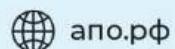




Ассоциация  
победителей  
олимпиад



## Приложение 2. Конспект. Семинар 15. Азот и фосфор

22.10.2024

### Основные темы:

1. Характерные степени окисления азота и фосфора.
2. Получение и химические свойства простых веществ.
3. Водородные соединения пниктогенов.
4. Обзор кислородсодержащих соединений пниктогенов.



## Азот и фосфор

Азот — рекордсмен по числу степеней окисления, проявляемых в соединениях.

### Степени окисления азота в соединениях

-3	-2	-1	-1/3	0	+1	+2	+3	+4	+5
Водородные соединения и их производные					Кислородсодержащие соединения (оксиды, кислоты и их соли)				
$N_2$									

### 1. Водородные соединения азота

Формула	Название	Физические свойства (при н. у.)
	аммиак	Б/ц газ с резким запахом нашатырного спирта, t кип. = -33 °C, очень хорошо растворим в воде
	гидразин	Б/ц жидкость с резким запахом, хорошо растворим в воде
	гидроксиламин	Б/ц кристаллы, хорошо растворим в воде
	азидоводород	Б/ц летучая жидкость с резким запахом, взрывоопасна
	пентазол	Неустойчив при н. у., стабилен при сверхвысоких давлениях (>45 ГПа)





## Способы получения водородных соединений азота

Процесс Габера — Боша:

Процесс Рашига:

Процесс Байера:

Сопропорционирование азота:





## Кислотно-основные свойства водородных соединений азота

Аммиак — слабое основание и очень слабая кислота:

Гидразин — слабое двухкислотное основание, очень слабое по второй ступени:

Гидроксиламин — слабое основание:

Обычно гидразин и гидроксиламин получают в лаборатории *in situ* из их солей:

## Окислительно-восстановительные свойства водородных соединений азота

В ряду  $\text{NH}_3$  —  $\text{N}_2\text{H}_4$  ( $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ) —  $\text{NH}_2\text{OH}$  ( $\text{NH}_3\text{OHCl}$ ) восстановительная способность





соединений возрастает. В ходе восстановления соединения отдают атомы водорода с образованием N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O соответственно.

В присутствии сильных восстановителей (например, Sn<sup>2+</sup> или Ti<sup>3+</sup>) гидразин и гидроксиламин восстанавливаются в кислой среде до солей аммония.



## 2. Важнейшие оксиды азота и фосфора

### Элементы 15 (VA) группы

<sup>+3</sup>

$N_2O_3$  — оксид азота (III)

Азотистый ангидрид

Темно-синяя жидкость,

$t$  разл. =  $-4$  °C

<sup>+4</sup>

$N O_2$  — оксид азота (IV)

«Лисий хвост»

Бурый газ с неприятным запахом,  $t$  кип. =

$21,1$  °C

<sup>+5</sup>

$N_2O_5$  — оксид азота (V)

Азотный ангидрид

Бесцветные летучие кристаллы,  $t$  пл. =

$32,3$  °C, разлагается выше  $+10$  °C

<sup>+3</sup>      <sup>+3</sup>

$P_2O_3$  ( $P_4O_6$ ) — оксид фосфора (III)

Фосфористый ангидрид

Белые кристаллы с неприятным запахом,  $t$

пл. =  $23,8$  °C

<sup>+5</sup>      <sup>+3</sup>

$P_2O_5$  ( $P_4O_{10}$ ) — оксид фосфора (V)

Фосфорный ангидрид

Белый кристаллический порошок



### 3. Кислородсодержащие кислоты азота и их соли

Оксиды		Кислоты		Соли
Формула	Название	Формула	Название	Анион
$+1$ $\text{N}_2\text{O}$	Оксид азота (I), закись азота, «веселящий газ»		Азотноватистая к-та, гипоазотистая к-та	Гипонитрит
			—	Оксогипонитрит (соль Анжели)
$+2$ $\text{NO}$	Оксид азота (II)		Нитроксильная к-та	Нитроксилат
$+3$ $\text{N}_2\text{O}_3$	Оксид азота (III)		Азотистая кислота	Нитрит
$+4$ $\text{NO}_2$	Оксид азота (IV), бурый газ, «лисий хвост»	—	—	—
$+5$ $\text{N}_2\text{O}_5$	Оксид азота (V), азотный ангидрид		Азотная кислота	Нитрат
			Ортоазотная кислота	Ортонитрат

#### Способы получения кислородсодержащих кислот азота или их солей



#### 4. Важнейшие свойства азотной кислоты и нитратов

##### 1. Продукты взаимодействия металлов с азотной кислотой разной концентрации

Металл + кислота	Активные металлы (леее Al)	Металлы средней активности (Al — Pb)	Неактивные металлы (правее Cu)
$HNO_3$ (конц.)	нитрат $+ N_2O \uparrow + H_2O$	нитрат $+ NO_2 \uparrow + H_2O$	нитрат $+ NO_2 \uparrow + H_2O$
$HNO_3$ (разб.)	нитрат $+ N_2 \uparrow + H_2O$	нитрат $+ NO \uparrow + H_2O$	нитрат $+ NO \uparrow + H_2O$
$HNO_3$ (оч. разб.)	нитрат $+ NH_4NO_3 + H_2O$	нитрат $+ NH_4NO_3 + H_2O$	-

В действительности азотная кислота при восстановлении всегда дает смесь продуктов (см. рис.). А уравнения реакции, приведенные в таблице, соответствуют процессам, преобладающим в указанных условиях.

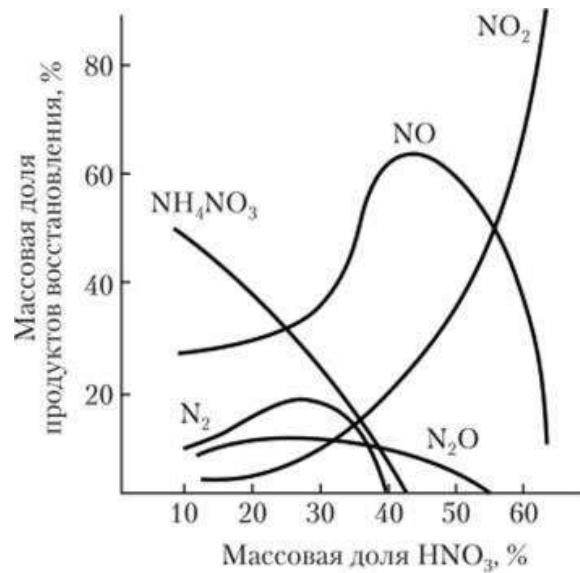


Рис. Продукты восстановления азотной кислоты в зависимости от ее концентрации.



### Исключения из правила:

Металлы Cr, Al и Fe (и некоторые др.) пассивируются холодной концентрированной азотной кислотой. Для протекания реакции их нужно нагреть!

Металлы Au, Pt и Pd не растворяются в азотной кислоте. Их можно растворить в царской водке<sup>25</sup>.

### Электрохимический ряд напряжений металлов

Li Rb K Ba Sr Ca Na Mg Al	Mn Cr Zn Fe Cd Co Ni Sn Pb
<i>Активные металлы</i>	<i>Металлы средней активности</i>
Sb Bi Cu Ag Hg Pt Au	
<i>Неактивные металлы</i>	

(H)

Восстановительные свойства металлов убывают

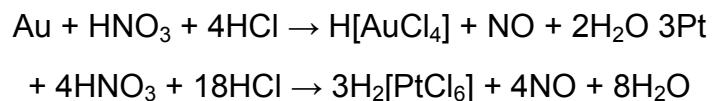
## 2. Реакции азотной кислоты с неметаллами

Неметаллы обладают большей электроотрицательностью и, как следствие, меньшей активностью, чем металлы. Тогда их активность можно сопоставить с активностью самых неактивных металлов, стало быть, они реагируют только с концентрированной и разбавленной азотной кислотой с выделением NO<sub>2</sub> и NO соответственно. При взаимодействии с азотной кислотой **неметаллы окисляются до высших степеней окисления**.





<sup>25</sup> Царская водка — концентрированный раствор соляной и азотной кислот в молярном соотношении 3 : 1. Царская водка растворяет Au, Pt, Pd, Ru, Rh, Ir:



Не растворяются в царской водке следующие металлы: Ag, Cr, Ti, Zr, Ta и др.



### 3. Разложение нитратов

В зависимости от катиона металла, который входит в состав нитрата, существует три пути термического разложения нитратов. Они указаны в таблице.

Таблица 3.8. Разложение нитратов

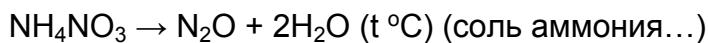
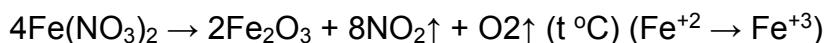
Катион	Активные металлы (левее Mg)	Металлы средней активности (Mg — Cu)	Неактивные металлы (правее Cu)
Продукты разложения нитратов	Нитрит металла $+ O_2 \uparrow$	Оксид металла $+ NO_2 \uparrow + O_2 \uparrow$	Металл $+ NO_2 \uparrow + O_2 \uparrow$

Нитраты наиболее активных — щелочных и щелочноземельных металлов (левее Mg) разлагаются с образованием нитрита металла и кислорода:

Нитраты металлов средней активности (Mg — Cu) дают при разложении оксид металла, оксид азота (IV) и кислород:

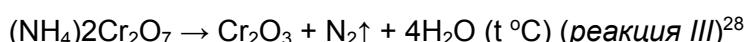
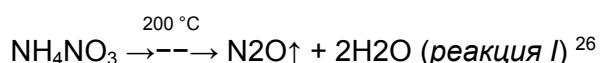
Нитраты неактивных металлов (правее Cu) при разложении дают сам металл (поскольку оксид неустойчив), оксид азота (IV) и кислород:

Существует три исключения из этого правила:

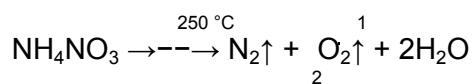


#### 4. Разложение солей аммония

Про термическое разложение солей аммония следует сказать отдельно, поскольку в их состав входит катион аммония  $\text{NH}_4^+$ , который может выступать в качестве восстановителя (если анион в соли проявляет окислительные свойства, *реакции I–III*), либо в качестве донора протона (то есть реакция разложения соли протекает с высвобождением амиака и не является окислительно-восстановительной, *реакция IV*).

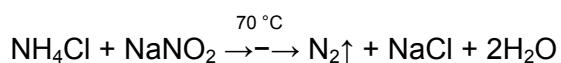


<sup>26</sup> При более интенсивном нагревании разложение нитрата аммония происходит со взрывом:



Взрыв в порту Бейрута в августе 2020 года был обусловлен хранением ненадлежащим образом большого количества удобрения — нитрата аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

<sup>27</sup> В реальности реакцию проводят путем смешения соли аммония и растворимого нитрита, поскольку нитрит аммония неустойчив и разлагается при хранении. Реакция используется, например, при «надувании» шариков для пинг-понга:



<sup>28</sup> Уравнение реакции отвечает «извержению» вулкана Бёттгера — яркому демонстрационному опыту, который изображен на фото:





### Разминка

1. В царской водке протекает реакция образования вещества **X**, которое содержит 21,37% азота по массе. Именно оно отвечает за окислительную способность смеси. Запишите уравнение образования и опишите структуру **X**.

2. Массовая доля водорода в неустойчивой двухосновной кислородсодержащей кислоте **K** равна 3,23%. Определите формулу кислоты и изобразите ее структурную формулу. Предположите, какие продукты образуются при ее разложении. Запишите уравнение реакции разложения.



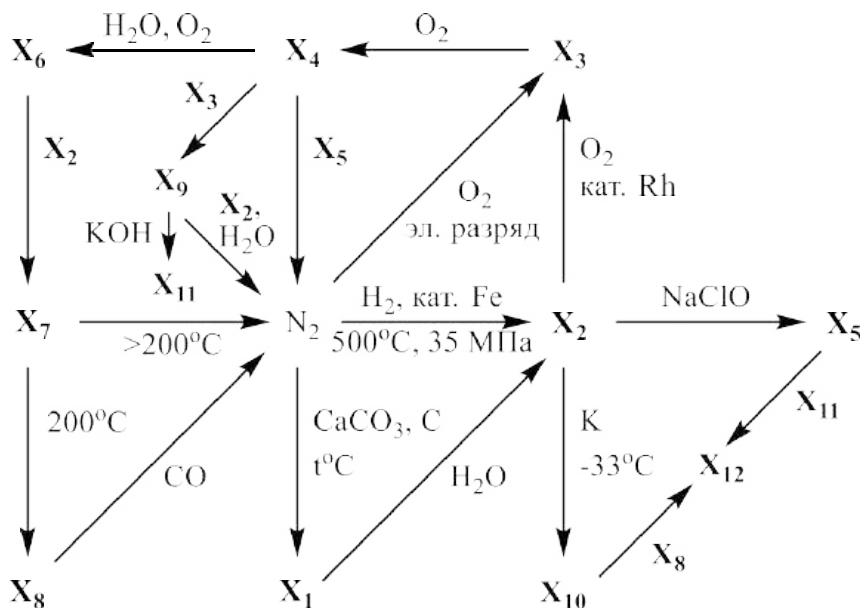


3. Массовая доля азота в слабой кислоте **K** равна 51,85%. Определите формулу кислоты и изобразите ее структурную формулу. Предположите, какие продукты образуются при ее взаимодействии с раствором медного купороса. Запишите уравнение реакции, если известно, что одним из ее продуктов является газ, молекулы которого являются четырехатомными.

4. Высший фторид фосфора имеет формулу  $\text{PF}_5$ , а высший фторид азота —  $\text{NF}_3$ . Объясните, чем это обусловлено. Предположите, какое строение могло бы иметь соединение с формулой  $\text{NF}_5$ , если бы оно существовало.



5. Расшифруйте схему превращений. Определите все азотсодержащие соединения  $X_1 - X_{12}$ .



6. При растворении металла  $M$  в смеси концентрированной соляной и азидоводородной кислот образуется красно-коричневый раствор кислоты  $K$ , содержащей 51,90% хлора по массе. Определите металл  $M$  и кислоту  $K$ . Запишите уравнение описанной реакции, если известно, что в ее результате кроме кислоты  $K$  образуется одно газообразное простое вещество и одна соль.





7. Желтые кристаллы бинарного соединения **X** (содержит 22,2% кислорода по массе) могут быть получены путем реакции соли **A** и вещества **B** на холоде. При этом в качестве побочного продукта образуется только соль **C**, широко используемая при приготовлении пищи. При температуре выше  $-50^{\circ}\text{C}$  соединение **X** начинает разлагаться на газ **D** (содержит 53,3% кислорода по массе) и простое вещество **E**. Определите неизвестные вещества **X** и **A–E**. Запишите структурные формулы веществ и уравнения описанных реакций.

△ □ ○ + △ □ ○ + △ □ ○ + △ □ ○ + △ □ ○ + △ □ ○ + △ □ ○ + △ □ ○ + △ □ ○ + △ □ ○ + △



## Задачи

### Задание 1. «Угадайка»

Некоторое вещество состоит из двух элементов — **А** и **Б** (90,3 % по массе). При взаимодействии данного вещества с разбавленной серной кислотой образуется слабая одноосновная кислота, в которой элемент **Б** образует многоатомный анион, а массовая доля водорода равна 2,33%. Данная кислота является сильным окислителем и в смеси с концентрированной соляной кислотой растворяет золото.

Определите формулы всех неизвестных веществ и напишите уравнения всех упомянутых реакций.





## Задание 2. Разные осадки

Навеску соли **A** массой 1,064 г растворили в воде. Если к полученному раствору добавить избыток раствора нитрата серебра, выпадает 2,424 г белого осадка. Если же к исходному раствору **A** сначала добавить небольшое количество щелочи, а затем раствор нитрата серебра, то выделится 3,352 г желтого осадка. Определите вещество **A**, если известно, что его раствор окрашивает пламя в желтый цвет, а массовая доля кислорода в нем составляет 42,1%. Напишите уравнения соответствующих реакций.





### Задание 3

Соль **W**, состоящая из трех элементов и содержащая 46,93 % натрия (по массе), является довольно необычной. Если поместить соль **W** в воду, то получится раствор, имеющий сильнощелочную среду. Соль **W** взаимодействует с углекислым газом с образованием соединений **X** и **Y**, каждое из которых находит широкое применение. Получают соль **W** сплавлением соединения **X** с бинарным соединением **Z**, содержащим 74,19% натрия (по массе) при высоком давлении.

Определите вещества **W-Z**. Изобразите структуру Льюиса для аниона в соли **W**. Рассчитайте pH раствора, полученного при растворении 1 г соли **W** в 2 литрах воды (изменением объема раствора пренебречь). Укажите области применения соединений **X** и **Y**.





#### Задание 4. Чудотворный носитель света

При восстановлении фосфата кальция углем с добавлением оксида кремния отгоняют пары простого вещества **A** (р-ция 1), которые конденсируются в виде желтоватых кристаллов. **A** способно самовоспламеняться на воздухе, сгорая до крайне гигроскопичного **B** (р-ция 2). При нагревании **A** без доступа воздуха образуется красное вещество **B** (р-ция 3). Кипячение **A** с концентрированным раствором гидроксида натрия приводит к диспропорционированию с выделением газа **Г** и образованию в растворе соли **Д** (р-ция 4). Соль **Д** является сильным восстановителем. Из 0,25 г **A** может быть получено 45,2 мл (н. у.) **Г**.

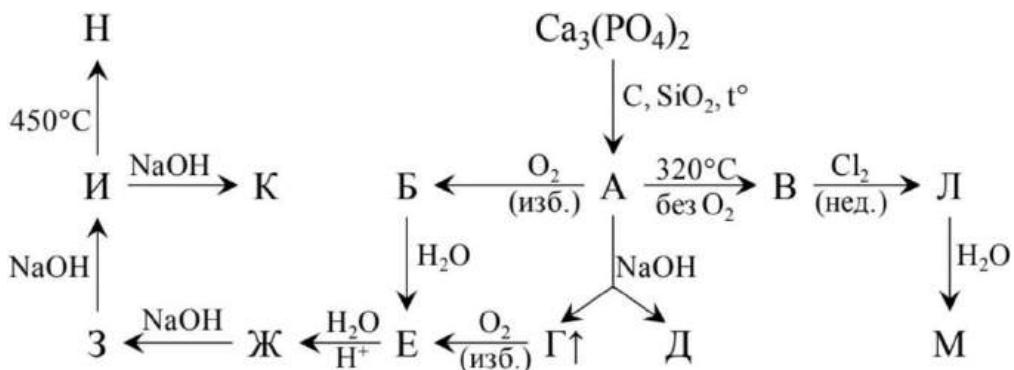
Газ **Г** легко воспламеняется при поджигании на воздухе образуя кислоту **Е** (р-ция 5), при растворении которой в воде образуется известная каждому школьнику кислота **Ж** (р-ция 6). Кислота **Е** образуется также если оставить **Б** на влажном воздухе (р-ция 7).

При нейтрализации **Ж** раствором гидроксида натрия, последовательно образует соли **З**, **И** и **К** (р-ции 8–10).

При хлорировании **В** в недостатке хлора можно получить жидкость **Л** (р-ция 11), при гидролизе которой образуется кислота **М** (р-ция 12).

При пиролизе **И** образуется средняя соль **Н** еще одной кислоты (р-ция 13), содержащей мостиковый (соединенный с двумя атомами фосфора) атом кислорода.

Все перечисленные вещества **А–Н** содержат элемент **Х**. Ниже приведена схема описанных превращений:





**Вопросы:**

1. Определите элемент **X** и вещества **A–H**. Напишите уравнения реакций всех описанных превращений.
2. Из водного раствора соль **D** выделяется в виде кристаллогидрата, содержащего 16,98 % воды. Определите его состав.
3. Предложите структурные формулы кислот **Ж**, **М**, а также кислот, соответствующих солям **Д** и **Н**. Для каждой кислоты определите и обоснуйте основность.





## Домашнее задание 14

### Задание 1

Элементы **X**, **Y** и **Z** образуют простые вещества **A**, **B** и **C** соответственно, которые при н.у. являются газами без цвета и запаха. На их основе можно получить ряд бинарных соединений **D–F** (содержат только элементы **X** и **Z**) и **G–J** (содержат только элементы **X** и **Y**).

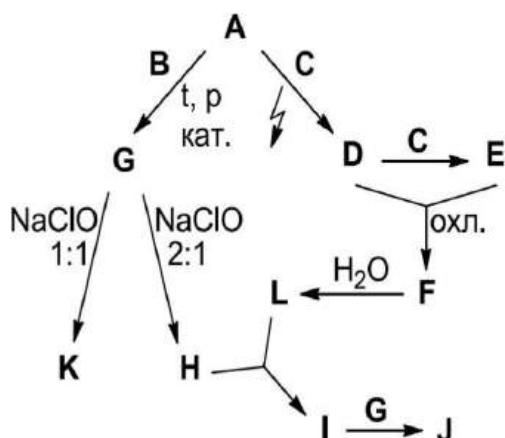
**D** может образоваться при взаимодействии простых веществ при действии электрического разряда (**р-ция 1**). **E** образуется при смешении **D** и **C** при комнатной температуре (**р-ция 2**). При охлаждении смеси газов **D** и **C** образуется жидкость **F** синего цвета (**р-ция 3**). При растворении **F** в ледяной воде образуется раствор неустойчивого вещества **L** (**р-ция 4**), окрашивающий лакмусовую бумажку в красный цвет.

**G** — бесцветный газ с резким запахом, важный продукт химической промышленности. Для его производства используется катализатор на основе железа (**р-ция 5**). Продукт окисления **G** гипохлоритом натрия зависит от соотношения реагентов и условий проведения реакции. Разбавленный раствор **K** может быть получен при действии эквимолярного количества  $\text{NaClO}$  на раствор **G** (**р-ция 6**). В свободном виде **K** неустойчиво и при температурах выше  $-40^{\circ}\text{C}$  разлагается. **H** — бесцветная жидкость, которая входит в состав ракетного топлива. Водный раствор **H** образуется при взаимодействии  $\text{NaClO}$  с избытком раствора **G** (**р-ция 7**).

Из **H** и **L** можно получить еще одно бинарное соединение **I** (**р-ция 8**), обладающее окислительными свойствами. При действии **G** на **I** образуется ионное соединение **J** (**р-ция 9**).

#### Вопросы:

1. Приведите структурные формулы всех зашифрованных соединений **A–L**.



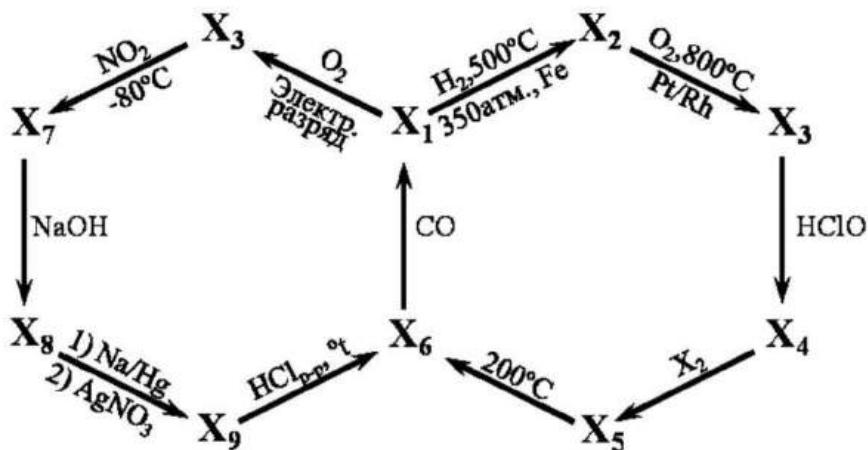


2. Напишите уравнения всех описанных превращений, изображенных на схеме (правила 1–9).
3. Оцените значения валентных углов ( $\sim 60^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $109.5^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $180^\circ$ ) в катионе и анионе J. **Ответ обоснуйте.**
4. Сравните длины связей ( $>$ ,  $<$ ,  $=$ ) в соединениях D и E. **Ответ обоснуйте.**
5. Почему E не образуется сразу при взаимодействии A с избытком C в электрическом разряде?
6. Как ведут себя соединения D и E при охлаждении? **Ответ обоснуйте**, напишите уравнения протекающих реакций.



### Задание 2

На предлагаемой схеме представлены превращения веществ **X<sub>1</sub>—X<sub>9</sub>**, содержащих в своем составе один и тот же элемент.



В таблице приведены некоторые свойства части из представленных на схеме веществ.

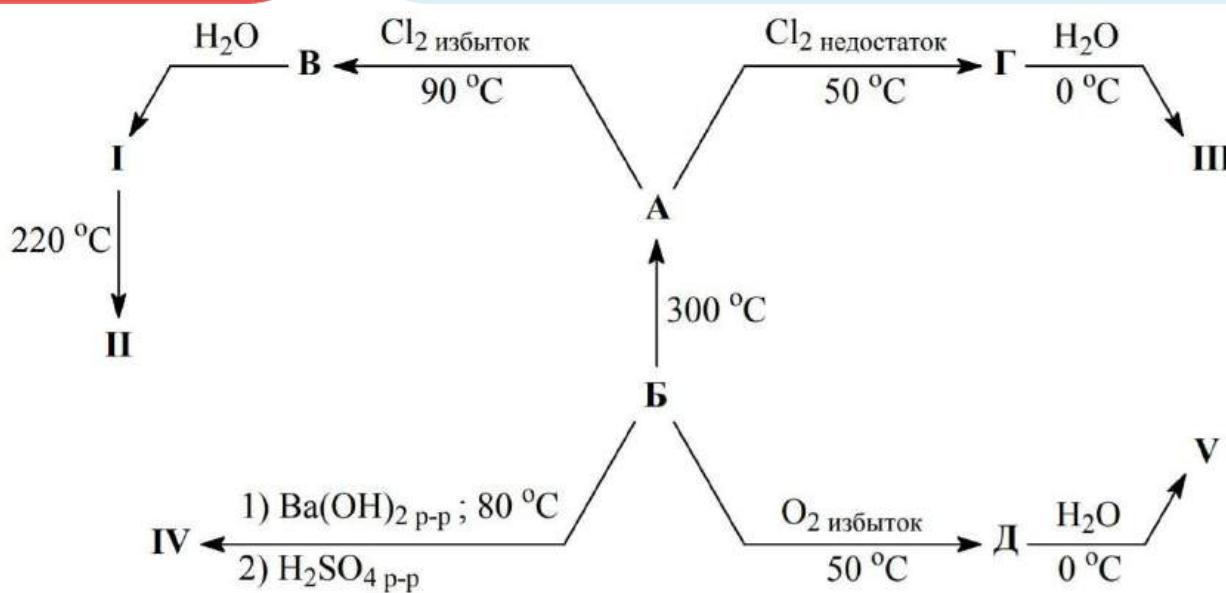
Вещество	Окраска вещества при н. у.	Среда при растворении в воде	Т пл., °C	Т кип., °C
<b>X<sub>1</sub></b>	Не окрашено	Нейтральная	-210	-196
<b>X<sub>2</sub></b>	Не окрашено	Щелочная	-78	-33
<b>X<sub>3</sub></b>	Не окрашено	Нейтральная	-164	-152
<b>X<sub>7</sub></b>	Синяя	Кислая	-102	4,5

- Установите формулы и названия веществ **X<sub>1</sub> — X<sub>9</sub>**. Оценивается любое ОДНО из правильных названий каждого из веществ. Напишите уравнения представленных на схеме реакций.

### Задание 3

Элемент **X** — один из рекордсменов среди других элементов по числу образуемых им кислородсодержащих кислот. Эти кислоты и их соли имеют огромное промышленное значение: производство минеральных удобрений, синтетических моющих и водоумягчительных средств, получение медикаментов, зубных цементов, хлебопекарных порошков и даже изготовление плавленых сырков — все это далеко не полный список областей, которые просто не могут обойтись без них! Ниже представлены схемы получения пяти из этих кислот (кислоты **I—V**).





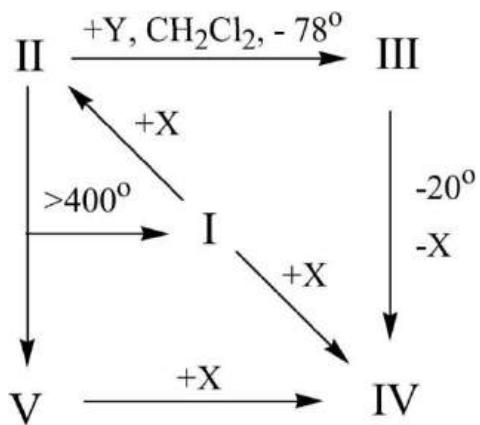
**Дополнительно известно:**

- Соединения **A–D** тоже содержат элемент **X**
- Соединение **A** красного цвета, а **Б** имеет желтоватый цвет
- Соединения **B** и **G** состоят из двух элементов (бинарные)
- Массовое содержание **X** в соединении **B** в 1,516 раз меньше, чем в **G**
- В молекуле кислоты **II** два атома **X**
- В молекуле кислоты **V** четыре атома **X**, входящих в состав восьмичлененного цикла
- Назовите элемент **X** (ответ подтвердите расчетом). Приведите формулы соединений **B–D** и кислот **I–V**. Назовите кислоты **I–V**.
- Напишите уравнения реакций, представленных на схеме (уравнение реакции **B** → **A** можно не приводить).
- Изобразите структурную формулу кислоты **V**.

#### Задание 4 (дополнительное)

Ниже приведена схема превращений веществ **I–V**, содержащих в своем составе элемент **Z**.





Сведения о бинарных соединениях II–V.

Вещество	$\omega Z, \%$	Тпл, °C
II	56,36	23,8
III	30,10	-35, разл
IV	43,66	340
V	49,21	180, возг

1. Расшифруйте схему превращений. Определите неизвестные вещества X, Y, Z, I–V (обоснуйте ваш выбор) и напишите уравнения реакций (6 реакций).
2. Что представляет собой вещество I? Изобразите строение молекул, из которых построены вещества I–V.
3. Как обычно создается в лабораторных условиях температура, при которой происходит превращение II в III?

