

P – элементы **IV** группы

C **Si** **Ge** **Sn** **Pb**

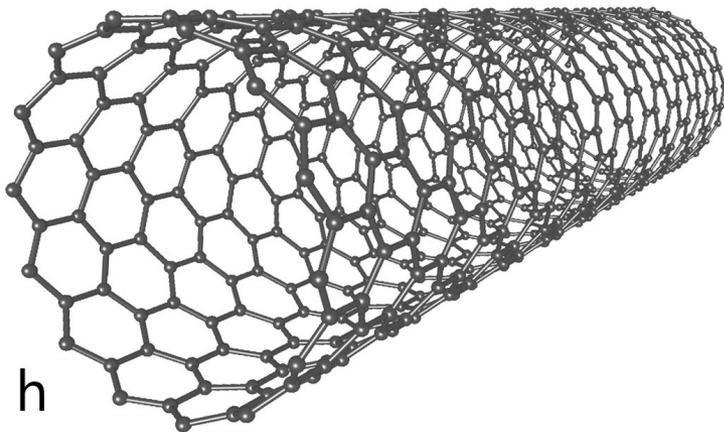
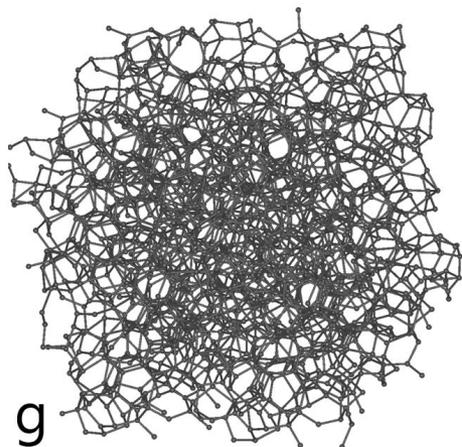
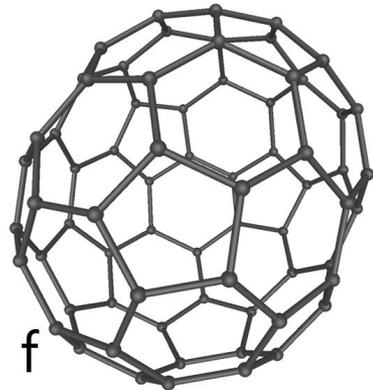
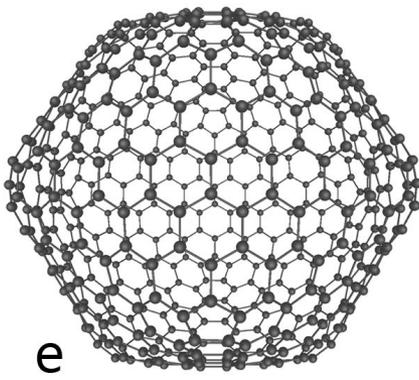
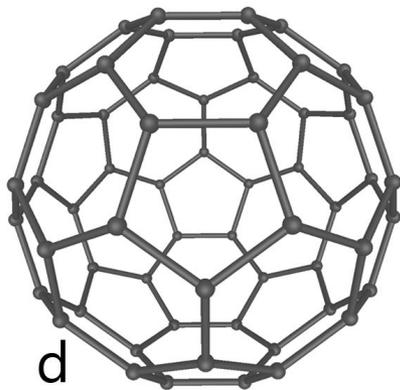
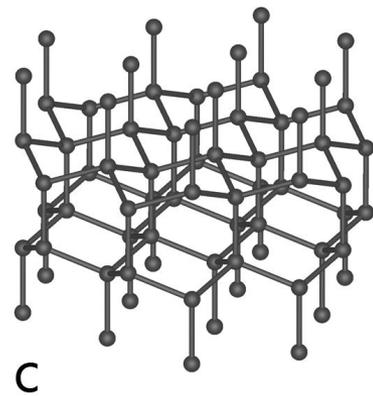
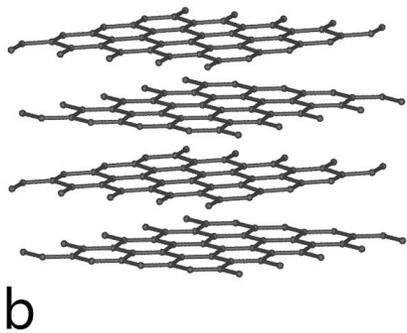
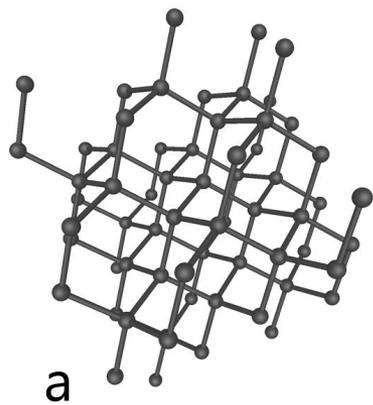
Аллотропные состояния углерода

Графит

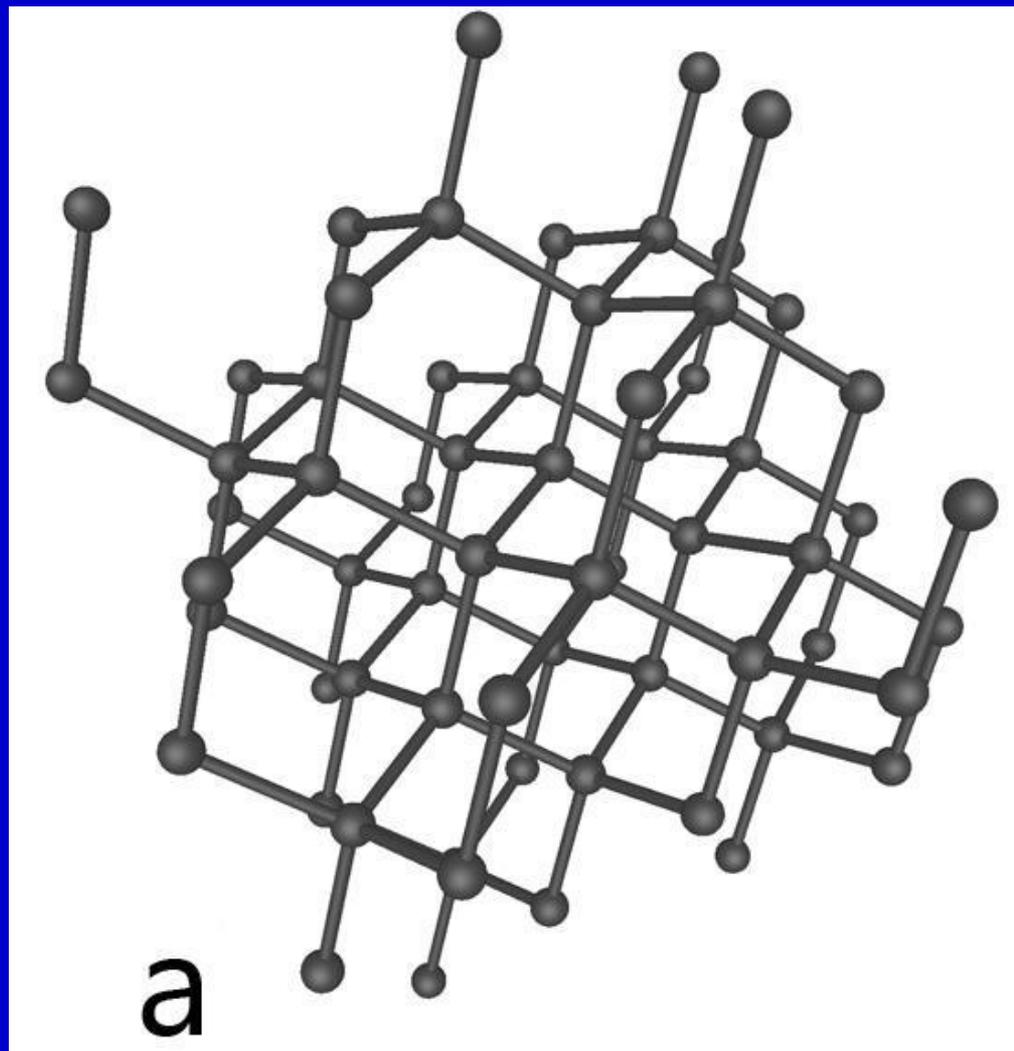
Алмаз

Фуллерены

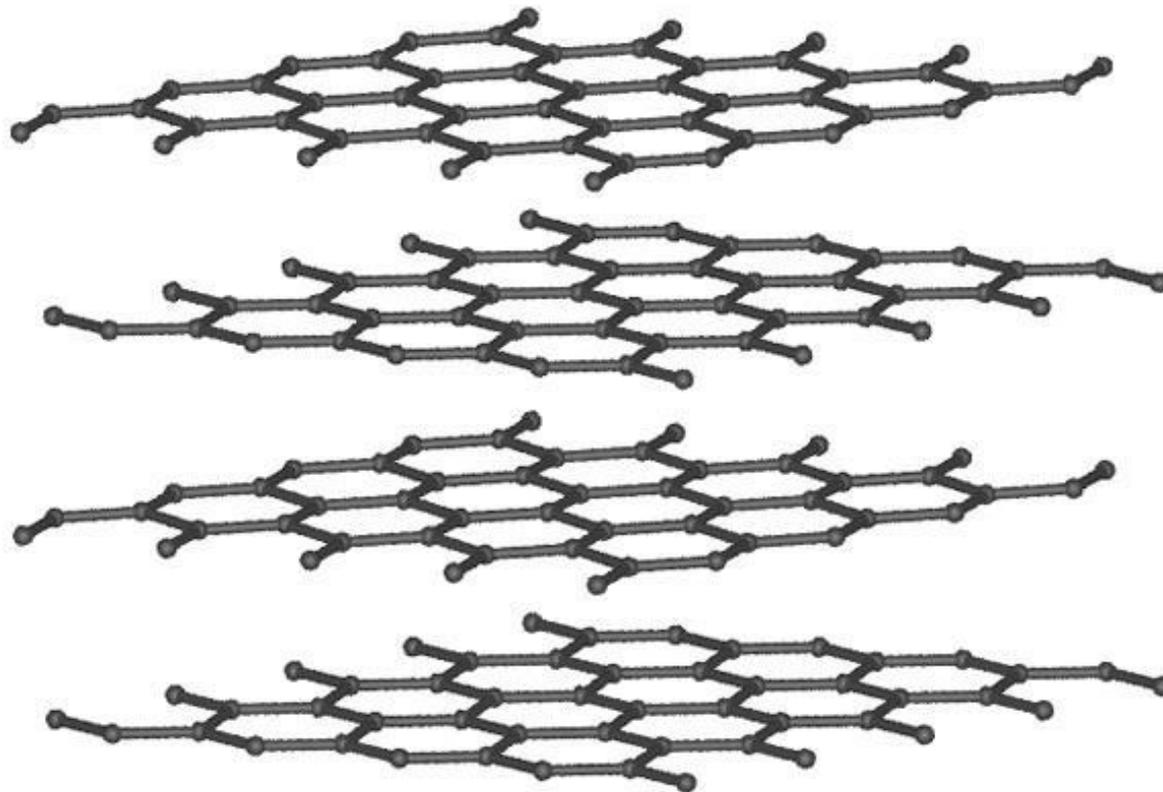
Сажа (аморфные формы)



А л м а з

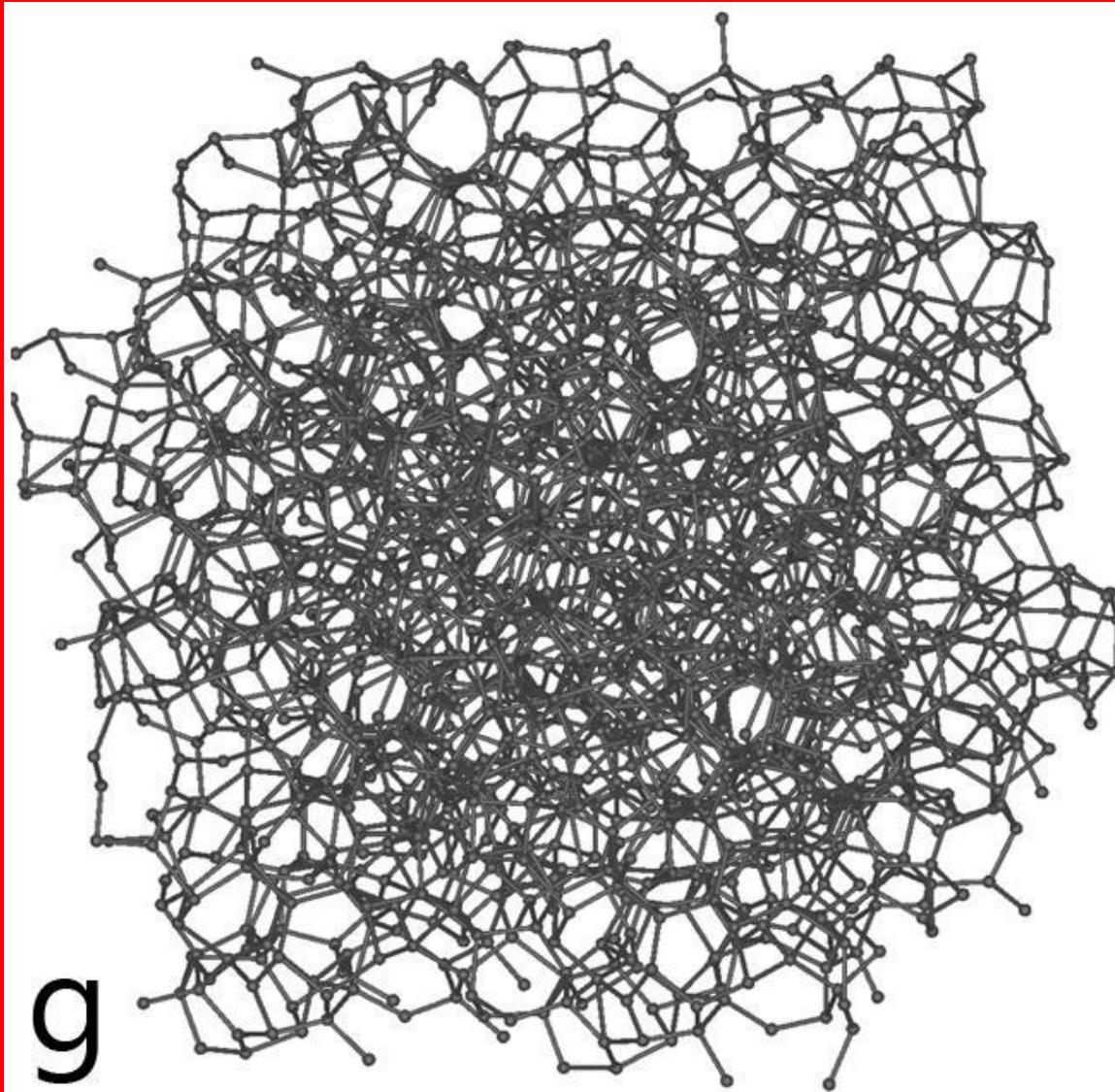


графит

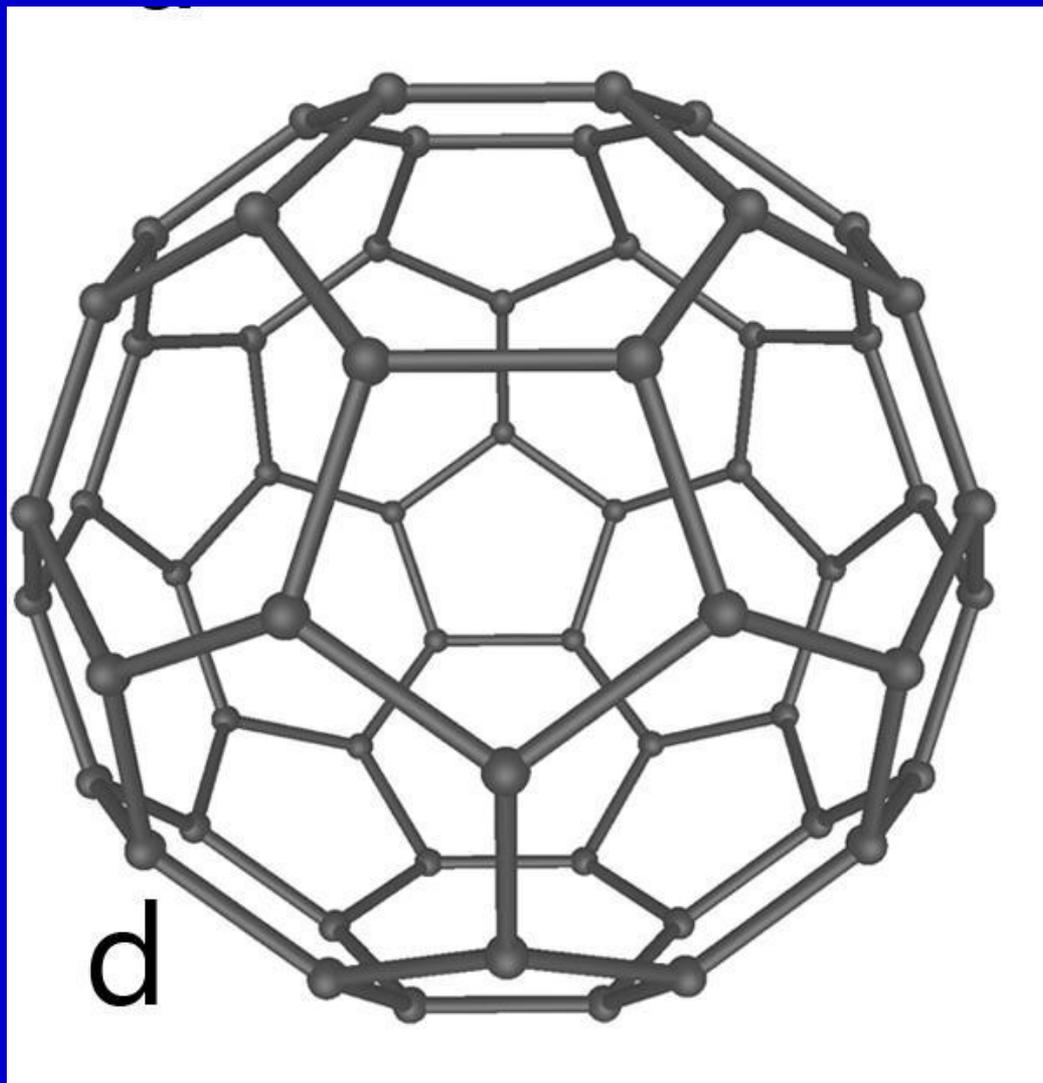


b

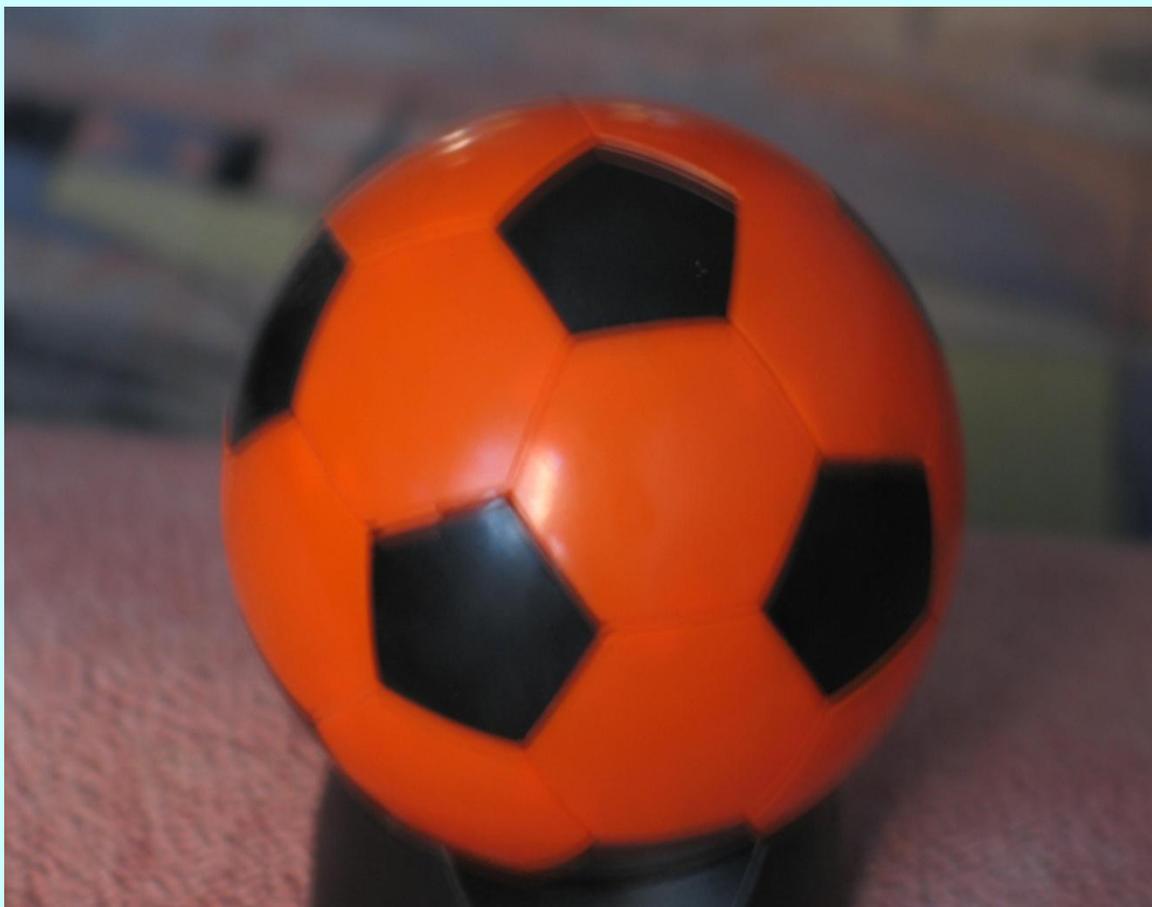
Аморфный углерод



Фуллерен C_{60}

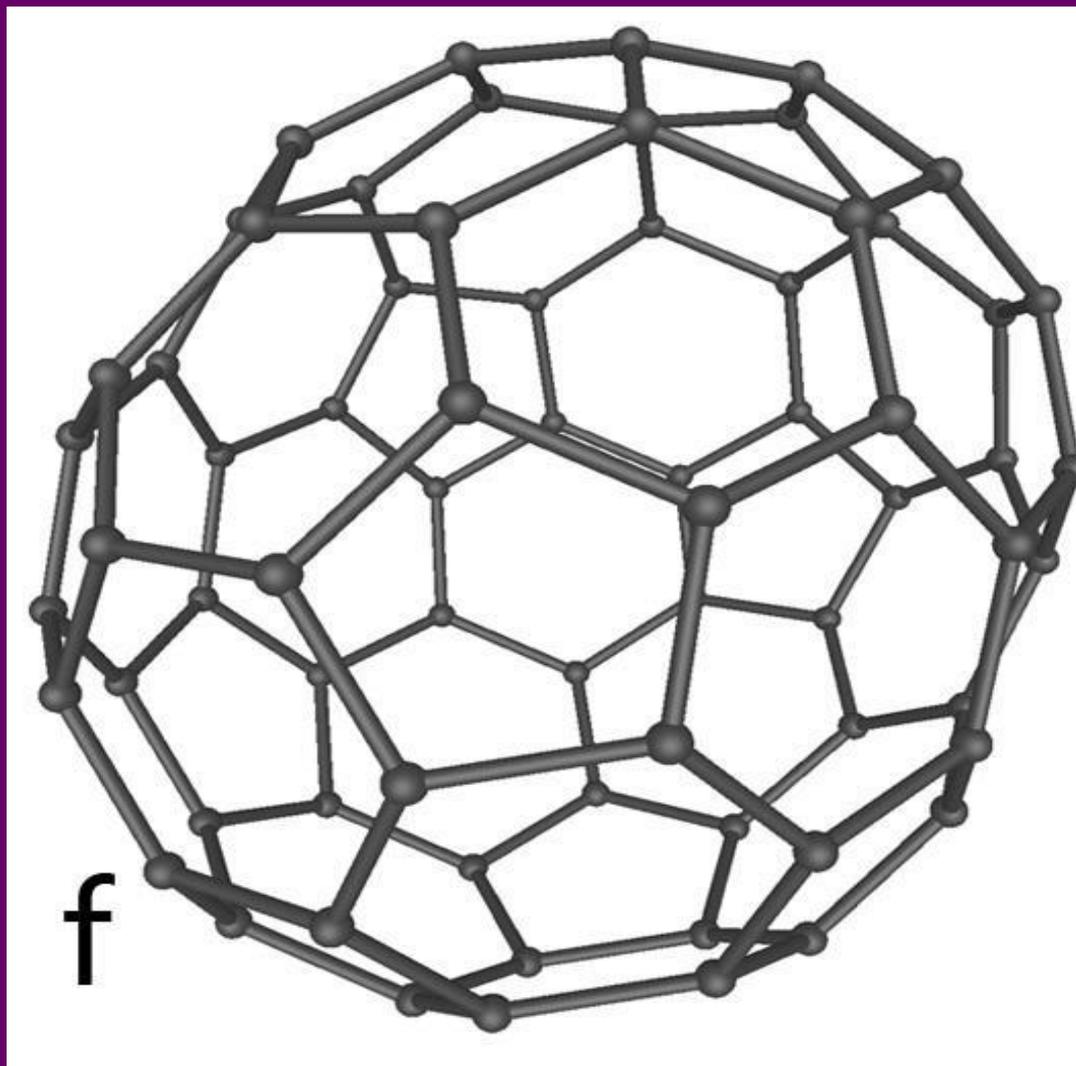


Аллотропные формы углерода

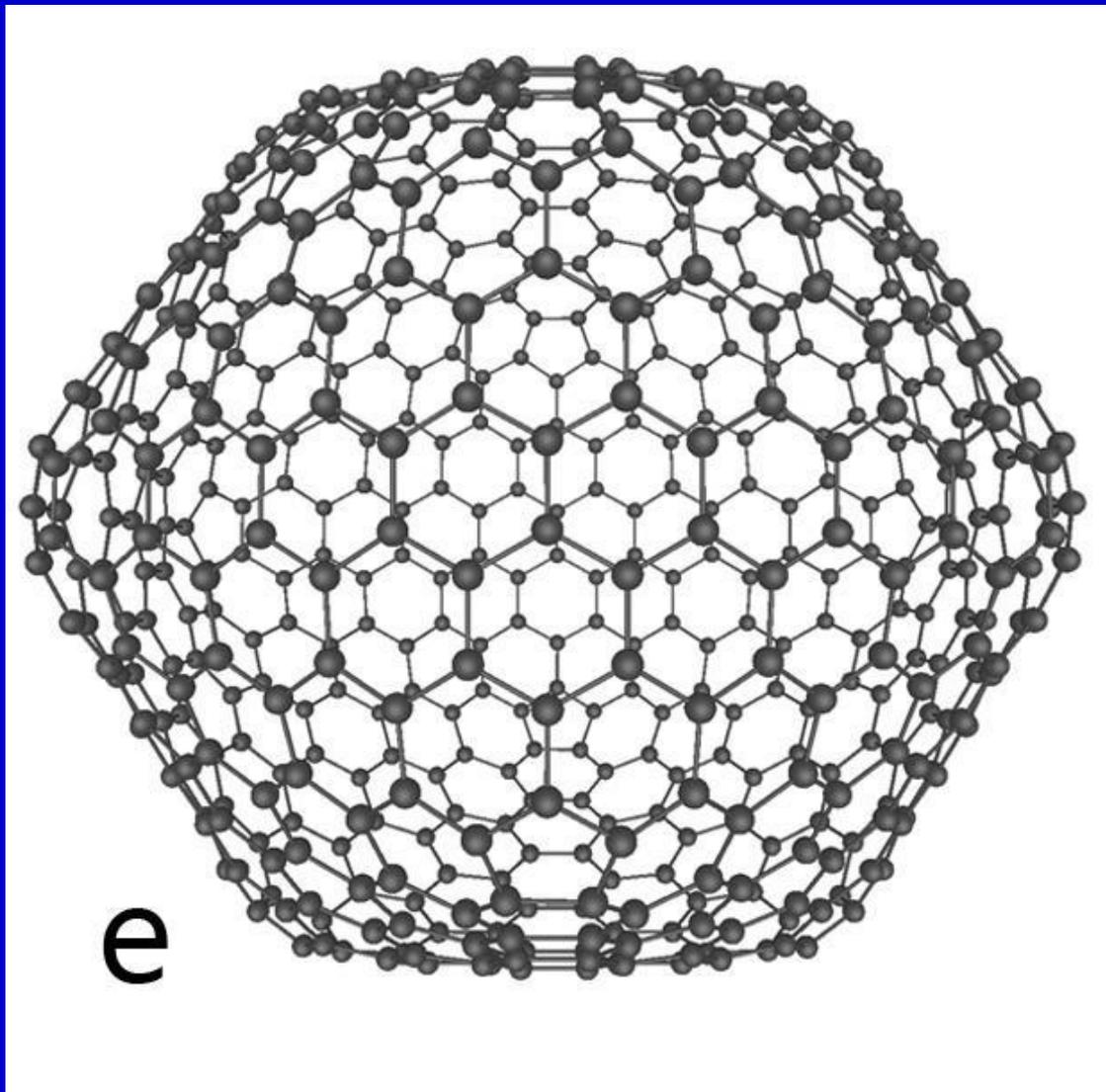


Фуллерен C_{60}

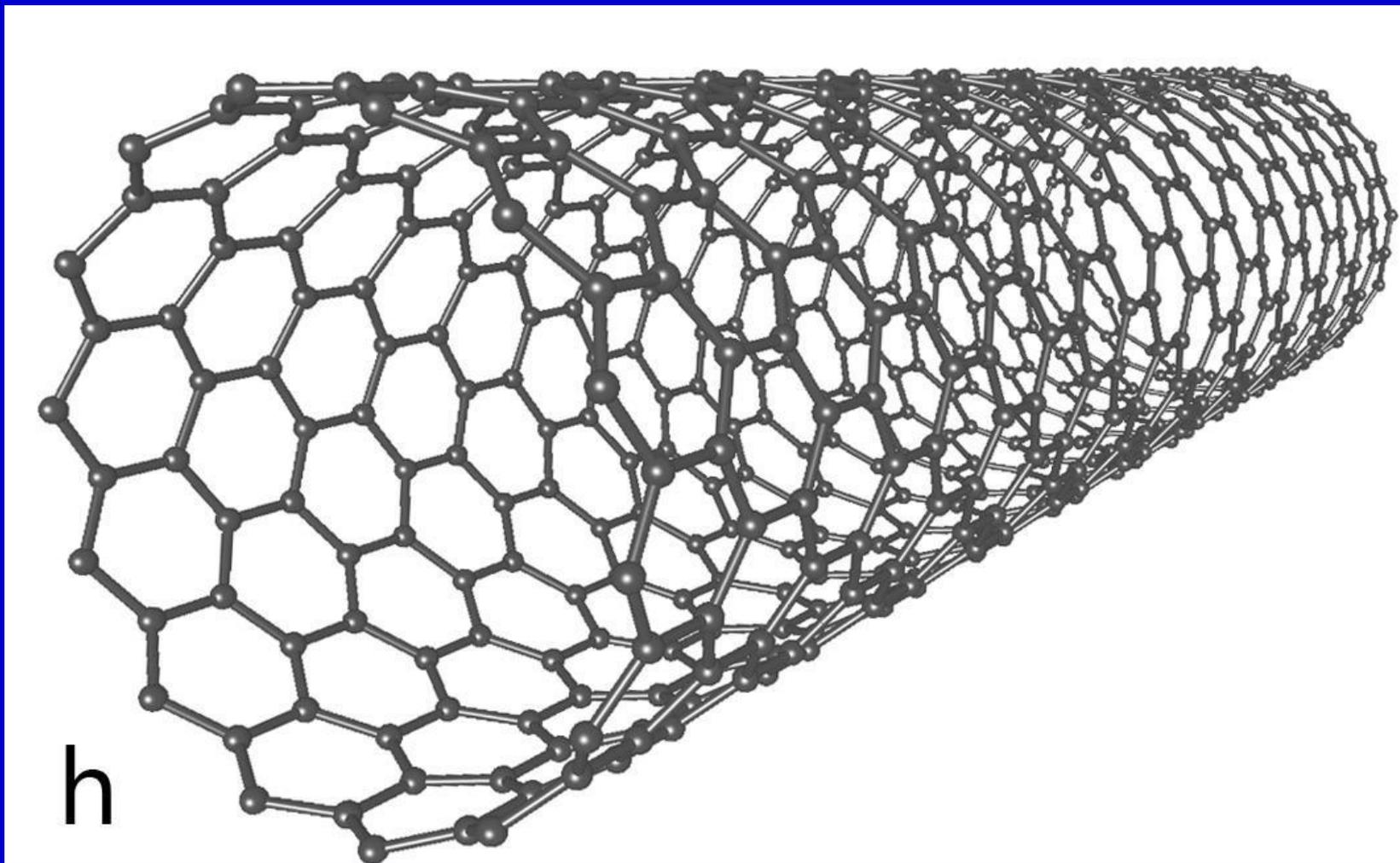
Фуллерен C_{70}



Фуллерен C₅₄₀



Углеродная нанотрубка



Электронные конфигурации, основные степени окисления



C

Si

Ge

Sn

Pb

-4 **+2** **+4**

-4 **+2** **+4**

+2 **+4**

+2 **+4**

+2 **+4**

Общая тенденция для p – элементов :

Устойчивость соединений с высшими степенями окисления уменьшается сверху вниз по группе

Обзор свойств **p** – элементов **IV** группы

Реакционная способность элементов **возрастает**
сверху вниз по группе

Все элементы (**кроме C**)
реагируют со щелочами

C и **Si** образуют соединения с
ковалентным характером связи

Обзор свойств **p**-элементов **IV** группы

Sn, Pb – соединения с вкладом

ионного характера связи

C обладает наибольшей способностью

к образованию связей **C – C** :

$$E^{\text{св.}}_{\text{C - C}} = \mathbf{348} \text{ кДж/м}$$

$$E^{\text{св.}}_{\text{Si - Si}} = \mathbf{226} \text{ кДж/м}$$

Устойчивость соединений со связями



Соединения со связями **C - C**
более устойчивые, чем со связями **Si - Si**

Факторы, определяющие различие в свойствах :

$$E^{CB}_{C-C} = 348 \text{ кДж/м}$$

$$E^{CB}_{Si-Si} = 226 \text{ кДж/м}$$

$$E^{CB}_{C-O} = 360 \text{ кДж/м}$$

$$E^{CB}_{Si-O} = 464 \text{ кДж/м}$$

Следствие :

Соединения со связями **Si - Si** легко превращаются в соединения **Si - O** с большим выделением теплоты

Гибридизация орбиталей атомов углерода

Тип гибридизации зависит

от кратности связи $C - C$:

Одинарные $C - C$ ковалентные связи –

- sp^3 гибридные орбитали

(тетраэдрическая структура)

Гибридизация орбиталей атомов углерода

Двойные $C = C$ связи – sp^2 гибридные орбитали
(плоский треугольник)

Трёх кратные $C \equiv C$ связи – sp гибридные орбитали
(линейная ориентация)

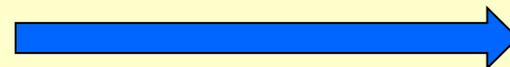
Оксиды p - элементов **IV** группы

Моноксиды :



амфотерные

Устойчивость увеличивается :



Диоксиды :

Устойчивость увеличивается:



кислотные

амфотерные

Оксиды p - элементов **IV** группы

Смешанные оксиды :



Гидриды p - элементов **IV** группы

Углеводороды : $C_n H_{2n+2}$

Кремневодороды : $Si_n H_{2n+2}$

Простейшие гидриды :



метан

силан

герман

станнан

плюмбан

Устойчивость уменьшается:



Монооксид углерода **CO**

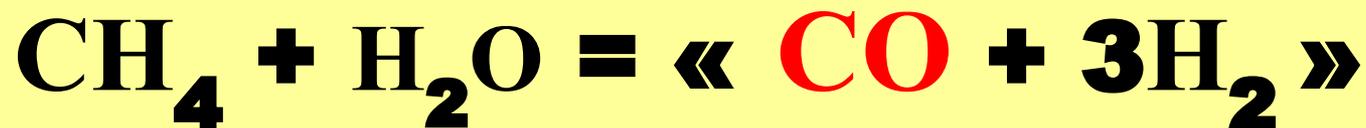
Способы получения :



Равновесие устанавливается быстро
при повышенных температурах ! ! !

Монооксид углерода **CO**

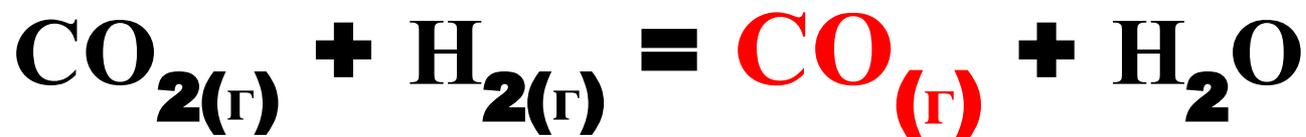
Конверсия природного газа :



« синтез - газ »

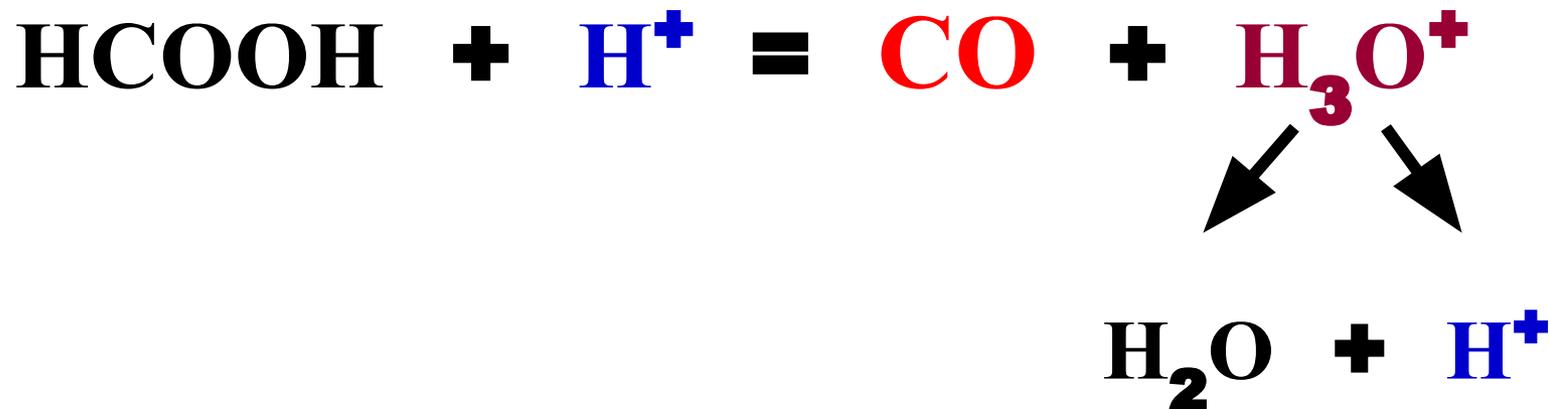


Монооксид углерода CO



Лабораторный способ :

каталитическое разложение муравьиной
кислоты :



Свойства монооксида **CO**

CO - несолеобразующий оксид



HCOONa – соль муравьиной кислоты **HCOOH**

Муравьиная кислота каталитически разлагается :



Свойства монооксида **CO**

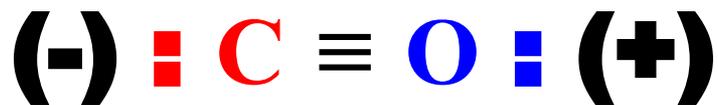
В молекуле **C = O** трехкратная связь

$$E_{\text{св.}} = 265 \text{ ккал / моль}$$

CO сильный восстановитель :



Свойства **CO** в качестве **лиганда**



CO – слабый σ - донор

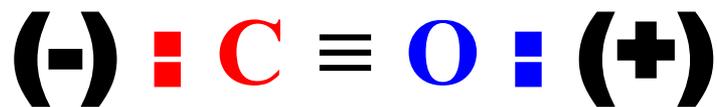
(за счет пары электронов у атома C)

и сильный π - акцептор

π - электроны **M** в связи **M - CO** поступают на

π^* - разрыхляющие орбитали лиганда **CO**

Свойства **CO** в качестве **лиганда**



В результате связь в $\text{C}\equiv\text{O}$ ослабляется, что проявляется снижением колебательных частот $\nu(\text{CO})$

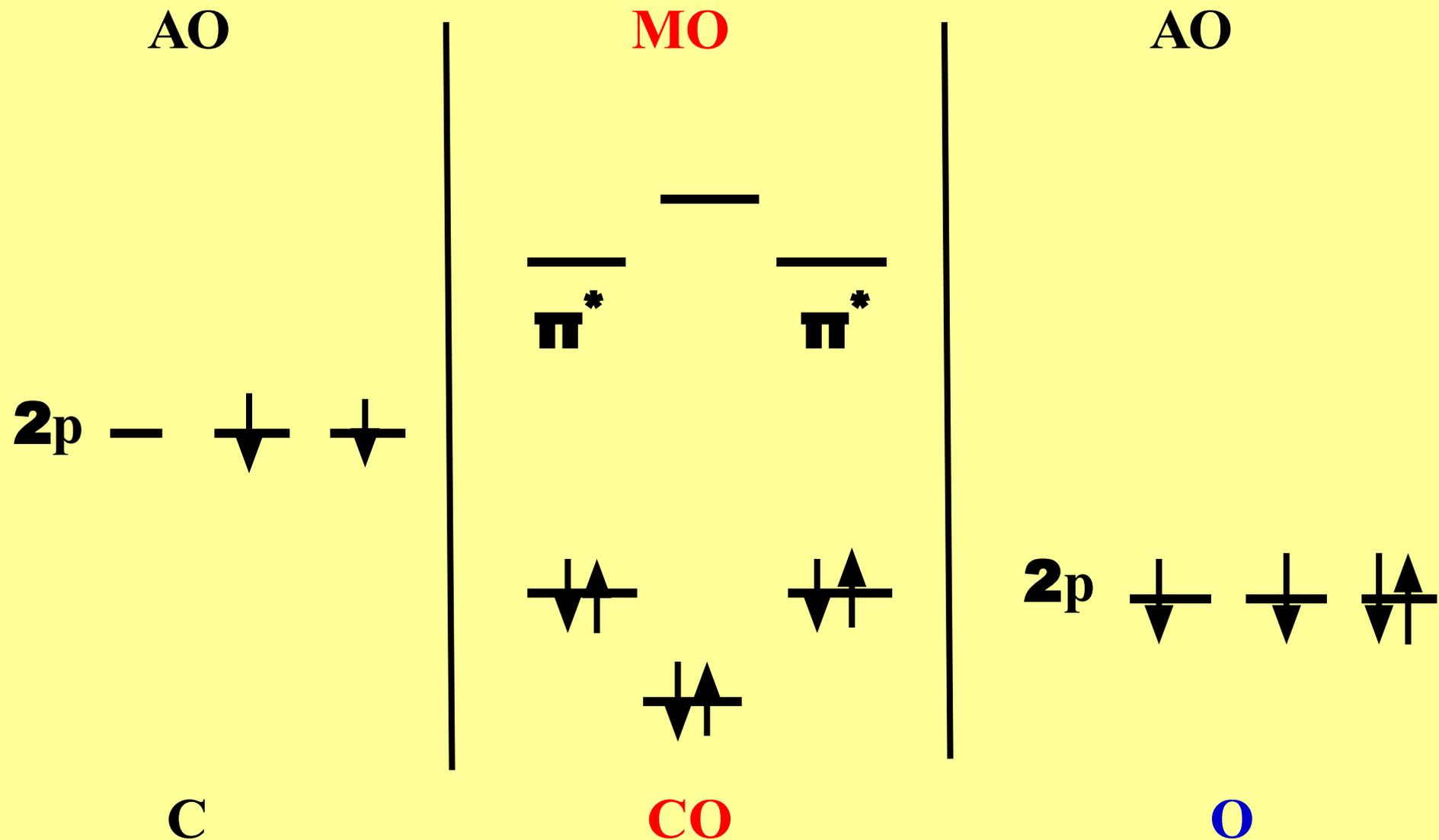
в ИК спектрах

от **2300 cm^{-1}** , для свободной молекулы CO,

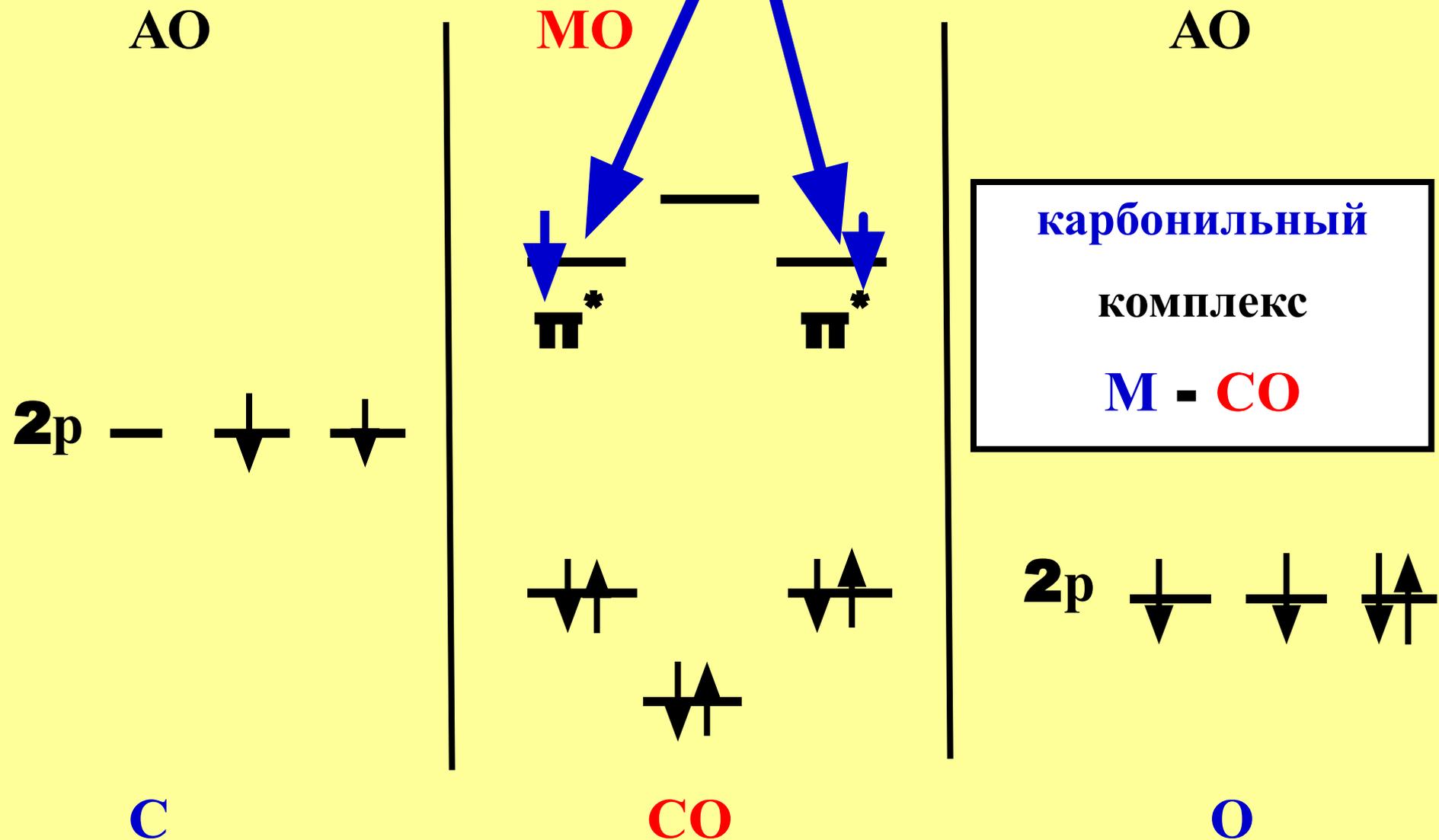
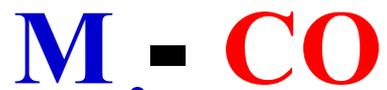
до **1800 - 2000 cm^{-1}** ,

в спектрах карбонильных комплексов

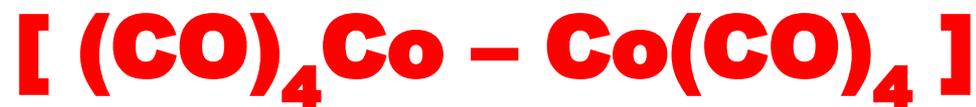
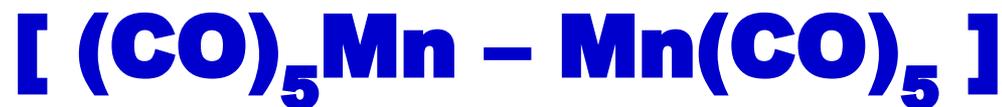
СВЯЗЬ **3-х кратная**, $E_{\text{св.}} = 256$ кДж/м, $\nu(\text{C}\equiv\text{O}) = 2300$ см⁻¹



$$\nu(\text{C}\equiv\text{O}) = 2000 \text{ cm}^{-1}$$



Примеры карбонильных комплексов



Диоксид углерода CO_2

Структура **линейная** [**O = C = O**]
(**sp** - гибрид.)

CO_2 - неполярная молекула,
плохо растворяется в H_2O :

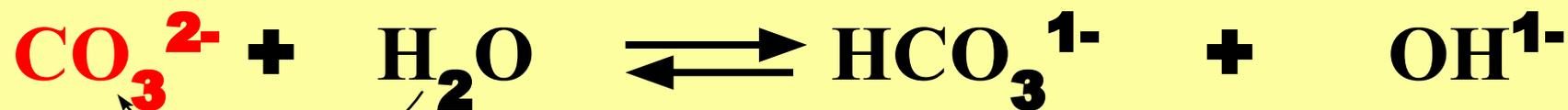


H_2CO_3 - угольная кислота :

$$K_1 = 10^{-7} \quad K_2 = 10^{-11}$$

Основные свойства CO_3^{2-} - иона

0.1М р-р Na_2CO_3 pH = ?



основание ————— сопряж. к-та ($K_2 = 10^{-11}$)

$$K_b = K_w / K_2 = 10^{-14} / 10^{-11} = 10^{-3}$$

$$[\text{OH}^{1-}] = \sqrt{K_b C} = \sqrt{10^{-3} 10^{-1}} = 10^{-2} \text{ M/l}$$

$$\text{pH} = 12$$

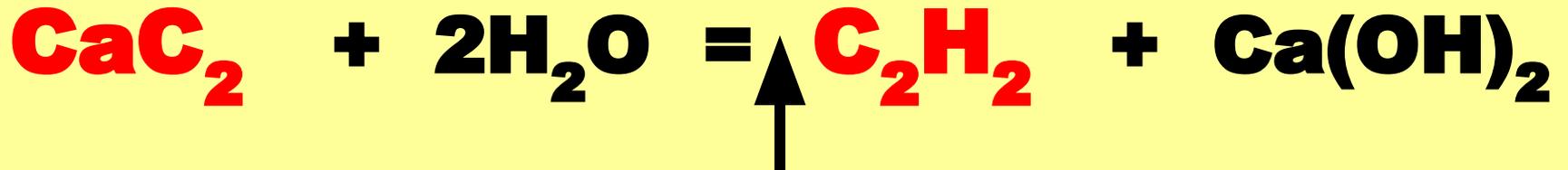
Карбиды

Солеобразные карбиды ■

ацетилениды ■

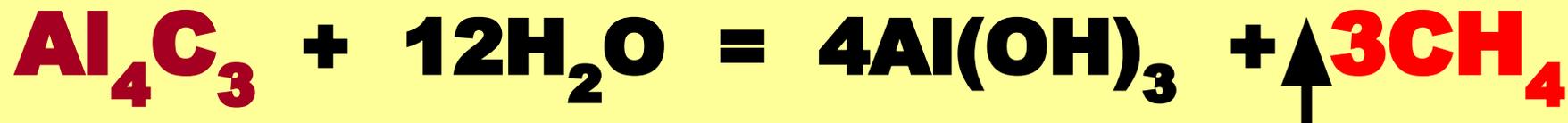
M_2C_2 – (M - щелочной металл)

MC_2 – (M - щелочноземельный металл)



Карбиды

Метаниды :



Карбиды

Ковалентные гидриды ■

SiC

B₄C

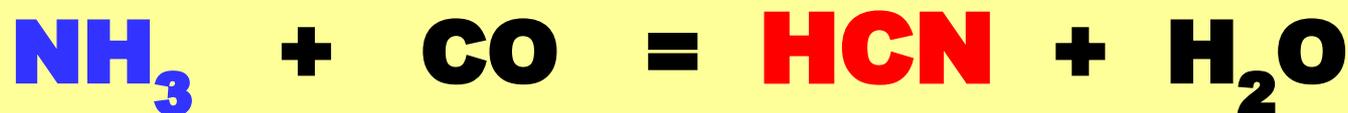
и другие

Эти соединения обладают высокой твердостью и

тугоплавкостью

Циановодородная кислота **HCN** $K_a = 10^{-9}$

Получение **HCN** :

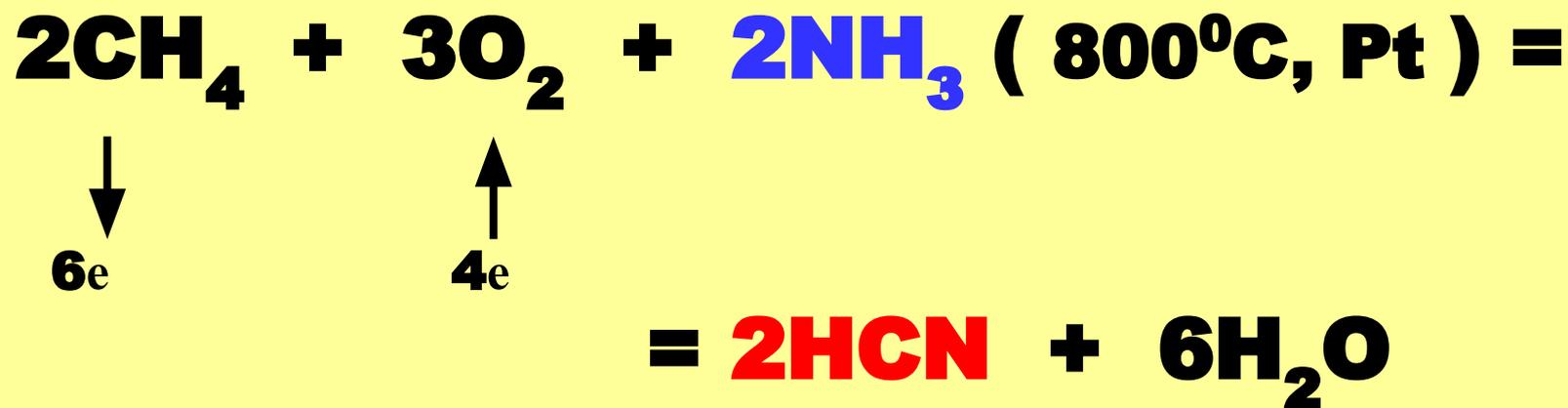


↓
6e

↑
1e

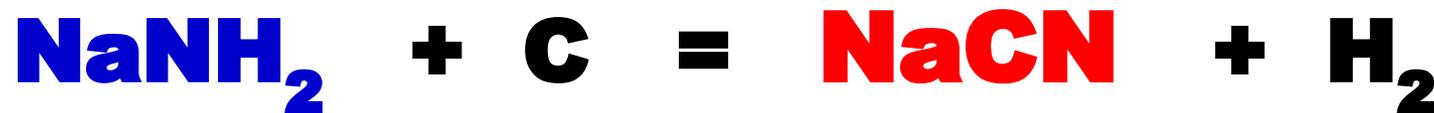
Циановодородная кислота **HCN** $K_a = 10^{-9}$

Получение **HCN** :



Циановодородная кислота **H₂CN** $K_a = 10^{-9}$

Получение солей :

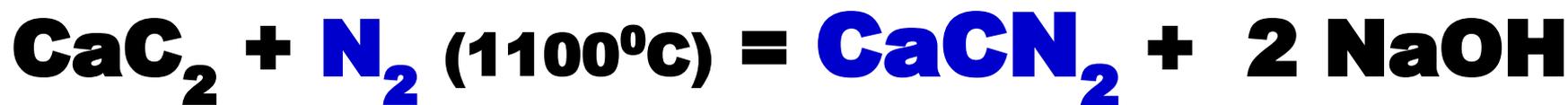


↑
1e

↓
2e

Циановодородная кислота **HCN** $K_a = 10^{-9}$

Получение солей :



↓
6e

↑
6e



↑
2e

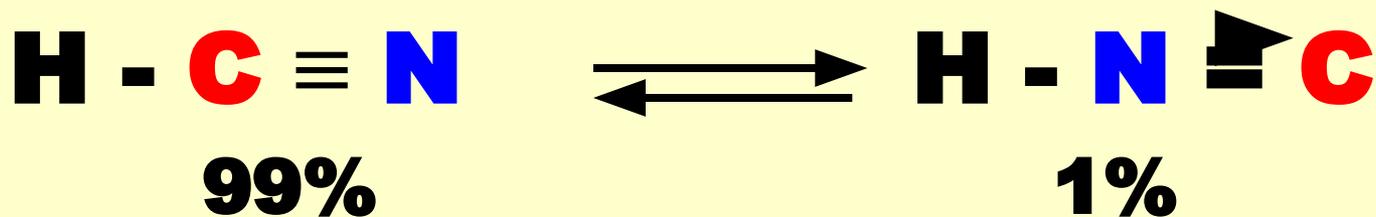
↓
2e

Свойства

HCN

$K_a = 10^{-9}$

Таутомерное равновесие



циановодородная

изоциановодородная к-та

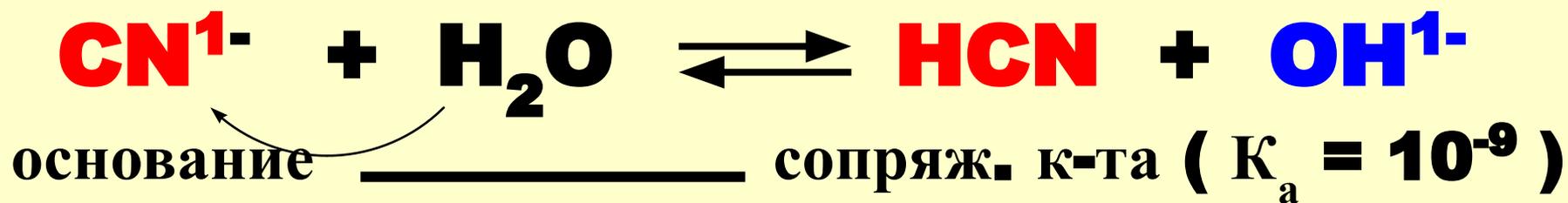
Изоформа с 3 - х ковалентным атомом С

обладает высокотоксичными свойствами,

вызывает удушье, паралич дыхания

Свойства CN^{1-} - иона как основания

0.1M раствор KCN pH = ?

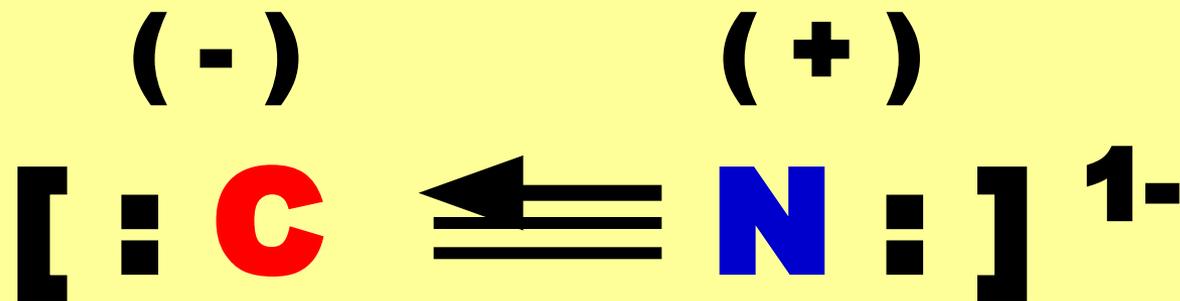


$$K_b = K_w / K_a = 10^{-14} / 10^{-9} = 10^{-5}$$

$$[\text{OH}^{1-}] = \sqrt{K_b C} = \sqrt{10^{-5} 10^{-1}} = 10^{-3} \text{ m / l}$$

Ответ : pH = 11

Цианид - ион в качестве лиганда

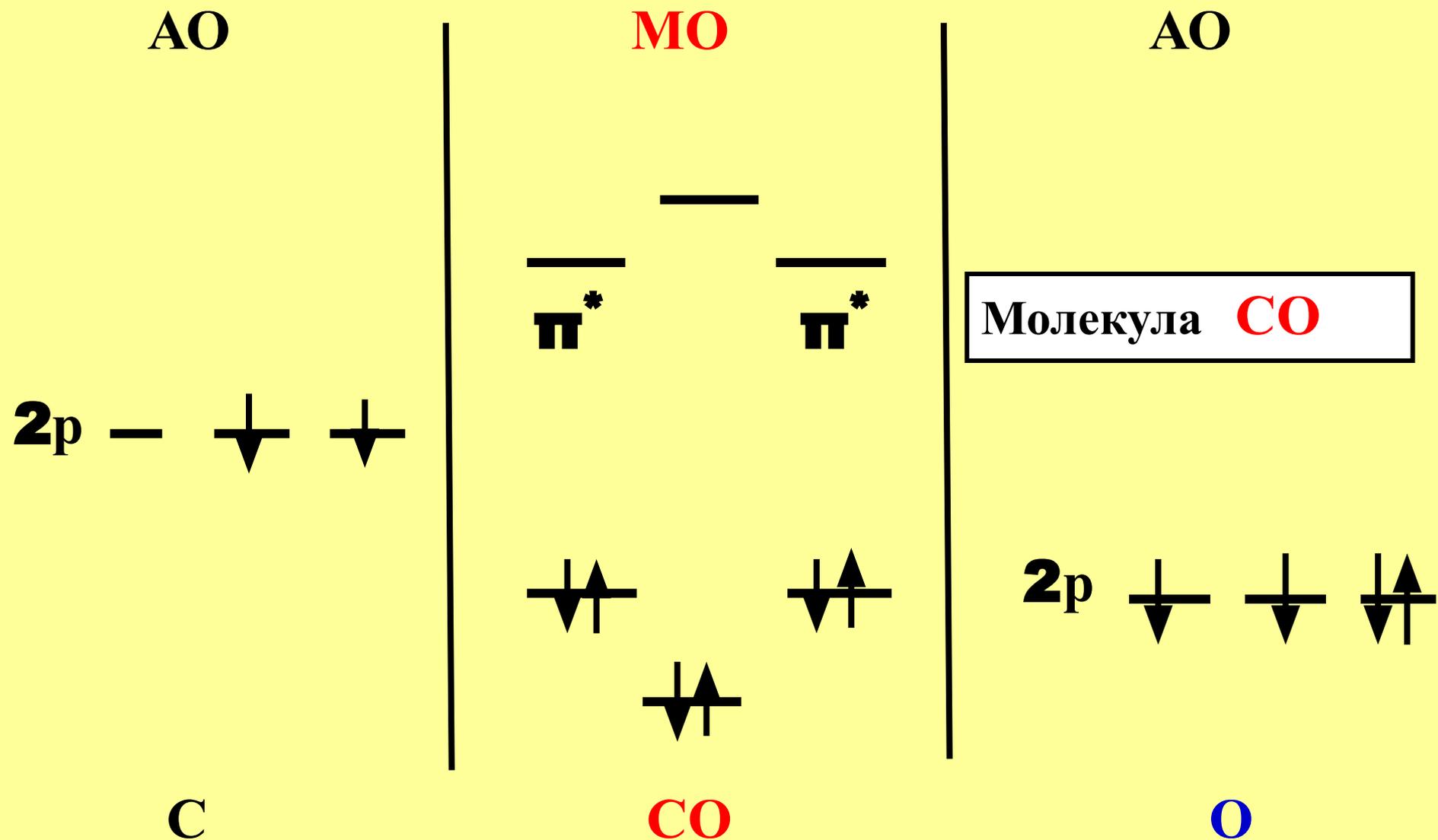


CN^{-1} - ион **слабый σ – донор**

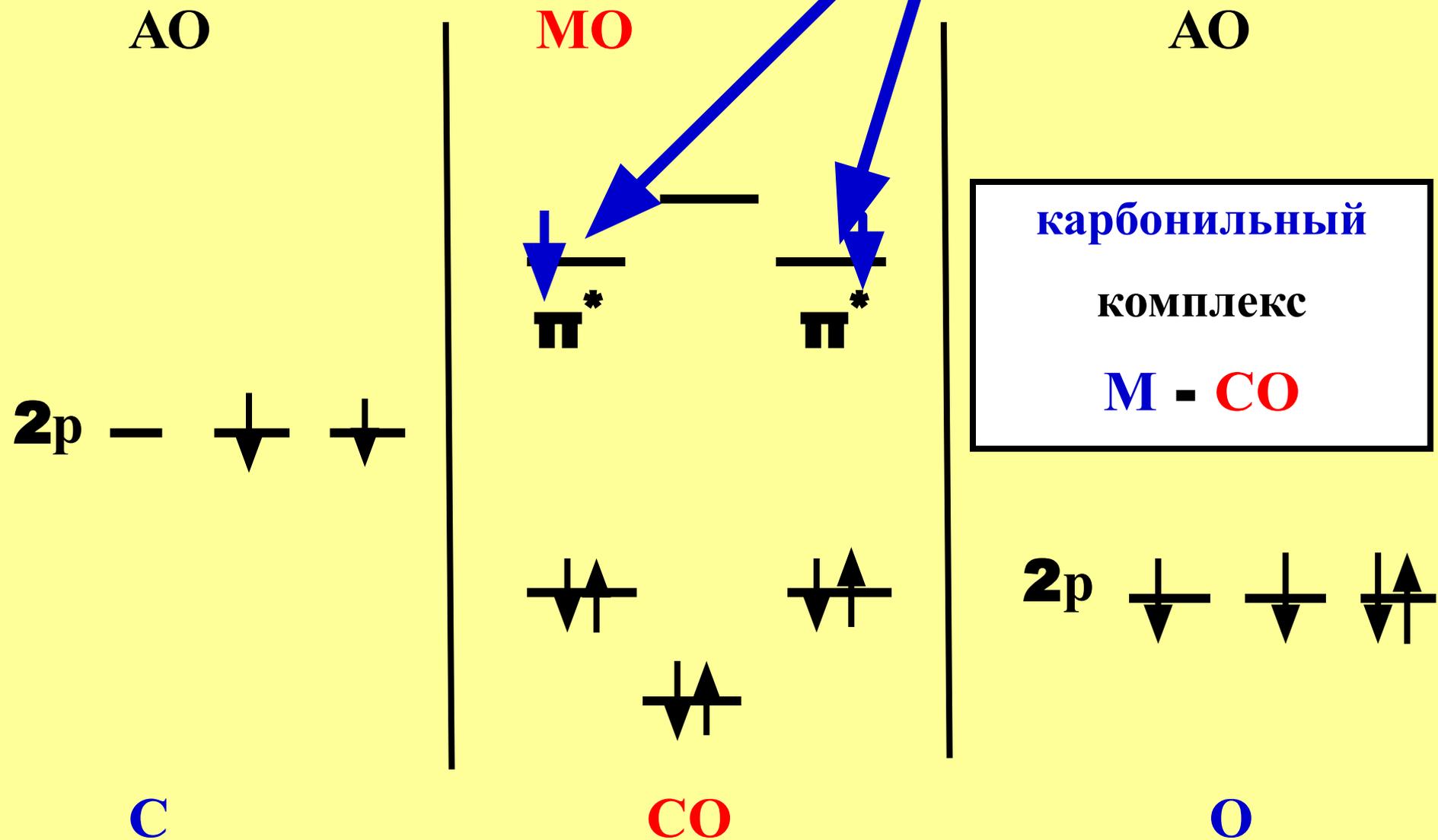
и сильный π – акцептор

Схож по свойствам с лигандом $\text{C} \equiv \text{O}$

СВЯЗЬ **3 - х кратная**, $E_{\text{св.}} = 256 \text{ кДж/м}$, $\nu(\text{C}\equiv\text{O}) = 2300 \text{ см}^{-1}$

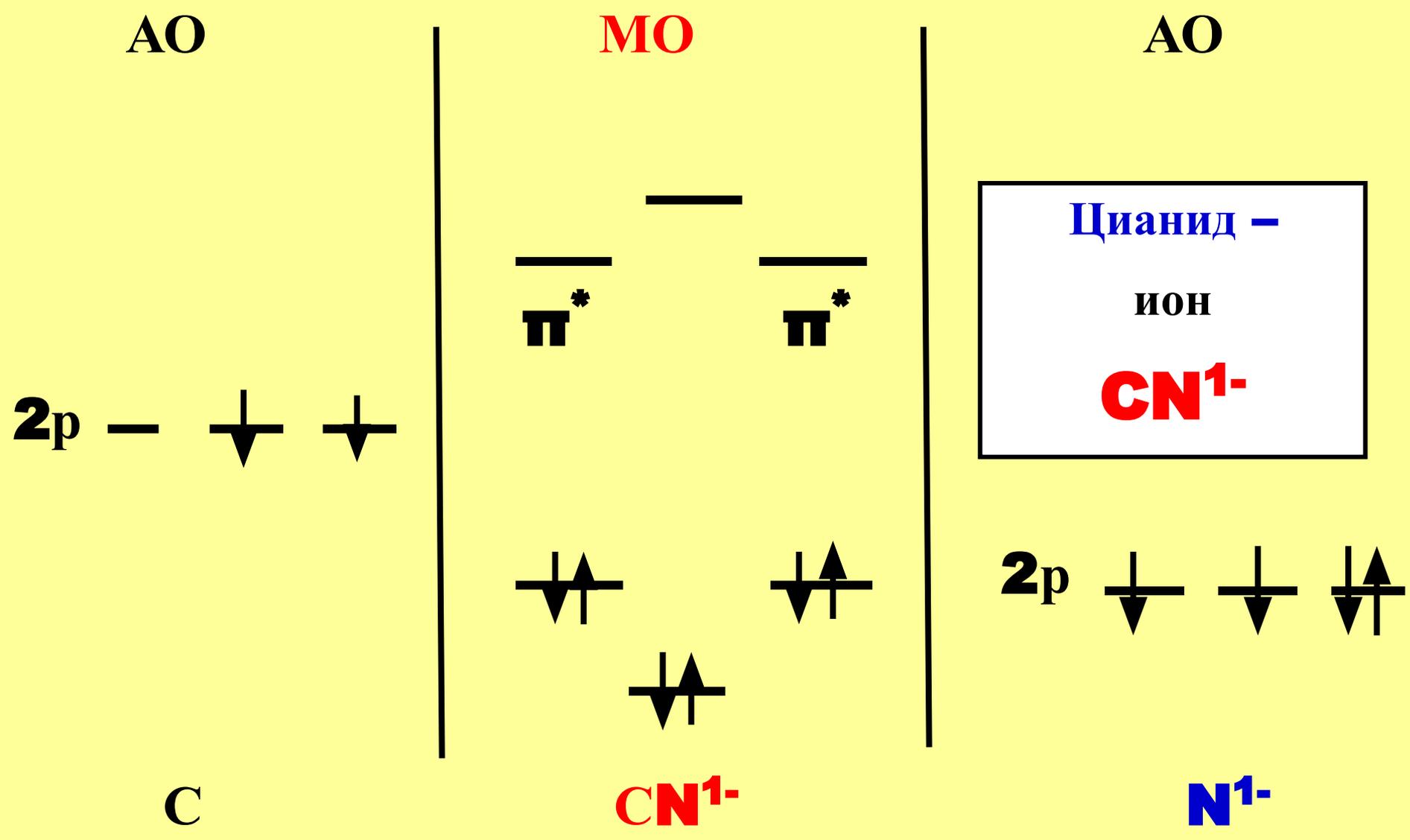


$$\nu(\text{C} \equiv \text{O}) = 2000 \text{ cm}^{-1}$$



Цианид – ион **CN¹⁻**

$\nu(\text{C} \equiv \text{N}) = 2250 \text{ cm}^{-1}$



$$\nu(\text{C} \equiv \text{N}) = 2050 \text{ cm}^{-1}$$

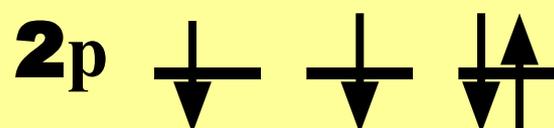
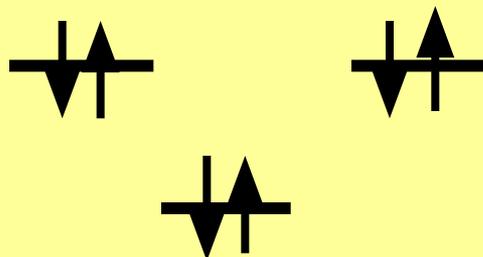
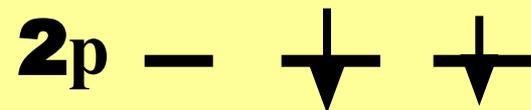


AO

MO

AO

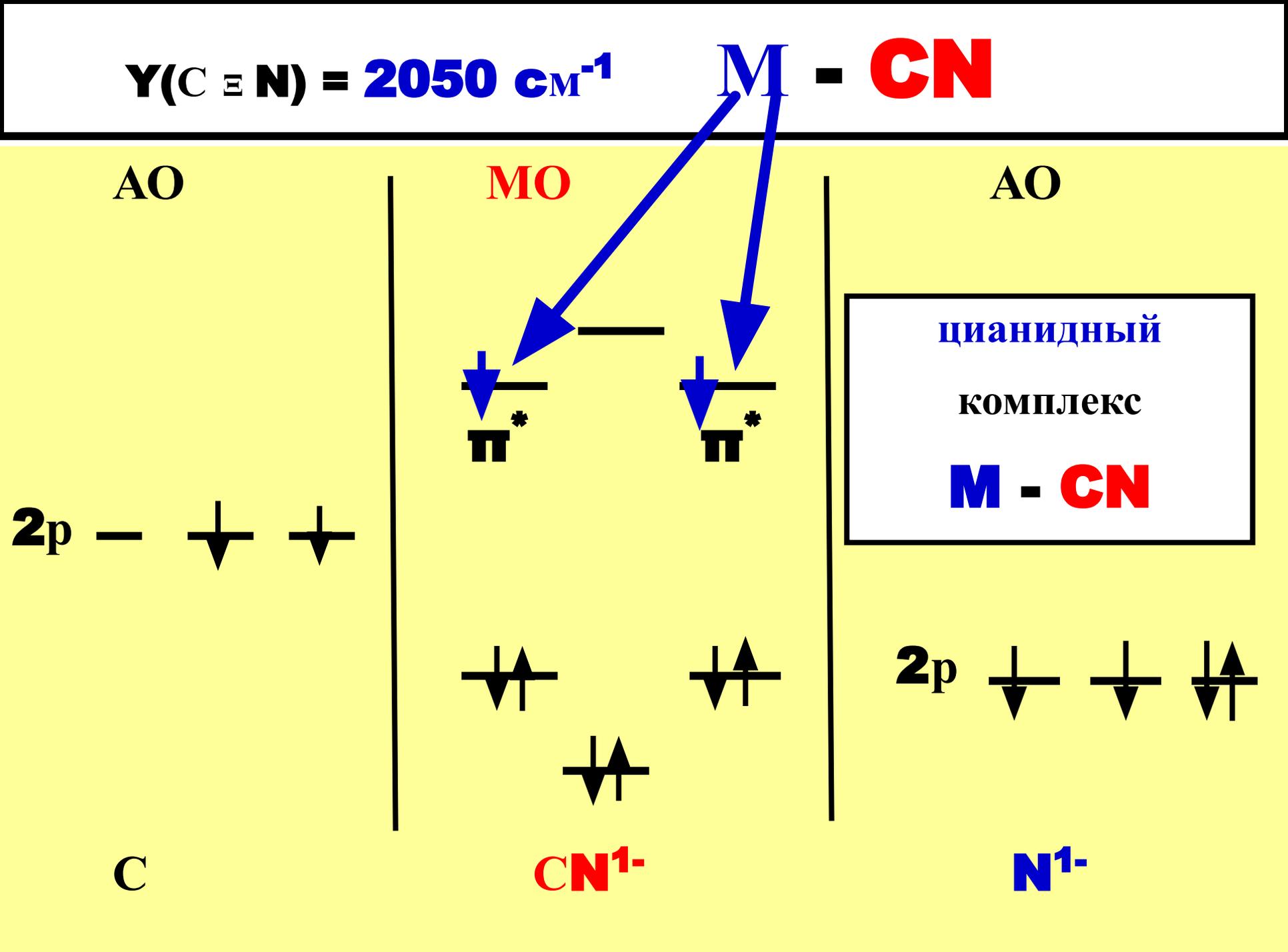
цианидный
комплекс



C

CN¹⁻

N¹⁻



Примеры цианидных КОМПЛЕКСОВ



$$\beta_3 = 10^{21}$$



$$\beta_2 = 10^{38}$$



$$\beta_4 = 10^{56}$$



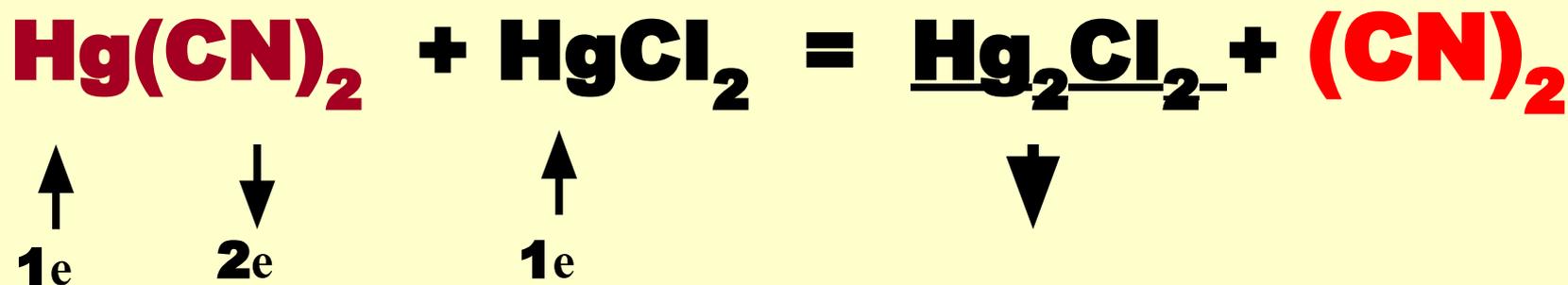
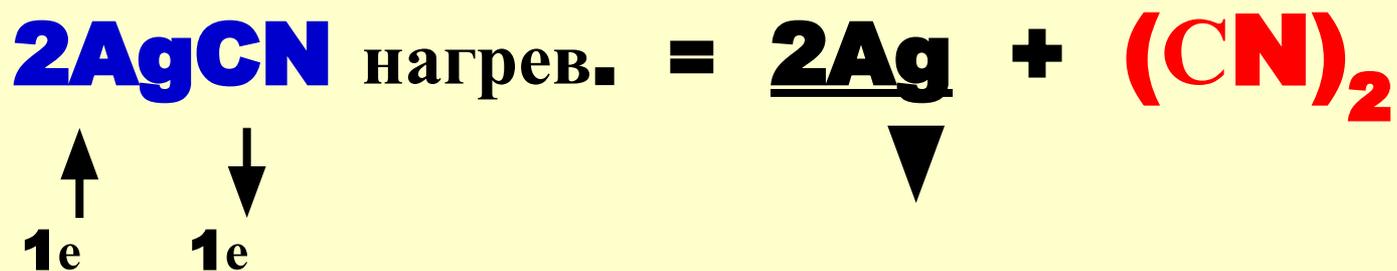
$$\beta_4 = 10^{41}$$



$$\beta_4 = 10^{20}$$

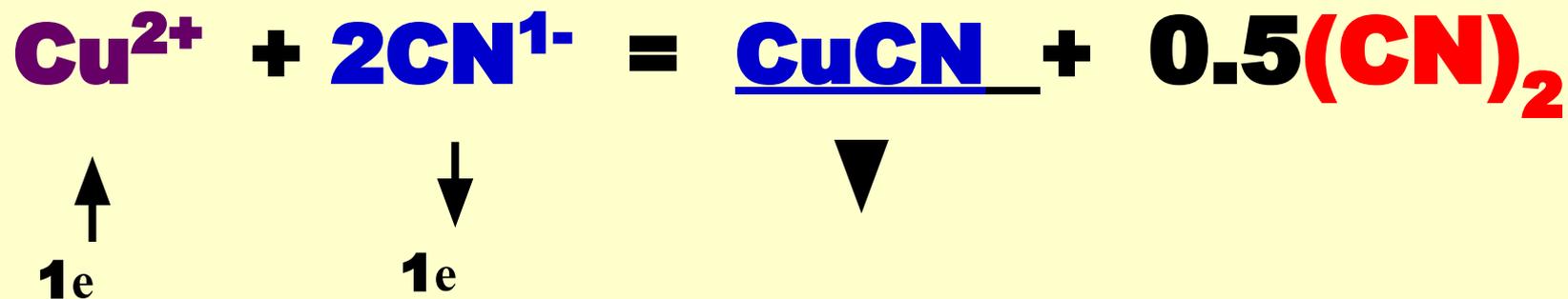
Дициан $(\text{CN})_2$ $[\text{N} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{N}]$

Получение :



Дициан $(\text{CN})_2$ $[\text{N} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{N}]$

Получение :

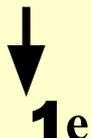
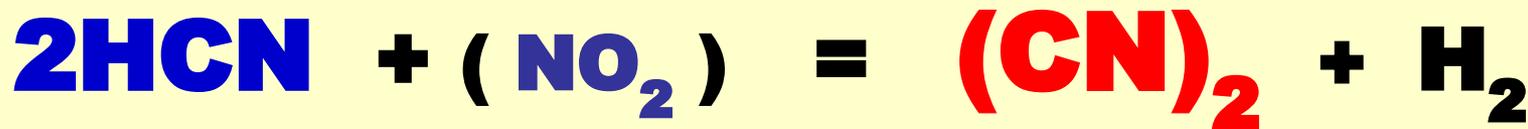




Электродуговой разряд между графитовыми электродами в атмосфере N_2 :



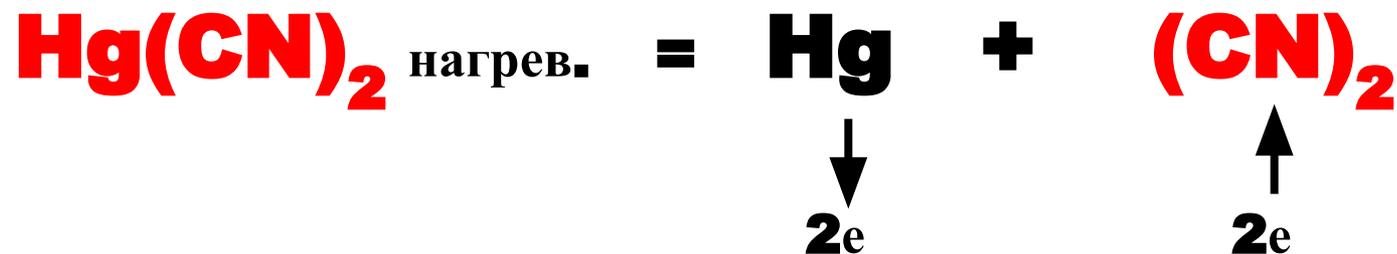
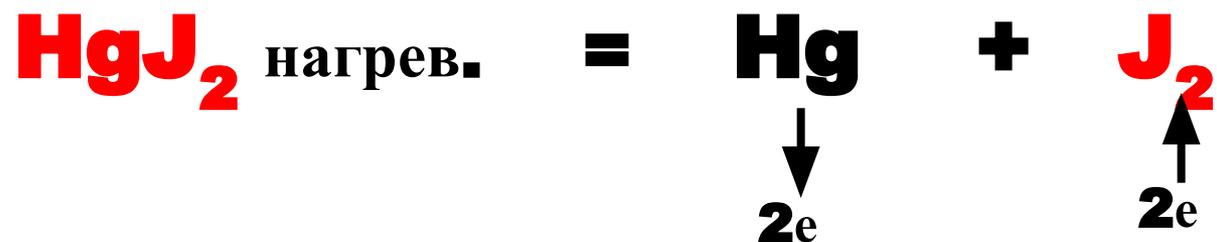
Каталитическое окисление HCN :



каталитатор ▲

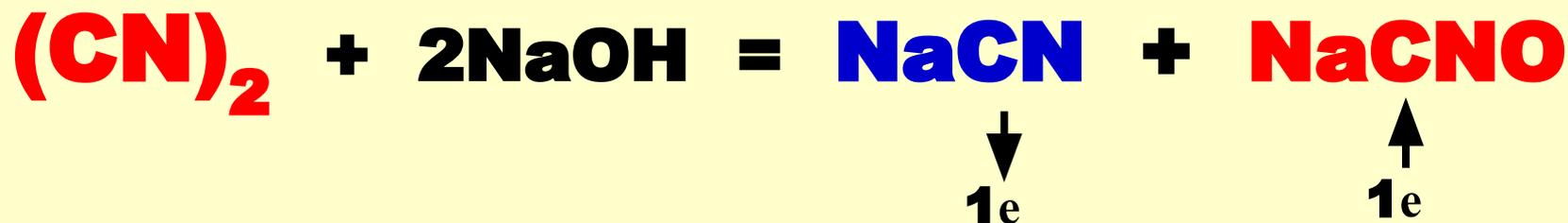
CN¹⁻ - псевдогалогенид - ИОН

Аналогии :

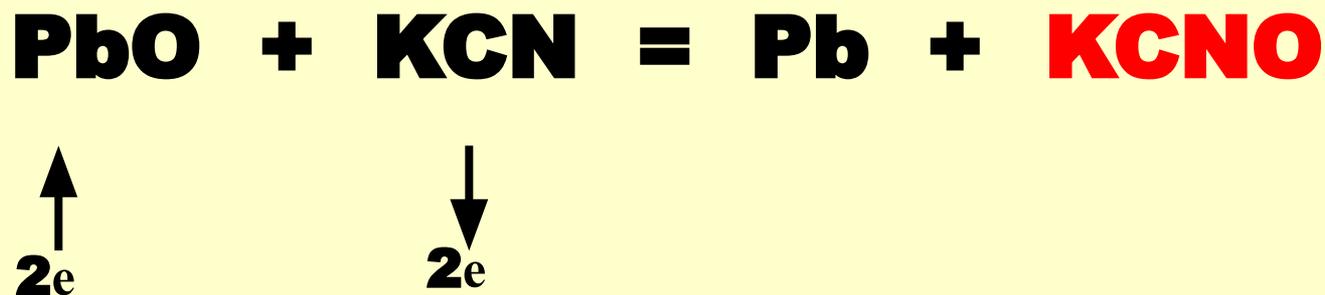


Циановая кислота **HCNO** $K_a = 10^{-4}$

Диспропорционирование :



Ох – Red реакция :



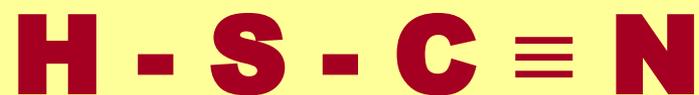
Циановая кислота **HCNO** $K_a = 10^{-4}$

Три изомерные формы **HCNO** :



Тиоциановая кислота **HCNS** $K_a = 10^{-1}$

изомерные формы :



- тиоциановая



- изотиоциановая

Тиоциановая кислота **HCNS** $K_a = 10^{-1}$

Получение :



Тиоциановая кислота **HCNS** $K_a = 10^{-1}$

HCNS хорошо растворяется в воде
и походит по свойствам с галогенводородными
кислотами :

HCl

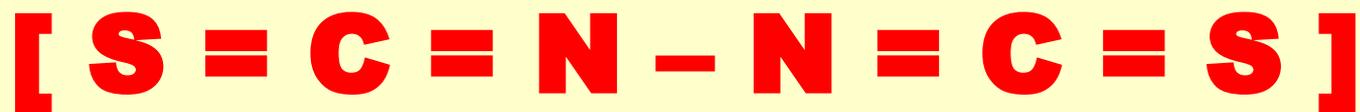
HBr

HJ

Тиоцианат - **SCN¹⁻** - псевдогалогенид - ион

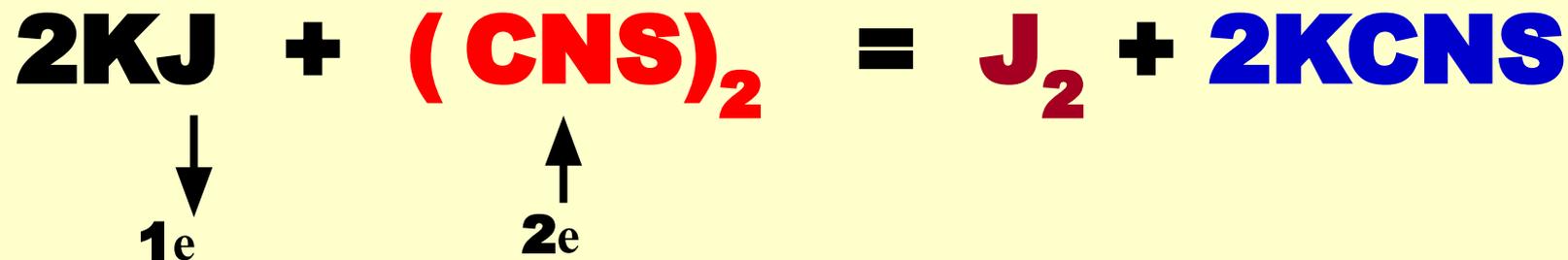
Родан **(CNS)₂**

Существуют **2** таутомерные
формы родана ■



Родан $(\text{CNS})_2$

Родан как окислитель :



$$\mathbf{E^0 = 0.77 \text{ v}}$$