

p-Элементы IV группы

C, Si, Ge, Sn, Pb

Атомные характеристики

Элемент	C	Si	Ge	Sn	Pb
Вал. эл-ны	ns^2np^2				
$R_{ат}$, нм	0.077	0.117	0.139	0.158	0.175
I , эВ	11.3	8.2	7.9	7.3	7.4
χ_0	2.5	1.8	2.0	1.7	1.6

C

Si

Ge

Sn

Pb



неметаллы

металлоид

металлы

Степени окисления

C **-4, +2, +4**

Si **-4, +2, +4**

Ge **+2, +4**

Sn **+2, +4**

Pb **+2, +4**

Природные ресурсы

- Кларки: C - 0.14% , Si- 27.6%, Ge - $7 \cdot 10^{-4}$, Sn - $4 \cdot 10^{-3}$, Pb - $1.6 \cdot 10^{-3}$ %
- C - алмаз, графит, карбин, различные сорта угля
- C - составная часть живой материи, углеводородов (нефть), природ. газа, CO₂
- CaCO₃ - мел, мрамор, известковые породы
- Si в виде SiO₂ (песок, кварц, слюда), и силикатов
- GeO₂, SnO₂, PbS

Алмаз - C



Кальцит - CaCO_3

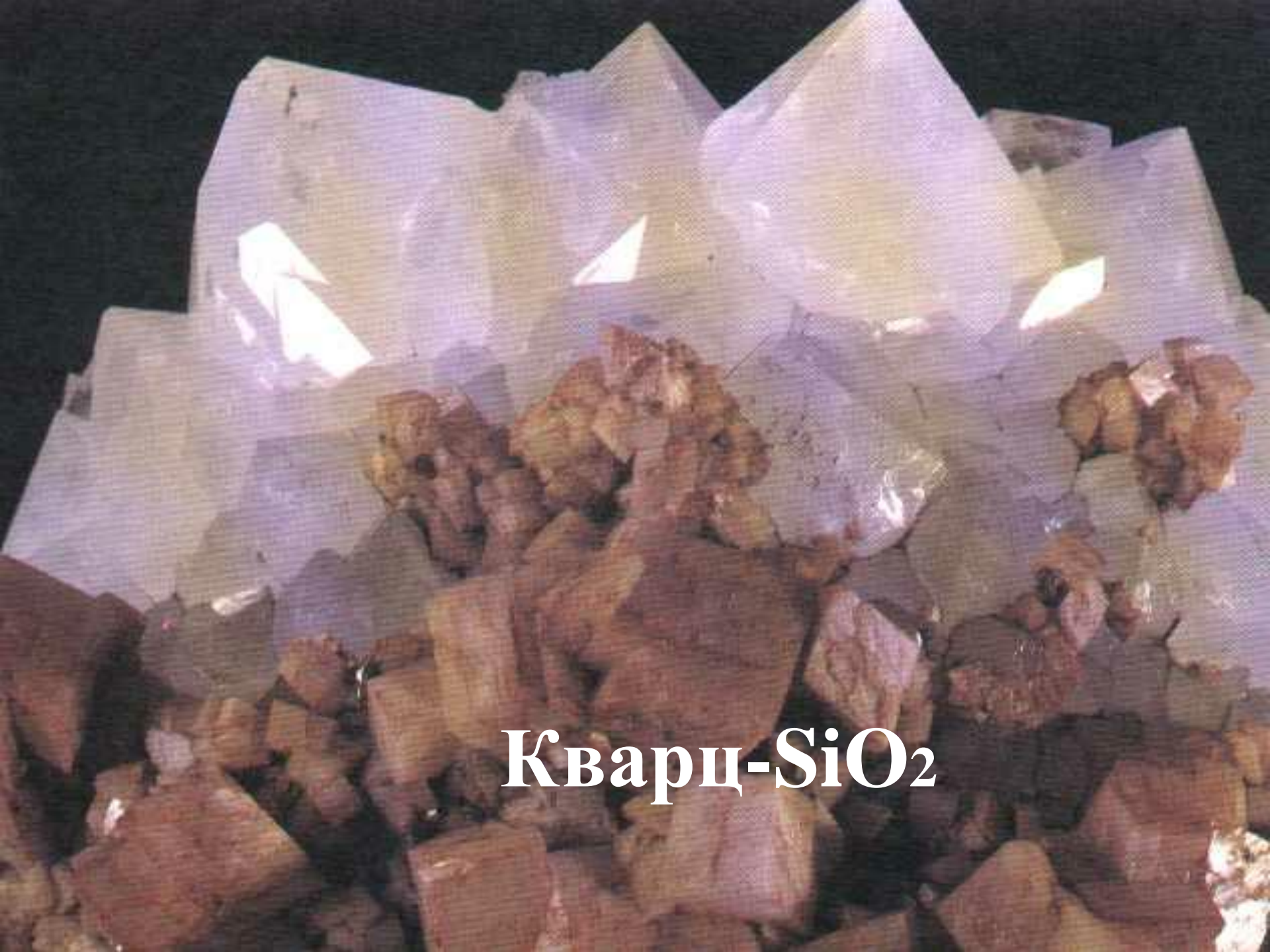


Аметист- SiO_2



Кварц-SiO₂

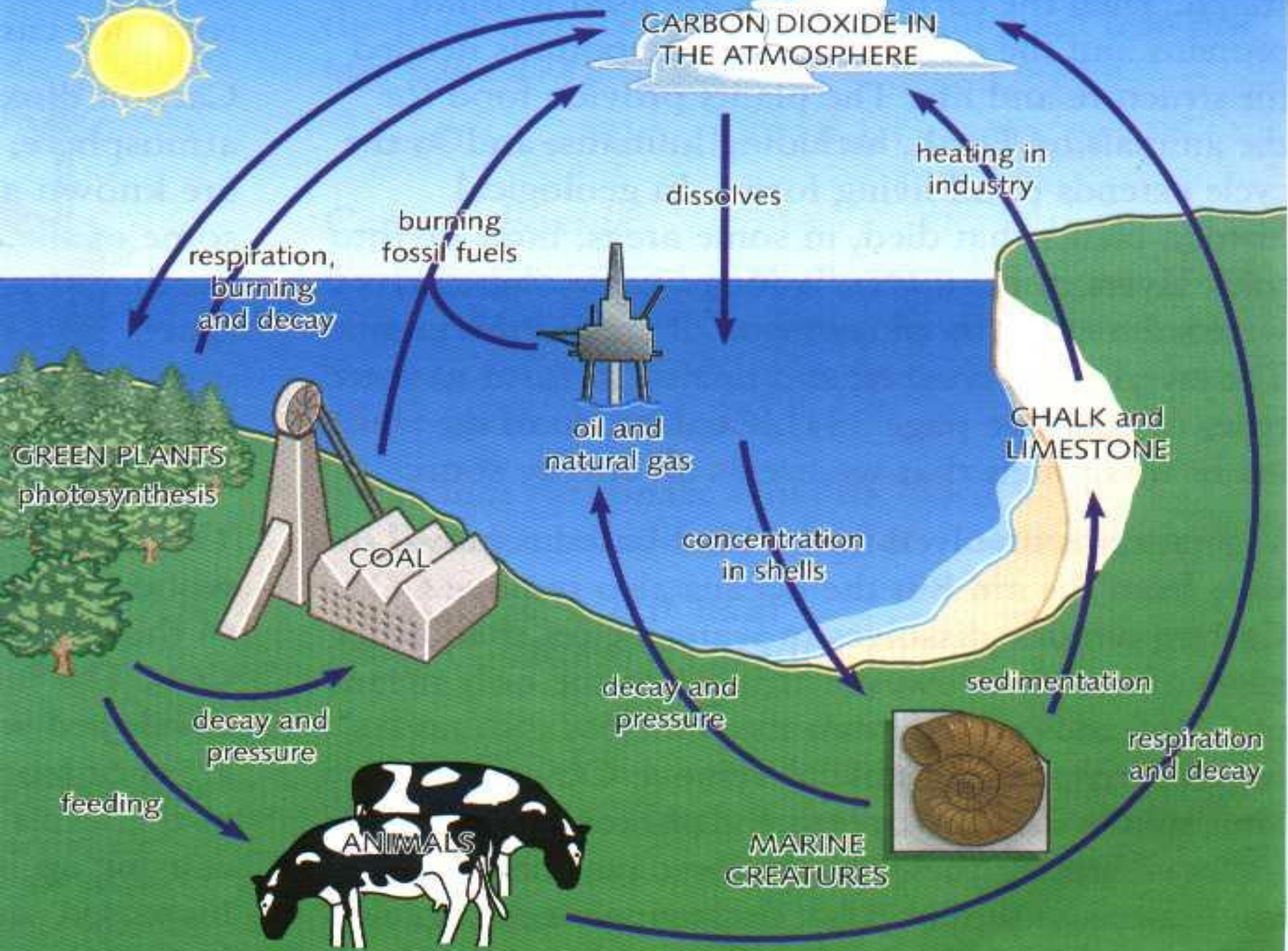




Кварц-SiO₂

Опал - SiO_2

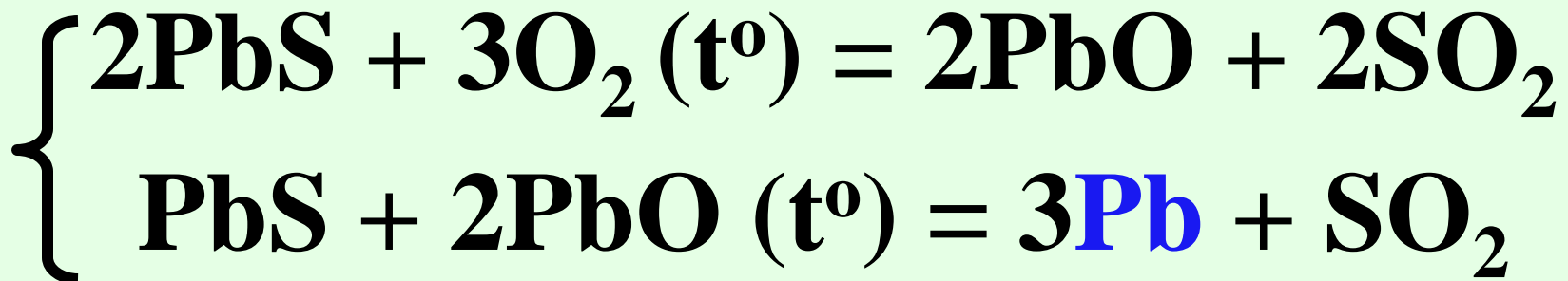
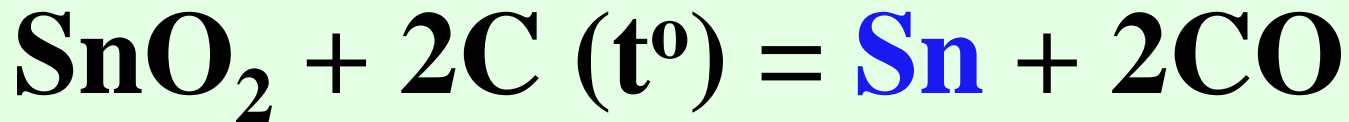
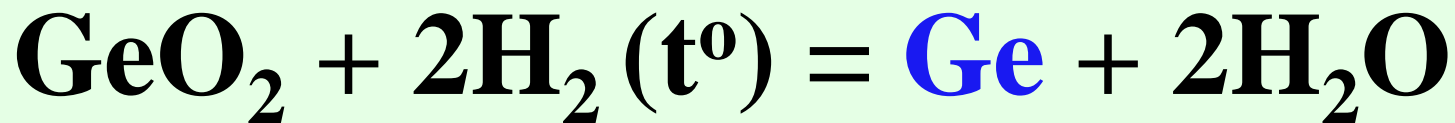
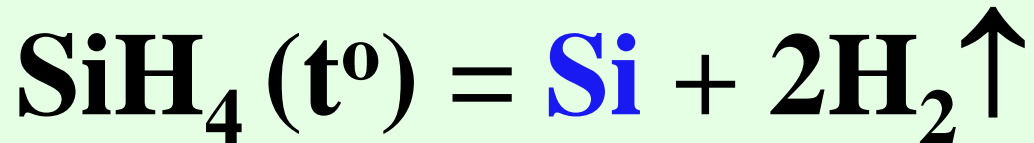
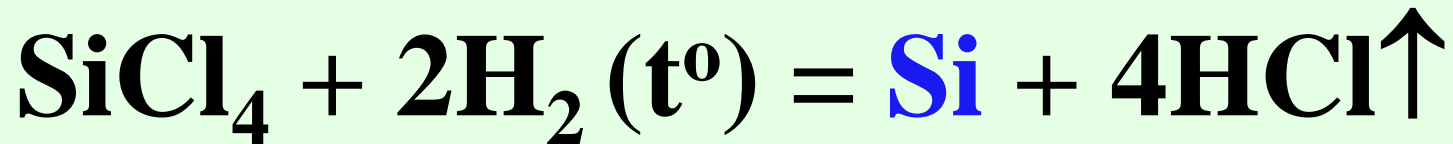
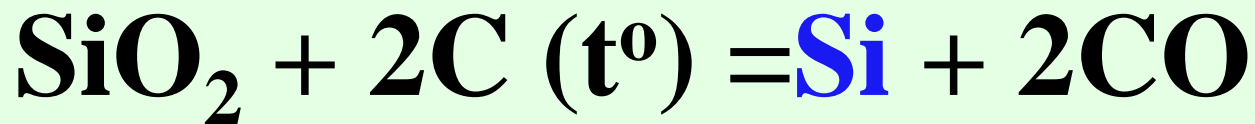




Простые вещества

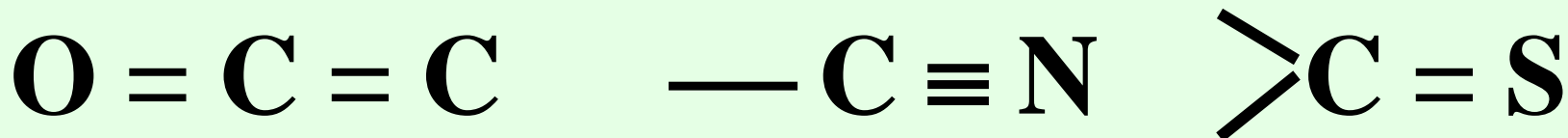
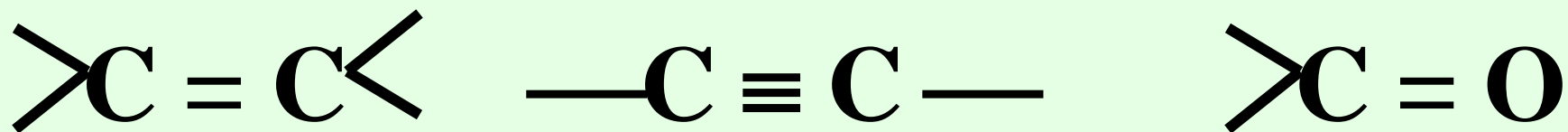
Получение

- С - древесный уголь** (нагрев древесины)
- С - сажа** (неполное сгорание орг. соедин.)
- С - графит** (из смеси кокса и каменноугольной смолы)
- С - алмаз** (из графита при высоком давлении и темп-ре)
- С - карбин** (каталитическое окисление ацетилена)
- С - фуллерены** (испарение графита в эл-й дуге в атм. гелия)



Структуры углерода

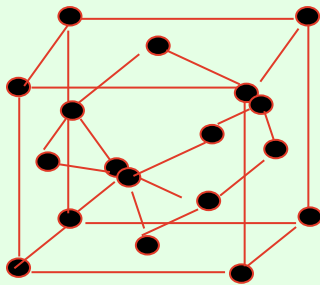
Для углерода характерны кратные связи:



Аллотропии углерода

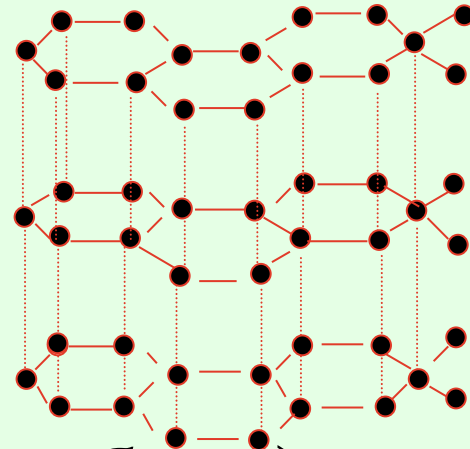
Алмаз

sp^3 - гибр-я



Графит

sp^2 - гибр-я



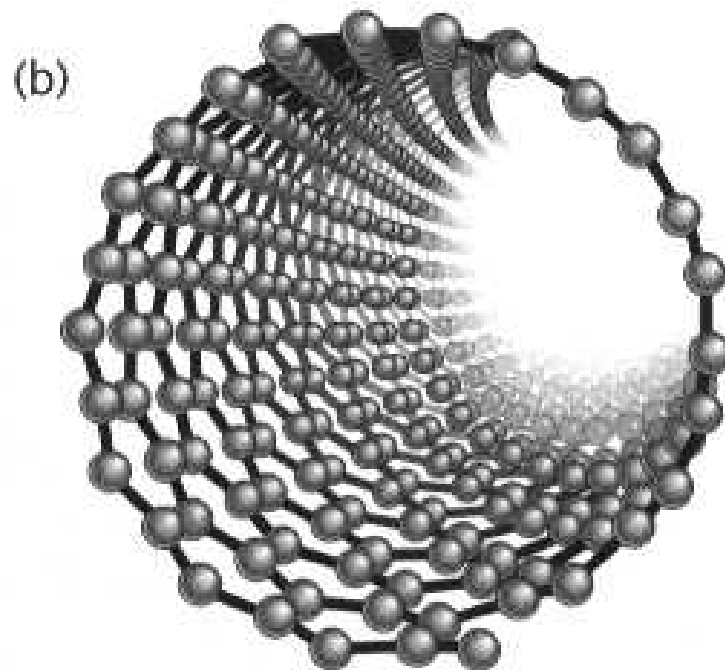
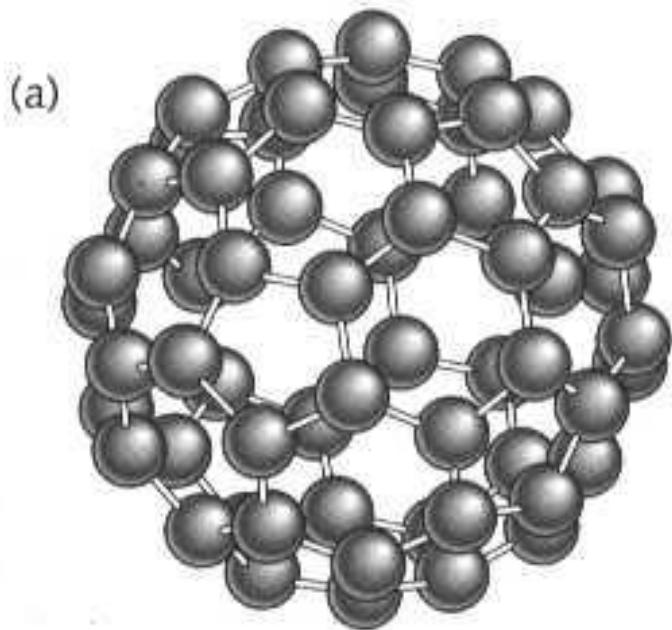
Карбин (sp - гибр-я)

$\text{—C} \equiv \text{C — C} \equiv \text{C — C} \equiv$ полиин

$= \text{C} = \text{C} = \text{C} = \text{C} = \text{C} =$ поликумулен

Фуллерит

- C_{60} , C_{70} и др. - структурные единицы



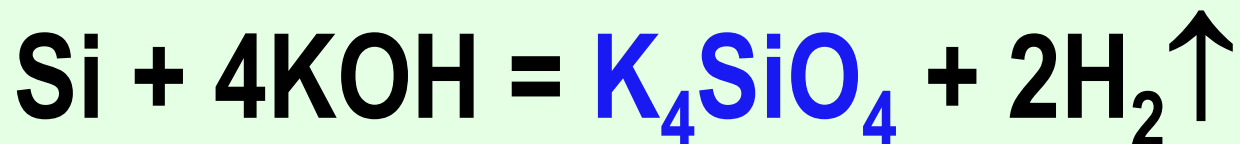
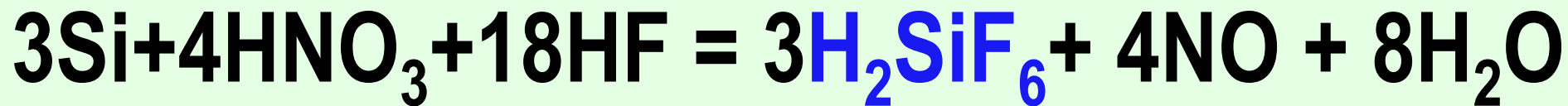
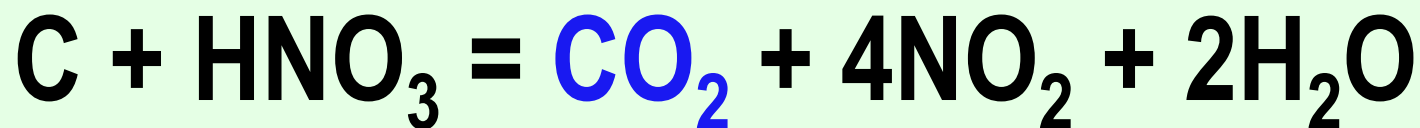
- **Si и Ge** - молекулярные кристалл. решетки, подобны алмазу
- **Sn** - две модификации:
- **α - Sn** - неметал. ковал. решетка
- **β - Sn** - металлическая структура
- **Pb** - металлическая структура

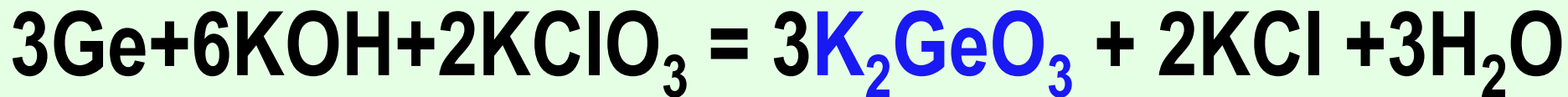
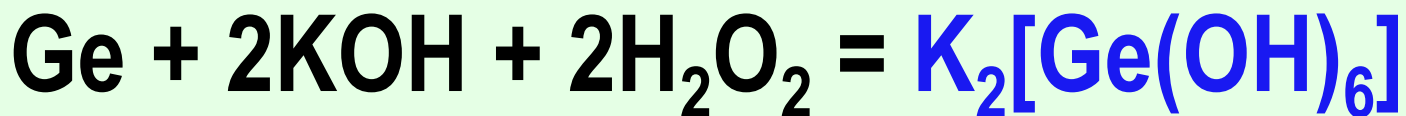
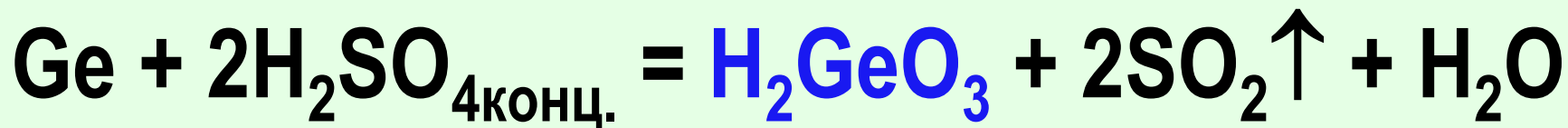
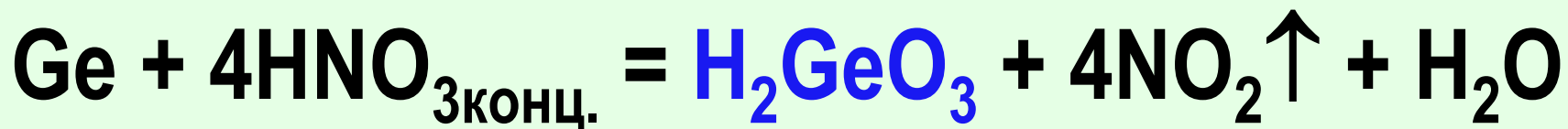
Химические свойства

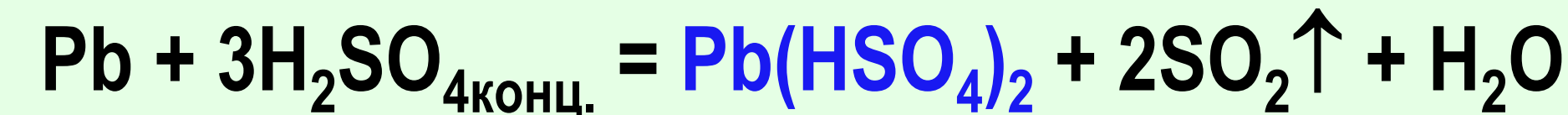
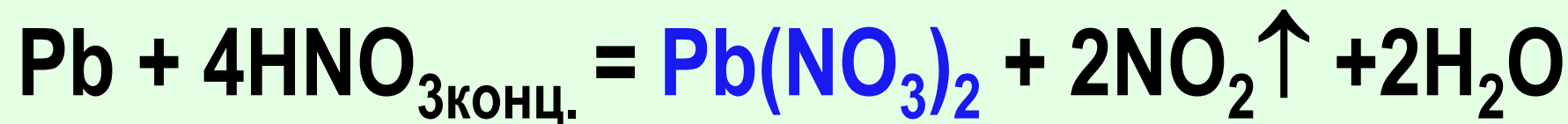
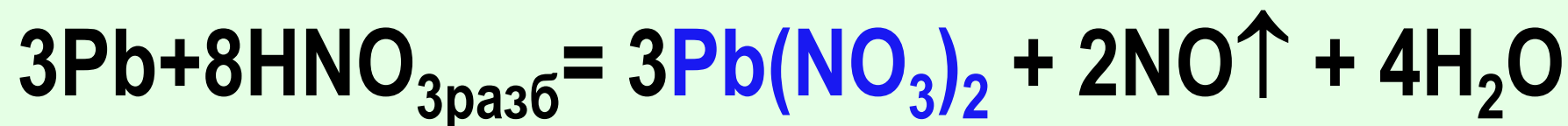
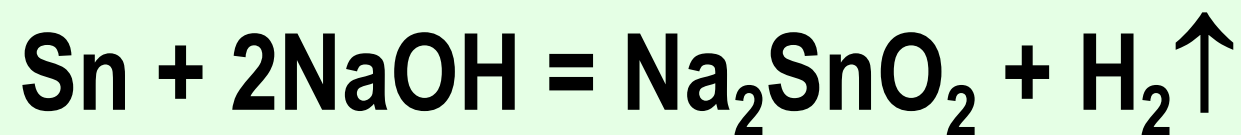
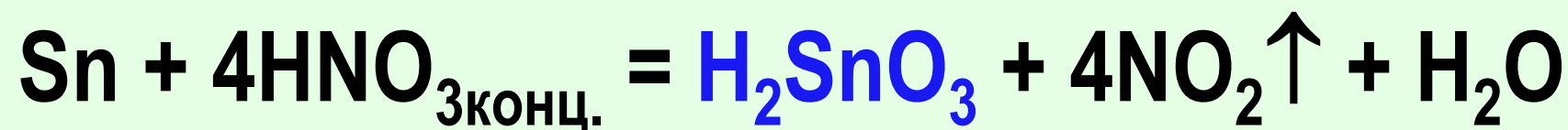
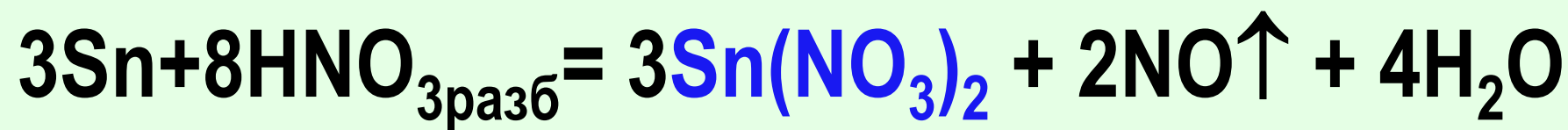
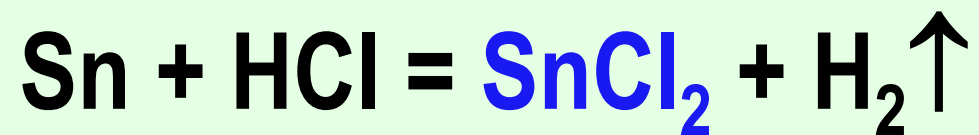
Реакции с простыми веществами

- Аллотропные модификации **углерода** инертны при обычных условиях, при нагревании реагирует с O_2 , F_2 , S .
- **Si, Ge, Sn, Pb** реагируют как с простыми (O_2 , F_2 , N_2 , S , P), так и сложными в-вами. При увеличении температуры их хим.активность увеличивается.

Реакции с кислотами, щелочами и водой







Бинарные соединения



$\Delta G_f^\circ, \text{кДж/моль}$	-50,8	57,2	120	190	280
-------------------------------------	-------	------	-----	-----	-----

Молекулы неполярные, газы, с водой не реагируют

CH_4 - метан

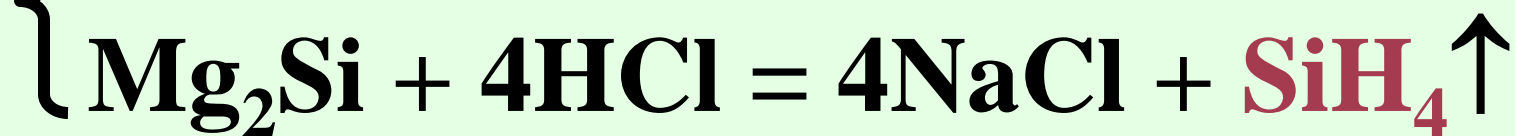
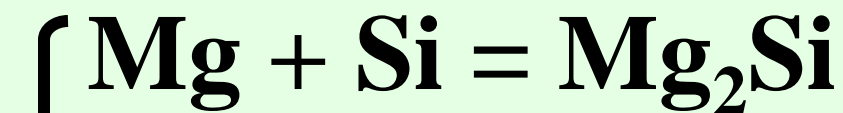
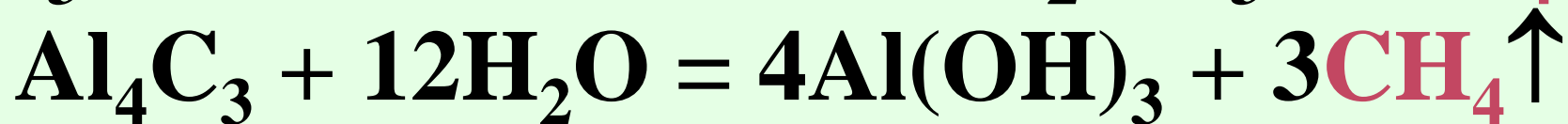
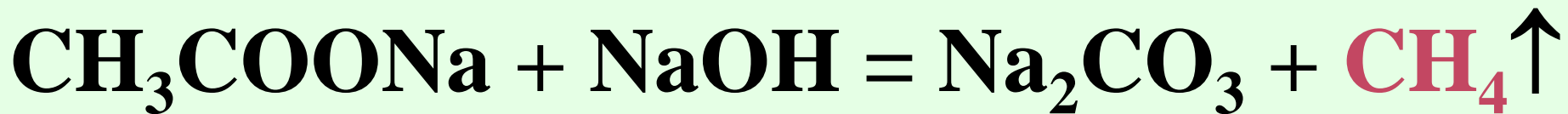
SnH_4 - стана́н

SiH_4 - силан

PbH_4 - плю́мбан

GeH_4 - герман

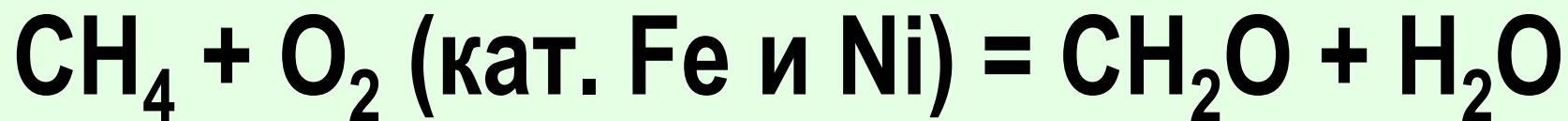
Получение



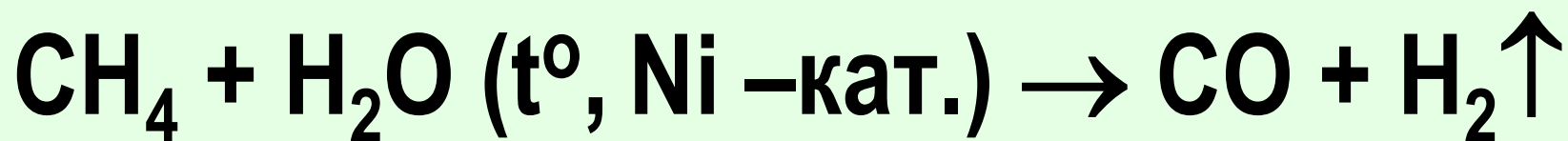
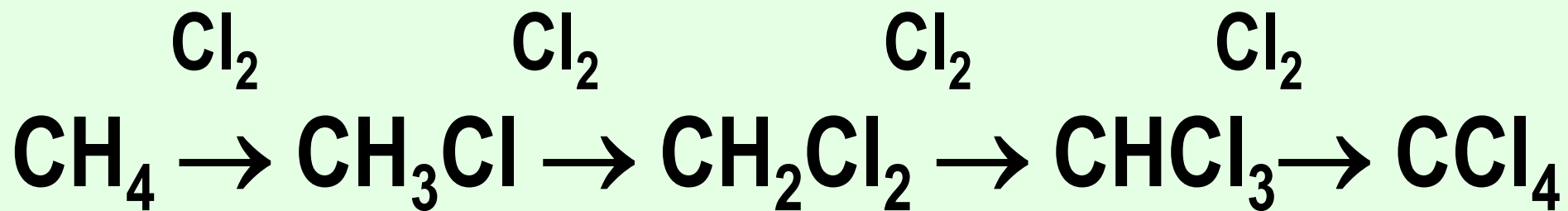
подобно получают GeH_4 , SnH_4 , PbH_4

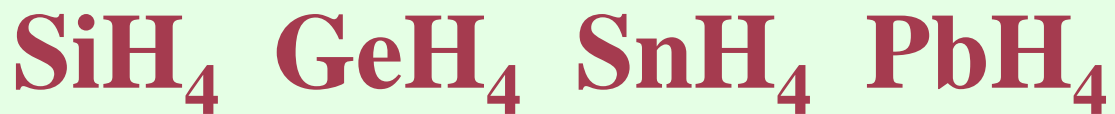
Химические свойства

- **CH₄** - химически инертен



альдегид

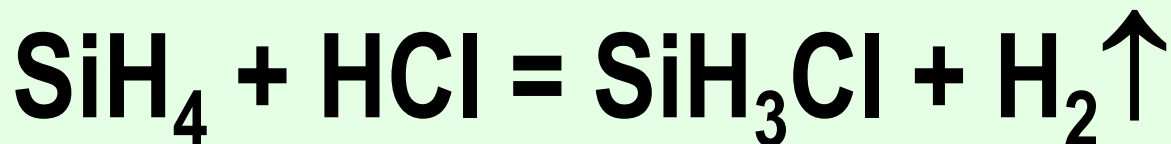
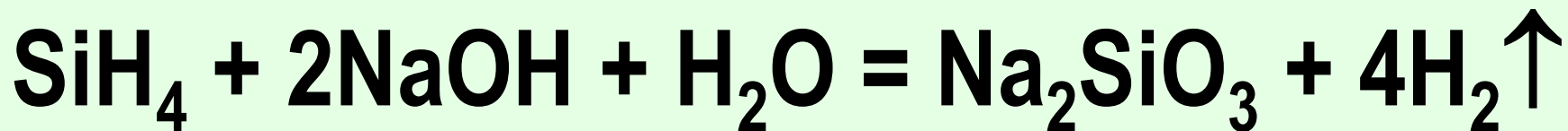
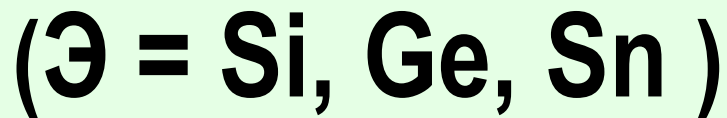
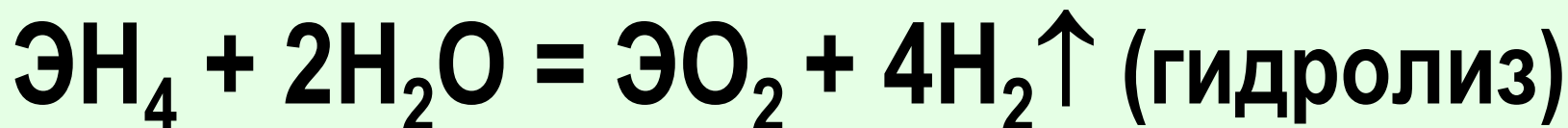
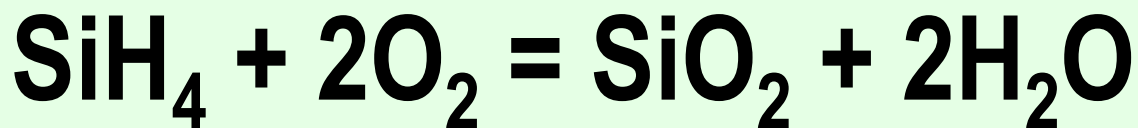




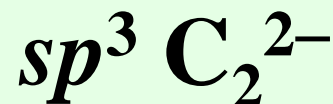
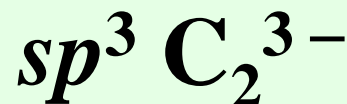
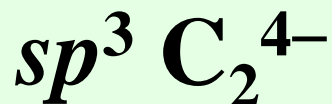
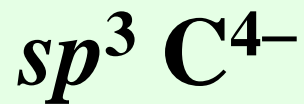
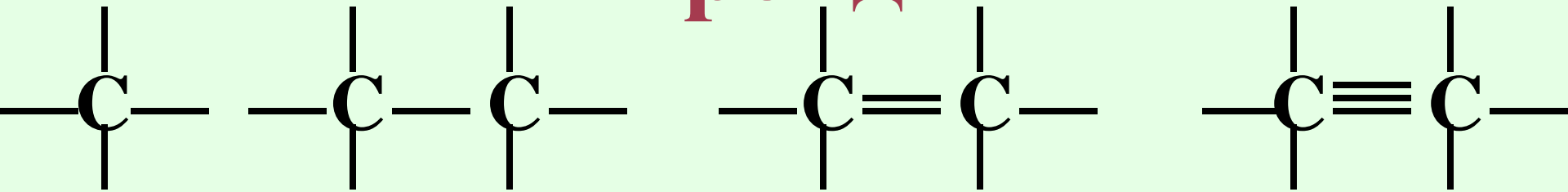
рост восстановительной активности

высокая реакционная способность

SiH₄ - самовоспламеняется на воздухе

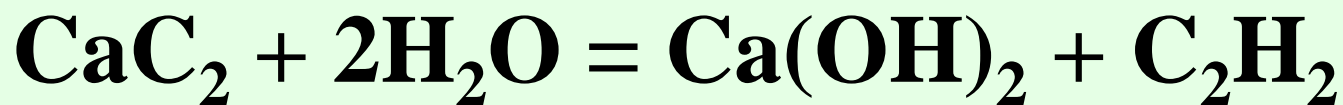
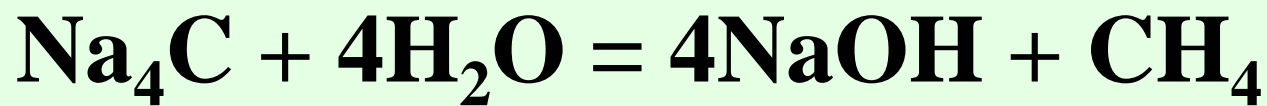


Карбиды

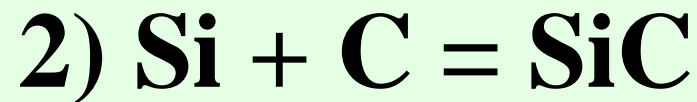
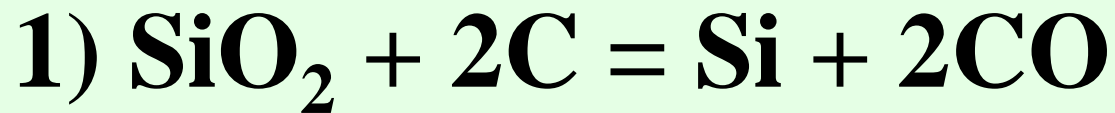


карбиды делят на ионные, ковалентные и металлические

ионные { метаниды - Na_4C , Mg_2C , Al_4C_3
ацетилиниды - Na_2C_2 , CaC_2 , ZnC_2



Молекулярные карбиды - SiC и B₄C₃

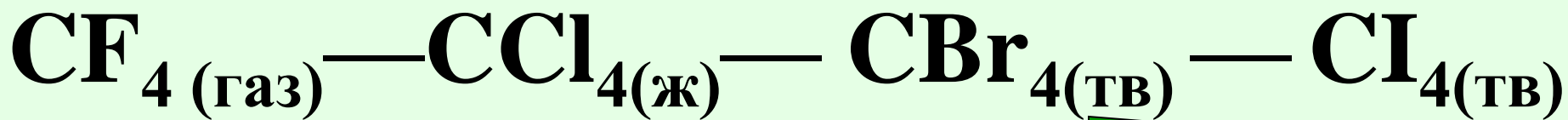
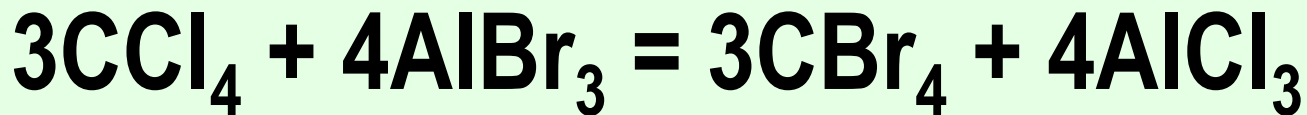


SiC (карборунд) и B₁₂C₃ - очень твердые, химически стойкие (не реаг. с к-ми, щелочами и ок-лями), используют как абразивные материалы

Металлические карбиды - V₂C, TiC, ZrC, Fe₃C, Fe₄C, WC, W₂C и др.

Галогениды

- Известны все ЭГ_4 кроме СГ_2 , PbBr_4 , PbI_4
- sp^3 - гибридизация центр. атома тетрагалогенидов
- Структурная единица - правильный тетраэдр
- Большинство ЭГ_4 жидкости или тв. в-ва с молекулярной структурой.
- SnF_4 и PbF_4 - солеобразные структуры
- СГ_4 - химически инертны по отношению к воде, разб. щелочам и не образуют комплексов с галогенидами металлов.



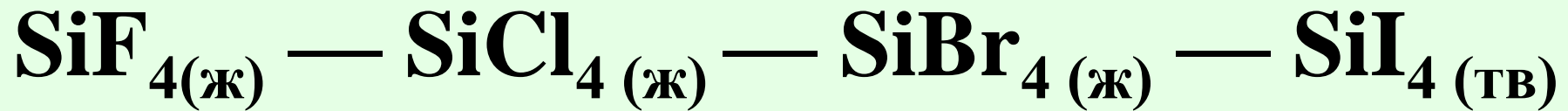
ХИМ. АКТИВНОСТЬ УВ-СЯ



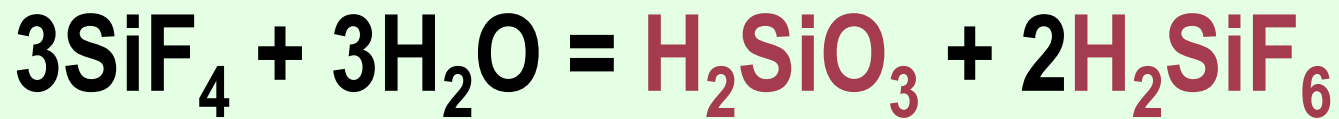
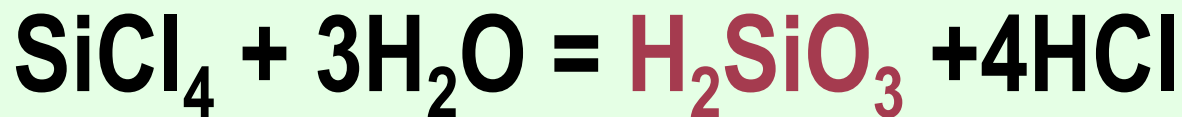
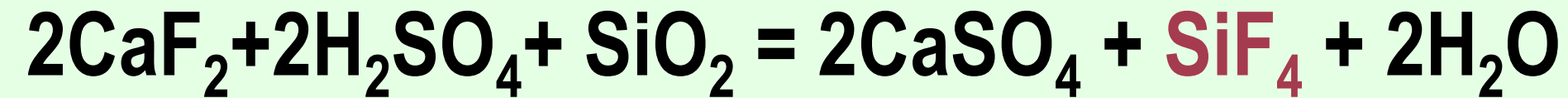
- CF_4 - фторирующий агент в орг. синтезе
- CClF_3 , CCl_2F_2 , CCl_3F - фреоны - летучие инертные соединения, не токсичны, не воспламеняются, устойчивы к коррозии (исп-т как хладагенты в холодильных установках)

C_2F_4 - тефлон

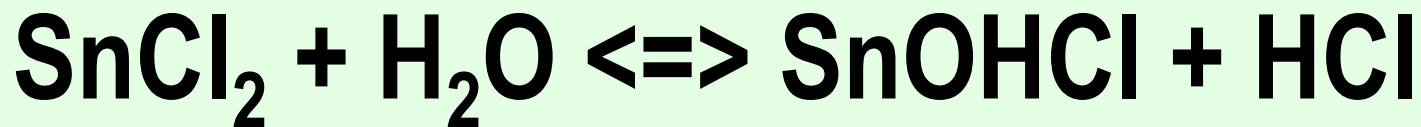
$COCl_2$ - фосген - токсичный газ



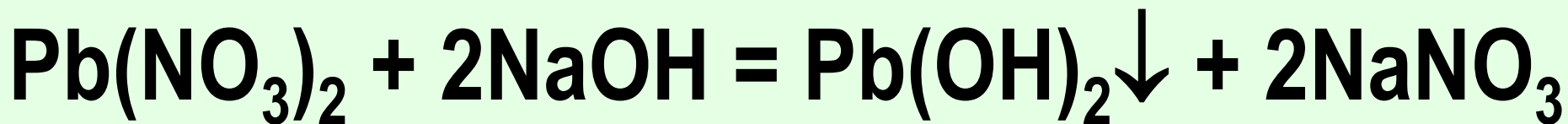
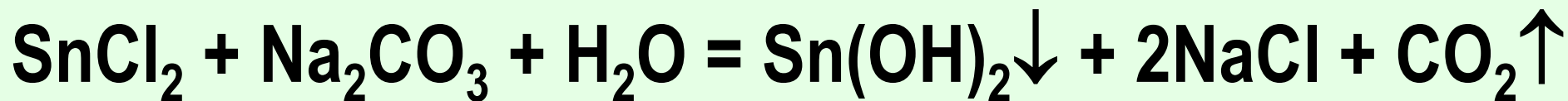
галогенангидриды



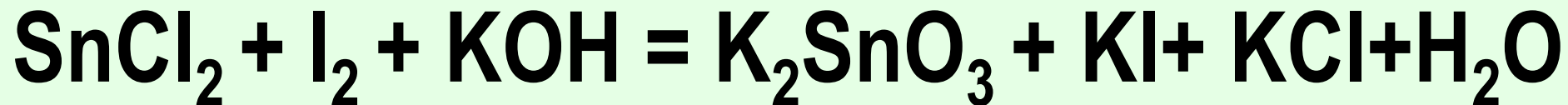
GeCl₂, SnCl₂, PbCl₂ - соли



- **PbCl₂ - не гидролизуется из-за плохой растворимости**



- **GeCl₂ и SnCl₂ - сильные вос-ли**



ОКСИДЫ

CO **SiO**
безразличные

GeO **SnO** **PbO**
амфотерные с усилением
осн. свойств

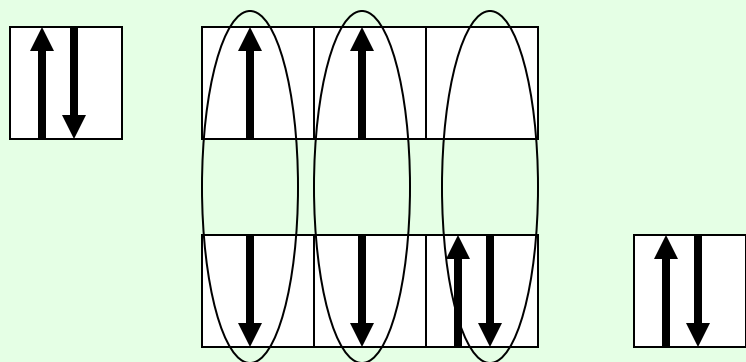
усиление вос-х свойств

CO₂ **SiO₂**
слабокислотные

GeO₂ **SnO₂** **PbO₂**
амфотерные с усилением
кисл. свойств

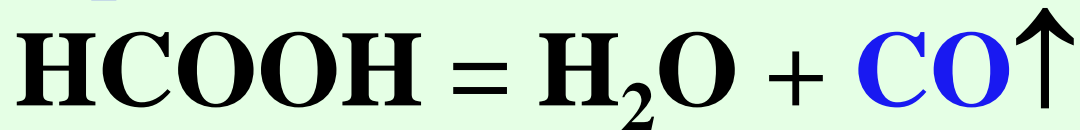
усиление окисл-х свойств

- **CO** - монооксид углерода, угарный газ
- т. кип. = -190°C
- Согласно методу МО в молекуле CO тройная связь, по свойствам похож на азот.



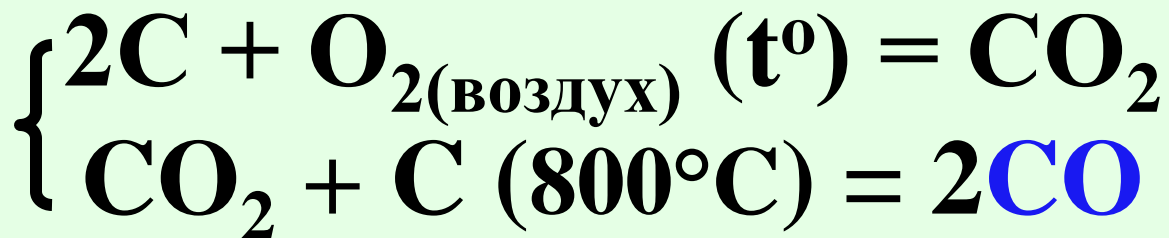
Получение СО

- **Лабораторный способ:**



муравьиная к-та

- **Промышленный способ:**



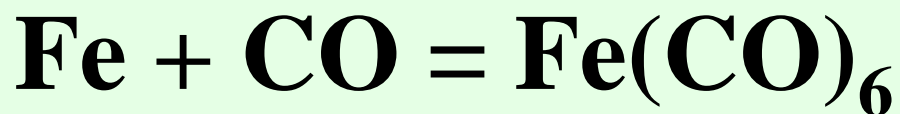
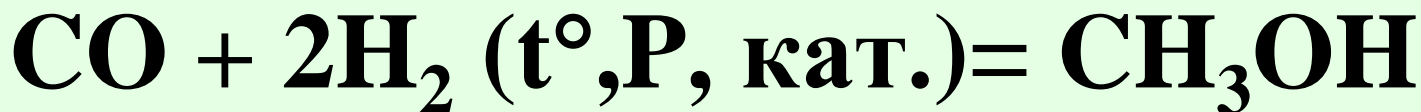
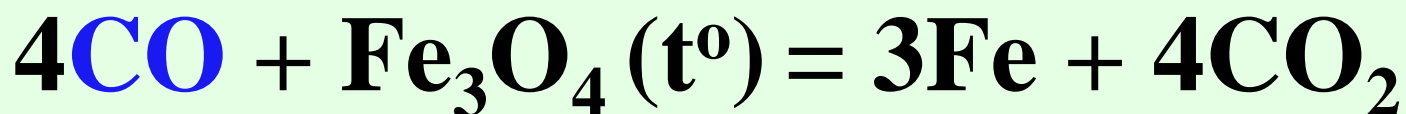
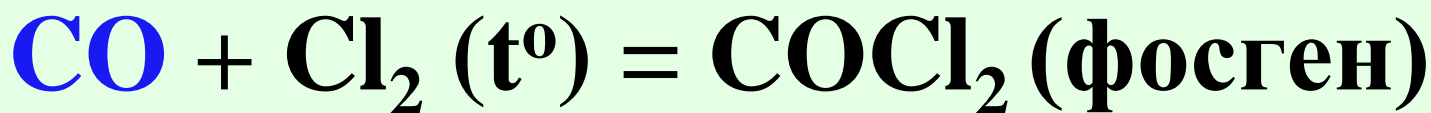
Смесь **СО + N₂(возд.)** - генераторный газ

Конверсия метана: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{СО} + \underbrace{3\text{H}_2}_{\text{водяной газ}}$

CO - несолеобразующий оксид

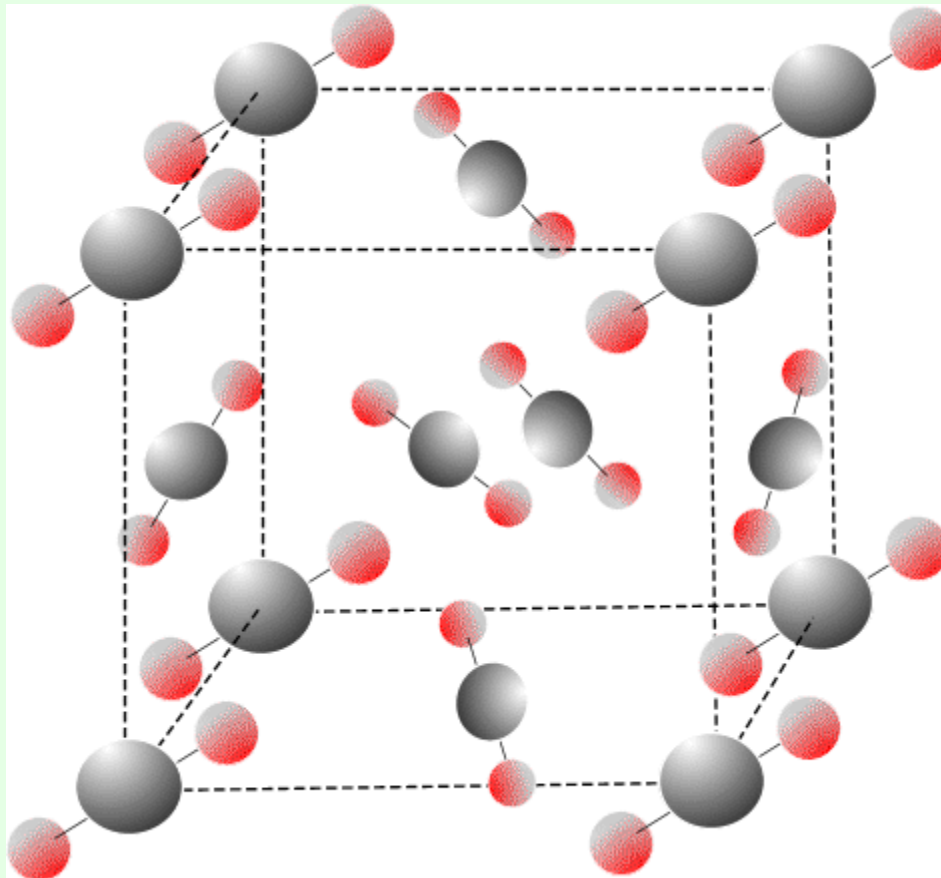


CO - вос-ль (исп-т в металлургии, в орг. синтезе)



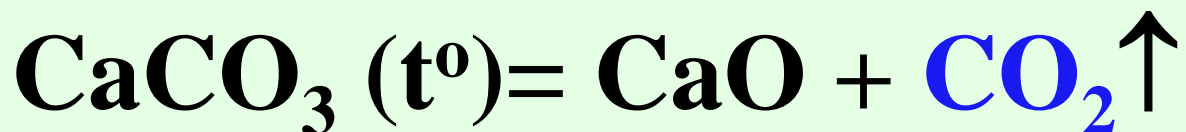
карбонил

CO₂ - диоксид углерода, углекислый газ
sp - гибрид-я углерода (2σ и 2π связи)



Получение

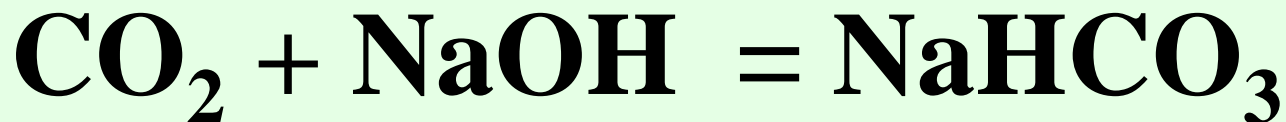
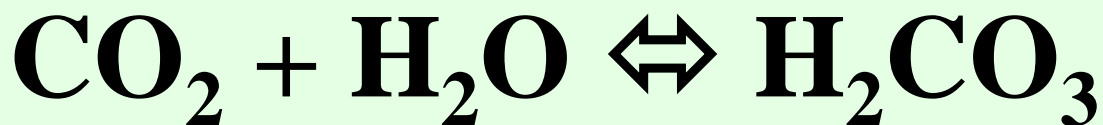
- В промышленности:



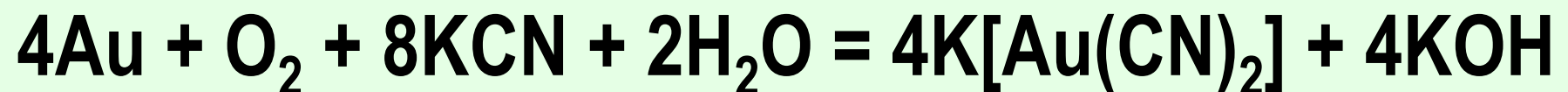
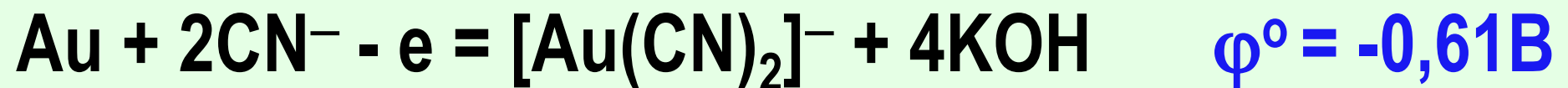
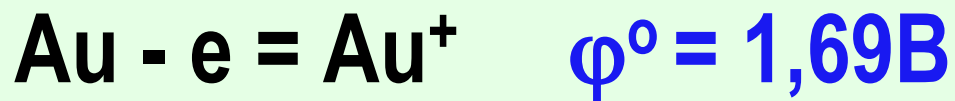
- В лаборатории:



- CO_2 - слабо растворим в воде



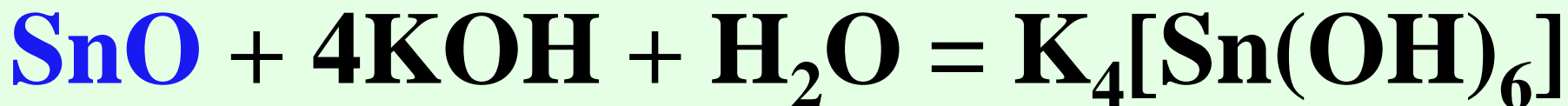
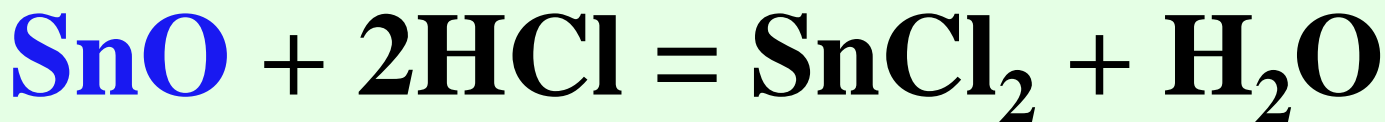
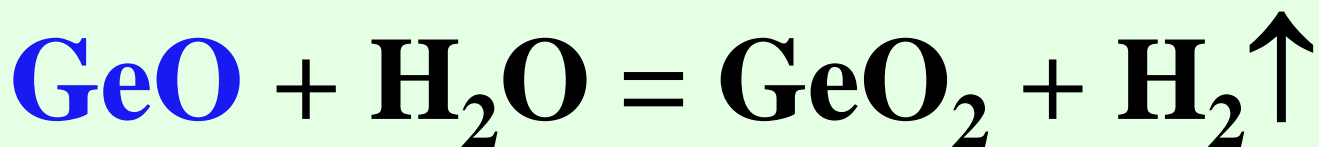
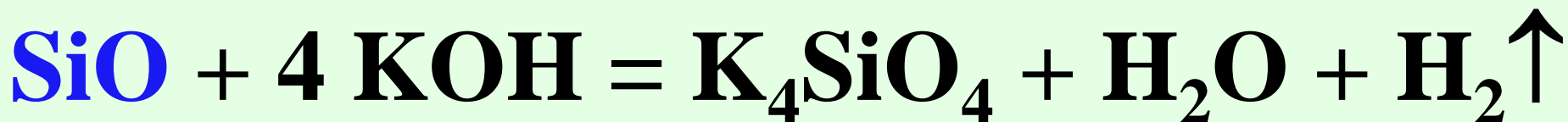
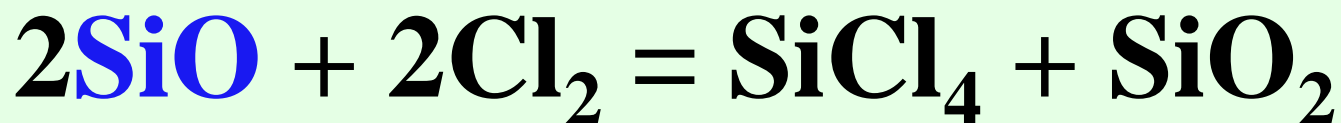
- CN^- - частица, изоэлектронная CO
- CN^- - цианид ион
- HCN - цианистый водород (летуч. жидк.)
- HCN - водрый р-р - слабая к-та
- CN^- ($:\text{C} \equiv \text{N}:$) - устойчивый лиганд в комплексообразовании
- Вос-ая активность металлов ув-ся из-за комплексообразования с CN^- ионом



Частицы, изоэлектронные CO_2

- CN_2^{2-} - цианамид ион
- H_2CN_2 - динитридокарбонат водорода
- CaCN_2 - цианамид кальция
(азот.удобрение)
- NCO^- - цианат ион
- HNCO - циановая к-та
- SCN^- - роданид ион
- HSCN - роданистоводородная к-та
- NH_4SCN - роданид аммония
(качественный реактив на ионы Fe^{3+})

- **SiO** - существует только при выс. t° -ре в газовой фазе.



SiO₂ - оксид кремния (IV), кремнезем

$\Delta G^{\circ}_f = -900$ кДж/моль

$t^{\circ}_{пл.} = 1725^{\circ}\text{C}$

Si - в sp^3 -гибридизации

К.ч. = 4

Структура - полимерная крист. реш.

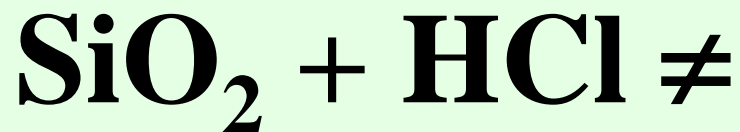
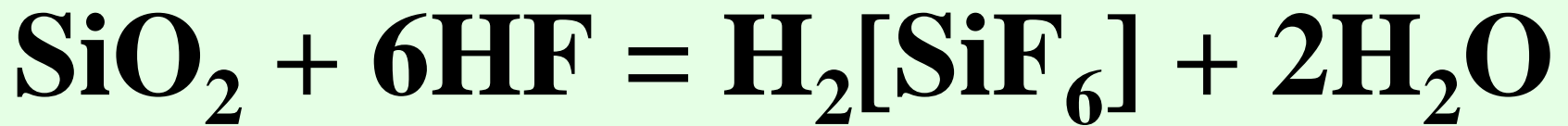
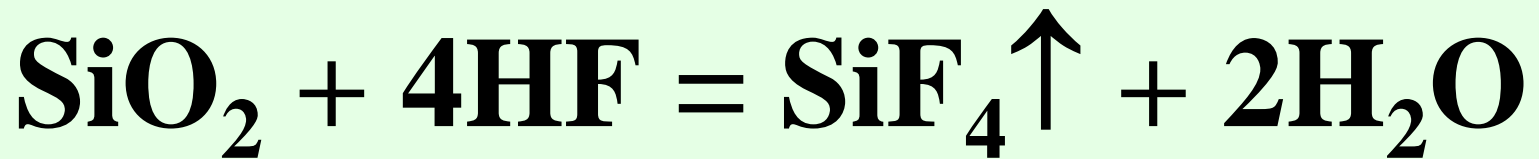
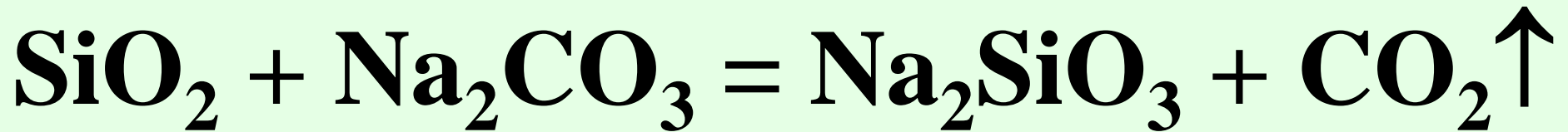
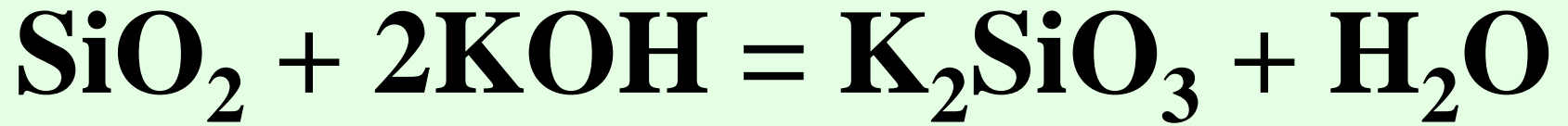
Аллотропные модификации:

573°

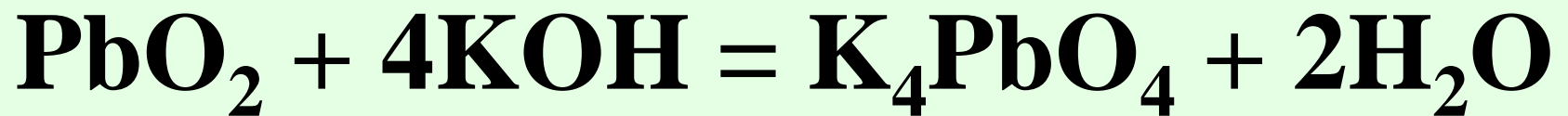
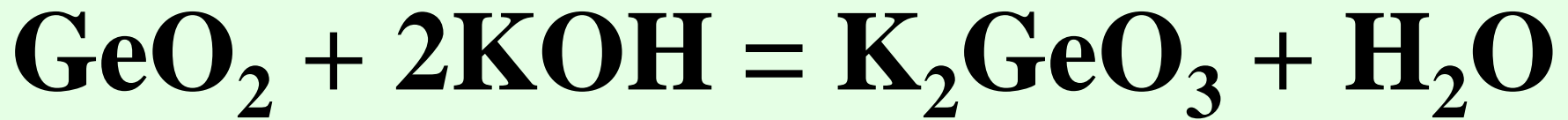
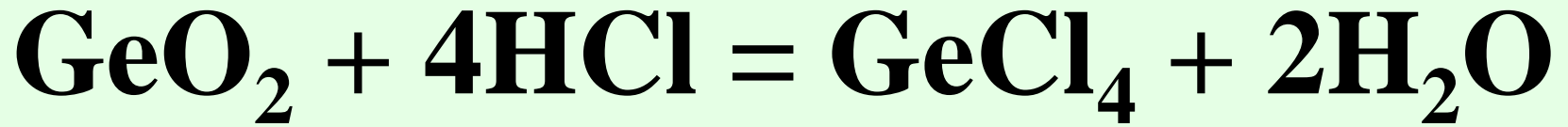
867°

147°

α -кварц \Leftrightarrow β -кварц \Leftrightarrow тридимит \Leftrightarrow кристобалит

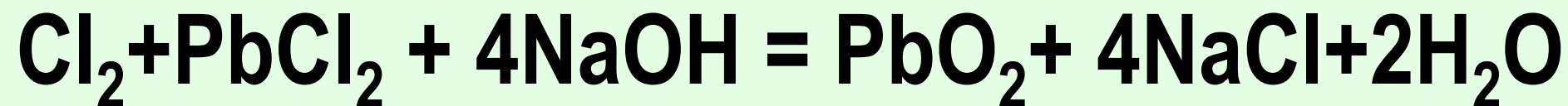
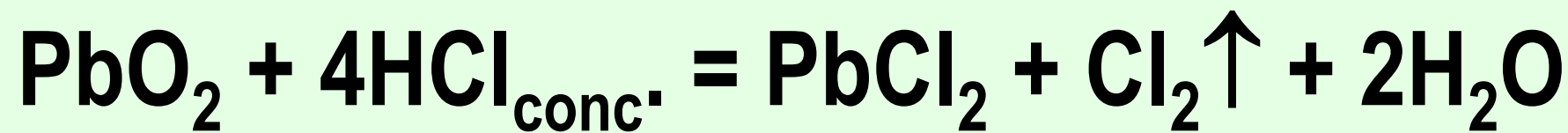
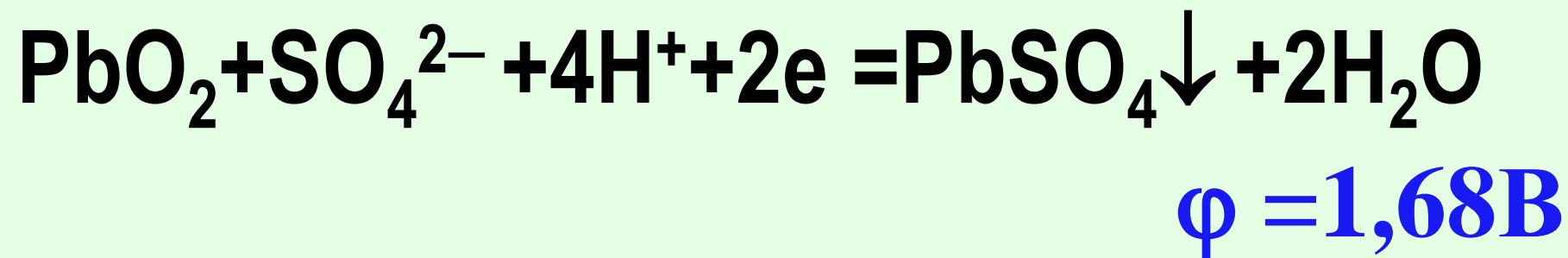


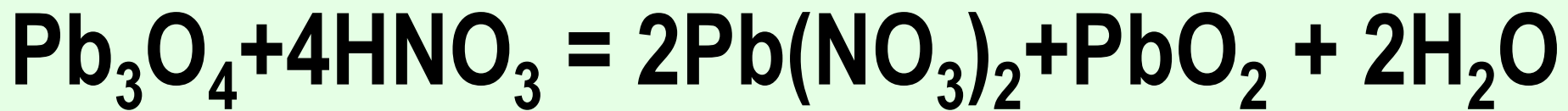
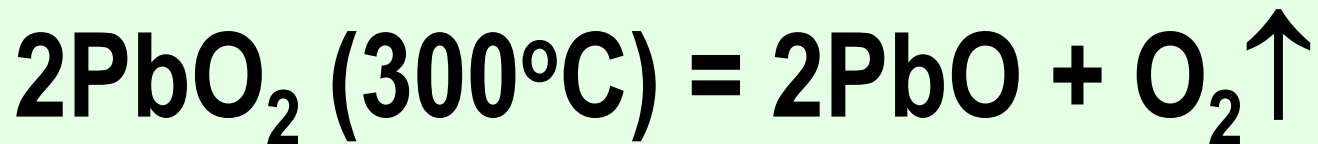
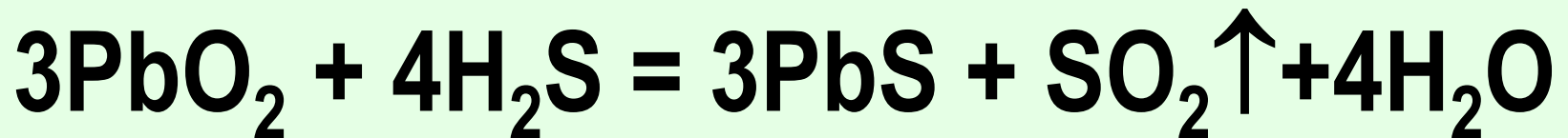
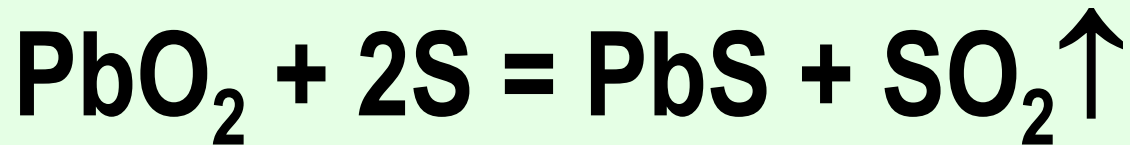
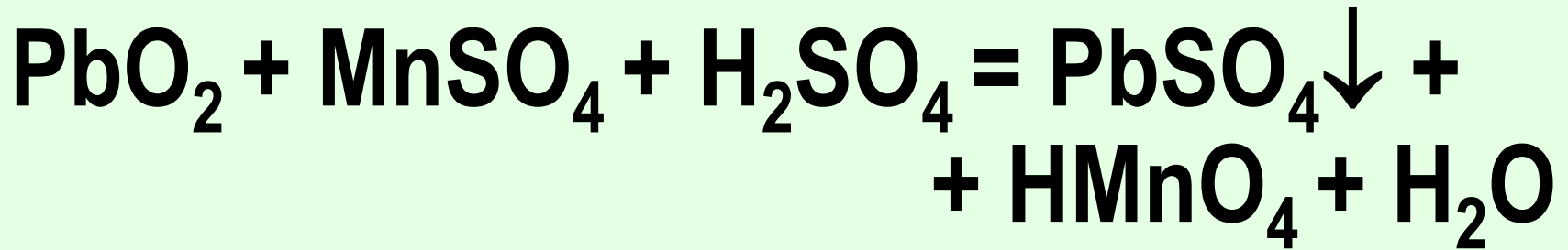
- **Кварцевое стекло** - это аморфная структура SiO_2 , полученная при охлаждении его расплава.
- **Свойства кварцевого стекла:**
- пропускает УФ-лучи
- устойчиво к действию к-т и окислителей
- выдерживает резкие перепады температур





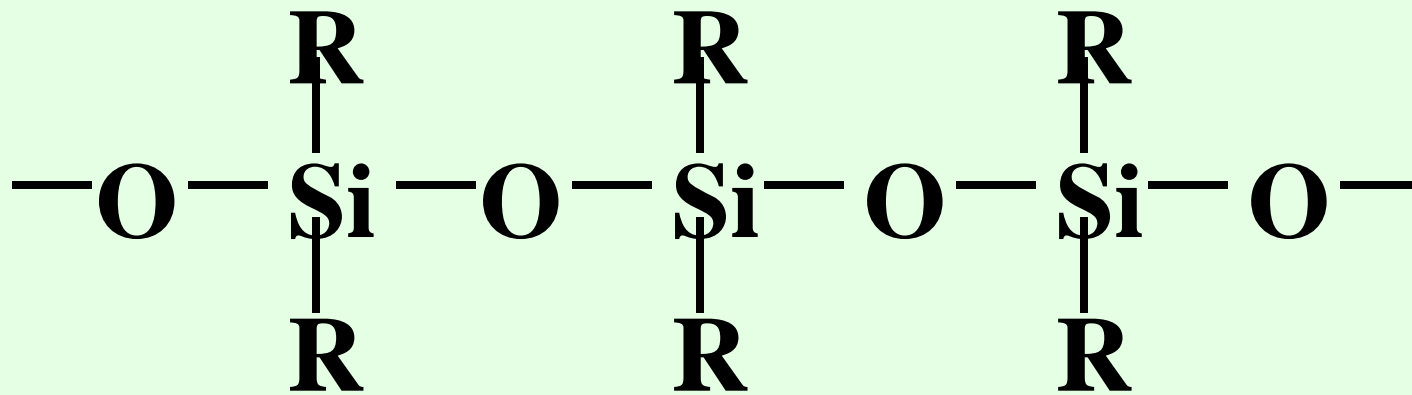
PbO₂ - сильный окислитель





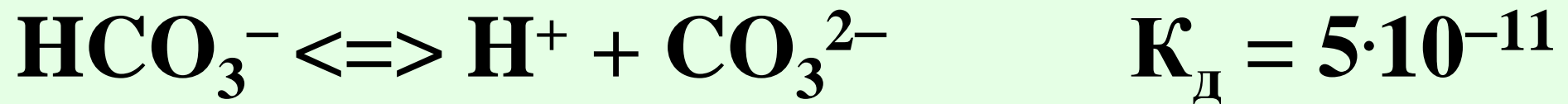
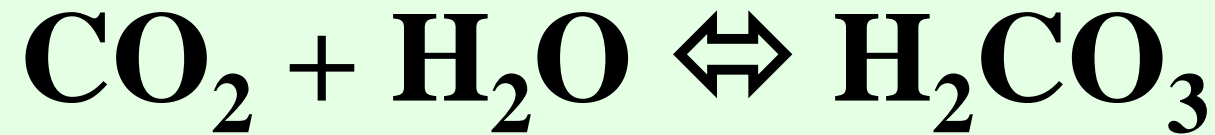
Силиконы

- Силиконы - кремний органические соединения полимерного строения

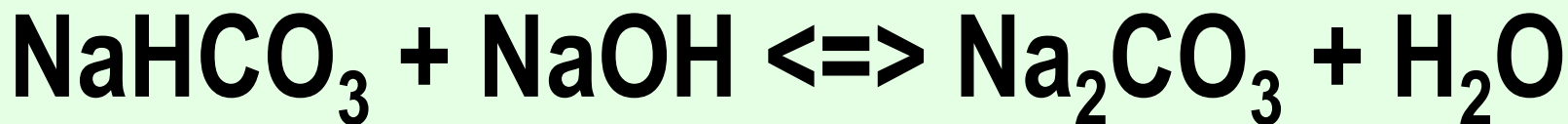
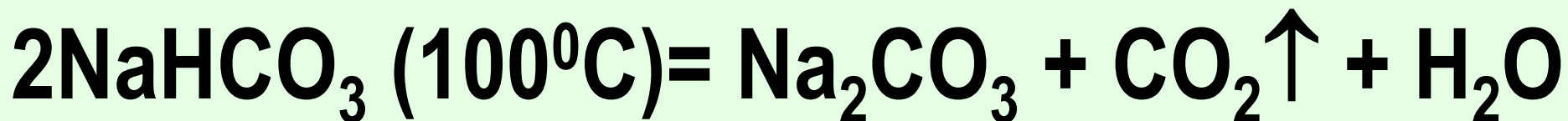
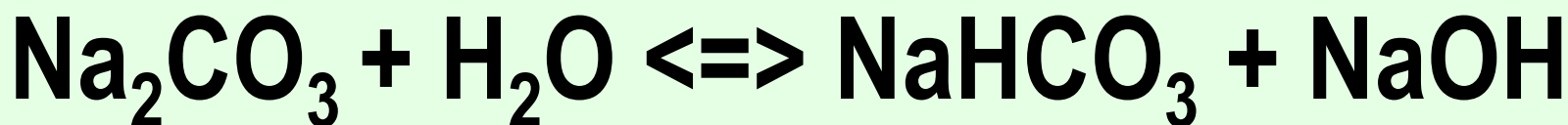
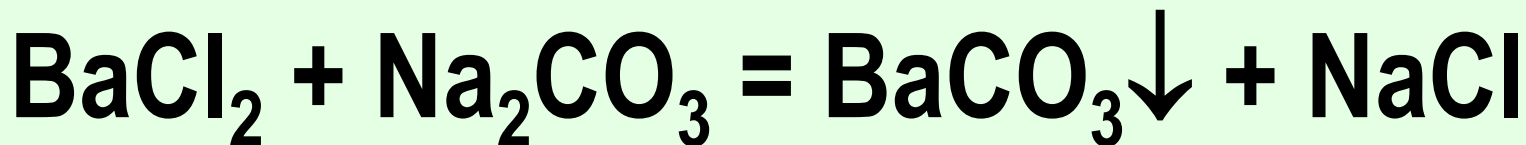
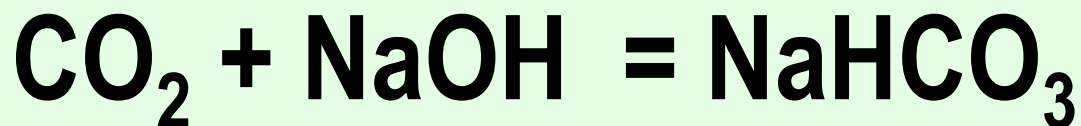


- Силиконы входят в состав термо- и морозоустойчивых красок, пластмасс и резины

Гидроксиды

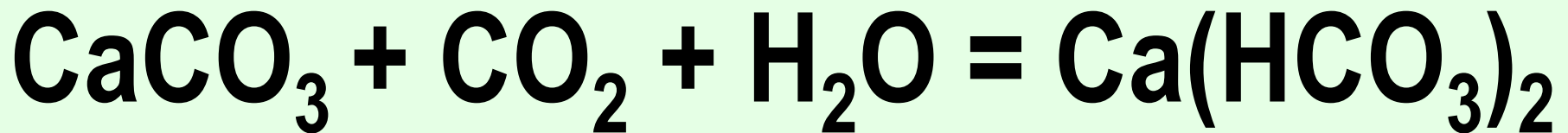
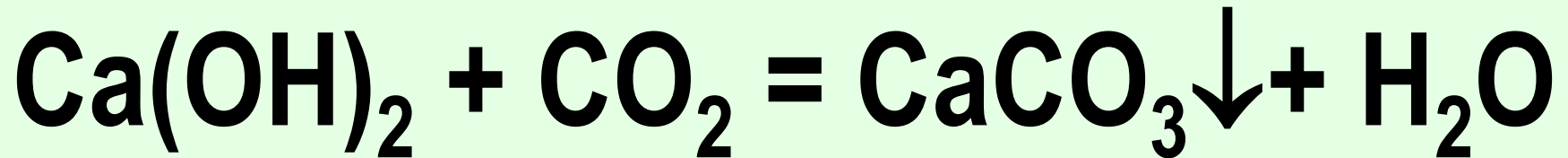
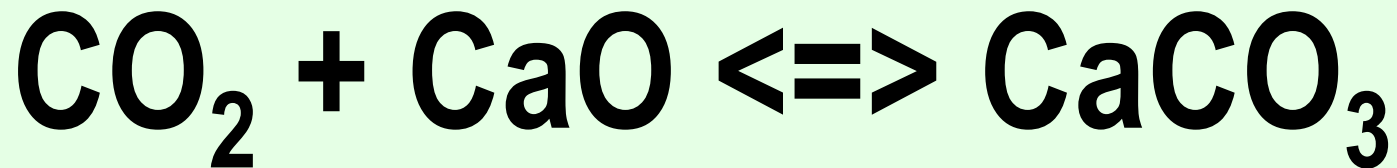


Карбонаты и гидрокарбонаты



- Карбонаты металлов (кроме щелочных) в воде нерастворимы

- CaCO_3 - самый распространенный в природе (известняк, мел, мрамор)



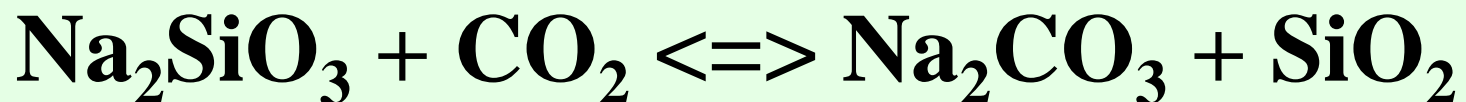
растворим

- SiO_2 - ангидрид кремниевых кислот:
- H_2SiO_3 - метакремниевая кислота
- H_4SiO_4 - ортокремниевая кислота
- $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ - поликрем-е кислоты



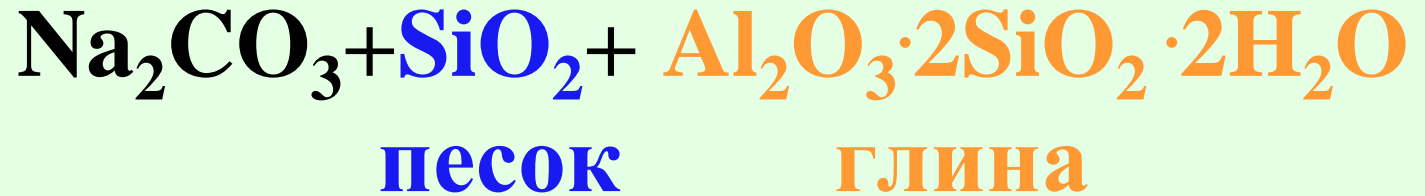
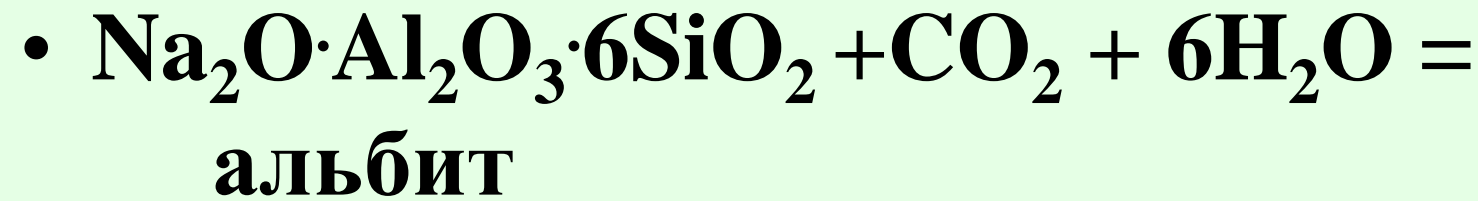
Кремниевые кислоты - слабее угольной

При хранении:

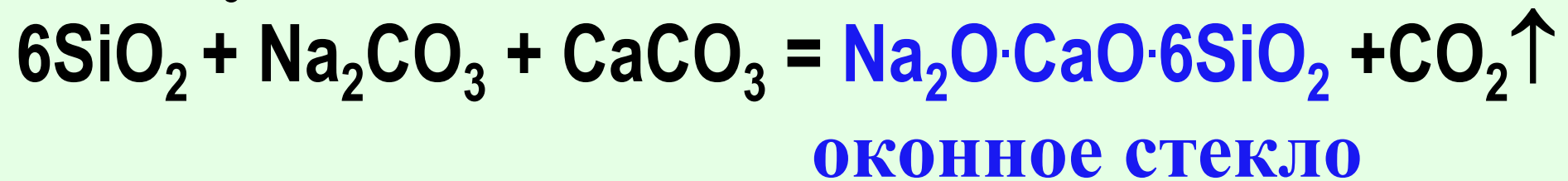


- **Силикагель** - высокопористое вещество, полученное при обезвоживании кремниевых кислот в вакууме.
- Силикагель используют как осушитель газов.
- **Силикаты** - соли кремниевых кислот
$$\text{SiO}_2 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$$
$$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaHSiO}_3 + \text{NaOH}$$
- Силикаты в воде нерастворимы (кроме силикатов щелочных металлов).

- **Природные силикаты - соли поликремниевых кислот:**
- **$2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ - оливин**
- **$3\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - асбест**
- **$2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 8\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - тремолит**
- **Алюмосиликаты:**
- **$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ - альбит**
- **$\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ - ортоклаз**
- **$6\text{Na}_2\text{O}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 12\text{SiO}_2\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ - цеолит**



- Получение оконного стекла:



- $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{PbO} \cdot 6\text{SiO}_2$ - хрустальное стекло

- $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ - химически стойкое ,
тугоплавкое стекло

Гидроксиды и соли Ge, Sn, Pb

Гидроксиды	Соли
$\text{Э}(\text{OH})_2$ (Э=Ge,Sn,Pb)	$\text{ЭCl}_2, \text{K}_2\text{ЭO}_2, \text{K}_2[\text{Э}(\text{OH})_4]$
$\text{H}_2\text{GeO}_3, \text{H}_4\text{GeO}_4$	$\text{K}_2\text{GeO}_3, \text{K}_4\text{GeO}_4,$ $\text{K}_2[\text{Ge}(\text{OH})_6]$
$\text{H}_2\text{SnO}_3, \text{H}_4\text{SnO}_4$	$\text{SnCl}_4, \text{K}_2\text{SnO}_3, \text{K}_4\text{SnO}_4,$ $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$
$\text{Pb}(\text{OH})_4$	$\text{PbCl}_4, \text{K}_2\text{PbO}_3, \text{K}_4\text{PbO}_4,$ $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$

Применение

- **C** - как вос-ль в металлургии
- **Графит** в атомной энергетике, в электротехнике
- **Si** - в радиоэлектронике, в электротехнике, оптике, входит в состав сплавов и др.
- **SiC** - в полупроводниках, абразивный материал
- **SiO₂** - кварцевое стекло
- **GeO₂** - в полупроводниках, в оптических стеклах
- **Sn** - в сплавах, в белой жести для консервной промышленности
- **Pb** - в аккумуляторах, в кабельной и хим. промышленности, в типографских сплавах, как защитное покрытие от облучения
- **PbO₂** - в производстве красок и хрустала