

Химия элементов. Лекция 1

Общая характеристика элементов
IVA-группы. Углерод и кремний

Элементы IVA-группы

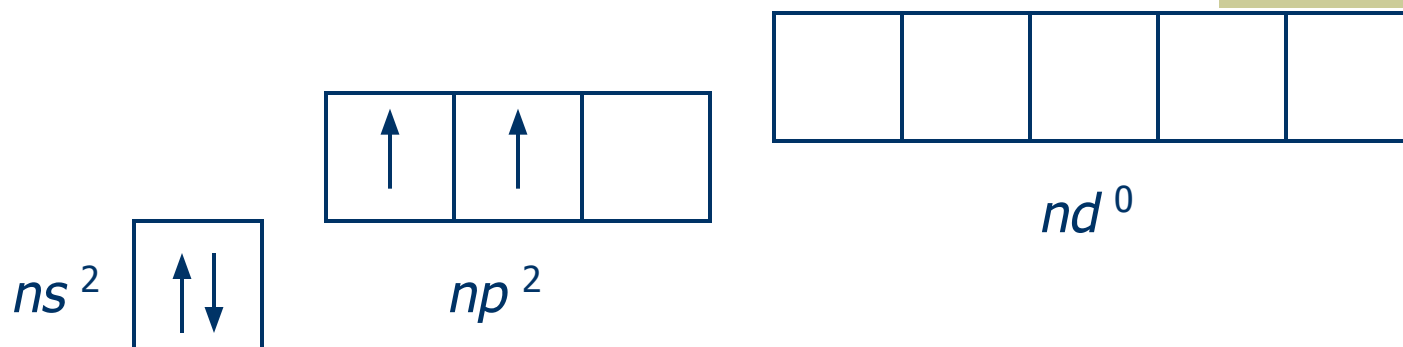
	C	Si	Ge	Sn	Pb
z	6	14	32	50	82
A_r	12	28,1	72,6	118,7	207,2
χ	2,50	2,25	2,02	1,72	1,55

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 IVA-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

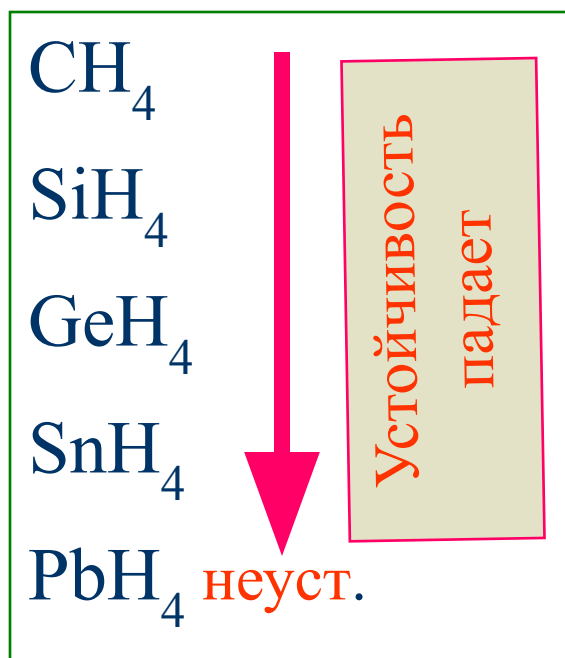
CO
 SiO
 GeO
 SnO
 PbO уст.

Восстан. св-ва

Несолеобр.
оксиды

Амфот. оксиды

Водородные соединения элементов IV A-группы



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

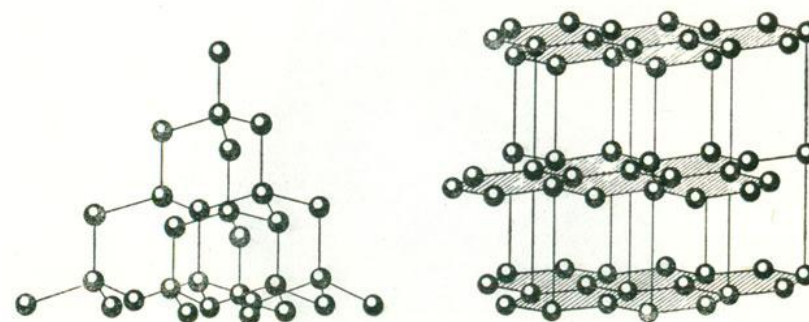
C Si Ge Sn Pb

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.

- ◆ $\text{C, Si, Ge} + \text{H}_2\text{O} \neq$
- ◆ $\text{C, Si, Ge} + \text{H}_3\text{O}^+ \neq$
- ◆ $\text{Sn, Pb} + \text{H}_2\text{O} \neq$

- ◆ $\text{Sn} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{H}_2\uparrow$
- ◆ $\text{Pb} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\uparrow$



Кремний



Германий



Олово

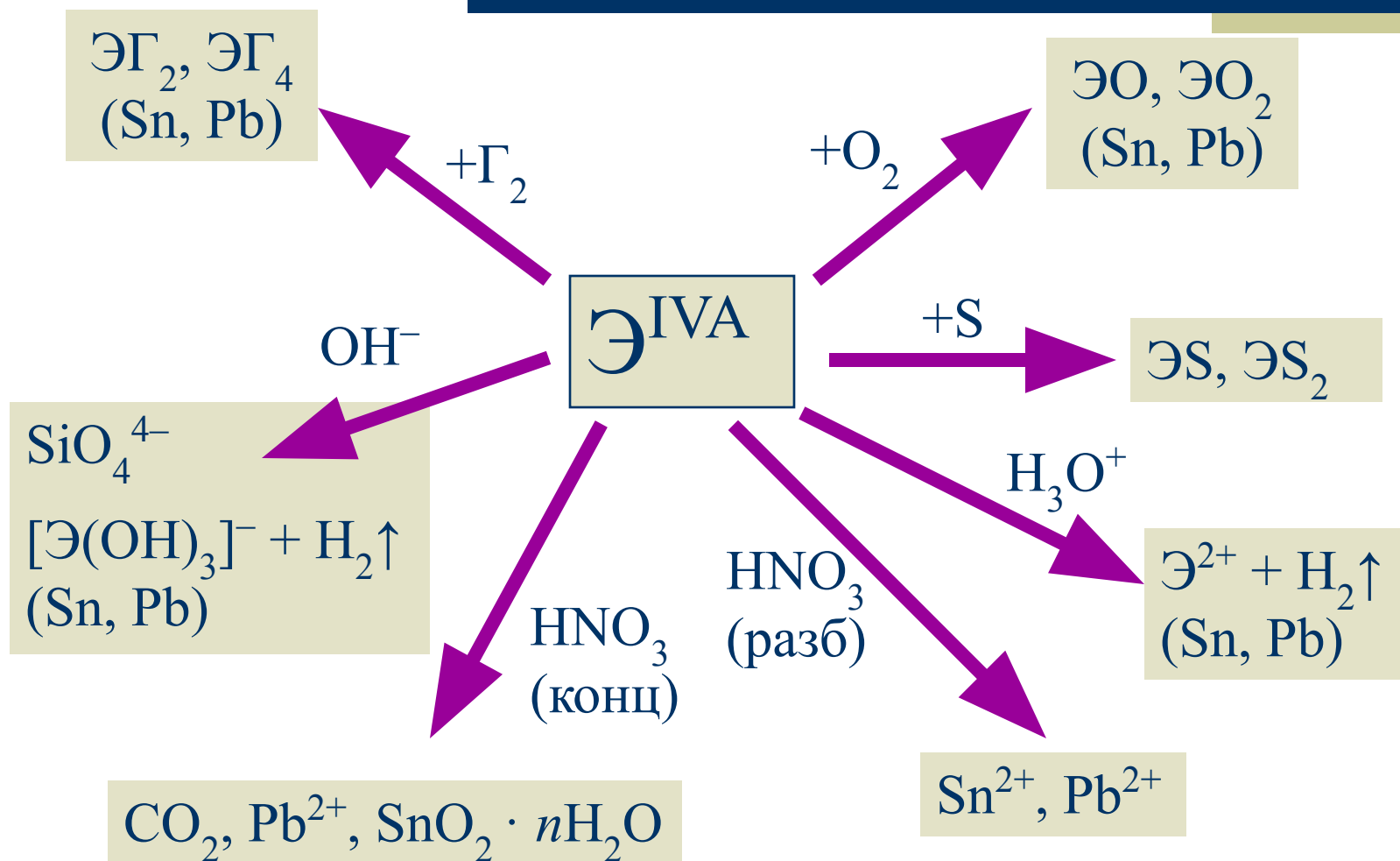


Свинец

Химические свойства

- ◆ $\text{C(т)} + \text{KOH} \neq$
- ◆ $\text{Si} + 4\text{NaOH} = \text{Na}_4\text{SiO}_4 + 2\text{H}_2\uparrow$
 $\text{Si} + 8\text{OH}^- - 4e^- = \text{SiO}_4^{4-} + 4\text{H}_2\text{O}$
 $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
- ◆ $\text{Ge} + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O}_2 = \text{K}_2[\text{Ge}(\text{OH})_6]$
 $\text{Ge} + 6\text{OH}^- - 4e^- = [\text{Ge}(\text{OH})_6]^{2-}$
 $\text{H}_2\text{O}_2 + 2e^- = 2\text{OH}^-$
- ◆ $\text{Sn} + \text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}[\text{Sn}(\text{OH})_3] + \text{H}_2\uparrow$
 $\text{Sn} + 3\text{OH}^- - 2e^- = [\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$
 $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

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



Кварц



Агат

Аметист



Опал



Каолинит

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



Графит



Кальцит



Газодобыча



Алмаз



Каменный уголь

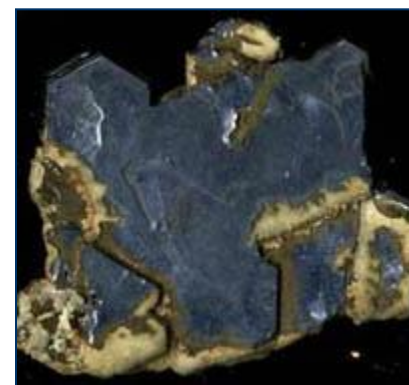
Германий, олово и свинец



Касситерит SnO_2



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



Галенит PbS

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



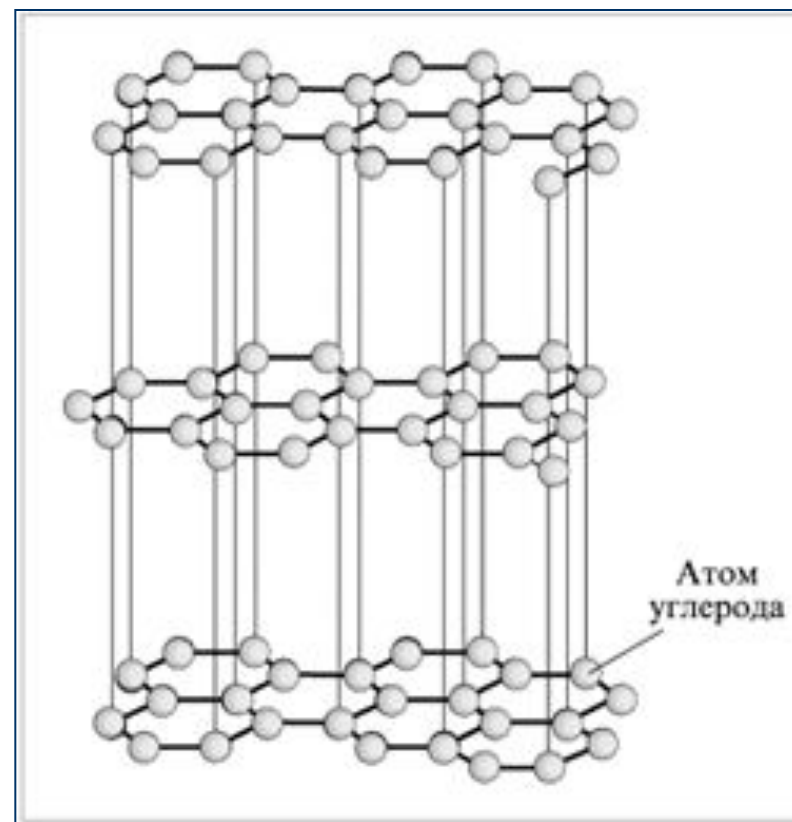
Шкала степеней окисления углерода

+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

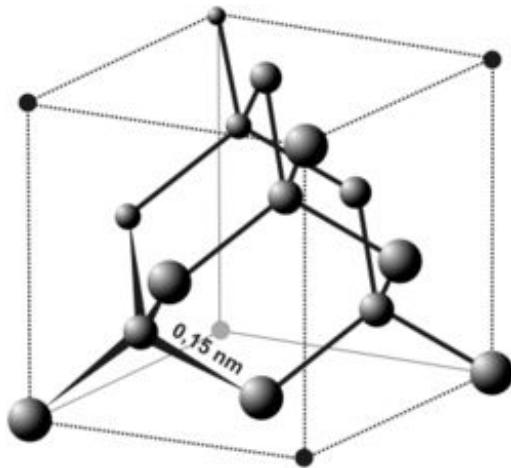
Графит



- ◆ 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

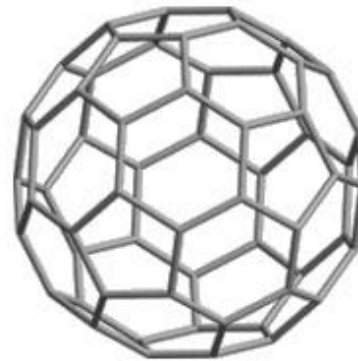


- ◆ Бесцветные прозрачные кристаллы, диэлектрик, ювелирный драгоценный камень (бриллиант), плотность $3,515 \text{ г/см}^3$.
- ◆ Крист. решетка атомная (sp^3 -гибридизация).
- ◆ Выше 1200°C переходит в графит.
- ◆ При прокаливании на воздухе сгорает.

Карбин и фуллерен

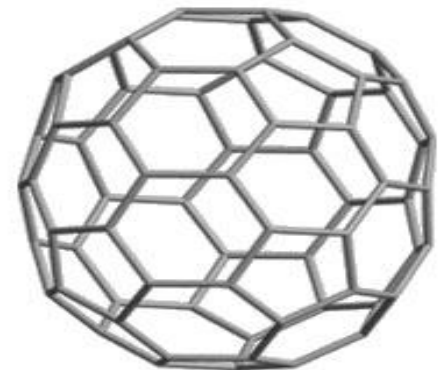
- ♦ **Карбин:** линейные макромолекулы $(C_2)_n$, бесцветен и прозрачен, полупроводник; плотность $3,27 \text{ г/см}^3$; выше $2300 \text{ }^\circ\text{C}$ переходит в графит.

- ♦ **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}).



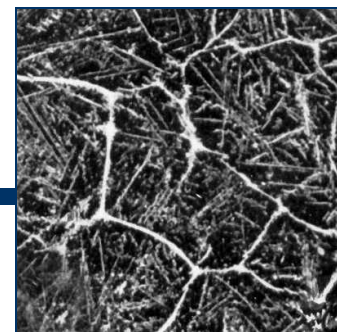
Фуллерен C_{60}

Фуллерен C_{70}



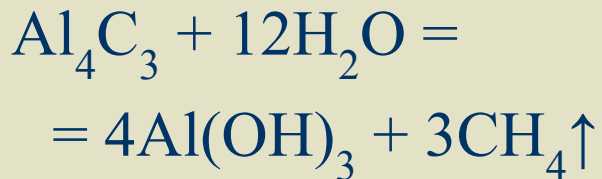
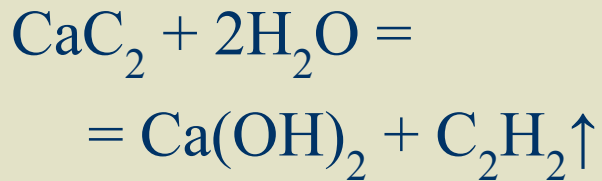
Карбиды

Поверхность стали
под микроскопом



Карбид кальция

Солеобразные (CaC_2 ,
 Al_4C_3)

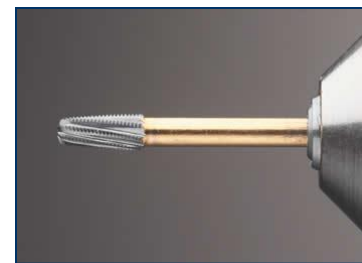


Ковалентные
(SiC)



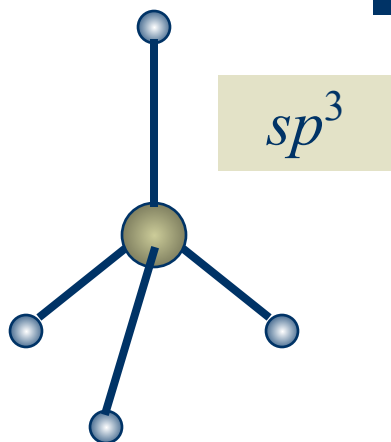
Карбид
кремния

Металлоподобные
(Fe_3C , WC)



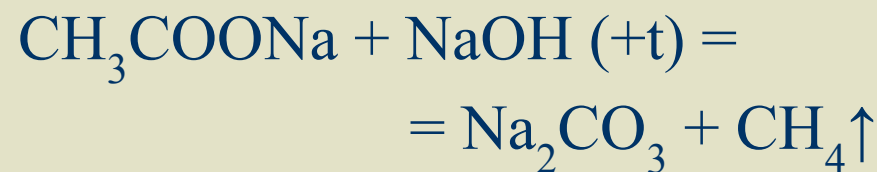
Резец из победита
(сплав на основе
 WC)

Водородные соединения. Метан CH_4

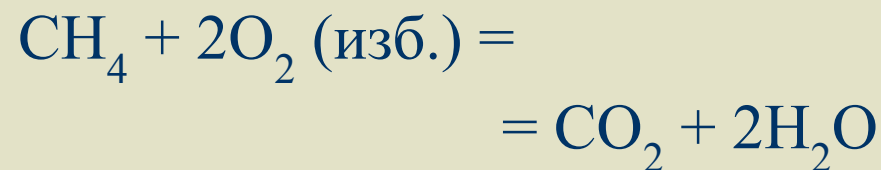
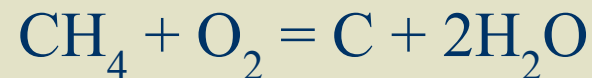


♦ CH_4 – газ без цвета и запаха, горюч, главная сост. часть природного газа.

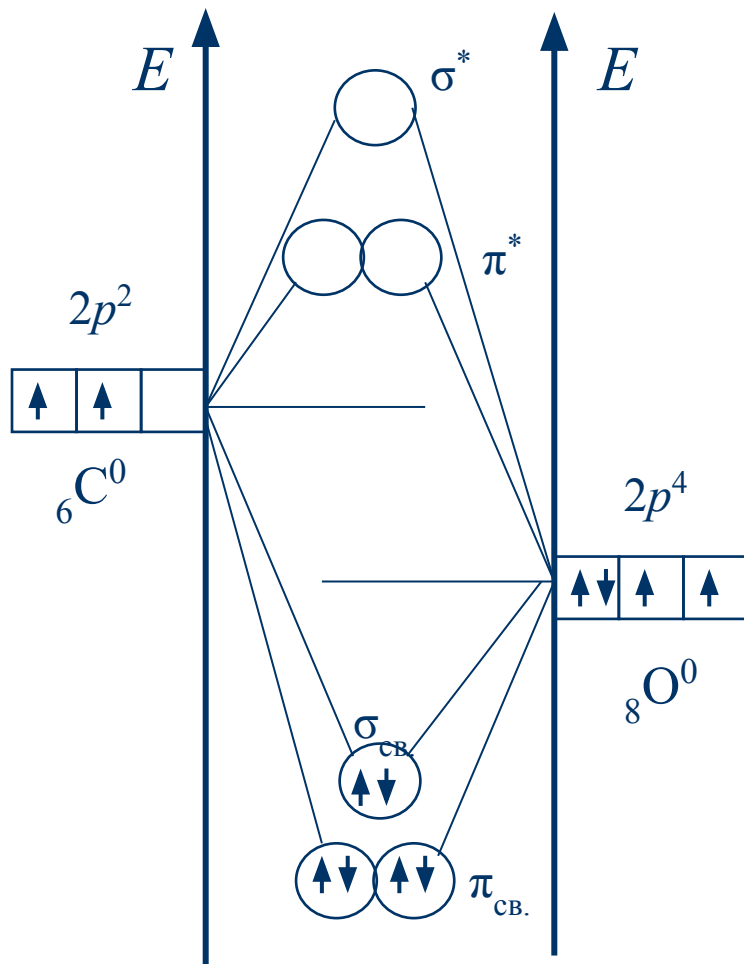
♦ **Получение** в лаборатории:



♦ **Горение:**

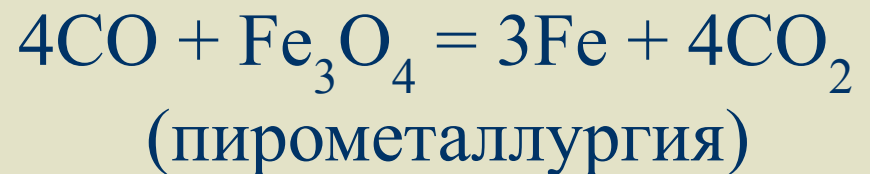


Монооксид углерода CO – несолеобразующий оксид



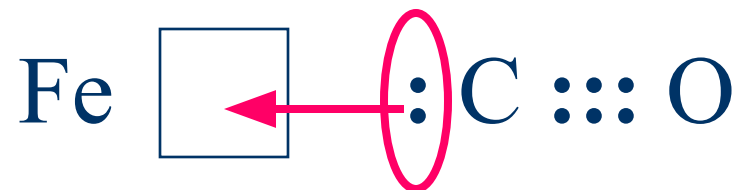
- ◆ Бесцветный газ, без запаха, легче воздуха, малорастворим в воде, т.кип. $-191,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, ядовит («угарный газ»).

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

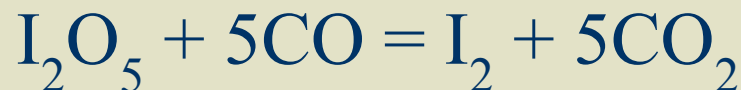
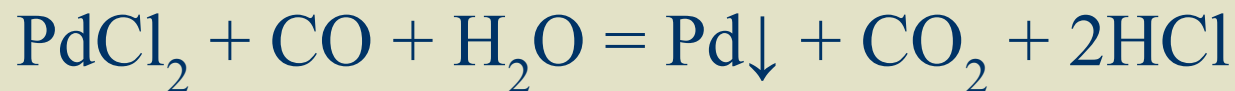


Монооксид углерода CO

- ◆ **Донорные свойства:**
CO образует прочные комплексы, например $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$.



- ◆ **Обнаружение:**



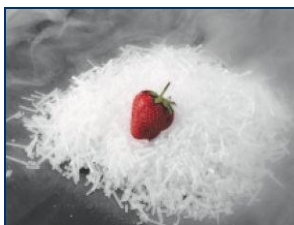
Диоксид углерода CO₂ (кислотный оксид)



sp-гибридизация

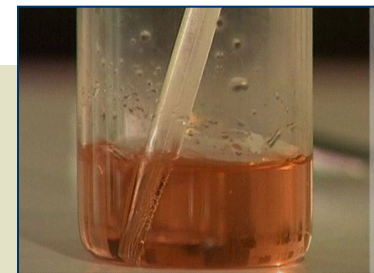


«Сухой лед»



- ◆ 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).

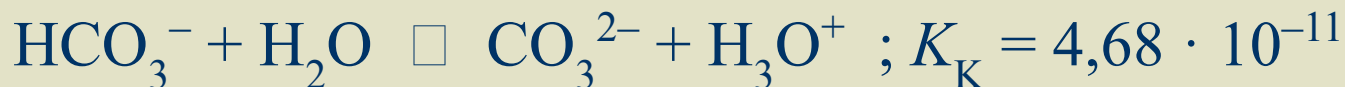
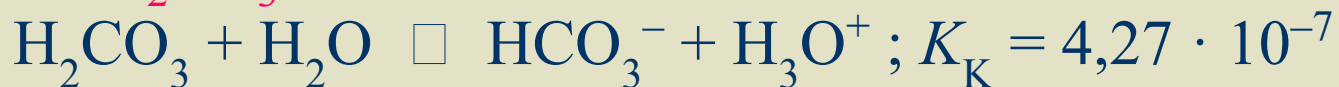
Моногидрат $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и угольная кислота H_2CO_3



- ♦ В водном растворе:



- ♦ H_2CO_3 – слабая двухосновная кислота:



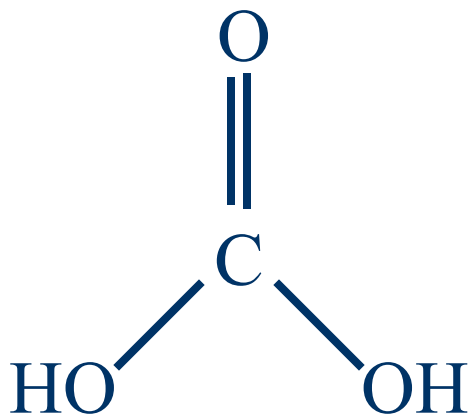
- ♦ Соли – карбонаты и гидрокарбонаты M_2CO_3 и MHCO_3 подвергаются гидролизу ($\text{pH} > 7$).

- ♦ Термическое разложение гидрокарбонатов:

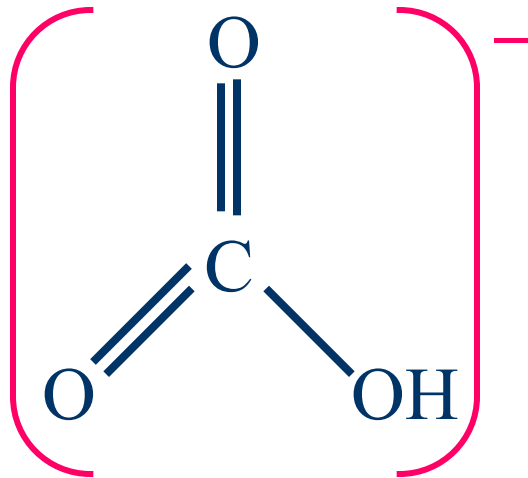


Видеофрагмент

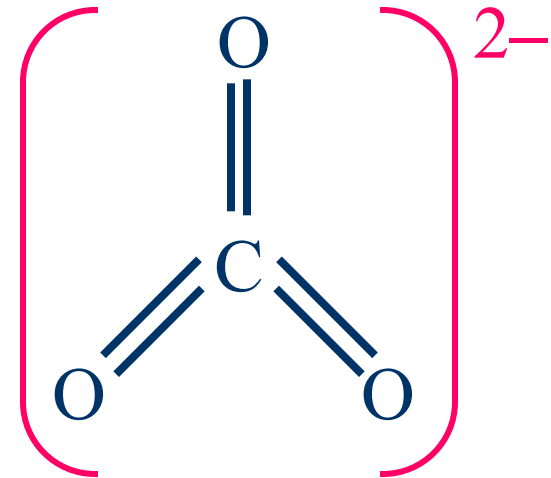
Строение: sp^2 -гибридизация



Угольная
кислота



Гидрокарбонат-ион



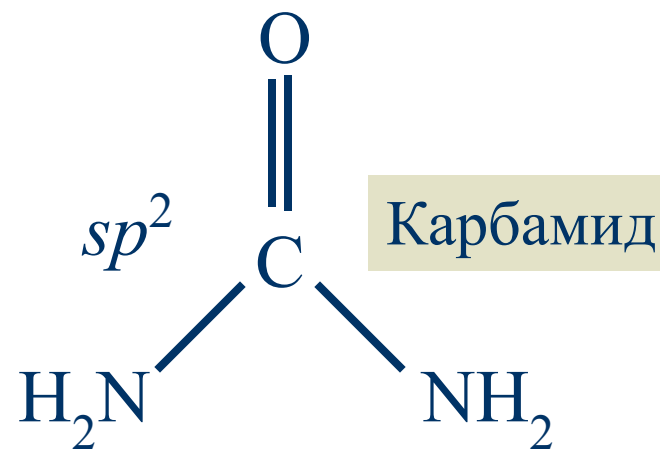
Карбонат-ион

Карбамид и цианамид

Синтез карбамида:

$\text{NH}_4\text{NCO} \rightarrow (\text{NH}_2)_2\text{CO} (+t)$
(Фридрих Вёлер, 1828 г.)

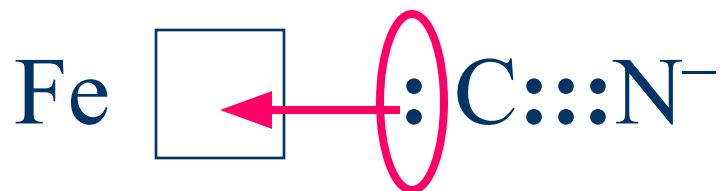
Цианамид NH_2CN и
цианамид кальция $\text{Ca}(\text{CN}_2)$
– соль цианамида $\text{H}_2(\text{CN}_2)$



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

Псевдогалогениды

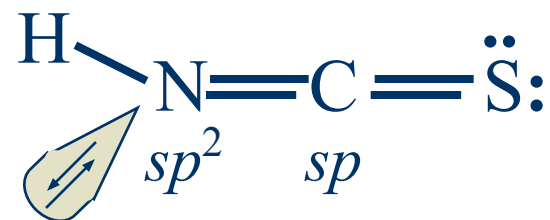
- ◆ Циановодород HCN – бесцв.ж., т. пл. $-13,3\text{ }^{\circ}\text{C}$, т. кип. $+25,6\text{ }^{\circ}\text{C}$).
- ◆ В водн. р-ре – слабая «синильная кислота»:
$$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CN}^- + \text{H}_3\text{O}^+; K_{\text{K}} = 4,93 \cdot 10^{-10}$$
- ◆ Цианид-ион CN^- : донорные св-ва, образует прочные комплексы, ядовит.



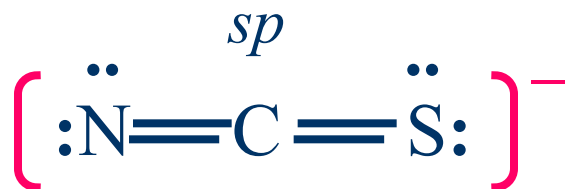
HCN – производное
дициана C_2N_2

Псевдогалогениды

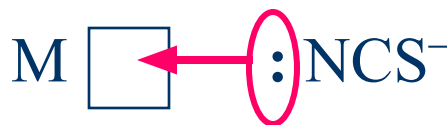
- ◆ **Тиоцианат водорода HNCS** («родановодород») не ядовит.
- ◆ В водном растворе HNCS - сильная к-та
- ◆ Ион NCS^- : слабые донорные свойства



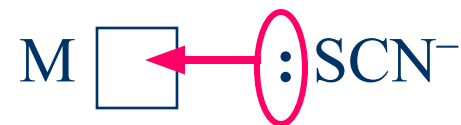
HNCS – производное дитиоциана $(\text{SCN})_2$



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



тиоцианато-N



тиоцианато-S

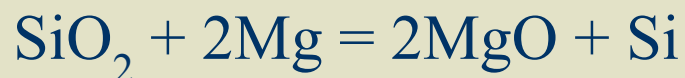
Кремний



Химическое растворение



Получение кремния

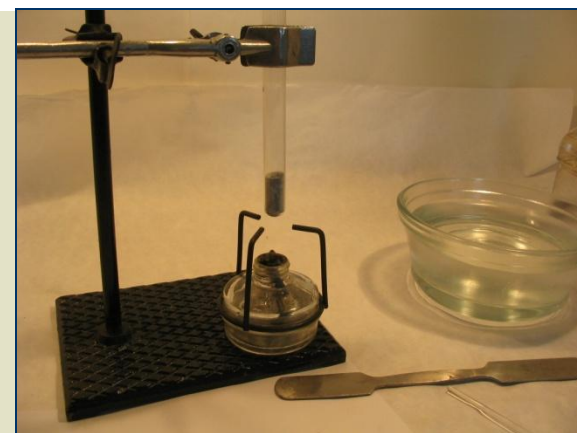


Водородные соединения $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ (силаны)

- ♦ 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: магнитоермия Видео: магнитоермия и
получение силана

Кислородные соединения

Полиморфизм диоксида кремния:

573 °C

1470 °C

1728 °C

кварц



тридимит



кристобалит



SiO_{2(ж)} (расплав)

SiO₂

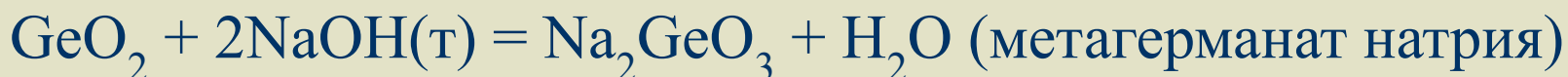
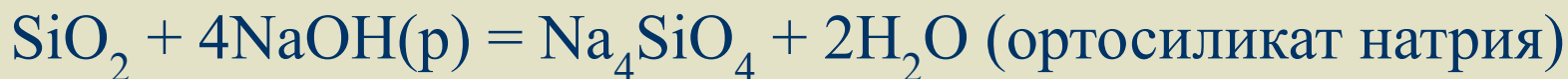
GeO₂

+ H₂O ≠

SiO₂

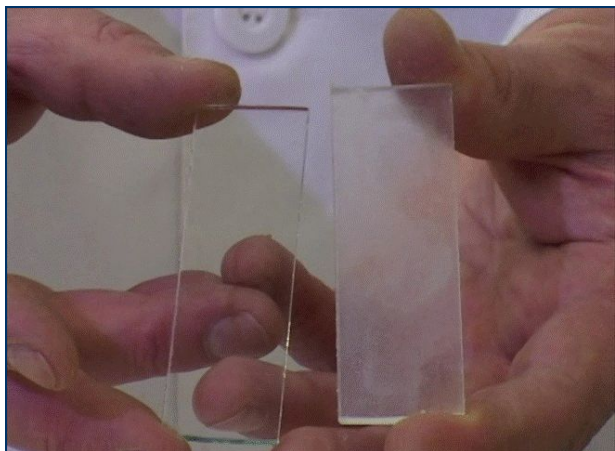
GeO₂

+ H₃O⁺ ≠

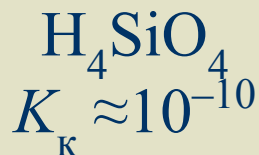


Травление стекла

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



При подкислении водных растворов силикатов и германатов



дикремниевая 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 $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_n$

