

Лекция 7

p-Элементы V группы

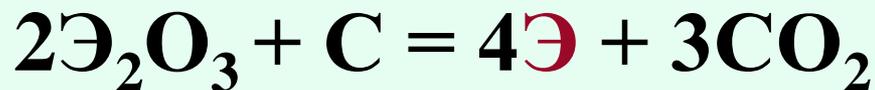
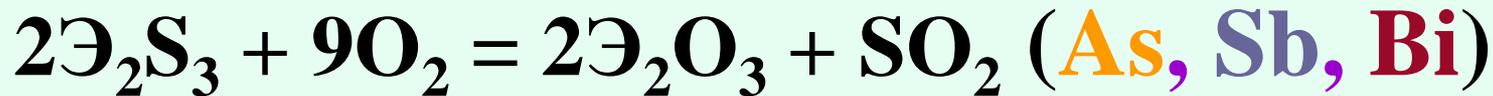
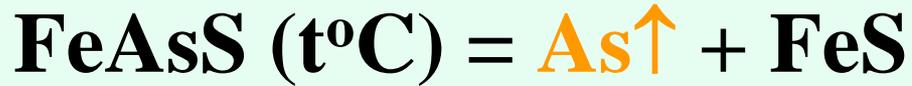
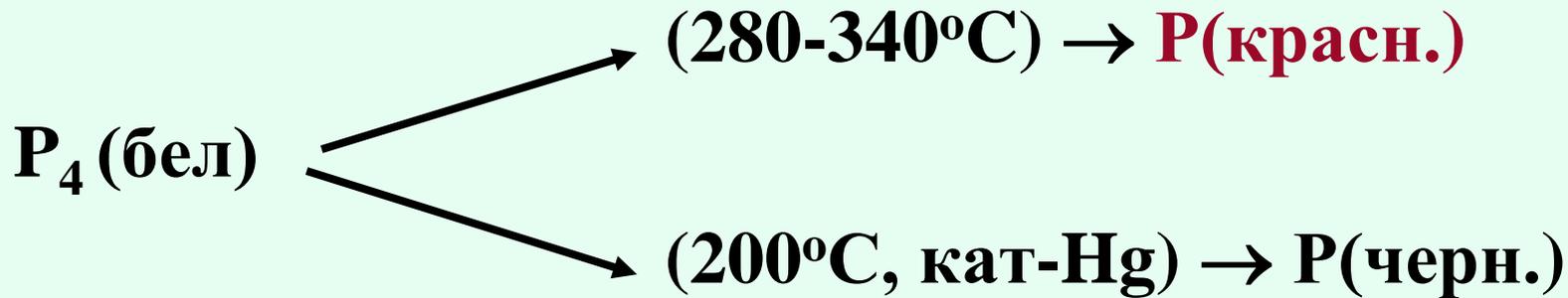
N, P, As, Sb, Bi

(продолжение)

- **Получение простых веществ (P>10 модифик.)**



белый



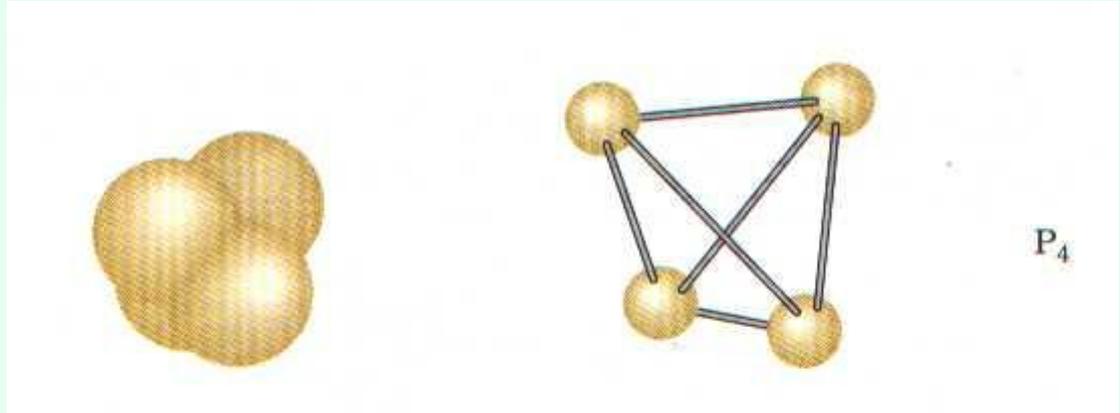
Структуры

- **P**₄ белый -

молекул. крист. решетка;

sp³ – гибридизация!

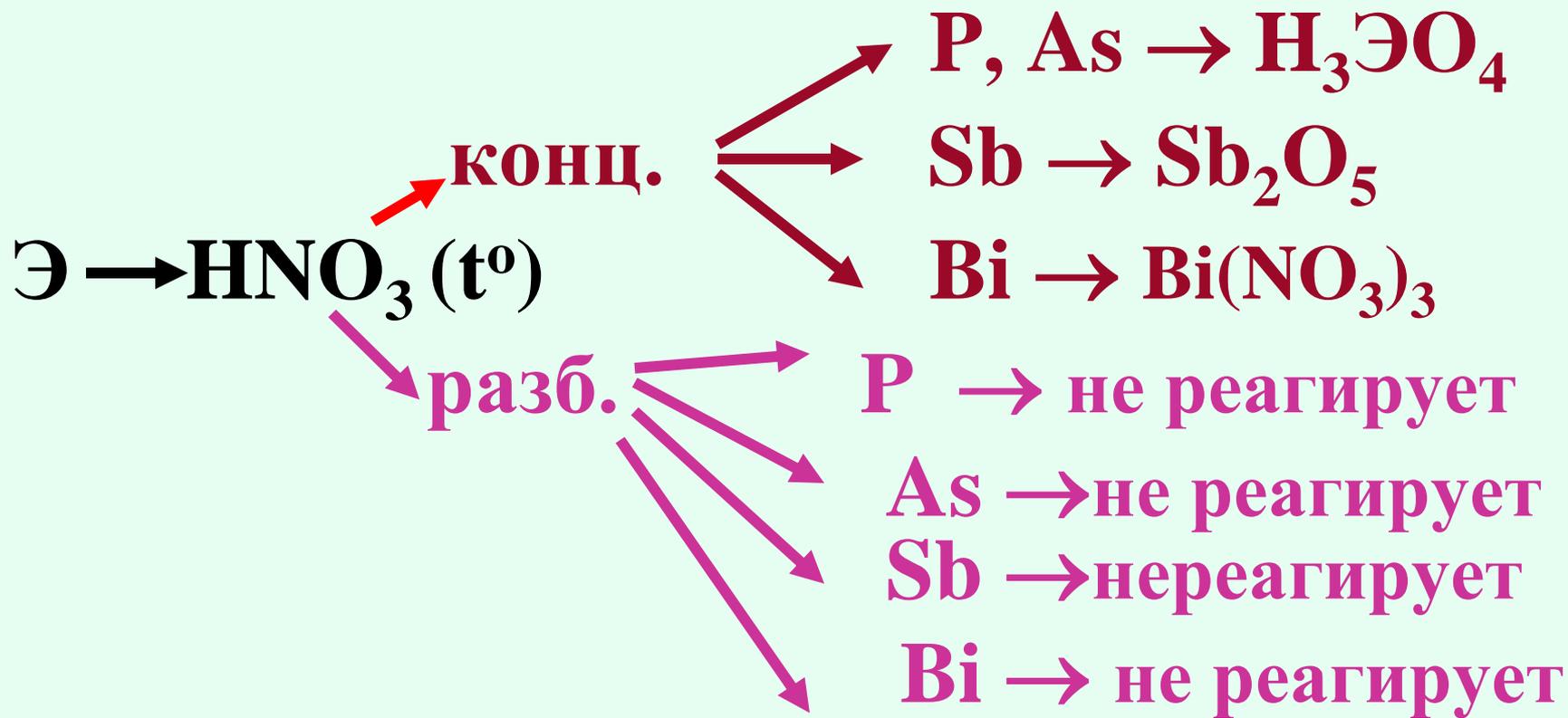
As и **Sb** → Э₄



- **P** красный и черный - атомная кристал. решетка
- **As, Sb** и **Bi** – атомная (металлич.) ромбоэдрическая кристал. решетка
- **N₂** – к.с.=3 – одна из самых прочных молекул!
- **P₂** **P≡P** непрочная молекула (1500°C)

Реакции с водой, щелочами и кислотами (Э = N, P, As, Sb, Bi)





Сосуды Дьюара



СОЕДИНЕНИЯ С ВОДОРОДОМ

N, P, As, Sb, Bi в с.о. -3

NH₃- аммиак

PH₃- фосфин

AsH₃- арсин

SbH₃- стибин

BiH₃ - висмутин



Газы,

устойчивость

уменьшается

$\Delta G > 0$ - получают косвенно

**при t разлагаются на простые вещества,
ядовиты!**

P₂H₄ - гидразиноподобное в-во

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



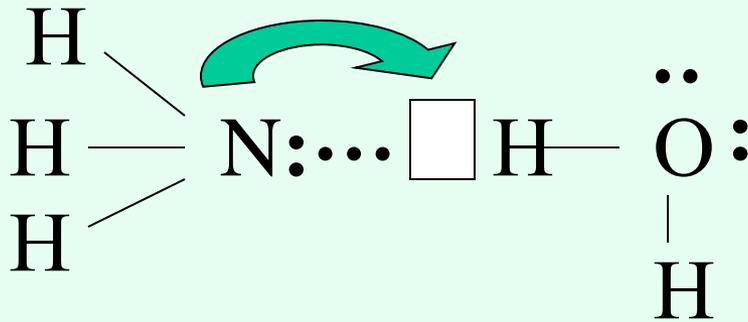
Константа автопротолиза:

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

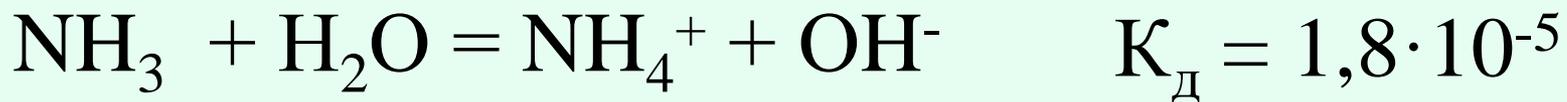
3. В воде: неограниченная растворимость

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

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

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

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

Физические св-ва NH_3

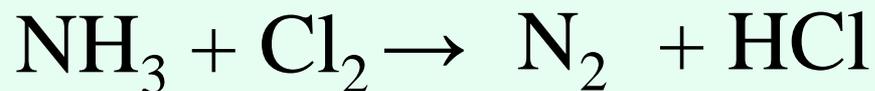
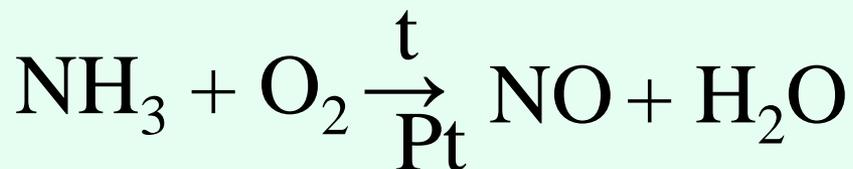
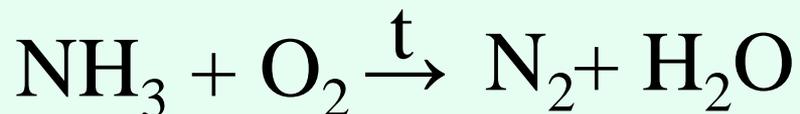
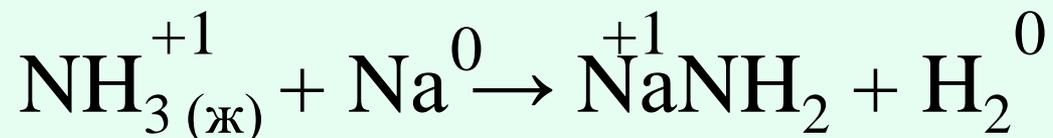
Газ, с резким запахом, токсичен.

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

Химические св-ва аммиака

NH_3 - восстановитель, т.к. N^{-3}

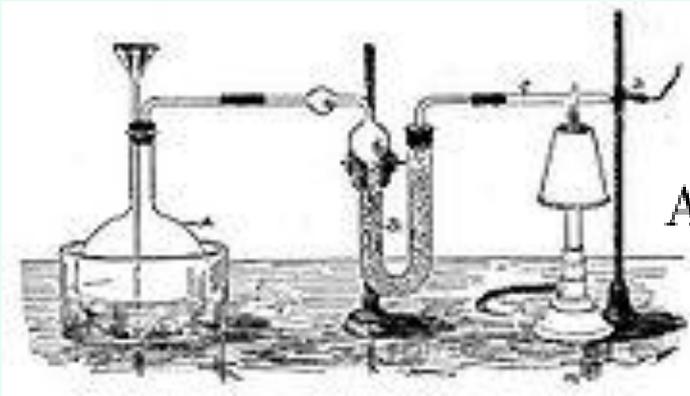
НО:



Химические св-ва аммиака

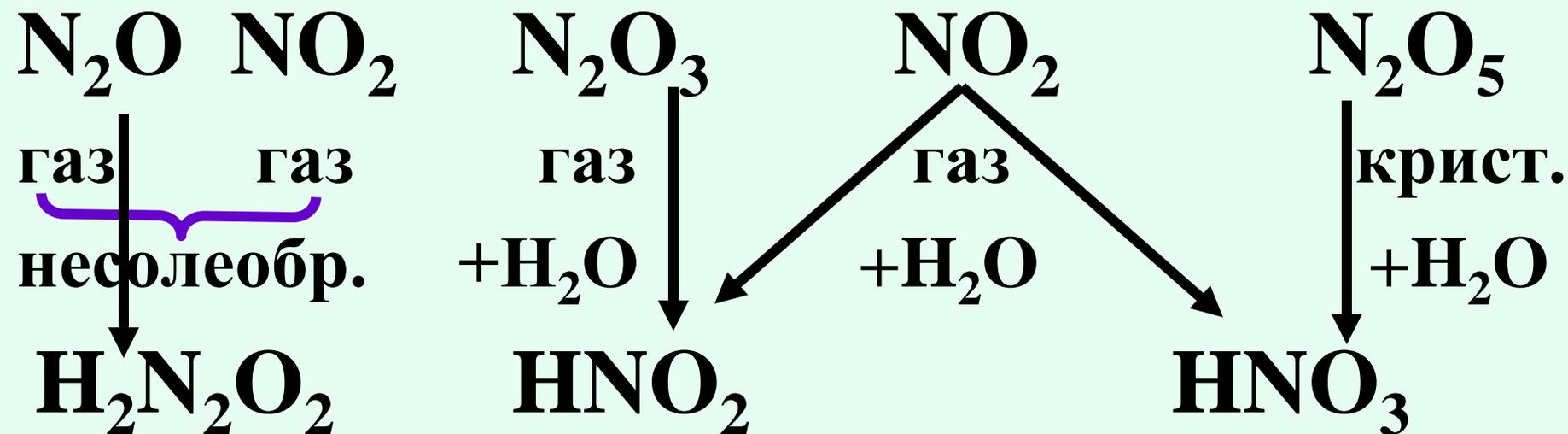
NH_3 - основание Льюиса





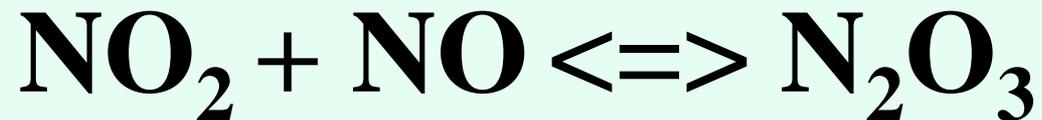
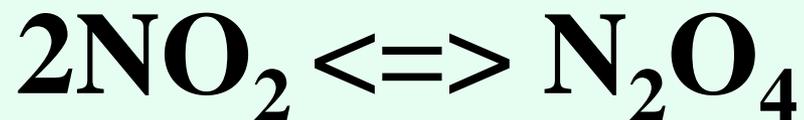
- **Проба Мэрша** — распространённое название качественной реакции на As, Sb, Bi в химии и криминологии, по имени английского химика Джеймса Марша, опубликовавшего информацию о ней в 1836 году. До открытия пробы триоксид мышьяка был распространённым средством отравителей, вследствие трудности его обнаружения существовавшими тогда методами.
- 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 Матьё Орфила сумел с помощью **Пробы Марша** установить летальные дозы мышьяка в теле Шарля Лафаржа даже после эксгумации.

Оксиды азота



- Термодинамически нестабильны ($\Delta G_f^\circ > 0$), но устойчивы из-за малой скорости разложения

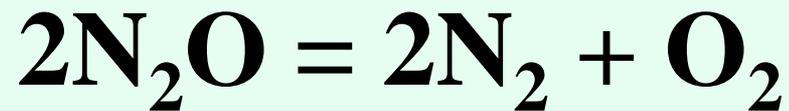
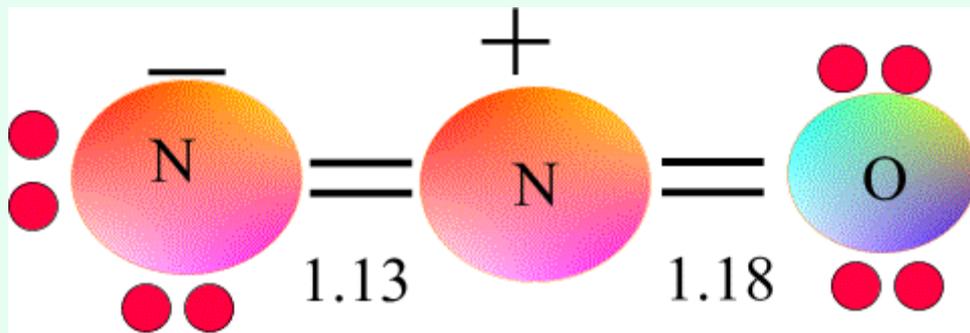
**NO, NO₂, N₂O₄, N₂O₃ легко
превращаются друг в друга**



N_2O - оксид азота (I)

сложное соединение

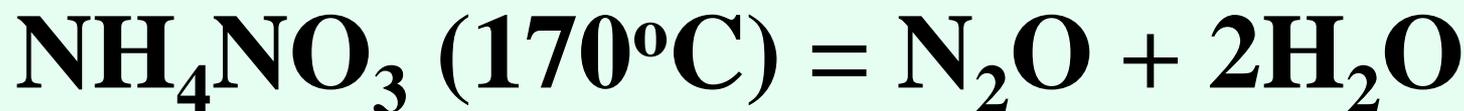
- Он же закись азота или веселящий газ
- т.пл. = -91°C , т.кип. = -88°C (узкая область жидкого состояния)
- малополярная молекула ($\mu = 0,17\text{D}$)
- диамагнитная молекула
- линейная молекула (sp-гибридизация)



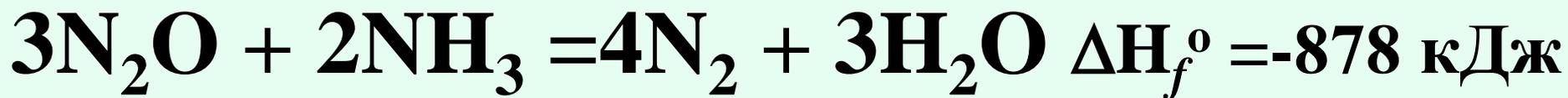
Свойства N₂O



Получение:

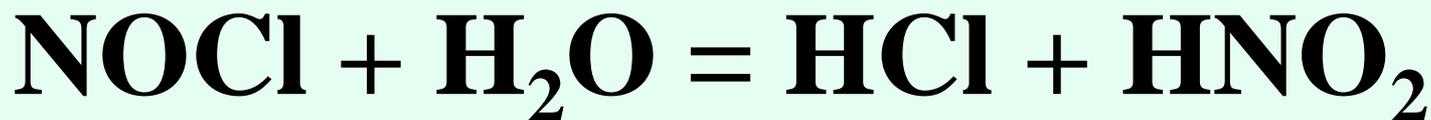
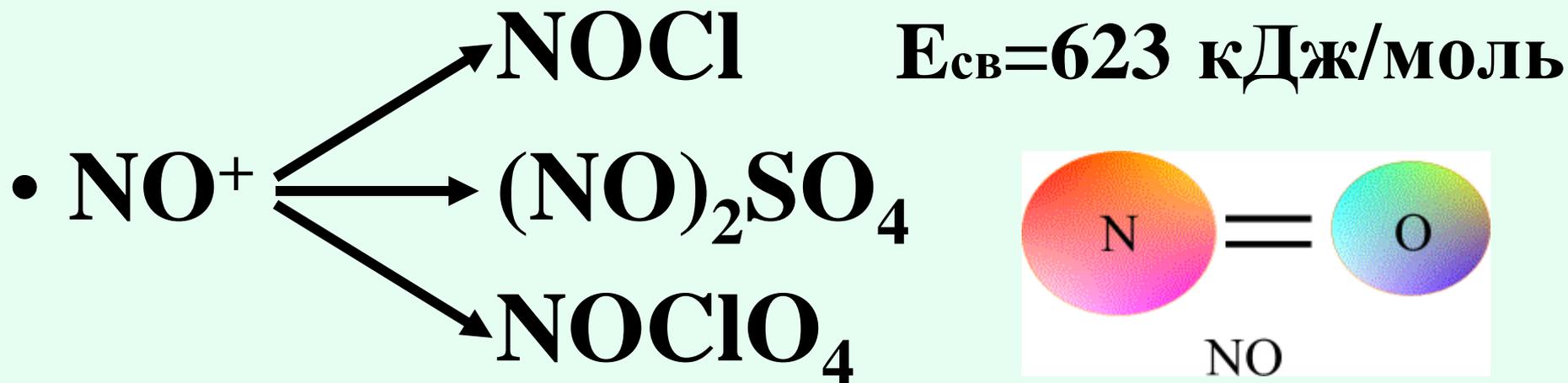


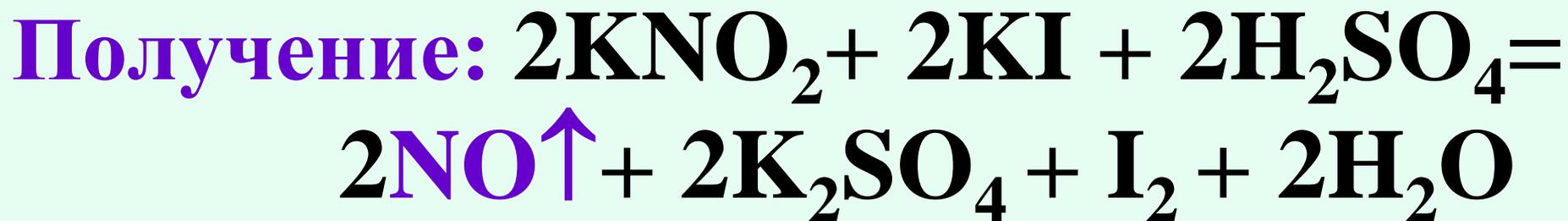
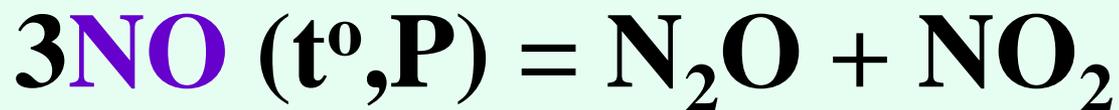
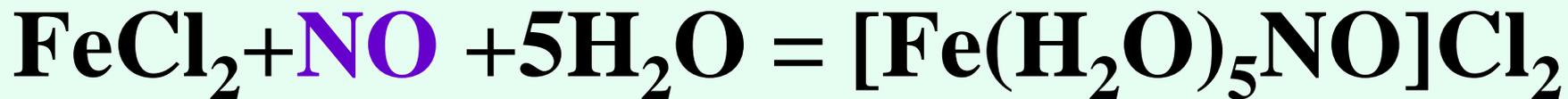
Свойства



Свойства NO

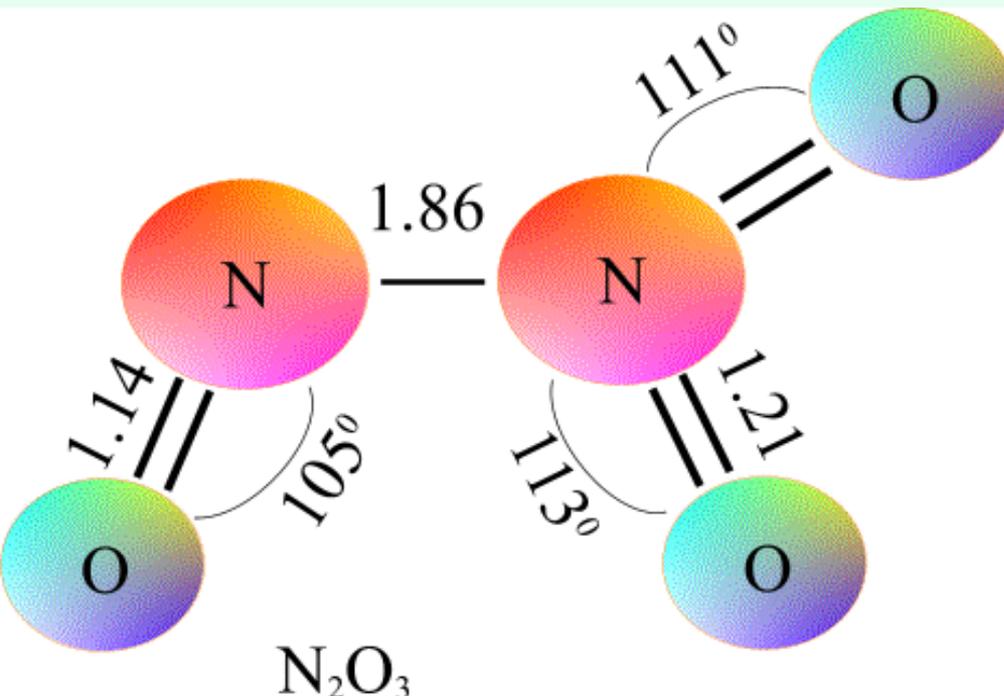
- б/ц газ; т.пл. = -163°C , т.кип. = -151°C
- парамагнитная молекула
- $\text{NO} - e = \text{NO}^+$ - нитрозил катион





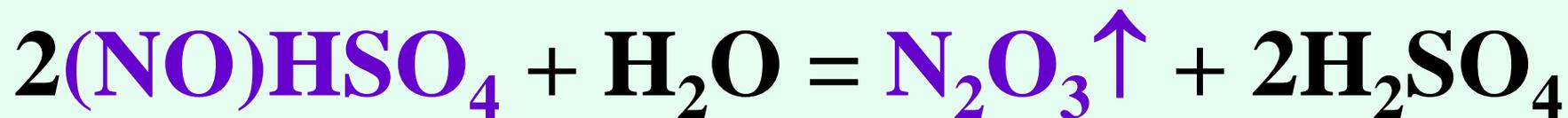
Оксид азота (III) - N_2O_3

- т.пл. = -101°C , т.кип. = -40°C
- красно-бурый газ; **изомерия!**



Свойства N_2O_3

- N_2O_3 - азотистый ангидрид, простое соедин.
- $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_2$
- $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Ca}(\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$
- Получение:



гидросульфат нитрозила

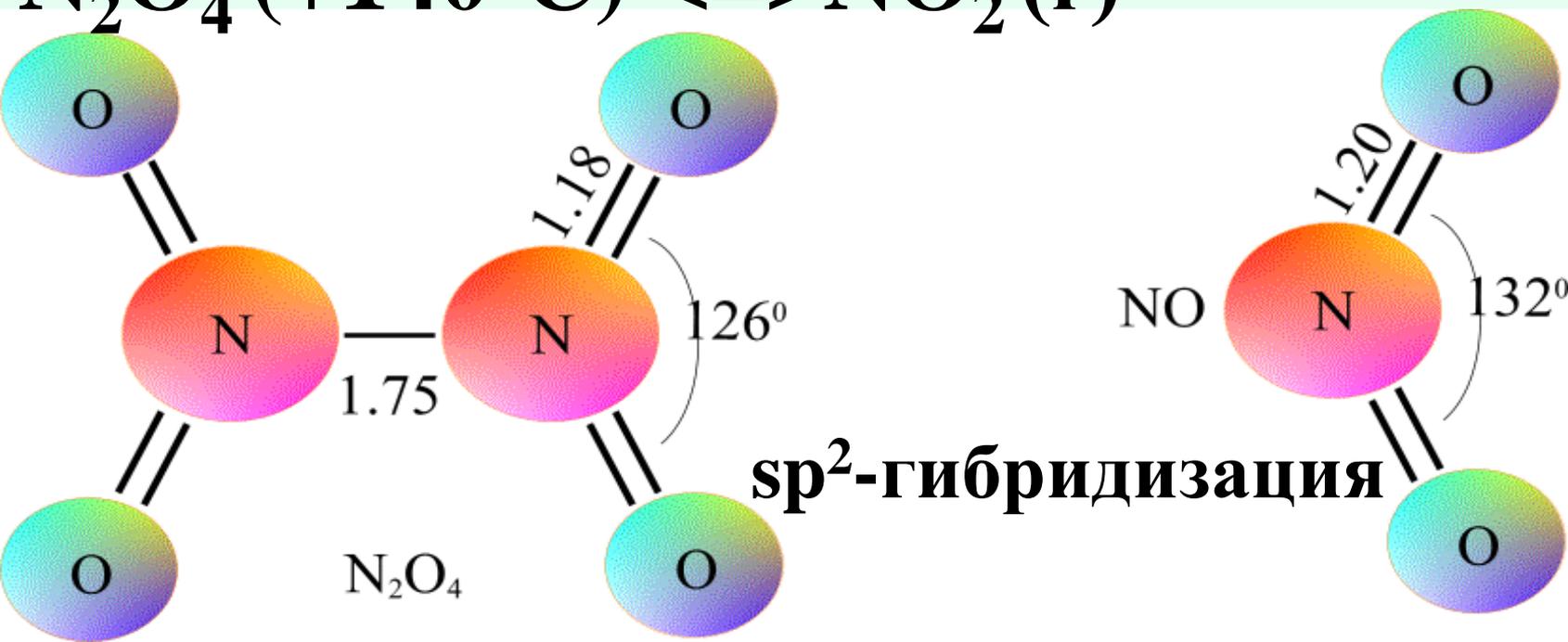
Оксиды азота (II) - NO_2 и N_2O_4

NO_2 - красно-бурый ядовитый газ

Парамагнитная молекула

NO_2 (+21°C) \rightleftharpoons N_2O_4 (ж) сложное соединение

N_2O_4 (+140°C) \rightleftharpoons NO_2 (г)



Свойства NO_2 и N_2O_4

- $\text{NO}_2 - e = \text{NO}_2^+$ - нитроил катион



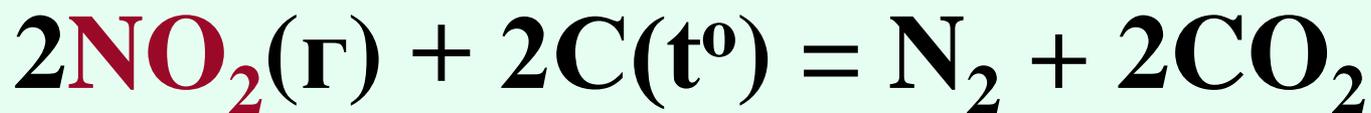
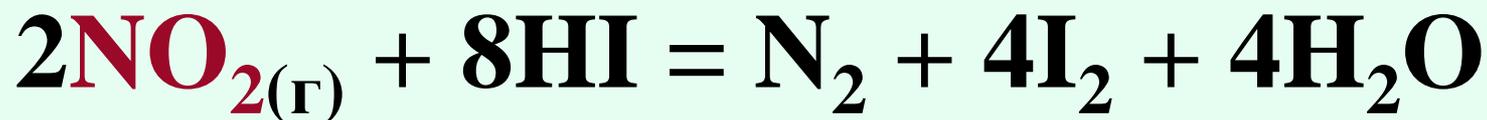
- $\text{NO}_2 (600^\circ\text{C}) = 2\text{NO} + \text{O}_2$

- **Изомер – простое соединение**

- $\text{N}_2\text{O}_4 = \text{NO}^+ + \text{NO}_3^-$ (нитрат нитрозила)



NO₂ - сильный окислитель

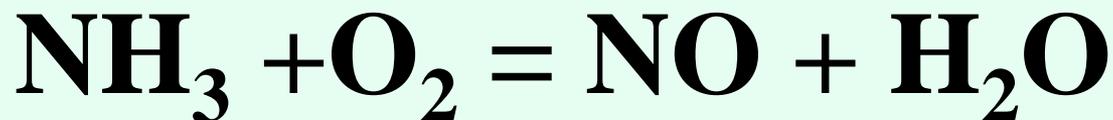


В атмосфере NO₂ горят С, Р₄, S₈

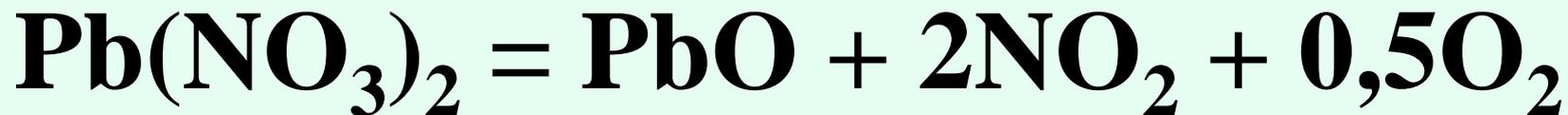
Ок-е св-ва NO₂ сильнее чем HNO₂ и HNO₃ – неспаренный е!

Получение NO_2

В промышленности



В лаборатории



Оксид азота (V) - N_2O_5

простое соединение

- б/ц игольчатые кристаллы, распыляются на воздухе, взрываются при хранении и нагревании ($O_2N - O - NO_2$)



- Солеобразная ионная структура

$NO_2^+NO_3^-$ нитрат нитроила

N_2O_5 - ангидрид азотной кислоты

Свойства N_2O_5

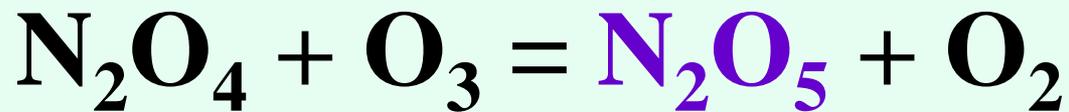


N_2O_5 - сильный окислитель

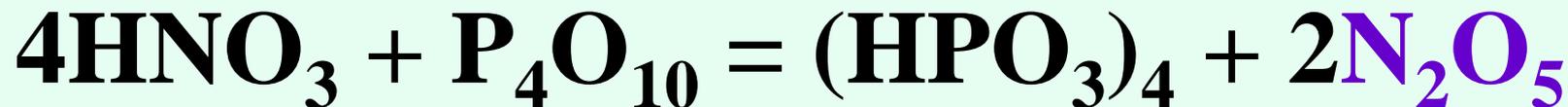


Получают:

в промышленности

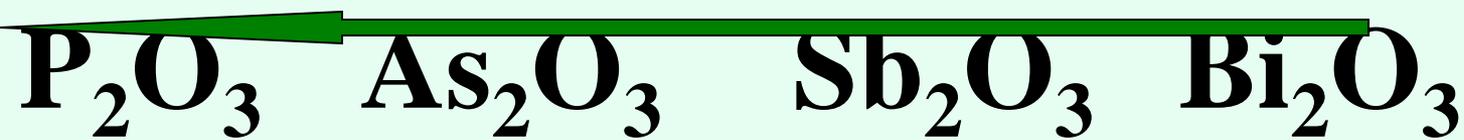


В лаборатории



Оксиды P, As, Sb, Bi

увеличение вос-ной активности



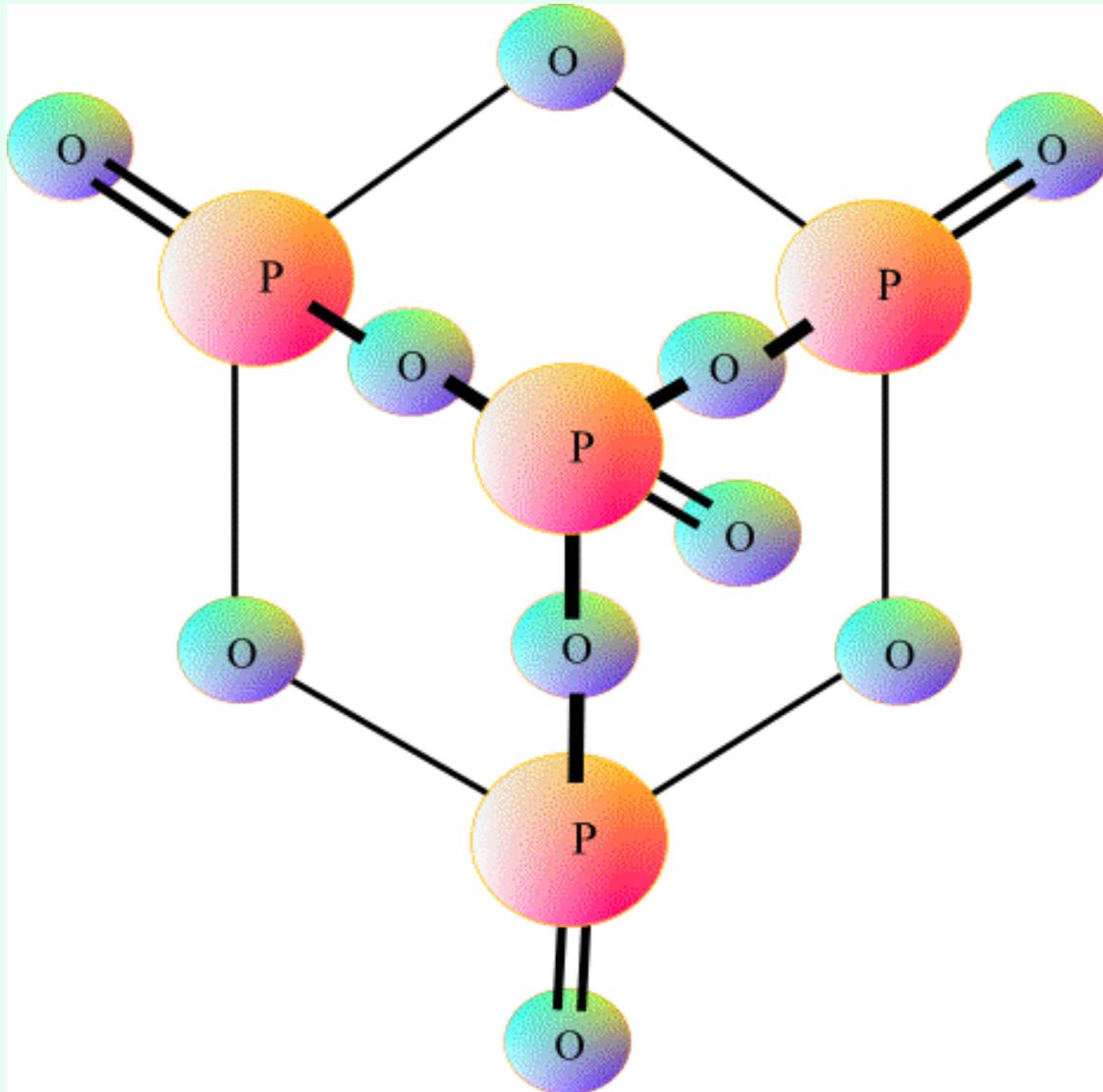
~~кислотные св-ва увеличиваются~~

окислительная активность увеличивается

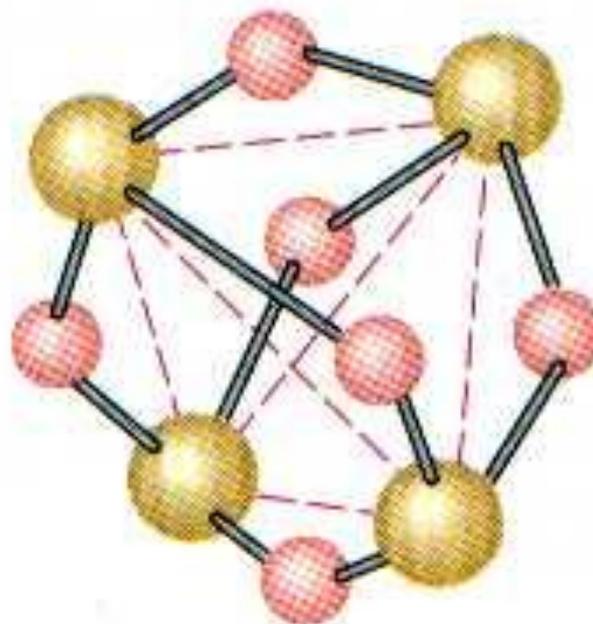
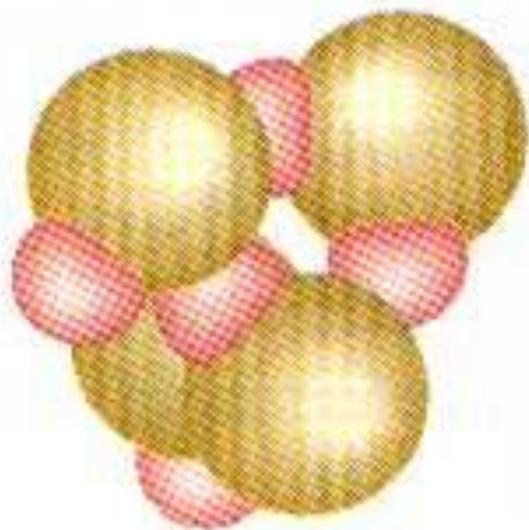
Реальные формулы оксидов $\text{Э}_4\text{O}_6$ и $\text{Э}_4\text{O}_{10}$

(кроме Bi)

Структура P_4O_{10}



Структура P_4O_6



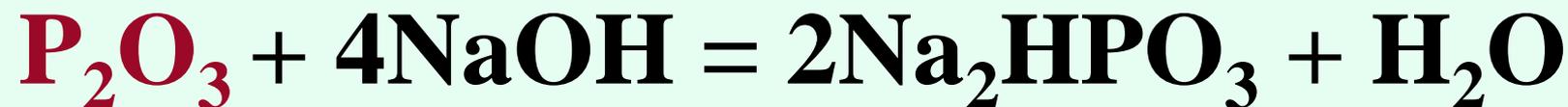
P_4O_6

Свойства P_2O_3 и P_2O_5

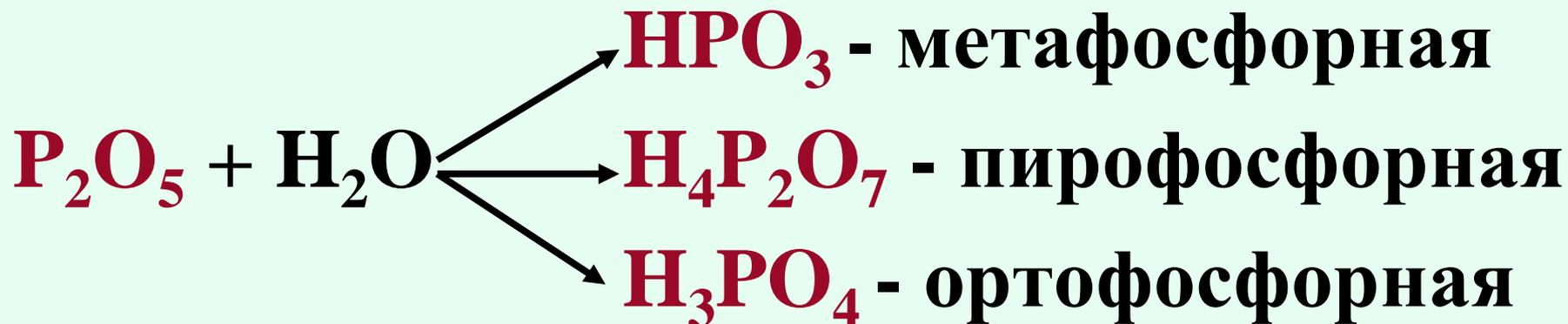
простые соединения



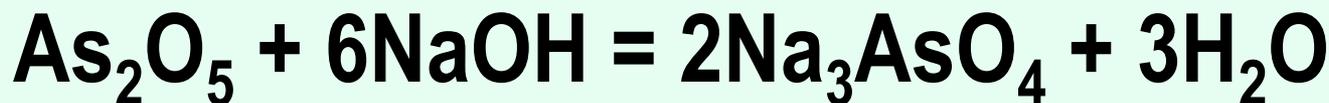
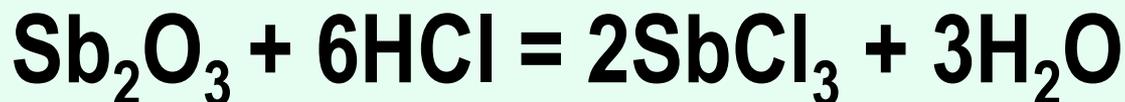
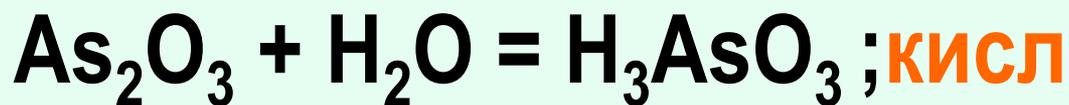
P - в sp^3 -гибридизации



P_2O_5 - дегидратирующий реагент



Свойства As_2O_3 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3



$\text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ - плохо растворим

Bi_2O_5 - неустойчив

Оксиды P, As, Sb, Bi

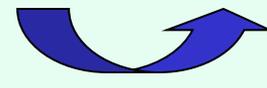
увеличение вос-ной активности



кислот.



амфотерные



основной

кислотные св-ва увеличиваются



окислительная активность увеличивается

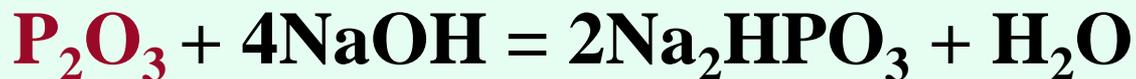


Реальные формулы оксидов $\text{Э}_4\text{O}_6$ и $\text{Э}_4\text{O}_{10}$

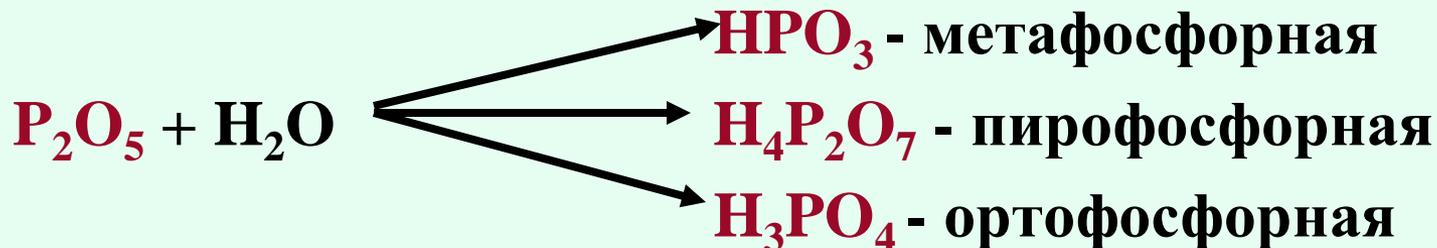
(кроме Bi)

Свойства P_2O_3 и P_2O_5 простые соединения

P- в sp^3 -гибридизации

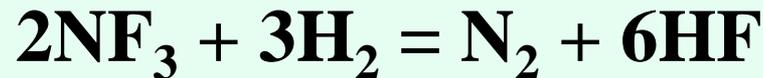


P_2O_5 - дегидратирующий реагент



Галогениды (галиды)

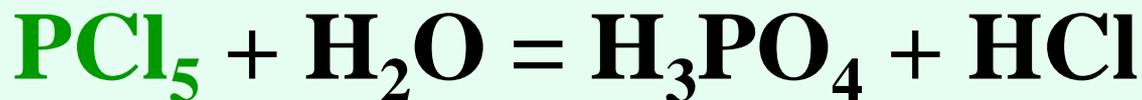
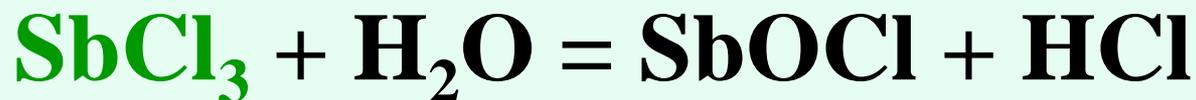
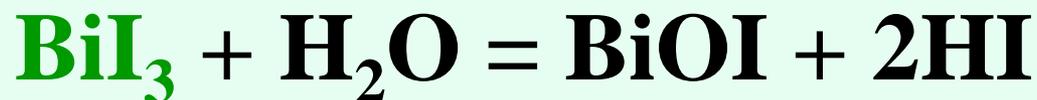
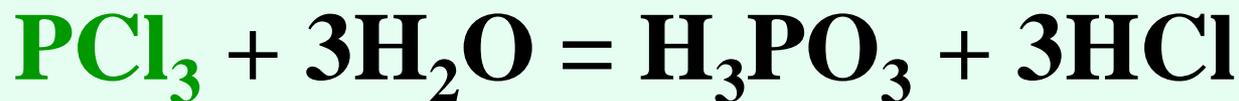
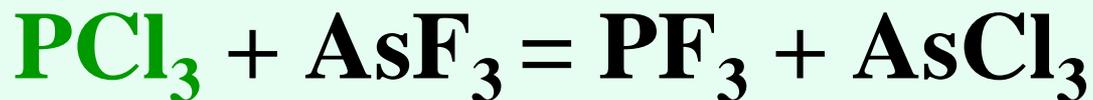
:NF₃ - б/ц газ, не реаг. с кислотами и щелочами – инертная е-пара!



**:ЭГ₃ (Э = P, As, Sb, Bi) донорные св-ва,
L - основания**

РГ₃ и AsГ₃ - молекулярные соедин-я с низкими t_{пл} и высок. летучестью

BiГ₃ - ионные соединения



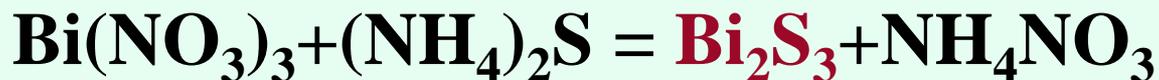
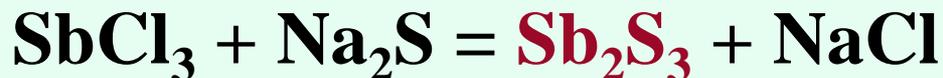
Существуют пентагалиды:

AsF_5	AsCl_5	-	-
SbF_5	SbCl_5	-	-
BiF_5	-	-	-

Сульфиды

- Термодинамически устойчивые,
простые соединения

- As_2S_3 , As_2S_5 , (кроме Bi_2S_5)
- $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{S} = \text{As}_2\text{S}_5 + 8\text{H}_2\text{O}$



H_3AsS_4 - сульфомышьяковая к-та

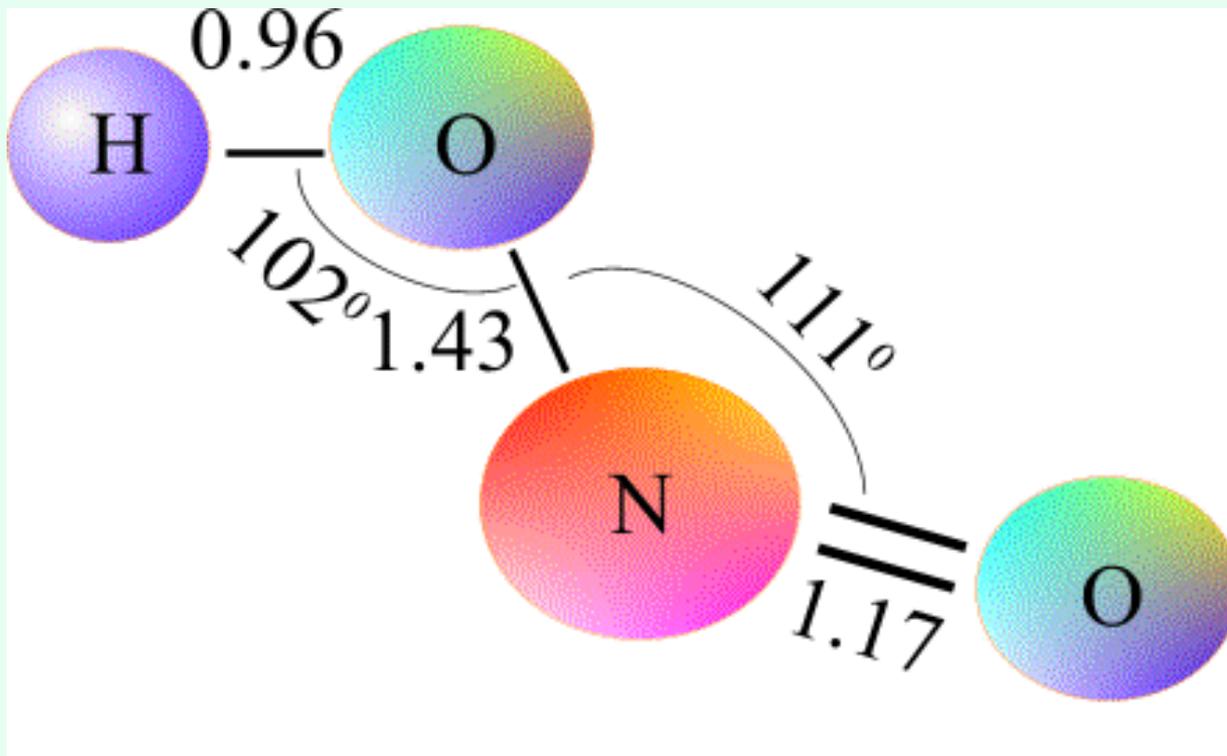
Оксо-кислоты и их соли

- $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ -диоксодинитрат (I) водорода
 - двухосновная слабая к-та, сложное соедин.
 - $K_{\text{д}}^1 = 6 \cdot 10^{-8}$, $K_{\text{д}}^2 = 6 \cdot 10^{-12}$
 - б/ц неуст. кристаллы
 - $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{AgCl}$
- $$\text{NH}_2\text{OH}_{(\text{к})} + \text{HNO}_{2(\text{г})} = \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_{2(\text{к})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$$

HNO_2 - азотистая к-та

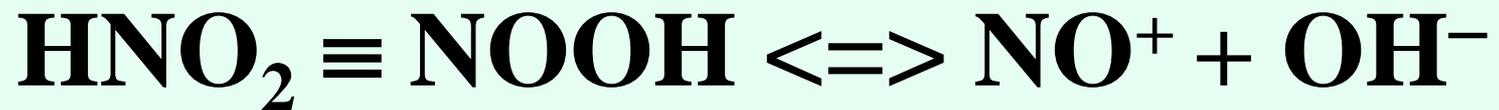
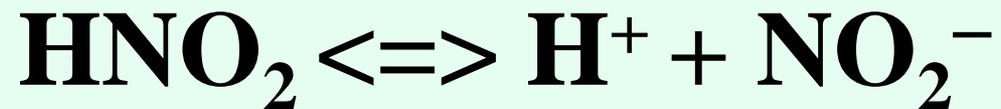
простое соединение

- неустойчивая
- существует только в растворе



HNO_2 - слабая кислота

$$K_{\text{д}} = 5 \cdot 10^{-4}$$



НИТРОЗИЛ

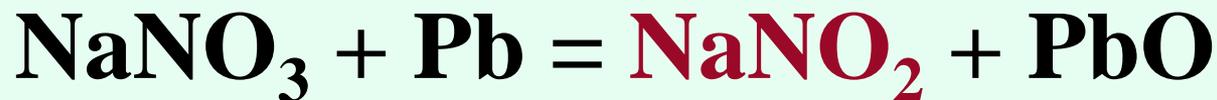


Соли- нитриты более устойчивы

Получение HNO_2 :



Получение нитритов:



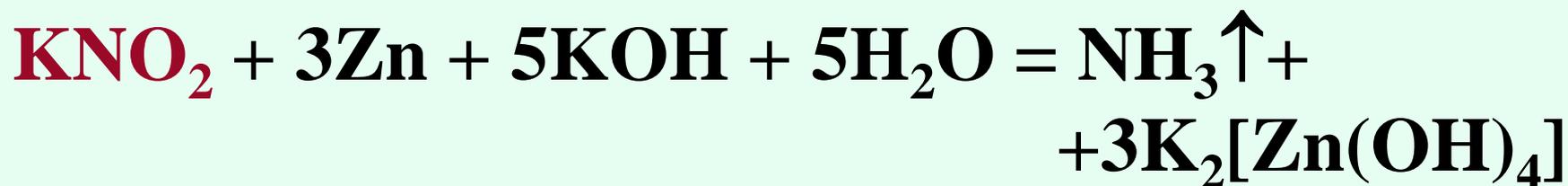
Свойства HNO_2 и нитритов



ОК-ЛЬ



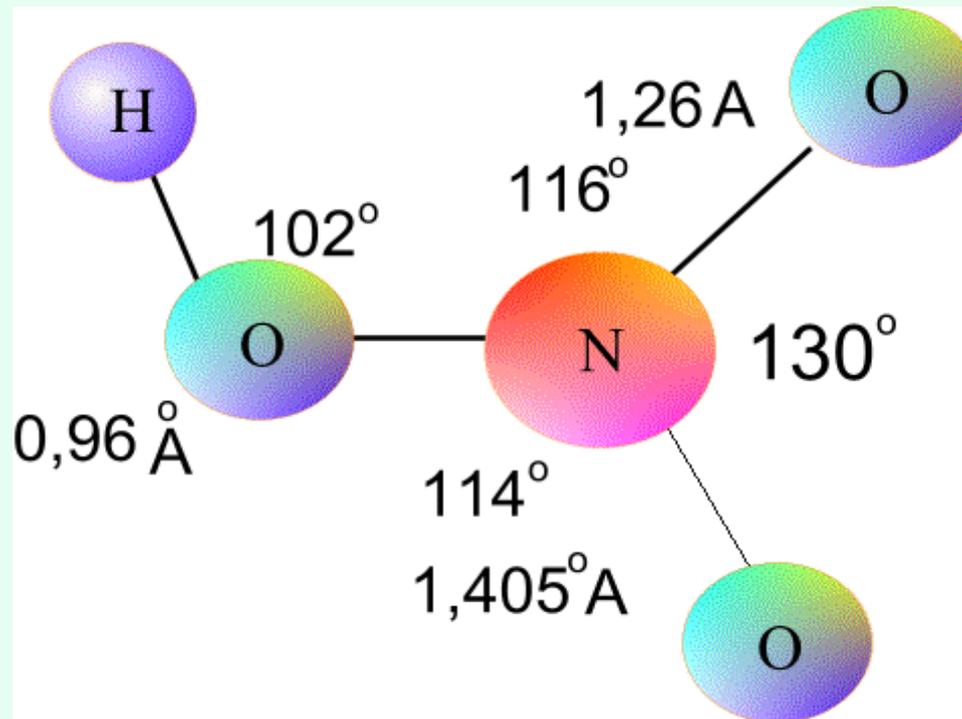
ВОС-ЛЬ



Азотная кислота – HNO_3

- б/ц, дымящая на возд. жидкость (т.к. = 83°C)
- Кристаллы при $t^\circ < -41^\circ\text{C}$ ($\text{HNO}_3 \equiv \text{NO}_2^+\text{OH}^-$)
- $\text{NO}_2\text{OH} + \text{HClO}_4 = \text{NO}_2\text{ClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

основание

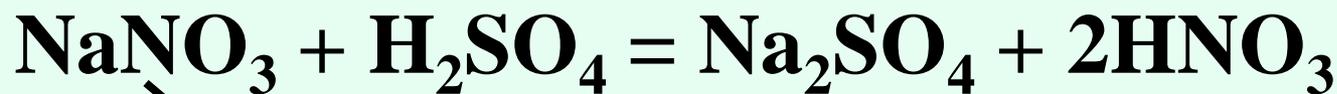


Азотная кислота - HNO_3

• Получение :



60-65%



↓
чилийская селитра

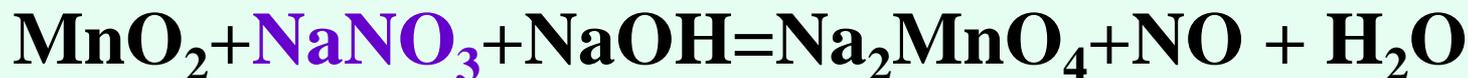
Свойства HNO_3 и ее солей

- HNO_3 - сильная к-та ($K_d = 23$),
сильный окислитель



- Соли нитраты -б/ц крист. в-ва растворимые в воде
- Ок-ная активность нитратов в водных р-рах невелика, но ув-ся в расплавах при нагревании

сплавление:



• При нагревании нитраты разлагаются:

1) нитраты щел. металлов:



2) нитраты мет-в, стоящие в эл/х ряду левее
Cu:



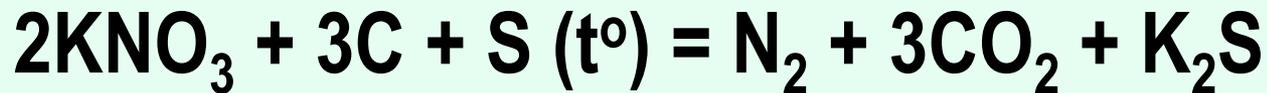
3) нитраты мет-в, стоящие в эл/х ряду правее
Cu:



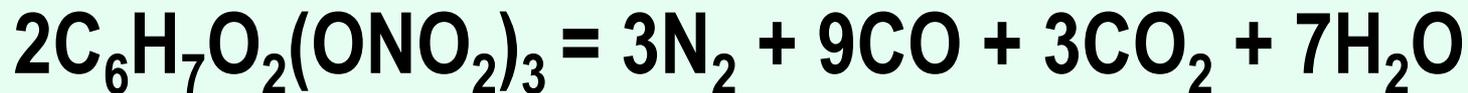
4) $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Порох

- Черный (дымный порох)



- Бездымный порох – нитрат целлюлозы:



Кислоты и соли фосфора

Известно **15** кислот фосфора

5 кислот имеют наибольшее значение

Две группы кислот:

1) со связью Р-Н **сложные соединения:**

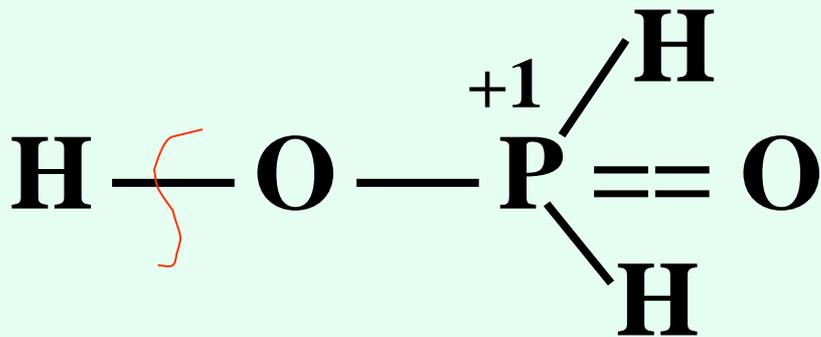


2) без связи Р-Н **простые:**



Фосфорноватистая кислота - H_3PO_2

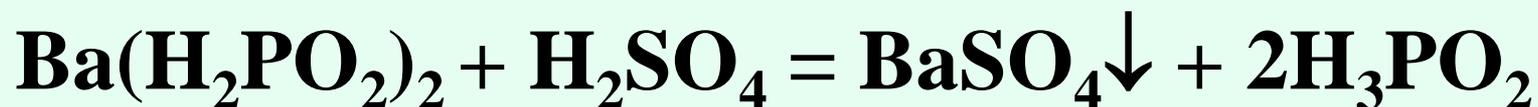
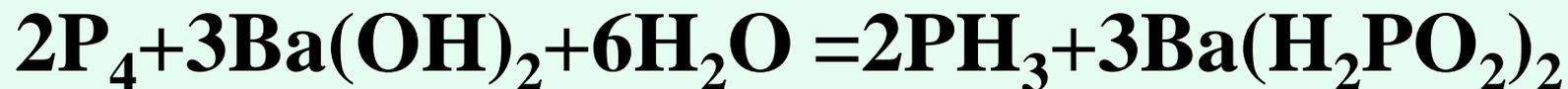
- H_3PO_2 или HPO_2H_2
- **одноосновная кислота средней силы**



гипофосфит-ион

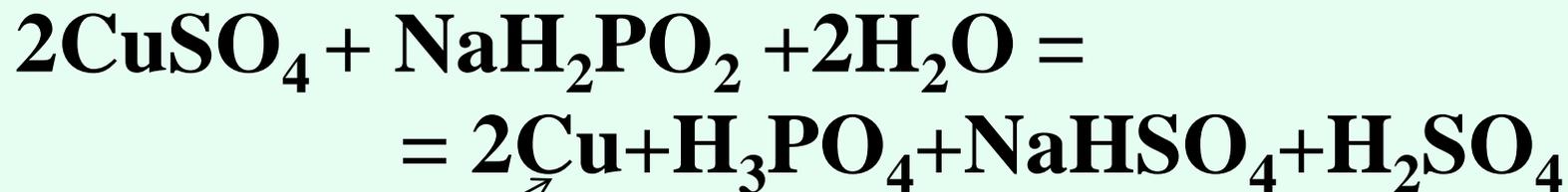


- **Получение H_3PO_2 :** диспропорциониров.



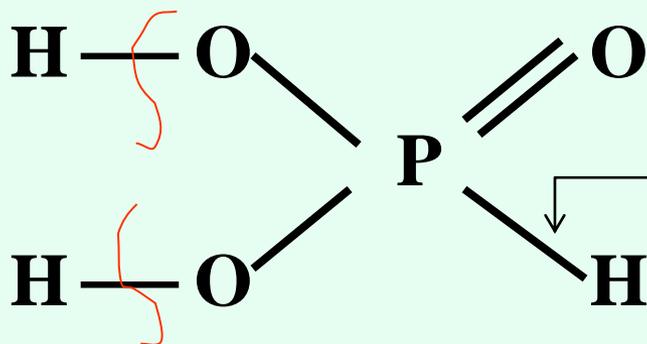
Свойства:

H_3PO_2 - **сильный восстановитель**



Фосфористая кислота -H₃PO₃

- H₃PO₃ или H₂PO₃H – сложное соединение
- двухосновная кислота



- **Соли:**

- гидрофосфиты - NaH_2PO_3

- фосфиты - Na_2HPO_3

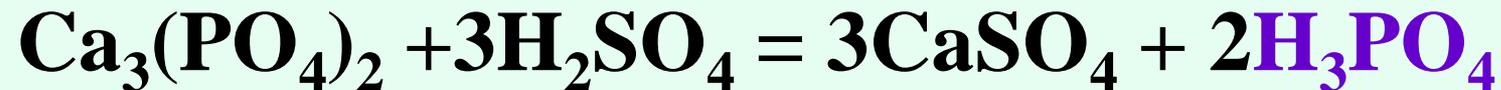
H_3PO_3 и ее соли сильные восстановители



Фосфорные кислоты (простые)



Получение H_3PO_4



85% р-р

Свойства H_3PO_4

- Безводная H_3PO_4 - твердое вещество
- т.пл. = $+42^\circ\text{C}$
- Очень устойчива к нагреванию
($\Delta G_f^\circ = -1120 \text{ кДж/моль}$)

В водном растворе:



Три типа солей фосфорной кислоты

- Фосфаты - K_3PO_4
- Гидрофосфаты - K_2HPO_4
- Дигидрофосфаты - KH_2PO_4
- Растворимы в воде, устойчивы

Гидроксиды и соли As, Sb, Bi в степени окисления +3

простые соединения

Гидроксиды (кислоты)	Соли
$\text{HAsO}_2, \text{H}_3\text{AsO}_3$	$\text{KAsO}_2, \text{K}_3\text{AsO}_3,$
Слабые к-ты	$\text{K}[\text{As}(\text{OH})_4], \text{K}_3[\text{As}(\text{OH})_6]$
$\text{Sb}(\text{OH})_3$	$\text{SbCl}_3, \text{KSbO}_2, \text{K}_3\text{SbO}_3,$
амфолит	$\text{K}_3[\text{Sb}(\text{OH})_6]$
$\text{Bi}(\text{OH})_3$	$\text{BiCl}_3, \text{Bi}(\text{NO}_3)_3, \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$
основание	

Свойства

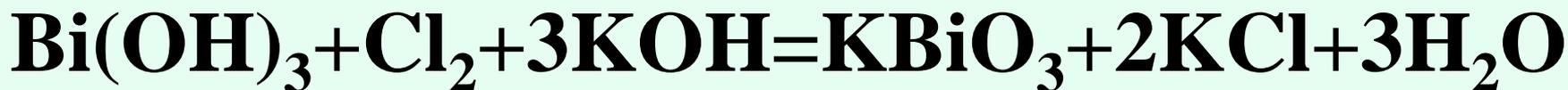


восст-ые св-ва ум-ся



метамышьяковистая

ортомышьяковая



Гидроксиды и соли As, Sb, Bi в степени окисления +5

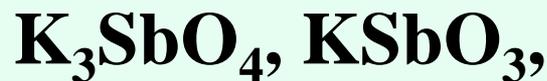
простые соединения

Кислоты

Соли



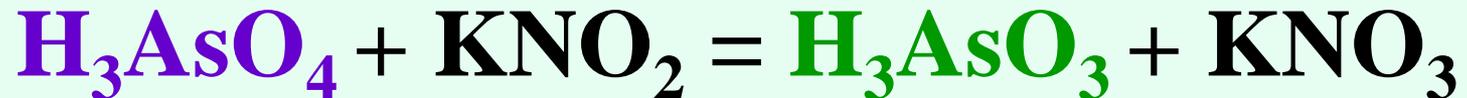
--



Свойства

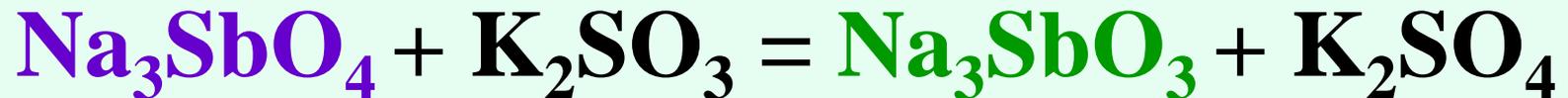


окисл-ая активность ув-ся



ортомышьяковая

ортомышьяковистая



ортосурьмяная

ортосурьмянистая



Висмутат

оксохлорид Bi

Применение азота и его соединений

- N_2 - в синтезе NH_3 , в создании инертных атмосфер, азотирование металлов и сталей
- NH_3 - хладоагент, неводный растворитель, в азотных удобрениях, в производстве HNO_3 .
- HNO_3 - в производстве удобрений, хим. продуктов, взрывчатых в-в, в травлении металлов.

Азотные удобрения

- 1) Аммиачные: NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 20% р-р NH_3
- 2) Нитратные: NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
- 3) Аммиачно-нитратные: NH_4NO_3
- 4) Амидные: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - карбамид (мочевина)
- 5) Смешанные:
 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - аммофос
 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NaNO}_3 + \text{KCl}$ - нитрофоска

Применение фосфора и его соединений

- Красный фосфор - производство спичек, в металлургии (для придания сплавам текучести), в хим. производстве, для приготовления дымовых и зажигательных составов
- P_2O_5 – осушитель; (показатель ценности удобрений)
- H_3PO_4 – производство удобрений

- **Соли фосфорных к-т - в удобрениях**
- **$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ - суперфосфат**
- **$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - преципитат**
- **$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -аммофос**
- **$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - фосфористая мука**