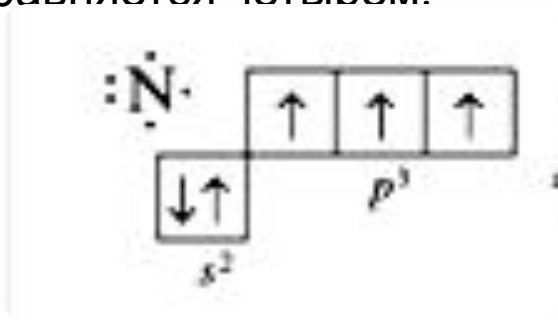


Лекция 15. Химия p-элементов V группы. Общая характеристика элементов. Сравнение свойств и реакционной способности элементов подгруппы

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.



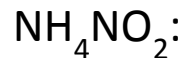
Валентные подуровни атома азота

Азот – простое вещество

Азот образует очень прочную молекулу N₂. В свободном виде — газ без цвета, запаха и вкуса, плохо растворим в воде и в других растворителях.

Получение азота

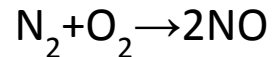
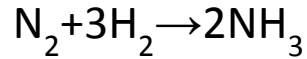
В промышленности азот получают фракционированной перегонкой жидкого воздуха, в лаборатории – термическим разложением соединений, чаще всего



Химические свойства азота

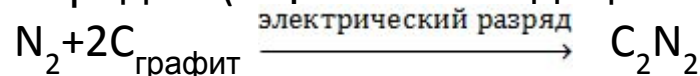
Химически пассивен, не реагирует с кислотами, щелочами, серой, с галогенами (кроме фтора).

Незначительно взаимодействует с H_2 и O_2 при комнатной температуре при действии электрического разряда:

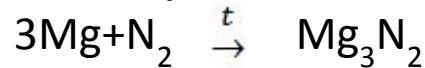


Взаимодействие с галогенами (непосредственно только со фтором)

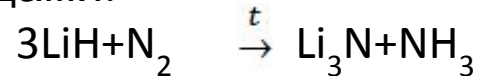
Взаимодействие с углеродом (образование дициана):



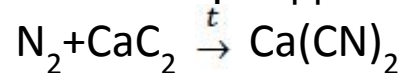
Взаимодействие с металлами (образование нитридов):



Взаимодействие с гидридами:



Взаимодействие с карбидами:

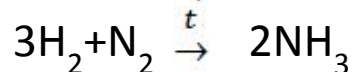
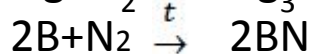
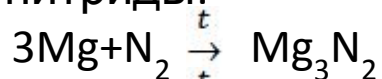


Соединения азота

Соединения азота со степенью окисления азота – 3

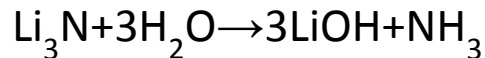
Нитриды

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



Основные нитриды: Li_3N , Na_3N , Mg_3N_2

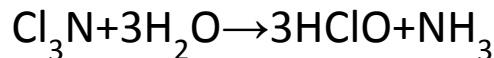
Гидролизуются с образованием аммиака и гидроксида:



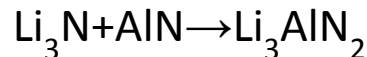
Амфотерные нитриды: AlN

Кислотные нитриды: Si_3N_4 , P_3N_5 , S_4N_4 , Cl_3N

Нитриды галогенов – эндотермические соединения, в свободном состоянии выделен только Cl_3N , легко разлагающийся со взрывом.



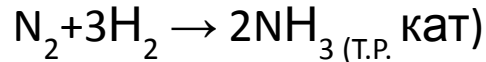
BN , AlN , Si_3N_4 , Ge_3N_4 – твердые полимерные вещества с высокими температурами плавления (2000 – 3000 °C), могут образовывать смешанные нитриды:



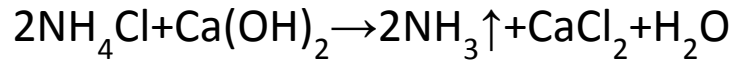
Аммиак

Получение аммиака

В промышленности:

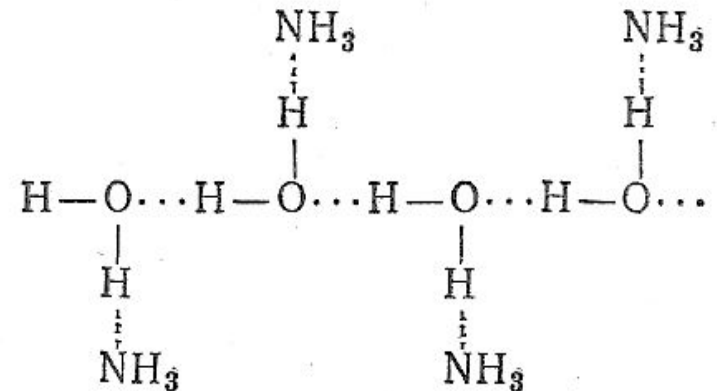
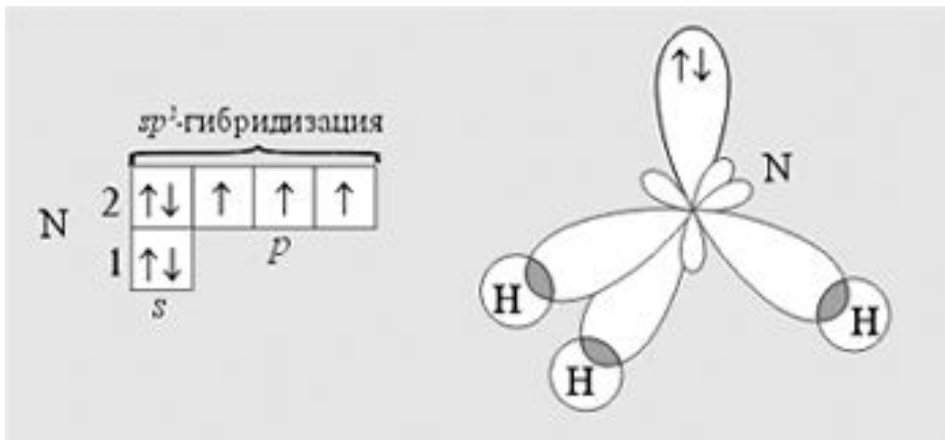
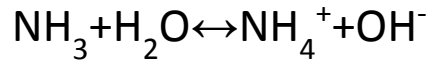


В лабораторных условиях:

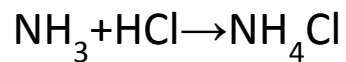


Химические свойства аммиака

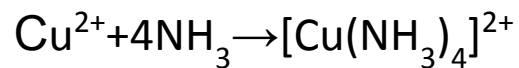
В водном растворе аммиак ведет себя как слабое основание, так как атом азота – донор электронной пары:



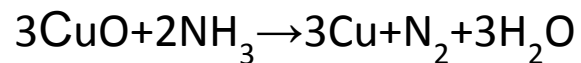
Взаимодействие с кислотами:



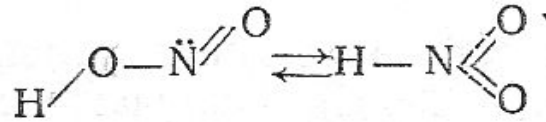
Реакции комплексообразования:



Восстановительные свойства аммиака:



Азотистая кислота

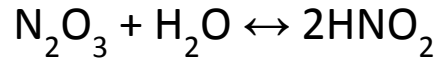


Диоксонитрат (III), или *нитрит*-ион NO_2^- , имеет угловую форму:

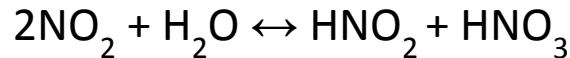


Получение

Азотистую кислоту можно получить при растворении оксида азота (III) N_2O_3 в воде:

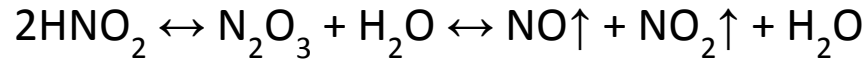


Также она получается при растворении в воде оксида азота (IV) NO_2 :

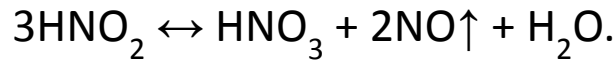


Химические свойства

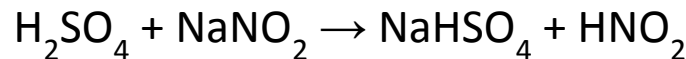
В водных растворах существует равновесие:



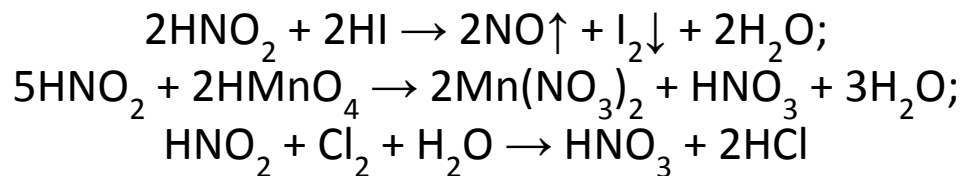
При нагревании раствора азотистая кислота распадается с выделением NO и NO_2 :



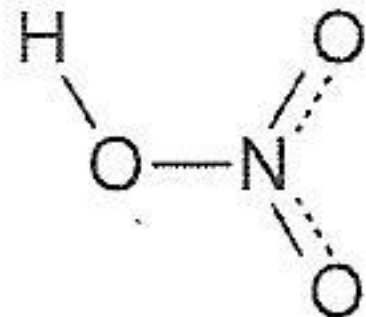
Легко вытесняется более сильными кислотами из солей:



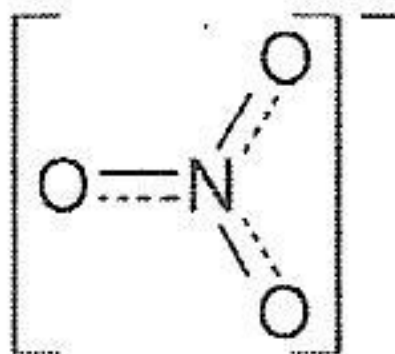
Азотистая кислота проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства.



Азотная кислота



Азотная кислота

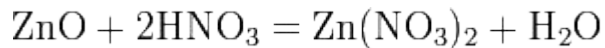
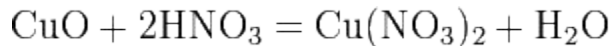


Нитрат-ион

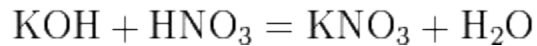
Химические свойства азотной кислоты

Высококонцентрированная HNO_3 имеет обычно бурю окраску вследствие происходящего на свету процесса разложения:

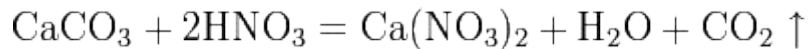
а) с основными и амфотерными оксидами:



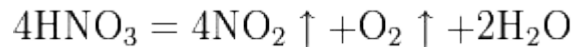
б) с основаниями:



в) вытесняет слабые кислоты из их солей:



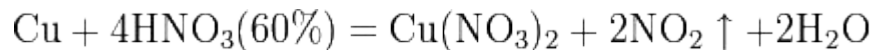
При кипении или под действием света азотная кислота частично разлагается:



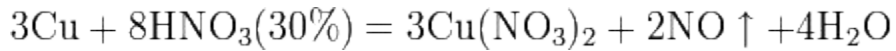
Как кислота-окислитель, HNO_3 взаимодействует:

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

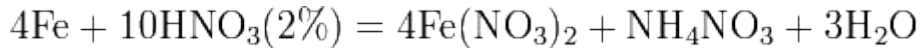
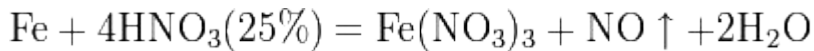
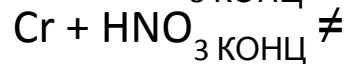
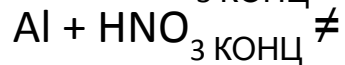
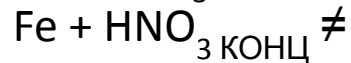
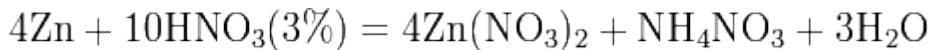
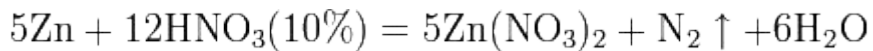
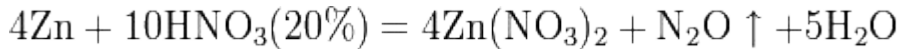
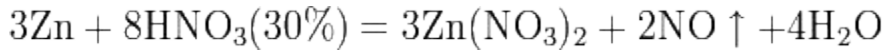
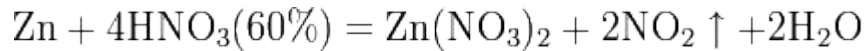
Концентрированная HNO_3



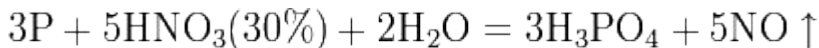
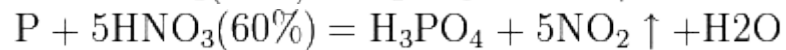
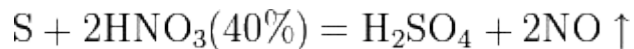
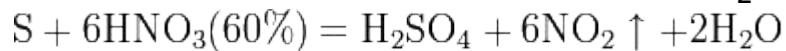
Разбавленная HNO_3



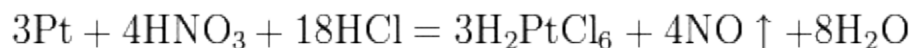
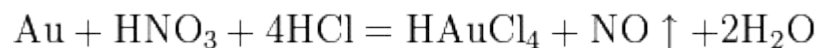
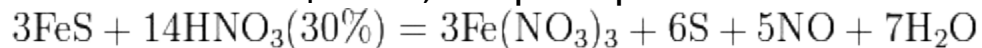
б) с металлами, стоящими в ряду напряжений левее водорода:



Азотная кислота окисляет неметаллы, при этом азот обычно восстанавливается до NO или NO_2 :



и сложные вещества, например:



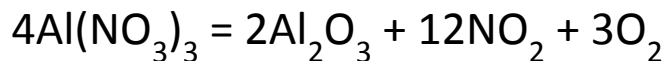
Нитраты

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

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



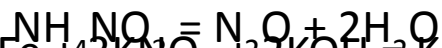
б) нитраты металлов, расположенных в ряду напряжений между магнием и медью:



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



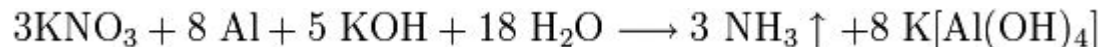
г) нитрат аммония:



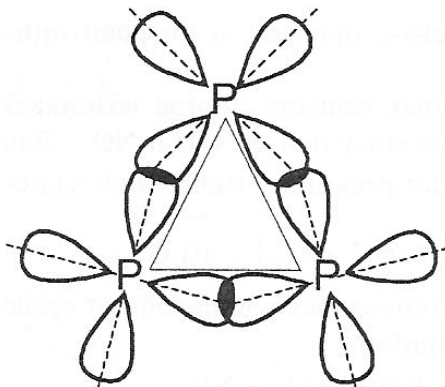
$\text{Fe} + 4\text{KNO}_3 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{FeO}_4 + 3\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ — при сплавлении твердых веществ

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

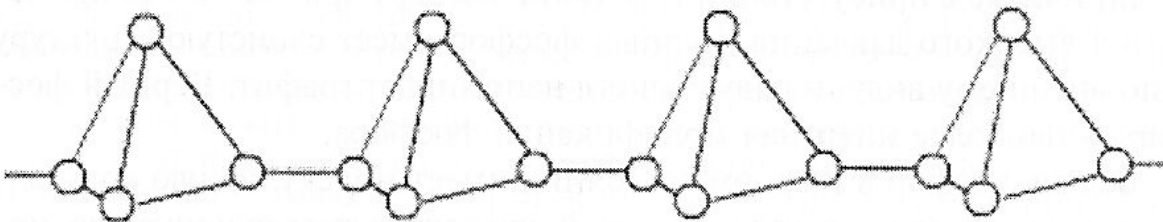
Цинк и алюминий в щелочном растворе восстанавливают нитраты до NH_3 :



Фосфор



Строение молекулы P₄

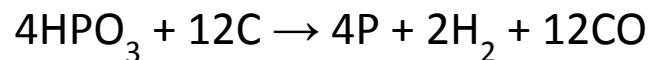
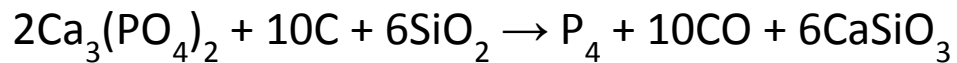


Строение красного фосфора

Получение

красный фосфор → белый фосфор (возгонка)

белый фосфор \xrightarrow{t} красный фосфор



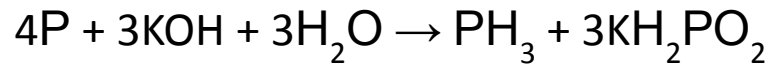
Различия в свойствах между белым и красным фосфором

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 ³	Плотность 2,0 – 2,4 г/см ³
Температура воспламенения 50°С	Температура воспламенения свыше 250°С
Растворяется в CS ₂ , C ₆ H ₆ , CCl ₄	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

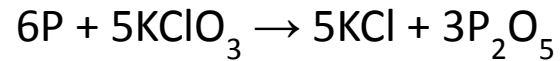
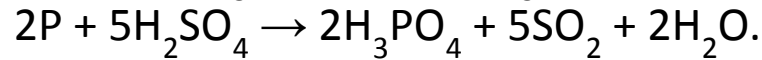
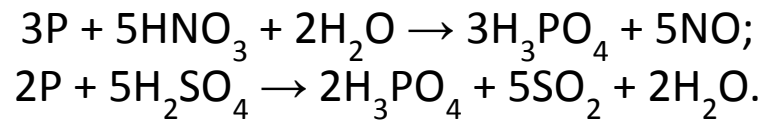
Взаимодействие с водой



Взаимодействие со щелочами

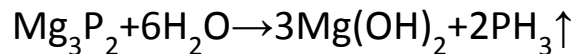


Восстановительные свойства

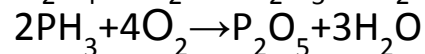
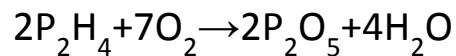


Соединения со степенью окисления фосфора – 3

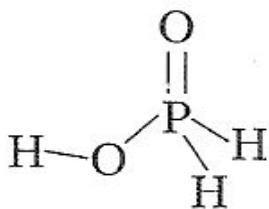
Фосфиды



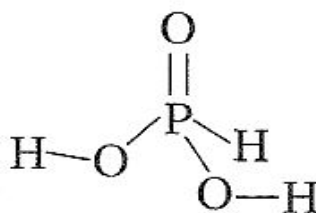
Фосфин



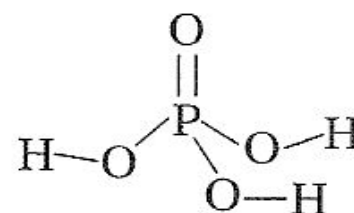
ФОСФОРНЫЕ КИСЛОТЫ



фосфорноватистая
кислота,
соли гипофосфиты

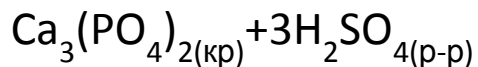


фосфористая
кислота,
соли фосфиты

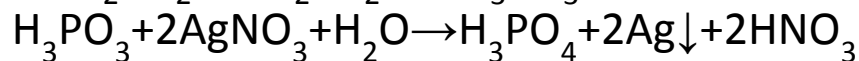
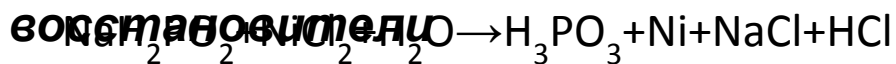


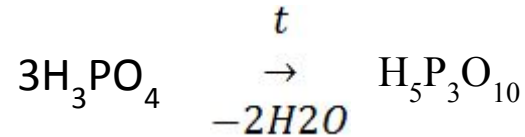
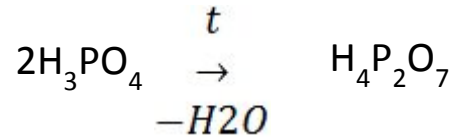
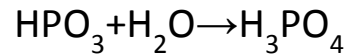
фосфорная
кислота,
соли фосфаты

Получение фосфорной кислоты:

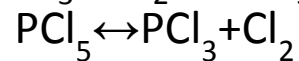
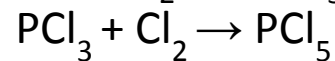
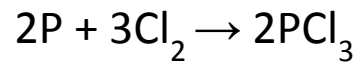


Соли фосфористой кислоты – сильные

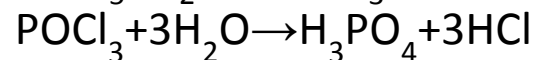
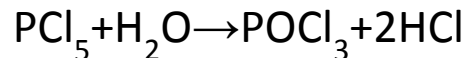




Галогениды фосфора



Все галогениды, кроме PF_3 и PF_5 полностью гидролизуются с образованием кислородных кислот фосфора и галогеноводородов:



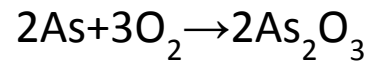
Подгруппа мышьяка

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

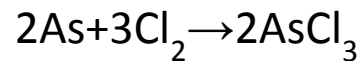


Химические свойства мышьяка

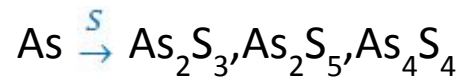
Взаимодействие с кислородом:

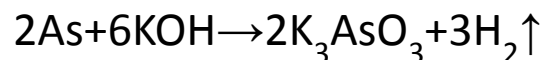
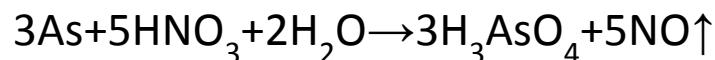
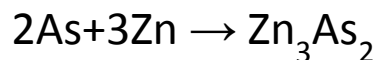
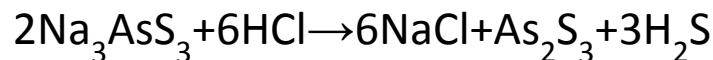
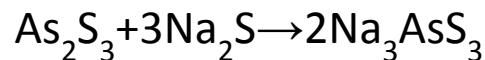


Взаимодействует с галогенами:

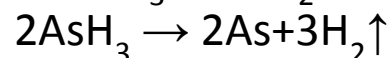
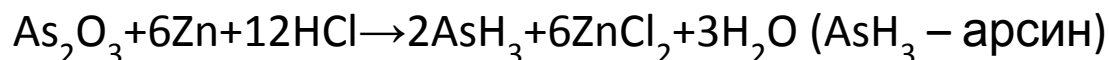


Взаимодействует с серой:

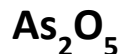
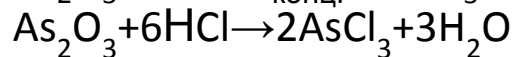
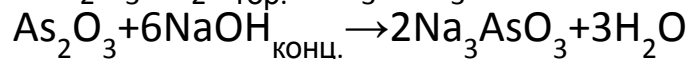




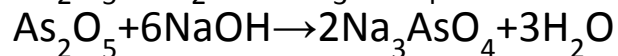
Реакция Марша (качественная реакция на мышьяк)



As₂O₃ – амфотерный оксид



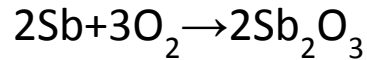
As₂O₅ – кислотный оксид



Сурьма и ее соединения

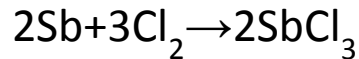


Взаимодействие с кислородом:

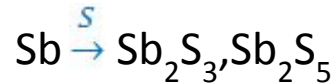


Sb₂O₃ – амфотерный оксид, образующий при взаимодействии со щелочами метасурьмянистую (HSbO₂) или сурьмянистую (H₃SbO₃ или Sb(OH)₃) кислоты. Соли кислот соответственно называются метастибиты и стибиты.

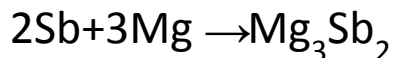
Взаимодействует с галогенами:



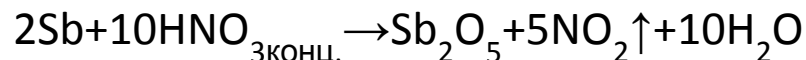
Взаимодействует с серой:



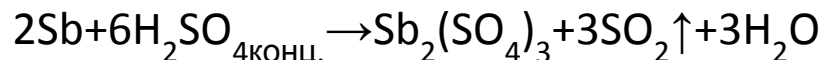
Взаимодействует с некоторыми металлами:



Взаимодействует с кислотами-окислителями:



В отличие от мышьяка с кислородными кислотами может образовывать соли:



Sb₂O₅ – кислотный оксид, образующий сурьмяную кислоту (Sb₂O₅ • nH₂O), существующую в нескольких формах:

H[Sb(OH)₆] – гексагидросурьмяная кислота

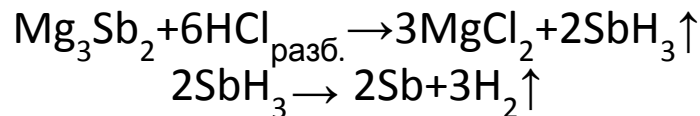
HSbO₃ – метасурьмяная кислота

H₃SbO₄ – ортосурьмяная кислота

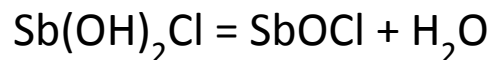
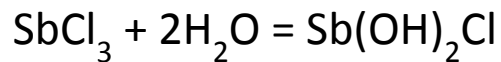
Соли сурьмяной кислоты – **стибаты** или **антимонаты**

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

По аналогии с мышьяком, образующим арсин, сурьма в тех же условиях образует стибин SbH₃ – летучий ядовитый газ, легко разлагающийся на Sb и H₂.



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



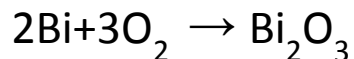
Висмут и его соединения

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

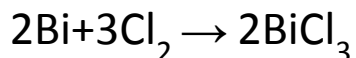


Химические свойства

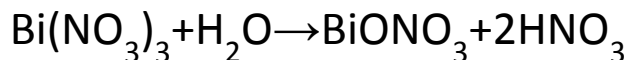
Взаимодействие с кислородом:



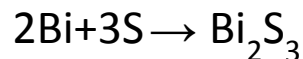
Взаимодействие с галогенами:



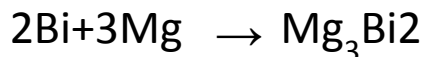
Для солей висмута, как и для солей сурьмы характерно образование основных солей:



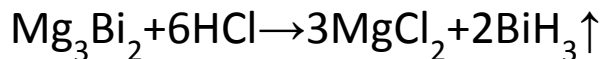
Взаимодействие с серой:



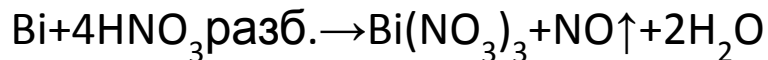
Сплавляется со многими металлами:



При гидролизе висмутидов образуется висмутин:



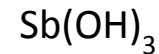
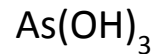
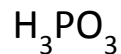
Взаимодействие с кислотами:



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