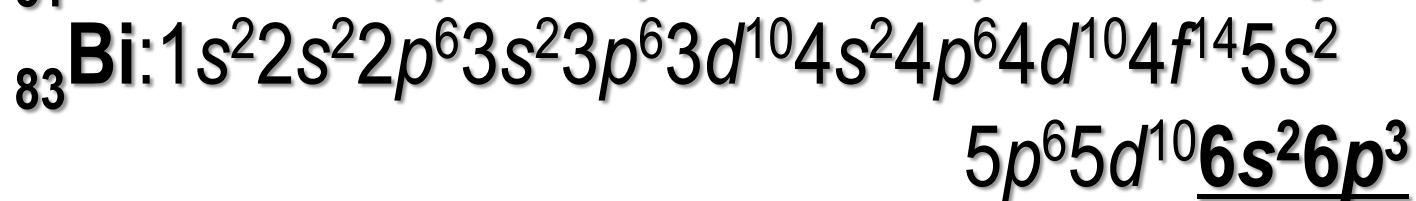
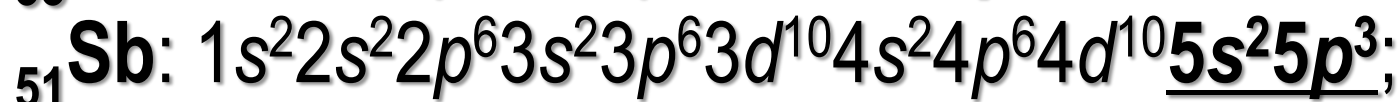
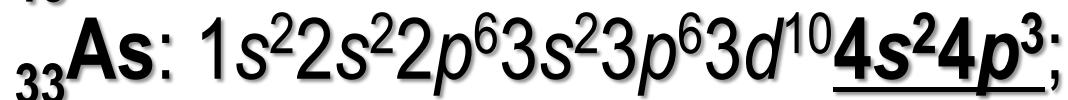
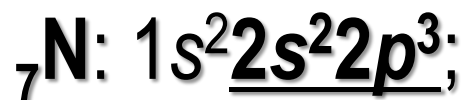


V A група

**N (нітроген), P (фосфор),
As (арсен), Sb (стибій),
Bi (бісмут)**

Електронні формули атомів



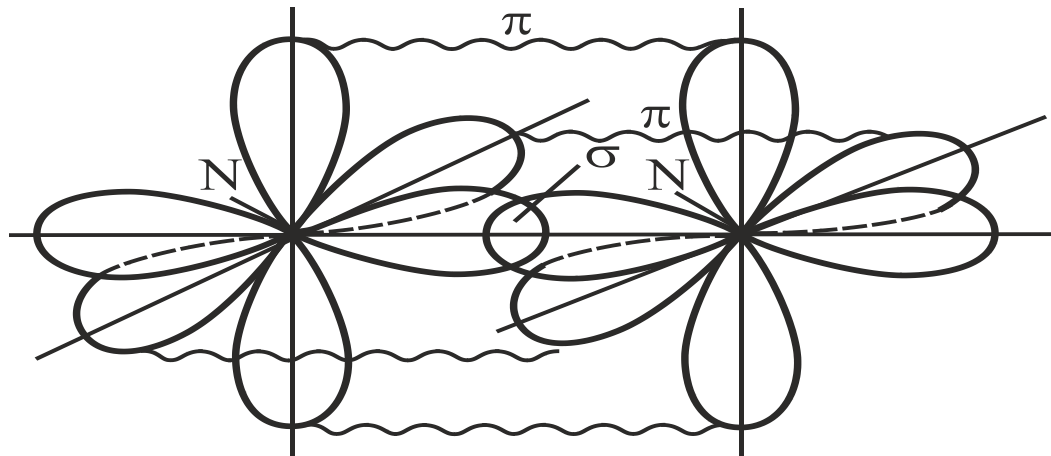
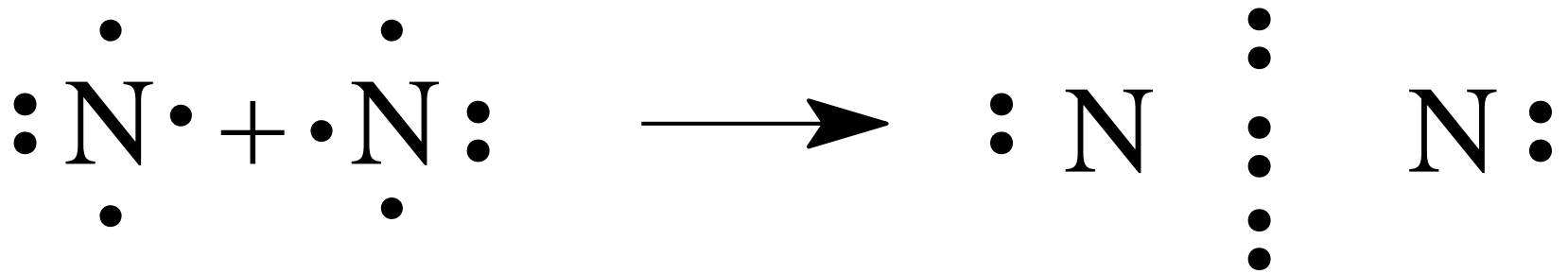
Загальна характеристика елементів

Характеристика	N	P	As	Sb	Bi
r (ковал), нм	0,075	0,106	0,119	0,138	0,146
I_1 , кДж/моль	1402,33	1011,81	944,46	830,58	702,95
E_{e^-} , кДж/моль	(~20,3)	72,026	78,54	100,92	91,28
t пл. °C	-210	44,15 (білий)	817 (під тиском)	630,63	271,40
T кип. °C	-195,79	280,5 (білий)	603 (субл.)	1587	1564
Ступені окислення	-3, -2, -1, +1, +2, +3, +4, +5	-3, +1, +3, +5	-3, +3, +5	-3, +3, +5	-3, +3 , +5

Нітроген



Нітроген



Хімічні властивості нітрогену

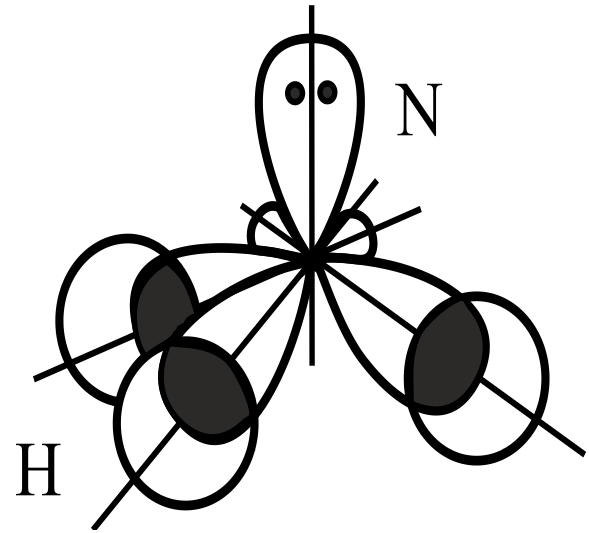
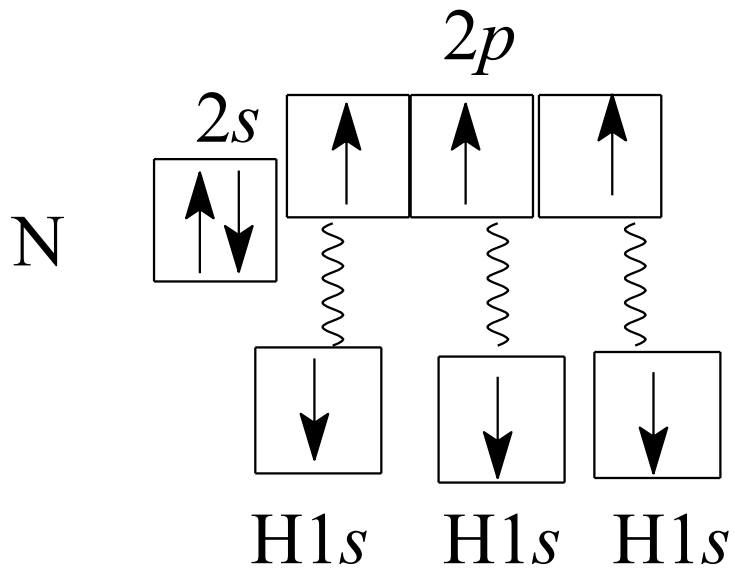
- $6\text{Li} + \text{N}_2 = 2\text{Li}_3\text{N}$
- $3\text{Mg} + \text{N}_2 (\text{t}) = \text{Mg}_3\text{N}_2;$
- $2\text{B} + \text{N}_2 (\text{t}) = 2\text{BN}$
- $\text{O}_2 + \text{N}_2 (\text{t}) \rightleftharpoons 2\text{NO}$
- $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$

Одержання нітрогену у лабораторії

- $\text{NH}_4\text{NO}_2 \xrightarrow{t} \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{NH}_3 + 3\text{CuO} = \text{N}_2 + 3\text{Cu} + 3\text{H}_2\text{O}$
- $12\text{HNO}_{3(\text{розв})} + 5\text{Mg} = \text{N}_2 + 5\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{LiN}_3 \xrightarrow{t} 3\text{N}_2 + 2\text{Li}$

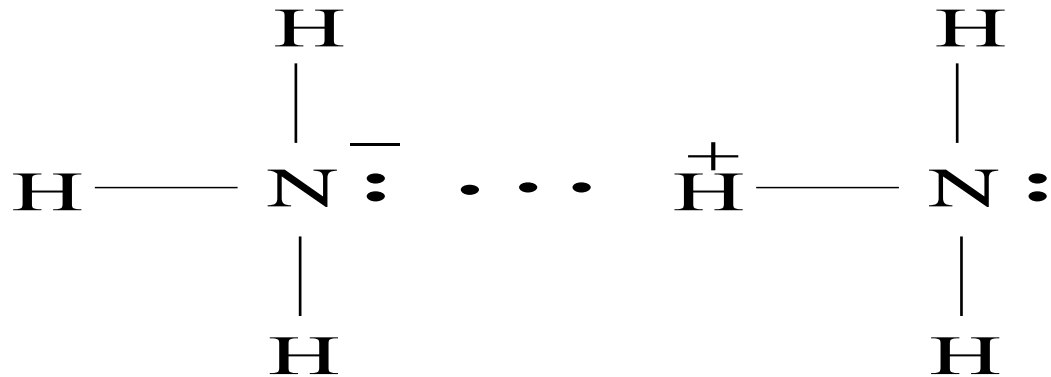
Водневі сполуки нітрогену

- Амоніак NH_3



Фізичні властивості NH₃

- Утворення водневих зв'язків між молекулами амоніаку



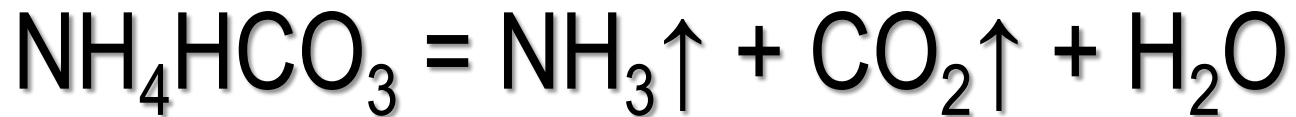
Отримання у промисловості

- Оборотна реакція в присутності каталізатора (металеве залізо з домішкою оксидів алюмінію та калію),

$P = 10\text{--}100 \text{ МПа}, t = 400\text{--}600^\circ\text{C}:$



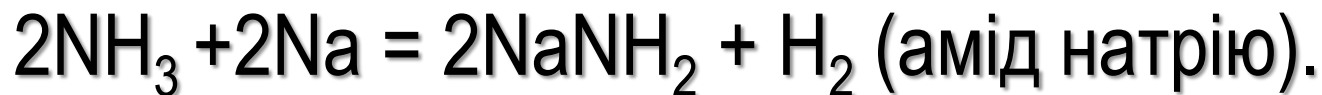
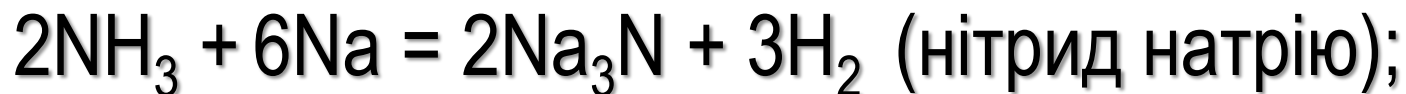
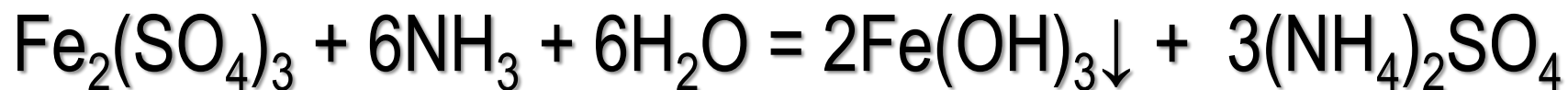
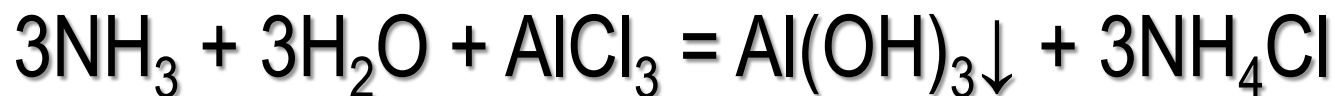
Отримання NH_3 в лабораторії



Хімічні властивості амоніаку

- $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
- $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow{\text{каталіз}} 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{NH}_3 + 3\text{CuO} \xrightarrow{t} \text{N}_2 + 3\text{Cu} + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
- $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$

Хімічні властивості амоніаку

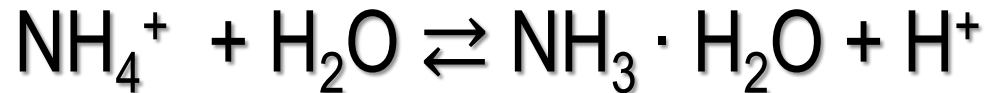


Хімічні властивості амоніаку

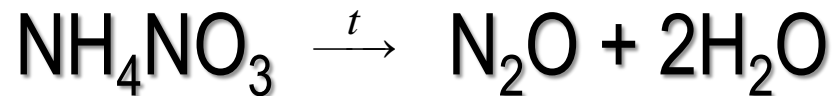
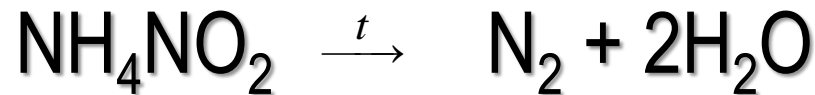
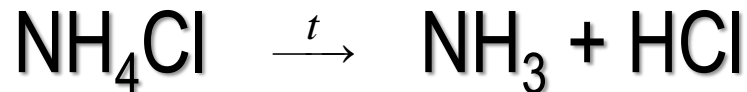
- $\text{CuSO}_4 + 4\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$;
- $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{NH}_3 = [\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$
- $10\text{NH}_3 + 6\text{KMnO}_4 + 9\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{N}_2 +$
 $+ 6\text{MnSO}_4 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$;
- $4\text{NH}_3 + 3\text{F}_2 = \text{NF}_3 + 3\text{NH}_4\text{F}$;
- $8\text{NH}_3 + 3\text{Cl}_2 = 6\text{NH}_4\text{Cl} + \text{N}_2$;
- $4\text{NH}_3 + 3\text{I}_2 = \text{I}_3\text{N} \downarrow + 3\text{NH}_4\text{I}$

Солі амонію

Піддаються гідролізу, створюючи кисле середовище:



Розкладання при нагріванні :



Аміди, іміди та нітриди

- $\text{NaNH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{NH}_3$
- $\text{Mg}_3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_3$

Na_3N Mg_3N_2 AlN Si_3N_4 P_3N_5 S_4N_4 Cl_3N

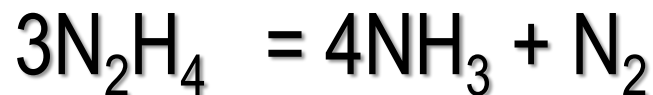
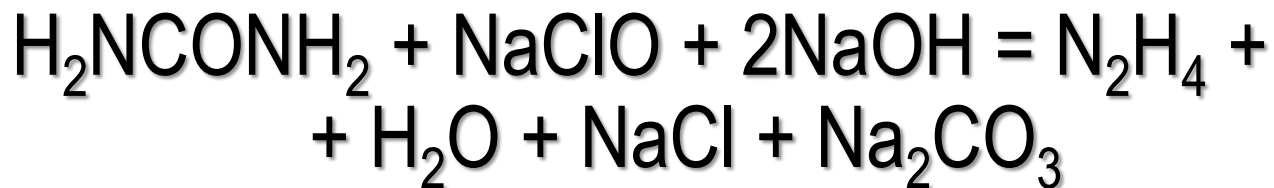
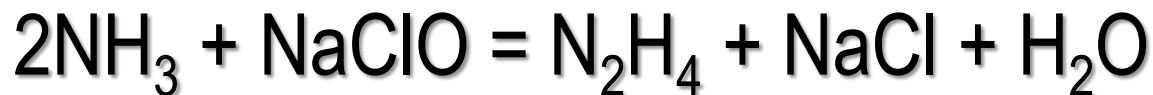
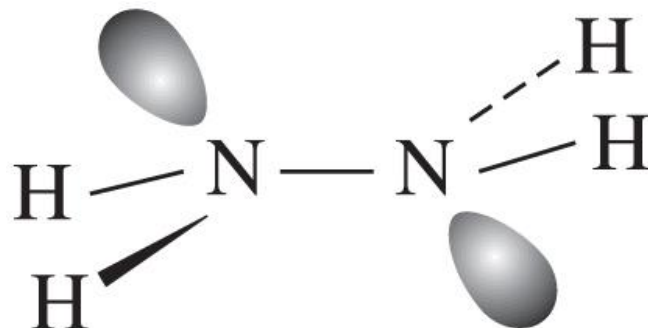
ОсНОВНІ

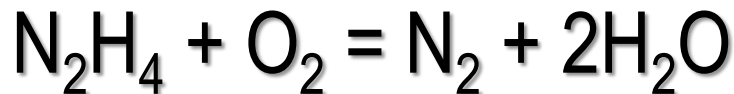
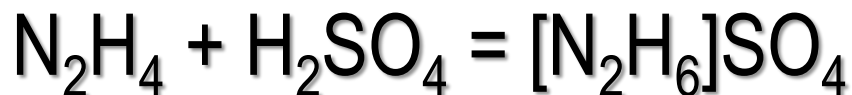
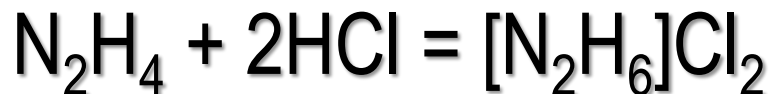
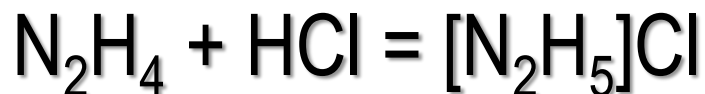
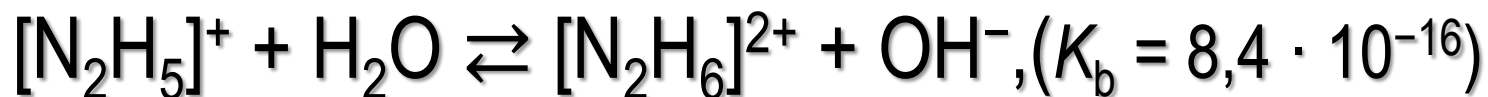
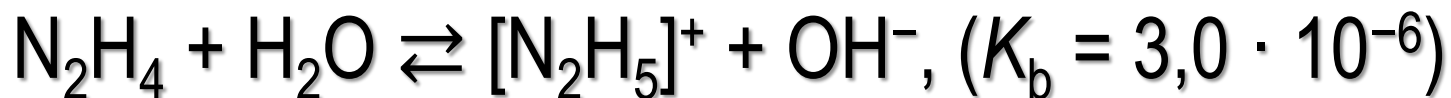
Амфотерні

КисЛОТНІ

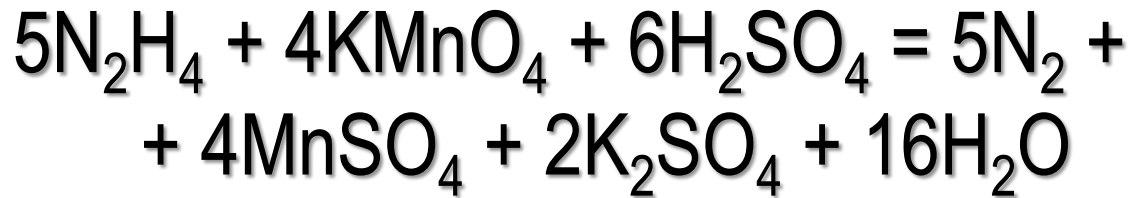
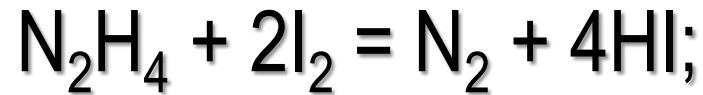
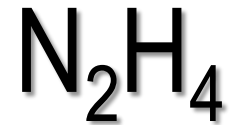
- $2\text{Li}_3\text{N} + 6\text{H}_2\text{O} = 6\text{LiOH} + 2\text{NH}_3$
- $\text{Ca}_3\text{N}_2 + 6\text{HCl} = 3\text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3$
- $\text{Cl}_3\text{N} + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{HClO} + \text{NH}_3$
- $\text{Zn}_3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_3$
- $\text{Li}_3\text{N} + \text{AlN} = \text{Li}_3\text{AlN}_2$

Гідразин N_2H_4

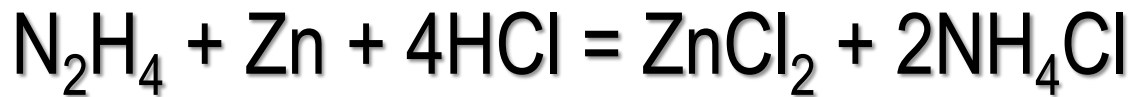




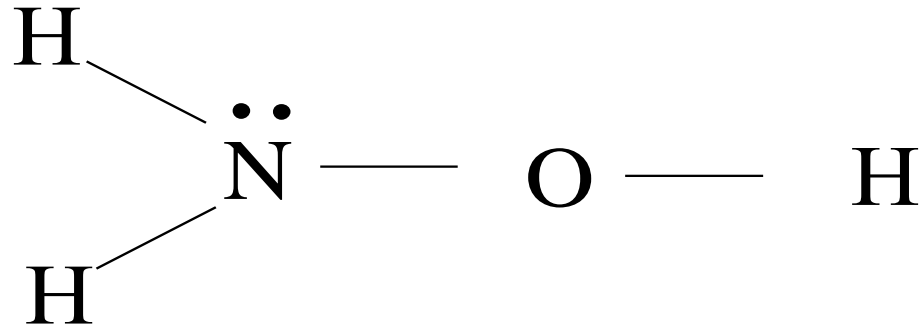
($\Delta H^\circ = -621,5$ кДж/моль)



- Гідразин сильніший відновник, ніж NH_3 . Однак при дії сильних відновників може бути окислювачем :

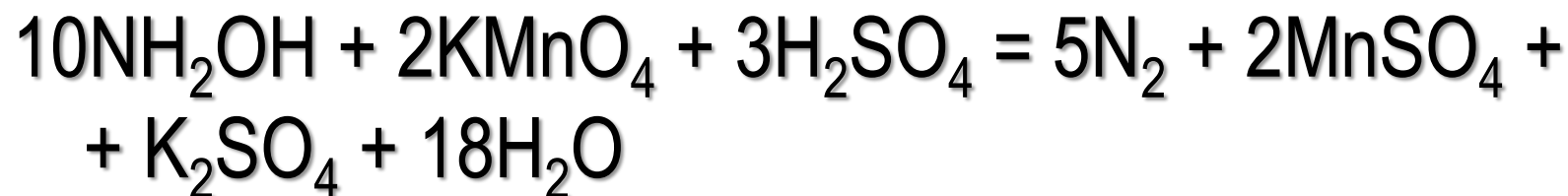
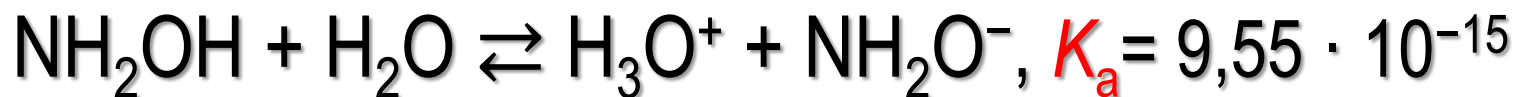
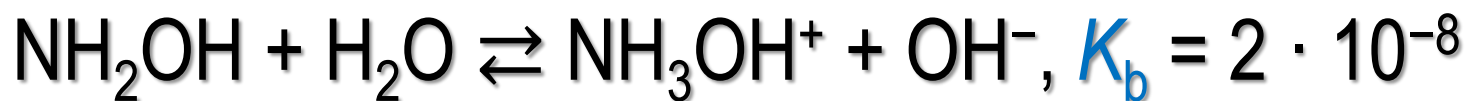
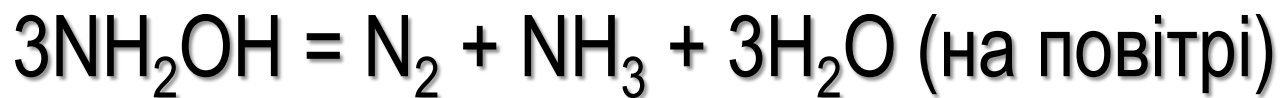


Гідроксиламін NH₂OH



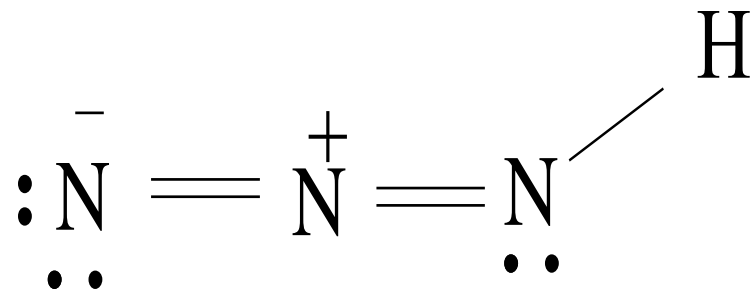
Отримання при електролізі розчину HNO₃:





Азотистоводнева кислота HN_3

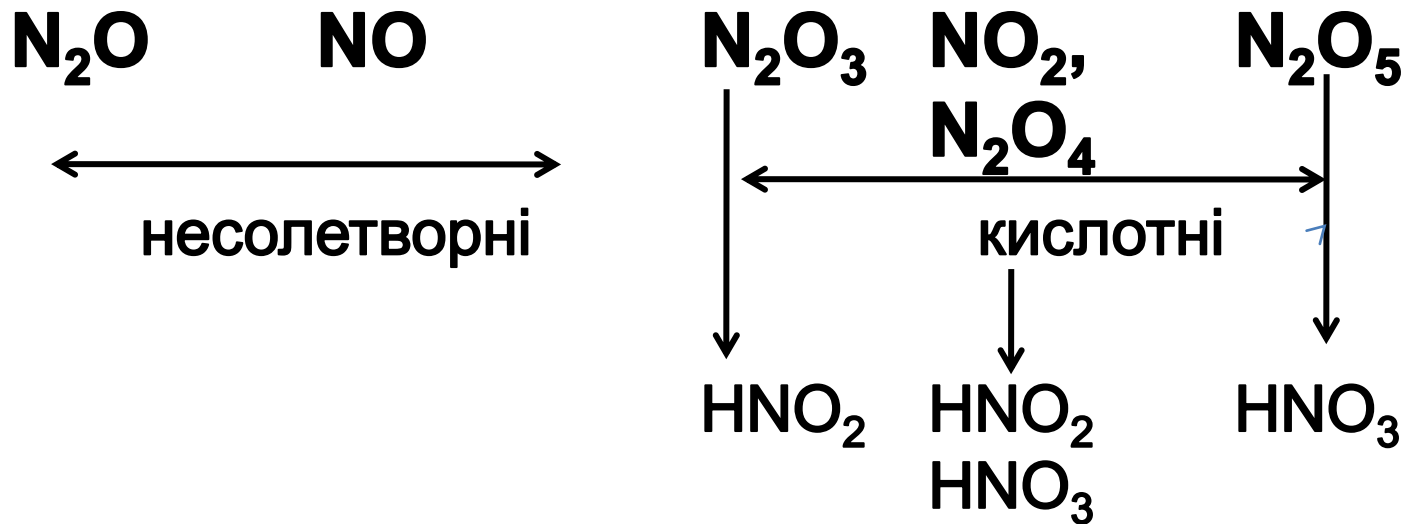
- $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{HNO}_2 = \text{HN}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{HN}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{N}_3^-$, $K_{\text{дис}} = 10^{-5}$



- $4\text{HN}_3 + \text{Cu} = \text{Cu}(\text{N}_3)_2 + \text{N}_2 + (\text{NH}_4)\text{N}_3$
- $\text{Pt} + 2\text{HN}_3 + 8\text{HCl} = \text{H}_2[\text{PtCl}_6] + 2\text{N}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$
- $\text{HN}_3 + 2\text{HCl} = \text{Cl}_2 + \text{N}_2 + \text{NH}_3$
- $\text{Pb}(\text{N}_3)_2 = \text{Pb} + 3\text{N}_2$
- $10\text{HN}_3 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 15\text{N}_2 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$

Оксиди нітрогену

- N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5
- $N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$, $\Delta H = 180,6 \text{ кДж}$, $\Delta H_{\text{ф}} = 24 \text{ Дж/К}$

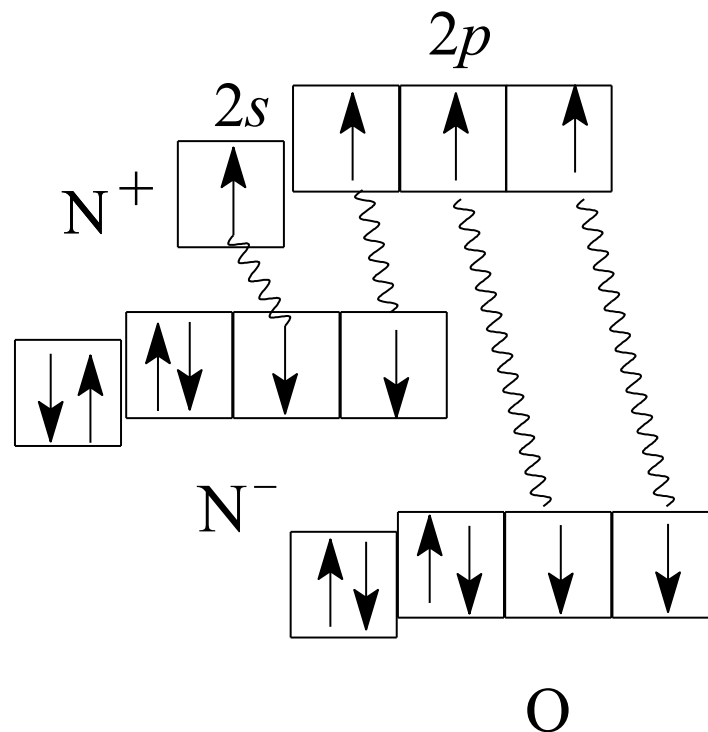


Оксид нітрогену (I) N_2O

- Дві резонансні структури :
 $N^-=N^+=O$ или $N\equiv N^+-O^-$

- Для $N^-=N^+=O$

sp-гібридизація:



Хімічні властивості

- $2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ (вище 500°C)
- $\text{P}_4 + 10\text{N}_2\text{O} = \text{P}_4\text{O}_{10} + 10\text{N}_2$
- $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $3\text{N}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 = 4\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
- $5\text{N}_2\text{O} + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 10\text{NO} + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$

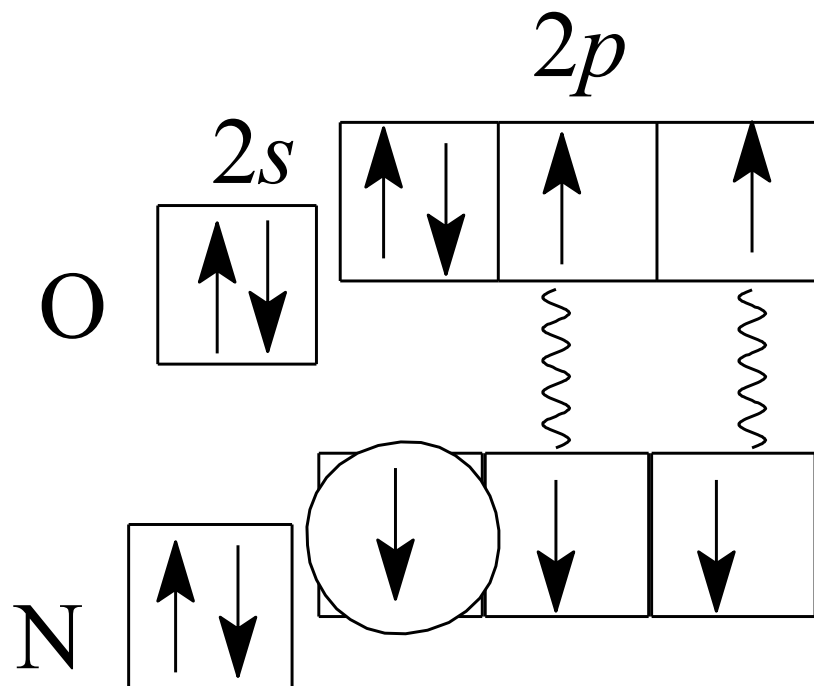
Отримання



Взаємодія сульфамінової кислоти з
концентрованою HNO_3 :



Оксид нітрогену (II) NO

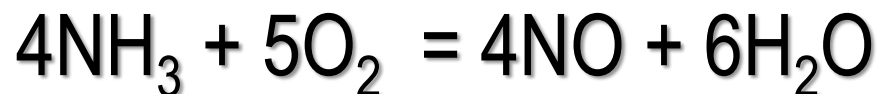


Хімічні властивості NO

- $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$
- $2\text{NO} + 2\text{H}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NO}^+\text{Cl}^-$
- $\text{NOCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_2 + \text{HCl}$
- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 + \text{NO} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Отримання NO

у промисловості :

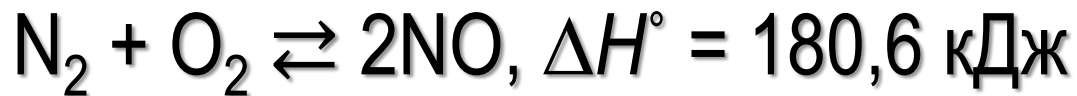


(каталізатор Pt або Cr_2O_3 , Fe_2O_3)

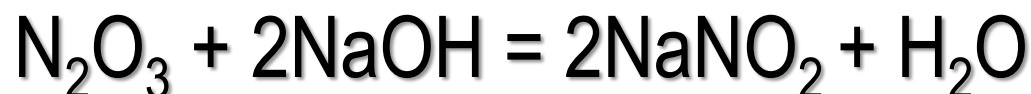
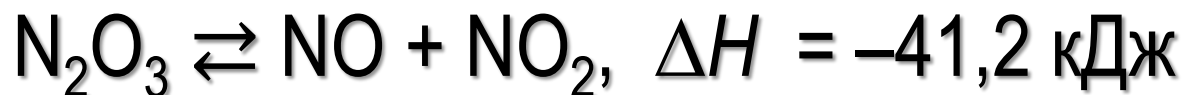
в лабораторії:



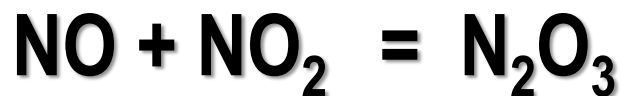
У природі при електричних розрядах :



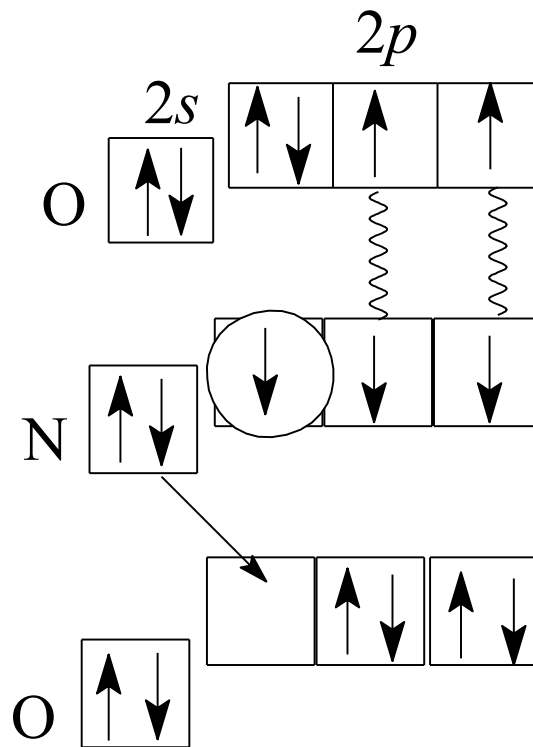
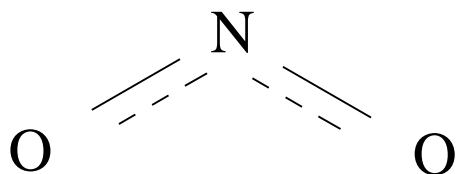
Оксид нітрогену (III) N_2O_3



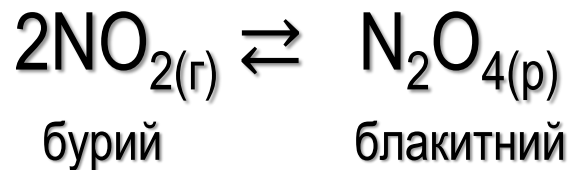
Отримують N_2O_3 конденсацією при **низьких температурах** стехіометричної суміші NO та NO_2 :



Оксид нітрогену (IV) NO₂



При охолодженні димеризується :



Диспропорціонування :

- $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$
- $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{NO}$ (при нагріванні)
- $2\text{NO}_2 + 2\text{KOH} = \text{KNO}_3 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Окислення NO_2 :

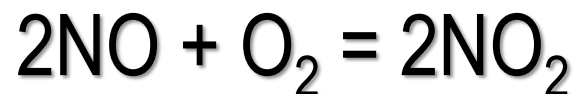
- $4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{HNO}_3$
- $4\text{NO}_2 + 4\text{NaOH} + \text{O}_2 = 4\text{NaNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

Відновлення NO_2 :

- $2\text{NO}_2 + 2\text{S} = \text{N}_2 + 2\text{SO}_2$
- $\text{NO}_2 + \text{SO}_2 = \text{NO} + \text{SO}_3$

Отримання NO₂

У промисловості :



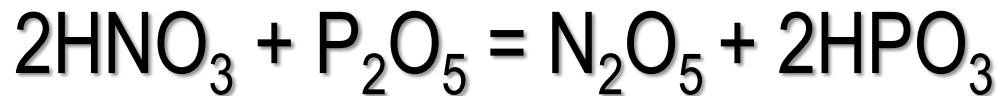
В лабораторії :



Оксид нітрогену (V) N_2O_5

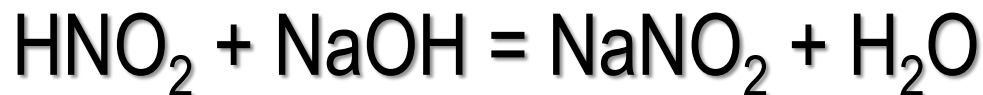
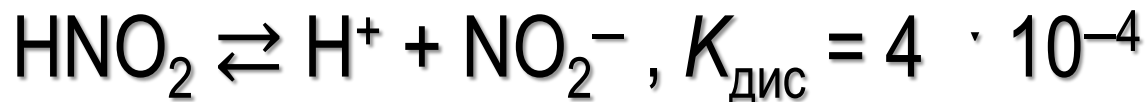
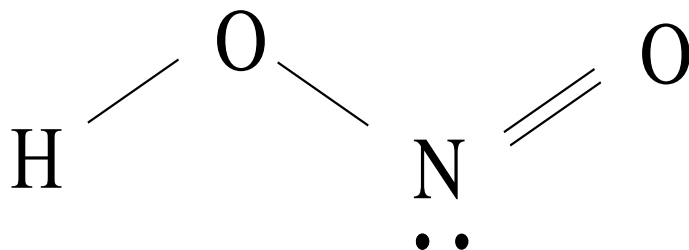
- $2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2$ (вище $30,33^\circ C$)
- $N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3$
- $N_2O_5 + SO_2 = N_2 + SO_3 + 2O_2$
- $2N_2O_5 + C = CO_2 + 4NO_2$

Отримання



- $N_2O_4 + O_3 = N_2O_5 + O_2$

Азотиста кислота HNO_2

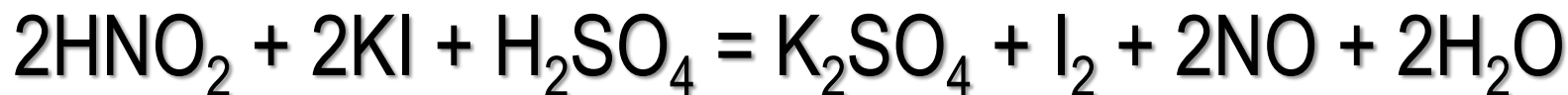
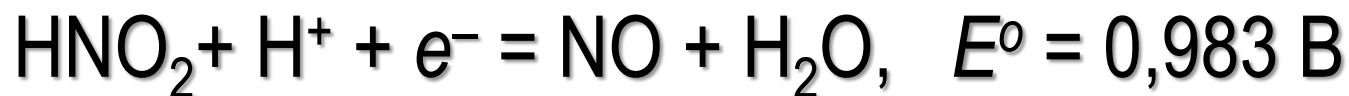


Розкладається при нагріванні :

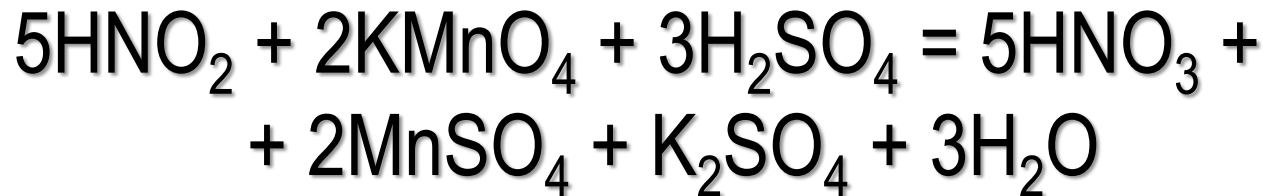
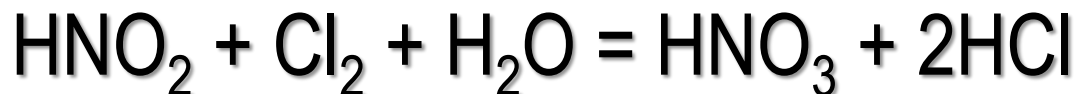


HNO₂

HNO₂ – досить сильний **окислювач**:



Відновлювальні властивості :

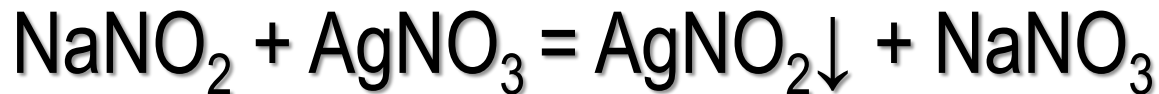


Отримання

- $\text{AgNO}_2 + \text{HCl} = \text{AgCl} + \text{HNO}_2$
- $2\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_2$
- $\text{NO}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_2$

Нітрити

- Отримання



- Гідроліз :

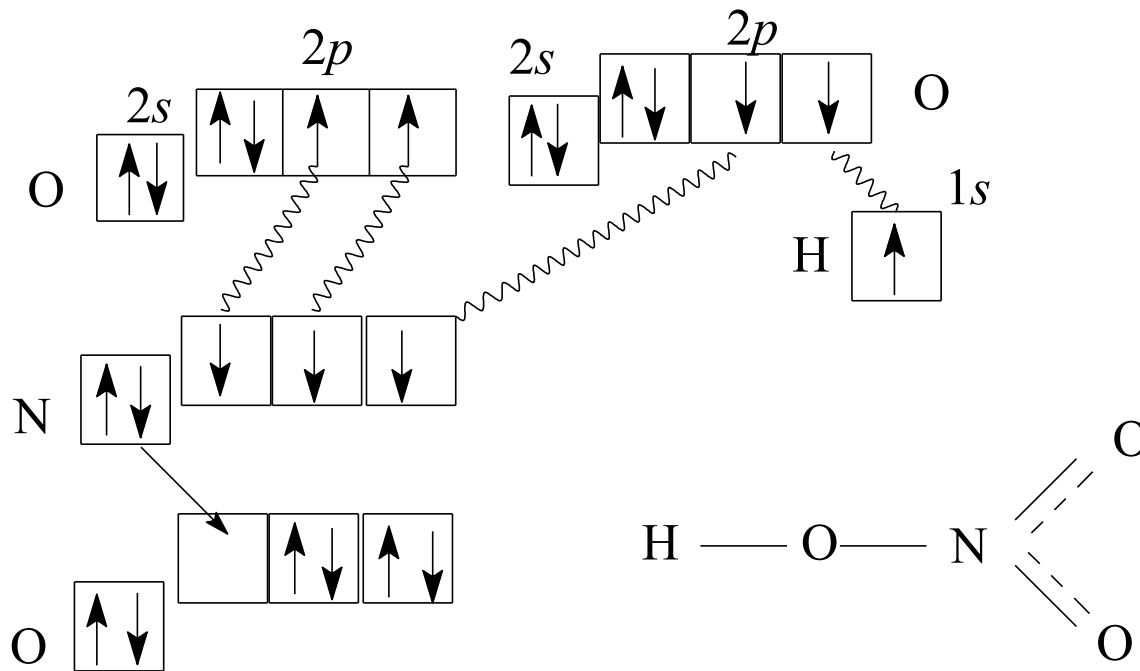


ОКИСНО-ВІДНОВНА ДВОЇСТІТЬ

- $5\text{KNO}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{розб})} = 5\text{KNO}_3 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{KNO}_2 + 2\text{KI} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{I}_2 + 2\text{NO} + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{NaNO}_2 + 3\text{Zn} + 5\text{NaOH} + 5\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + 3\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$

Азотна кислота HNO_3

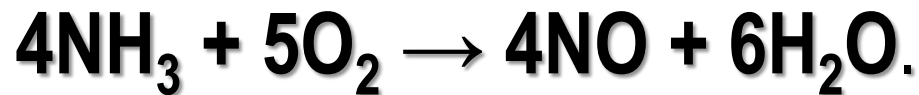
Атом азоту в молекулі азотної кислоти перебуває в стані sp^2 -гібридизації:



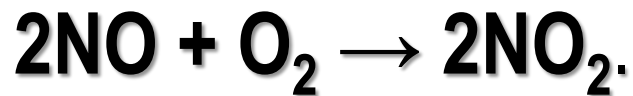
Отримання у промисловості



1. Окислення амоніаку киснем повітря *на платиновому каталізаторі* за температури 420–500°C та тиску 30–100 МПа:



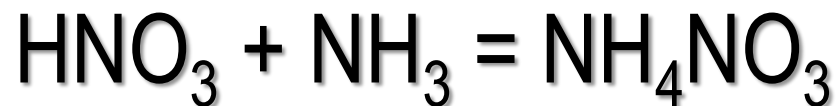
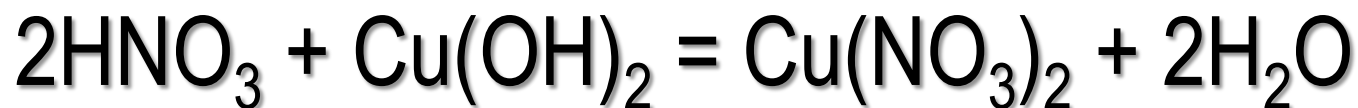
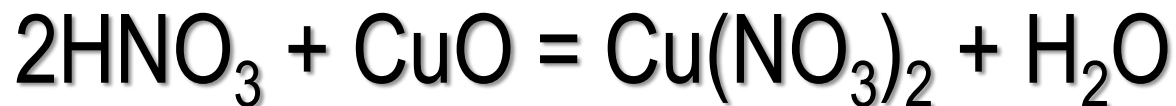
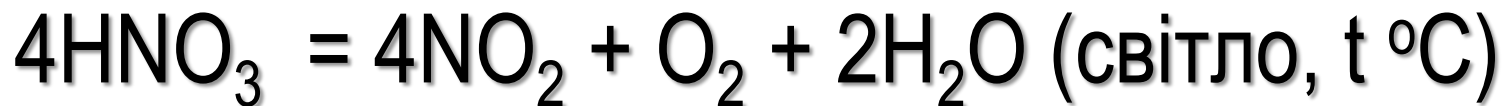
2. NO киснем окислюється до NO₂:



3. Суміш NO₂ з O₂ поглинається гарячою водою з отриманням концентрованої кислоти :



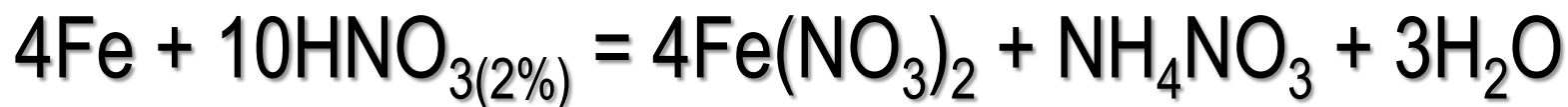
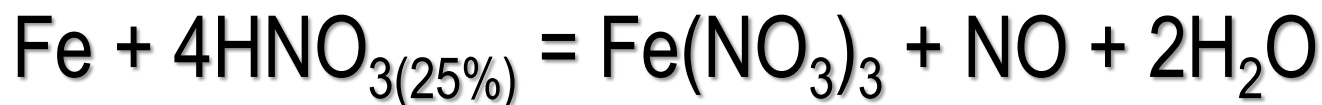
Властивості HNO_3



HNO₃

HNO₃ розчиняє майже всі метали, крім Au, Pt, Ru, Ir, Rh, Os

Al, Fe, Co, Ni, Cr пасивуються HNO₃ конц



HNO₃

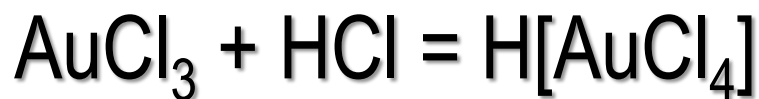
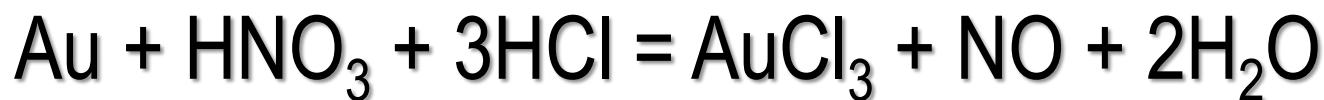
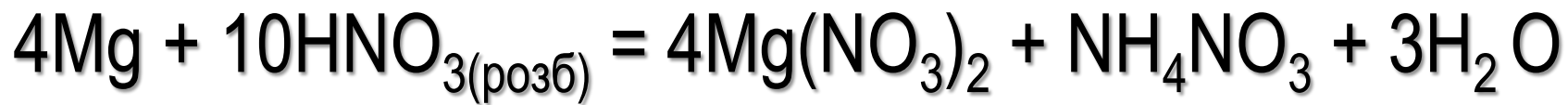
**Активні
метали
(до Zn)**

**Метали
середньої
активності
(після Zn до
H)**

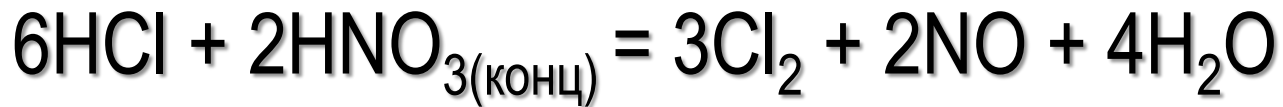
**Неактивні
метали (після
H)**

HNO₃(конц)	NO₂ (N₂O, N₂)	NO₂, (NO)	NO₂
HNO₃(розб)	NH₃, (NH₄NO₃)	N₂, (NO)	NO

HNO₃

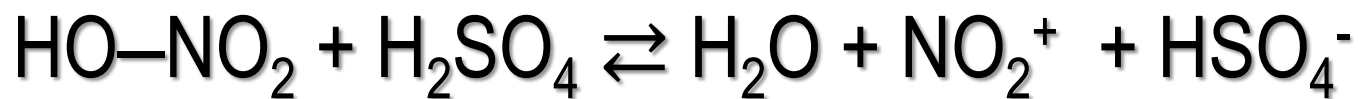
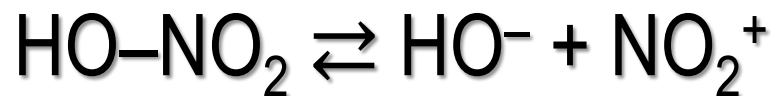


Царська горілка



HNO₃

- 100%-на азотна кислота трохи іонізується як основа :

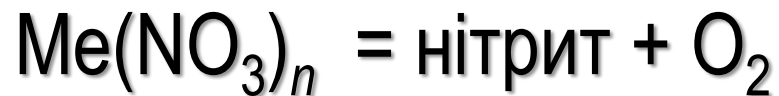


- Іон NO_2^+ замінює атоми водню в органічних речовинах з утворенням нітросполук :



Схема розкладання нітратів

- Лужні та лужноземельні метали :



-Метали від Mg до Cu:



-Метали правіше Cu:



Розкладання нітратів (t°C)

- $2\text{KNO}_3 = 2\text{KNO}_2 + \text{O}_2$
- $2\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{MgO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$
- $2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{CuO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$
- $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 = \text{Hg} + 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$
- $2\text{AgNO}_3 = 2\text{Ag} + 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$
- $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$

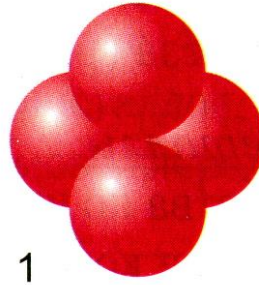
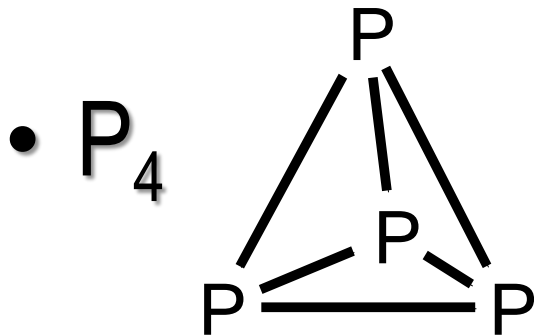
Нітрати - окисники

- $3\text{KNO}_3 + 8\text{Al} + 5\text{KOH} + 18\text{H}_2\text{O} = 3\text{NH}_3 + 8\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$
- $4\text{Zn} + \text{KNO}_3 + 7\text{KOH} \xrightarrow{t} 4\text{K}_2\text{ZnO}_2 + \text{NH}_3\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{KNO}_3 + 3\text{C} + \text{S} = \text{N}_2 + 3\text{CO}_2 + \text{K}_2\text{S}$

Мінеральні азотні добрива

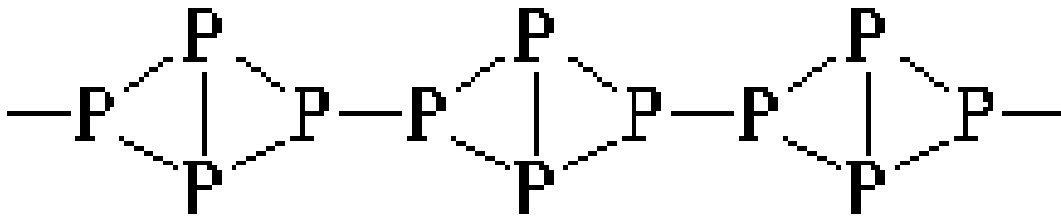
- Найважливіші азотні добрива : NH_4NO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – **селітри**
- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – сульфат амонію
- $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – амофос
- $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – сечовина (карбамід)
- $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – амоніачна вода

Білий фосфор



- кожен атом фосфору пов'язані з трьома іншими атомами фосфору, відстані між атомами однакові. В утворенні σ -зв'язків беруть участь неспарені електрони $3p$ -орбіталей. При об'єднанні 4-х атомів фосфору в молекулу кут між p -орбіталями зменшується від 90° до 60° .
- Температура плавлення $+44^\circ\text{C}$, кипіння – $+280,5^\circ\text{C}$

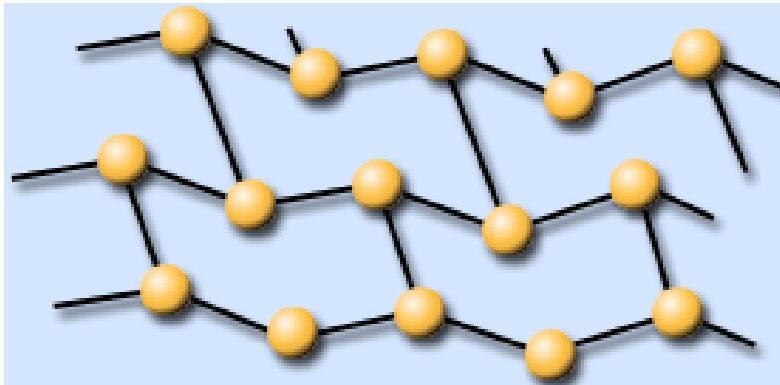
Червоний фосфор



- Полімеризація призводить до зміцнення зв'язку P – P, підвищення температури плавлення ($t_{\text{пл}} = 600^{\circ}\text{C}$), до зниження розчинності та зменшення реакційної здатності

Чорний фосфор

Існує у вигляді кількох кристалічних модифікацій. Наприклад, структура гексагональної модифікації схожа на шарувату структуру графіту, з тією різницею, що шари не плоскі, а гофровані

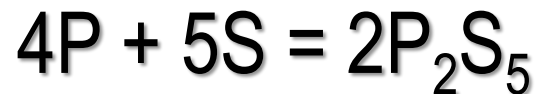
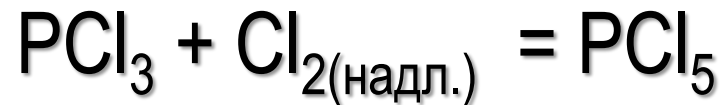
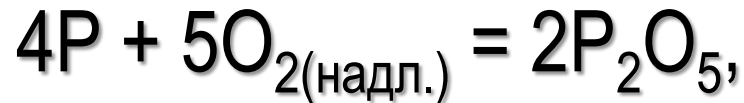


Властивості

- При нагріванні вище 1000°C молекули дисоціюють :

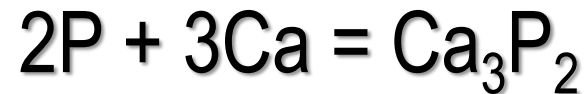


- **Реакції окиснення :**

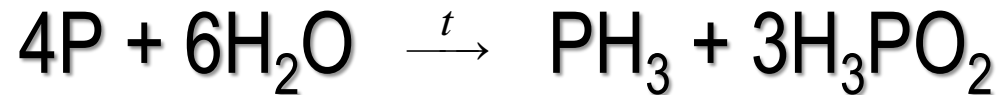


- $P + 5HNO_{3(\text{конц.})} = H_3PO_4 + 5NO_2 + H_2O$
- $2P + 5H_2SO_{4(\text{конц.})} = 2H_3PO_4 + 5SO_2 + 2H_2O$
- $3P + 5KMnO_4 + 2H_2O = 5MnO_2 + 2K_2HPO_4 + KH_2PO_4$
- $6P + 5KClO_3 = 5KCl + 3P_2O_5$

- Окислювальні властивості :

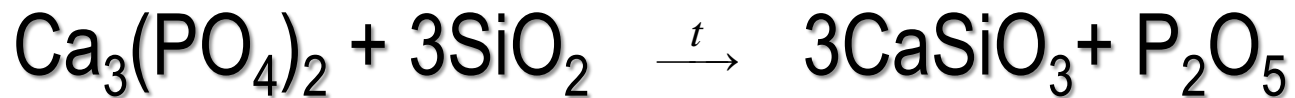


- Диспропорціонування :

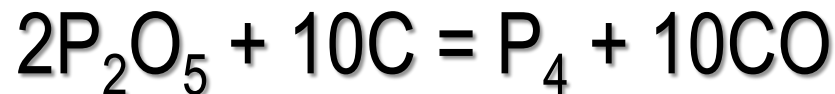


Одержання фосфору

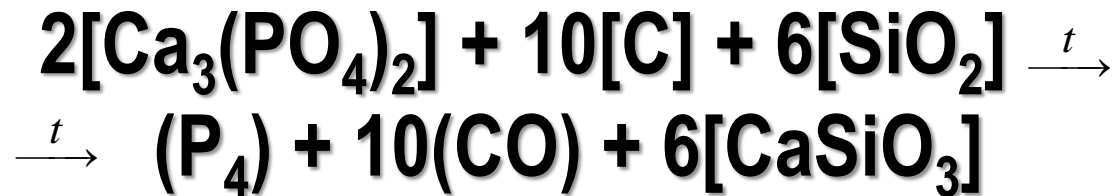
- З апатитів або фосфоритів з коксом та піском при температурі 1500°C:



(менш леткий оксид витісняє більш леткий)



- Або сумарний процес :

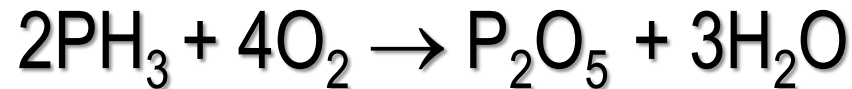


Фосфін PH_3

- Валентний кут близький до 90° , що свідчить про практичну відсутність гібридизації атомних орбіталей фосфору. Неподілена електронна пара фосфору займає s-орбіталь, вона менш доступна для утворення зв'язків за донорно-акцепторним механізмом, тому фосфін набагато гірше розчинний у воді і виявляє слабші основні властивості, ніж амоніак.

PH₃

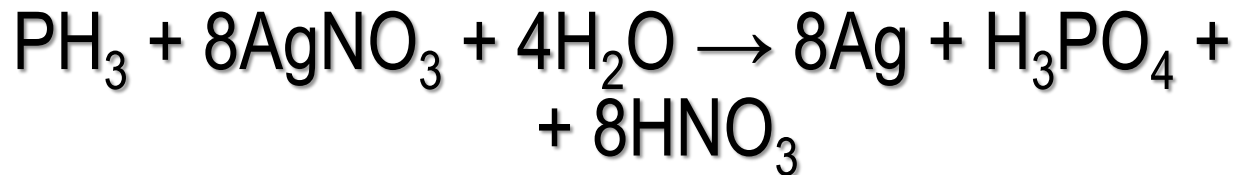
- самозаймається на повітрі :



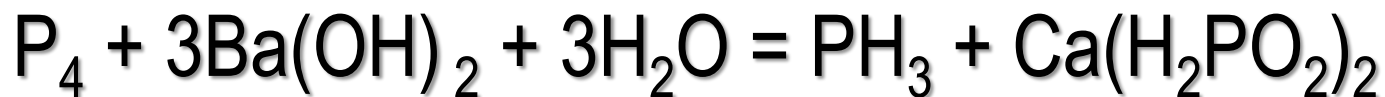
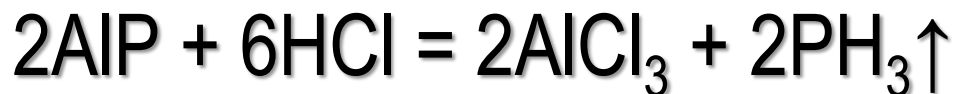
- Тільки з дуже сильними кислотами (HClO₄, HI) утворює солі фосфонію аналогічно аміаку :



- сильний відновник, здатний виділяти метали із розчинів їх солей :



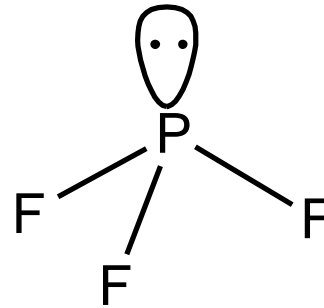
- Отримання PH_3 :



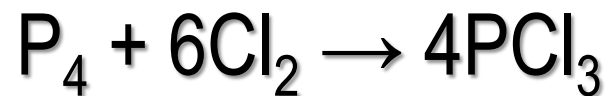
- **Дифосфін P_2H_4** - (аналог гідразину)
- P_2H_4 дуже нестійкий

РГ₃

- молекули РГ₃ мають форму тригональної піраміди (sp^3 -гібридизація атомних орбіталей фосфору)

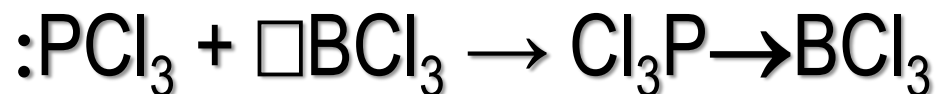


- Отримання :

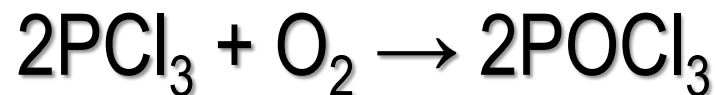


	PF₃	PCl₃	PBr₃	PI₃
$t_{\text{кип}}, \text{ }^\circ\text{C}$	-101,5	75,3	175,3	
$t_{\text{пл.}}, \text{ }^\circ\text{C}$		-90,3	-40,5	61
агрегатний стан (ст.у.)	газ	рідини		тверда речовина

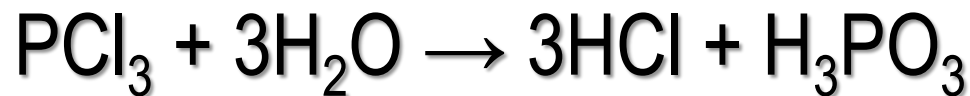
- донорні властивості :



- окислюються галогенами та киснем :

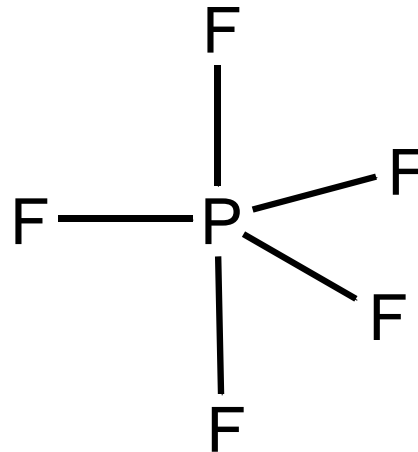


- Галогеніди фосфору розкладаються водою :



Пентагалогеніди фосфору

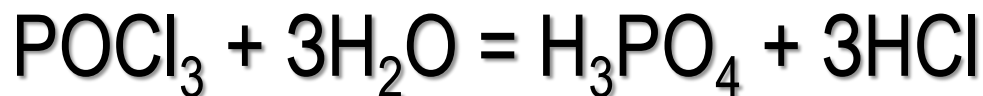
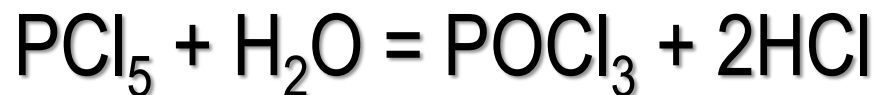
- PF_5 – газ ($t_{\text{кип.}} = -84,6^\circ\text{C}$) та тверді речовини – PCl_5 ($t_{\text{возг.}} = 159^\circ\text{C}$) і PBr_5 ($t_{\text{кип.}} = 106^\circ\text{C}$). У парах молекули PG_5 мають форму тригональної біпіраміди (sp^3d -гібридизація валентних орбіталей атома фосфору):



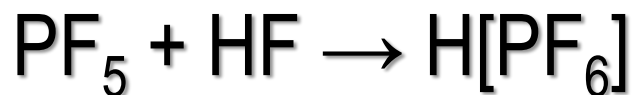
- Пари пентагалогенідів при нагріванні ($t > 300^{\circ}\text{C}$) розкладаються :



- PCl_5 та PBr_5 розкладаються водою :

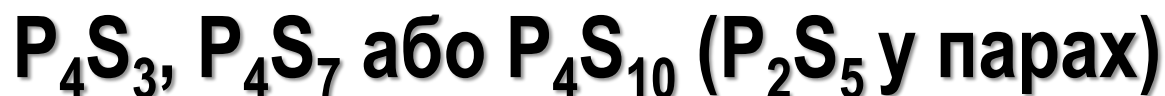


3 HF:



Сульфіди фосфору P_4S_x

Різний склад :



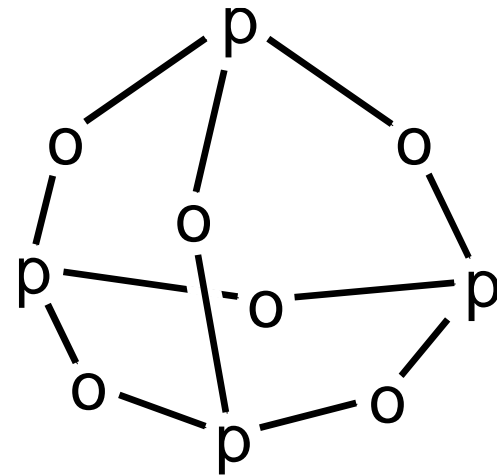
Отримують P_4S_x в атмосфері оксиду вуглецю (IV) при сплавленні фосфору із сіркою.

Різні за природою сульфіди взаємодіють :



Оксид фосфору (III)

- біла кристалічна речовина
($t_{\text{пл.}} = 24^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = 174^{\circ}\text{C}$)



- ОКИСЛЮЄТЬСЯ КИСНЕМ ПОВІТРЯ :

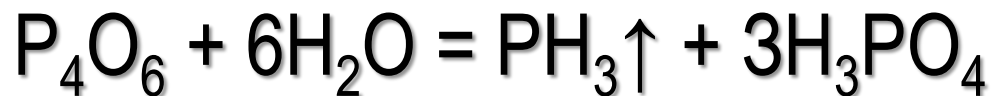


Оксид фосфору (III)

- При взаємодії з холодною водою утворює фосфористу кислоту :

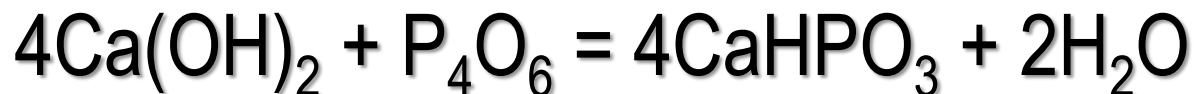
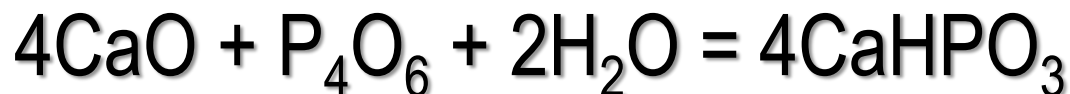


- Взаємодія P_4O_6 з гарячою водою призводить до диспропорціонування :

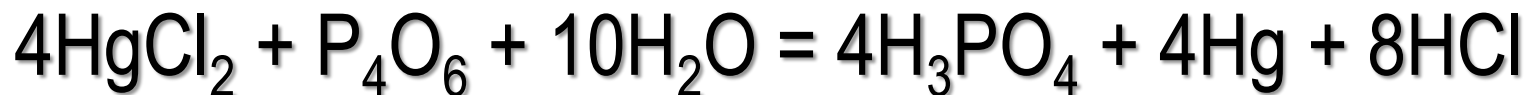


Оксид фосфору (III)

- Властивості кислотного оксиду :

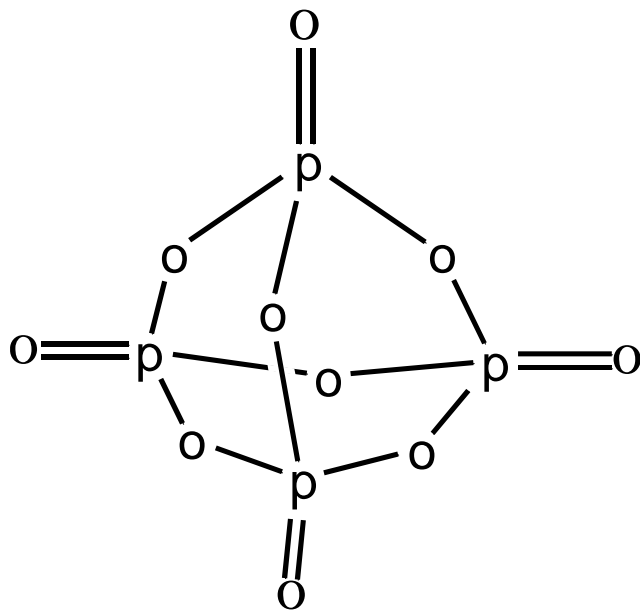


- Має відновлювальні властивості :



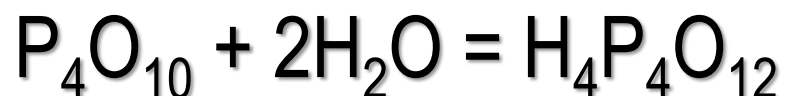
Оксид фосфору (V)

- У структурі P_4O_{10} чотири тетраедра $[PO_4]$ (sp^3 -гібридизація валентних орбіталей атома фосфору)

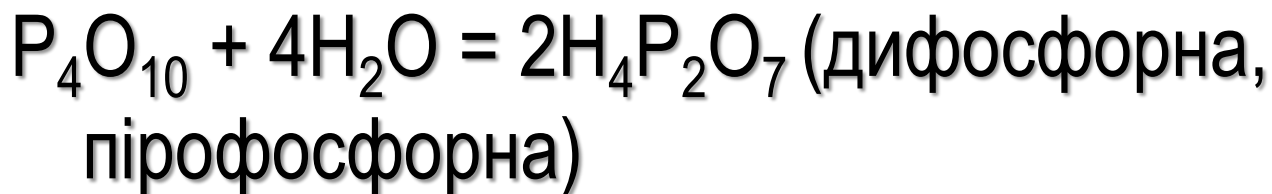


Оксид фосфору (V)

- При взаємодії з водою утворює низку кислот :



(циклотетрафосфорна)

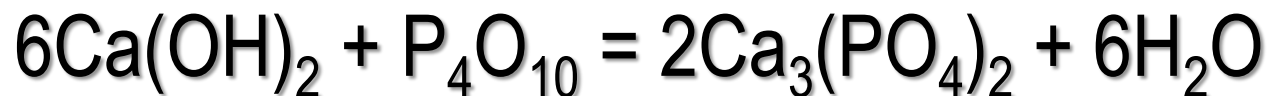
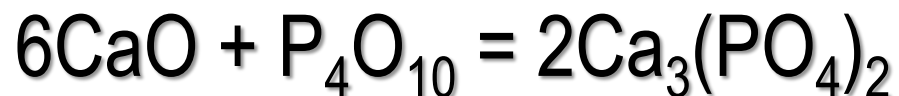


Оксид фосфору (V)

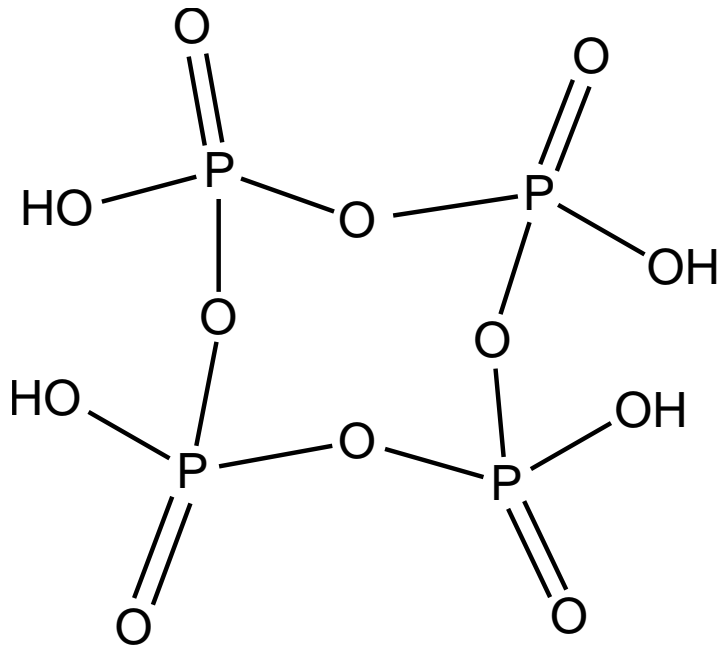
- Дегідратуючий реагент :



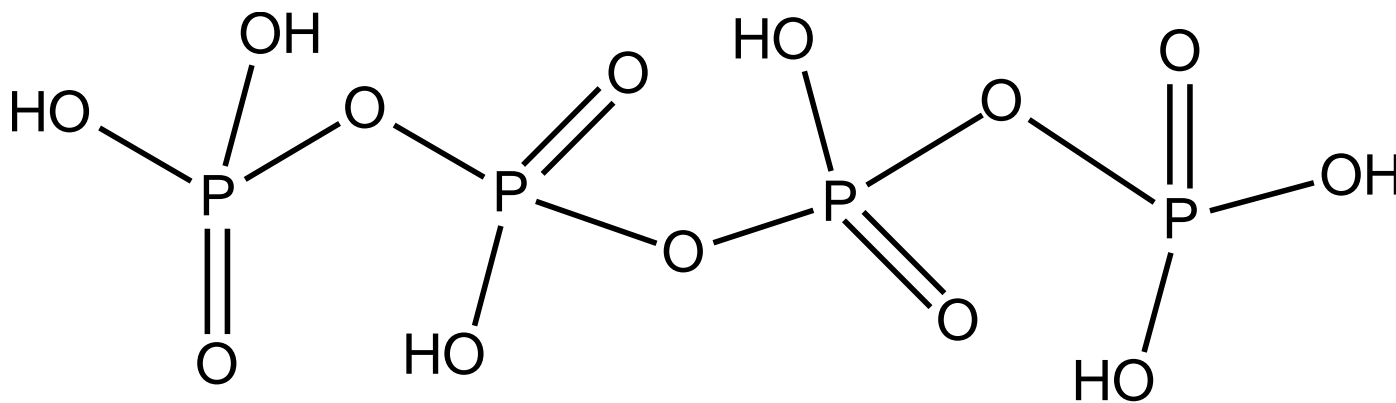
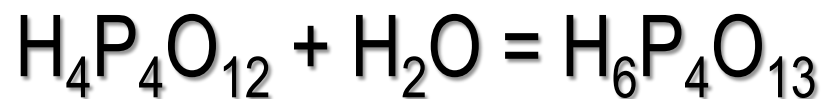
- Кислотний оксид:



Циклотетрафосфорна кислота



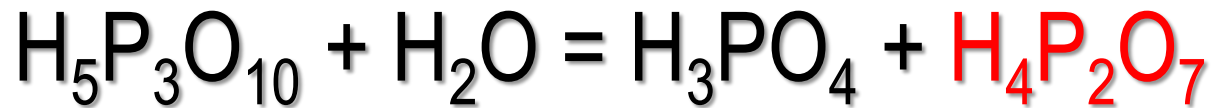
Тетрафосфорна кислота



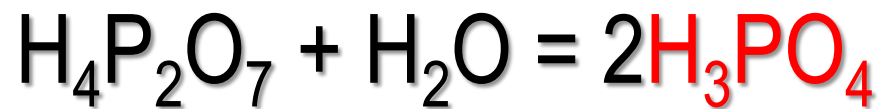
Кислоти фосфору



(трифосфорна кислота),

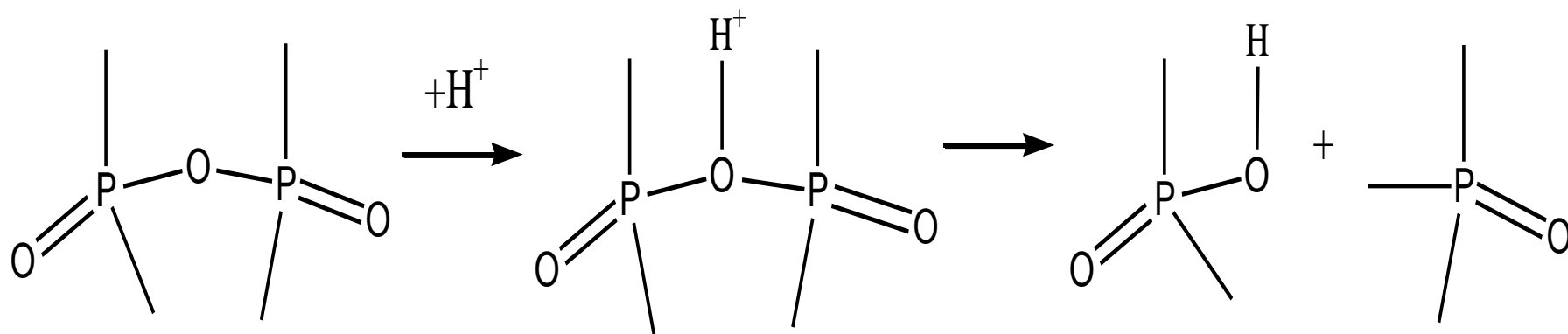


(дифосфорна кислота),



(ортофосфорна кислота)

Кислоти фосфору

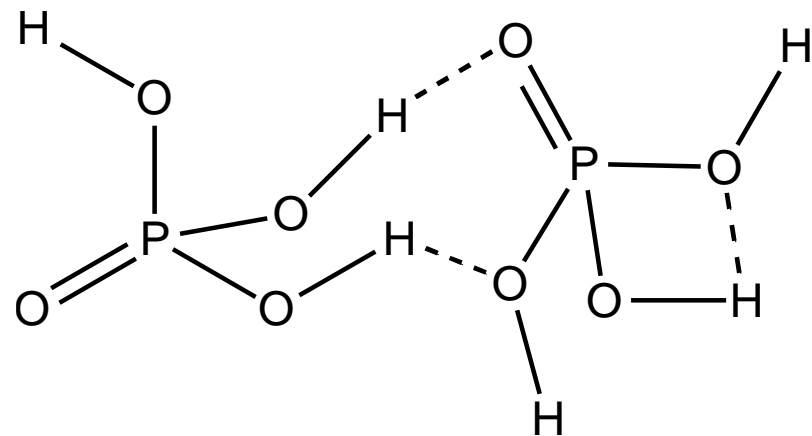


Кислоти фосфору

- При дегідратації ортофосфорної кислоти (при нагріванні) вищеописані процеси протікають у зворотному напрямку :



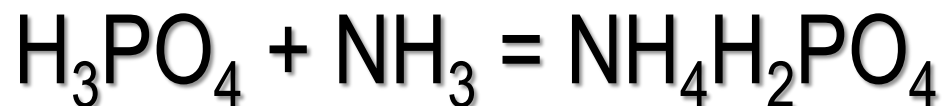
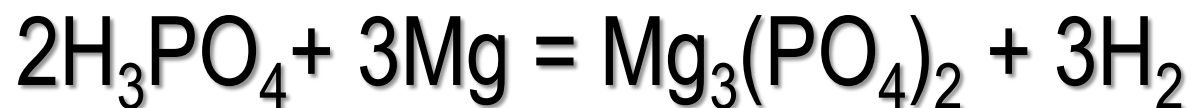
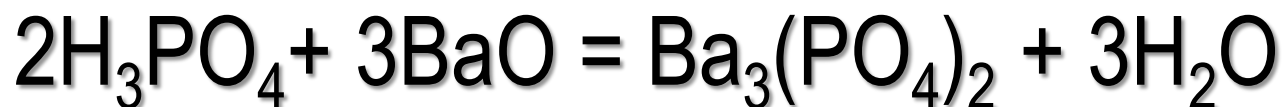
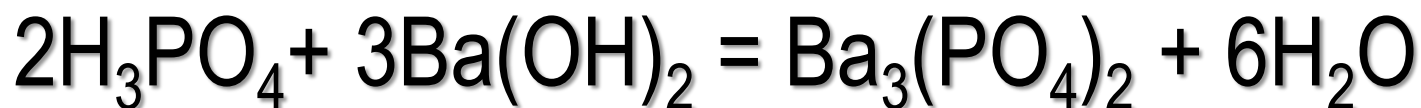
Ортофосфорна кислота H_3PO_4



- Триосновна

- $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^- \quad K_{\text{дис I}} = 6,92 \cdot 10^{-3}$
- $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-} \quad K_{\text{дис II}} = 6,17 \cdot 10^{-8}$
- $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \quad K_{\text{дис III}} = 4,79 \cdot 10^{-13}$

Хімічні властивості H_3PO_4

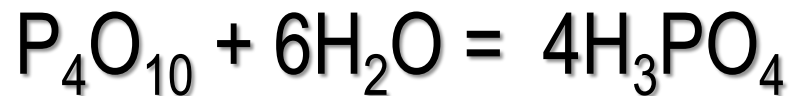


Отримання у промисловості

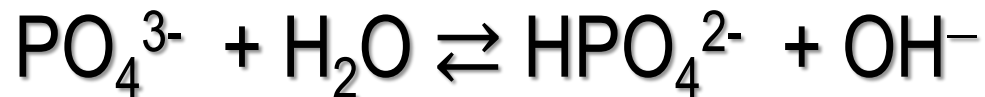
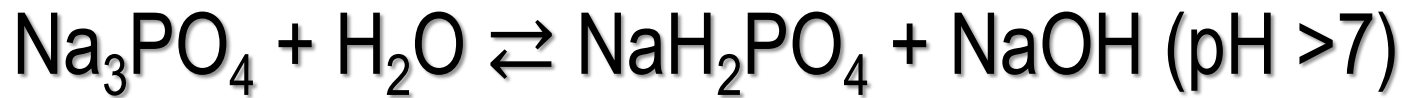
- 1. Обробка фосфоритів та апатитів концентрованою сульфатною кислотою :



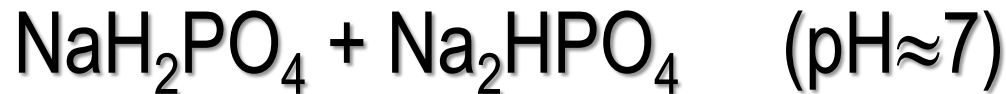
- 2. З оксиду P_4O_{10} , отриманого спалюванням фосфору :



Гідроліз:



Буферні розчини :



Фосфати

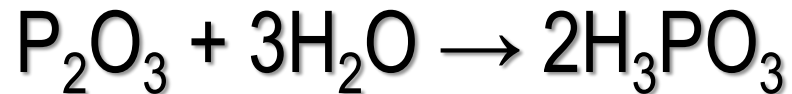
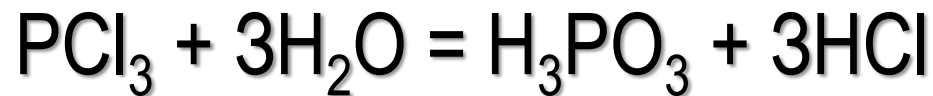
- При нагріванні кислих фосфатів протікають реакції поліконденсації :



- Поліфосфати при прожарюванні відщеплюють P_2O_5 :



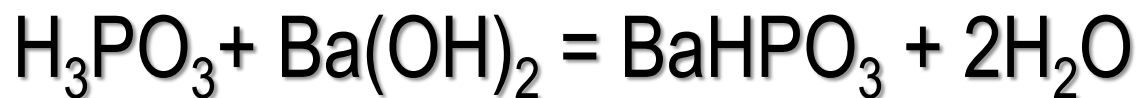
- Отримання



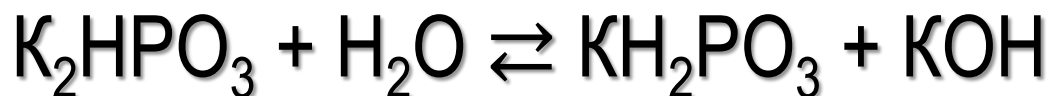
- При температурі близько 50°C H_3PO_3 розкладається :



- Відомі кислі солі (гідрофосфіти, наприклад NaH_2PO_3) та середні солі (фосфіти, наприклад Na_2HPO_3):



- Розчинні солі у водних розчинах гідролізуються :

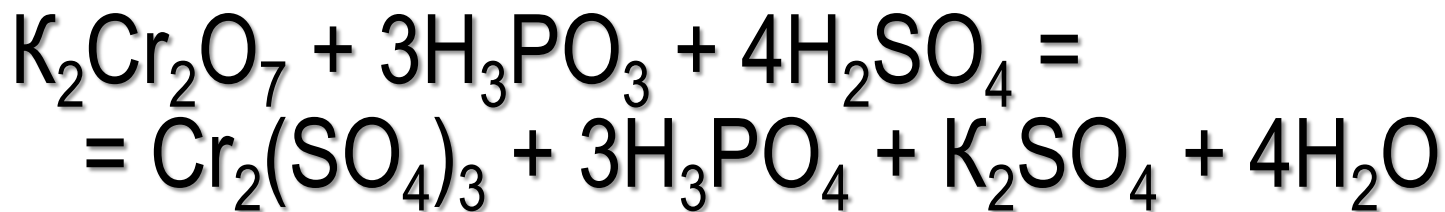
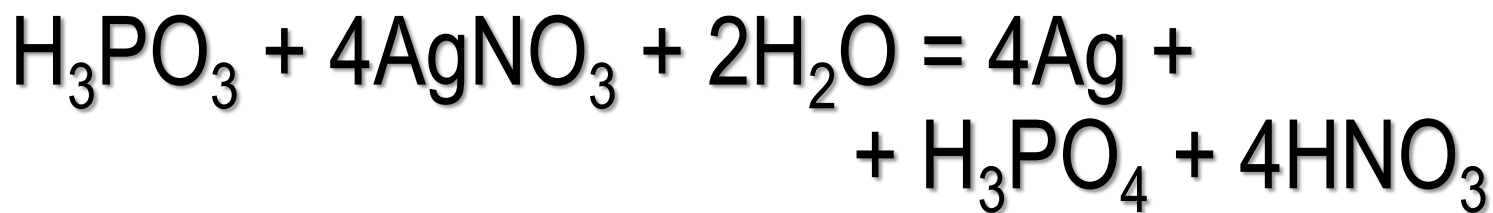


Фосфор (+3)

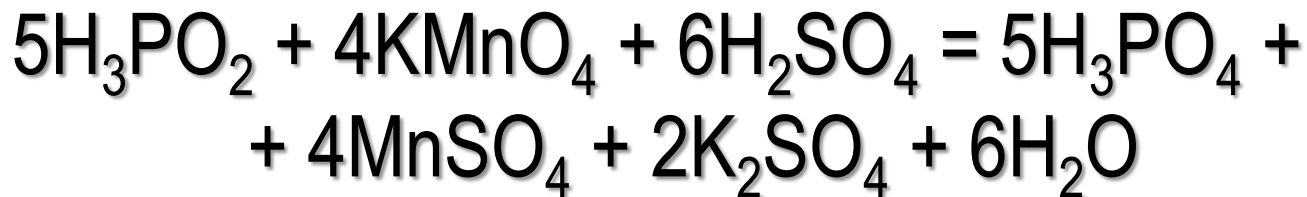
- Сполуки фосфору (+3) є досить сильними відновниками :



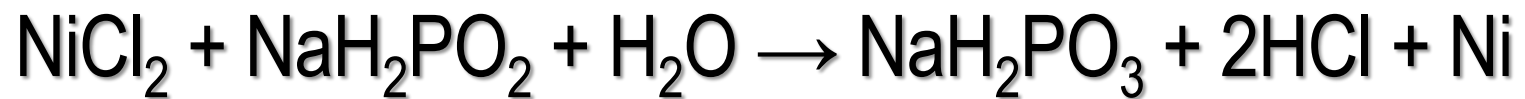
$$E^\circ = -0,276 \text{ В}$$



- Фосфорнуватиста кислота – сильний відновник :



- Відновлення нікелю гіпофосфітом, яке використовується для покриття нікелем деталей будь-якої конфігурації, протікає по реакції :

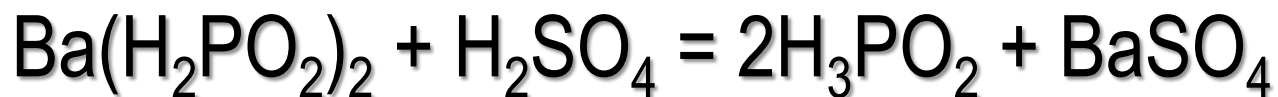


Фосфорнуватиста кислота H_3PO_2

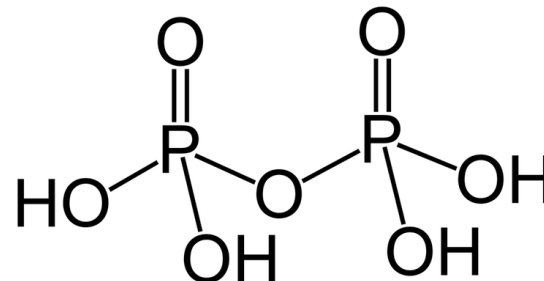
- При температурі близько 50°C розкладається :



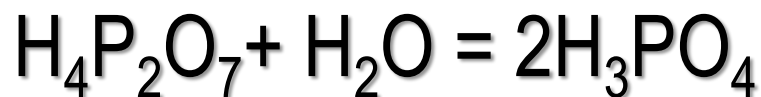
- Отримують H_3PO_2 з гіпофосфітів реакцією обмінної взаємодії із сильними кислотами :



Дифосфорна кислота



- $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – чотириосновна кислота
- утворюється при регульованому нагріванні ортофосфорної кислоти. Вона нестійка на вологому повітрі і легко перетворюється на ортофосфорну кислоту. :



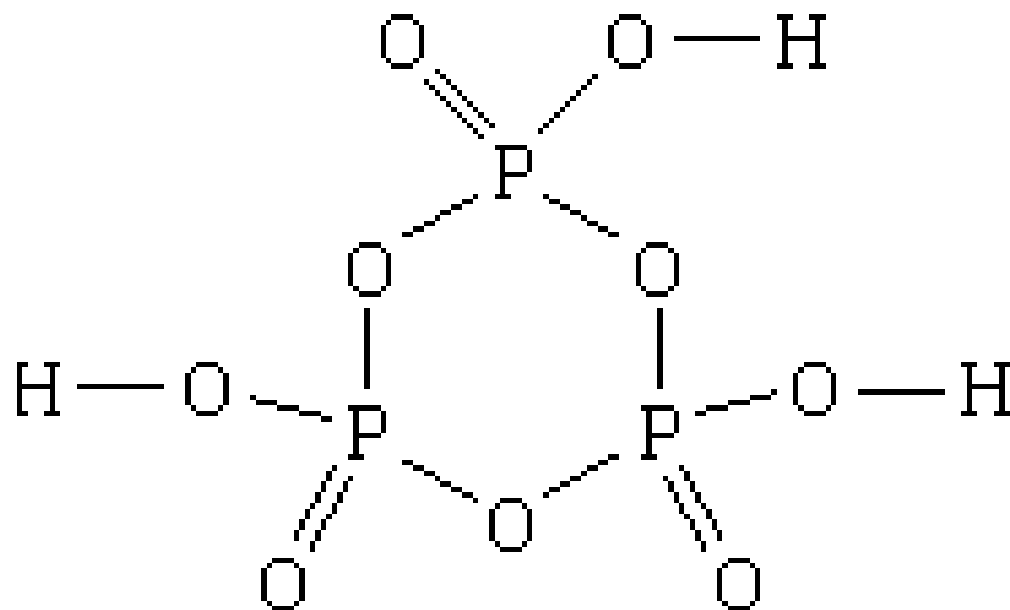
$\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ – трифосфорна кислота

Двоосновна кислота

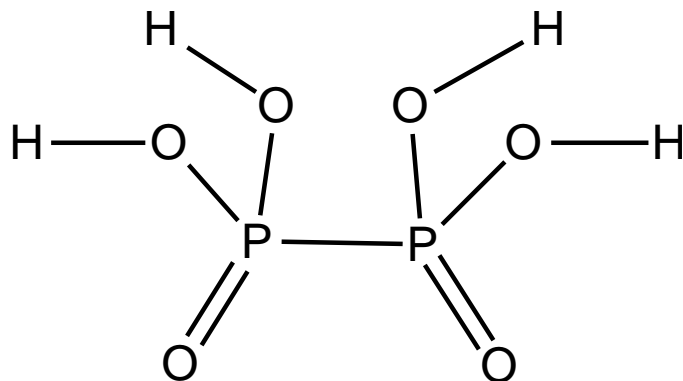
Солі – трифосфати (триполіфосфати)

$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ – трифосфат натрію

Циклотрифосфорна кислота $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$



Фосфорновата кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$



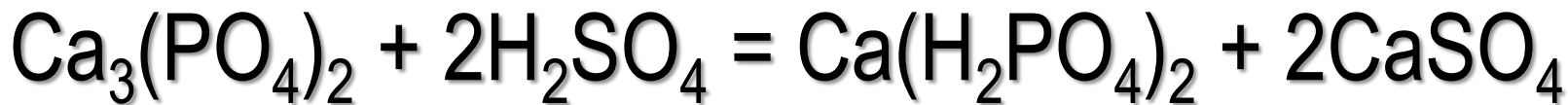
- слабка чотириосновна кислота

Мінеральні фосфорні добрива

- Фосфоритне борошно $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ тонкий розмел

фосфоритів

- Простий суперфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{CaSO}_4$

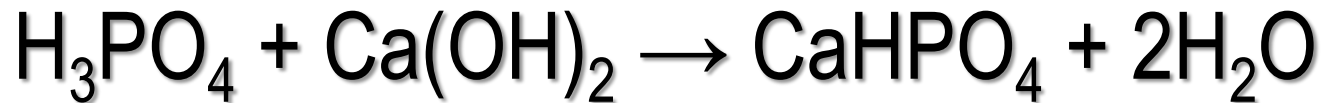


- Подвійний суперфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

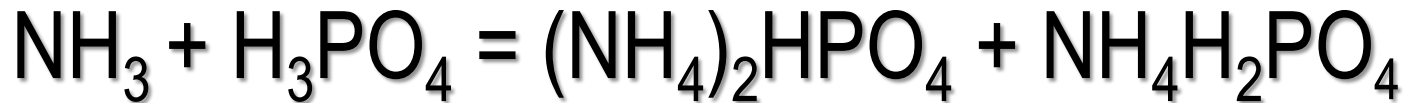


Мінеральні добрива

- **Преципітат** $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



- **Амофос** $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$



- **Амофоска** $\text{Амофос} + \text{KNO}_3$

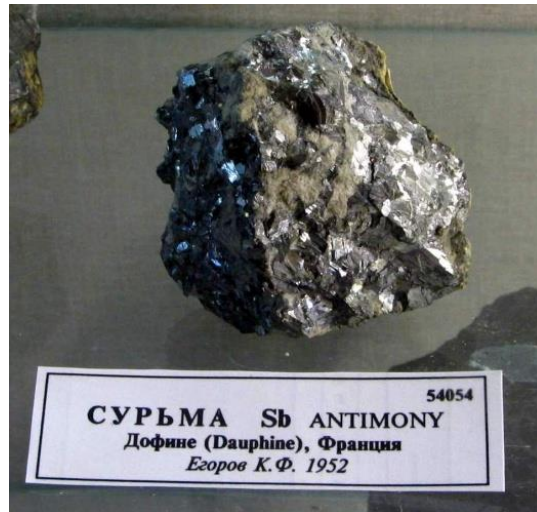
Арсен, стибій, бісмут

Арсен зустрічається часто в рудах металів, застосовується значно меншою мірою.

У арсену та стибію є подібні до білого фосфору неметалеві модифікації – «жовтий арсен» і «жовтий стибій», що складаються з молекул As_4 та Sb_4



Арсен



Бісмут металічний

Самородний бісмут



Мінерали

- Sb_2S_3 – антимоніт



- Bi_2S_3 – бісму́тин



- Bi_2O_3 - бісміт



Отримання

Отримання зводиться до схеми :



Посилення металевих ознак у простих речовин

- $\text{As} + 5\text{HNO}_{3(\text{конц.})} = \text{H}_3\text{AsO}_4 + 5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - $2\text{Sb} + 10\text{HNO}_{3(\text{конц.})} = \text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 10\text{NO}_2$
 - $\text{Bi} + 6\text{HNO}_{3(\text{розв.})} = \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}$
 - $\text{Bi} + 6\text{HNO}_{3(\text{конц.})} = \text{пасивація}$
- $2\text{As} + 3\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} = 2\text{H}_3\text{AsO}_3$ (або HAsO_2) + 3SO_2
- $2\text{Sb} + 6\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} = \text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{Bi} + 6\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} = \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

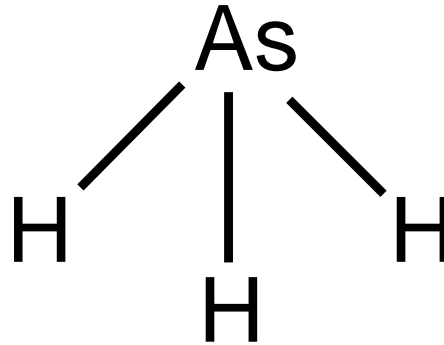
- $2\text{Sb} + 12\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_3[\text{SbCl}_6] + 6\text{H}_2\text{O}$
- $3\text{Mg} + 2\text{As} = \text{Mg}_3\text{As}_2$
- $3\text{Ca} + 2\text{Sb} = \text{Ca}_3\text{Sb}_2$
- $\text{Mg}_3\text{As}_2 + 6\text{HCl} = 3\text{MgCl}_2 + 2\text{AsH}_3$
- $\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{Zn} + 12\text{HCl} = 6\text{ZnCl}_2 + 2\text{AsH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

Проба Марша, визначення As:

AsH₃ підпалюють, підносять до холодної пластинки,
 AsH₃ частково розкладається, утворює блискучу пляму.
 Точність 0,001 мг

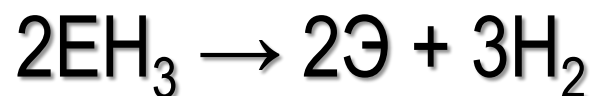
Арсин AsH_3

- Будова

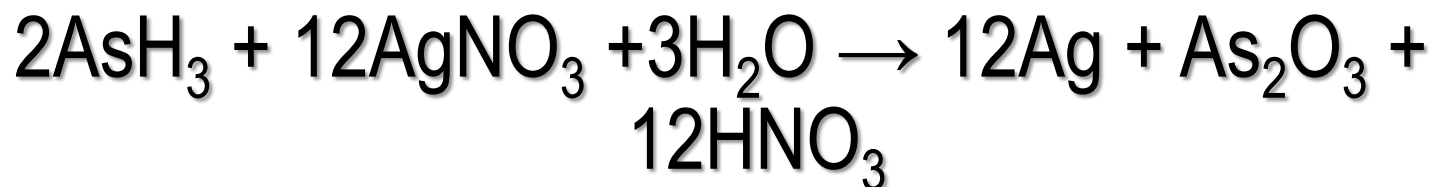
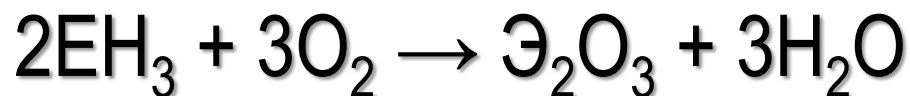


- Валентні кути H–E–H близькі до 90°

EH_3 термічно нестійкі :



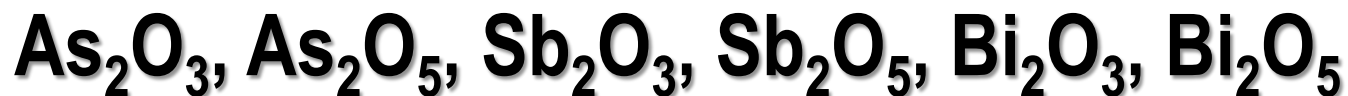
відновлювальні властивості :



AsH_3 – найсильніша отрута.

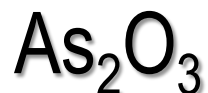
Сполуки арсену (III) більш отруйні, ніж сполуки арсену (V). Симптоми – металевий смак, біль у шлунку, параліч, смерть. Протиотрута – молоко.

Оксиди

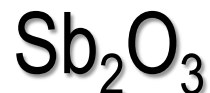


Вищі оксиди E_2O_5 мають кислотний характер. Характер оксидів E_2O_3 при русі по групі вниз змінюється від переважно кислотного **As_2O_3** до основного **Bi_2O_3** .

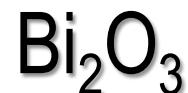
Оксиди E₂O₃



Слабко амфотерний



Амфотерний



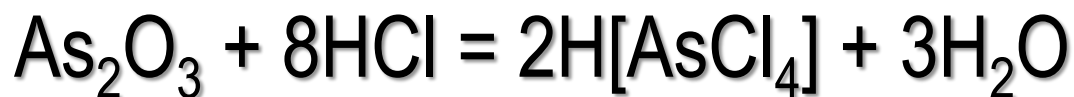
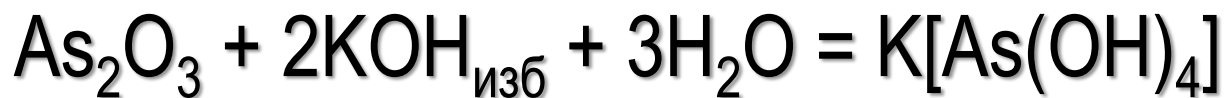
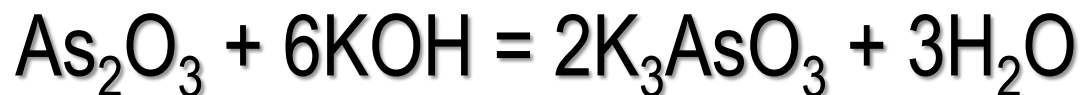
Основний

(Переважають
кислотні
властивості)

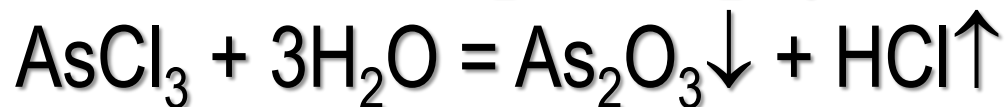
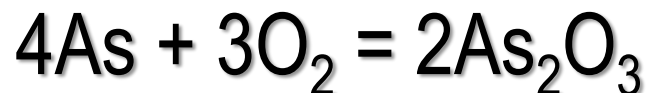
Аналогічно змінюються властивості відповідних гідроксидів

Оксид арсену (III) As_2O_3

As_2O_3 амфотерний, переважають кислотні властивості :

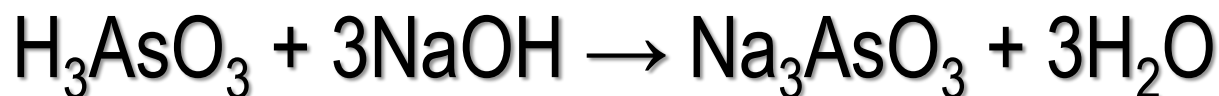


Отримання



Арсенітна кислота H_3AsO_3

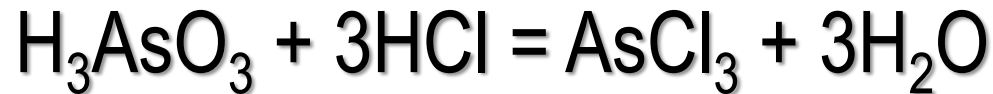
- Слабка триосновна кислота ($K_1 = 6 \cdot 10^{-10}$).



Метаформа арсенітної кислоти HAsO_2 не виділена, проте відомі її похідні – метаарсеніти (NaAsO_2)

As (+3)

галогенідні комплекси :



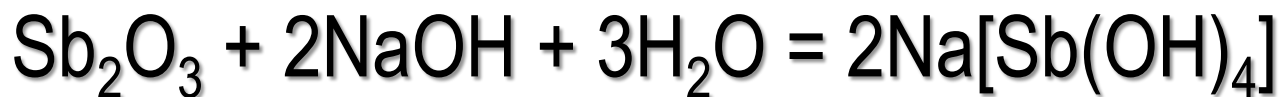
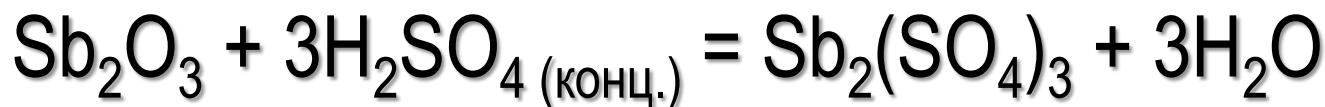
слабкі відновлювальні властивості :



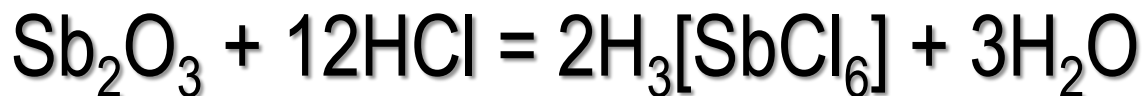
Солі H_3AsO_3 – для депульпації зуба (видалення нерва)

Оксид стибію (III)

- Sb_2O_3 виявляє яскраво виражені амфотерні властивості :

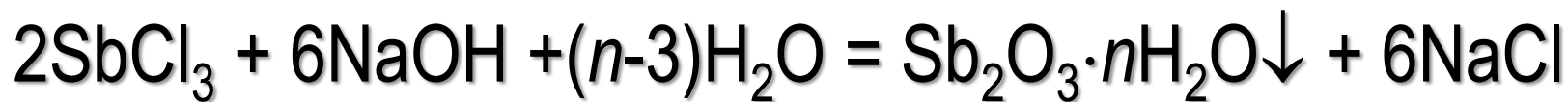


- У галогенводневих кислотах Sb_2O_3 , так само як і As_2O_3 розчиняється з утворенням комплексів :

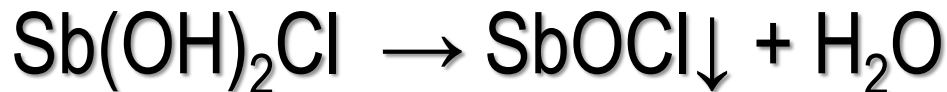
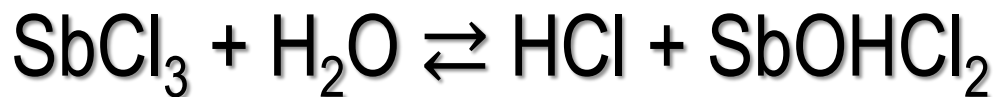


Гідроксид стибію (III) $Sb_2O_3 \cdot nH_2O$

- утворюється у вигляді білого осаду $Sb_2O_3 \cdot nH_2O \downarrow$ з амфотерними властивостями :

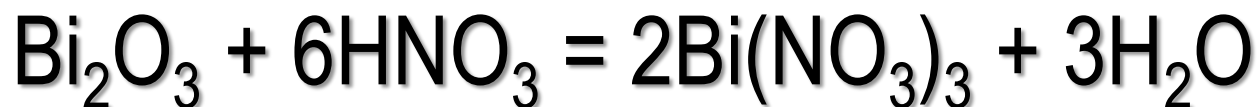


- **гідроліз** $SbCl_3$ йде за двома ступенями з подальшим розкладанням $Sb(OH)_2Cl$ на хлорид антимонілу та воду:

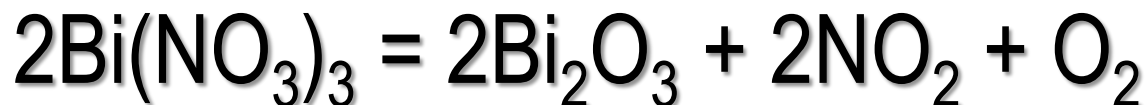


Оксид бісмуту Bi_2O_3

- Bi_2O_3 не розчиняється у воді, але розчинний у сильних кислотах :

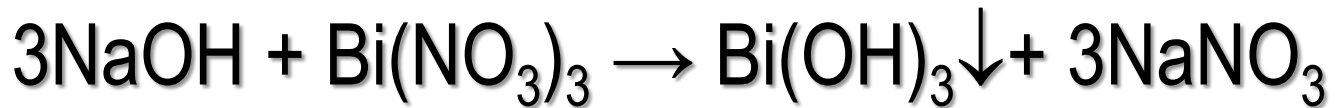


- Bi_2O_3 відносять до основних оксидів.
- Отримують Bi_2O_3 термічним розкладанням нітрату бісмуту (III):

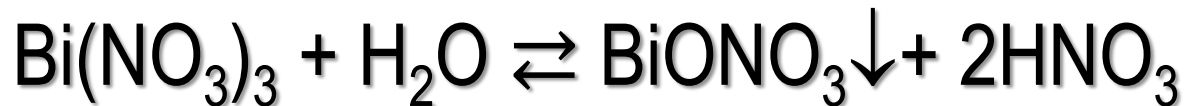


Гідроксид бісмуту (III) $\text{Bi}(\text{OH})_3$

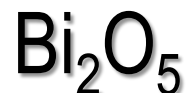
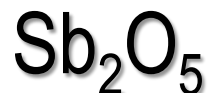
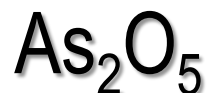
- $\text{Bi}(\text{OH})_3$ - основа з дуже слабо вираженими амфотерними властивостями. Отримання :



- солі Bi^{3+} при кип'ятінні повністю гідролізуються, утворюючи нестійкі основні солі, що розкладаються з утворенням солей бісмутилу :



Оксиди E₂O₅



Термічна стійкість падає

Окислювальні властивості посилюються

(Bi₂O₅ підпалює папір при висипанні)

Оксид арсену (V) As_2O_5

- При нагріванні вище 315°C розкладається :



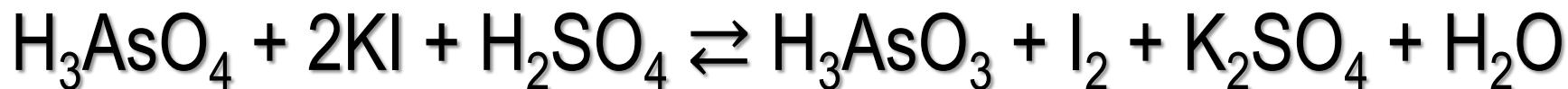
- Отримують із H_3AsO_4 обережним нагріванням за температури $280\text{--}300^\circ\text{C}$:



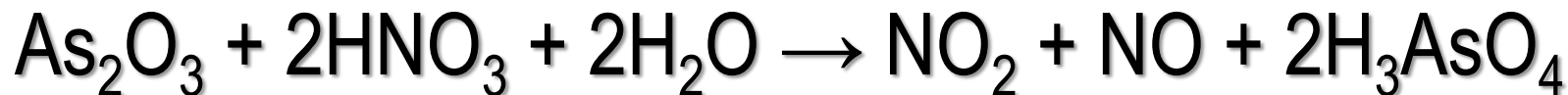
Арсенатна кислота H_3AsO_4

$$K_1 = 6,3 \cdot 10^{-3}, K_2 = 1,2 \cdot 10^{-7}, K_3 = 3,2 \cdot 10^{-12}$$

- Слабкі окисні властивості
- ($E^\circ(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3) = +0,56 \text{ V}$):

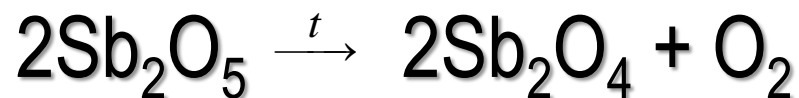


Отримання :

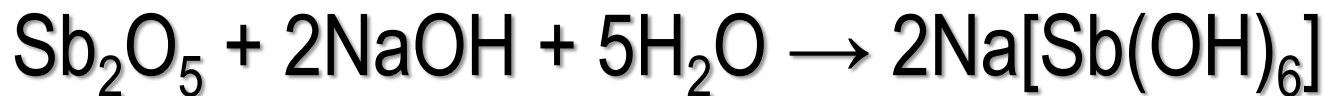


Оксид стибію (V) Sb_2O_5

Кислотний оксид – його водний розчин має кислу реакцію. При нагріванні розкладається з утворенням змішаного оксиду сурми (III,V) Sb_2O_4 :



- При розчиненні Sb_2O_5 у розчинах лугів утворюються гідросокомплекси :



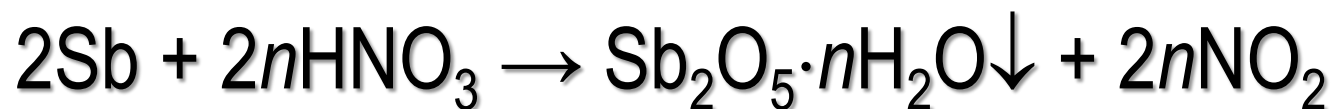
Sb (+5)

- Отримують Sb_2O_5 зневодненням антимонатної кислоти :

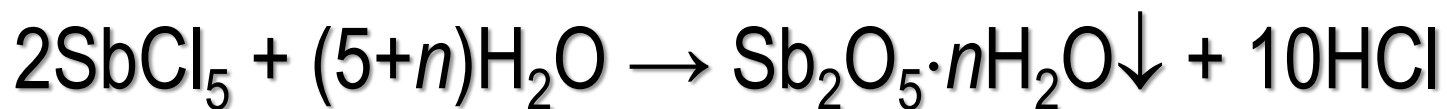


Антимонатна кислота $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$

- H_3SbO_4 - умовна формула
- отримують окисненням металевого стибію концентрованою азотною кислотою :

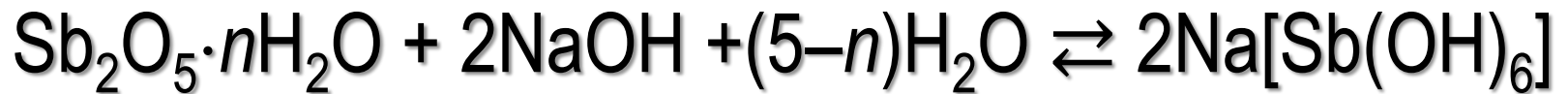


- або гідролізом $SbCl_5$ при нагріванні:



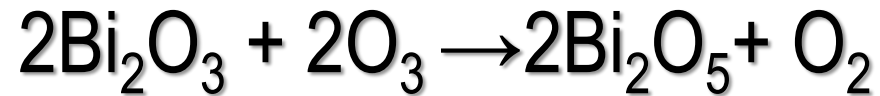
АНТИМОНАТИ

- Антимонати (стибати) існують у формі гексагідроксостибат-іонів $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$:

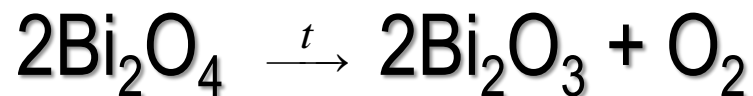


Оксид бісмуту (V) Bi_2O_5

- можна отримати взаємодією Bi_2O_3 з озоном

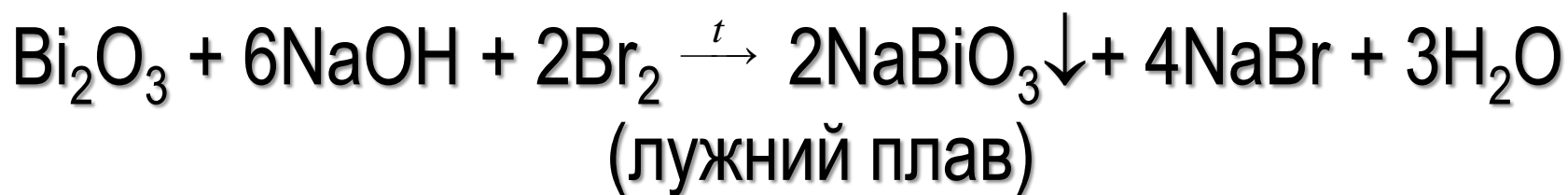
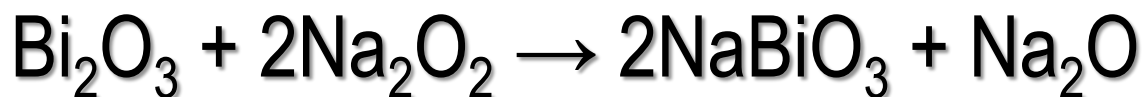


- Vi_2O_5 дуже погано розчиняється у воді, при нагріванні розкладається з поступовим відщепленням кисню :

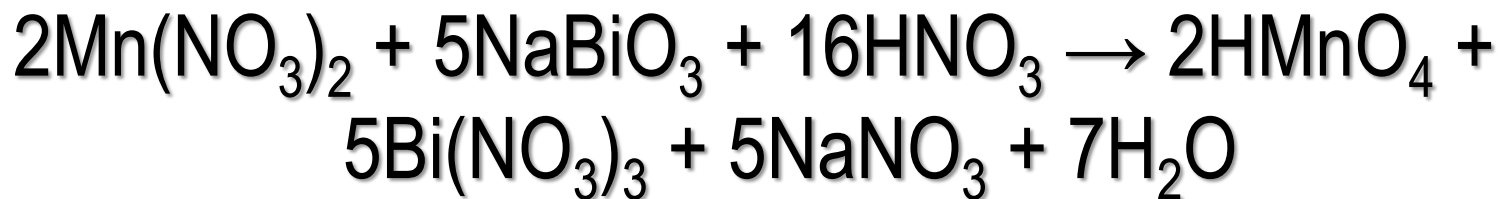


Bi (+5)

- Бісмутатам для простоти приписують умовну формулу $M^I\text{BiO}_3$:



Bi_2O_5 та бісмутати – сильні окислювачі :



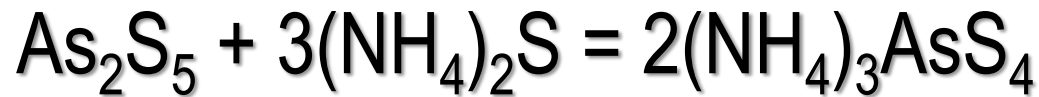
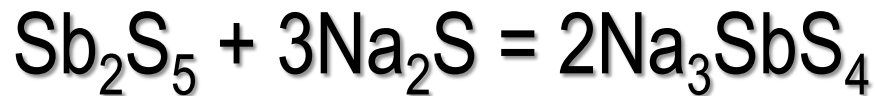
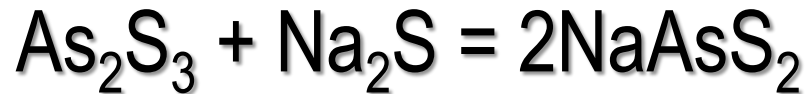
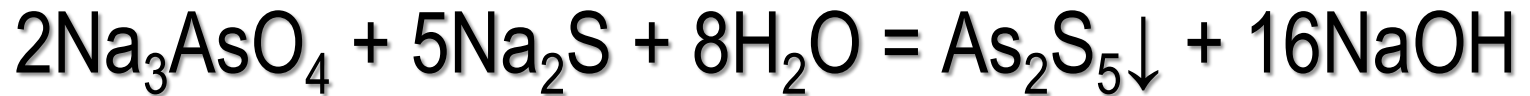
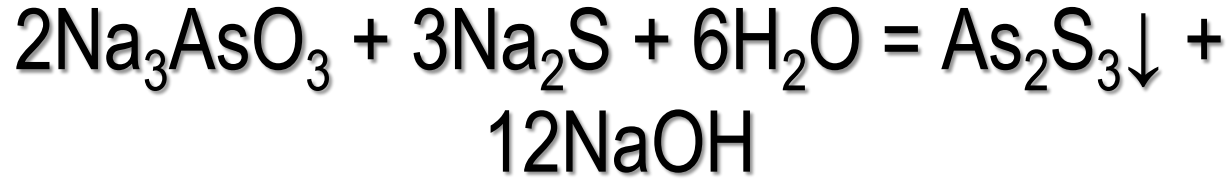


Відновлювальні властивості посилюються



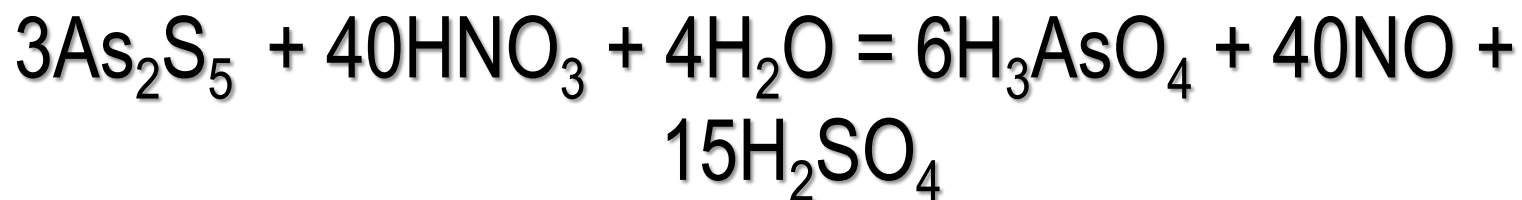
Окислювальні властивості посилюються

Сульфіди



(тіоарсенат амонію).

- Bi_2S_3 - основний, не розчиняються в Na_2S
- Сульфіди розчиняються в концентрованій азотній кислоті :



Використання

Нітроген

- Азот використовують як інертне середовище (наприклад при транспортуванні палива).
- Нітрати використовують у піротехніці.
Тринітротолуол (ТНТ) – відома вибухівка.
- Амоніак обмежено використовують у медицині для повернення людини до свідомості.
- Нітратна кислота – дуже широко вживана сполука у різноманітних галузях діяльності людини.

Використання

Фосфор

- Червоний фосфор використовують у виробництві сірників (бокова поверхня коробки).
- Фосфати використовують для пом'якшення води; зокрема вони входять до складу пральних порошків.
- Також фосфати використовують як пасиватори для захисту металів від корозії.
- Серед фосфорорганічних сполук є багато сильно отруйних речовин, що знаходять використання у боротьбі зі шкідниками.

Використання

Арсен

- Сполуки арсену використовують у напівпровідниковій техніці.
- У дуже незначних дозах арсен входить до складу деяких специфічних ліків.
- Численні отруйні сполуки арсену використовують як гербіциди, бойові отруйні сполуки.
- У аналітичній хімії відома так звана «какоділова реакція» на ацетати, у якій утворюється похідне радикалу какоділу – $\cdot\text{As}(\text{CH}_3)_2$

Використання

Стибій

- Стибій знаходить використання у напівпровідниковій техніці.
- Входить до складу важливого сплаву «бабіт».
- Оксид стибію використовують у виробництві вогнетривів.

Бісмут

- Металічний бісмут входить до складу деяких сплавів як легуючий компонент.
- Бісмут є компонентом числених високотемпературних надпровідних сплавів.