 3s^2 3p^2 3d^0$$



Электронная конфигурация углерода:

$$1s^2 2s^2 2p^2$$

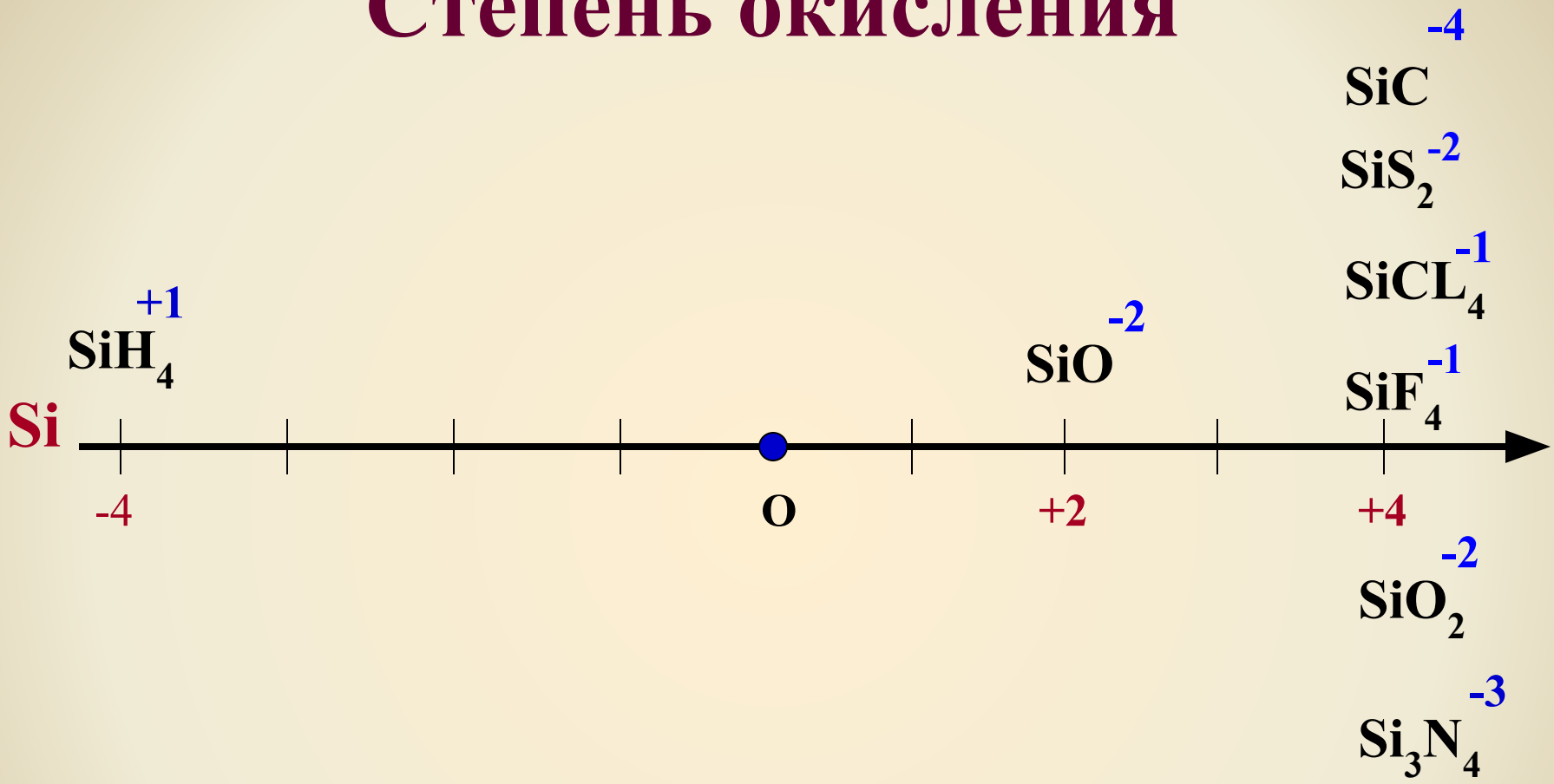


Углерод и кремний – неметаллы IV группы

СОЕДИНЕНИЯ УГЛЕРОДА		t кип. C°
CO_2 Углекислый газ	Газ	Возгоняется при –78,5°
H_2CO_3 Угольная кислота	$H_2O + CO_2$ В растворе	
CH_4 Метан	Газ	–161,4°
CCl_4 Четыреххлористый углерод	Жидкость	+77°

СОЕДИНЕНИЯ КРЕМНИЯ	Агрегатное состояние	t кип. C
$(SiO_2)n$ Кремнезем	Твердое	2230° C 2600° C
H_2SiO_3 Метакремниевая кислота	Аморфное твердое вещество	Под давлением возгоняется при 2200°C
SiH_4 Силан	Газ	–112° C
$SiCl_4$ Четырехлористый кремний	Жидкость	+57° C

Степень окисления



В соединениях кремний преимущественно четырёхвалентен и проявляет в большинстве соединений степень окисления, равную +4.

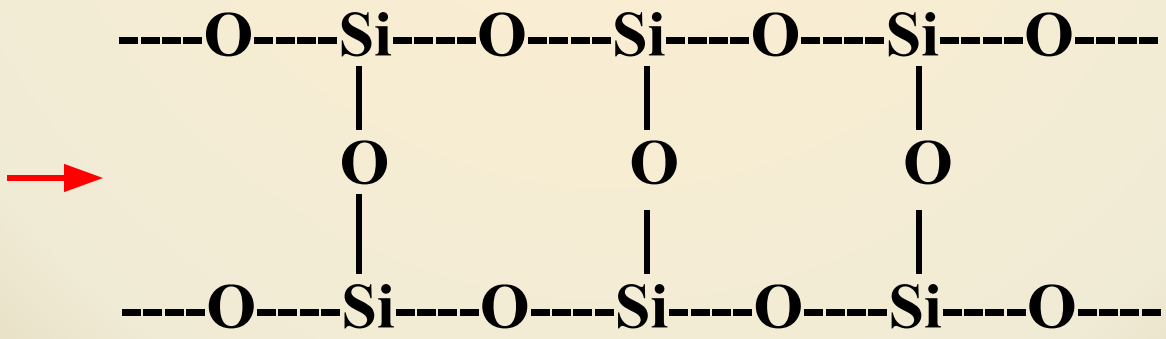
Атомы кремния способны образовывать цепочки, что является признаком кремний-органических соединений. В этом отношении он сходен с углеродом. Однако энергия связи Si – Si почти в два раза меньше, чем у связи C – C.

Поэтому кремниевые цепочки ограничены максимум восемью атомами (Si_8H_{16} – октасилан). Существенное отличие кремния от углерода состоит в неспособности атомов кремния образовывать *двойные* и тройные связи.

Самая важная и характерная особенность кремния – способность образовывать бесконечные цепочки, слои, пространственные каркасы из фрагментов Si – O – Si.

SiO_2

кварц



Химические свойства Si

1. **С простыми веществами:**

а) кремний горит в кислороде, образуя известный вам уже диоксид кремния, или *оксид кремния (IV)*:

$$Si + O_2 = SiO_2$$

б) будучи неметаллом, при нагревании он соединяется с металлами с образованием *силицидов*, например:

$$Si + Mg = Mg_2Si$$

в) кремний непосредственно реагирует с водородом при повышенных температурах с образованием кремнийводородов – силанов:

$$Si + 2H_2 = SiH_4\uparrow$$ (*моносилан*)

г) при комнатной температуре лишь фтор реагирует с кремниевой пылью:

$$Si + 2F_2 = SiF_4$$

2. Со сложными веществами:

Кремний взаимодействует с концентрированными водными растворами щелочей, образуя *силикаты* и водород:

$$Si + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2\uparrow$$

3. Химические свойства соединений кремния:

Силициды легко разлагаются водой или кислотами, при этом выделяется газообразное водородное соединение кремния – *силан*:

$$Mg_2Si + 2H_2SO_4 = 2MgSO_4 + SiH_4\uparrow$$

В отличие от углеводородов *силан* на воздухе самовоспламеняется и сгорает с образованием диоксида кремния и воды:

$$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O$$

Повышенная реакционная способность силана по сравнению с *метаном* CH_4 объясняется тем, что у кремния больше размер атома, чем у углерода, поэтому химические связи Si – H слабее связей C – H.

Химические свойства SiO_2

Оксид кремния (IV) как и оксид углерода (IV) CO_2 является *кислотным оксидом*. Однако в отличие от CO_2 имеет не молекулярную, а атомную кристаллическую решётку. Поэтому SiO_2 твёрдое и тугоплавкое вещество. Он не растворяется в воде и кислотах, кроме плавиковой кислоты HF, но взаимодействует при высоких температурах со щелочами с образованием солей кремниевой кислоты – *силикатов*:

$$SiO_2 + 2NaOH \xrightarrow{t^0} Na_2SiO_3 + H_2O$$

силикат натрия

Получение силикатов

Силикаты можно получить сплавлением диоксида кремния с оксидами металлов или с карбонатами:

$$SiO_2 + CaO = CaSiO_3$$

$$SiO_2 + CaCO_3 = CaSiO_3 + CO_2 \uparrow$$

Силикаты натрия и калия называют *растворимым стеклом*. Их водные растворы – это хорошо известный *силикатный клей*.

Получение кремниевой кислоты

Из растворов силикатов действием на них более сильных кислот – соляной HCI, серной H_2SO_4, уксусной CH_3COOH и даже угольной H_2CO_3:

$$K_2SiO_3 + 2HCI = 2KCI + H_2SiO_3 \downarrow$$

Следовательно, кремниевая кислота очень слабая. Она нерастворима в воде и выпадает из реакционной смеси в виде студенистого осадка, похожую на студень, желе. При высыхании этой массы образуется высокопористое вещество – *силикагель*, применяемый как адсорбент – поглотитель других веществ.

Открытие кремния

Хотя уже в глубокой древности люди широко использовали в своём быту соединения кремния, сам кремний в элементарном состоянии был впервые получен в 1825 г. шведским учёным *Й. А. Берцелиусом*. Однако за 12 лет до него кремний получили *Ж. Гей-Люссак* и *Л. Тенар*, но он был очень загрязнён примесями.

Латинское название *силициум* кремний берёт своё начало от лат. *силекс* – кремень. Русское название «кремний» происходит от греч. кремнос – утёс, скала.

Получение кремния

1. **Получение кремния в промышленности:**

В промышленности кремний получают при нагревании смеси *песка* и *угля*:

$$2\overset{0}{C} + \overset{+4}{Si}O_2 \xrightarrow{4e^-} \overset{0}{Si} + 2\overset{+2}{C}O$$

Восстановленный кремний частично реагирует с избытком углерода, и образуется *карборунд SiC* (карбид кальция). Это очень твёрдое вещество и поэтому применяется для изготовления точильных и шлифовальных устройств.

2. Получение кремния в лаборатории:

В лаборатории кремний получают при взаимодействии смеси чистого песка с порошком магния:

$$2\overset{0}{Mg} + \overset{+4}{Si}O_2 \xrightarrow{t^0} 2\overset{+2}{Mg}O + \overset{0}{Si}$$

$4e^-$

Физические свойства кремния:

Кристаллический кремний обладает металлическим блеском, тугоплавкий, очень твёрдый, с незначительной электрической проводимостью.

Применение кремния

Si

- Производство кислотоупорных сталей
- Получение фотоэлементов
- Производство полупроводников
- Получение карборунда SiC
- В качестве выпрямителя переменного тока