



Химия элементов VA группы

Здесь нет металлического фосфора. Есть «желтый» - смесь красного и белого!

Периодическая система элементов Д. И. Менделеева (длинная форма)

Пе ри од ы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	IA	IIA	IIIA	IVB	V	VI	VII	VB	VIB	VIIA	VIIIA	VIIIA	VIIIA	VIIIA	VIIIA	VIIIA	VIIIA	VIIIA
1	(1H)		P <small>Р</small>	N <small>Н</small>	Ne <small>Не</small>													
2	3Li	4Be	R <small>Р</small>	– белый фосфор (кубический)	– желтый фосфор (кубический)	– красный фосфор, черный фосфор	– 9 степеней окисления! От – 3 до +5											
3	11Na	12Mg																
4	19K	20Ca	21Sc	22Ti	23V	24Cr	25Mn	26Fe	27Co	28Ni	29Cu	30Zn	31Ga	32Ge	33As	34Se	35Br	36Kr
5	37Rb	38Sr	39Y	40Zr	41Nb	42Ta	43W	44Ru	45Rh	46Os	47Ir	48Pt	49Au	50Hg	51Tl	52Te	53I	54Xe
6	55Cs	56Ba	57La	58Ce	59Pr	60Nd	61Pm	62Sm	63Eu	64Gd	65Tb	66Dy	67Ho	68Er	69Tm	70Yb	71Lu	
7	87Fr	88Ra	89Ac**	90Th	91Pa	92U	93Np	94Pu	95Am	96Cm	97Bk	98Cf	99Es	100Fm	101Md	192No	103Lr	
	s ¹	s ²	d ¹												p ⁴	p ⁵	p ⁶	
	S																	

Химия азота богата на количество соединений

Белый фосфор (кубический) – 9 степеней окисления! От – 3 до +5

Основные: +5 (нитраты NO_3^-)



ns ²	3p ³	59Pr	60Nd	61Pm	62Sm	63Eu	64Gd	65Tb	66Dy	67Ho	68Er	69Tm	70Yb	71Lu
-----------------	-----------------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

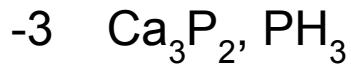
Металлический фосфор

Актиноиды

При $8 \cdot 10^3$ Па чёрный фосфор переходит в новую, ещё более плотную и инертную металлическую фазу с плотностью $3,56 \text{ г/см}^3$, а при дальнейшем повышении давления до $1,25 \cdot 10^{11}$ Па – еще более уплотняется и приобретает кубическую кристаллическую решётку, при этом его плотность возрастает до $3,83 \text{ г/см}^3$. Максимальная валентность 4! А у азота их только 4! Металлический фосфор очень хорошо проводит электрический ток.

Простые вещества, и основные степени окисления

15
VA
7N
15P
33As
51Sb
83Bi
p ³



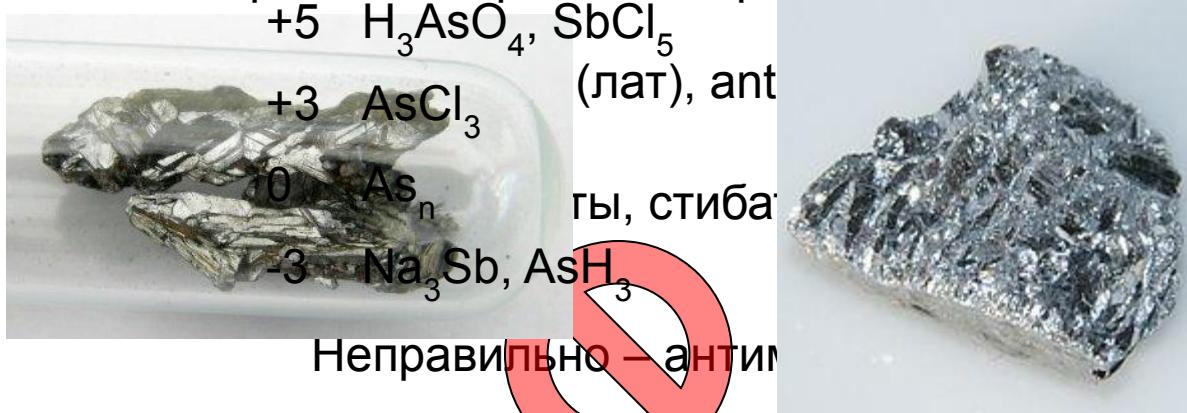
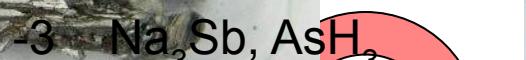
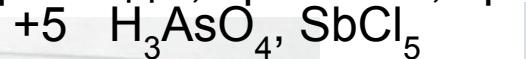
ns^2np^3

Простые вещества, и основные степени окисления

As_n , Sb_n - полимеры.
 As – мышьяк, arsenicum

15
VA
7N
15P
33As
51Sb
83Bi
p ³

Соли – арсениды, арсениты, арсенаты.



ns^2np^3

Неправильно – анти

Простые вещества, и основные степени окисления

15
VA
7N
15P
33As
51Sb
83Bi
p ³

ns²np³

Bi – висмут, bismuthum.

Самый «тяжелый» нерадиоактивный металл.



Распространение на Земле

	N	P	As	Sb	Bi
Место	18	13	51	59	60
Где Содержится	Воздух, биосфера, Биоминералы (капролиты).	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - фосфорит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ (X=F,OH) – аппатит	As_2S_3 аурипигментит FeAsS арсенопирит	Sb_2S_3 антимонит	Bi_2S_3 висмутин Bi_2O_3 бисмутит
Открыт	1772 Кавендиш Азот – Безжизненный (греч) Лаувазье	1669 Бранд Свет несущий	С античных Времен 1. Мыши 2. Мужской	С античных времен Мазь	XV век Белая масса
ЭО	3,1	2,1	2,2	1,8	1,7

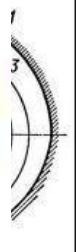
Азот получение

Фракционная перегонка

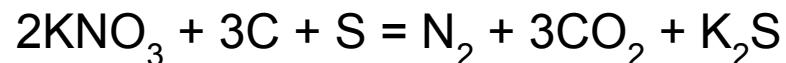
Применение

N₂

- Жидкий азот в медицине
- Синтез аммиака
- Производство удобрений
- Синтез азотной кислоты
- Создание инертной среды

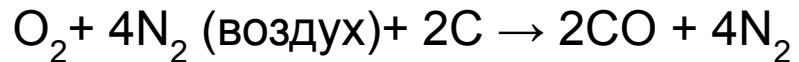
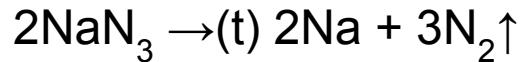
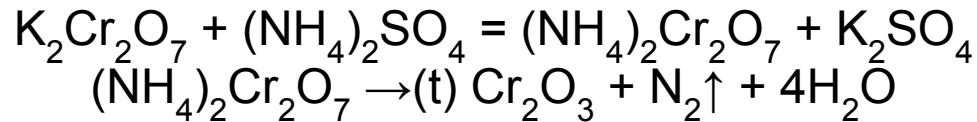
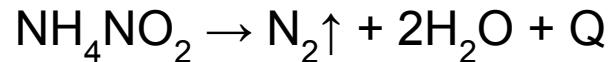


Черный порох:

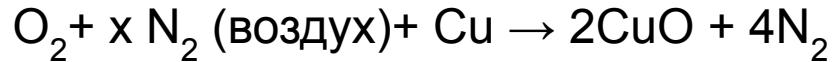


Азот получение

Лабораторное

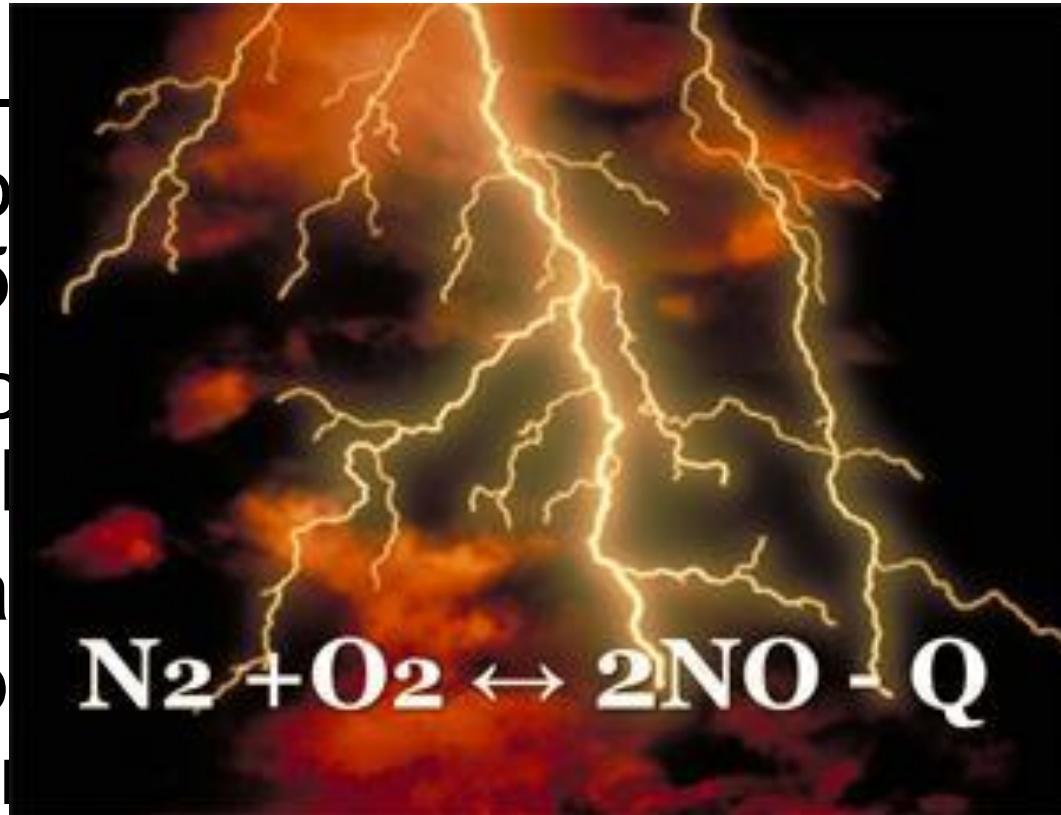


Очистка:



Свойства

- Азот 3-го периода – это газ, который не растворяется в воде и не реагирует с большинством элементов.
- При контакте с магнием образуется азотидий: $3\text{Mg} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Mg}_3\text{N}_2$.
- Восстанавливает оксиды.
- Реагирует с фтором при электролизе:



Свойства

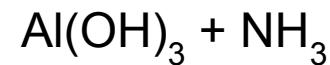
- Бинарные соединения – нитириды.
- Делятся на ионные и ковалентные.

Примеры:

TiN
(ковалентный, куб. алмазоподоб.)



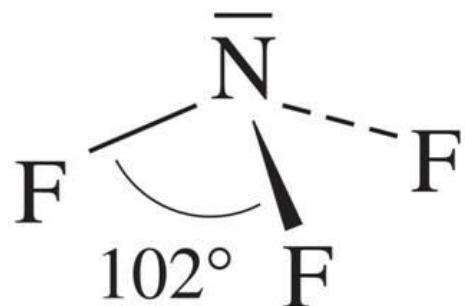
AlN
(ионный, но бывает и вторая модификация - ковалентный)



Свойства

Галогениды N

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



NCl_3 – взрывчатая, летучая жидкость

NBr_3 – очень неустойчив

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

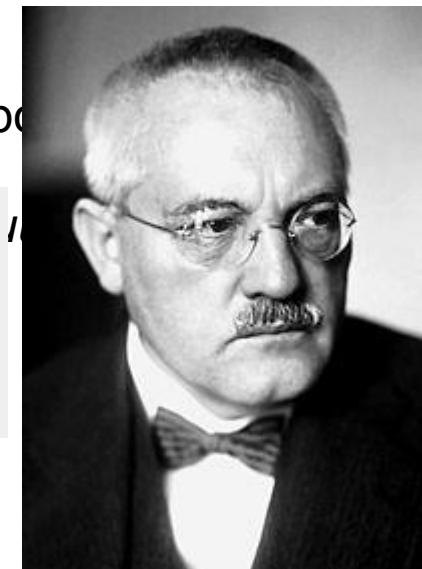
Свойства

При нагревании:



$6\text{Ti} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{TiN}$,
Сложный в исполнении, но дешевый
 $2\text{B} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{BN}$,
 $\text{C}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{CaCN}_2 + \text{C}$. (используется в про

$3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$
Катализатор = Pt, Fe
Температура около 400°C и давление
300—400 атмосфер

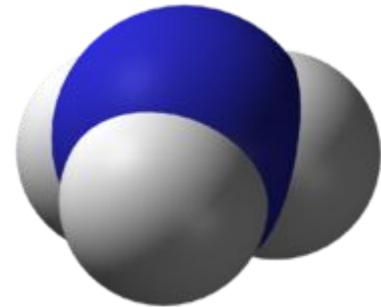


Фриц Габер

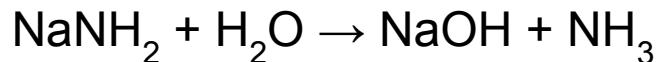
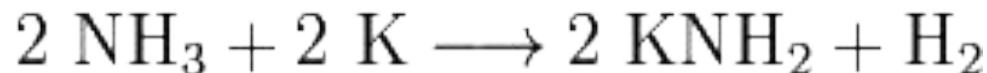
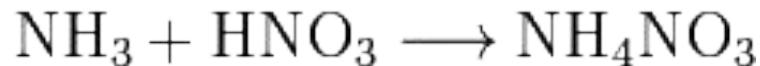
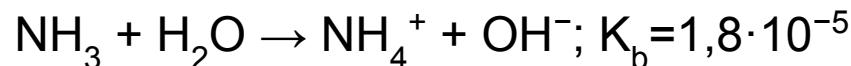
Карл Бош

1913 год

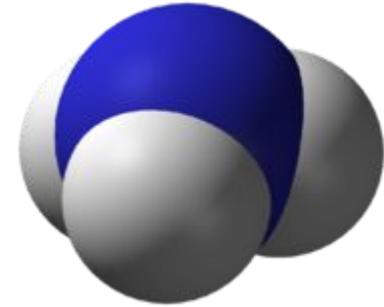
Аммиак



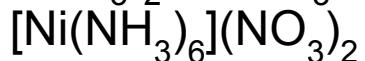
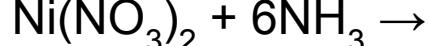
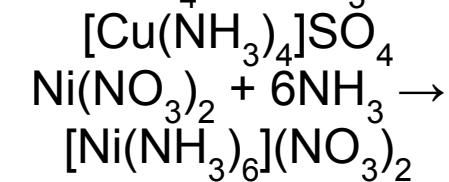
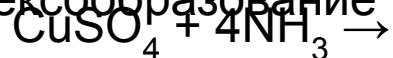
Амми́ак — NH_3 , нитрид водорода, при нормальных условиях — бесцветный газ с резким характерным запахом (запах нашатырного спирта), почти вдвое легче воздуха.



Аммиак

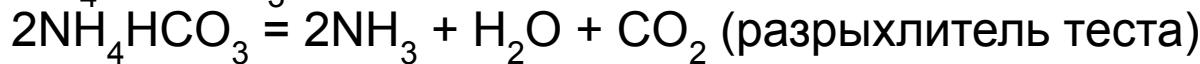


Комплексообразование

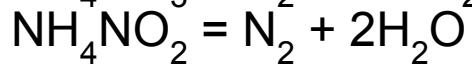
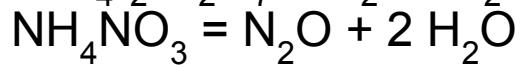
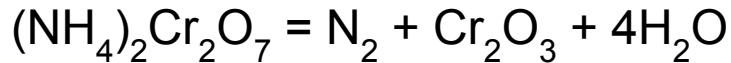


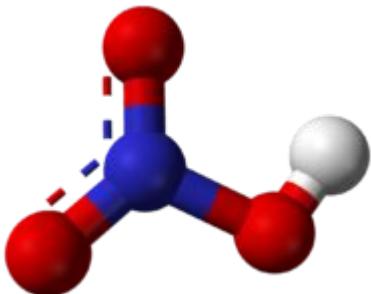
Соли аммония – б.ц., хорошо раствор., термически нестабильные.

Кисл-основн.:

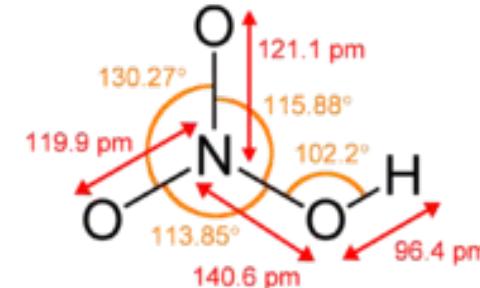


ОВР:



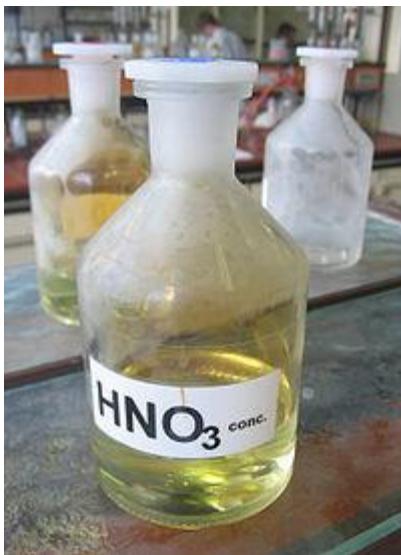
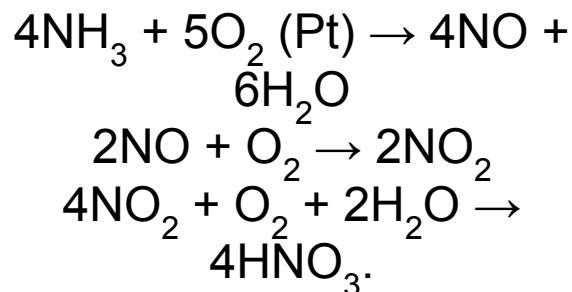
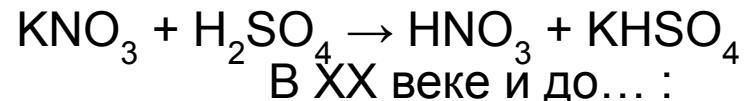


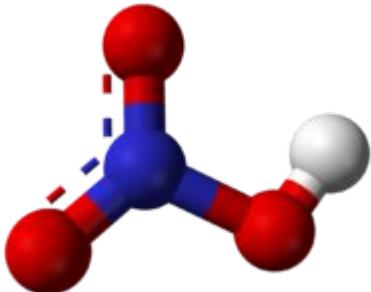
Азотная кислота



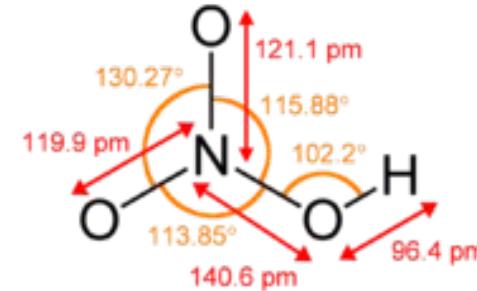
Производство:

До XX века:

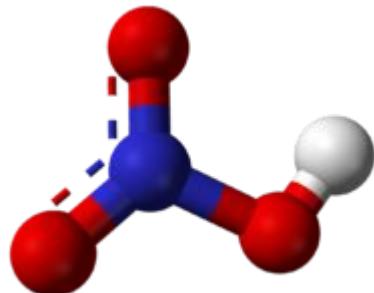




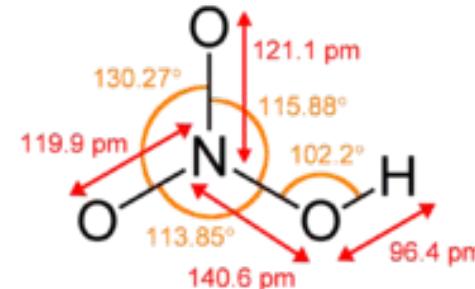
Азотная кислота



- **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;

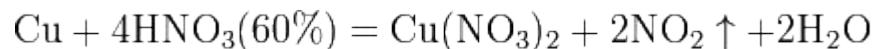
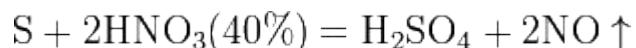


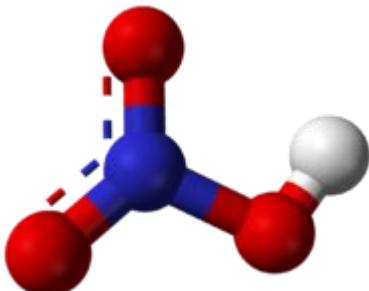
Азотная кислота



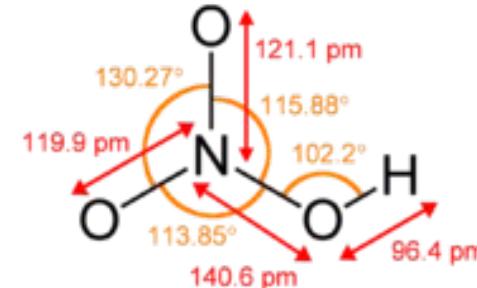
Различные азотсодержащие продукты при взаимодействии азотной кислоты с различными веществами:

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



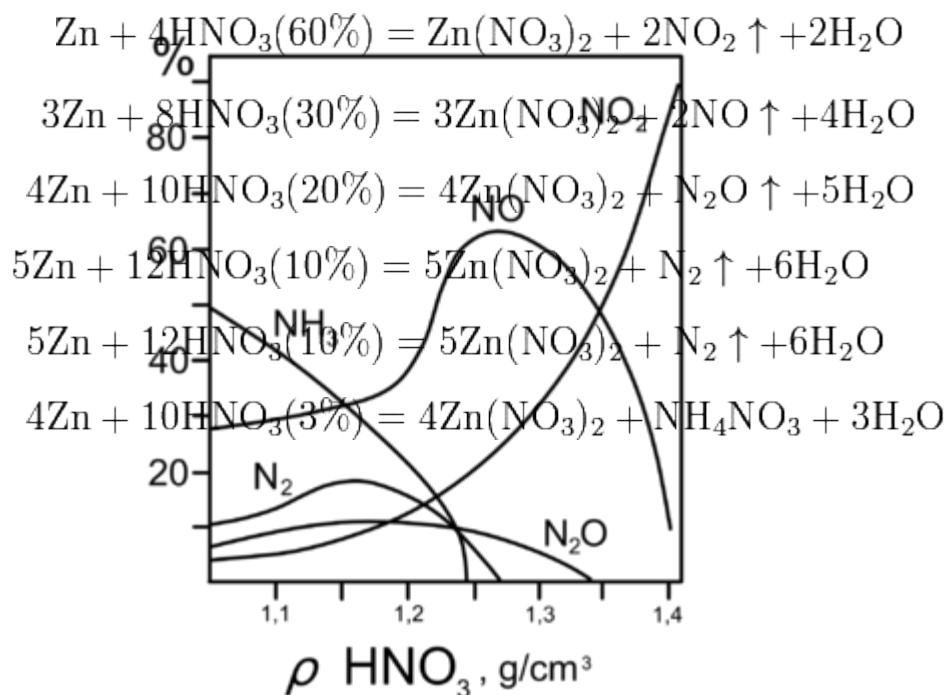


Азотная кислота



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



Оксиды азота

- N_2
- N_2O **Кислородные соединения N**
(все оксиды азота эндотермичны!!!)
- N_2O
- N_2O_3
- N_2O_4
- N_2O_5

	+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	$NaNO_3$

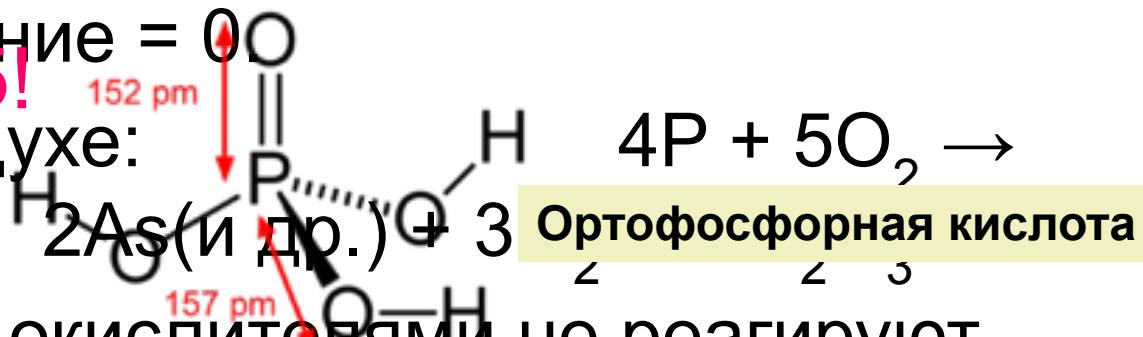
Хим. свойства P, As, Sb, Bi

- Степень окисления (- 3). PH_3 , AsH_3 , SbH_3 , BiH_3 .
- $3\text{Mg} + 2\text{P} \rightarrow \text{Mg}_3\text{P}_2$
 $\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{PH}_3$
(устойчив к темп)
- $2\text{AsH}_3 = (\text{t}) 2\text{As} + 3\text{H}_2$
- В отличии от NH_3 не проявляет кисл.-основ. свойств (размеры)

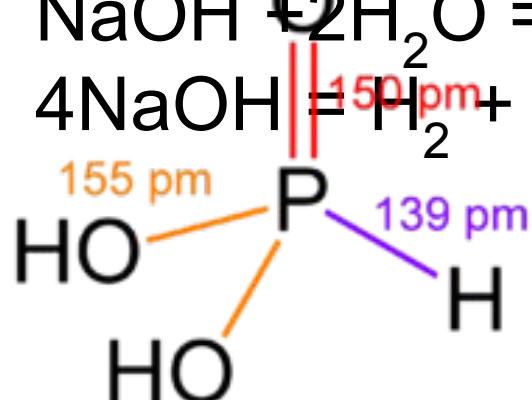
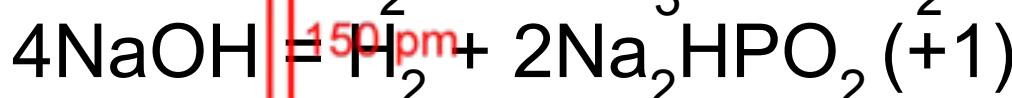
Хим. свойства P, As, Sb, Bi

• Степень окисления = 0
Валентность = 5!

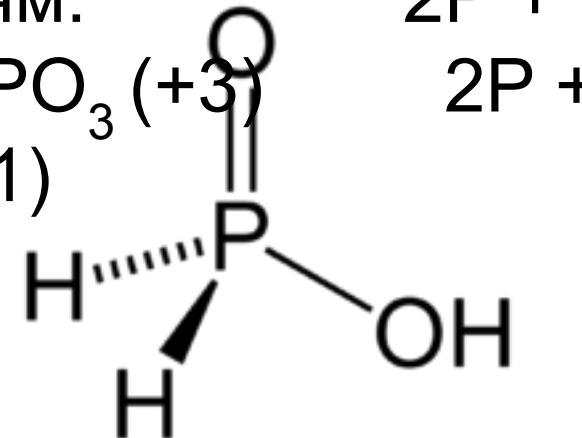
• Горение на воздухе:



• С кислотами-не окислителями не реагируют
 • С щелочами Р по двум путям:



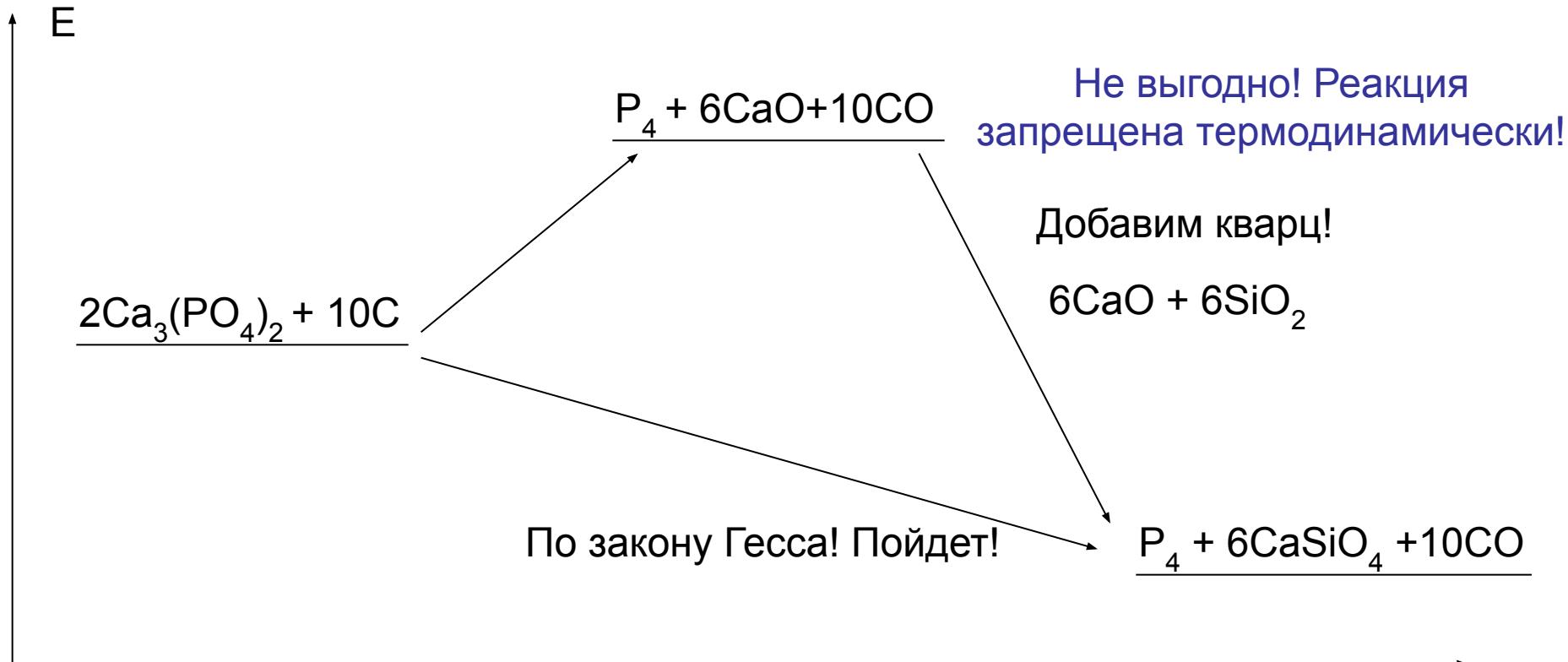
Фосфористая кислота



Фосфорноватистая кислота

Получение

- $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{SiO}_2 + 10\text{C} = \text{P}_4 + 6\text{CaSiO}_4 + 10\text{CO}$ (>1200 °C)
- $2\mathcal{E}_2\text{S}_3 + 9\text{O}_2 = 2\mathcal{E}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2$ ($\mathcal{E}=\text{As, Sb, Bi}$)
 $3\text{C} = 2\mathcal{E} + 3\text{CO}$ $\mathcal{E}_2\text{O}_3 +$



Хим. свойства P, As, Sb, Bi

- Степень окисления +3.
- $\text{P}_4\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_3\text{PO}_3$ слаб. (или HPO_3)
- $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3$ слаб.(или HAsO_2)
- $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3$ слаб.(или HAsO_2)
- $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{SbOCl} + \text{H}_2\text{O}$ Sb_2O_3
 $+ \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_4]$ амфотер.
- $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Bi}^{3+}$ основной

Хим. свойства P, As, Sb, Bi

- Степень окисления +5
- $P_4O_{10} + 6H_2O \rightarrow 4H_3PO_4$ (или HPO_3)
- $As_2O_5 + H_2O \rightarrow H_3AsO_3$ (или $HAsO_2$)
- $Sb_2O_5 + HF \rightarrow [SbF_6]^- + H_2O$
 $+ NaOH \rightarrow Na[Sb(OH)_6]$ $Sb_2O_5 + HCl \rightarrow$
 $SbOCl + Cl_2 + H_2O$ (амфотерный, окислитель)
- $Bi_2O_5 + NaOH \rightarrow NaBiO_3$ (сплавлен), (Сильный окислитель, основной)
- Висмутат окисляет Mn^{2+} до MnO_4^- :
 $5NaBiO_3 + 2Mn^{2+} + 14H^+ \rightarrow 5Bi^{3+} + 2MnO_4^- + 7H_2O$

Хим. свойства P, As, Sb, Bi

- $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{Cl}_2 + 4\text{KOH} = \text{Bi}_2\text{O}_5 + 4\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ (100 С)
- $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$ (давл) = Sb_2O_5
- Соединения с серой и тиосоли:
- $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{NaAsS}_2$ (Sb) кислый
- $\text{As}_2\text{S}_5 + 3\text{Na}_2\text{S} \rightarrow 2\text{Na}_3\text{AsS}_4$ (Sb) кислый
- $\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow X$
- Bi_2S_5 – не существует.