

Лекция 6

p-элементы V группы (пниктогены)

N, P, As, Sb, Bi



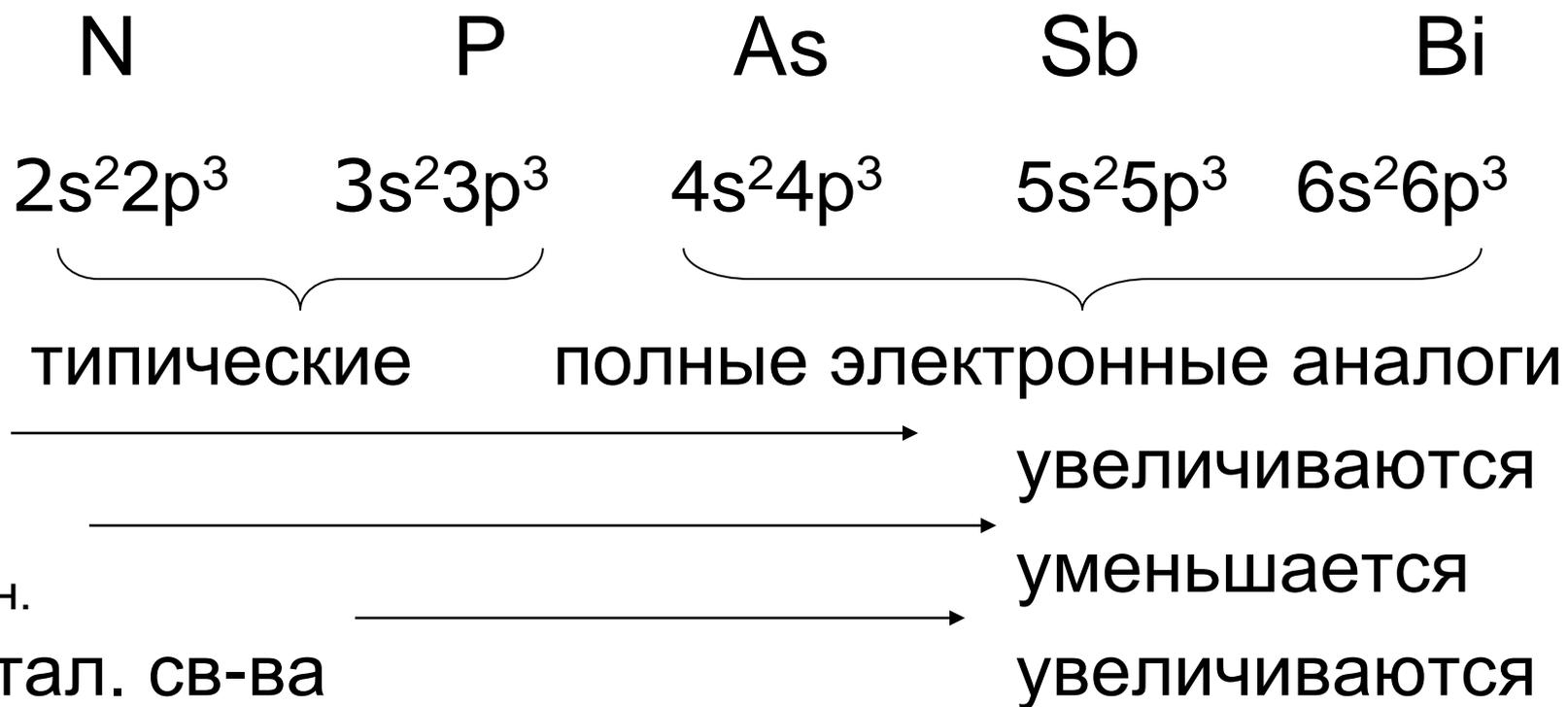
Элементы 15 группы

1 2 13 14 15 16 17 18

H						(H)	He	
Li	Be		B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	<i>d</i> -block	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr		In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra							

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

Общая характеристика



Общая характеристика

N - неметалл

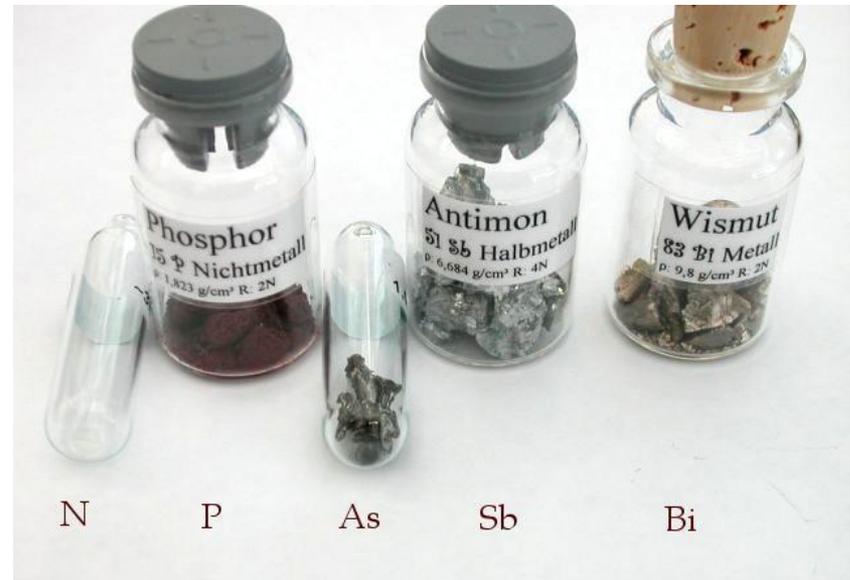
P – неметалл,

P_{черный} – п/п

As, Sb_{желтый} - немет.

Sb_{серый} - мет.

Bi - металл



Свойства простых веществ

	N	P	As	Sb	Bi
Т.пл. (°C)	-210	44	615(субл)	630	272
Т.кип. (°C)	-195.8	257	—	1634	1564
Аллотропия	только N ₂	белый красный черный Гитторфа	серый (крист) желтый (аморф)	серая (крист) желтая (аморф)	серебристо- белый металл
$\Delta G_{\text{св}}$ кДж/моль	N–N 160	P–P 214	As–As 134	Sb–Sb 126	Bi–Bi 104
	N=N 432				
	N≡N 946	P≡P 490	As≡As 380	Sb≡Sb 293	Bi≡Bi 192

Общая характеристика



Степени окисления

Характерные

Устойчивые

N	-3 ÷ +5	
P	-3 +1 +3 +5	+5
As	-3 +3 +5	+5
Sb	-3 +3 +5	+3,+5
Bi	-3 +3 +5	+3

Природные соединения

	N	P	As	Sb	Bi
Кларк	0,04	0,09	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
	NaNO_3	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	As_2S_3	Sb_2S_3	Bi_2S_3
	KNO_3	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$			

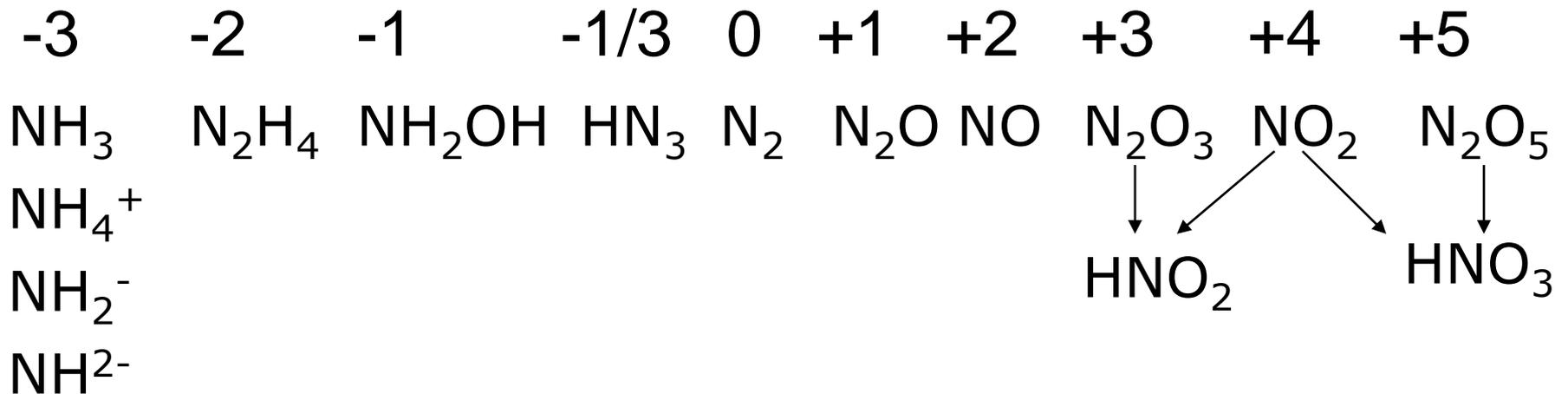
N_2 78.09% в атмосфере

Азот

[azoo] - безжизненный

N ... $2s^22p^3$

Ст. окисления:



Получение N_2

В промышленности:

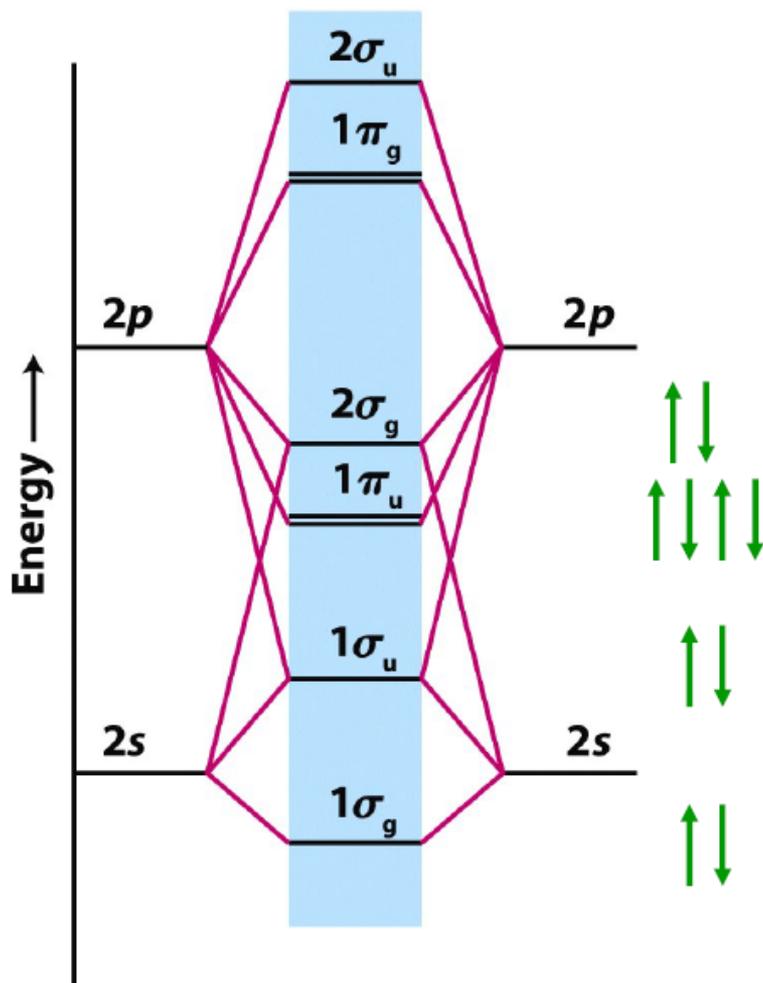
ректификация жидкого воздуха

$$t_k = -196^\circ\text{C} \quad (-77 \text{ K})$$

При $t -209,86^\circ\text{C}$ азот переходит в твердое состояние в виде снега

В лаборатории:

Молекулярный азот



1. Молекулярное строение в паре, жидкости и твердой фазе
2. Симметричное распределение электронной плотности
3. $E_{\text{дисс}} = 946$ кДж/моль
4. $\mu = 0$
5. Низкая реакционная способность
6. При н.у. реагирует только с Li:

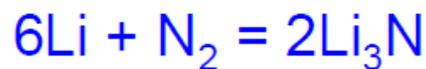


Figure 2-18

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Получение и применение азота

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

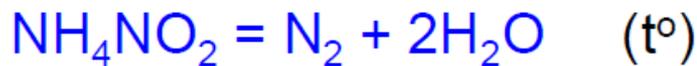
2. Промышленное получение азота:

фракционирование воздуха

или

разделение воздуха на мембранах

3. Получение азота в лаборатории:



4. Основное применение:

- создание инертной атмосферы
- синтез аммиака
- охлаждение

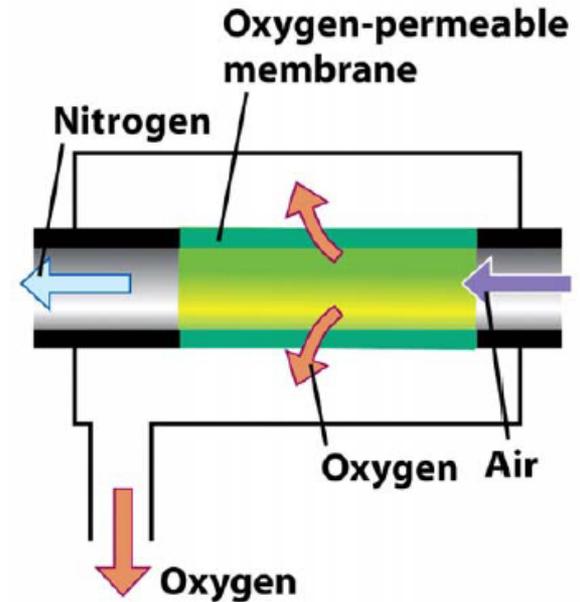


Figure 14-3
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D.F. Shriver, F.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, and F.A. Armstrong



Строение молекулы и свойства простого в-ва

Физические св-ва:

газ, без цвета, без запаха.

Плохо растворим в воде, $\text{э.о.} = 3$

Химические св-ва:

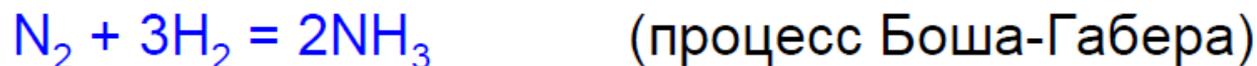
N_2 - инертен !!!

Реакции молекулярного азота

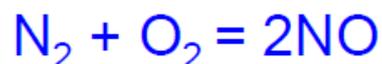
1. С металлами при нагревании



2. С H_2 на катализаторе



3. С O_2 в электрическом разряде



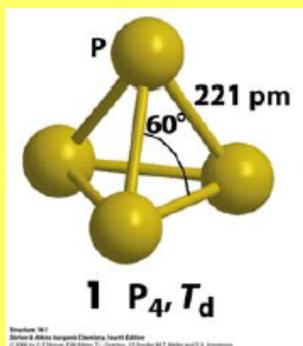
4. С комплексами переходных металлов



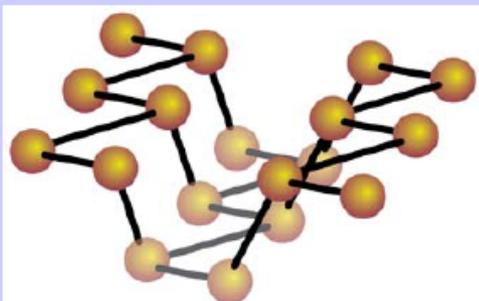
Аллотропия фосфора

Элементы могут существовать в более, чем одной форме, которые называются **аллотропными модификациями** и имеют разные физические и химические свойства

Белый фосфор



Черный фосфор



Фосфор Гитторфа
(фиолетовый)

Сложная слоистая структура:
 P_7 и P_8 , «сшитые» в слои

$d(P-P) =$
219-223 пм

Красный фосфор
неупорядоченный вариант
фосфора Гитторфа

Фосфор
высокого давления
(кубический)

Свойства аллотропов фосфора

Белый фосфор

Белое воскообразное
вещество

$d=1.83 \text{ г/см}^3$

очень мягкий

Летуч, люминофор,
самовозгорается
при 25°C

Растворим в CS_2 ,
 PCl_3 , C_6H_6 , ТГФ, SO_2

Реагирует с OH^- ,
легко окисляется

Очень токсичен

Существует в
виде P_4

Красный фосфор

красное вещество

$d\approx 2.3 \text{ г/см}^3$

не летуч, само-
возгорается при 260°C

растворим в Hg

окисляется сильными
окислителями

мало токсичен

возгоняется с
образованием P

Черный фосфор

черные кристаллы
полупроводник

$d=2.69 \text{ г/см}^3$

твердый, хрупкий

не летуч, не горит

растворитель
неизвестен

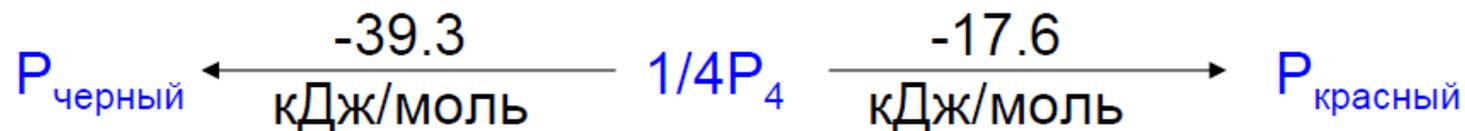
окисляется сильными
окислителями

нетоксичен

стабилен
термодинамически

Свойства аллотропов фосфора

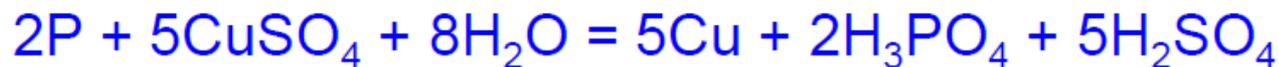
1. P_4 – термодинамически стандартное состояние по определению



2. Белый фосфор очень реакционноспособен



3. Красный фосфор окисляется в разных условиях



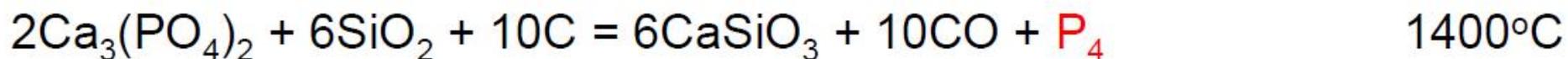
Получение и применение фосфора

Основные минералы фосфора:

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ фосфорит, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F})$ апатит

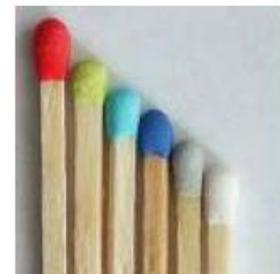


← Апатиты →

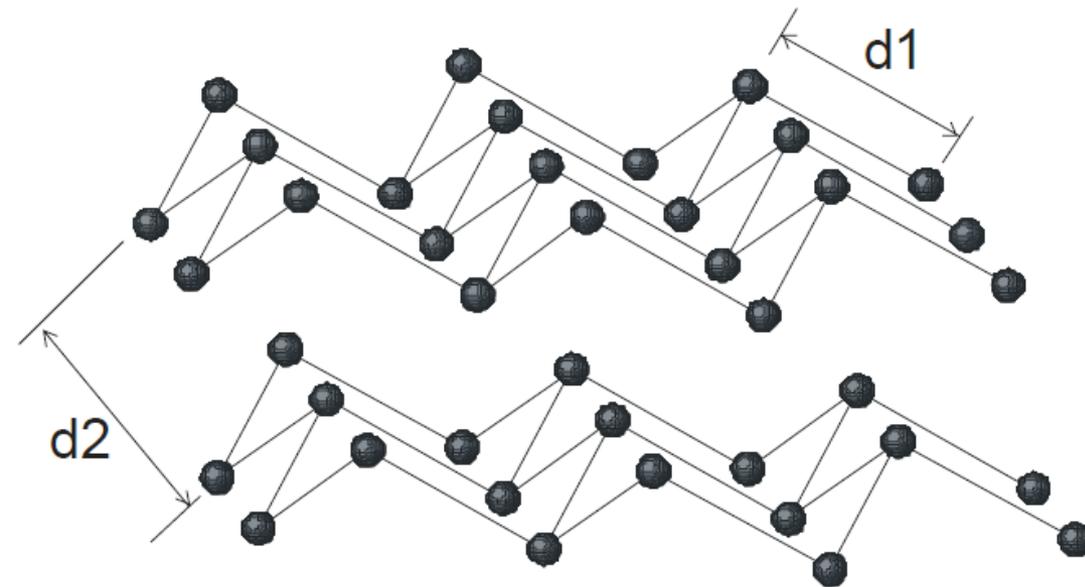


Важнейшие статьи применения:

- фосфорные удобрения
- пищевая промышленность
- химический синтез (H_3PO_4 , P_2O_5 , PCl_3)



Строение As, Sb, Bi



Фрагмент кристаллической структуры серого мышьяка

Структура	d_1 , пм	d_2 , пм	d_2/d_1	E_g , эВ
P (черный)	219	388	1.77	1.5
As	251	315	1.25	1.2
Sb	287	337	1.17	0.12
Bi	310	347	1.12	—

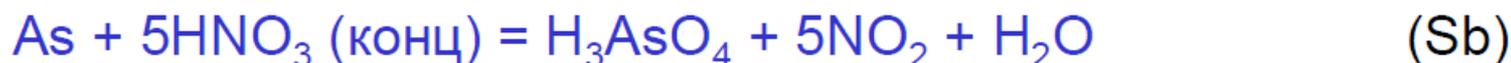
Чем меньше d_2/d_1 , тем больше стремление к металлическим свойствам

Свойства As, Sb, Bi

1. Горение на воздухе



2. Реакции с кислотами-окислителями



3. Реакции с галогенами



4. Реакция Марша

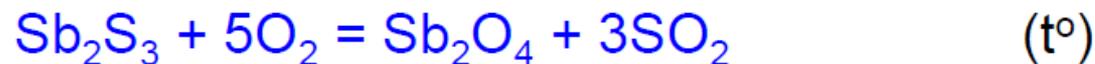


Получение и применение As, Sb, Bi

Сульфидные минералы:

As_4S_4 реальгар, $FeAsS$ арсенопирит, Sb_2S_3 сурьмяный блеск, Bi_2S_3 висмутовый блеск, Bi_2Te_2S тетрадимит

1. Обжиг сульфидов



2. Восстановление



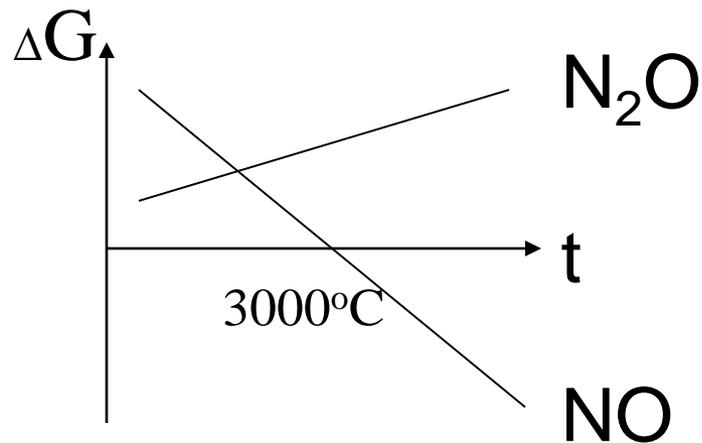
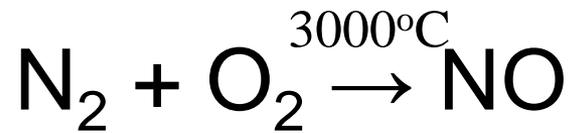
3. Применение

инсектициды, полупроводники (As)

в электронной технике (Sb, Sb_2S_3)

в легкоплавких сплавах (Bi), в катализаторах, красителях (Bi_2O_3)

Строение молекулы и свойства простого в-ва



Соединения азота в (-) ст. ок.

Ст. ок. -3 -2 -1

Аммиак и его производные



NaNH_2 – амид натрия

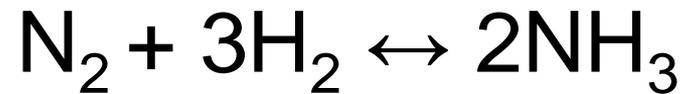
Na_2NH – имид натрия

Na_3N – нитрид натрия

} N^{-3}

Карбамид $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

Получение аммиака



$$\Delta_f G^\circ = - 16,7 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f H^\circ = - 92,4 \text{ кДж}$$

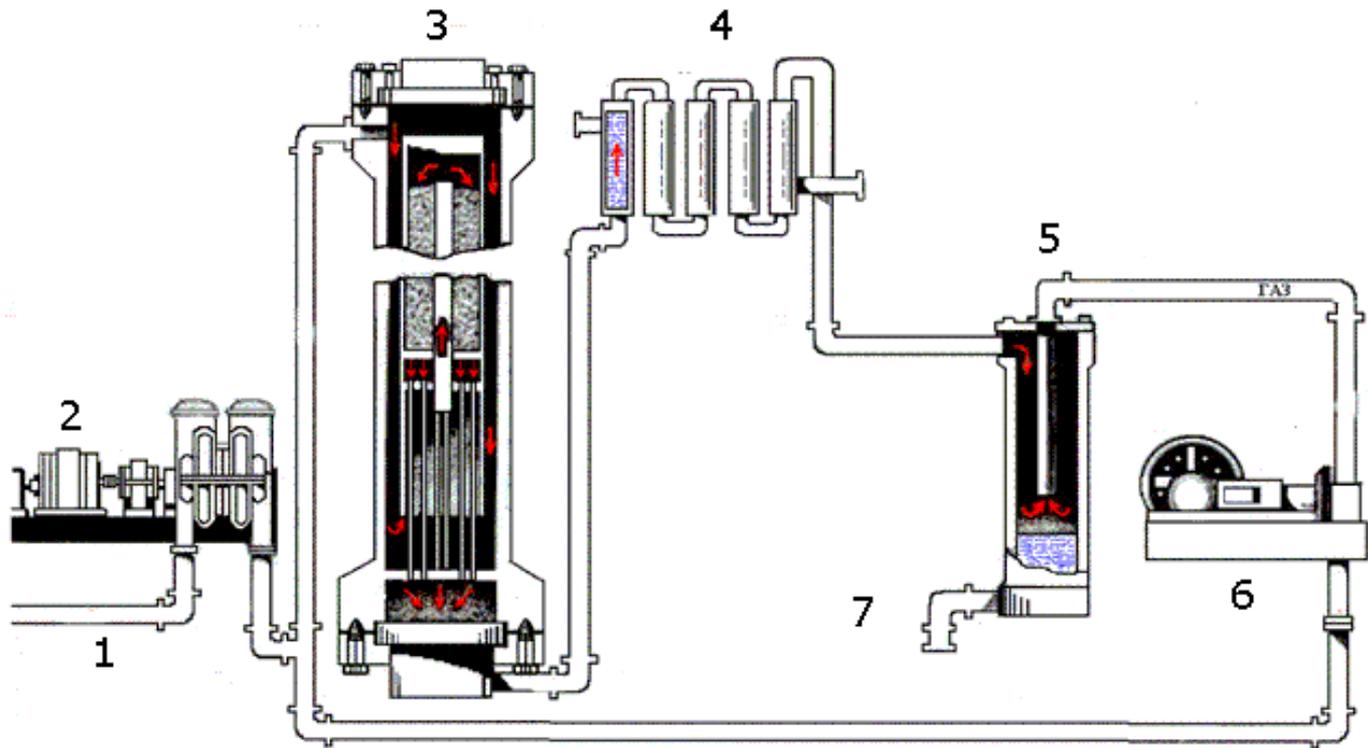
$t = 850^\circ\text{C}$ $P = 5000 \text{ атм}$ Выход аммиака: 97%

$t = 450^\circ\text{C}$ $P = 300 \text{ атм}$ Катал.: Fe

Выход аммиака: 30%

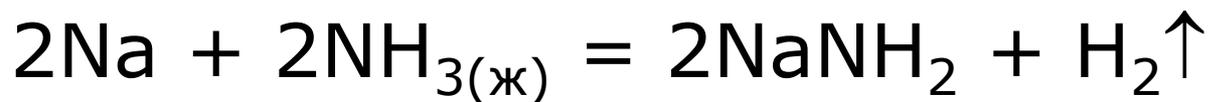
Циркуляционный процесс

Получение аммиака



1-азотводородная смесь, 2-турбокомпрессор, 3-колонна синтеза, 4-холодильник, 5-сепаратор, 6-циркуляционный насос, 7-аммиак на склад

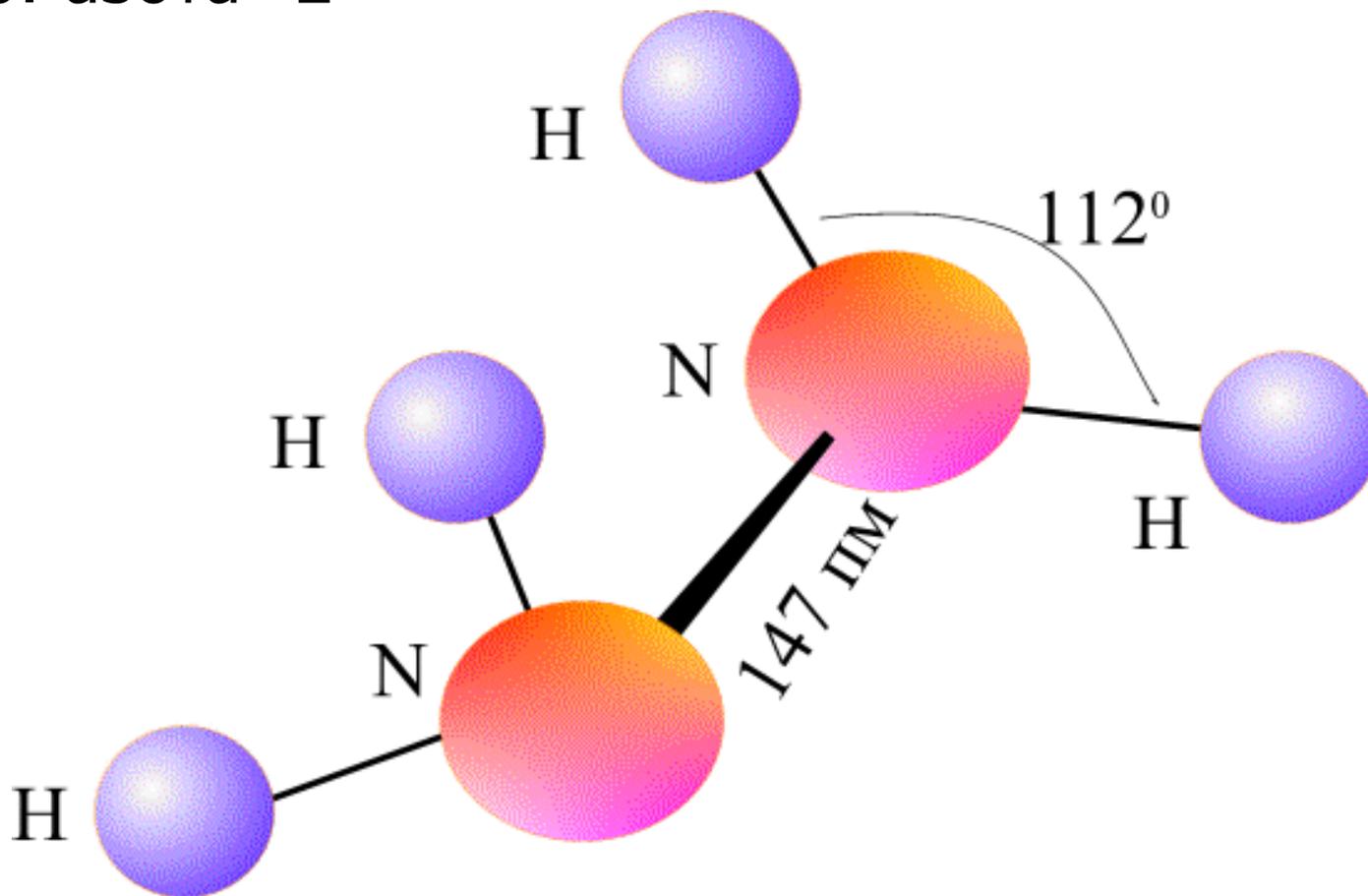
Соединения азота в (-) ст. ок.



- ионные нитриды: Ca_3N_2 , Na_3N , Mg_3N_2
- ковалентные нитриды: BN , AlN , Sn_3N_4
- Металлоидные нитриды: d-мет.

Гидразин - N_2H_4

С.о. азота -2



○ N_2H_4 – жидкость



$\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ - хлорид гидрозония

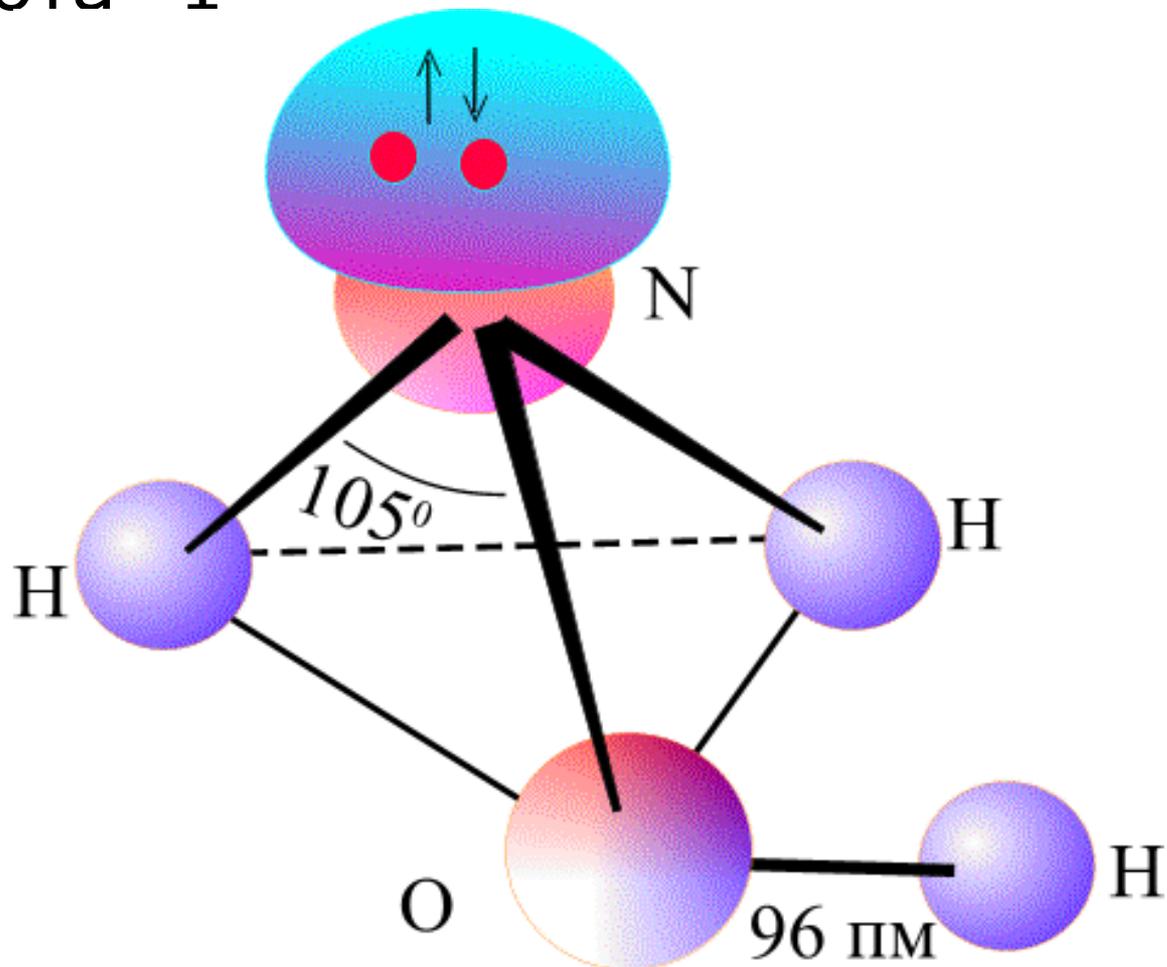
$(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$ - сульфат гидрозония

N_2H_4 - более сильный вос-ль, чем NH_3



Гидроксиламин - NH_2OH

- С.о. азота -1





гидроксид гидроксиламмония

Соли:

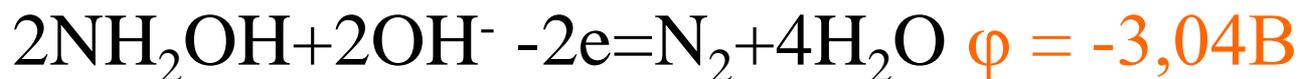


хлорид гидроксиламмония

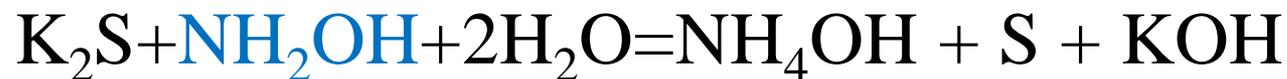


сульфат гидроксиламмония

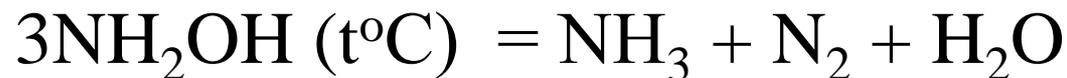
Ок-вос. свойства NH_2OH



вос-ль



ок-ль



Получение аммиака



$$\Delta_f G^\circ = - 16,7 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f H^\circ = - 92,4 \text{ кДж}$$

$t = 850^\circ\text{C}$ $P = 5000 \text{ атм}$ Выход аммиака: 97%

$t = 450^\circ\text{C}$ $P = 300 \text{ атм}$ Катализатор: Fe

Выход аммиака: 30%

Строение молекулы NH_3

Метод ВС:

Выводы:

1) Вал.угол:

2) Строение молекулы:

Отсюда =>:

1. Донор e^- пары, основание Льюиса
2. Полярная молекула $\mu = 2,46 \text{ D}$

Свойства аммиака

1. $\text{NH}_3(\text{ж})$ – неводный
сильноионизирующий растворитель

2. Ионное произведение аммиака



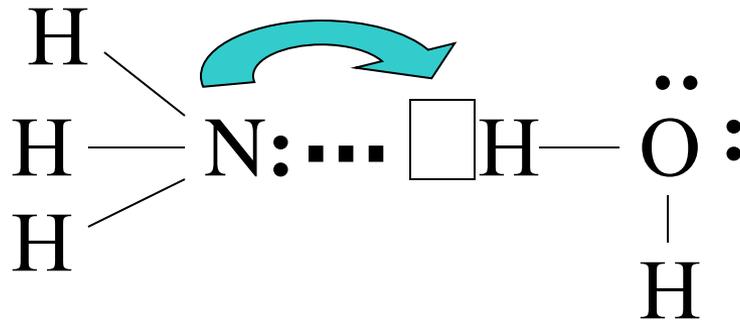
Константа автопротолиза:

$$[\text{NH}_4^+] [\text{NH}_2^-] = 10^{-33} \quad (-50^\circ\text{C})$$

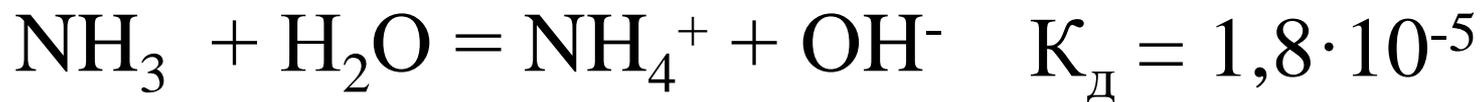
3. В воде: неограниченная растворимость

возникают **Н-связи**

Свойства аммиака



2. Диссоциация аммиака в воде:



NH_3 - **слабое основание**

Свойства аммиака

3. $\Delta H_{\text{испарения}}(\text{NH}_3) = 1400 \text{ кДж/моль}$

NH_3 - хладоагент

4. $t_{\text{к}}(\text{NH}_3) = -33^\circ\text{C}$

$$t_{\text{к}}(\text{PH}_3) = -88^\circ\text{C}$$

$$t_{\text{к}}(\text{AsH}_3) = -62^\circ\text{C}$$

$$t_{\text{к}}(\text{SbH}_3) = -17^\circ\text{C}$$

5. Высокая Q испарения (1400 кДж/моль)

Физические св-ва NH_3

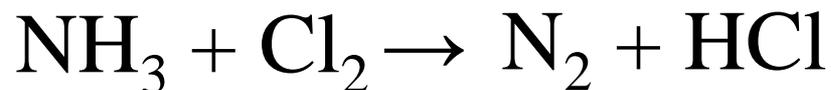
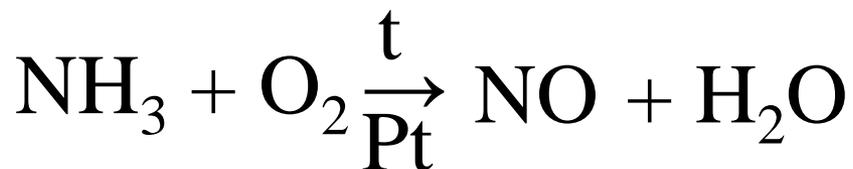
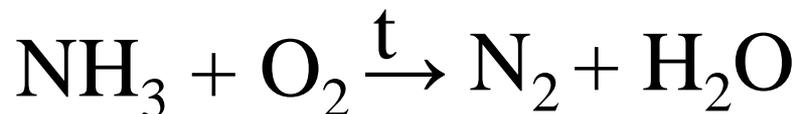
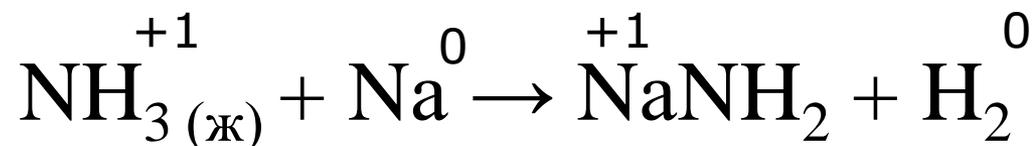
Газ, с резким запахом, токсичен.

$$t_{\text{к}} = - 33^{\circ}\text{C}$$

Химические св-ва аммиака

NH_3 - восстановитель, т.к. N^{-3}

НО:



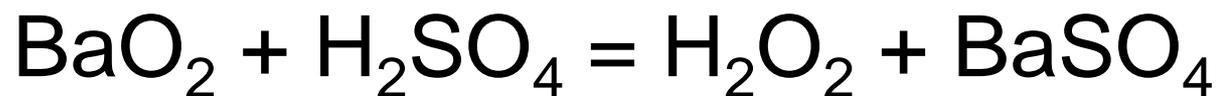
Химические св-ва аммиака

NH_3 - основание Льюиса



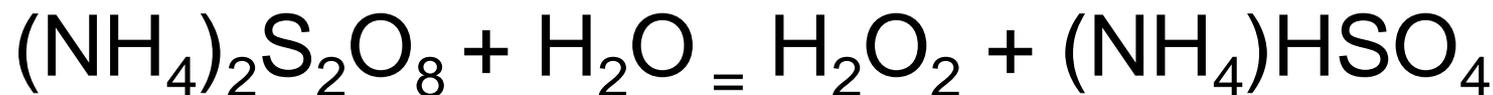
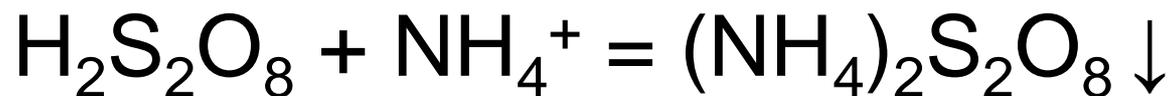
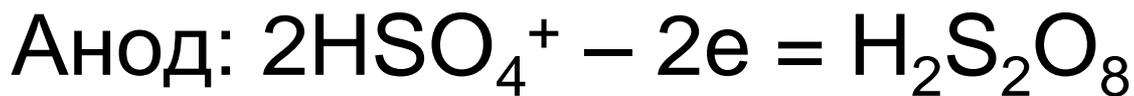
Соли аммония

В лаборатории:



В промышленности:

Электролиз $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$



Азотная кислота

$$V \leq 4$$



N

