

Общая и неорганическая химия. Лекция 21

Общая характеристика элементов VA-группы. Азот

Элементы VA-группы

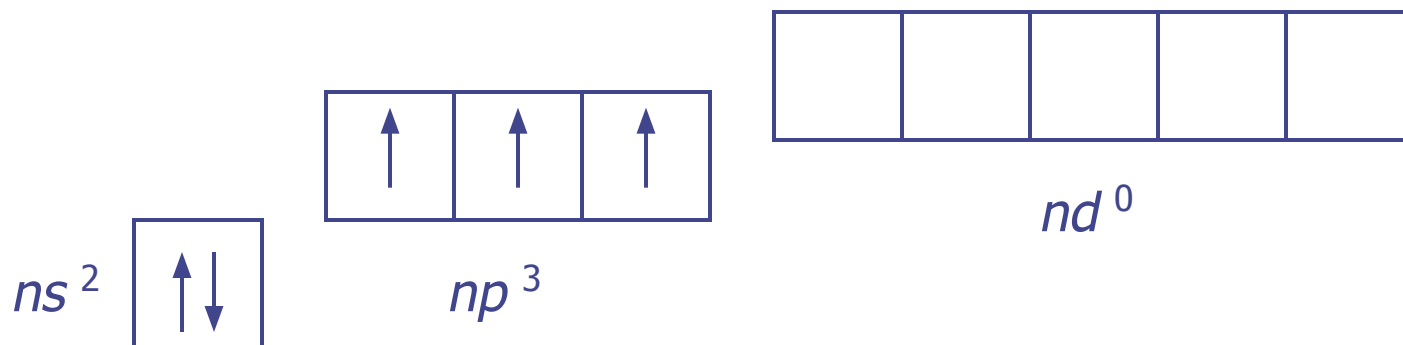
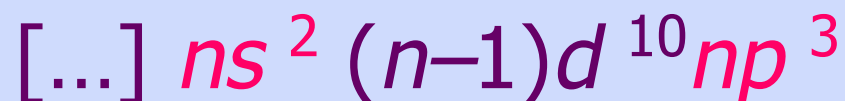
Элемент	N	P	As	Sb	Bi
z	7	15	33	51	83
A_r	14,007	30,97	74,92	121,75	208,98
χ	3,07	2,32	2,11	1,82	1,67

Неметаллы

Амфотерные
элементы

Элементы VA-группы

- Общая электронная формула:



- Валентные возможности:

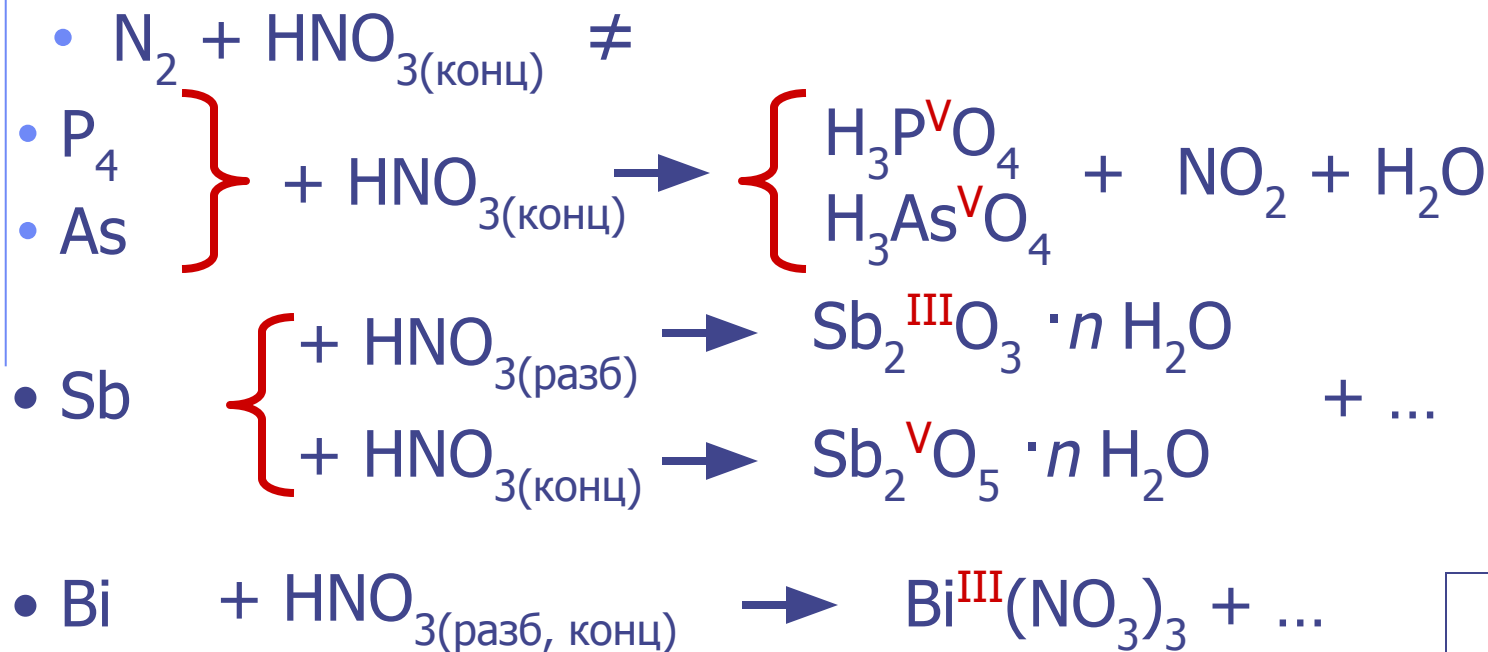
N – 3, 4;

P, As, Sb, Bi – 3 ÷ 6

- Степени окисления: –III, 0, +III, +V

Простые в-ва $N_{2(г)}$ $P_{4(т)}$ $As_{(т)}$ $Sb_{(т)}$ $Bi_{(т)}$

Рост металличности



Мышьяк



Фосфор



Сурьма

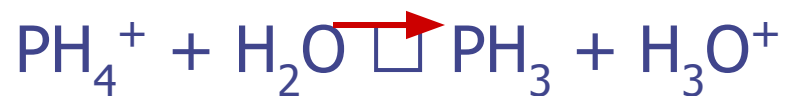
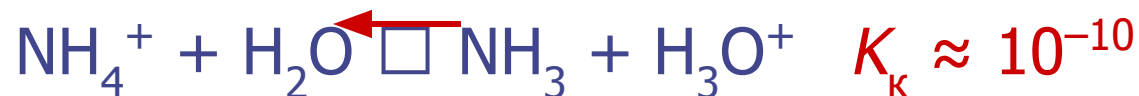
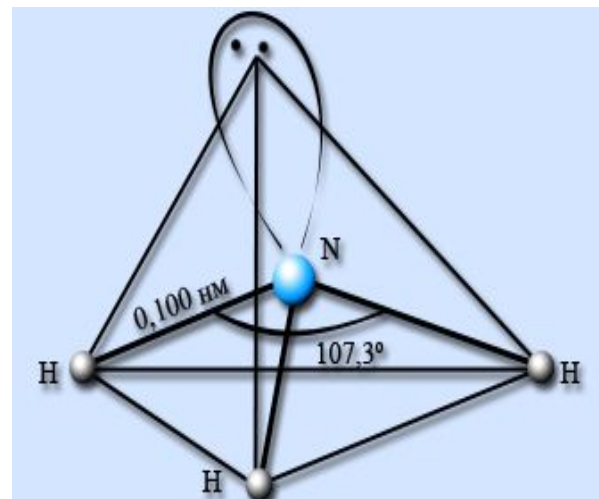
Висмут



Водородные соединения

Устойчивость
убывает

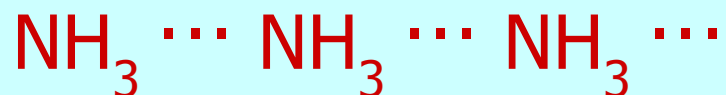
- NH_3 – уст.
 - PH_3 – неуст.
 - AsH_3 –
 - SbH_3 –
 - (BiH_3)
- очень неуст.



Водородные соединения

	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3
т. пл., °C	-77,75	-133,8	-116,92	-94,2
т. кип., °C	-33,4	-87,42	-62,47	-18,4

Аномалии свойств аммиака: водородные связи



Гидроксиды, кислоты

Э ^{+III}		Э ^{+V}	
• N	HNO_2	HNO_3	Сильная кислота
• P	$\text{H}_2(\text{PHO}_3)$	$\text{H}_3\text{PO}_4, (\text{HPO}_3)_x$	Слабые кислоты
• As	H_3AsO_3	H_3AsO_4	Слабые кислоты
• Sb	$\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Амфотерный гидроксид	$\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	
	$\text{Sb}(\text{NO}_3)_3$ $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_4]$	$\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6](\text{p})$	Сильная кислота
• Bi	$\text{Bi}(\text{OH})_3, \text{BiO}(\text{OH})$ Основной гидроксид		

Рост основности, уменьшение кислотности

Оксиды

$\text{Э}_2\text{O}_3$	$\text{Э}_2\text{O}_5$
$\text{N}_2\text{O}_{3(\text{г, ж})}$	$\text{N}_2\text{O}_{5(\text{г, ж, т})}$
$\text{P}_4\text{O}_{6(\text{т})}$	$\text{P}_4\text{O}_{10(\text{т})}$
$\text{As}_4\text{O}_{6(\text{т})}$	$\text{As}_2\text{O}_{5(\text{т})}$
$\text{Sb}_2\text{O}_{3(\text{т})}$	$\text{Sb}_2\text{O}_{5(\text{т})}$
$\text{Bi}_2\text{O}_{3(\text{т})}$	Bi_2O_5
неуст Кислотные Амфотерные	неуст Кислотные

Степени окисления

- Ст.ок. +V: P, As, Sb

N(+V), Bi(+V) – сильные окислители

- Ст.ок. +III: P, As, Sb, Bi

N(+III) – активный окислитель и
восстановитель

- Ст.ок. 0: N

Распространение в природе



12. P – 0,09 масс.%

16. N – 0,03 масс.%

47. As – $5 \cdot 10^{-4}$ масс.%

62. Sb – $5 \cdot 10^{-5}$ масс.%

66. Bi – $1 \cdot 10^{-5}$ масс.%

Азот атмосферы N₂ (самородный)

Азот, фосфор

- *Нитратин* (чилийская селитра) NaNO_3
- *Нитрокалит* (индийская селитра) KNO_3
- *Нашатырь* NH_4Cl



Нитратин



Нашатырь



Фосфорит



Фторапатит

- *Апатит* $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{Cl}, \text{OH}, \text{F})_2$
- *Фосфорит* $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
- *Фторапатит* $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$



Апатит

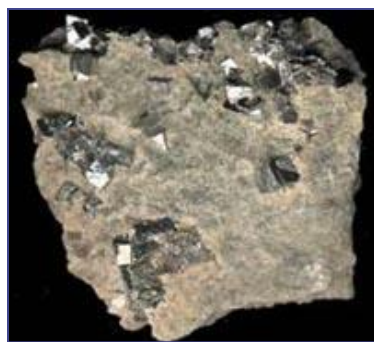
Мышьяк, сурьма, висмут



Антимонит (стибин)



Аурипигмент



Арсенопирит



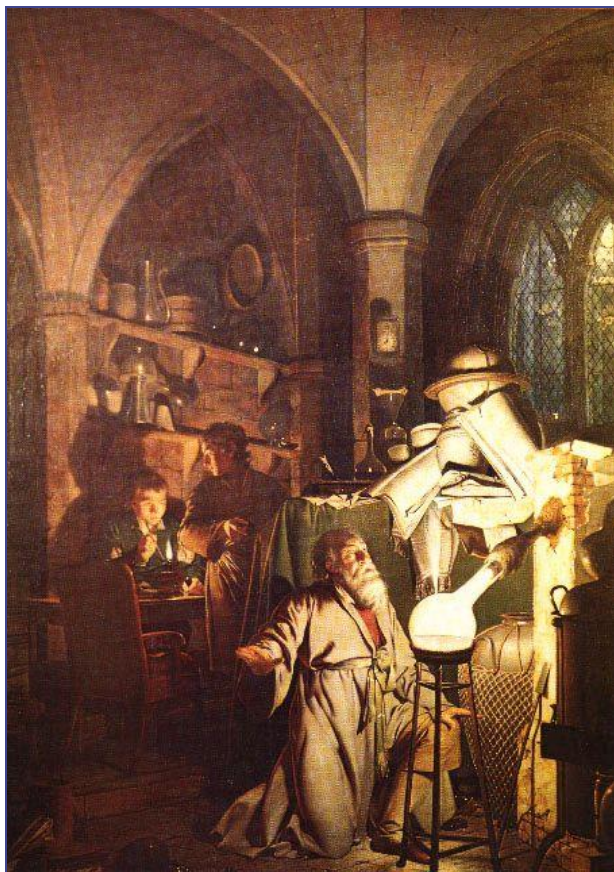
Реальгар

- Реальгар As_4S_4
- Аурипигмент As_2S_3
- Арсенопирит FeAsS
- Тетраэдрит $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$
- Антимонит (сурьмяный блеск) Sb_2S_3
- Висмутин (висмутовый блеск) Bi_2S_3

Редкие минералы

- ◆ Анимикит (Ag, Sb)
- ◆ Арсенопалладинит Pd_3As
- ◆ Геверсит PtSb_2
- ◆ Стибиопалладинит Pd_3Sb

История открытия элементов



Фосфор. Джозеф Райт («Райт из Дерби») (1734-1797)

- Азот: 1772 г., Д. Резерфорд, Г. Кавендиш, 1769-1771 гг., К. Шееле, А.Л. Лавуазье
- Фосфор: 1669 г., Хённиг Бранд
- Мышьяк: XIII в., Альберт Великий, XVI в., Парацельс, 1735 г., Г. Брандт
- Сурьма: 3000 лет до н.э.; XVI в., Парацельс, Василий Валентин, 1735 г., Г. Брандт
- Висмут: XV-XVI вв., Агрикола, Василий Валентин, 1739 г., И. Потт

Азот. Шкала степеней окисления

+V	$\text{N}_2\text{O}_5, \text{NO}_3^-, \text{HNO}_3, \text{NaNO}_3, \text{AgNO}_3$
+IV	$\text{NO}_2, \text{N}_2\text{O}_4$
+III	$\text{N}_2\text{O}_3, \text{NO}_2^-, \text{HNO}_2, \text{NaNO}_2, \text{NF}_3$
+II	$\text{NO}, \text{N}_2\text{O}_2$
+I	$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$
0	N_2
-I	$\text{NH}_2\text{OH}, \text{NH}_3\text{OH}^+$
-II	$\text{N}_2\text{H}_4, \text{N}_2\text{H}_5^+, \text{N}_2\text{H}_6^{2+}$
-III	$\text{NH}_3, \text{NH}_4^+, \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_4\text{Cl}, \text{Li}_3\text{N}, \text{Cl}_3\text{N}$

Свойства азота



Баллоны с азотом



- N_2 – бесцветный газ, без запаха и вкуса, т. пл. $-210,0\text{ }^\circ\text{C}$, т. кип. $-195,8\text{ }^\circ\text{C}$
- малорастворим в воде и орг. р-рителях
- энергия связи в молекуле N_2 равна 945 кДж/моль , длина связи 110 пм .

- $\text{N}_2 + \text{F}_2 \neq$
- $\text{N}_2 + 6\text{Li} = 2\text{Li}_3\text{N}$
нитрид лития
(катализатор – вода)

Получение и применение азота

В промышленности:

- фракционная дистилляция сжиженного воздуха (жидкий кислород остается в жидкой фазе).

В лаборатории:

- термич. разл. NH_4NO_2 (расплав, конц. водн. р-р):
$$\text{NH}_4\text{NO}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}; \quad \text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$
- окисление аммиака (без катализатора):
$$4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$$

Применение

- Синтез аммиака (... азотная к-та, нитраты и т.д.)
- Создание инертной атмосферы (металлургия и др.)

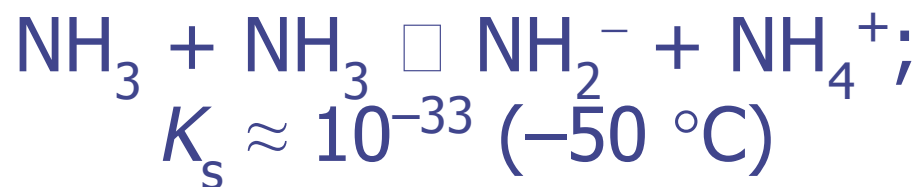
Водородные соединения азота

	NH_3	N_2H_4	NH_2OH	HN_3
$\Delta G^\circ_{\text{обр.}}$, кДж/моль	−16 (г) устойчив	+159 (г), +149 (ж) разл. до NH_3 и N_2	−17 (т) разл. до NH_3 , N_2 и H_2O	+328 (г), +327 (ж) разл. до N_2 и H_2
т. пл., °С	−77,75	+1,4	+32	−80
т. кип., °С	−33,4	+113,5	+58 (вак.)	+35,7

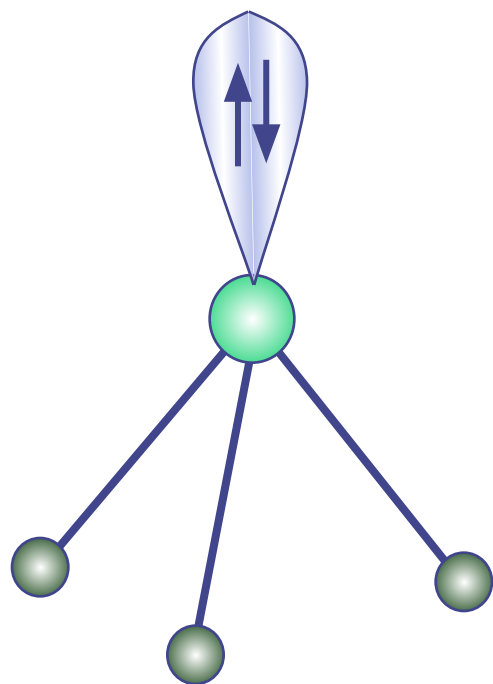
Аммиак

- NH_3 – бесцветный газ с резким запахом. Ядовит.

Автопротолиз



- NH_3 – активный акцептор протонов.



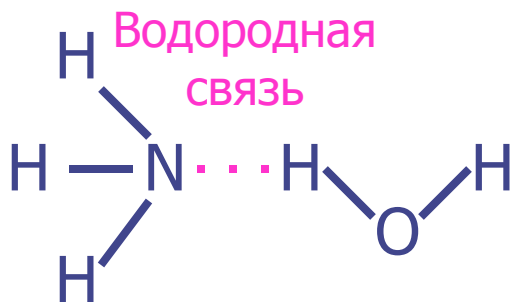
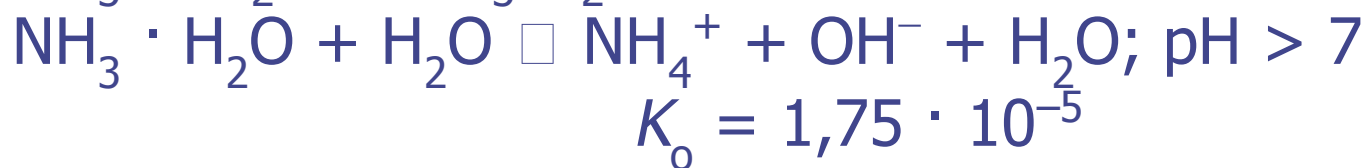
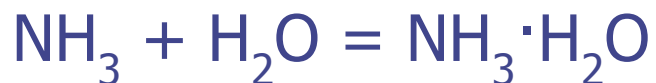
sp^3 –
гибридизация

$$\mu = 2,46 \text{ Д}$$



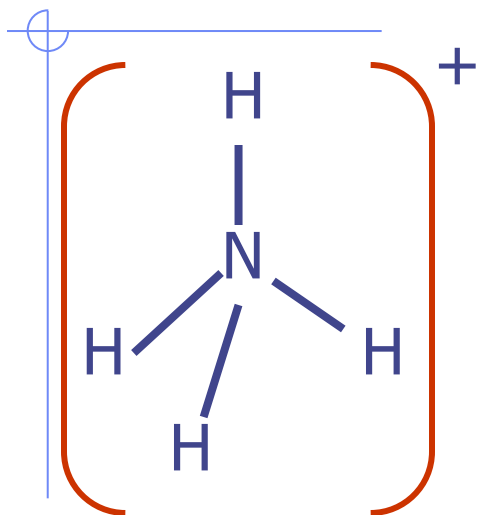
Аммиак в водном растворе

- Высокая растворимость в воде (в 1 л воды 700 л NH_3)
- Гидратация и протолиз:



Получение аммиака. «Фонтан» ([видео](#))

Соли аммония



Хлорид аммония

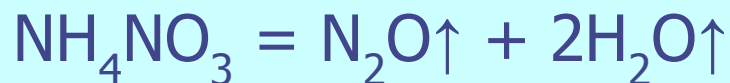
- Гидролиз



$$\text{pH} < 7$$

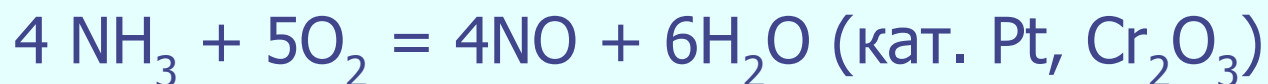
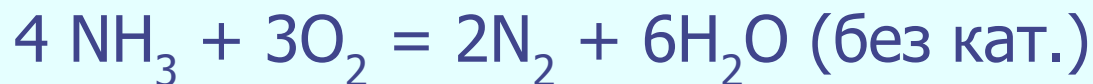
$$K_K = 5,59 \cdot 10^{-10}$$

- Термическое разложение

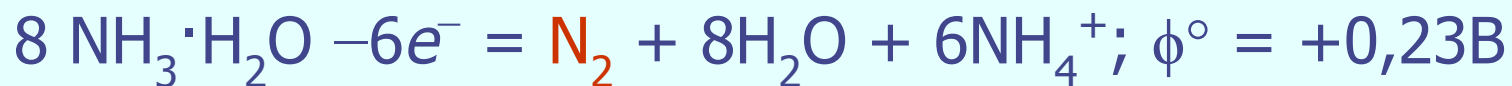
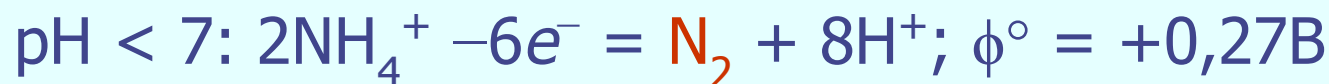
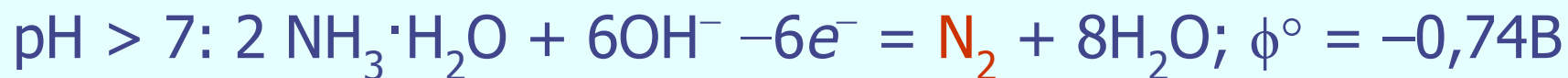


Окислительно-восстановительные свойства

- Горение



- В водном растворе



- Примеры:



Получение аммиака



Получение аммиака в
лаборатории

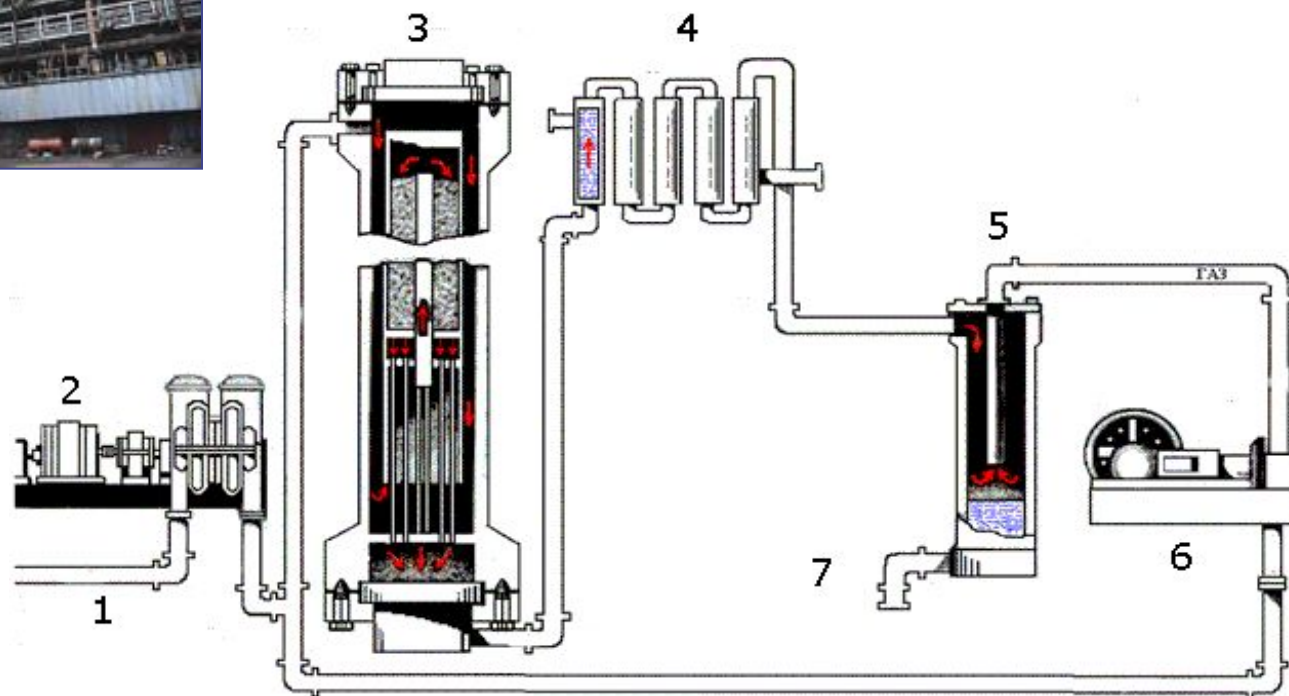
- В промышленности
$$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 + Q$$

(300-500 °C, 300 атм,
катализатор: Fe, Pt)
- В лаборатории (при
нагревании)
$$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} =$$

$$= \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3\uparrow$$

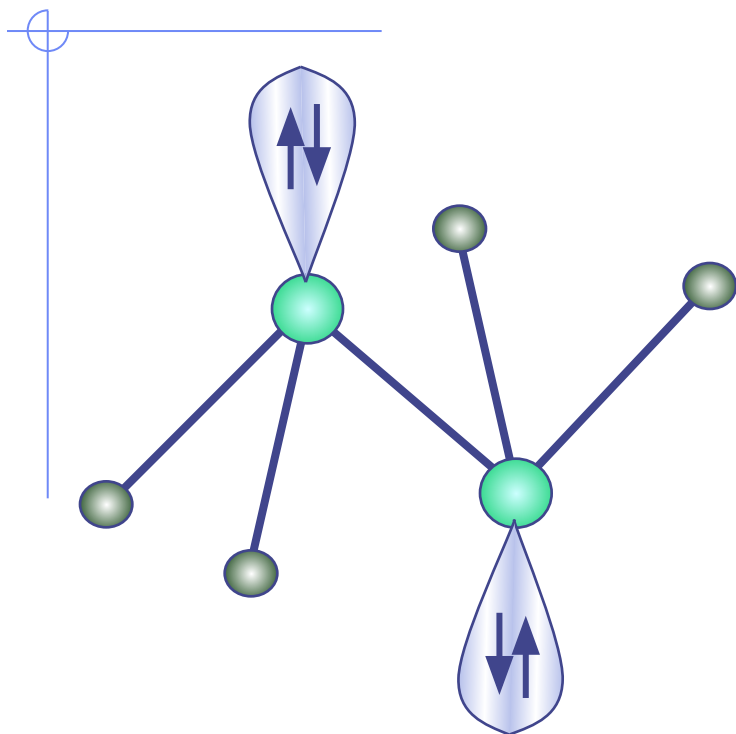
$$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3\uparrow$$

Синтез аммиака в промышленности



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

Гидразин N_2H_4



sp^3, sp^3 –гибридизация

$$\mu = 1,85 \text{ Д}$$

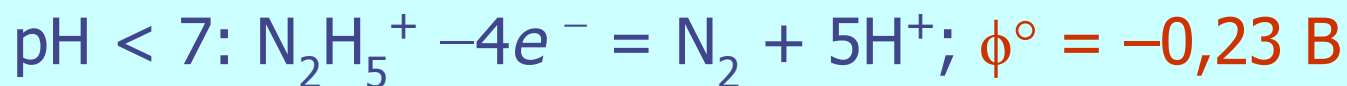
- N_2H_4 – бесцветная, сильно дымящая на воздухе жидкость.
- **Автопротолиз:**
$$N_2H_4 + N_2H_4 \rightleftharpoons N_2H_3^- + N_2H_5^+;$$
$$K_s \approx 10^{-25}$$
- N_2H_4 неограниченно растворим в воде, образует гидрат гидразина $N_2H_4 \cdot H_2O$ (т.пл. $-52^\circ C$, т.кип. $+118^\circ C$)
- **Протолиз** в водном растворе:
$$N_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons N_2H_5^+ + OH^-;$$
$$pH > 7; K_o = 1,70 \cdot 10^{-6}$$

Протоноакцепторные свойства

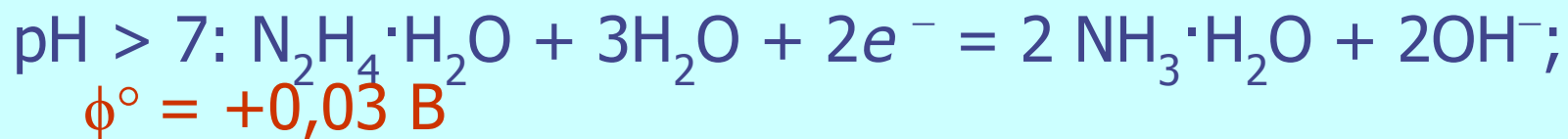
- N_2H_4 – акцептор протонов (две неподеленные пары электронов):
- $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{H}_2\text{O}$
катион гидразиния(1+)
- $\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_3\text{O}^+ = \text{N}_2\text{H}_6^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
катион гидразиния(2+)
- Соли: $[\text{N}_2\text{H}_5]\text{Cl}$, $[\text{N}_2\text{H}_5]_2\text{SO}_4$, $[\text{N}_2\text{H}_6]\text{SO}_4$ (получ. в изб.к-ты)

Окислительно-восстановительные свойства гидразина

- Гидразин как **восстановитель**



- Гидразин как **окислитель**

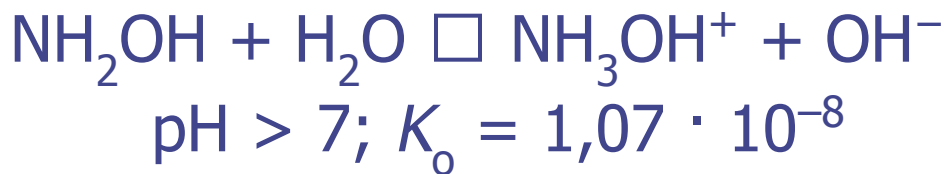


- Восстановительные свойства гидразина ярче выражены в щелочной среде, а окислительные – в кислотной.
- Пример:** $\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{I}_2 = \text{N}_2 + 4 \text{HI}$ ($\text{pH} < 7$)
- Получение:** $2\text{NH}_3 + \text{NaClO} = \text{N}_2\text{H}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

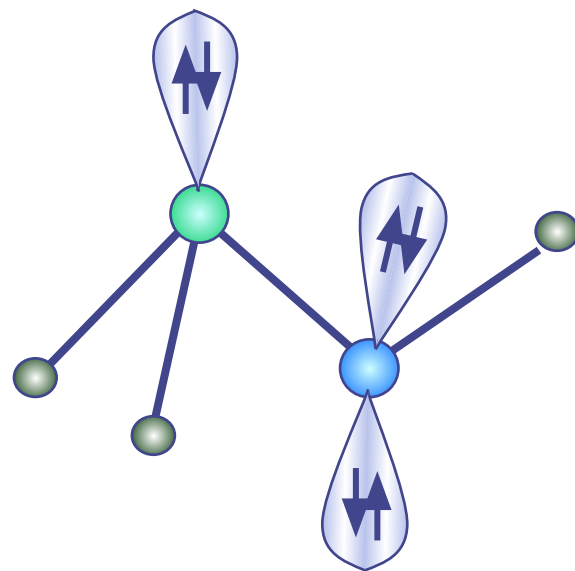
Гидроксиламин NH_2OH

- NH_2OH – бесцветные, очень гигроскопичные кристаллы; т. пл. +32 °C, т. разл. ≈ 100 °C.
- Хорошо растворим в воде, образует $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

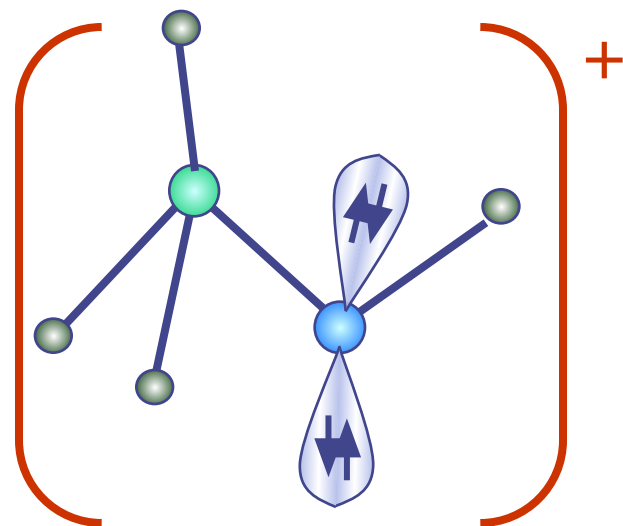
- **Протолиз** в водном р-ре:



- Катион гидроксиламмония NH_3OH^+ образует соли типа $(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl}$, $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$...

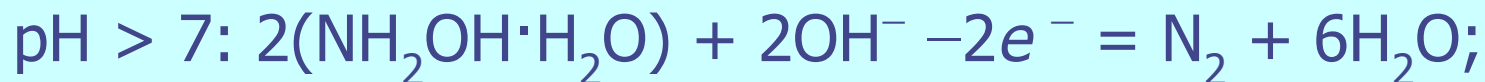


sp^3, sp^3 –гибридизация

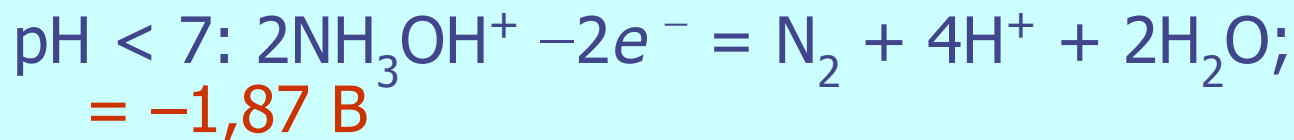


Окислительно-восстановительные свойства гидроксилamina

- Гидроксилamin как **восстановитель**



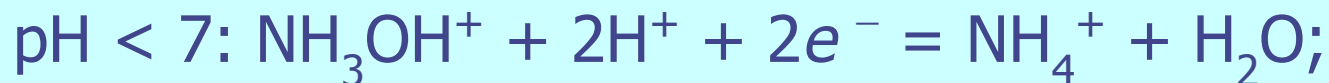
$$\phi^\circ = -3,04 \text{ В}$$

 ϕ°

- Гидроксилamin как **окислитель**



$$\phi^\circ = +0,52 \text{ В}$$



$$\phi^\circ = +1,35 \text{ В}$$

- Получение:** пропускание смеси NO и H_2 через суспензию катализатора (Pt) в разб. HCl

Азидоводород HN_3



тип гибридизации sp^2, sp



тип гибридизации sp, sp

$$\mu = 0,85 \text{ Д}$$

Таутомерия

- HN_3 – бесцветная летучая жидкость, неограниченно растворимая в воде (при содержании в растворе свыше 3% масс. – взрывоопасен).
- **Протолиз** в водн. р-ре:
$$\text{HN}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$$
$$\text{pH} < 7; K_K = 1,90 \cdot 10^{-5}$$
- Азид-анион N_3^- имеет линейную форму.
- Соли MN_3 подвергаются гидролизу ($\text{pH} > 7$).
- Соли MN_3 ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Cu} \dots$) взрывоопасны (разл. на металл и N_2).

Окислительно-восстановительные свойства

- **Восстановительные свойства** азидоводорода в растворе обусловлены легкостью превращения его в молекулярный азот:



- Азидоводород – **окислитель** по отношению к веществам с сильными восстановительными свойствами:

