

Подгруппа азота

Общая характеристика подгруппы

Поряд- ковый №	Элемент	Относит. атомная масса	Электронная конфигурация	Атомный радиус, нм	ПИ эВ	ЭО	Степени окисления	t°пл. °С	t°кип. °С	ρ г/см ³
7	Азот (N)	14,01	[He] 2s ² 2p ³	0,075	14,5	3,0	-3, -2, -1, +1, +2, +3, +4, +5	-210	-196	
15	Фосфор (P)	30,97	[Ne] 3s ² 3p ³	0,110	10,5	2,1	-3, +1, +3, +5	44,1	280	1,83
33	Мышьяк (As)	74,92	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	0,121	9,8	2,0	-3, +3, +5	613		5,7
51	Сурьма (Sb)	121,75	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	0,141	8,6	1,9	-3, +3, +4, +5	630,7	1750	6,68
83	Висмут (Bi)	208,98	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³	0,152	7,8	1,9	+3, +5	271,3	1560	9,78

Азот(N₂)

- **Азо́т** — элемент 15-й группы (по устаревшей классификации — главной подгруппы пятой группы) второго периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, с атомным номером 7. Простое вещество **азот** — двухатомный газ без цвета, вкуса и запаха. Основной компонент воздуха (78,09 % объёма), разделением которого получают промышленный азот. Применяется как инертная среда для множества технологических процессов. Азот — один из основных биогенных элементов, входящих в состав белков и нуклеиновых кислот.

Простое вещество

- При обычных условиях газ без цвета и запаха, встречается в свободном состоянии в воздухе (78% по объему) и в связанном состоянии в составе природных нитратов. В молекуле азота связь тройная, состоящая из одной σ -связи и двух π -связей. Поэтому химическая связь в молекуле азота прочная, энергия диссоциации велика, и он с трудом вступает в химические реакции.

Жидкий азот



Фосфор(P)

- **Фосфор** — химический элемент 15-й группы (по устаревшей классификации — главной подгруппы пятой группы) третьего периода периодической системы Д. И. Менделеева; имеет атомный номер 15. Фосфор — один из распространённых элементов земной коры: его содержание составляет 0,08—0,09 % её массы. Концентрация в морской воде 0,07 мг/л. Образует около 190 минералов, важнейшими из которых являются апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$, фосфорит и другие. Фосфор содержится во всех частях зелёных растений, ещё больше его в плодах и семенах. Содержится в животных тканях, входит в состав белков и других важнейших органических соединений (АТФ, ДНК), является элементом жизни.

Простое вещество

- Элементарный фосфор при нормальных условиях существует в виде нескольких устойчивых аллотропических модификаций. Все возможные аллотропические модификации фосфора пока (2014 г.) до конца не изучены. Традиционно различают четыре его модификации: белый, красный, чёрный и металлический фосфор. Иногда их ещё называют **главными** аллотропными модификациями, подразумевая при этом, что все остальные описываемые модификации являются смесью этих четырёх. При стандартных условиях устойчивы только три аллотропических модификации фосфора (например, белый фосфор термодинамически неустойчив (квазистационарное состояние) и переходит со временем при нормальных условиях в красный фосфор). В условиях сверхвысоких давлений термодинамически устойчива металлическая форма элемента. Все модификации различаются по цвету, плотности и другим физическим и химическим характеристикам, особо, по химической активности. При переходе состояния вещества в более термодинамически устойчивую модификацию снижается химическая активность, например, при последовательном превращении белого фосфора в красный, потом красного в чёрный (металлический).

Аллотропия фосфора

- **Белый фосфор**

- Белый фосфор представляет собой белое вещество (из-за примесей может иметь желтоватый оттенок). По внешнему виду он очень похож на очищенный воск или парафин, легко режется ножом и деформируется от небольших усилий.
- Белый фосфор имеет молекулярную кристаллическую решётку, формула молекулы белого фосфора — P_4 , причём атомы расположены в вершинах тетраэдра. Отливаемый в инертной атмосфере в виде палочек (слитков), он сохраняется в отсутствии воздуха под слоем очищенной воды или в специальных инертных средах.
- Плохо растворяется в воде, но легко растворим в органических растворителях. Растворимостью белого фосфора в сероуглероде пользуются для промышленной очистки его от примесей. Плотность белого фосфора из всех его модификаций наименьшая и составляет около 1823 кг/м^3 . Плавится белый фосфор при $44,1^\circ\text{C}$. В парообразном состоянии происходит диссоциация молекул фосфора.
- Химически белый фосфор чрезвычайно активен. Например, он медленно окисляется кислородом воздуха уже при комнатной температуре и светится (бледно-зелёное свечение). Явление такого рода свечения вследствие химических реакций окисления называется хемилюминесценцией (иногда ошибочно фосфоресценцией). При взаимодействии с кислородом белый фосфор горит даже под водой.
- Белый фосфор не только активен химически, но и весьма ядовит: летальная доза белого фосфора для взрослого человека составляет $0,05—0,15 \text{ г}$, а при хроническом отравлении поражает кости, например, вызывает омертвление челюстей. При контакте с кожей легко самовоспламеняется, вызывая серьёзные ожоги.
- Под действием света, при нагревании до не очень высоких температур в безвоздушной среде, а также под действием ионизирующего излучения белый фосфор превращается в красный фосфор.

- **Жёлтый фосфор**

- Неочищенный белый фосфор обычно называют «жёлтый фосфор». Сильно ядовитое, огнеопасное кристаллическое вещество от светло-жёлтого до тёмно-бурого цвета. Удельный вес $1,83 \text{ г/см}^3$, плавится при $+43,1^\circ\text{C}$, кипит при $+280^\circ\text{C}$. В воде не растворяется, на воздухе легко окисляется и самовоспламеняется. Горит ослепительным ярко-зеленым пламенем с выделением густого белого дыма — мелких частичек декаоксида тетрафосфора P_4O_{10} .
- Так как фосфор реагирует с водой лишь при температуре свыше 500°C по Цельсию, то для тушения фосфора используют воду в больших количествах (для снижения температуры очага возгорания и перевода фосфора в твердое состояние) или раствор сульфата меди (медного купороса), после гашения фосфор засыпают влажным песком. Для предохранения от самовозгорания жёлтый фосфор хранится и перевозится под слоем воды (раствора хлорида кальция).

• Красный фосфор

- Красный фосфор — это более термодинамически стабильная модификация элементарного фосфора. Впервые он был получен в 1847 году в Швеции австрийским химиком А. Шрёттером при нагревании белого фосфора при 500 °С в атмосфере угарного газа (СО) в запаянной стеклянной ампуле.
- Красный фосфор имеет формулу P_n и представляет собой полимер со сложной структурой. В зависимости от способа получения и степени дробления, красный фосфор имеет оттенки от пурпурно-красного до фиолетового, а в литом состоянии — тёмно-фиолетовый с медным оттенком, имеет металлический блеск. Химическая активность красного фосфора значительно ниже, чем у белого; ему присуща исключительно малая растворимость. Растворить красный фосфор возможно лишь в некоторых расплавленных металлах, чем иногда пользуются для получения крупных его кристаллов. Так, например, немецкий физико-химик И. В. Гитторф в 1865 году впервые получил прекрасно построенные, но небольшие по размеру кристаллы (фосфор Гитторфа). Красный фосфор на воздухе не самовоспламеняется, вплоть до температуры 240—250 °С (при переходе в белую форму во время возгонки), но самовоспламеняется при трении или ударе, у него полностью отсутствует явление хемилюминесценции. Нерастворим в воде, а также в бензоле, сероуглероде и других, растворим в трибромиде фосфора. При температуре возгонки красный фосфор превращается в пар, при охлаждении которого образуется в основном белый фосфор.
- Ядовитость его в тысячи раз меньше, чем у белого, поэтому он применяется гораздо шире, например, в производстве спичек (составом на основе красного фосфора покрыта тёрочная поверхность коробков). Плотность красного фосфора также выше, и достигает 2400 кг/м³ в литом виде. При хранении на воздухе красный фосфор в присутствии влаги постепенно окисляется, образуя гигроскопичный оксид, поглощает воду и отсыревает («отмокает»), образуя вязкую фосфорную кислоту; поэтому его хранят в герметичной таре. При «отмокании» — промывают водой от остатков фосфорных кислот, высушивают и используют по назначению.

• Чёрный фосфор

- Чёрный фосфор — это наиболее стабильная термодинамически и химически наименее активная форма элементарного фосфора. Впервые чёрный фосфор был получен в 1914 году американским физиком П. У. Бриджменом из белого фосфора в виде чёрных блестящих кристаллов, имеющих высокую (2690 кг/м^3) плотность. Для проведения синтеза чёрного фосфора Бриджмен применил давление в $2 \cdot 10^9 \text{ Па}$ (20 тысяч атмосфер) и температуру около 200°C . Начало быстрого перехода лежит в области 13 000 атмосфер и температуре около 230°C .
- Чёрный фосфор представляет собой чёрное вещество с металлическим блеском, жирное на ощупь и весьма похожее на графит, и с полностью отсутствующей растворимостью в воде или органических растворителях. Поджечь чёрный фосфор можно, только предварительно сильно раскалив в атмосфере чистого кислорода до 400°C . Чёрный фосфор проводит электрический ток и имеет свойства полупроводника. Температура плавления чёрного фосфора 1000°C под давлением $18 \cdot 10^5 \text{ Па}$.
- **Металлический фосфор**
- При $8,3 \cdot 10^{10} \text{ Па}$ 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 $1,25 \cdot 10^{11} \text{ Па}$ — ещё более уплотняется и приобретает кубическую кристаллическую решётку, при этом его плотность возрастает до $3,83 \text{ г/см}^3$. Металлический фосфор очень хорошо проводит электрический ток.



Мышьяк(As)

- **Мышья́к** — химический элемент 15-й группы (по устаревшей классификации — главной подгруппы пятой группы) четвёртого периода периодической системы; имеет атомный номер 33. Простое вещество представляет собой хрупкий полуметалл стального цвета с зеленоватым оттенком (в серой аллотропной модификации). CAS-номер: 7440.

Простое вещество

- В свободном состоянии мышьяк похож на металл, он довольно хорошо проводит электрический ток и тепло, однако, в отличие от настоящих металлов, он очень хрупок и легко измельчается в ступке в порошок. Мышьяк способен существовать в нескольких аллотропических формах, из которых наиболее устойчив серый, так называемый металлический. С повышением давления ее температура плавления довольно быстро возрастает (достигая 950°C при 60 тыс. ат). При очень быстрой конденсации паров мышьяка на поверхности, охлаждаемой жидким азотом, получаются прозрачные, мягкие как воск кристаллы желтого мышьяка (решетка кубическая) с плотностью 2,0 г/см³, довольно хорошо растворимый в сероуглероде (около 8% при 20°C) и образующий при упаривании такого раствора желтые кристаллы. Последние состоят из молекул As₄, имеющих структуру правильного тетраэдра. На воздухе желтый мышьяк легко окисляется, а под действием света быстро переходит в серую форму. При возгонке As в струе водорода образуется аморфный черный мышьяк с плотностью 4,7 г/см³. Последний не окисляется на воздухе, но выше 270°C переходит в серую форму (теплота перехода 1 ккал/г-атом). Компактный (плавленный) серый мышьяк имеет вид серебристого крупнокристаллического металла. Серый мышьяк очень хрупок; твердость по Бринеллю 1500 МПа, твердость по Моосу 3,5. Мышьяк диамагнитен, магнитная восприимчивость – 5,5*10⁻⁶; обладает металлической проводимостью; ρ 3,3*10⁻⁵ Ом*см,



Сурьма(*Sb*)

- **Сурьма́** - химический элемент 15-й группы (по устаревшей классификации — главной подгруппы пятой группы) пятого периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева; имеет атомный номер 51. Простое вещество **сурьма** (CAS-номер: 7440-36-0) — полуметалл серебристо-белого цвета с синеватым оттенком, грубозернистого строения. Известны четыре металлических аллотропных модификаций сурьмы, существующих при различных давлениях, и три аморфные модификации (взрывчатая, чёрная и жёлтая сурьма).
-

Простое вещество

- В свободном состоянии сурьма образует серебристо-белые кристаллы, обладающие металлическим блеском и имеющие плотность $6,68 \text{ г/см}^3$. Напоминая по внешнему виду металл, кристаллическая сурьма отличается хрупкостью и значительно хуже проводит тепло и электрический ток, чем обычные металлы. Кроме кристаллической сурьмы, известны и другие ее аллотропические видоизменения. Сурьма хрупка, легко раскалывается по плоскостям спайности, истирается в порошок и не поддается ковке. Сурьма относится к разряду «полуметаллов», потому что по внешнему виду сурьма-типичный металл (серо-белый цвет с легким синеватым оттенком), но, в отличие от большинства металлов, она, во-первых, очень хрупка и легко истирается в порошок, а во-вторых, значительно хуже проводит электричество и тепло. Сурьма известна в кристаллической и трех аморфных формах (взрывчатая, черная и желтая). Взрывчатая Сурьма взрывается при любом соприкосновении; черная- при быстром охлаждении паров Сурьмы; желтая - при пропускании кислорода в сжиженный SbH_3 . Желтая и черная Сурьма неустойчивы, при пониженных температурах переходят в обыкновенную Сурьму.



Висмут(Vi)

- **Ви́смут** — химический элемент 15-й группы (по устаревшей классификации — главной подгруппы пятой группы) шестого периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева; имеет атомный номер 83. Простое вещество представляет собой при нормальных условиях блестящий серебристый с розоватым оттенком металл.

Простое вещество

- Висмут — металл серебристо-белого цвета с розоватым оттенком. Известно большое количество аллотропных модификаций висмута, которые имеют место при высоком давлении. Существует восемь кристаллографических модификаций висмута. При давлении 2,57 ГПа и температуре 25 °С кристаллическая решётка висмута претерпевает полиморфное превращение из ромбоэдрической в моноклинную с параметрами решётки $a = 0,6674$ нм, $b = 0,6117$ нм, $c = 0,3304$ нм, $\beta = 110,33^\circ$, пространственная группа $C2m$. При давлениях 2,72 ГПа, 4,31 ГПа и около 5 ГПа также происходят полиморфные превращения кристаллической решётки висмута. При давлении 7,74 ГПа висмут имеет кубическую решётку, пространственная группа $Im\bar{3}m$ с параметром решётки $a = 0,3800$ нм. В интервале давлений 2,3—5,2 ГПа и температур 500—580 °С висмут имеет тетрагональную решетку с параметрами $a = 0,657$ нм, $c = 0,568$ нм. При давлении 30 ГПа также обнаружено полиморфное превращение.
- Переход висмута из твёрдого в жидкое состояние сопровождается увеличением плотности с $9,8$ г/см³ до $10,07$ г/см³, которая постепенно уменьшается с повышением температуры и при 900 °С составляет $9,2$ г/см³. Обратный переход висмута из жидкого в твёрдое состояние сопровождается увеличением объёма на 3,3 %. Повышение плотности при плавлении наблюдается лишь у немногих веществ; другим хорошо известным примером вещества с таким свойством является вода.
- Удельное электрическое сопротивление висмута равно $1,2$ мкОм·м при 17,5 °С и повышается с ростом температуры. Интересной особенностью является то, что удельное сопротивление при плавлении уменьшается: у твёрдого висмута (при 269 °С) оно составляет $2,67$ мкОм·м, а в жидком состоянии (при 272 °С) — лишь $1,27$ мкОм·м.
- Температурный коэффициент линейного расширения равен $13,4 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ при 293 К (20 °С).
- По сравнению с другими металлами висмут, как и ртуть, обладает низкой теплопроводностью, равной $7,87$ Вт/(м·К) при 300 К.
- Висмут является диамагнетиком с магнитной восприимчивостью $-1,34 \cdot 10^{-9}$ при 293 К, что делает его самым диамагнитным металлом. Образец висмута, подвешенный на нитке, достаточно заметно отклоняется в сторону от поднесенного сильного магнита.
- Переходит в сверхпроводящее состояние при температуре 7 К.
- При комнатной температуре висмут хрупкий металл и в изломе имеет грубозернистое строение, но при температуре 150—250 °С проявляет пластические свойства. Монокристаллы висмута пластичны и при комнатной температуре, и при медленном приложении усилия легко изгибаются. При этом можно ощутить «ступенчатость» процесса и даже услышать легкий хруст — это связано с двойникованием, за счёт которого упругое напряжение скачком снимается.

