

ПНИКТОГЕНЫ

**p-элементы V группы;
VA группа; 15 группа**

Азот	N	$\text{(+7)} \left(\begin{array}{c} \text{)} \\ \text{)} \\ \text{)} \end{array} \right)$ 2 5		
Фосфор	P	$\text{(+15)} \left(\begin{array}{c} \text{)} \\ \text{)} \\ \text{)} \\ \text{)} \end{array} \right)$ 2 8 5		
Мышьяк	As	$\text{(+33)} \left(\begin{array}{c} \text{)} \\ \text{)} \\ \text{)} \\ \text{)} \\ \text{)} \end{array} \right)$ 2 8 18 5		
Сурьма	Sb	$\text{(+51)} \left(\begin{array}{c} \text{)} \\ \text{)} \\ \text{)} \\ \text{)} \\ \text{)} \\ \text{)} \end{array} \right)$ 2 8 18 18 5		
Висмут	Bi	$\text{(+83)} \left(\begin{array}{c} \text{)} \\ \text{)} \\ \text{)} \\ \text{)} \\ \text{)} \\ \text{)} \\ \text{)} \end{array} \right)$ 2 8 18 32 18 5		

↓ Радиус атома
↑ Электроотрицательность
↑ Окислительные свойства

увеличение

Московий
+115 Mc

- К элементам V группы, главной подгруппы относятся азот **N**, фосфор **P**, мышьяк **As**, сурьма **Sb**, висмут **Bi**

Общее название - пниктогены
(греческий корень "пникт" - "удушливый", "плохо пахнущий"),
Так охарактеризованы запахи водородных соединений этих элементов

N, P - типичные неметаллы
As, Sb - проявляют неметаллические и металлические свойства
Bi - типичный металл



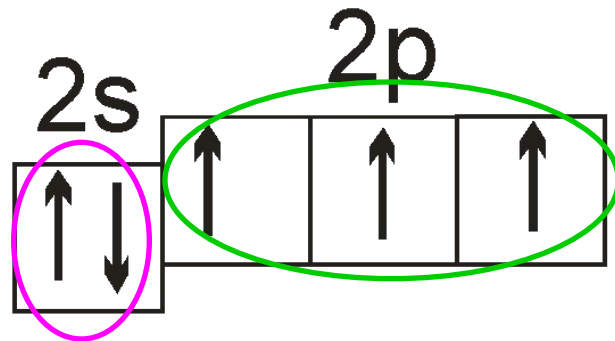
1 2 13 14 **15** 16 17 18

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							

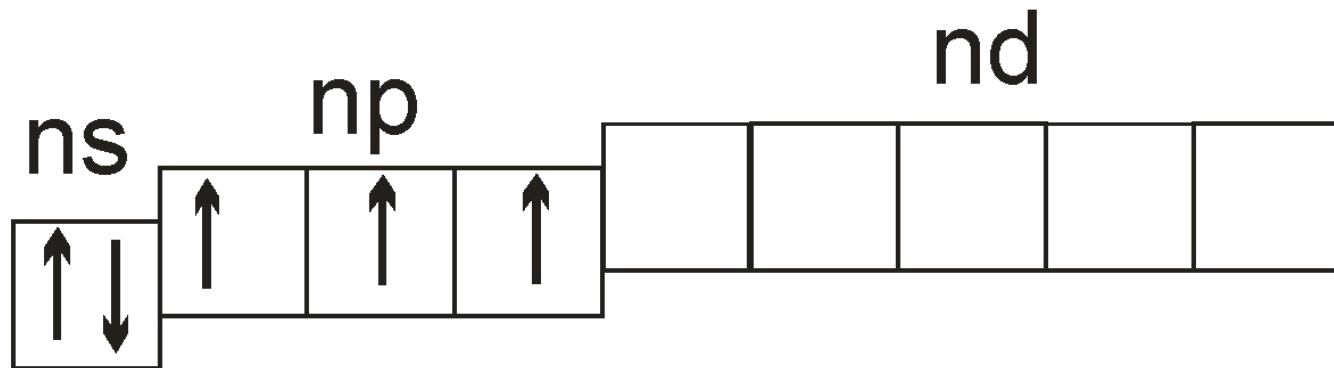
Простые вещества

Вещество	Агрегатное состояние	Цвет	Свойства	t пл	t кип
N_2	Газ	Бесцветный	Неметалл	-210	-196
P	Твердый	Желтый Красный Чёрный	Неметалл	44,1	280
As	Кристаллы	Серый	Неметаллические и металлические свойства	613	
Sb	Кристаллы	Серый	Неметаллические и металлические свойства	630,7	1750
Bi	Кристаллы	Серый	Металл	271,3	1560

N, P, As, Sb, Bi электронная конфигурация



$N \Rightarrow \text{II, III, IV};$
 $\pm 3; +4; +5$
 $N^* \Rightarrow ?$



$\text{Э} \Rightarrow \text{III}; \pm 3$

$\text{Э}^* \Rightarrow \text{V}; +5$

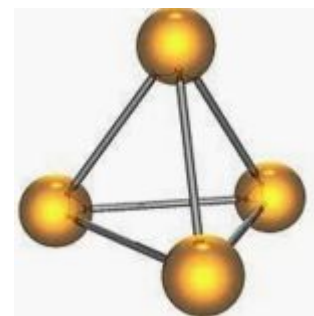
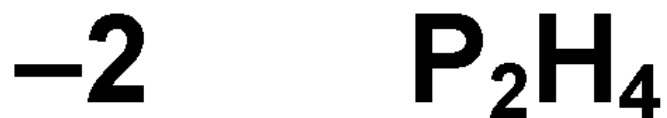
Азот: примеры соединений

Устойчивые ст. ок.: -3; 0; +5

-3	$\text{NH}_3, \text{NH}_4\text{X}, \text{KNH}_2, \text{Mg}_3\text{N}_2$
-2	$\text{N}_2\text{H}_4, \text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$
-1	$\text{NH}_2\text{OH}, \text{NH}_2\text{Cl}, (\text{HN}_3)$
0	$\text{N}_2, (\text{HN}_3)$
+1	$\text{N}_2\text{O}, (\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)$
+2	$\text{NO}, (\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3)$
+3	$\text{NOCl}, \text{NCl}_3; \text{N}_2\text{O}_3, \text{HNO}_2$
+4	$\text{NO}_2, \text{N}_2\text{O}_4$
+5	$\text{N}_2\text{O}_5, \text{HNO}_3; \text{Me}(\text{NO}_3)_n, \text{NH}_4\text{NO}_3$

Фосфор: примеры соединений

Устойчивая ст. ок.: +5



As, Sb, Bi: примеры соединений

Устойчивые ст. ок.: +3 As, Bi; +5 Sb

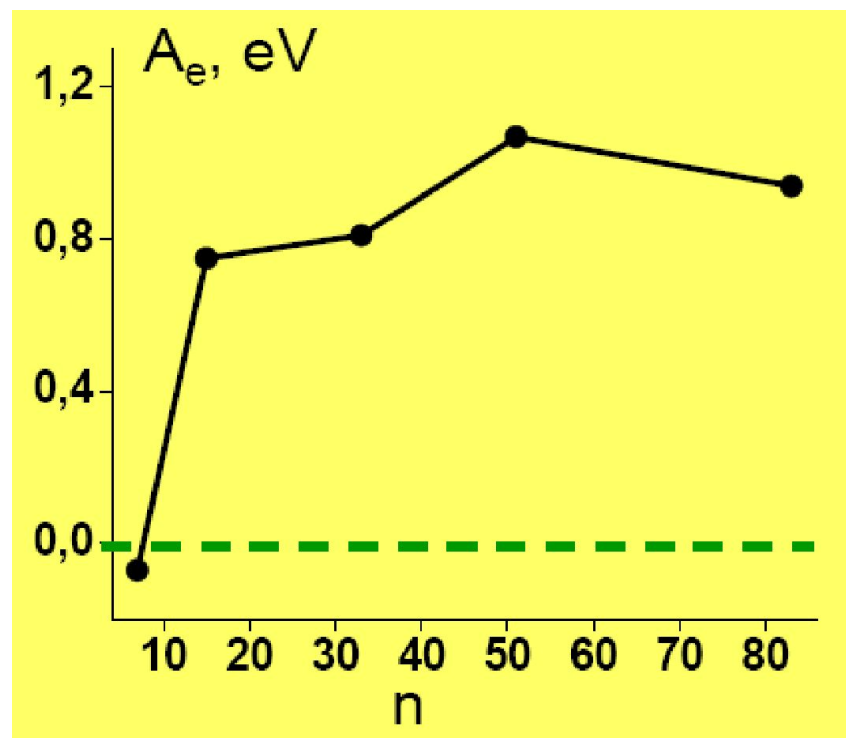
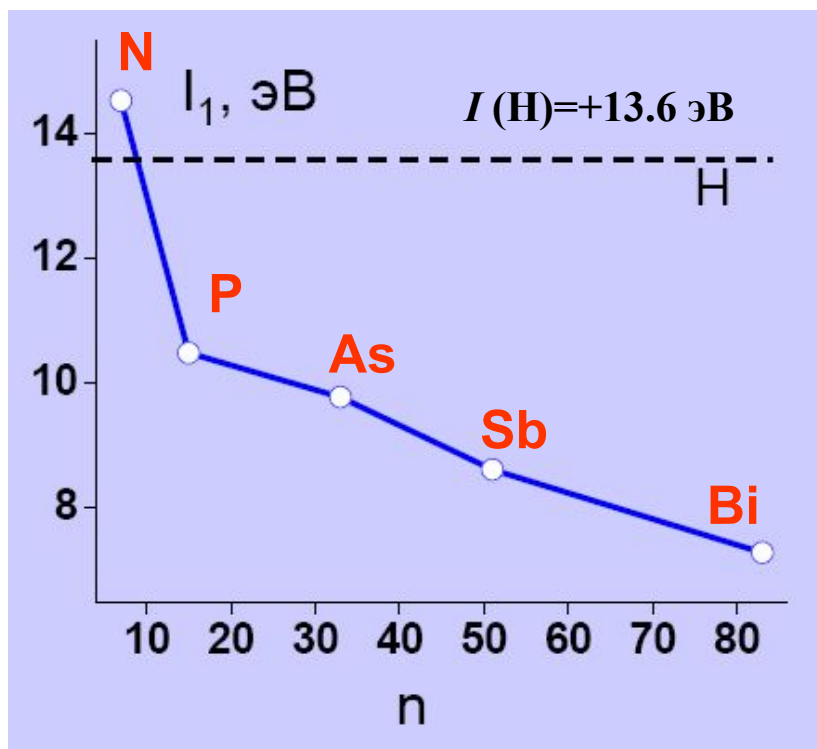


Э/≠Bi !!!

Изменение физических характеристик атомов

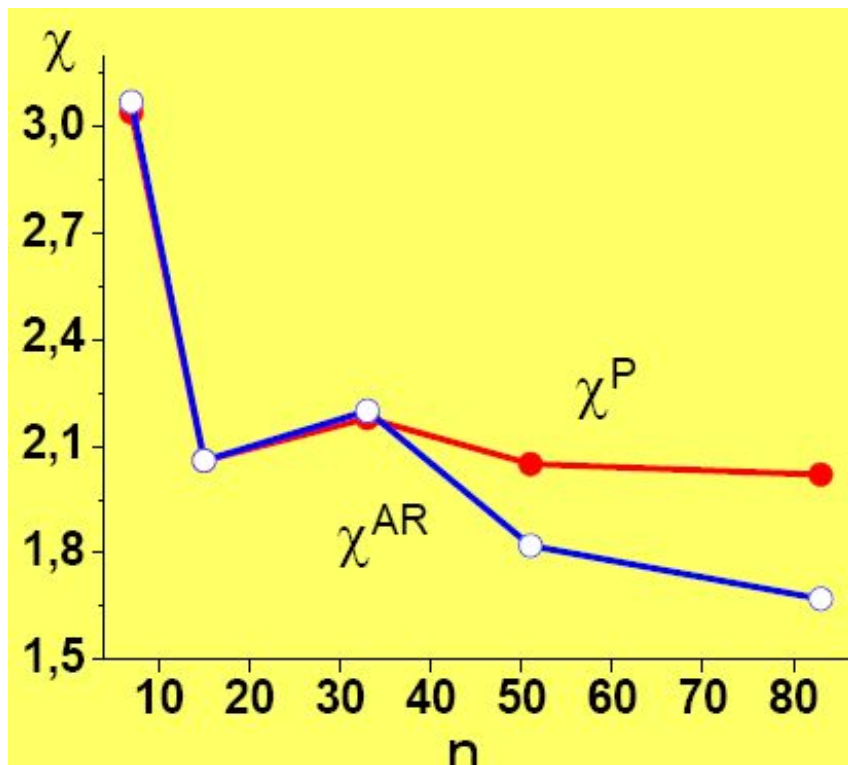
	N	P	As	Sb	Bi
Радиус (пм)	75	110	122	143	152
I_1 (эВ)	14.53	10.49	9.78	8.62	7.29
I_2 (эВ)	29.60	19.72	18.63	16.54	16.69
I_5 (эВ)	97.89	65.02	62.63	56.00	56.00
A_e (эВ)	-0.07	0.75	0.81	1.07	0.94
χ^P	3.04	2.06	2.18	2.05	2.02
χ^{AR}	3.07	2.06	2.20	1.82	1.67

Изменение физических характеристик атомов



Изменение физических характеристик атомов

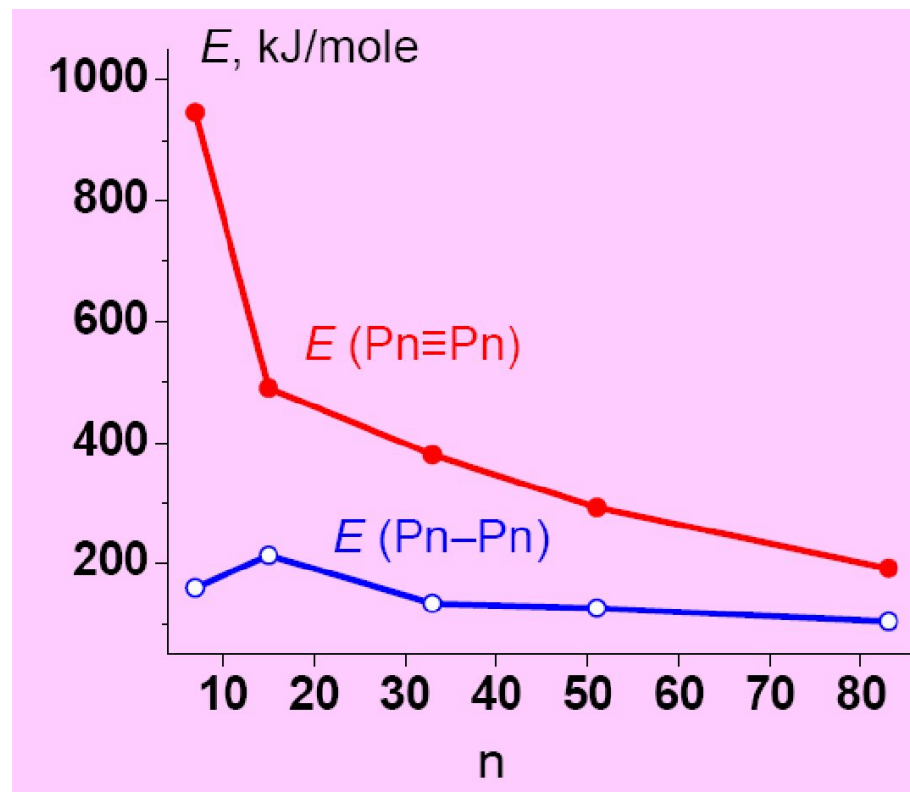
Электроотрицательность



- 1) Характерна катенация: P, As, Sb;
- 2) Устойчивые кратные связи: N_2 .



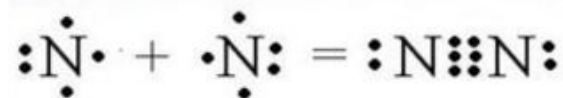
Энергия одинарной и тройной связи



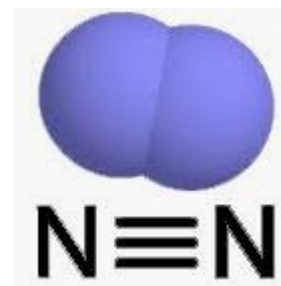
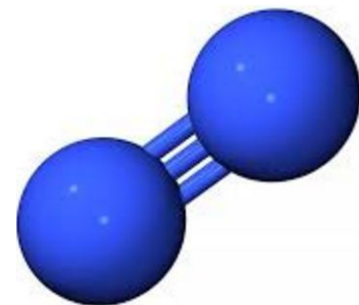
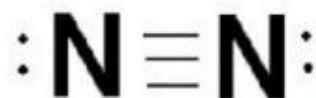
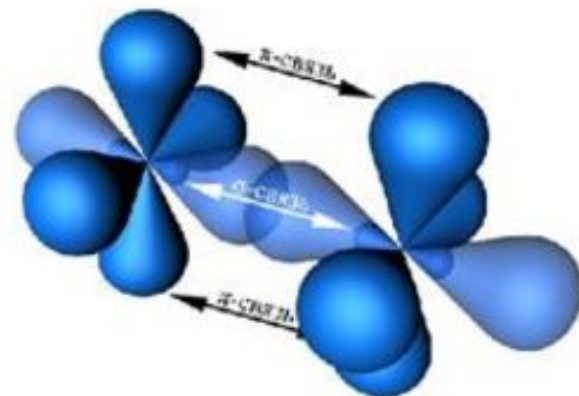
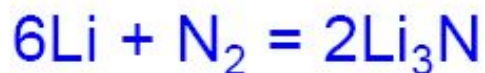
Простые вещества пниктогенов

	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	P ₄ белый P _n красный P _∞ черный Гитторфа	As _n серый (крист) As ₄ желтый (аморф)	Sb _n серая (крист) Sb ₄ желтая (аморф)	серебристо- белый металл Bi
ΔG _{св} кДж/моль	N–N 160 N=N 432 N≡N 946	P–P 214	As–As 134	Sb–Sb 126	Bi–Bi 104
		P≡P 490	As≡As 380	Sb≡Sb 293	Bi≡Bi 192

Азот, N₂



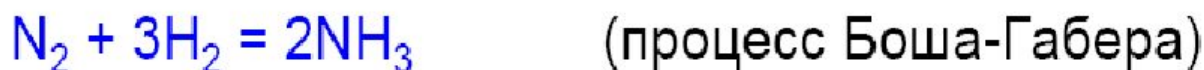
1. Молекулярное строение в паре, жидкости и твердой фазе
2. Симметричное распределение электронной плотности
3. $E_{\text{дисс}} = 946$ кДж/моль
4. $\mu = 0$
5. Низкая реакционная способность
6. При н.у. реагирует только с Li:



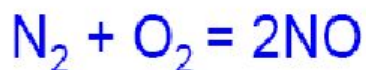
1. С металлами при нагревании



2. С H_2 на катализаторе



3. С O_2 в электрическом разряде



4. С комплексами переходных металлов *Дополнительно: фиксация N_2*



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

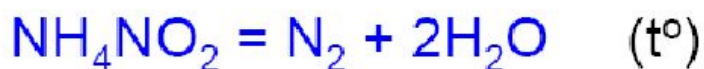
2. Промышленное получение азота:

фракционирование воздуха

или

разделение воздуха на мембранах

3. Получение азота в лаборатории:



4. Основное применение:

- создание инертной атмосферы
- синтез аммиака
- охлаждение

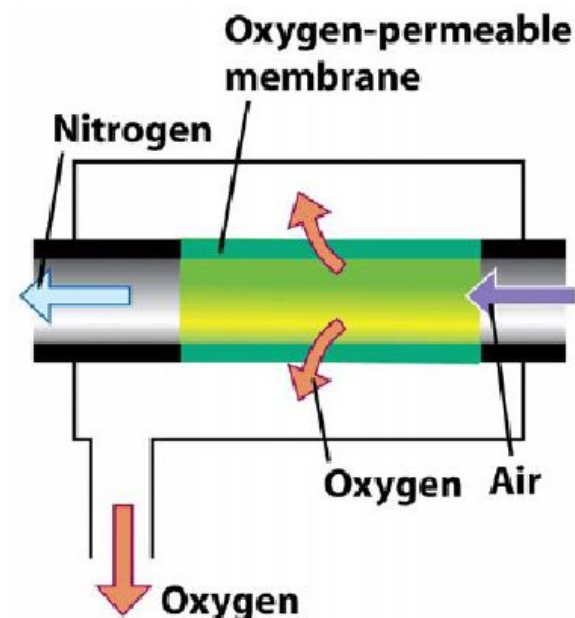
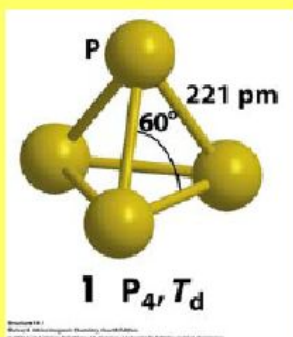


Figure 14-3
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by O. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. R.ourke, M. T. Weiler, and F. A. Armstrong



Фосфор: P_4 , P_n , P_∞

Белый фосфор



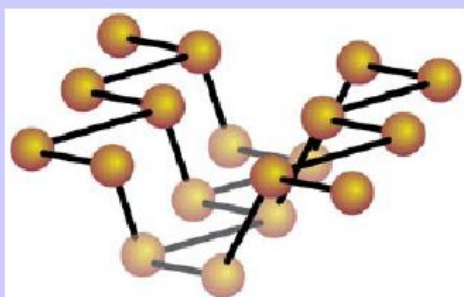
Фосфор Гитторфа
(фиолетовый)

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

$d(P-P) =$
219-223 пм

Красный фосфор
неупорядоченный вариант
фосфора Гитторфа

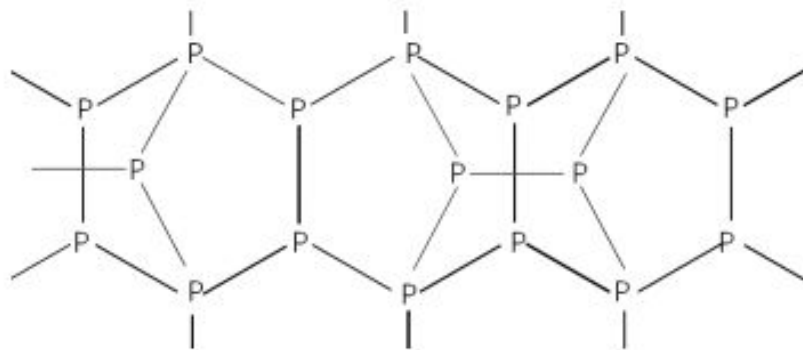
Черный фосфор



Фосфор
высокого давления
(кубический)

Фосфор: P_4 , P_n , P_∞

Белый (1), красный (2) и черный (3) фосфор и их кристаллические структуры.



P₄

Белый фосфор

Белое воскообразное
вещество

$d=1.83 \text{ г/см}^3$

очень мягкий

Летуч, люминофор,
самовозгорается
при 25°C

Растворим в CS₂,
PCl₃, C₆H₆, ТГФ, SO₂

Реагирует с OH⁻,
легко окисляется

Очень токсичен

Существует в
виде P₄

P_n

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

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

Хим. свойства фосфора

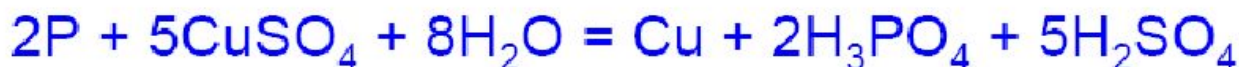
1. P_4 – термодинамически стандартное состояние по определению



2. Белый фосфор очень реакционноспособен



3. Красный фосфор окисляется в разных условиях



Основные минералы фосфора:

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

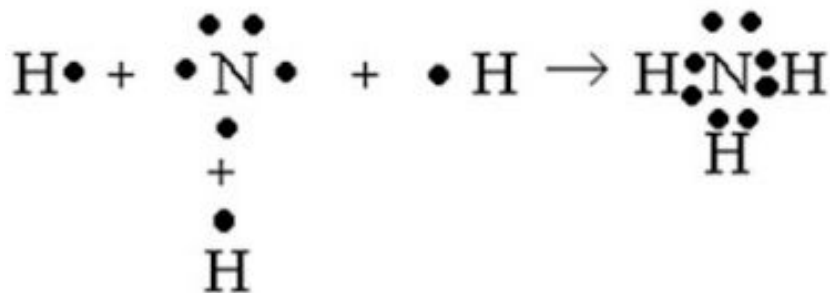


Важнейшие статьи применения:

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

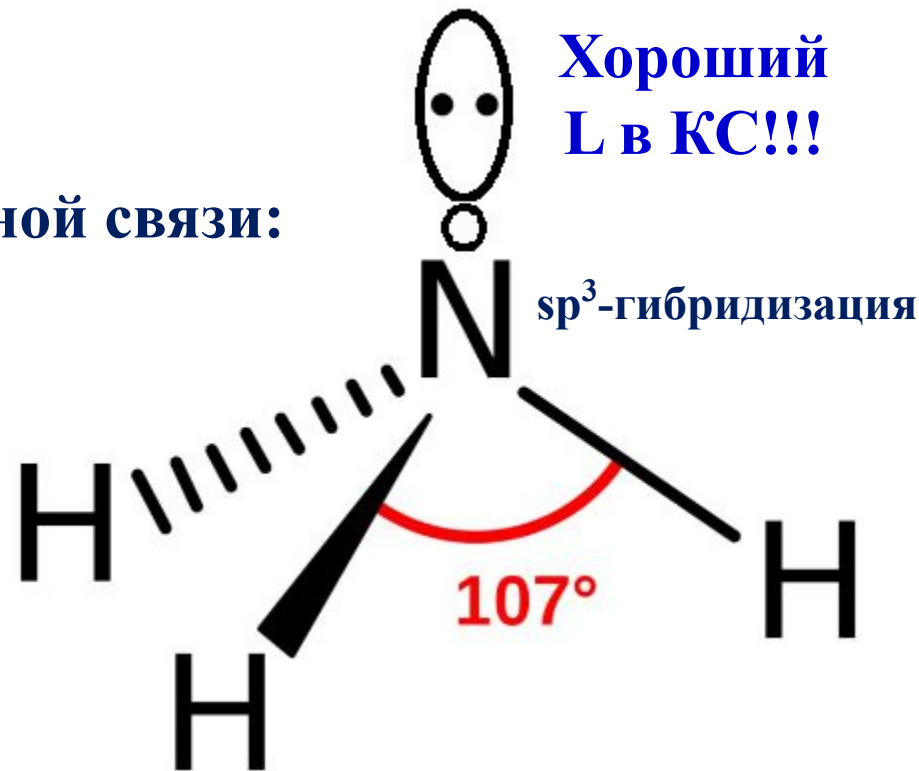
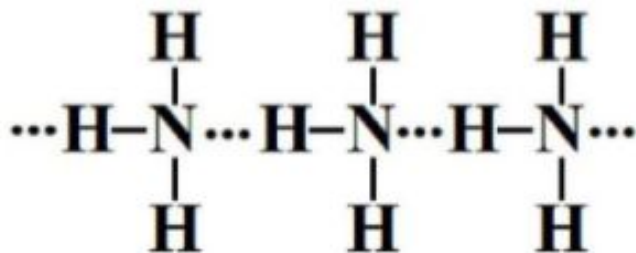
АММИАК ЭН₃

Схема образования ковал. полярной связи:



Водородная связь

- Возникает в молекулах или между молекулами, в состав которых входит *атом водорода* и наиболее *электроотрицательный атом* (F, O, N).
- *Пример:* NH₃, H₂O, HF



ММВ: схема образования Н-связи



Соединения Э с водородом

NH_3 – аммиак

N_2H_4 – гидразин

N_3H (HN_3) – азидоводород; $\text{H}-\overset{+1}{\text{N}}\leftarrow\overset{-1}{\text{N}}\equiv\overset{0}{\text{N}}\overset{0}{\text{N}}:$

NH_2OH – гидроксилламин

PH_3 – фосфин

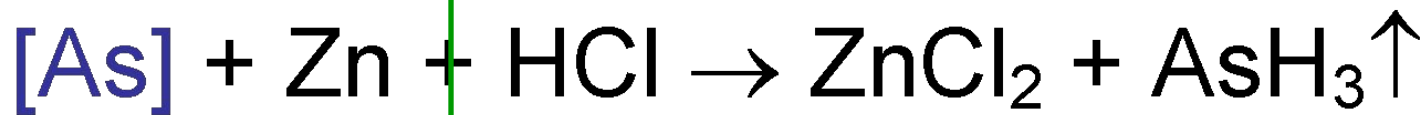
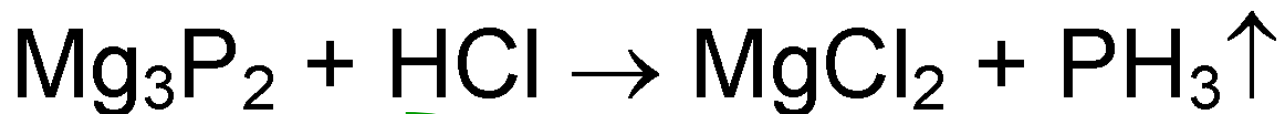
AsH_3 – арсин

SbH_3 – стибин

Восстановительная способность ЭН₃:

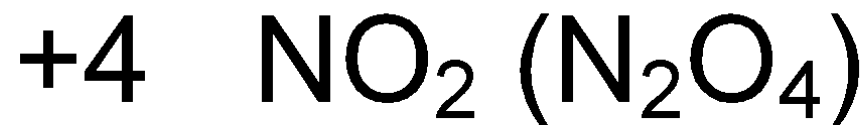


Получение гидридов:

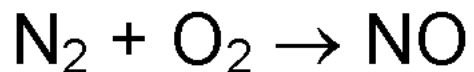


(As₂O₃, AsCl₃, Na₃AsO₃, ...) **Реакция Марша**

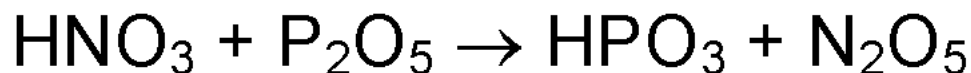
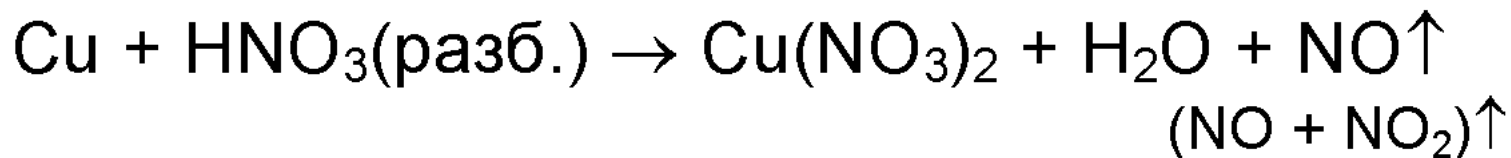
Оксиды азота



Получение оксидов азота



$t=2000^\circ\text{C}$ или эл. разряд



Гидроксиды азота \Rightarrow кислоты

$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ – азотноватистая

$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$ – азотноватая

HNO_2 – азотистая \longrightarrow нитриты

HNO_3 – азотная \longrightarrow нитраты

HNO_4 – пероксоазотная
(HOONO_2) тв. соли не известны

Кислородные кислоты азота



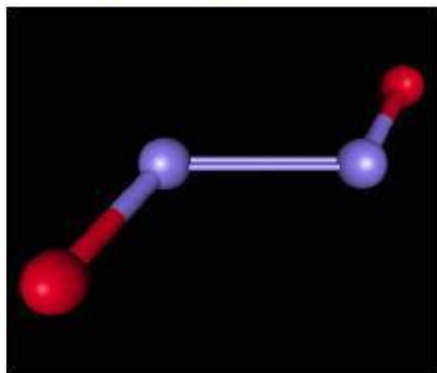
азотноватистая



Бесцветное твердое
вещество

$$\text{pK}_{\text{a}1} = 8.1$$

$$\text{pK}_{\text{a}2} = 11$$

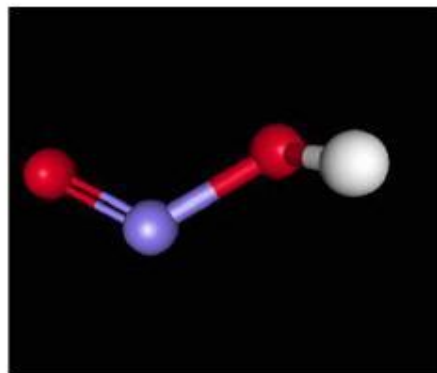


азотистая



существует только
в растворе

$$\text{pK}_{\text{a}} = 3.37$$

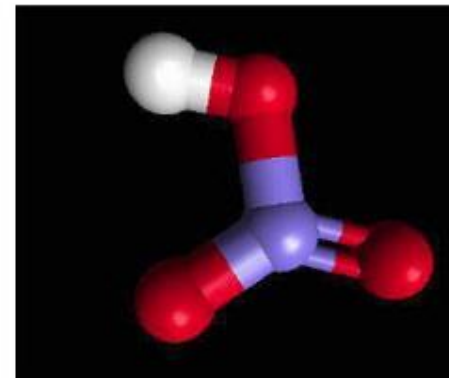


азотная



бесцветная жидкость

$$\text{pK}_{\text{a}} = -1.64$$



Увеличение силы кислот

Особые св-ва азотной кислоты

1) **Автопротолиз** в б/в состоянии
(т.е. самоионизация):



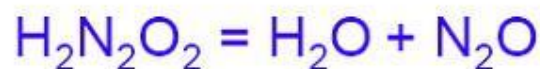
2) **Нитрующая смесь** – *смесь конц. к-т*:



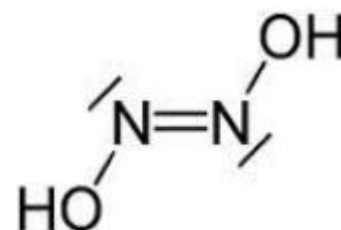
NO_2^+ – катион **нитроила**, N(+5);
окислитель и нитрующий агент

Кислородные кислоты азота

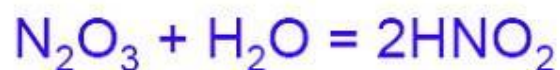
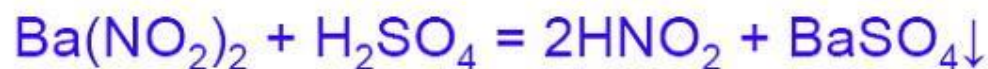
1. Свойства $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$



неустойчива

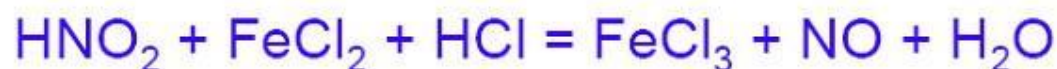
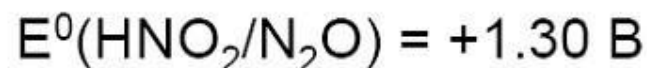
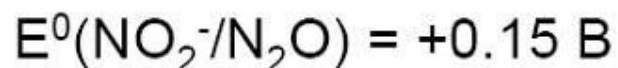


2. Получение HNO_2



медленно

3. Red/ox свойства HNO_2



Азотная кислота

1. Безводная HNO_3 медленно разлагается при н.у.



Образует азеотроп (68%) с водой (т.кип.=120.8°C)
устойчивый при н.у.

2. HNO_3 реагирует почти со всеми металлами

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



3. Безводная HNO_3 реагирует с неметаллами

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



4. Концентрированная HNO_3 пассивирует некоторые металлы

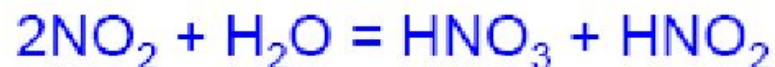
(Al , Cr , Fe , ...)

Азотная кислота

5. Получение HNO_3



р, t° , кат.



6. Нитраты

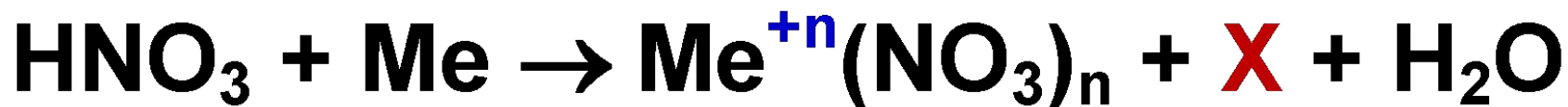
растворимы в воде, разлагаются при нагревании



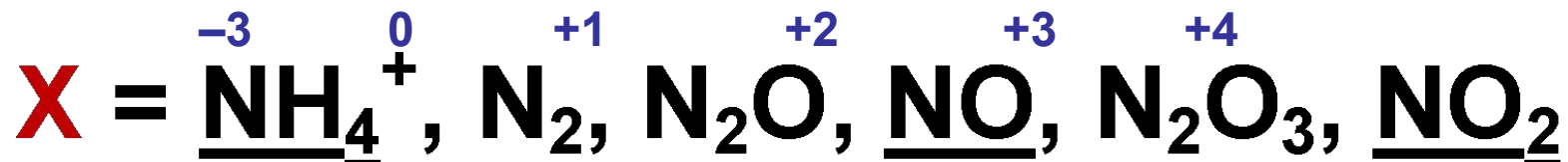
окислители в кислой среде и в расплаве



Реакции HNO_3 с простыми веществами



Конц./разб.

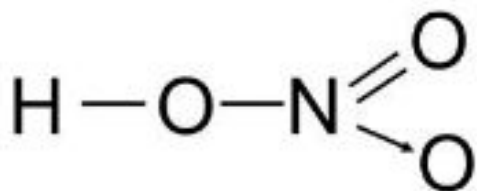
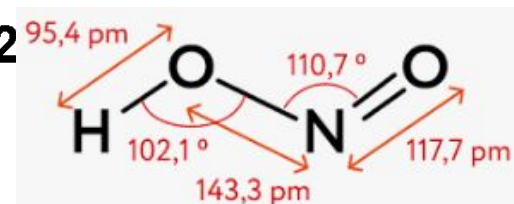
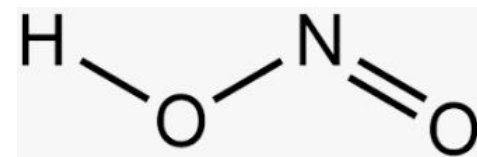
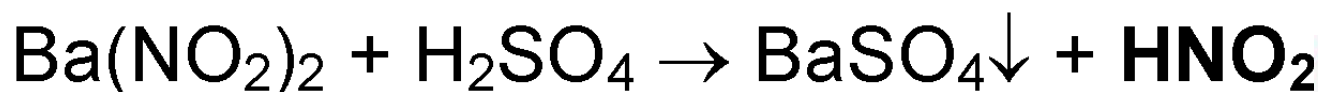


Продукт восстанов-я X зависит от: 1) конц. к-ты; 2) активности Me .

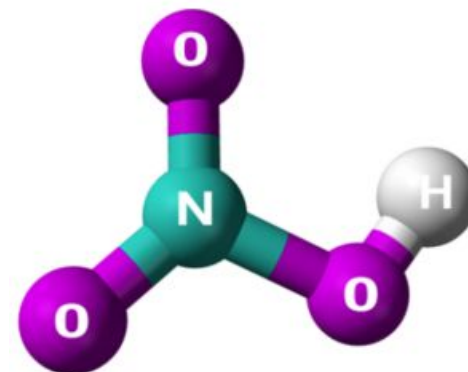
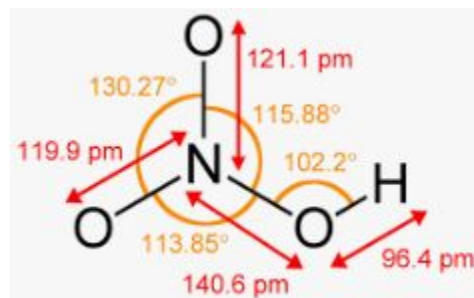
Общая установка: чем меньше конц-я HNO_3 и больше активность металла (меньше E°), тем глубже восстанавливаются атомы $\text{N}(+5)$.

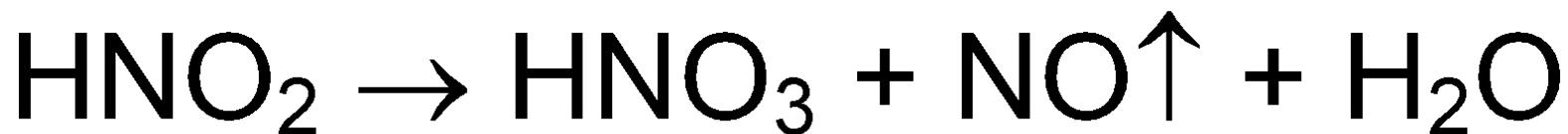
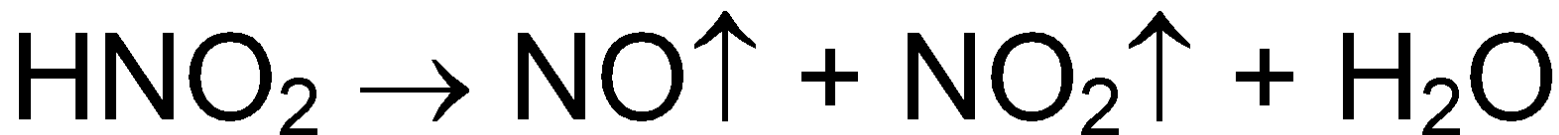
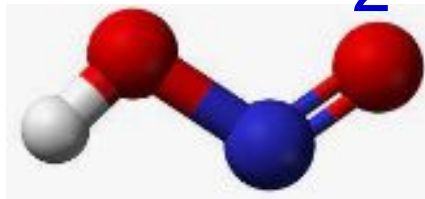
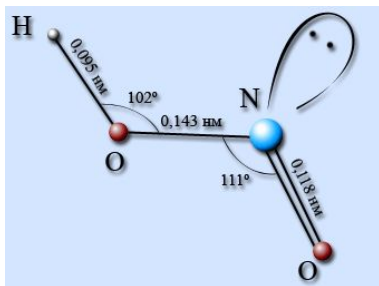
Получение кислот азота (лаб.)

Ст.ок. +3;
Вал. III

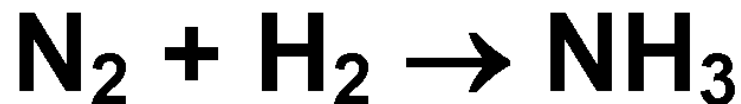
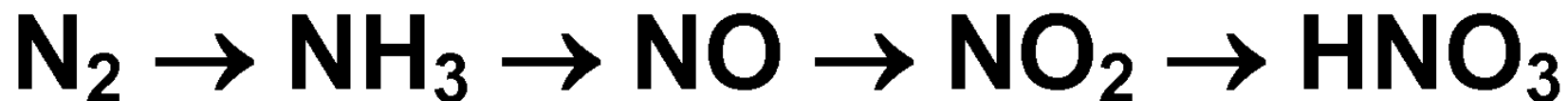


степень окисления азота +5
валентность азота IV

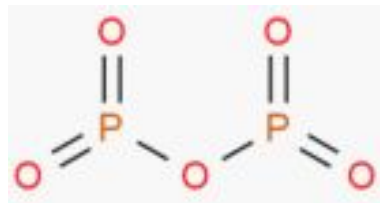




Получение азотной кислоты в пром-ти

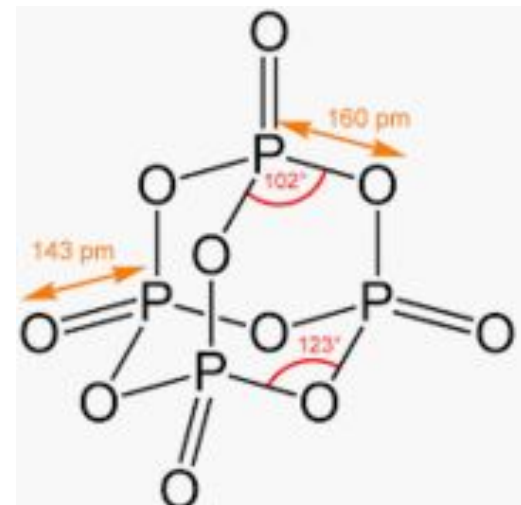
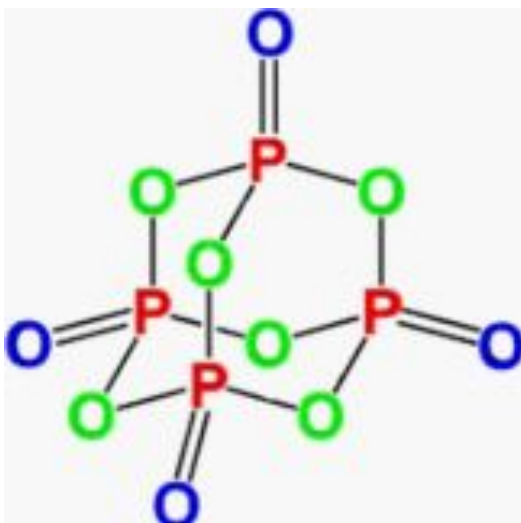
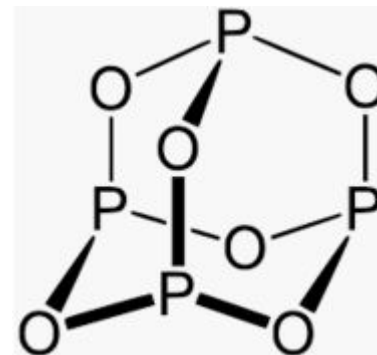


Оксиды фосфора



???

Бред!!!

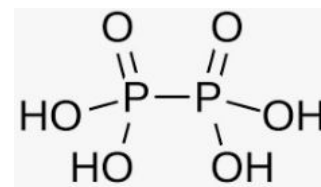


Гидроксиды фосфора \Rightarrow кислоты

H_3PO_2 – фосфорноватистая (гипофосфиты)

H_3PO_3 – фосфористая (фосфиты)

$[\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ – фосфорноватая (гипофосфаты)]

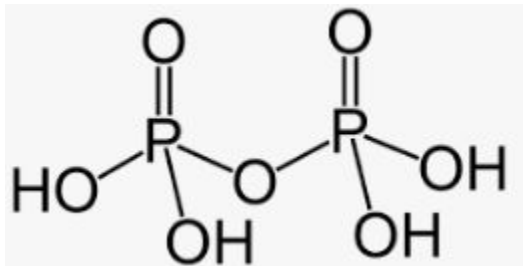


HPO_3 – метафосфорная (метафосфаты)

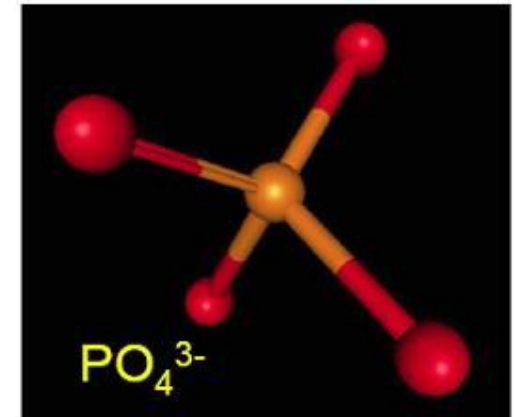
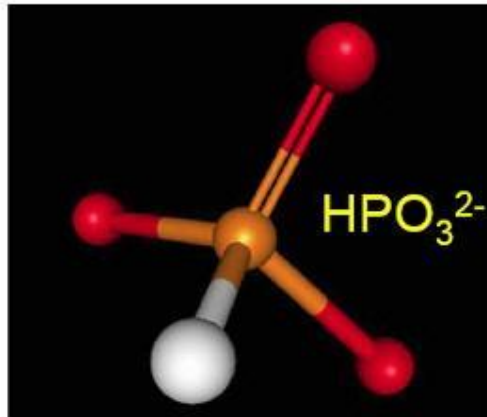
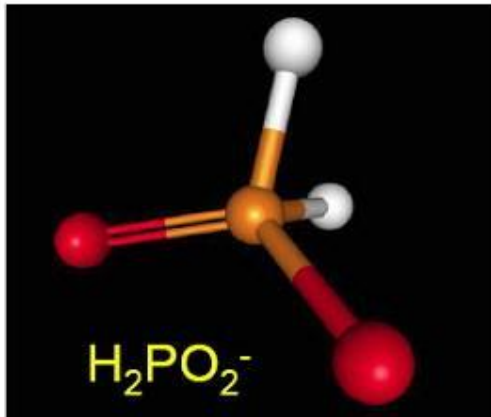
H_3PO_4 – ортофосфорная (ортофосфаты)

$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – дифосфорная (дифосфаты)

$x\text{P}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ – полифосфорная (полифосфаты)



Кислородные кислоты фосфора



Увеличение числа связей P-H

Уменьшение числа групп OH

Увеличение силы кислот

$\text{pK}_a = 1.24$

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

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

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

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

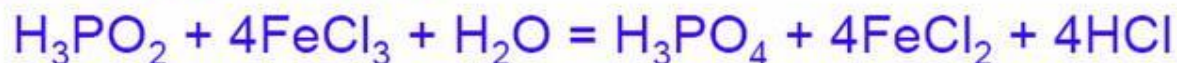
$\text{pK}_{a_3} = 12.67$

Кислородные кислоты фосфора

1. Фосфорноватистая кислота H_3PO_2



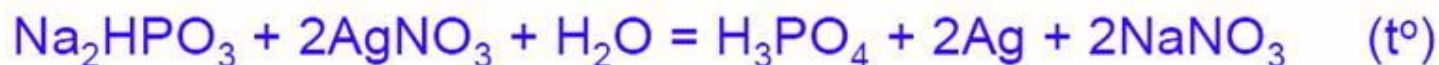
Сильный восстановитель



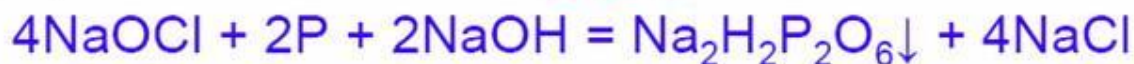
2. Фосфористая кислота H_3PO_3



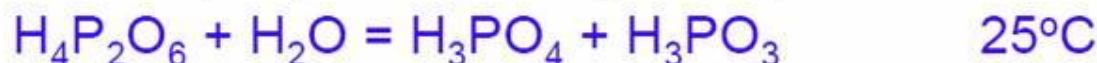
Восстановитель



3. Фосфорноватая кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$



все соли плохо растворимы !



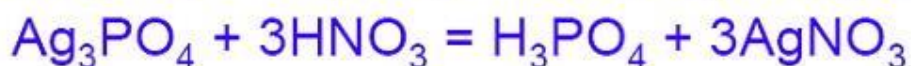
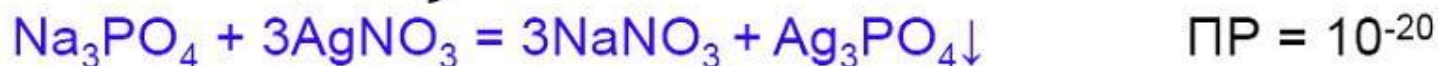
Кислородные кислоты фосфора

4. Фосфорная кислота H_3PO_4

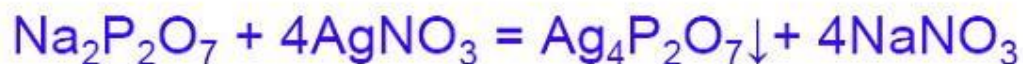
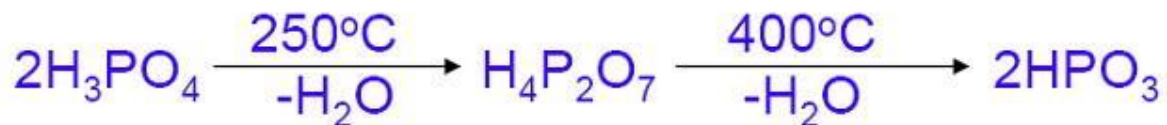
не окислитель, не разлагается

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

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



5. Пиродифосфорная и метафосфорная кислоты $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, HPO_3

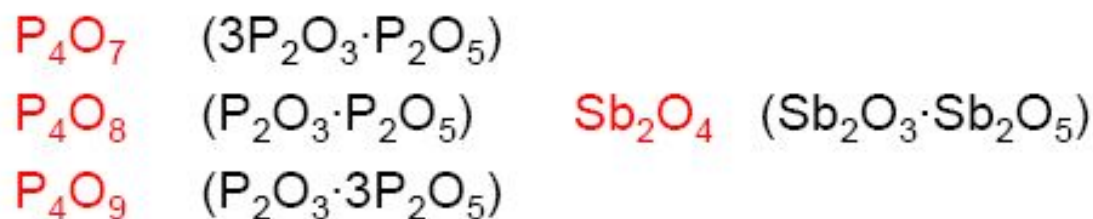


Оксиды P, As, Sb, Bi

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:

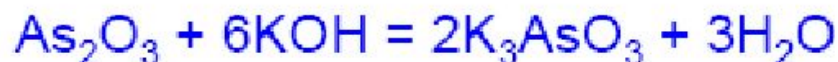


Оксиды As, Sb, Bi

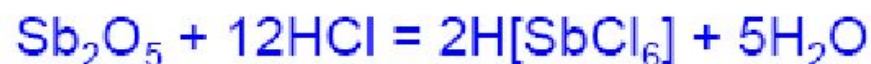
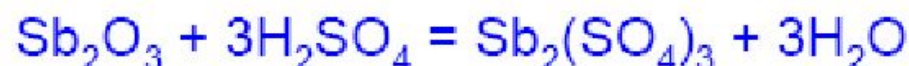
1. Все оксиды As, Sb, Bi имеют полимерное строение
2. Все оксиды, кроме As_2O_5 , плохо растворимы в воде



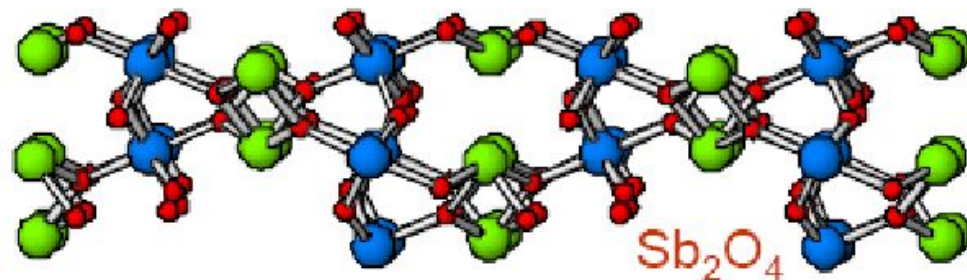
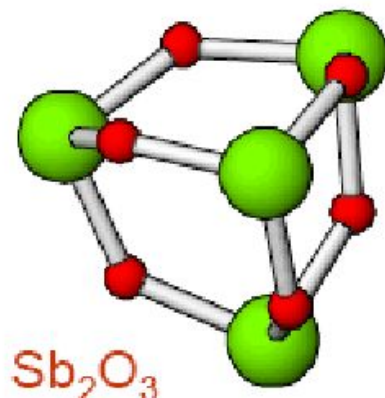
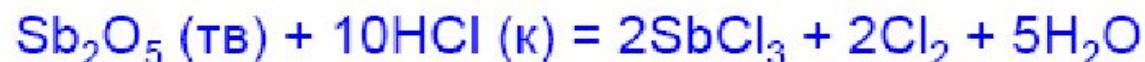
3. Все оксиды, кроме Bi_2O_3 , растворимы в щелочах



4. Все оксиды, кроме As_2O_5 , растворимы в кислотах



5. As_2O_5 , Sb_2O_5 , Bi_2O_5 – сильные окислители



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

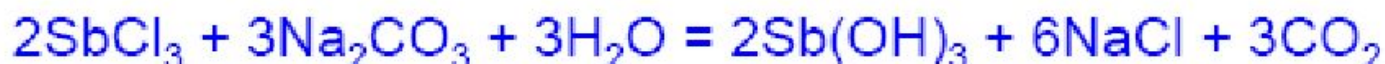
Кислоты/гидроксиды As, Sb, Bi

2. H_3AsO_4 , H_3SbO_4 – окислители средней силы, их соли не окислители

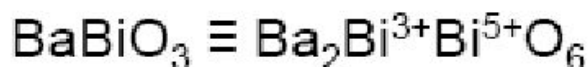
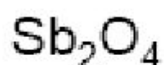
$$E^0(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3) = +0.56 \text{ В}$$

$$E^0(\text{H}_3\text{SbO}_4/\text{SbO}^+) = +0.58 \text{ В}$$

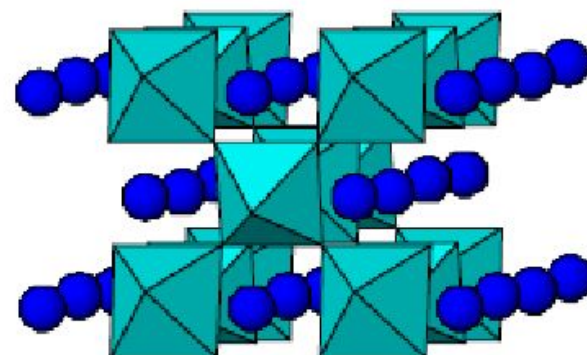
3. Только H_3AsO_4 можно получить из ангидрида



4. Для **Sb** и **Bi** типичны смешанно-валентные оксиды и их производные



5. Полимеризация H_3AsO_4



BaBiO_3

Сравнение кислородных кислот

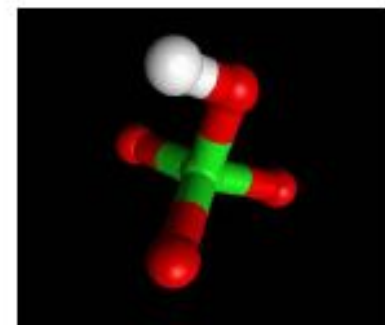
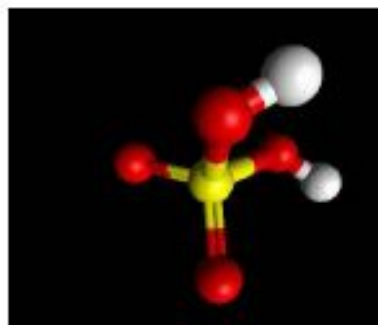
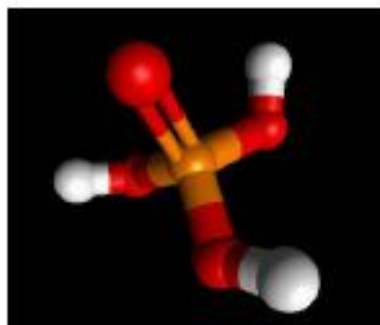
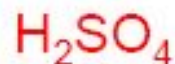
Сравнение
в группе:



Уменьшение силы кислот

Усиление окислительной способности

Сравнение в периоде:



Увеличение силы кислот

Усиление окислительной способности