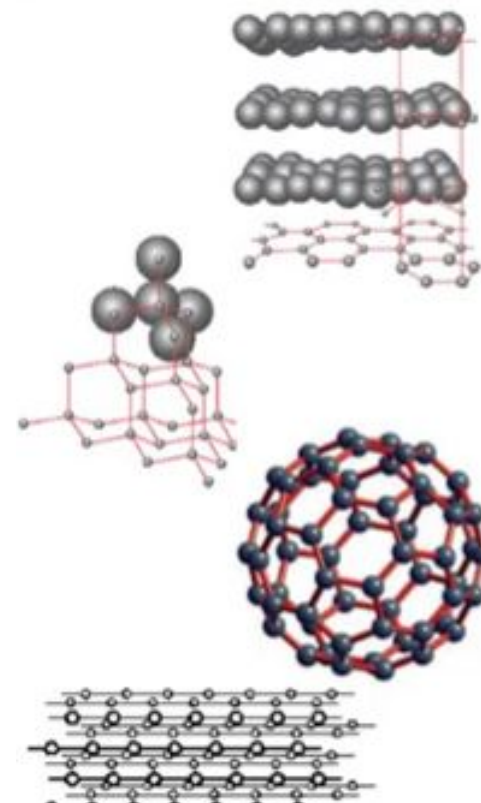
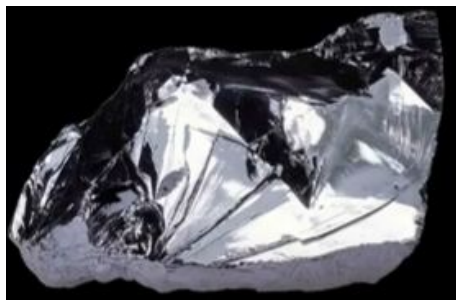


p-элементы IV группы; IVA группа; 14 группа

13	IIIA	IVA	VA
5 10.81 B BORON	6 12.011 C CARBON	7 14.007 N NITROGEN	
13 26.98 Al ALUMINIUM	14 28.086 Si SILICON	15 30.974 P PHOSPHORUS	
31 69.72 Ga GALLIUM	32 72.64 Ge GERMANIUM	33 74.922 As ARSENIC	
49 114.8 In INDIUM	50 118.71 Sn TIN	51 121.76 Sb ANTIMONY	
81 204.3 Tl THALLIUM	82 207.2 Pb LEAD	83 208.98 Bi BISMUTH	
	114 (289) Uuq UNUNQUADIUM		



Флеровий

+114 **Fl**, [289]

Дубна, РФ, 1998;
утвержд. в 2012 г.

Флёрв Георгий Николаевич (1913–1990) физик-ядерщик,
академик АН СССР, сооснователь ОИЯИ в г. Дубна (Москов.обл.)

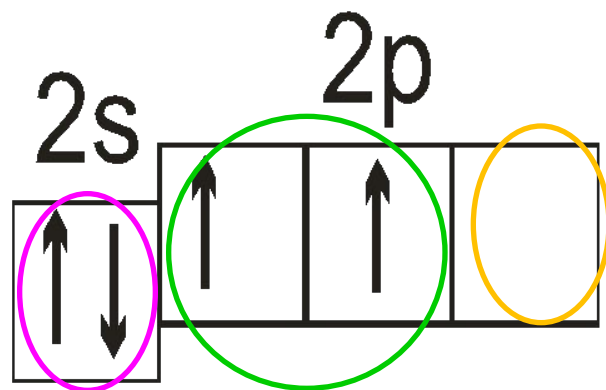
Элементы 14 группы

1 2 13 14 15 16 17 18

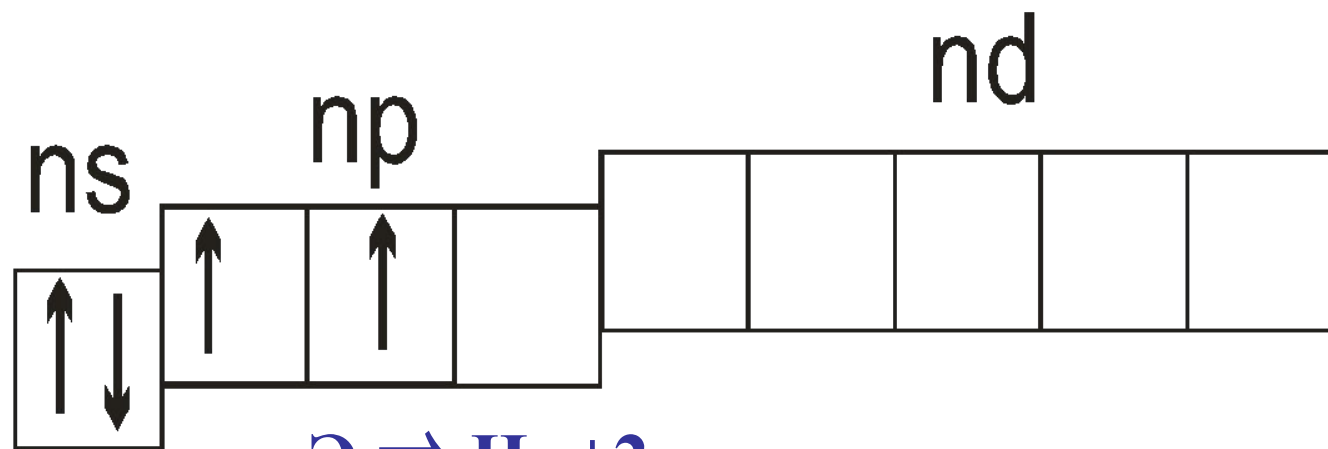
H							(H)	He
Li	Be		B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	<i>d</i> -block	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr		In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra							

C – углерод, **Si** – кремний, **Ge** – германий, **Sn** – олово, **Pb** – свинец

C, Si, Ge, Sn, Pb электронная конфигурация



C \Rightarrow II?, III; ± 2 ; ± 4 ;
 C* \Rightarrow IV; ± 4 ;
 -4...+4



Э \Rightarrow II; ± 2

Э* \Rightarrow IV; ± 4

Pb⁺⁴ – супер-Ох

Углерод: примеры соединений

Устойчивые ст. ок.: -4; 0; +4

-4 CH_4 , Al_4C_3 , SiC

-3 C_2H_6

-2 C_2H_4

-1 C_2H_2 , CaC_2

0 C (алл.мод.), CH_2Cl_2 , HCHO

+1 CH_3CHO

+2 CO , C_2F_4 , HCOOH

+3 CH_3COOH , C_2Cl_6

+4 CO_2 , H_2CO_3 , COCl_2 , CCl_4

Si, Ge, Sn, Pb: примеры соединений

Устойчивые ст. ок.: Si, Ge: +4;

Sn: +2(Red); +4

Pb: +2; +4(Ox)

-4



0

Э

+2

ЭО

+4



Природные соединения

Э	Массовая доля, %	Место	Минералы
C	0,3	11	CO ₂ , CaCO ₃ , MgCO ₃
Si	27,6	2	SiO ₂ , силикаты, алюмосиликаты
Ge	$4 \cdot 10^{-4}$	54	Cu ₃ (Ge,Zn,Fe)S ₄ , Ag ₈ GeS ₆
Sn	$8 \cdot 10^{-3}$	27	SnO ₂
Pb	$1,6 \cdot 10^{-3}$	35	PbS, PbSO ₄ , PbCO ₃

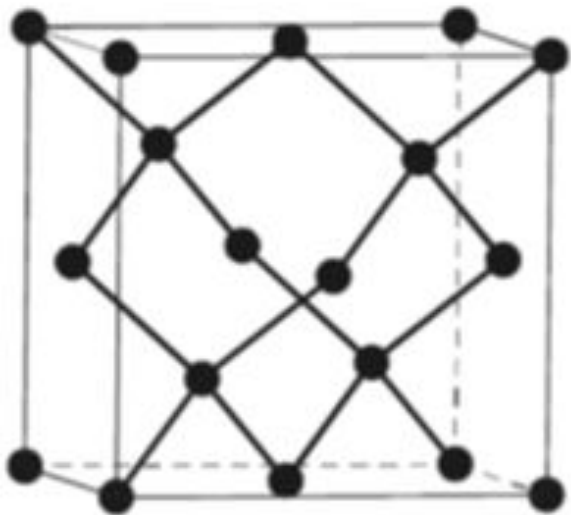
Изменение физических характеристик атомов

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Ат. Номер	6	14	32	50	82
Эл. Конф.	$2s^2 2p^2$	$3s^2 3p^2$	$3d^{10} 4s^2 4p^2$	$4d^{10} 5s^2 5p^2$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$
Радиус (пм)	77	117	122	140	152
I_1 (эВ)	11.26	8.15	7.90	7.34	7.42
I_2 (эВ)	24.38	16.35	15.93	14.63	15.03
I_4 (эВ)	64.49	45.14	45.71	40.73	42.32
A_e (эВ)	1.26	1.38	1.2	1.2	—
χ^P	2.6	1.9	2.0	1.8	1.9
χ^{AR}	2.50	1.74	2.02	1.72	1.55

Простые вещества IVA гр.

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Т.пл. (°C)	3300(субл.)	1420	945	232	327
Т.кип. (°C)	–	3280	2850	2600	1740
Аллотропия	алмаз, графит, карбин, лонсдейлит, фуллерены	структура алмаза	структура алмаза	белое (металл) серое (структура алмаза)	металл к.ч.=14
$\Delta G_{св}$ кДж/моль	C–C 346	Si–Si 236	Ge–Ge 186	Sn–Sn 151	Pb–Pb 92
	C=C 598	Si=Si 310	Ge=Ge 270	Sn=Sn 190	
	C≡C 813				
E_g (эВ)	5.47 (алмаз)	1.12	0.66	0.08 (серое)	0

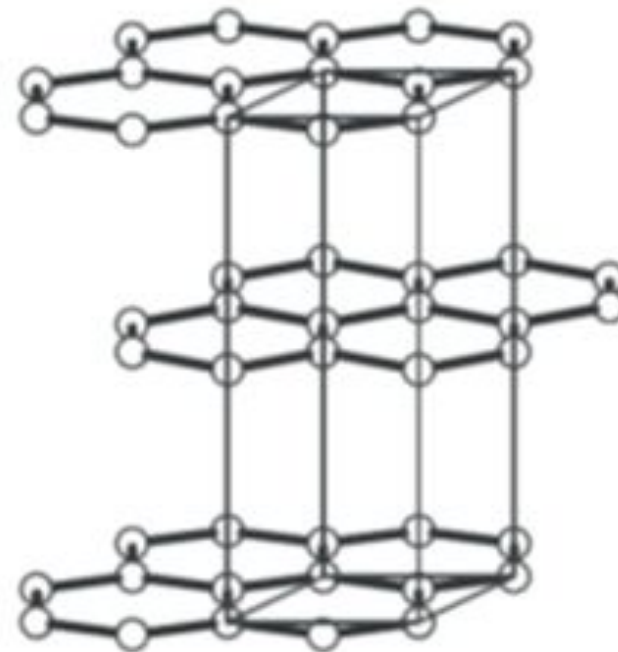
Аллотропия углерода



Алмаз

sp^3

$d = 154 \text{ пм}$

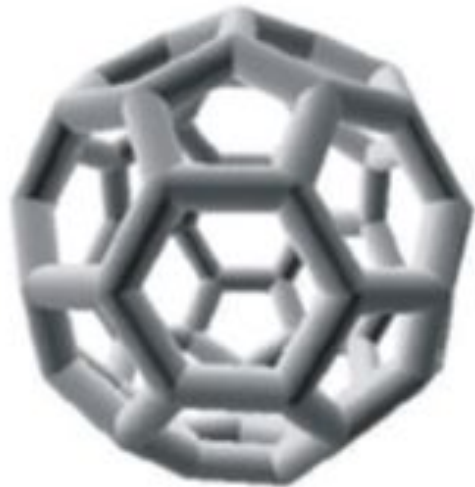


Графит

sp^2

$d(1) = 142 \text{ пм};$

$d(2) = 354 \text{ пм}.$



sp^2

Фуллерен C_{60}

$d(6,6) = 139 \text{ пм}$

$d(5,6) = 146 \text{ пм}$

Аморфный С: сажа, уголь, стеклоуглерод; атомы С в sp , sp^2 , sp^3 -гибрид. сост.

Алмаз

прозрачные
кристаллы

самое твердое в-во

изолятор,
высокая
теплопроводность

нерастворим

горит в O_2
горит в F_2

переходит в
графит при 1800 К

образует карбиды

Графит

черные пластины

мягкий

металлический
проводник
(анизотропный)

нерастворим

горит в O_2
горит в F_2

термодинамически
стабилен

интеркалируется

Фуллерен

черные кристаллы

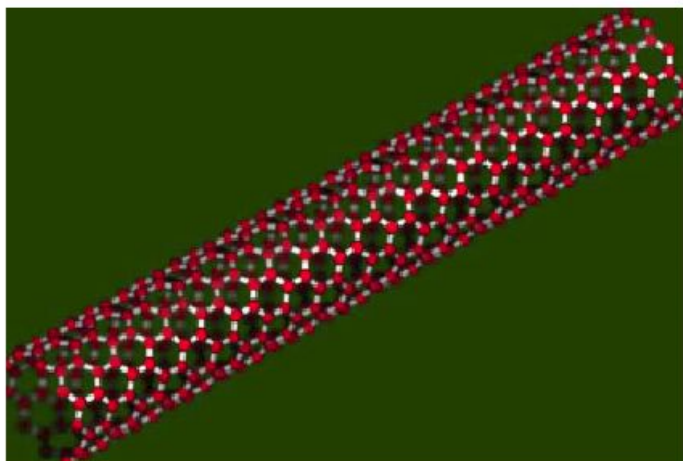
умеренно твердый

растворим в орг.
растворителях

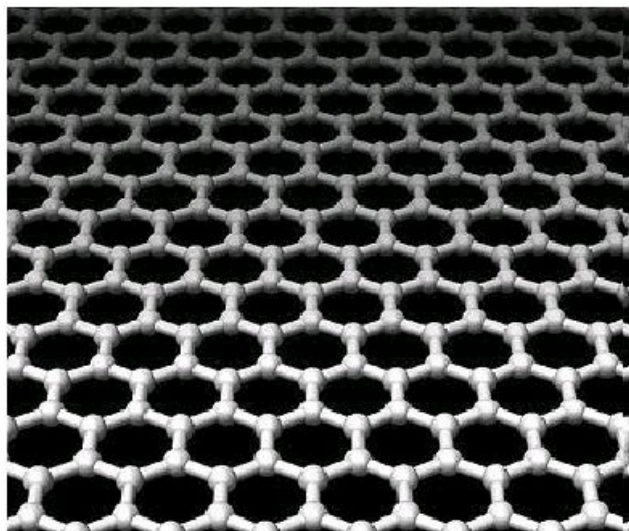
с F_2 образует
фторофуллерены

образует фуллериды

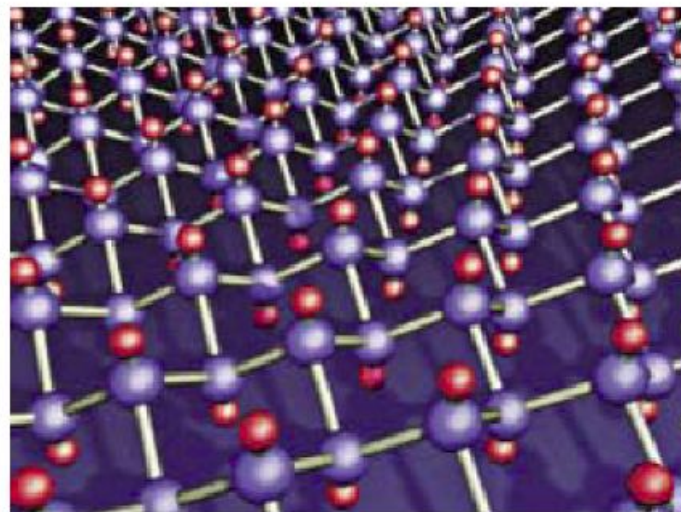
Новые формы углерода



Углеродная нанотрубка
Длина до 10 мкм, диаметр 10-15 нм



+H₂
→
плазма

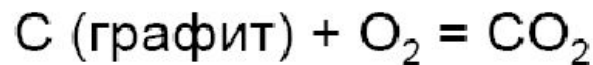
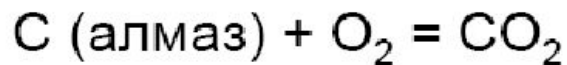


Графен – один слой графита

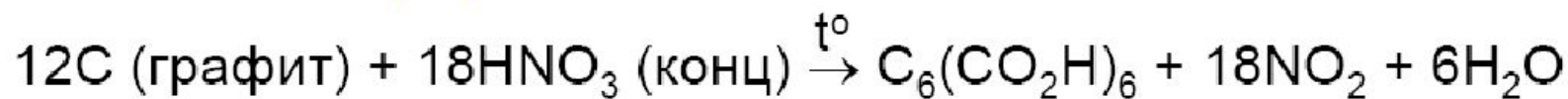
Графан – гидрированный графен

Свойства углерода

1. Горение



2. Окисление графита



3. Интеркалирование графита



Интеркалирование графита

Стр-ры с упоряд. чередованием слоев;
номера ступ.= N графит. слоёв между
ближайшими слоями внедренного в-ва.

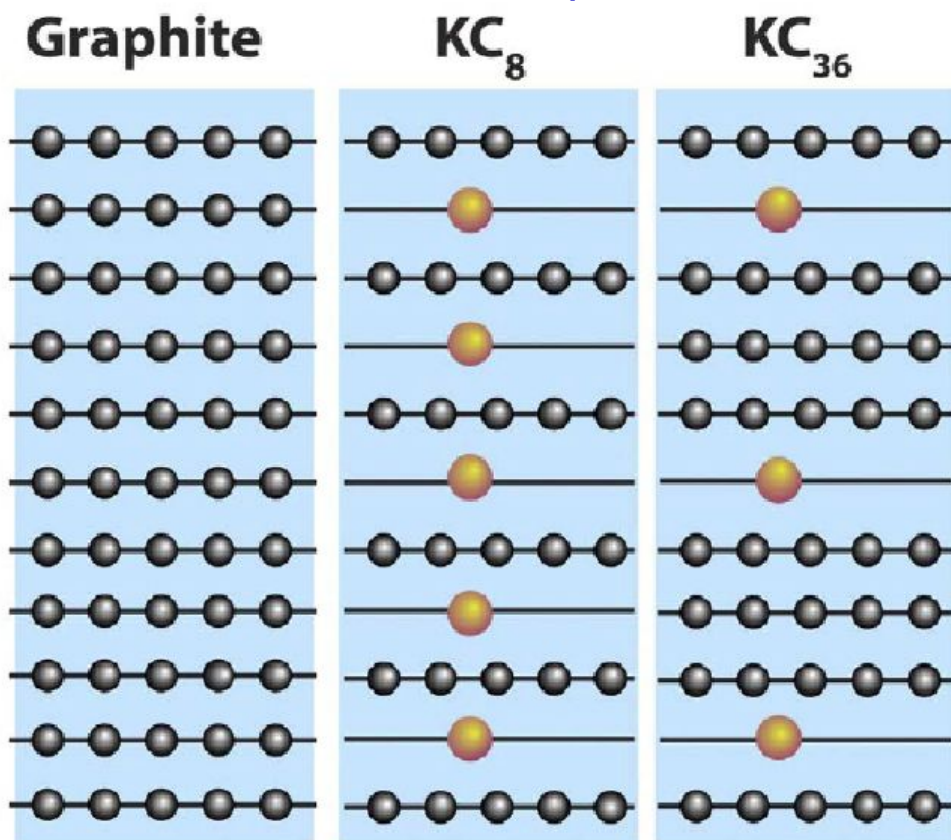


Figure 13-3
Shriver & Atkins *Inorganic Chemistry, Fourth Edition*
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

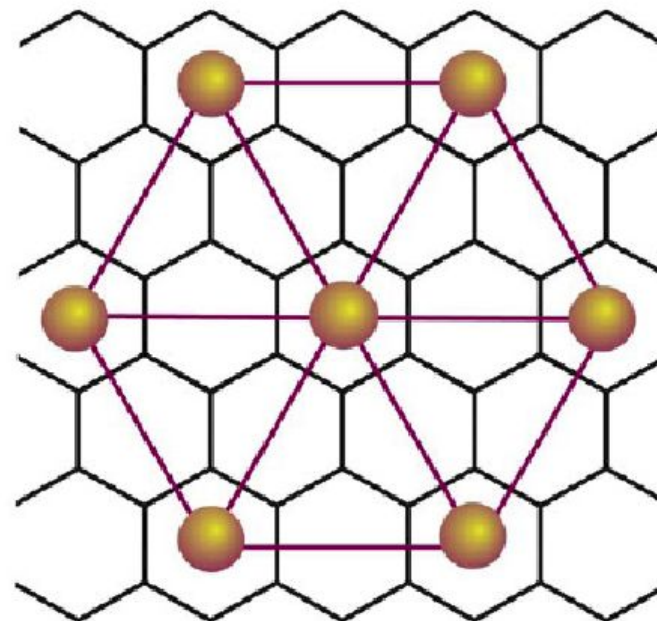
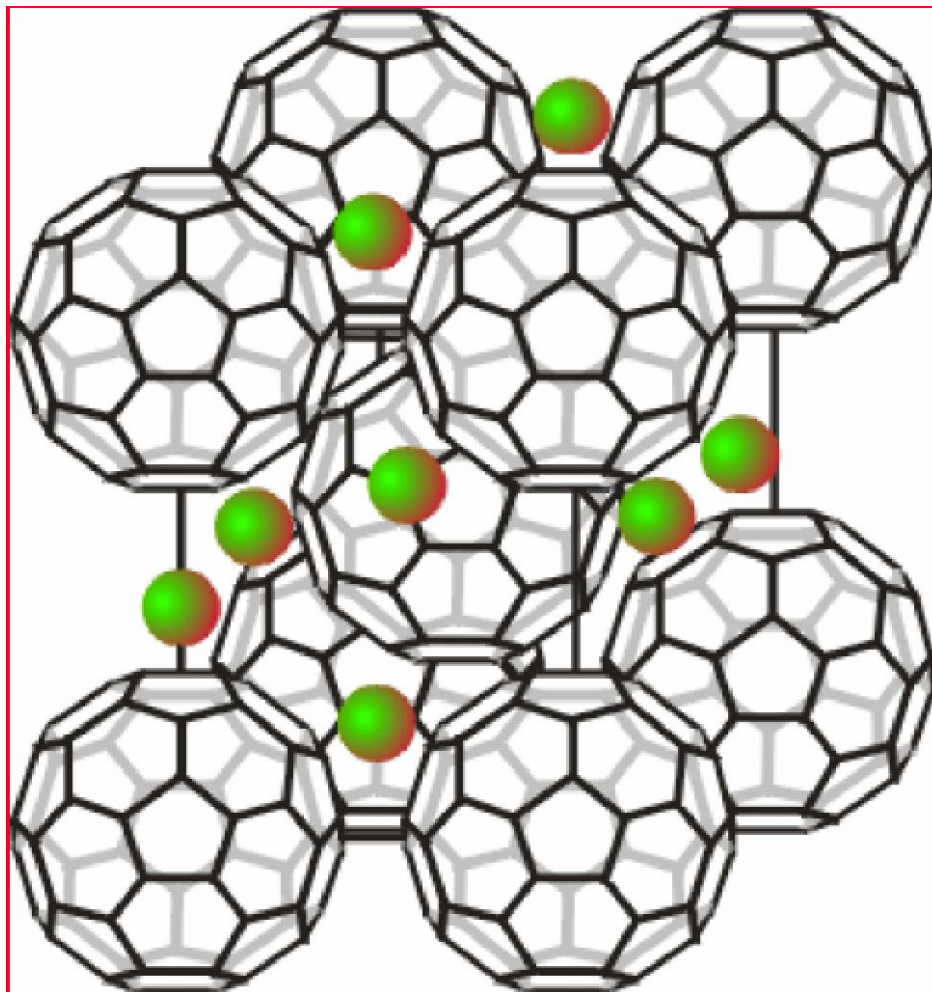


Figure 13-12
Shriver & Atkins *Inorganic Chemistry, Fourth Edition*
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Интеркалят KC_8
Атомы К симм-но расположены
между слоями графита



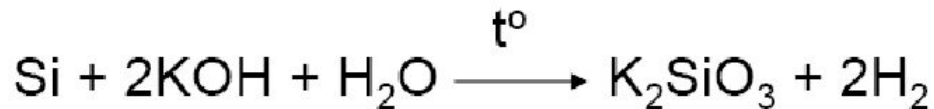
Строение фуллерида калия K_6C_{60}
Атомы К занимают пустоты в плотнейшей ГЦК упаковке

Свойства кремния

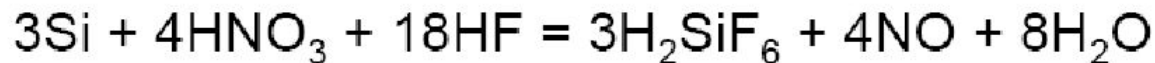
1. Si имеет бóльшую реакционную способность, чем C



2. Si растворяется в щелочах, но не в кислотах



3. Si окисляется в присутствии F^-



4. Si реагирует с Br_2 , I_2 , S, P, N, B при нагревании



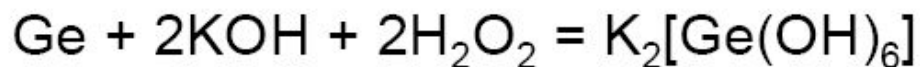
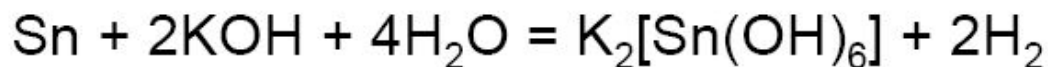
5. Si является Ох только по отношению к некоторым Ме: $\text{Mg} + \text{Si} \rightarrow \text{Mg}_2\text{Si}$

Свойства Ge, Sn, Pb

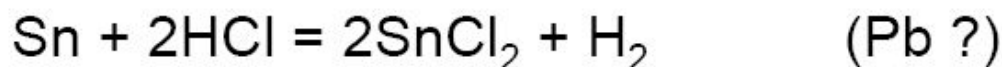
1. Реагируют при нагревании с галогенами, кислородом, серой



2. Ge, Sn растворимы в щелочах при нагревании



3. Sn, Pb растворимы в кислотах

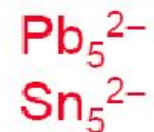
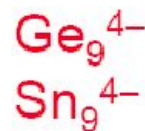
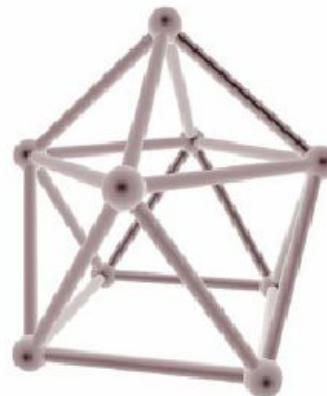
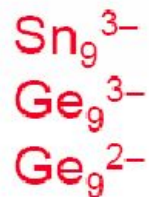
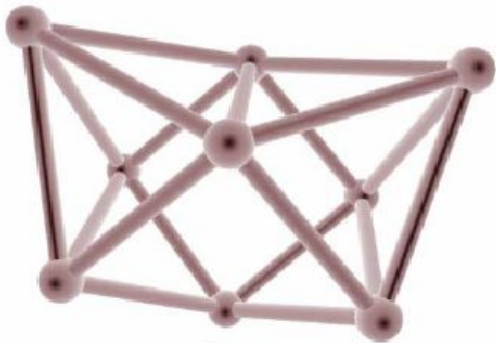
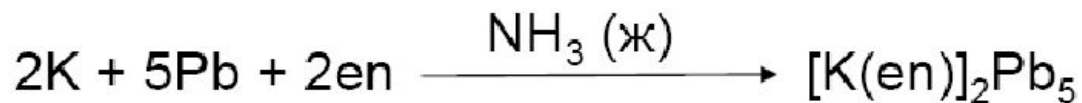


Свойства Ge, Sn, Pb

4. Ge, Sn, Pb окисляются кислотами-окислителями



5. Ge, Sn, Pb реагируют с растворами щелочных металлов в NH_3

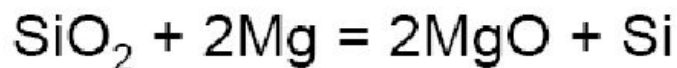
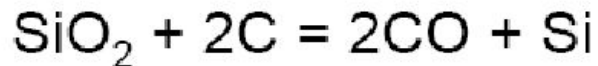


Анионы Цинтля

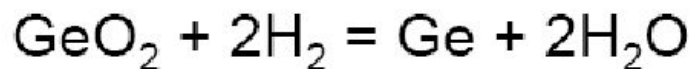
Получение C, Si, Ge, Sn, Pb

1. C добывают в виде угля, графита и алмазов

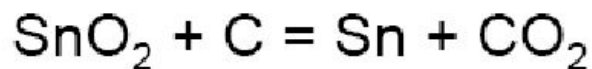
2. Si – из песка и силикатов



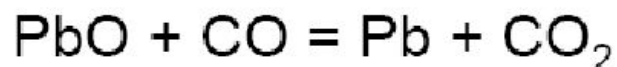
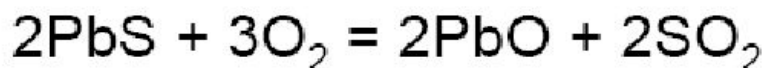
3. Ge – из обогащенных отходов производства Zn, Ni



4. Sn – из минерала касситерита



5. Pb – из сульфидных минералов (PbS – галенит)



Применение C, Si, Ge, Sn, Pb

C:

Алмаз: украшения, абразивы

Графит: смазка, электроды, тугоплавкие материалы, замедлители нейтронов, покрытия

Сажа: краски, резина

Активированный уголь: адсорбент, в медицине

Волокна: усилители полимеров

Si: полупроводники, фотовольтаики, преобразователи солнечной энергии, силиконы

SiO₂: оптика, стекло, пьезодатчики, сенсоры, катализ, искусственные цеолиты

Ge: полупроводники, ИК-оптика

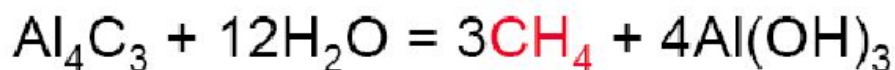
Sn: покрытия, производство сплавов (бронза, припой), аналитические цели, полупроводники

SnO₂: пигмент, сенсоры

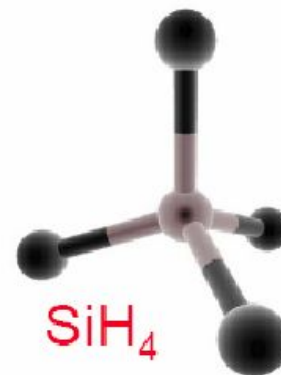
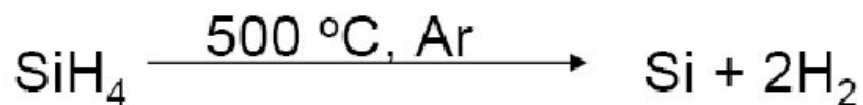
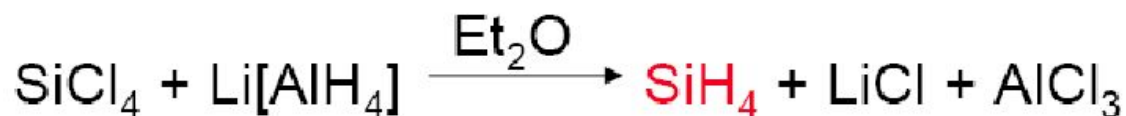
Pb: пигменты, свинцовые аккумуляторы

Гидриды C, Si, Ge, Sn, Pb

1. $\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \dots$ sp^3 $d = 154 \text{ пм}$ $E = 346 \text{ кДж/моль}$
 $\text{C}_2\text{H}_4, \dots$ sp^2 $d = 135 \text{ пм}$ $E = 598 \text{ кДж/моль}$
 $\text{C}_2\text{H}_2, \dots$ sp $d = 120 \text{ пм}$ $E = 813 \text{ кДж/моль}$



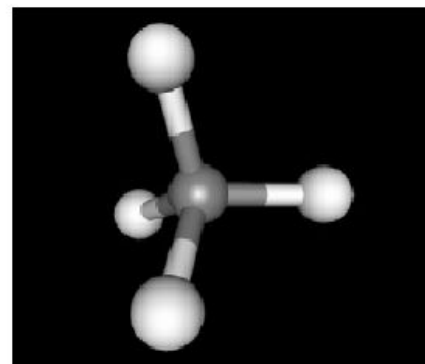
2. $\text{Mg}_2\text{Si} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{SiH}_4 + 2\text{Mg}(\text{OH})_2$



Гидриды C, Si, Ge, Sn, Pb

3. GeH_4 , SnH_4 , PbH_4 неустойчивы

4.



CH_4

SiH_4

GeH_4

SnH_4

PbH_4

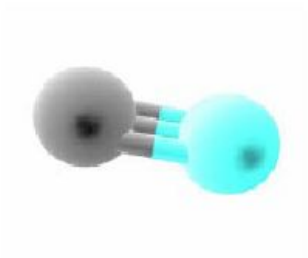
Уменьшение устойчивости

Увеличение полярности связи

Увеличение т.пл. и т.кип.

Оксиды углерода

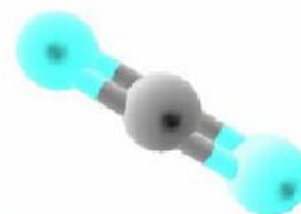
CO, CO₂, C₃O₂ (O=C=C=C=O)



CO

угарный газ

CO₂

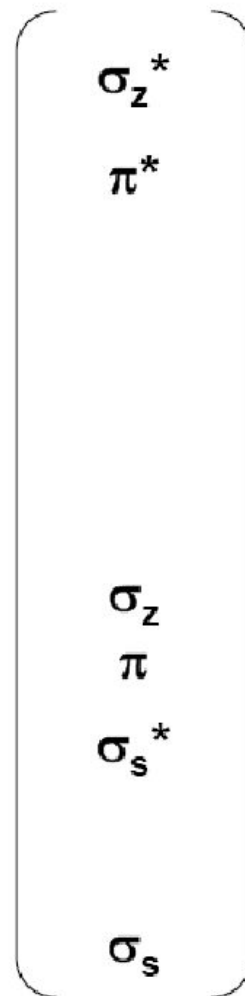
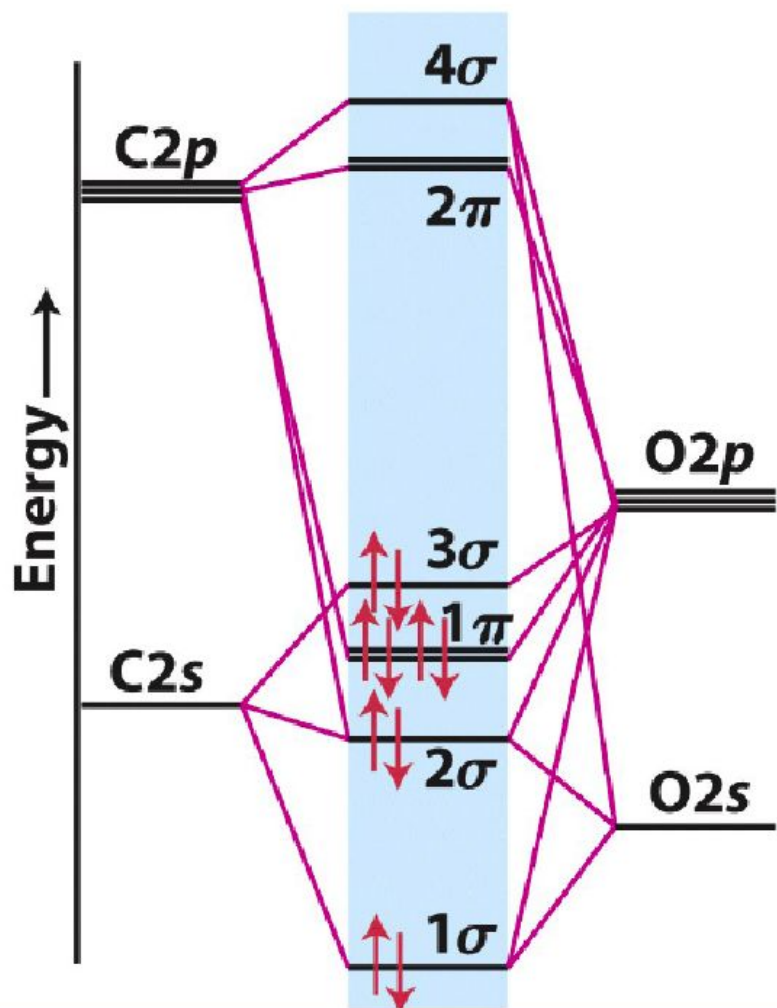


углекислый газ

Т.пл., °С	-205	—
Т.кип., °С	-191	-78
$\Delta_f H^\circ_{298}$ кДж/моль	-110.5	-393.5
$\Delta_f G^\circ_{298}$ кДж/моль	-137	-394
Е связи, кДж/моль	1075	806
d(C-O), пм	113	116
μ , D	0.11	0
Электроны	10 (N ₂ , CN ⁻)	16 (N ₂ O, N ₃ ⁻)

Строение CO

Связ. 3σ -МО: пара $e^- \Rightarrow$ донор
 Вакант. две 2π -МО \Rightarrow акцептор



Сравнение с N_2



Сильный L,
 прочные КС

3σ (ВЗМО) – определяет донорные свойства

2π (НВМО) – определяет акцепторные свойства

Свойства CO

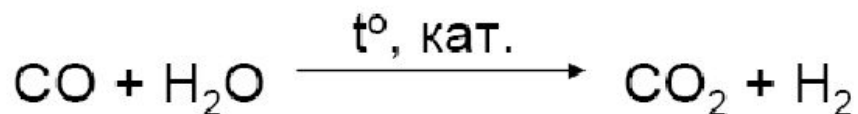
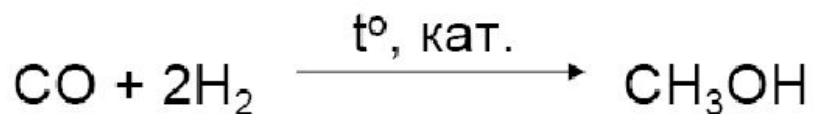
1. Получение



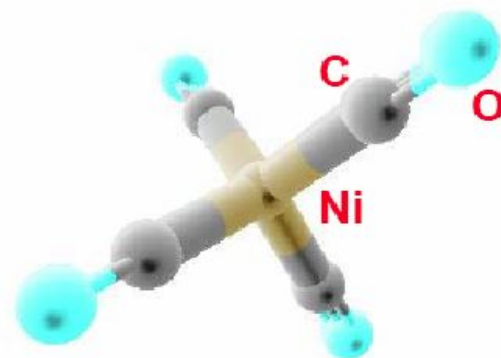
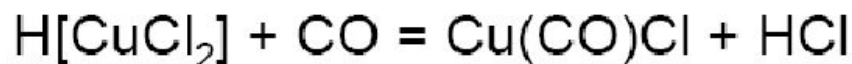
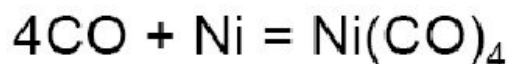
2. Нерастворим в воде, кислотах и щелочах при н.у.



3. При высоких температурах



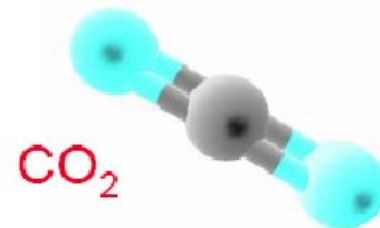
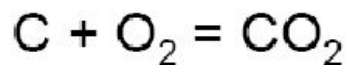
4. Образует карбонилы



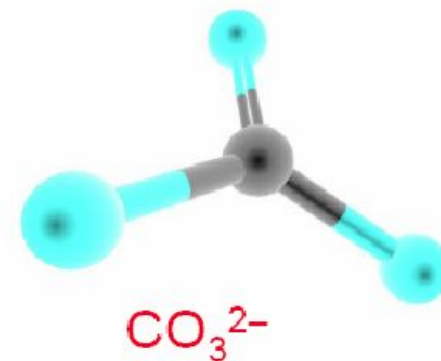
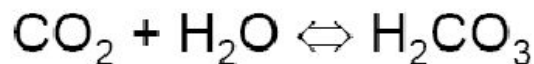
$\text{Ni}(\text{CO})_4$

Свойства CO₂

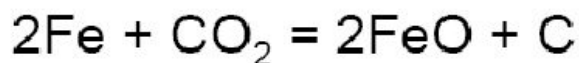
1. Получение



2. Плохо растворяется в воде, не поддерживает горение



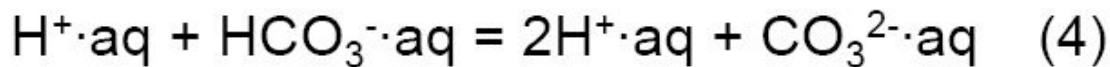
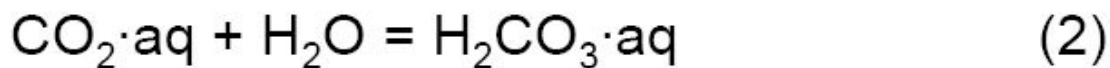
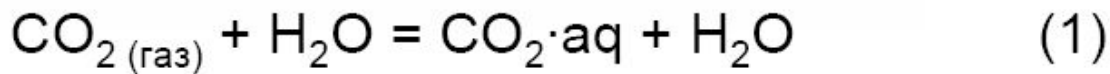
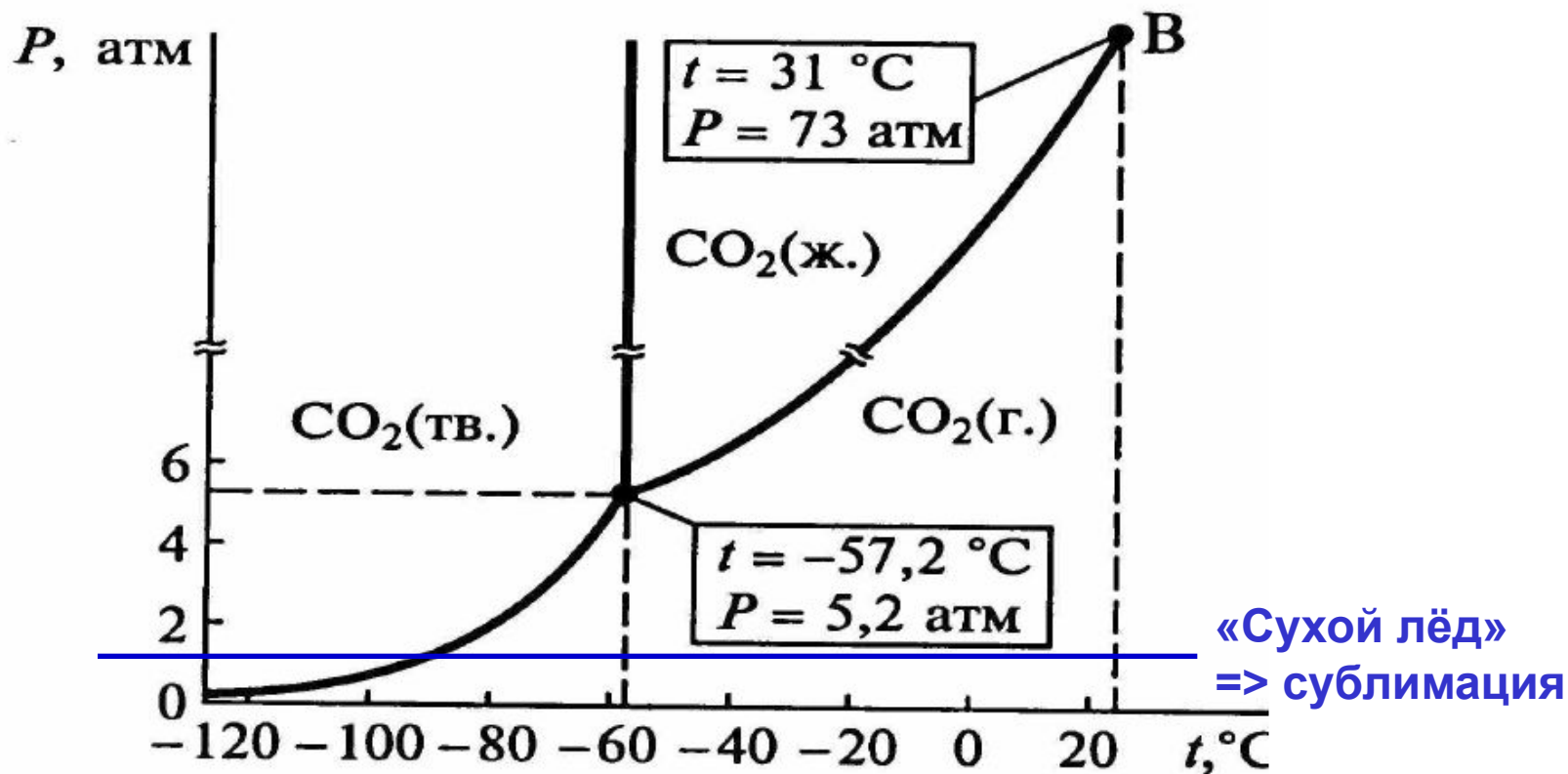
3. Окислитель при высокой температуре



4. Карбонаты: HCO₃⁻ хорошо растворимы, CO₃²⁻ – плохо

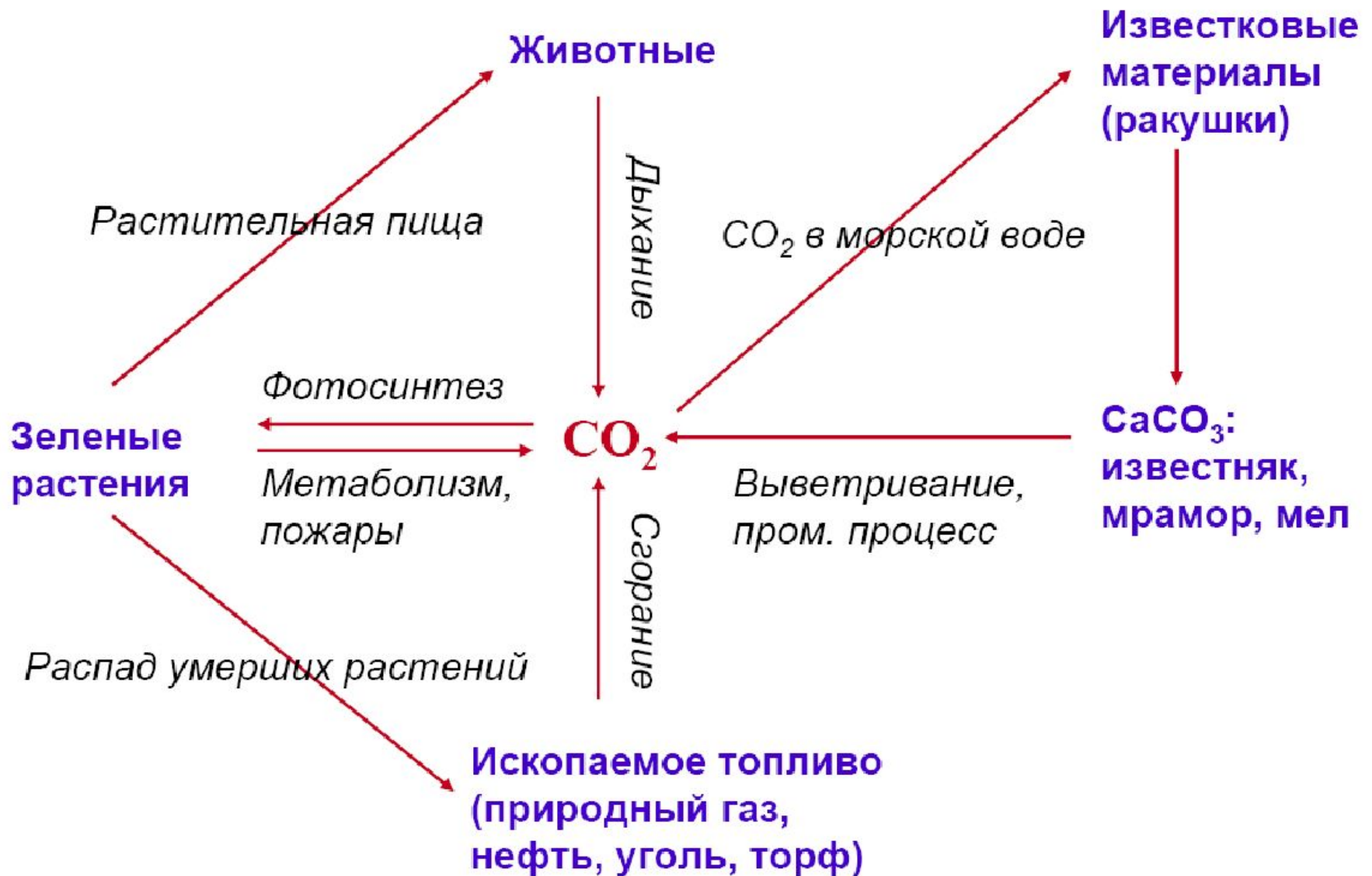


Свойства CO₂



Равновесия в
водном растворе:

Оборот CO₂: парниковый газ



Оксиды Si, Ge, Sn, Pb



т.субл. 1700°C
коричневый



т.субл. 770°C
черный



т.пл. 1040°C
черный



т.пл. 886°C
красный (α)
желтый (β)



т.пл. 1728°C
бесцветный
полиморфен



т.пл. 1116°C
бесцветный



т.пл. 1360°C
бесцветный

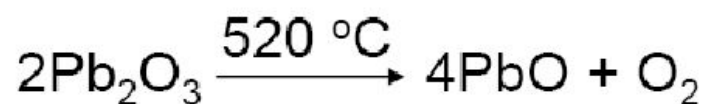
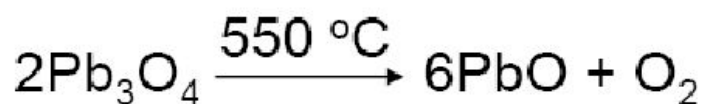


т.пл. 280°C
(разложение)
коричневый

Также известны:

Pb₃O₄ (2PbO·PbO₂)
«сурик» - красный

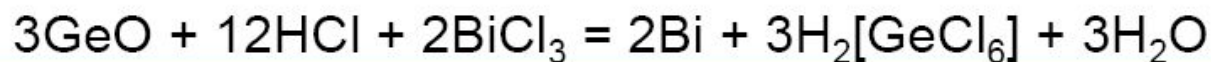
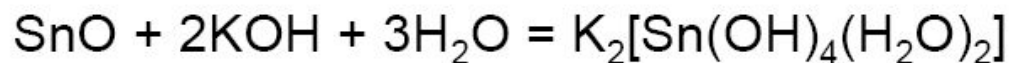
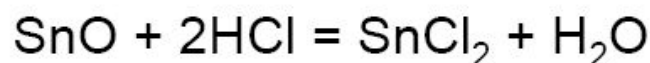
Pb₂O₃ (PbO·PbO₂)
черный (α), оранжевый (β)



Свойства оксидов Si, Ge, Sn, Pb

1. SiO GeO SnO PbO

увеличение устойчивости
увеличение основности
ослабление силы восстановителя

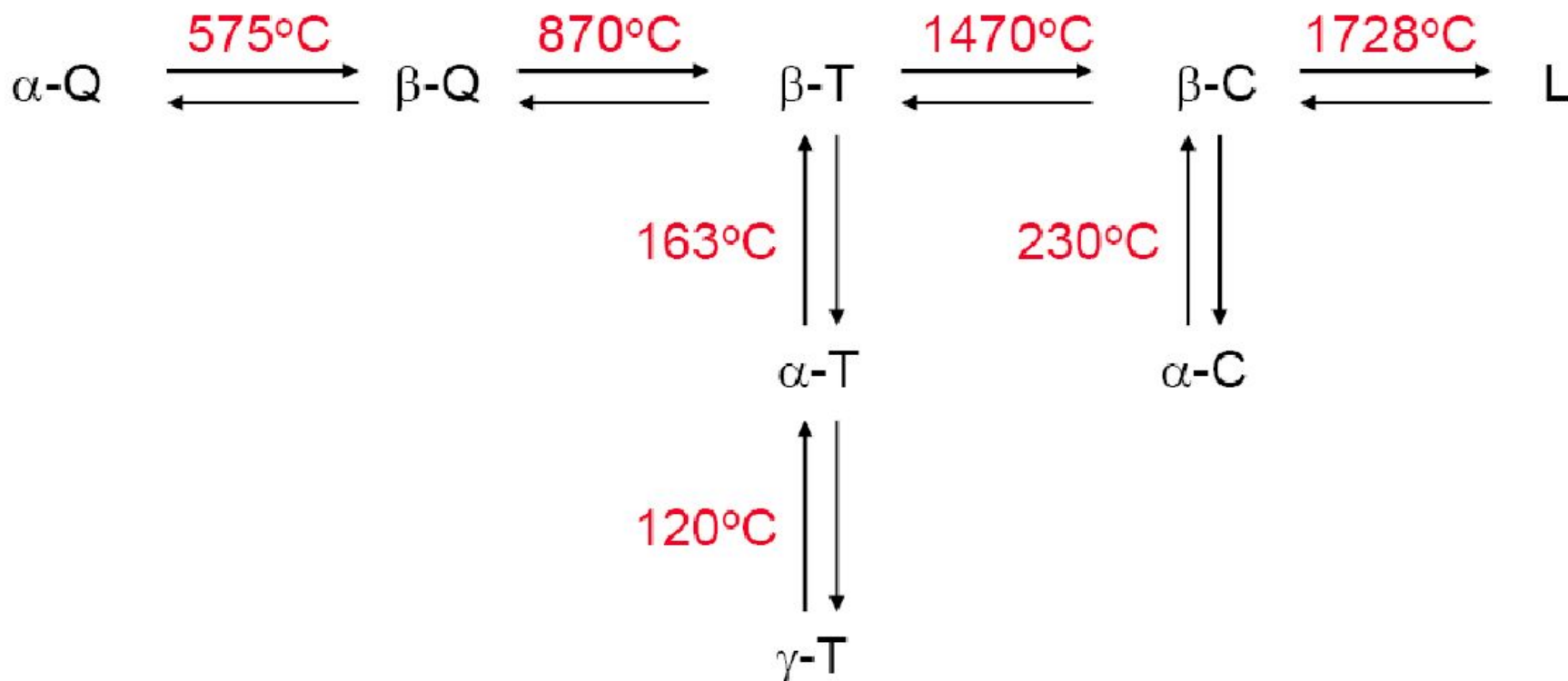


2. SiO₂ GeO₂ SnO₂ PbO₂

уменьшение устойчивости
усиление окислительных свойств
уменьшение кислотности

Особенности SiO₂

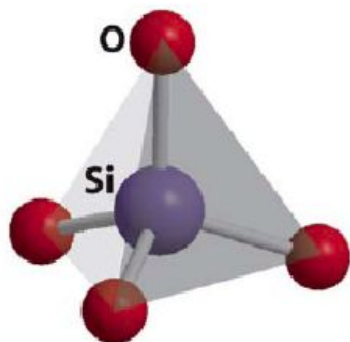
1. Кварц (Q), тридимит (Т), кристобаллит (С)



2. Низкий коэффициент термического расширения
Высокий пьезоэлектрический коэффициент α -Q

Особенности SiO₂

3.



$$d(\text{Si-O}) = 160 \text{ пм}$$

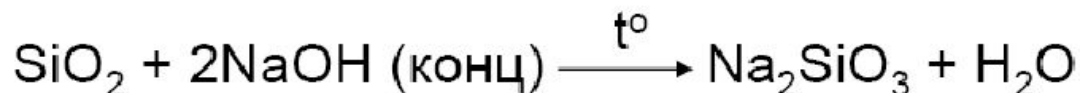
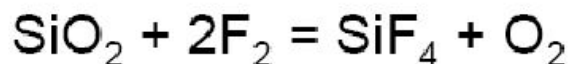
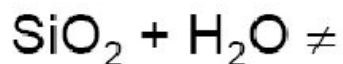
$$E(\text{Si-O}) = 466 \text{ кДж/моль}$$

Энергия связи (кДж/моль)

C—H	412	Si—H	318	Ge—H	288	Sn—H	250
C—O	360	<u>Si—O</u>	<u>466</u>	Ge—O	350		
C=O	743	Si=O	642				
C—C	348	Si—Si	326	Ge—Ge	186	Sn—Sn	150
C=C	612						
C≡C	837						
C—F	486	<u>Si—F</u>	<u>584</u>	<u>Ge—F</u>	<u>466</u>		
C—Cl	322	Si—Cl	390	Ge—Cl	344	Sn—Cl	320

Особенности SiO₂

4. Химически инертен



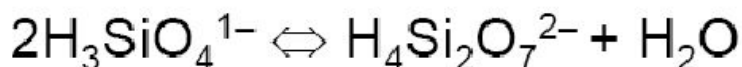
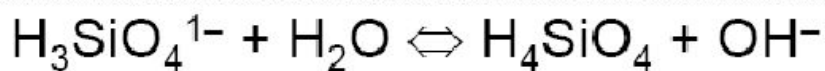
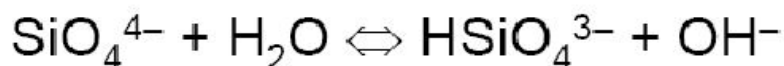
Горячая концентрированная щелочь медленно разъедает стекло

5. Ортокремниевая кислота H₄SiO₄

растворима в воде, pK_{a1} = 9.65

метакремниевая кислота H₂SiO₃, не растворяется в воде

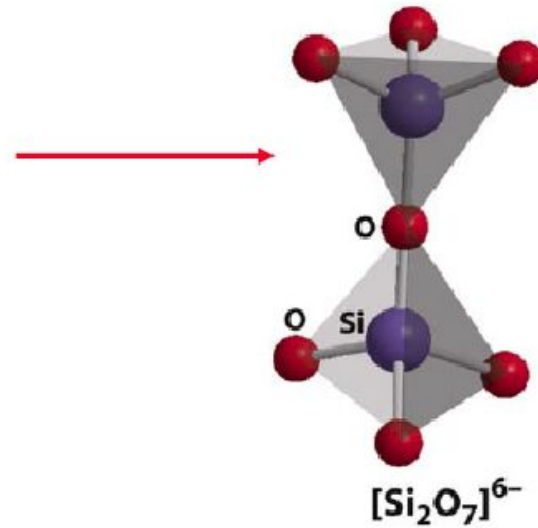
6. Силикаты – соли кремниевых кислот, растворимы только Li⁺, Na⁺



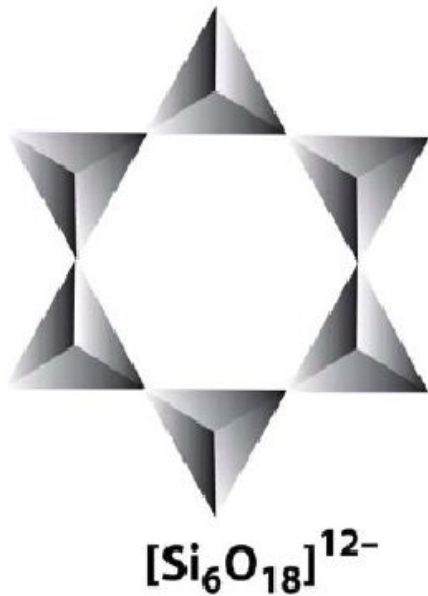
Гидролиз,
«Жидкое стекло»

Силикаты

1. Объединение тетраэдров
в битетраэдры $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$



2. Циклические силикаты



$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ – изумруд, берилл

3. Цепочечные силикаты:

- 2 общие вершины ${}^1_{\infty}[\text{SiO}_3]^{2-}$
 $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ – сподумен



- разветвленные цепи ${}^1_{\infty}[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$
асбесты

Силикаты

4. Слоистые силикаты

3 общие вершины у каждого тетраэдра ${}^2_{\infty}[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$
 $\text{Mg}_3(\text{OH})_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2$ – тальк

5. Каркасные силикаты

все вершины общие, часть Si замещена на Al или Be

${}^3_{\infty}[\text{Al}_n\text{Si}_{1-n}\text{O}_2]^{n-}$ цеолиты
 $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{S}_8$ – ультрамарин

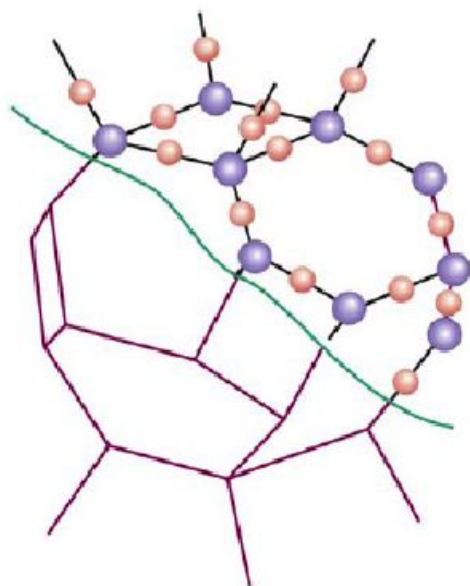


Figure 13-16
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. Rourke, M. T. Wright, and F. A. Armstrong

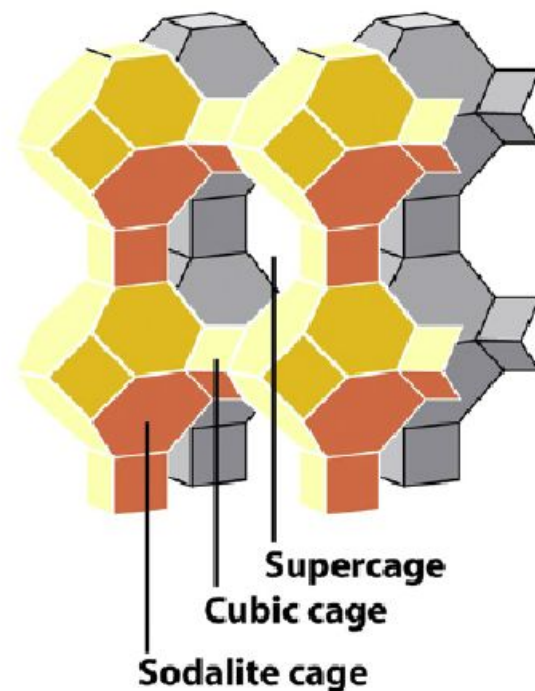


Figure 13-17
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. Rourke, M. T. Wright, and F. A. Armstrong

Цеолиты

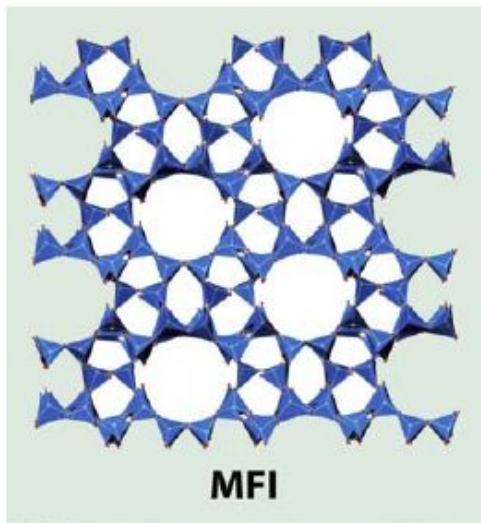


Figure B13-1 part 1
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. F.ourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

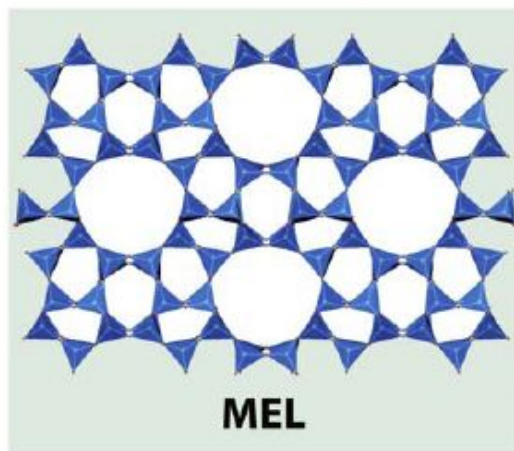


Figure B13-3 part 1
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. F.ourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

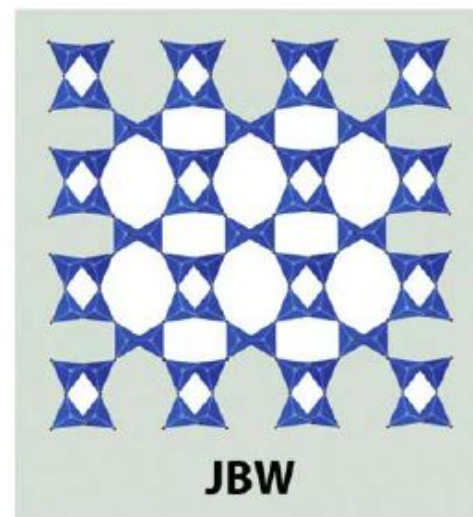


Figure B13-1 part 6
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. F.ourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

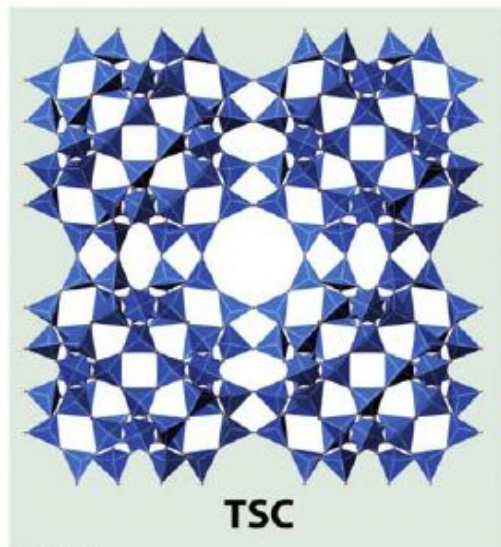


Figure B13-3 part 3
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. F.ourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

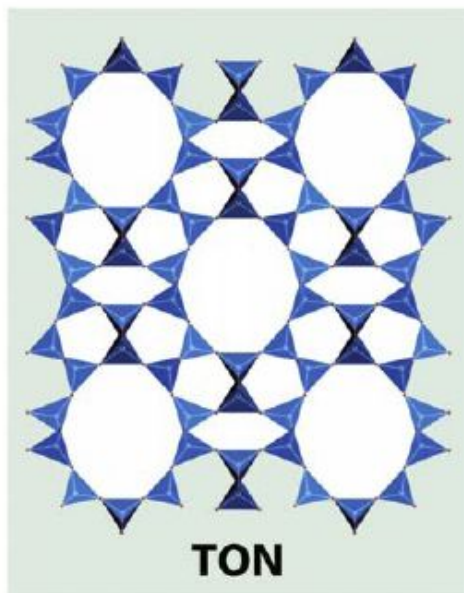


Figure B13-5 part 4
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. F.ourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

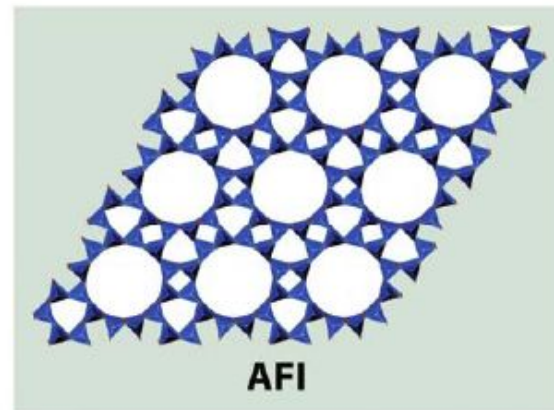


Figure B13-1 part 2
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. F.ourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

