

Общая характеристика элементов 4 группы главной подгруппы

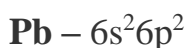
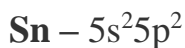
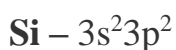
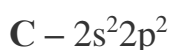
От C к Pb (сверху вниз в периодической таблице) происходит **увеличение**:

- атомного радиуса,
- металлических, основных, восстановительных свойств,

Уменьшается

- электроотрицательность,
- энергия ионизация,
- сродство к электрону.

Электронные конфигурации у данных элементов схожи, все они содержат 4 электрона на внешнем слое ns^2np^2 :



Углерод и кремний

Нахождение в природе углерода и кремния

Углерод в природе распространен и в виде простых веществ (алмаз, графит), и в виде сложных соединений (органические вещества — нефть, природные газ, каменный уголь, карбонаты).

Кремний — второй по распространенности элемент на Земле после кислорода. Чаще всего в природе кремний встречается в виде соединений на основе SiO_2 (речной и кварцевый песок, кварц и кварциты, кремень, полевые шпаты), силикатов и алюмосиликатов.

Углерод образует несколько простых веществ: алмаз, графит, карбин, фуллерен и аморфный углерод.

АЛМАЗ -представляет собой бесцветные прозрачные, сильно преломляющие свет кристаллы плотностью 3,52 г/см³. Строение внешнего энергетического уровня атома углерода в невозбужденном состоянии описывает электронная конфигурация. При образовании химических связей в атоме углерода распариваются электроны, находящиеся на s-подуровне. Орбитали четырех неспаренных электронов подвергаются sp³-гибридизации, приводящей к образованию четырех равноценных гибридных орбиталей, угол между которыми равен тетраэдрическому. Атомы, находящиеся в sp³-гибридном состоянии, и образуют структуру алмаза. Алмаз — высокопрочное вещество, имеющее уникальную твердость и отличную преломляющую способность, что важно для создания абразивных материалов, режущих инструментов и ювелирных украшений.

ГРАФИТ — это серая непрозрачная жирная на ощупь масса плотностью 2,27 г/см³. В графите атомы углерода находятся в sp²-гибридном состоянии, что обуславливает слоистую структуру графита, состоящую из плоских шестиугольников. Расстояния между атомами углерода, находящимися в разных слоях, превосходят расстояния между атомами внутри слоя. Слоистой структурой графита объясняются его электро- и теплопроводность, а также способность оставлять след на твердой поверхности. Для превращения алмаза в графит необходимо нагревание до 1800–1850 °С без доступа воздуха. Обратный процесс идет при температуре 3000 °С и давлении 106–107 кПа.

Графит широко применяют в качестве электродного материала в электрохимии; он входит в состав смазок, используется в качестве замедлителя нейтронов в ядерных реакторах.

КАРБИН представляет собой кристаллический порошок черного цвета плотностью 1,9 г/см³. Для его получения используют реакцию дегидрирования ацетилена при 1000 °С, в результате которой из n молекул получается полимер с линейной структурой из атомов углерода. В этой модификации атомы углерода находятся в sp-гибридном состоянии.

ФУЛЛЕРЕНЫ были обнаружены в продуктах конденсации паров графита. Молекула фуллерена C₆₀ представляет соединенные между собой пяти и шестичленные циклы, содержащие углерод в sp² и sp³ – гибридном состоянии. Кроме C₆₀ делены фуллерены состава C₇₀ и C₇₆.

АМОΡФНЫЙ УГЛЕРОД — самая распространенная аллотропная модификация углерода. Чаще всего его получают при разложении различных органических веществ. Иногда эту форму называют древесным или активированным углем.

КРЕМНИЙ — самый распространенный после кислорода элемент в земной коре (27,6% по массе). Он имеет три стабильных изотопа: ²⁸Si (92,27%), ²⁹Si (4,68%) и ³⁰Si (3,05%). В природе кремний находится в виде кремнезема — оксида кремния (IV) SiO₂ (иногда его

называют кварц или песок), силикатов и алюмосиликатов. В зависимости от размеров частиц и содержания примесей в SiO₂ при его восстановлении можно получить различные модификации кремния.

Аморфный кремний представляет собой бурый порошок, кристаллический — светло-серые твердые хрупкие кристаллы металлического вида. В кристаллической решетке каждый атом кремния находится в состоянии sp³-гибридизации и окружен четырьмя другими атомами, с которыми он связан ковалентной связью — кристаллический кремний подобен алмазу.

Кремний широко используется в микроэлектронике в качестве полупроводникового материала для микросхем и в металлургии для получения чистых металлов.

Углерод

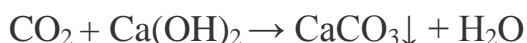
Химические свойства углерода

Качественные реакции

- Обнаружить **карбонат-ионы** CO₃²⁻ — можно при помощи взаимодействия солей-карбонатов с сильными кислотами. При этом выделяется углекислый газ — газ без цвета и запаха, не поддерживающий горение:



- Качественная реакция на **углекислый газ** CO₂ — помутнение известковой воды при пропускании через нее углекислого газа:



При дальнейшем пропускании углекислого газа осадок CaCO₃ растворяется:

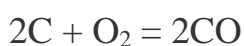


- Углекислый газ CO₂ **не поддерживает горение.**
- Угарный газ CO горит **голубым пламенем.**

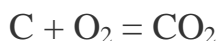
Взаимодействие углерода с простыми веществами

С кислородом

Горит в **недостатке** кислорода с образованием угарного газа:

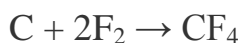


в избытке кислорода – с образованием углекислого газа:

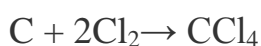


С галогенами

Углерод реагирует со фтором при нагревании до 900°C с образованием фторида углерода (IV):

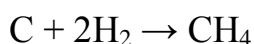


Раскаленный углерод реагирует с другими галогенами:



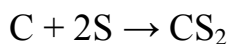
С водородом

При нагревании в присутствии катализатора (Ni) углерод взаимодействует с водородом с образованием метана:



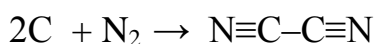
С серой

При сильном нагревании углерод взаимодействует с серой с образованием сероуглерода:



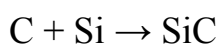
С азотом

С азотом углерод реагирует при действии электрического разряда, образуя дициан:



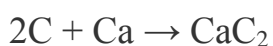
С углеродом

При нагревании около 2000°C кремний вступает в реакцию с углеродом с образованием карбида кремния (карборунда):



С металлами

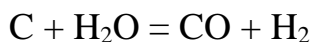
В реакциях с активными металлами углерод выступает в качестве окислителя, образуя карбиды:



Взаимодействие со сложными веществами

С водой

При пропускании водяных паров через раскаленный уголь образуется оксид углерода (II) и водород:



С кислотами

Углерод как восстановитель взаимодействует с кислотами-окислителями:

С концентрированной азотной кислотой



С концентрированной серной кислотой:



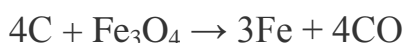
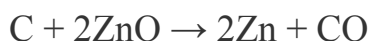
С солями

В расплавах KNO_3 и NaNO_3 измельченный уголь интенсивно сгорает:



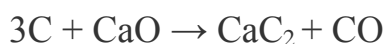
С оксидами

Углерод взаимодействует с многими основными и амфотерными оксидами, с образованием металла и угарного газа:



Получение металлов из оксидов с помощью углерода и его соединений называют пирометаллургией.

При взаимодействии углерода с оксидами активных металлов образуются карбиды:

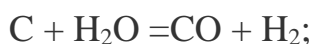


Кислородные соединения углерода и кремния

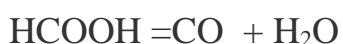
ОКСИД УГЛЕРОДА(II) CO , или угарный газ, при обычных условиях — газ без цвета и запаха, $t_{\text{пл}} = -205^\circ \text{C}$, $t_{\text{кип}} = -191,5^\circ \text{C}$. Он сильно ядовит, горит

голубоватым пламенем, легче воздуха, плохо растворим в воде (2,3 объема СО на 100 объемов Н₂О при 293 К).

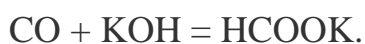
Угарный газ образуется при сжигании углерода в недостатке кислорода, кроме того, СО можно получать при взаимодействии раскаленного угля с водяным паром или с диоксидом углерода:



Получение. В лаборатории СО получают обезвоживанием муравьиной или щавелевой кислот в присутствии серной кислоты как водоотнимающего средства:



Химические свойства. 1. При пропускании оксида углерода(II) в расплав щелочи при высоком давлении образуется соль муравьиной кислоты:

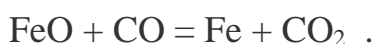
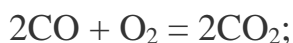


Эта реакция, а также лабораторный способ получения СО обезвоживанием муравьиной кислоты позволяют формально считать, что СО — ангидрид муравьиной кислоты. Однако это утверждение именно формально, поскольку обратный процесс получения муравьиной кислоты при гидратации монооксида углерода осуществить нельзя.

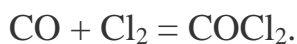
Степень окисления углерода в монооксиде углерода — +2 — не соответствует строению молекулы СО, в которой помимо двух связей, образованных при спаривании электронов углерода и кислорода, имеется еще одна, образованная по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленной пары электронов кислорода (изображена стрелкой):

Наличие тройной связи объясняет прочность молекулы СО и ее низкую реакционную способность при обычной температуре. В обычных условиях монооксид углерода не взаимодействует с водой, щелочами и кислотами.

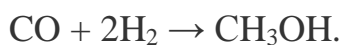
2. При повышенной температуре СО взаимодействует с кислородом и оксидами металлов:



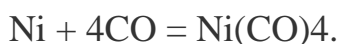
3. При пропускании смеси угарного газа с хлором через слой активированного угля можно получить отравляющее вещество — ядовитый газ фосген, вызывающий паралич дыхательных путей:



4. При нагревании монооксида углерода с водородом при повышенном давлении образуется метиловый спирт:



Карбонилы. Оксид углерода(II) взаимодействует со многими переходными металлами с образованием летучих соединений — карбониллов:



В молекуле CO у атома углерода имеется неподеленная электронная пара, которая обуславливает донорные свойства этой молекулы. Ковалентная связь Ni – C в молекуле карбонила никеля образуется по донорно-акцепторному механизму, причем электронная плотность смещается от атома углерода к атому никеля. Увеличение отрицательного заряда на атоме металла компенсируется участием его d-электронов в образовании связи, поэтому степень окисления металла в карбониле равна нулю.

Карбонилы металлов растворимы в неполярных растворителях, летучи. Их используют для получения чистых металлов, поскольку при нагревании они разлагаются на металл и оксид углерода(II). Оксид углерода CO является хорошим восстановителем солей серебра из аммиачных растворов его солей:



ОКСИД УГЛЕРОДА(IV) (диоксид углерода, углекислый газ, угольный ангидрид) CO₂ — газ без цвета и запаха, не поддерживающий дыхания и горения, тяжелее воздуха, tпл = –57 °C при давлении 5 атм, растворим в воде (88 объемов CO₂ в 100 объемах H₂O при 20 °C). При обычном давлении твердый диоксид углерода переходит в газообразное состояние, минуя жидкое (сублимируется). При обычной температуре под давлением 60 атм газ превращается в жидкость.

Молекула CO₂ линейная, с двумя двойными связями:



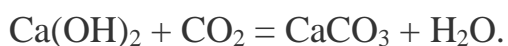
В промышленности для получения оксида углерода(IV) используют высокотемпературное разложение мрамора:



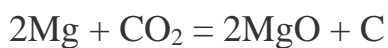
В лаборатории для получения больших количеств диоксида углерода на мрамор действуют соляной кислотой:



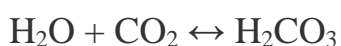
Для обнаружения выделяющегося CO_2 его пропускают через известковую воду, при этом выпадает белый осадок карбоната кальция:



Необходимо помнить, что в атмосфере CO_2 зажженный магний не гаснет, а продолжает гореть:



УГОЛЬНАЯ КИСЛОТА H_2CO_3 в незначительных количествах образуется при растворении углекислого газа в воде, при этом в растворе существуют следующие равновесия:



$K_1 = 4 \times 10^{-7}$, $K_2 = 5 \times 10^{-11}$. Угольная кислота — очень слабая и неустойчива в свободном виде. Она имеет следующее строение:

Как двухосновная кислота она образует средние соли $\frac{3}{4}$ карбонаты и кислые $\frac{3}{4}$ гидрокарбонаты. При действии на соли угольной кислоты сильных кислот выделяется углекислый газ, что используют как качественную реакцию на эти соли:



Из всех карбонатов в воде растворимы только карбонаты щелочных металлов (Li_2CO_3 растворим хуже всех) и аммония. Гидрокарбонаты большинства металлов хорошо растворимы в воде.

Под действием избытка оксида углерода(IV) нерастворимые в воде карбонаты превращаются в растворимые гидрокарбонаты:



При нагревании гидрокарбонаты распадаются на карбонаты, углекислый газ и воду.

Все карбонаты, кроме термически устойчивых карбонатов щелочных металлов, при нагревании разлагаются на оксид металла и диоксид углерода.

Кроме средних и кислых карбонатов, известны основные карбонаты. Они образуются при действии на соли малоактивных металлов средними карбонатами:



Основной карбонат меди $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ известен в природе под названием «малахит».

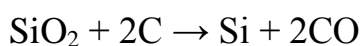
Из солей угольной кислоты наибольшее практическое значение имеют сода Na_2CO_3 и ее различные кристаллогидраты: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$ (кристаллическая сода), а также поташ K_2CO_3 , мел, известняк и мрамор, имеющие состав CaCO_3 .

Кремний

Способы получения кремния

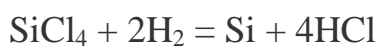
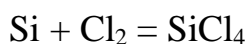
В промышленности основным сырьем для получения кремния служит кремнезем (диоксид кремния):

- Восстановление **SiO_2** углеродом в электропечах при температуре 1800°C :

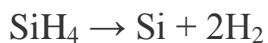
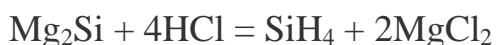
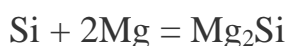


Таким способом получают технический кремний.

- Особо чистый кремний из технического продукта получают следующим образом:

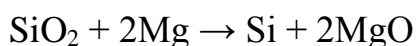


или:

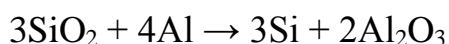


В лаборатории кремний можно получить:

- при прокаливании смеси металлического **магния** с мелко измельченным кремнеземом:



- восстановление кремния из его оксида **алюминием**:

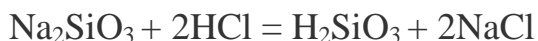


Химические свойства кремния

Качественные реакции

Качественная реакция на **силикат-ионы** SiO_3^{2-} — взаимодействие солей-силикатов с сильными кислотами.

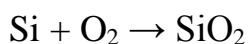
При этом выделяется белый гелеобразный осадок:



Взаимодействие кремния с простыми веществами

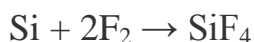
С кислородом

Взаимодействует с кислородом при температуре более 400°C с образованием диоксида кремния:

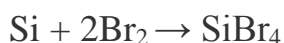
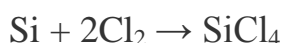


С галогенами

При обычных условиях кремний реагирует только со фтором с образованием фторида кремния (IV):



С остальными галогенами реакция идет при нагревании до $300\text{-}500^\circ\text{C}$:

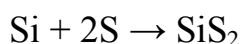


С водородом

Не взаимодействует

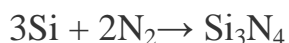
С серой

При температуре выше 600°C кремний взаимодействует с серой с образованием сульфида кремния:



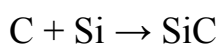
С азотом

С азотом кремний реагирует в очень жестких условиях:



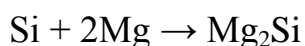
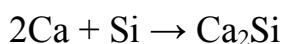
С углеродом

При нагревании около 2000°C кремний вступает в реакцию с углеродом с образованием карбида кремния (карборунда):



С металлами

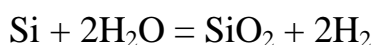
В реакциях с активными металлами кремний выступает в качестве окислителя, образуя силициды:



Взаимодействие кремния со сложными веществами

С водой

Непосредственно с водой не взаимодействует, однако аморфный кремний реагирует с перегретым водяным паром при температуре 400-500°C:

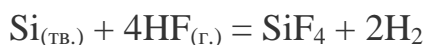


С кислотами

- Кремний не взаимодействует с водными растворами кислот.
- Аморфный кремний растворяется в плавиковой кислоте с образованием гексафторкремниевой кислоты:



- При обработке кремния безводным HF комплекс не образуется:



- Кремний растворяется в смеси концентрированных азотной и плавиковой кислот (травление кремния кислотами):



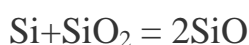
С водными растворами щелочей

В водных растворах щелочей при нагревании выше 60°C кремний растворяется с образованием солей силикатов (травление щелочами):

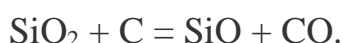
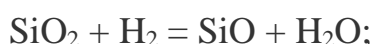


С оксидами

При восстановлении SiO_2 кремнием при температурах выше 1200°C образуется оксид кремния (II) — SiO .



ОКСИД КРЕМНИЯ(II) SiO получают совместным испарением в вакууме смеси SiO_2 и Si при температуре $1100\text{--}1300^\circ\text{C}$. Для восстановления оксида SiO_2 в монооксид SiO можно также применять водород или углерод, процессы при этом необходимо вести при температуре 1000°C .



Оксид кремния(II) представляет собой коричневатый порошок, который на воздухе быстро окисляется в диоксид. В щелочах и плавиковой кислоте SiO легко растворяется.

Это соединение используют в основном как пигмент для масляных красок и полирующее вещество.

ОКСИД КРЕМНИЯ(IV), или кремнезем, SiO_2 $\frac{3}{4}$ твердое, очень тугоплавкое вещество (температура плавления более 1700°C), встречается в природе в виде минералов кварца, кристобалита и тридимита.

При обычной температуре устойчивой модификацией является кварц, с ростом температуры наблюдаются полиморфные превращения:

кварц тридимит кристобалит расплав.

Строение. Во всех своих модификациях диоксид кремния всегда полимерен $(\text{SiO}_2)_n$ и построен из тетраэдров образующих очень прочную атомную решетку. Каждый атом кремния в кристаллах $(\text{SiO}_2)_n$ окружен четырьмя атомами кислорода, которые являются мостиковыми и связывают под разными углами тетраэдры $[\text{SiO}_4]$. В результате образуется трехмерная кристаллическая решетка, в которой взаимное расположение тетраэдров в пространстве определяет ту или иную модификацию кремнезема.

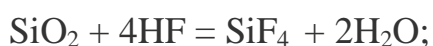
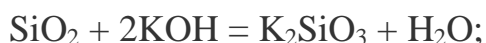
Кварц встречается в природе в виде хорошо сформированных бесцветных кристаллов, называемых горным хрусталем. Существуют и окрашенные разновидности кварца: розовый кварц, фиолетовый (аметист), темно-коричневый (дымчатый топаз), зеленый (хризопраз). Мелкокристаллическая модификация кварца с примесями других веществ называется халцедоном. Разновидностями халцедона являются агат, яшма и др. Горный хрусталь и

окрашенные разновидности кварца используют как драгоценные и полудрагоценные камни.

Кварц широко применяют в различных областях науки, техники и микроэлектроники, и часто для нужд последней выращивают искусственные кристаллы с определенными параметрами кристаллической решетки.

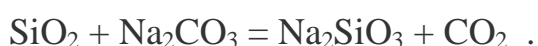
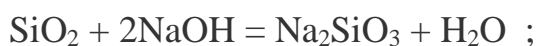
Некоторые кристаллы кварца способны вращать плоскость поляризации света, причем могут быть как право-, так и левовращающими. Те и другие кристаллы отличаются друг от друга как предмет от своего зеркального изображения. Такие кристаллы являются оптическими изомерами.

Химические свойства. 1. Все формы SiO_2 в воде практически нерастворимы, при обычных условиях на них действуют лишь растворы щелочей, фтор, газообразный фтороводород и плавиковая кислота:



Последнюю реакцию используют при травлении стекла.

2. Диоксид кремния — типичный кислотный оксид, поэтому при сплавлении он реагирует с основными оксидами, щелочами и карбонатами с образованием силикатов:



Приведенные выше реакции диоксида кремния с оксидами и солями лежат в основе промышленного получения различных стекол, а также цемента.

Силикаты — соли метакремниевой, или просто кремниевой кислоты H_2SiO_3 . Из них в воде растворимы только силикаты натрия и калия, называемые жидким стеклом. Жидкое стекло используют для укрепления грунтов, для изготовления силикатного клея и огнеупорных тканей. Остальные силикаты $\frac{3}{4}$ тугоплавкие, нерастворимые в воде вещества. При нагревании кремниевая кислота разлагается:



При хранении на воздухе растворы силикатов мутнеют из-за вытеснения кремниевой кислоты углекислым газом, содержащимся в воздухе: кремниевая

кислота слабее угольной; константа диссоциации H_2SiO_3 по первой ступени равна $2,2 \times 10^{-10}$.

Реакция силикатов с углекислым газом является качественной для обнаружения силикат-ионов:



Водные растворы растворимых силикатов имеют сильнощелочную реакцию среды вследствие гидролиза.