**Елементи VA групи**

План

1. Загальна характеристика елемнтів.
2. Загальна характеристика простих елементів.
3. Способи одержання.
4. Хімічні властивості. Найважливіші сполуки елементів VА групи.
5. Азоти і фосфорні добрива.

***1) Загальна характеристика елементів***

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Елемент | ω вмісту в земній корі, % | Найважливіші природні сполуки (назви мінералів) |
| N | 0.04 | основна складова атмосферного повітря (φ = 78,2%); невід’ємна частина живих організмів; NaNO3 (чилійська селітра);KNO3 (індійська селітра) |
| P | 8\*10–2 | Ca3(PO4)2(фосфорит); Ca3(PO4)3(OH)(гідроксилапатит);Ca5(PO4)3F(фторапатит) |
| As | 5\*10–4 | As2S3(аурипігмент);As4S4 (реальгар); FeAsS(арсенопірит, або миш’яковий колчедан); As2O3(арсеноліт) |
| Sb | 5\*10-5 | Sb2S3(антимоніт, або сурм’яний блиск); Sb2O3(валентиніт) |
| Bi | 2\*10–5 | Bi2S3(вісмутин, або вісмутовий блиск); самородний вісмут; Bi2O3(бісміт, або вісмутова охра); Bi2TeS(телуристий вісмут, або тетрадиміт); (BiO)2CO3(вісмутит) |

Будова зовнішніх електронних оболонок атомів

np

ns

Атомні характеристики елементів

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  ***Елемент******Характеристика*** | **N** | **P** | **As** | **Sb** | **Bi** |
| ***Атомний номер*** | 7 | 15 | 33 | 51 | 83 |
| ***Масові числа природний ізотопів (% у природній суміші)*** | 14(99,635)15(0,365) | 31(100) | 75(100) | 121(57,25)123(42,75) | 209(100) |
| ***І потенціал іонізації, В*** | 14,5352 | 10,4867 | 9,815 | 8,64 | 7,29 |
| ***Спорідненість до електрона, еВ*** | –0,21 | 0,8 | 1,07 | 0,94 | 0,95 |
| ***Електронегативність*** | 3,07 | 2,10 | 2,20 | 1,82 | 1,67 |
| ***Ступінь окислення елементу в сполуках*** | **–3**; –2; –1; +1; +2; +3; +4;**+5** | –3; +1; +3; +4; **+5** | –3; **+3**;+5 | –3; **+3**;+5 | –3; **+3**;+5 |

***2) Загальна характеристика простих речовин***

Основні фізико-хімічні властивості

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  ***Елемент******Характеристика*** | **N** | **P** | **As** | **Sb** | **Bi** |
| ***Алотропні форми,******стійки за звичайних умов***  | Азот (інш. алотропних форм за зв. ум. не має) | 1. білий фосфор;
2. червоний фосфор;
3. чорний фосфор
 | 1. сіра (металічна модифікація);
2. жовта (неметалічна модифікація), нестійка
 | Вісмут (металічна моди-фікація) |
| ***Агрегатний стан за звичайних умов, колір*** | безбарвний газ | кристалічні речовини: 1) білий;2) червоний;3) чорний | металоподібна кристалічна речовина | м’який метал, сріблясто-білий |
| сірий | сріблясто-білий |
| ***Кристалічна гратка*** | – | 1) молекулярна;2), 3) атомна | атомна ромбоедрична |
| ***Склад молекул*** | N2 | P4 | As4 | Sb4 | Bi2 |
| ***Густина, ρ, г/см3 (293 К)*** | 1,2506 | 1,82 (P4)2,20(Pчервоний)2,69(Pчорний) | 1) 5,78 | 1) 6,691 | 1) 9,747 |
| ***Температура плавлення, 0С*** | –209,71 | 1. 44,3
2. 410 (під тиском)
 | 817 (під тиском) | 630,89 | 271,5 |
| ***Температура кипіння, 0С*** | –195,6 | 1) 280 | 616 (субл) | 1635 | 1560 |

***3) Способи одержання***

**N2**– промисловий –

З рідкого повітря фракційною перегонкою.

Оскільки N2 має нижчу tкипіння (-195,6 оС), ніж кисень (-183 оС), то при нагріванні рідкого повітря спочатку відганяється N2 , а рідке повітря збагачується киснем.

Лабораторні :

1) окиснення амоніаку:

4NH3 + 3O2 = 2N2 + 6H2O

2) реакції внутрішньомолекулярного окислення–відновлення азотовмісних сполук:

(NH4)2Cr2O7 = Cr2O3 + N2 + 4H2O

3) відновлення нітратної кислоти:

12HNO3 + 5Mg = 5 Mg(NO3)2 + N2 + 6H2O

2N+5 + 10e = N20 1 окисник

Mg0 – 2e = Mg+2  5 відновник

**P –** в електричних печах відновленням фосфориту коксом при наявності кварцевого піску за t=800 oC

2Cа3(PO4)2+ 6SiO2 +10C = P4 +10CO + 6CaSiO3

Пару фосфору конденсують під водою у вигляді білого фосфору.

Червоний фосфор утворюється з білого при тривалому нагріванні його без доступу повітря. Чорний фосфор отримують з білого нагріванням при 200 оС і тиску 1,212\*106 кПа або за нормального тиску і каталізаторa Hg.

**As –** термічний розклад арсенопіриту без доступу повітря:

FeAsS = As + FeS

**Sb –** сплавлення антимонату з залізом

Sb2S3 + 3Fe = 2Sb + 3FeS

As, Sb, Bi – з природних сульфідних руд за рівняннями:

2E2S3 + 9O2 = 2E2O3 + 6SO2

E2O3 + 3C = 2E + 3CO

Оксид Бісмуту відновлюють не вуглецем, а воднем:

Bi2O3 + 3H2 = 2Bi + 3H2O

***4) Хімічні властивості.***

***Найважливіші сполуки елементі групи VA.***

1) В ряду N – Bi посилюються металічні властивості;

2) N2 i P – типові неметали; As i Sb – мають як металеві, так і неметалеві модифікації; Bi – метал;

3) Азот хімічно малоактивний, за кімнатної температури реагує лише з Li. При активізації молекул (нагрівання, каталізатор, електророзряд тощо) азот окислює метали і неметали, утворяючи нітриди; окислюється лише при взаємодії зі фтором і киснем;

4) P, As, Sb, Bi мають більш високу активність. Вони можуть окислюватися і відновлюватися, легко реагують з неметалами, з більшістю металів, з каталізаторами-окисниками при нагріванні;

5) При нагріванні у воді у розчинах лугів білий і червоний фосфор

диспропорціонують;

6) Металічні модифікації Sb і Bi стійкі по відношенню до води і лугів;

7) As у воді не розчиняється, луги окислюють його при кип’ятінні;

8) При переході від As до Bi основні властивості оксидів і гідроксидів посилюються.

Реакції з простими речовинами

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | ***Реагент, умови*** | ***Продукти реакції*** |
| Е | Ме, t | Ме І–А групи → Ме3Е;Ме ІІ–А групи → Ме2Е3;Ме d-елементи → МеxEy |
| H2, t | лише N2 → NH3 |
| Hal, t | N → NF3; P → PHal3, PHal5(крімPI5);As, Sb, Bi → EHal3, EHal5, SbCl5 |
| O2, t | N → NO (t ≥12000C); P → P4O6, P4O10 |
| S, t | N → не реагує;P → P4S3; P4S5; P4S7; P4S10;As → As4S3; As4S4; As2S3; As2S5 |
| N2, t | лише P → P3N5(електророзряд) |
| P, t | N → P3N5 (електророзряд);As → тверді розчини;Sb, Bi → не реагує |
| C,t | N → C2N2(t ≥3000–40000C); P → C3P (t ≥20000C);As, Sb, Bi→ не реагують |

Реакції з найважливішими реагентами (E = P, As, Sb, Bi)

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | ***Реагент, умови*** | ***Продукти реакції*** |
| Е | H2O, (кіп’ятіння) | лише P → PH3 + H3PO2 |
| HF(р) | не реагують |
| HCl (р) | не реагують |
| H2SO4(к) | P → не реагує;As → HAsO2;Sb, Bi → E2(SO4)3 |
| H2SO4(р) | не реагують |
| HNO3(к) | P, As → H3EO4;Sb → Sb2O5;Bi → не реагує |
| HNO3(р) | P → не реагує;As → H3AsO4;Sb → Sb2O5;Bi → Bi(NO3)3 |
| NaOH (надлишок, кип’ятіння) | P → PH3 + NaH2PO4;As → Na3AsO3;Sb, Bi → не реагують |

***Бінарні сполуки***

**Сполуки з Гідрогеном**

EH3 (також N2H4 – гідразін); HN3 – азотоводнева кислота; P2H4  – дифосфан;

1) EH3 отруйні гази з неприємним запахом, малорозчинні у воді (крім NH3);

2) AsH3, SbH3, BiH3 термічно нестійкі, BiH3 розкладається в момент отримання;

3) аномальна поведінка NH3 пов’язана з асоціацією молекул у рідкому стані (NH3)x за рахунок водневих зв’язків;

4) N2H4 , P2H4, HN3 – рідини, N2H4, HN3 – вибухові речовини,N2H4 – отруйний, P2H4 – самозаймається на повітрі.

**Хімічні властивості:**

1) EH3, N2H4, P2H4 – сильні відновники:

4NH3 + 3O2 = 2N2 + 6H2O

2PH3 + 4O2 = P2O5 + 3H2O

2) N2H4­ при дії сильних відновників відновлюється, при нагріванні диспропорціонує:

3N2H4 = N2 + 4NH3

3) Для NH3 і N2H4 характерні реакції приєднання за рахунок донорно–акцепторної взаємодії – вони входять у комплексні сполуки в якості лігандів

4) NH3 і N2H4 реагують з H2O, з кислотами, утворюючи солі амонію та гідрозонію:

N2H4 + H2O = N2H5OH

Фізико-хімічне дослідження стану амоніаку у водному розчині довело, що безпосередньо молекули NH4OH не існує, а є сполука NH3\*H2O, яка переходить в іонну форму і дисоціює на іони NH4+ та OH–

5) Всі солі амонію термічно нестійкі; стійкість солей тим менша, чим слабкіша кислота, що утворює сіль:

(NH4)CO3 = 2NH3 + CO2 + H2O

NH4NO3 = N2O + 2H2O

6) Для NH3 характерні реакції заміщення на Me і Hal (кислотні властивості):

2NH3 + 3Mg = Mg3N2 + 3H2

Сполуки з галогенами:

EHal3 і EHal5 (крім N) – гази, рідини або тверді речовини з низькими tплавлення (крім BiHal5 ­– тверді речовини з високими tплавлення)

EHal3 (крім NF3) – надзвичайно вибухові речовини

Хімічні властивості:

1) PHal3, AsHal3 і EHal5 – галоген ангідриди, що гідролізуються з утворення двох кислот, одна з яких галоген воднева:

PCl3 + 3H2O = H3PO3 + 3HCl

2) EHal3 (крім NHal3) і EHal5 беруть участь у комплексоутворюванні:

SbF3 + 2NaF = Na2[SbF5]

Оксиди:

Для Нітрогену відомі всі оксиди, що відповідають ступеням окислення від +1 до +5, для P, As, Sb, Bi – ступені окислення +3 і +5.

Властивості оксидів елементів групи VА

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Ст. ок. | Формула оксиду | Агрегатний стан за звичайних умов, колір | tплавлення, oC  | Кислотно–основні властивості |
| +1 | N2O | Безбарвний газ | –91 | Несолетворний оксид |
| +2 | NO | Безбарвний газ | –164 | Так само |
| +3 | N2O3P4O6As2O3Sb2O3Bi2O3 | Рідина, синійВоскоподібна речовина, білийБезбарвна кристалічна речовинаБезбарвна кристалічна речовинаКристалічна речовина, жовтий | –10224Випаровується при 315 oC655817 | Кислотний оксидТак самоАмфотерний оксидТак самоОсновний оксид |
| +4 | NO2 | Газ, червоно-бурий | –11 | Кислотний оксид |
| +5 | N2O5P4O10As2O5Sb2O5Bi2O5 | Безбарвні кристалиПорошок, білийСклоподібна маса, біл.Порошок, жовтуватийПорошок, червоно-коричневий | Випаровується при 32 oC–315450Розкладається при 160 oC | Кислотний оксидТак само Так само Так само Так само |

=> кислотні властивості зростають

**Гідроксиди та їх похідні**

Для всіх елементів групи VА відомі гідроксиди, що відповідають ступеням окислення +3 і +5 (крім Ві); для Р – також ступінь окислення +1 і +4; більшість гідроксидів добре розчинні у воді; кислоти Ві у вільному стані не отримані.

**Властивості гідроксидів елементів групи VА**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Ст. ок. | Формулагідроксиду | Агрегатний стан за звичайних умов, колір | Кислотно–основні властивості | Назва водного розчину гідроксиду |
| +1 | H3PO2 | Безбарвні кристали | Кислота середньої сили | Гіпофосфітна кислота  |
| +3 | HNO2H3PO3H3AsO3xSb2O3\*yH2OBi(OH)3 | Існує лише у розчині Безбарвні кристалиІснує лише у розчиніТверда речовина, білийТак само | Так самоТак самоАмфотерна, з посиленням основних властивостейТак самоСлабка основа | Нітритна кислотаФосфітна кислотаАрсенітна кислотаГідроксид Sb ( ||| )Гідроксид Bi ( ||| ) |
| +5 | HNO3H4P2O7H3PO4H3AsO4xSb2O5\*yH2O | Безбарвна рідинаБезбарвні кристалиТак самоТак самоТверда речовина, білий | Сильна кислотаКислота середньої силиТак самоТак самоСлабка кислота | Нітратна кислотаДифосфатна к–таФосфатна к–таОртоарсенатна к–таАнтімонатна к–та |

**HNO3 – нітратна або азотна кислота**:

1) Безбарвна речовина з їдким запахом;

2) Концентрована HNO3 – сильний окисник, проте Au, Pt, Rh(родій), Ir(іррідій), Ti, Ta стійкі до неї; Al, Cr, Fe, Ni, Co вона пасивує через утворення малорозчинних оксидних плівок ; окислює майже всі неМе, енергійно взаємодіє з органічними речовинами;

3) При окисленні Ме нітратною кислотою утворюються нітрати і продукти відновлення Нітрогену, склад яких залежить від природи відновника, температури і концентрації кислоти:

Me + HNO3 = MeNO3 + NO2, NO, N2,NH3 + H2O

**\**Метали з нітратної кислоти ніколи, ні за яких умов не витісняють H2 (водень) !* Взаємодія HNO3 з Ме**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Кислота | Відновник | Продукти відновлення N |
| HNO3(концентрована) | Лужні і лужноземельні Ме | N2O |
| Важкі Ме | NO2 |
| HNO3(розведена) | Лужні Ме, а також Zn | NH4NO3 |
| Al, t | N2O |
| Важкі Ме | NO |

Нітрати при нагріванні розкладаються в залежності від розташування метала в електрохімічному ряду. Розкладання нітратів:

|  |  |
| --- | --- |
| Розташування Ме | Продукти реакції |
| Лівіше Mg | MeNO2 + O2  |
| Mg – Cu | MeO + NO2 + O2 |
| Правіше Cu  | Me + NO2 + O2 |

***5) Біологічні функції та токсична дія сполук елементів групи VА***

|  |  |
| --- | --- |
| ***Сим******вол*** | ***Біологічна функція та токсична дія*** |
| **N** | 1. Входить до складу кожної рослини і тварини у вигляді білкових речовин.
2. Всі оксиди за винятком *N2О* отруйні.
3. Гостре отруєння *NН3* – амоніаком викликає ураження очей та дихальних шляхів, задишку і запалення легенів.
 |
| **P** | 1. Входить до складу РНК, ДНК і АТФ.
2. Міститься в усіх частинах рослин.
3. Найважливіші фізіологічні процеси пов’язані з перетворенням фосфорорганічних речовин.
4. В організмі тварин накопичується у скелеті, м’язах і нервовій тканині.
5. В організмі людини міститься близько 1,5 кг Фосфору.
6. Білий фосфор і його пара дуже токсичні, смертельна доза становить 0,1 – 0,15 г.
7. Фосфор, що горить, спричинює болючі опіки, які важко загоюються і можуть викликати загальне отруєння організму.
8. При отруєнні *РН3* – фосфіном насамперед уражується нервова система.
 |
| **As** | 1. Незначні кількості його сполук містяться в організмах рослин і тварин.
2. Дуже малі дози Арсену стимулюють життєві процеси, зокрема кровотворення, а більш значні дози – токсичні, особливо сполуки *As3+*.
 |
| **Sb** | 1. Сполуки Стибію дуже отруйні.
2. Біологічна роль відсутня.
 |
| **Bi** | 1. Вісмут менш токсичний і за характером отруєння, яке він викликає більш подібний до ртуті, ніж до миш’яку.
2. Біологічна роль відсутня.
 |

***6) Азотні і фосфорні добрива***

В природі азот існує переважно у вигляді вільного азоту, що є складовою частиною повітря. Рослини не можуть засвоювати вільний азот з повітря. Вони використовують для живлення азот рослинних сполук. У ґрунті міститься мало таких сполук. Вони утворюються внаслідок гниття органічних решток. Певні види бактерій, що живуть у ґрунті та на коренях бобових рослин засвоюють вільний азот з повітря і перетворюють його на сполуки Нітрогену.

Під час грозових розрядів азот повітря окислюється киснем і збагачує ґрунт розчинними сполуками нітрогену.

Однак сільськогосподарські рослини потребують більше сполук Нітрогену, ніж їх потрапляє в ґрунт в результаті зазначених природних процесів. Тому необхідно вносити в ґрунт азотні добрива.

Азотні добрива

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Формула | Назва | Спосіб одержання  |
| Ca(NO3)2 | Кальцієва селітра | Ca(OH)2 + 2HNO3 = Ca(NO3)2 + 2H2OCaO + 2HNO3 = Ca(NO3)2 + H2O |
| NH4NO3 | Аміачна селітра | NH3 + HNO3 = NH4NO3 |
| NH4OH | Аміачна вода | NH3 + H2O = NH4OH |

Фосфор є важливим елементом живої природи. Він міститься у тваринних і рослинних організмах. Гниючи, живі організми потрапляють у ґрунт, де органічні сполуки фосфору перетворюються на неорганічні – фосфати. Так здійснюється кругообіг фосфору в природі.

Рослини погано розвиваються, якщо у ґрунті мало фосфатів. Щоб забезпечити добрий урожай сільськогосподарських культур, необхідно вносити у ґрунт фосфорні добрива та гній.

Фосфорні добрива

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Формула  | Назва  | Спосіб одержання  |
| Ca(H2PO4)2 + CaSO4 (домішки) | Суперфосфат (простий) | Ca3(PO4)2 + 2H2SO4 = Ca(H2PO4)2 + 2CaSO4 |
| Ca(H2PO4)2 | Суперфосфат (подвійний) | Ca3(PO4)2 + 4H3PO4 = 3Ca(H2PO4)2 |
| CaHPO4 | Преципітат  | CaCO3 + H3PO4 = CaHPO4 + CO2 + H2OCa(OH)2 + H3PO4 = CaHPO4 + 2H2O |
| NH4H­2PO4 + (NH4)2HPO4 | Амофос  | NH3 + H3PO4 = NH4H2PO42NH3 + H3PO4 = (NH4)2HPO4 |