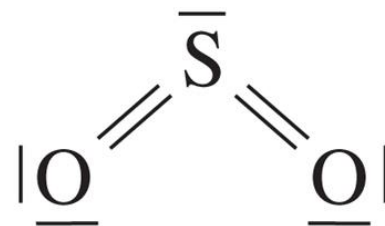




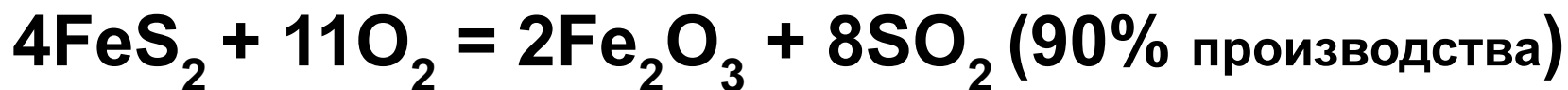
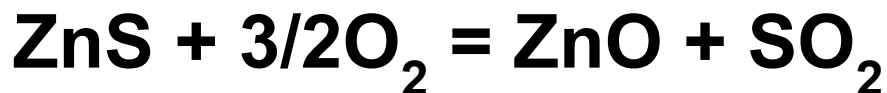
Химия элементов VIA группы



$T_{\text{пл.}} = -75,5 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип.}} = -10 \text{ }^\circ\text{C}$,
хорошо растворим в воде (10%)

Получение:

В промышленности – обжиг сульфидов:

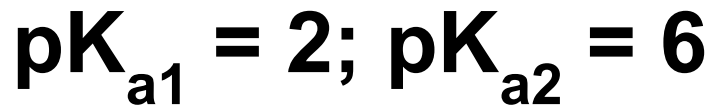
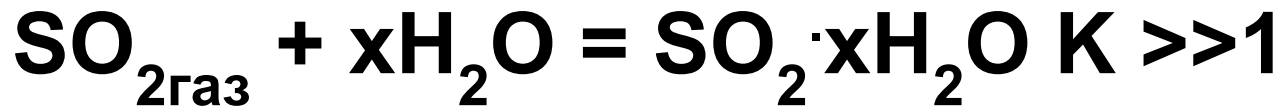


В лаборатории:



Кислородные соединения S⁴⁺

Равновесия в воде:

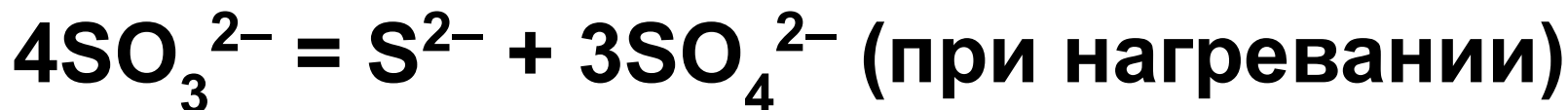


Взаимодействие со щелочью:

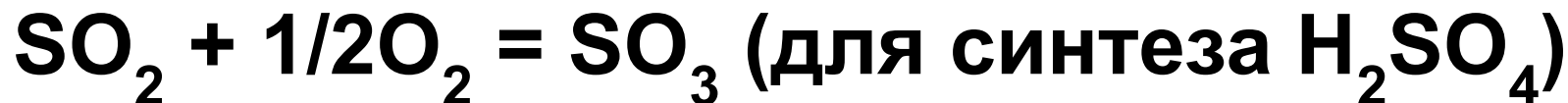


Кислородные соединения S⁴⁺

- Диспропорционирование:



- Окисление (S⁴⁺ → S⁶⁺):



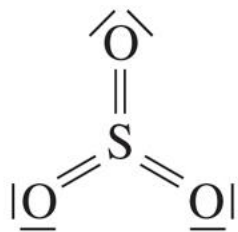
- Восстановление:



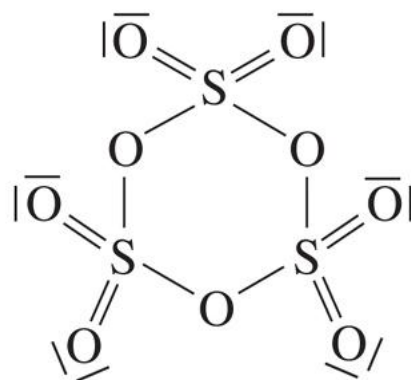
Кислородные соединения S⁶⁺



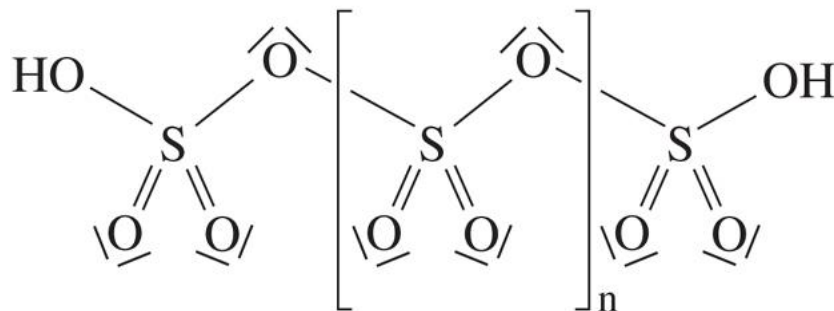
для SO₃ T_{пл.} = 16,9 °C, T_{кип.} = 44,8 °C



в газе

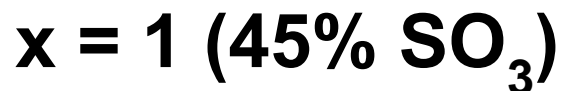
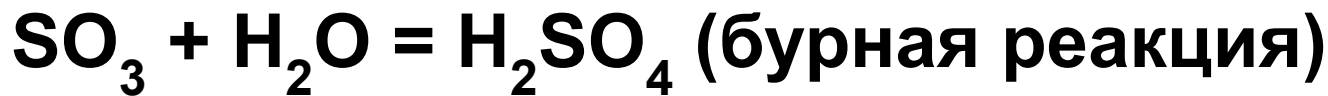


в жидкости



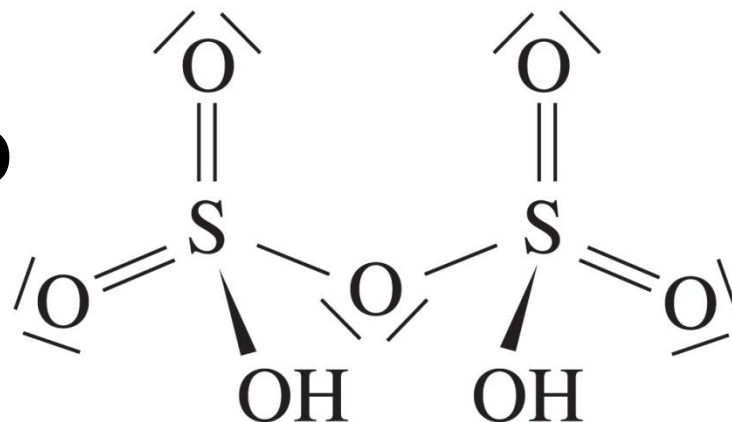
в твердом состоянии

Кислородные соединения S^{6+}



$H_2S_2O_7$ дисерная (пиросерная) кислота
($T_{пл} = 35 \text{ } ^\circ C$)

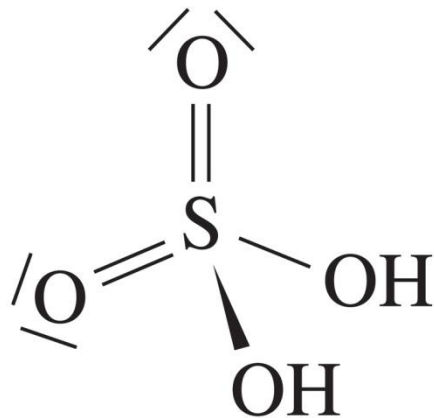
При нагревании:



Кислородные соединения S⁶⁺

$\text{H}_2\text{SO}_4 - T_{\text{пл}} = 10\text{ }^\circ\text{C}$; сильная кислота в воде;
дегидратирующие свойства, соли – сульфаты

Реакция с большим выделением тепла:



Кислородные кислоты S, Se и Te



сернистая

$$\text{pK}_{a1} = 1.82$$

$$\text{pK}_{a2} = 6.92$$

устойчива

только в р-ре



селенистая

$$\text{pK}_{a1} = 2.45$$

$$\text{pK}_{a2} = 7.3$$

гигроскопичные

белые крист.



теллуристая

$$\text{pK}_{a1} = 2.51$$

$$\text{pK}_{a2} = 7.7$$

белые кристаллы

Плохо растворимы



серная

$$\text{pK}_{a1} = -3.1$$

$$\text{pK}_{a2} = 1.92$$

вязкая жидкость

растворяет SO_3



селеновая

$$\text{pK}_{a1} = -2$$

$$\text{pK}_{a2} = 2.01$$

жидкость

т.пл. = -57°C



ортотеллуровая

$$\text{pK}_{a1} = 7.68$$

$$\text{pK}_{a2} = 11.3$$

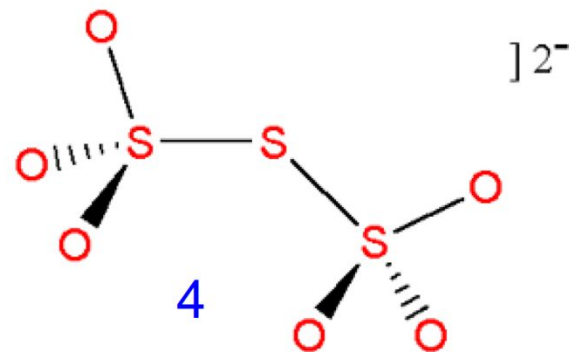
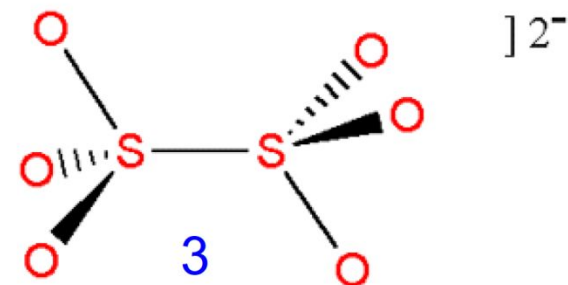
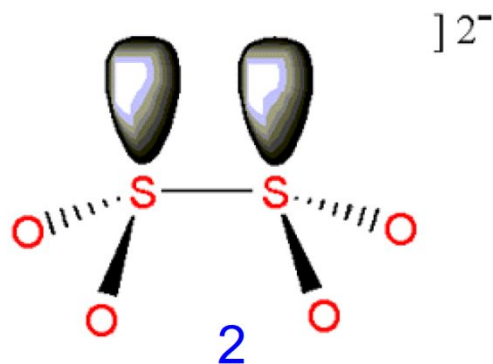
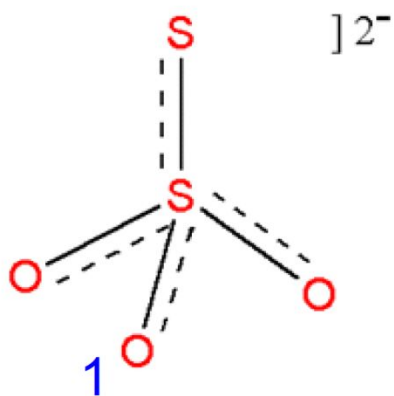
белые кристаллы

растворяется

только при t°

Кислородные кислоты со связью S–S

1. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	тиосерная	тиосульфат	$\text{pK}_{\text{a}_1} = 0.6$; $\text{pK}_{\text{a}_2} = 1.74$
2. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$	дителионистая	дителионит	$\text{pK}_{\text{a}_1} = 0.35$; $\text{pK}_{\text{a}_2} = 2.45$
3. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$	дителионовая	дителионат	$\text{pK}_{\text{a}_1} = 0.12$
4. $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$	трителионовая	трителионат	
5. $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$	тетрайтионовая	тетрайтионат	
6. $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ ($x = 5 \dots 20$)	полителионовые	полителионаты	



Общие закономерности

1. Усиливаются «металлические» свойства элементов, уменьшается кислотность оксидов, увеличивается ионность галогенидов; полоний – радиоактивный металл.
2. Все элементы, кроме теллура, полиморфны. Кислород образует молекулы с кратными связями, для других элементов характерна катенация, максимально проявляемая серой.
3. Кислород – окислитель; для других элементов более типичны восстановительные свойства.
4. Для кислорода наиболее характерна с.о. -2, другие элементы стабильны в положительных с.о.
5. Термическая стабильность H_2E падает вниз по группе, сила соответствующих кислот увеличивается. Особые свойства H_2O определяются наличием прочных водородных связей.
6. Сила кислородных кислот уменьшается вниз по группе и увеличивается с увеличением числа связей $E=O$.
7. Окислительная способность кислот в с.о. +4 и +6 изменяется по ряду $Se > Te \approx S$.



Химия элементов VA группы (пниктогены или пниктиды)

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

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

Химия азота богата на количество соединений

Период	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Группы	IA	IIA	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A	IX A	X A	XI A	XII A	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA	IXA
1	(1H)		4																He
2	3Li	4Be	5B	6C	7N	8O	9F	10Ne											
3	11Na	12Mg	13Al	14Si	15P	16S	17Cl	18Ar											
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	42Mo	43Tc	44Ru	45Rh	46Pd	47Ag	48Cd	49In	50Sn	51Sb	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	102No	103Lr		
	s ¹	s ²	d ¹													p ⁴	p ⁵	p ⁶	
	s																		



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

Металлический фосфор

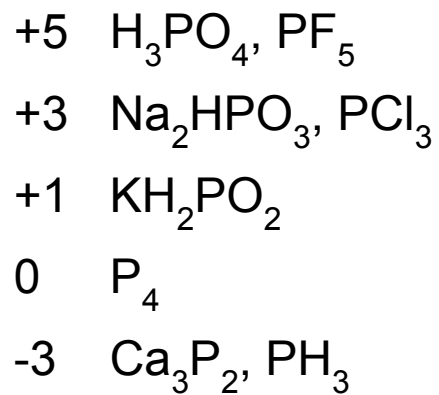
** Актиноиды

При 8,3 · 10¹⁰ Па чёрный фосфор переходит в новую, ещё более плотную и инертную металлическую фазу с плотностью 3,56 г/см³, а при дальнейшем повышении давления до 1,25 · 10¹¹ Па — ещё более уплотняется и приобретает кубическую кристаллическую решётку, при этом его плотность возрастает до 3,83 г/см³. Металлический фосфор очень хорошо проводит электрический ток.

Простые вещества, и основные степени окисления

15
VA
${}^7\text{N}$
${}^{15}\text{P}$
${}^{33}\text{As}$
${}^{51}\text{Sb}$
${}^{83}\text{Bi}$
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.

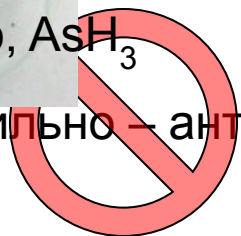
+5 $H_3AsO_4, SbCl_5$
 (лат), ант

+3 $AsCl_3$
 0 As_n ги, стибар

-3 Na_3Sb, AsH_3



Неправильно – антим



ns^2np^3

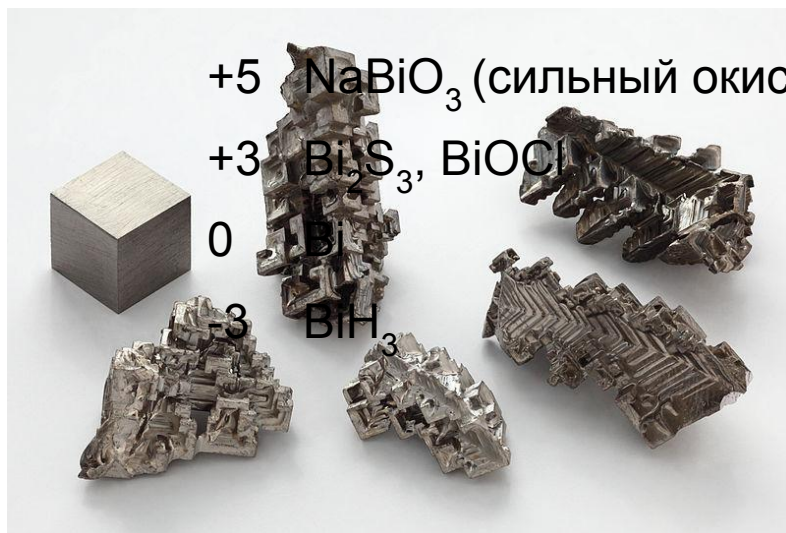
Простые вещества, и основные степени окисления

15
VA
7N
15P
33As
51Sb
83Bi
P ³



Bi – висмут, bismuthum.

Самый «тяжелый» нерadioактивный металл.



Распространенность и минералы

N – 18 место, N_2 (78% об. атмосферы), $NaNO_3$ (селитра)

P – 13 место; $Ca_3(PO_4)_3$ (фосфорит),
 $Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH, F)_2$ (апатит)

As – 51 место, $FeAsS$
(арсенопирит)

Sb – 59 место, Sb_2S_3
(антимонит) →

Bi – 60 место, Bi_2S_3
(висмутит)



Открытие элементов

- **N** – 1772 г., англ. Кавендиш, Пристли, Резерфорд, швед Шееле. Назвал француз Лавуазье: *azote* от греч. «отрицающий жизнь».
- **P** – 1669 г., немец Бранд, от греч. «несущий огонь».
- **As** – известен давно, *arsenicum* от греч. «принадлежность к муж. роду».
- **Sb** – известен давно, от греч. «противник уединения».
- **Bi** – известен давно, от древнегерманского слова «Wismuth» (белый металл).

Получение и применение азота

1. Азот составляет 78% воздуха (по объему) или 76% (по массе)

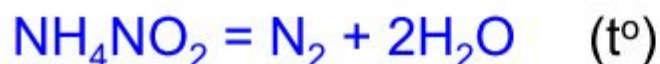
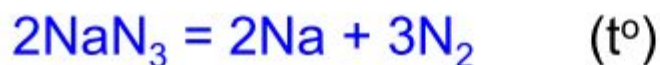
2. Промышленное получение азота:

фракционирование воздуха

или

разделение воздуха на мембранах

3. Получение азота в лаборатории:



4. Основное применение:

- создание инертной атмосферы
- синтез аммиака
- охлаждение

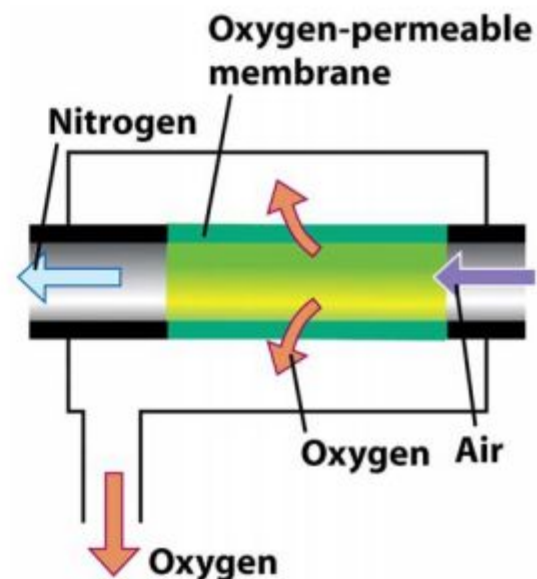
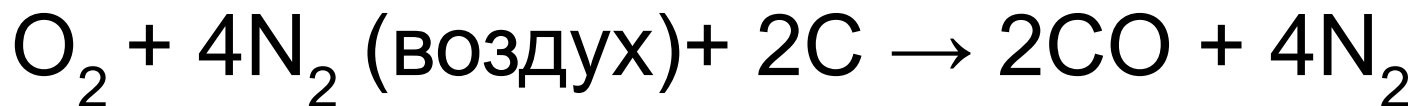
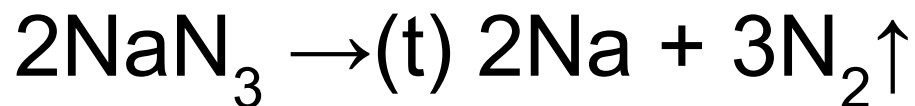
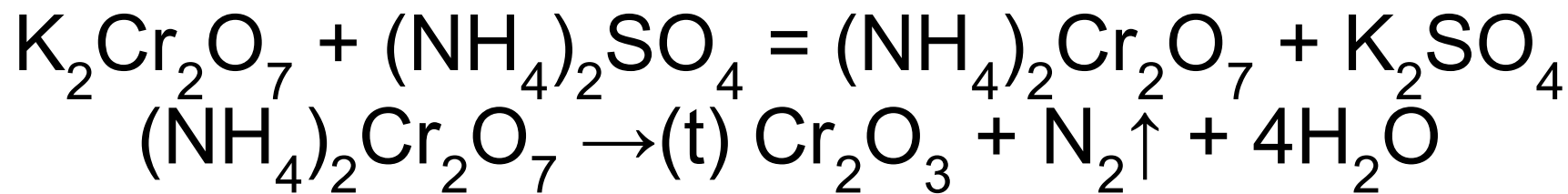


Figure 14-3
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. E. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. F. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



Лабораторное получение N₂



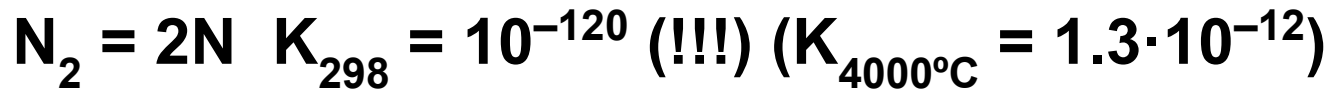
Очистка:



Диазот N₂

T_{кип.} = -196 °С, плохо растворим в воде

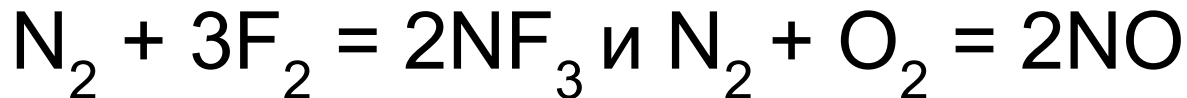
В N₂ тройная связь E = 940 кДж/моль,
оч. короткая, низкая поляризуемость



отсюда низкая реакционная способность N₂:

- восстановительные свойства:

Реагирует со фтором и кислородом при электрическом разряде:



- азот 3-ий по ЭО после F и O!

Но из-за прочности молекулы N₂
окислительные способности мало выражены.

Связывание диазота N₂

$N_2 + Li = Li_3N$ при комнатной T, нитриды

$N_2 + 3Mg = Mg_3N_2$ при нагревании

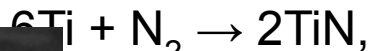
$N_2 + 3Ca = Ca_3N_2$ при нагревании

$N_2 + O_2 = 2NO$ большие затраты энергии (молния)

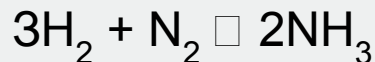
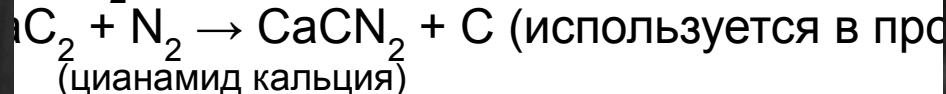
Превращение атмосферного азота в аммиак осуществляется микроорганизмами почвы, содержащими фермент нитрогеназу. При этом ежегодно на поверхности земли связывается около 150 млн. т азота в аммиак.

«Связывание» азота

При нагревании (очень высоко!):



Сложив, в исполнении, но дешевый



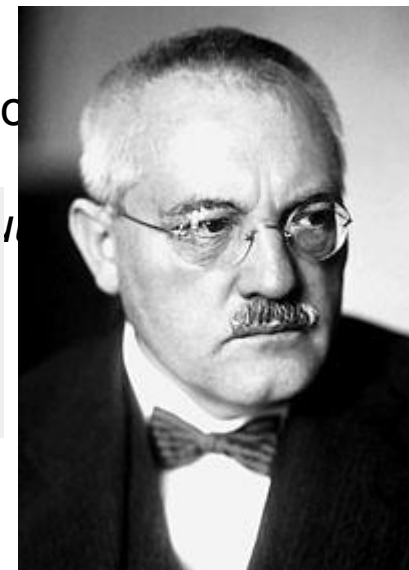
Катализатор = Pt, Fe

Температура около 400° С и давление
300–400 атмосфер



Фриц Габер

1913 год



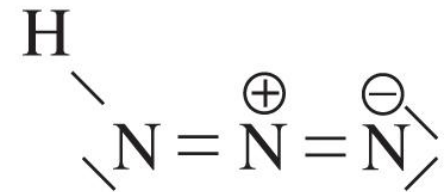
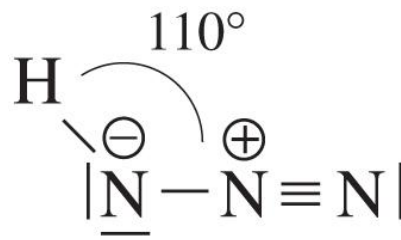
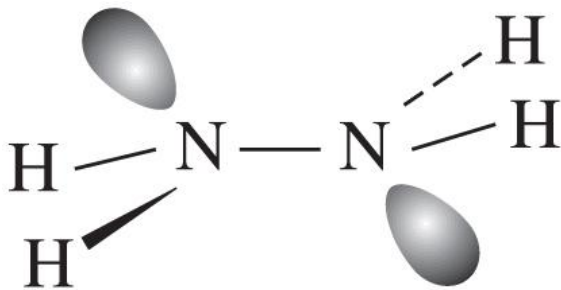
Карл Бош

Нобелевская премия по химии, 1918 г. (Ф. Габер)

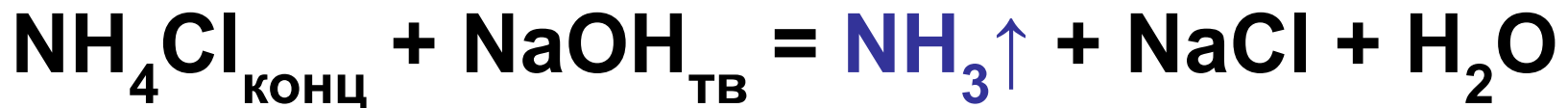
Промышленное получение аммиака достигает ~130 млн.т в год. Эта реакция является основным источником связанного азота для производства удобрений.

Водородные соединения N

- -3: NH_3 – аммиак
- -2: N_2H_4 – гидразин
- -1: NH_2OH – гидроксилламин
- -1/3: HN_3 – азотоводородная к-та



Получение в лаборатории



Для получения безводного NH_3
перегоняют над щелочью

Самоионизация в жидком аммиаке



Соли аммиака: NaNH_2 (амид), Li_2NH (имид), Li_3N (нитрид).

Нитриды

- **Ионные** Li_3N , Mg_3N_2 , Cu_3N , Zn_3N_2

Полностью гидролизуются водой:



- **Ковалентные** Si_3N_4 , Ge_3N_4 , в том числе со структурой алмаза AlN , GaN

Инертные (**нет гидролиза**), термически стабильные

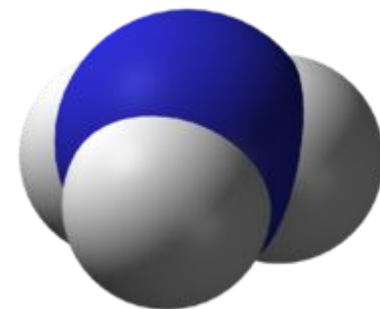
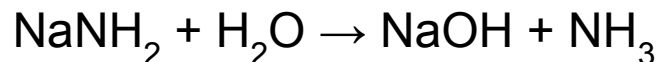
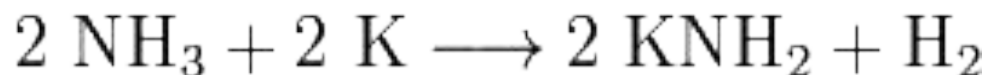
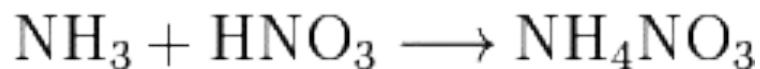
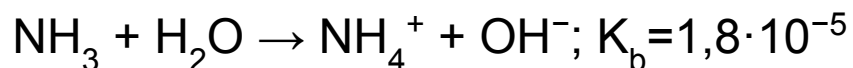
- **Металлоподобные** TiN_x , CrN , Cr_2N , Fe_4N

Инертные, тугоплавкие, твердые.

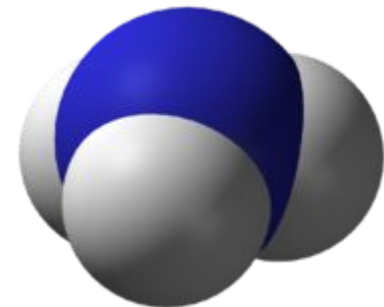
(катализаторы, полупроводники, конструкц. материалы)

Свойства аммиак

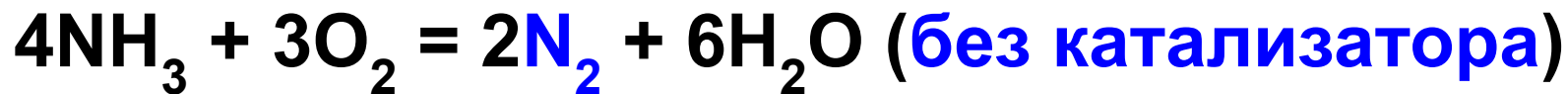
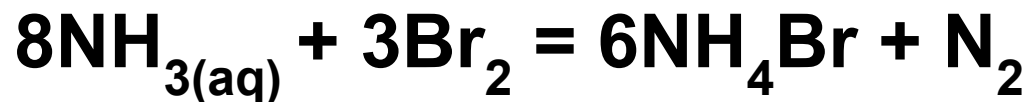
Аммиа́к — NH_3 , нитрид водорода, при нормальных условиях — бесцветный газ с резким характерным запахом (запах нашатырного спирта), почти вдвое легче воздуха.



Свойства аммиак

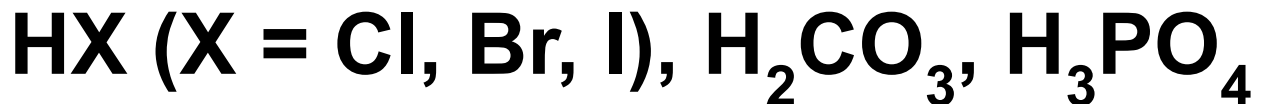


NH₃ – слабый восстановитель

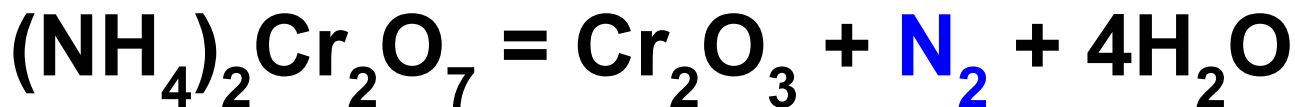


Термолиз солей аммония

- Соли кислот не окислителей

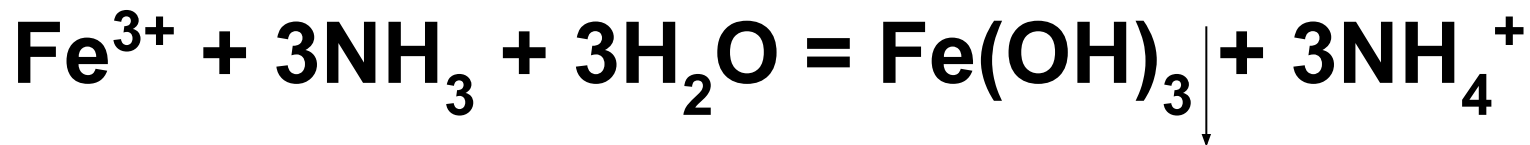


- Соли кислот окислителей



Комплексы

Fe^{3+} , Al^{3+} , Sn^{4+} , Sn^{2+} большее
сродство к O, чем к N



Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} большее
сродство к N, чем к O

