



Химия элементов VA группы (пниктогены или пниктиды)

Оксиды азота

• N_2

• NO

• N_2O

• NO_2

• N_2O_4

• O_2

Кислородные соединения N

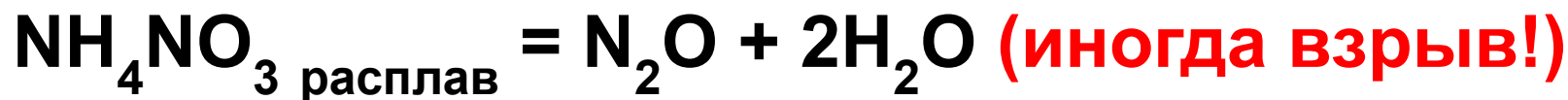
(все оксиды азота эндотермичны!!!)

	+1	+2	+3	+4	+5
Оксид	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2 N_2O_4	N_2O_5
К-та	нет	нет	HNO_2	нет	HNO_3
Соли	нет	нет	$NaNO_2$	нет	$NaNO_3$

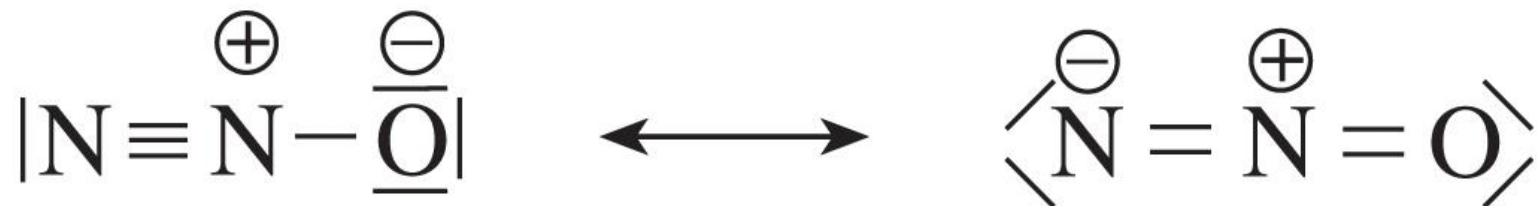
Кислородные соединения N^{+1}

N_2O – б/ц газ, мало реакц. способен, н/р в воде

Получение:



Должен быть сильным окислителем (поддерживает горение), но инертен (кинетика)



Кислородные соединения N^{+2}

NO – б/ц газ, реакц. способен, н/р в воде

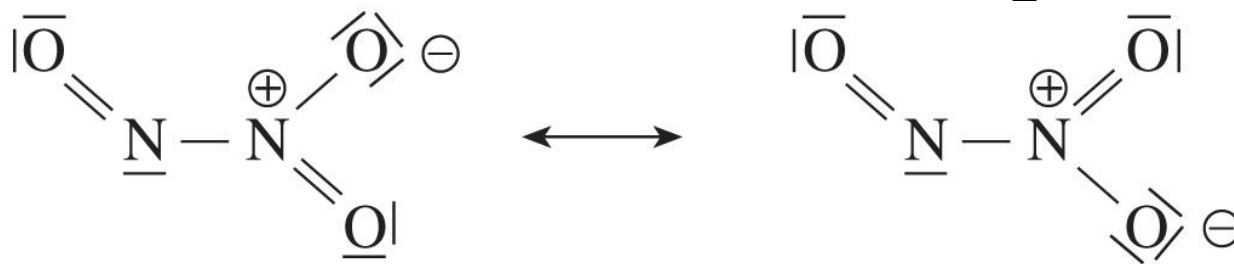
Получение:



Кислородные соединения N^{+3}

$$\text{NO} + \text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_3 \text{ (охлаждение смеси газов 1:1)}$$

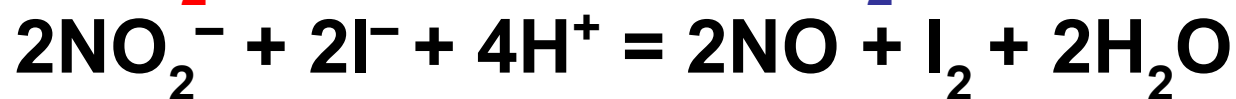
**N_2O_3 – образует синюю жидкость ($T_{\text{пл.}} = -102\text{ }^\circ\text{C}$),
в газе диссоциирует на NO и NO_2**


$$\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_2 \text{ (смесь газов 1:1)}$$

Кислородные соединения N⁺³

ДВОЙСТВЕННОСТЬ Ох-Red СВОЙСТВ:

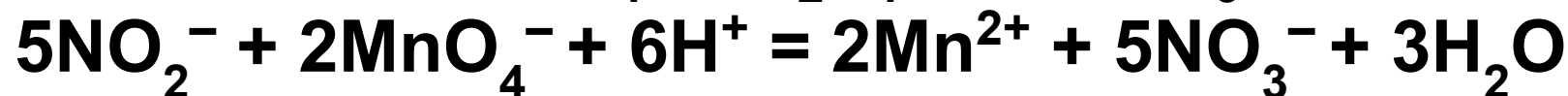
HNO₂ – сильный (и быстрый) окислитель



HNO₂ – восстановитель



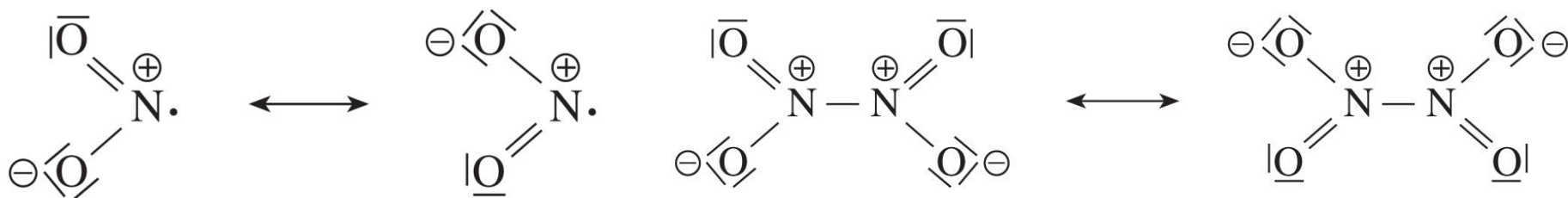
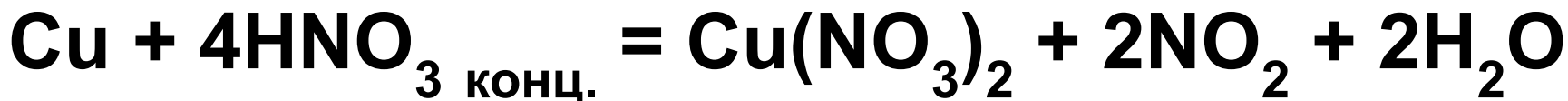
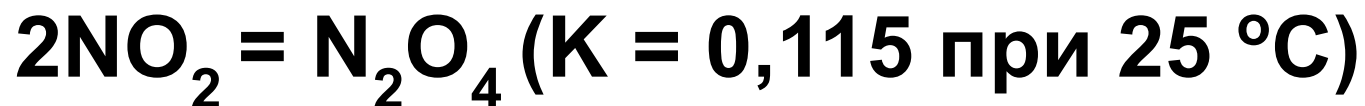
Окисляется MnO₄⁻, Cr₂O₇²⁻ до NO₃⁻



Кислородные соединения N^{+4}

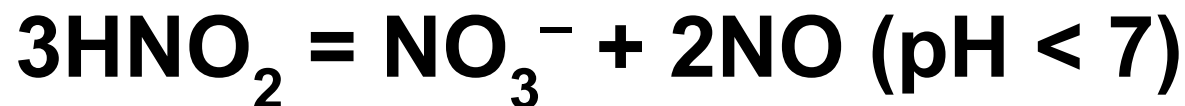
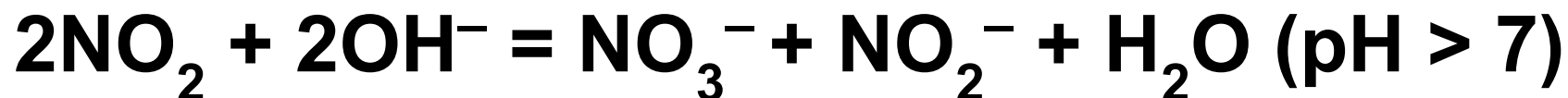
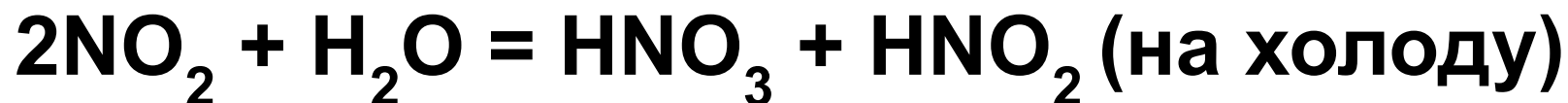
NO_2 – бурый, реакционноспособный, газ,
ядовит

N_2O_4 – бесцветный, $T_{\text{пл.}} = -11\text{ }^\circ\text{C}$



Кислородные соединения N^{+4}

Диспропорционирование:



Кислородные соединения N^{+5}

N_2O_5 – б/ц тв., неустойчив, $[\text{NO}_2]^+[\text{NO}_3]^-$,
в газе $\text{O}_2\text{N}-\text{O}-\text{NO}_2$, сильный окислитель

Получение оксида:



HNO_3 – сильный окислитель

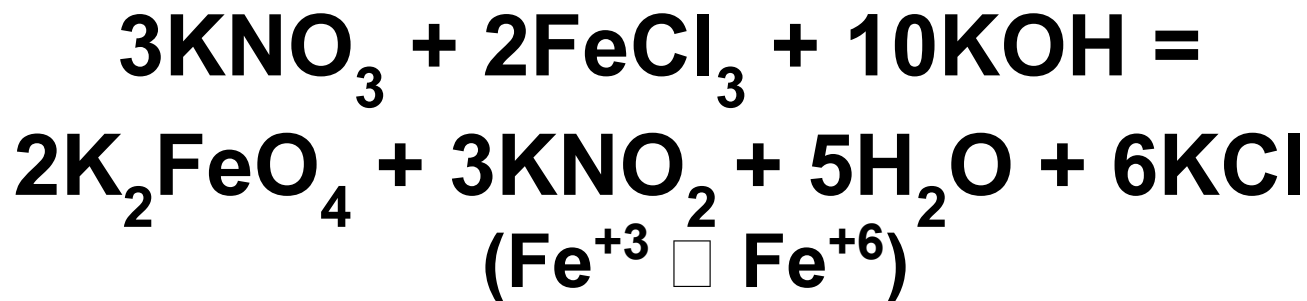
Нитраты – сильные окислители только
в расплавах

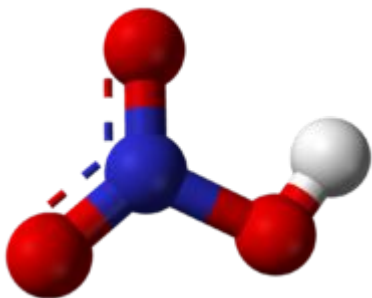
Кислородные соединения N^{+5}

NO_3^- в нейтральной среде не обладает окислительными свойствами!

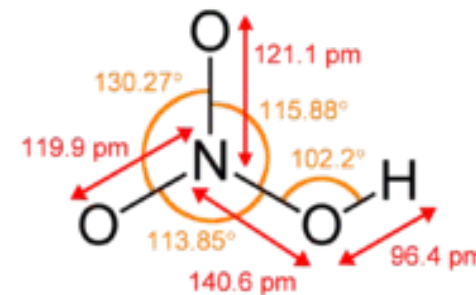


Нитраты – сильные окислители в расплавах!



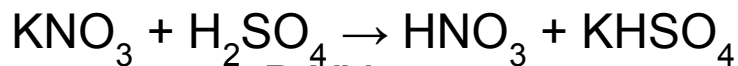


Азотная кислота

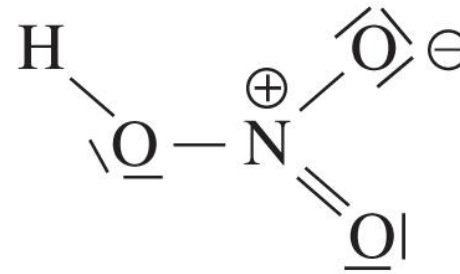
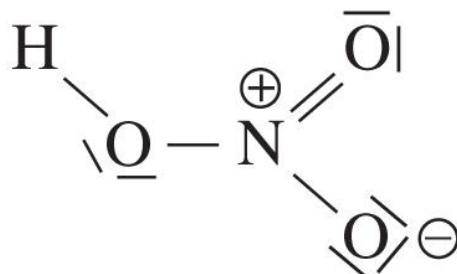
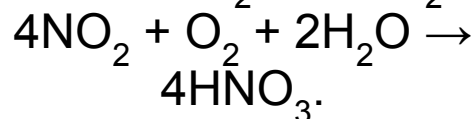
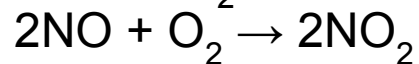
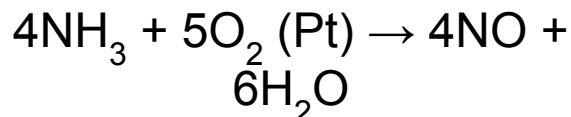


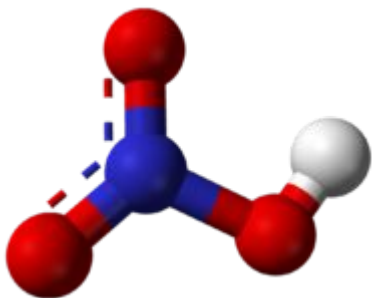
Производство:

До XX века:

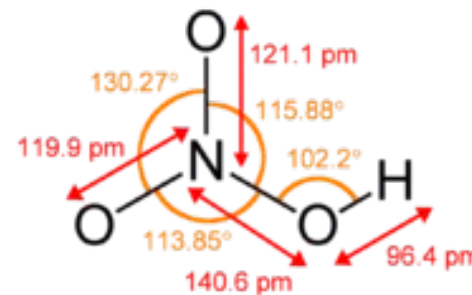


В XX веке и до... :

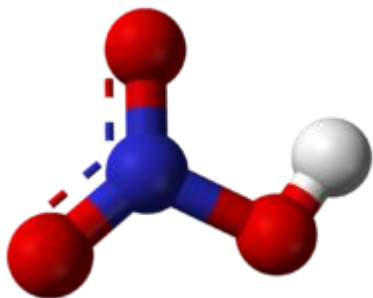




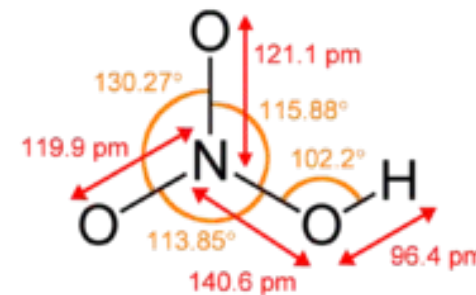
Азотная кислота



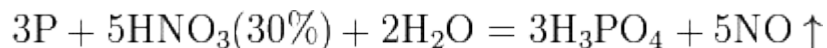
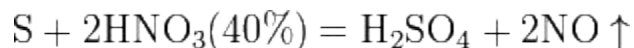
- **Применение**
- в производстве минеральных удобрений;
- в производстве красителей и лекарств (нитроглицерин)
- в военной промышленности (дымящая – в производстве взрывчатых веществ, как окислитель ракетного топлива, разбавленная – в синтезе различных веществ, в том числе отравляющих);
- в ювелирном деле – основной способ определения золота в золотом сплаве.



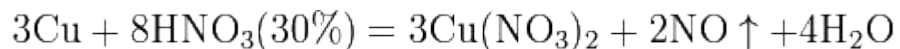
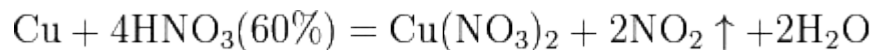
Азотная кислота

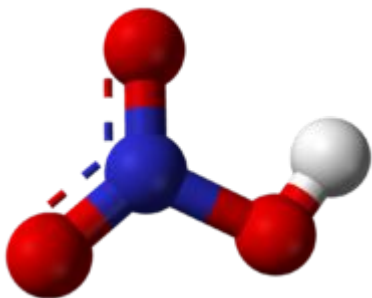


Различные азотсодержащие продукты при взаимодействии азотной кислоты с различными веществами:

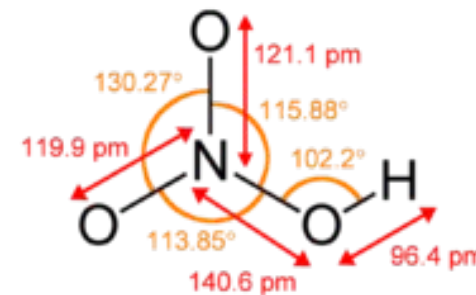


увеличение концентрации кислоты $\Leftrightarrow \text{NO}_2, \text{NO}, \text{N}_2\text{O}, \text{N}_2, \text{NH}_4\text{NO}_3 \Rightarrow$ увеличение активности металла



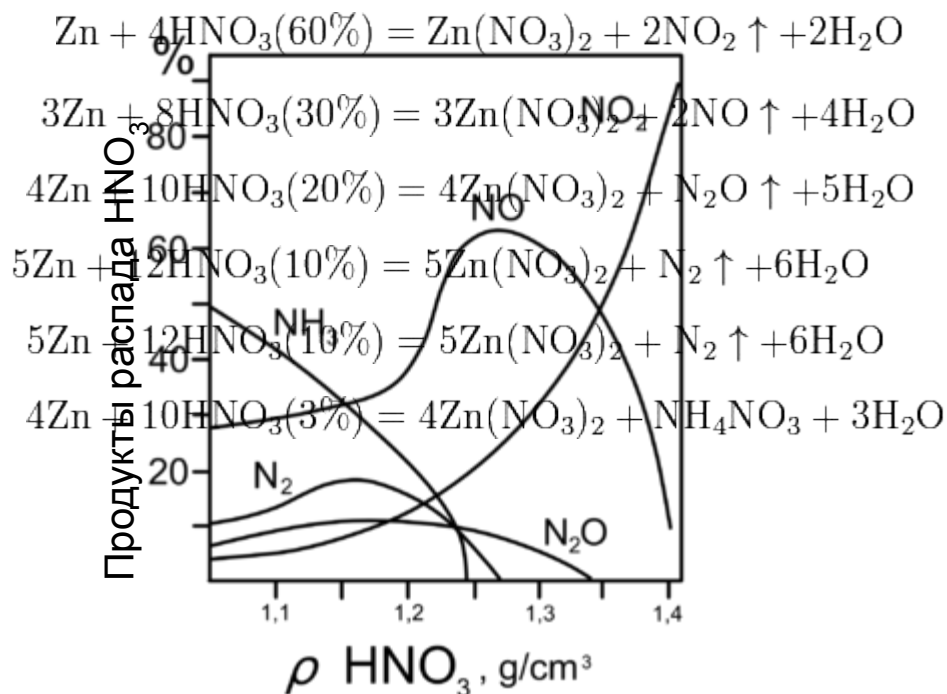


Азотная кислота



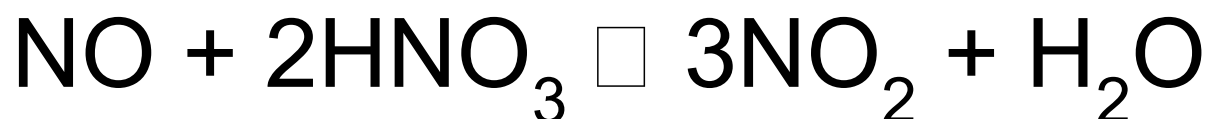
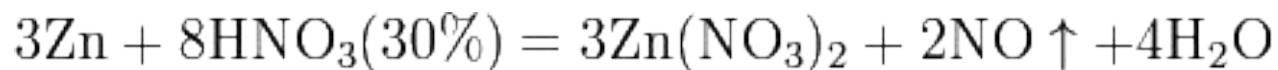
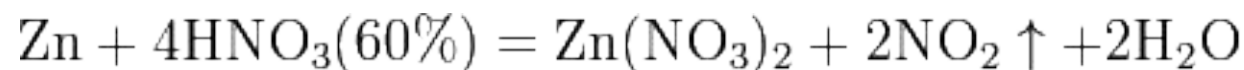
Различные азотсодержащие продукты при взаимодействии азотной кислоты с различными веществами:

увеличение концентрации кислоты $\Leftarrow \text{NO}_2, \text{NO}, \text{N}_2\text{O}, \text{N}_2, \text{NH}_4\text{NO}_3 \Rightarrow$ увеличение активности металла



Влияние плотности (концентрации) HNO_3 на характер продуктов ее восстановления железом

Почему азот в реакциях с разбавленной HNO_3 восстанавливается «глубже», чем с концентрированной?



Увеличение
конц. HNO_3



Увеличение
конц. H_2O

«Царская водка»: $\text{HNO}_3(\text{к}) + \text{HCl}(\text{к})$ (1:3 по объему)

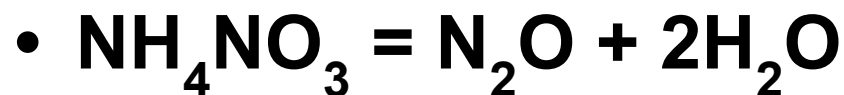
- $3\text{HCl} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NOCl} + 2[\text{Cl}^0] + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Au} + 4\text{HCl} + \text{HNO}_3 = \text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
- $3\text{Pt} + 18\text{HCl} + 4\text{HNO}_3 = 3\text{H}_2[\text{PtCl}_6] + 4\text{NO}\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$



Это интересно!

В 1943 году известный датский физик лауреат Нобелевской премии Нильс Бор, спасаясь от гитлеровских оккупантов, был вынужден покинуть Копенгаген. Но у него хранились две золотые Нобелевские медали его коллег — немецких физиков-антифашистов Джеймса Франка и Макса фон Лауэ. Не рискуя взять медали с собой, ученый растворил их в царской водке и поставил ничем не примечательную бутылку подальше на полку, где пылилось много таких же бутылок и пузырьков с различными жидкостями. Вернувшись после войны в свою лабораторию, Бор нашел драгоценную бутылку. По его просьбе сотрудники выделили из раствора золото и заново изготовили обе медали.

Разложение нитратов при T



Щелочные и Щелочноземельные металлы и др.
(в ряду напряжений левее **Mg**)



(от **Mg** до **Cu**)

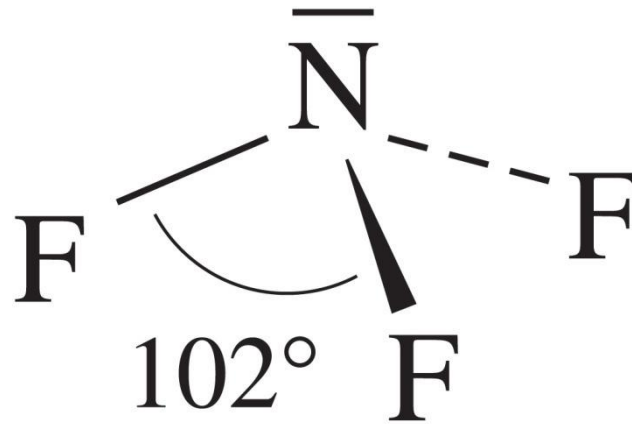


(правее **Cu**)



Галогениды N

NF_3 – УСТОЙЧИВ, $\Delta_f G^0 < 0!!!$



NCl_3 – взрывчатая, летучая жидкость

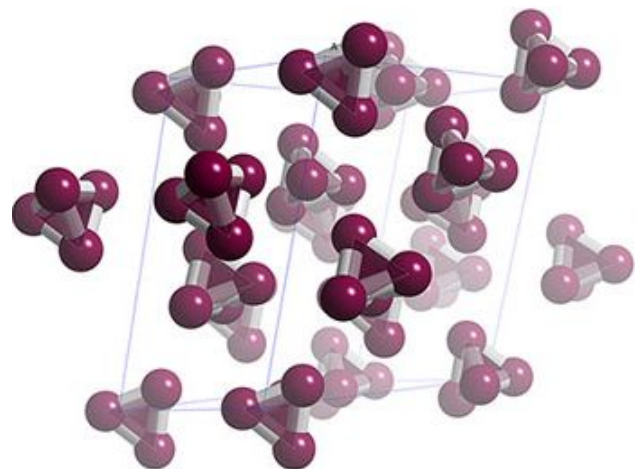
NBr_3 – очень неустойчив

$\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$ – ЧРЕЗВЫЧАЙНО ВЗРЫВООПАСЕН

Гидролиз «хлорида азота»: $\text{NCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{HClO}$

Н и Р

- **Химия N и P резко отличаются**
- N в высших степенях окисления – сильные окислители, P – нет
- N – 4-ковалентный,
P – 5-ковалентный
- Простые вещества:
 N_2 – тройная связь
 P_4 (белый) – одинарные связи

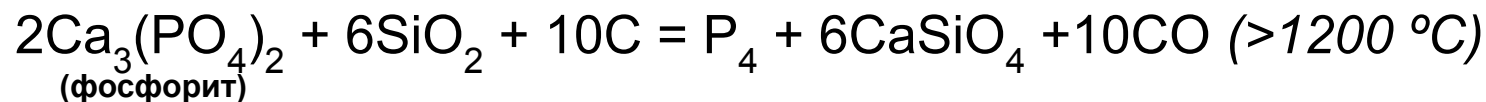




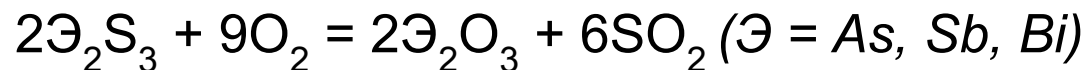
- Возрастание металлических свойств
- Увеличение окислительных свойств
 $\text{P}^{5+} \rightarrow \text{Bi}^{5+}$;
соединения Bi^{5+} – сильные окислители
- Увеличение восст. свойств $\text{P}^{3-} \rightarrow \text{Bi}^{3-}$

Получение P, As, Sb, Bi

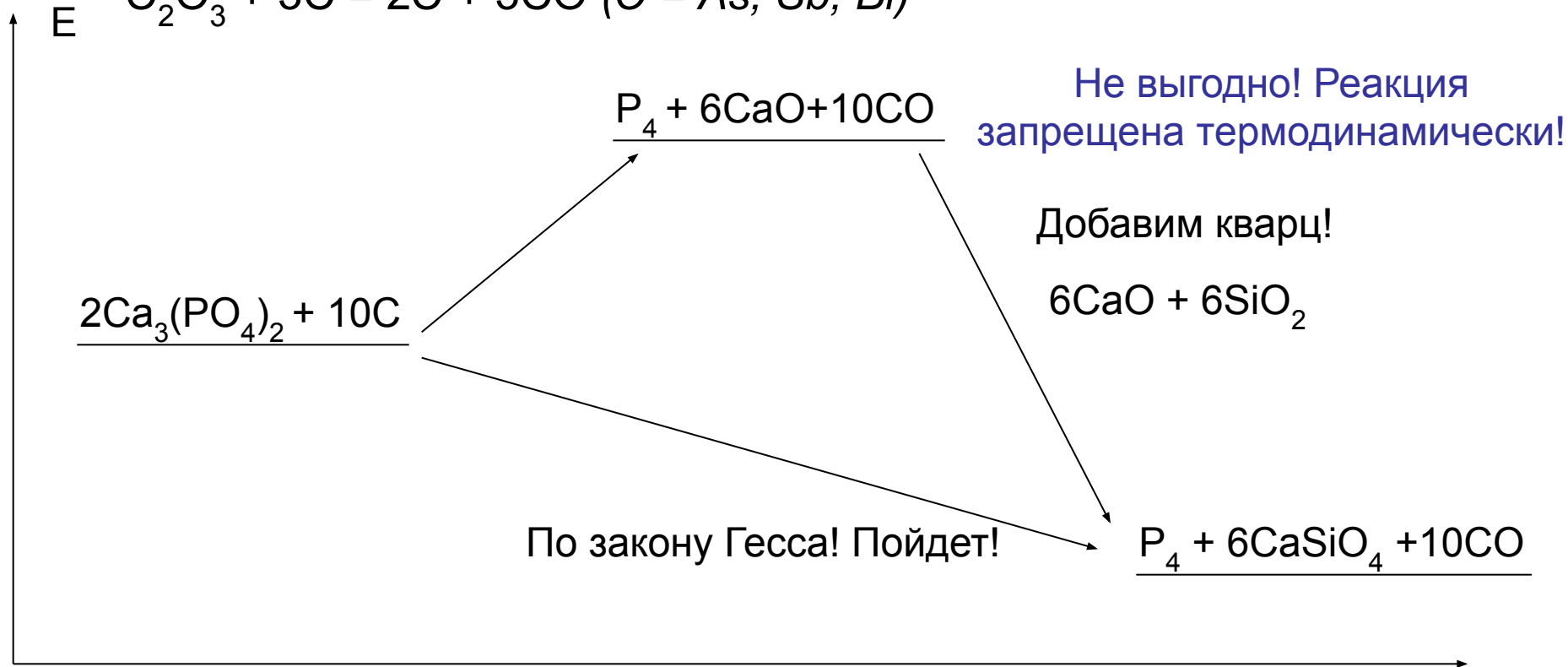
- **Спекание в электропечи:**



- **Обжиг сульфидов:**



- **Восстановление оксидов:**



Свойства P, As, Sb, Bi

- **Реакции с кислородом:**

P образует P_4O_6 и P_4O_{10} ,
остальные Э₂O₃ (в газе – Э₄O₆).

- **Реакции с хлором:** P, As, Sb образуют
ЭCl₃ и ЭCl₅, Bi – BiCl₃.

AsCl₅ и SbCl₅ при нагревании
разлагаются с выделением хлора.

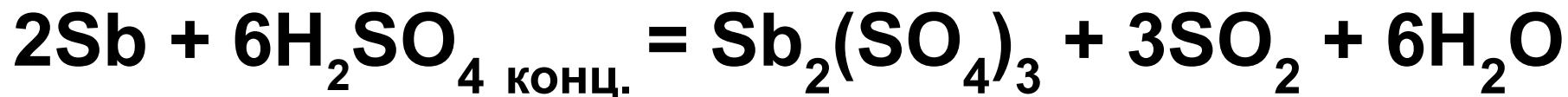
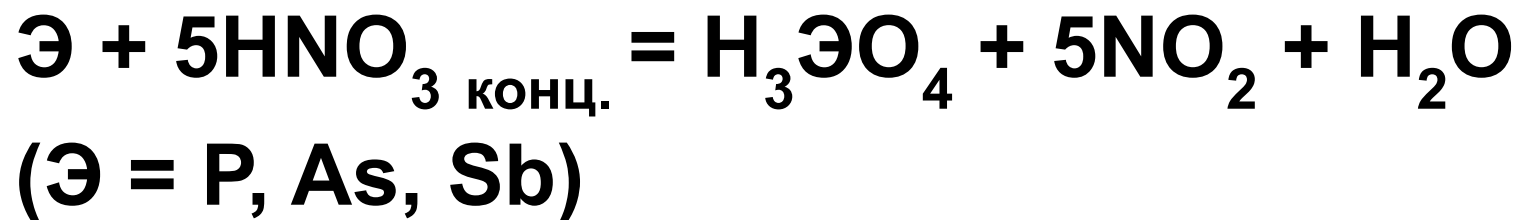
- **Реакции с щелочами:**



Свойства P, As, Sb, Bi

- С кислотами-неокислителями не реагируют!

- Реакции с кислотами окислителями:



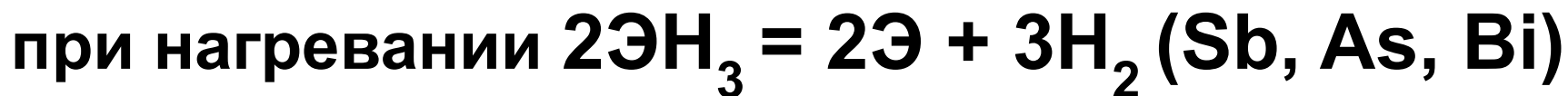
Соединения с водородом

PH_3 – фосфин,

Получение через фосфиды – Ca_3P_2

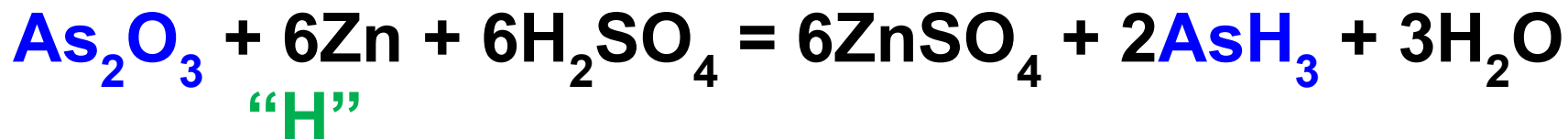


Устойчивость в ряду $\text{PH}_3 \rightarrow \text{BiH}_3$ резко уменьшается :



Сильно возрастают восстановительные св-ва.

Криминалистика



- **Проба Марша** — предложил английский химик Джеймс Марш в 1836 году.
- Наиболее известным первым применением Пробы Марша в судебной токсикологии стало дело об отравлении Шарля Лафаржа его супругой Мари в 1840 г. в Ле Гландье (Франция). Тогда эксперт Джеймс Орфила сумел с помощью Пробы Марша установить летальные дозы мышьяка в теле Шарля Лафаржа даже после эксгумации.

Оксиды P, As, Sb, Bi



т.пл. 24°C

т.кип. 155°C

бесцветный

кислотный



т.субл. 205°C

бесцветный

амфотерный



т.пл. 656°C

бесцветный

амфотерный



т.пл. 820°C

желтый

основный



т.субл. 360°C

бесцветный

кислотный



т.разл. 250°C

бесцветный

кислотный



т.разл. 920°C

бесцветный

кислотный

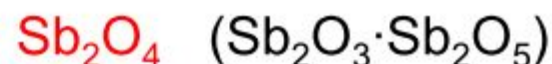
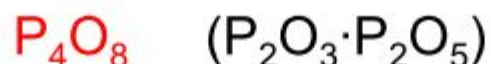
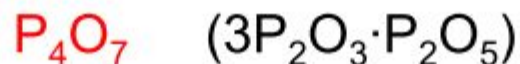


т.разл. ~100°C

коричневый

кислотный

Также известны:



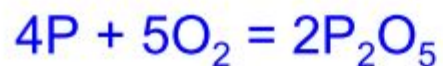
Оксиды фосфора

1. P_2O_3



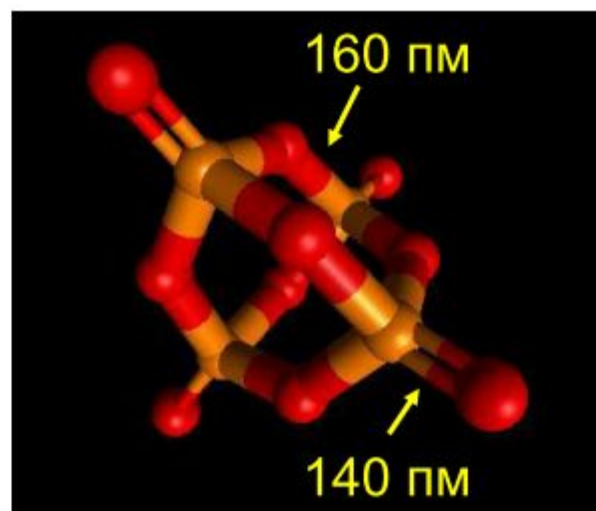
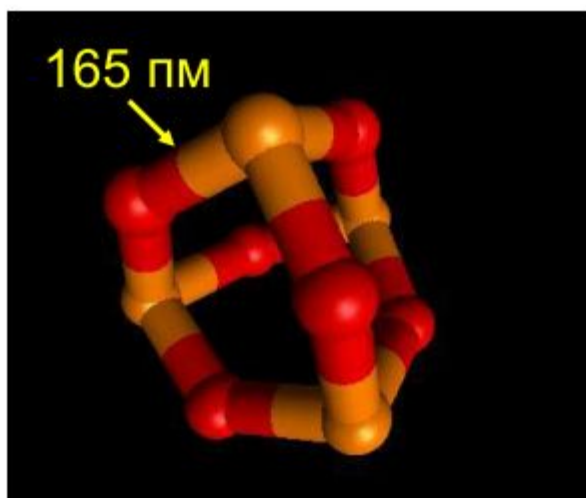
ангидрид

2. P_2O_5



ангидрид

сильнейшее водоотнимающее средство

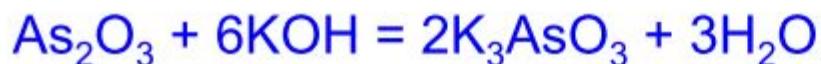


Оксиды As, Sb, Bi

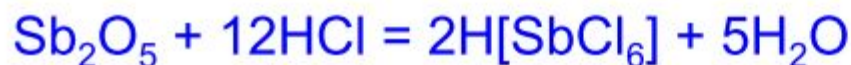
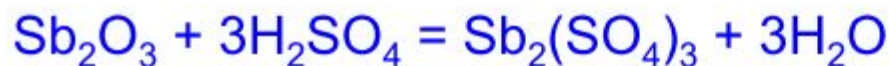
1. Все оксиды As, Sb, Bi имеют полимерное строение
2. Все оксиды, кроме As_2O_5 , плохо растворимы в воде



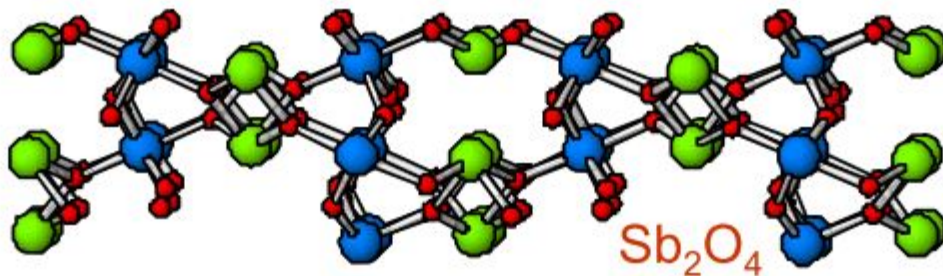
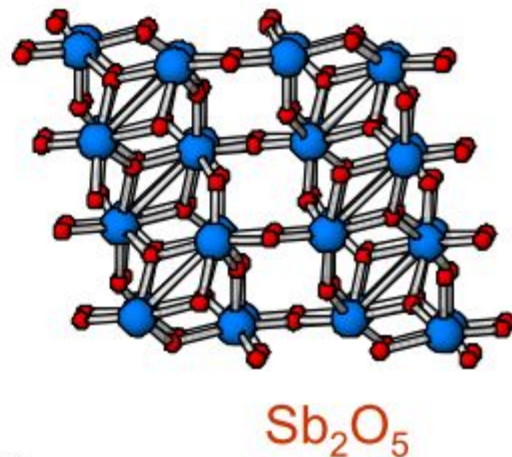
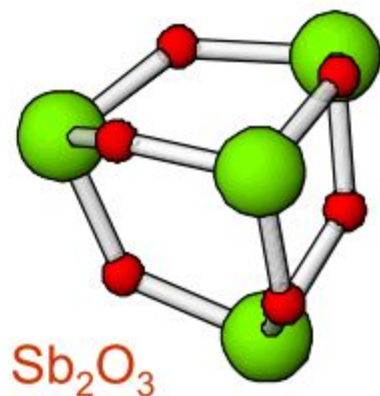
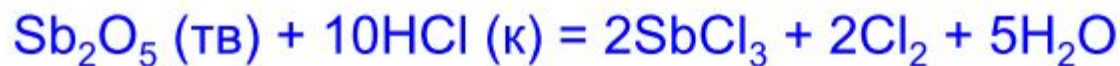
3. Все оксиды, кроме Bi_2O_3 , растворимы в щелочах



4. Все оксиды, кроме As_2O_5 , растворимы в кислотах

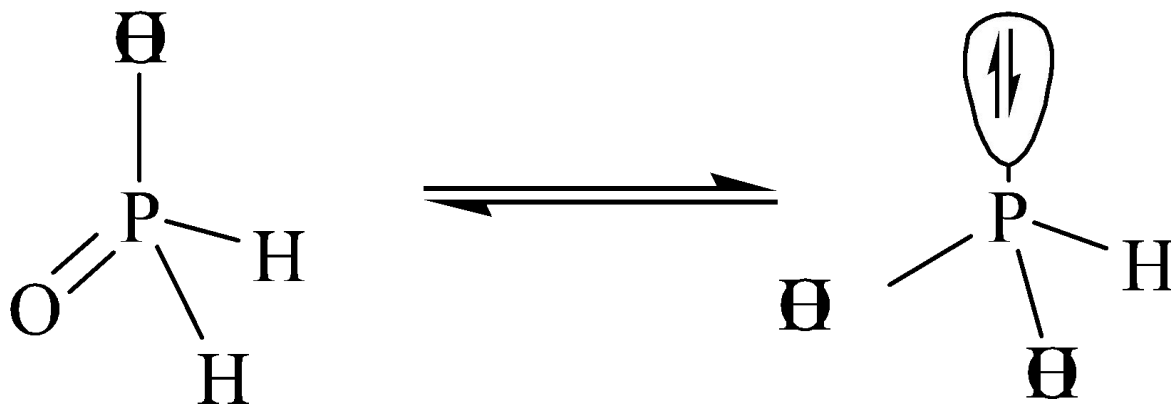


5. As_2O_5 , Sb_2O_5 , Bi_2O_5 – сильные окислители



Кислородные соединения Э⁺¹

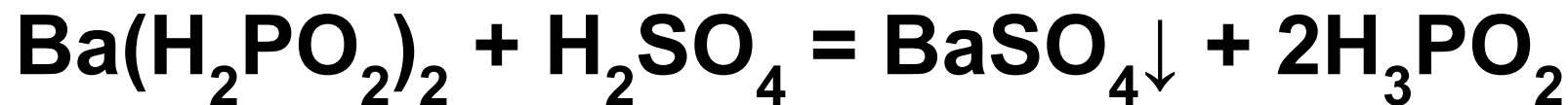
- Известны кислота и соли только для **P**
- H_3PO_2 – гипофосфористая (фосфорноватистая) к-та, **одноосновная**, $\text{pK}_a = 1$
- Соли (гипофосфиты) практически не гидролизуются (сильная кислота)



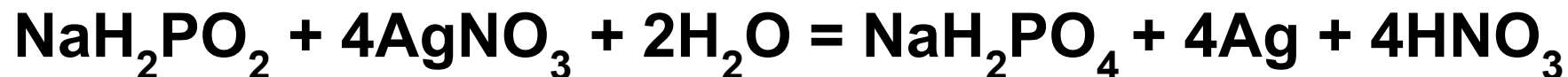
$$K = 10^{-12}$$

Кислородные соединения Э⁺¹

- Получение:



- УДОБНЫЕ ВОССТАНОВИТЕЛИ



Кислородные соединения Э⁺³

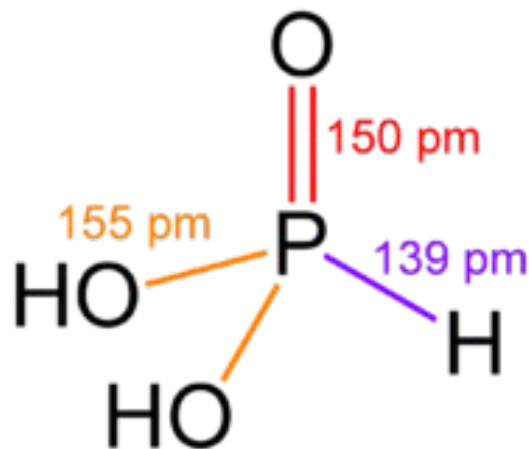
	P_4O_6	As_2O_3	Sb_2O_3	Bi_2O_3
Св-ва	Р-м в воде, кислот.	м/р, амфотерн.	н/р, амфотерн.	н/р, основн.
К-ты	H_3PO_3	$HAsO_2$, H_3AsO_3	$Sb(OH)_3 =$ $Sb_2O_3 \cdot xH_2O$	$Bi(OH)_3$
Соли	Na_2HPO_3 фосфит	$AsCl_3$ $NaAsO_2$ арсенит	$SbCl_3$, $Na_3[Sb(OH)_6]$	$BiCl_3$

Кислородные соединения Э⁺³

H₃PO₃ – фосфористая кислота,
ДВУХОСНОВНАЯ, средняя соль Na₂HPO₃

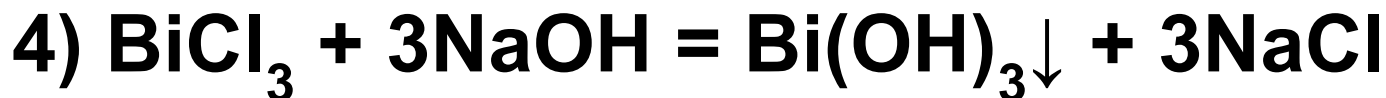
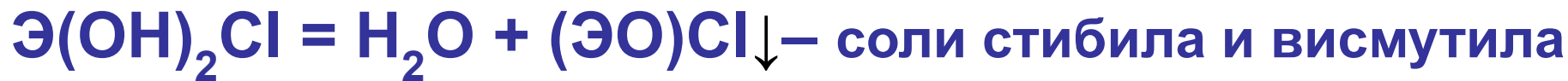
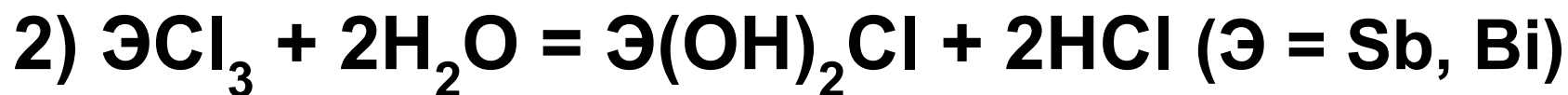
(фосфит натрия)

$$pK_{a1} = 2, pK_{a2} = 7$$



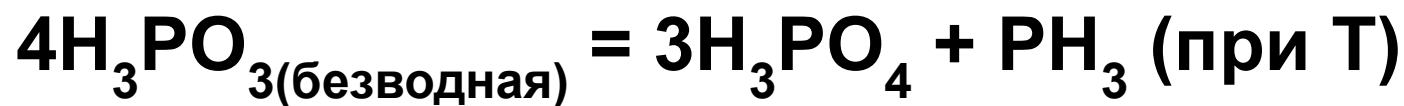
Реакции ЭГ₃

(Г = галогенид ион)

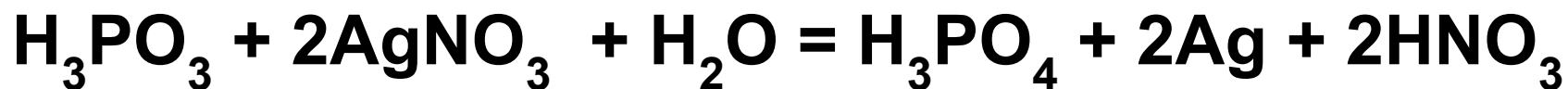


Ох/red св-ва кислородных соединений P⁺³

Диспропорционирование H₃PO₃

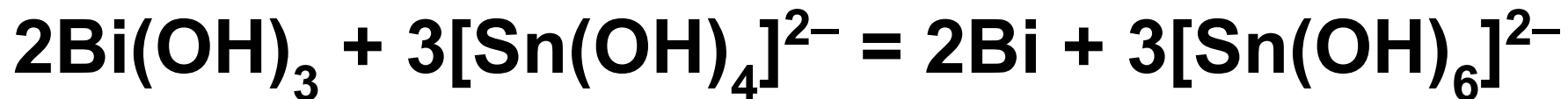
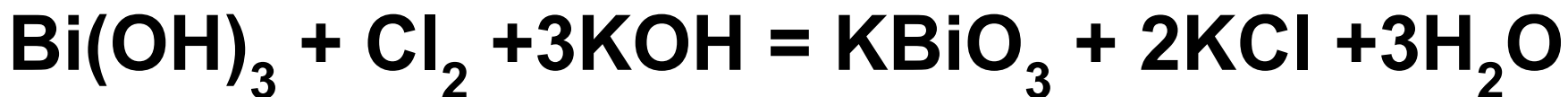


H₃PO₃ – восстановитель средней силы

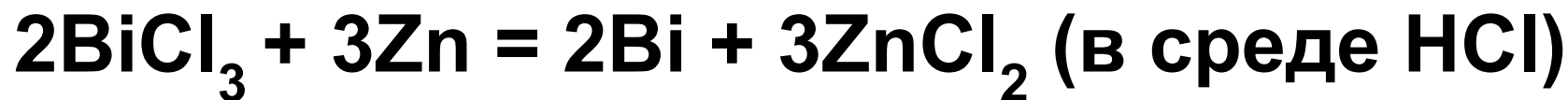


Ох/red св-ва соединений Bi^{3+}

- В щелочной среде Bi^{3+} может быть окислен или восстановлен



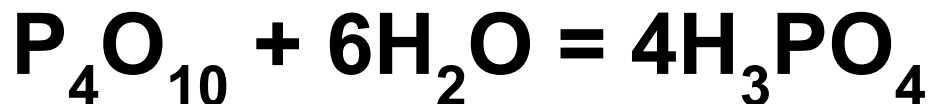
- В кислой среде Bi^{3+} может быть восстановлен (но не окислен!)



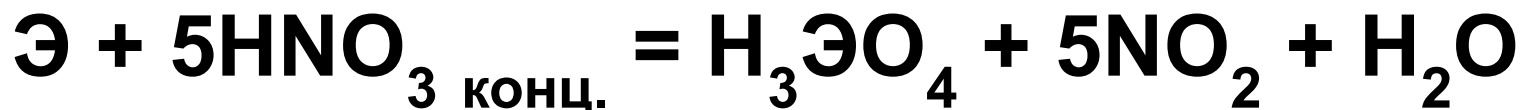
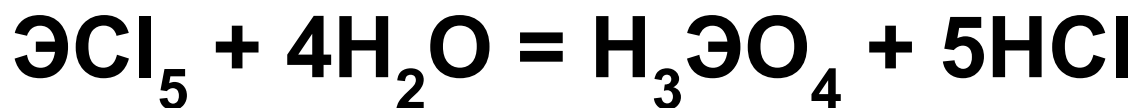
Кислородные соединения Э^{+5}

	P_4O_{10}	As_2O_5	Sb_2O_5	$\text{Bi}_2\text{O}_5?$
Св-ва	Р-м	Р-м	н/р	н/р
К-ты	H_3PO_4	HAsO_3 H_3AsO_4	$\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ н/р	нет
Соли	Na_3PO_4 NaPO_3	Na_3AsO_4 NaAsO_3	Na_3SbO_4 – орто NaSbO_3 – мета	NaBiO_3

Получение кислот Э⁺⁵



Для Э = P, As, Sb:



Ох свойства Э⁺⁵

- Соли BiO_3^- можно получить только в сильнощелочной среде

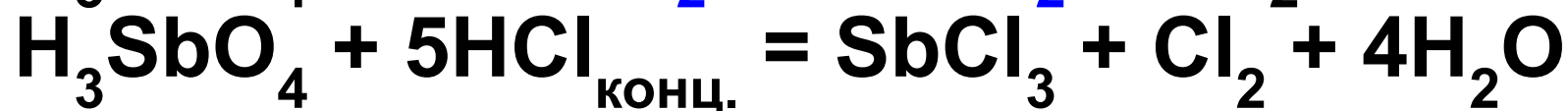
- в кислой среде BiO_3^- **ОЧЕНЬ СИЛЬНЫЙ ОКИСЛИТЕЛЬ!!!**



- Соединения P^{5+} не являются окислителями!

Ох свойства Э⁺⁵

As⁵⁺ и Sb⁵⁺ слабые окислители и только в кислой среде:

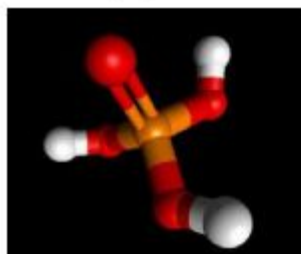


Но в щелочной среде:



Сравнение кислородных кислот

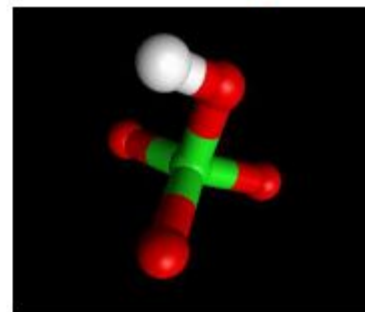
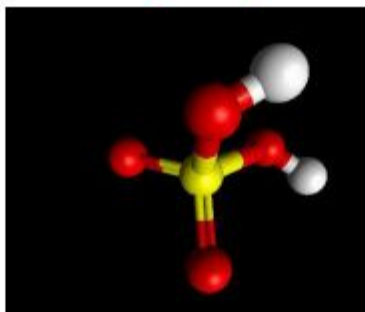
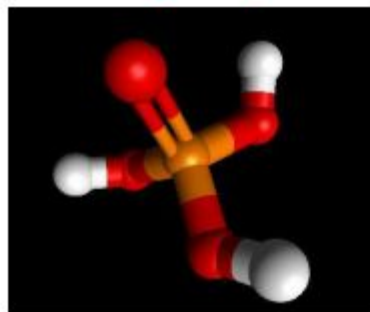
Сравнение
в группе:



Уменьшение силы кислот

Усиление окислительной способности

Сравнение в периоде:



Увеличение силы кислот

Усиление окислительной способности