Элементы IVA-группы.

	CITIDI TVA IP				
С	неметаллы	ёт 	эсть	тва	Электронное строение внешнего уровня:
Si		растё	ельно гся	свойства гся	ns²np² Степени окисления:
Ge	металлы	атома	оицатель ьшается	лические усиливают	+ 4, +2, - 4(для неметаллов)
Sn		Радиус а	умен	Металлические усиливаю ←	
Pb		Pa <u>/</u>	Элект	Мета.	

### Углерод С

Имеет несколько аллотропных модификаций: алмаз, графит, карбин, фуллерен.

**Алмаз** — кристаллическое вещество, прозрачное, сильно преломляет лучи света, очень твёрдое, не проводит электрический ток, плохо проводит тепло. Каждый атом углерода находится в состоянии  ${\rm sp}^3$ -гибридизации.



**Графит** — мягкое вещество серого цвета со слабым металлическим блеском, жирное на ощупь, проводит электрический ток. Атомы углерода находятся в состоянии sp2-гибридизации и связаны в плоские слои, состоящие из соединенных ребрами шестиугольников, наподобие пчелиных сот.



<u>Графит – наиболее устойчивая при комнатной температуре аллотропная модификация углерода.</u>

**Карбин** — мелкокристаллический порошок серого цвета, полупроводник. Его кристаллы состоят из линейных цепочек углеродных атомов, соединенных чередующимися тройными и одинарными связями, или двойными связями, углерод находится в состоянии sp-гибридизации: -C = C - C = C - C = C

По твердости карбин превосходит графит, но значительно уступает алмазу.

**Фуллерен** - искусственно полученная модификация углерода, состоящая из молекул  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ , ....  $C_{1020}$ . Эти молекулы составлены из атомов углерода, объединенных в пяти и шести угольники с общими ребрами.



Это черные вещества с металлическим блеском, обладающие свойствами полупроводников. При давлении порядка  $2\cdot 10^5$  атм и комнатной температуре фуллерен превращается в алмаз.

# Свойства простого вещества углерода:

<b>1. Взаимодействие с фтором:</b> углерод обладает низкой реакционной способностью, из галогенов непосредственно реагирует только с	$C + 2F_2 = CF_4.$
фтором.	
2. Взаимодействие с кислородом:	$2C + O_2$ (недост) = $2CO$ (угарный газ), $C + O_2$ (изб) = $CO_2$ (углекислый газ).
3. Взаимодействие с другими неметалла-	C + Si <b>-</b> t→ SiC
ми: не взаимодействует с фосфором.	C + $N_2$ –(эл. разряд) → $C_2N_2$
	$C + 2S = CS_2$
	$C + 2H_2 -t$ , $Ni \rightarrow CH_4$
	$Ca + 2C -t \rightarrow CaC_2$
	$3C + 4AI -t \rightarrow AI_4C_3$
4. Взаимодействие с водой: при пропуска-	$C + H_2O -t \rightarrow CO + H_2$ .
нии водяных паров через раскаленный уголь	
образуется оксид углерода (II) и водород:	
<b>5. Восстановительные свойства:</b> углерод	2ZnO + C <b>-</b> t→ 2Zn + CO
способен восстанавливать многие металлы из	$4C + Fe_3O_4 - t \rightarrow 3Fe + 4CO$
их оксидов:	
6.Концентрированные серная и азотная	$C + 2H_2SO_4(конц) = CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O;$
<b>кислоты</b> при нагревании окисляют углерод до оксида углерода (IV):	$C+4HNO_3$ (конц) = $CO_2 + 4NO_2 + 2H_2O$ .

# Классификация карбидов

**Карбиды**- это соединения углерода с металлами.

Ковалентные	Ионные, или солеобразные		
SiC, B <sub>4</sub> C.	Карбиды, при гидролизе	Карбиды, при гидролизе ко-	
Имеют прочные кова-	которых образуется ме-	торых получается ацети-	
лентные связи <u>в атом-</u>	<b>тан</b> – «метаниды»:	<b>лен</b> – «ацетилениды»:	
<u>ной решетке,</u> поэтому	Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> , Be <sub>2</sub> C	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> , Ag <sub>2</sub> C <sub>2</sub> , CaC <sub>2</sub>	
очень стабильны и хи-		$CaC_2+2H_2O=Ca(OH)_2+C_2H_2$	
мически инертны.	$Al_4C_3 + 12HCl = 4AlCl_3 + 3CH_4$	$Ag_2C_2 + 2HCI = 2AgCI + C_2H_2$	

Оксиды углерода.

околды у	co	CO <sub>2</sub>
Характери-	угарный газ – б\ц, б\з, ядовит	углекислый газ – б/ц, б/з
стика		
	Молекула оксида углерода (II) имеет	Молекула CO₂ линейная, тип гибриди-
	линейное строение. Между атомами	зации углерода – sp
	углерода и кислорода образуется	
	тройная связь, засчёт дополни-	
	тельной донорно-акцепторной связи.	0=C=0
	донорно-акцепторная связь	
Тип оксида	<mark>несолеобразующий</mark>	<mark>кислотный</mark>
	1) можно окислить кислородом:	1)Типичный кислотный оксид.
	$2CO + O_2 = 2CO_2$	Реагирует с основными оксидами, ос-
	2) реагирует с хлором, образуя	нованиями, образуя карбонаты и
	фосген: $CO + Cl_2 = COCl_2$	гидрокарбонаты.

	T	
	3) реагирует с водородом, в зави-	$Na_2O + CO_2 = Na_2CO_3$ ,
	симости от условий образуются раз-	2NaOH(изб) + CO2 = Na2CO3 + H2O,
	ные продукты: $CO + H_2 = CH_4 + H_2O$	$NaOH + CO_2$ (изб)= $NaHCO_3$ .
	$CO + H_2 -t,p,kat \rightarrow CH_3OH$	3) В водном растворе реагирует с
	4) под давлением реагирует со	карбонатами активных металлов, об-
	<b>щелочью</b> , образуя формиат – соль	разуя кислые соли:
	муравьиной кислоты:	$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2NaHCO_3$ .
	CO + NaOH −t,p→ HCOONa	Качественной реакцией для обнару-
	(формиат натрия)	жения углекислого газа является по-
	5) Может восстанавливать ме-	мутнение известковой воды:
	таллы из оксидов.	$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 \downarrow + H_2O.$
	$CO + CuO -t \rightarrow Cu + CO_2$	2)Проявляет свойства слабого окис-
		лителя: C + CO <sub>2</sub> −t,p $\rightarrow$ 2CO.
		$2Mg + CO_2 -t,p \rightarrow 2MgO + C$
		(магний горит в углекислом газе)
Получение	1)Образуется в газогенераторах при	Получают углекислый газ обжигом
	пропускании воздуха через раска-	известняка:
	ленный уголь:	$CaCO_3 = CaO + CO_2$
	$C + O_2 = CO_2$ , $CO_2 + C = 2CO$ .	или действием сильных кислот на
	2)Получается при термическом раз-	карбонаты и гидрокарбонаты:
	ложении муравьиной или щавелевой	$CaCO_3 + 2HCI = CaCl_2 + H_2O + CO_2$
	кислоты в присутствии концентриро-	$NaHCO_3 + HCl = NaCl + H_2O + CO_2$ .
	ванной серной кислоты:	
	$HCOOH = H_2O + CO,$	
	$H_2C_2O_4 = CO + CO_2 + H_2O$	

При растворении углекислого газа в воде образуется очень слабая **угольная кислота H\_2CO\_{3.}** Углекислый газ в воде находится преимущественно в виде **гидратированных молекул СО**<sub>2</sub> и лишь в незначительной степени в форме угольной кислоты. При этом в растворе устанавливается равновесие:

$$CO_{2(r)} + H_2O \rightleftarrows CO_2 \cdot H_2O_{(pactBop)} \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$$

Угольная кислота – слабая неустойчивая кислота, которую в свободном состоянии из водных растворов выделить нельзя.

# <u>Карбонаты.</u>

- 1) Карбонаты металлов (<u>кроме карбонатов натрия, калия, рубидия и цезия</u>) при **нагревании** разлагаются: CuCO<sub>3</sub> −t→ CuO + CO<sub>2</sub>
- 2) При пропускании углекислого газа из карбонатов образуются гидрокарбонаты:  $CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2$ .
- 3) Гидрокарбонаты разлагаются до карбонатов:  $2NaHCO_3 t \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$ .
- 4) Карбонаты и гидрокарбонаты вступают в обменные реакции:
- а) с сильными кислотами (качественная реакция на карбонаты):  $Na_2CO_3 + 2HCI = 2NaCI + H_2O + CO_2\uparrow;$
- б) с растворимыми солями и основаниями, если образуется осадок:  $Na_2CO_3 + Ba(OH)_2 = BaCO_3 \downarrow + 2NaOH$   $Na_2CO_3 + CaCl_2 = CaCO_3 \downarrow + 2NaCl$
- 5) Гидрокарбонаты реагируют со щелочами, образуя средние соли:  $KHCO_3 + KOH = K_2CO_3 + H_2O$

### Кремний.

Расположен в IV группе Периодической системы, главной подгруппе.

# Электронное строение внешнего уровня: 3s<sup>2</sup>3p<sup>2</sup>

Проявляет степени окисления: -4, +2, +4.

Второй по распространенности элемент на Земле после кислорода.

Встречается только в виде соединений. Оксид кремния  $SiO_2$  образует большое количество природных веществ — горный хрусталь, кварц, кремнезем.

### Физические свойства.



Вещество темно-серого цвета с металлическим блеском, довольно хрупок. Температура плавления 1415 °C, плотность 2,33 г/см<sup>3</sup>. Полупроводник.

### Химические свойства:

### Кремний – типичный неметалл, может быть окислителем и восстановителем.

премнии – типичный неметалл, может овть окис	INTERIOR IN DOCCTORIODITERICITI
1)Взаимодействие с галогенами: непосредствен-	$Si + 2F_2 = SiF_4$
но взаимодействует только с фтором. С хлором	$Si + 2Cl_2 -t \rightarrow SiCl_4$
реагирует при нагревании.	
2) Взаимодействие с кислородом	$Si + O_2 -t \rightarrow SiO_2$
3) Взаимодействие с другими неметаллами:	Si + C -t→SiC
С водородом не взаимодействует.	$3Si + 2N_2 = Si_3N_4$
4) Взаимодействие с галогеноводородами. С	$Si + 4HF = SiF_4 + 2H_2$
фтороводородом реагирует при обычных усло-	
виях, с хлороводородом – при 300 °C, с бромо-	
водородом – при 500 °C.	
5) Взаимодействие с активными металлами: об-	2Ca + Si = Ca2Si
разует силициды.	силицид кальция
6) Взаимодействие с кислотами. Устойчив к дей-	$3Si + 4HNO_3 + 18HF = 3H_2[SiF_6]$
ствию кислот, взаимодействует только со смесью	+ 4NO + 8H <sub>2</sub> O
плавиковой и азотной кислот, образуя тетраф-	
торокремниевую кислоту.	
7) Растворяется в щелочах, образуя силикат и	$Si +2NaOH +H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2$
водород:	

# Получение кремния.

# В лаборатории:

Восстановлением из оксида магнием или алюминием:

$$SiO_2 + 2Mg = Si + 2MgO;$$
  
 $3SiO_2 + 4Al = 3Si + 2Al_2O_3.$ 

# В промышленности:

- 1)Восстановлением из оксида коксом в электрических печах:  $SiO_2 + 2C t$  > Si + 2CO.
- При таком процессе Si загрязнен карбидами кремния.
- 2) Наиболее чистый кремний получают восстановлением тетрахлорида кремния водородом при 1200 °C: SiCl₄ +2H₂-t→Si + 4HCl,
- или цинком: SiCl<sub>4</sub> + 2Zn -t $\rightarrow$  Si + 2ZnCl<sub>2</sub>.
- 3)Также чистый кремний получается при разложении силана:  $SiH_4$  -t  $\rightarrow$  Si +  $2H_2$

**Силициды** -соединения кремния с металлами, в которых кремний имеет степень окисления -4. Силициды щелочных и щелочно-земельных металлов характеризуются **ионным типом** связи, они химически активны. Они легко разлагаются водой или разбавленными кислотами с выделением силана:  $Ca_2Si + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + SiH_4$ .

Получают силициды сплавлением простых веществ или восстановлением смеси оксидов коксом в электропечах:  $2Mg + Si = Mg_2Si$ ,

 $2MgO + SiO_2 + 4C = Mg_2Si + 4CO$ .

### Силан SiH<sub>4</sub>. (моносилан).

# **Получение:** Образуется при действии на силицид магния соляной кислотой: $SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O$ (самовоспламенение на воздухе) Активно взаимодействует со щелочами: $SiH_4 + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 4H_2$ . При нагревании разлагается: $SiH_4 = Si + 2H_2$ .

В соединениях кремния с неметаллами - ковалентная связь. Наибольшее значение имеет **карбид кремния** — **карборунд Si<sup>+4</sup>C<sup>-4</sup>**. Он имеет атомную кристаллическую решетку. Он имеет структуру, подобную структуре алмаза и характеризуется высокой твердостью и температурой плавления, а также высокой химической устойчивостью.

Его можно сжечь:  $SiC + 2O_2 = SiO_2 + CO_2$ , а также сплавить со щелочью в присутствии кислорода:  $SiC + 2O_2 + 4NaOH = Na_2SiO_3 + Na_2CO_3 + 2H_2O$ 

Оксид кремния (IV) — кислотный оксид.

В природе – речной песок, кварц, кремнезем. Имеет атомную кристаллическую решетку.

- 1) Не реагирует с водой т.к. кремниевая кислота нерастворима.
- 2) При сплавлении реагирует со щелочами: SiO<sub>2</sub> + 2KOH -t→ $K_2$ SiO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O
- 3) Реагирует с основными оксидами:  $SiO_2 + MgO t → MgSiO_3$  и карбонатами щелочных металлов:  $SiO_2 + K_2CO_3 t → K_2SiO_3 + CO_2$  при сплавлении.
- 4) Из кислот реагирует **только с плавиковой или с газообразным фтороводородом**:  $SiO_2 + 6HF(\Gamma) = SiF_4 \uparrow + H_2O$   $SiO_2 + 6HF(p-p) = H_2[SiF_6] + 2H_2O$
- 5) При температуре выше 1000 °C реагирует с активными металлами, при этом образуется кремний:  $SiO_2 + 2Mg = Si + 2MgO$  или при избытке восстановителя силициды:  $SiO_2 + 4Mg = Mg_2Si + 2MgO$ .
- 6) Взаимодействие с неметаллами.

Реагирует с водородом:  $SiO_2 + 2H_2 = Si + 2H_2O$ , Взаимодействует с углеродом:  $SiO_2 + 3C = SiC + 2CO$ .

# Кремниевая кислота.

Имеет полимерное строение и состав  $xSiO_2$   $yH_2O$ .

В водных растворах доказано существование ортокремниевой  $H_4SiO_4$ , метакремниевой  $H_2SiO_3$  кислот.

Получение: вытеснение из растворимых силикатов более сильными кислотами:

$$Na_2SiO_3 + 2HCI = H_2SiO_3 \downarrow + 2NaCI$$
  
 $Na_2SiO_3 + 2H_2O + 2CO_2 = 2NaHCO_3 + H_2SiO_3 \downarrow$ ,

#### Свойства:

- 1)Растворяется в концентрированных щелочах:  $H_4SiO_4 + 4KOH \rightarrow K_4SiO_4 + 4H_2O$
- 2)Разлагается при нагревании:  $H_2SiO_3$  -t→ $SiO_2$  +  $H_2O$

<u>Силикаты.</u> Большинство силикатов нерастворимо в воде, кроме силикатов натрия и калия, их называют «жидким стеклом».

### Получение:

1) растворение кремния, кремниевой кислоты или оксида в щелочи:

$$H_4SiO_4 + 4KOH \rightarrow K_4SiO_4 + 4H_2O$$
  
 $Si + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + H_2$   
 $SiO_2 + 2KOH - t \rightarrow K_2SiO_3 + H_2O$ 

- 2) Сплавление оксидов: CaO + SiO<sub>2</sub> -t $\rightarrow$  CaSiO<sub>3</sub>
- 3) Взаимодействие солей:  $K_2SiO_3 + CaCl_2 = CaSiO_3 + 2KCl$

### Стекло – тоже силикат.

Состав обычного оконного стекла:  $Na_2O$ ·CaO·6SiO<sub>2</sub>.

Стекло получают при сплавлении в специальных печах смеси соды  $Na_2CO_3$ , известняка  $CaCO_3$  и белого песка  $SiO_2$ :  $6SiO_2 + Na_2CO_3 + CaCO_3 = Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2 + 2CO_2$ .

Для получения специального стекла вводят различные добавки, так стекло содержащее ионы  $Pb^{2+}$  – хрусталь;  $Cr^{3+}$  – имеет зеленую окраску,  $Fe^{3+}$  – коричневое бутылочное стекло,  $Co^{2+}$  – дает синий цвет,  $Mn^{2+}$  – красновато—лиловый.

### Некоторые другие соединения кремния:

Хлорид и фторид кремния — галогенангидриды кремниевой кислоты. SiCl₄

Получение	$SiO_2 + C + Cl_2 -t \rightarrow SiCl_4 \uparrow + CO$
Свойства	

SiF<sub>4</sub>

Получение	
Свойства	

### Олово и свинец.

### Свойства простых веществ

	Характерные степени окис-	Физические	Оксиды -	Гидроксиды
	ления	свойства	амфотерные	
Олово Sn	+2,+4 – обе степени окисле-	t пл =	SnO	Sn(OH) <sub>2</sub>
	ния достаточно устойчивы	232°C	SnO <sub>2</sub>	$SnO_2 \cdot xH_2O$
Свинец Pb	Основная - <b>+2</b> , +4 - неус-	t пл =	PbO	Pb(OH) <sub>2</sub>
	тойчива.	327°C	PbO <sub>2</sub>	+4 -не существует

### Получение металлов:

### Свойства металлов:

### 1)Реагируют с кислородом, серой, галогенами:

 $Sn+O_2 = SnO_2$  Pb+O<sub>2</sub>=PbO и Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (сурик, двойной оксид)

 $Sn+2Cl_2=SnCl_4$   $Pb+Cl_2=PbCl_2$ 

Sn+S=SnS и  $SnS_2$ (при более низкой температуре) Pb+S=PbS

2) Как амфотерные металлы – реагируют со щелочами:

 $Sn + 2KOH + 2H_2O = K_2[Sn(OH)_4] + H_2$   $Pb + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Pb(OH)_4] + H_2$ 

3) Реакции с минеральными кислотами:

**Олово:** Sn + 2 HCl = SnCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>, с серной олово практически не реагирует.

**Свинец:** Так как хлорид и сульфат свинца – нерастворимы, свинец не реагирует с разбавленными серной и соляной кислотами.

4) Реакции с азотной кислотой:

Концентрированная азотная кислота окисляет олово до  $\beta$ -оловянной кислоты  $H_2SnO_3$ , а разбавленная — до нитрата олова; свинец реагирует только с разбавленной кислотой, окисляется до соли  $Pb(NO_3)_2$ .

Sn + 4HNO<sub>3 конц.</sub> =  $\beta$ -SnO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O + 4NO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O

 $3Sn + 8HNO_{3 pa36.} = 3Sn(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$ 

Pb + HNO<sub>3 pas6.</sub>  $-t \rightarrow$  Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + NO + H<sub>2</sub>O.

5) Реакции с концентрированной серной кислотой:

 $Sn + 4H_2SO_4 = Sn(SO_4)_2 + 2SO_2 + 4H_2O$ 

 $Pb + 3H_2SO_4 = Pb(HSO_4)_2 + SO_2 + 2H_2O$ 

# Оксиды олова и свинца.

**SnO** – типичный амфотерный оксид

SIIO IVIIIVI-IIIL	и анфотерный оксид.
Получение	$SnO_2 + Sn = 2SnO$
	$Sn(OH)_2 -t \rightarrow SnO + H_2O$ (без доступа воздуха)
Свойства	1) Окисляется на воздухе $SnO + O_2 = SnO_2$
	2) С водой не реагирует.
	3) Амфотерный оксид: реагирует с кислотами, щелочами, оксидами актив-
	ных металлов. SnO + 2HCl = SnCl <sub>2</sub> + $H_2O$
	SnO + 2NaOH+ $H_2$ O = Na <sub>2</sub> [Sn(OH) <sub>4</sub> ] (и Na <sub>2</sub> SnO <sub>2</sub> при сплавлении)
	$SnO + CaO -t \rightarrow CaSnO_2$

 $SnO_2$  – амфотерный оксид с преобладанием кислотных свойств.

Получение	$Sn + O_2 = SnO_2$
Свойства	1) Не реагирует с водой
	2) Реагирует с кислотами и щелочами:
	$SnO_2 + NaOH + H_2O = Na_2[Sn(OH)_6]$
	$SnO_2 + HCl = H_2[SnCl_6]$

3) Реагирует с восстановителями:
$SnO_2 + H_2 = Sn + H_2O$
$SnO_2 + 2C = Sn + 2CO$

**PbO** – амфотерный оксид.

Получение	$Pb + O_2 = PbO;$	$Pb(OH)_2 -t \rightarrow PbO + H_2O;$	$2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2$
Свойства			

 $PbO_2$  — так как степень окисления +4 не характерна для свинца, этот оксид является очень сильным окислителем.

Получение	$PbO + CaOCl_2 = PbO_2 + CaCl_2$
Свойства	1) окисляет Mn(+2 и +4), Cr(+3) до более высокой степени окисления.
	$5PbO_2 + 2MnSO_4 + 3H_2SO_4 = 5 PbSO_4 + 2HMnO_4 + 2H_2O$
	2) Окисляет соляную кислоту
	3) Реагирует с другими восстановителями: