|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **р-Елементи ІV А групи**   |  | | --- | | План  1.Загальна характеристика елементів ІV А групи.  2 Знаходження у природі.  3 Фізичні властивості та алотропія.  .4 Способи добування.  5 Хімічні властивості простих сполук.  6 Водневі сполуки елементів ІV А групи.  7 Оксигенвмісні сполуки елементів ІV А групи.  8 Застосування.  9 Біологічна роль та токсикологія. |   1 Загальна характеристика елементів ІV А групи  До елементів ІV А групи Періодичної системи Менделєєва відносяться Карбон 6С, Силіцій 14Sі, Германій 32Gе, Станум 50Sn та Плюмбум 82Рb. В основному стані атоми мають електронну конфігурацію зовнішнього шару ns2nр2.  У ряду С – Sі – Ge – Sn – Рb атомні радіуси збільшуються. Нерівномірність їх зміни при переході від Sі до Ge та від Sn до Рb зумовлена впливом внутрішніх 3d та 4f електронних оболонок, електрони яких слабо екранують заряд ядер атомів. Це призводить до стиснення електронних оболонок Ge та Рb внаслідок підвищеного ефективного заряду ядра. В цілому, енергії йонізації при переході від С до Рb зменшуються, що зумовлює підсилення металевих властивостей. У ІV А групі різниця між властивостями першого та останнього елемента є максимальною.  У сполуках елементи ІV А групи проявляють ступені окиснення -4, 0, +2, +4. Для Карбону відомі сполуки зі ступенем окиснення -2, наприклад, карбен СН2 та його аналоги.  Стійкість сполук із вищим ступенем окиснення максимальна для кремнію та поступово знижується в ряду Ge – Sn – Рb. Навпаки, стійкість сполук зі ступенем окиснення +2 збільшується. У групі зверху вниз міцність ковалентних зв'язків з іншими елементами зменшується, це призводить до того, що двовалентність стає більш характерною. Неорганічні сполуки Рb(ІV) є сильними окисниками, тоді як сполуки кремнію (ІV) практично не проявляють окиснювальних властивостей. Навпаки, сполуки Sі(ІІ), Ge(ІІ), Sn(ІІ) є сильними відновниками, тоді як для Рb(ІІ) відновні властивості не характерні.  В атомі карбону число валентних електронів дорівнює числу валентних орбіталей і зв'язок С–С виявляється міцним. Подвоєні та потроєні значення енергії одинарних С–С σ-зв'язків суттєво перевищують енергії подвійних та потрійних зв'язків.  Для карбону найбільш характерним є стан з чотирма еквівалентними sр3-гібридними орбіталями. Карбон не утворює комплексних йонів.  2 Знаходження у природі  Карбон (від лат. carbo – вугілля) зустрічається у природі у вільному стані, у вигляді оксидів (вуглекислий газ СО2, чадний газ СО), карбонатів (вапняк, мармур – СаСО3, магнезит МgСО3, доломіт СаСО3·МgСО3, сидерит FеСО3 тощо), викопного палива (торф, нафта, газ). І хоча вміст Карбону в земній корі складає 0,048 мас.% (17-те місце серед усіх елементів), його частка в живих організмах значно вища, ніж у неживій природі. Наприклад, в організмі людини масою 70 кг міститься 16 кг карбону (що відповідає 22,9 мас.%), а в деревині його вміст досягає 40%. Кількість сполук карбону настільки велика (перевищує 10 млн., тоді як кількість сполук усіх інших елементів складає приблизно 120 тис.), що для їх описання знадобилося виділити у хімії самостійний напрямок – органічну хімію.  У вільному стані в природі вуглець зустрічається у вигляді алотропних модифікацій – алмазу, графіту, карбіну та фуллеренів. Графіт зустрічається в силікатних породах (кварц, лищак). Великі родовища алмазів знаходяться в Африці, Індії, Якутії. Природні фуллерени знайдені в Австралії, Новій Зеландії, США, Росії, а карбін – у метеоритах.  **.3 Фізичні властивості та алотропія**  Як вже зазначалося раніше, Карбон утворює декілька алотропних модифікацій: графіт, алмаз, карбін, фуллерени. З них найбільш термодинамічно стійким є графіт. Він має шарувату структуру. Кожен шар побудований з шестичленних кілець, в яких три електрони кожного атома карбону утворюють три sp2-гібридні σ-зв'язки в площині шару. Четвертий електрон знаходиться на орбіталі, перпендикулярній шару, та утворює систему делокалізованих π-зв’язків. Це пояснює характерний блиск, високу температуру плавлення та високу електропровідність графіту. Гексагональні шари графіту зв'язані між собою слабкими ван-дер-ваальсовими силами, до того ж, міцність зв'язку в шарі набагато вища, ніж між шарами, тому графіт легко розшаровується, що дозволяє використовувати його як тверде мастило, матеріал для грифелів олівців. Шарувата структура графіту пояснює анізотропію його властивостей – наприклад, вздовж шару електропровідність у 500 разів вища, ніж поперек.  Алмаз утворює безкінечну тривимірну структуру, в якій кожен атом карбону знаходиться в стані sp3-гібридизації та зв'язаний рівноцінними ковалентними σ-зв'язками з чотирма сусідніми атомами, що утворюють тетраедр. Елементарні тетраедри сполучаються в нескінчений ізотропний кубічний кристал. Внаслідок симетричного розподілу електронної густини відштовхування між валентними електронними парами мінімальне, а каркасна атомна структура відрізняється дуже високою енергетичною стійкістю.  https://cpo.stu.cn.ua/Oksana/neorg_him_konspekt/img/img_37.jpg  Рисунок – Структура алмазу (а) та графіту (б)  Внаслідок різної кристалічної будови, графіт та алмаз дуже відрізняються за властивостями. Густина алмазу значно перевищує густину графіту. За твердістю графіт відноситься до м'яких речовин, тоді як алмаз є еталоном максимальної твердості (10 балів за шкалою Мооса). Алмаз не проводить електричний струм.  За високого тиску (вище 4ГПа) та температури (вище 15000С) графіт перетворюється в алмаз. Цей процес прискорюється за наявності розплавлених металів (Сr, Fе, Nі) та неметалів (червоний фосфор). Алмази, отримані таким чином, часто мають чорний колір завдяки включенням гетероатомів.   |  |  | | --- | --- | | https://cpo.stu.cn.ua/Oksana/neorg_him_konspekt/img/img_38.jpg | Нові модифікації карбону – фуллерени (рисунок) знайдені в продуктах конденсації парів графіту. За їх відкриття Х. Крото, Р. Смоллі та Р. Керл в 1996 р. отримали Нобелівську премію з хімії. Молекула фуллерена С60 має сферичну форму. Вона побудована із з'єднаних між собою п’яти- та шестичленних циклів, які містять карбон як у стані sp3-гібридизації, так і в стані sp2-гібридизації. Крім того, виділені фуллерени з більшою чи меншою кількістю атомів карбону в молекулі. |   Існує і четверта модифікація карбону – карбін, яка отримана у шестидесяті роки 20-го сторіччя при дегідруванні ацетилену. Атоми карбону з'єднуються у ланцюги завдяки sp-гібридним зв'язкам. Відомий    α-карбін (-СС-СС-) та β-карбін або полікумулен (=С=С=С=С=). Карбін має напівпровідникові властивості За високої температури та тиску він перетворюється в алмаз.  В аморфних формах Карбону (вугіллі, сажі, скловуглеці) присутні атоми Карбону в різних гібридних станах. Скловуглець – унікальний тугоплавкий матеріал з високою механічною міцністю, електропровідністю, стійкістю до агресивних середовищ.  **Способи добування**  Штучні алмази вперше отримані в Швеції у 1953 році, а у 1961 році розпочалось промислове видобування алмазів в Україні. В інституті надтвердих матеріалів Академії наук України налагоджений процес одержання штучних алмазів із графіту при температурі 3000 оС та тиску 100000 атм. Лише 20% отриманих або видобутих алмазів ідуть на виготовлення прикрас (діамантів, огранений алмаз), 80% –використовують у технічних цілях.  Графіт добувають із природних родовищ. Штучній графіт отримують при нагріванні кращих сортів кам’яного вугілля в електропечах при температурі 3000 оС без доступу повітря.  Вугілля розрізняється в залежності від способу добування. Найважливіші технічні сорти вугілля – кокс, деревинне вугілля, кісткове вугілля та сажа. Кокс добувають під час сухої перегонки кам’яного вугілля і використовують як компонент шихти у чорній металургії та як відновник у процесі виплавляння кольорових металів. Деревинне вугілля отримують при нагріванні деревини без доступу повітря. При обробці деревинного вугілля, наприклад, перегрітим паром отримують активоване вугілля. Перегрітий пар видаляє смолисті речовини, які заповнюють пори у звичайному деревинному вугіллі. Кісткове вугілля отримують шляхом обвуглювання знежирених кісток. Сажу в промисловості отримують шляхом термічного розкладу метану:  СН4 → С + 2Н2, а також спалювання при недостатньому доступі повітря смоли та інших багатих карбоном речовин.  **Хімічні властивості простих сполук**  Вуглець має низьку реакційну здатність. Так, із галогенів він реагує лише із фтором, не реагує з фосфором та азотом. Найбільш інертною формою вуглецю є алмаз. В атмосфері кисню (чи фтору) він згорає лише за температури 7300С з утворенням СО2 (СF4). Алмаз є інертним до дії кислот та лугів. На відміну від алмазу, графіт взаємодіє з киснем та фтором за більш низьких температур. Аморфний вуглець (вугілля) при нагріванні виступає як активний відновник, наприклад:  ZnО + С → Zn + СО↑.  При нагріванні вуглець реагує з металами та воднем, проявляючи окиснювальні властивості: Ва + 2С → ВаС2 – барій карбід;                 4Аl + 3C → Al4C3 – алюміній карбід;                  2Н2 + С → СН4 – метан.  При пропусканні водяної пари над розпеченим вугіллям утворюється водяний газ (суміш Н2 та СО): Н2О+ С → СО + Н2↑.  Хімічні властивості фуллеренів пов'язані з наявністю локалізованих одинарних та подвійних зв'язків, тому для них характерні реакції відновлення та приєднання. Наприклад, лужні метали відновлюють фуллерени до так званих фуллеридів. Фуллерени взаємодіють з галогенами з утворенням продуктів приєднання, наприклад, С60F20 тощо.  Відношення до кислот.  Графіт розчиняється в концентрованих розчинах кислот-окисників:  3С + 4НNO3(конц) → 3СО2↑+ 4NО↑+ 2Н2О  **Водневі сполуки елементів ІV групи**  Як відзначалося раніше, карбон утворює з воднем величезну кількість органічних сполук, властивості яких розглядаються в курсі органічної хімії.  За типом хімічного зв'язку розрізняють ковалентні, йонні та металічні карбіди. При гідролізі йонних карбідів утворюється метан:  Al4C3 + 12Н2О → 4Al(ОН)3 + 3СН4↑                                         метан  Деякі карбіди (лужних, лужноземельних металів та лантаноїдів) містять йон С22- і формально є похідними ацетилену (їх називають ацетиленідами). Вони малостійкі і при гідролізі утворюють ацетилен:  СаС2 + 2Н2О → Са(ОН)2 + С2Н2↑                                         ацетилен  Металічні карбіди d-елементів хімічно інертні, мають металеві властивості (характерний блиск, високу електро- та теплопровідність), високу твердість, жароміцність. Металічні карбіди (наприклад, цементит Fе3С) надають твердість та зносостійкість багатьом сплавам.  **Оксигенвмісні сполуки елементів ІV А групи**  Кисневі сполуки карбону  У кисневих сполуках елементи ІV А групи виявляють ступені окиснення +2, +4. Карбон, крім стійких оксидів СО та СО2, утворює нестійкі С3О2, С5О2. Отриманий також епоксид фуллерену С60О.  Ступінь окиснення +2  СО – оксид вуглецю (ІІ) або чадний газ утворюється при неповному згоранні вуглецю. Це отруйний газ без кольору та запаху.         У промисловості чадний газ отримують за реакціями:         C+ O2 → CO2 , потім CO2  відновлюють: СО2 + С→ 2СО; це повітряний генераторний газ, містить крім СО азот.         C+ H2O → CO + H2; водяний генераторний газ – CO + H2 складають 85% суміші.         СН4 + Н2О → СО + 3Н2;         СН4 + СО2 → 2СО +2Н2.  У лабораторії СО отримують дією концентрованої сірчаної кислоти (водовіднімаючий засіб) на мурашину або щавлеву кислоту при нагріванні:                 НСООН → Н2О + СО;                 Н2С2О4 → Н2О + СО2 + СО.  Завдяки наявності високоенергетичної електронної пари, яка локалізована на атомі С, з перехідними металами (чи з їхніми безводними галогенідами) СО утворює карбоніли, наприклад:  Nі + 4CO → Nі(CO)4;  Карбону монооксид відноситься до несолетворних оксидів, він малорозчинний у воді, не взаємодіє з розчинами лугів. Однак при підвищених температурах (100 – 3000С) та тиску (до 5 атм.) з розплавленими лугами утворює солі мурашиної кислоти – форміати:  СО + NаОН → НCOОNа.  СО має сильні відновні властивості:         2СО +О2 → 2СО2;         FeO + CO → Fe + CO2;         CO + Cl2 → COCl2 – фосген;  CO + S → COS – карбонілсульфід;         СО + 2Н2 → СН3ОН – метанол.  Карбон (ІІ) оксид, або чадний газ є надзвичайно отруйним через його властивість швидко утворювати з гемоглобіном крові карбоксігемоглобін. Це блокує здатність гемоглобіну розносити кисень від легень до всіх органів людини. Вчені вважають,що швидкість зв’язування гемоглобіну з СО у 200 разів перевищує швидкість взаємодії гемоглобіну з киснем. Саме тому велика кількість летальних випадків відбувається, коли в закритих гаражах включають мотори автомобілів: при роботі мотора в умовах нестачі кисню швидко створює летальну концентрацію СО в повітрі.  Ступінь окиснення +4  СО2 – вуглекислий газ або оксид карбону (IV) – безбарвний газ, без запаху, важчий за повітря. При незначному тиску при кімнатній температурі він зріджується. Внаслідок випаровування зрідженого вуглекислого газу, частина його твердне, перетворюючись на так званий „сухий лід”. Завдяки випаровуванню „сухого льоду” можна підтримувати низьку температуру в побутових умовах.  У промисловості його отримують термічним розкладанням вапняку:         СаСО3 → СаО + СО2  В лабораторії СО2 можна отримати в апараті Кіппа за реакцією:  СаСО3 + HCl → CaCl2 + CO2 + H2O  Молекула О=С=О є лінійною, симетричною, неполярною, тому СО2 є малорозчинним у воді.  СО2 хімічно інертний, що обумовлено високою енергією зв'язку О=С=О. Із сильними відновниками проявляє окисні властивості. Вуглецем, при 1000С, відновлюється до СО:  СО2 + С → 2СО;  СО2 + 2Са → 2СаО + С.  Вуглекислий газ – типовий кислотний оксид:  СО2 + ВаО → ВаСО3;  СО2 + Мg(ОН)2 → МgСО3 + Н2О.  Важливу сполуку нітрогену СО(NH2)2 – карбамід або сечовину, можна отримати при взаємодії карбон (ІV) з амініаком при значному тиску:  СО2 + 2NH3→ СО(NH3)2 + Н2О  Цей метод одержання карбаміду запропонований російським хіміком А.І. Базаровим у 1870 році.  При розчиненні у воді вуглекислого газу утворюється дуже слабка, малостійка вугільна кислота Н2СО3. Лише 0,3% СО2 у розчині знаходиться в формі вугільної кислоти, основна частина – в формі сольватованих молекул СО2.  Ця кислота утворює два типи солей: кислі солі – гідрокарбонати, наприклад:  NaOH + CO2 → NaHCO3,                         натрій гідрокарбонат  та середні солі – карбонати, наприклад:  NaHCO3 + NaОH → Na2CO3  + Н2О;                                 натрій карбонат         ВаCl2 + Na2CO3 → BaCO3 + 2NaCl.                                 барій карбонат         Карбонати (за винятком солей лужних металів) розкладаються при нагріванні: СаСО3 → СаО + СО2.         Гідрокарбонати лужноземельних та лужних металів при нагріванні перетворюються в карбонати: Са(НСО3)2 → СаСО3 + СО2 + Н2О         Характерною реакцією на карбонат-іон є утворення вуглекислого газу внаслідок дії кислоти:  СаСО3 + 2HCl → СаCl2 + СО2 + Н2О.  Пропускання вуглекислого газу, який утворився, через розчин вапняної води призводить до помутніння, що і є доказом утворення СО2:         Са(ОН)2 + СО2 → СаСО3 + Н2О.         Розчини карбонатів лужних металів, внаслідок гідролізу, мають сильнолужне середовище:  Na2CO3 + Н2О → NaНCO3 + NaOН.         Натрій карбонат або кальцинована сода має широке застосування у багатьох галузях. Одержують її у промисловості аміачно-хлоридним методом:         NH3 + CO2 + H2O → NH4HCO3;         NH4HCO3 + NaCl → NH4Cl + NaHCO3;         2NaHCO3 https://cpo.stu.cn.ua/Oksana/neorg_him_konspekt/img/img_39.jpg Na2CO3 + CO2↑ + H2O.         К2СО3 – калій карбонат або поташ (застосовується як мінеральне добриво) одержують пропусканням вуглекислого газу через розчин калій гідроксиду.  У природі спостерігається постійне переміщення карбонатів. Ґрунтові води, що містять СО2, проходячи через пласти вапняку, розчиняють його. Внаслідок таких процесів у печерах утворюються сталактити та сталагміти. У деяких місцях земної кулі вуглекислий газ у великих кількостях знаходиться у глибинах землі. Близько Неаполя близько 20 століть відома «Собача печера», підлога в ній похила, із розщелин підлоги виділяється вуглекислий газ. Він стелиться по дну печери шаром до півметра. Тому собаки і інші дрібні тварини задихаються і гинуть, а людям там безпечно. Великі кількості СО2 виносяться водними джерелами у вигляді мінеральних вод біля загаслих вулканів. Прикладами цього є Всесвітній курорт Кисловодськ. В атмосфері зараз міститься 0,03 % за об’ємом. Вчені підрахували, що в гідросфері знаходиться в 60 разів більше, ніж знаходиться його в атмосфері. Вуглекислий газ здатний пропускати на Землю сонячне проміння, при цьому затримує зворотне випромінювання тепла земною поверхнею. СО2  обмежено розчинний в воді, при 0˚С в одному дм3 (1л) води розчиняється 1,71 дм3 СО2. З збільшенням температури розчинність СО2 зменшується: при 20˚С розчинність зменшується до 0,88 дм3. Це явище в природі створює дуже важливий процес, який викликає переміщення майже 100 млрд тон СО2. Світовий океан діє немов гігантський насос: у полярних широтах він при низькій температурі розчиняє велику масу СО2. А в екваторіальних широтах, де температура води близько 20˚С, океан віддає в атмосферу СО2. Підвищення концентрації вуглекислого газу стимулює збільшення реакції фотосинтезу, це позначається на кількості зелених рослин в екваторіальній зоні. |