

# Неорганическая ХИМИЯ

Общий курс для студентов  
химического факультета

Доц. Ващенко С.В.

## Лекция: p-элементы V группы (избранное)

Электронная конфигурация:  $ns^2np^3$

7 N 14.01 $2s^22p^3$ (-3, +5, +4, +3, +2, +1)
15 P 30.97 $3s^23p^3$ (-3, +5, +3)
33 As 74.92 $4s^24p^3$ (-3, +5, +3)
51 Sb 121.8 $5s^25p^3$ (-3, +5, +3)
83 Bi 209.0 $6s^26p^3$ (+3)
115 (288) $7s^27p^3$

## По группе:

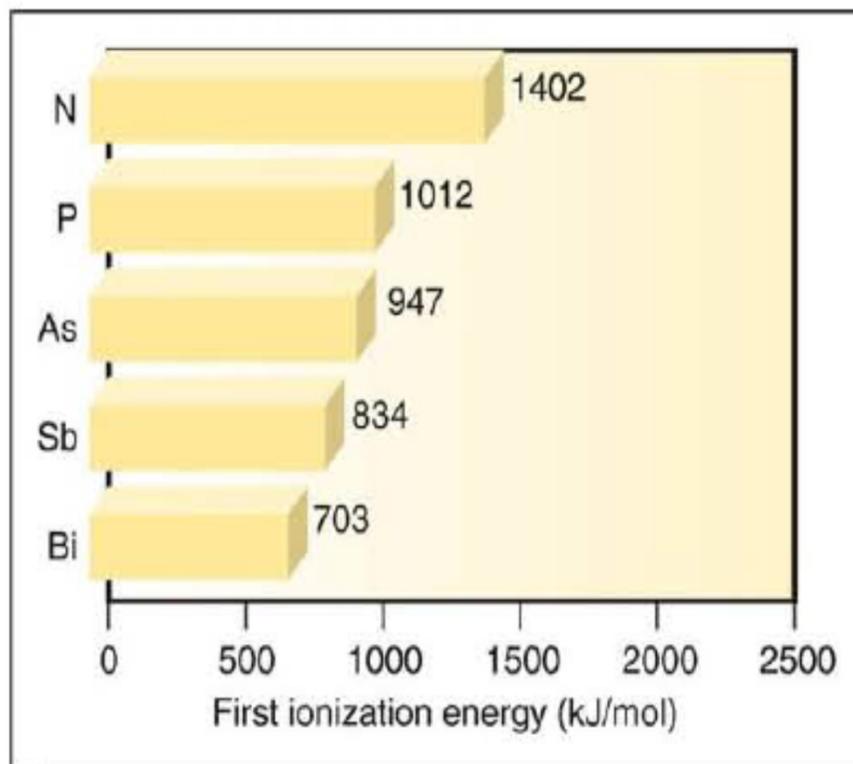
Атомный радиус увеличивается, но неравномерно.

P-As – d-сжатие (заполнение d-оболочек)

Sb-Bi – f-сжатие (заполнение f-оболочек)

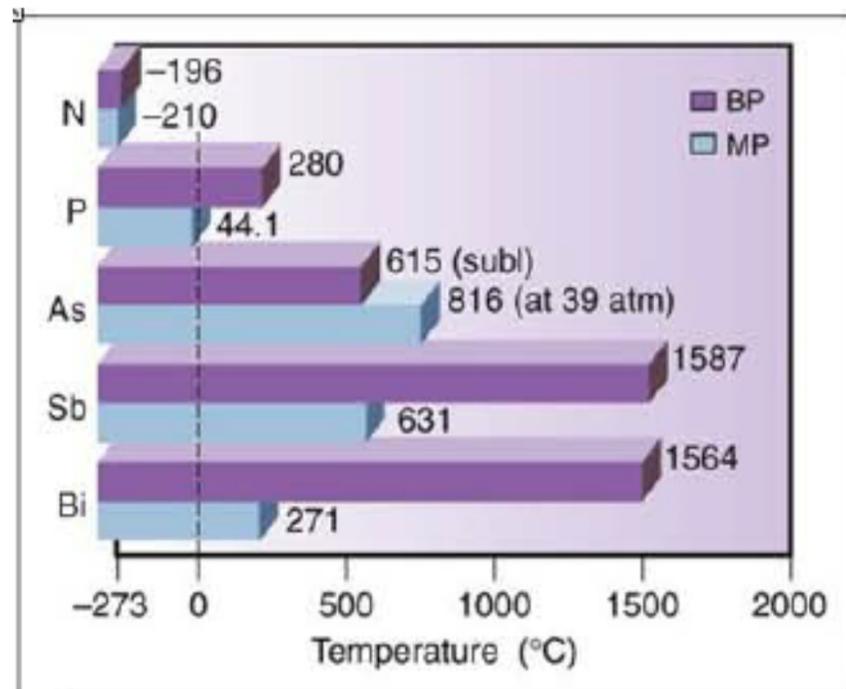
Atomic radius (pm)		Ionic radius (pm)
N 75		$N^{3-}$ 146
P 110		$P^{3-}$ 212
As 120		
Sb 140		
Bi 150		$Bi^{3+}$ 103

Энергия ионизации уменьшается



# Свойства простых веществ

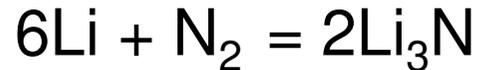
N	Газ, молекулы N <sub>2</sub>
P	Тв., белый (молек., P <sub>4</sub> ), красный, черный, фосфор Гитторфа (полимеры)
As	Тв., серый (крист, полимер), желтый (аморфн., молек., As <sub>4</sub> )
Sb	Тв., серый (крист, полимер), желтый (аморфн)
Bi	Серебристо-белый металл



# Химические свойства

**N<sub>2</sub>**

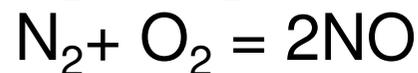
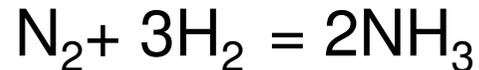
инертное вещество, при комн. темп. реагирует только с литием.



1. При нагревании – с Me:

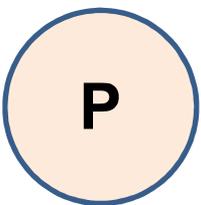


2. С неметаллами – при активации (t или эл. разряде):



3. С сильнейшими восстановителями:





наиболее активен белый фосфор.



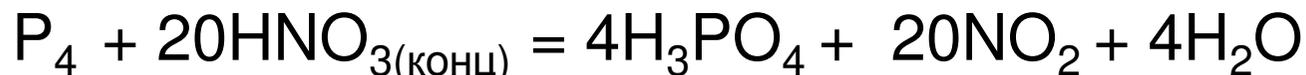
1. С неметаллами:



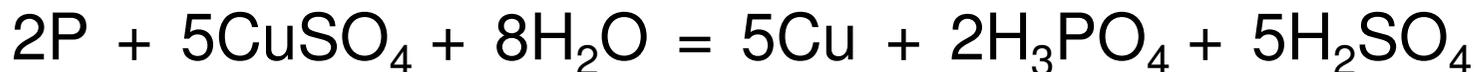
2. Диспропорционирование в воде и щелочах:



2. С конц. кислотами-окислителями:



4. Окисляется в разных условиях:

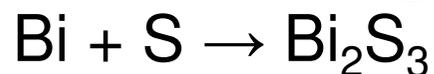
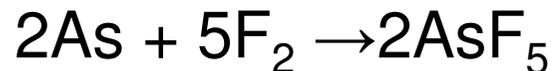
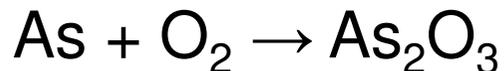


(противоядие при отравлении фосфором, тушение горящего фосфора, нейтрализация остатков белого фосфора)

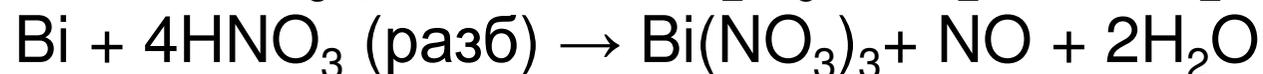
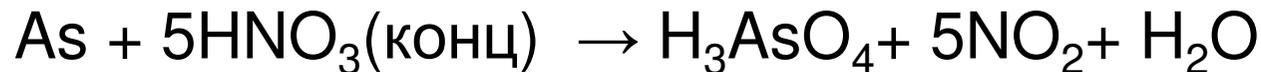
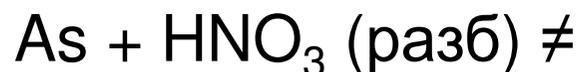


**As, Sb,  
Bi**

1. С неметаллами:



2. С кислотами-окислителями:

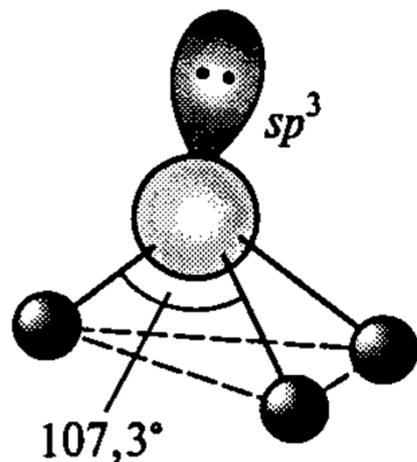


3. Со щелочами – только As



# Гидриды

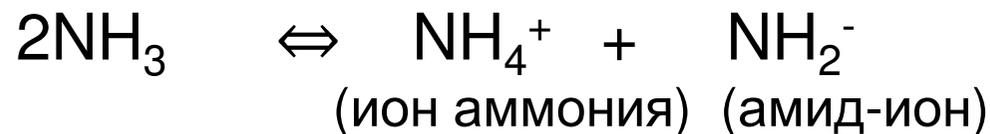
	Т пл Т кип	Длина связи Э – Н	Устойчи- вость молекулы	Сила основания
$\text{NH}_3$ – аммиак (сильные Н-связи)	↑	↓	↑	↑
$\text{PH}_3$ – фосфин	↓	↓	↑	↑
$\text{AsH}_3$ – арсин	↓	↓	↑	↑
$\text{SbH}_3$ – стибин	↓	↓	↑	↑
$\text{BiH}_3$ – висмутин	↓	↓	↑	↑



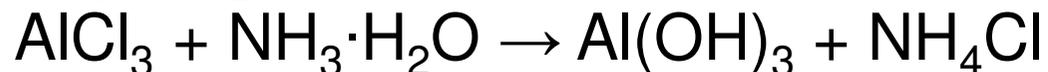
Газы,  
молек.  
структура

# Аммиак

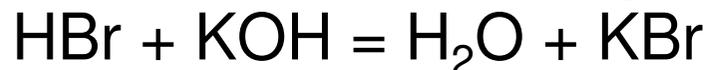
1. Собственная ионизация жидкого аммиака:



2. Свойства основания при растворении в воде:



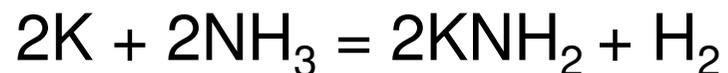
3. Важнейший неводный растворитель.



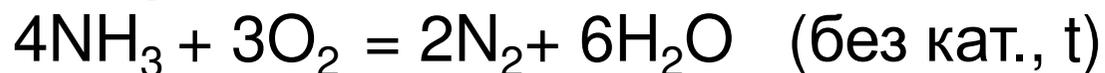
Растворение щелочных металлов (-33°C, инертная атм., низкая конц.) - ярко-синие растворы:



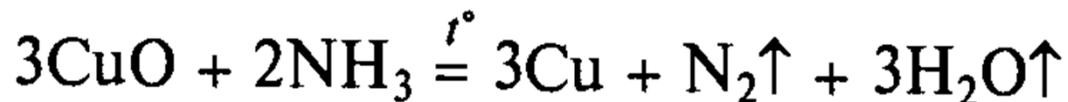
4. Взаимодействие с металлами (комн. Т, высокая конц):



5. Окисление:



6. Восстановительные свойства



7. Донорные свойства



## Оксиды азота

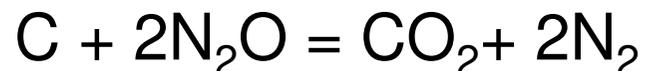
**Оксид азота (I) N<sub>2</sub>O** – бесцветный газ, «веселящий газ»



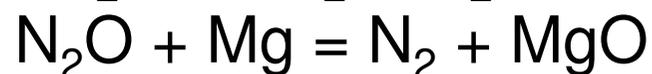
Получение:  $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$  210°C (осторожно!)

Ангидрид азотноватистой к-ты  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ , но не раств. в воде

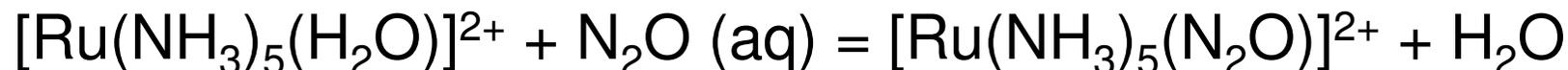
1. Поддерживает горение:



2. Участвует в red-ox реакциях:



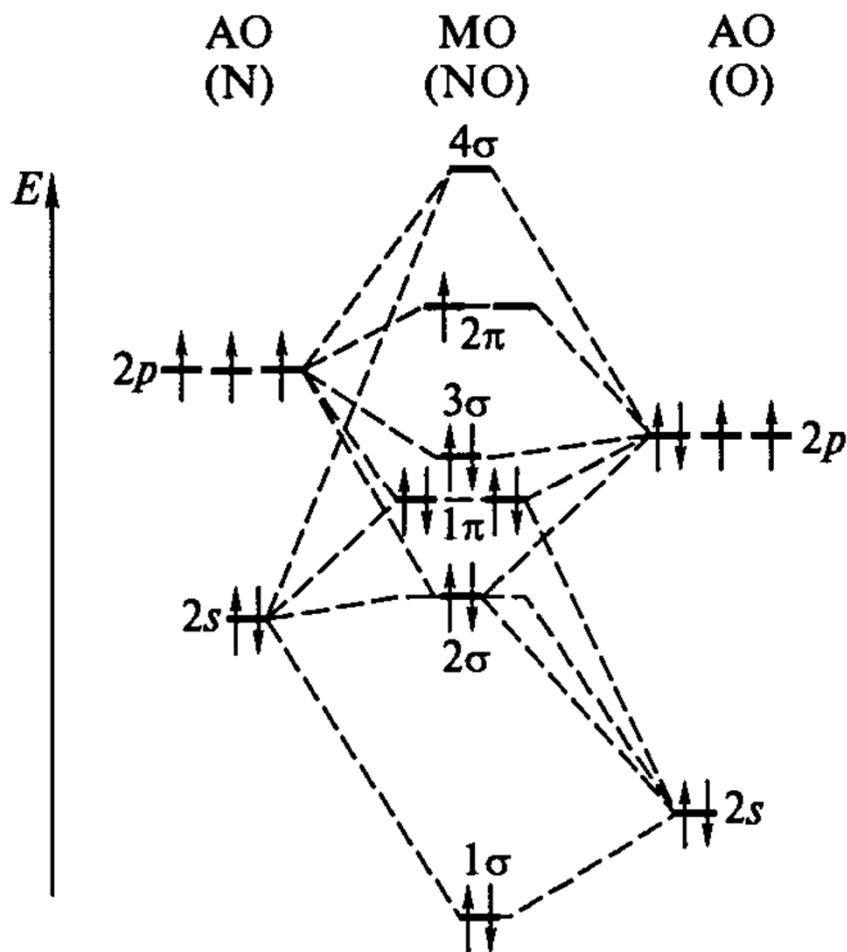
3. Подобно азоту, может выступать в роли лиганда:



4. Не растворяется в кислотах и щелочах

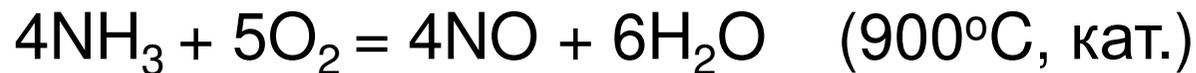
**Оксид азота (II) NO** – бесцветный газ.

Метод МО: NO – свободный радикал, порядок связи 2,5, неспаренный электрон на разрыхляющей орбитали.



ион  $\text{NO}^+$   
устойчив  
(изоэлектронен  $\text{N}_2$ )

Получение NO в промышленности:



В лаборатории:

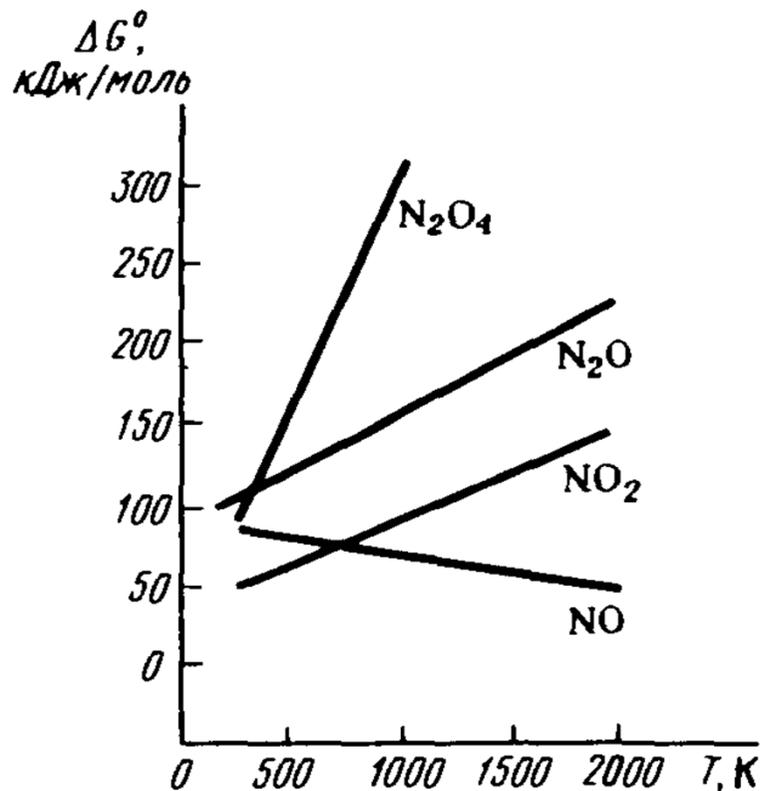


Единственный оксид азота, который можно получить из простых в-в ( $T = 3000^\circ\text{C}$ ):



$$\Delta H_{298}^0 = 90,3 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S_{298}^0 = 8,7 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$



1. NO не растворяется в воде, р-рах кислот и щелочей.

2. Участвует в red-ox реакциях:



3. Лиганд в составе комплексных соединений (нитрозильные комплексы), координация через азот:

$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – нитропруссид натрия.



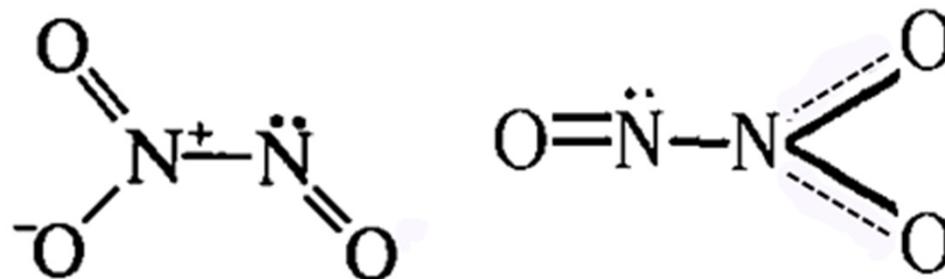
4. В рез-те окисления до +3 образует производные катиона нитрозила (или нитрозония):  $[\text{NO}]^+[\text{ClO}_4]^-$ .



5. Замена CO в карбонилах:



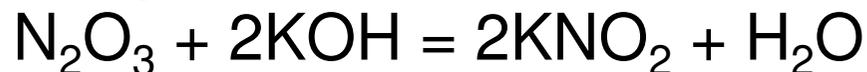
**Оксид азота (III)  $N_2O_3$**  – существует только при низких Т. Твердый  $N_2O_3$  – ионное соединение  $[NO]^+[NO_2]^-$ . В газ. фазе – молекулярное.



1. Разлагается:



2. Ангидрид азотистой кислоты. Кислотный оксид.

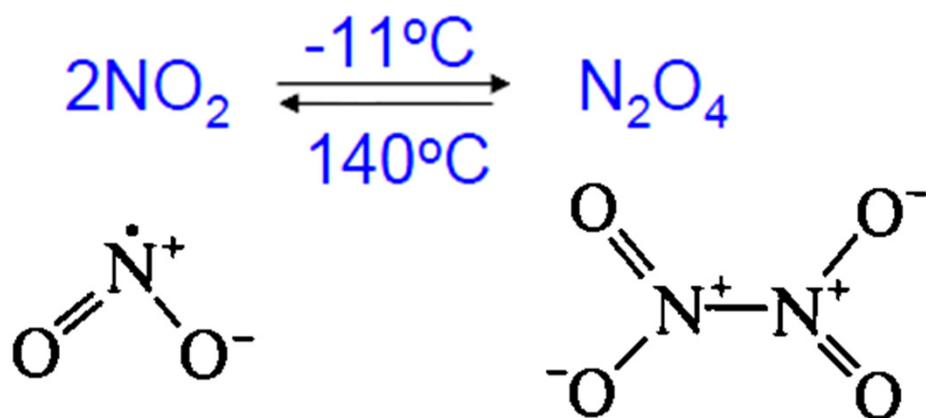


3. В сильноокислой среде разрушается и образует катион нитрозония:



**Оксид азота (IV) NO<sub>2</sub>** – бурый ядовитый газ.

Метод МО: NO<sub>2</sub> - свободный радикал, порядок связи 1,5, неспаренный электрон на связывающей МО – димеризация



при н.у. две формы в равновесии

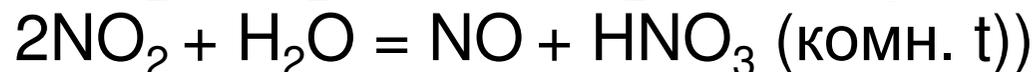
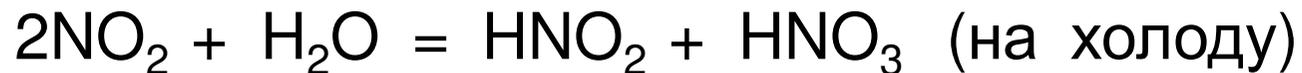
**N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>** – бесцветная летучая жидкость, T<sub>кип</sub> = 21°C. В тв. виде – молек. строение.

Получение в промышленности:  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$

В лаборатории:



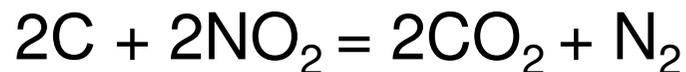
1. Раств. в воде:



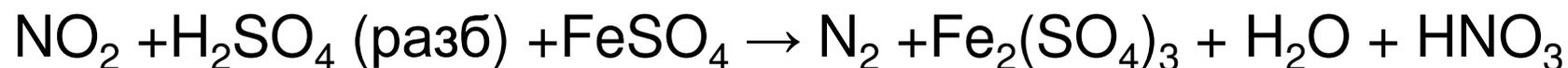
2. Кислотный оксид:



2. Поддерживает горение:



3. Окислительные св-ва:



4.  $\text{N}_2\text{O}_4$  – реагент для получения безводных нитратов:

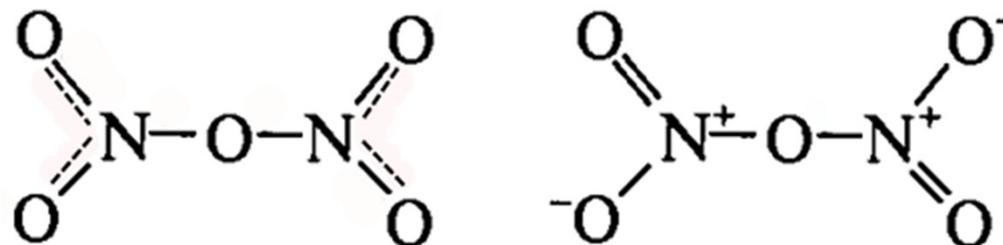


5. При окислении до +5 образует катион нитроила

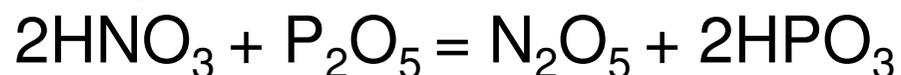
$\text{NO}_2^+$ , изоэлектронный  $\text{CO}_2$ . Гидролиз в воде:



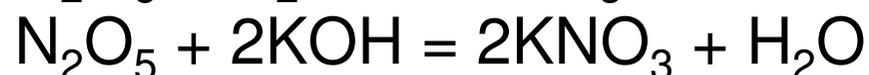
**Оксид азота (V)  $N_2O_5$**  – летучие бесцв. кристаллы. В тв. виде – ионное строение  $[NO_2]^+[NO_3]^-$ , в паре – молекулярное.



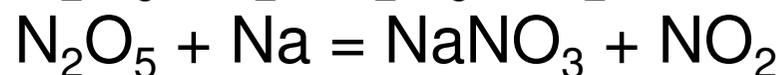
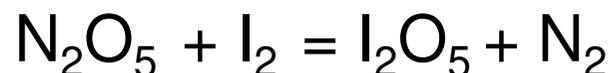
Получение:



1. Ангидрид азотной кислоты. Кислотный оксид.



2. Сильный окислитель:



3. В безводных сильных к-тах образует ион нитроила:

