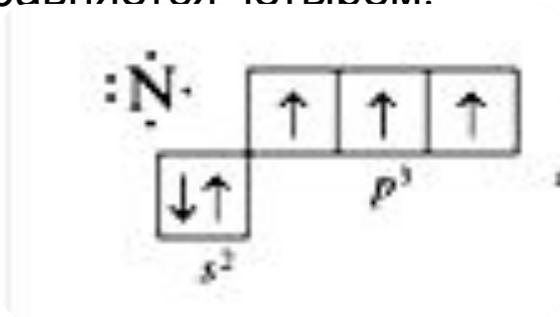


# Лекция 15. Химия p-элементов V группы. Общая характеристика элементов. Сравнение свойств и реакционной способности элементов подгруппы

## Азот

Азот – типичный неметаллический элемент, по электроотрицательности (3,0) уступает лишь фтору и кислороду. Степени окисления в соединениях -3, -2, -1, +1, +2, +3, +4, +5. Максимальная валентность азота в соединениях равняется четырем.



*Валентные подуровни атома азота*

## Азот – простое вещество

Азот образует очень прочную молекулу  $\text{N}_2$ . В свободном виде — газ без цвета, запаха и вкуса, плохо растворим в воде и в других растворителях.

## Получение азота

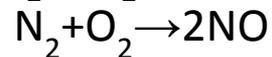
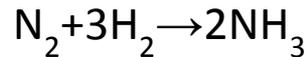
В промышленности азот получают фракционированной перегонкой жидкого воздуха, в лаборатории – термическим разложением соединений, чаще всего  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ :



## Химические свойства азота

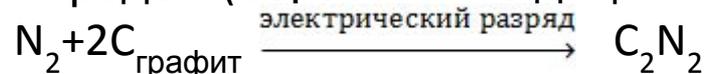
Химически пассивен, не реагирует с кислотами, щелочами, серой, с галогенами (кроме фтора).

Незначительно взаимодействует с  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  при комнатной температуре при действии электрического разряда:

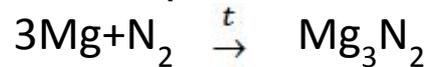


Взаимодействие с галогенами (непосредственно только со фтором)

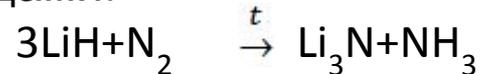
Взаимодействие с углеродом (образование дициана):



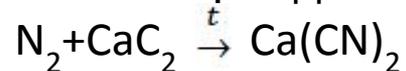
Взаимодействие с металлами (образование нитридов):



Взаимодействие с гидридами:



Взаимодействие с карбидами:

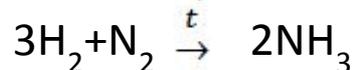
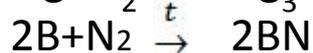
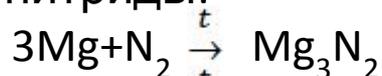


## Соединения азота

### Соединения азота со степенью окисления азота – 3

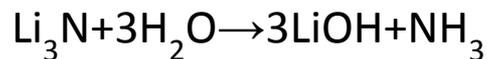
#### Нитриды

Как упомянуто выше, при высоких температурах азот окисляет многие металлы и неметаллы, образуя нитриды:



**Основные нитриды:**  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{Na}_3\text{N}$ ,  $\text{Mg}_3\text{N}_2$

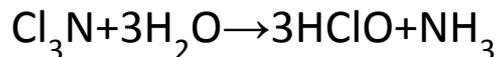
Гидролизуются с образованием аммиака и гидроксида:



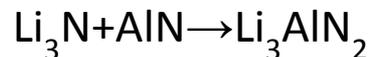
**Амфотерные нитриды:**  $\text{AlN}$

**Кислотные нитриды:**  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{P}_3\text{N}_5$ ,  $\text{S}_4\text{N}_4$ ,  $\text{Cl}_3\text{N}$

Нитриды галогенов – эндотермические соединения, в свободном состоянии выделен только  $\text{Cl}_3\text{N}$ , легко разлагающийся со взрывом.



$\text{BN}$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  – твердые полимерные вещества с высокими температурами плавления (2000 – 3000 °C), могут образовывать смешанные нитриды:



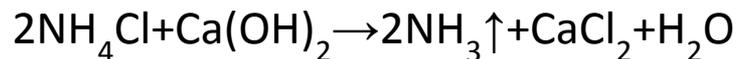
# Аммиак

## Получение аммиака

В промышленности:

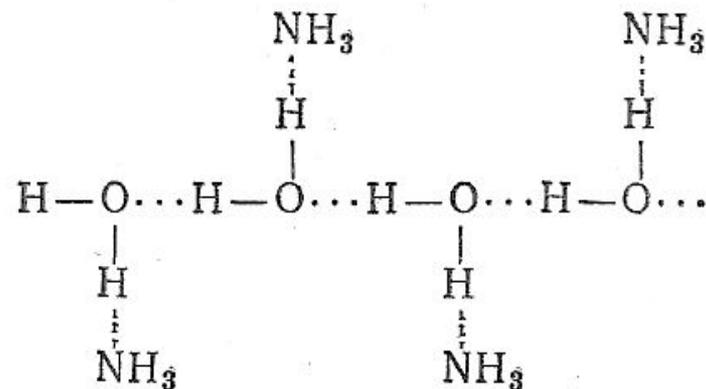
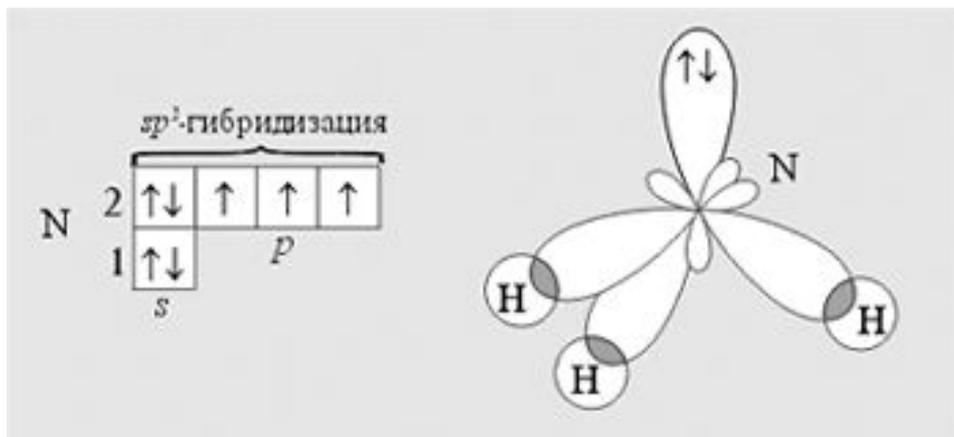
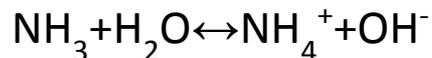


В лабораторных условиях:

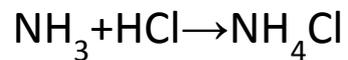


## Химические свойства аммиака

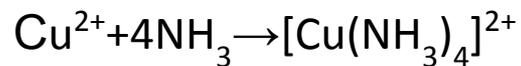
В водном растворе аммиак ведет себя как слабое основание, так как атом азота – донор электронной пары:



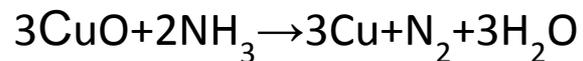
Взаимодействие с кислотами:



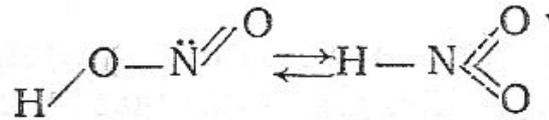
Реакции комплексообразования:



Восстановительные свойства аммиака:



## Азотистая кислота

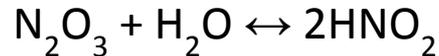


Диоксонитрат (III), или *нитрит*-ион  $\text{NO}_2^-$ , имеет угловую форму:

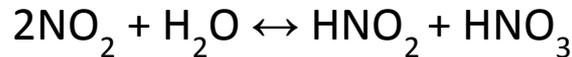


## Получение

Азотистую кислоту можно получить при растворении оксида азота (III)  $\text{N}_2\text{O}_3$  в воде:

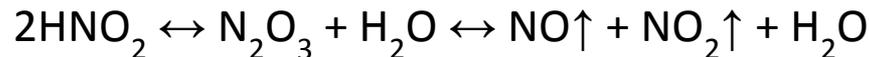


Также она получается при растворении в воде оксида азота (IV)  $\text{NO}_2$ :

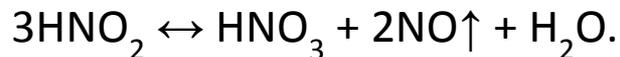


## Химические свойства

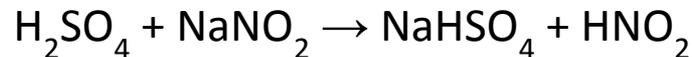
В водных растворах существует равновесие:



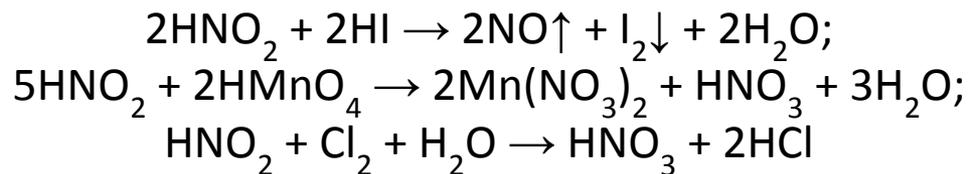
При нагревании раствора азотистая кислота распадается с выделением  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ :



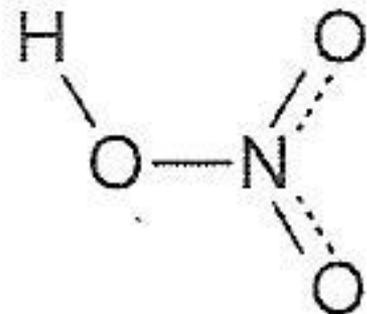
Легко вытесняется более сильными кислотами из солей:



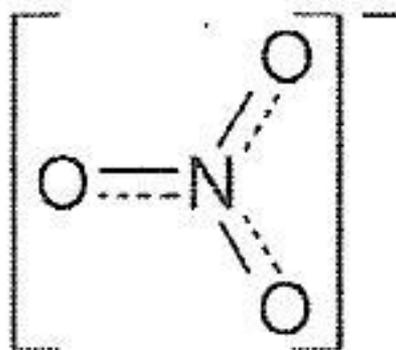
Азотистая кислота проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства.



## Азотная кислота



Азотная кислота

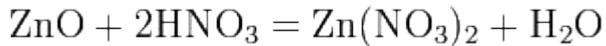
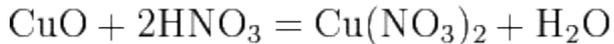


Нитрат-ион

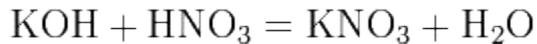
## Химические свойства азотной кислоты

Высококонцентрированная  $\text{HNO}_3$  имеет обычно бурю окраску вследствие происходящего на свету процесса разложения:

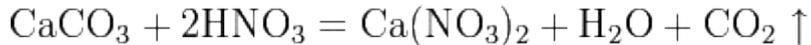
а) с основными и амфотерными оксидами:



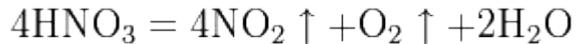
б) с основаниями:



в) вытесняет слабые кислоты из их солей:



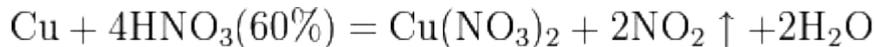
При кипении или под действием света азотная кислота частично разлагается:



Как кислота-окислитель,  $\text{HNO}_3$  взаимодействует:

а) с металлами, стоящими в ряду напряжений правее водорода:

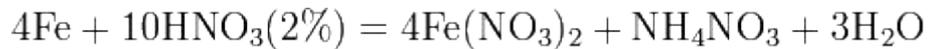
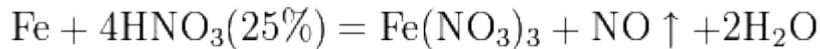
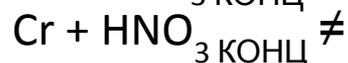
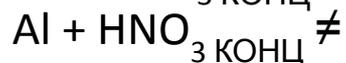
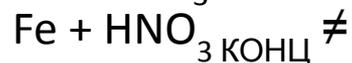
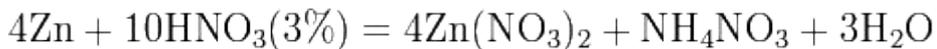
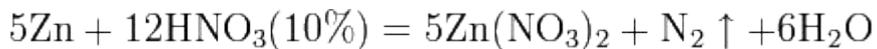
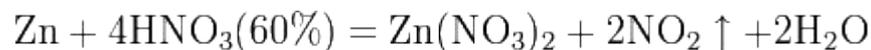
Концентрированная  $\text{HNO}_3$



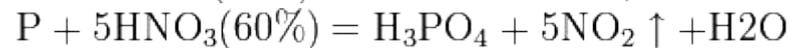
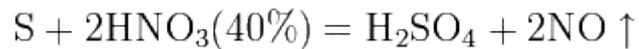
## Разбавленная $\text{HNO}_3$



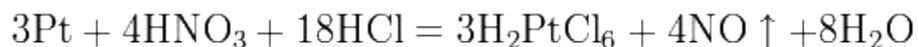
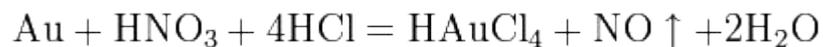
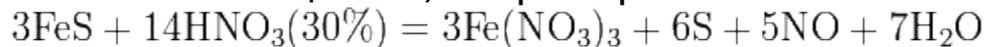
б) с металлами, стоящими в ряду напряжений левее водорода:



**Азотная кислота окисляет неметаллы, при этом азот обычно восстанавливается до  $\text{NO}$  или  $\text{NO}_2$ :**



и сложные вещества, например:



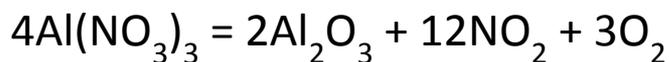
## Нитраты

Соли азотной кислоты — нитраты — при нагревании необратимо разлагаются, продукты разложения определяются катионом:

а) нитраты металлов, стоящих в ряду напряжений левее магния:



б) нитраты металлов, расположенных в ряду напряжений между магнием и медью:



в) нитраты металлов, расположенных в ряду напряжений правее меди:



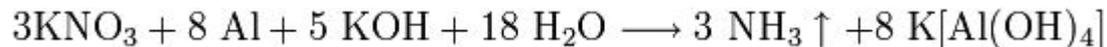
г) нитрат аммония:



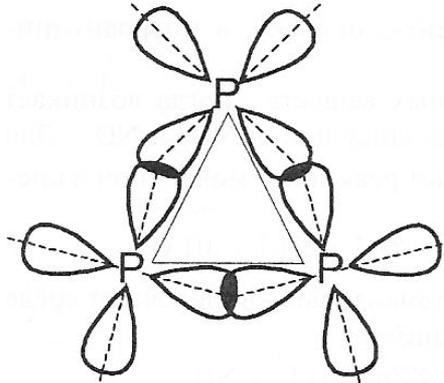
$\text{Fe} + 4\text{KNO}_3 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{FeO}_4 + 3\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  — при сплавлении твердых веществ

$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{KNO}_3 + 4\text{KOH} = 2\text{K}_2\text{FeO}_4 + 3\text{KNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  — при сплавлении.

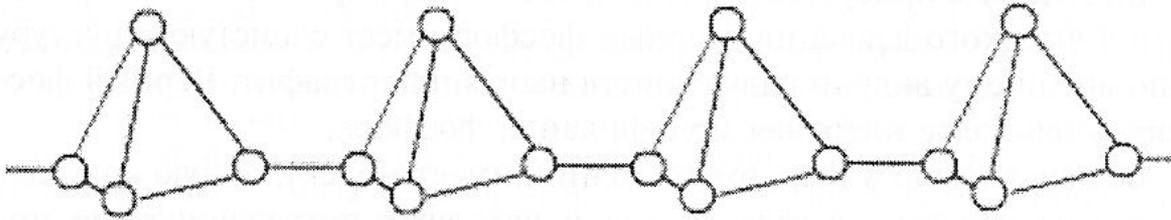
Цинк и алюминий в щелочном растворе восстанавливают нитраты до  $\text{NH}_3$ :



# Фосфор



Строение молекулы P<sub>4</sub>

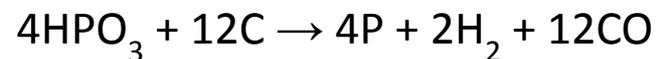
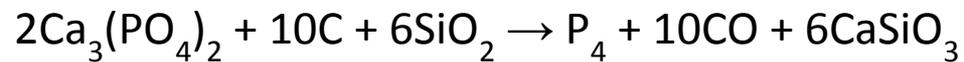


Строение красного фосфора

## Получение

красный фосфор → белый фосфор (возгонка)

белый фосфор  $\xrightarrow{t}$  красный фосфор



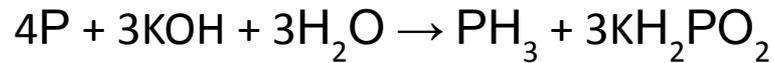
## Различия в свойствах между белым и красным фосфором

Белый фосфор	Красный фосфор
Прозрачная воскообразная кристаллическая масса	Кристаллическое или аморфное вещество от оранжевого до коричневого цвета
Имеет чесночный запах	Без запаха
Температура плавления +44 °С	Температура плавления ~ 600 °С (нечетко) под давлением
Температура кипения +257 °С	Возгоняется при температуре свыше 420 °С
Плотность 1,8 г/см <sup>3</sup>	Плотность 2,0 – 2,4 г/см <sup>3</sup>
Температура воспламенения 50°С	Температура воспламенения свыше 250°С
Растворяется в CS <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , CCl <sub>4</sub>	Не растворяется ни в одном растворителе
Обладает хемилюминесценцией (светится в темноте)	Не обладает хемилюминесценцией
Чрезвычайно ядовит (смертельная доза для человека 0,1 – 0,15 г), вызывает сильнейшие ожоги кожи	Относительно не ядовит, на кожу не действует

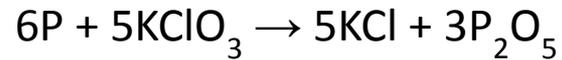
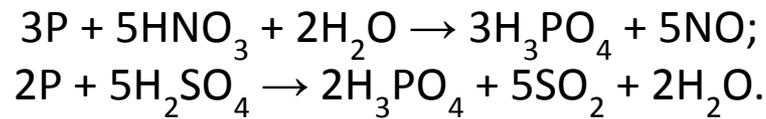
## Взаимодействие с водой



## Взаимодействие со щелочами

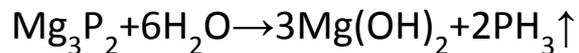


## Восстановительные свойства

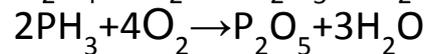
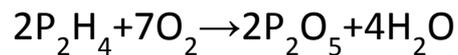


## Соединения со степенью окисления фосфора – 3

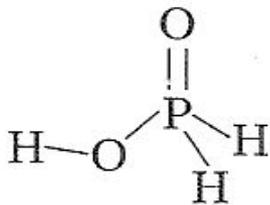
### Фосфиды



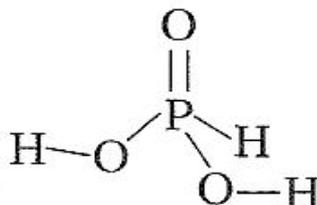
### Фосфин



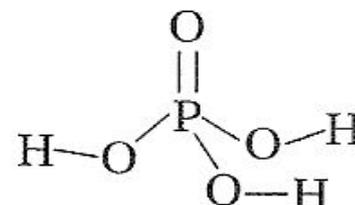
## ФОСФОРНЫЕ КИСЛОТЫ



фосфорноватистая  
кислота,  
соли гипофосфиты

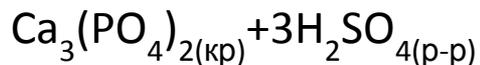


фосфористая  
кислота,  
соли фосфиты

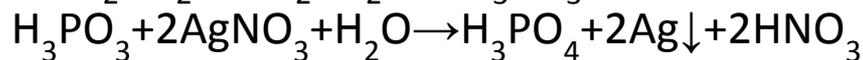
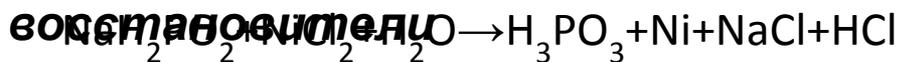


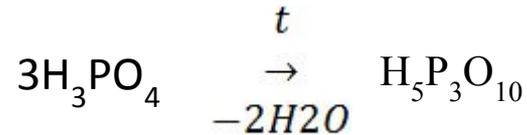
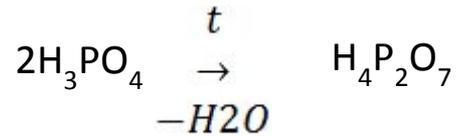
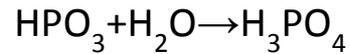
фосфорная  
кислота,  
соли фосфаты

### Получение фосфорной кислоты:

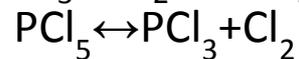
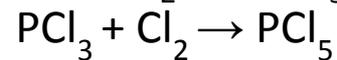
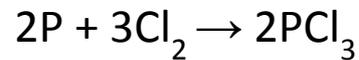


### Соли фосфористой кислоты – сильные

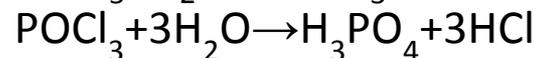
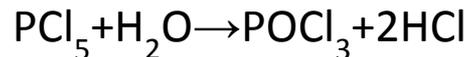




## Галогениды фосфора



Все галогениды, кроме  $\text{PF}_3$  и  $\text{PF}_5$  полностью гидролизуются с образованием кислородных кислот фосфора и галогеноводородов:



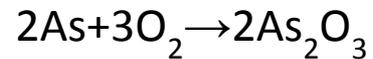
## Подгруппа мышьяка

Степени окисления As, Sb и Bi равны – 3, +3, +5

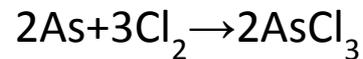


### Химические свойства мышьяка

Взаимодействие с кислородом:

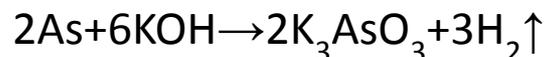
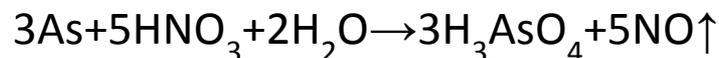
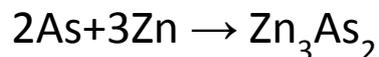
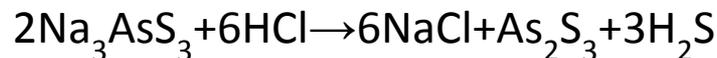
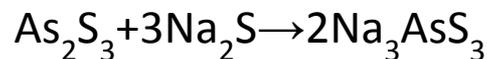


Взаимодействует с галогенами:

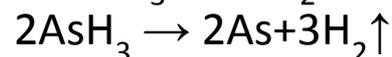
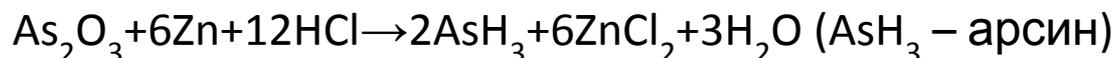


Взаимодействует с серой:

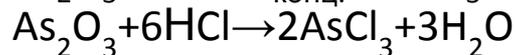
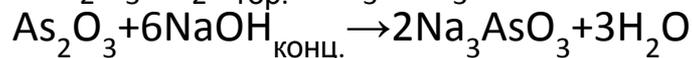




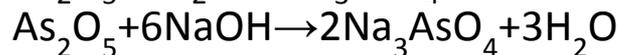
Реакция Марша (качественная реакция на мышьяк)



***As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – амфотерный оксид***



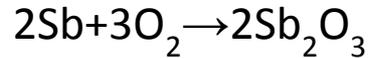
***As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – кислотный оксид***



## Сурьма и ее соединения

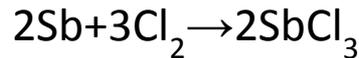


Взаимодействие с кислородом:

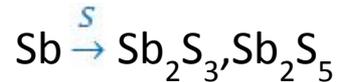


**Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** – амфотерный оксид, образующий при взаимодействии со щелочами метасурьмянистую (HSbO<sub>2</sub>) или сурьмянистую (H<sub>3</sub>SbO<sub>3</sub> или Sb(OH)<sub>3</sub>) кислоты. Соли кислот соответственно называются метастибиты и стибиты.

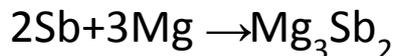
Взаимодействует с галогенами:



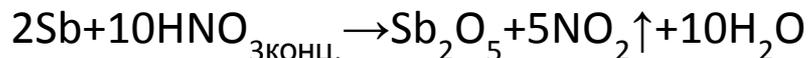
Взаимодействует с серой:



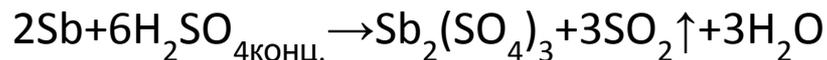
Взаимодействует с некоторыми металлами:



Взаимодействует с кислотами-окислителями:



В отличие от мышьяка с кислородными кислотами может образовывать соли:



**Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** – **кислотный оксид**, образующий сурьмяную кислоту (Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>•nH<sub>2</sub>O), существующую в нескольких формах:

H[Sb(OH)<sub>6</sub>] – гексагидросурьмяная кислота

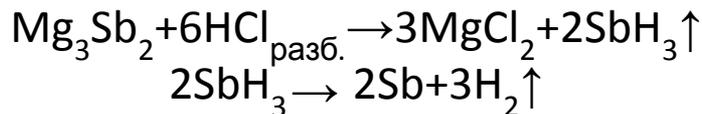
HSbO<sub>3</sub> – метасурьмяная кислота

H<sub>3</sub>SbO<sub>4</sub> – ортосурьмяная кислота

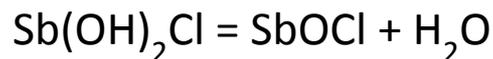
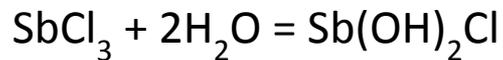
Соли сурьмяной кислоты – **стибаты** или **антимонаты**

**Со щелочами непосредственно не взаимодействует (взаимодействует только в присутствии окислителей)**

По аналогии с мышьяком, образующим арсин, сурьма в тех же условиях образует стибин SbH<sub>3</sub> – летучий ядовитый газ, легко разлагающийся на Sb и H<sub>2</sub>.



**Соли сурьмы (III)**, в водном растворе подвергаются гидролизу с образованием основных солей (оксосолей):



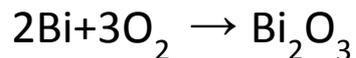
### **Висмут и его соединения**

Висмут – красно-белый металл.. Степени окисления в соединениях – 3, +3, +5. Устойчивая степень окисления +3.

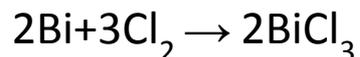


## Химические свойства

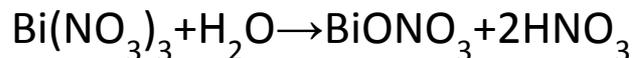
Взаимодействие с кислородом:



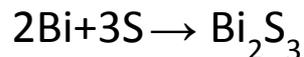
Взаимодействие с галогенами:



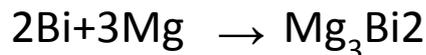
Для солей висмута, как и для солей сурьмы характерно образование основных солей:



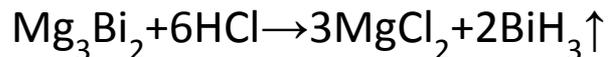
Взаимодействие с серой:



Сплавляется со многими металлами:



При гидролизе висмутидов образуется висмутин:



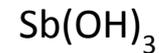
Взаимодействие с кислотами:



Со щелочами – не взаимодействует

Изменение свойств р-элементов V группы и их соединений

***Металлические свойства усиливаются  
Устойчивость высших координационных чисел растет***



***кислотность уменьшается***

***Устойчивость соединений в высших  
степенях окисления уменьшается***

***Основность оксидов увеличивается***

***Устойчивость соединений уменьшается***

***Токсичность простых веществ уменьшается***