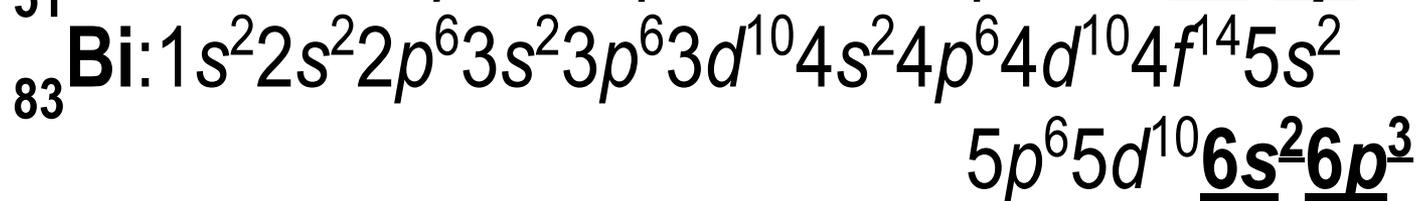
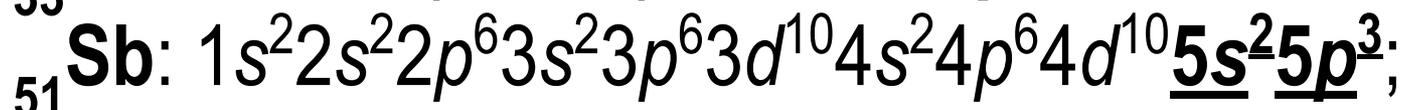
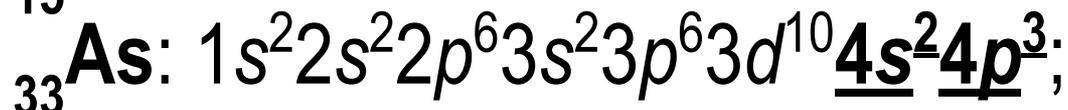
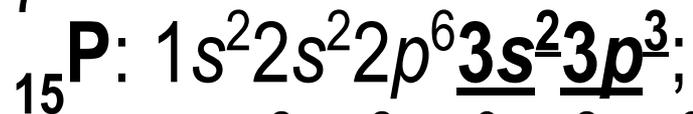


v A группа

**N (азот), P (фосфор),
As (мышьяк), Sb (сурьма),
Bi (висмут)**

электронные формулы атомов



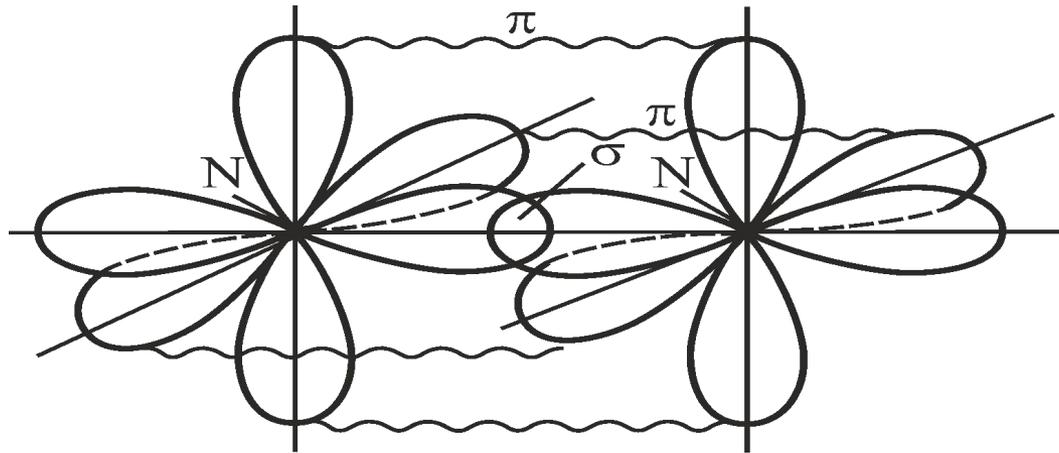
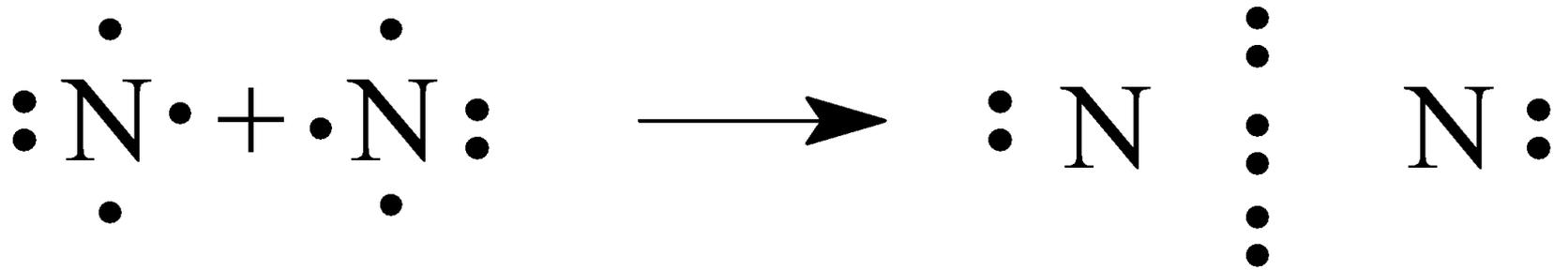
Общая характеристика элементов

Характеристика	N	P	As	Sb	Bi
r (ковал), нм	0,075	0,106	0,119	0,138	0,146
I_1 , кДж/моль	1402,33	1011,81	944,46	830,58	702,95
E_e^- , кДж/моль	(~20,3)	72,026	78,54	100,92	91,28
t пл. °С	-210	44,15 (белый)	817 (под давл.)	630,63	271,40
T кип. °С	-195,79	280,5 (белый)	603 (субл.)	1587	1564
Степени окисления	-3, -2, -1, +1, +2, +3 , +4, +5	-3, +1, +3, +5	-3, +3, +5	-3, +3, +5	-3, +3 , +5

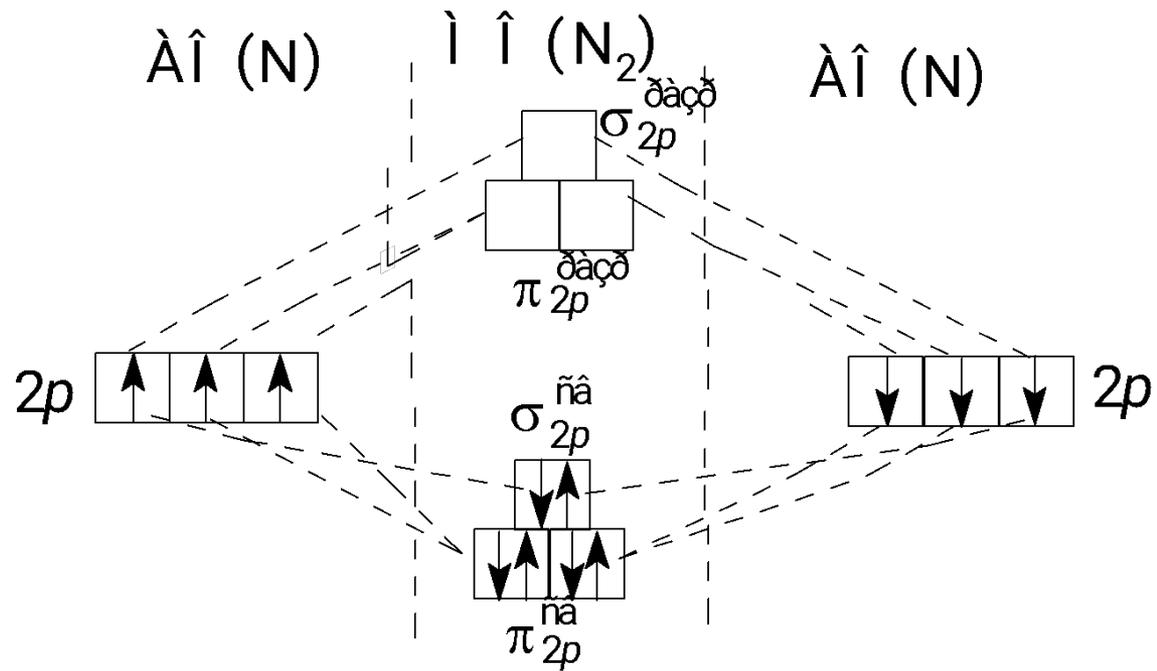
Азот



А30Т



Метод МО



Химические свойства азота

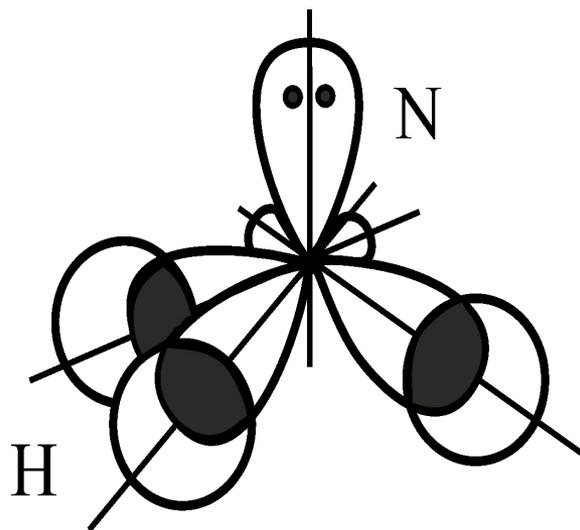
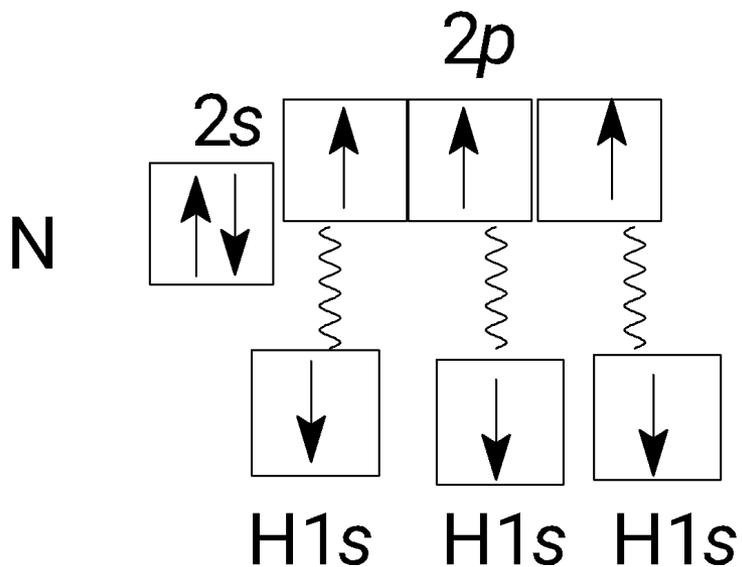
- $6\text{Li} + \text{N}_2 = 2\text{Li}_3\text{N}$
- $3\text{Mg} + \text{N}_2 \text{ (t)} = \text{Mg}_3\text{N}_2$;
- $2\text{B} + \text{N}_2 \text{ (t)} = 2\text{BN}$
- $\text{O}_2 + \text{N}_2 \text{ (t)} \rightleftharpoons 2\text{NO}$
- $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$

Получение азота в лаборатории

- $\text{NH}_4\text{NO}_2 \xrightarrow{t} \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{NH}_3 + 3\text{CuO} = \text{N}_2 + 3\text{Cu} + 3\text{H}_2\text{O}$
- $12\text{HNO}_{3(\text{разб})} + 5\text{Mg} = \text{N}_2 + 5\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{LiN}_3 \xrightarrow{t} 3\text{N}_2 + 2\text{Li}$

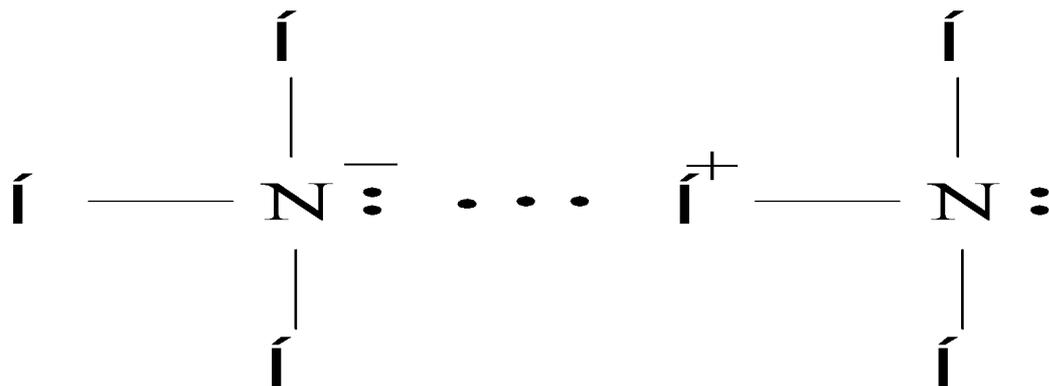
Водородные соединения азота

- Аммиак NH_3



Физические свойства NH₃

- Образование водородных связей между молекулами аммиака



Получение в промышленности

- Обратимая реакция в присутствии катализатора (металлическое железо с примесью оксидов алюминия и калия),

$P = 10\text{--}100 \text{ МПа}$, $t = 400\text{--}600^\circ\text{C}$:



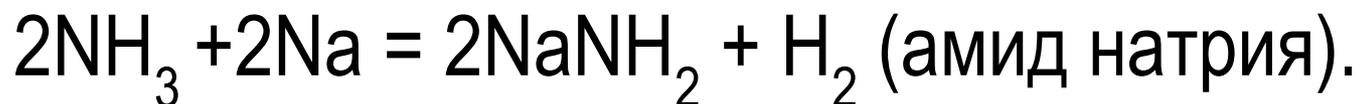
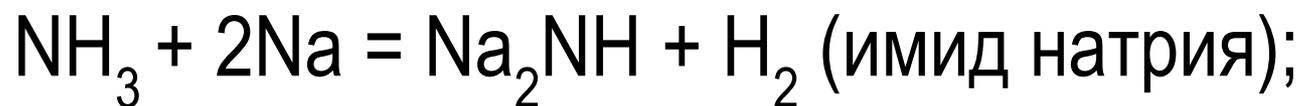
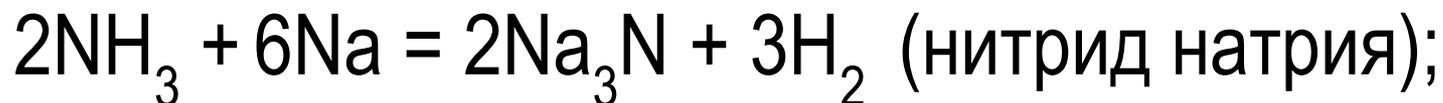
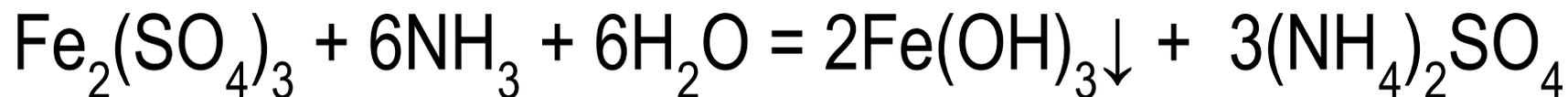
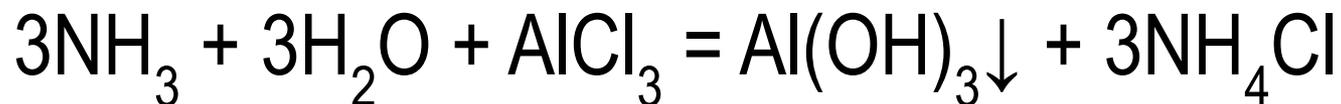
Получение NH_3 в лаборатории



Химические свойства аммиака

- $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
- $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow{\text{катализ}} 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{NH}_3 + 3\text{CuO} \xrightarrow{t} \text{N}_2 + 3\text{Cu} + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
- $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$

Химические свойства аммиака



Химические свойства аммиака

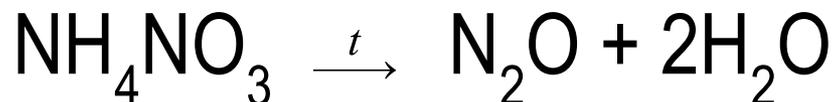
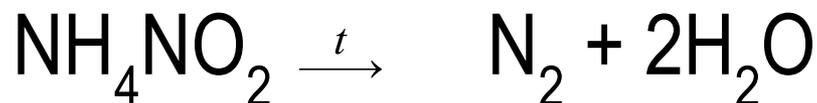
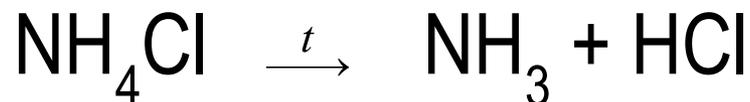
- $\text{CuSO}_4 + 4\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$;
- $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{NH}_3 = [\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$
- $10\text{NH}_3 + 6\text{KMnO}_4 + 9\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{N}_2 +$
 $+ 6\text{MnSO}_4 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$;
- $4\text{NH}_3 + 3\text{F}_2 = \text{NF}_3 + 3\text{NH}_4\text{F}$;
- $8\text{NH}_3 + 3\text{Cl}_2 = 6\text{NH}_4\text{Cl} + \text{N}_2$;
- $4\text{NH}_3 + 3\text{I}_2 = \text{I}_3\text{N} \downarrow + 3\text{NH}_4\text{I}$

Соли аммония

Подвергаются гидролизу, создавая, кислую среду:



Разложение при нагревании:



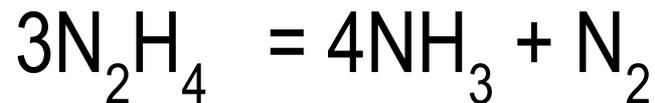
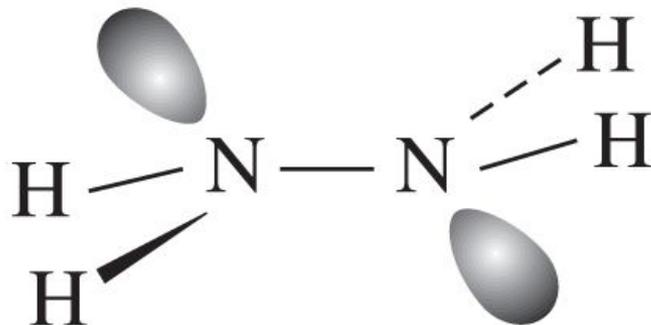
Амиды, имиды и нитриды

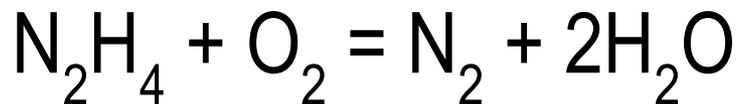
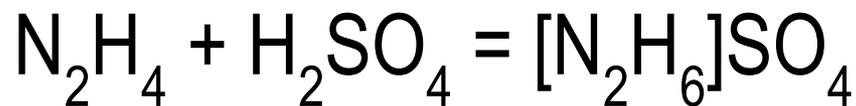
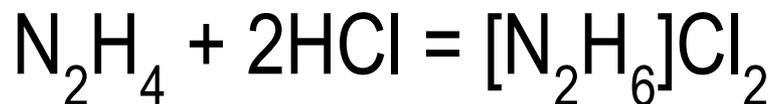
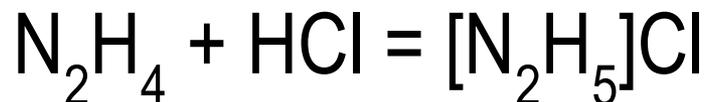
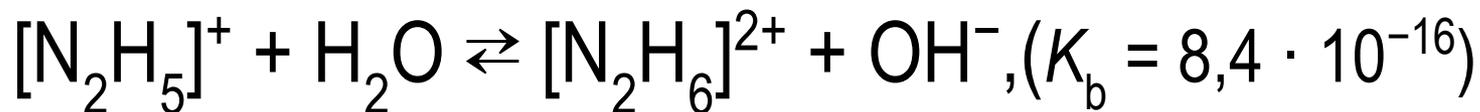
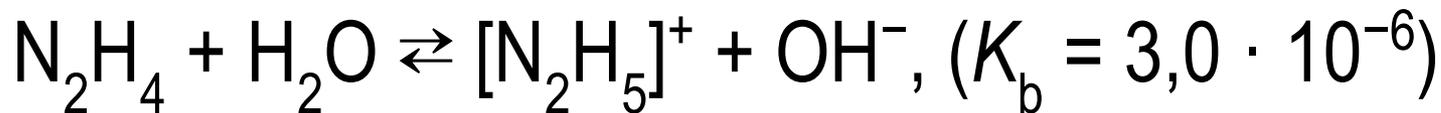
- $\text{NaNH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{NH}_3$
- $\text{Mg}_3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_3$

Na_3N	Mg_3N_2	AlN	Si_3N_4	P_3N_5	S_4N_4	Cl_3N
Основные	Амф	Кислотные				

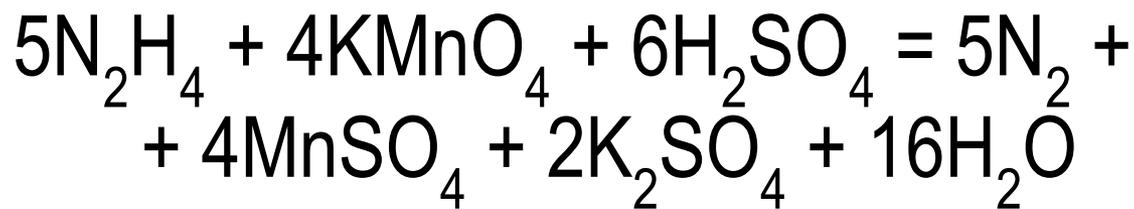
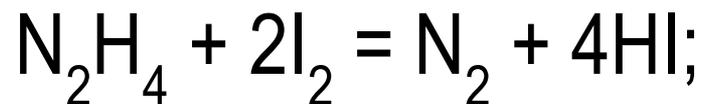
- $2\text{Li}_3\text{N} + 6\text{H}_2\text{O} = 6\text{LiOH} + 2\text{NH}_3$
- $\text{Ca}_3\text{N}_2 + 6\text{HCl} = 3\text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3$
- $\text{Cl}_3\text{N} + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{HClO} + \text{NH}_3$
- $\text{Zn}_3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_3$
- $\text{Li}_3\text{N} + \text{AlN} = \text{Li}_3\text{AlN}_2$

Гидразин N_2H_4

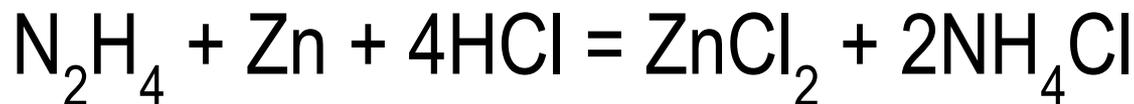




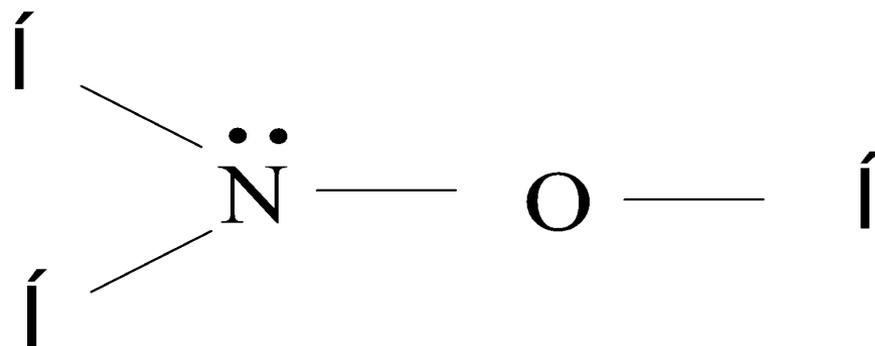
($\Delta H^\circ = -621,5$ кДж/моль)



- Гидразин более сильный восстановитель, чем NH_3 . Однако при действии сильных восстановителей может быть окислителем:

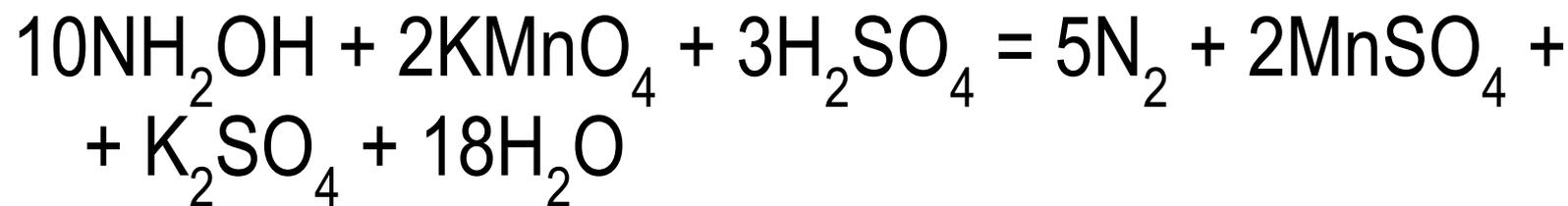
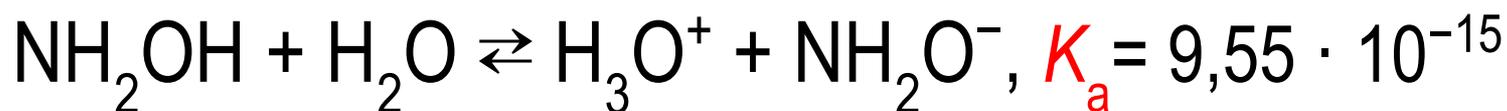
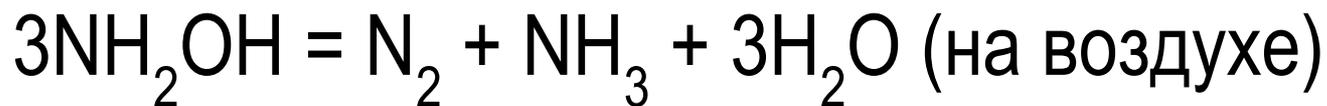


Гидроксиламин NH_2OH



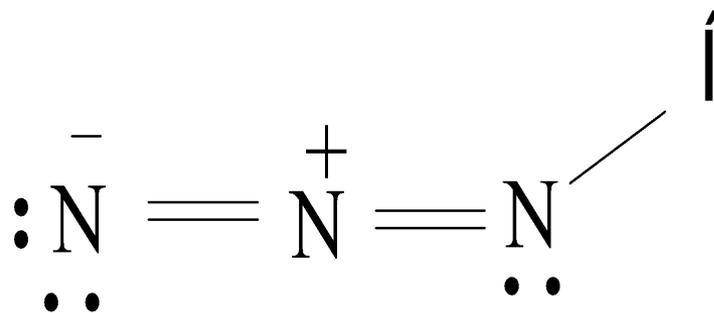
Получение при электролизе р-ра HNO_3 :





азотистоводородная кислота HN_3

- $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{HNO}_2 = \text{HN}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{HN}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{N}_3^-$, $K_{\text{дис}} = 10^{-5}$



- $4\text{HN}_3 + \text{Cu} = \text{Cu}(\text{N}_3)_2 + \text{N}_2 + (\text{NH}_4)\text{N}_3$
- $\text{Pt} + 2\text{HN}_3 + 8\text{HCl} = \text{H}_2[\text{PtCl}_6] + 2\text{N}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$
- $\text{HN}_3 + 2\text{HCl} = \text{Cl}_2 + \text{N}_2 + \text{NH}_3$
- $\text{Pb}(\text{N}_3)_2 = \text{Pb} + 3\text{N}_2$
- $10\text{HN}_3 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 15\text{N}_2 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$

Оксиды азота

- N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5
- $N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$, $\Delta H = 180,6 \text{ кДж}$, $\Delta H_{\text{ср}} = 24 \text{ Дж/К}$

N_2O	NO	N_2O_3	NO_2 , N_2O_4	N_2O_5
←————→		←————→		
несолеобразующие		кислотные		
		↓ HNO_2	↓ HNO_2 HNO_3	↓ HNO_3

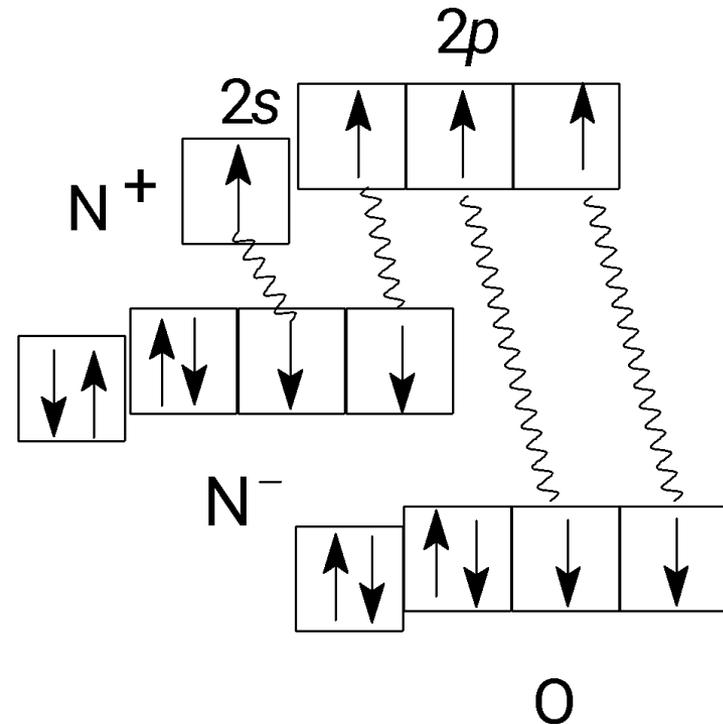
Оксид азота (I) N_2O

- Две резонансные структуры:
 $N^-=N^+=O$ или $N\equiv N^+-O^-$

- Для $N^-=N^+=O$

метод ВС

sp-гибридизация:



Химические свойства

- $2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ (выше 500°C)
- $\text{P}_4 + 10\text{N}_2\text{O} = \text{P}_4\text{O}_{10} + 10\text{N}_2$
- $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $3\text{N}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 = 4\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
- $5\text{N}_2\text{O} + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 10\text{NO} + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$

Получение

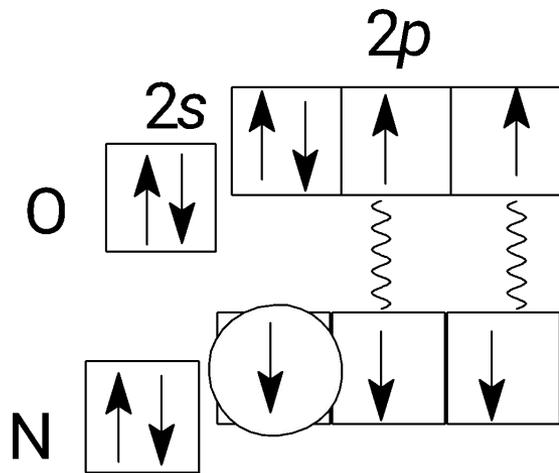


Сульфаминовая к-та с конц. HNO_3 :

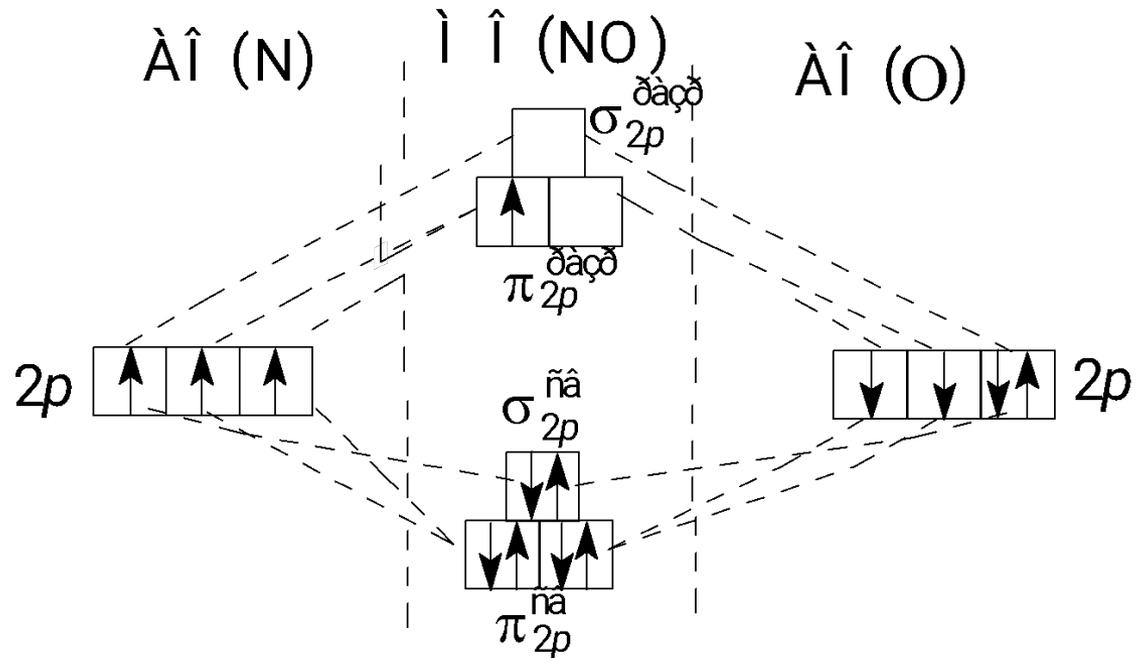


Оксид азота (II) NO

- Метод ВС



- Метод МО

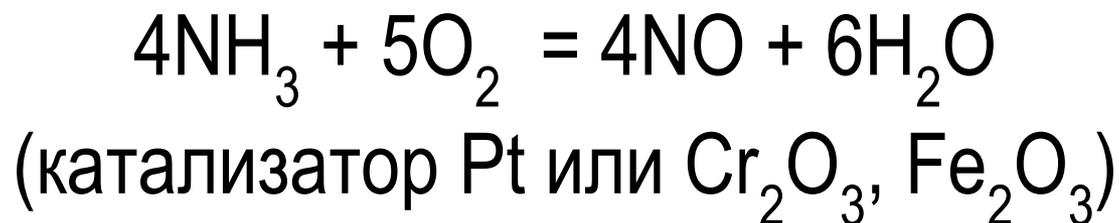


Химические свойства NO

- $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$
- $2\text{NO} + 2\text{H}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NO}^+\text{Cl}^-$
- $\text{NOCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_2 + \text{HCl}$
- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 + \text{NO} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Получение NO

в промышленности:



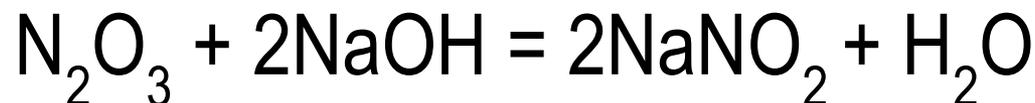
в лаборатории:



В природе, при электрических разрядах:



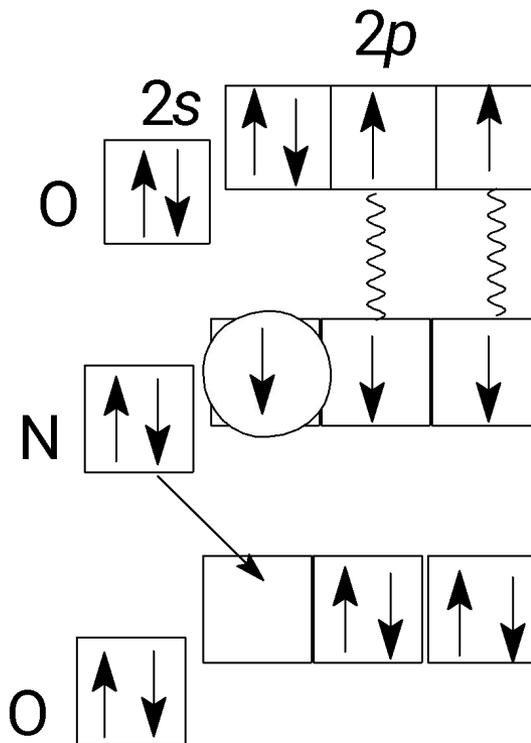
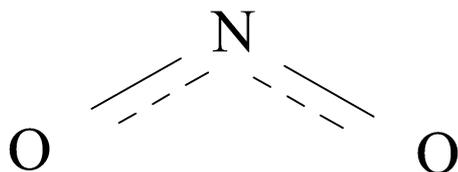
Оксид азота (III) N_2O_3



Получают N_2O_3 конденсацией при низких температурах стехиометрической смеси NO и NO_2 :



Оксид азота (IV) NO_2



При охлаждении димеризуется:



Диспропорционирование:

- $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$
- $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{NO}$ (при нагревании)
- $2\text{NO}_2 + 2\text{KOH} = \text{KNO}_3 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Окисление NO_2 :

- $4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{HNO}_3$
- $4\text{NO}_2 + 4\text{NaOH} + \text{O}_2 = 4\text{NaNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

Восстановление NO_2 :

- $2\text{NO}_2 + 2\text{S} = \text{N}_2 + 2\text{SO}_2$
- $\text{NO}_2 + \text{SO}_2 = \text{NO} + \text{SO}_3$

Получение NO₂

В промышленности:



В лаборатории:



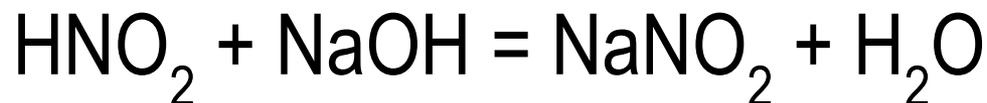
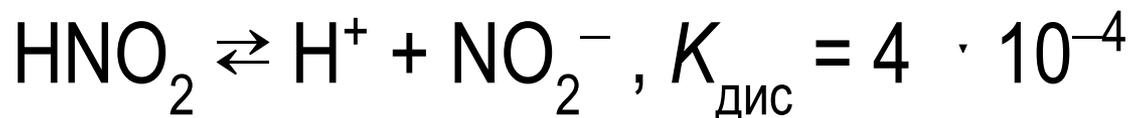
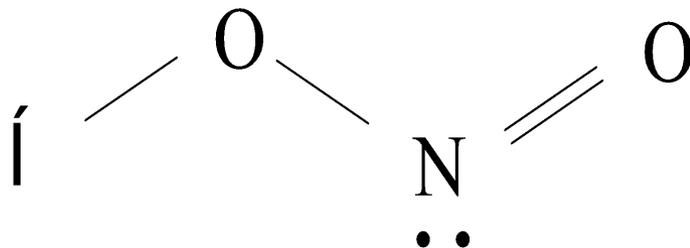
Оксид азота (V) N_2O_5

- $2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2$ (выше $30,33^\circ C$)
- $N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3$
- $N_2O_5 + SO_2 = N_2 + SO_3 + 2O_2$
- $2N_2O_5 + C = CO_2 + 4NO_2$

Получение

- $2HNO_3 + P_2O_5 = N_2O_5 + 2HPO_3$
- $N_2O_4 + O_3 = N_2O_5 + O_2$

Азотистая кислота HNO_2

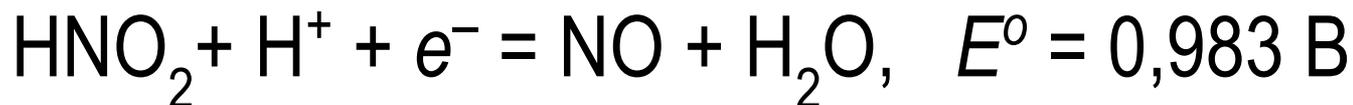


Разлагается при нагревании:

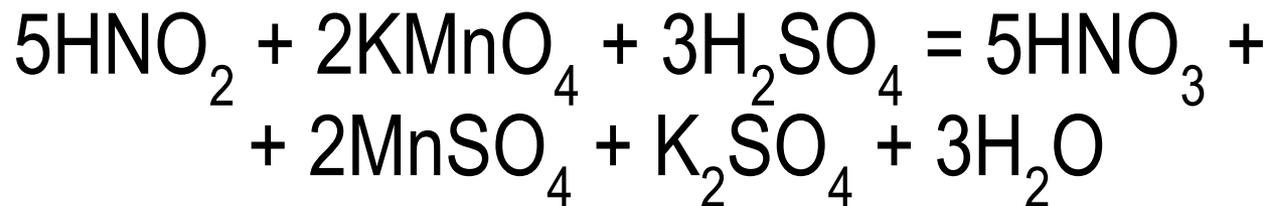


HNO_2

HNO_2 – достаточно сильный **окислитель**:



Восстановительные свойства:

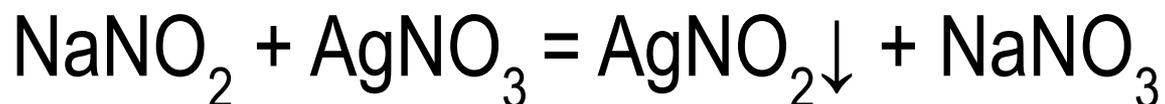


Получение

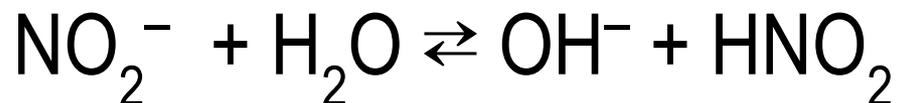
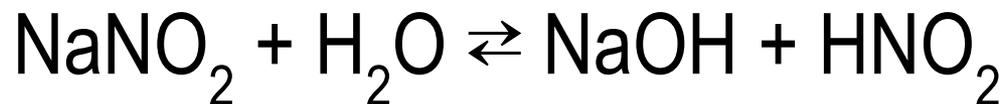
- $\text{AgNO}_2 + \text{HCl} = \text{AgCl} + \text{HNO}_2$
- $2\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_2$
- $\text{NO}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_2$

Нитриты

- Получение



- Гидролиз:

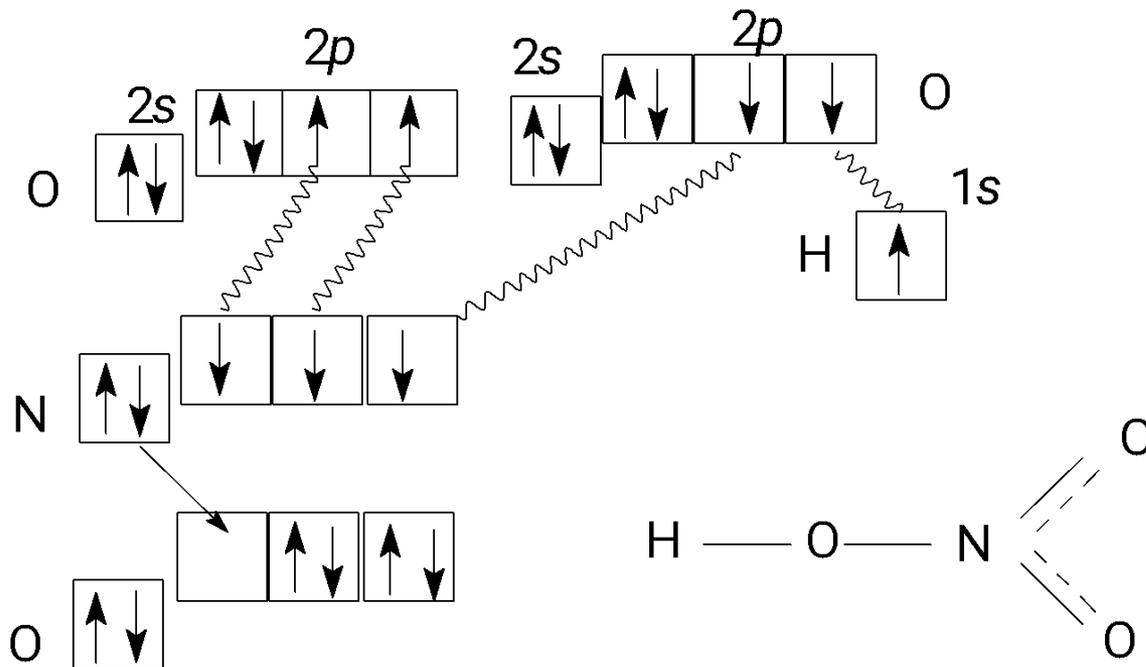


ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ДВОЙСТВЕННОСТЬ

- $5\text{KNO}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб})} = 5\text{KNO}_3 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{KNO}_2 + 2\text{KI} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{I}_2 + 2\text{NO} + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{NaNO}_2 + 3\text{Zn} + 5\text{NaOH} + 5\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + 3\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$

Азотная кислота HNO_3

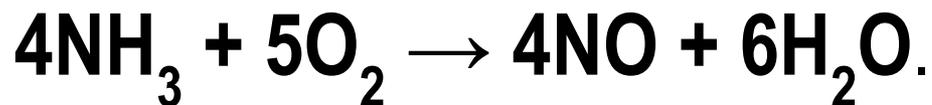
Атом азота в молекуле азотной кислоты находится в состоянии sp^2 -гибридизации:



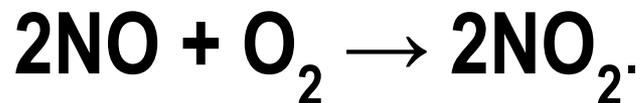
Получение в промышленности



1. Окисление аммиака кислородом воздуха на *платиновом катализаторе* при температуре 420–500°C и давлении 30–100 МПа:



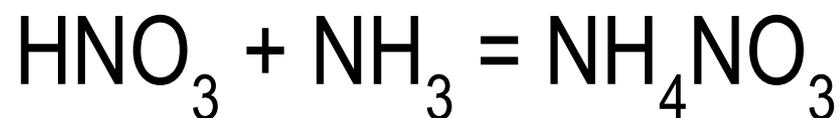
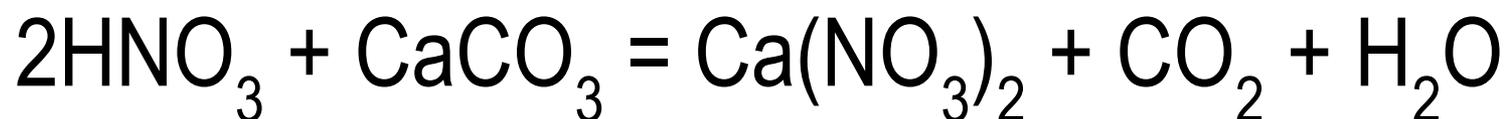
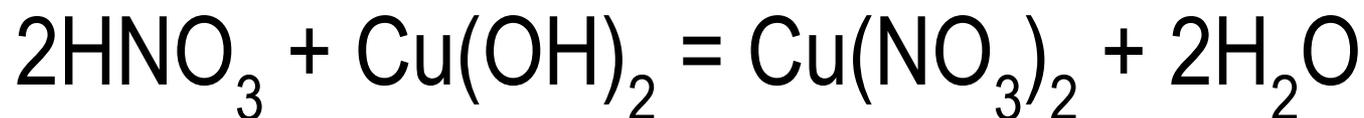
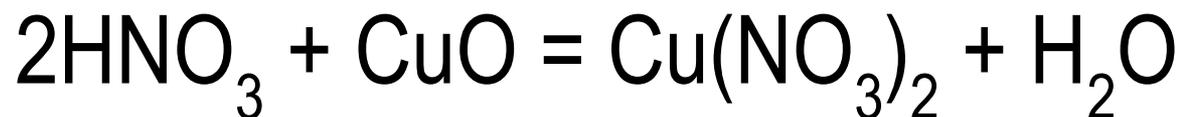
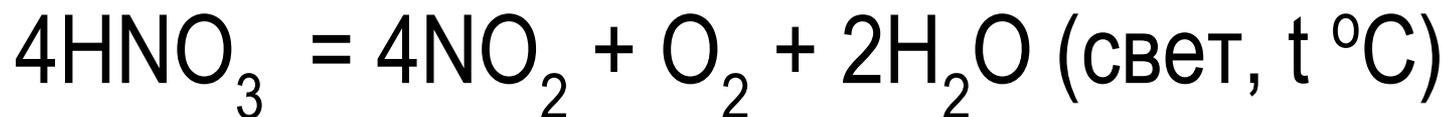
2. NO кислородом окисляется до NO₂:



3. Смесь NO₂ с O₂ поглощается горячей водой с получением концентрированной кислоты:



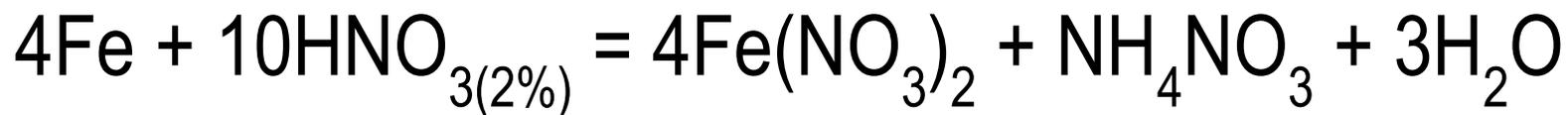
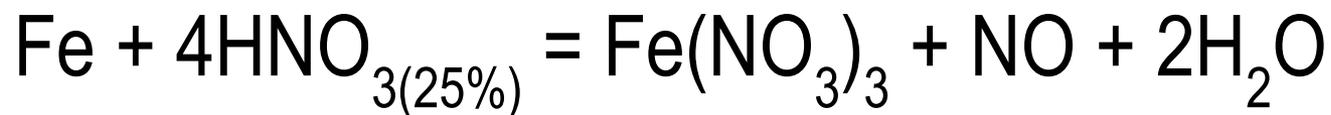
Свойства HNO_3





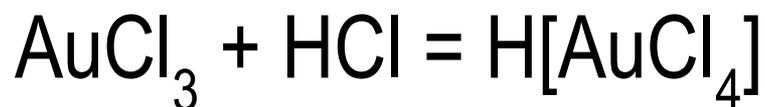
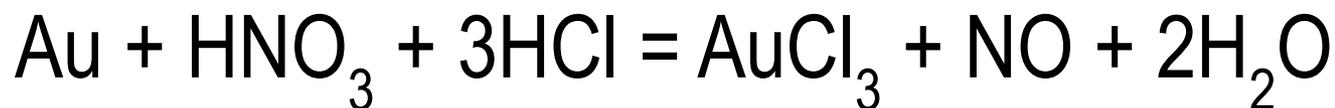
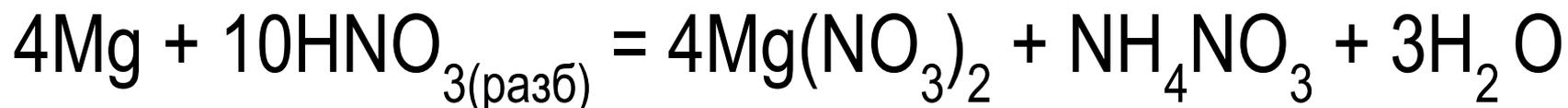
HNO_3 растворяет почти все металлы, кроме Au, Pt, Ru, Ir, Rh, Os

Al, Fe, Co, Ni, Cr пассивируются HNO_3 конц

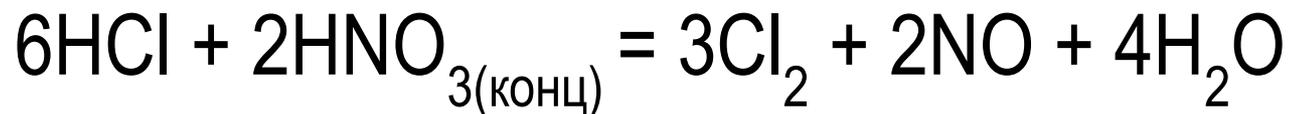


HNO_3

	Активные металлы (до Zn)	Металлы средней активности (после Zn до H)	Неактивные металлы (после H)
$\text{HNO}_{3(\text{конц})}$	NO_2 (N_2O , N_2)	NO_2 , (NO)	NO_2
$\text{HNO}_{3(\text{разб})}$	NH_3 , (NH_4NO_3)	N_2 , (NO)	NO

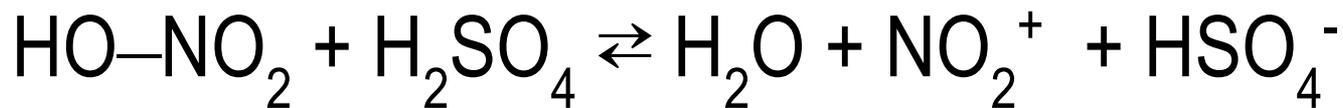
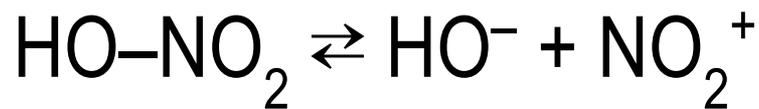


Царская водка





- 100%-ная азотная кислота незначительно ионизируется как основание:

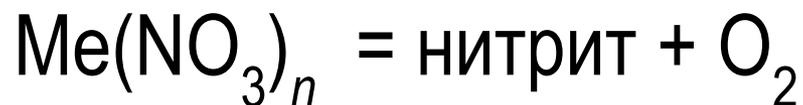


- Ион NO_2^+ замещает атомы водорода в органических веществах с образованием нитросоединений:



Схема разложения нитратов

-Щелочные и щелочноземельные металлы:



-Металлы от Mg до Cu:



-Металлы правее Cu:



Разложение нитратов (t°C)

- $2\text{KNO}_3 = 2\text{KNO}_2 + \text{O}_2$
- $2\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{MgO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$
- $2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{CuO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$
- $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 = \text{Hg} + 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$
- $2\text{AgNO}_3 = 2\text{Ag} + 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$
- $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$

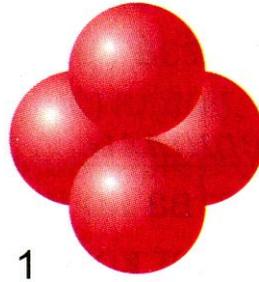
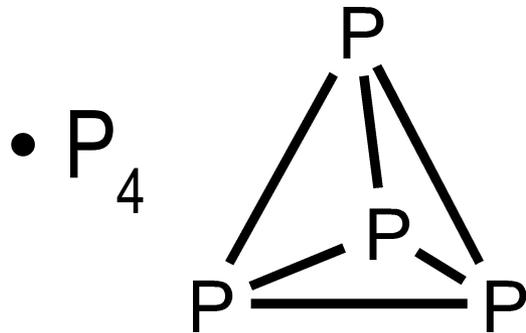
Нитраты - окислители

- $3\text{KNO}_3 + 8\text{Al} + 5\text{KOH} + 18\text{H}_2\text{O} = 3\text{NH}_3 + 8\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$
- $4\text{Zn} + \text{KNO}_3 + 7\text{KOH} \xrightarrow{t} 4\text{K}_2\text{ZnO}_2 + \text{NH}_3\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{KNO}_3 + 3\text{C} + \text{S} = \text{N}_2 + 3\text{CO}_2 + \text{K}_2\text{S}$

Минеральные азотные удобрения

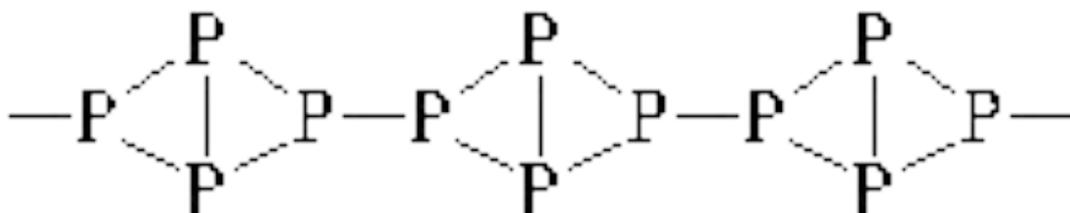
- Наиболее важные азотные удобрения: NH_4NO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – **селитры**
- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – сульфат аммония
- $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – аммофос
- $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – мочеви́на (карбамид)
- $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – аммиачная вода

Белый фосфор



- каждый атом фосфора связан с тремя другими атомами фосфора, расстояния между атомами фосфора одинаковы. В образовании σ -связей участвуют неспаренные электроны $3p$ -орбиталей. При объединении 4-х атомов фосфора в молекулу угол между p -орбиталями уменьшается от 90° до 60° .
- Температура плавления $+44^\circ\text{C}$, кипения – $+280,5^\circ\text{C}$

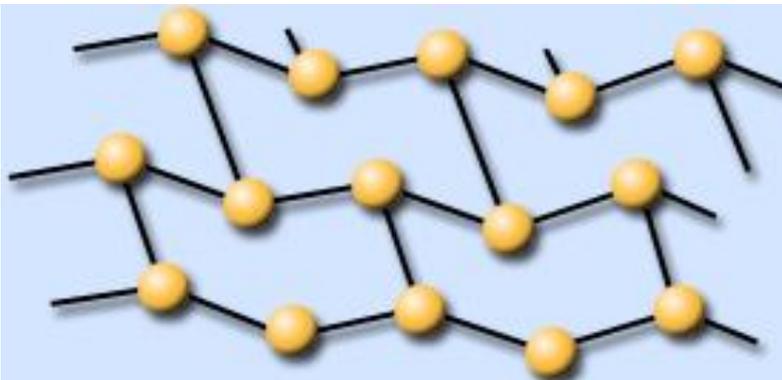
Красный фосфор



- Полимеризация приводит к упрочнению связи P — P, повышению температуры плавления ($t_{\text{пл}} = 600^{\circ}\text{C}$), к снижению растворимости и уменьшению реакционной способности

черный фосфор

Существует в виде нескольких кристаллических модификаций. Например, структура гексагональной модификации похожа на слоистую структуру графита, с той разницей, что слои не плоские, а гофрированные

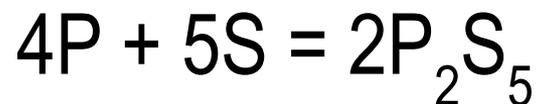
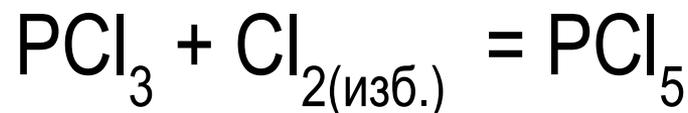
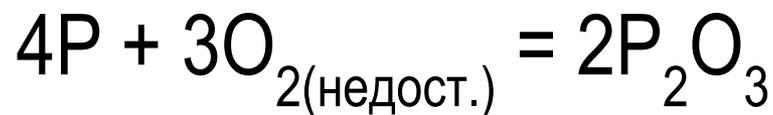
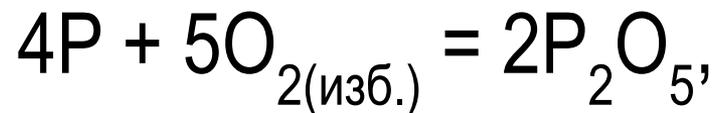


Свойства

- При нагревании выше 1000°C молекулы диссоциируют:

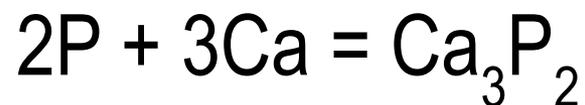


- **Реакции окисления:**

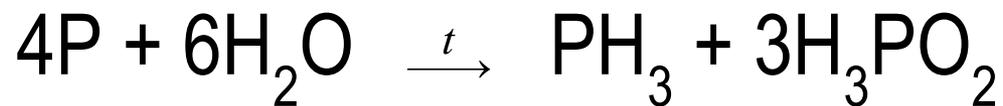
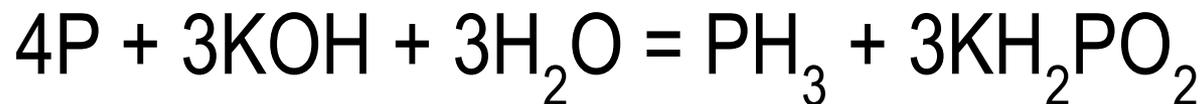


- $P + 5HNO_{3(\text{конц.})} = H_3PO_4 + 5NO_2 + H_2O$
- $2P + 5H_2SO_{4(\text{конц.})} = 2H_3PO_4 + 5SO_2 + 2H_2O$
- $3P + 5KMnO_4 + 2H_2O = 5MnO_2 + 2K_2HPO_4 + KH_2PO_4$
- $6P + 5KClO_3 = 5KCl + 3P_2O_5$

- **Окислительные свойства:**

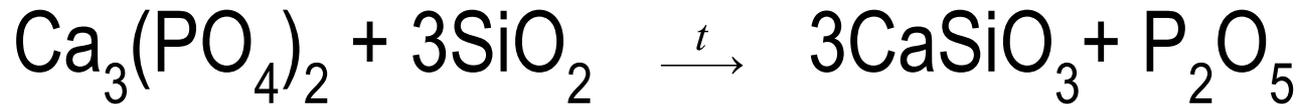


- **Диспропорционирование:**

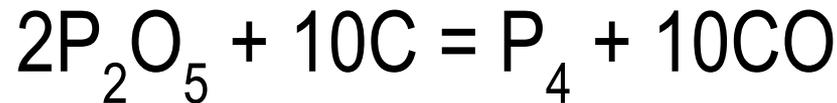


Получение фосфора

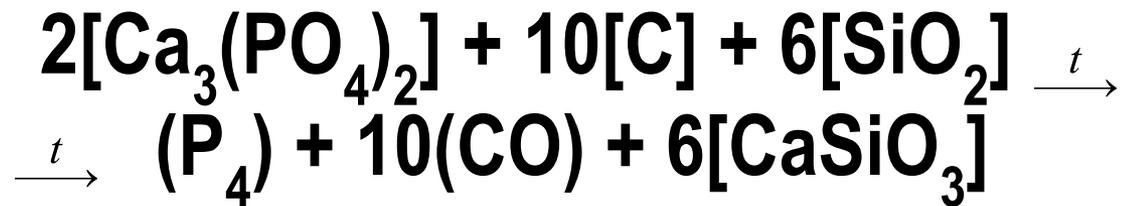
- Из апатитов или фосфоритов с коксом и песком при температуре 1500°C:



(менее летучий оксид вытесняет более летучий)



- Или **суммарный процесс**:

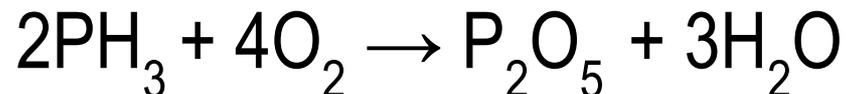


Фосфин PH_3

- Валентный угол близок к 90° , что свидетельствует о практическом отсутствии гибридизации атомных орбиталей фосфора. Неподеленная электронная пара фосфора занимает s-орбиталь, она менее доступна для образования связей по донорно-акцепторному механизму, поэтому фосфин гораздо хуже растворим в воде и проявляет более слабые основные свойства, чем аммиак.



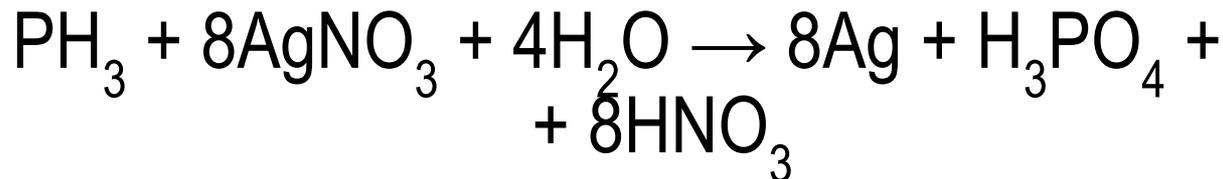
- самовоспламеняется на воздухе:



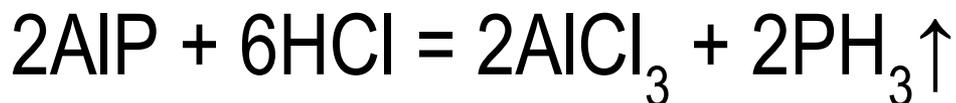
- Только с очень сильными кислотами (HClO₄, HI) образует соли фосфония аналогично аммиаку:



- сильный восстановитель, способен выделять металлы из растворов их солей:



- Получение PH_3 :

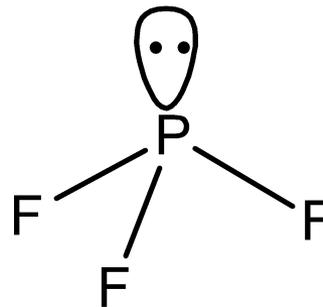


- **Дифосфин P_2H_4** - (аналог гидразина)

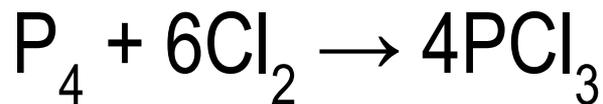
- P_2H_4 очень неустойчив

РГ₃

- молекулы РГ₃ имеют форму тригональной пирамиды (sp^3 -гибридизация атомных орбиталей фосфора)

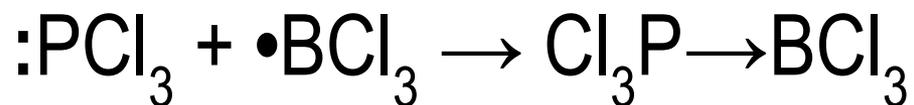


- Получение:

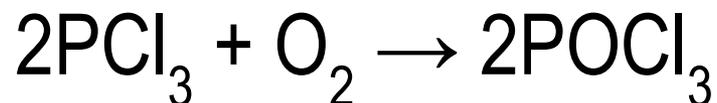


	PF_3	PCl_3	PBr_3	PI_3
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	-101,5	75,3	175,3	
$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$		-90,3	-40,5	61
агрегатное состояние (ст.у.)	газ	жидкости		твёрдое вещество

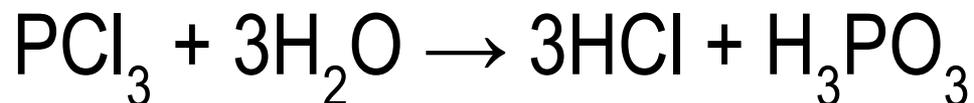
- донорные свойства:



- окисляются галогенами и кислородом:

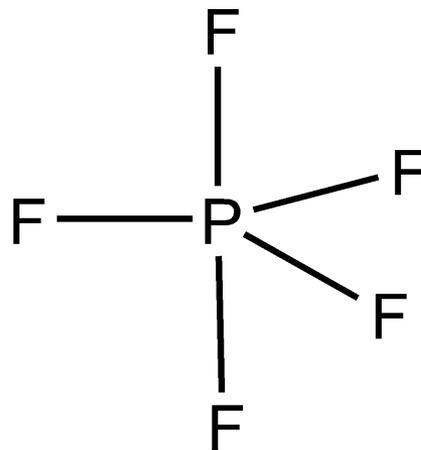


- Галогениды фосфора разлагаются водой:



Пентагалогениды фосфора

- PF_5 – газ ($t_{\text{кип.}} = -84,6^\circ\text{C}$) и твёрдые вещества – PCl_5 ($t_{\text{возг.}} = 159^\circ\text{C}$) и PBr_5 ($t_{\text{кип.}} = 106^\circ\text{C}$). В парах молекулы PG_5 имеют форму тригональной бипирамиды (sp^3d -гибридизация валентных орбиталей атома фосфора):



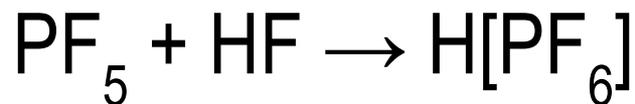
- Пары пентагалогенидов при нагревании ($t > 300^{\circ}\text{C}$) разлагаются:



- PCl_5 и PBr_5 разлагаются водой:



С HF:



Сульфиды фосфора P_4S_x

Различный состав:



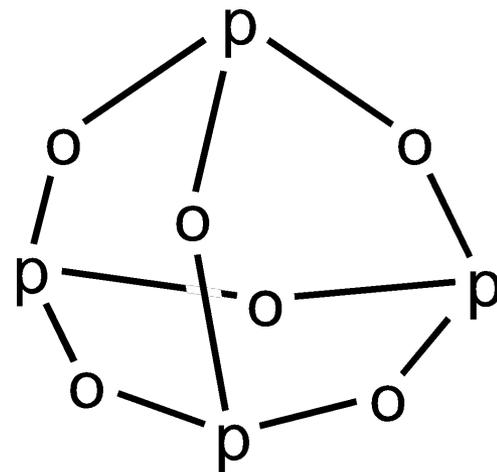
Получают P_4S_x в атмосфере оксида углерода(IV) при сплавлении фосфора с серой.

Различные по природе сульфиды взаимодействуют:



Оксид фосфора(III)

- белое кристаллическое вещество
($t_{\text{пл.}} = 24^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = 174^{\circ}\text{C}$)

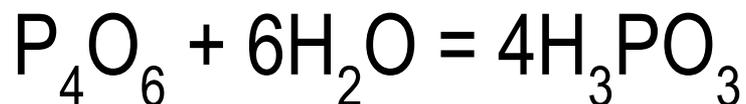


- окисляется кислородом воздуха:



Оксид фосфора(III)

- При взаимодействии с холодной водой образует фосфористую кислоту:

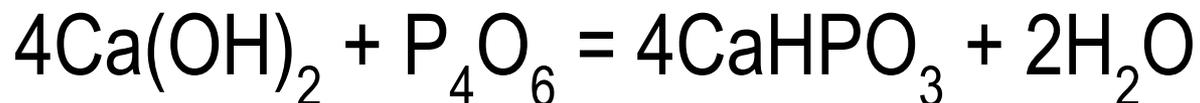
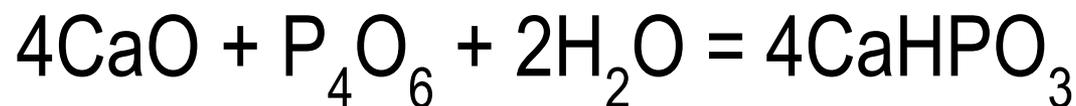


- Взаимодействие P_4O_6 с горячей водой приводит к диспропорционированию:

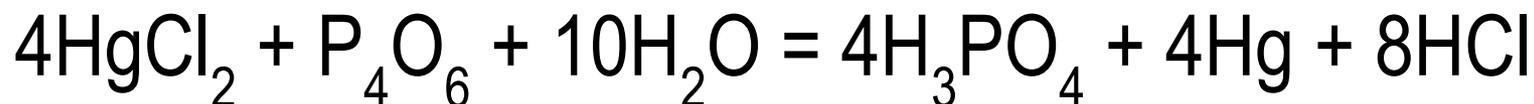


Оксид фосфора(III)

- Свойства кислотного оксида:

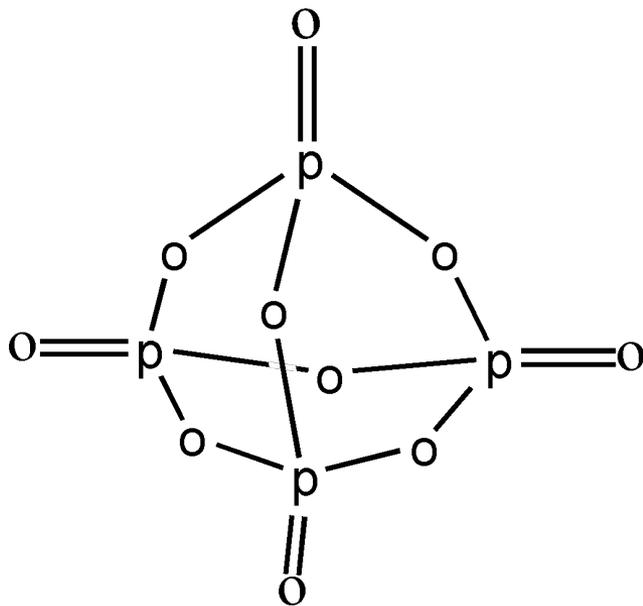


- Обладает восстановительными свойствами:



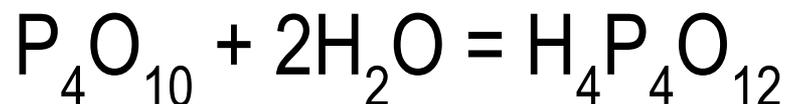
Оксид фосфора (V)

- В структуре P_4O_{10} четыре тетраэдра $[PO_4]$ (sp^3 -гибридизация валентных орбиталей атома фосфора)



Оксид фосфора (V)

- При взаимодействии с водой образует ряд кислот:

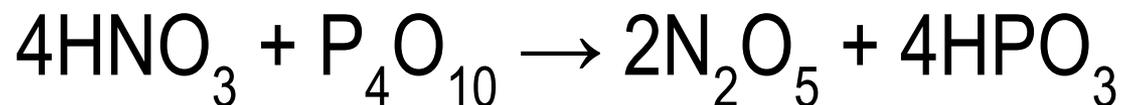


(циклотетрафосфорная)

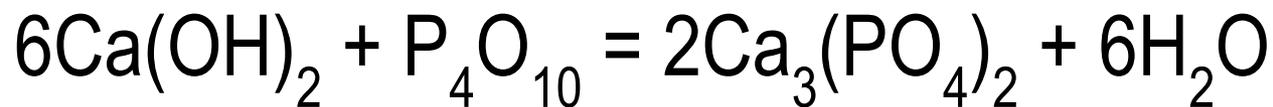
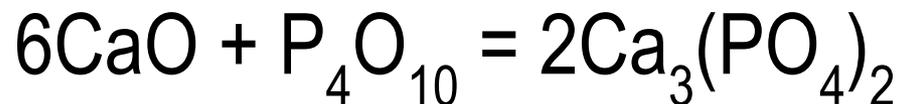


Оксид фосфора (V)

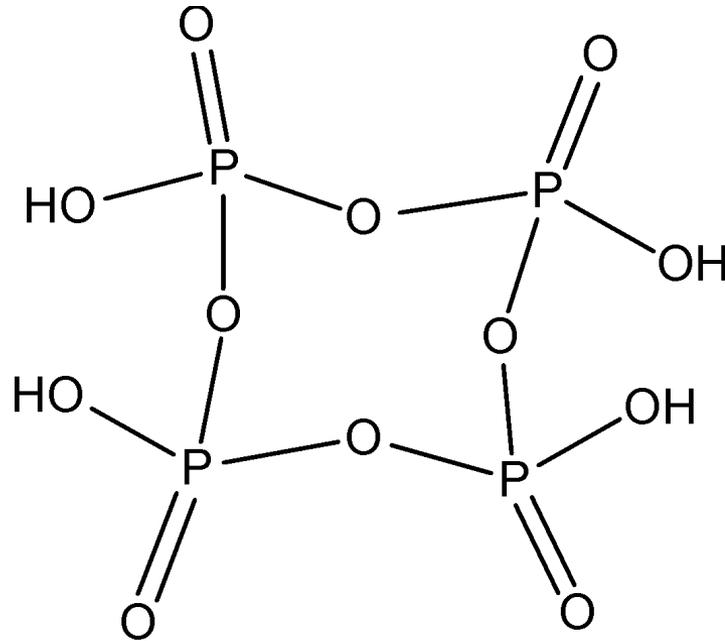
- Дегидратирующий реагент:



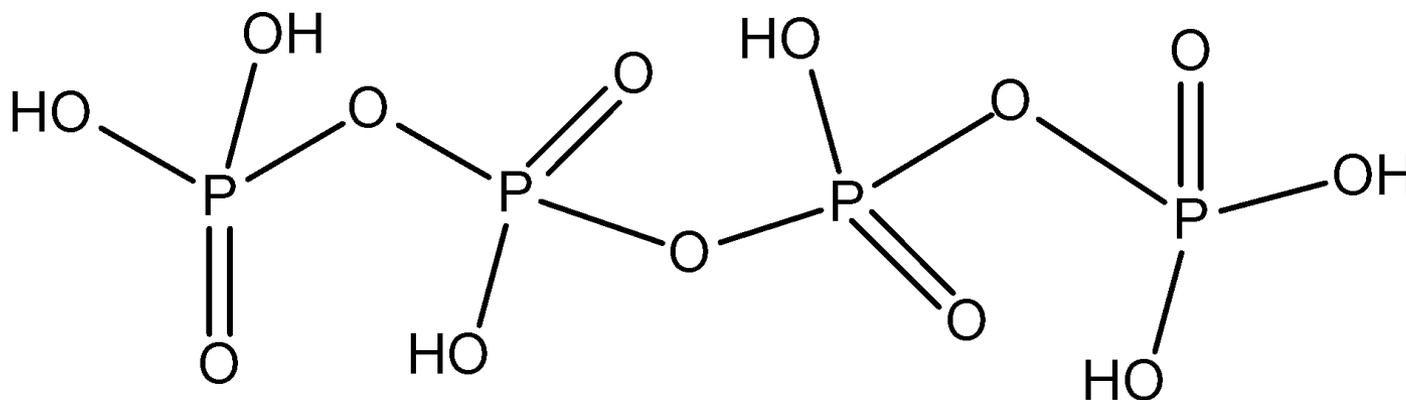
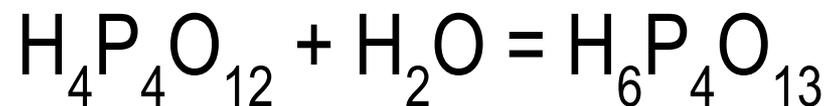
- Кислотный оксид:



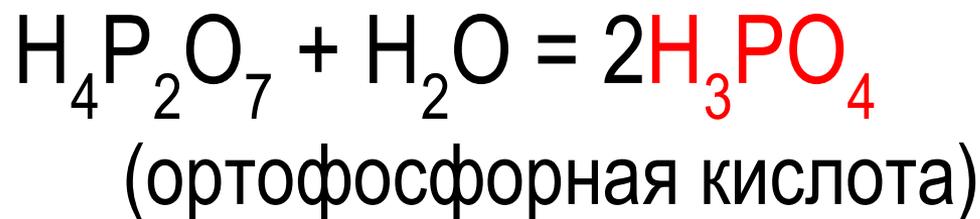
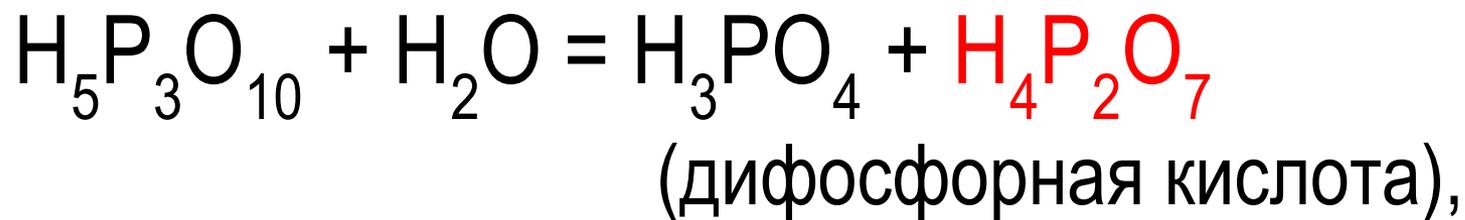
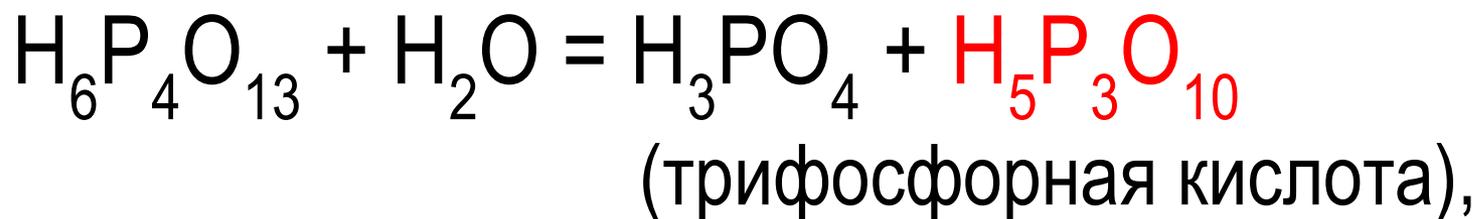
Циклотетрафосфорная кислота



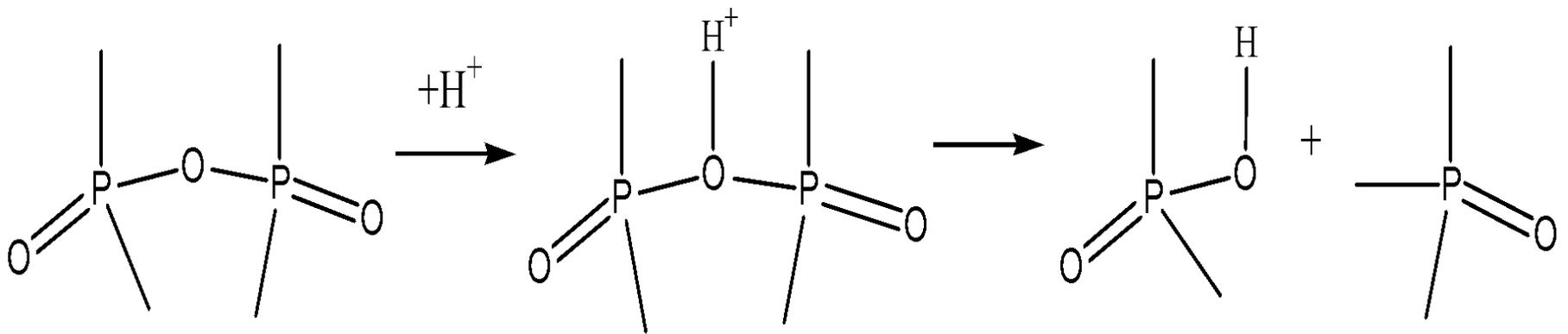
тетрафосфорная кислота



Кислоты фосфора



Кислоты фосфора



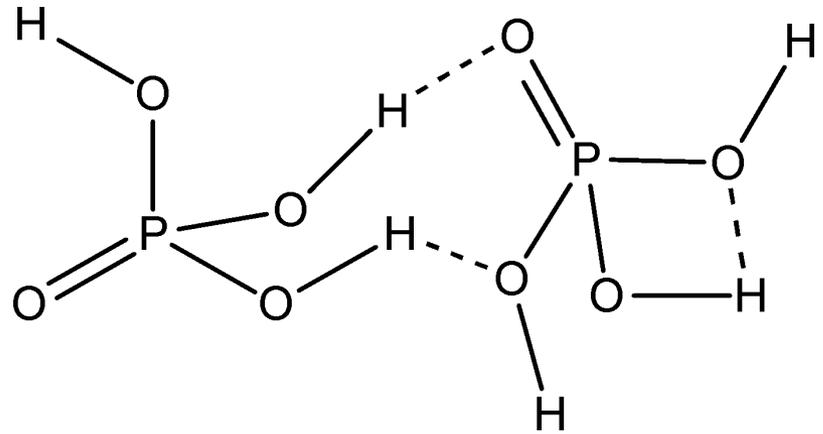
Кислоты фосфора

- При дегидратации ортофосфорной кислоты (при нагревании) вышеописанные процессы протекают в обратном направлении:



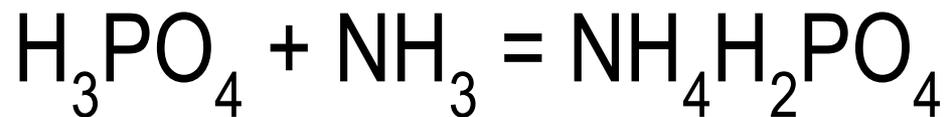
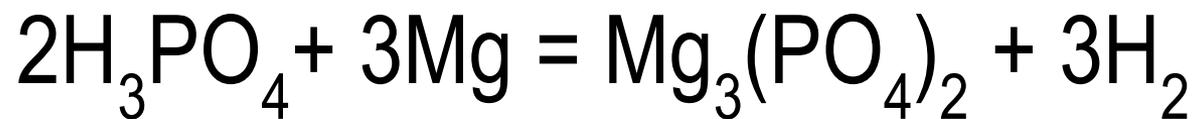
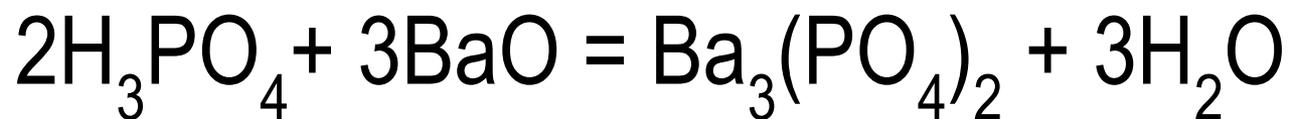
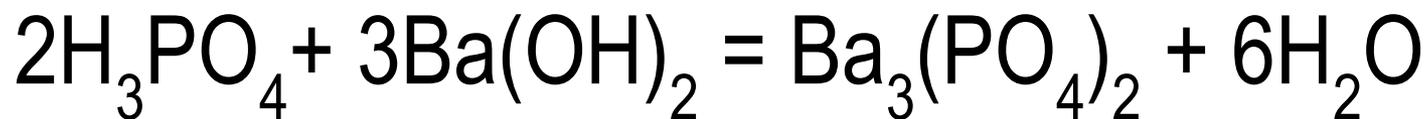
ортофосфорная кислота H_3PO_4

- Трехосновная



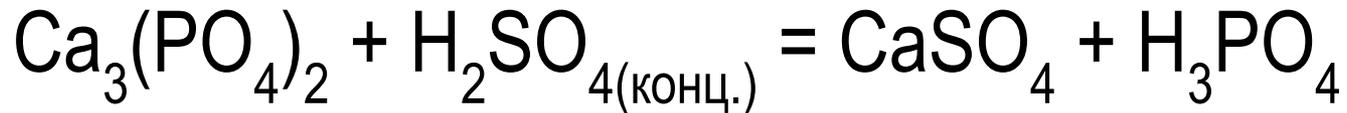
- $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^- \quad K_{\text{дис I}} = 6,92 \cdot 10^{-3}$
- $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-} \quad K_{\text{дис II}} = 6,17 \cdot 10^{-8}$
- $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \quad K_{\text{дис III}} = 4,79 \cdot 10^{-13}$

Химические свойства H_3PO_4

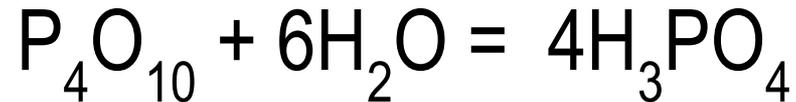


Получение в промышленности

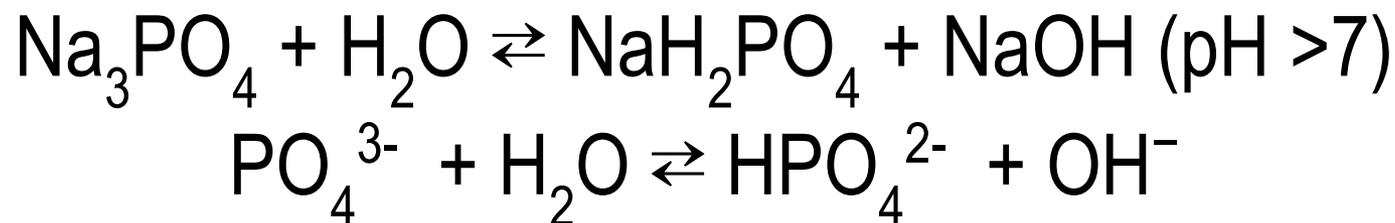
- 1. Обработка фосфоритов и апатитов концентрированной серной кислотой:



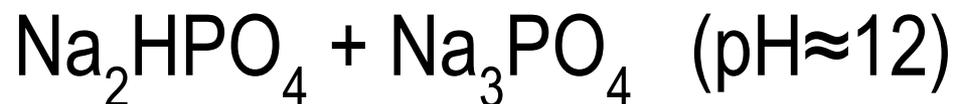
- 2. Из оксида P_4O_{10} , полученного сжиганием фосфора:



Гидролиз:



Буферные растворы:



Фосфаты

- При нагревании кислых фосфатов протекают реакции поликонденсации:

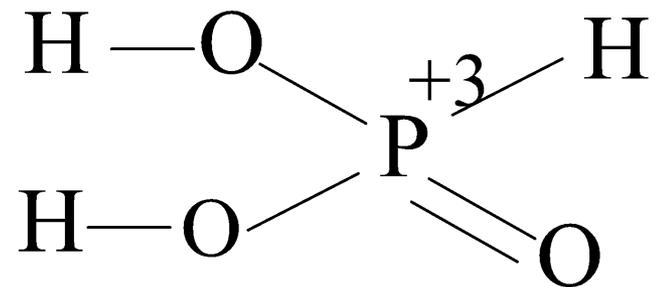


- Полифосфаты при прокаливании отщепляют P_2O_5 :



Фосфористая кислота H_3PO_3

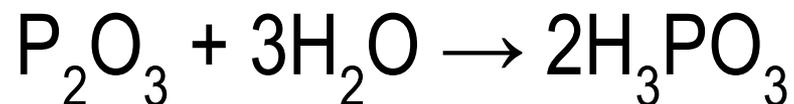
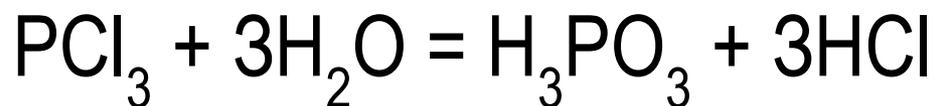
- Степень окисления фосфора +3, валентность фосфора равна V.
- Молекула имеет форму тетраэдра с атомом фосфора в центре.



- двухосновная слабая кислота:

$$K_1 = 5 \cdot 10^{-2}; K_{II} = 2 \cdot 10^{-7}$$

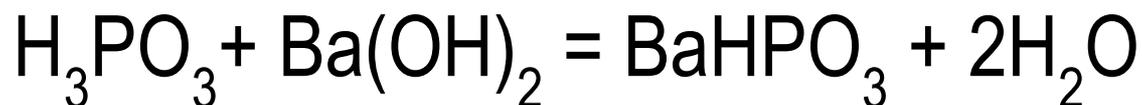
- Получение



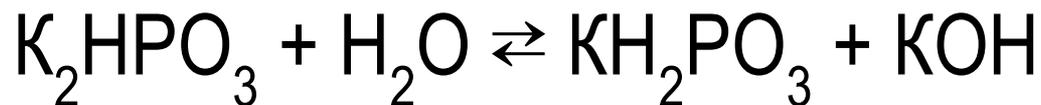
- При температуре около 50°C H_3PO_3 разлагается:



- Известны кислые соли (гидрофосфиты, например NaH_2PO_3) и средние соли (фосфиты, например Na_2HPO_3):

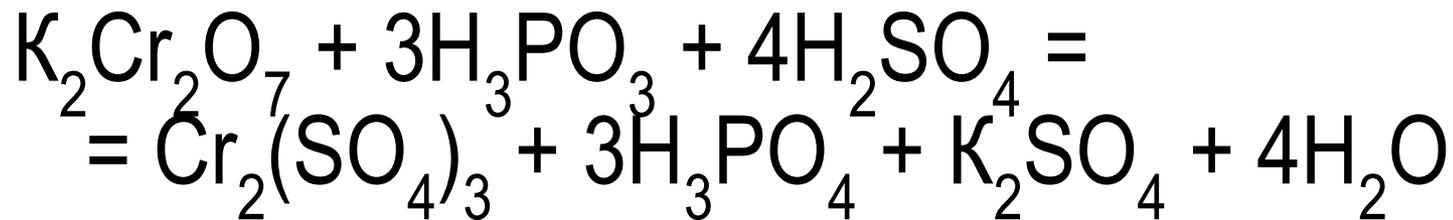
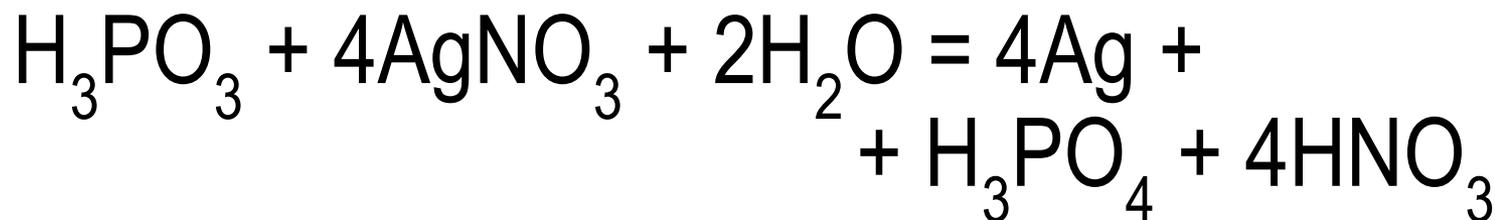
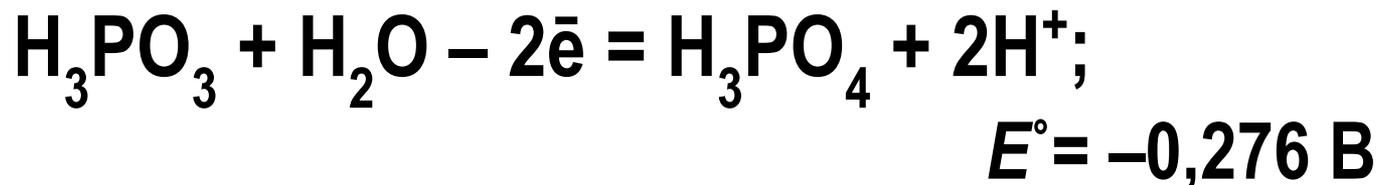


- Растворимые соли в водных растворах гидролизуются:



Фосфор (+3)

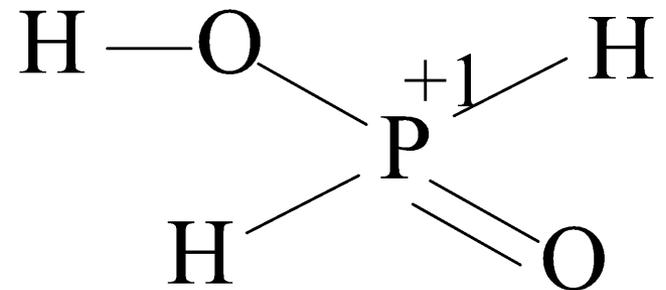
- Соединения фосфора (+3) являются довольно сильными **восстановителями**:



Фосфорноватистая кислота H_3PO_2

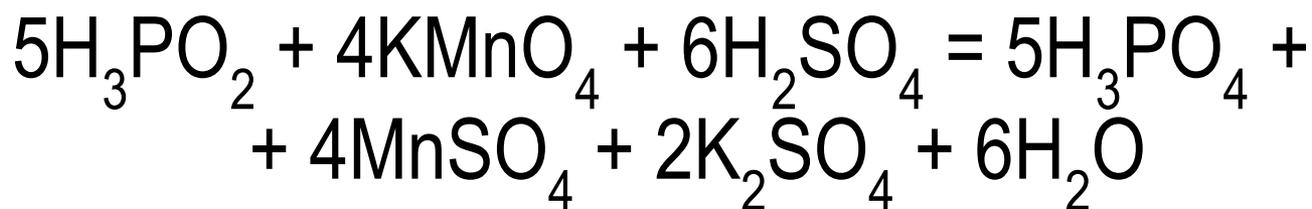
- Степень окисления фосфора равна **+1**, однако валентность фосфора равна V.

Молекула имеет форму тетраэдра с атомом фосфора в центре

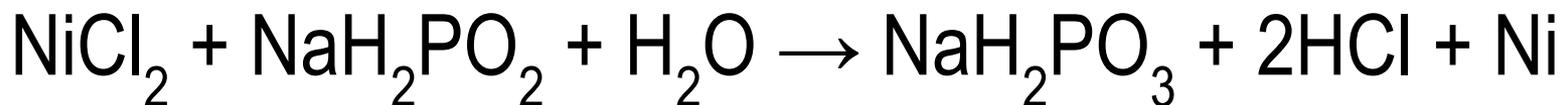


Одноосновная ($K = 9 \cdot 10^{-2}$)

- Фосфорноватистая кислота – сильный восстановитель:



- Восстановление никеля гипофосфитом, используемое для покрытия никелем деталей любой конфигурации, протекает по реакции:

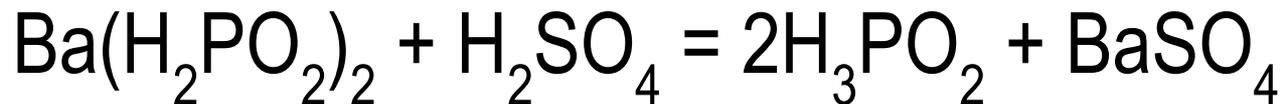


Фосфорноватистая кислота H_3PO_2

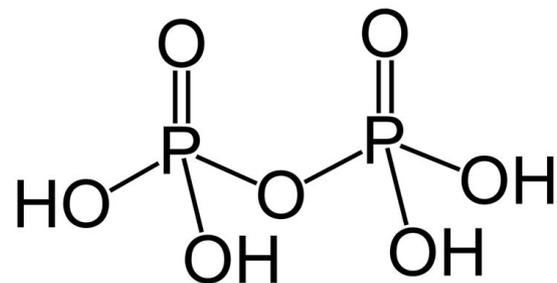
- При температуре около 50°C разлагается:



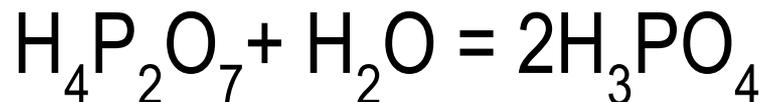
- Получают H_3PO_2 из гипофосфитов реакцией обменного взаимодействия с сильными кислотами:



Дифосфорная кислота



- $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – четырехосновная кислота
- образуется при регулируемом нагревании ортофосфорной кислоты. Она неустойчива на влажном воздухе и легко превращается в ортофосфорную кислоту:



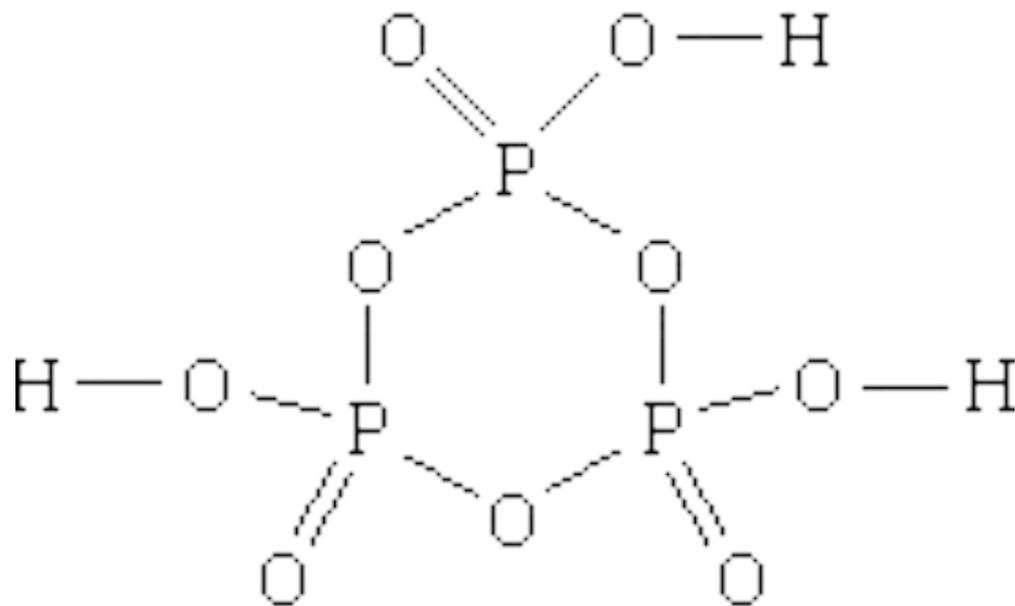
$\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ – трифосфорная кислота

Пятиосновная кислота

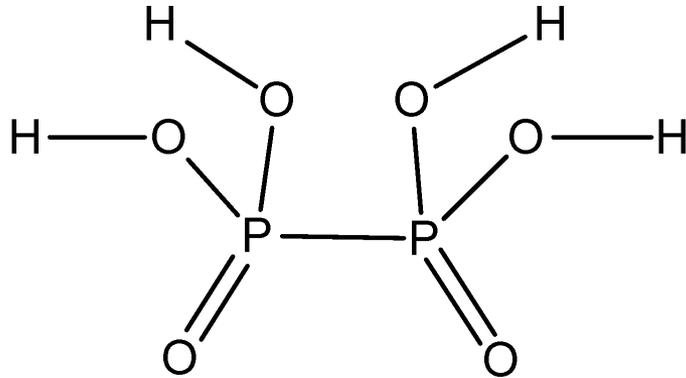
Соли – трифосфаты (триполифосфаты)

$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ – трифосфат натрия

циклотрифосфорная кислота $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$



Фосфорноватая кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$

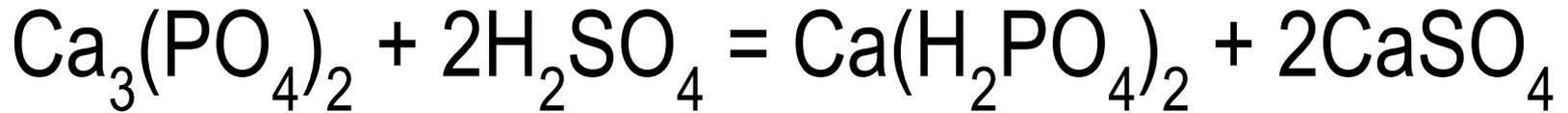


- слабая четырёхосновная кислота

Минеральные фосфорные удобрения

- **Фосфоритная мука** $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ тонкий размол фосфоритов

- **Простой суперфосфат** $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{CaSO}_4$

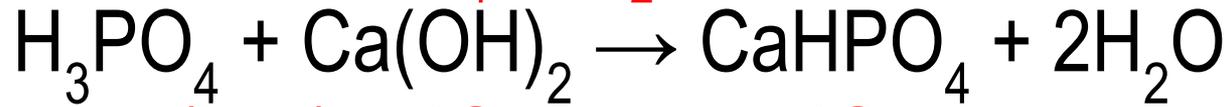


- **Двойной суперфосфат** $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

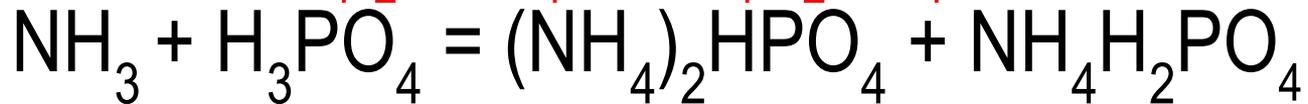


Минеральные удобрения

- Преципитат $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



- Аммофос $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$



- Аммофоска Аммофос + KNO_3

- Аммиачная селитра NH_4NO_3



- Калийная селитра KNO_3

- Кальциевая селитра $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Мышьяк, сурьма, висмут

As встречается часто в рудах металлов, применяется в гораздо меньшей степени.

У мышьяка и сурьмы имеются подобные белому фосфору неметаллические модификации – «жёлтый мышьяк» и «жёлтая сурьма», состоящие из As_4 и Sb_4 молекул



Мышьяк



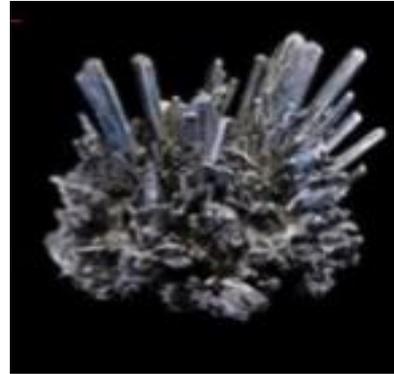
висмут металлич.

Самородный висмут



Минералы

- Sb_2S_3 –антимонит



- Bi_2S_3 –висмутин



- Bi_2O_3 - бисмит



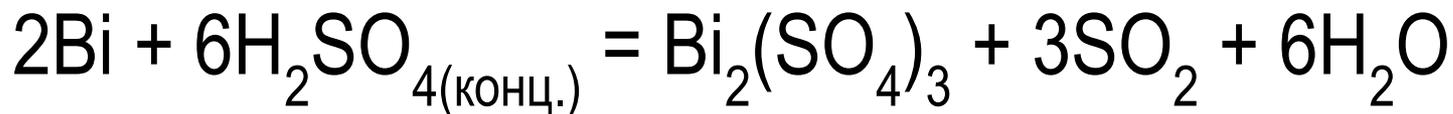
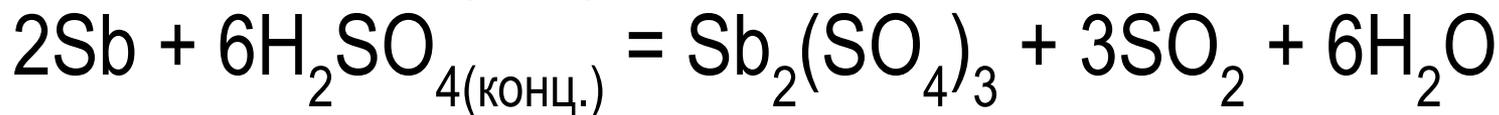
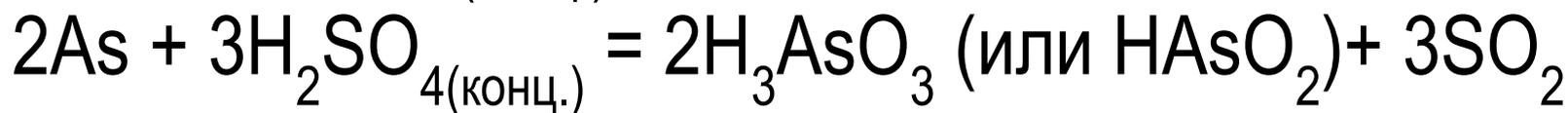
Получение

Получение сводится к схеме:



Усиление металлических признаков у простых веществ

- $\text{As} + 5\text{HNO}_{3(\text{конц.})} = \text{H}_3\text{AsO}_4 + 5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $2\text{Sb} + 10\text{HNO}_{3(\text{конц.})} = \text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 10\text{NO}_2$
- $\text{Bi} + 6\text{HNO}_{3(\text{разб.})} = \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Bi} + 6\text{HNO}_{3(\text{конц.})} = \text{пассивация}$



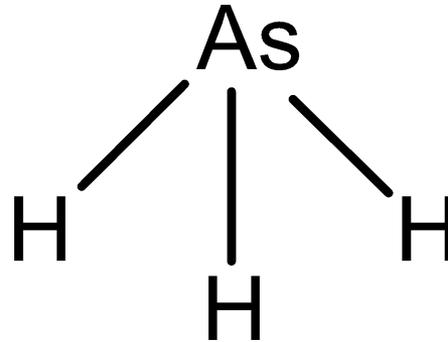
- $2\text{Sb} + 12\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_3[\text{SbCl}_6] + 6\text{H}_2\text{O}$
- $3\text{Mg} + 2\text{As} = \text{Mg}_3\text{As}_2$
- $3\text{Ca} + 2\text{Sb} = \text{Ca}_3\text{Sb}_2$
- $\text{Mg}_3\text{As}_2 + 6\text{HCl} = 3\text{MgCl}_2 + 2\text{AsH}_3$
- $\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{Zn} + 12\text{HCl} = 6\text{ZnCl}_2 + 2\text{AsH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

Проба Марша, определение As:

AsH_3 поджигают, подносят к хол. пластинке, AsH_3 частично разлагается, образует блестящее пятно.
Точность 0,001 мг

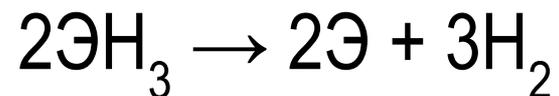
Арсин AsH_3

- Строение

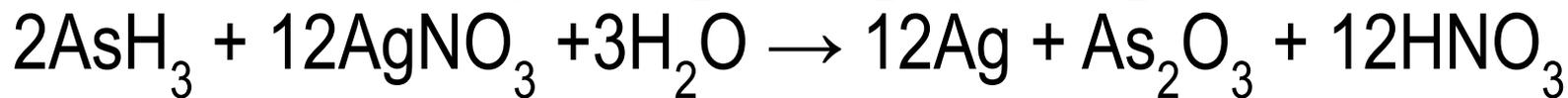
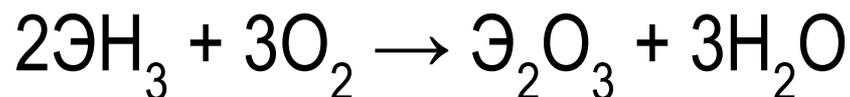


- Валентные углы H–Э–H близки к 90°

ЭН_3 термически неустойчивы:



восстановительные свойства:



AsH_3 – сильнейший яд.

Соединения мышьяка (III) более ядовиты, чем соединения мышьяка (V). Симптомы – металлический вкус, рвота, боли в желудке, паралич, смерть. Противоядие – молоко.

Оксиды



Высшие оксиды $\text{Э}_2\text{O}_5$ имеют кислотный характер.

Характер оксидов $\text{Э}_2\text{O}_3$ при движении по группе вниз изменяется от преимущественно кислотного

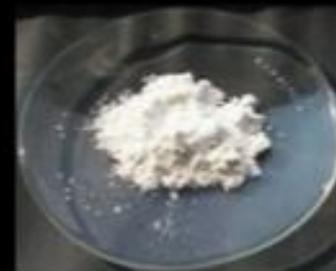
As_2O_3 к основному Bi_2O_3 .

Оксиды Э(III)

- Оксид мышьяка



- Оксид сурьмы



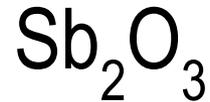
- Оксид висмута



Оксиды Э₂O₃



Слабо амф.



Амф.



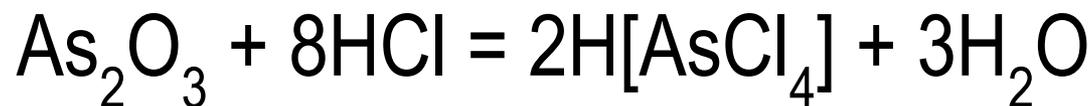
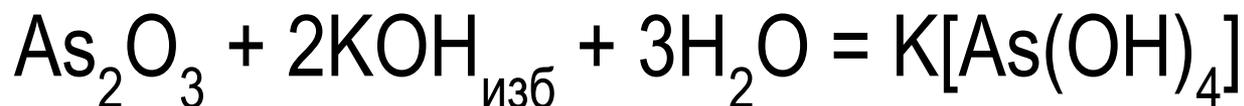
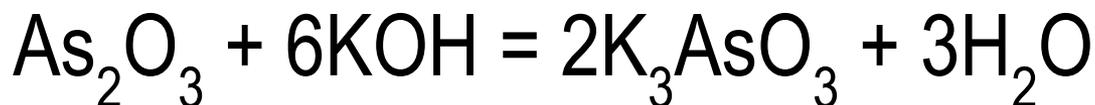
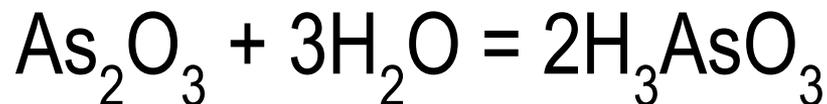
Основн.

(Преобладают
кислотные
свойства)

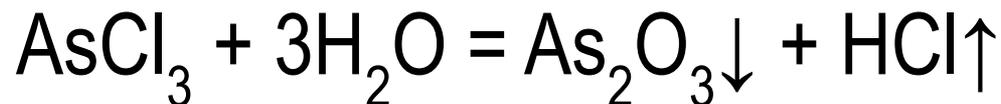
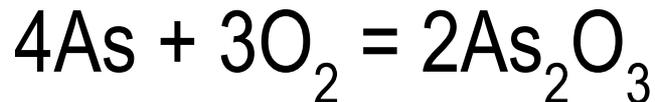
Аналогично изменяются свойства
соответствующих гидроксидов

Оксид мышьяка (III) As_2O_3

As_2O_3 амфотерен, преобладают кислотные свойства:

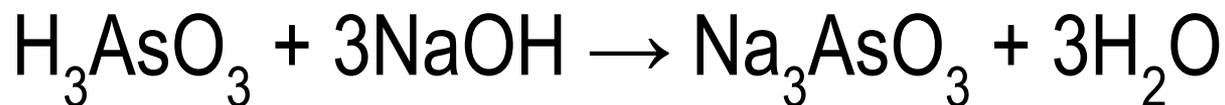


Получение



Мышьяковистая кислота H_3AsO_3

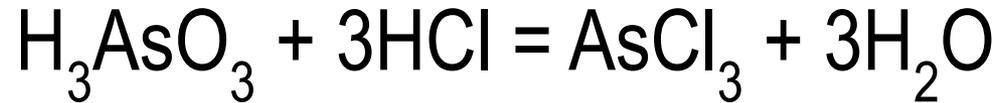
- Слабая трехосновная кислота ($K_1 = 6 \cdot 10^{-10}$).



Метаформа мышьяковистой кислоты HAsO_2 не выделена, однако известны её производные – метаарсениты (NaAsO_2)

As (+3)

галогенидные комплексы:



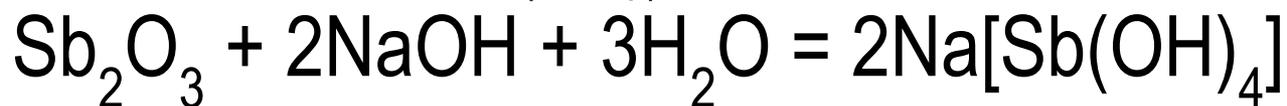
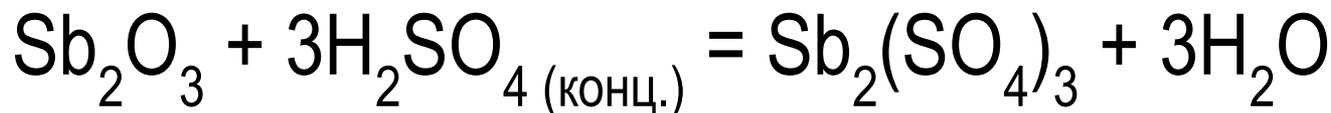
слабые восстановительные свойства:



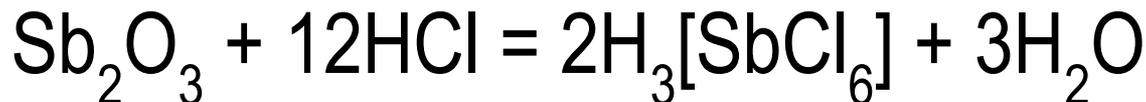
Соли H_3AsO_3 – для убивания нерва в зубе

Оксид сурьмы (III)

- Sb_2O_3 проявляет ярко выраженные амфотерные свойства:



- В галогенводородных кислотах Sb_2O_3 , также как и As_2O_3 растворяется с образованием комплексов:

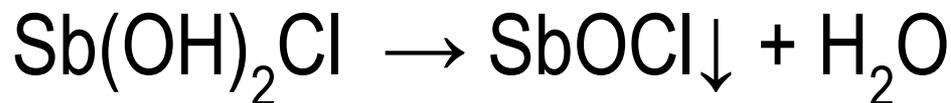
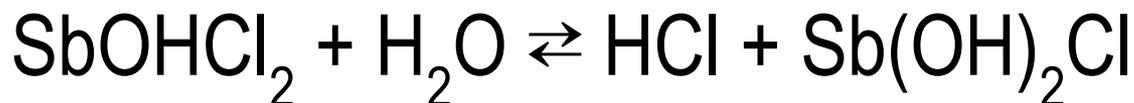
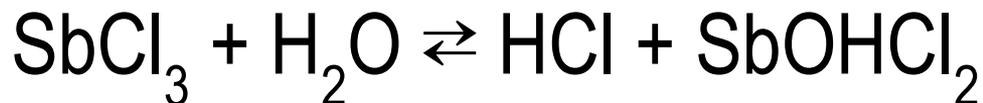


Гидроксид сурьмы (III) $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

- образуется в виде белого осадка $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \downarrow$ с амфотерными свойствами:

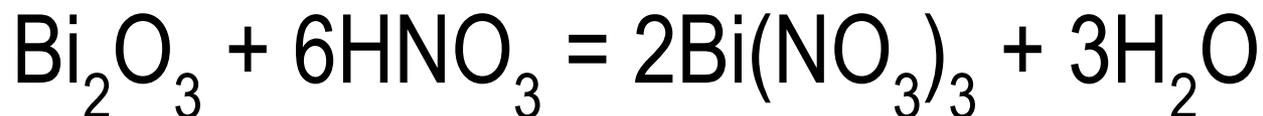


- гидролиз SbCl_3 идет по двум ступеням и дальнейшим разложением $\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}$ на хлорид антимонила и воду:



Оксид висмута Bi_2O_3

- Bi_2O_3 не растворяется в воде, но растворим в сильных кислотах:

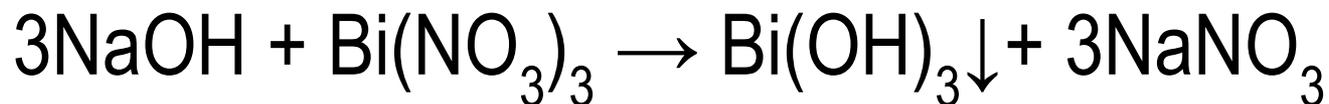


- Bi_2O_3 относят к основным оксидам.
- Получают Bi_2O_3 термическим разложением нитрата висмута(III):

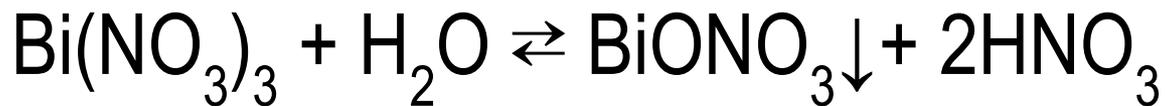


Гидроксид висмута (III) $\text{Bi}(\text{OH})_3$

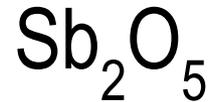
- $\text{Bi}(\text{OH})_3$ - основание с очень слабо выраженными амфотерными свойствами. Получение:



- соли Bi^{3+} при кипячении полностью гидролизуются, образуя неустойчивые основные соли, разлагающиеся с образованием солей висмутила:



Оксиды Э₂O₅



Термическая устойчивость падает

Окислительные свойства усиливаются

(Bi_2O_5 поджигает бумагу при высыпании)

Оксид мышьяка (V) As_2O_5

- При нагревании выше 315°C разлагается:



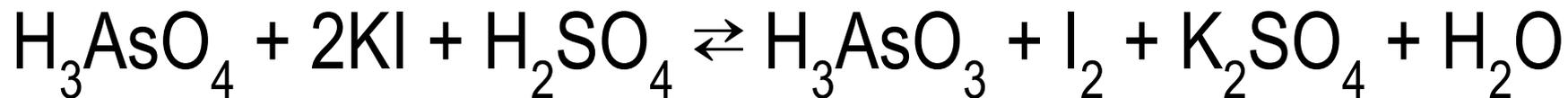
- Получают из H_3AsO_4 осторожным нагреванием при температуре $280\text{--}300^\circ\text{C}$:



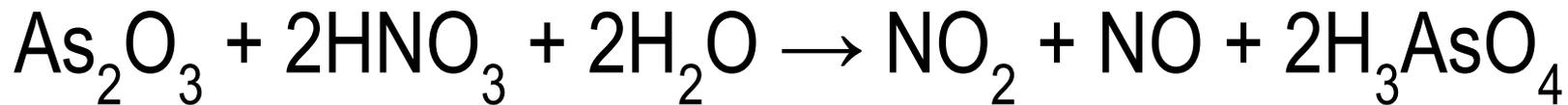
Ортомышьяковая кислота H_3AsO_4

$$K_1 = 6,3 \cdot 10^{-3}, K_2 = 1,2 \cdot 10^{-7}, K_3 = 3,2 \cdot 10^{-12}$$

- Слабые окислительные свойства (E° ($\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3$) = +0,56 В):



Получение:

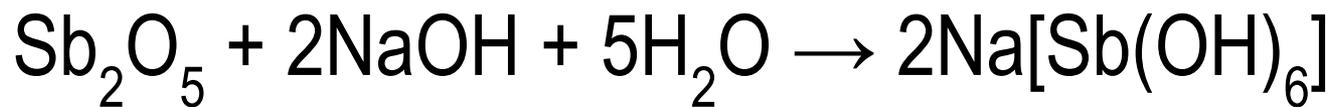


Оксид сурьмы (V) Sb_2O_5

кислотный оксид – его водный раствор имеет кислую реакцию. При нагревании разлагается с образованием смешанного оксида сурьмы (III,V) Sb_2O_4 :



- При растворении Sb_2O_5 в растворах щелочей образуются гидроксокомплексы:



Sb(+5)

- Получают Sb_2O_5 обезвоживанием сурьмяной КИСЛОТЫ:

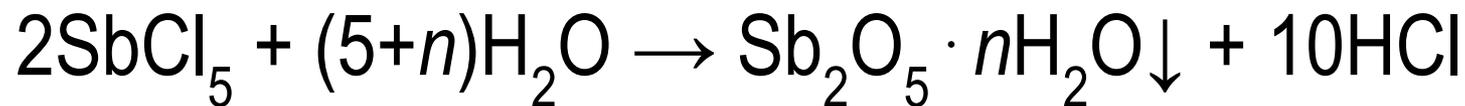


Сурьмяная кислота $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

- H_3SbO_4 - условная формула
- получают окислением металлической сурьмы концентрированной азотной кислотой:

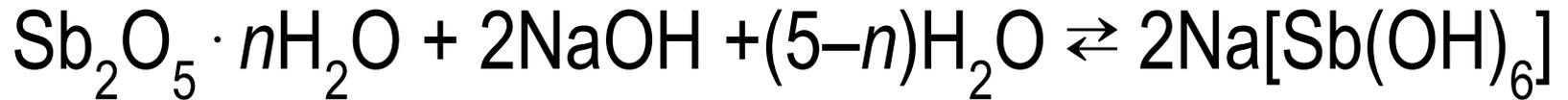


- либо гидролизом SbCl_5 при нагревании:



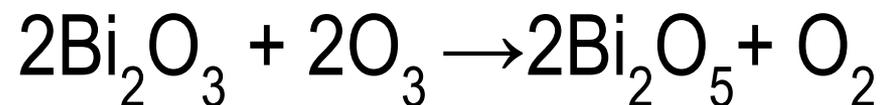
АНТИМОНАТЫ

- Антимонаты (стибаты) существуют в форме гексагидроксостибат-ионов $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$:

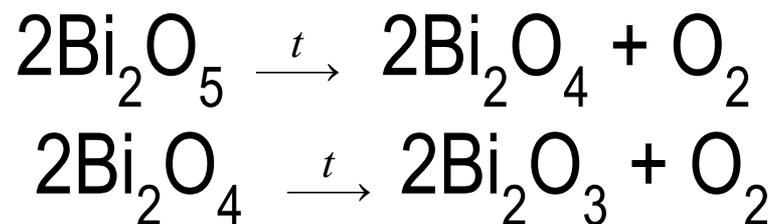


Оксид висмута (V) Bi_2O_5

- можно получить взаимодействием Bi_2O_3 с озоном.

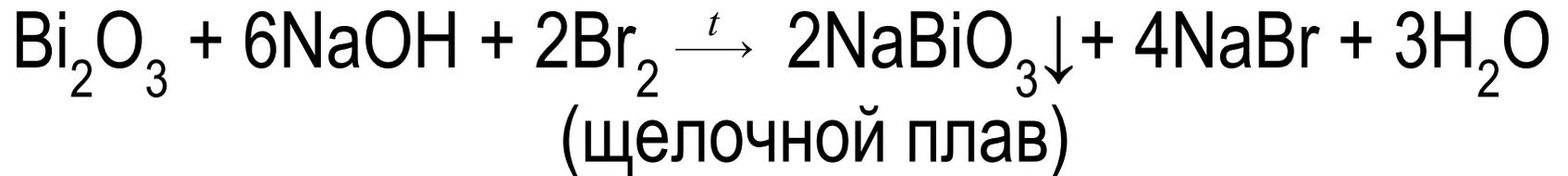
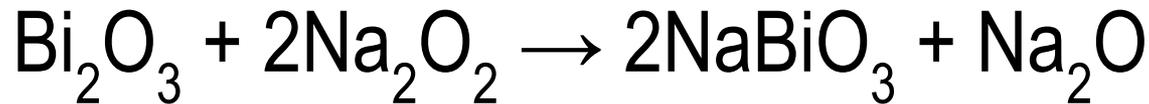


- Vi_2O_5 очень плохо растворяется в воде, при нагревании разлагается с постепенным отщеплением кислорода:

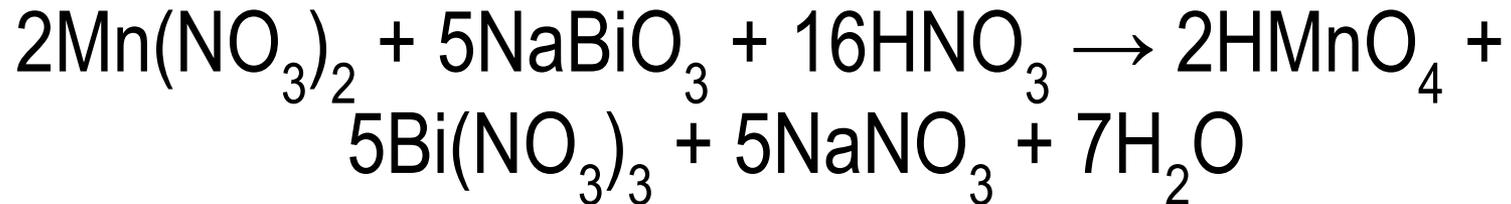


Bi(+5)

- Висмутатам для простоты приписывают условную формулу $M^I\text{BiO}_3$:



Bi_2O_5 и висмутаты – сильные окислители:



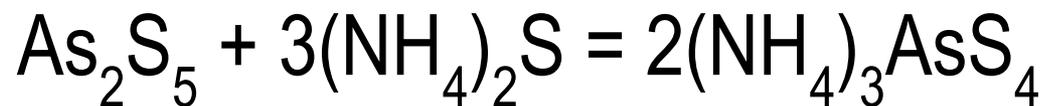
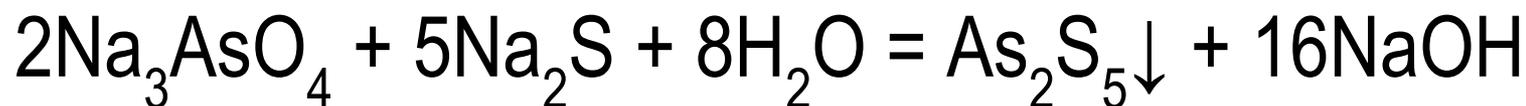
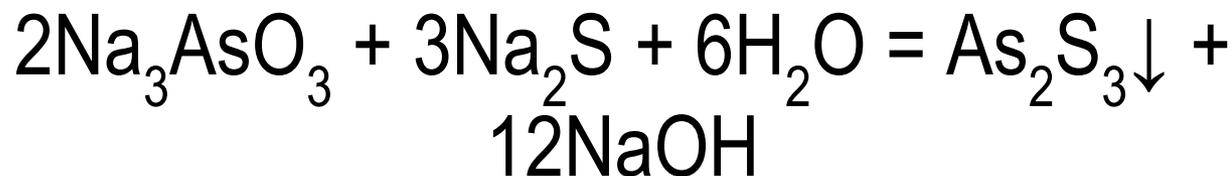


Восстановительные свойства усиливаются



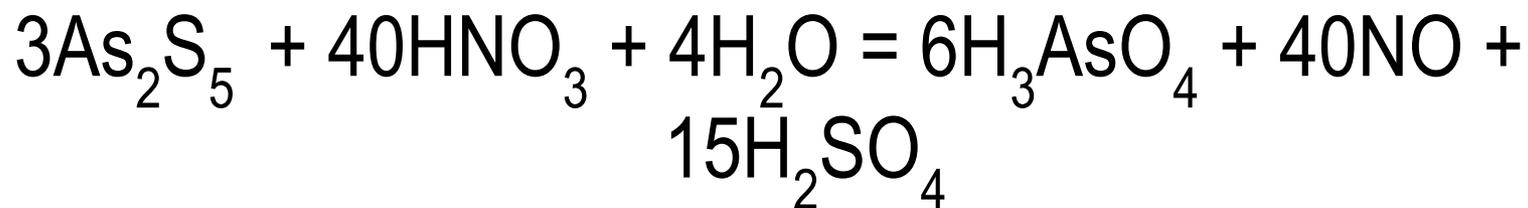
Окислительные свойства усиливаются

Сульфиды



(тиоарсенат аммония).

- Bi_2S_3 - основной, не растворяется в Na_2S
- Сульфиды растворяются в концентрированной азотной кислоте:



Применение

- As – медицина, сельское хозяйство
- Bi – легкоплавкие сплавы