

VA группа

(N и P)

Свойства простых веществ

	N	P	As	Sb	Bi
Т.пл. (°C)	-210	44	615(субл)	630	272
Т.кип. (°C)	-195.8	257	—	1634	1564
Аллотропия	только N ₂	белый красный черный	серый (крист) желтый (аморф)	серая (крист) желтая (аморф)	серебристо- белый металл



БЕЛЫЙ

КРАСНЫЙ

ЖЕЛТЫЙ

ЧЕРНЫЙ

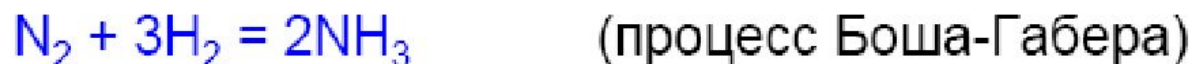
ФОСФОР

Реакции молекулярного азота

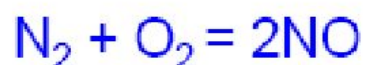
1. С металлами при нагревании



2. С H_2 на катализаторе



3. С O_2 в электрическом разряде



Получение и применение азота

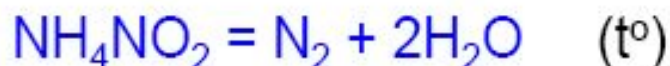
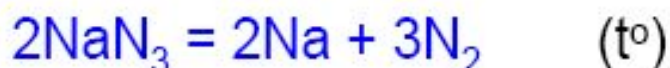
1. Азот составляет 78% воздуха (по объему) или 76% (по массе)
2. Промышленное получение азота:

фракционирование воздуха

или

разделение воздуха на мембранах

3. Получение азота в лаборатории:



4. Основное применение:

- создание инертной атмосферы
- синтез аммиака
- охлаждение

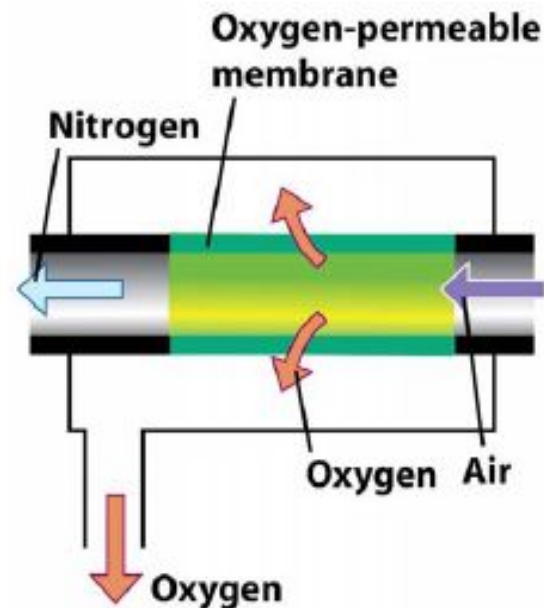


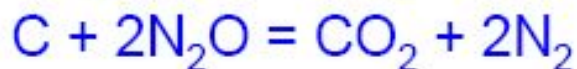
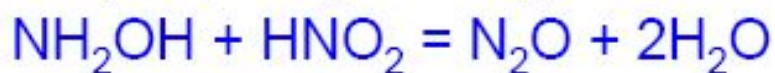
Figure 14-2
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by C.E. Searles, F.W. Alcock, T.L. Overton, J.P. Fowles, H. T. Squires, and F.A. Armstrong



Оксиды азота

	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_4	N_2O_5
с.о.	+1	+2	+3	+4	+4	+5
Т.пл., °C	-90.7	-163.7	-101	—	-11	32.4 (субл)
Т.кип., °C	-88.7	-151.8	3.5 (разл)	—	21.2	—
Цвет	бесцв	бесцв	синий	бурый	бесцв	бесцв

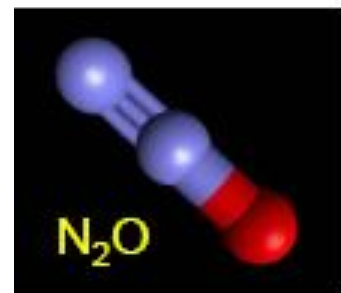
1. Закись азота, оксид азота (I) N_2O



«веселящий газ»

250°C } получение

поддерживает горение

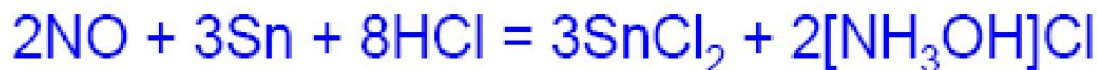


2. NO не растворяется в воде, не реагирует с кислотами и щелочами



при н.у.

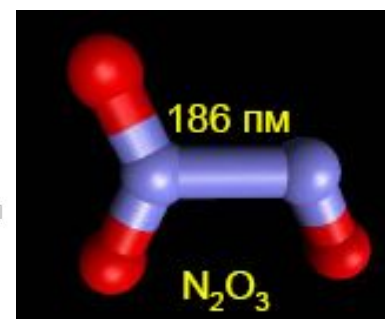
3. NO – слабый окислитель, слабый восстановитель



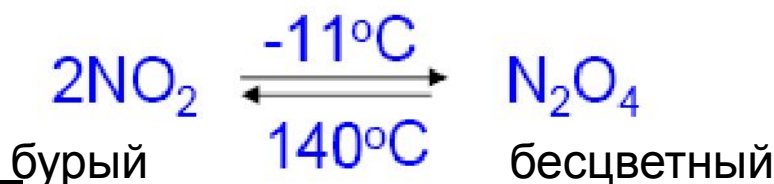
4. Азотистый ангидрид, оксид азота (III) N_2O_3



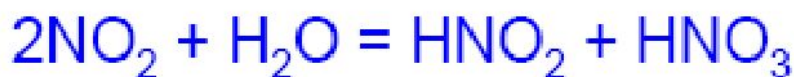
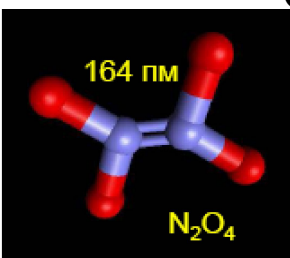
ангидрид



5. Оксиды азота (IV) NO_2 и N_2O_4

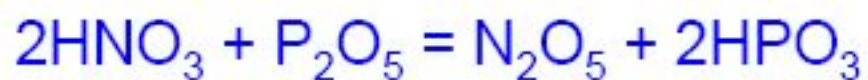


$$\Delta_r H_{298}^0 = -55 \text{ кДж/моль}$$

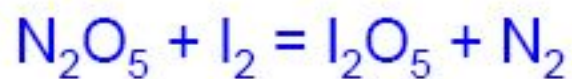


поддерживает горение

Азотный ангидрид, оксид азота (V) N_2O_5



получение



окислитель

взрывоопасен !

Кислородные кислоты азота



азотистая



существует только
в растворе

$$pK_a = 3.37$$



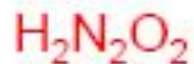
азотная



бесцветная жидкость

$$pK_a = -1.64$$

Кислородные кислоты азота

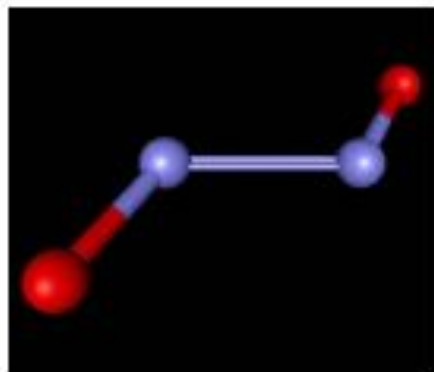


азотноватистая



Бесцветное твердое
вещество

$$\begin{aligned} \text{pK}_{\text{a}1} &= 8.1 \\ \text{pK}_{\text{a}2} &= 11 \end{aligned}$$

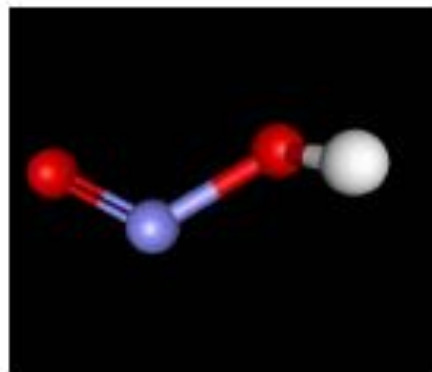


азотистая

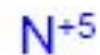


существует только
в растворе

$$\text{pK}_{\text{a}} = 3.37$$

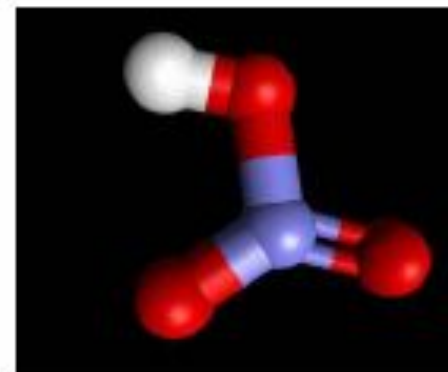


азотная



бесцветная жидкость

$$\text{pK}_{\text{a}} = -1.64$$



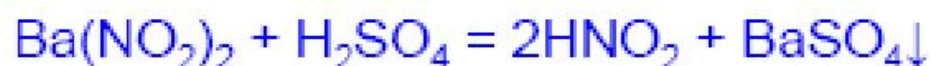
Увеличение силы кислот

Кислородные кислоты азота

1. Свойства $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$



2. Получение HNO_2



3. Red/ox свойства HNO_2



Азотная кислота

1. Безводная HNO_3 медленно разлагается при н.у.



Образует азеотроп (68%) с водой (т.кип.=120.8°C)
устойчивый при н.у.

2. HNO_3 реагирует почти со всеми металлами

(кроме Au , Ta , Hf , Re , Pt , Os , Ir , Rh , Ru)



3. Безводная HNO_3 реагирует с неметаллами

(S , Se , Te , I , ...)



4. Концентрированная HNO_3 пассивирует некоторые металлы

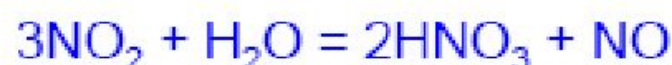
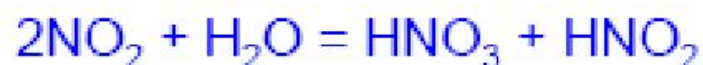
(Al , Cr , Fe , ...)

Азотная кислота

5. Получение HNO_3



p, t°, кат.



6. Нитраты

растворимы в воде, разлагаются при нагревании

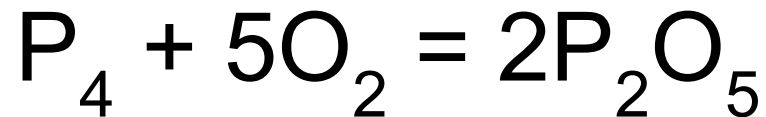


окислители в кислой среде и в расплаве



ФОСФОР

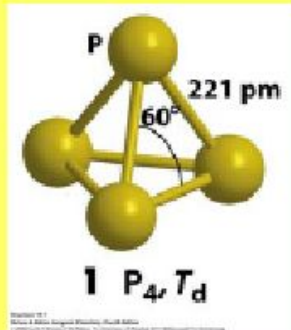
Фосфор был открыт впервые гамбургским алхимиком Брандом в 1669 году. Сначала этот элемент называли «холодным пламенем», а затем дали название «фосфор», что означает «светоносный».



Аллотропия фосфора

Элементы могут существовать в более, чем одной форме, которые называются **аллотропными модификациями** и имеют разные физические и химические свойства

Белый фосфор

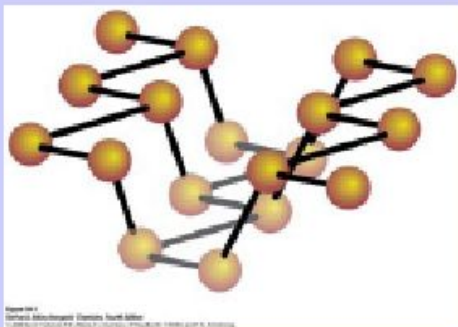


Фосфор Гитторфа
(фиолетовый)

Сложная слоистая структура:
 P_7 и P_8 , «сшитые» в слои

$d(P-P) =$
219-223 пм

Черный фосфор



Красный фосфор
неупорядоченный вариант
фосфора Гитторфа

Фосфор
высокого давления
(кубический)

Свойства аллотропов фосфора

Белый фосфор

Белое воскообразное
вещество

$d=1.83 \text{ г/см}^3$

очень мягкий

Летуч, люминофор,
самовозгорается
при 25°C

Растворим в CS_2 ,
 PCl_3 , C_6H_6 , ТГФ, SO_2

Реагирует с OH^- ,
легко окисляется

Очень токсичен

Существует в
виде P_4

Красный фосфор

красное вещество

$d\approx 2.3 \text{ г/см}^3$

не летуч, само-
возгорается при 260°C

растворим в Hg

окисляется сильными
окислителями

мало токсичен

возгоняется с
образованием P

Черный фосфор

черные кристаллы
полупроводник

$d=2.69 \text{ г/см}^3$

твердый, хрупкий

не летуч, не горит

растворитель
неизвестен

окисляется сильными
окислителями

нетоксичен

стабилен
термодинамически

Свойства аллотропов фосфора

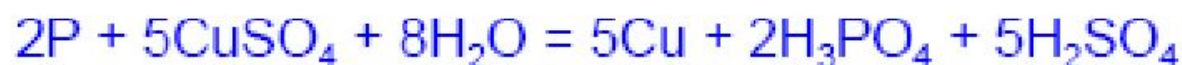
1. P_4 – термодинамически стандартное состояние по определению



2. Белый фосфор очень реакционноспособен



3. Красный фосфор окисляется в разных условиях



Оксиды P, As, Sb, Bi



т.пл. 24°C

т.кип. 155°C

бесцветный

кислотный



т.субл. 205°C

бесцветный

амфотерный



т.пл. 656°C

бесцветный

амфотерный



т.пл. 820°C

желтый

основный



т.субл. 360°C

бесцветный

кислотный



т.разл. 250°C

бесцветный

кислотный



т.разл. 920°C

бесцветный

кислотный

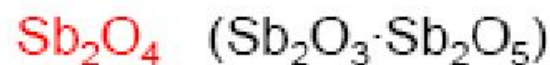
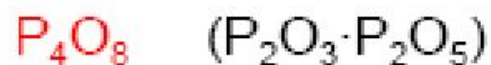
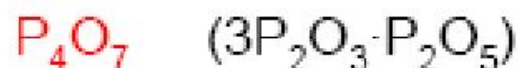


т.разл. ~100°C

коричневый

кислотный

Также известны:



Оксиды фосфора

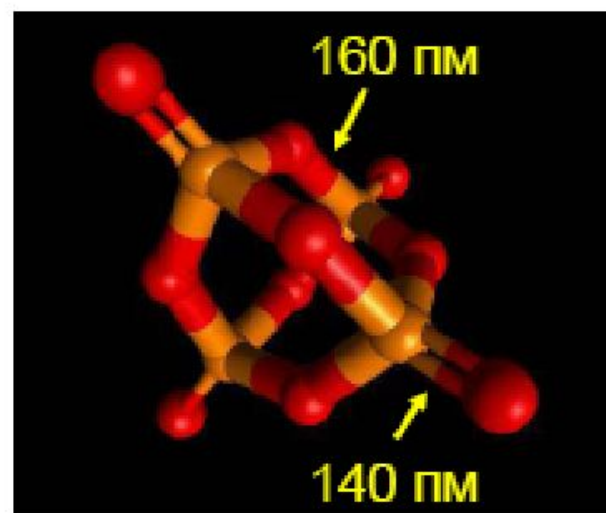
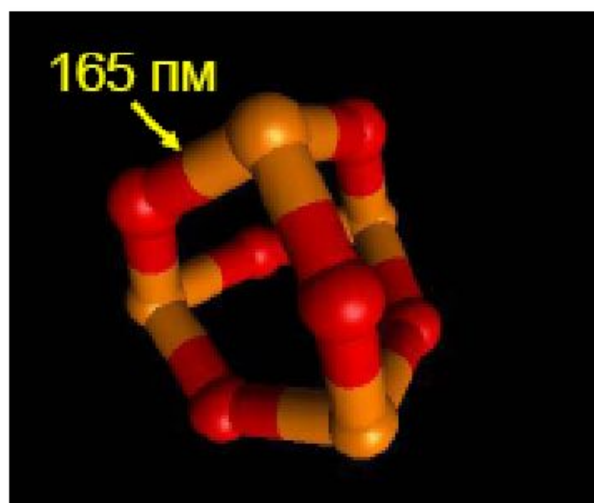
1. P_2O_3



2. P_2O_5



сильнейшее водотнимающее средство



Оксид фосфора (III)

Строение молекулы

В основе структуры P_4O_6 лежит тетраэдр P_4 , в котором между каждой парой атомов фосфора находится атом кислорода. Атомы кислорода находятся вне прямых, соединяющих атомы фосфора, так что структура P_4O_6 составлена из четырех шестичленных циклов P_3O_3 , каждый из которых имеет форму «кресла».

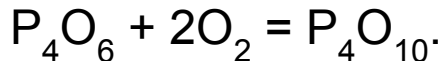
Физические свойства

Оксид фосфора (III) – белый рыхлый кристаллический порошок с неприятным запахом, легко возгоняется, температура плавления $24\text{ }^\circ\text{C}$, температура кипения $174\text{ }^\circ\text{C}$. Хорошо растворимый в органических растворителях. Очень ядовит.

Химические свойства

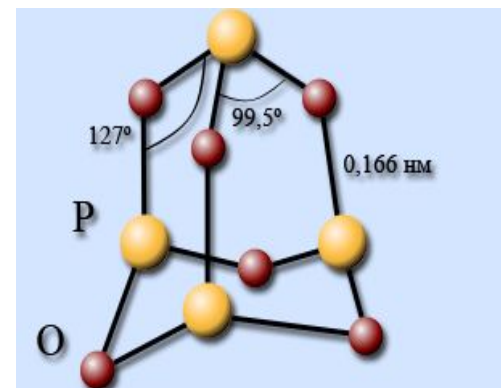
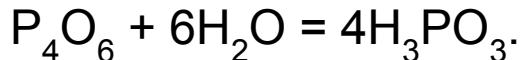
1. Взаимодействие с кислородом

При температуре $20\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$ окисляется кислородом воздуха:



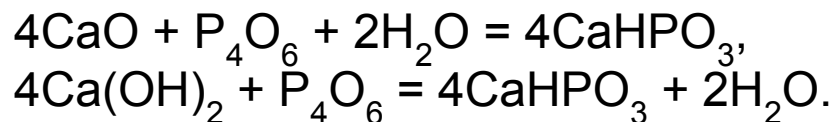
2. Взаимодействие с водой

Оксид фосфора (III) – фосфористый ангидрид, при взаимодействии с холодной водой образует фосфористую кислоту:



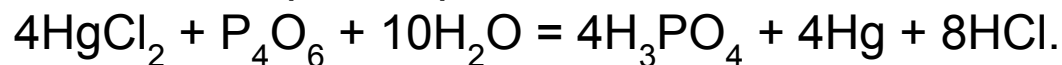
3. Свойства кислотного оксида

Типичный кислотный оксид:



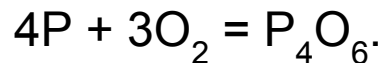
4. Восстановительные свойства

Обладает восстановительными свойствами, восстанавливает малоактивные металлы из растворов их соединений:



Получение

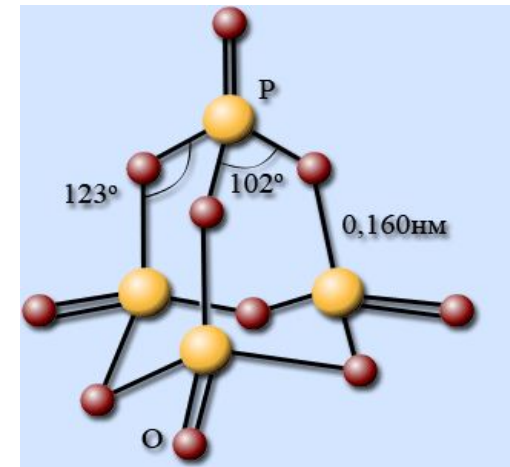
Образуется при горении фосфора в недостатке кислорода:



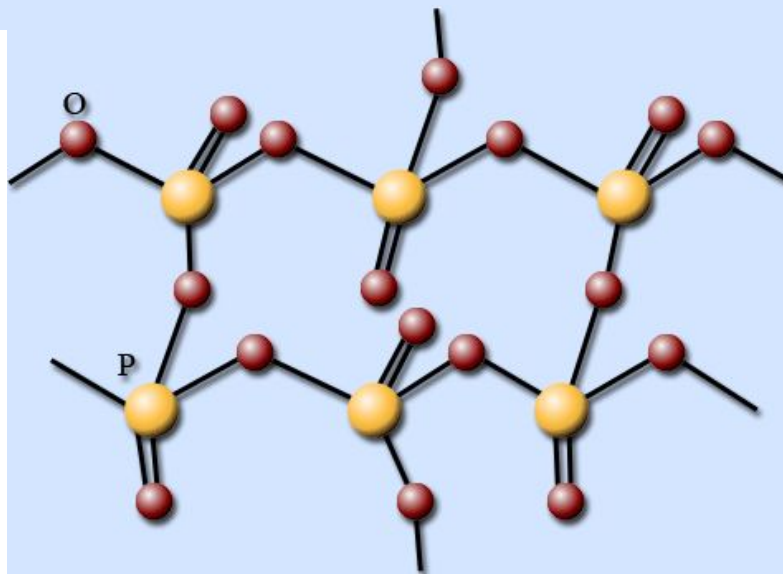
Оксид фосфора (V)

Строение молекулы

Молекулярная модификация оксида фосфора (V) построена из молекул P_4O_{10} , представляющих собой четыре тетраэдра, соединенных друг с другом общими вершинами. Строение молекулы P_4O_{10} напоминает структуру P_4O_6 , только к каждому атому фосфора присоединяется по атому кислорода, связанного с фосфором двойной связью.



При плавлении некоторые связи в циклических молекулах P_4O_{10} разрываются, и они превращаются в полимер, состоящий из тетраэдров PO_4 , объединенных в слои.



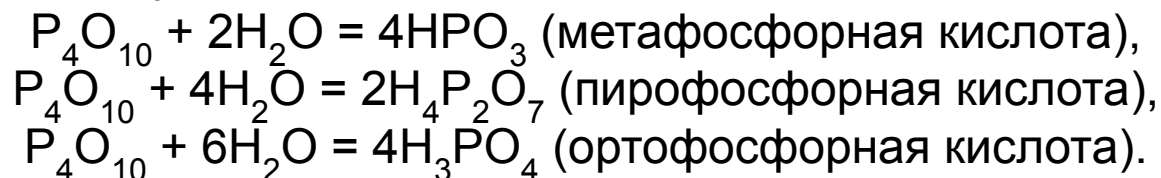
Физические свойства

Оксид фосфора (V) – белый рассыпчатый гигроскопичный порошок, рыхлый до пушистости. Расплывается на воздухе, возгоняется при 360 °С.

Химические свойства

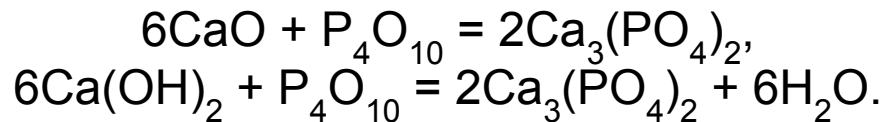
1. Взаимодействие с водой

Оксид фосфора (V) чрезвычайно жадно присоединяет воду, реакция сопровождается выделением большого количества тепла. При этом образуется смесь фосфорных кислот различного состава, которые при кипячении переходят в ортофосфорную кислоту:



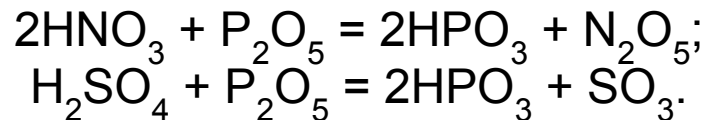
2. Свойства кислотного оксида

Типичный кислотный оксид:



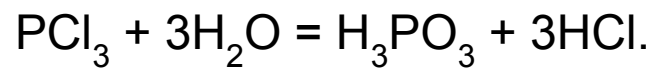
3. Водоотнимающее свойство

Эффективное водоотнимающее средство, способен превращать азотную и серную кислоты в оксиды:



Получение

Образуется при гидролизе трихлорида фосфора:



КИСЛОТЫ ФОСФОРА

Кислородные кислоты фосфора

Фосфор образует ряд кислот, где валентность фосфора равна 5, а степень окисления может быть +1, +3, +5.

Кислородные кислоты фосфора

Формула	H_3PO_2	H_3PO_3	H_3PO_4
Степень окисл. фосфора	+1	+3	+5
Осно'вность	1	2	3
Название кислоты	фосфорноватистая	фосфористая	(орто)фосфорная
Название средней соли	гипофосфит	фосфит	фосфат

Фосфор по числу оксокислот превосходит все другие элементы Периодической системы. Некоторые из них имеют молекулярное строение, другие являются полимерами. Во всех кислотах атом фосфора имеет координационное число четыре и находится в центре тетраэдра, образованного атомами кислорода и водорода. В кислотах со связью P – H фосфор проявляет низшие степени окисления. Кислоты фосфора (V) состоят из одного или нескольких тетраэдров PO₄, соединенных друг с другом в цепи и кольца разного размера.

Кислородные кислоты фосфора



с.о. +1

фосфорноватистая
гипофосфиты



с.о. +3

фосфористая
фосфиты



с.о. +4

фосфорноватая
фосфонаты



с.о. +5

фосфорная
фосфаты



с.о. +5

пирофосфорная
пирофосфаты



с.о. +5

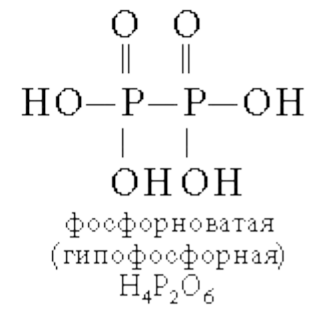
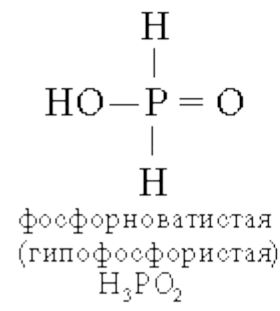
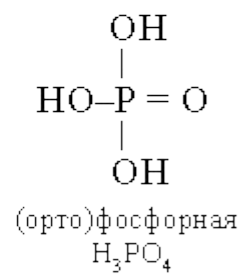
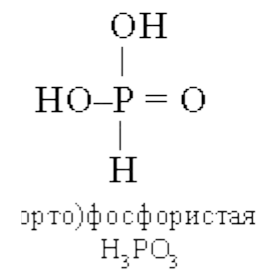
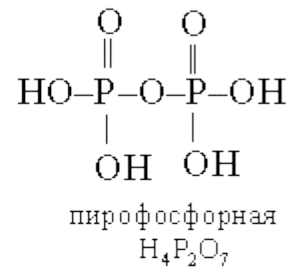
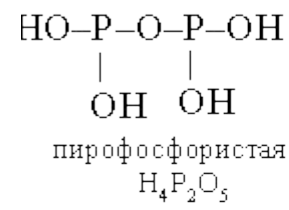
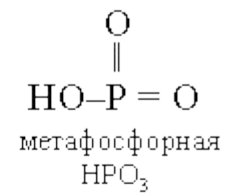
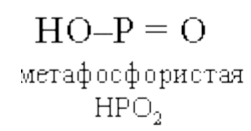
трифосфорная
трифосфаты



с.о. +5

метафосфорная
полифосфаты

Кислота	Степень окисления фосфора	Структурная формула
Фосфорноватистая (гипофосфористая) H_3PO_2	+1	
Фосфористая H_3PO_3	+3	
Фосфорноватая (гипофосфорная) $H_4P_2O_6$	+4	
Ортофосфорная H_3PO_4	+5	
Пирофосфорная $H_4P_2O_7$	+5	
Тетраметафосфорная $(HPO_3)_4$	+5	
Полиметафосфорная $(HPO_3)_n$	+5	

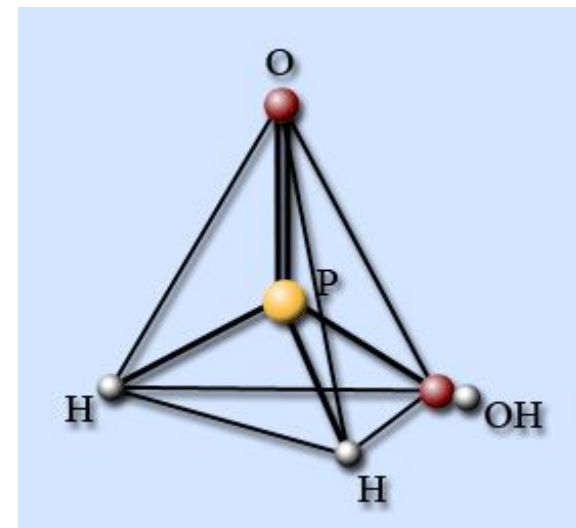


Фосфорноватистая кислота H_3PO_2

Степень окисления фосфора равна +1.

Строение молекулы

Молекула имеет форму тетраэдра с атомом фосфора в центре, в вершинах тетраэдра находятся два атома водорода, атом кислорода и гидроксогруппа. Поэтому фосфористая кислота, несмотря на наличие трех атомов водорода, является одноосновной.

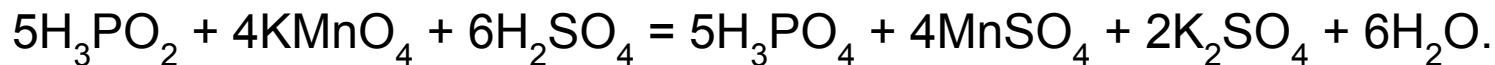


Физические свойства

Фосфорноватистая кислота – это белые кристаллы, хорошо растворимые в воде и в органических

Химические свойства

1. Одноосновная кислота средней силы. Очень сильный восстановитель:



2. При температуре около 50°C разлагается:

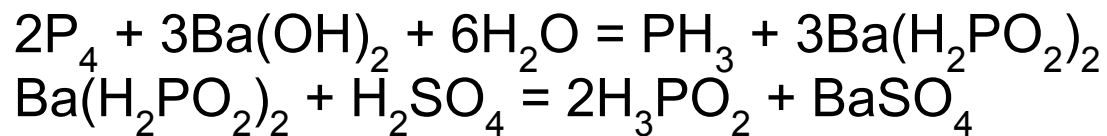


Соли – гипофосфиты.

Практически все хорошо растворимы в воде, соли переходных металлов мгновенно разлагаются.

Получение

При диспропорционировании белого фосфора в концентрированной щелочи образуется гипофосфит – соль фосфорноватистой кислоты, раствор кислоты легко получается действием серной кислоты на гипофосфит:



Фосфористая кислота H_3PO_3

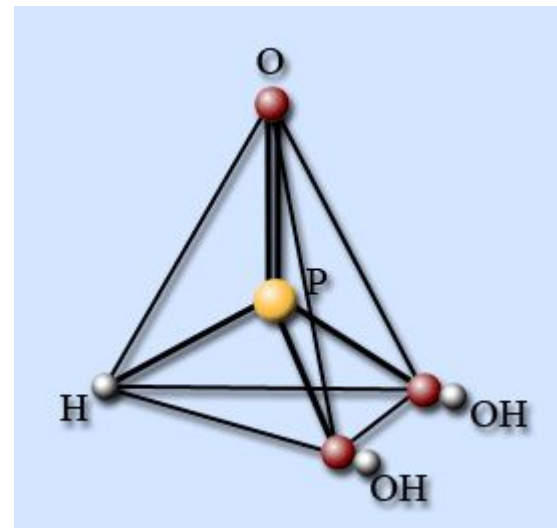
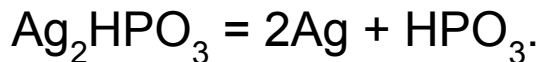
Степень окисления фосфора равна +3.

Строение молекулы

Молекула имеет форму тетраэдра с атомом фосфора в центре, в вершинах тетраэдра находятся атом водорода, атом кислорода и две гидроксигруппы. Поэтому фосфористая кислота, несмотря на наличие трех атомов водорода, является двухосновной.

Физические свойства

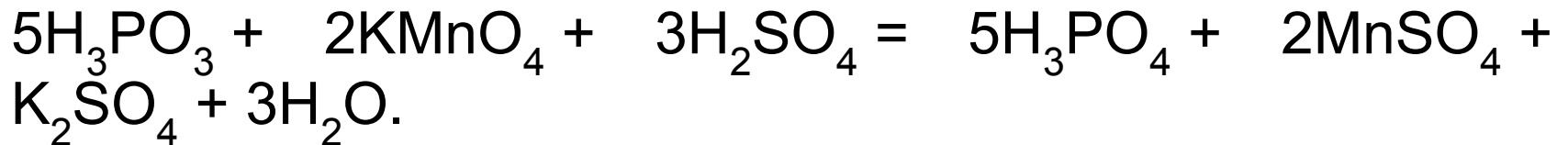
Фосфористая кислота – это бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде и спирте, температура плавления $74\text{ }^\circ\text{C}$, температура разложения $197\text{ }^\circ\text{C}$.



Химические свойства

1. Двухосновная кислота средней силы.

2. Является хорошим восстановителем, хотя и менее сильным, чем фосфорноватистая кислота, она также обесцвечивает раствор перманганата калия:



3. При нагревании до 200 °С разлагается:



Соли – фосфиты и гидрофосфиты.

Практически все хорошо растворимы в воде, соли переходных металлов разлагаются: при незначительном нагревании:

Метафосфорная кислота HPO_3

Нустойчива и в чистом виде не выделена, так же как не выделены из растворов её соли. Существует в виде полимеров. Относится к сильным кислотам, ей не свойственны окислительные и восстановительные свойства.

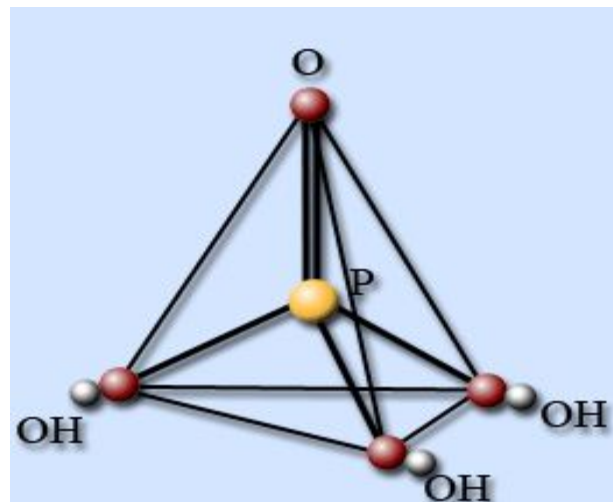
Ортофосфорная кислота H_3PO_4

Среди оксокислот фосфора наибольшее значение имеет **ортофосфорная кислота H_3PO_4** , она является наиболее устойчивой из всех кислот фосфора.

Строение молекулы

В газовой фазе молекула имеет форму тетраэдра с атомом фосфора в центре, в вершинах тетраэдра находятся атом кислорода и три гидроксогруппы. Поэтому фосфорная кислота является трехосновной.

В кристаллическом виде она построена из молекул $\text{PO}(\text{OH})_3$, связанных водородными связями в двухмерные слои. Твердую фосфорную кислоту получить очень сложно: благодаря большому числу водородных связей концентрирование растворов приводит к образованию вязких сиропов, которые кристаллизуются лишь со временем.



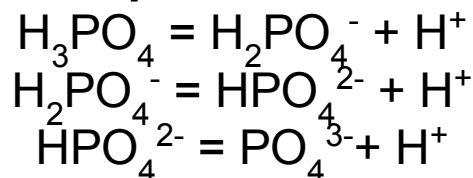
Физические свойства

Бесцветные гигроскопичные кристаллы моноклинной сингонии, плотность 1,88 г/см³, температура плавления 42,5 °С. Расплавляется на воздухе, смешивается с водой в любых соотношениях. Не ядовита.

Химические свойства

При комнатной температуре довольно инертна, при нагревании проявляет свойства кислот, относится к кислотам средней силы.

1. Диссоциация в водном растворе:

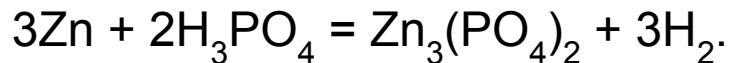


Суммарное уравнение:

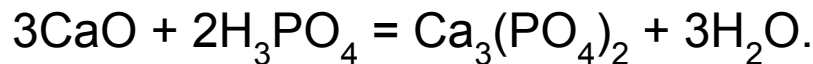


2. Свойства кислоты

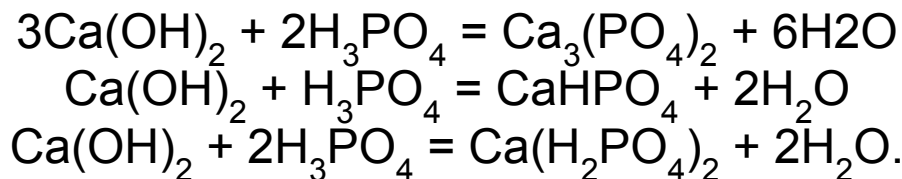
Реагирует с металлами, стоящими в ряду напряжений металлов до водорода:



С оксидами металлов:



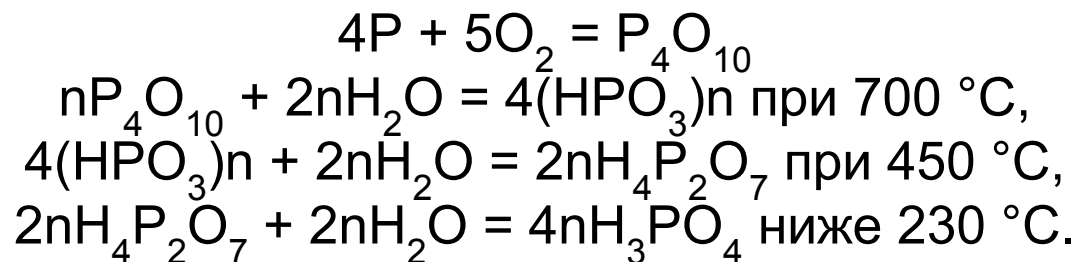
С основаниями:



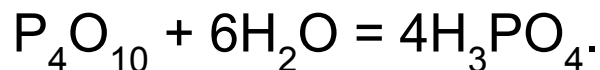
Не проявляет ни окислительных, ни восстановительных свойств.

Получение

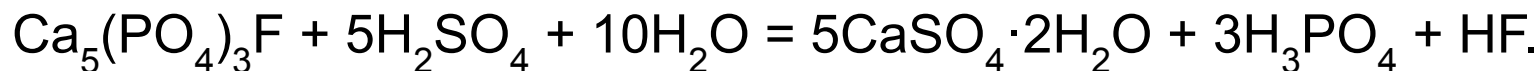
1. Термический способ получения фосфорной кислоты основан на окислении элементарного фосфора в избытке воздуха с последующей гидратацией и образующегося оксида фосфора (V) и конденсацией фосфорной кислоты:



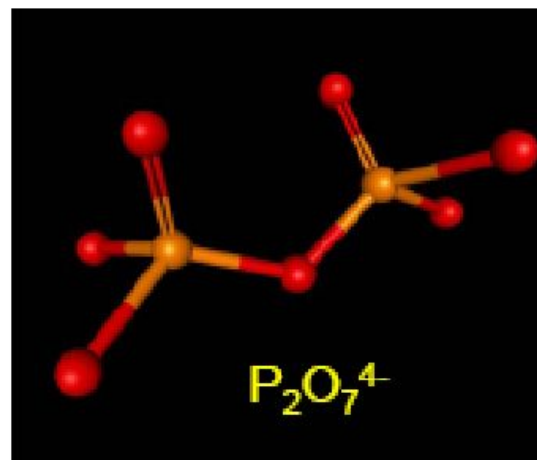
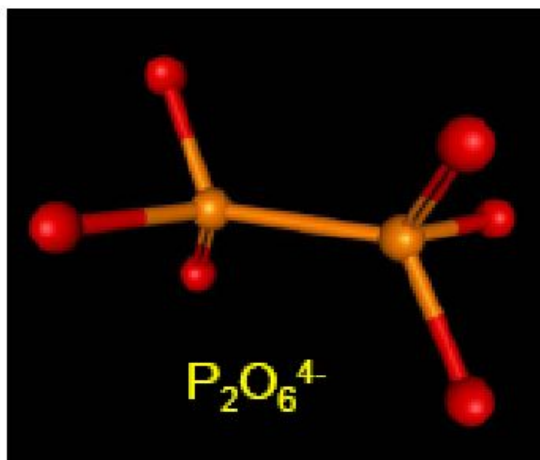
Суммарное уравнение:



2. Также ортофосфорную кислоту получают при переработке апатитов:



Кислородные кислоты фосфора

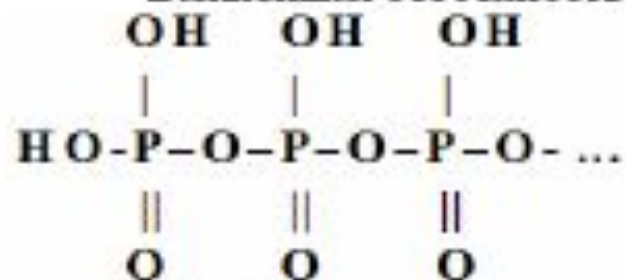


Увеличение силы кислот

$\text{pK}_{\text{a}1} = 2.2$
 $\text{pK}_{\text{a}2} = 2.8$
 $\text{pK}_{\text{a}3} = 7.0$
 $\text{pK}_{\text{a}4} = 10.0$

$\text{pK}_{\text{a}1} = 0.85$
 $\text{pK}_{\text{a}2} = 1.49$
 $\text{pK}_{\text{a}3} = 5.77$
 $\text{pK}_{\text{a}4} = 8.32$

Важнейшая особенность фосфорных кислот – образование полифосфатов:



Подобные структуры являются фрагментами АТФ. Высвобождение и аккумуляция энергии в АТФ обеспечивается за счет обратимого гидролиза трифосфата до дифосфата и наоборот.

