

6. Четврта А група елементи

(4 часа)

IVA грѹѡа елементи

јаглерод (C)

силициум (Si)

германиум (Ge)

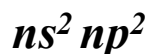
калај (Sn)

олово (Pb)

- C - *неметал*
- Si и Ge - *семиметали*
- Sn и Pb - *метали*

C и Si имаат исклучителна важност. Соединенијата на C го сочинуваат целокупниот жив свет. Соединенијата на Si го сочинуваат најголемиот дел од земјината кора.

- Заедничка електронска конфигурација на валентните електрони:



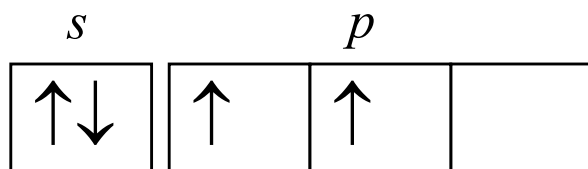
C: [He] $2s^2 2p^2$

Si: [Ne] $3s^2 3p^2$

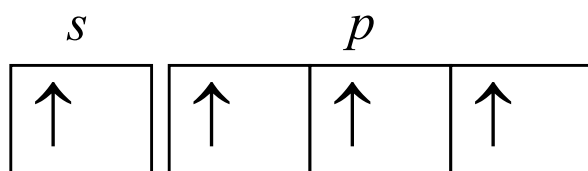
Ge: [Ar] $4s^2 4p^2$

Sn: [Kr] $5s^2 5p^2$

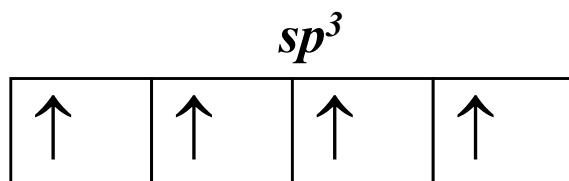
Pb: [Xe] $6s^2 6p^2$



Електронска конфигурација на валентните електрони на изолиран атом.



Со доведување на енергија (при одвивање на хемиска реакција и образување на хемиски врски) може да дојде до премин на еден електрон од s во p орбиталата и до формирање на четири еквивалентни sp^3 орбитали.



sp^3 хибридните орбитали имаат просторен тетраедарски распоред.

- Заради видот на хибридизација, не е возможно образување на двоатомски молекули во елементарните супстанции на овие елементи.
- Во елементарната супстанца на јаглеродот сите атоми се поврзани помеѓу себе со ковалентни врски, при што секој атом е поврзан со четири останати атоми преку четирите sp^3 хибридни орбитали.
- Слична структура имаат и елементарните супстанции на Si, Ge, и Sn.

Некои карактеристики на атомите и елементарните супстанции на елементите на IV A група

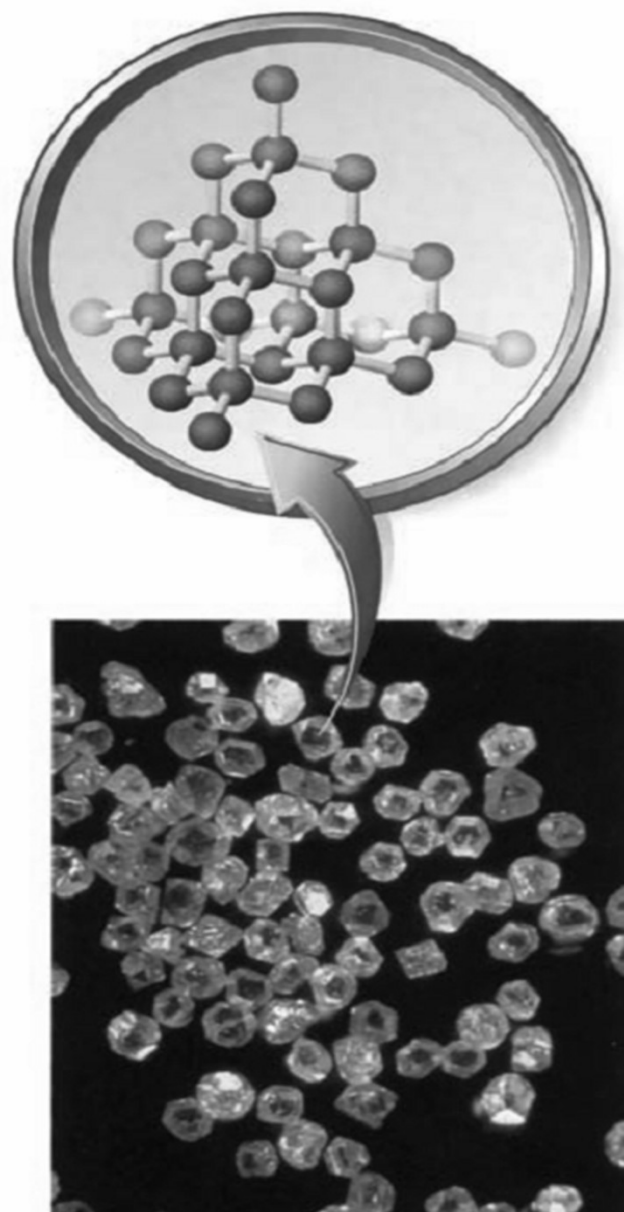
Симбол	Атомски број	Ковалентен радиус / nm	Јонски радиус X^{2+} / nm	Енергија на врска $X-X$ / kJ mol^{-1}	Точка на топење / $^{\circ}\text{C}$	Точка на вриење / $^{\circ}\text{C}$
C	6	0,077	-	334	3500	4200
Si	14	0,117	-	222	1420	2400
Ge	32	0,122	-	178	959	2700
Sn	50	0,141	0,102	-	232	2260
Pb	82	0,154	0,132	-	327	1600

- Точките на топење се однесуваат за т.н. тетраедарска структура. Алотропската модификација на C со тетраедарска структура се вика дијамант. Ваква структура имаат и Si, Ge, и Sn. Меѓутоа, тетраедарската структура на Sn е нестабилна и за него е покарактеристична металната структура.

Вештачки дијаманти

Вештачките дијаманти се добиваат од графит. Графитот е постабилен облик на јаглерод на собна температура и атмосферски притисок и останува во таков облик се до температура од $3.000\text{ }^{\circ}\text{C}$ и притисок од 104 atm.

Претворањето на графит во дијамант е можно при температури од $1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $2.000\text{ }^{\circ}\text{C}$ и притисок од најмалку 105 атм.



Енергија на јонизација, коефициент на електроотрицателност и стандарден редокс потенцијал на елементите од IVA група

Симбол	Енергија на јонизација / eV					Коефициент на електро-негативноста	Стандарден редокс потенцијал E^0 / 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	<u>7,42</u>	<u>15,03</u>	<u>31,9</u>	<u>42,31</u>	<u>68,8</u>	1,8	Pb ²⁺ /Pb -0,13

Енергијата на јонизација опаѓа долж групата, со исклучок кај оловото. Тоа се должи на контракцијата на атомскиот радиус заради претходната серија на лантанидите (За подетално објаснување види ја стр. 121).

- Врз основа на електронската структура, стабилни катјони може да се формираат со испуштање на четири електрони. Меѓутоа, за нивно формирање е неопходна многу голема енергија и ***ипактично не постојат соединенија каде се среќаваат M^{4+} јони на овие елементи.***
- Поголема е веројатноста за формирање на M^{2+} јони. Сепак, ***C, Si, и Ge, главно градат ковалентни соединенија*** и кај нив не може да стане збор за постоење на јони. M^{2+} јони постојат само во соединенијата на Sn и Pb. Sn^{2+} и Pb^{2+} се стабилни јони и во воден раствор.
- Вредностите за коефициентот на електронегативноста се релативно мали. Според тоа, ***не може да стане збор за формирање на негативни јони на овие елементи.*** Тоа донекаде би било возможно само за C и Si.
- Коефициентот на електронегативност укажува дека воглавно се среќаваат соединенија во коишто овие елементи имаат позитивен оксидациски број. Сепак, постојат и соединенија со негативен оксидациски број коишто ги градат јаглеродот и силициумот со поелектропозитивните елементи.

- *Малиџе вредносџи на редокс џоџенцијалоџи укажувааџи на слабаџа хемиска реакџивносџи на елеменџарниџе суйсџанџи на елеменџиџе на оваа џруџа.*

- Редокс потенцијалот опаѓа долж групата (неговата вредност станува се понегативна) што укажува на пораст на реактивносџа. Тоа е во согласност со опаѓањето на јачината на меѓуатомската врска во елементарните супстанџи (погледни ја табелата на стр. 133).

- За постигнување на стабилна електронска конфигураџија (октет на електрони) *неоџходно е аџомиџе на овие елеменџи да џримайџ или да исџушџаџи четири елекџрони*. Меѓутоа, *вискоџе вредносџи за енерџијаџа на јонизаџија* покажуваат дека не доаѓа лесно до формирање на вакви јони, додека *малиџе вредносџи за елекџронеѓаџивносџа* покажуваат дека и примањето на четири електрони не е карактеристично за овие елементи.

- Според тоа, компромисот е во образување на **ковалентни врски**, односно во споделување на заеднички електрони со други атоми.

Затоа, во сите соединенија, а и во елементарните супстанции, C, Si и Ge, се поврзани со ковалентни врски.

Во елементарните супстанции на Sn и Pb главно постои метална врска, но ниските точки на топење на овие метали покажуваат дека елементите не ги ангажираат сите четири електрони во металната врска.

Затоа, за Pb карактеристично е постоење на Pb^{2+} јон, а во неговите соединенија врската е ***главно јонска***. Sn^{2+} јонот е исто така стабилна честичка, меѓутоа Sn, ***покрај јонски има подеднаква способност за образување на ковалентни соединенија.***

Преглед на соединенијата на елементите на IVB група

- Возможни оксидациони состојби: -4 -2 +4 +2

Соединенија со негативен степен на оксидација

- С гради соединенија со негативен степен на оксидација со водородот (C има повисока електронегативност од H) и со останатите електропозитивни елементи (металите). Соединенија на јаглеродот со металите се наречени ***карбиди***. Оксидациониот број на C во карбидите може да варира од -4 до -1.

Пример: CaC_2 , калциум карбид.

- Аналоги соединенија може да гради и Si кои се наречени ***силициди***.

Соединенија со оксидациски број +2

- ***За Pb, ова се најчестите и најстабилните соединенија.*** Но, одејќи во групата нагоре, опаѓа стабилноста на овој вид соединенија.
- Јаглородот гради стабилно соединенијата во коишто има оксидациски број +2. Стабилноста на овие соединенија кај јаглородот се должи на неговата способност да образува двојни врски.

Оксиди со ситејен на оксидација +2

- Сите елементи во групата градат ваков вид на оксиди. CO е стабилен оксид и во него постои двојна врска помеѓу C и O.
- SiO е стабилен само на висока температура. При висока температура возможно е да се образуваат двојни врски помеѓу Si и O, додека при ниска температура врските помеѓу Si и O се единечни, па не е возможно постоење на оксидот SiO.
- GeO е стабилен и има исклучително кисели особини. Во неговата структура се среќаваат веројатно полимерни молекули добиени со поврзување на многу GeO молекули.

- Структурата на SnO е изградена од полимерни молекули. Калајот гради и хидроксид, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, кој има амфотерни својства. Тој ѝодеднакво може да се смејќа за хидроксид, но и за киселина.
- PbO и соодветниот хидроксид $\text{Pb}(\text{OH})_2$, имаат знајно ѝонагласени базни својства во споредба со $\text{Sn}(\text{OH})_2$, но се уште имаат амфотерен карактер.

ЗАКЛУЧОК: Заради неметалниот карактер, C, Si и Ge, мора да ги ангажираат сите 4 валентни електрони за образување на хемиски врски. За да притоа се формираат соединенија во кои овие елементи би имале оксидациски број +2, *неојходно е формирање на двојни врски*. Можноста за градење на двојни врски кај *Si и Ge е многу мала*, па затоа и овие соединенија за нив не се карактеристични. Со порастот на металниот карактер, кај соединенијата на Sn возможно е да се сретне и јон Sn^{2+} , па со тоа е овозможена и поголема стабилност на овие соединенија. *Сейак, најголем дел од соединенијата на Sn со оксидациски број +2 имаат ковалентен карактер*. Кај оловото веќе постои можност за градење на *стабилен Pb^{2+} јон* заради нагласениот метален карактер, па овој вид соединенија за оловото се најкарактеристични.

Соединенија со оксидациски број +4

Соединенијата со оксидациски број +4 се најтипичните и најважните соединенија за C, Si и Ge.

- Кај Pb, овој вид на соединенијата тешко се добиваат, заради високата енергија на јонизација неопходна за формирање на Pb^{4+} јонот.

Оксиди со степен на оксидација +4

Сите елементи во групата градаат оксиди со оксидациски број +4.

- CO_2 е гасовита супстанца со ковалентна природа и кисели својства.
- SiO_2 е цврста кристална супстанца со висока точка на топење. Драстичната промена на својствата од CO_2 до SiO_2 е резултатот на способноста на C да гради двојни врски, додека тоа својство практично отсуствува кај Si. Si може да гради само единечни врски, а тоа доведува до градење на големи молекули во кои секој атом на Si е поврзан со четири атоми на O, а секој O е поврзан со два атоми на Si. Во суштина се работи за **ковалентно соединени со тетраедарски распоред и за sp^3 хибридизација на Si атомот**. Силните ковалентни врски се причина за високата точка на топење на SiO_2 .

- Структурата на оксидите на другите елементи (Ge, Sn и Pb) е слична со тетраедарската структура на Si, но сепак кај нив се можни и друг вид на структури заради порастот на металниот карактер и се позначајниот удел на јонскиот карактер на врските.

Киселини со оксидациски број +4

- С гради мономолекуларен облик на киселина со оксидациски број +4, односно H_2CO_3 .
- Si исто така гради мономолекулски облик на киселина, но заради отсуството на двојни врски, киселината има формула H_4SiO_4 (***ортосилициумова киселина***). На атомот на Si тетраедарски се врзани четири OH групи. Меѓутоа овој мономолекулски облик е многу нестабилен и брзо преминува во полимеризиран облик. Всушност, со полимеризација и дехидратација, киселината преминува во стабилниот SiO_2 .
- Киселината на Sn има непозната структура. Слично на силициумовата киселина, и киселината на калајот полимеризира и преминува во SnO_2 . Нејзините соли се викаат ***стианати и во нив анјонот има формула SnO_3^{2-}*** . Затоа, условно, киселината на калајот со оксидациски број +4, или калајната киселина, ја пишуваме H_2SnO_3 .

Заклучок:

- С има значително различно однесување од останатите елементи во групата. Причини за тоа се:
 - *Високата електронегативност;*
 - *Малиот атомски радиус;*
 - *Електронската конфигурација.*
- ✧ Високата електронегативност (2,5) му овозможува *градење на стабилни соединенија и со електропозитивните и со електронегативните елементи.*
- ✧ Малиот волумен на атомот му овозможува *градење на единечни, двојни и тројни врски.* Но, и при образувањето на тројна врска помеѓу два С атоми, сепак остануваат слободни валентни електрони за понатамошно поврзување со други елементи. Впрочем, ковалентните соединенија на С ја сочинуваат целокупната органска хемија.
- ✧ *Големина на атомот на Si не овозможува градење на двојни и тројни врски,* иако електронската конфигурација на валентните електрони е идентична со онаа на С.
- ✧ *Врската Si-Si е многу послаба околу C-C врската,* а истото важи и за Si-H врската во однос на C-H врската. Од овие причини хемизмот на Si е доста поразличен од оној на С. Бидејќи врската Si-O е најјака во споредба со останатите врски на Si, таа доминира во неговите соединенија.

Улога на јаглеродната киселина во одржување на рН на крвта

- рН вредноста на екстрацелуларниот простор изнесува околу 7,4. Вредноста може да варира во мал интервал, од 7,35 до 7,45. Но, некои телесни течности имаат значително различна рН вредност. На пример, желудечниот сок има $\text{pH} = 1,5$, содржината на тенкото црево има $\text{pH} = 8$, додека мокрачата има $\text{pH} = 5$.
- ***Постојаната рН вредност на крвта е буферирана од системот $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$, хидрогенкарбонатен јон (конјугирана база) и јаглеродна киселина (киселина). Ова е најважниот пуферски систем за одржување на рН на сите телесни течности. Концентрацијата на HCO_3^- во крвната плазма изнесува 27 mmol/L.***
- Јаглеродната киселина се добива со растворување на CO_2 во вода, според следнава рамнотежна реакција:
$$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$$
- CO_2 е краен продукт на метаболизмот на шеќерите и другите хранливи продукти во организмот. Одржувањето на оваа рамнотежа е регулирано од посебен ензим (***јаглеродна анхидраза***) што во својот состав содржи цинк.

- Да се потсетиме дека рН вредноста на пуферски систем зависи од односот на концентracијата на киселината и нејзината конјугирана база, односно:

$$c(H^+) = K_{H_2CO_3} \frac{c(H_2CO_3)}{c(HCO_3^-)}$$

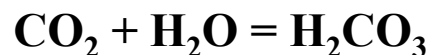
Кога во крвта од одредени причини ќе се јават вишок на протони, тие се поврзуваат со хидроген карбонатниот јон и градат јаглородна киселина. Со тоа, односот на киселината (H_2CO_3) и нејзината конјугирана база (HCO_3^-) се менува што ќе доведе до промена на рН на средината. Одржувањето на константна рН вредност е возможно само ако со намалување на концентracијата на HCO_3^- јоните дојде и до намалување на концентracијата на H_2CO_3 киселината. Намалувањето на концентracијата на киселината го регулираат белите дробови преку регулирање на парцијалниот притисок на CO_2 . Имено, концентracијата на H_2CO_3 зависи од парцијалниот притисок на CO_2 (види ја рамнотежата на стр. 144). Поинтезвивното испуштање на CO_2 преку белите дробови доведува до поместување на рамнотежата прикажана на на стр. 108 на левата страна и до намалување на концентracијата на H_2CO_3 .

Улога на јаглеродната киселина во размената на CO_2 и O_2 во крвта

Крвта е исклучително сложен систем, но за нашата цел доволно е да ги разгледаме само следниве нејзини конституенти:

- ***крвна плазма;***
- ***црвени крвни зрнца (еритроцити).***

Крвната плазма содржи многу супстанции помеѓи кои: протеини, неоргански јони и фосфати. Еритроцитите содржат ***хемоглобин (ензим за транспорт на кислород)*** и ензимот ***јаглеродна анхидраза***, којшто ја одржува рамнотежата:



Супстанците што се во еритроцитите се заштитени со клеточна мембрана која дозволува само транспорт на некои супстанции. рН вредноста во крвната плазма изнесува 7,40 додека рН во еритроцитите е 7,25. рН во еритроцитите се одржува со делување на системот $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ и со хемоглобинот, кој истотака грубо може да се смета за монопротонска слаба киселина, HHb :



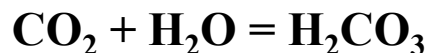
HHb -хемоглобин, Hb^- - конјугирана база на хемоглобинот

Со поврзување на кислород со HHb се добива оксихемоглобин, HHbO_2 .

Оксихемоглобинот е појака киселина од хемоглобинот:



CO₂, којшто е продукт на метаболизмот, од ткивата се пренесува во крвта, од каде навлегува во еритроцитите низ нивната клеточна мембрана. Во еритроцитите под дејство на јаглородната анхидраза се преведува во јаглородна киселина:

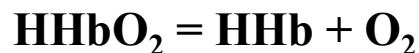


која дисоцира според реакцијата:

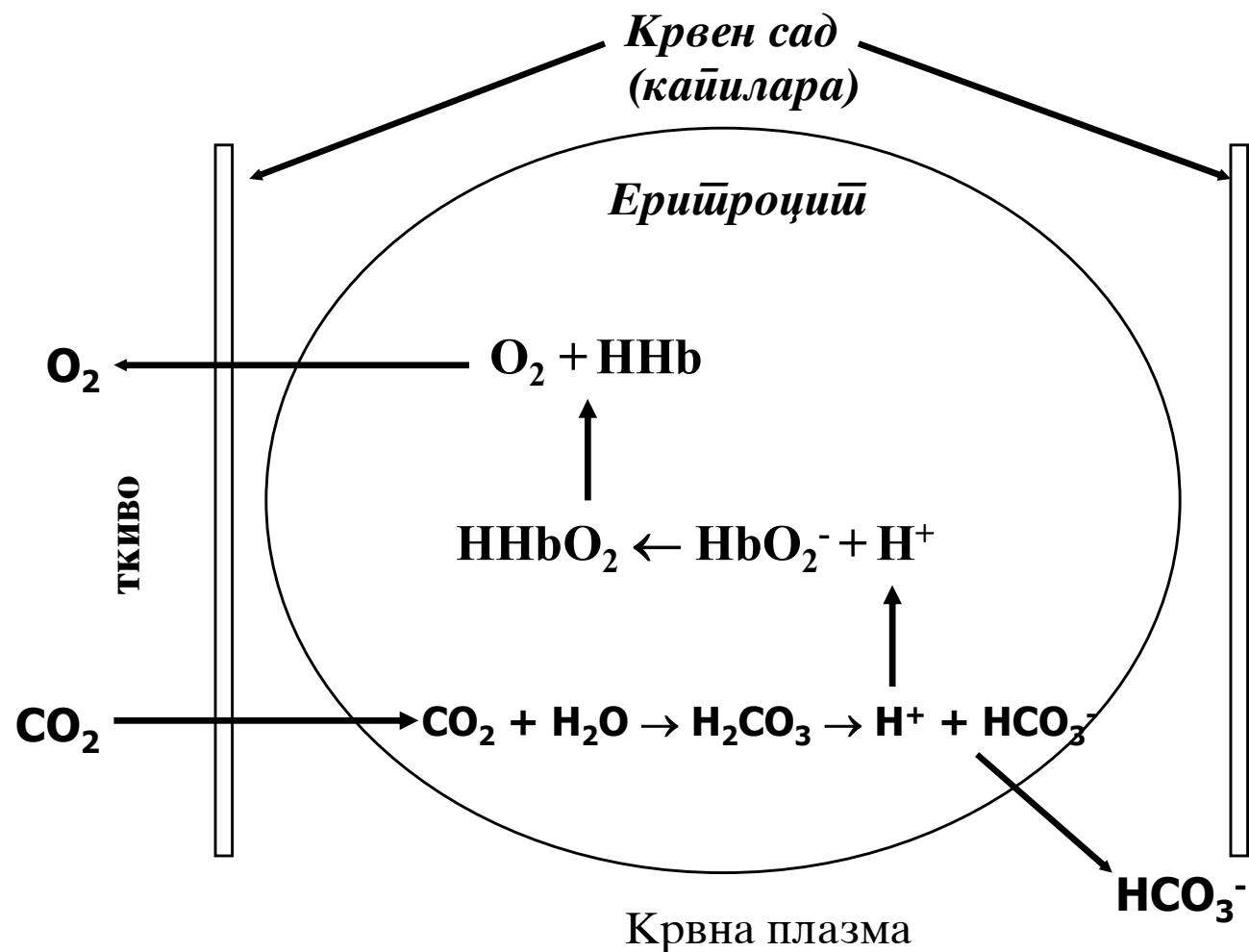


Дисоцијацијата на киселината има две важни последици:

- HCO₃⁻ јоните се транспортираат надвор од еритроцитите во крвната плазма. Крвта ги носи до белите дробови каде се разложуваат со испуштање на CO₂. Ова е главниот механизам за ослободување на CO₂ од организмот.
- H⁺ јоните, ја поместуваат рамнотежата на дисоцијација на оксихемоглобинот кон неговиот недисоциран облик. Од друга страна пак, недисоцираниот облик на оксихемоглобинот, HHbO₂ има поголема способност да го ослободи кислородот:

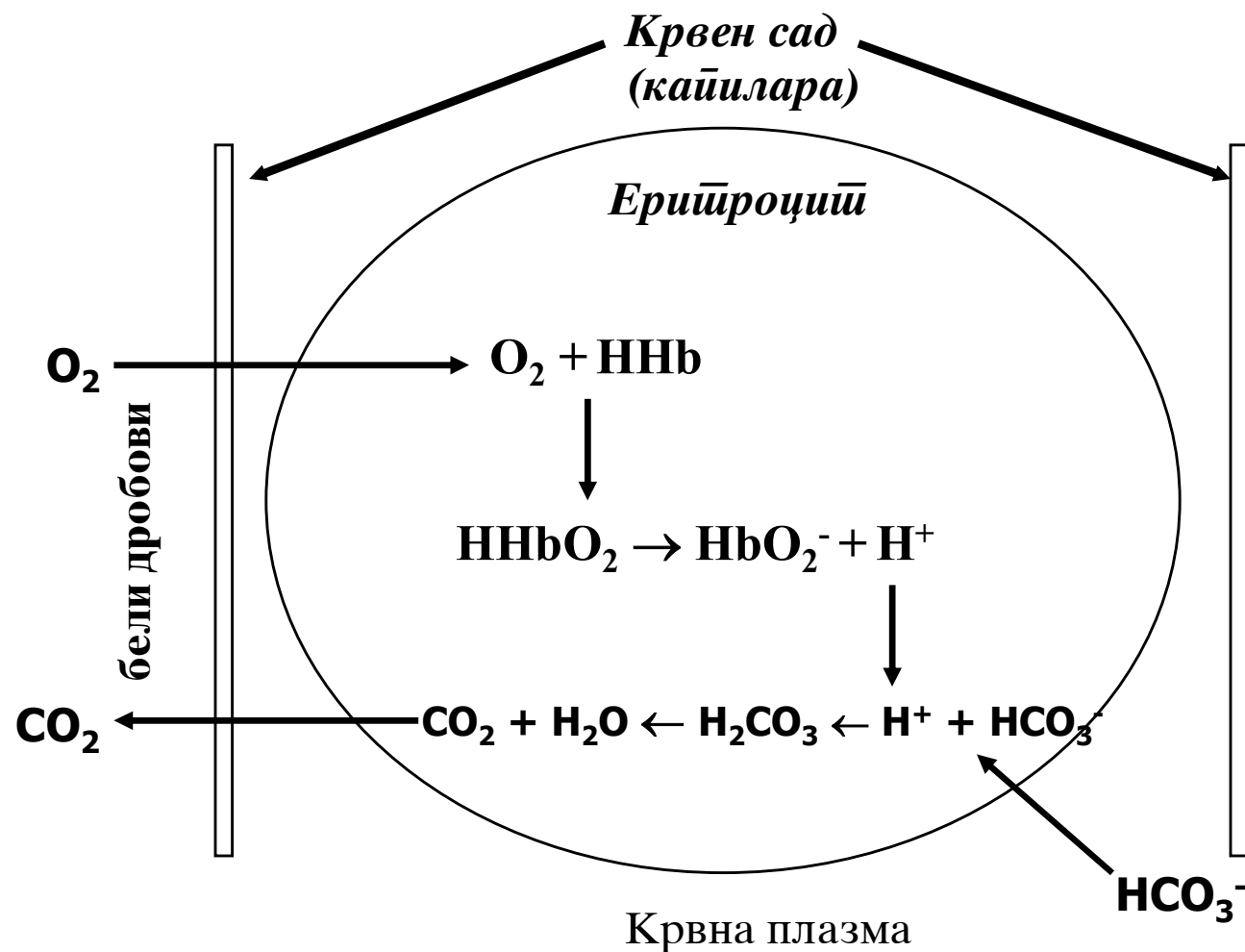


Ослободениот кислород во еритроцитите, дифундира низ клеточната мембрана и се користи во метаболизмот на клетките на другите ткива.



Шематски приказ на размената на CO_2 и O_2 , од ткивото, преку крвниот сад (капи́лара), до еритроцитите.

CO_2 дифундира од ткивата преку ѕидот на капиларата во еритроцитите заради неговиот висок парцијален притисок во ткивата каде се создава како краен продукт на метаболизмот.



Шематски приказ на размената на CO_2 и O_2 во белите дробови.

Процесот е идентичен но се одвива во обратна насока од оној во ткивата. O_2 дифундира од белите дробови преку сидот на капиларата во еритроцитите заради неговиот висок парцијален притисок во белите дробови.