

p - элементы V и VI групп

Лекция 11

Элементы VA группы

B	C	N
Al	Si	P

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



ЭЛЕМЕНТЫ V A ГРУППЫ.

N, P, As, Sb, Bi



Элемент	Электронная конфигурация	Координационное число	Тип гибридизации
N	$2s^2 2p^3$ (B=3)	4 (NH_4^+) 3 (O, Hal)	sp, sp^2, sp^3
P	$3s^1 3p^3 3d^1$ (B=3, 5)	4 (O), 6	sp^3, sp^3d, sp^3d^2
As	$4s^1 4p^3 4d^1$ (B=3, 5)	4 (O), 6	
Sb	$5s^1 5p^3 5d^1$ (B=3, 5)	6	
Bi	$6s^1 6p^3 6d^1$ (B=3, 5)	6, 9	

Гидриды



аммиак



фосфин



арсин



стибин



висмутин



Аммиак основание:



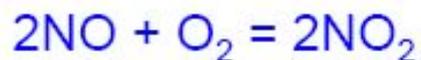
$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 * \text{H}_2\text{O}]} = 1,8 * 10^{-5}$$



Кислородные соединения

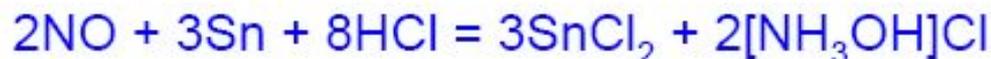
Оксид	NO	N ₂ O ₃	NO ₂	N ₂ O ₅
ΔH ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль	+90,4	+86,6	+33,9	+13,3
Формула кислоты	-	HNO ₂	-	HNO ₃
Название кислоты	-	азотистая	-	азотная
Название солей	-	нитриты	-	нитраты

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

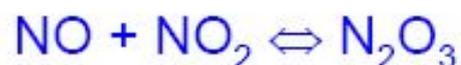


} при н.у.

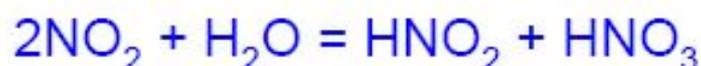
NO – слабый окислитель, слабый восстановитель



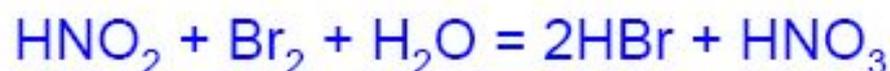
Азотистый ангидрид, оксид азота (III) N_2O_3



Оксиды азота (IV) NO_2 и N_2O_4

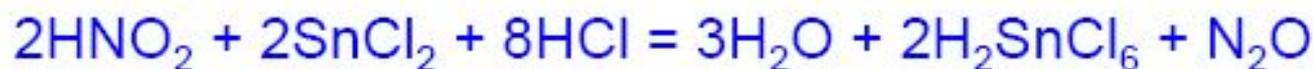
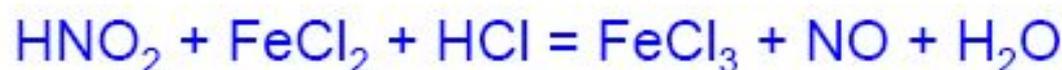


Red/ox свойства HNO_2



$$E^0(\text{NO}_2^-/\text{N}_2\text{O}) = +0.15 \text{ В}$$

$$E^0(\text{HNO}_2/\text{N}_2\text{O}) = +1.30 \text{ В}$$



Азотная кислота

Безводная HNO_3 медленно разлагается при н.у.



Образует азеотроп (68%) с водой (т.кип.=120.8°C)

устойчивый при н.у.

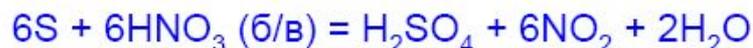
HNO_3 реагирует почти со всеми металлами

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



Безводная HNO_3 реагирует с неметаллами

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

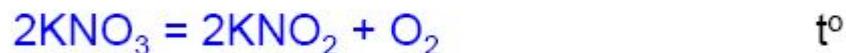


Концентрированная HNO_3 пассивирует некоторые металлы

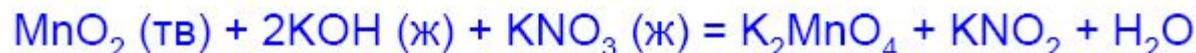
(Al , Cr , Fe , ...)

Нитраты

растворимы в воде, разлагаются при нагревании



окислители в кислой среде и в расплаве



Red/Ox способность кислот и солей

1. В кислой среде окислительные свойства в положительных с.о. выражены сильнее, чем в щелочной

$$E^0(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2) = +0.93\text{V}$$

$$E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) = +0.01\text{V}$$

2. В кислой среде восстановительные свойства в отрицательных с.о. выражены слабее, чем в щелочной

$$E^0(\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+) = -0.23\text{V}$$

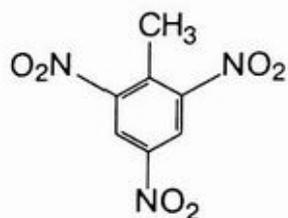
$$E^0(\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_4) = -1.12\text{V}$$

3. В кислой среде диспропорционируют все с.о. с образованием N_2 , HNO_3 , NH_4^+

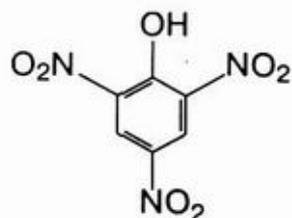
4. В щелочной среде NO и N_2O_4 сопропорционируют



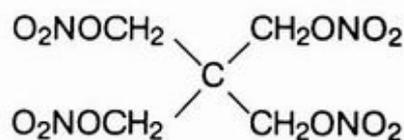
ВВ – соединения азота



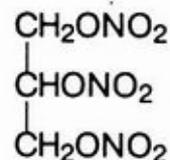
(I)



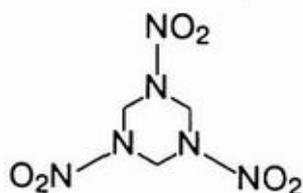
(II)



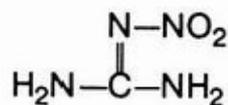
(III)



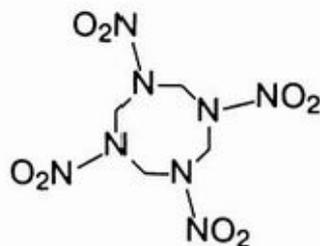
(IV)



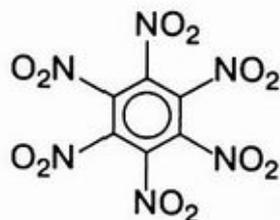
(V)



(VI)



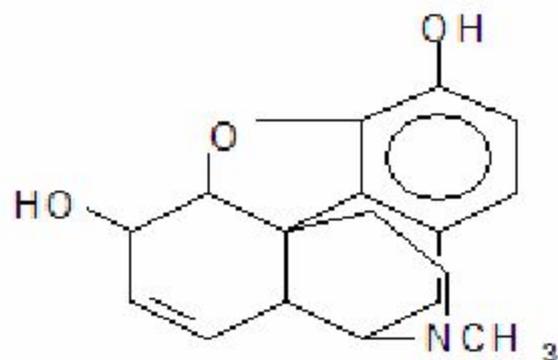
(VII)



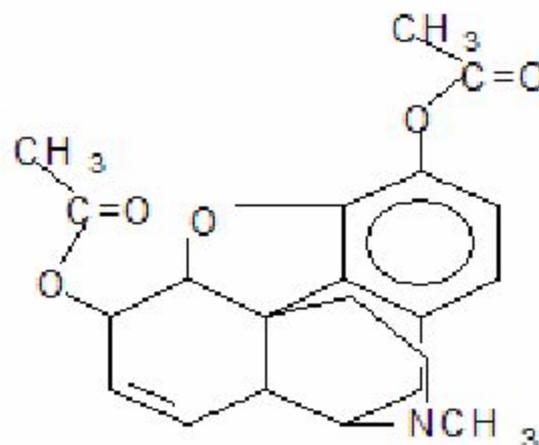
(VIII)

В качестве примера можно привести традиционные ВВ, такие, как наиболее широко используемый в военной технике и в народном хозяйстве 2,4,6-тринитротолуол (тротил) (I), 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота) (II), тетранитрат пентаэритрита (ТЭН) (III), тринитрат глицерина (нитроглицерин) (IV), 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазациклогексан (гексоген) (V), нитрогуанидин (VI), а также более мощные и современные 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазациклооктан (октоген) (VII) и гексанитробензол (VIII).

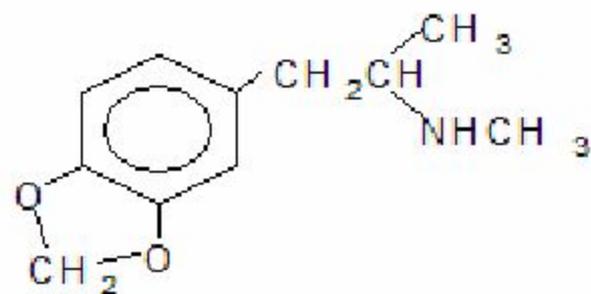
ПсАВ, содержащие трехвалентный азот



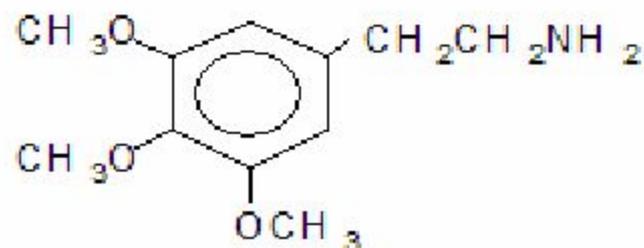
Морфин



Героин (диацетилморфин)

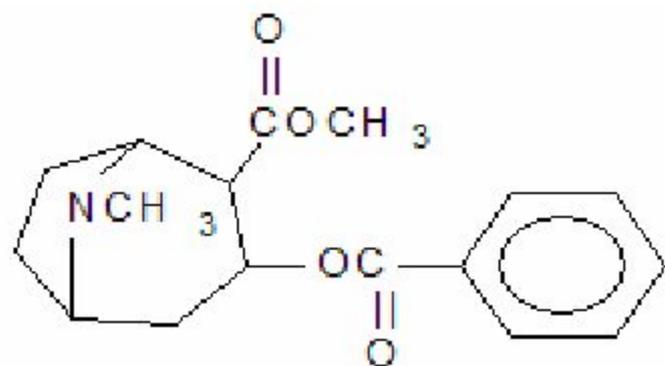


3,4-метилендиоксиметамфетамин
(МДМА, "Экстази", "Адам")

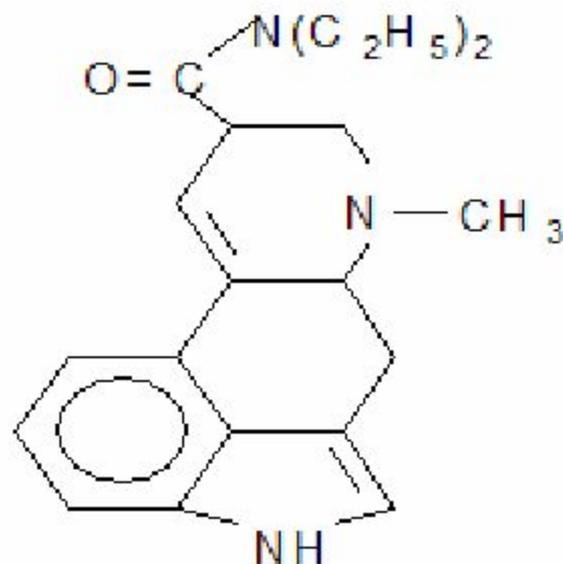


3,4,5-триметоксифенэтиламин
(мескалин, действующее вещество пейотля)

ПсАВ, содержащие трехвалентный азот



Кокаин

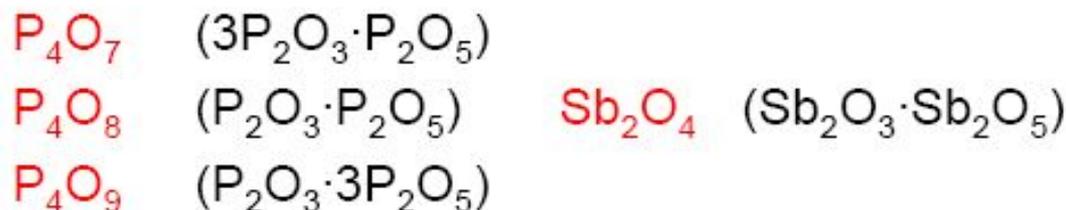


Диэтиламид d-лизергиновой кислоты
(ЛСД-25, жаргонное "кислота")

Оксиды P, As, Sb, Bi

P_2O_3	As_2O_3	Sb_2O_3	Bi_2O_3
т.пл. 24°C	т.субл. 205°C	т.пл. 656°C	т.пл. 820°C
т.кип. 155°C			
бесцветный	бесцветный	бесцветный	желтый
кислотный	амфотерный	амфотерный	основный
P_2O_5	As_2O_5	Sb_2O_5	Bi_2O_5
т.субл. 360°C	т.разл. 250°C	т.разл. 920°C	т.разл. ~100°C
бесцветный	бесцветный	бесцветный	коричневый
кислотный	кислотный	кислотный	кислотный

Также известны:



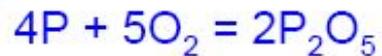
Оксиды фосфора

1. P_2O_3



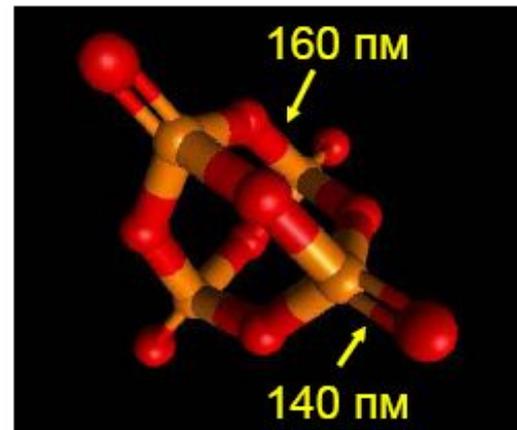
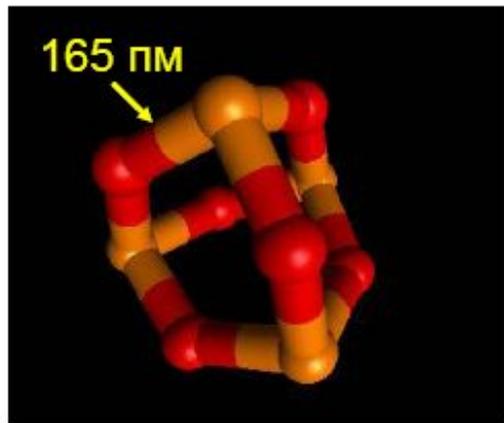
ангидрид

2. P_2O_5



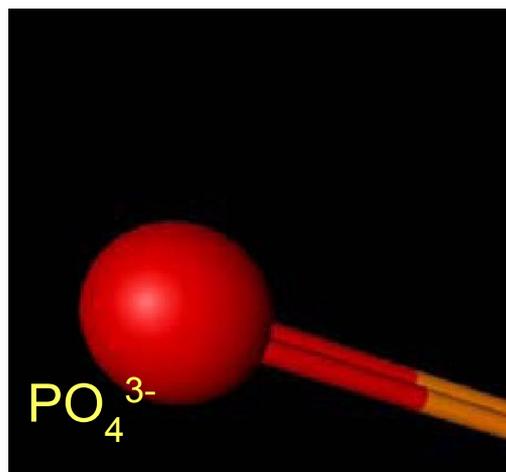
ангидрид

сильнейшее водотнимающее средство



Кислородные кислоты фосфора

Формула	H_3PO_2	H_3PO_3	H_3PO_4
Степень окисления Р	+1	+3	+5
Осно́вность	1	2	3
Название кислоты	фосфорноватистая	фосфористая	(орто)фосфорная
Название средней соли	гипофосфит	фосфит	фосфат



Увеличение силы кислот

$\text{pK}_a = 1.24$

$\text{pK}_{a_1} = 2.00$

$\text{pK}_{a_1} = 2.21$

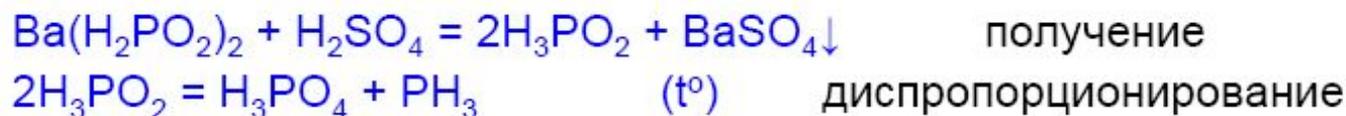
$\text{pK}_{a_2} = 6.59$

$\text{pK}_{a_2} = 7.21$

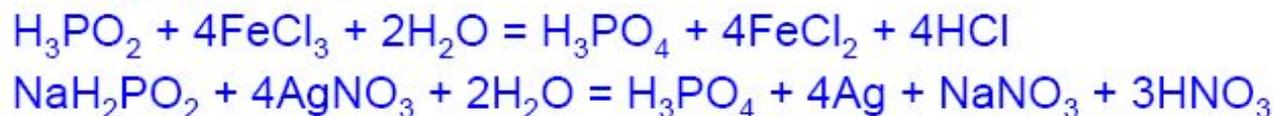
$\text{pK}_{a_3} = 12.67$

Кислородные кислоты фосфора

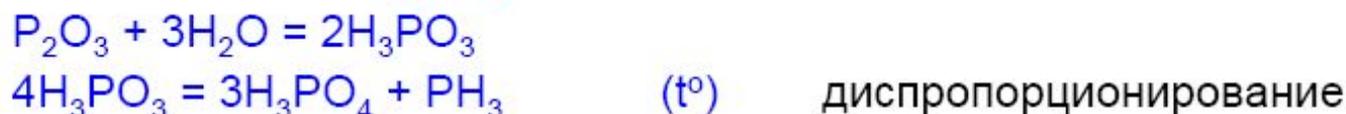
1. Фосфорноватистая кислота H_3PO_2



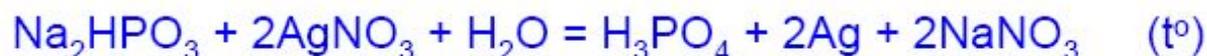
Сильный восстановитель



2. Фосфористая кислота H_3PO_3



Восстановитель

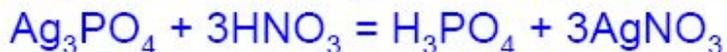
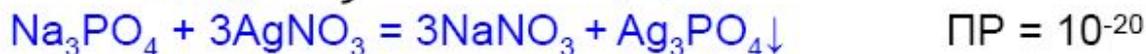


Фосфорная кислота H_3PO_4

не окислитель, не разлагается

$$E^0(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_3) = -0.29 \text{ В}$$

H_2PO_4^-
 HPO_4^{2-}
 PO_4^{3-} } все соли растворимы
растворимы только
соли ЩМ, кроме Li



Кислоты/гидроксиды As, Sb, Bi



мышьяковистая
кислота
 $\text{pK}_{\text{a}1} = 9.2$



гидроксид
сурьмы (III)



гидроксид
висмута (III)



мышьяковая
кислота
 $\text{pK}_{\text{a}1} = 2.25$
 $\text{pK}_{\text{a}2} = 6.77$
 $\text{pK}_{\text{a}3} = 11.60$



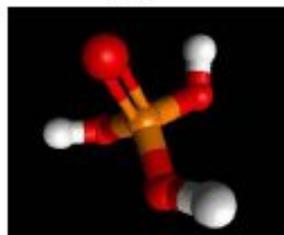
сурьмяная
кислота
 $\text{pK}_{\text{a}1} = 4.39$

—

1. H_3AsO_4 – кислота, $\text{Bi}(\text{OH})_3$ – основание, остальные амфотерны

Сравнение кислородных кислот

Сравнение
в группе:

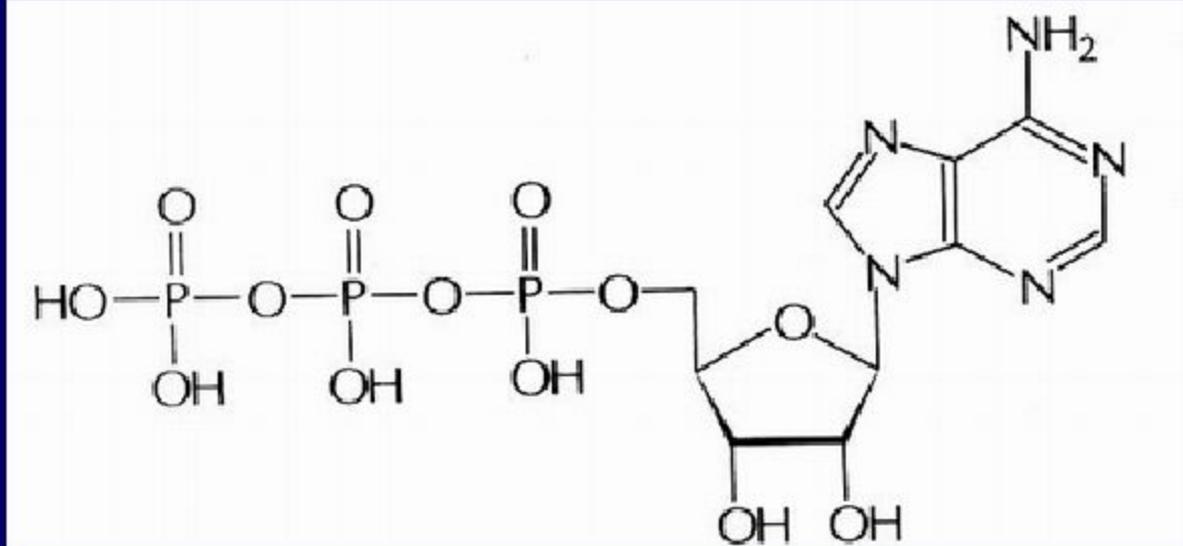
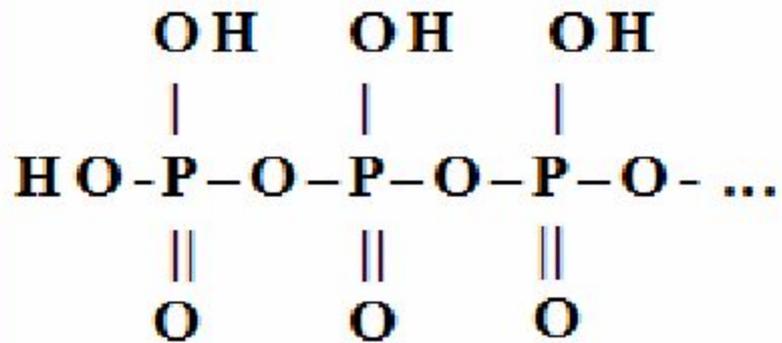


Уменьшение силы кислот

Усиление окислительной способности

Полифосфаты и АТФ

Полифосфаты:



As



В малых дозах мышьяк может быть использован в фармакологии.

Как наружное – назначают при некоторых кожных заболеваниях.

Именно мышьяку и его соединениям приписывают целебное действие некоторых минеральных вод.



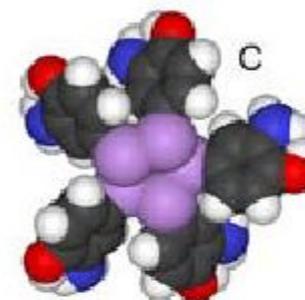
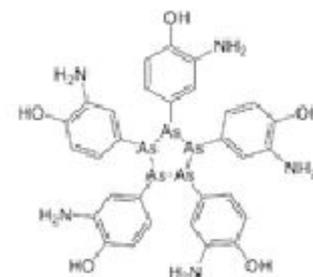
1907

Сальварсан –
первое металлоорганическое лекарство



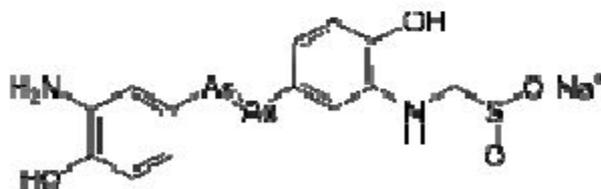
Сальварсан® Salvarsan Bayer 606
Арсфенамин® Arsphenamine (USA)

As

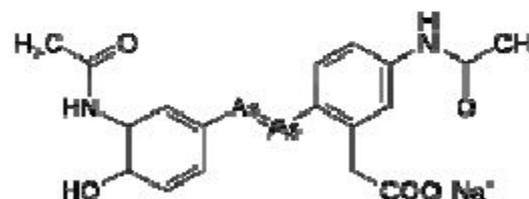


Пауль Эрлих
(1854–1915)

(1908. Нобелевская премия
совместно с И.Мечниковым)



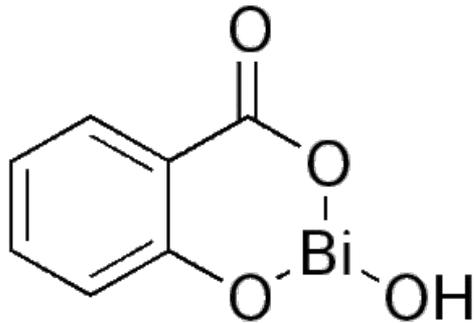
Neo-Salvarsan



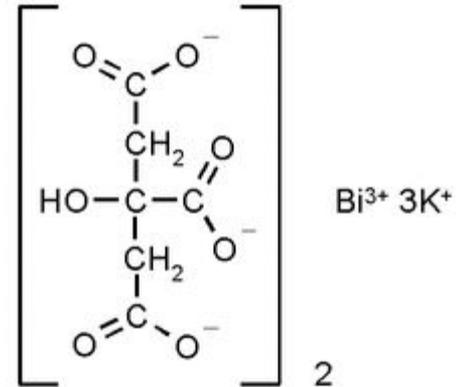
Solu-Salvarsan

В современной медицинской практике сальварсан служит исходным продуктом для приготовления более эффективных и менее токсичных антисифилитических препаратов — **миарсенола** и **новарсенола**.

Висмут

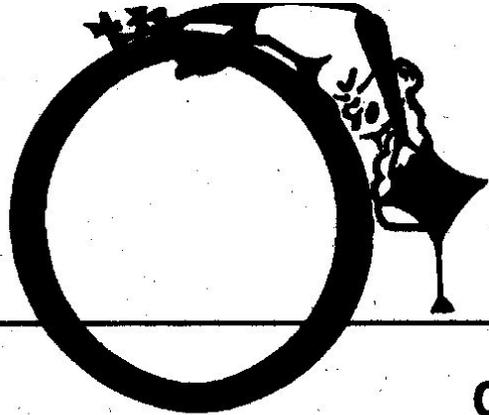


Висмута субсалицилат



Висмута трикалия дицитрат

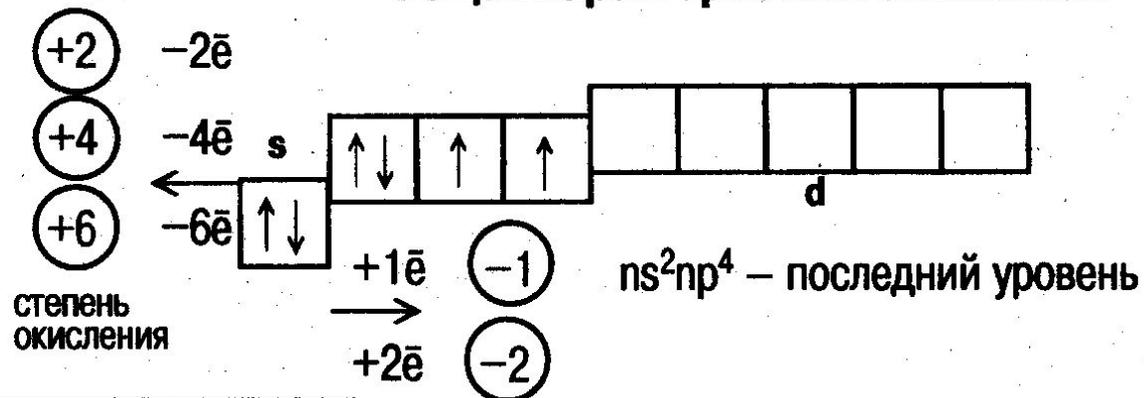
Оказывают гастропротективное действие



ЭЛЕМЕНТЫ VI А ГРУППЫ.

Халькогены
O, S, Se, Te, Po

Общая характеристика элементов



- увеличение атомного номера
- уменьшается сродство к водороду
- увеличение сродства к кислороду
- уменьшается сила кислородных кислот

O – голубой
S – желтый
Se – красный
Te – коричневый
Po

образуют аллотропные вещества

гидриды газообразны

КИСЛОРОД: $^{16}_8\text{O}$; $^{17}_8\text{O}$; $^{18}_8\text{O}$

В природе: O составляет 47% земной коры, 21% воздуха. Входит в состав воды, горных пород, минеральных солей, белков, жиров, углеводов.

Получение.

1) В лаборатории: $2\text{KClO}_3 = \text{KCl} + 3\text{O}_2 \uparrow$ (нагревание, кат. MnO_2)

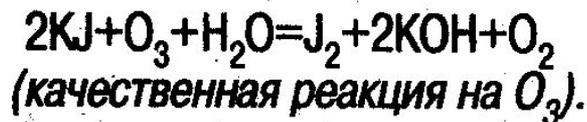
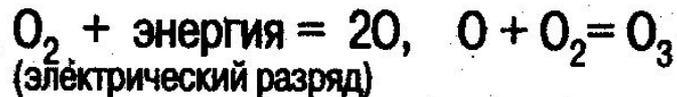


2) В промышленности: из жидкого воздуха; электролизом воды.

Физические свойства. Аллотропные модификации

Кислород O_2 – газ без цвета, вкуса и запаха, немного тяжелее воздуха. В воде мало растворим. При $t = -183^\circ\text{C}$ и $p = 101325$ кПа переходит в жидкое состояние.

Озон O_3 – газ с характерным запахом, разрушает органические вещества. O_3 – более сильный окислитель чем O_2 .



Химические свойства O_2

1) С неметаллами $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$

2) С металлами $2\text{Mg} + \text{O}_2 = 2\text{MgO}$

(с щелочными Me – пероксиды) $2\text{Na} + \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{O}_2$

3) со сложными веществами $2\text{Fe}_2\text{S}_3 + 9\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2$

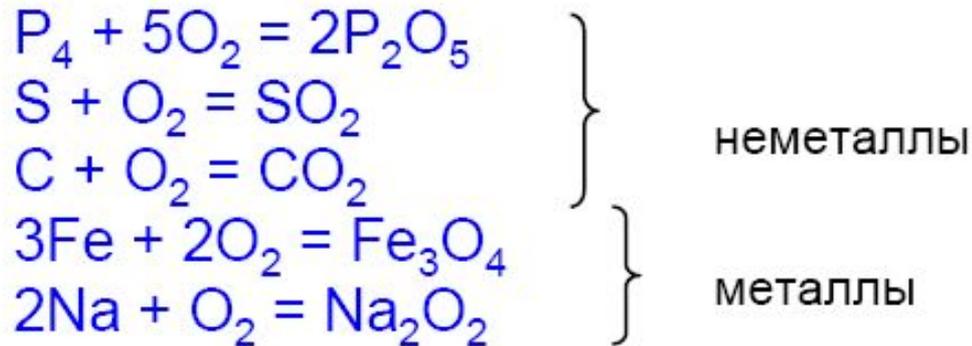
образуются оксиды
 O_2 – окислитель
(кроме фтора)

Свойства кислорода

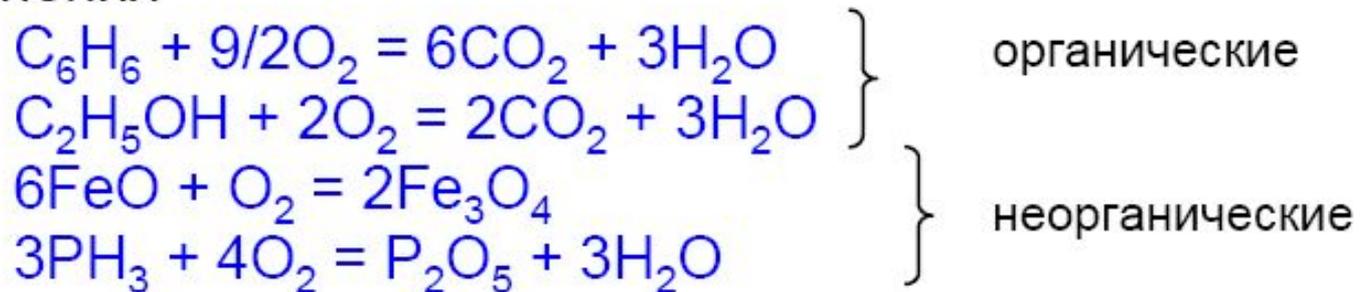
1. O_2 – бесцветный газ, конденсируется в жидкость голубого цвета и твердое вещество синего цвета
Парамагнитен в любом агрегатном состоянии
 O_2 тяжелее воздуха, $d = 1.43$ г/л
Плохо растворим в полярных растворителях
(3.15 мл O_2 в 100 мл H_2O при $20^\circ C$)
Хорошо растворим в неполярных растворителях
2. Кислород вступает в реакции со всеми веществами, кроме легких галогенов и благородных газов

Свойства кислорода

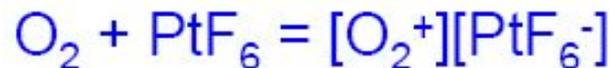
3. Окисляет металлы и неметаллы



4. Окисляет органические и неорганические соединения



5. Окисляется сильными окислителями



Свойства серы, селена и теллура

	S	Se	Te
Отношение к O ₂	горит → SO ₂	горит → SeO ₂	горит → TeO ₂
Отношение к H ₂ O	не растворяются и не реагируют при н.у.		
Растворимость в	в C ₆ H ₆ CS ₂	не растворимы	
Взаимодействие с неметаллами	кроме Ng I ₂ , N ₂ , Se	кроме Ng I ₂ , N ₂ , S, C	только O ₂ и галогены
Взаимодействие с металлами	реагируют с большинством металлов		
E ⁰ (Э ⁰ /Э ²⁻), В	-0.48	-0.92	-1.14

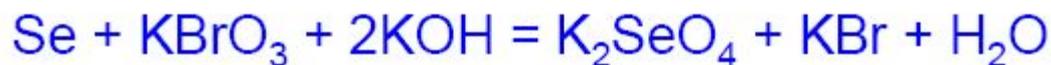
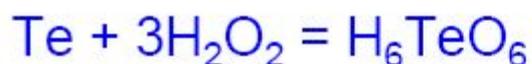
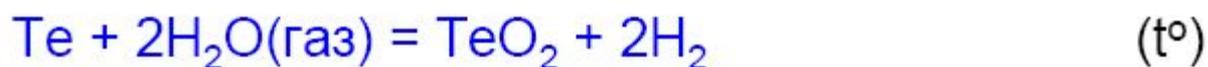
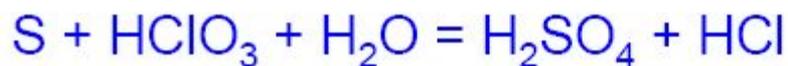
Реакции с галогенами



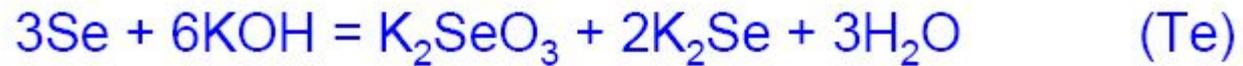
Горение



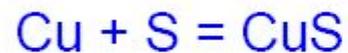
Окисление



Диспропорционирование



Восстановление



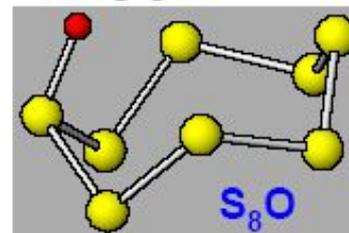
S, Se, Te образуют халькогениды

Халькогениды ЩМ и ЩЗМ – ионные соединения,

Остальные – ковалентные или металлические

Оксиды серы, селена и теллура

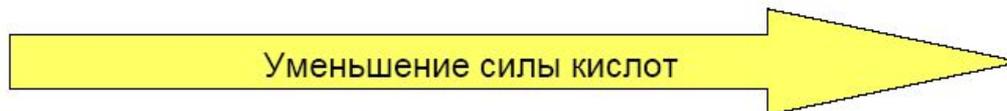
S, Se, Te образуют оксиды EO_2 и EO_3
 Также известны S_8O , S_2O , SO , S_2O_3 , Se_2O_5



SO_2	SeO_2	TeO_2
т.пл. = $-75.5\text{ }^\circ\text{C}$	т.субл. = $315\text{ }^\circ\text{C}$	т.субл. = $450\text{ }^\circ\text{C}$
т.кип. = $-10.0\text{ }^\circ\text{C}$	хорошо растворим	плохо растворим
растворим в воде	$\rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3$	$\rightarrow \text{TeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\Leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$		



SO_3	SeO_3	TeO_3
т.пл. = $16.9\text{ }^\circ\text{C}$	т.пл. = $118.5\text{ }^\circ\text{C}$	разлагается в твердой фазе
т.кип. = $44.8\text{ }^\circ\text{C}$		
реагирует с водой	реагирует с водой	не растворим
$\rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$	$\rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_4$	



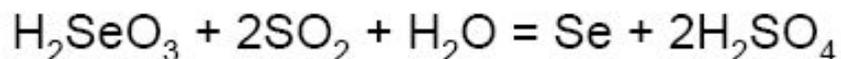
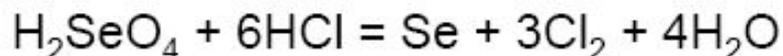
Окислительные свойства кислот



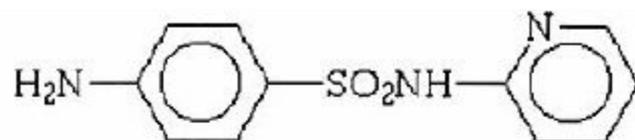
H_2SO_3 не может быть самым сильным окислителем, поскольку существует только в разбавленном растворе



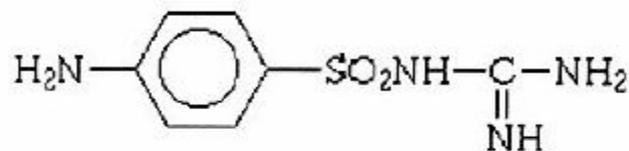
Проблема экранирования – аналогично ряду $\text{HClO}_4 - \text{HBrO}_4 - \text{H}_5\text{IO}_6$



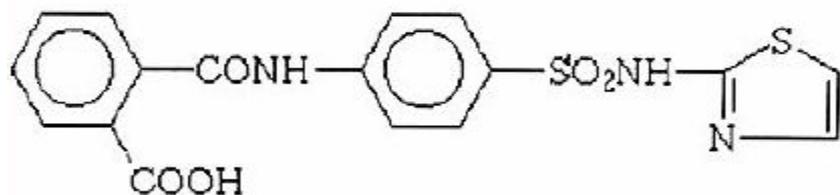
Сульфамиды- лекарства



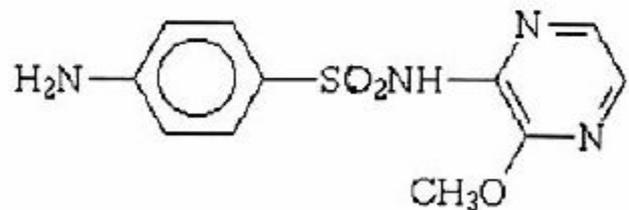
Сульфидин



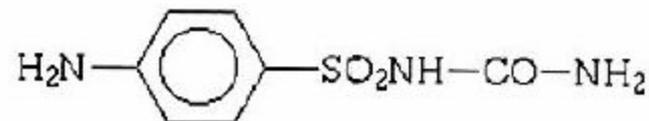
Сульгин



Фгалазол

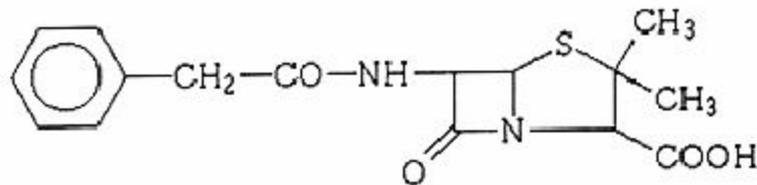


Сульфален

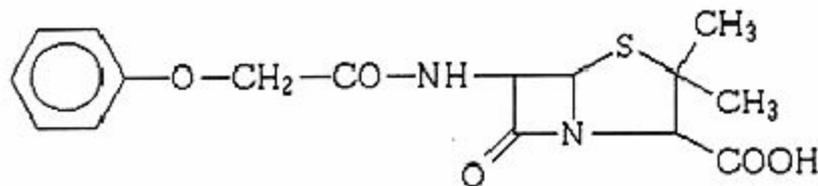


Уросульфан

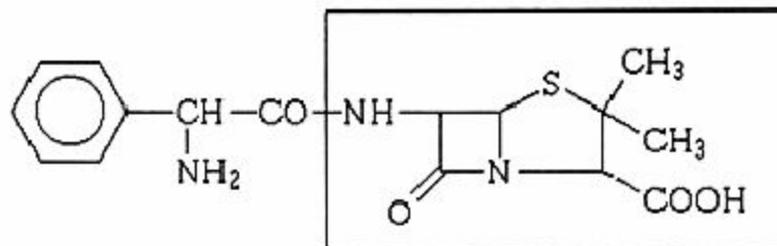
Пенициллины - лекарства



"Глава" знаменитого семейства - бензилпенициллин



Феноксиметилпенициллин относительно устойчив в кислых средах; поэтому его можно принимать в виде таблеток.



На смену бензилпенициллину и феноксиметилпенициллину пришли полусинтетические пенициллины, получаемые ацилированием аминопенициллановой кислоты (ее остаток - в рамке). Здесь изображен один из них - ампициллин.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ