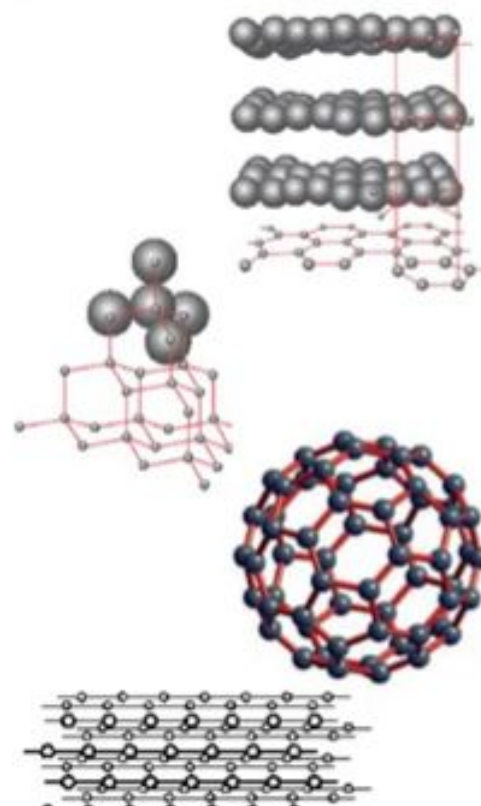
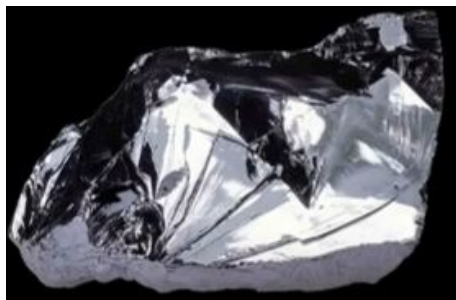


р-элементы IV группы; IVA группа; 14 группа

13	IIIA	14	IVA	15	VA
5	10.81	6	12.011	7	14.007
B		C		N	
BORON		CARBON		NITROGEN	
13	26.98	14	28.086	15	30.974
Al		Si		P	
ALUMINIUM		SILICON		PHOSPHORUS	
31	69.72	32	72.64	33	74.922
Ga		Ge		As	
GALLIUM		GERMANIUM		ARSENIC	
49	114.8	50	118.71	51	121.76
In		Sn		Sb	
INDIUM		TIN		ANTIMONY	
81	204.3	82	207.2	83	208.96
Tl		Pb		Bi	
THALLIUM		LEAD		BISMUTH	
		114 (289)			
		Uuq			
		UNUNQUADIUM			



Флеровий

⁺¹¹⁴Fl, [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

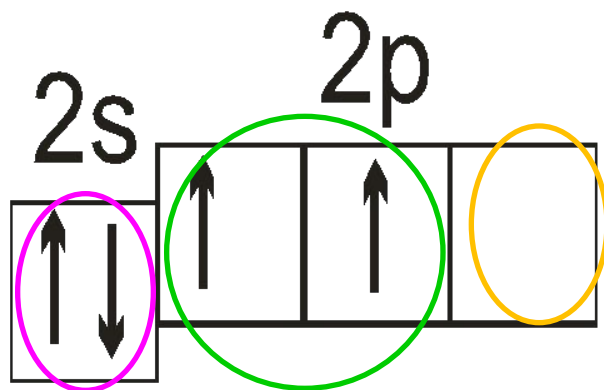
1 2 13 14 15 16 17 18

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							

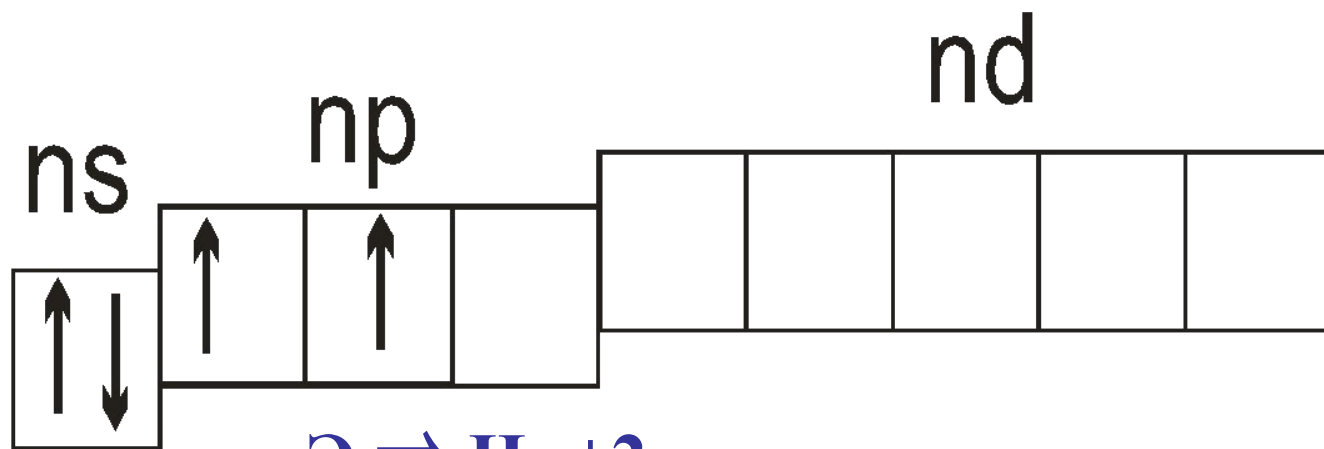
C – углерод, **Si** – кремний, **Ge** – германий, **Sn** – олово, **Pb** – свинец

С, Si, Ge, Sn, Pb

электронная конфигурация



$C \Rightarrow \text{II?}, \text{III}; \pm 2; \pm 4;$
 $C^* \Rightarrow \text{IV}; \pm 4;$
 $-4 \dots +4$



$\text{Э} \Rightarrow \text{II}; \pm 2$

$\text{Э}^* \Rightarrow \text{IV}; \pm 4$

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

Mg_2Si

0

Э

+2

ЭО

+4

ЭО₂, H₂ЭО₃, ЭHal₄

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

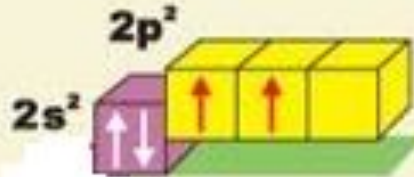
	C	Si	Ge	Sn	Pb
Ат. Номер	6	14	32	50	82
Эл. Конф.	$2s^2 2p^2$	$3s^2 3p^2$	$3d^{10} 4s^2 4p^2$	$4d^{10} 5s^2 5p^2$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$
Радиус (пм)	77	117	122	140	152
I_1 (эВ)	11.26	8.15	7.90	7.34	7.42
I_2 (эВ)	24.38	16.35	15.93	14.63	15.03
I_4 (эВ)	64.49	45.14	45.71	40.73	42.32
A_e (эВ)	1.26	1.38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

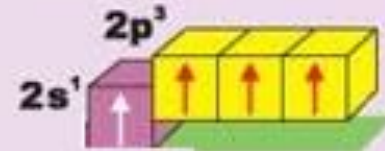
	C	Si	Ge	Sn	Pb
Т.пл. (°C)	3300(субл.)	1420	945	232	327
Т.кип. (°C)	–	3280	2850	2600	1740
Аллотропия	алмаз, графит, карбин, лонсдейлит, фуллерены	структура алмаза	структура алмаза	белое (металл) серое (структура алмаза)	металл к.ч.=14
$\Delta G_{\text{св}}$ кДж/моль	C–C 346 C=C 598 C≡C 813	Si–Si 236 Si=Si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

Аллотропные модификации углерода

Невозбужденное состояние



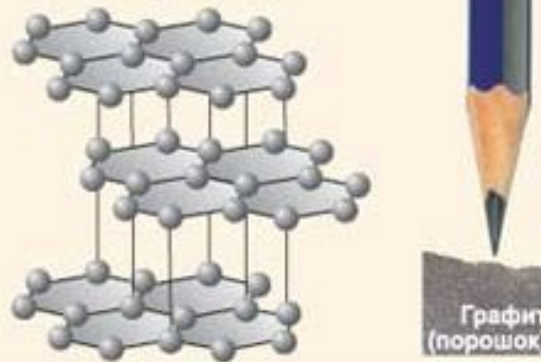
Возбужденное состояние



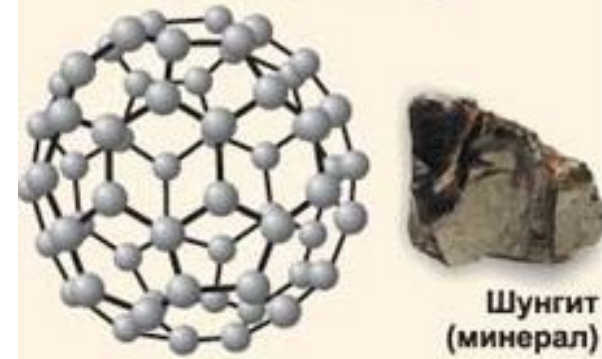
Каркасная структура алмаза



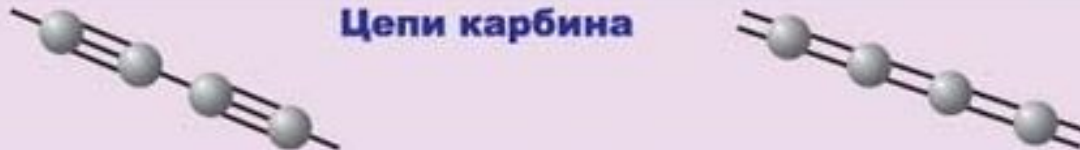
Слоистая структура графита



Сетчатая структура фуллерена C_{60}



Цепи карбина



ПОЛИИН

Состоит из углеродных фрагментов со связью

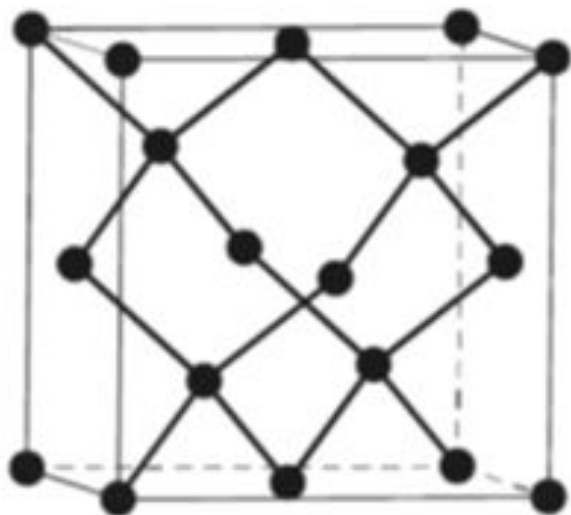
 $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$ или $=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=$

поликумулен

Нанотрубки углерода



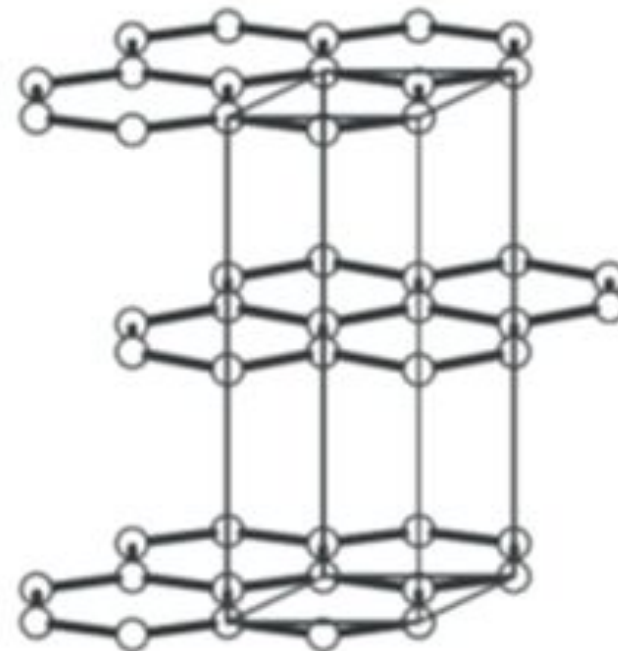
Аллотропия углерода



Алмаз

sp^3

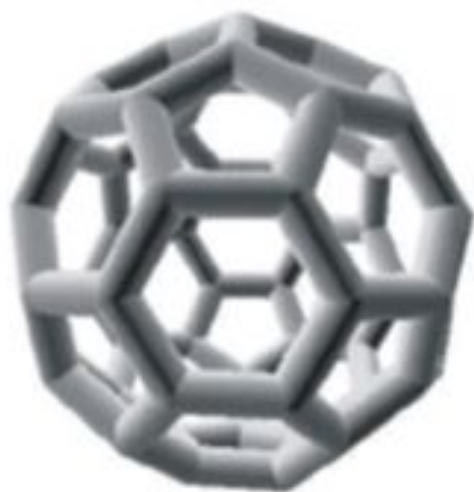
$d = 154 \text{ пм}$



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 K

образует карбиды

Графит

черные пластины

мягкий

металлический
проводник
(анизотропный)

нерастворим

горит в O_2
горит в F_2

термодинамически
стабилен

интеркалируется

Фуллерен

черные кристаллы

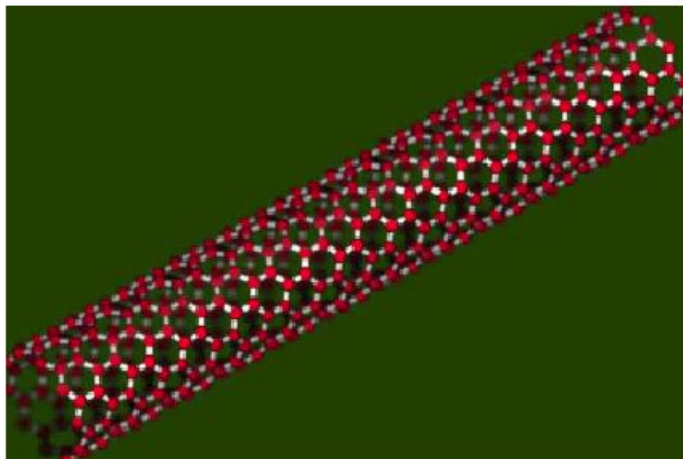
умеренно твердый

растворим в орг.
растворителях

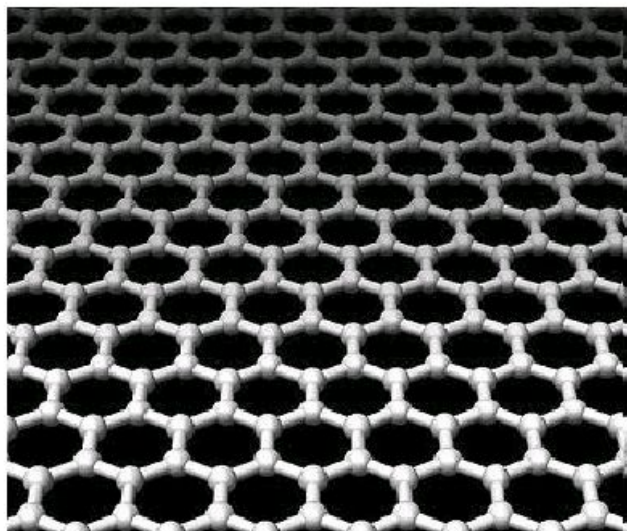
с F_2 образует
фторофуллерены

образует фуллериды

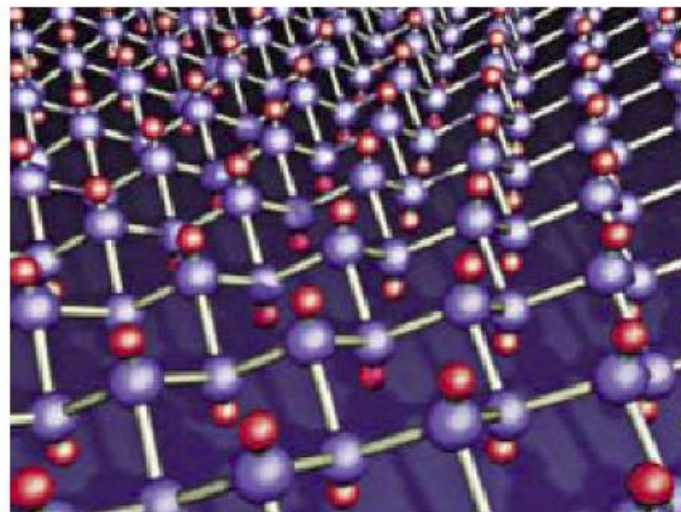
Новые формы углерода



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



$+H_2$
→
плазма

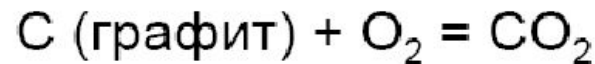
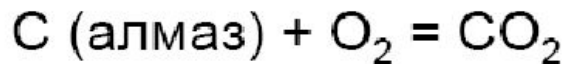


Графен – один слой графита

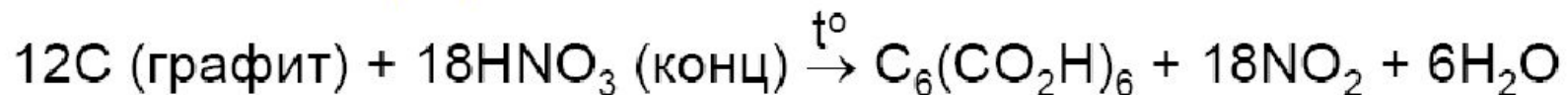
Графан – гидрированный графен

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.

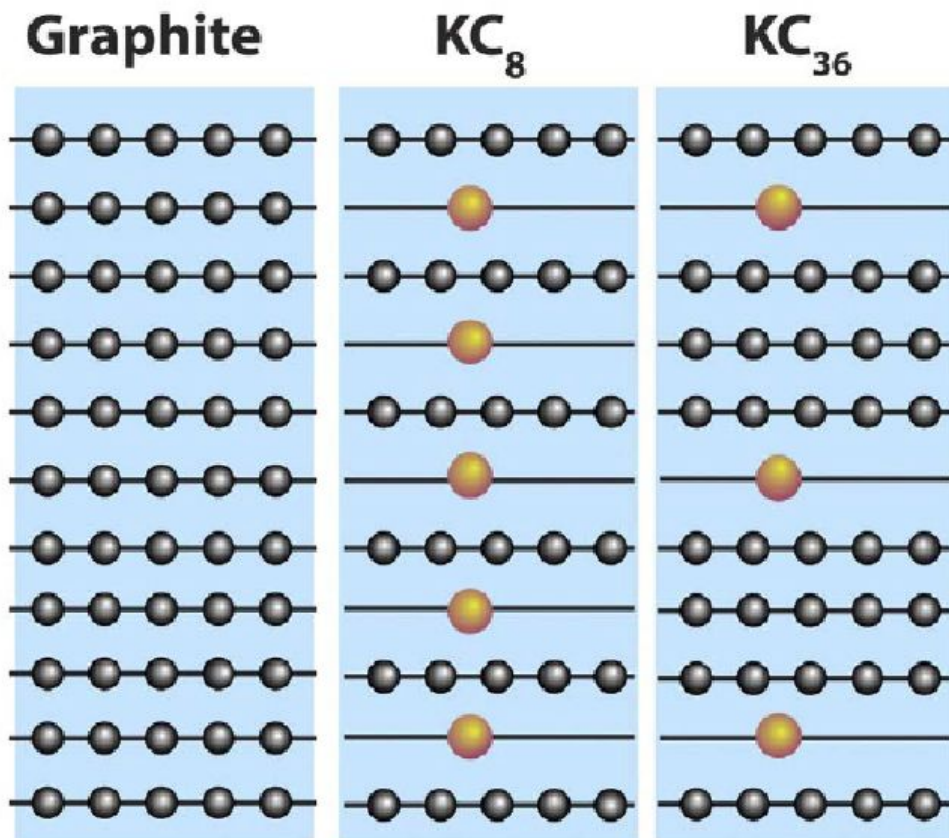


Figure 13-3
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M. T. Weller, and F.A. Armstrong

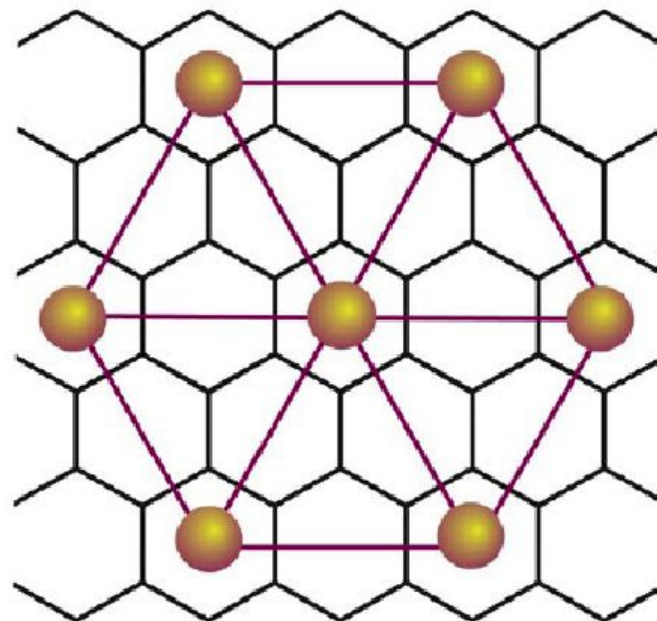
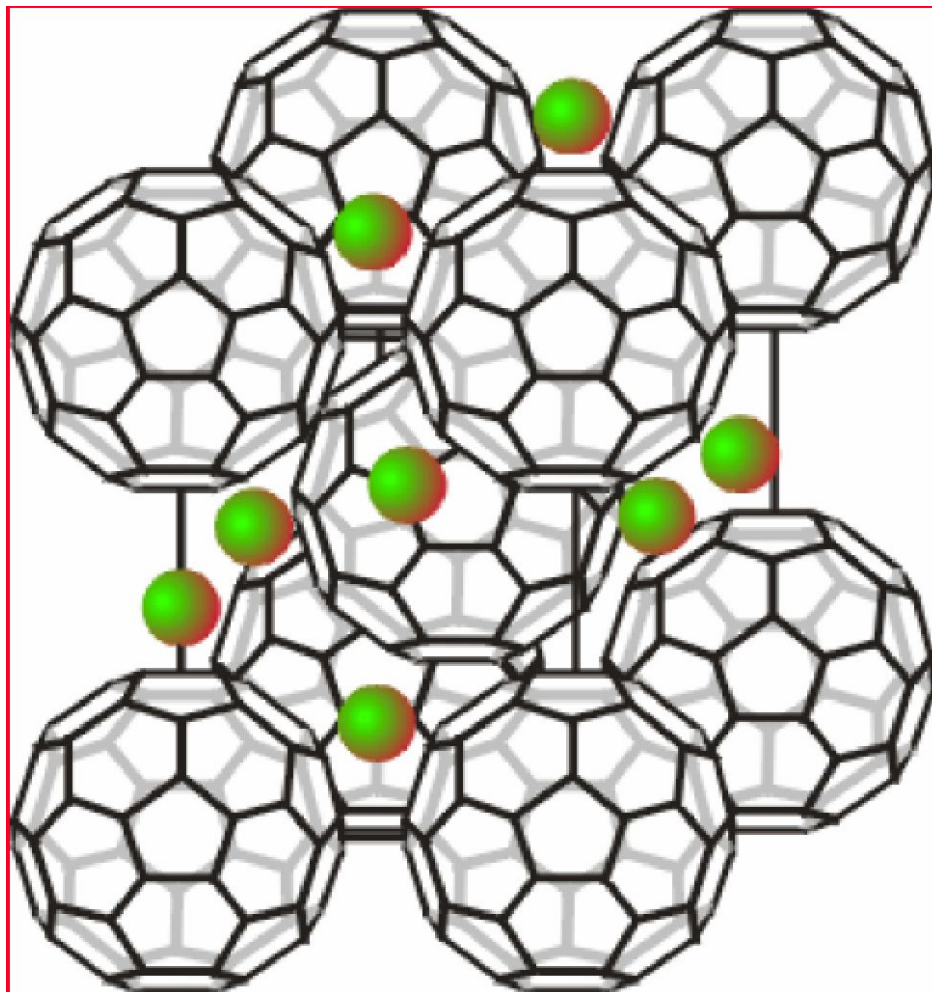


Figure 13-12
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M. T. Weller, and F.A. Armstrong

Интеркалят KC₈
Атомы К симм-но расположены
между слоями графита



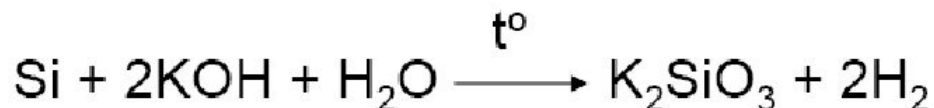
Строение фуллерида калия K_6C_{60}
Атомы К занимают пустоты в плотнейшей ГЦК упаковке

Свойства кремния

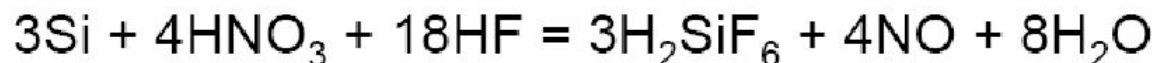
1. Si имеет бóльшую реакционную способность, чем C



2. Si растворяется в щелочах, но не в кислотах



3. Si окисляется в присутствии F^-



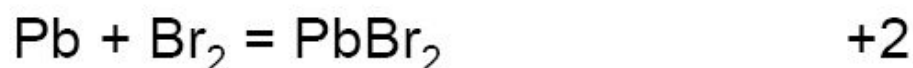
4. Si реагирует с Br_2 , I_2 , S, P, N, B при нагревании



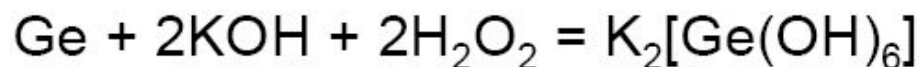
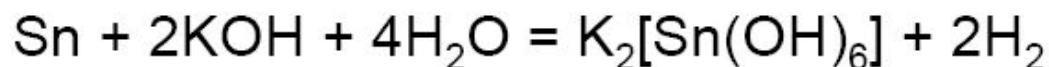
5. Si является Ох только по отношению к некоторым Ме: $\text{Mg} + \text{Si} \rightarrow \text{Mg}_2\text{Si}$

Свойства Ge, Sn, Pb

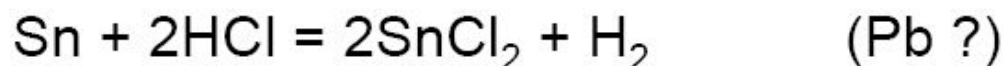
1. Реагируют при нагревании с галогенами, кислородом, серой



2. Ge, Sn растворимы в щелочах при нагревании



3. Sn, Pb растворимы в кислотах

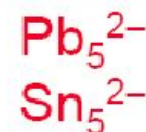
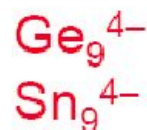
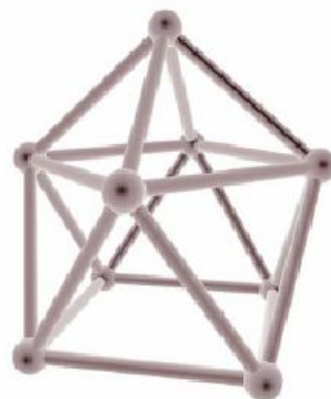
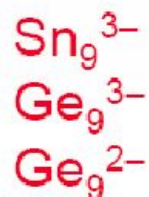
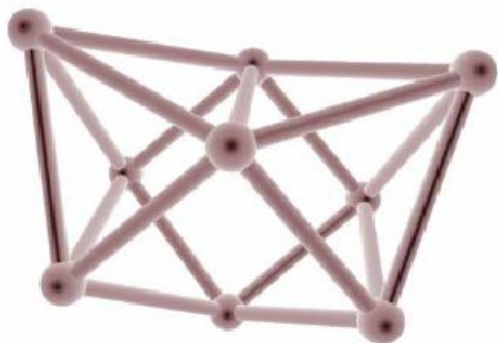
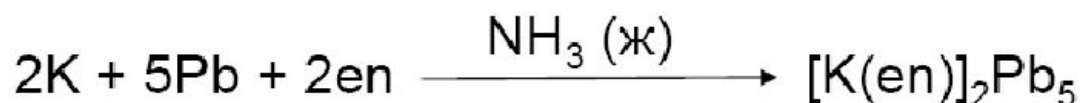


Свойства Ge, Sn, Pb

4. Ge, Sn, Pb окисляются кислотами-окислителями



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

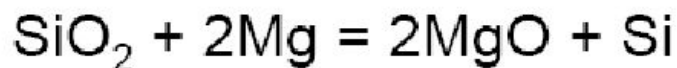
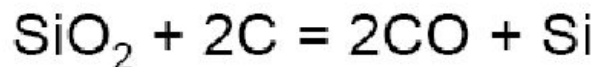


Анионы Цинтля

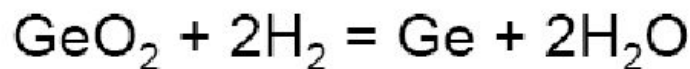
Получение C, Si, Ge, Sn, Pb

1. C добывают в виде угля, графита и алмазов

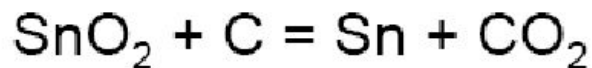
2. Si – из песка и силикатов



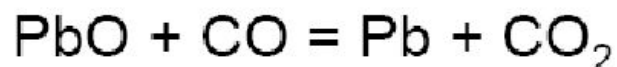
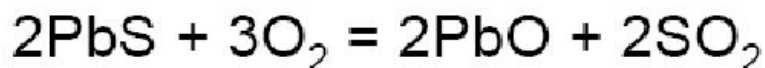
3. Ge – из обогащенных отходов производства Zn, Ni



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

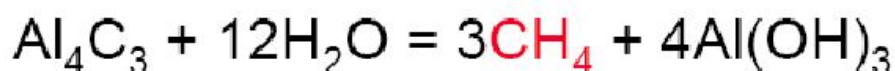
Sn: покрытия, производство сплавов (бронза, припой), аналитические цели, полупроводники

SnO₂: пигмент, сенсоры

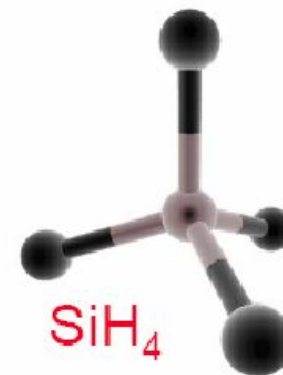
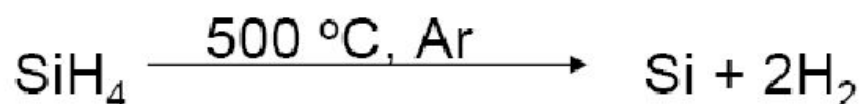
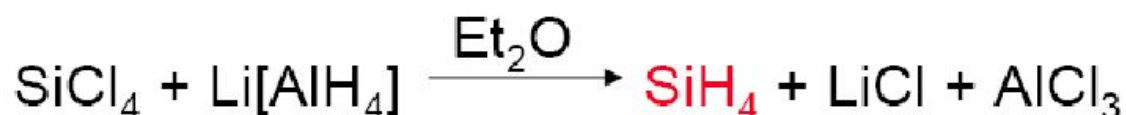
Pb: пигменты, свинцовые аккумуляторы

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 $d = 120 \text{ пм}$ $E = 813 \text{ кДж/моль}$



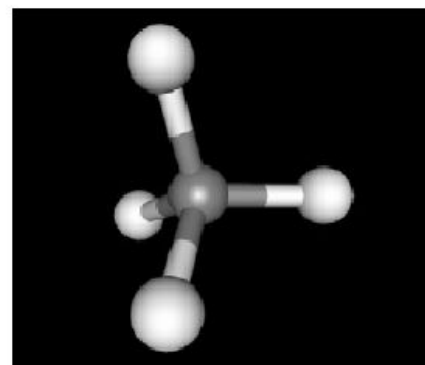
2. $\text{Mg}_2\text{Si} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{SiH}_4 + 2\text{Mg}(\text{OH})_2$



Гидриды C, Si, Ge, Sn, Pb

3. GeH_4 , SnH_4 , PbH_4 неустойчивы

4.



Уменьшение устойчивости

Увеличение полярности связи

Увеличение т.пл. и т.кип.

CaC₂, Li₂C₂; Be₂C, Al₄C₃; Mg₂C₃.
Fe₃C, VC, TiC.

Карбиды

[illegible]

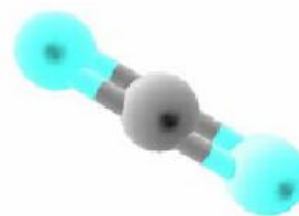
Оксиды углерода

CO, CO₂, C₃O₂ (O=C=C=C=O)



CO

угарный газ



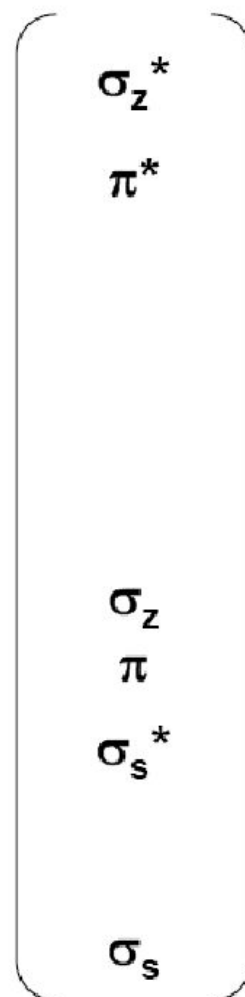
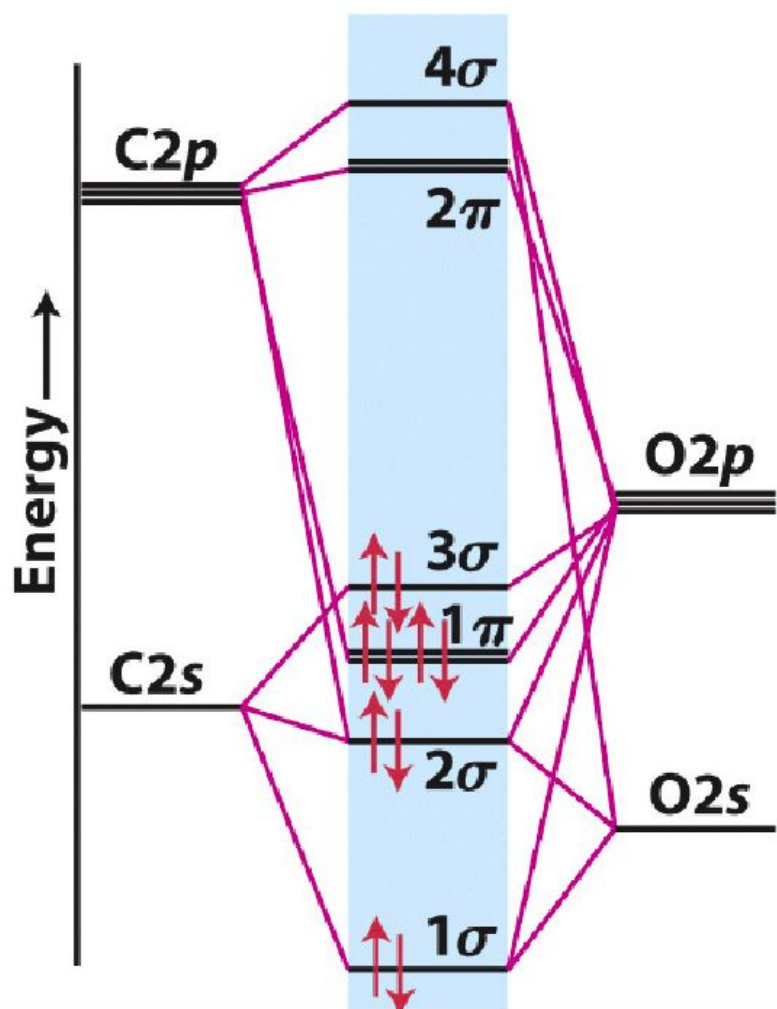
CO₂

углекислый газ

Т.пл., °C	-205	—
Т.кип., °C	-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 СО

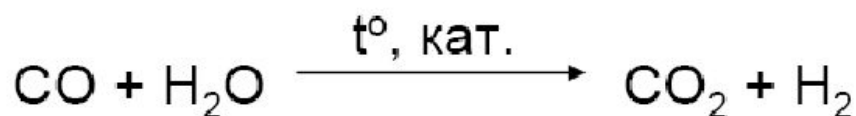
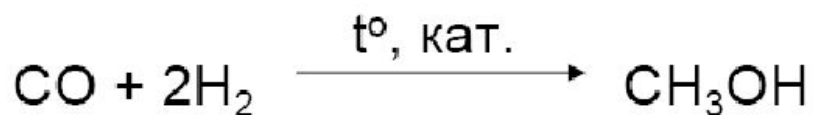
1. Получение



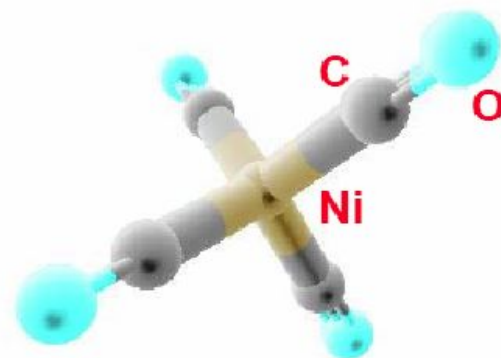
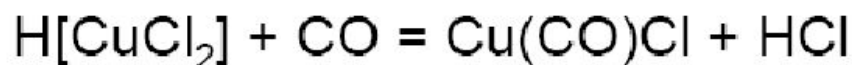
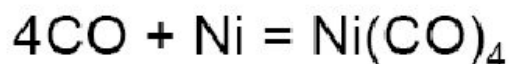
2. Нерастворим в воде, кислотах и щелочах при н.у.



3. При высоких температурах



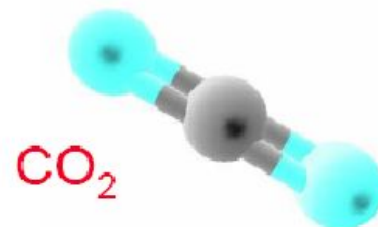
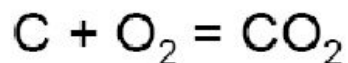
4. Образует карбонилы



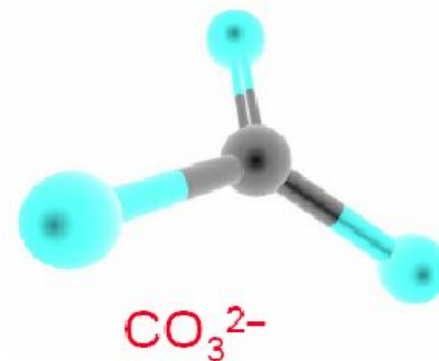
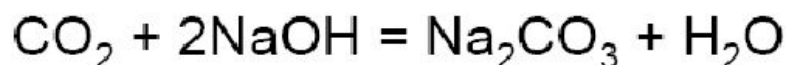
$\text{Ni}(\text{CO})_4$

Свойства CO₂

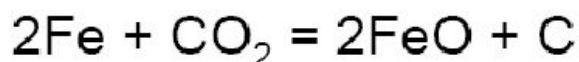
1. Получение



2. Плохо растворяется в воде, не поддерживает горение



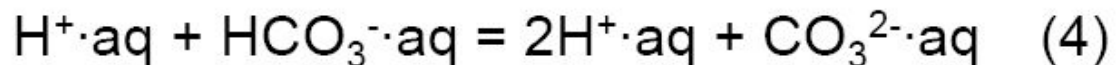
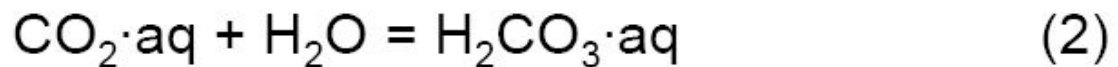
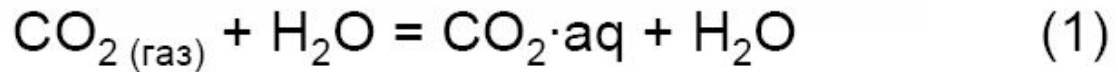
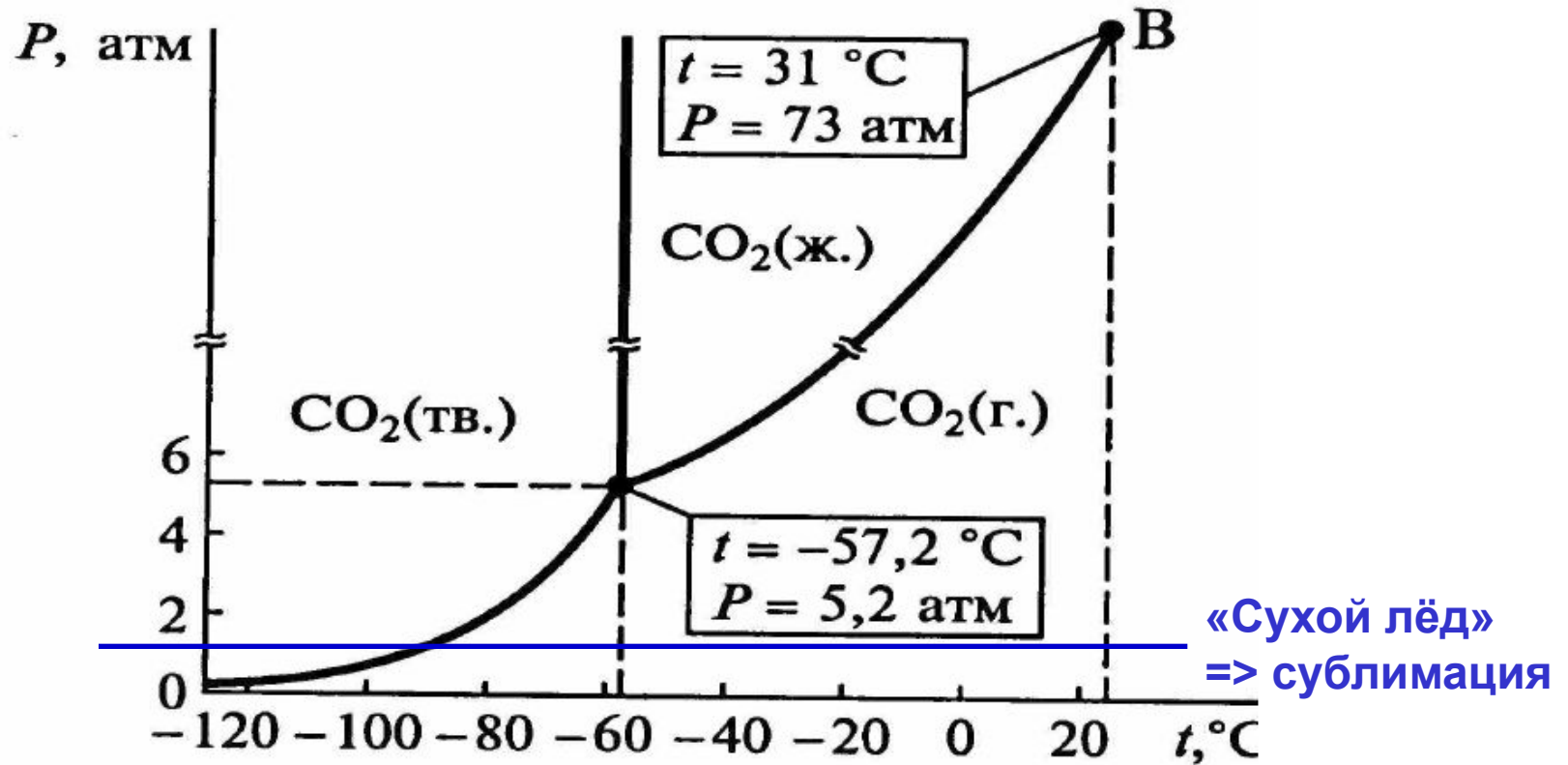
3. Окислитель при высокой температуре



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

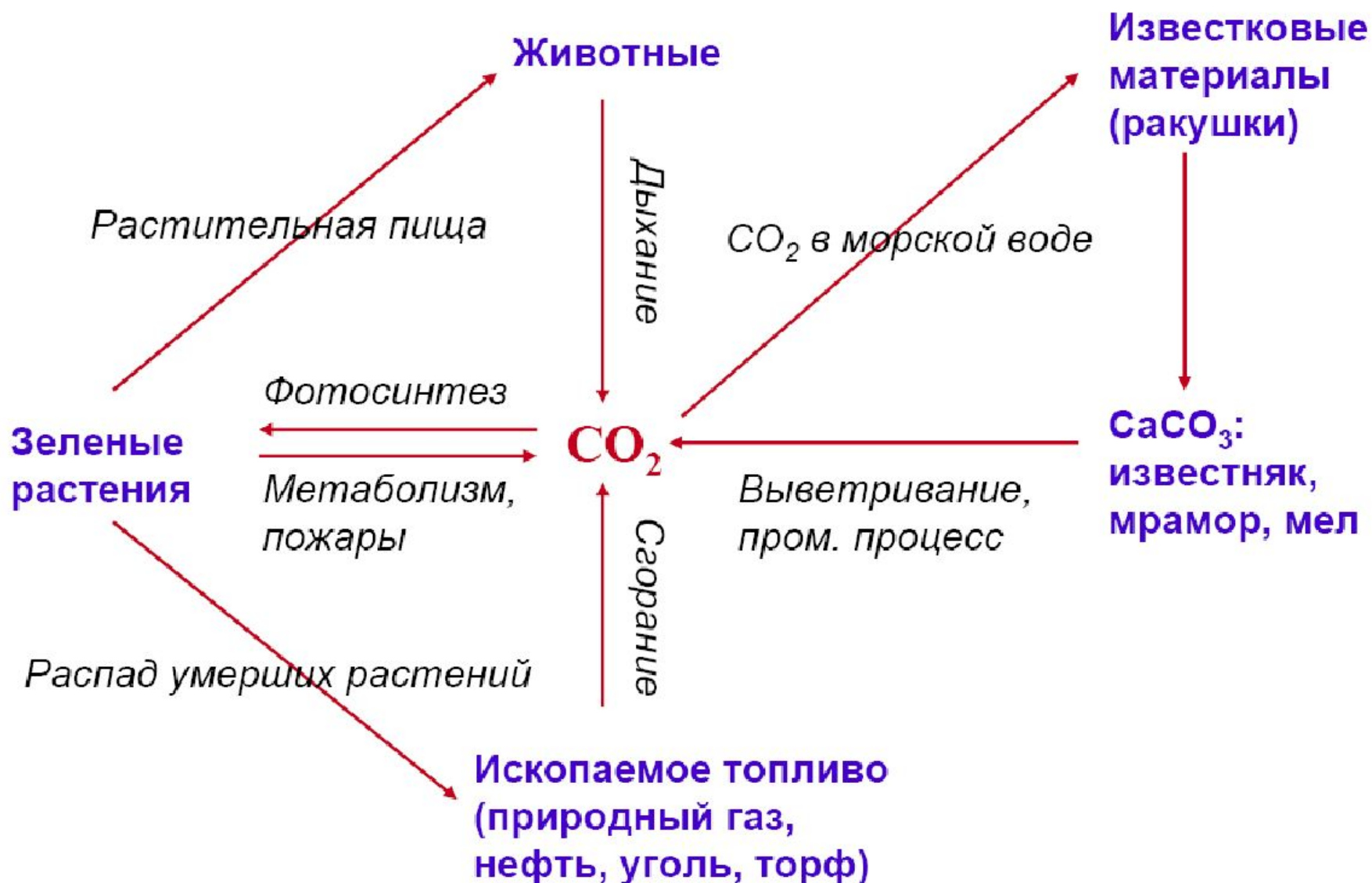


Свойства CO₂



Равновесия в
водном растворе:

Оборот CO_2 : 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

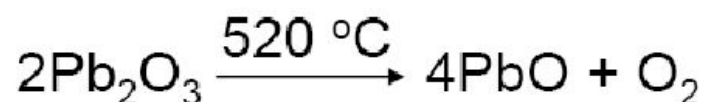
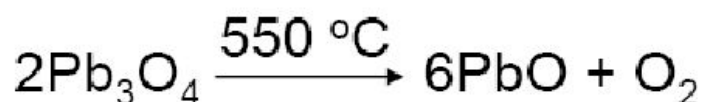


т.пл. 280°C
(разложение)
коричневый

Также известны:

Pb₃O₄ (2PbO·PbO₂)
«сурик» - красный

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



Свойства оксидов Si, Ge, Sn, Pb

1.

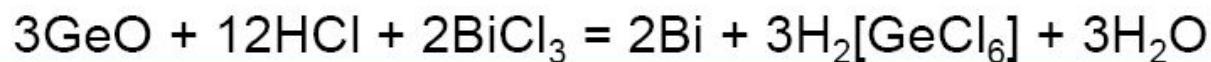
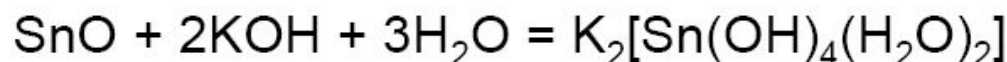
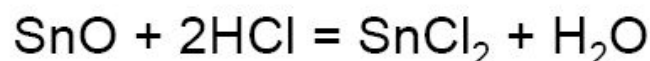
SiO

GeO

SnO

PbO

увеличение устойчивости
увеличение основности
ослабление силы восстановителя



2.

SiO₂

GeO₂

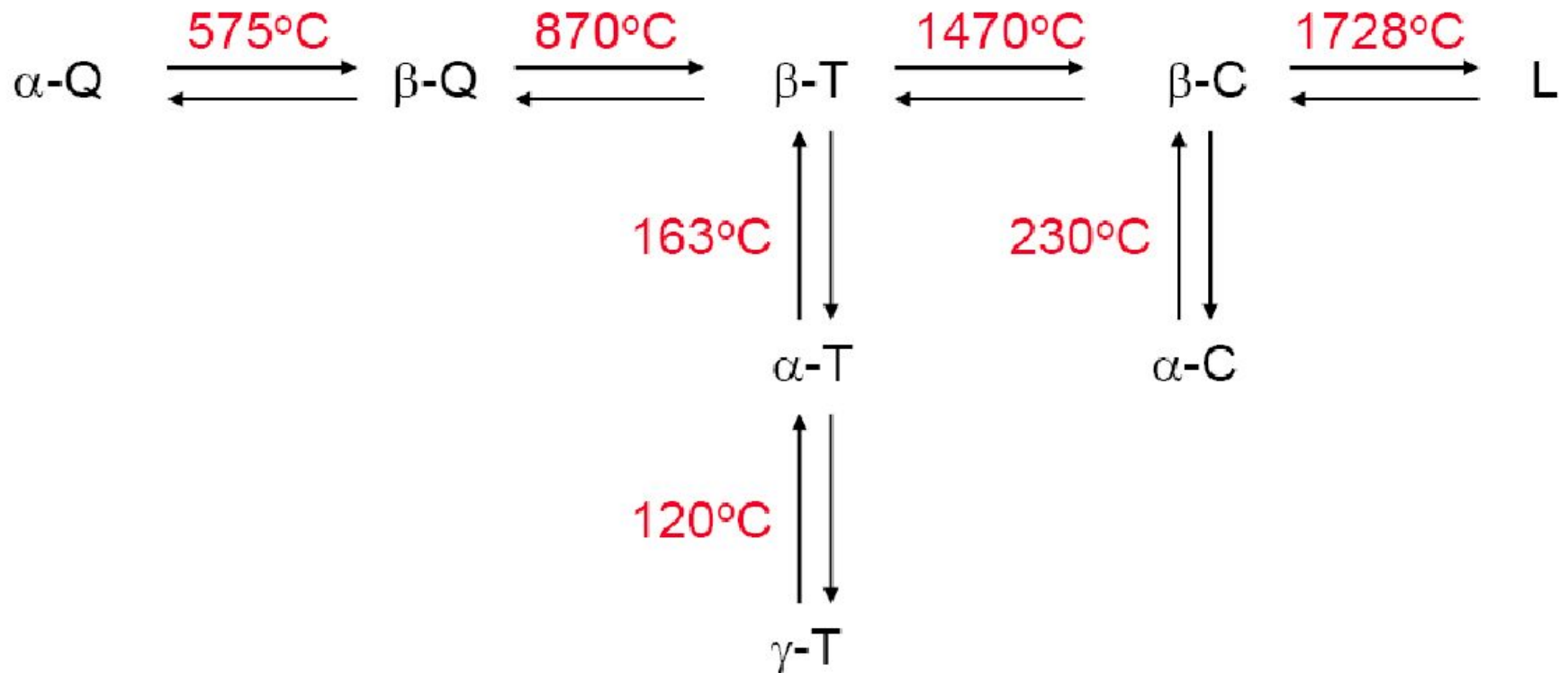
SnO₂

PbO₂

уменьшение устойчивости
усиление окислительных свойств
уменьшение кислотности

Особенности SiO₂

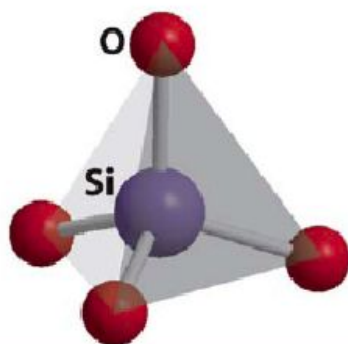
1. Кварц (Q), тридимит (T), кристобаллит (C)



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

Особенности SiO₂

3.



$$d(\text{Si-O}) = 160 \text{ пм}$$

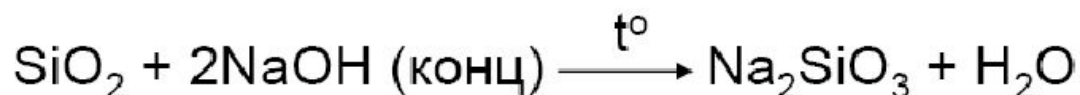
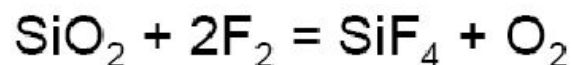
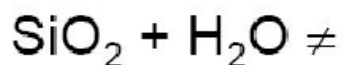
$$E(\text{Si-O}) = 466 \text{ кДж/моль}$$

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



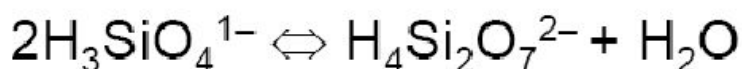
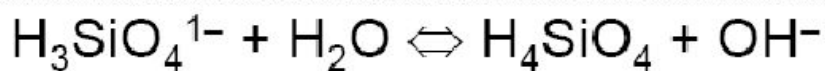
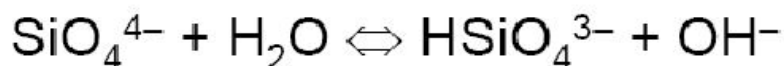
Горячая концентрированная щелочь медленно разъедает стекло

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⁺

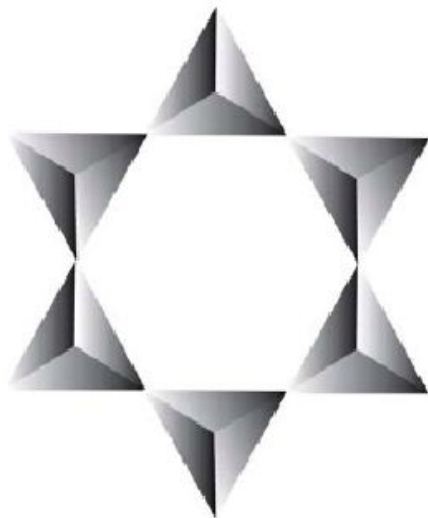


Гидролиз,
«Жидкое стекло»

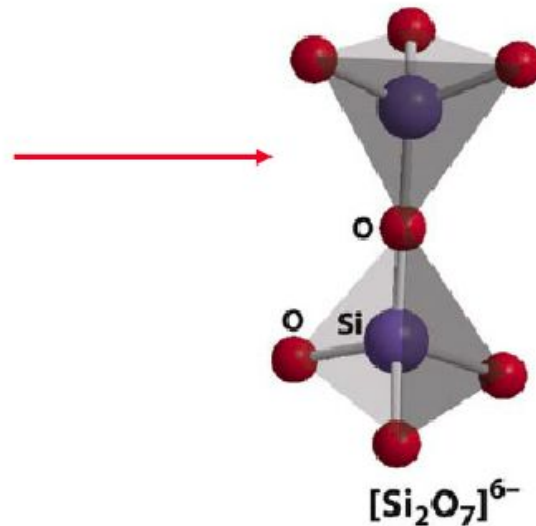
Силикаты

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

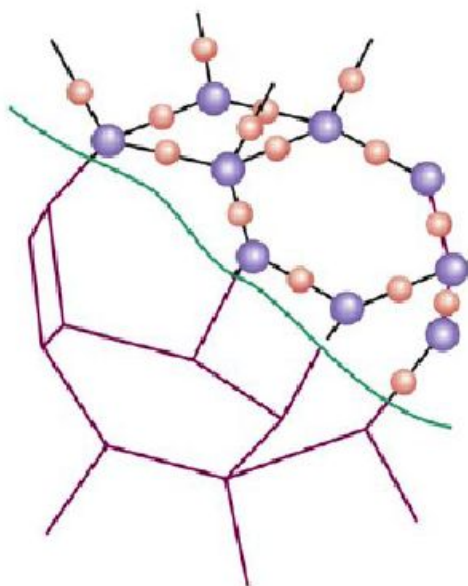


Figure 13-16
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

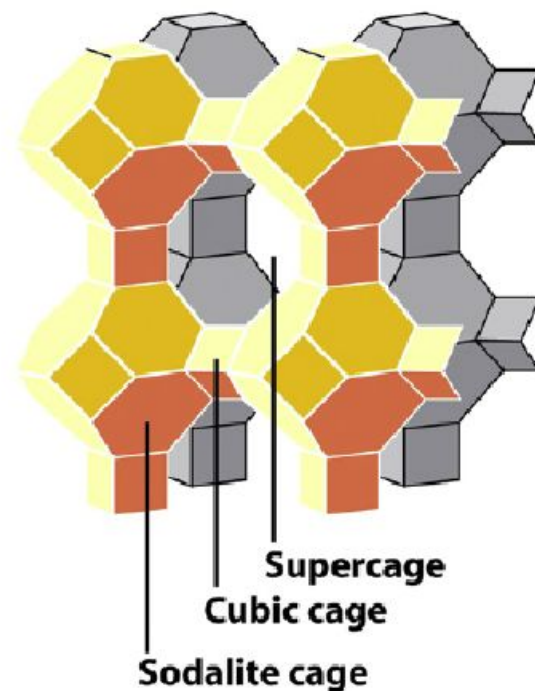


Figure 13-17
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Цеолиты

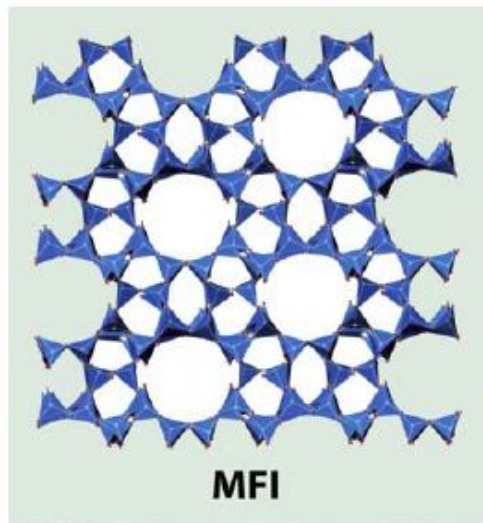


Figure B13-1 part 1
 Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
 © 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. F. Bourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

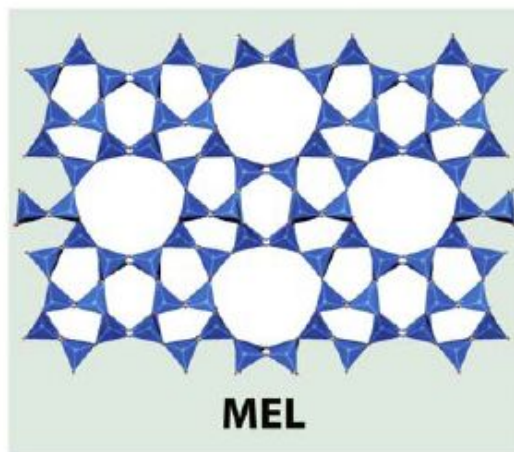


Figure B13-3 part 1
 Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
 © 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. F. Bourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

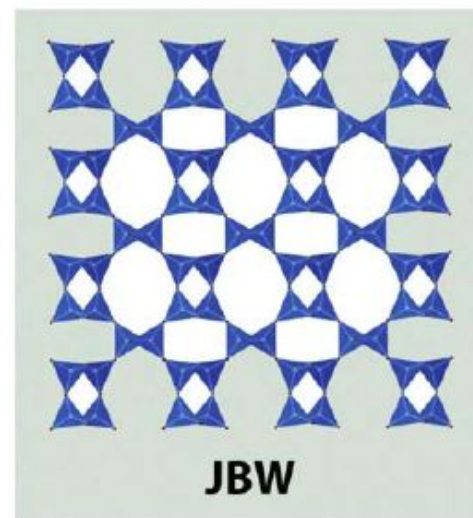


Figure B13-1 part 6
 Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
 © 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. F. Bourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

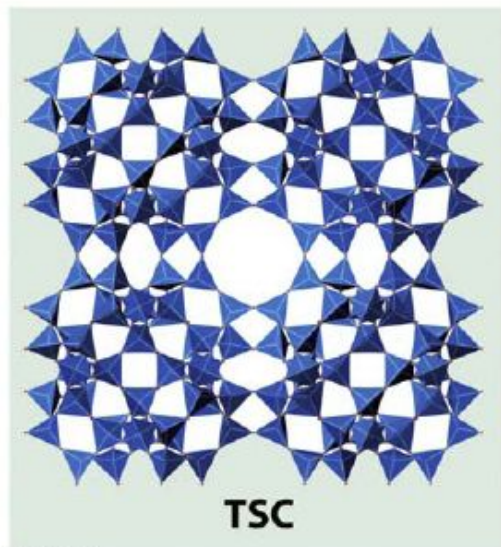


Figure B13-3 part 3
 Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
 © 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. F. Bourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

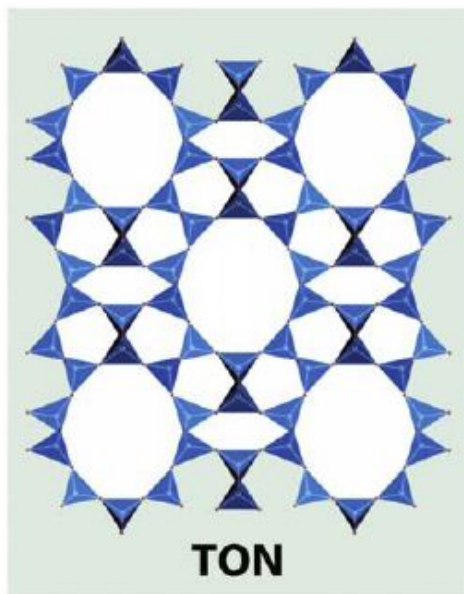


Figure B13-1 part 4
 Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
 © 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. F. Bourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

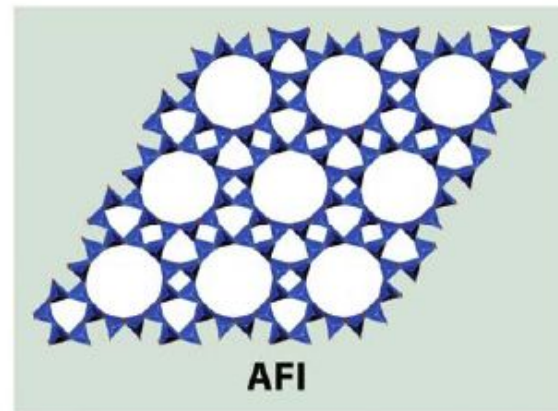


Figure B13-1 part 2
 Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
 © 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. F. Bourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

