



# Подгруппа азота

# Элементы 15 группы

1    2                    13   14   15   16   17   18

H						(H)	He	
Li	Be		B	C	<b>N</b>	O	F	Ne
Na	Mg		Al	Si	<b>P</b>	S	Cl	Ar
K	Ca	<i>d</i> -block	Ga	Ge	<b>As</b>	Se	Br	Kr
Rb	Sr		In	Sn	<b>Sb</b>	Te	I	Xe
Cs	Ba		Tl	Pb	<b>Bi</b>	Po	At	Rn
Fr	Ra							

**N** – азот, **P** – фосфор, **As** – мышьяк, **Sb** – сурьма, **Bi** – висмут

# Свойства элементов

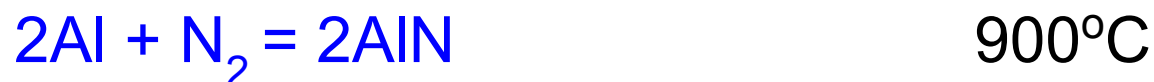
Ат. Номер	N	P	As	Sb	Bi
Эл. Конф.	7	15	33	51	83
Радиус (пм)	$2s^2 2p^3$	$3s^2 3p^3$	$3d^{10} 4s^2 4p^3$	$4d^{10} 5s^2 5p^3$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$
$I_1$ (эВ)	75	110	122	143	152
$I_2$ (эВ)	14.53	10.49	9.78	8.62	7.29
$I_5$ (эВ)	29.60	19.72	18.63	16.54	16.69
$A_e$ (эВ)	97.89	65.02	62.63	56.00	56.00
$\chi^P$	-0.07	0.75	0.81	1.07	0.94
$\chi^{AR}$	3.04	2.06	2.18	2.05	2.02
C.O.	3.07	2.06	2.20	1.82	1.67
	-3,-2,-1, 0,(1),(2), 3,(4),5	-3,(-2),0, (2),3,(4),5	-3,0,3,5	-3,0,3,5	(-3),0,3,(5)

# Свойства простых веществ

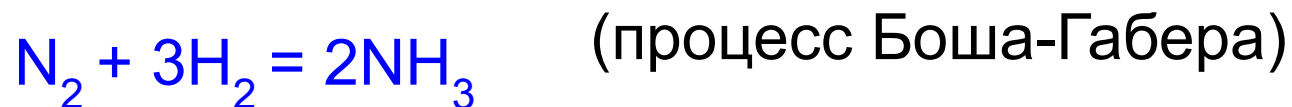
	N	P	As	Sb	Bi
Т.пл. (°C)	-210	44	615(субл)	630	272
Т.кип. (°C)	-195.8	257	—	1634	1564
Аллотропия	только N <sub>2</sub>	белый красный черный Гитторфа	серый (крист) желтый (аморф)	серая (крист) желтая (аморф)	серебристо- белый металл
$\Delta G_{\text{св}}$ кДж/моль	N–N 160 N=N 432 N≡ N 946	P–P 214 P≡ P 49	As–As 134 As≡As 380	Sb–Sb 126 Sb≡Sb 293	Bi–Bi 104 Bi≡B i 192

# Реакции молекулярного азота

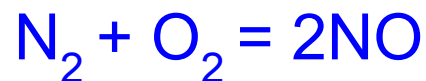
1. С металлами при нагревании



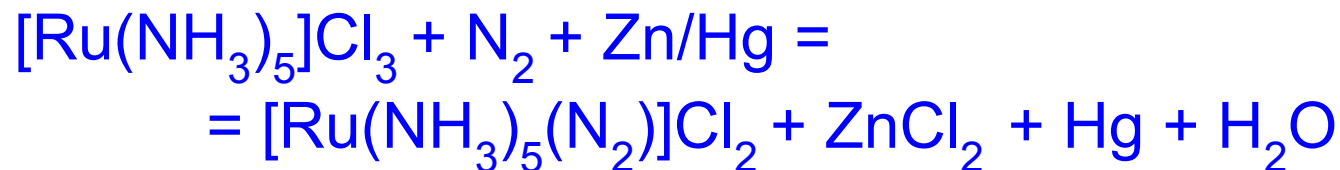
2. С  $\text{H}_2$  на катализаторе



3. С  $\text{O}_2$  в электрическом разряде



4. С комплексами переходных металлов



# Получение и применение азота

1. Азот составляет 78% воздуха (объем) или 76% (масса)

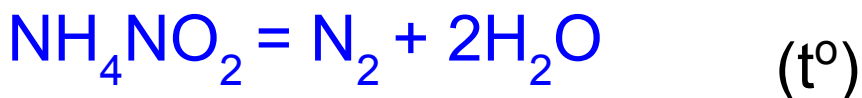
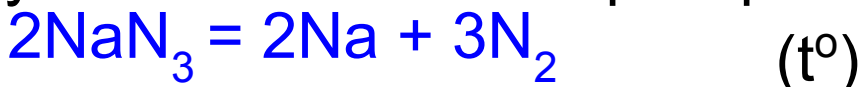
2. Промышленное получение азота:

фракционирование воздуха

или

разделение воздуха на мембранах

3. Получение азота в лаборатории:



4. Основное применение:

- создание инертной атмосферы
- синтез аммиака
- охлаждение

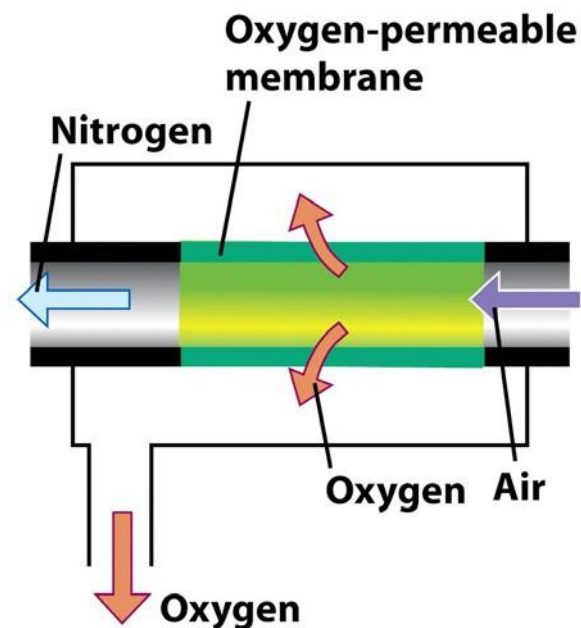


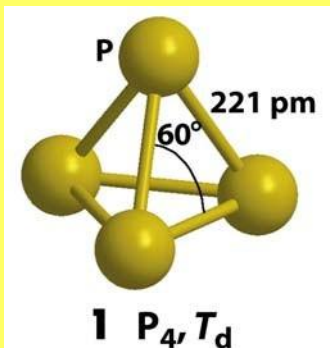
Figure 14-3  
Shriver & Atkins Inorganic  
© 2006 by D.F. Shriver, P.W



# Аллотропия фосфора

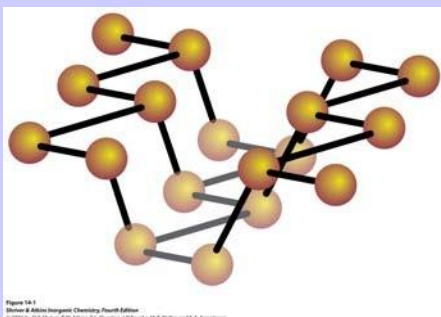
Элементы могут существовать в более, чем одной форме, которые называются **аллотропными модификациями** и имеют разные физические и химические свойства

## Белый фосфор



Structure 16-1  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by OUP, Oxford, UK. Authors: T. Cooney, J. P. Bevan, M. T. Whittaker and P. A. Aronson

## Черный фосфор



Фосфор Гитторфа  
(фиолетовый)

Сложная слоистая структура:  
P<sub>7</sub> и P<sub>8</sub>, «сшитые» в слои

Красный фосфор  
неупорядоченный вариант  
фосфора Гитторфа

Фосфор  
высокого  
давления

(кубический)

$d(\text{P-P}) =$   
**219-223 пм**

# Свойства аллотропов фосфора

## Белый фосфор

Белое воскообразное  
вещество

$d=1.83 \text{ г/см}^3$

очень мягкий

Летуч, люминофор,  
самовозгорается  
при  $25^\circ\text{C}$

Растворим в  $\text{CS}_2$ ,  
 $\text{PCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , ТГФ,  $\text{SO}_2$

Реагирует с  $\text{OH}^-$ ,  
легко окисляется

Очень токсичен

Существует в  
виде  $\text{P}_4$

## Красный фосфор

красное вещество

$d\approx 2.3 \text{ г/см}^3$

не летуч, само-  
возгорается при  $260^\circ\text{C}$

растворим в Hg

окисляется сильными  
окислителями

мало токсичен

возгоняется с  
образованием P

## Черный фосфор

черные кристаллы  
полупроводник

$d=2.69 \text{ г/см}^3$

твердый, хрупкий

не летуч, не горит

растворитель  
неизвестен

окисляется сильными  
окислителями

нетоксичен

стабилен  
термодинамически



# Свойства аллотропов фосфора

1.  $P_4$  – термодинамически стандартное состояние (по определению)



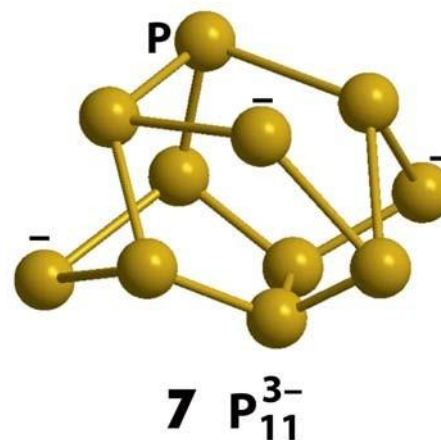
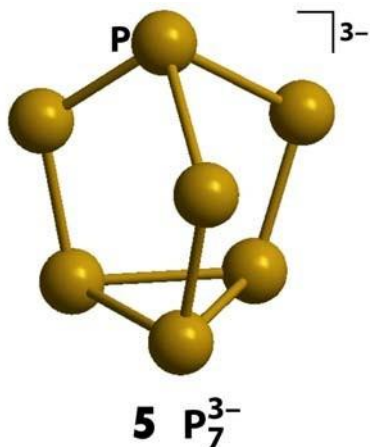
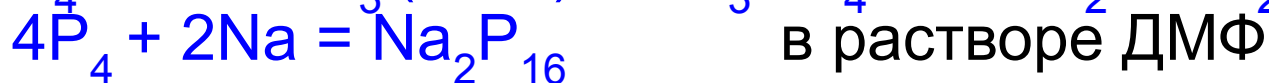
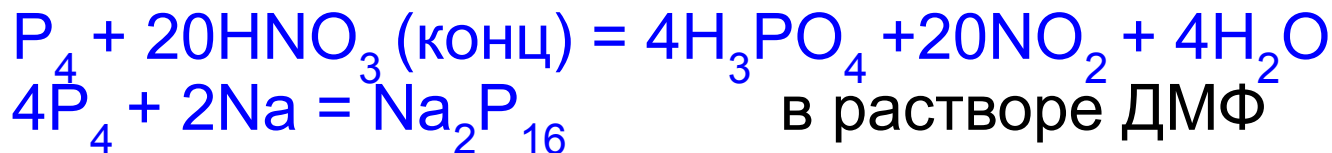
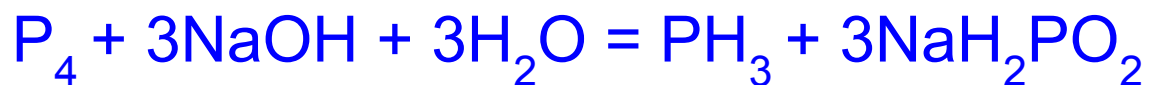
2. Черный фосфор химически инертен

3. Красный фосфор окисляется в разных условиях



# Свойства аллотропов фосфора

## 4. Белый фосфор очень реакционноспособен



# Получение и применение фосфора

Основные минералы фосфора:

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  **фосфорит**,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F})$  **апатит**



← Апатиты →

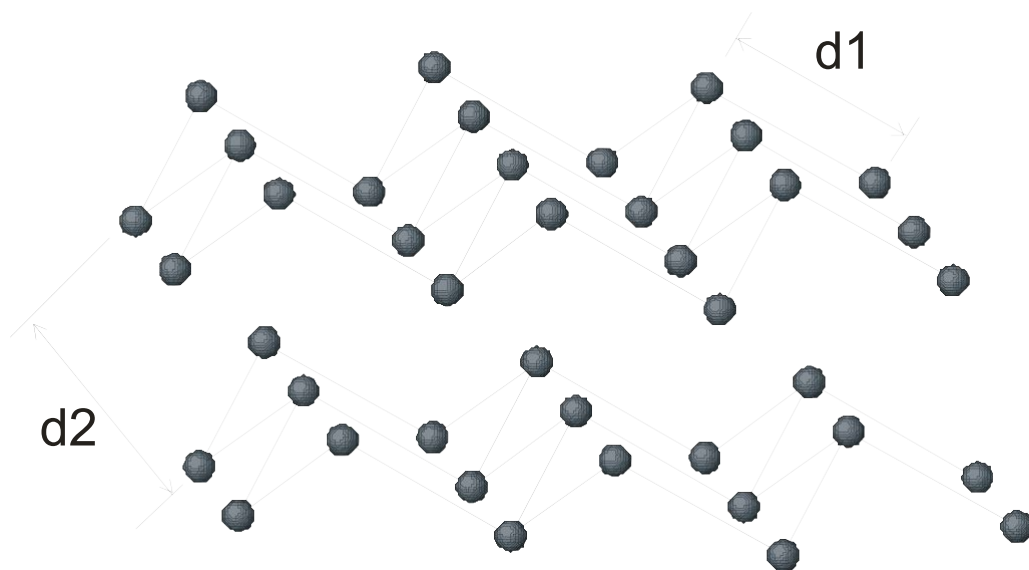


Важнейшие статьи применения:

- фосфорные удобрения
- пищевая промышленность
- химический синтез ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{PCl}_3$ )



# Строение As, Sb, Bi



Фрагмент  
кристаллической  
структуры серого  
мышьяка

Структура	d1, пм	d2, пм	d2/d1	$E_g$ , эВ
P (черный)	219	388	1.77	1.5
As	251	315	1.25	1.2
Sb	287	337	1.17	0.12
Bi	310	347	1.12	—

Чем меньше  $d2/d1$ ,

тем больше стремление к металлическим свойствам

# Свойства As, Sb, Bi

## 1. Горение на воздухе



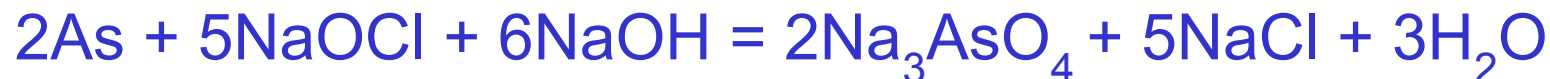
## 2. Реакции с кислотами-окислителями



## 3. Реакции с галогенами



## 4. Реакция Марша (только As)



# Получение и применение As, Sb, Bi

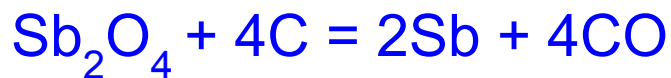
Сульфидные минералы:

$\text{As}_4\text{S}_4$  реальгар,  $\text{FeAsS}$  арсенопирит,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  сурьмяный блеск,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  висмутовый блеск,  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  тетрадимит

1. Обжиг сульфидов



2. Восстановление



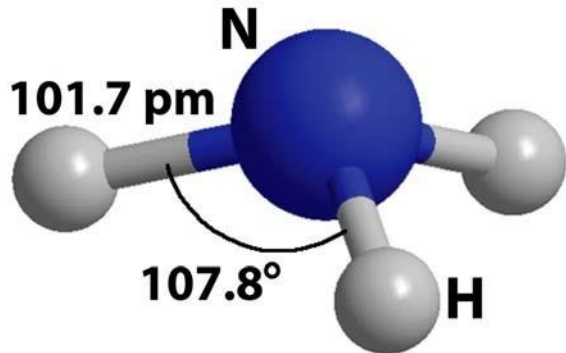
3. Применение

инсектициды, полупроводники (As)

в электронной технике (Sb,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ )

в легкоплавких сплавах (Bi), в катализаторах, красителях ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )

# Строение ЭН<sub>3</sub>



## 8 Ammonia, NH<sub>3</sub>, C<sub>3v</sub>

Structure 14-8  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Только в NH<sub>3</sub> существенна  
гибридизация  $2s$  и  $2p$  орбиталей;  
в PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub>, SbH<sub>3</sub> – связь между  
орбиталями  $np(Pn)$  и  $1s(H)$

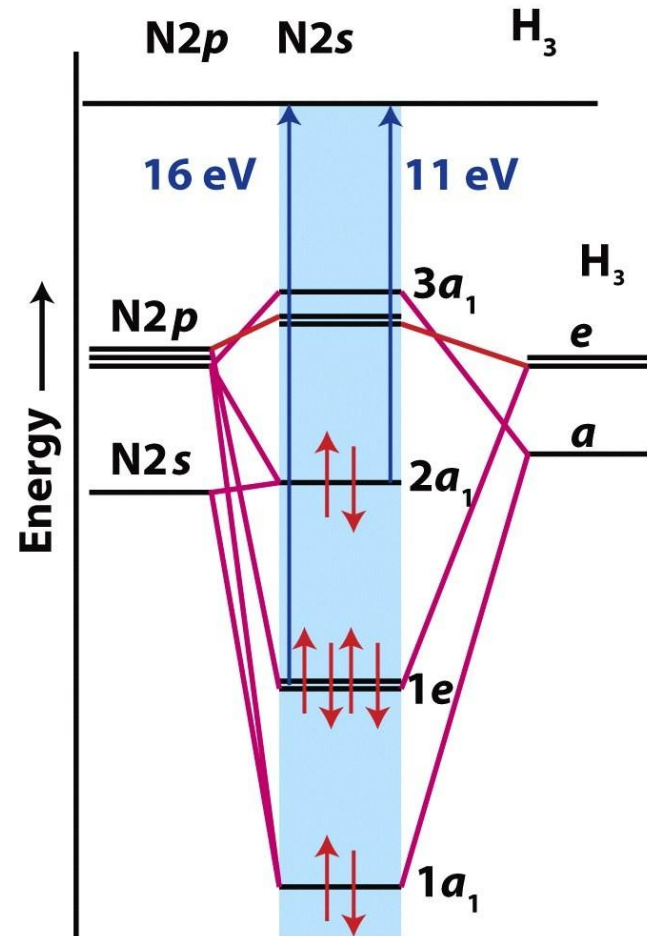
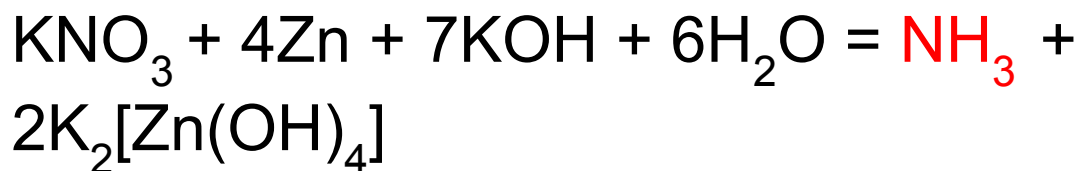
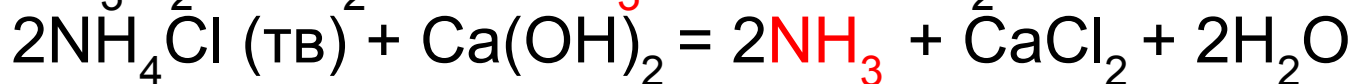


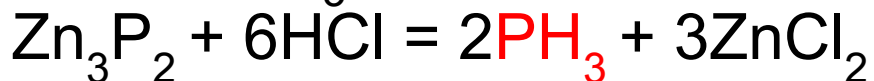
Figure 2-30  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

# Получение ЭН<sub>3</sub>

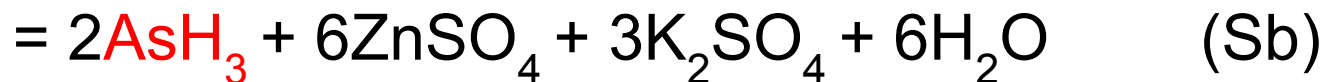
## 1. Получение NH<sub>3</sub>



## 2. Получение PH<sub>3</sub>



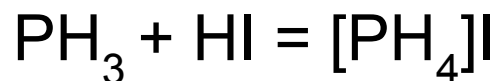
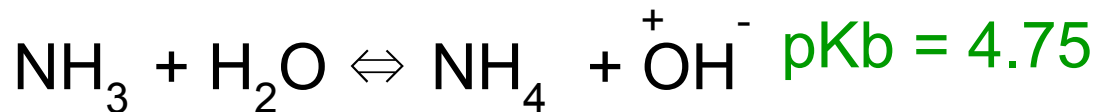
## 3. Получение AsH<sub>3</sub> и SbH<sub>3</sub>



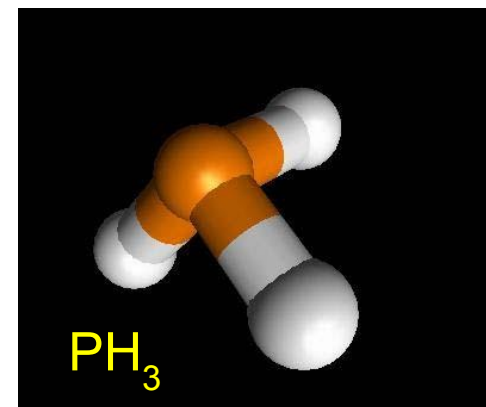
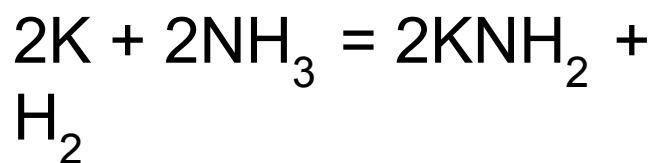


# Свойства ЭН<sub>3</sub>

## 1. Основания



## 2. Кислоты

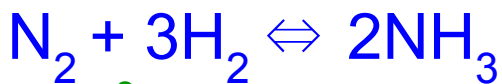


## 3. Окисление



# Получение и окисление аммиака

## 1. Процесс Боша-Хабера



$$\Delta_f H^0$$

$$\Delta_r S^0 < 0!$$

$$\Delta_f S_{298} = -92 \text{ кДж/моль}$$

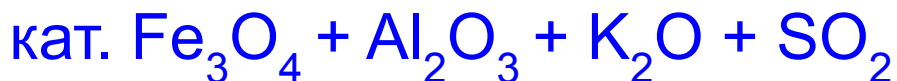
$$\Delta_f S_{298} = -33 \text{ Дж/моль/К}$$

Требования: оптимальный баланс скорость/выход

Условия:

$$P = 200 \text{ атм}$$

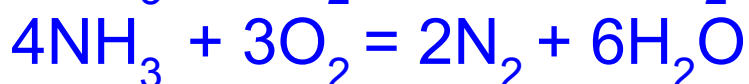
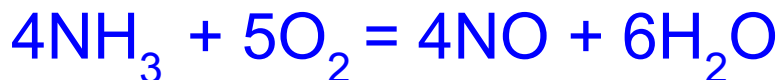
$$T = 450 \text{ }^\circ\text{C};$$



увеличение выхода

увеличение скорости

## 2. Направления окисления $\text{NH}_3$



кат. Rh/Pt (быстро)

без кат.

кат. Rh/Pt (медленно)

Выбор условий: **поток газов через катализатор**

# Жидкий аммиак

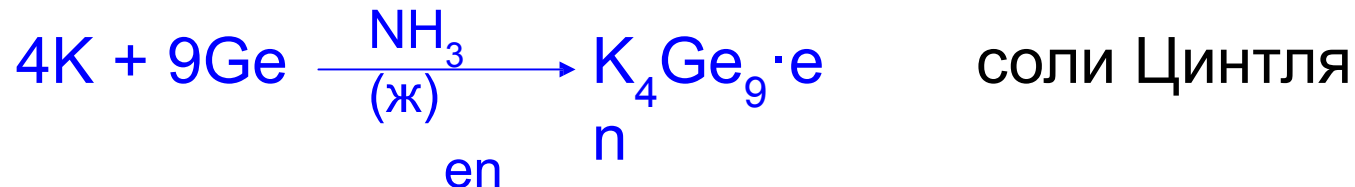
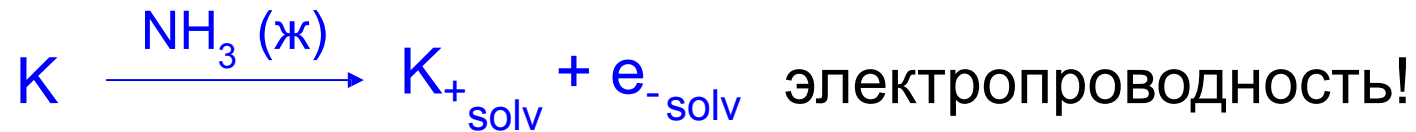
1. Аммиак – жидкость между  $-77.8^{\circ}\text{C}$  и  $-33.4^{\circ}\text{C}$

$$(\Delta T = 44.4 \text{ K})$$



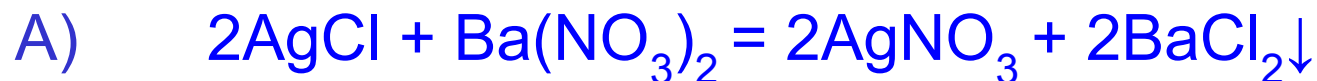
Меньшая способность растворять ионные соединения в случае отсутствия ионного взаимодействия, чем у воды

2. Растворение щелочных металлов



# Жидкий аммиак

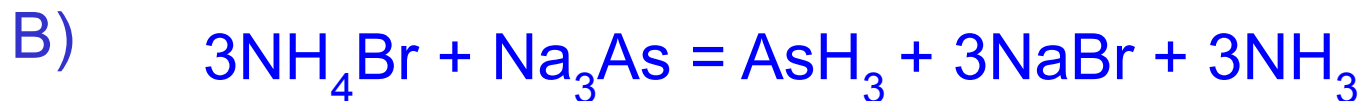
## 3. Реакции в жидком аммиаке:



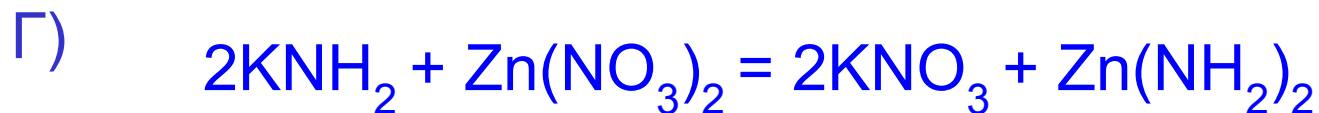
обмен



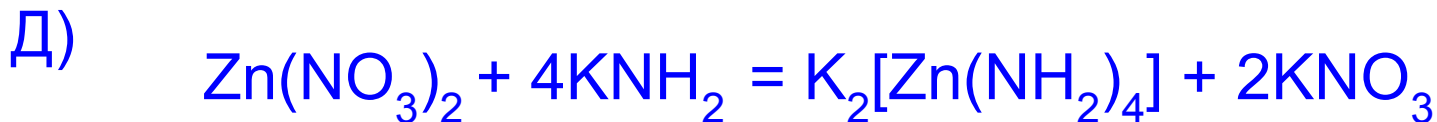
нейтрализация



кислота



основание



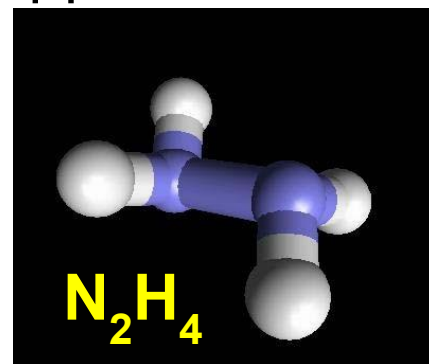
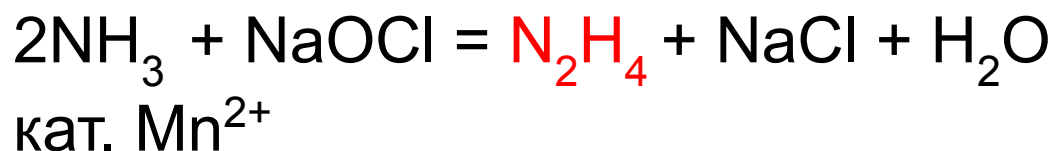
комплекс

# Гидразин

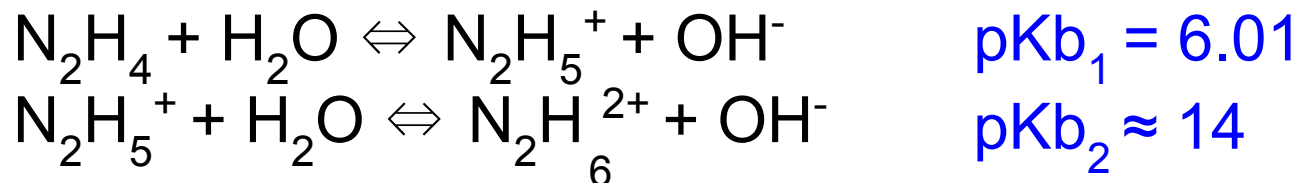
1. Гидразин  $\text{N}_2\text{H}_4$  – бесцветная жидкость, растворимая в воде

т.пл.  $2^\circ\text{C}$ , т.кип.  $114^\circ\text{C}$ ,  $\Delta_f H^0_{298} = 50.5$  кДж/моль

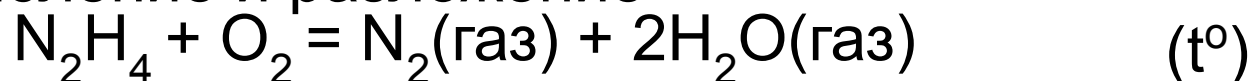
2. Получение



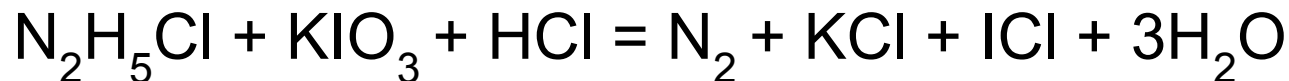
3. Основание



4. Окисление и разложение



5. Сильный восстановитель



# Гидроксиламин

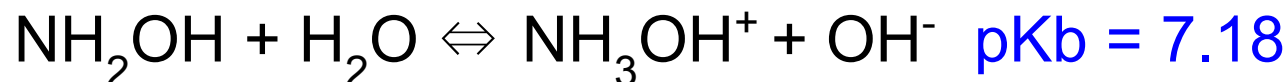
1. Гидроксиламин  $\text{NH}_2\text{OH}$  – бесцветные кристаллы, растворимые в воде

т.пл.  $33^\circ\text{C}$

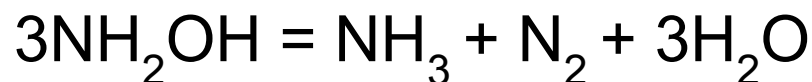
2. Получение



3. Основание



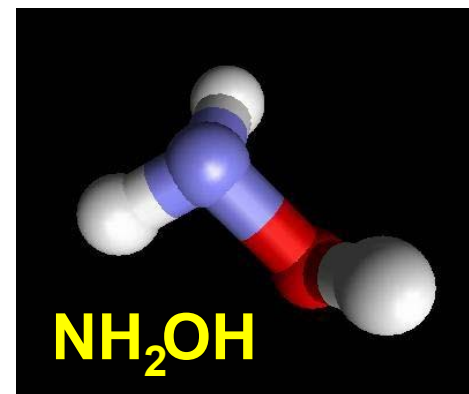
4. Разложение



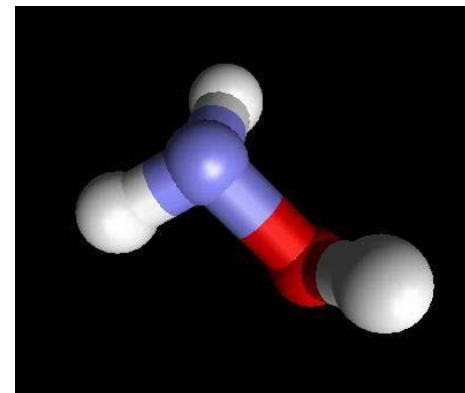
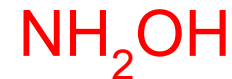
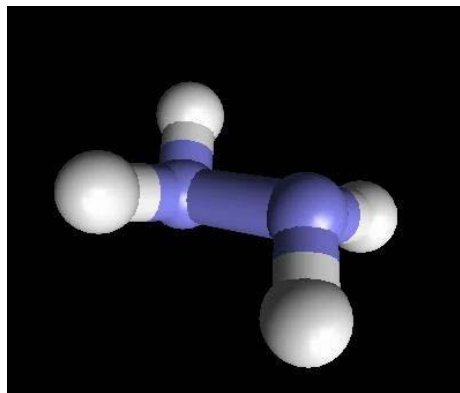
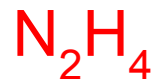
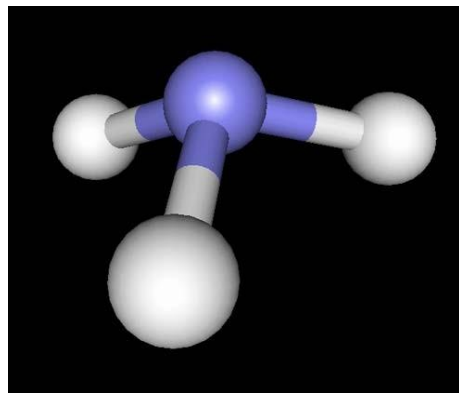
5. Восстановитель



6. Окислитель



# Сравнение силы оснований



Увеличение локализации e-плотности на атоме азота

Возрастание способности присоединить  $\text{H}^+$

Увеличение силы основания

# Азотистоводородная кислота

1. Азотистоводородная кислота  $\text{HN}_3$  (бесцветная жидкость)

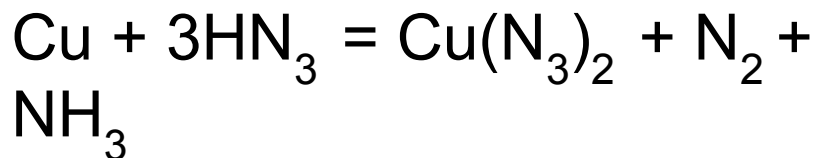
т.пл.  $-80^\circ\text{C}$ ; т.кип.  $36^\circ\text{C}$ ;  $\Delta_f H_{298}^0 = 265$  кДж/моль

2. Слабая кислота



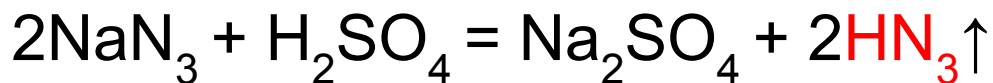
$\text{pK}_a = 4.76$

3. Окислитель



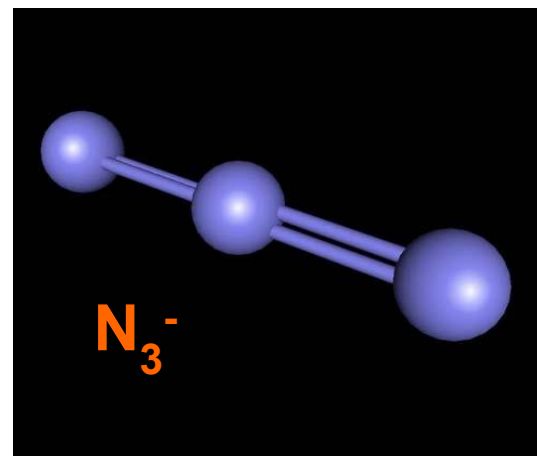
4. Получение  $2\text{NaNH}_2 + \text{N}_2\text{O} = \text{NaN}_3 + \text{NaOH} + \text{NH}_3$

$200^\circ\text{C}$



симметричный анион,

$d(\text{N}-\text{N}) = 116$  пм





# Галогениды и оксогалогениды азота

1. Азот не образует пентагалогенидов

2. Наиболее устойчивый галогенид азота  $\text{NF}_3$

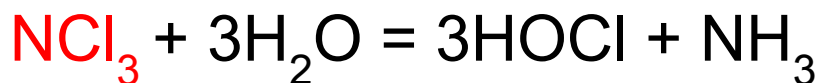
т.пл.  $-205^\circ\text{C}$ ; т.кип.  $-129^\circ\text{C}$ ;  $\Delta_f H^0_{298} = -132.1$  кДж/моль

$\mu = 0.29$  D; не реагирует с  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$

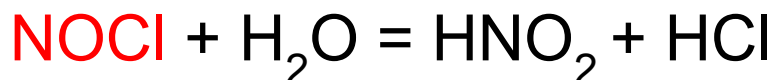


3.  $\text{NF}_3$      $\text{NCl}_3$      $\text{NBr}_3$      $\text{NI}_3$

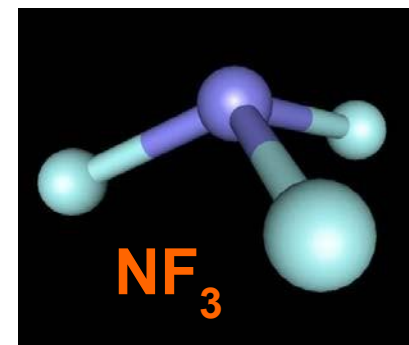
Уменьшение устойчивости



4. Нитрозилхлориды



царская водка

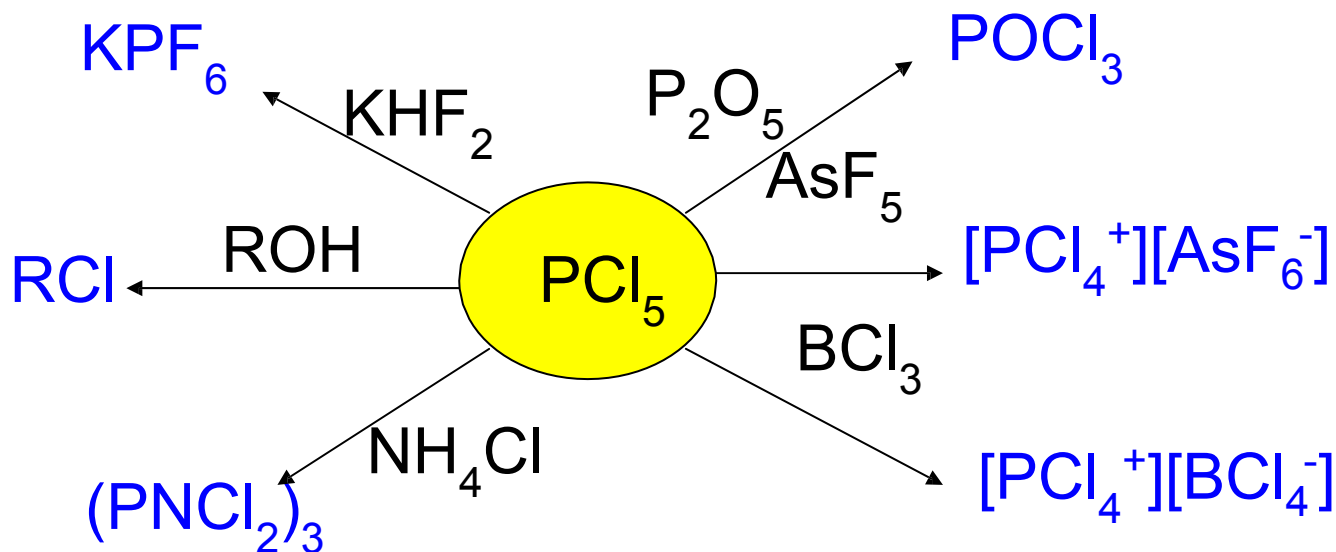
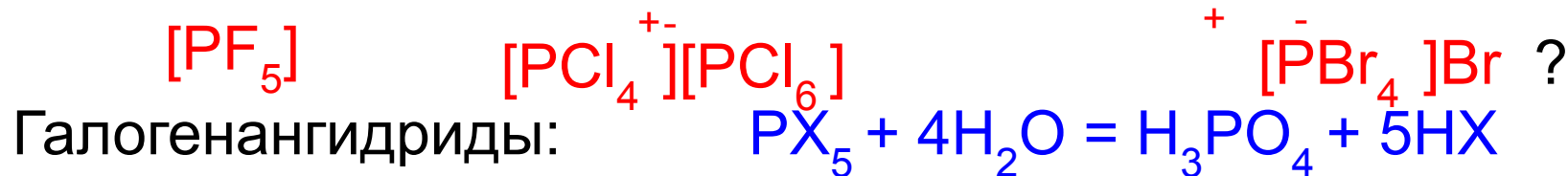


# Галогениды P, As, Sb, Bi

$P_2F_4$	$AsF_3$	$SbF_3$	$BiF_3$
$PF_3$	$AsF_5$	$SbF_5$	$BiF_5$
$PF_5$			
$P_2Cl_4$	$AsCl_3$	$SbCl_3$	$BiCl_3$
$PCl_3$	$AsCl_5$	$SbCl_5$	
$PCl_5$			
$P_2Br_4$	$AsBr_3$	$SbBr_3$	$Bi_4Br_4$
$PBr_3$		$SbBr_5$	$BiBr_3$
$PBr_5$			
$P_2I_4$	$AsI_3$	$SbI_3$	$Bi_4I_4$
$PI_3$			$BiI_3$
$PI_5(?)$			

# Свойства галогенидов P(V)

$\text{PF}_5$	$\text{PCl}_5$ Т.пл.	$\text{PBr}_5$ $\text{PI}_5$
Т.пл. $-93.7^\circ\text{C}$	$167^\circ\text{C}$	Т.разл. $106^\circ\text{C}$
Т.кип. $-84.6^\circ\text{C}$	бесцветное	? желтое твердое
Бесцв. газ	твердое в-во	? вещество ?



# Кислота $\text{HPF}_6$

1. Гексафторофосфорная кислота  $\text{HPF}_6$

существует только в растворе

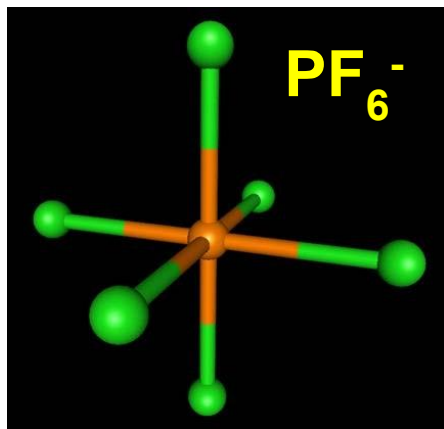


2. Получение



3. Не окислитель, не координирующий ион

4. Соли гексафторофосфаты растворимы в воде



$$d(\text{P}-\text{F}) = 160 \text{ пм}$$

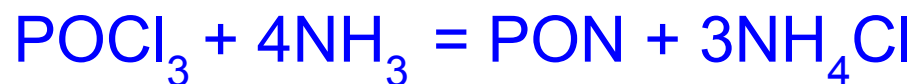
# Оксохлорид фосфора

1. Оксохлорид фосфора  $\text{POCl}_3$  – бесцветная жидкость т.пл.  $2^\circ\text{C}$ ; т.кип.  $105^\circ\text{C}$

2. Получение

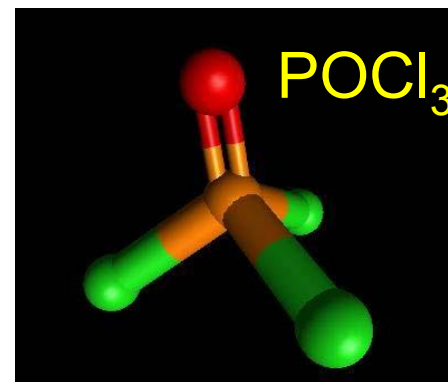


3. Свойства



$$d(\text{P}-\text{Cl}) = 199 \text{ пм}$$

$$d(\text{P}=\text{O}) = 145 \text{ пм}$$



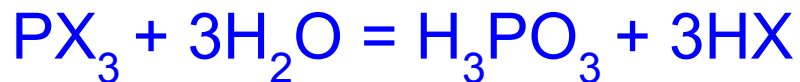
# Свойства галогенидов P(III)

	$PF_3$	$PCl_3$	$PBr_3$	$PI_3$
•Т.пл., °С	-152	-74	-40.5	61 (разл)
•Т.кип., °С	-102	76	-173.5	—
•Цвет	бесцв.	бесцв.	бесцв.	желто-красн.
•E(P-X), кДж/моль	490	360	264	184
•E(P-X), кДж/моль		204	222	243
•E(P-X), кДж/моль		100	101	102
• $\Delta_f H^\ominus$ (P-X), кДж/моль	156	-261	-156	-45
• $\angle$ (X-P-X), °	96.5			

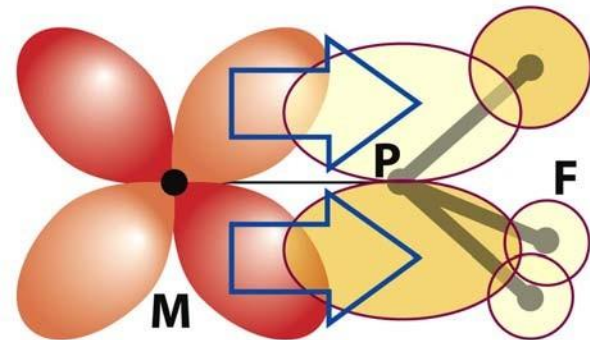
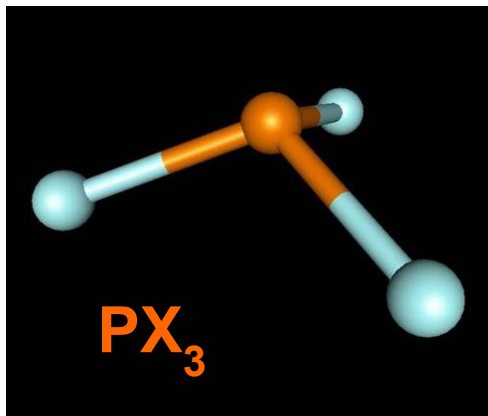
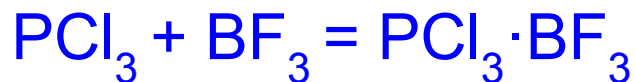
# Свойства галогенидов P(III)

1.  $\text{PF}_3$  – очень сильный яд, не взаимодействует с водой, образует прочные комплексы с d-металлами

2.  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{PI}_3$  гигроскопичны



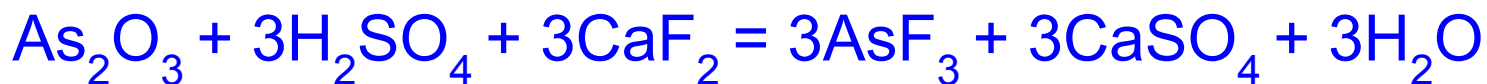
3.  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{PI}_3$  проявляют донорные свойства:



Взаимодействие d-орбиталей металла с p(π)-орбиталями фосфора в  $\text{PF}_3$

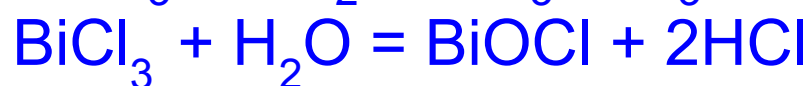
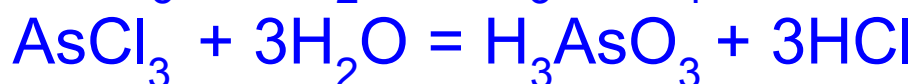
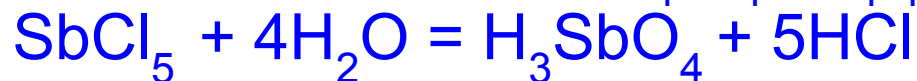
# Свойства галогенидов As, Sb, Bi

1. Все галогениды, кроме  $\text{AsF}_3$ ,  $\text{SbF}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{Bi}_4\text{Br}_4$ , получают прямым синтезом

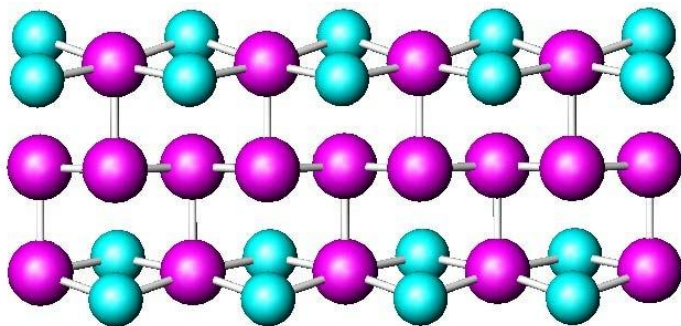
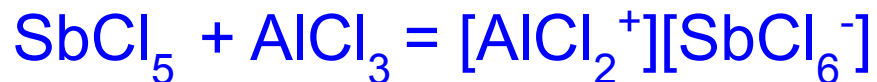


в инертной атмосфере

2. Все галогениды, кроме  $\text{Bi}_4\text{Br}_4$ ,  $\text{Bi}_4\text{I}_4$ ,  $\text{BiI}_3$ , гигроскопичны



3. Все пентагалогениды – сильные кислоты Льюиса



$\text{Bi}_4\text{I}_4$



**13**  $\text{Sb}_4\text{F}_{20}$

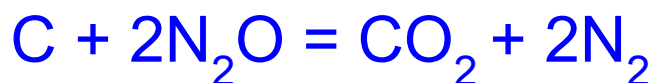
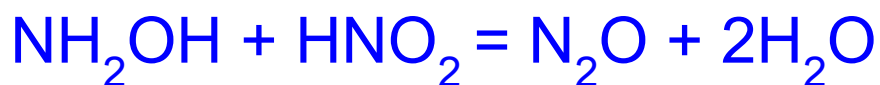


# Оксиды азота

с.о.	$N_2O$	$NO$	$N_2O_3$	$NO_2$	$N_2O_4$	$N_2O_5$
	+1	+2	+3	+4	+4	+5
Т.пл., °С	-90.7	-163.7	-101	—	-11	32.4 (субл)
Т.кип., °С	-88.7	-151.8	3.5 (разл)	—	21.2	—
Цвет	бесцв	бесцв	синий	бурый	бесцв	бесцв
$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль	82.0	90.2	50.3 (жидк)	33.2	-19.5 (жидк)	-41.3 (тв)
$\mu$ , D (газ)	0.16	0.16	—	0.315	—	—
Магнитные свойства	диа-	пара-	диа-	пара-	диа-	диа-

# Оксиды азота

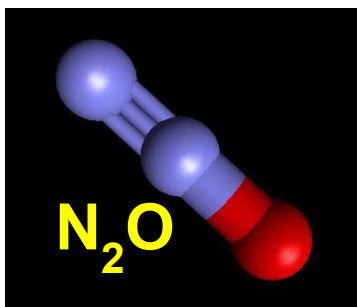
1. Закись азота, оксид азота (I)  $N_2O$



«веселящий газ»

250°C } получение

поддерживает горение



Линейная молекула

$d(N-N) = 113 \text{ пм}$

$d(N-O) = 119 \text{ пм}$

2. Получение монооксида азота, оксида азота (II)  $NO$



# Оксиды азота

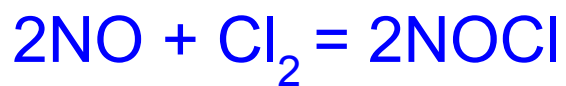
3. NO – молекула-радикал

$d(\text{N-O}) = 115 \text{ пм}$  строение:  $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^2 2\pi^1 4\sigma^0$

один неспаренный электрон на разрыхляющей орбитали – нет димеризации !

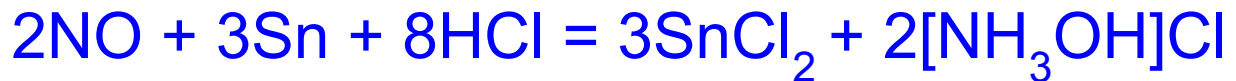


4. NO не растворяется в воде, не реагирует с  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$



} при н.у.

5. NO – слабый окислитель, слабый восстановитель



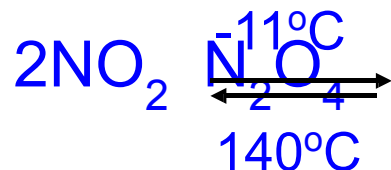
# Оксиды азота

6. Азотистый ангидрид, оксид азота (III)  $\text{N}_2\text{O}_3$

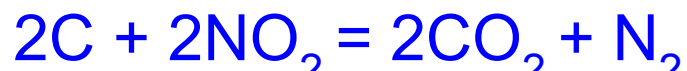
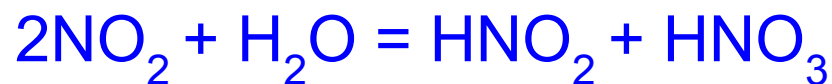


ангидрид

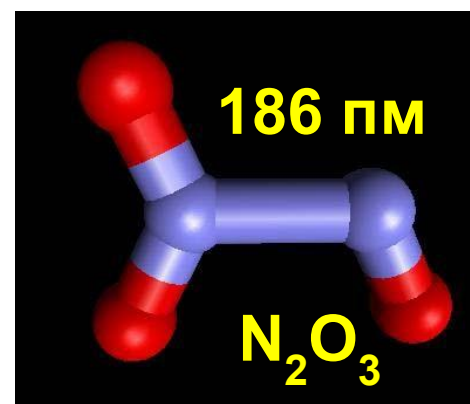
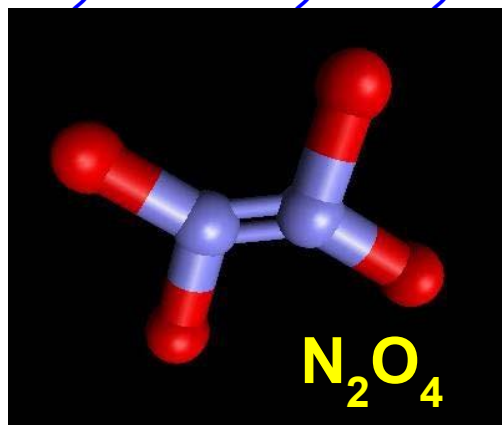
7. Оксиды азота (IV)  $\text{NO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}_4$



$$\Delta_r H_{298}^0 = -55 \text{ кДж/моль}$$

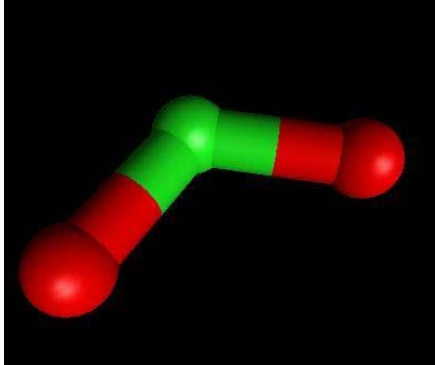


поддерживает горение



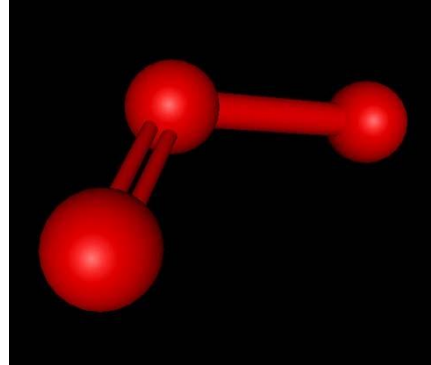
# Оксиды азота

## 8. Димеризация $\text{NO}_2$



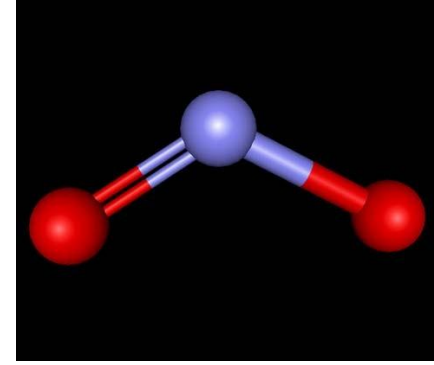
$\text{ClO}_2$   
19  $e^-$

1 неспаренный  $e^-$   
на разрыхляющей  
орбитали



$\text{O}_3$   
18  $e^-$

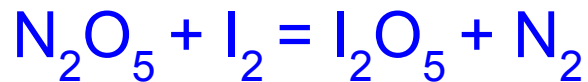
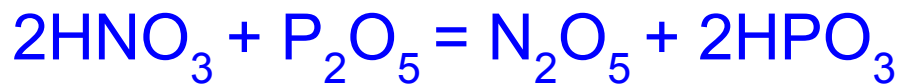
нет неспаренных  $e^-$



$\text{NO}_2$   
17  $e^-$

1 неспаренный  $e^-$   
на связывающей  
орбитали

## 9. Азотный ангидрид, оксид азота (V)



получение

окислитель

взрывоопасен !

# Кислородные кислоты азота



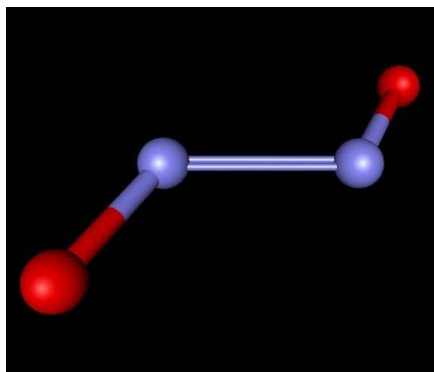
азотноватистая



Бесцветное твердое  
вещество

$$\text{pK}_{\text{a}1} = 8.1$$

$$\text{pK}_{\text{a}2} = 11$$

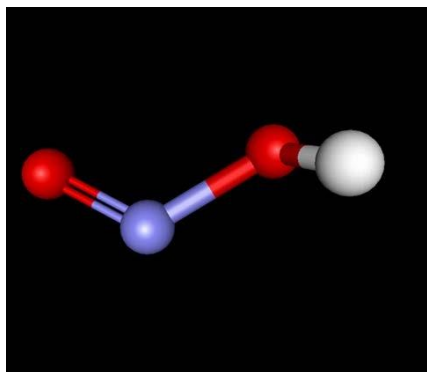


азотистая



существует только  
в растворе

$$\text{pK}_{\text{a}} = 3.37$$

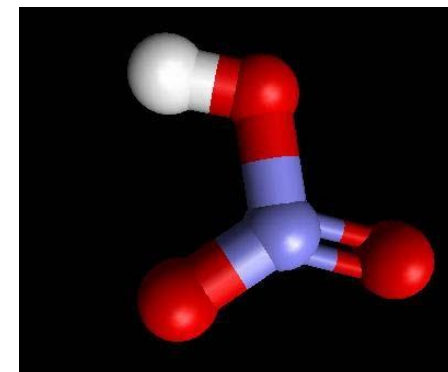


азотная



бесцветная  
жидкость

$$\text{pK}_{\text{a}} = -1.64$$



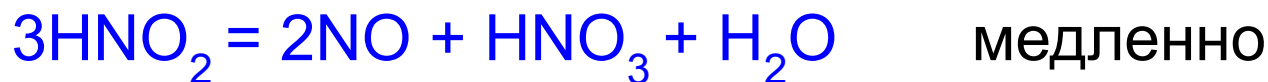
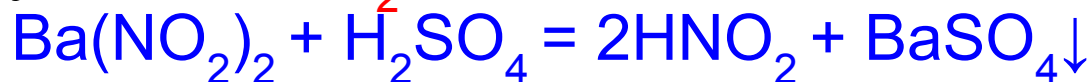
Увеличение силы кислот

# Кислородные кислоты азота

1. Свойства  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$



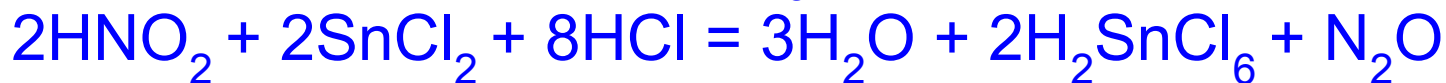
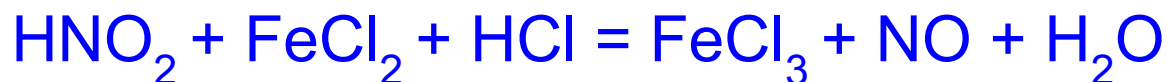
2. Получение  $\text{HNO}_2$



3. Red/ox свойства  $\text{HNO}_2$



$$E^0(\text{NO}_2^-/\text{NO}) = +0.15 \text{ В} \quad E^0(\text{HNO}_2/\text{NO}) = +1.30 \text{ В}$$



# Азотная кислота

1. Безводная  $\text{HNO}_3$  медленно разлагается при н.у.

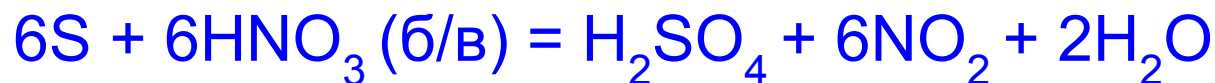


Образует азеотроп (68%) с водой (т.кип.=120.8°C)  
устойчивый при н.у.

2.  $\text{HNO}_3$  реагирует почти со всеми металлами  
(кроме  $\text{Au}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Hf}$ ,  $\text{Re}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Os}$ ,  $\text{Ir}$ ,  $\text{Rh}$ ,  $\text{Ru}$ )



3. Безводная  $\text{HNO}_3$  реагирует с неметаллами  
( $\text{S}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Te}$ ,  $\text{I}$ , ...)

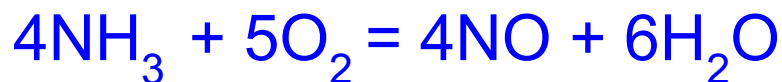


4. Концентрированная  $\text{HNO}_3$   
пассивирует некоторые металлы

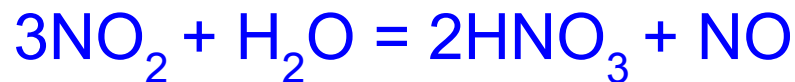
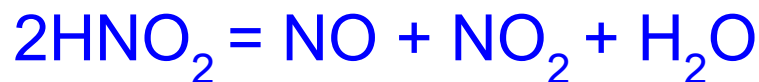
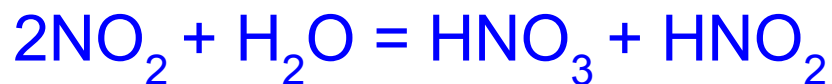


# Азотная кислота

## 5. Получение $\text{HNO}_3$



р,  $t^\circ$ , кат.



## 6. Нитраты

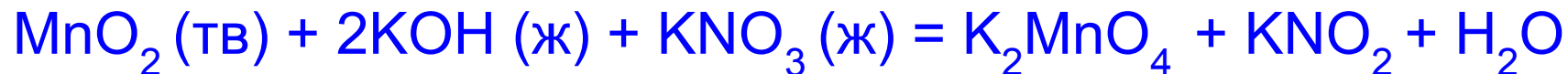
растворимы в воде, разлагаются при нагревании



$t^\circ$



окислители в кислой среде и в расплаве



# Red/Ox способность кислот и солей

1. В кислой среде окислительные свойства в положительных с.о. выражены сильнее, чем в щелочной

$$E^0(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2) = +0.93\text{V}$$

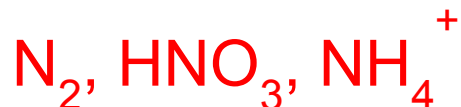
$$E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) = +0.01\text{V}$$

2. В кислой среде восстановительные свойства в отрицательных с.о. выражены слабее, чем в щелочной

$$E^0(\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+) = -0.23\text{V}$$

$$E^0(\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_4) = -1.12\text{V}$$

3. В кислой среде диспропорционируют все с.о. с образованием



4. В щелочной среде NO и N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> сопропорционируют



## Оксиды P, As, Sb, Bi



т.пл. 24°C т.

кип. 155°C

бесцветный

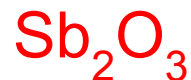
кислотный



т.субл. 205°C

бесцветный

амфотерный



т.пл. 656°C

бесцветный

амфотерный



т.пл. 820°C

желтый

основный



т.субл. 360°C

бесцветный

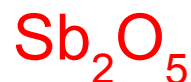
кислотный



т.разл. 250°C

бесцветный

кислотный



т.разл. 920°C

бесцветный

кислотный

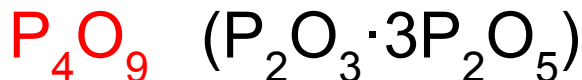


т.разл. ~100°C

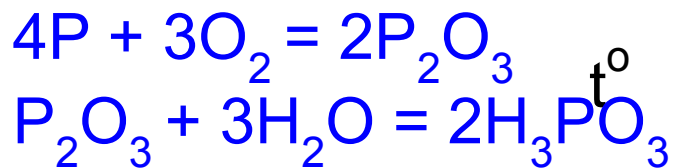
коричневый

кислотный

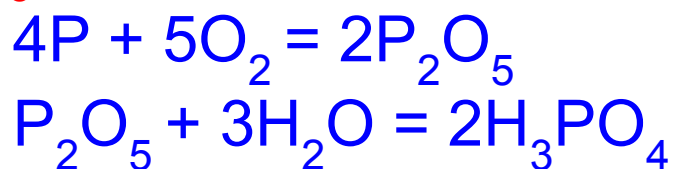
Также известны:



# Оксиды фосфора

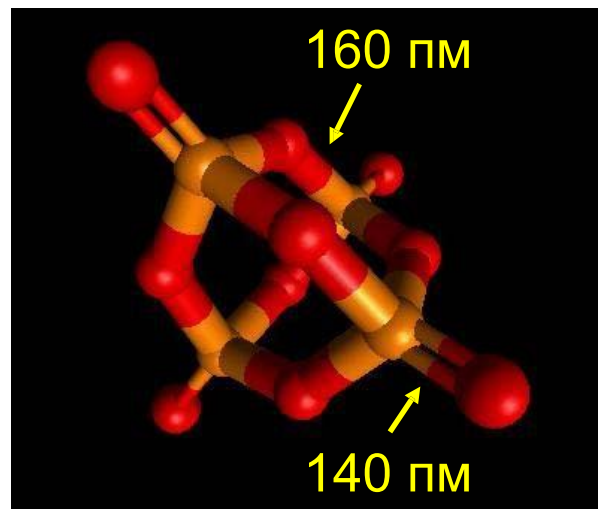
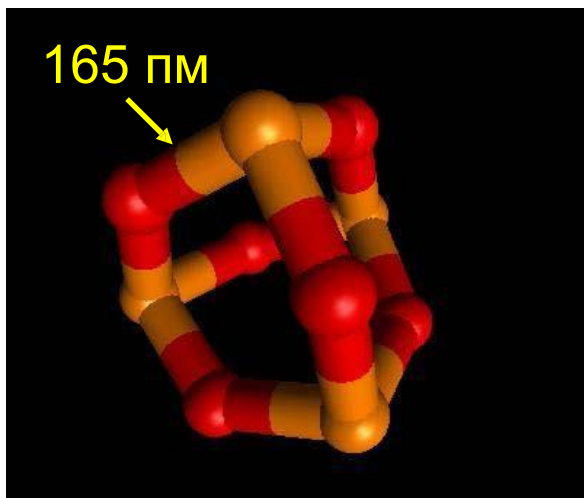


ангидрид



ангидрид

сильнейшее водуотнимающее средство



# Кислородные кислоты фосфора



с.о. +1

фосфорноватистая  
гипофосфиты



с.о. +3

фосфористая  
фосфиты



с.о. +4

фосфорноватая  
фосфонаты



с.о. +5

фосфорная  
фосфаты



с.о. +5

пирофосфорная  
пирофосфаты



с.о. +5

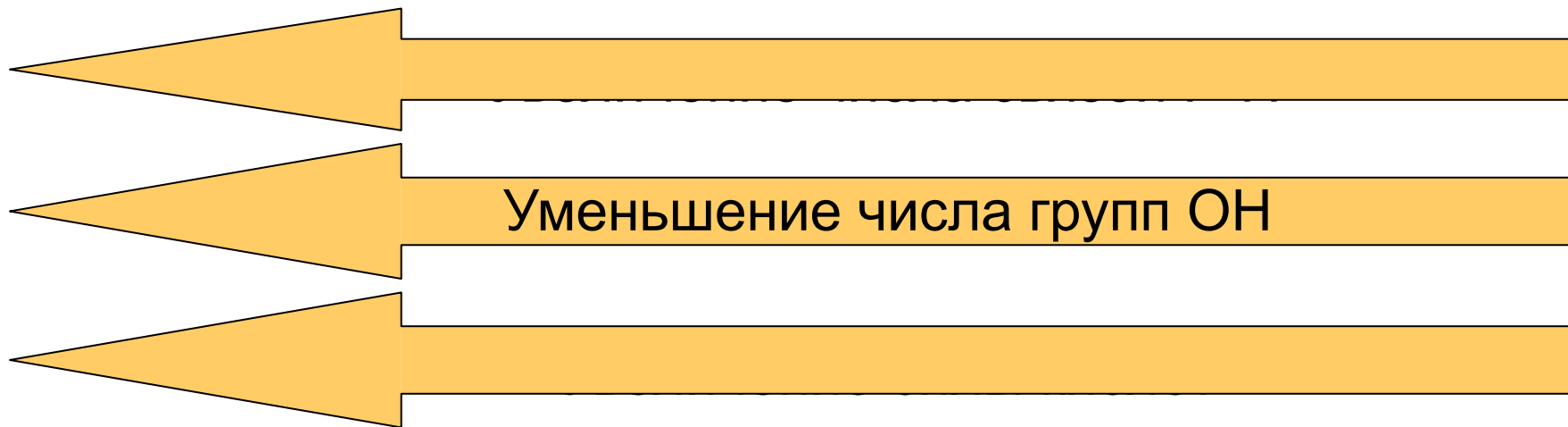
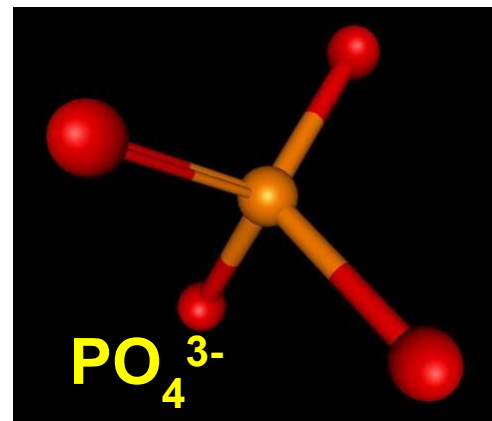
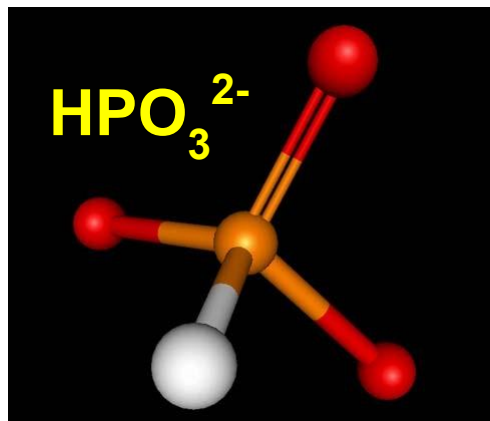
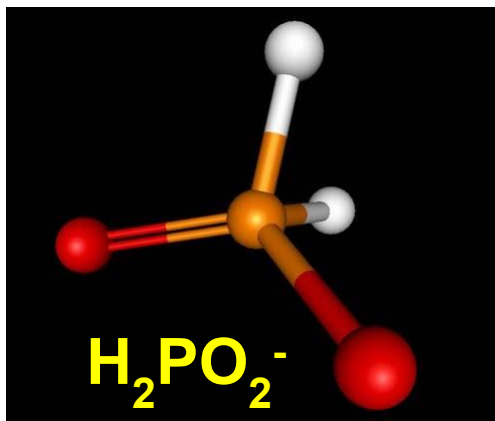
метафосфорная  
полифосфаты



с.о. +5

трифосфорная  
трифосфаты

# Кислородные кислоты фосфора



$\text{pK}_a = 1.24$

$\text{pK}_{a_1} = 2.00$

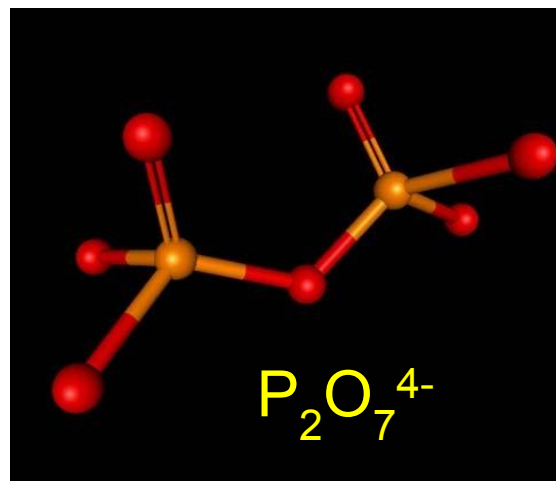
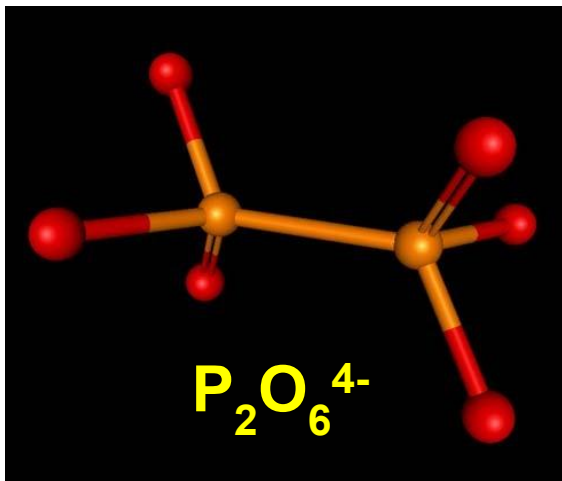
$\text{pK}_{a_1} = 2.21$

$\text{pK}_{a_2} = 6.59$

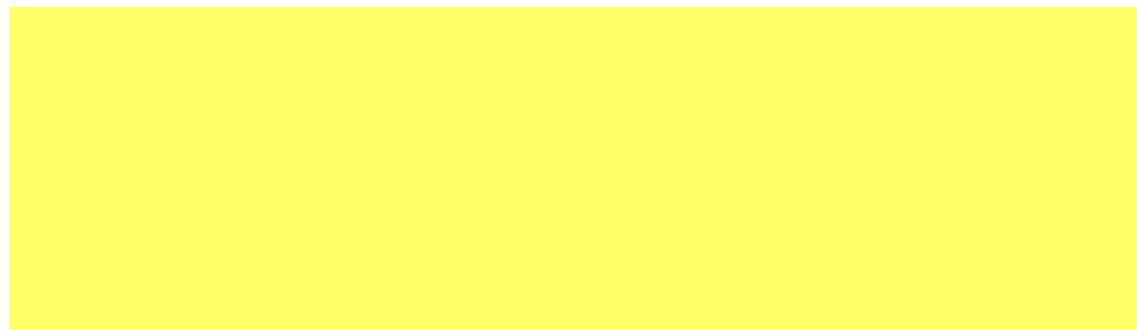
$\text{pK}_{a_2} = 7.21$

$\text{pK}_{a_3} = 12.67$

# Кислородные кислоты фосфора

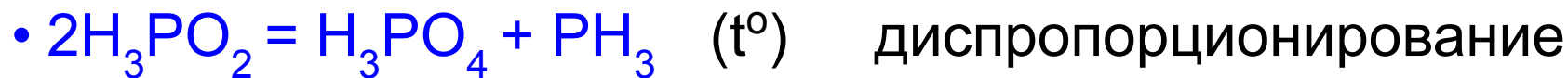


Увеличение силы кислот

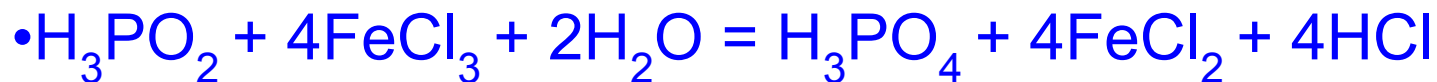


# Кислородные кислоты фосфора

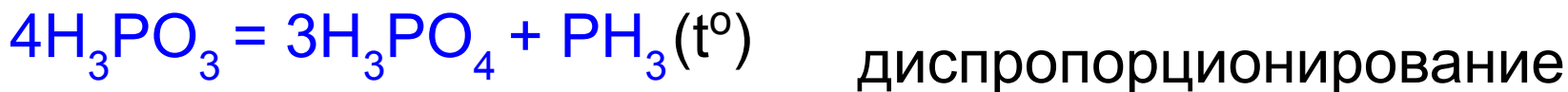
1. Фосфорноватистая кислота  $\text{H}_3\text{PO}_2$



- **Сильный восстановитель**



2. Фосфористая кислота  $\text{H}_3\text{PO}_3$



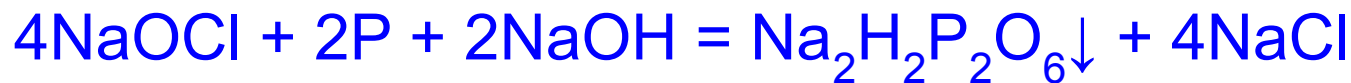
**Восстановитель**



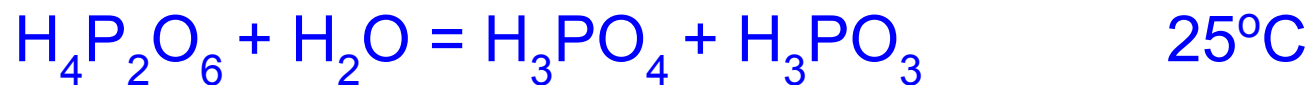


# Кислородные кислоты фосфора

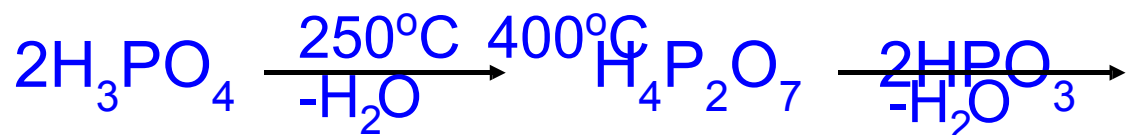
3. Фосфорноватая кислота  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$



все соли плохо растворимы !



4. Пиррофосфорная и метафосфорная кислоты  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{HPO}_3$



# Кислородные кислоты фосфора

## 5. Фосфорная кислота $\text{H}_3\text{PO}_4$

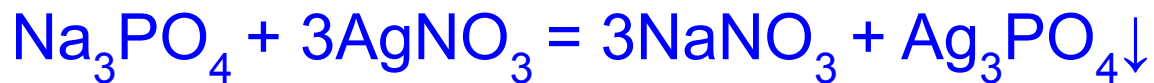
не окислитель, не разлагается

$$E^0(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_3) = -0.29 \text{ В}$$

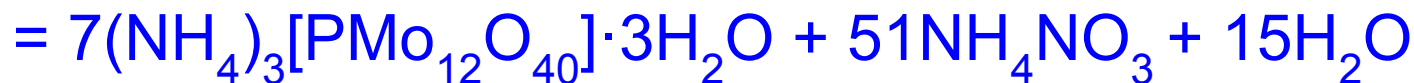
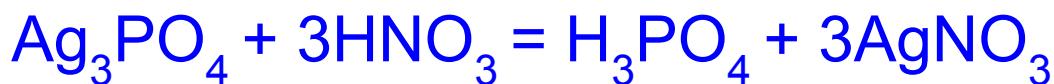
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$  все соли растворимы

$\text{HPO}_4^{2-}$  растворимы только

$\text{PO}_4^{3-}$  соли ЩМ, кроме Li



$$\text{ПР} = 10^{-20}$$

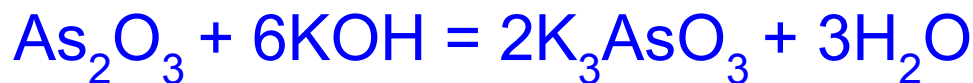


# Оксиды As, Sb, Bi

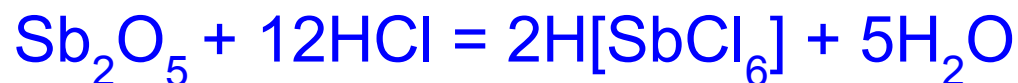
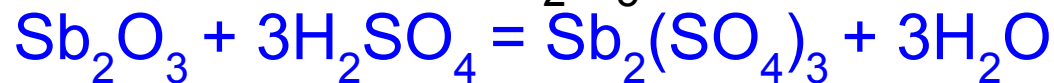
1. Все оксиды As, Sb, Bi имеют полимерное строение
2. Все оксиды, кроме  $\text{As}_2\text{O}_5$ , плохо растворимы в воде



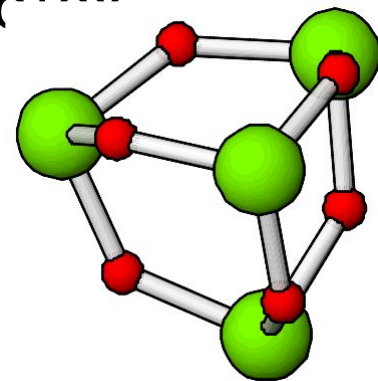
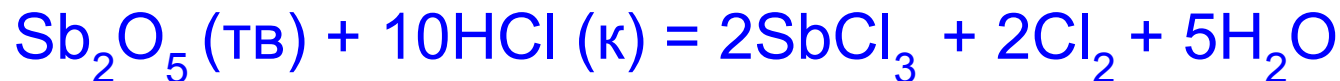
3. Все оксиды, кроме  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , растворимы в щелочах



4. Все оксиды, кроме  $\text{As}_2\text{O}_5$ , растворимы в кислотах



5.  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  – сильные окислители



$\text{Sb}_2\text{O}_3$

# Кислоты/гидроксиды As, Sb, Bi



мышьяковиста

я кислота

$\text{pK}_{a_1} = 9.2$



гидроксид

сурьмы (III)



гидроксид

висмута

(III)



мышьяковая

кислота



сурьмяная

кислота

—

# Кислоты/гидроксиды As, Sb, Bi

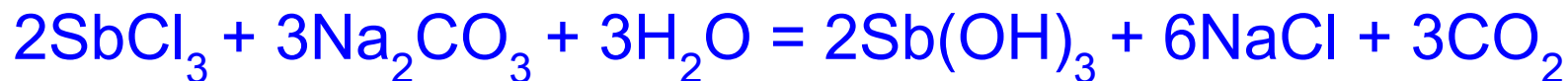
1.  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  – кислота,  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  – основание,  
остальные амфотерны

2.  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{SbO}_4$  – окислители средней силы,  
их соли не окислители

$$E^0(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3) = +0.56$$

$$E^0(\text{H}_3\text{SbO}_4/\text{SbO}^+) = +0.58 \text{ В}$$

3. Только  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  можно получить из ангидрида

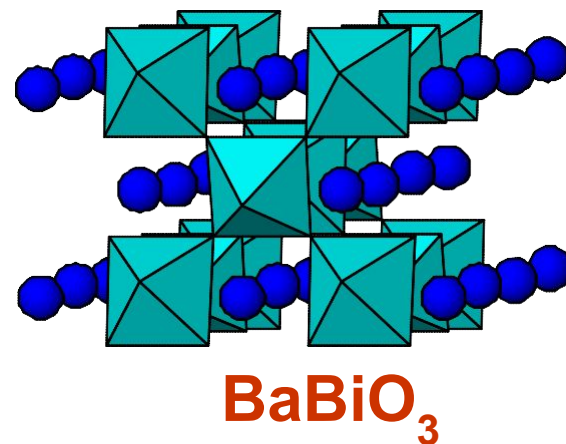


# Кислоты/гидроксиды As, Sb, Bi

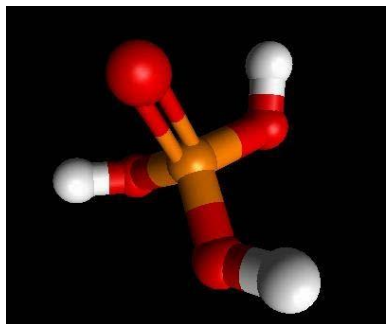
4. Для **Sb** и **Bi** типичны смешанно-валентные оксиды и их производные



5. Полимеризация  $\text{H}_3\text{AsO}_4$

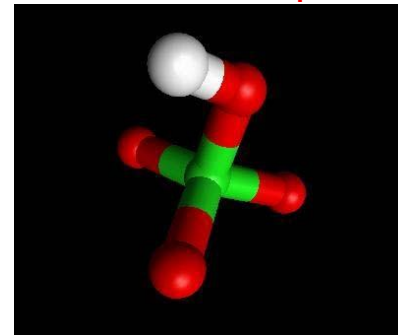
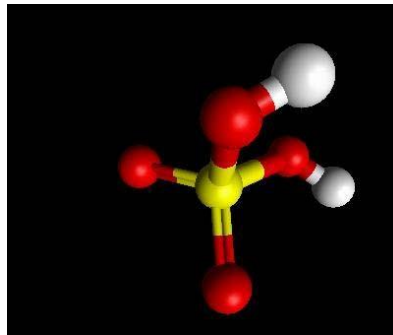
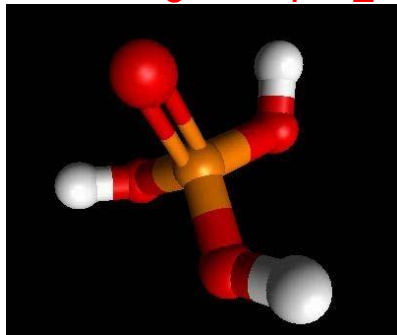
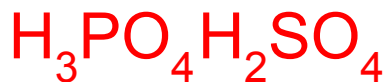


# Сравнение кислородных кислот



Уменьшение силы кислот

Усиление окислительной способности



Увеличение силы кислот

Усиление окислительной способности

# Общие закономерности

1. В группе усиливается «металлический» характер элементов. Висмут – типичный металл.
2. Вниз по группе увеличиваются координационные числа от 3 для азота до 9 для висмута.
3. Все элементы, кроме азота полиморфны. Для азота характерны кратные связи, для других элементов – катенация ( $P > As > Sb > Bi$ ).
4. Вниз по группе уменьшается термическая устойчивость гидридов, ослабевают их основные свойства. Резко уменьшается устойчивость отрицательных с.о.
5. Вниз по группе уменьшается кислотность оксидов и сила кислородных кислот, увеличивается ионность галогенидов.
6. В ряду  $P - As - Sb - Bi$  уменьшается устойчивость оксоанионов, увеличивается устойчивость катионов.

7. Окислительная способность в высшей степени уменьшается по