

Химия элементов. Лекция 1

Общая характеристика элементов
IVA-группы. Углерод и кремний

Элементы IVA-группы

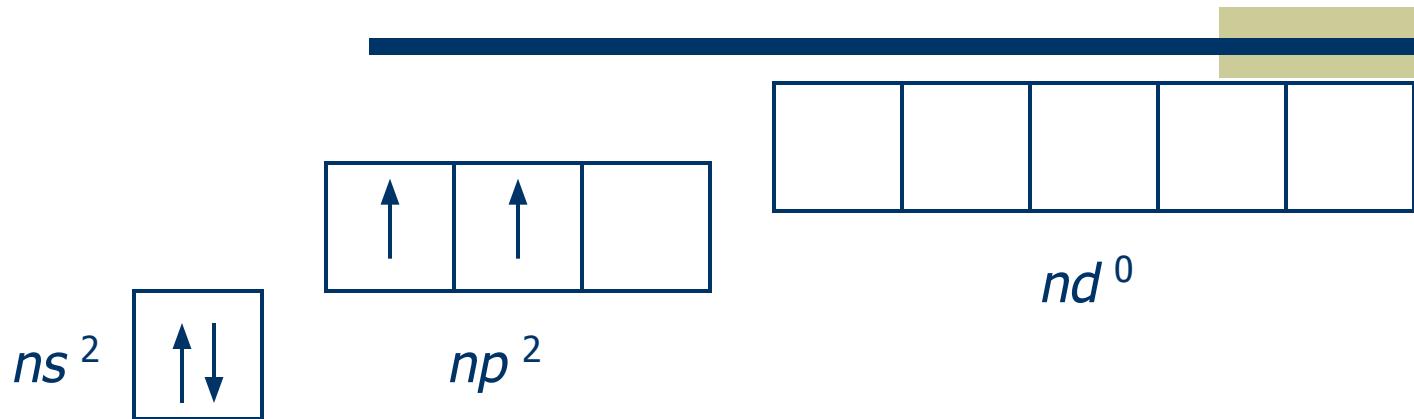
	C	Si	Ge	Sn	Pb
z	6	14	32	50	82
A_r	12	28,1	72,6	118,7	207,2
χ	2,50	2,25	2,02	1,72	1,55

Неметаллы

Амфотерные элементы

Рост металличности

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



Валентные возможности:

C: 2, 4; Si, Ge, Sn, Pb: 2 ÷ 6

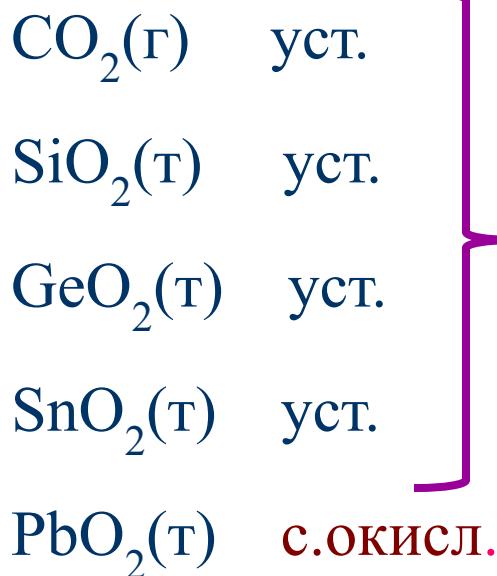
Степени окисления: -IV, 0, +II, +IV

Устойчивые ст.ок.: C, Si, Ge, Sn: +IV

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

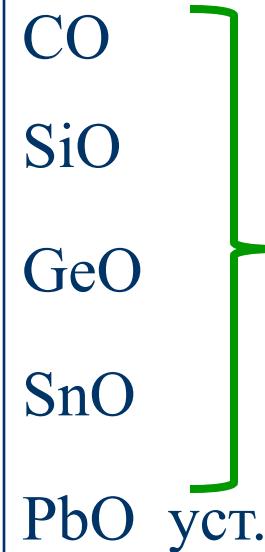
Оксиды элементов IVA-группы

+IV



Кислотные оксиды

+II



Восстан. св-ва

Амфот. оксиды
Несолеобр.
оксиды

Водородные соединения элементов IVA-группы

CH_4
 SiH_4
 GeH_4
 SnH_4
 PbH_4 неуст.

Устойчивость
падает

Склонность к катенации
(образование цепей состава
 $\text{Э}-\text{Э}-\text{Э}-\text{Э}-\text{Э}$ в ряду
C Si Ge Sn Pb

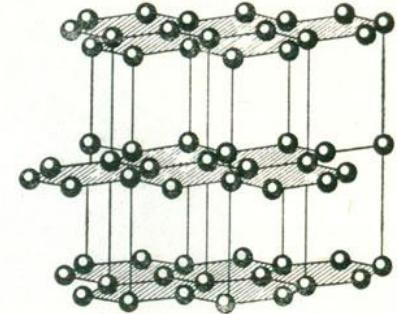
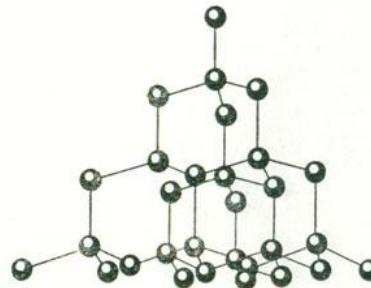


уменьшается

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 + H₂O ≠
 - ◆ C, Si, Ge + H₃O⁺ ≠
 - ◆ Sn, Pb + H₂O ≠
-
- ◆ Sn + H₃O⁺ → Sn²⁺ + H₂↑
 - ◆ Pb + H₃O⁺ → Pb²⁺ + H₂↑



Кремний



Германий



Олово



Свинец

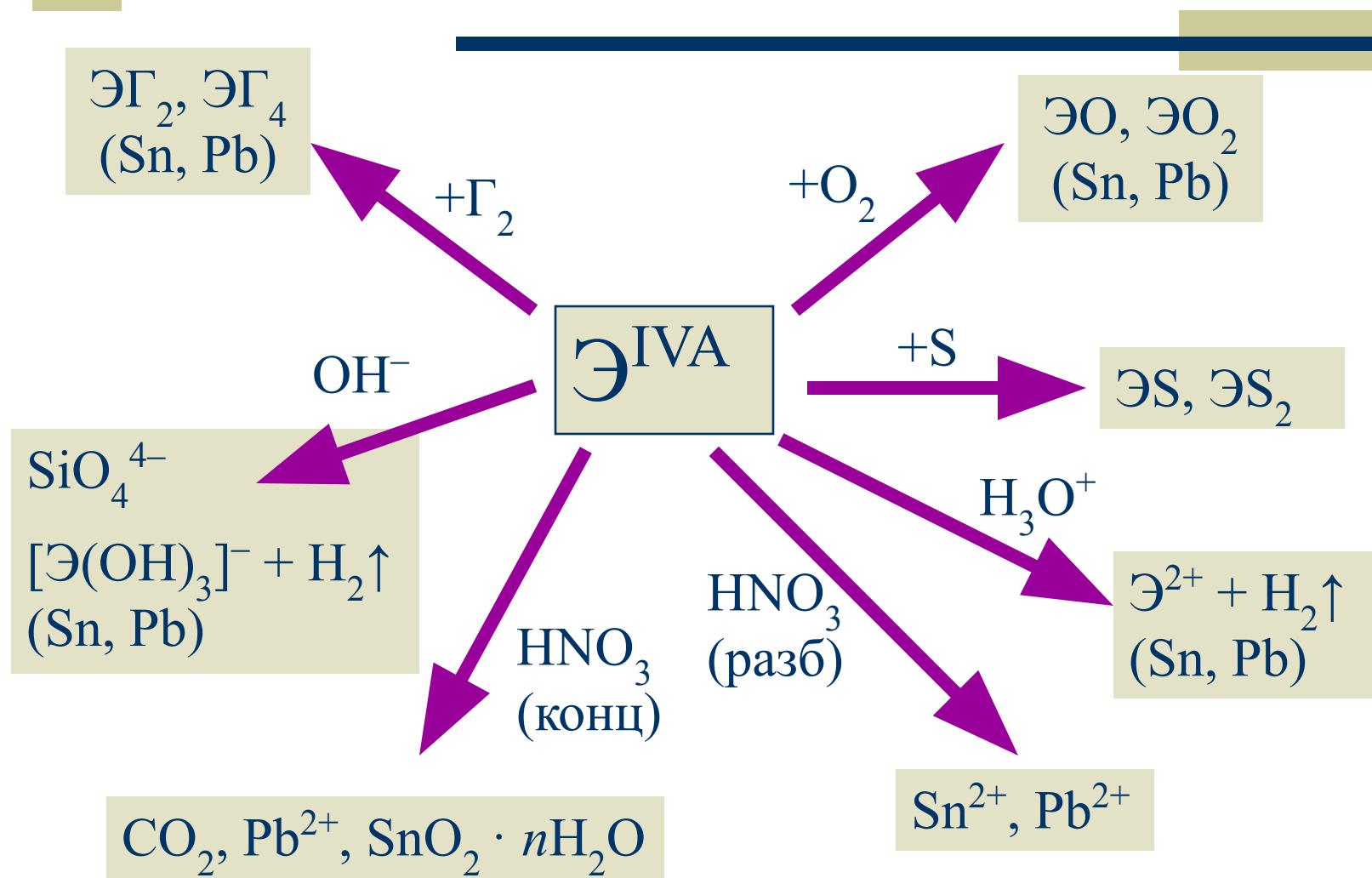
www.periodictable.ru

www.periodictable.ru

Химические свойства

- ◆ C(т) + KOH ≠
- ◆ Si + 4NaOH = Na₄SiO₄ + 2H₂↑
Si + 8OH⁻ - 4e⁻ = SiO₄⁴⁻ + 4H₂O
2H₂O + 2e⁻ = H₂ + 2OH⁻
- ◆ Ge + 2KOH + 2H₂O₂ = K₂[Ge(OH)₆]
Ge + 6OH⁻ - 4e⁻ = [Ge(OH)₆]²⁻
H₂O₂ + 2e⁻ = 2OH⁻
- ◆ Sn + NaOH + 2H₂O = Na[Sn(OH)₃] + H₂↑
Sn + 3OH⁻ - 2e⁻ = [Sn(OH)₃]⁻
2H₂O + 2e⁻ = H₂ + 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)



Агат

Аметист



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



Опал



Каолинит

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



Графит



Кальцит



Алмаз



Газодобыча

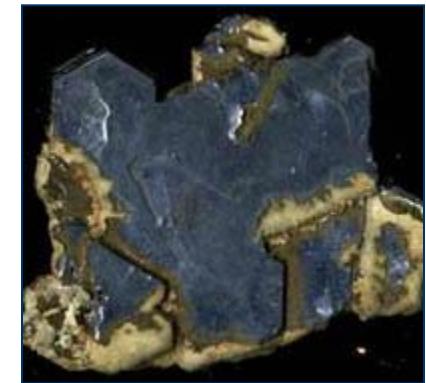


Каменный уголь

Германий, олово и свинец



Касситерит SnO_2



Галенит PbS



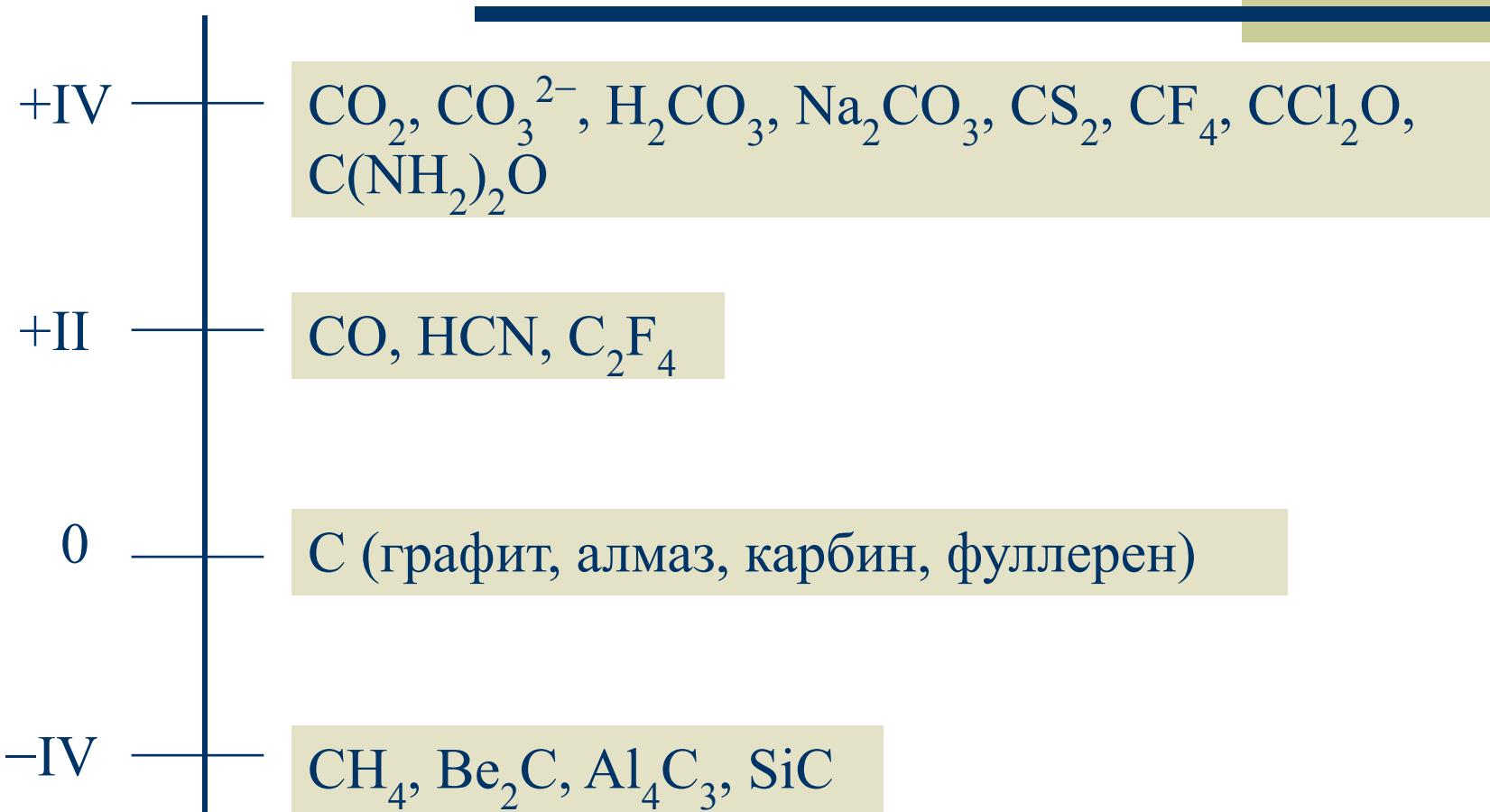
Аргиродит $(\text{Ag}_8^{\text{I}}\text{Ge}^{\text{IV}})\text{S}_6$



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



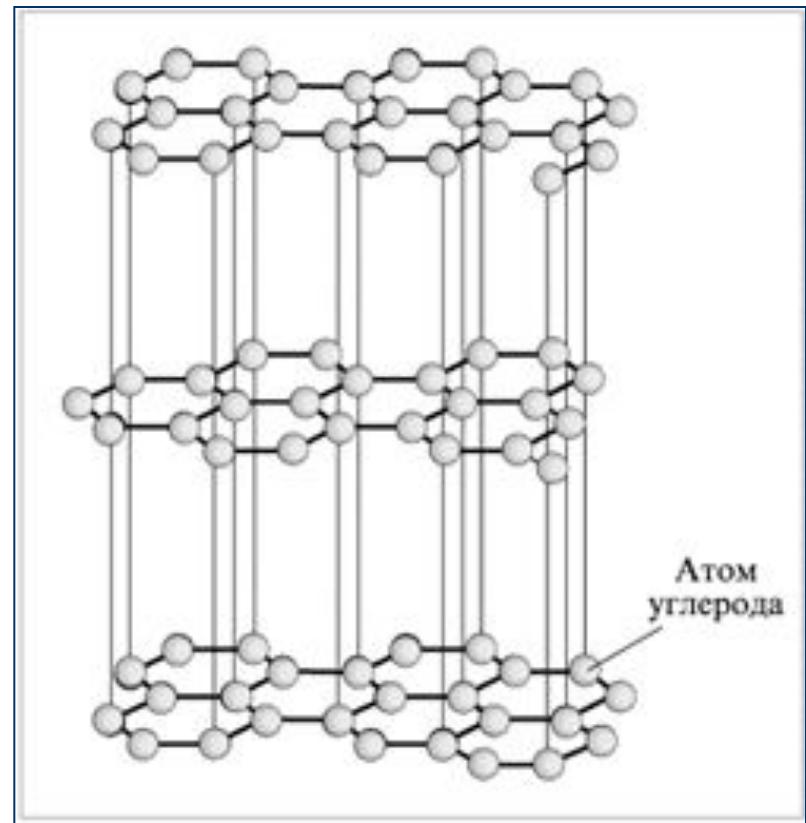
Шкала степеней окисления углерода



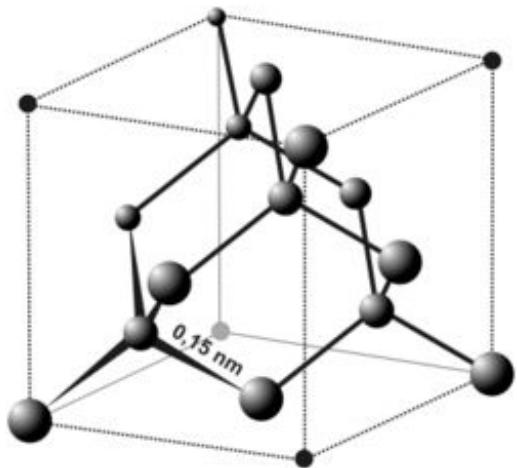
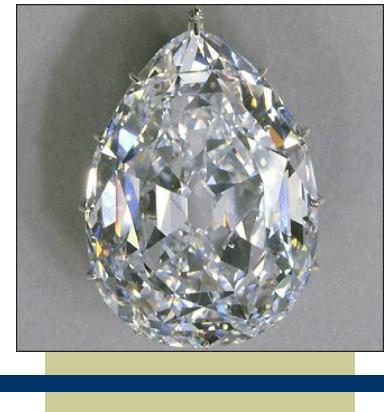
Графит



- ◆ 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

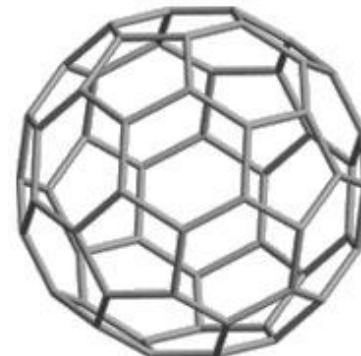


- ◆ Бесцветные прозрачные кристаллы, диэлектрик, ювелирный драгоценный камень (бриллиант), плотность 3,515 г/см³.
- ◆ Крист. решетка атомная (sp^3 -гибридизация).
- ◆ Выше 1200 °С переходит в графит.
- ◆ При прокаливании на воздухе сгорает.

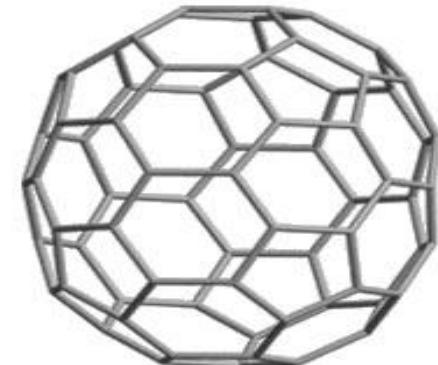
Карбин и фуллерен

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

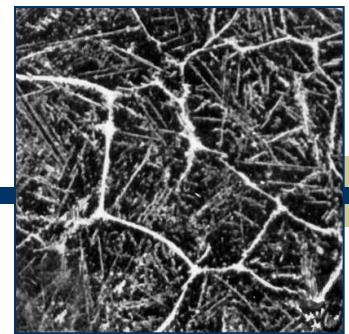
- ◆ **Фуллерен:** C_{60} и C_{70} (полые сферы), темно-окрашенный порошок, полупроводник, т. пл. $500-600^\circ\text{C}$, плотность $1,7 \text{ г/см}^3$ (C_{60}).



Фуллерен C_{60}



Фуллерен C_{70}

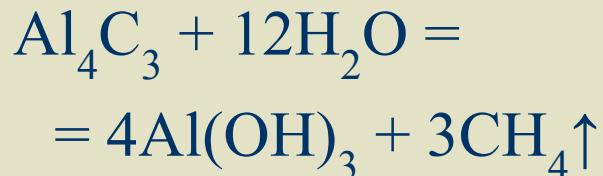
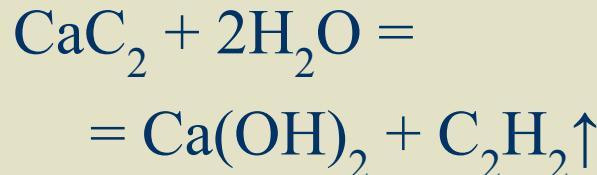


Карби́ды



Карбид кальция

Солеобразные (CaC_2 ,
 Al_4C_3)

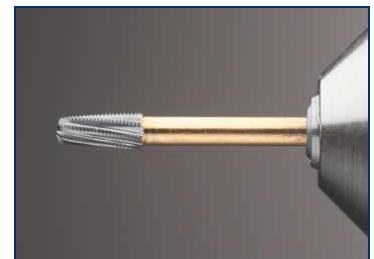


Ковалентные
(SiC)

Металлоподобные
(Fe_3C , WC)

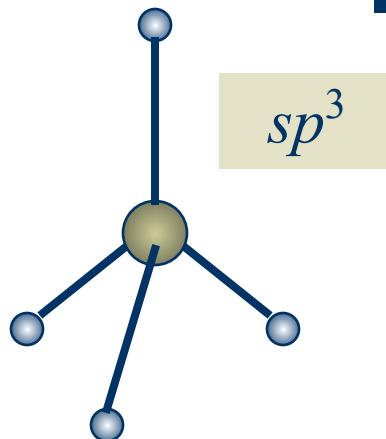


Карбид
кремния



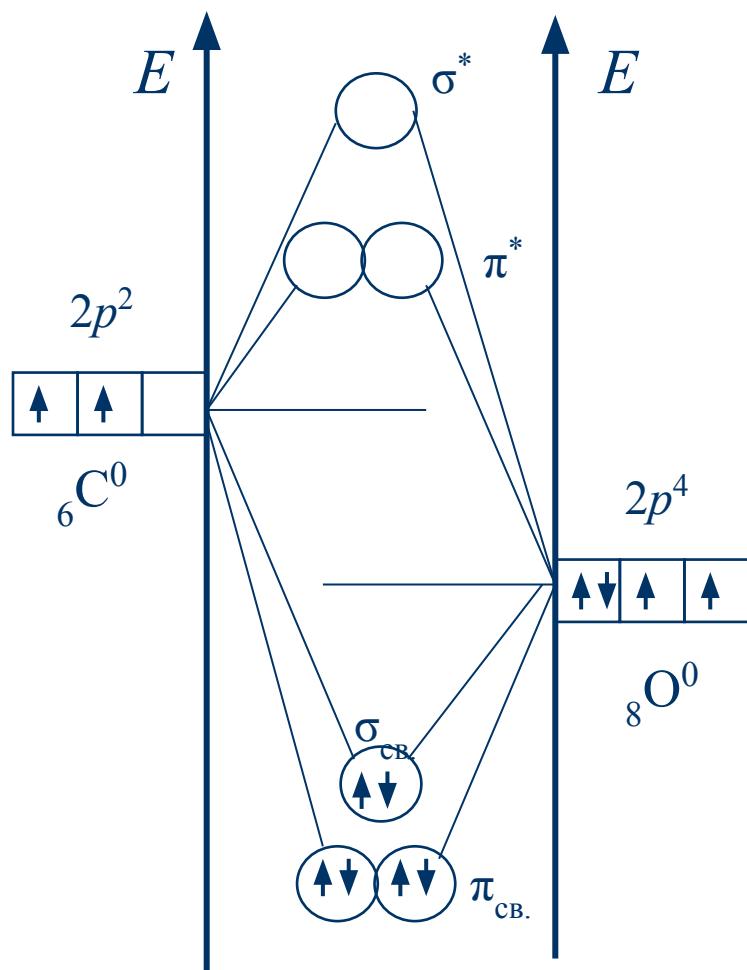
Резец из победита
(сплав на основе
WC)

Водородные соединения. Метан CH_4



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

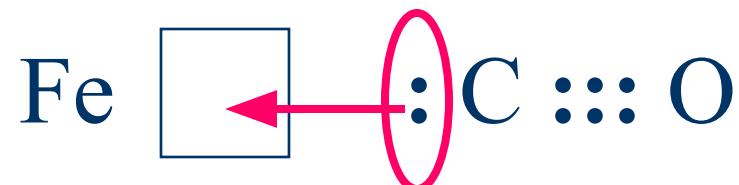
Монооксид углерода CO – несолеобразующий оксид



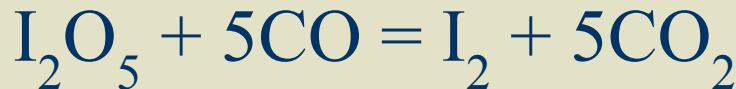
- ◆ Бесцветный газ, без запаха, легче воздуха, малорастворим в воде, т.кип. $-191,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, ядовит («угарный газ»).
- ◆ Восстановительные свойства (t):
$$4\text{CO} + \text{Fe}_3\text{O}_4 = 3\text{Fe} + 4\text{CO}_2$$
(пиromеталлургия)

Монооксид углерода CO

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



- ◆ Обнаружение:



Диоксид углерода CO_2 (кислотный оксид)



sp-гибридизация



«Сухой лед»



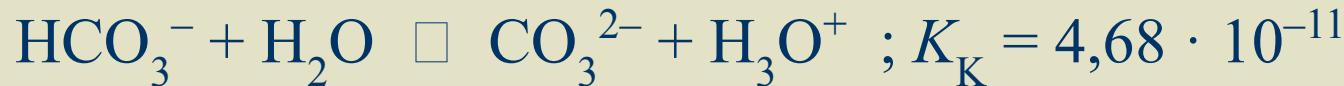
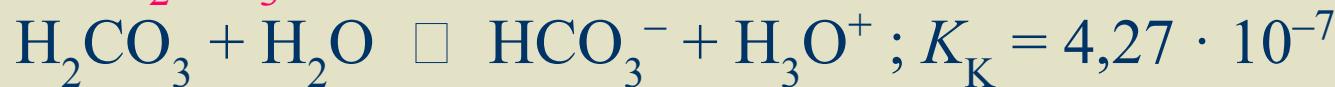
- ◆ Бесцветный газ, без запаха, тяжелее воздуха, умеренно растворим в воде (при комн. т-ре в 1 л воды – около 1,7 л CO_2).
- ◆ В тв. сост. («сухой лёд») – молекулярная крист. решетка; т. возгонки -78°C , т.пл. -57°C ($p = 5$ атм).

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:

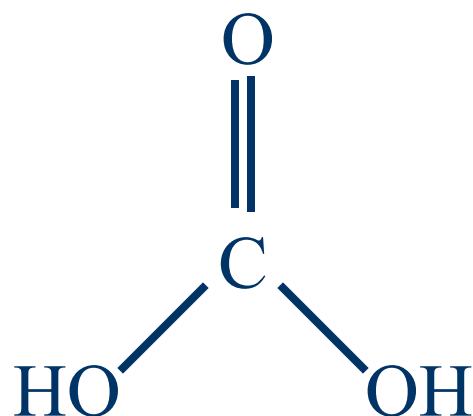


- ◆ Соли – карбонаты и гидрокарбонаты M_2CO_3 и MHCO_3 подвергаются гидролизу ($\text{pH} > 7$).
- ◆ Термическое разложение гидрокарбонатов:

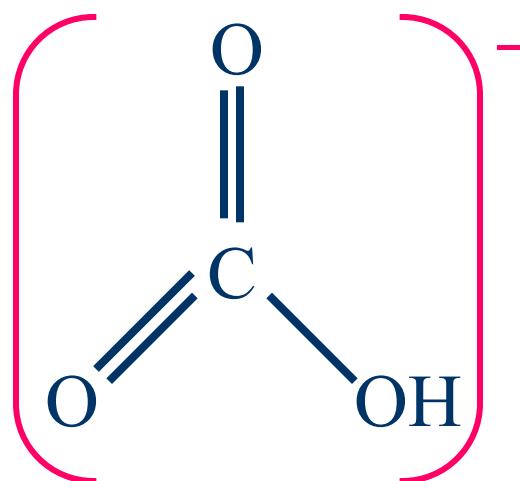


Видеофрагмент

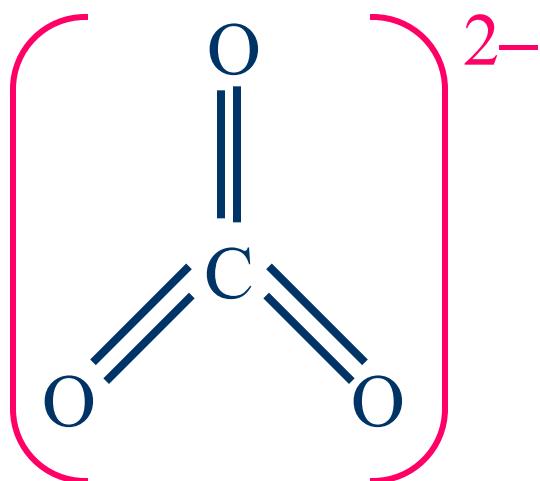
Строение: sp^2 -гибризация



Угольная
кислота



Гидрокарбонат-ион



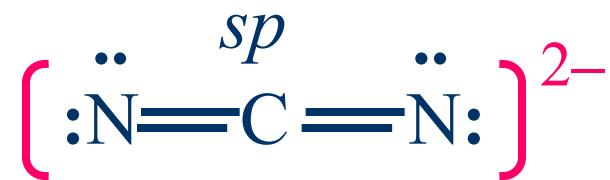
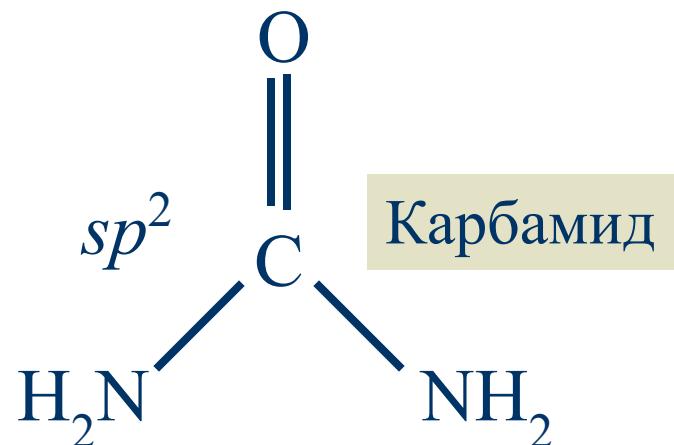
Карбонат-ион

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)

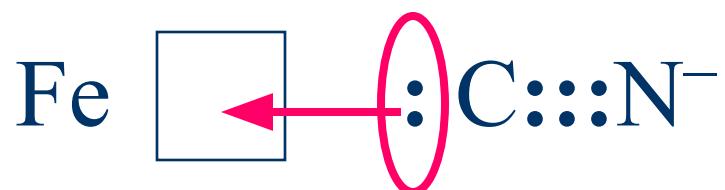
Псевдогалогениды

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

- ◆ В водн. р-ре – слабая «си尼льная кислота»:



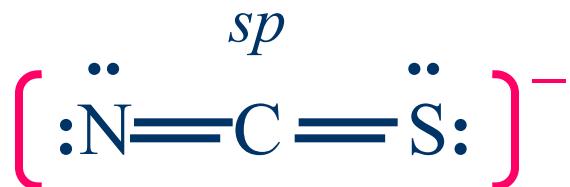
- ◆ **Цианид-ион CN^- :** донорные св-ва, образует прочные комплексы, ядовит.



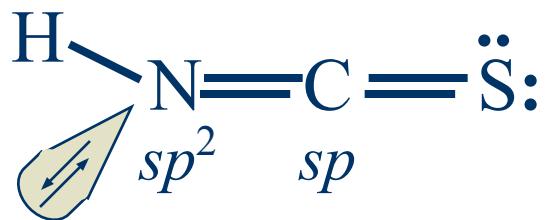
HCN – производное
дициана C_2N_2

Псевдогалогениды

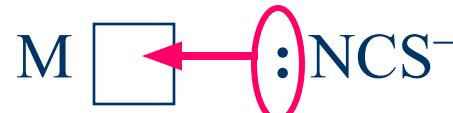
- ◆ Тиоцианат водорода HNCS («родановодород») не ядовит.
- ◆ В водном растворе HNCS - сильная к-та
- ◆ Ион NCS⁻ : слабые донорные свойства



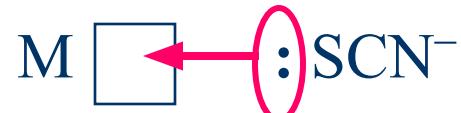
Тиоцианат-ион
NCS⁻ (сравн. строение
 CO_2)



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



тиоцианато-N



тиоцианато-S

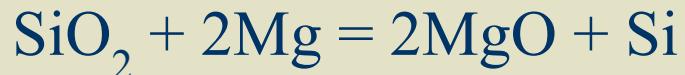
Кремний



Химическое растворение



Получение кремния

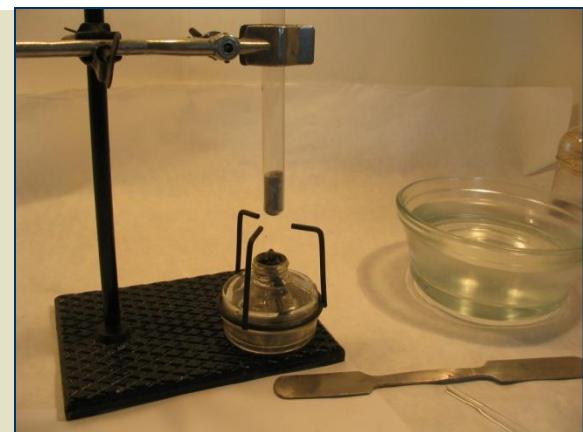


Водородные соединения $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ (силаны)

- ◆ 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](#) Видео: магниетермия и
[получение силана](#)

Кислородные соединения

Полиморфизм диоксида кремния:

573 °C

кварц

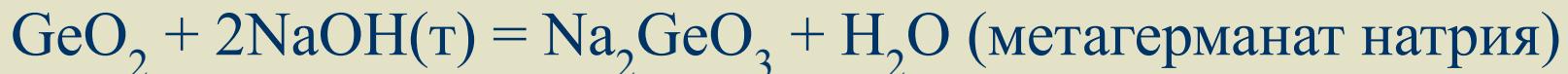
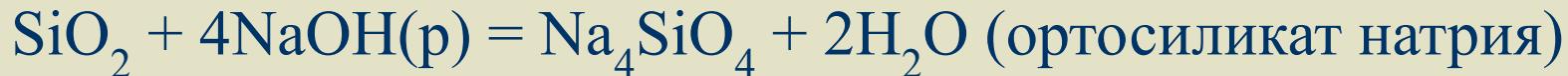
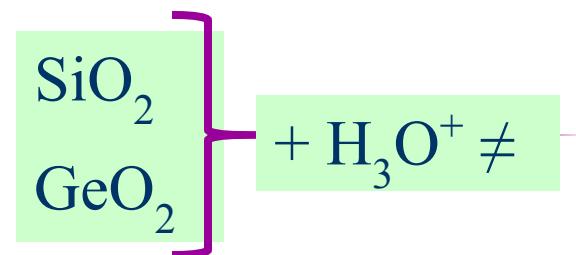
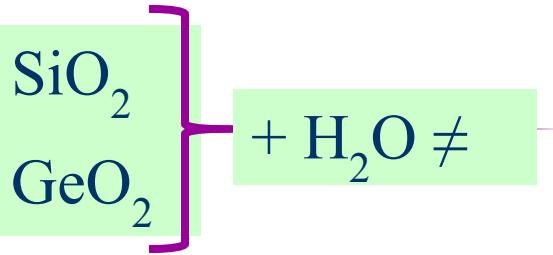
1470 °C

тридимит

1728 °C

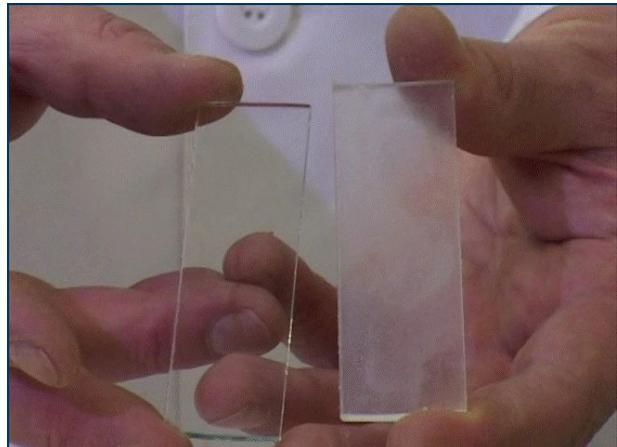
кристобалит

$\text{SiO}_{2(\text{ж})}$ (расплав)

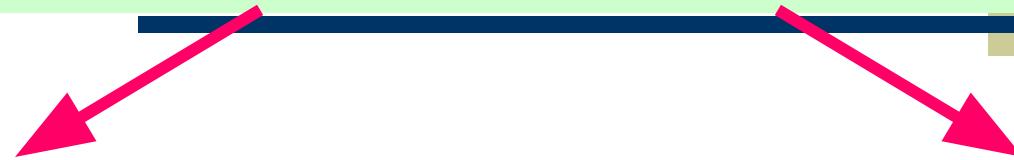


Травление стекла

- ◆ $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
- ◆ $\text{SiO}_2 + 6\text{HF}$ (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 $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_n$

