

Фосфор

**Важное биологическое значение
соединений фосфора**

100 кг зерна содержит около **1** кг фосфора

Почва обедняется по содержанию фосфора

На **100** кг почвы надо вносить

0.1 - 0.2 кг H_3PO_4

Фосфор содержится в белках и нуклеиновых
кислотах,

в мозговой ткани, в скелете человека и животных, в
мускулах

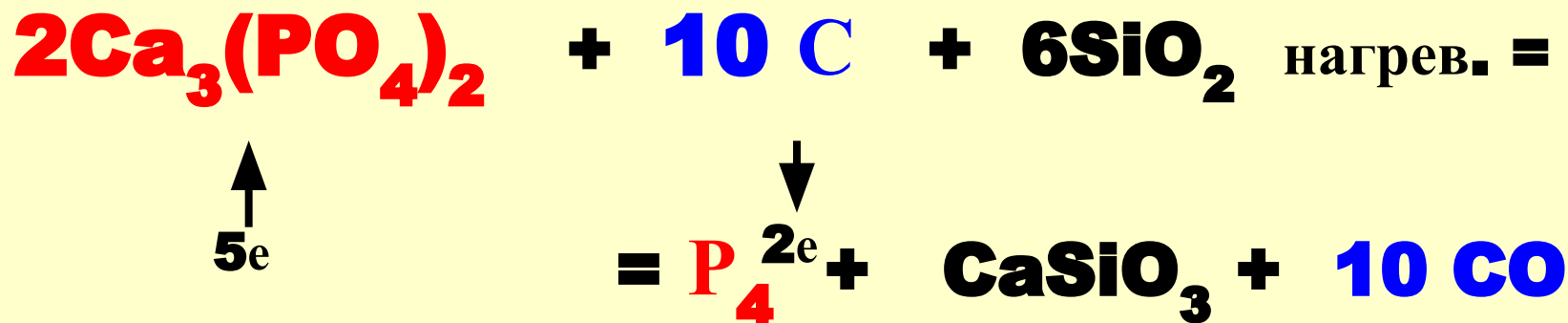
Важное биологическое значение соединений фосфора

Природные минералы :

Фосфориты – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

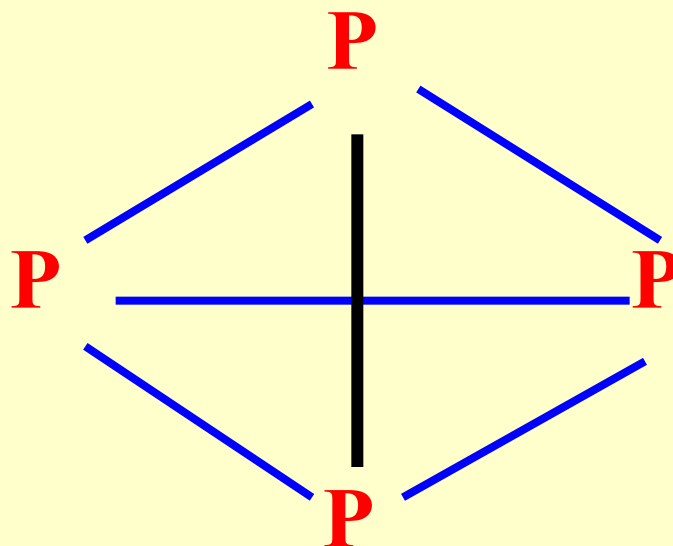
Апатиты – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{CaX}_2$ (X = F, Cl)

Фосфор открыт Гамбургским купцом Брандтом :



Аллотропные формы фосфора

Фосфор белый – 4-х атомная молекула P_4 с углами связи = 60° . Структура напряженная, что обуславливает высокую реакционную способность этой формы



Аллотропные формы фосфора

P_4 хорошо растворим в CS_2 , C_6H_6

и др. неполярных растворителях

Белый фосфор хранят под водой, но даже под водой его можно заставить гореть !



↑
6e

↓
20e

Белый фосфор очень ядовит ! ! !

Аллотропные формы фосфора

Красный фосфор является более
полимеризованной аллотропной
модификацией и менее активен

Степени окисления фосфора

-3

+1

+3

+5

фосфорноватистая

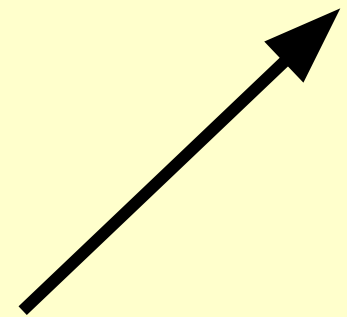
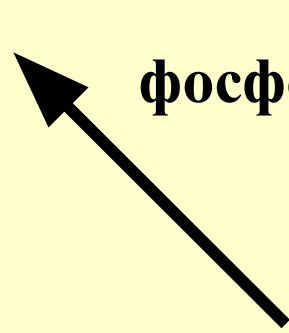
ортофосфорная



фосфин

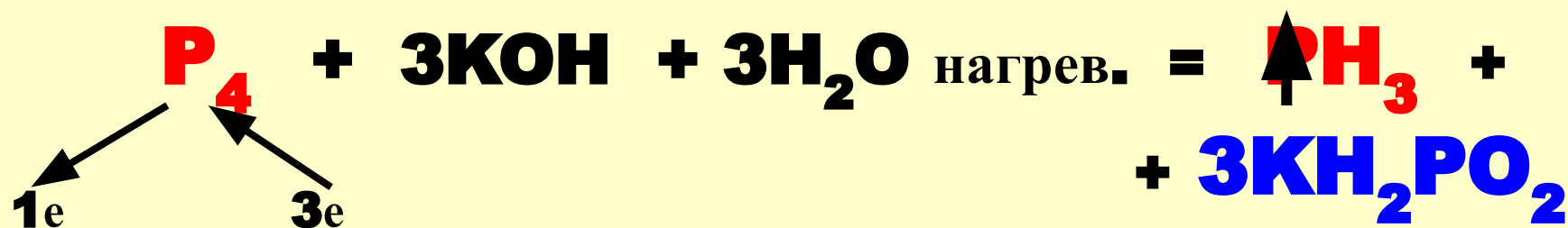
фосфористая

КИСЛОТЫ



Соединения фосфора с водородом

Фосфин – PH_3



В этой реакции P_4 диспропорционирует
на P^{3-} и P^{1+}

NH_3 – хорошо растворим в воде

(**700** л в **1**л H_2O , **20**⁰С)

Отличие : PH_3 – малорастворим,

т.к. не образует водородных связей с H_2O

Изменение **основных** свойств соединений **ЭН₃**

NH₃ – более сильное основание (**K_b = 10⁻⁵**),
чем **PH₃** (**K_b = 10⁻²⁶**)

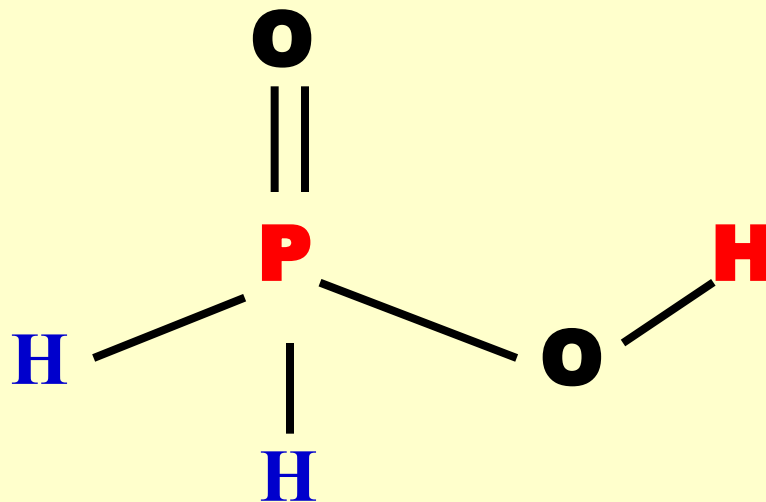
Основные свойства убывают в ряду :



**Восстановительные свойства в этом ряду
увеличиваются !!!**



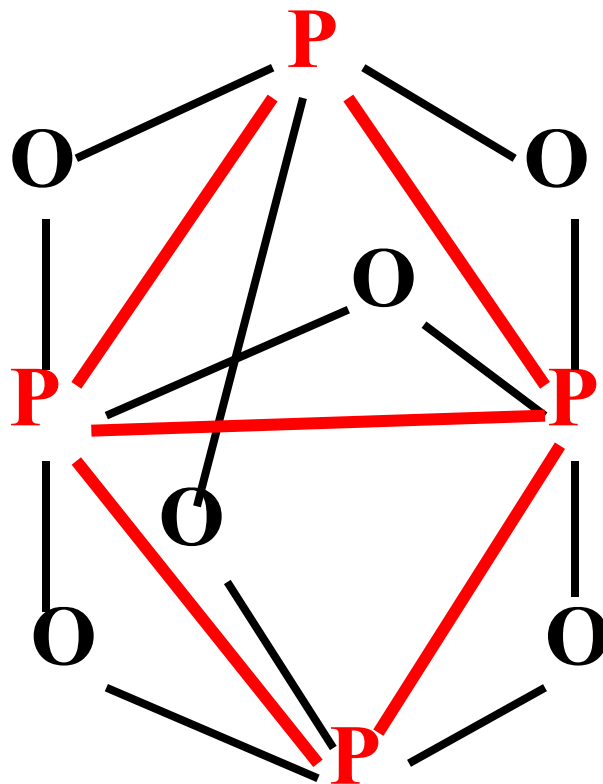
Фосфорноватистая кислота H_3PO_2



H_3PO_2 - к - та одноосновная ($K_a = 10^{-1}$)

Соли – гипофосфиты NaH_2PO_2 используются
в качестве **сильных, но медленно действующих**
восстановителей

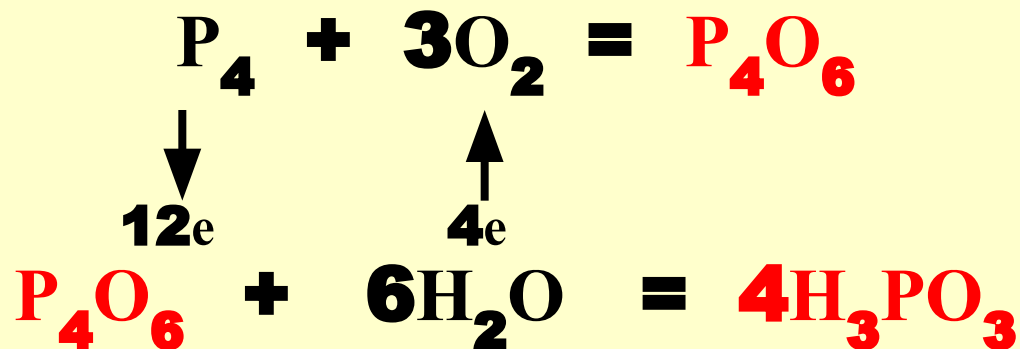
Ангидрид фосфористой кислоты



Следует обратить внимание на то,
что все связи в P_4O_6 являются
одинарными !!!

Фосфористая кислота H_3PO_3

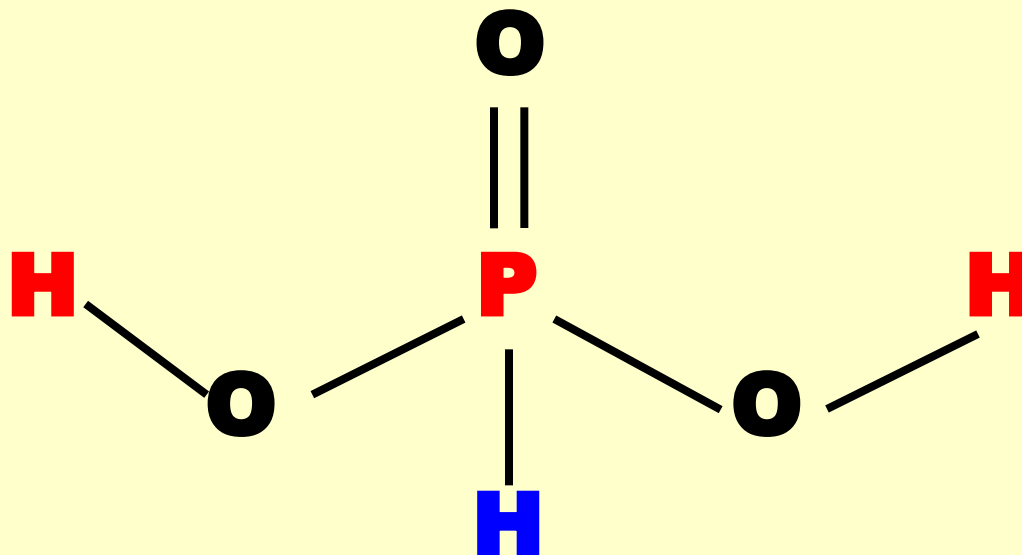
Ангидрид фосфористой кислоты P_4O_6
получают путем окисления фосфора
при недостатке кислорода :



H_3PO_3 кислота **2** - х основная :
 $K_1 = 10^{-2}$ $K_2 = 10^{-7}$

Фосфористая кислота H_3PO_3

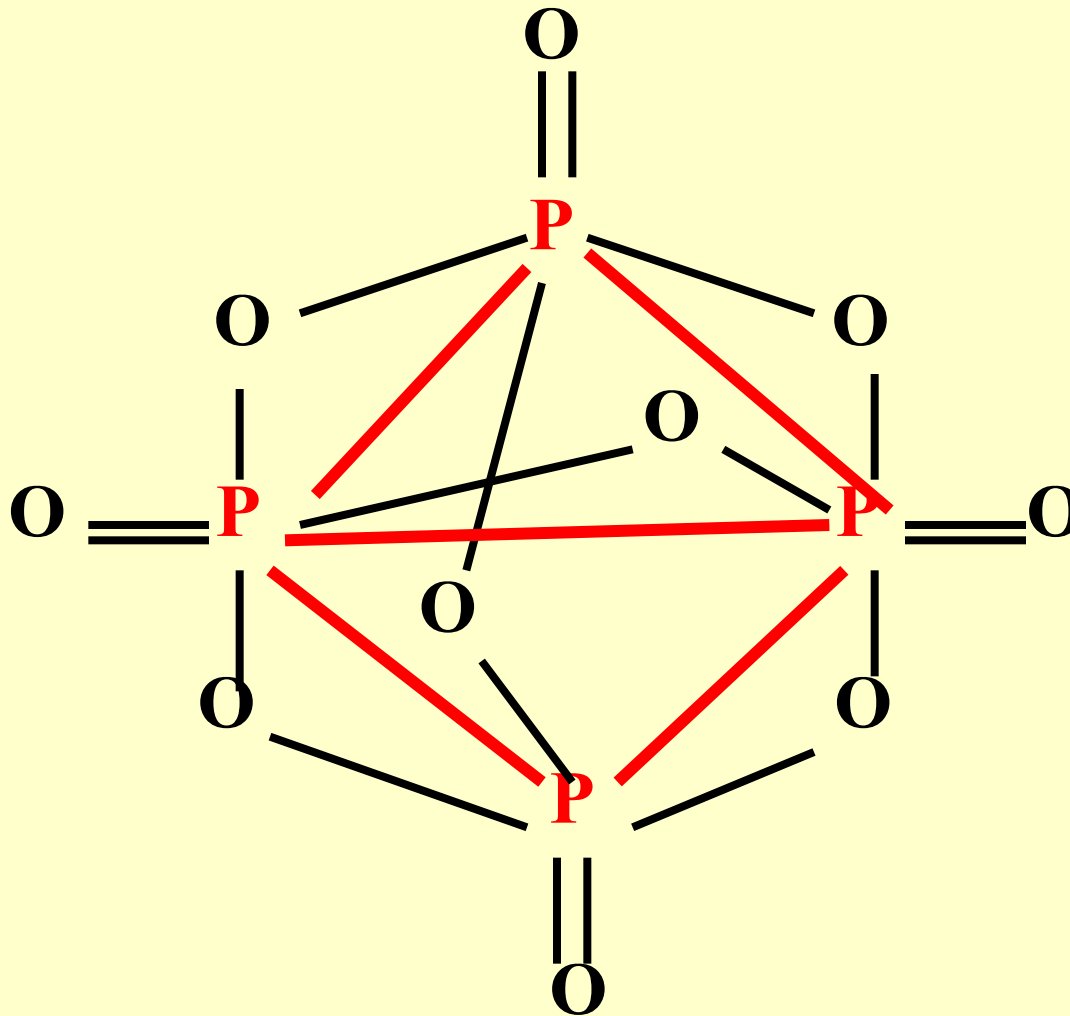
H_3PO_3 кислота **2-х основная** : $K_1 = 10^{-2}$, $K_2 = 10^{-7}$



H_3PO_3 и её соли Na_2HPO_3
являются **восстановителями**

Ангидрид фосфорной кислоты P_4O_{10}

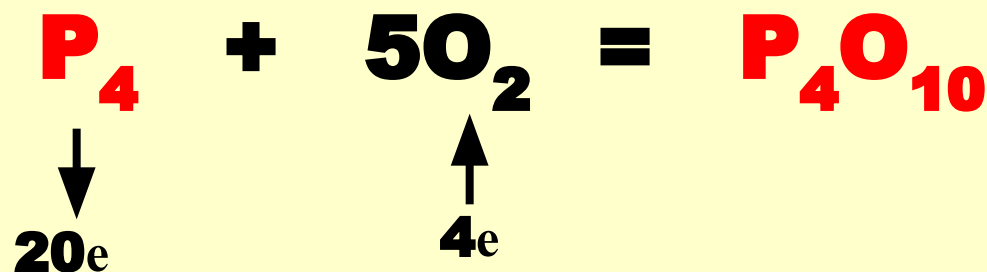
Строение:



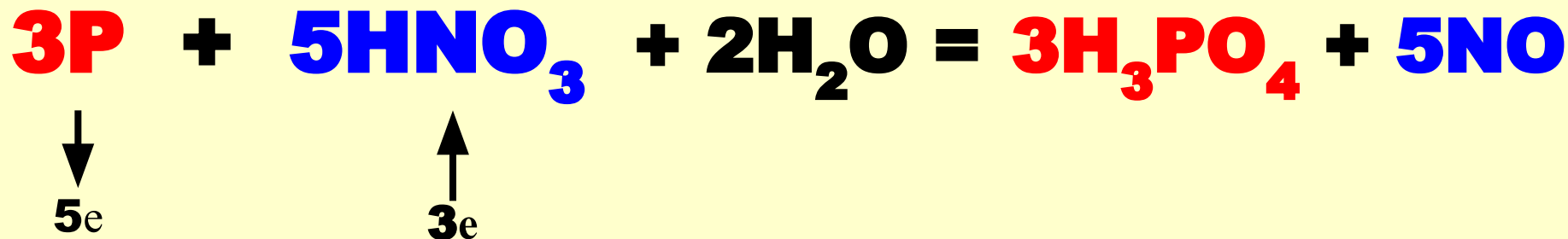
-
-
-
-
-
-

Получение высшего оксида P_4O_{10}

Путем сжигания фосфора
в избытке кислорода :

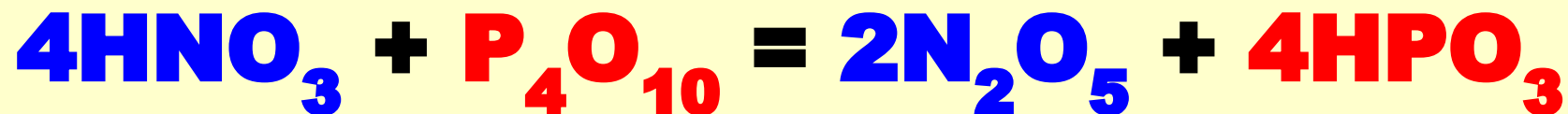


Окисление фосфора азотной кислотой :



Свойства высшего оксида P_4O_{10}

P_4O_{10} обладает **сильнейшим**
водоотнимающим свойством :



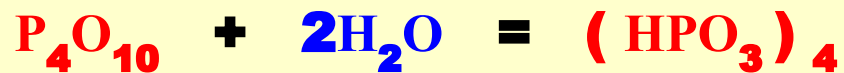
Процессы взаимодействия

P_4O_{10} с водой

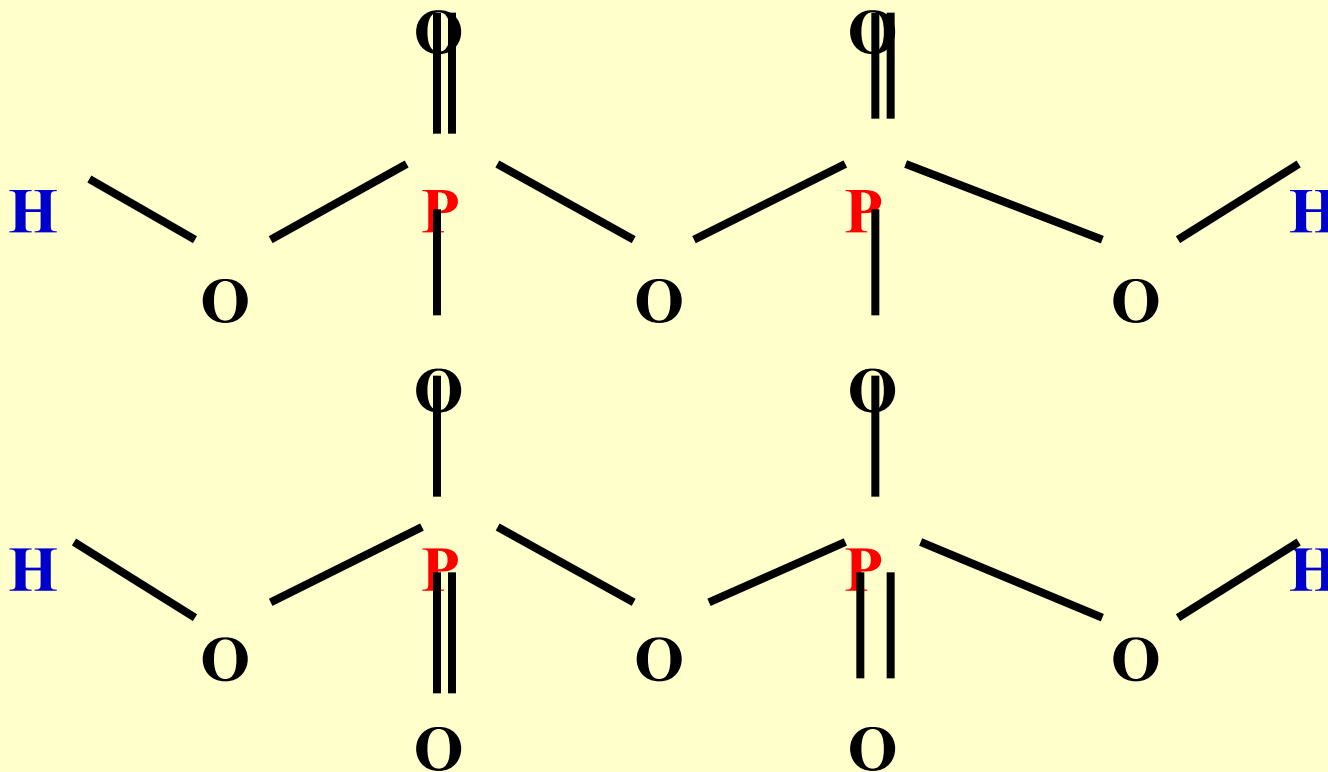
очень сложные !!!

Рассмотрим их более подробно.

При медленном добавлении P_4O_{10}
к ледяной воде образуется полимерная
тетраметафосфорная кислота $(HPO_3)_4$:



$(HPO_3)_4$ – циклический тетрамер

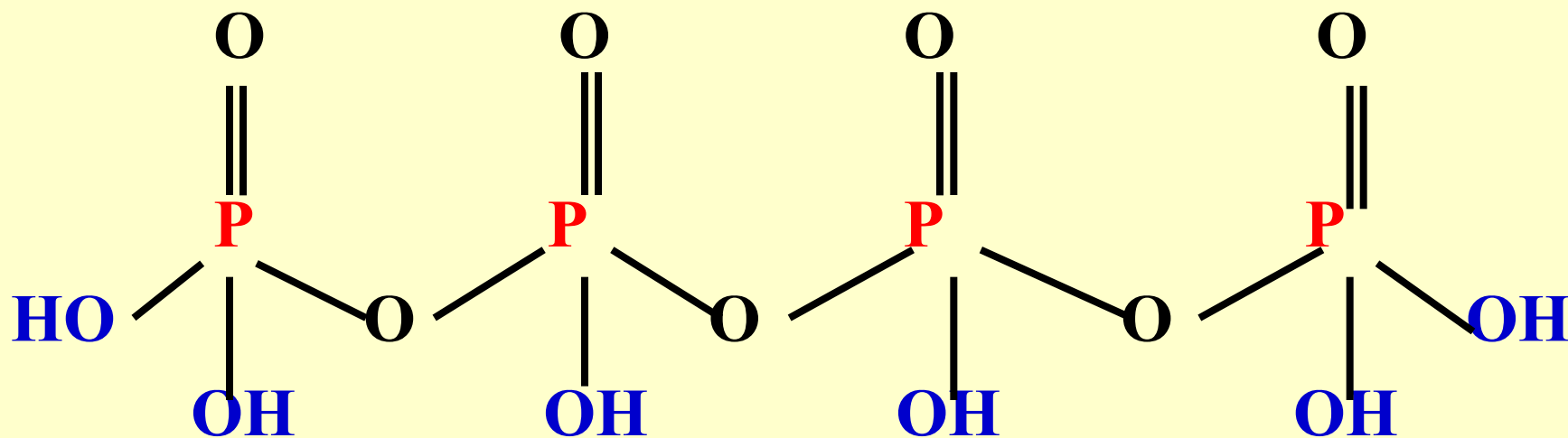


Процессы гидратации тетрамера $(\text{HPO}_3)_4$



$\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ – тетраполифосфорная кислота –

– линейный полимер



Процессы гидратации тетрамера $(\text{HPO}_3)_4$

Дальнейший процесс гидратации протекает

с отщеплением молекул HPO_3 :



Процессы гидратации тетрамера $(\text{HPO}_3)_4$

Конечным продуктом гидратации

оксида фосфора (V) является

ортофосфорная кислота H_3PO_4

Процессы гидратации P_4O_{10}

Очень важно отметить тот факт,

что процессы гидратации P_4O_{10}

протекают очень медленно !!!

Свойства **фосфорных** кислот

$(\text{HPO}_3)_4$ – тетрамер довольно сильная кислота
($K_a = 10^{-2}$)

H_3PO_4 – ортофосфорная кислота ▣

$$K_1 = 10^{-2}$$

$$K_2 = 10^{-8}$$

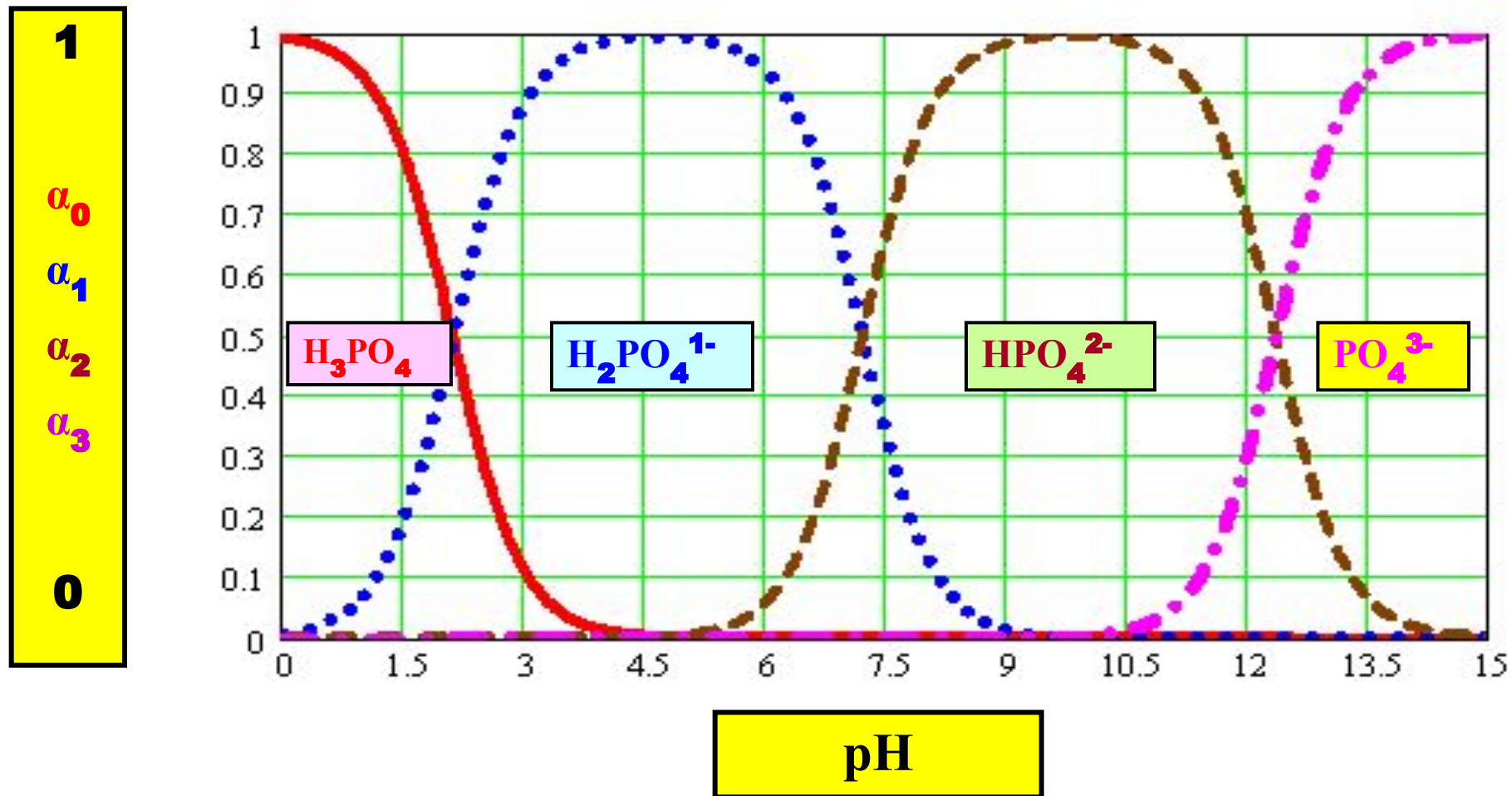
$$K_3 = 10^{-12}$$

Ортофосфорная кислота H_3PO_4

$\text{p}K_1 = 2.12$

$\text{p}K_2 = 7.21$

$\text{p}K_3 = 12.36$



Свойства **фосфорных** кислот

$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ - **дифосфорная** кислота

более сильная, чем H_3PO_4 :

$$K_1 = 10^{-1}$$

$$K_2 = 10^{-2}$$

$$K_3 = 10^{-6}$$

$$K_4 = 10^{-9}$$

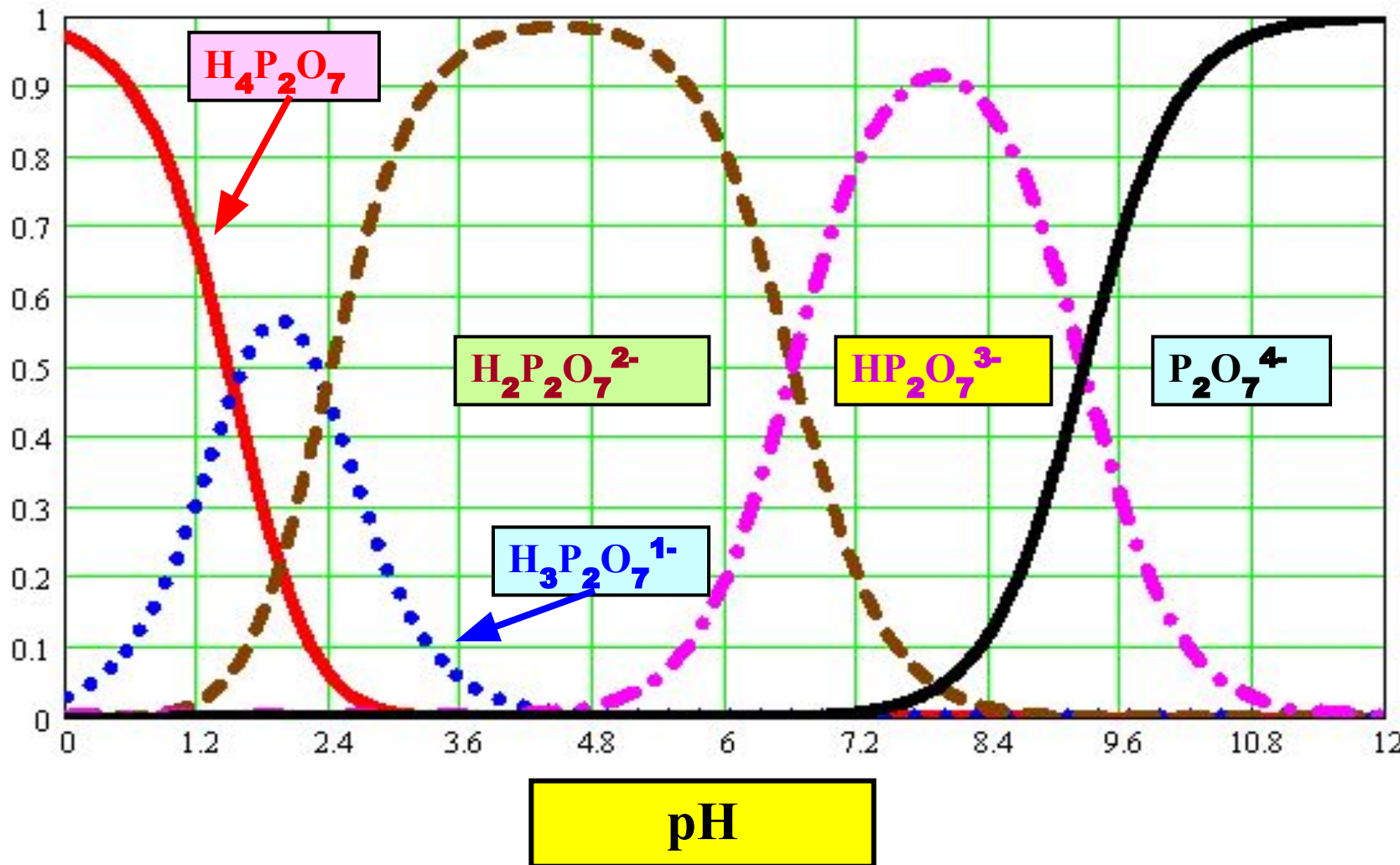
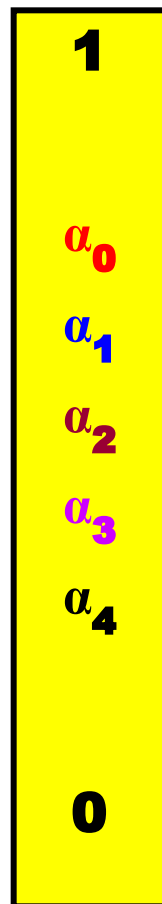
Дифосфорная кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$

$\text{p}K_1 = 1.52$

$\text{p}K_2 = 2.36$

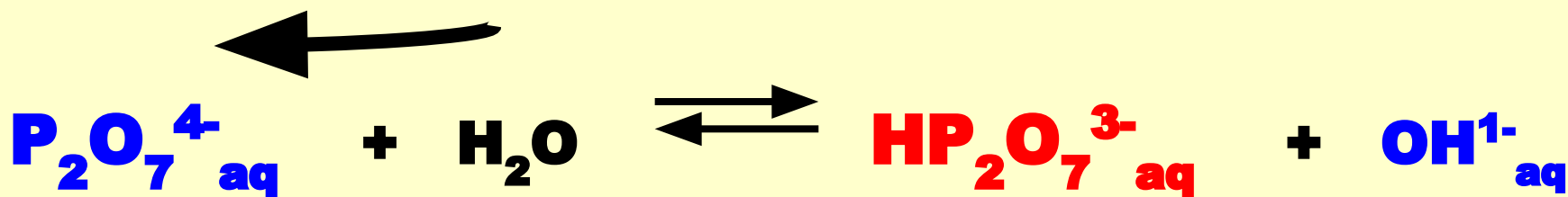
$\text{p}K_3 = 6.60$

$\text{p}K_4 = 9.25$



Свойства солей **фосфорных** кислот

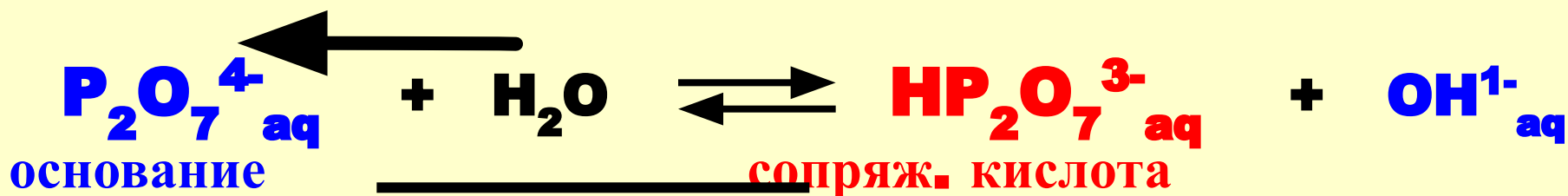
Найти pH **0.1 М** р – ра **$K_4P_2O_7$**



основание

сопряж. кислота

Свойства солей **фосфорных** кислот ($K_4P_2O_7$)



$$K_b = K_w / K_4 = 10^{-14} / 10^{-9} = 10^{-5}$$

$$[\text{OH}^{1-}] = (10^{-5} \cdot 10^{-1})^{0.5} = 10^{-3} \text{ м/л}$$

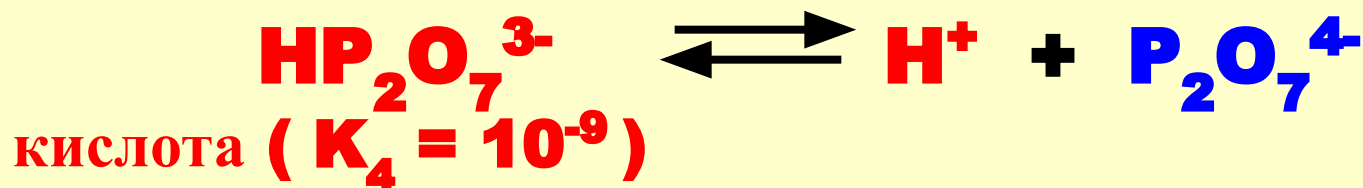
$$\text{pOH} = 3$$

$$\text{pH} = 11$$

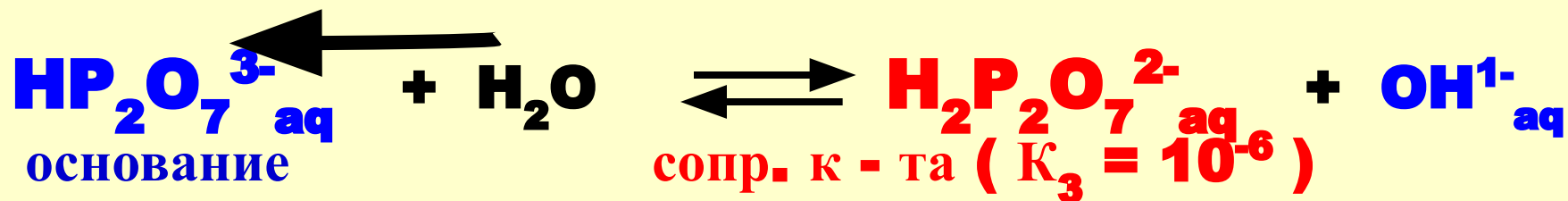
Степень превращения $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} = 1\%$

Свойства солей **фосфорных** кислот ($K_3HP_2O_7$)

Найти pH **0.1** M р - ра $K_3HP_2O_7$



Свойства солей **фосфорных** кислот ($\text{K}_3\text{HP}_2\text{O}_7$)



$$K_b = 10^{-14} / 10^{-6} = 10^{-8} \quad K_b (10^{-8}) > K_{a4} (10^{-9})$$

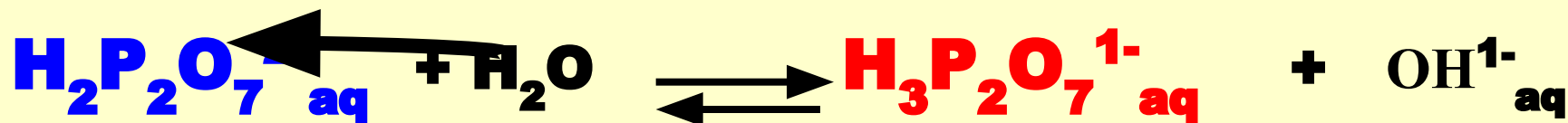
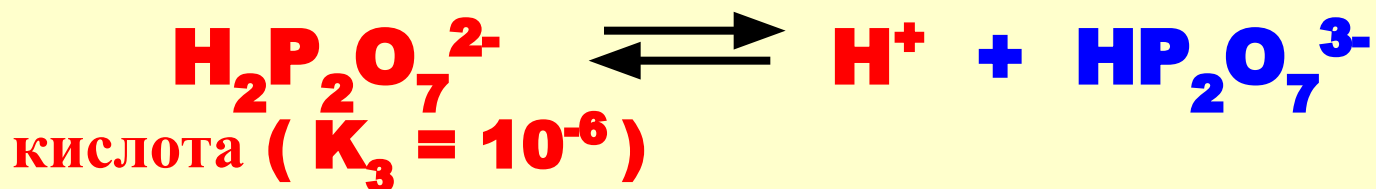
Следовательно, у иона $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$
преобладают **основные** свойства

$$[\text{H}^+] = (K_3 K_4)^{0.5} = (10^{-6} 10^{-9})^{0.5} = 10^{-7.5} \text{ м/л}$$

$$\text{pH} = 7.5$$

Свойства солей **фосфорных** кислот ($K_2H_2P_2O_7$)

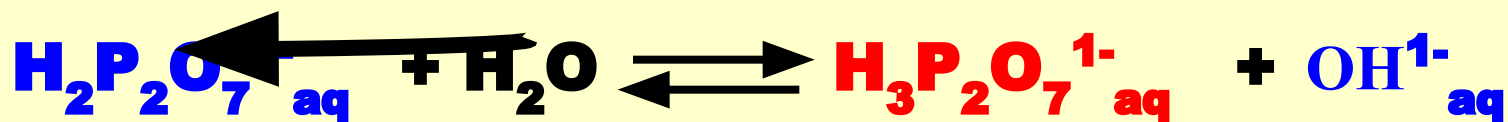
Найти рН **0.1 М** р - ра $K_2H_2P_2O_7$



основание

сопр. к - та ($K_2 = 10^{-2}$)

Свойства солей **фосфорных** кислот ($\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$)



основание

сопр. к - та ($K_2 = 10^{-2}$)

$$K_b = 10^{-14} / 10^{-2} = 10^{-12} \quad K_b (10^{-12}) < K_{a2} (10^{-2})$$

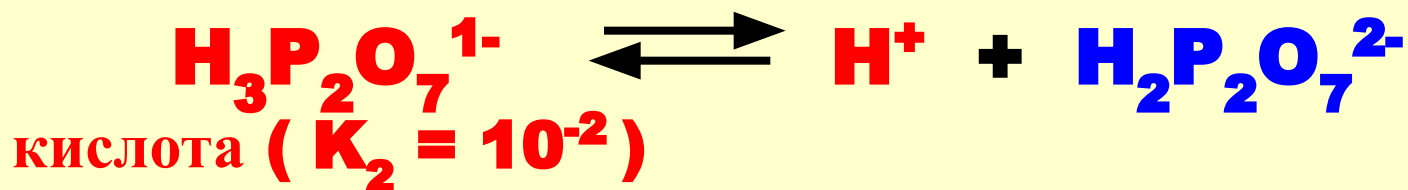
Следовательно, у иона $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$
преобладают **кислотные** свойства

$$[\text{H}^+] = (K_2 K_3)^{0.5} = (10^{-2} 10^{-6})^{0.5} = 10^{-4} \text{ м/л}$$

$$\text{pH} = 4$$

Свойства солей **фосфорных** кислот ($\text{KH}_3\text{P}_2\text{O}_7$)

Найти pH **0.1** М р-ра $\text{KH}_3\text{P}_2\text{O}_7$



Свойства солей **фосфорных** кислот (**$\text{KH}_3\text{P}_2\text{O}_7$**)



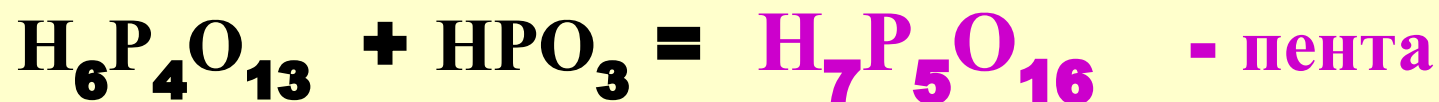
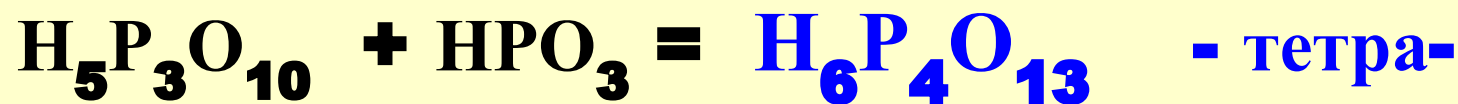
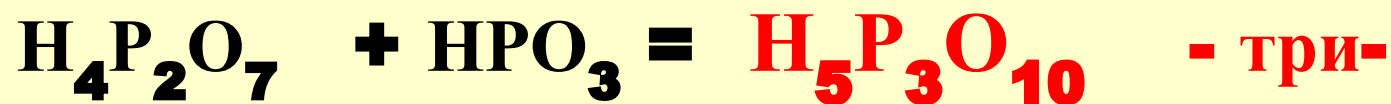
$$K_b = 10^{-14} / 10^{-1} = 10^{-12} \quad K_b (10^{-12}) < K_{a2} (10^{-2})$$

Следовательно, у иона $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^{1-}$
преобладают кислотные свойства

$$[\text{H}^+] = (K_1 K_2)^{0.5} = (10^{-1} 10^{-2})^{0.5} = 10^{-1.5} \text{ м/л}$$

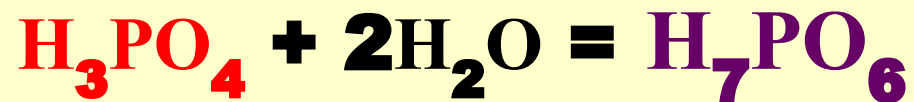
$$\text{pH} = 1.5$$

Изополикислоты



- фосфорные кислоты

Изополикислоты



такой кислоты не существует,

назовем её гипотетической

Есть производные этой кислоты.

Гетерополикислоты

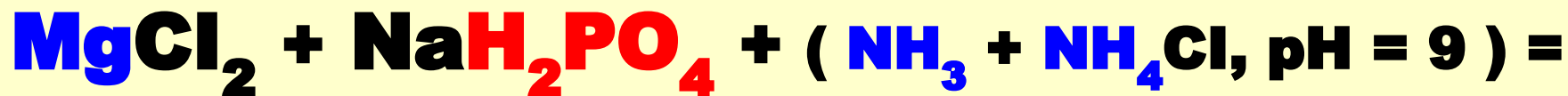


желтый осадок

Осадок – соль фосфорномолибденовой
гетерокислоты

Определение фосфат - ионов

Другая **аналитическая** реакция :



Характерные кристаллы

рассматривают в микроскоп ! ! !

Фосфорсодержащие удобрения

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (апатиты, фосфориты - природное сырье)

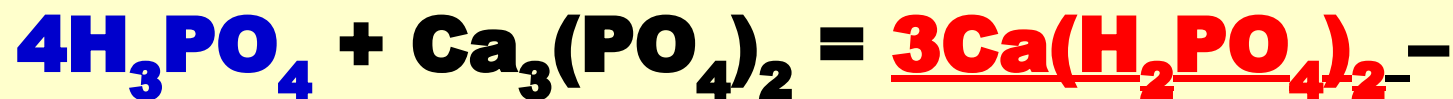
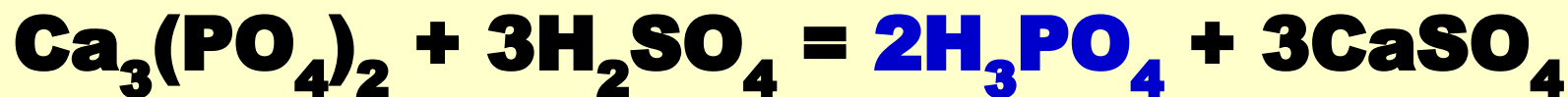
мало растворимы и плохо усваиваются растениями



простой суперфосфат

содержит **14 - 20%** P_4O_{10}

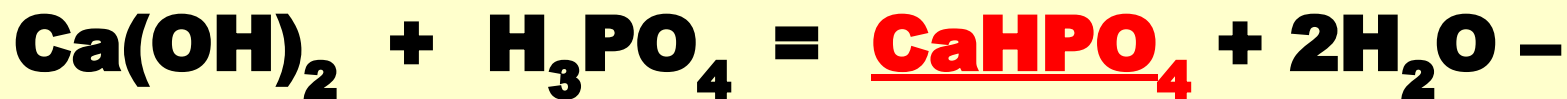
Фосфорсодержащие удобрения



двойной суперфосфат

содержит **40 - 50%** P_4O_{10}

Фосфорсодержащие удобрения



преципитат (30 - 35% P_4O_{10})



$(\text{NH}_4)\text{KH}_2\text{PO}_4$ - аммофоска содержит

три биологически активных

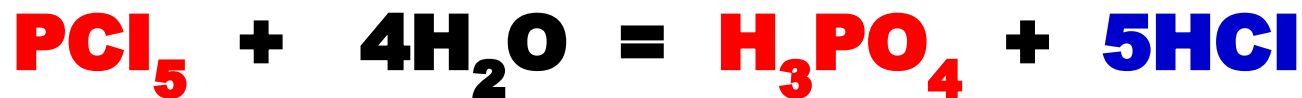
элемента (**K** , **N** , **P**)

Соединения **фосфора** с **галогенами**



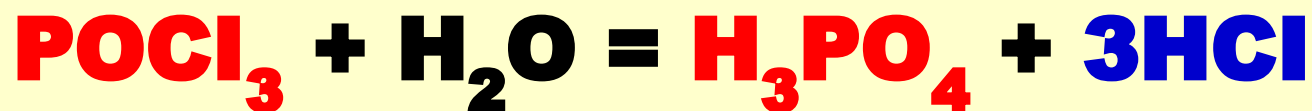
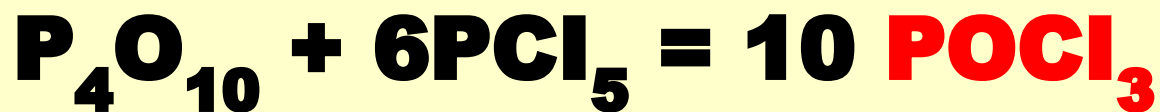
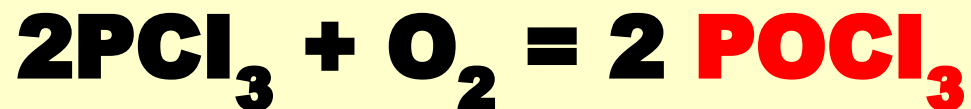
Эти соединения – типичные
галогенангидриды,

практически полностью **гидролизуются** :



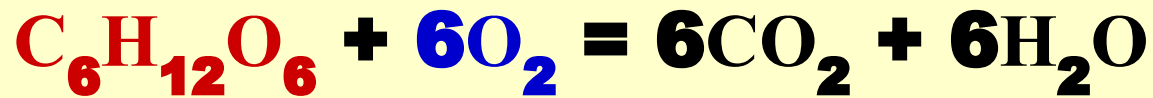
Соединения **фосфора** с **галогенами**

Оксигалогениды фосфора :



Соединения фосфора – аккумуляторы энергии в живых организмах

Источник энергии - окисление глюкозы :



$$\Delta H = - 2800 \text{ кДж/м } ! ! !$$

Выделившаяся энергия идет на превращение

аденозиндифосфата (АДФ)

в аденозинтрифосфат (АТФ)

Соединения фосфора – аккумуляторы энергии в живых организмах

АТФ используется как источник энергии по мере необходимости :



+ 33 кДж/м