

V группа периодической системы

Распространенность и минералы

N – 33 место, N_2 , $NaNO_3$ (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

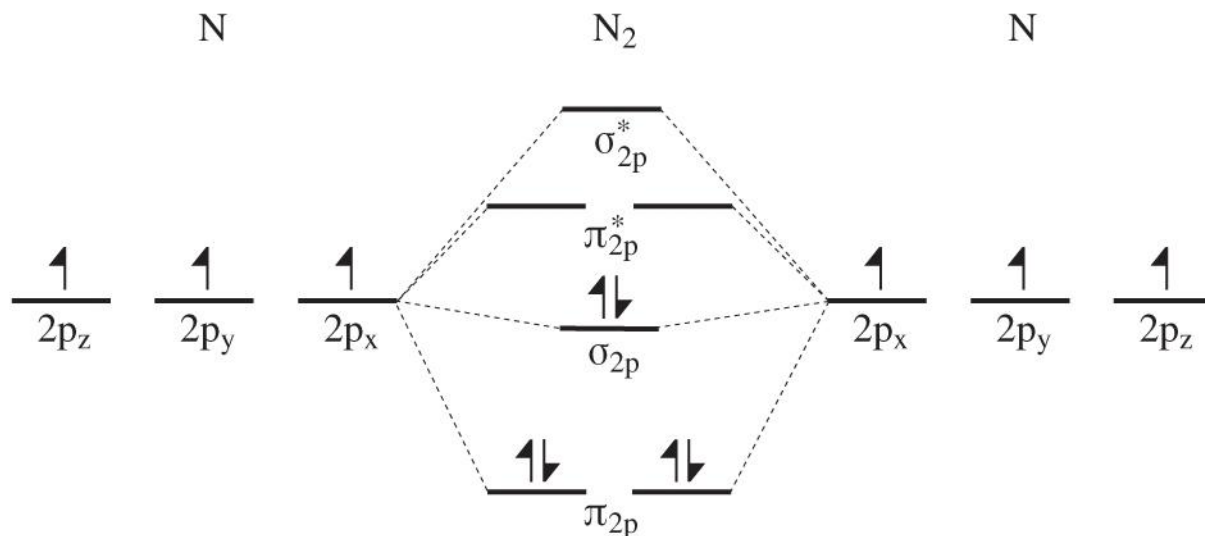
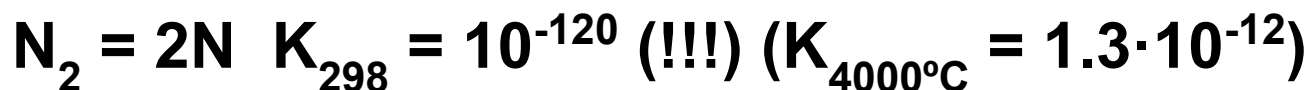
- **N** – 1772 г., англ. Кавендиш, Резерфорд + Пристли, швед Шееле, француз Лавуазье; от греч. «отрицающий жизнь»
- **P** – 1669 г., немец Бранд, от греч. «несущий огонь»
- **As** - известен давно, от греч. «принадлежность к муж. роду»
- **Sb** – известен давно, от греч. «противник уединения»
- **Bi**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

Диазот N₂

$T_{\text{кип}} = -196^{\circ}\text{C}$, плохо растворим в воде



**Тройная связь $E = 940$ кДж/моль, оч. короткая,
низкая поляризуемость**



Связывание диазота N₂

$\text{N}_2 + \text{Li} = \text{Li}_3\text{N}$ при комнатной T, нитриды

$\text{N}_2 + 3\text{Mg} = \text{Mg}_3\text{N}_2$ при нагревании

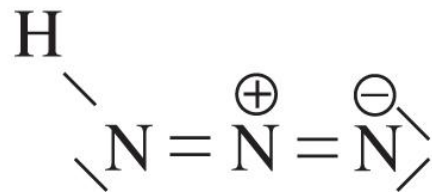
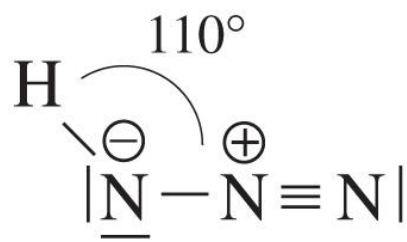
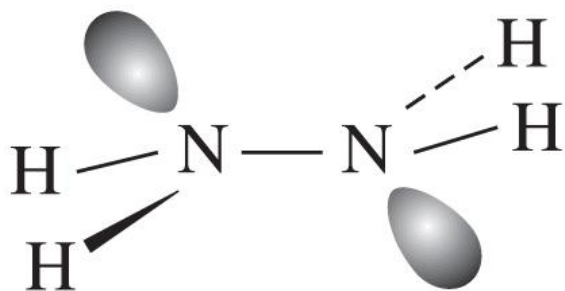
$\text{N}_2 + 3\text{Ca} = \text{Ca}_3\text{N}_2$ при нагревании

$\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$ большие затраты энергии

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.

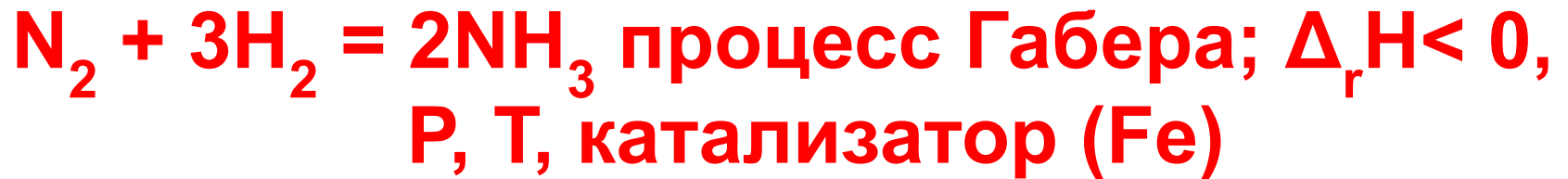
Водородные соединения N

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



Получение

Промышленное получение аммиака
осуществляется по реакции:



на гетерогенных железных катализаторах и
достигает ~ 130 млн.т в год. Эта реакция
является основным источником связанного
азота для производства удобрений.

ГАБЕР (Haber), Фриц

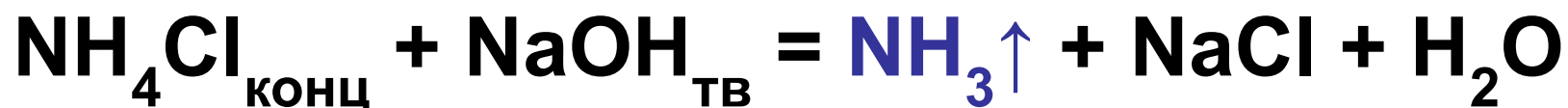
- 9 декабря 1868 г. – 29 января 1934 г.
Нобелевская премия по химии, 1918 г.



- Нобелевская премия по химии в 1918 г. была зарезервирована, но в следующем году эта премия была вручена Габеру «за синтез аммиака из составляющих его элементов». «Открытия Габера, сказал в своей речи при презентации А.Г. Экстранд, член Шведской королевской академии наук, — представляются чрезвычайно важными для сельского хозяйства и процветания человечества». Вручение награды вызвало резкую критику со стороны ученых стран Антанты, которые рассматривали Габера как военного преступника, участвовавшего в создании химического оружия.

Получение

Лабораторные способы:



Для получения безводного NH_3
перегоняют над щелочью

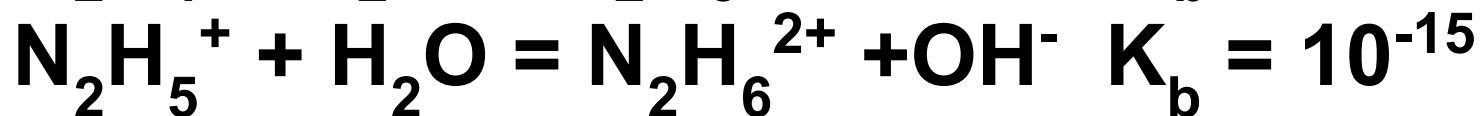
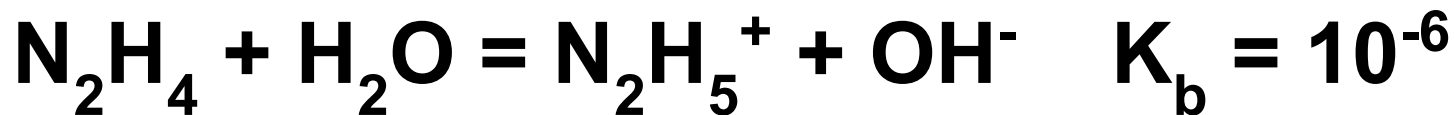
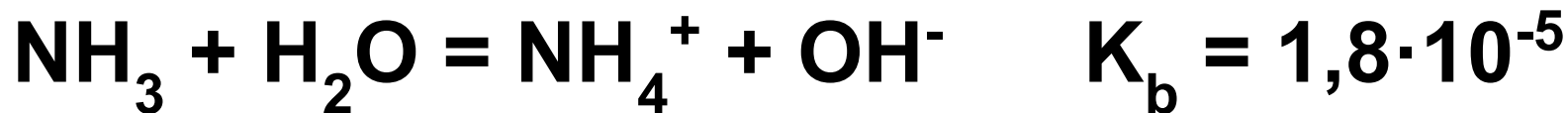


(в щелочном растворе желатина)

Свойства

	$T_{\text{пл}}$	$T_{\text{кип}}$	Раств-ть в воде	$\Delta_f G^0$
NH_3	-33°C	-78°C	1v – 700v	< 0
N_2H_4	$+2^\circ\text{C}$	$+114^\circ\text{C}$	Хорошая	> 0

Кислотно-основные св-ва в воде

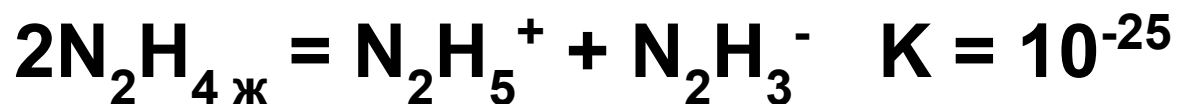


NH_4Cl – хлорид аммония

$\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ – хлорид гидразиния

$\text{N}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$ – дихлорид гидразиния

Самоионизация



Соли NaNH_2 (амид), NaN_2H_3 (гидразинид) в воде полностью гидролизуются.

Аналогично для 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

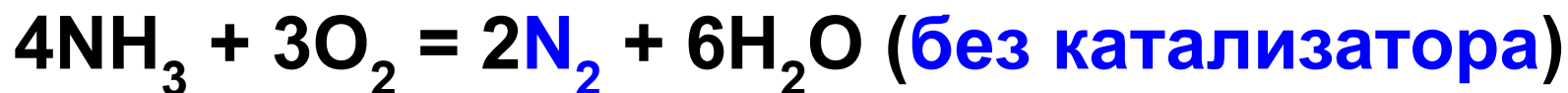
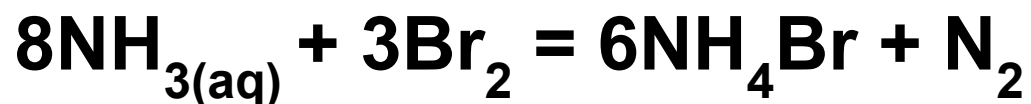
- **Металлоподобные** TiN_x , CrN , Cr_2N , Fe_4N

Инертные, тугоплавкие, твердые

Катализаторы, полупроводники, конструкц. материалы

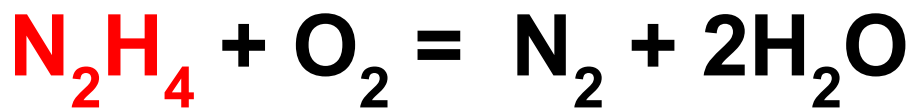
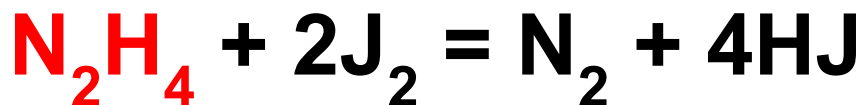
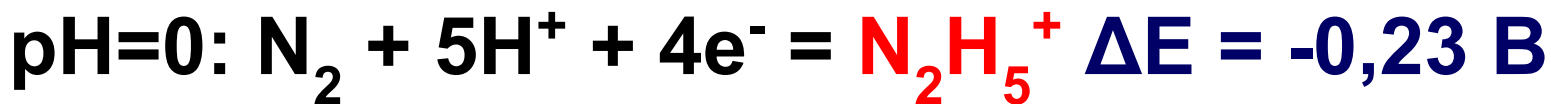
Ох-red реакции

NH₃ – слабый восстановитель



Ох-red реакции

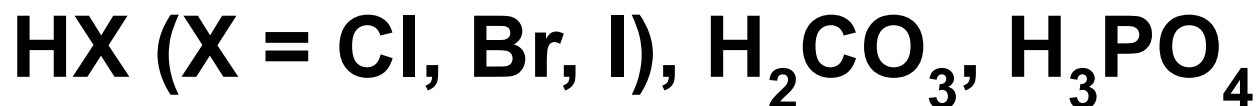
N_2H_4 - $\Delta_f G^0 > 0$, стабилен, т.к. кинетически инертен; хороший восстановитель:



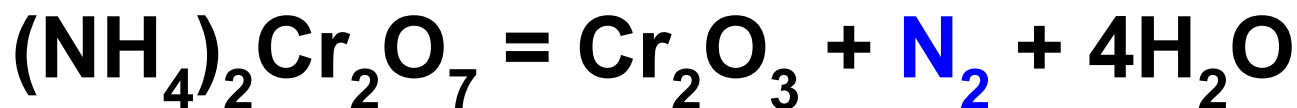
(алкилгидразины - ракетное топливо)

Термолиз солей аммония

- Соли кислот не окислителей

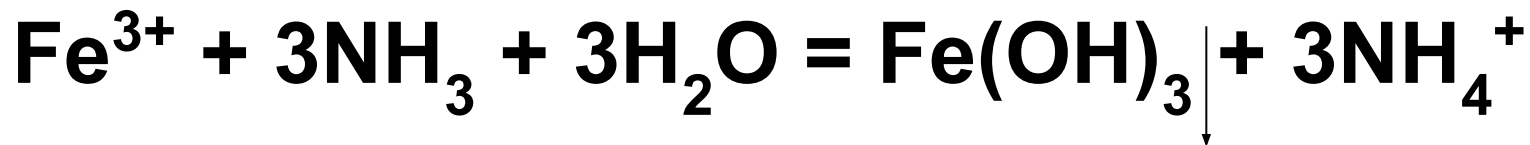


- Соли кислот окислителей

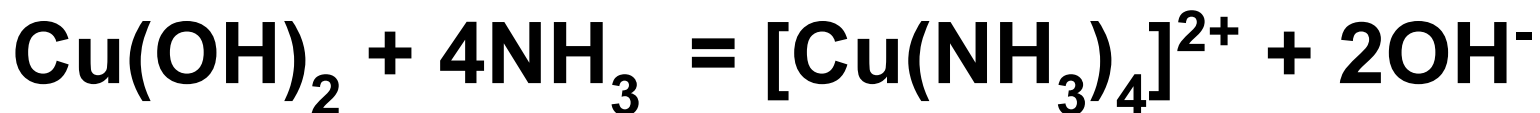
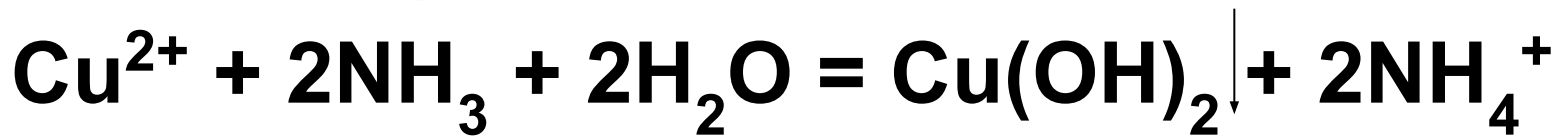


Комплексы

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



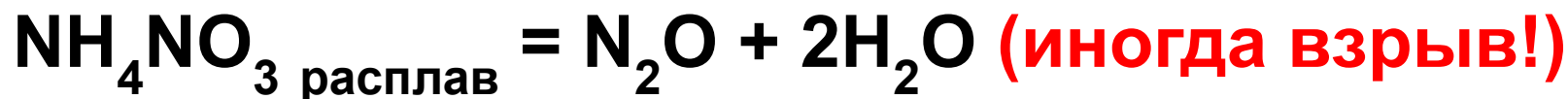
Кислородные соединения N

(все оксиды азота эндотермичны!!!)

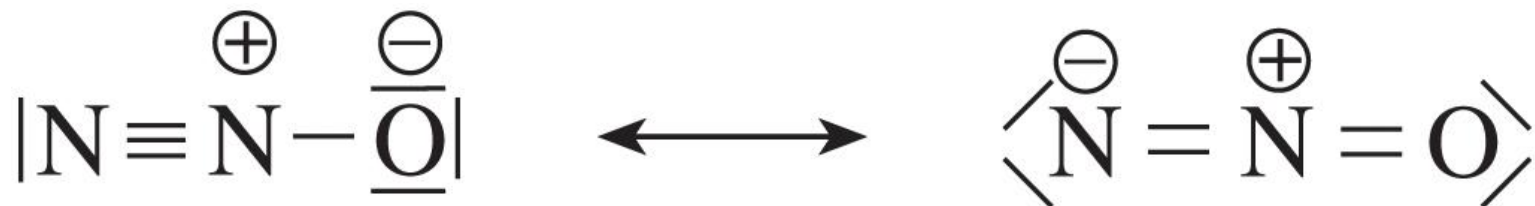
	+1	+2	+3	+4	+5
Оксид	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2 N_2O_4	N_2O_5
К-та	нет	нет	HNO_2	нет	HNO_3
Соли	нет	нет	$NaNO_2$	нет	$NaNO_3$

Кислородные соединения N^{+1}

N_2O – б/ц газ, мало реакц. способен, н/р в воде



Должен быть сильным окислителем (поддерживает горение), но инертен (кинетика)



Кислородные соединения N^{+2}

NO - б/ц газ, реакц.способен, н/р в воде, парамагнитный

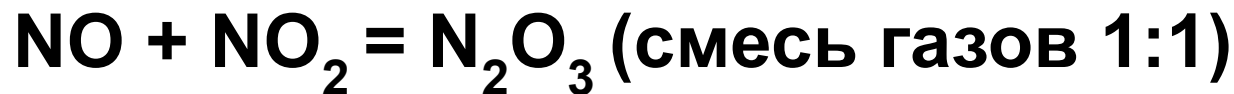


А) Медиатор и регулятор функций организма - снижение давления, передача нервных импульсов, иммунная

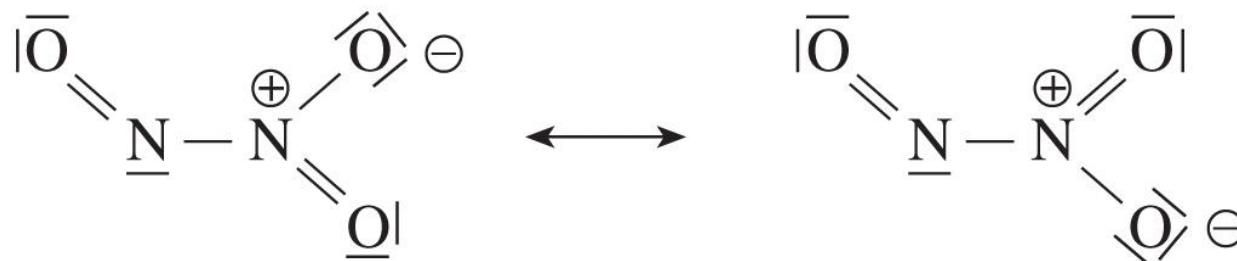
Б) ЭКОЛОГИЯ



Кислородные соединения N^{+3}



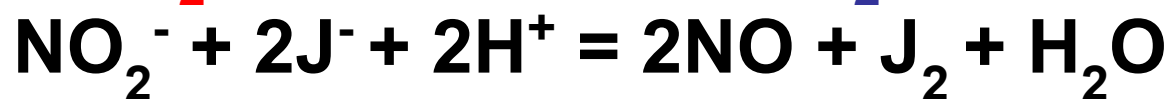
N_2O_3 – образует синюю жидкость ($T_{\text{пл.}} = -100^\circ\text{C}$),
в газе диссоциирует на NO и NO_2



Кислородные соединения N^{+3}

ДВОЙСТВЕННОСТЬ Ох-Red СВОЙСТВ:

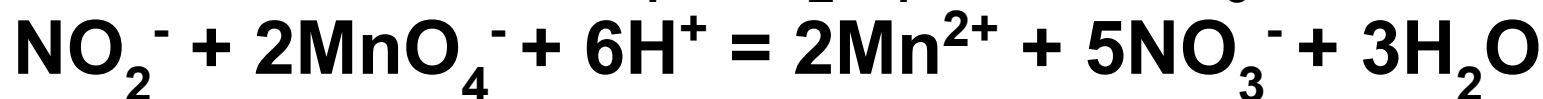
HNO_2 – сильный (и быстрый) окислитель



HNO_2 – восстановитель



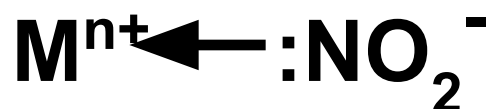
Окисляется MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$ до NO_3^-



Кислородные соединения N^{+3}

Донорные свойства NO_2^- :

Нитро-



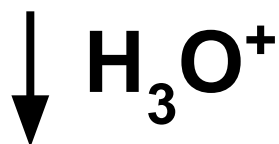
Нитрито-



изомеры



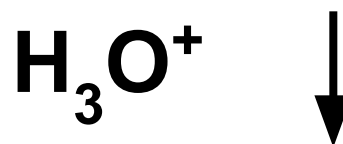
желтый



Устойчив



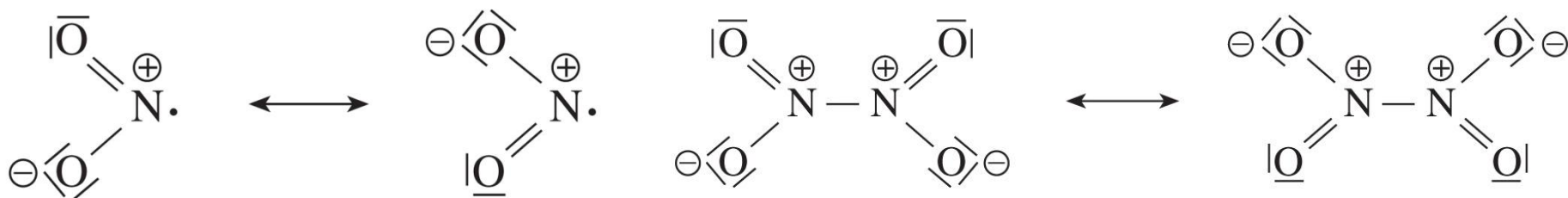
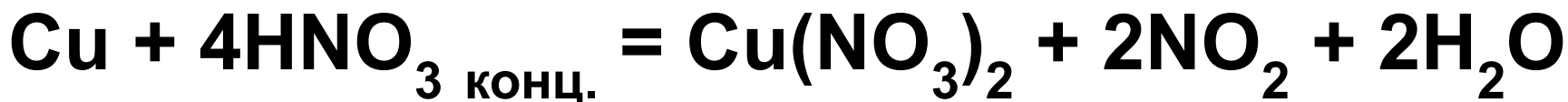
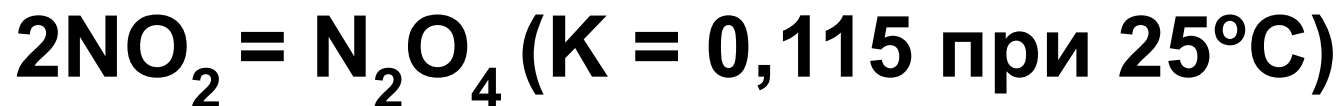
коричневый



Кислородные соединения N^{+4}

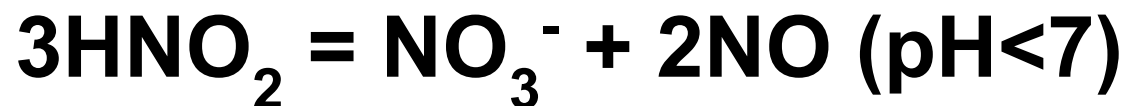
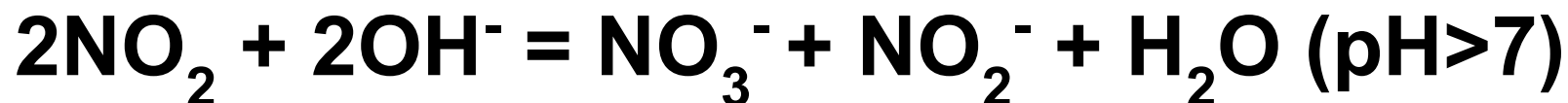
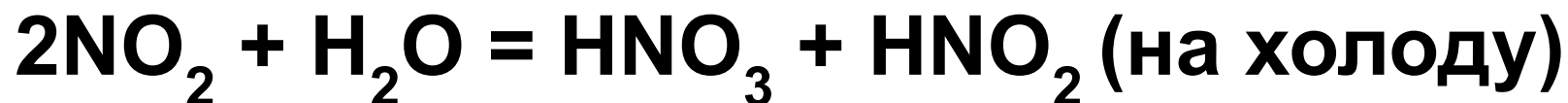
NO_2 – бурый, реакционноспособный, парамагнитный газ, ядовит

N_2O_4 – бесцветный, диамагнитный, $T_{пл} = -11^\circ C$



Кислородные соединения N^{+4}

Диспропорционирование:



Кислородные соединения N^{+5}

N_2O_5 – б/ц тв., неустойчив, $[NO_2]^+[NO_3]^-$,
в газе $O_2N-O-NO_2$, сильный окислитель



HNO_3 – сильный окислитель

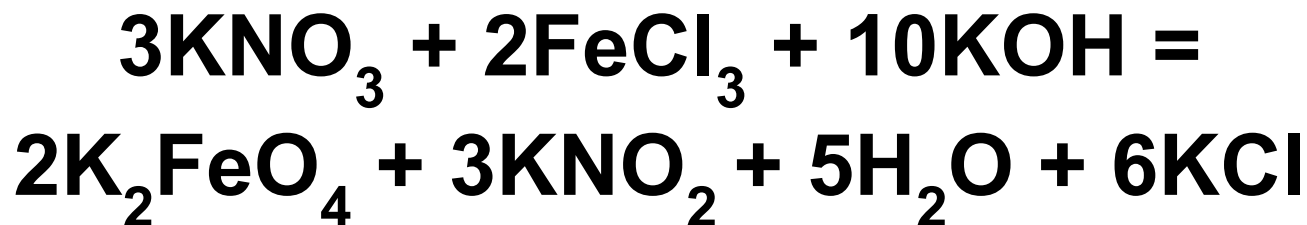
Нитраты – сильные окислители только
в расплавах

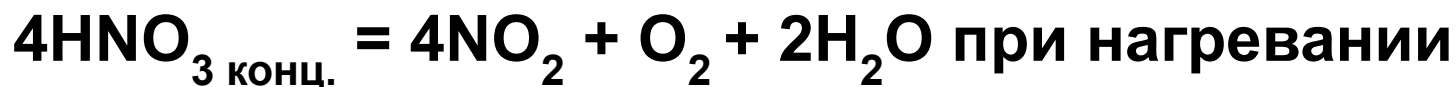
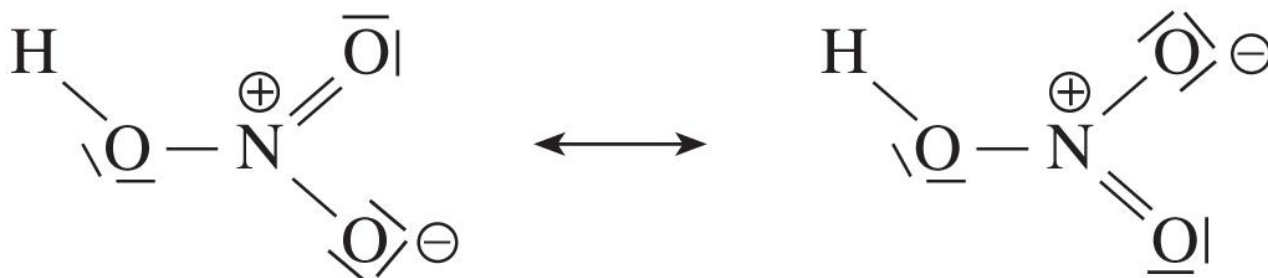
Кислородные соединения N^{+5}

NO_3^- в нейтральной среде не обладает окислительными свойствами!



Нитраты – сильные окислители в расплавах!





Конц. HNO_3 окисляет S, P, C, J_2 с образованием NO_2 и H_2SO_4 , H_3PO_4 , CO_2 , HJO_3

Продукты восстановления $\text{HNO}_{3 \text{ разб.}}$ зависят от C, T и от восстановителя (почти всегда смесь!!!)



Разложение нитратов при T



Щелочные и Щелочноземельные металлы и др.
(в ряду напряжений левее **Mg**)



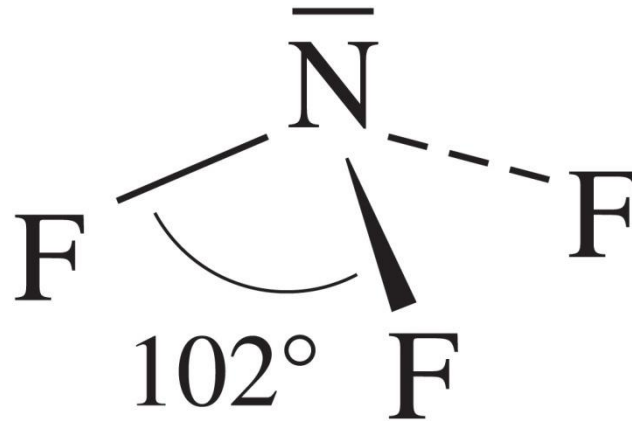
(от **Mg** до **Cu**)



(правее **Cu**)

Галогениды N

NF_3 – УСТОЙЧИВ, $\Delta_f G^0 < 0!!!$



NCl_3 – взрывчатая, летучая жидкость

NBr_3 – очень неустойчив

$\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$ – ЧРЕЗВЫЧАЙНО ВЗРЫВООПАСЕН

Галогениды N

Гидролиз: $\text{NCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{HClO}$

$\text{NO}\Gamma$ ($\Gamma = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) нитрозилгалогениды

$\text{NO}\Gamma + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_2 + \text{H}\Gamma$

$\text{NO}_2\Gamma$ ($\Gamma = \text{F}, \text{Cl}$) нитрилгалогениды

$\text{NO}_2\Gamma + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{H}\Gamma$

Солеобразные соединения

$[\text{NO}]^+\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{ClO}_4^-, \text{HSO}_4^-$) соли нитрозония

$[\text{NO}_2]^+\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{ClO}_4^-, \text{HSO}_4^-$) соли нитрония

$[\text{NO}_2]^+[\text{NO}_3]^-$ нитрат нитрония