



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
				N ₂					
Водородные соединения и их производные					Кислородсодержащие соединения (оксиды, кислоты и их соли)				

1. Водородные соединения азота

Формула	Название	Физические свойства (при н. у.)
	аммиак	Б/ц газ с резким запахом нашатырного спирта, $t_{\text{кип.}} = -33^\circ\text{C}$, 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:





Кисотно-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 NH_3 — N_2H_4 ($\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$) — NH_2OH (NH_3OHCl) восстановительная способность



В присутствии сильных восстановителей (например, Sn^{2+} или Ti^{3+}) гидразин и гидроксилламин восстанавливаются в кислой среде до солей аммония.



2. Важнейшие оксиды азота и фосфора

Элементы 15 (VA) группы

+3

N_2O_3 — оксид азота (III)

Азотистый ангидрид

Темно-синяя жидкость,
 $t_{\text{разл.}} = -4\text{ }^{\circ}\text{C}$

+4

NO_2 — оксид азота (IV)

«Лисий хвост»

Бурый газ с неприятным запахом, $t_{\text{кип.}} = 21,1\text{ }^{\circ}\text{C}$

+5

N_2O_5 — оксид азота (V)

Азотный ангидрид

Бесцветные летучие кристаллы, $t_{\text{пл.}} = 32,3\text{ }^{\circ}\text{C}$, разлагается выше $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$

+3

+3

P_2O_3 (P_4O_6) — оксид фосфора (III)

Фосфористый ангидрид

Белые кристаллы с неприятным запахом, $t_{\text{пл.}} = 23,8\text{ }^{\circ}\text{C}$

+5

+3

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 N_2O	Оксид азота (I), закись азота, «веселящий газ»		Азотноватистая к-та, гипоазотистая к-та	Гипонитрит
			—	Оксогипонитрит (соль Анжели)
+2 NO	Оксид азота (II)		Нитрокисловая к-та	Нитроксилат
+3 N_2O_3	Оксид азота (III)		Азотистая кислота	Нитрит
+4 NO_2	Оксид азота (IV), бурый газ, «лисий хвост»	—	—	—
+5 N_2O_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 (левее 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.

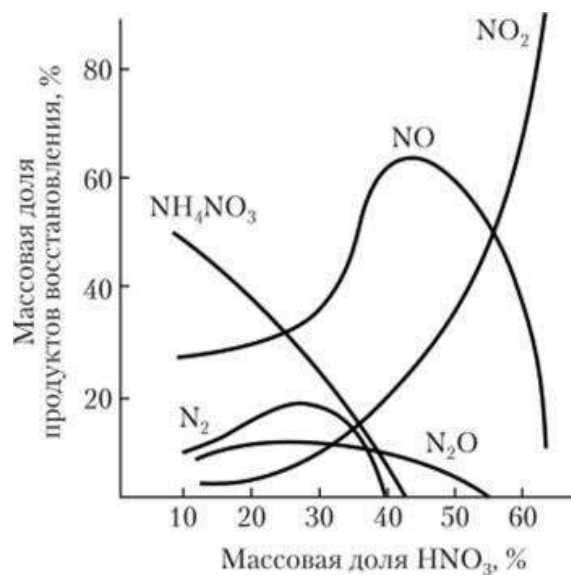


Рис. Продукты восстановления азотной кислоты в зависимости от ее концентрации.





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 водке²⁵.

Электрохимический ряд напряжений металлов

Li	Rb	K	Ba	Sr	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Cr	Zn	Fe	Cd	Co	Ni	Sn	Pb
Активные металлы									Металлы средней активности								

Sb	Bi	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
Неактивные металлы						

(H)

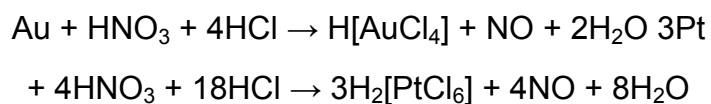
—————→
Восстановительные свойства металлов убывают

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 NO₂ и NO соответственно. При взаимодействии с азотной кислотой неметаллы окисляются до высших степеней окисления.



²⁵ **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

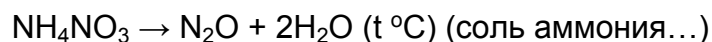
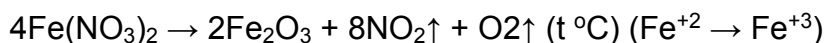
Катион	Активные металлы (левее Mg)	Металлы средней активности ($Mg — Cu$)	Неактивные металлы (правее Cu)
Продукты разложения нитратов	Нитрит металла $+ O_2 \uparrow$	Оксид металла $+ NO_2 \uparrow + O_2 \uparrow$	Металл $+ NO_2 \uparrow + O_2 \uparrow$

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:

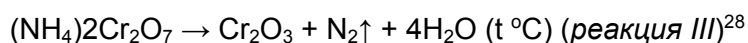
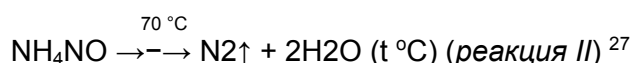
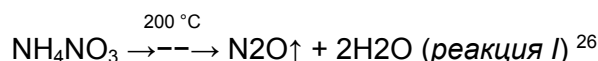
Нитраты неактивных металлов (правее Cu) при разложении дают сам металл (поскольку оксид неустойчив), оксид азота (IV) и кислород:

Существует три исключения из этого правила:

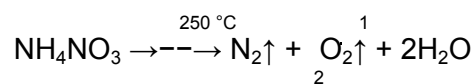


4. Разложение солей аммония

Про термическое разложение солей аммония следует сказать отдельно, поскольку в их состав входит катион аммония 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 аммиака и не является окислительно-восстановительной, *реакция IV*).

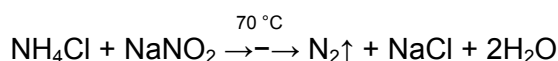


²⁶ При более интенсивном нагревании разложение нитрата аммония происходит со взрывом:



Взрыв в порту Бейрута в августе 2020 года был обусловлен хранением ненадлежащим образом большого количества удобрения — нитрата аммония NH_4NO_3 .

²⁷ 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:



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



Разминка

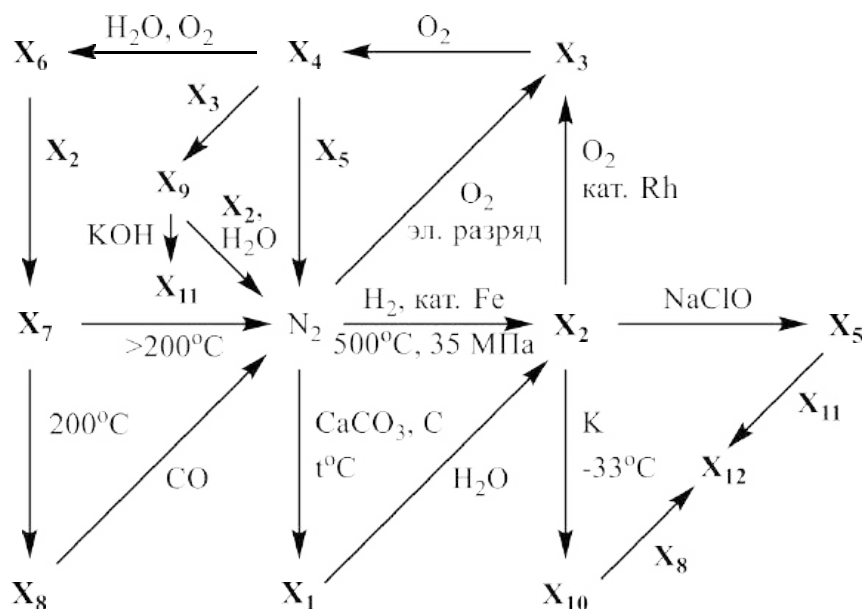
1. В царской водке протекает реакция образования вещества **X**, которое содержит 21,37% азота по массе. Именно оно отвечает за окислительную способность смеси. Запишите уравнение образования и опишите структуру **X**.

[illegible]

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

[illegible]

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



6. При растворении металла **М** в смеси концентрированной соляной и азидоводородной кислот образуется красно-коричневый раствор кислоты **К**, содержащей 51,90% хлора по массе. Определите металл **М** и кислоту **К**. Запишите уравнение описанной реакции, если известно, что в ее результате кроме кислоты **К** 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 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 **А** (**р-ция 1**), которые конденсируются в виде желтоватых кристаллов. **А** способно самовоспламеняться на воздухе, сгорая до крайне гигроскопичного **Б** (**р-ция 2**). При нагревании **А** без доступа воздуха образуется красное вещество **В** (**р-ция 3**). Кипячение **А** 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 **А** может быть получено 45,2 мл (н. у.) **Г**.

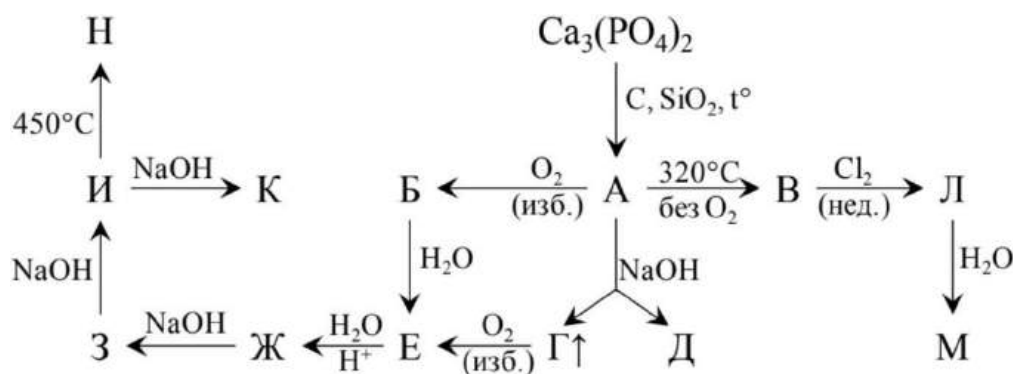
Газ **Г** легко воспламеняется при поджигании на воздухе образуя кислоту **Е** (**р-ция 5**), при растворении которой в воде образуется известная каждому школьнику кислота **Ж** (**р-ция 6**). Кислота **Е** образуется также если оставить **Б** на влажном воздухе (**р-ция 7**).

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 **D** и **H**. 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**).

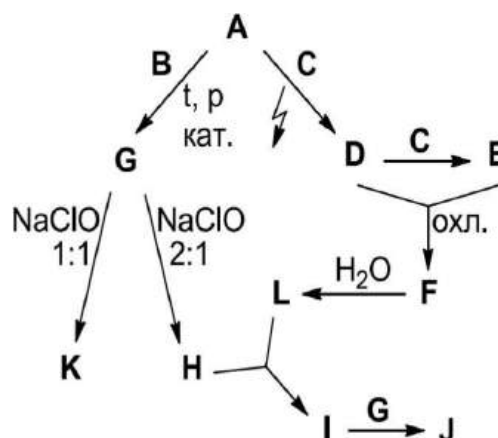
D может образоваться при взаимодействии простых веществ при действии электрического разряда (**р-ция 1**). **E** образуется при смешении **D** и **C** при комнатной температуре (**р-ция 2**). При охлаждении смеси газов **D** и **C** образуется жидкость **F** синего цвета (**р-ция 3**). При растворении **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 эквимольного количества NaClO на раствор **G** (**р-ция 6**). В свободном виде **K** неустойчиво и при температурах выше $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ разлагается. **H** — бесцветная жидкость, которая входит в состав ракетного топлива. Водный раствор **H** образуется при взаимодействии 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:

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



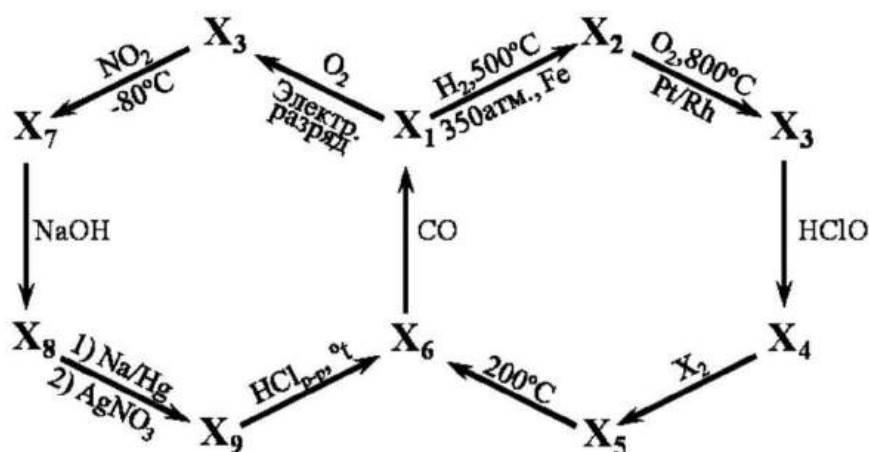


2. Напишите уравнения всех описанных превращений, изображенных на схеме (р-ции 1–9).
3. Оцените значения валентных углов ($\sim 60^\circ$, 90° , 109.5° , 120° , 180°) в катионе и анионе **J**. **Ответ обоснуйте.**
4. Сравните длины связей ($>$, $<$, $=$) в соединениях **D** и **E**. **Ответ обоснуйте.**
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 **X1–X9**, содержащих в своем составе один и тот же элемент.



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

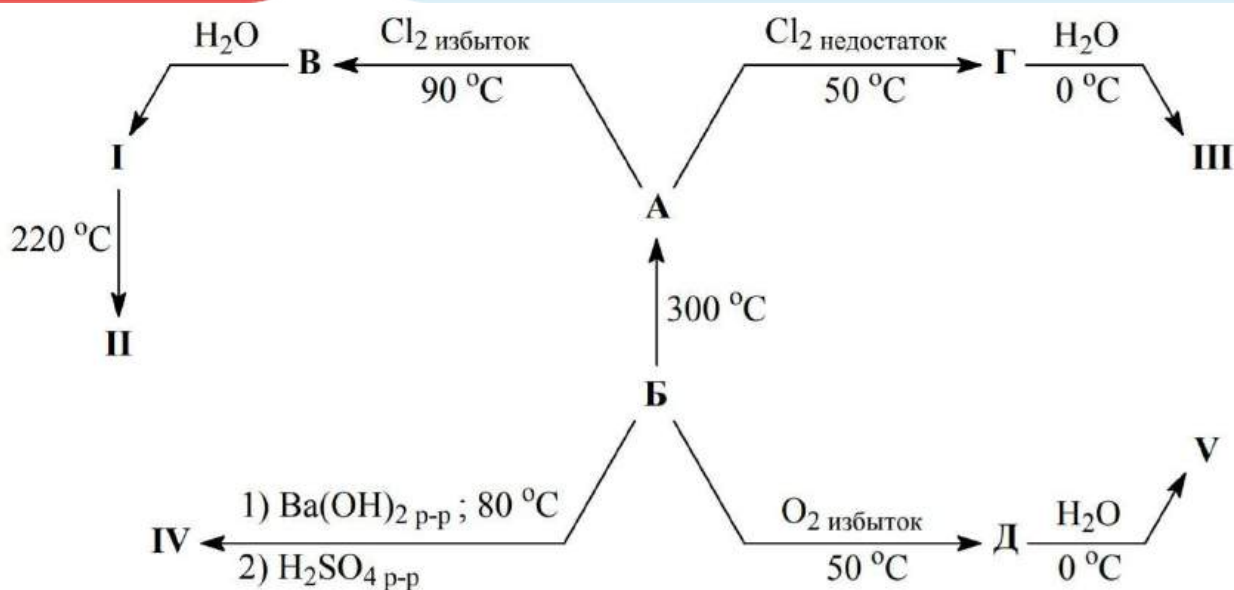
Вещество	Окраска вещества при н. у.	Среда при растворении в воде	Т пл., °С	Т кип., °С
X₁	Не окрашено	Нейтральная	–210	–196
X₂	Не окрашено	Щелочная	–78	–33
X₃	Не окрашено	Нейтральная	–164	–152
X₇	Синяя	Кислая	–102	4,5

1. Установите формулы и названия веществ **X₁ — X₉**. Оценивается любое ОДНО из правильных названий каждого из веществ. Напишите уравнения представленных на схеме реакций.

Задание 3

Элемент **X** — один из рекорсменов 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 цемента, 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:

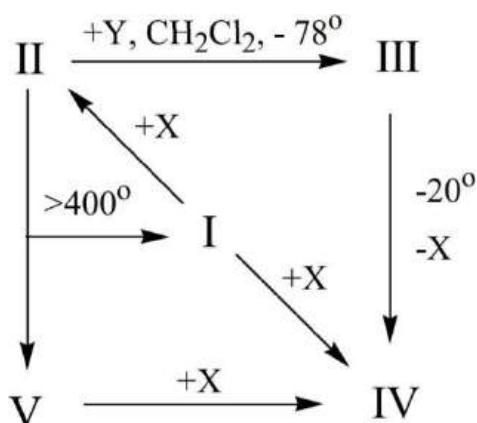
- Соединения **A–D** тоже содержат элемент **X**
- Соединение **A** красного цвета, а **B** имеет желтоватый цвет
- Соединения **B** и **G** состоят из двух элементов (бинарные)
- Массовое содержание **X** в соединении **B** в 1,516 раз меньше, чем в **G**
- В молекуле кислоты **II** два атома **X**
- В молекуле кислоты **V** четыре атома **X**, входящих в состав восьмичленного цикла

1. Назовите элемент **X** (ответ подтвердите расчетом). Приведите формулы соединений **B–D** и кислот **I–V**. Назовите кислоты **I–V**.
2. Напишите уравнения реакций, представленных на схеме (уравнение реакции **B** → **A** можно не приводить).
3. 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	$\omega\text{Z}, \%$	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?

