

V А група

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

Електронні формули атомів

${}_7\text{N}: 1s^2\mathbf{\underline{2s^22p^3}}$;

${}_{15}\text{P}: 1s^22s^22p^6\mathbf{\underline{3s^23p^3}}$;

${}_{33}\text{As}: 1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}\mathbf{\underline{4s^24p^3}}$;

${}_{51}\text{Sb}: 1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}\mathbf{\underline{5s^25p^3}}$;

${}_{83}\text{Bi}: 1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}4f^{14}5s^2$
 $5p^65d^{10}\mathbf{\underline{6s^26p^3}}$

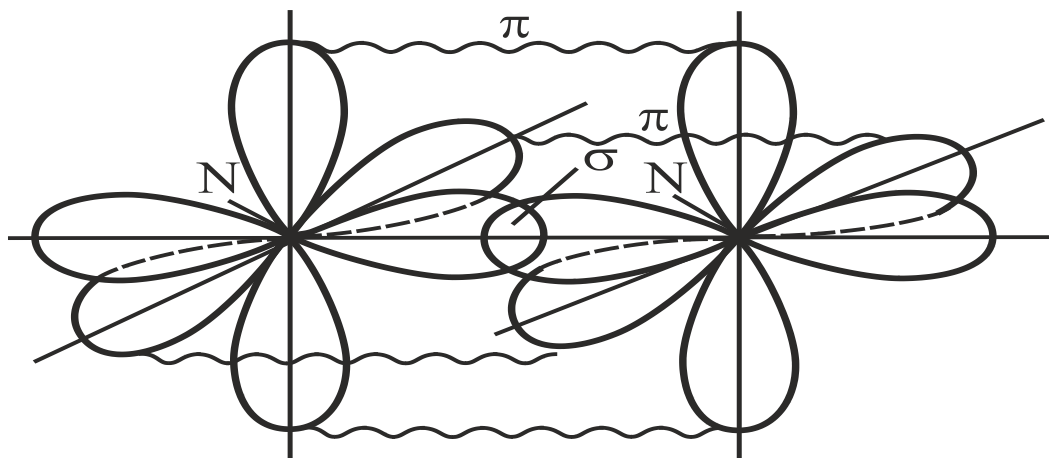
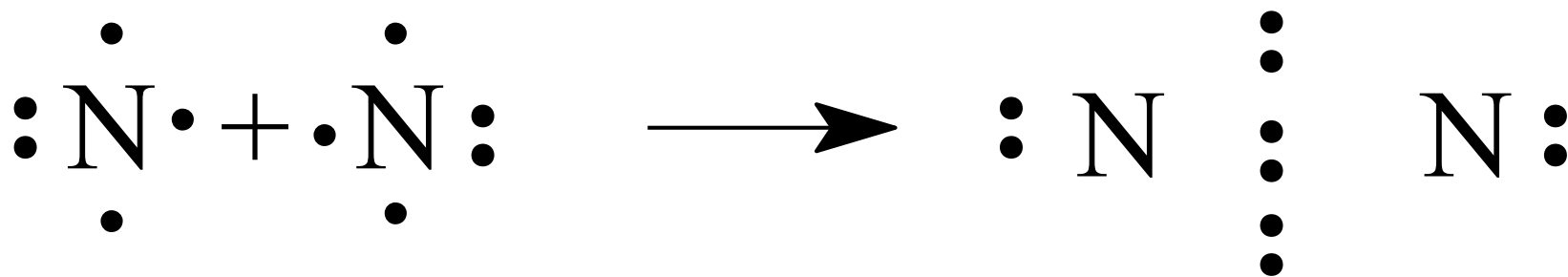
Загальна характеристика елементів

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

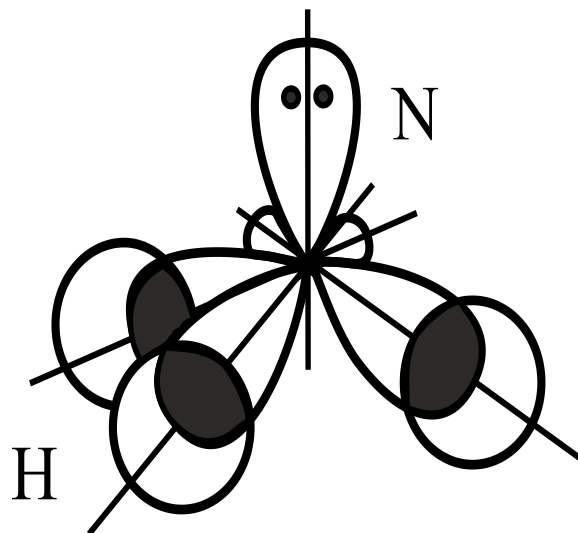
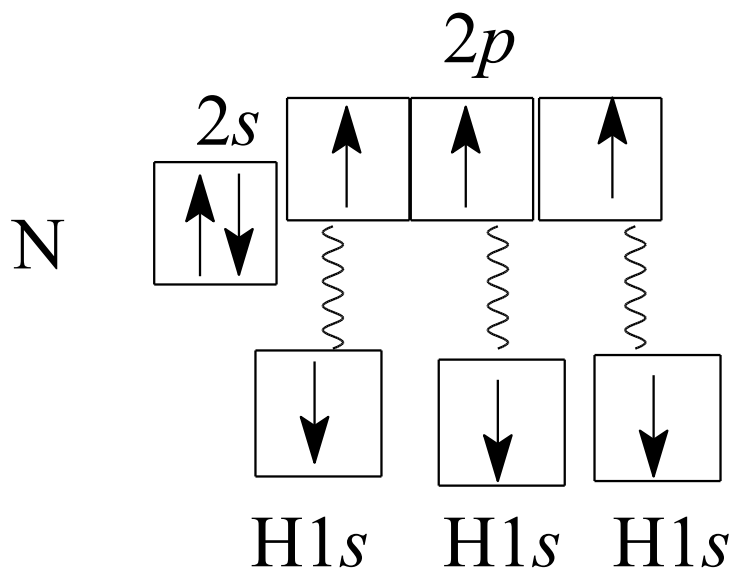
- $6\text{Li} + \text{N}_2 = 2\text{Li}_3\text{N}$
- $3\text{Mg} + \text{N}_2 (t) = \text{Mg}_3\text{N}_2;$
- $2\text{B} + \text{N}_2 (t) = 2\text{BN}$
- $\text{O}_2 + \text{N}_2 (t) \rightleftharpoons 2\text{NO}$
- $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$

Одержання нітрогену у лабораторії

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

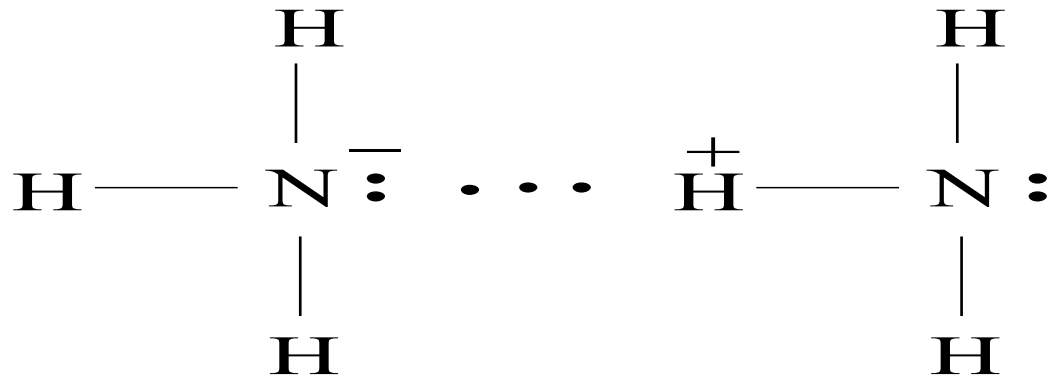
Водневі сполуки нітрогену

- Амоніак NH_3



Фізичні властивості NH₃

- Утворення водневих зв'язків між молекулами амоніаку



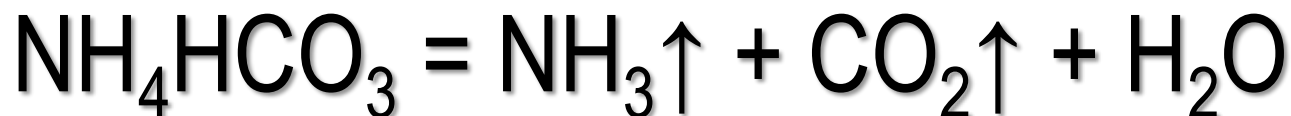
Отримання у промисловості

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

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



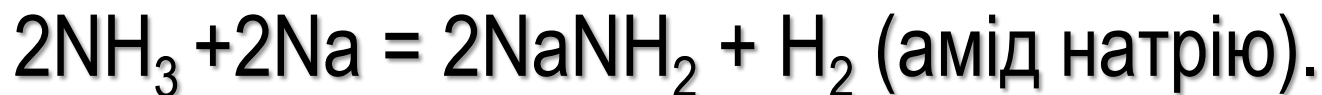
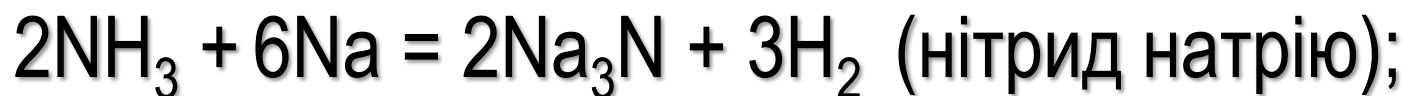
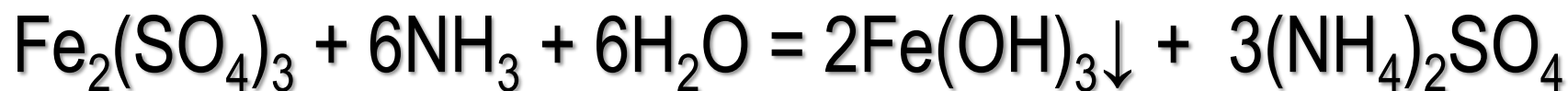
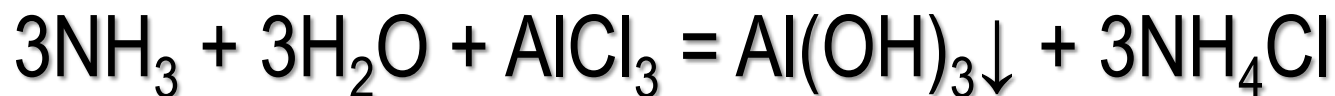
Отримання NH_3 в лабораторії



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

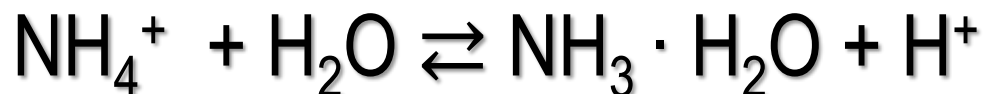


Хімічні властивості амоніаку

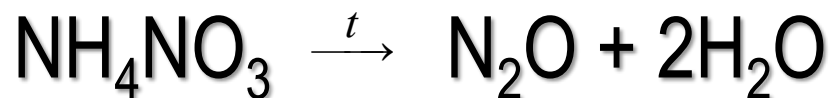
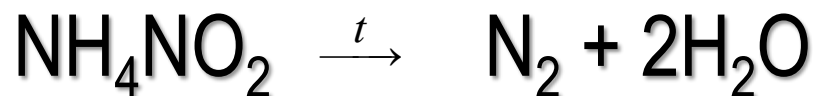
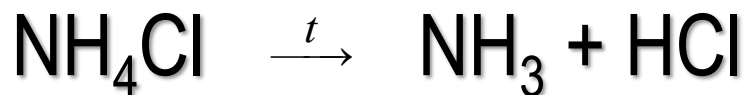
- $\text{CuSO}_4 + 4\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$;
- $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{NH}_3 = [\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$
- $10\text{NH}_3 + 6\text{KMnO}_4 + 9\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{N}_2 +$
 $+ 6\text{MnSO}_4 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$;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

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

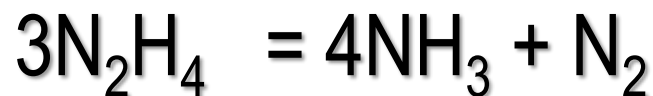
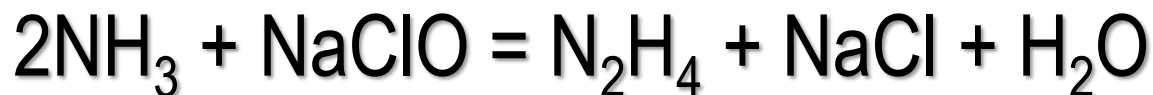
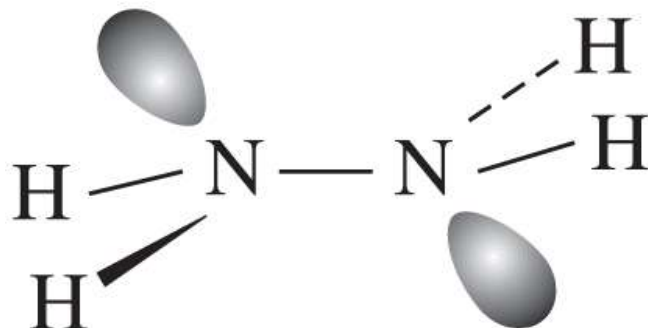
Основні

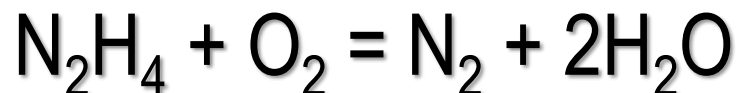
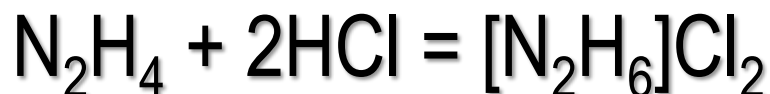
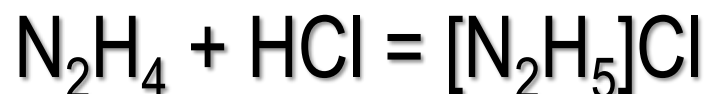
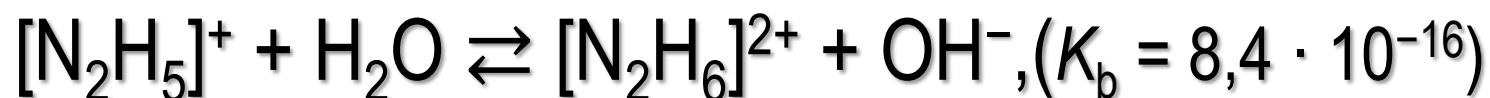
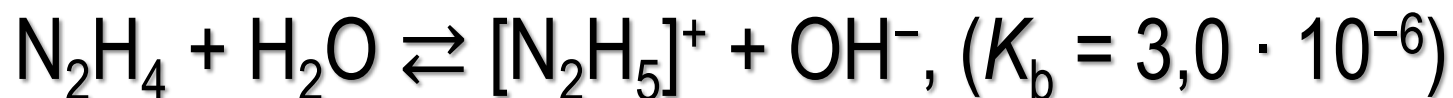
Амфотерні

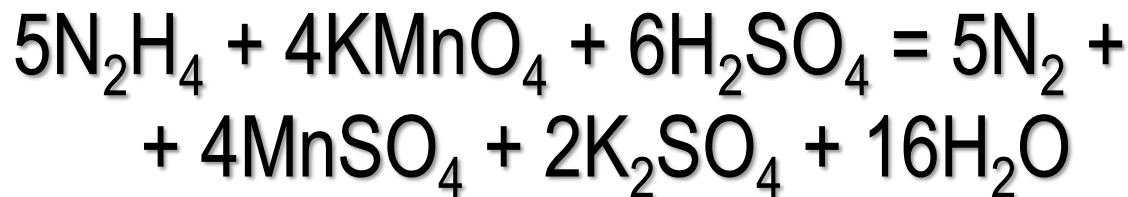
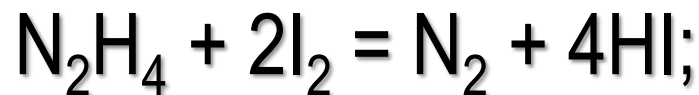
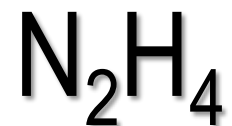
Кислотні

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

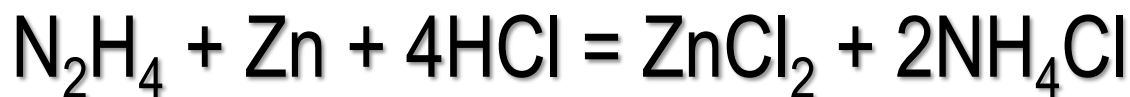
Гідразин N_2H_4



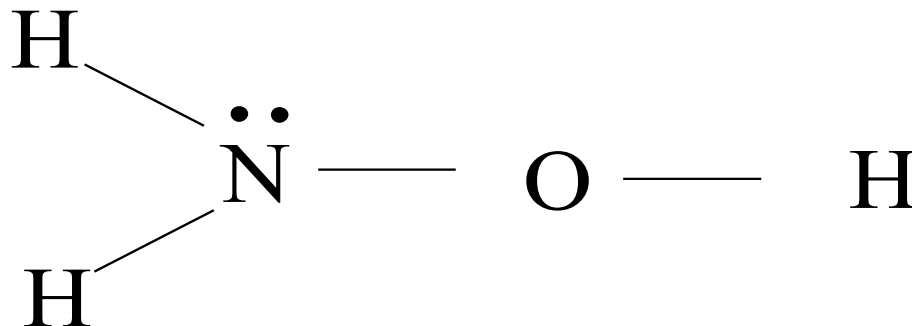




- Гідразин сильніший відновник, ніж NH_3 . Однак при дії сильних відновників може бути окисником:

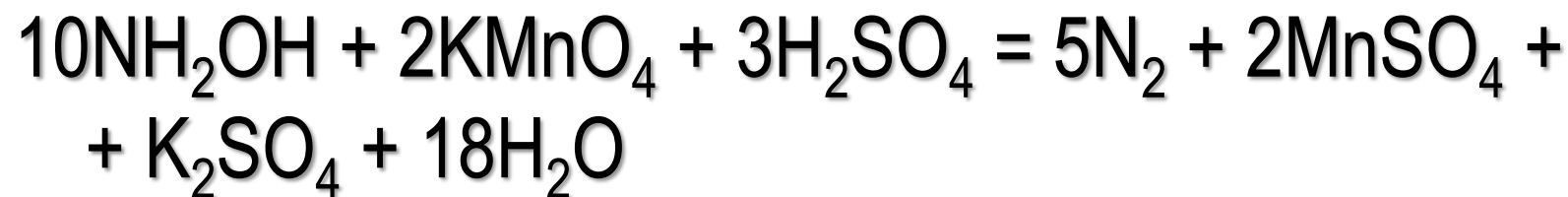
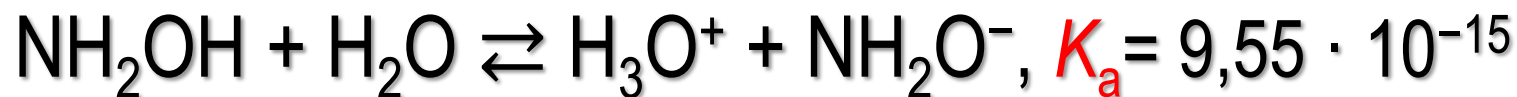
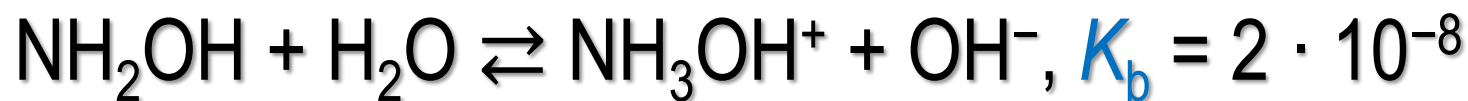
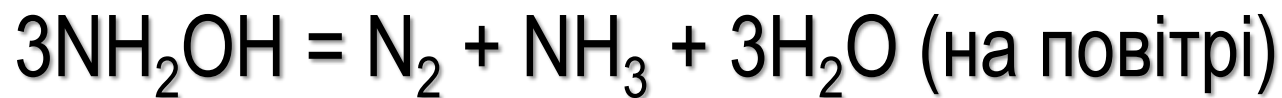


Гідроксиламін NH_2OH



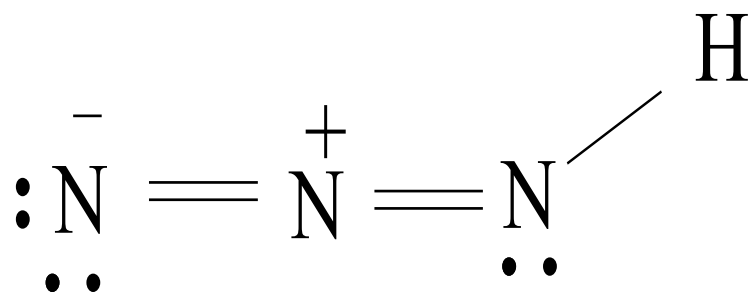
Отримання при електролізі розчину HNO_3 :





Азотистоводнева кислота HN_3

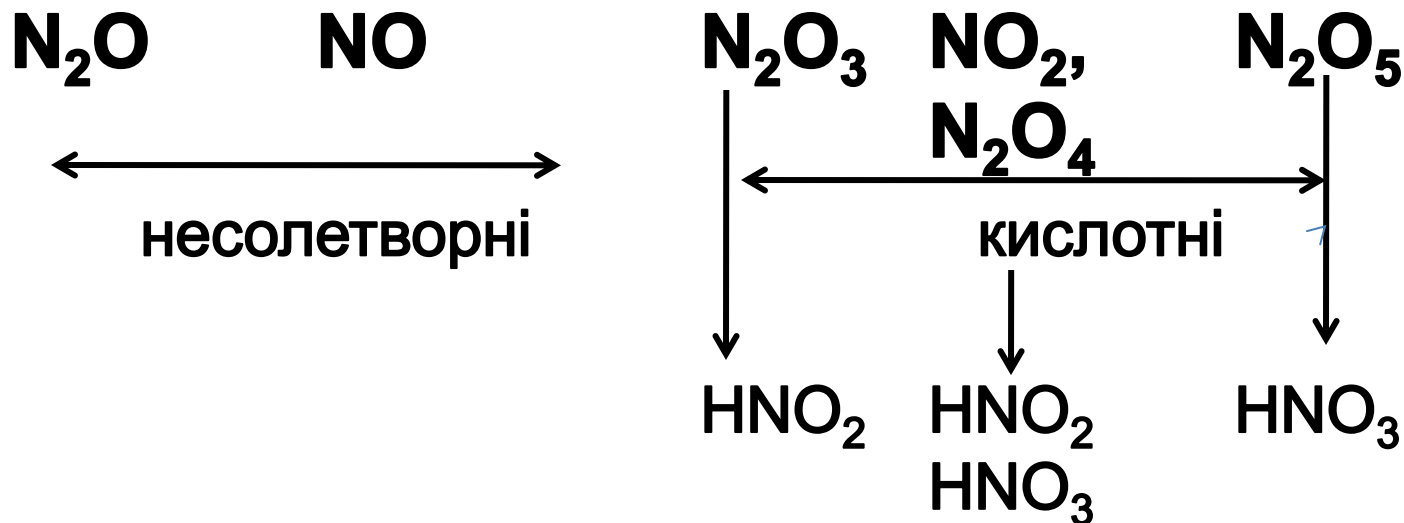
- $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{HNO}_2 = \text{HN}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{HN}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{N}_3^-$, $K_{\text{дис}} = 10^{-5}$



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

Оксиди нітрогену

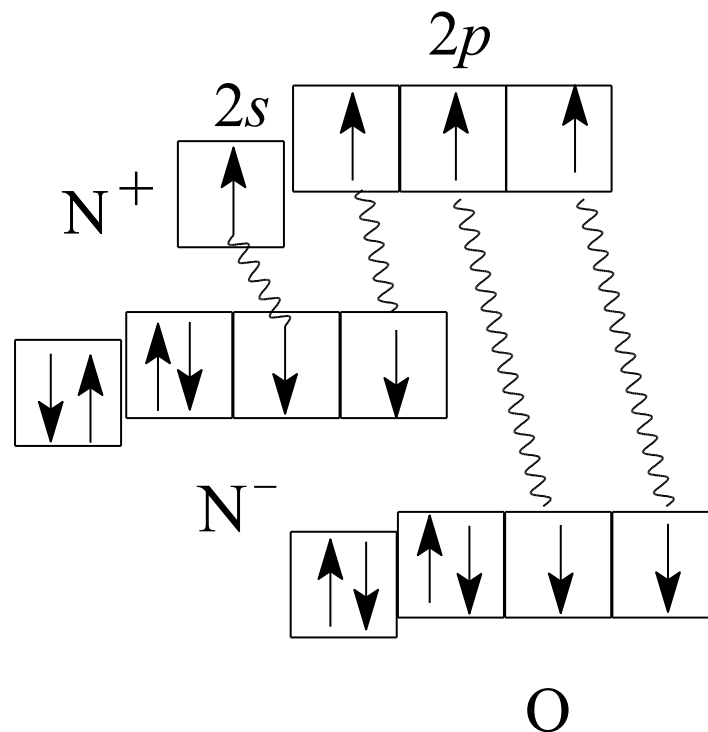
- N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5
- $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}$, $\Delta H = 180,6 \text{ кДж}$, $\Delta S = 24 \text{ Дж/К}$



Оксид нітрогену (I) N_2O

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

- Для $\text{N}^-=\text{N}^+=\text{O}$
 sp -гібридизація:



Хімічні властивості

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

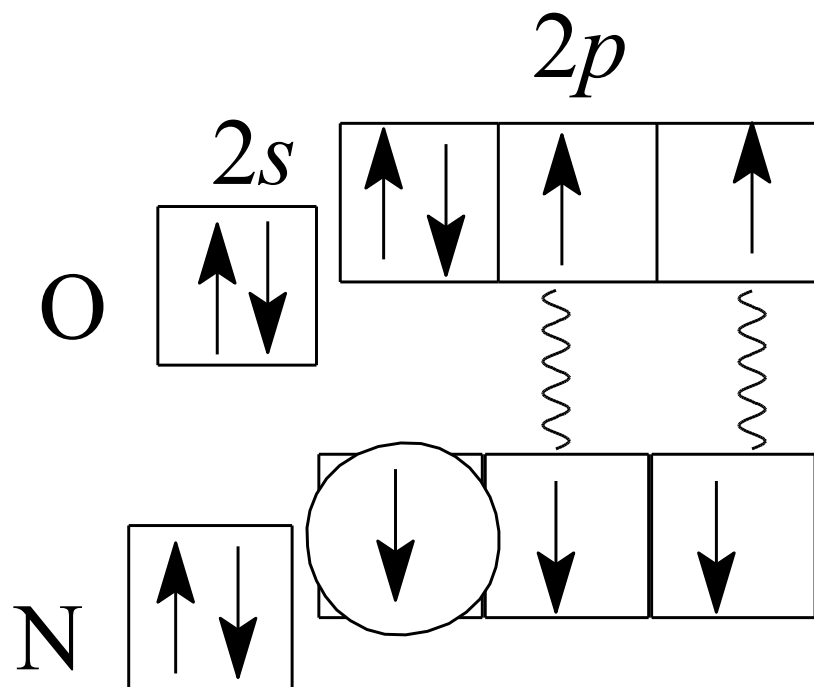
Отримання



Взаємодія сульфамінової кислоти з
концентрованою HNO_3 :



Оксид нітрогену (II) NO

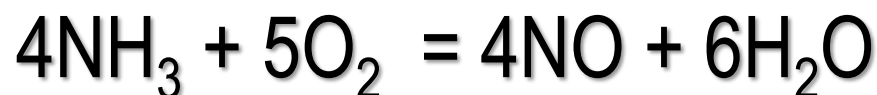


Хімічні властивості NO

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

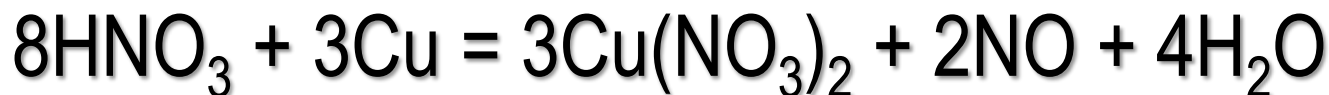
Отримання NO

у промисловості :



(каталізатор Pt або Cr_2O_3 , Fe_2O_3)

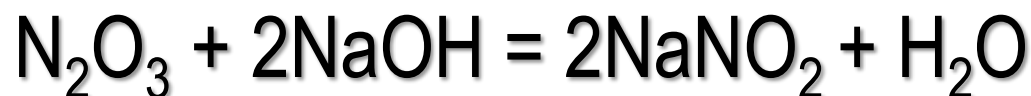
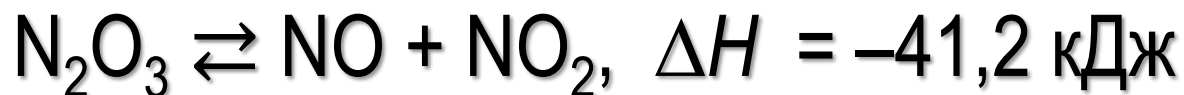
в лабораторії:



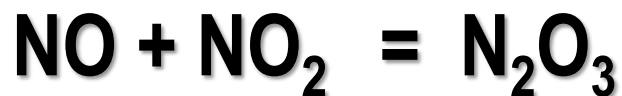
У природі при електричних розрядах :



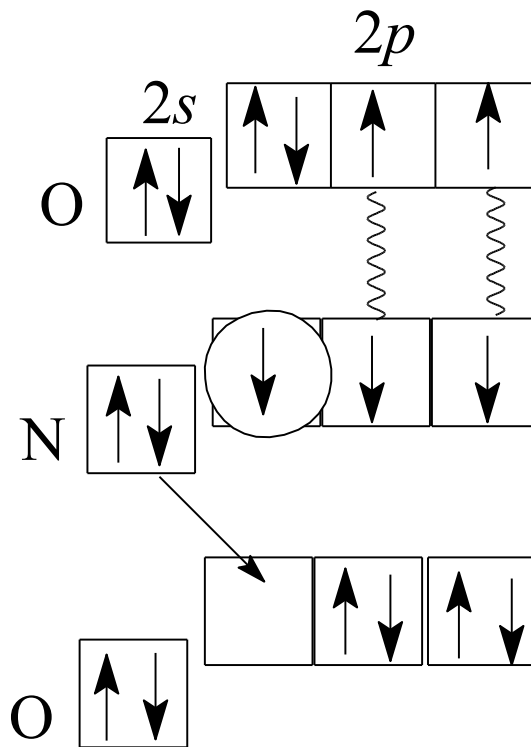
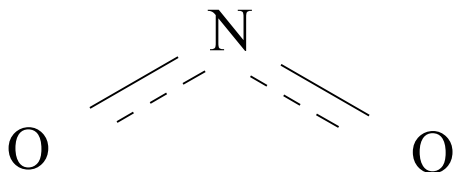
Оксид нітрогену (III) N_2O_3



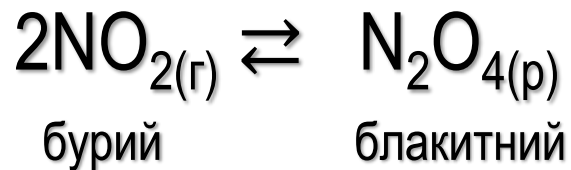
Отримують N_2O_3 конденсацією при **низьких температурах** стехіометричної суміші NO та NO_2 :



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)
- $2\text{NO}_2 + 2\text{KOH} = \text{KNO}_3 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Окиснення NO_2 :

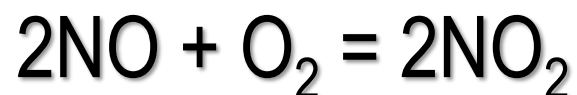
- $4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{HNO}_3$
- $4\text{NO}_2 + 4\text{NaOH} + \text{O}_2 = 4\text{NaNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

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 :



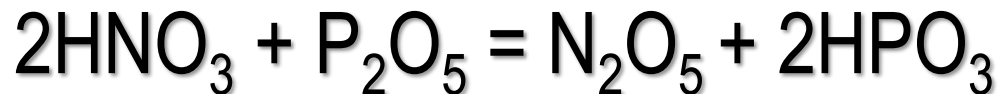
В лабораторії :



Оксид нітрогену (V) N_2O_5

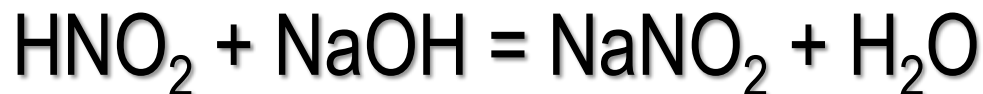
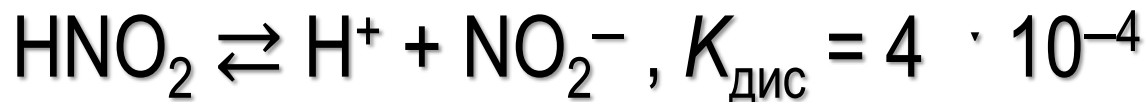
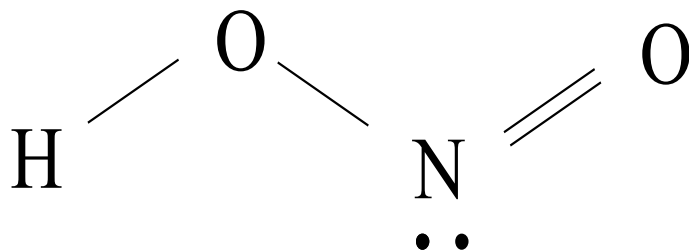
- $2\text{N}_2\text{O}_5 = 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ (вище $30,33^\circ\text{C}$)
- $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3$
- $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{SO}_2 = \text{N}_2 + \text{SO}_3 + 2\text{O}_2$
- $2\text{N}_2\text{O}_5 + \text{C} = \text{CO}_2 + 4\text{NO}_2$

Отримання



- $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_3 = \text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_2$

Азотиста кислота HNO_2

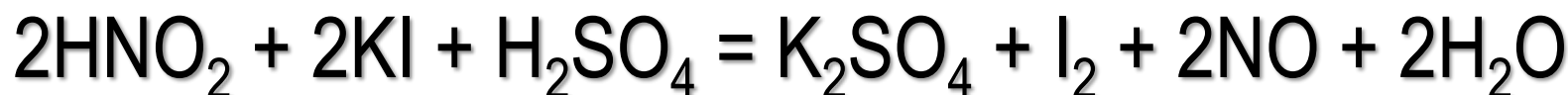
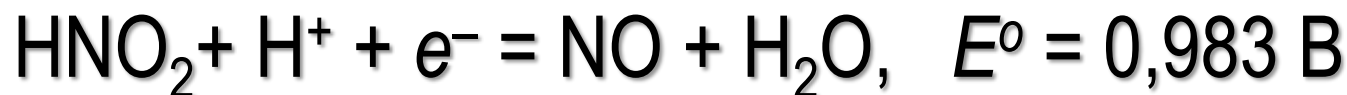


Розкладається при нагріванні :

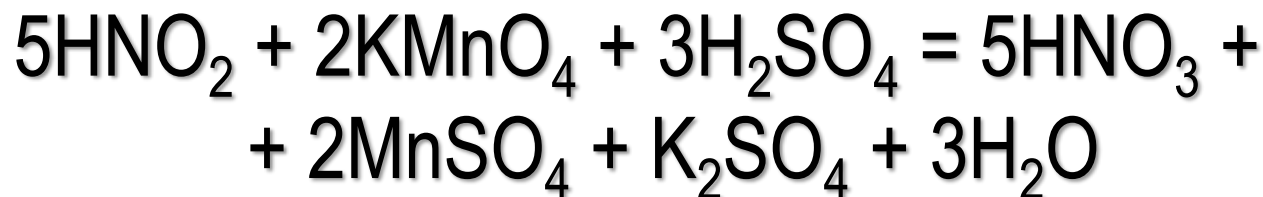


HNO_2

HNO_2 – досить сильний **ОКИСНИК**



Відновні властивості :

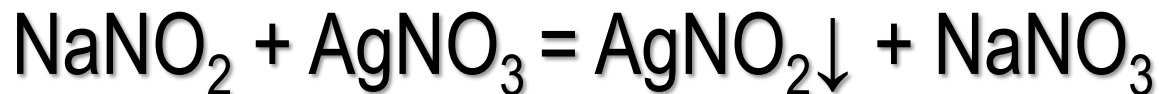


Отримання

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

Нітрити

- Отримання



- Гідроліз :

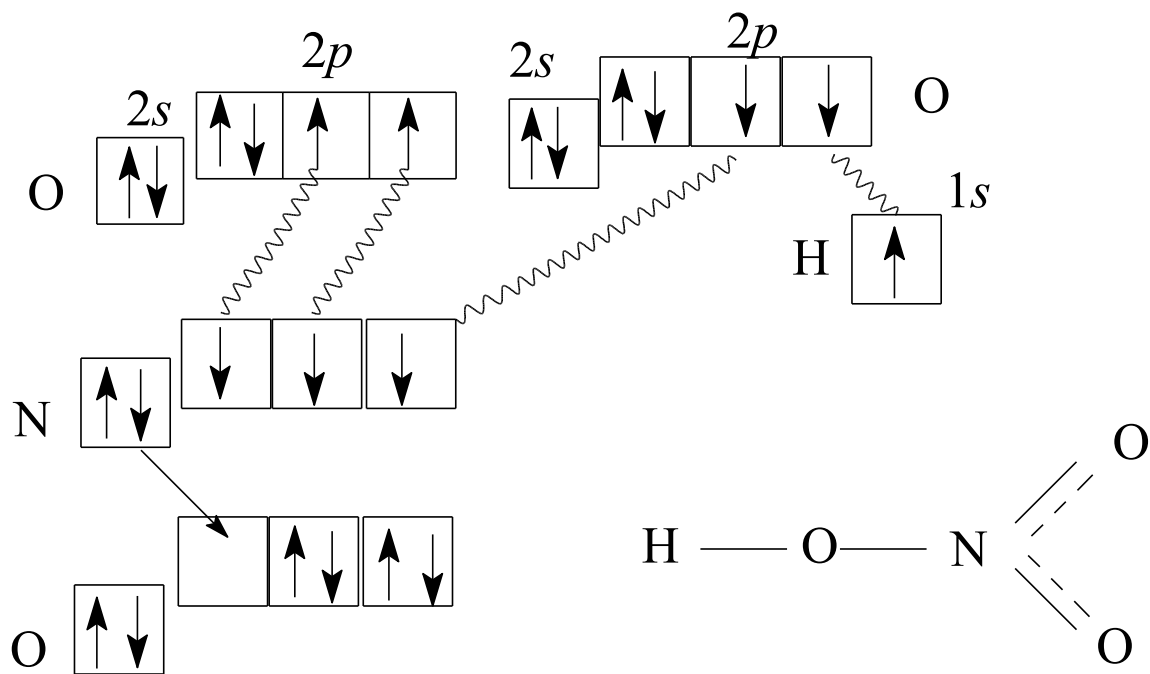


ОКИСНО-ВІДНОВНА ДВОЇСТІСТЬ

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

Азотна кислота HNO_3

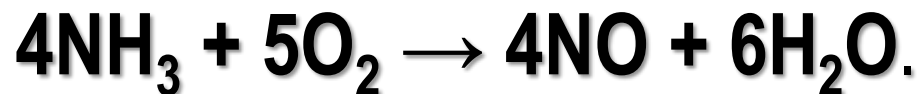
Атом азоту в молекулі азотної кислоти перебуває в стані sp^2 -гібридизації:



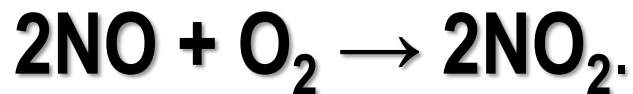
Отримання у промисловості



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



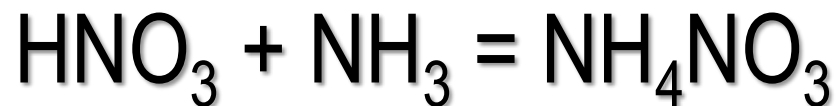
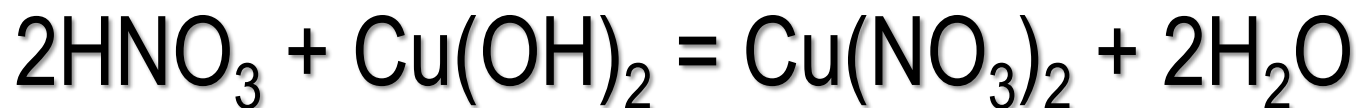
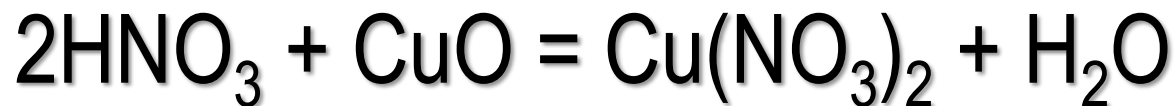
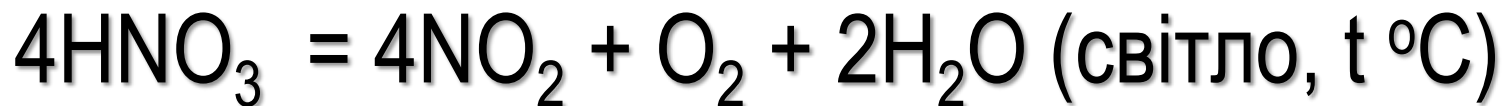
2. NO киснем окиснюється до NO₂:



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



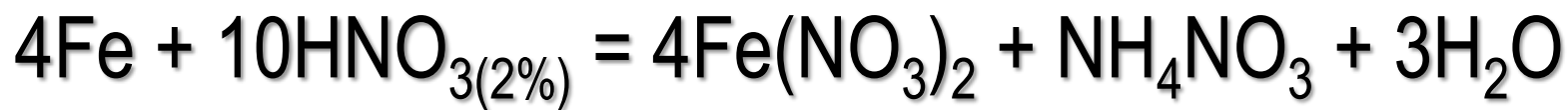
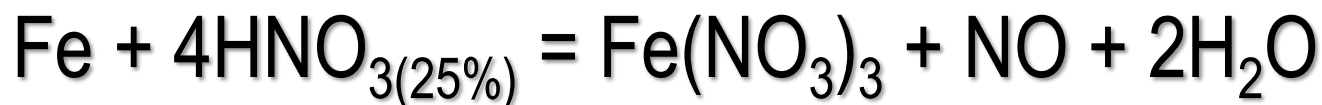
Властивості HNO_3





HNO_3 розчиняє майже всі метали, крім Au, Pt, Ru, Ir, Rh, Os

Al, Fe, Co, Ni, Cr пасивуються HNO_3 конц



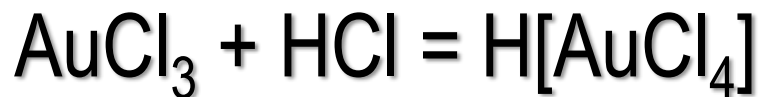
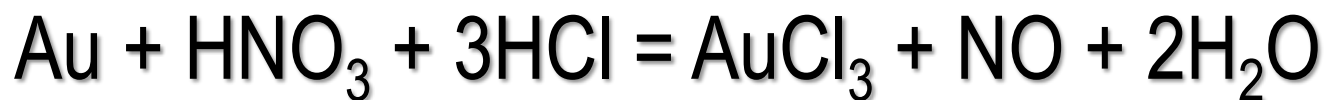
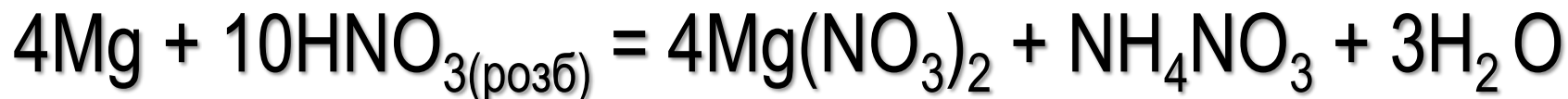


**Активні
метали
(до Zn)**

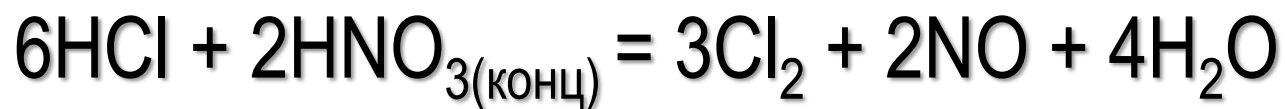
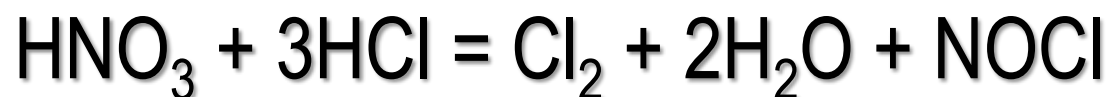
**Метали
середньої
активності
(після Zn до
H)**

**Неактивні
метали (після
H)**

$\text{HNO}_{3(\text{конц})}$	NO_2 (N_2O , N_2)	NO_2 , (NO)	NO_2
$\text{HNO}_{3(\text{розв})}$	NH_3 , (NH_4NO_3)	N_2 , (NO)	NO

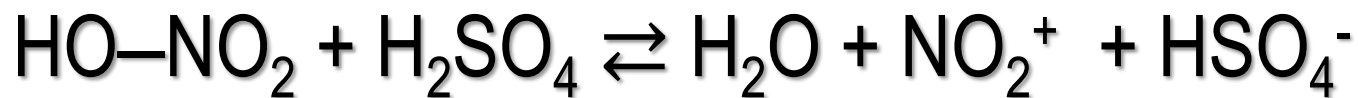
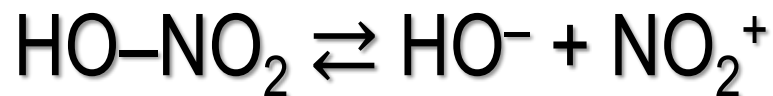


Царська горілка





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

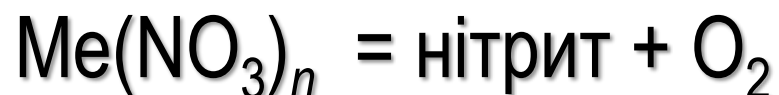


- Іон NO_2^+ замінює атоми водню в органічних речовинах з утворенням нітросполук :



Схема розкладання нітратів

- Лужні та лужноземельні метали :



-Метали від Mg до Cu:



-Метали правіше Cu:



Розкладання нітратів (t°C)

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

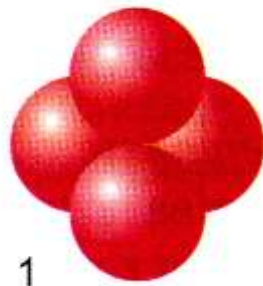
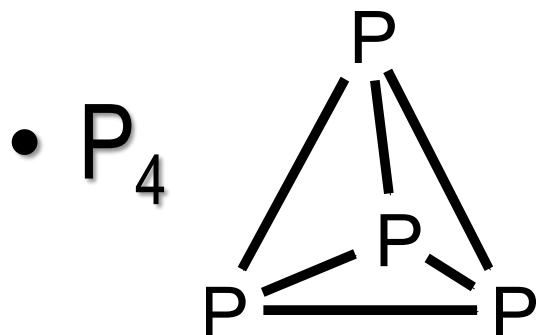
Нітрати - окисники

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

Мінеральні азотні добрива

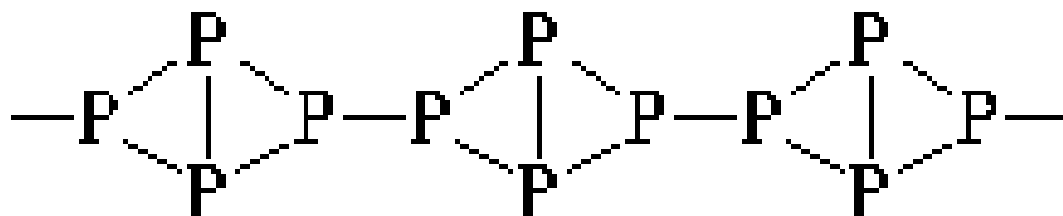
- Найважливіші азотні добрива : NH_4NO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – **селітри**
- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – сульфат амонію
- $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – амофос
- $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – сечовина (карбамід)
- $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$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

Білий фосфор



- кожен атом фосфору пов'язаний 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 – $+280,5^\circ\text{C}$

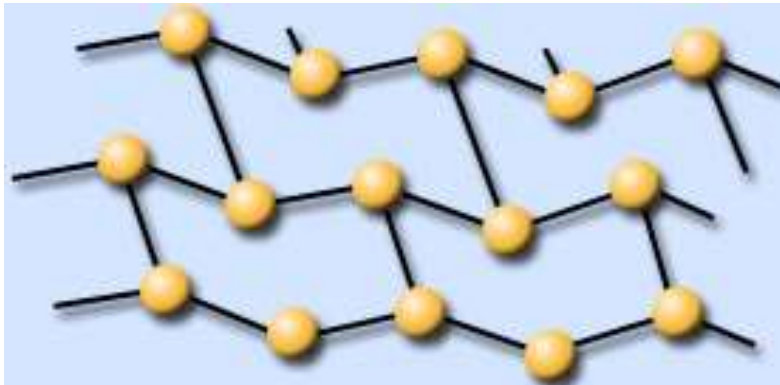
Червоний фосфор



- 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

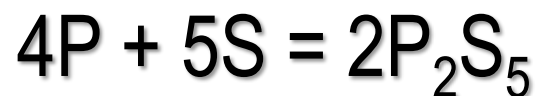
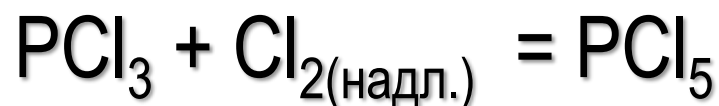
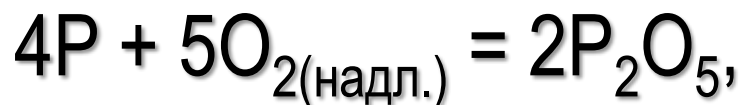


Властивості

- При нагріванні вище 1000°C молекули дисоціюють :

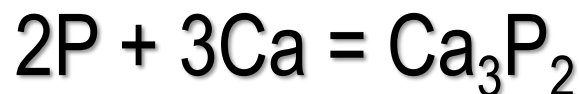


- **Реакції окиснення :**



- $\text{P} + 5\text{HNO}_{3(\text{конц.})} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $2\text{P} + 5\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} = 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $3\text{P} + 5\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 5\text{MnO}_2 + 2\text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$
- $6\text{P} + 5\text{KClO}_3 = 5\text{KCl} + 3\text{P}_2\text{O}_5$

- **Окисні властивості :**

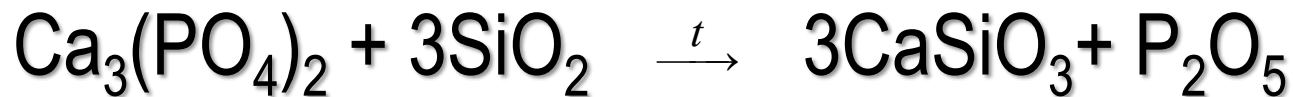


- **Диспропорціонування :**

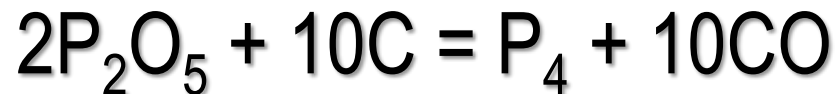


Одержання фосфору

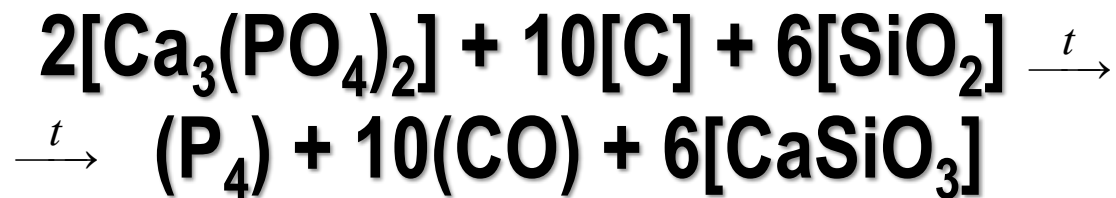
- З апатитів або фосфоритів з коксом та піском при температурі 1500°C:



(менш леткий оксид витискає більш леткий)



- Або сумарний процес :

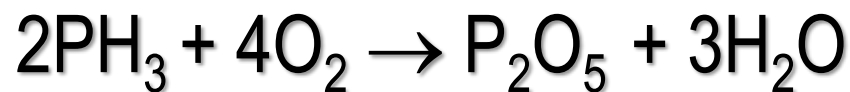


Фосфін PH_3

- 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.



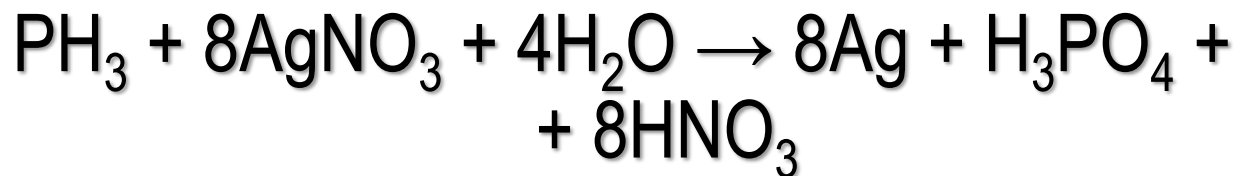
- самозаймається на повітрі :



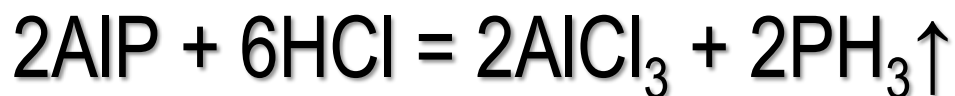
- Тільки з дуже сильними кислотами (HClO_4 , HI) утворює солі фосфонію аналогічно амоніаку :



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



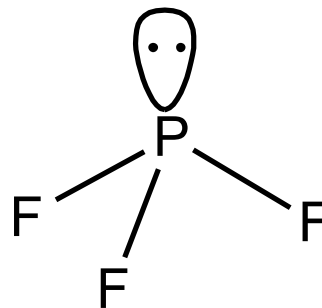
- Отримання PH_3 :



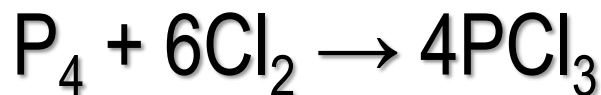
- **Дифосфін P_2H_4** - (аналог гідразину)
- P_2H_4 дуже нестійкий

РГ₃

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

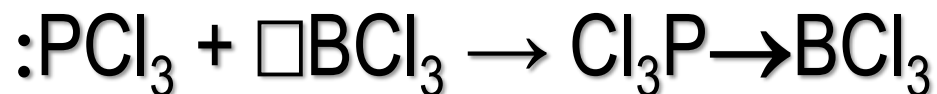


- Отримання :

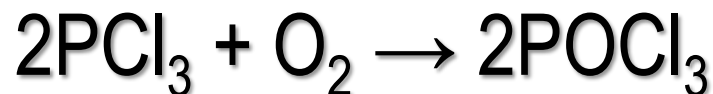
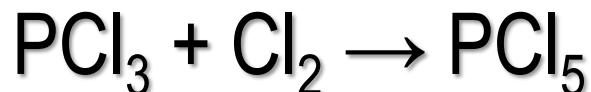


	PF₃	PCl₃	PBr₃	PI₃
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	−101,5	75,3	175,3	
$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$		−90,3	−40,5	61
агрегатний стан (ст.у.)	газ	рідини		тверда речовина

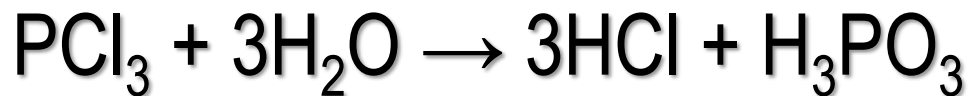
- донорні властивості :



- окислюються галогенами та киснем :

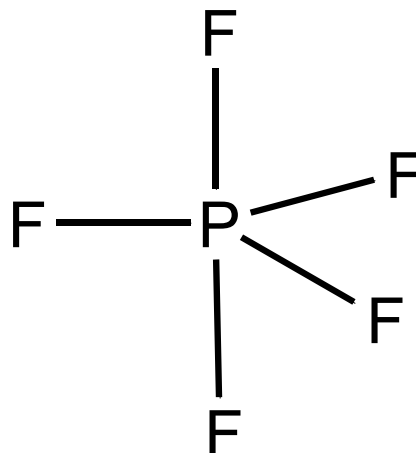


- Галогеніди фосфору розкладаються водою :



Пентагалогеніди фосфору

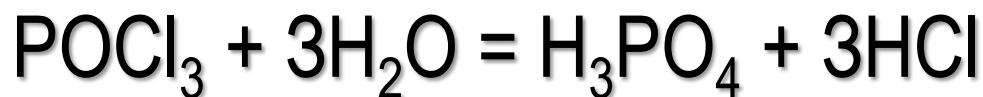
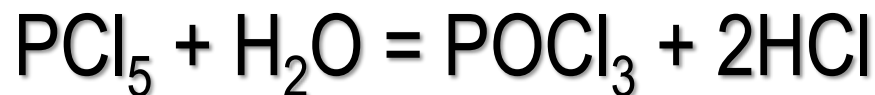
- PF_5 – газ ($t_{\text{кип.}} = -84,6^\circ\text{C}$) та тверді речовини – PCl_5 ($t_{\text{возг.}} = 159^\circ\text{C}$) і PBr_5 ($t_{\text{кип.}} = 106^\circ\text{C}$). У парах молекули $\text{P}\Gamma_5$ мають форму тригональної біпіраміди (sp^3d -гібридизація валентних орбіталей атома фосфору):



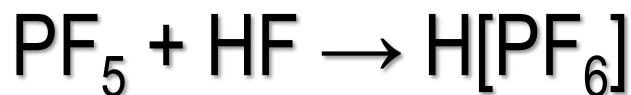
- Пари пентагалогенідів при нагріванні ($t > 300^{\circ}\text{C}$) розкладаються :



- PCl_5 та PBr_5 розкладаються водою :

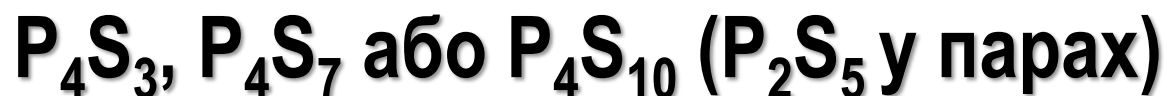


3 HF:



Сульфіди фосфору P_4S_x

Різний склад :



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

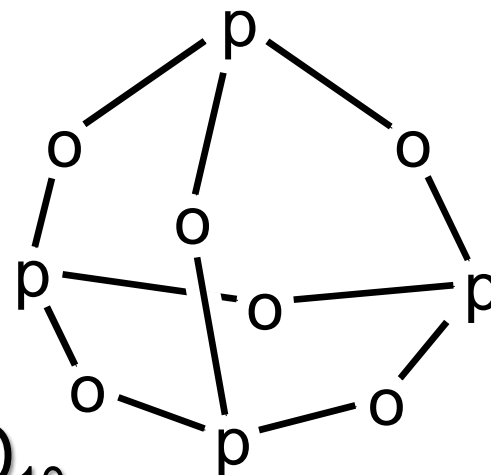
Різні за природою сульфіди взаємодіють між собою :



Оксид фосфору (III)

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

- ОКИСЛЮЄТЬСЯ КИСНЕМ ПОВІТРЯ :

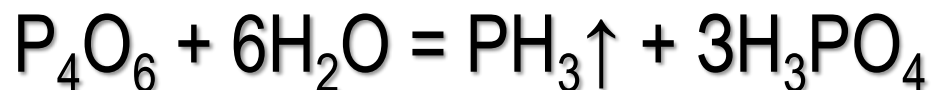


- При взаємодії з холодною водою утворює фосфористу кислоту :

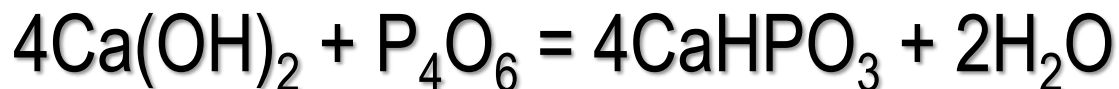
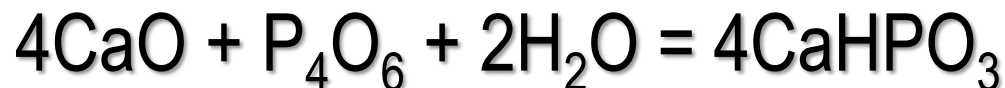


Оксид фосфору (III)

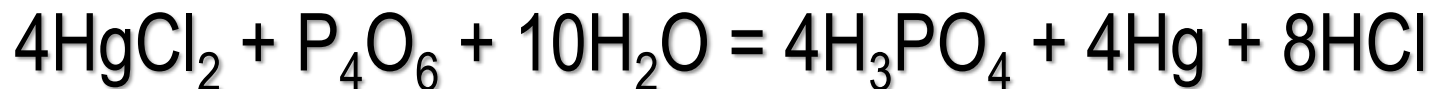
- Взаємодія P_4O_6 з гарячою водою призводить до диспропорціонування :



- Властивості кислотного оксиду :

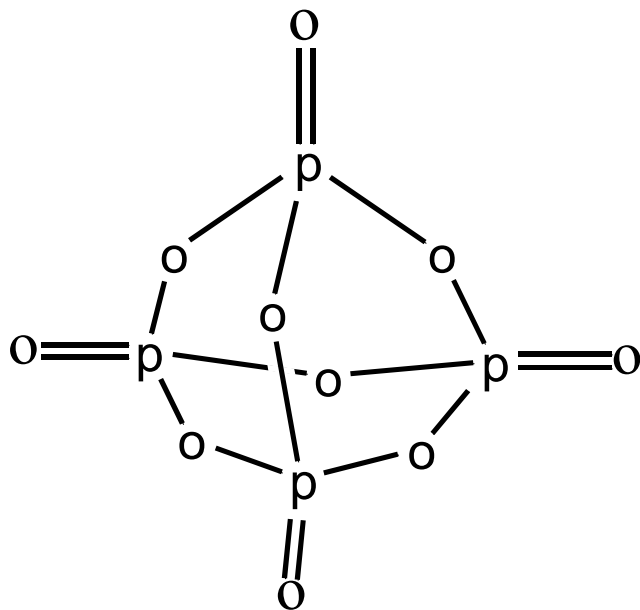


- Має відновні властивості :



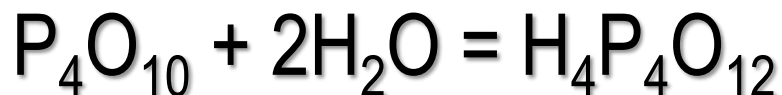
Оксид фосфору (V)

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



Оксид фосфору (V)

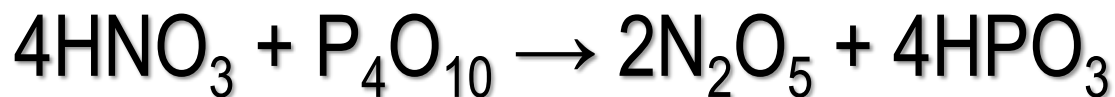
- При взаємодії з водою утворює низку кислот :



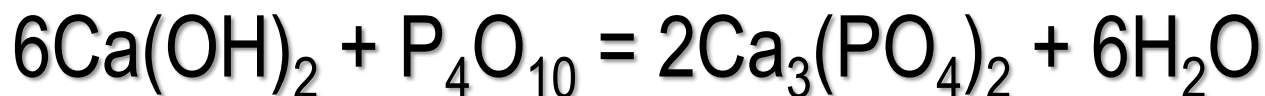
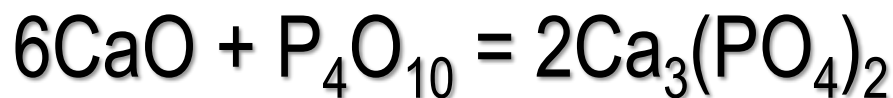
(циклотетрафосфорна)



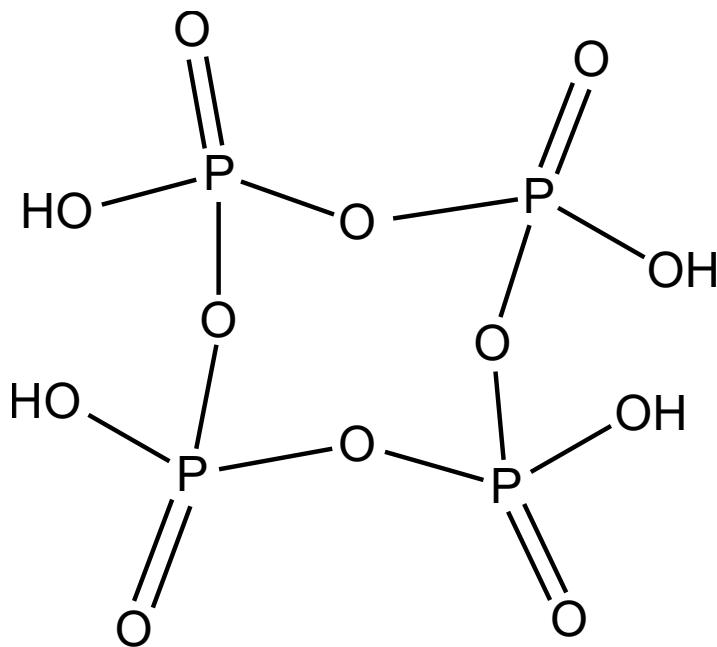
- Дегідратуючий реагент :



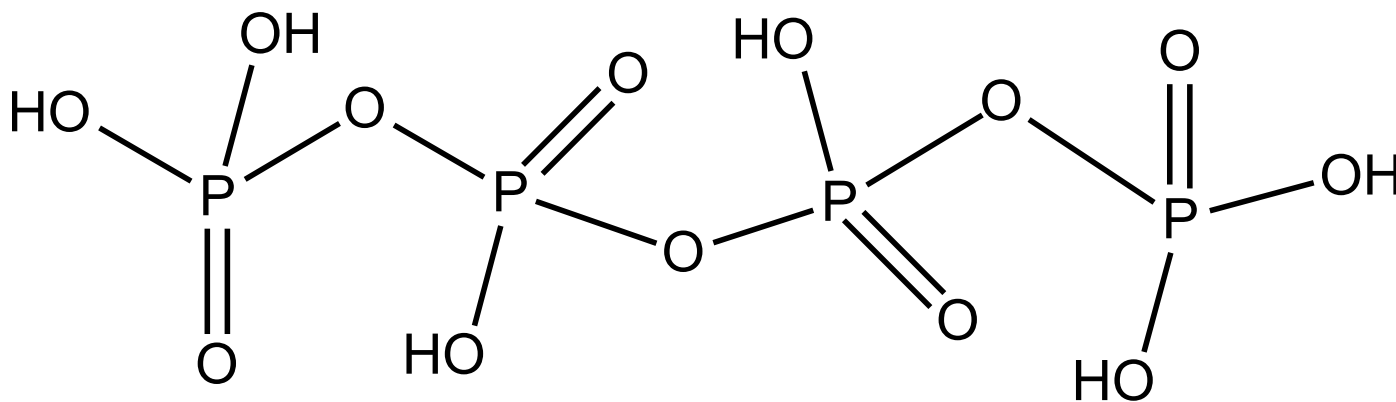
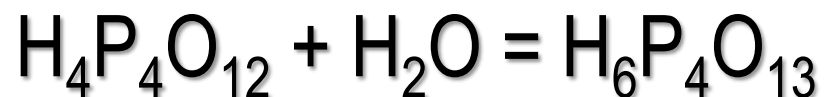
- Кислотний оксид:



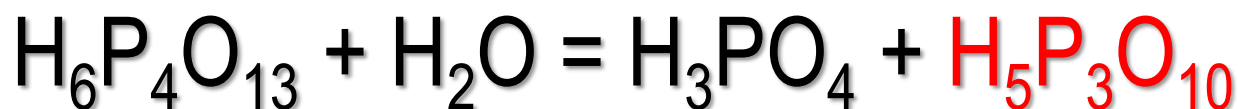
Циклотетрафосфорна кислота



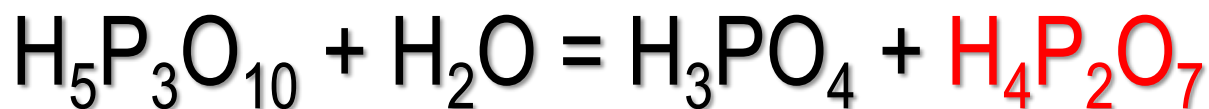
Тетрафосфорна кислота



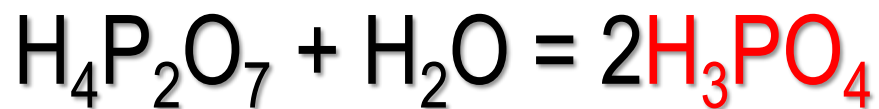
Кислоти фосфору



(трифосфорна кислота),

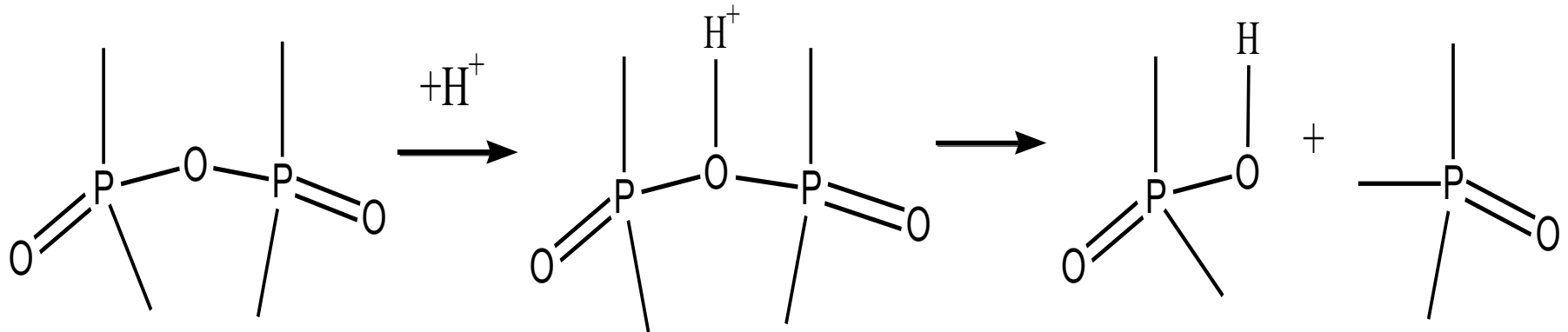


(дифосфорна кислота),



(ортофосфорна кислота)

Кислоти фосфору

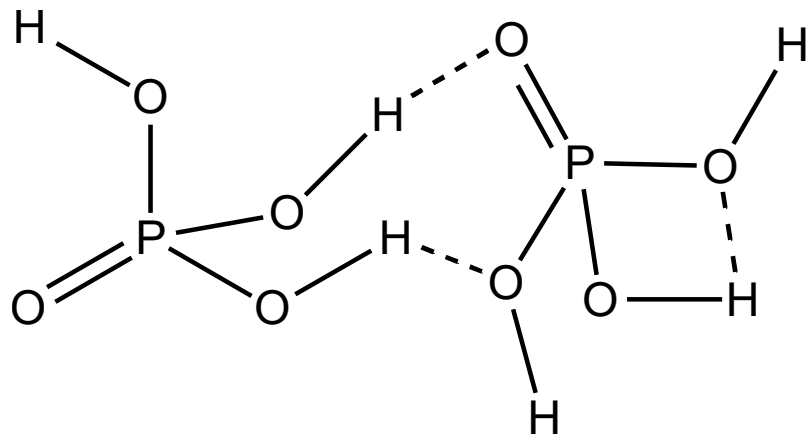


- При дегідратації ортофосфорної кислоти (при нагріванні) вищеописані процеси протікають у зворотному напрямку :



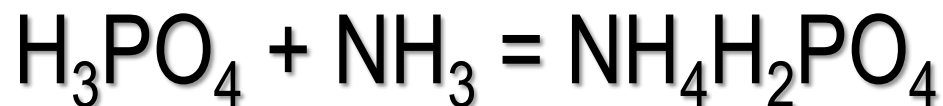
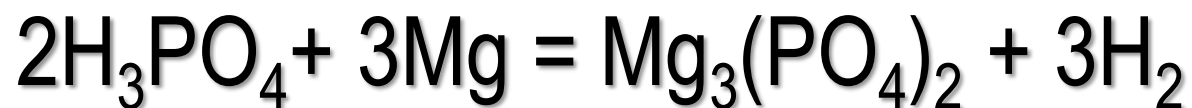
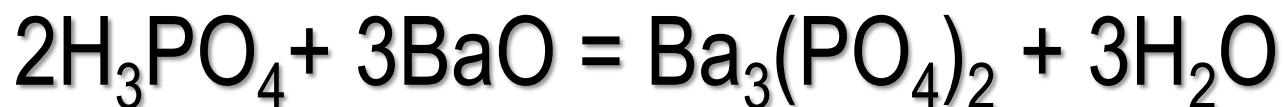
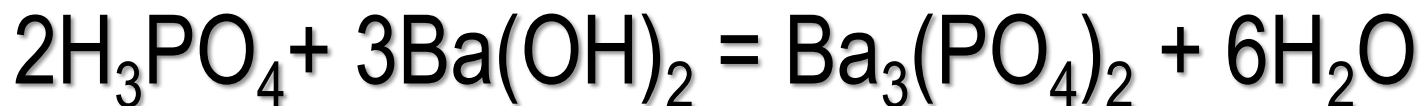
Ортофосфорна кислота H_3PO_4

- 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

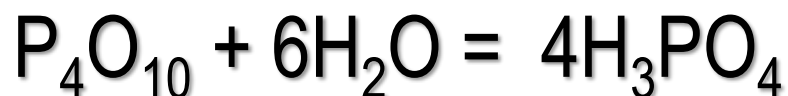


Отримання у промисловості

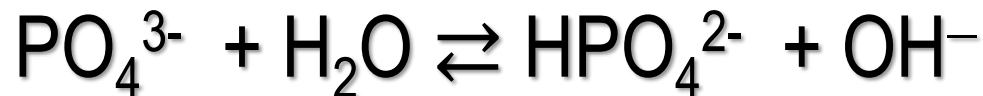
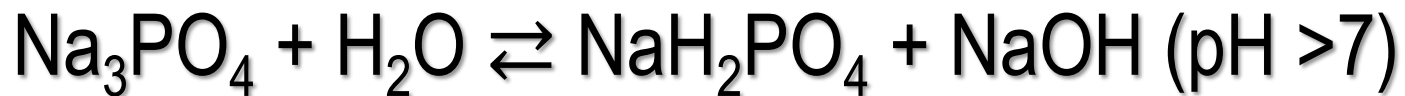
- 1. Обробка фосфоритів та апатитів концентрованою сульфатною кислотою :



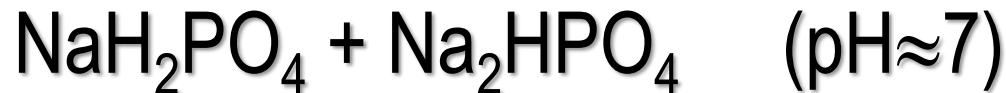
- 2. З оксиду P_4O_{10} , отриманого спалюванням фосфору :



Гідроліз:



Буферні розчини :



Фосфати

- При нагріванні кислих фосфатів перебігають реакції поліконденсації :

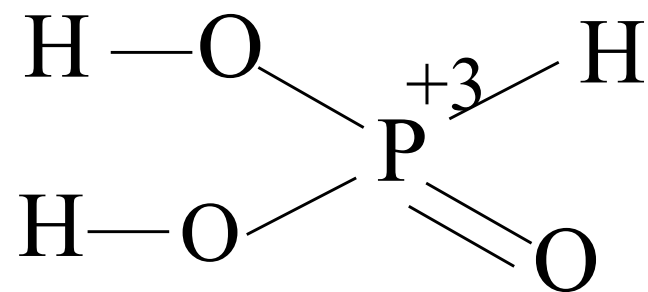


- Поліфосфати при прожарюванні відщеплюють P_2O_5 :



Фосфориста кислота H_3PO_3

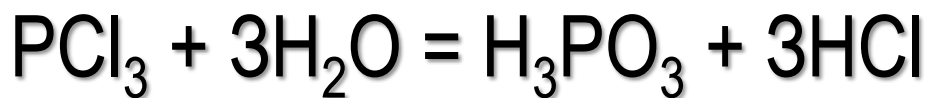
- Ступінь окислення фосфору +3, валентність фосфору дорівнює V.
- Молекула має форму тетраедра з атомом фосфору у центрі.



- двоосновна слабка кислота :

$$K_I = 5 \cdot 10^{-2}; K_{II} = 2 \cdot 10^{-7}$$

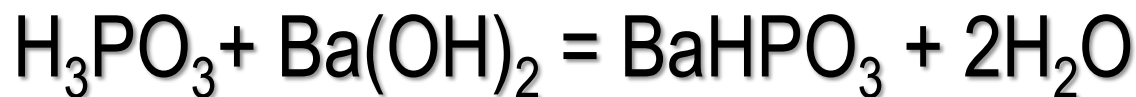
- Отримання



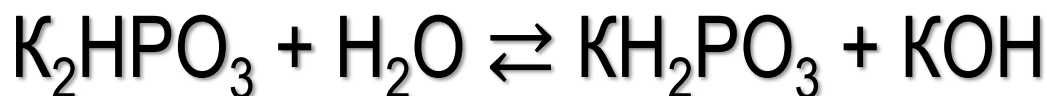
- При температурі близько 50°C H_3PO_3 розкладається :



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



- Розчинні солі у водних розчинах гідролізуються :

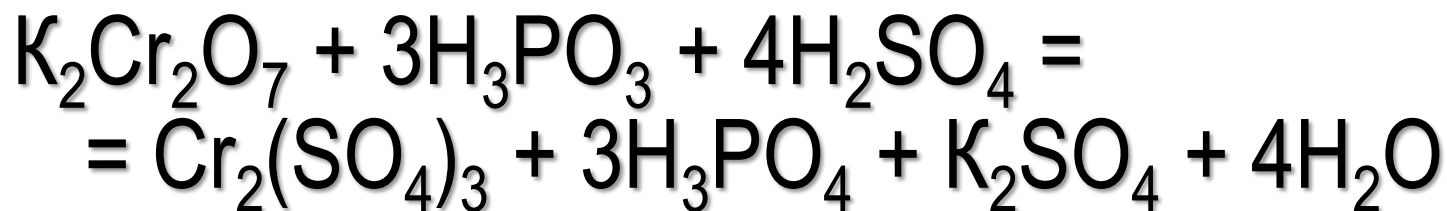
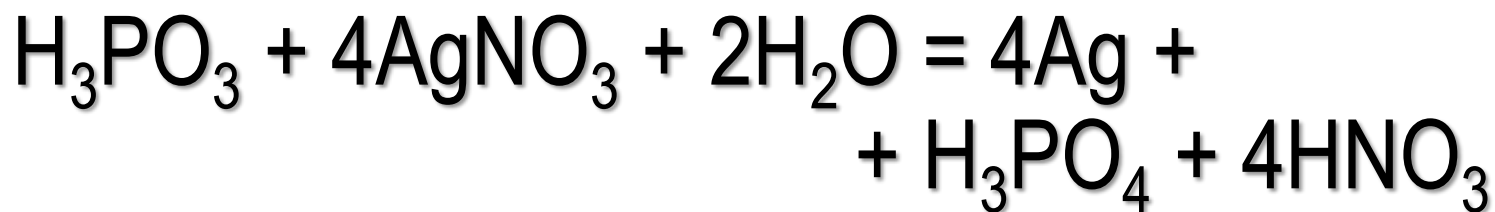


Фосфор (+3)

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



$$E^\circ = -0,276 \text{ В}$$

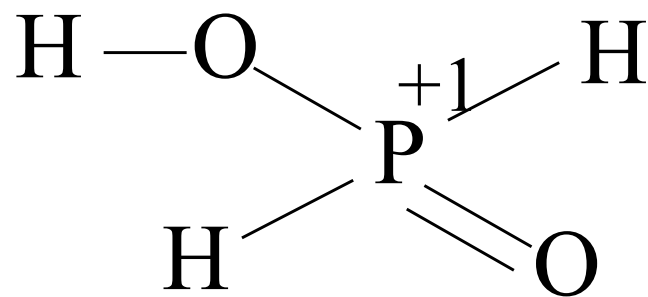


Фосфорноватиста кислота H_3PO_2

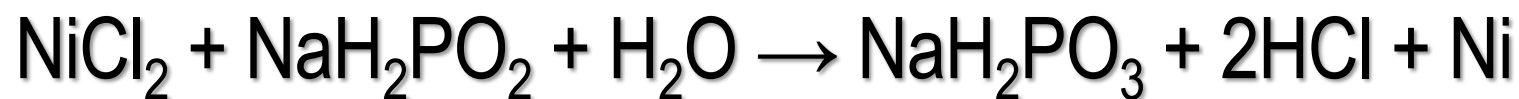
- Ступінь окиснення фосфору дорівнює **+1** проте валентність фосфору дорівнює V.

Молекула має форму тетраедра з атомом фосфору у центрі

Одноосновна ($K = 9 \cdot 10^{-2}$)



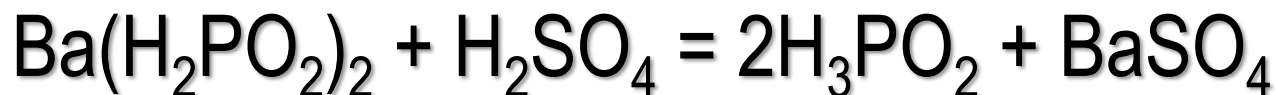
- Фосфорноватиста кислота – сильний відновник
- $5\text{H}_3\text{PO}_2 + 4\text{KMnO}_4 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{H}_3\text{PO}_4 + 4\text{MnSO}_4 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$
- Відновлення нікелю гіпофосфітом, яке використовується для покриття нікелем деталей будь-якої конфігурації, перебігає за реакцією :



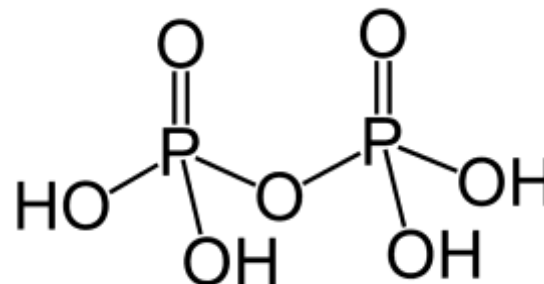
- При температурі близько 50°C розкладається :



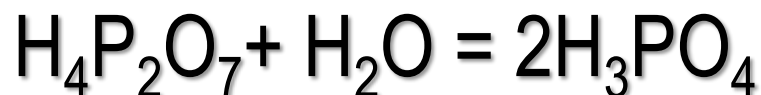
- Отримують H_3PO_2 з гіпофосфітів реакцією обмінної взаємодії із сильними кислотами :



Дифосфорна кислота



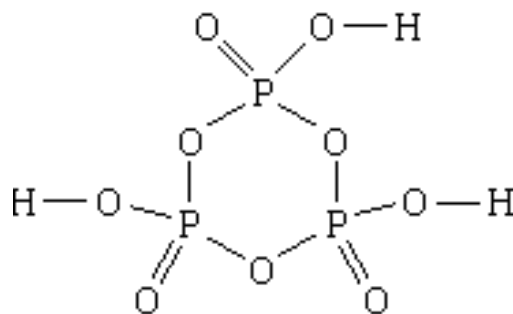
- $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – чотириосновна кислота
- утворюється при регульованому нагріванні ортофосфорної кислоти. Вона нестійка на вологому повітрі і легко перетворюється на ортофосфорну кислоту :



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

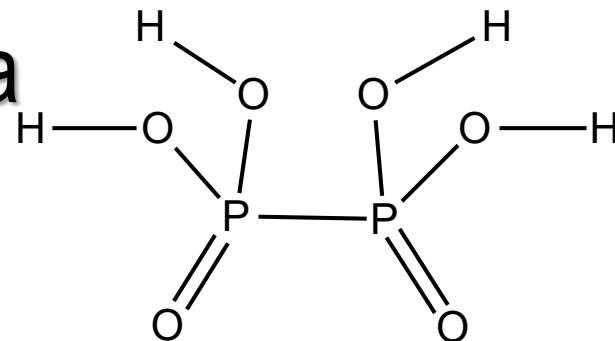
Двоосновна кислота, солі – триполіфосфати $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$

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



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

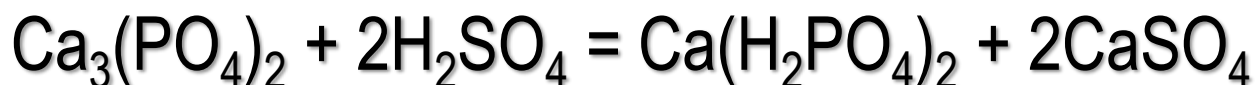
Слабка чотириосновна кислота



Мінеральні фосфорні добрива

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

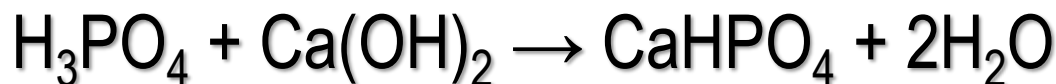
- Простий суперфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{CaSO}_4$



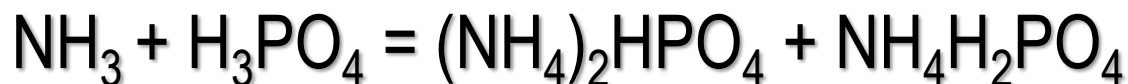
- Подвійний суперфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$



- 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 Амофос + 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 – бісмутин

Bi_2O_3 - бісміт

Отримання зводиться до схеми :



Посилення металевих ознак у простих речовин

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

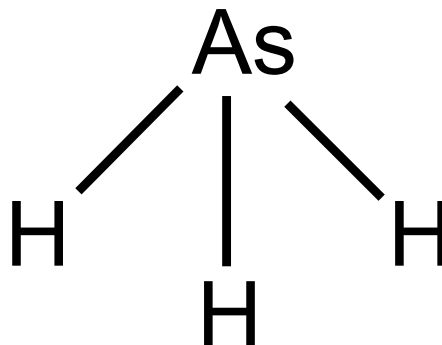
- $2\text{Sb} + 12\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_3[\text{SbCl}_6] + 6\text{H}_2\text{O}$
- $3\text{Mg} + 2\text{As} = \text{Mg}_3\text{As}_2$
- $3\text{Ca} + 2\text{Sb} = \text{Ca}_3\text{Sb}_2$
- $\text{Mg}_3\text{As}_2 + 6\text{HCl} = 3\text{MgCl}_2 + 2\text{AsH}_3$
- $\text{As}_2\text{O}_3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

Проба Марша, визначення As:

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

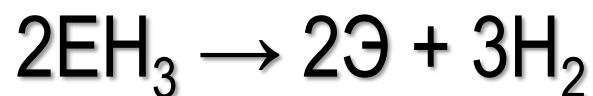
Арсин AsH_3

- Будова

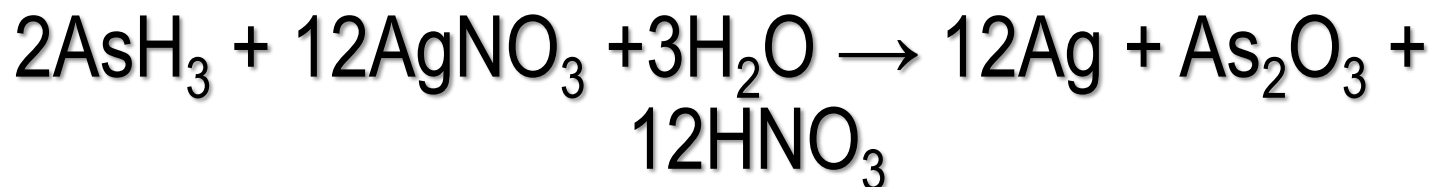
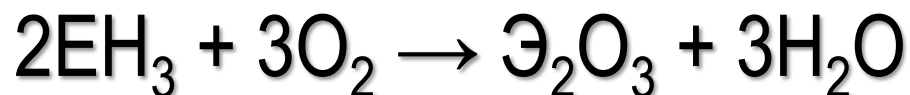


- Валентні кути $\text{H}-\text{E}-\text{H}$ близькі до 90°

EH₃ термічно нестійкі :



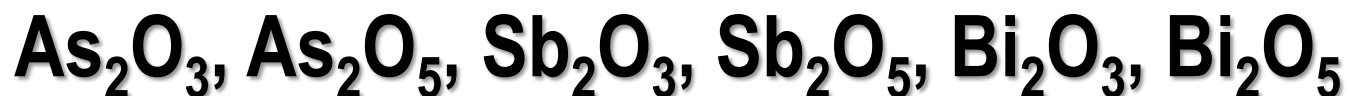
ВІДНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ :



AsH₃ – найсильніша отрута.

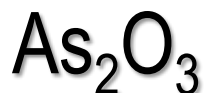
Сполуки арсену (III) більш отруйні, ніж сполуки арсену (V). Симптоми – металевий смак, біль у шлунку, параліч, смерть. Протиотрута – молоко.

Оксиди

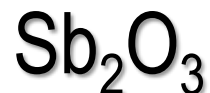


Вищі оксиди E_2O_5 мають кислотний характер. Характер оксидів E_2O_3 при русі по групі вниз змінюється від переважно кислотного **As_2O_3** до основного **Bi_2O_3** .

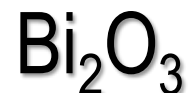
Оксиди E_2O_3



Слабко амфотерний



Амфотерний



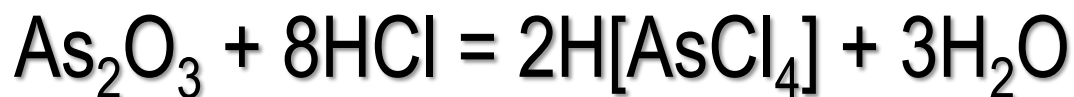
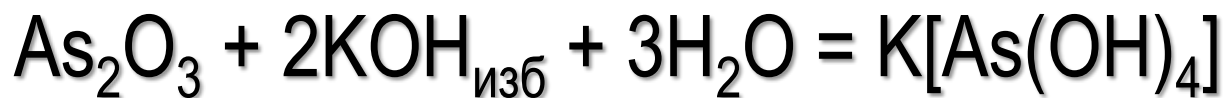
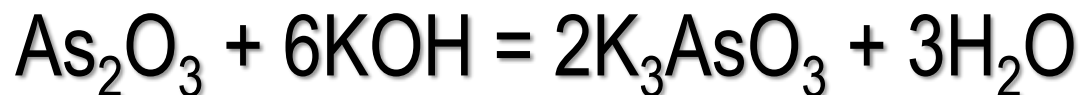
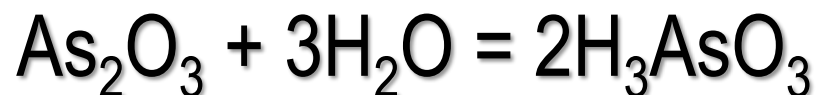
Основний

(Переважають
кислотні
властивості)

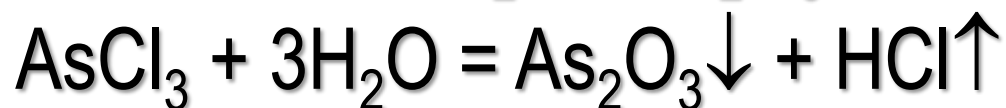
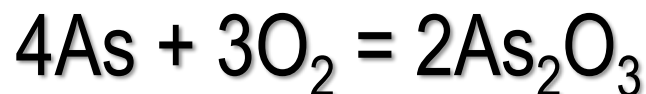
Аналогічно змінюються властивості відповідних гідроксидів

Оксид арсену (III) As_2O_3

As_2O_3 амфотерний, переважають кислотні властивості :

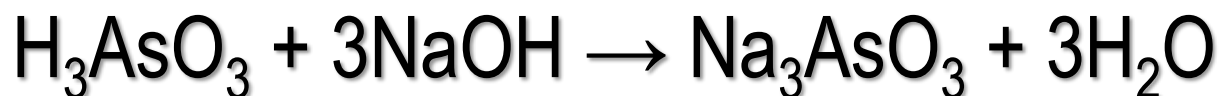


Отримання



Арсенітна кислота H_3AsO_3

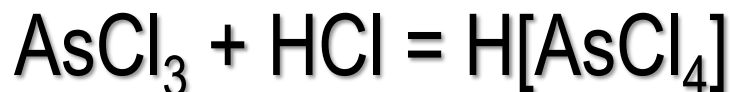
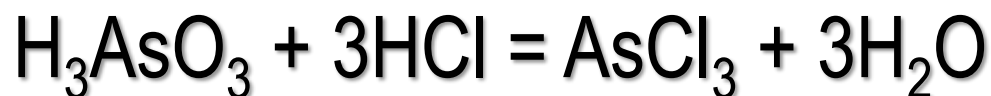
- Слабка триосновна кислота ($K_1 = 6 \cdot 10^{-10}$).



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

As (+3)

галогенідні комплекси :



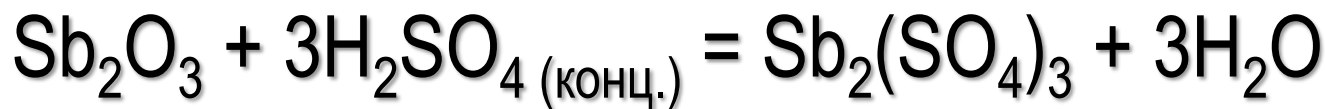
слабкі відновні властивості :



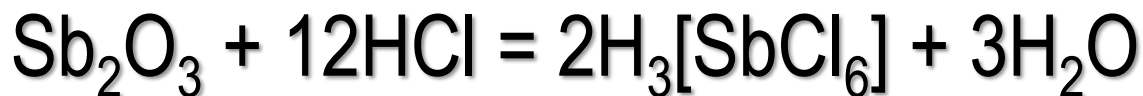
Солі H_3AsO_3 – для депульпації зуба (видалення нерва)

Оксид стибію (III)

- Sb_2O_3 виявляє яскраво виражені амфотерні властивості :

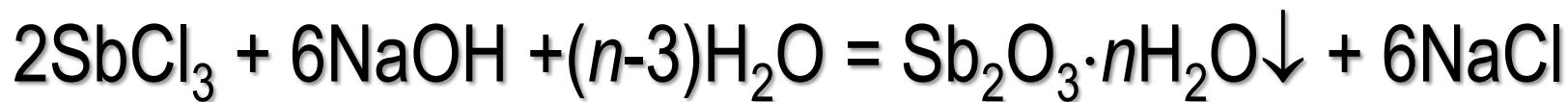


- У галогенводневих кислотах Sb_2O_3 , так само як і As_2O_3 розчиняється з утворенням комплексів :

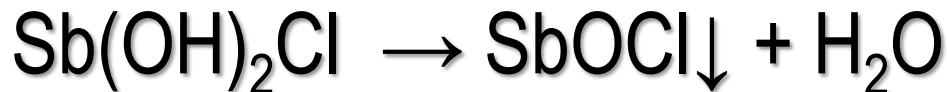
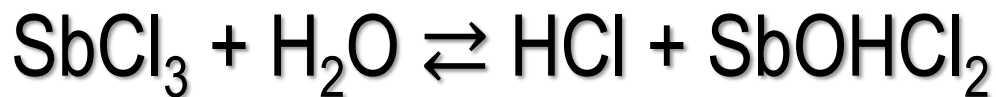


Гідроксид стибію (III) $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

- утворюється у вигляді білого осаду $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \downarrow$ з амфотерними властивостями :

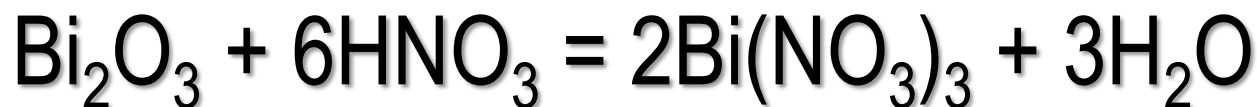


- **гідроліз** SbCl_3 йде за двома ступенями з подальшим розкладанням $\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}$ на хлорид антимонілу та воду:

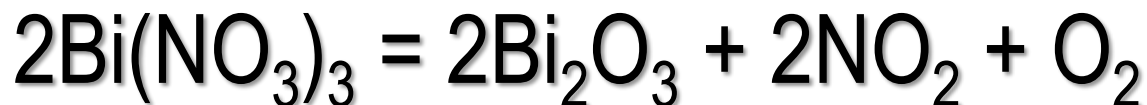


Оксид бісмуту Bi_2O_3

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

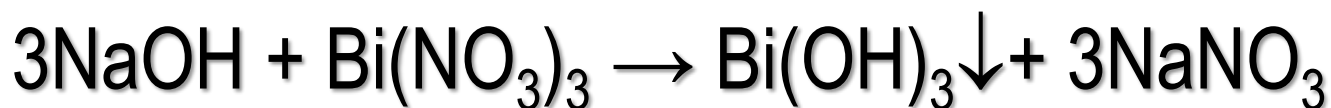


- Bi_2O_3 відносять до основних оксидів.
- Отримують Bi_2O_3 термічним розкладанням нітрату бісмуту (III):

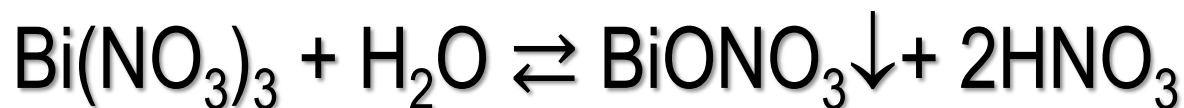


Гідроксид бісмуту (III) $\text{Bi}(\text{OH})_3$

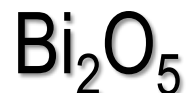
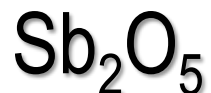
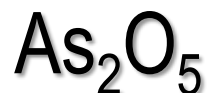
- $\text{Bi}(\text{OH})_3$ - основа з дуже слабо вираженими амфотерними властивостями. Отримання :



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



Оксиди E_2O_5



Термічна стійкість падає

Окислні властивості посилюються

(Bi_2O_5 підпалює папір при висипанні)

Оксид арсену (V) As_2O_5

- При нагріванні вище 315°C розкладається :



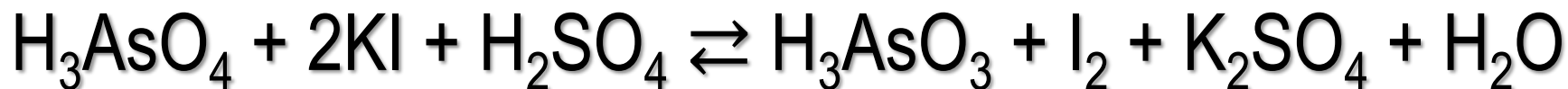
- Отримують із H_3AsO_4 обережним нагріванням за температури $280\text{--}300^\circ\text{C}$:



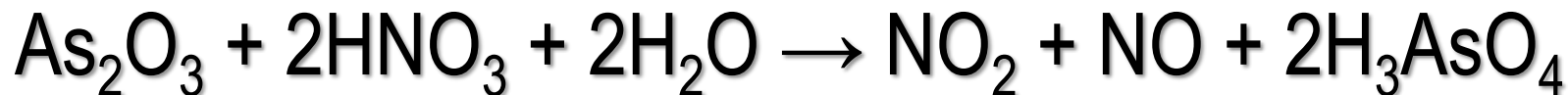
Арсенатна кислота H_3AsO_4

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

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

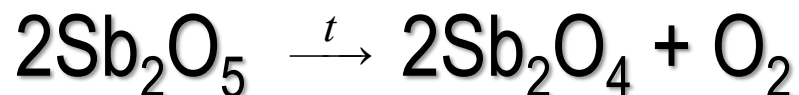


Отримання :

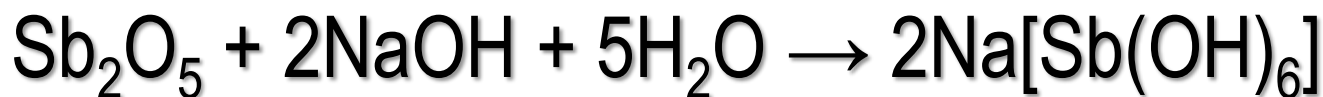


Оксид стибію (V) Sb_2O_5

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 гідроксокомплекси :

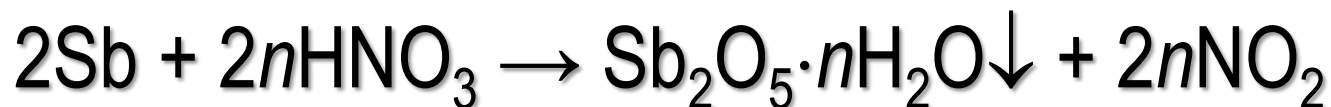


- Отримують Sb_2O_5 зневодненням антимонатної КИСЛОТИ :

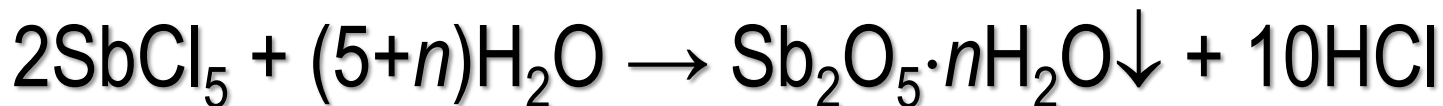


Антимонатна кислота $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

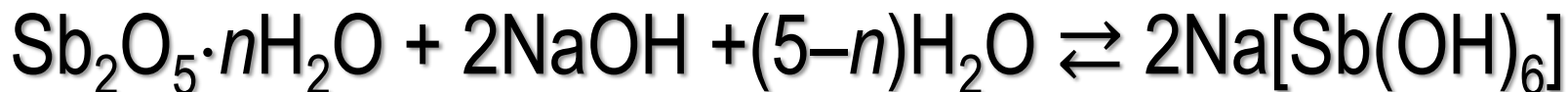
- H_3SbO_4 - умовна формула
- отримують окисненням металевого стибію концентрованою азотною кислотою :



- або гідролізом SbCl_5 при нагріванні:

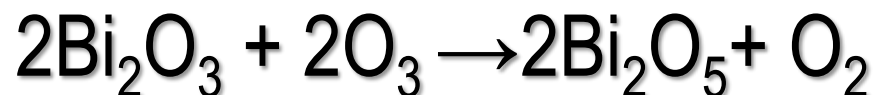


- Антимонати (стибати) існують у формі гексагідроксостибат-іонів $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$:



Оксид бісмуту (V) Bi_2O_5

- можна отримати взаємодією Bi_2O_3 з озоном

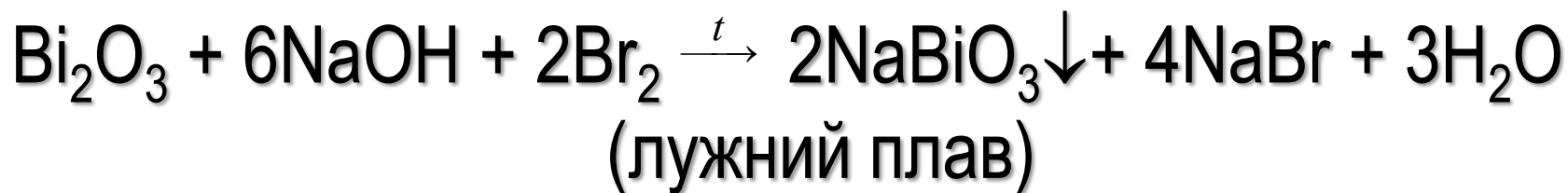
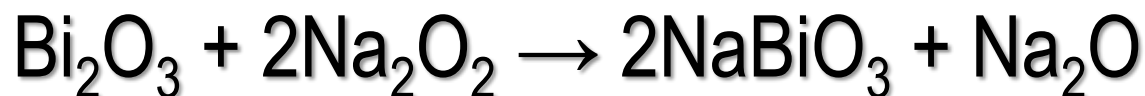


- Bi_2O_5 дуже погано розчиняється у воді, при нагріванні розкладається з поступовим відщепленням кисню :

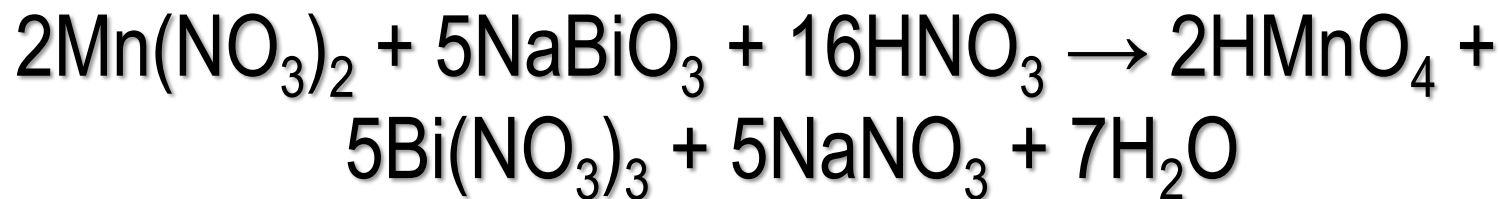


Bi (+5)

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

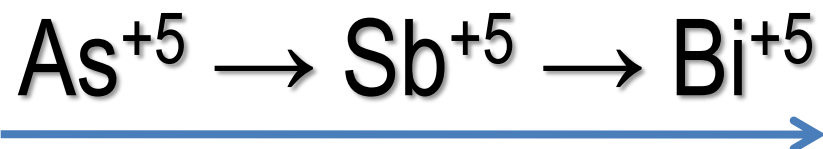


Bi_2O_5 та бісмутати – сильні окислювачі :



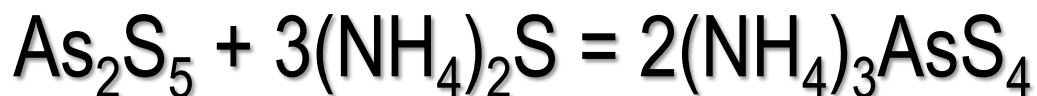
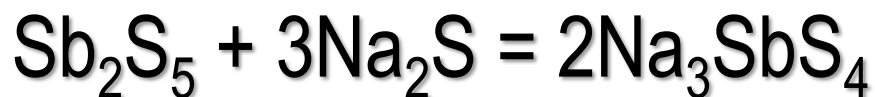
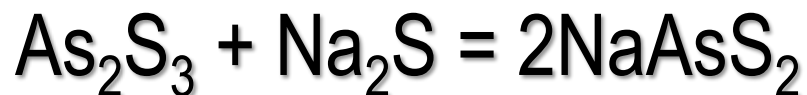
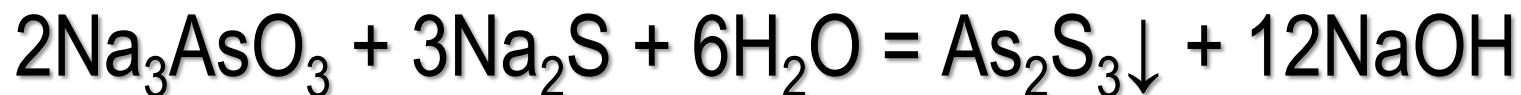


Відновлювальні властивості посилюються



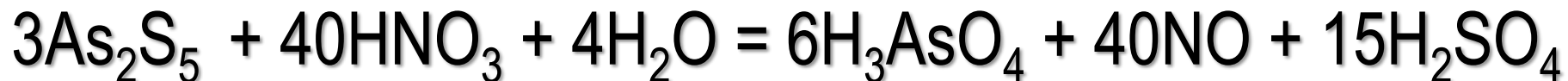
Окислювальні властивості посилюються

Сульфіди



(тіоарсенат амонію).

- Bi_2S_3 - основний, не розчиняється 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.