

ELEMENTI 14. SKUPINE

Ugljik, silicij, germanij, kositar i olovo

zajednička elektronska konfiguracija **$ns^2 np^2$**

- dva nesparena p elektrona
- dovođenjem energije moguće raspeliti **s elektrone** i jedan od njih prebaciti u **p orbitalu**
- dobiju se 4 nesparena elektrona koji prave 4 istovrsne sp^3 hibridne orbitale - usmjerene u 4 vrha tetraedra
- zbog ovakve elektronske konfiguracije ni jedan od elemenata 14 skupine ne može praviti dvoatomnu molekulu

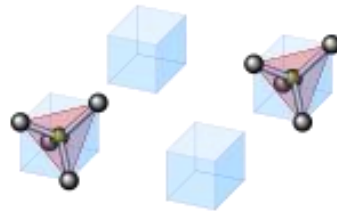
Svojstva elemenata IV B skupine

Simbol elementa	Redni broj	Kovalentni radijus nm	Ionski radijus X^{2+} nm	Energija veze $X-X$ kJ/mol	Talište °C	Vrelište °C
C	6	0,077	—	334	3 500	4 200
Si	14	0,117	—	222	1 420	2 400
Ge	32	0,122	—	178	959	2 700
Sn	50	0,141	0,102	—	232	2 260
Pb	82	0,154	0,132	—	327	1 600

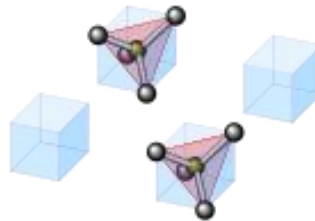
- Kovalentni radijus raste u skupini prema dolje, talište, vrelište i energija veze prema dolje opadaju.
- **C** i **Sn** u prirodi se javljaju u 2 alotropske modifikacije

rešetka	C	Si	Ge	Sn	Pb
dijamantna	+	+	+	+	
grafitna	+				
metalna				+	+

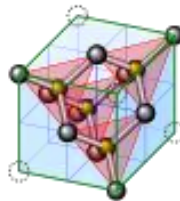
Simbol elementa	Energija ionizacije/eV					Koeficijent elektro- negativnosti	Redoks- -potencijal, $E^{\ominus}/V$
	I	II	III	IV	V		
C	11,26	24,4	47,9	64,5	392	2,5	CO_2/C + 0,2
Si	8,15	16,3	33,5	45,1	166,7	1,8	SiO_2/Si - 0,86
Ge	8,13	15,93	34,21	45,7	93,4	1,8	GeO_2/Ge - 0,1
Sn	7,33	14,6	30,5	40,7	72,3	1,8	Sn^{2+}/Sn - 0,14
Pb	7,42	15,03	31,9	42,31	68,8	1,8	Pb^{2+}/Pb - 0,13



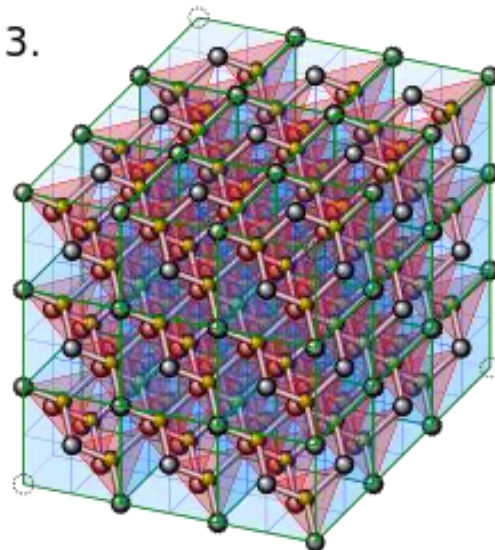
1.



2.



3.



Pregled spojeva 14. skupine

- Maksimalni stupanj oksidacije +4, minimalni -4.
- Stabilni spojevi stupnja oksidacije -4, -2, +2 i +4

Spojevi s negativnim stupnjem oksidacije

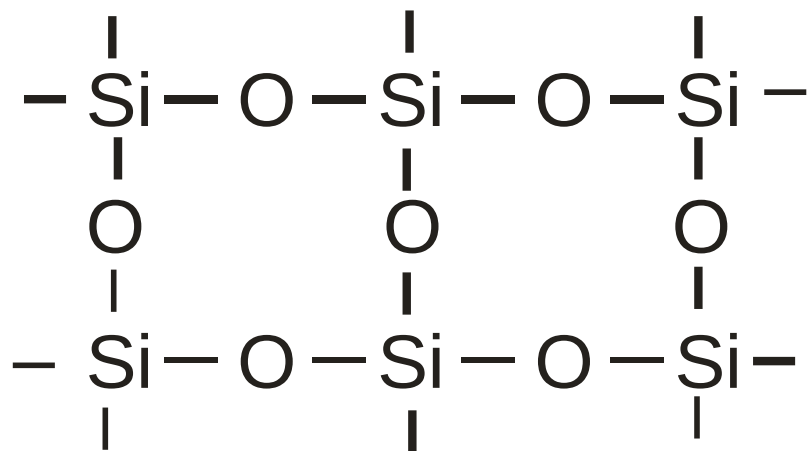
- Imaju ga samo su spojevima s elementima male elektronegativnosti
- Ugljik s metalima pravi **karbide** - u kojima mu je stupanj oksidacije negativan
- Po analogiji - **silicidi**: spojevi silicija s negativnim stupnjem oksidacije

Stupanj oksidacije +2

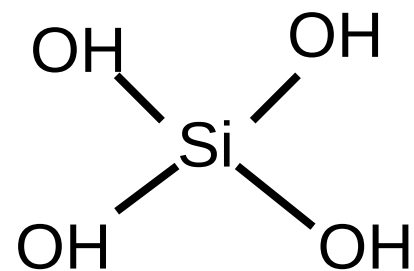
- ostvaruju ga angažiranjem 2 nesparena p-elektrona
- Spojevi Pb^{2+} su stabilni, a stabilnost u skupini opada prema gore, da bi kod Si skroz nestala
- Pb^{2+} se vrlo teško može oksidirati do Pb^{4+}
- Stabilnost spojeva ugljika(II) uzrokovana je mogućnošću stvaranja višestrukih veza, kojih nema kod ostalih članova skupine
- Okside stupnja oksidacije +2 prave svi elementi ove skupine

Stupanj oksidacije +4

- Okside prave svi elementi ove skupine
- CO_2 je plin
- SiO_2 je kristalna tvar visokog vrelišta
- Struktura SiO_2 ima prostorni oblik tetraedra, veze Si-O su vrlo jake



- PbO_2 - najmanje stabilan, lako zagrijavanjem gubi kisik
- Kiseline: ugljična (karbonatna) H_2CO_3
- ortosilicijska kiselina H_4SiO_4
- Ortosilicijska kiselina lako prelazi u polimeriziranu formu



Razlog zašto se C razlikuje od svojih analoga

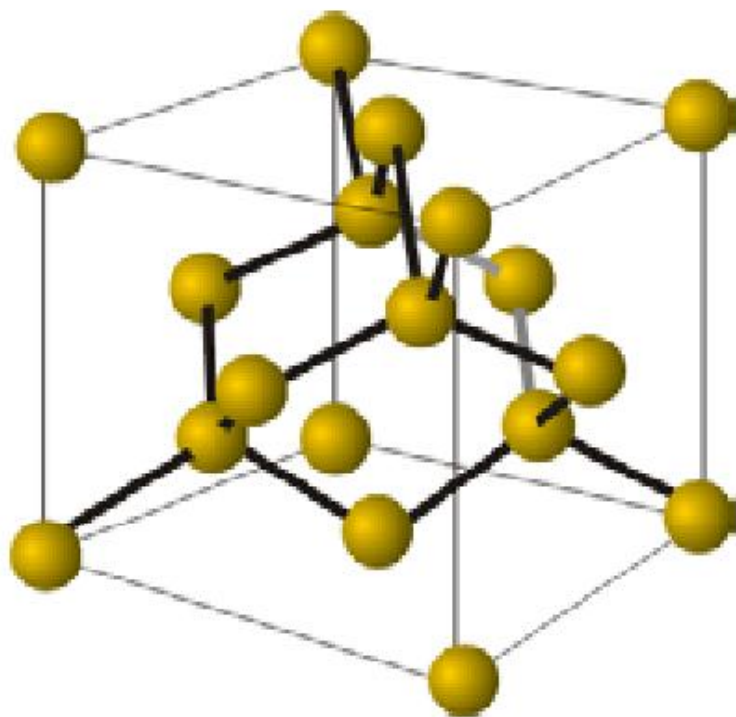
- elektronegativnost (2,5 -1,8), stabilni su mu spojevi s vodikom i s elementima veće elektronegativnosti
- najmanji radijus - omogućava mu stvaranje jednostrukih, dvostrukih i trostrukih veza
- elektronska konfiguracija

UGLJIK

U prirodi: spojevi i slobodan

- Sastavni dio biljnog i životinjskog svijeta
- U atmosferi CO_2
- U stijenama CaCO_3 i MgCO_3
- U elementarnom stanju: **grafit i dijamant**

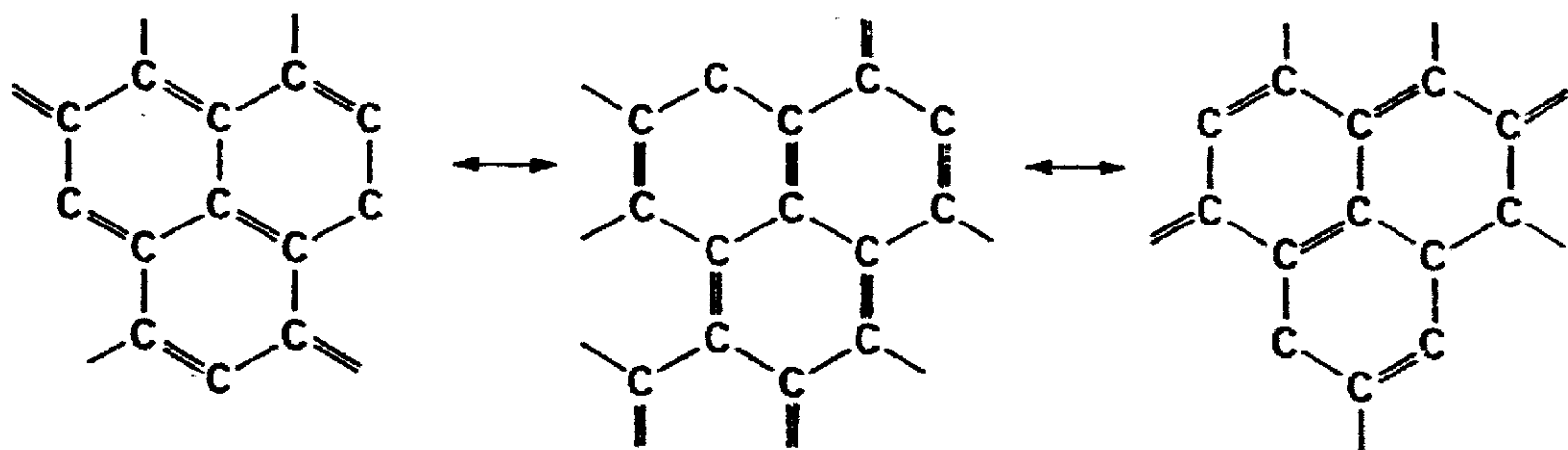
Struktura dijamanta



- Atomi ugljika zauzimaju vrhove i plohe jedinične ćelije
- sp^3 hibridne orbitale
- Atom C je tetraedarski vezan s 4 atoma C
- Beskonačna prostorna rešetka
- Veze jake, atomi nepomični
- Visoko talište, tvrdoća, ne vodi struju

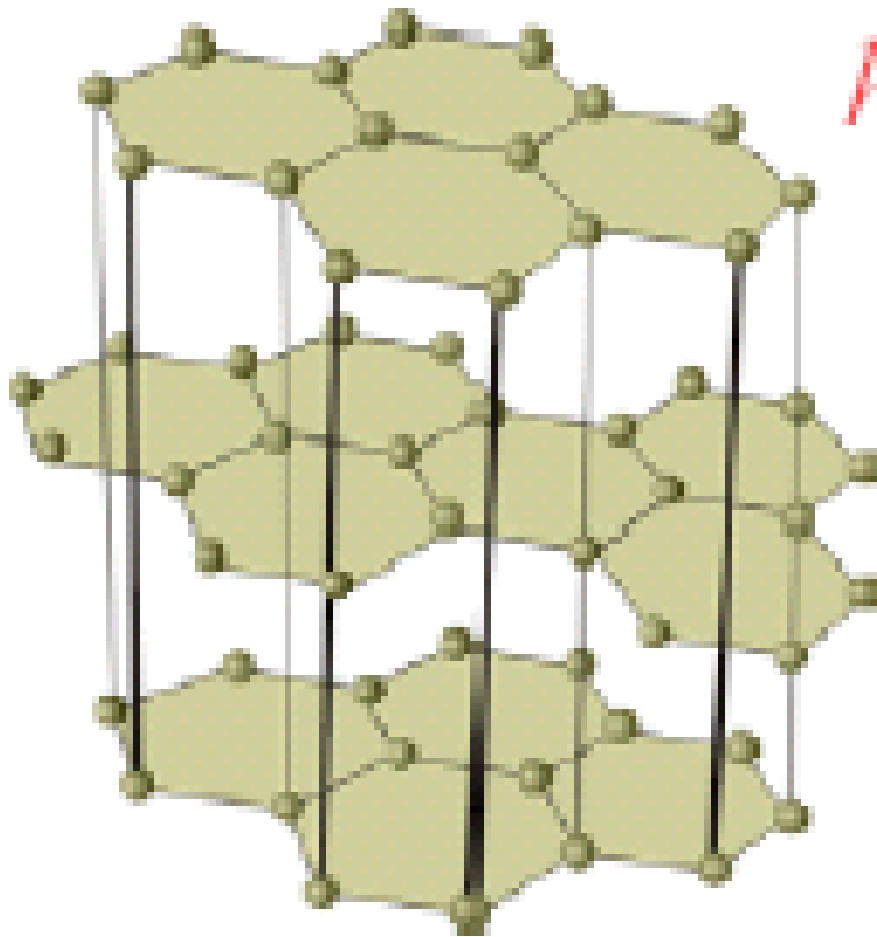
Struktura grafita

- Atom C povezan je s 3 susjedna atoma
- sp^2 hibridizacija
- 3 sp^2 hibrida leže u ravnini pod kutem od 120°
- Svakom C atomu preostaje po jedan slobodan p elektron kojim mogu praviti dvostruke veze
- Rendgenska analiza – duljine veza u jednom listu su jednake – struktura je rezonantni hibrid
- π veza je delokalizirana

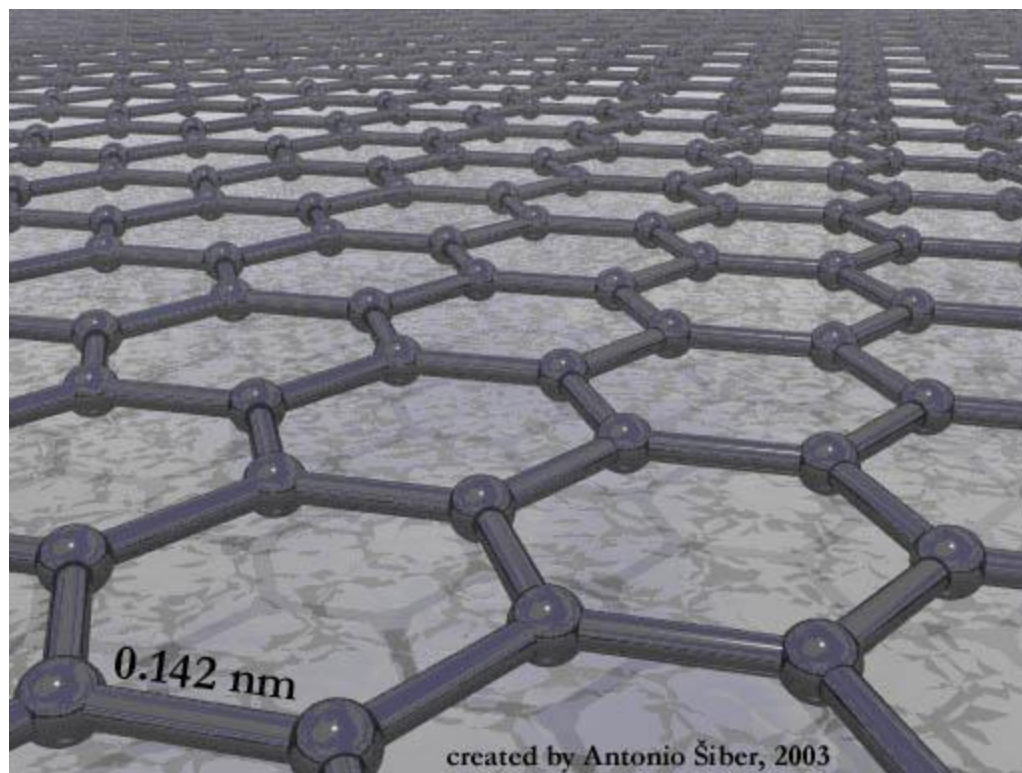


- Lisnate molekule međusobno su vezane slabim Van der Waalsovima
- Struktura grafita je slojevita, susjedni slojevi pomjereni su jedan u odnosu na drugi, tako da se tek svaki drugi sloj nalazi točno jedan iznad drugog

*Conduction is
high // to layers.*



- **Grafit** kristalni oblik ugljika sačinjen od slojeva ugljikovih atoma unutar kojih su atomi uređeni u heksagonalnu rešetku ('pčelinje saće'). Pojedine slojeve nazivamo grafenskim ravninama. Udaljenost između susjednih grafenskih ravnina je oko 2.4 puta veća od udaljenosti između susjednih ugljikovih atoma unutar pojedine grafenske ravnine (0.142 nm).



- Dijamant – 4 elektrona ugljika čine 4 veze
- Grafit - 4 elektrona ugljika čine 3 veze
- Kod grafita je veza nešto jača
- Grafit je stabilniji za energiju rezonancije
- Grafit – stabilna struktura
- Dijamant – metastabilna struktura
- Grafit: mekan, visoko talište, mutan sjaj, dobra električna vodljivost.
- Mekoća – posljedica VDW veza – slojevi kližu jedan po drugom
- Grafit – manja gustoća nego dijamant

- $C_{\text{dijamant}} \rightleftharpoons C_{\text{grafit}} \quad \Delta H = -2.1 \text{ kJ mol}^{-1}$
- Pretvorba $C_{\text{grafit}} \rightarrow C_{\text{dijamant}}$ moguća pod posebnim uvjetima
- $1 \times 10^4 \text{ MPa}$, 3000 K – sitni umjetni dijamanti

POKOJNIK PRETVOREN U DIJAMANT

...

POKOJNIK PRETVOREN U DIJAMANT

Jedna američka tvrtka nudi obiteljima preminulih novu pogrebnu uslugu: pretvaranje posmrtnih ostataka pokojnika u – dijamant. Ta američka tvrtka tvrdi da je stvorila za to tehnologiju, a da cijeli postupak i nije odviše skup. Prvo se pokojnik kremira, a potom se njegov pepeo stavlja u posebnu peć gdje se na temperaturi od nekoliko tisuća stupnjeva pepeo posebnom metodom pretvara u umjetni dijamant težine jednog karata. Tako žena može posmrtnu ostatke svojeg voljenog supruga nositi na ogrlici oko vrata ili na prstenu. Cijena cijelog postupka – oko 4000 dolara.



Žena može posmrtnu ostatke svojeg voljenog supruga nositi na ogrlici oko vrata

Dobivanje grafita: Achesonov postupak

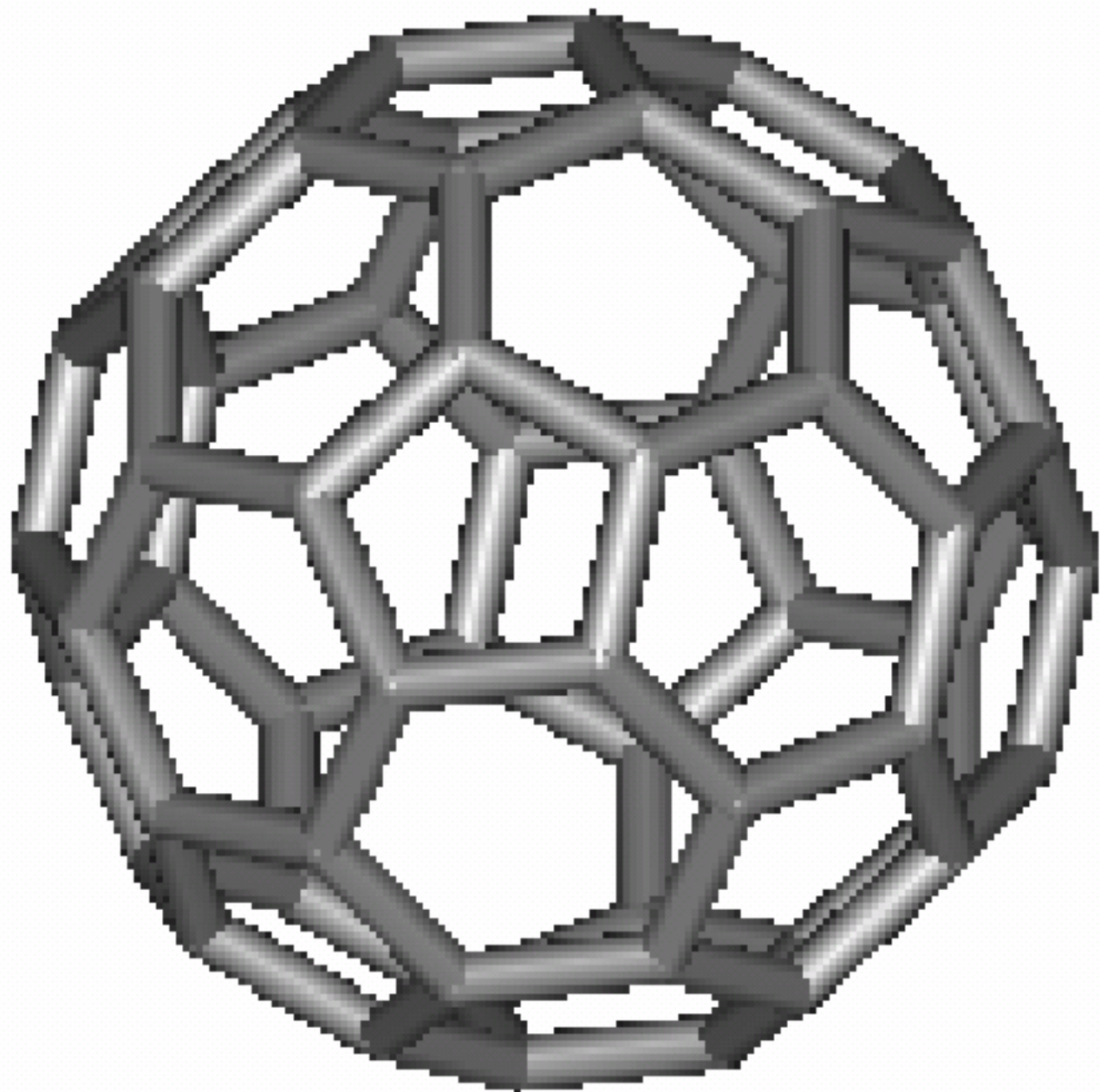
- U pećima pomoću izmjenične struje
- Sirovina: Kremeni pijesak - SiO_2
- $\text{SiO}_2 (\text{s}) + \text{C}_{\text{koks}} \rightarrow \text{Si}(\text{s}) + 2 \text{CO} (\text{g})$
- $\text{Si} (\text{s}) + \text{C}_{\text{koks}} \rightarrow \text{SiC} (\text{s})$ (karbid)
- $\text{SiC} (\text{s}) \rightarrow \text{Si}(\text{s}) + \text{C}_{\text{grafit}}$
- Postupak traje 5-6 dana

Sintetske alotropske modifikacije ugljika

- **Karbin – sp hibridizacija**
- $\cdots\text{-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C}\cdots$
- Ili
- $\cdots\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}\cdots$

Sintetske alotropske modifikacije ugljika

- **Fuleren** – kavezasta molekula s 60, 70 ili 78 C atoma
- C_{60} – struktura krnjeg ikozaedra
- 12 peterokutnih i 20 šesterokutnih ploha; dvostruka veza kao kod grafita
- Trivijalna imena: bekminsterfuleren, sorbolen, futbolen



- Fulereni su krutine, crni ili smeđi kristalinični prahovi. Gustoća je oko 2 g cm^{-3} , talište visoko, iznad 1000°C .
- Što se fizikalnih svojstava tiče, fulereni nisu baš dobro okarakterizirani, ali mogućnosti za primjenu fulerena su vrlo velike.
- Danas se istražuju materijali izvedeni iz fulerena koji imaju svojstva visokotemperaturne supravodljivosti, potencijalni lijekovi, senzori, katalizatori i sl.
- Gram fulerena C_{60} (molekula u obliku
- nogometne lopte) može se nabaviti već za
- približno 300 eura. C_{70} , drugi najpoznatiji fuleren, je nekoliko puta skuplji.

KARBIDI

- **Karbidi solnog karaktera**
- **Karbidi unutarnjih prijelaznih elemenata (4f i 5f)**
- **Karbidi prijelaznih elemenata (intersticijarni karbidi)**
- **Karbidi nemetala**

1. KARBIDI SOLNOG KARAKTERA

- *A) karbidi s jednim C atomom u anionu*
- *B) karbidi s dva C atoma u anionu*
- *C) karbidi s tri C atoma u anionu*

A) karbidi s jednim C atomom u anionu

- Ionski spojevi . Hidrolizom daju metan i hidroksid
- $\text{Be}_2\text{C} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 (\text{g}) + 2 \text{Be}(\text{OH})_2$
- $\text{Al}_4\text{C}_3 + 12 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{CH}_4 (\text{g}) + 4 \text{Al}(\text{OH})_3$
- Anion C^{4-}

***B) karbidi s dva C atoma u anionu -
acetilidi -
C₂²⁻ acetilid ion***

- CaC₂, MgC₂, BeC₂, Na₂C₂, CdC₂
- S vodom daju acetilen i odgovarajući hidroksid
- $\text{CaC}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 (\text{g}) + \text{Ca}(\text{OH})_2$

C) karbidi s tri C atoma u anionu

- Poznat samo Mg_2C_3
- Anion C_3^{4-}
- S vodom daje hidroksid i propandien
- $\text{Mg}_2\text{C}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2$

- **2) KARBIDI UNUTARNJIH PRIJELAZNIH ELEMENATA (4f i 5f)**

– LaC_2 , ThC_2 , YC_2 , CeC_2

3) KARBIDI PRIJELAZNIH ELEMENATA (INTERSTICIJARNI KARBIDI)

a) karbidi IV A skupine, V A i dio VI A skupine

TiC , ZrC , HfC , VC , NbC , TaC

b) karbidi metala VIII A, VII A, i dijela VI A skupine
slabo poznati, kompliciranih formula

- **4) KARBIDI NEMETALA** (kovalentni karbidi)
 - bora i sličija
 - struktura slična dijamantu, velika tvrdoća
 - $B_{12}C_3$, B_4C , SiC

Dobivanje CaC_2 – kalcijeva karbida

- $\text{CaO} + 3 \text{C (s)} \rightarrow \text{CaC}_2 \text{ (s)} + \text{CO (g)}$
- Električne peći, 2000°C
- Reakcija vode i CaC_2 – nastaje acetilen
- Za rezanje; u bocama pod tlakom

Stupanj oksidacije (+2)

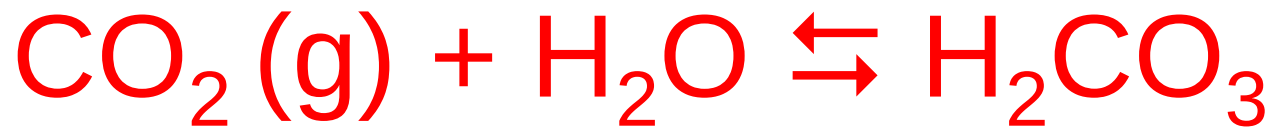
- CO – ugljikov (II) oksid
- Trostruka veza
- Zbog veće elektronegativnosti kisika elektroni iz veze privučeni kisikom, neutraliziraju + naboj, molekula slabo polarna
- Dobivanje CO
- *Laboratorijski:*
- $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO (g)} + \text{HSO}_4^-$

- Industrijski:
- Generatorski plin, vodeni plin
- $\text{CO} + \text{H}_2$ uz različite katalizatore i temperaturu $\rightarrow$ različiti produkti

Stupanj oksidacije (+4)

- CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , CS_2
- **Laboratorijsko dobivanje CO_2**
- $\text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{s}) + 2 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$
- **Industrijsko dobivanje CO_2**
- **Alkoholno vrenje šećera**
- $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{CO}_2 (\text{g})$
- **Prženje vapnenca**
- $\text{CaCO}_3 (\text{s}) \rightarrow \text{CaO} (\text{s}) + \text{CO}_2$

- Struktura CO₂ : rezonantni hibrid
- $\text{O}=\text{C}=\text{O} \leftrightarrow \text{O}\equiv\text{C}-\text{O} \leftrightarrow \text{O}-\text{C}\equiv\text{O}$
- CO₂ ima veći dipolni moment od CO
- 1 L vode otopi 1L CO₂ kod standardnih uvjeta; pH oko 4
- Otopina CO₂ u vodi je ugljična kiselina



- Ravnoteža se sporo uspostavlja
- pomaknuta je u lijevo
- 99% CO_2 otopljeno je u molekulskom obliku
- H_2CO_3 disocira
- $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ trenutno uspostavljanje
- U otopini istovremeno postoje 2 ravnoteže koje se pojednostavljeno mogu napisati:

- $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ $K_r = 4,5 \cdot 10^{-7}$
- $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ $K_r = 4,8 \cdot 10^{-11}$
- **H_2CO_3 – slaba kiselina**
- **$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons$ jača baza nego kiselina**
- $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$
- **Vrlo slabo bazično**
- **CO_3^{2-} - jaka baza**
- $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$
- **Izrazito bazično**

- Dodavanje H^+ u otopinu CO_3^{2-} pomiče ravnotežu u desno (neutralizacija OH^-)
- $$\text{CO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 (\text{g})$$
- Zagrijavanjem otopine hidrogenkarbonata prelaze u karbonate uz izdvajanje $\text{CO}_2 (\text{g})$
- $$2 \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 (\text{g})$$
- Uvođenjem $\text{CO}_2 (\text{g})$ u otopine karbonata dobivamo hidrogenkarbonate (obrnuta reakcija)
- Voda koja sadrži $\text{CO}_2 (\text{g})$ u prirodi otapa $\text{CaCO}_3 (\text{s})$
- $$\text{CaCO}_3 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^-$$

Dobivanje Na_2CO_3

Solvayev postupak

- U zasićenu otopinu NaCl uvodi se NH_3 (g)
- NH_3 (g) + $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
- Otopina se neutralizira uvođenjem CO_2 do zasićenja
- $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{HCO}_3^-$
- Otopina sadrži NH_4^+ , HCO_3^- , Na^+ i Cl^- ione
- Hlađenjem se taloži NaHCO_3 (s)
- Zagrijavanjem (kalciniranjem) dobiva se Na_2CO_3 (soda)

- $2 \text{NaHCO}_3 (\text{s}) \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{s})} + \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + \text{CO}_2 (\text{g})$
- CO_2 se vraća u proces, a gubitak se nadoknađuje prženjem CaCO_3 .
- $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$
- CaO se prevodi u hidroksid koji se koristi za oslobađanje NH_3 iz NH_4Cl
- $2 \text{NH}_4^+ + 2 \text{Cl}^- + \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{Ca}^{2+} + 2 \text{Cl}^- + 2 \text{H}_2\text{O}$



- $\text{C (s)} + 2 \text{ S (s)} \rightarrow \text{CS}_2 \text{ (g)}$
- Temperatura vrenja 46°C
- Odvratan miris zbog tragova drugih spojeva
- Zapaljiv, otrovan, u smjesi sa zrakom eksplozivan
- Otapa masti, ulja, smole, ali zbog otrovnosti nerado se koristi
- Koristi se za izradu umjetne svile (viskoze)