

# Неметаллы VA группы

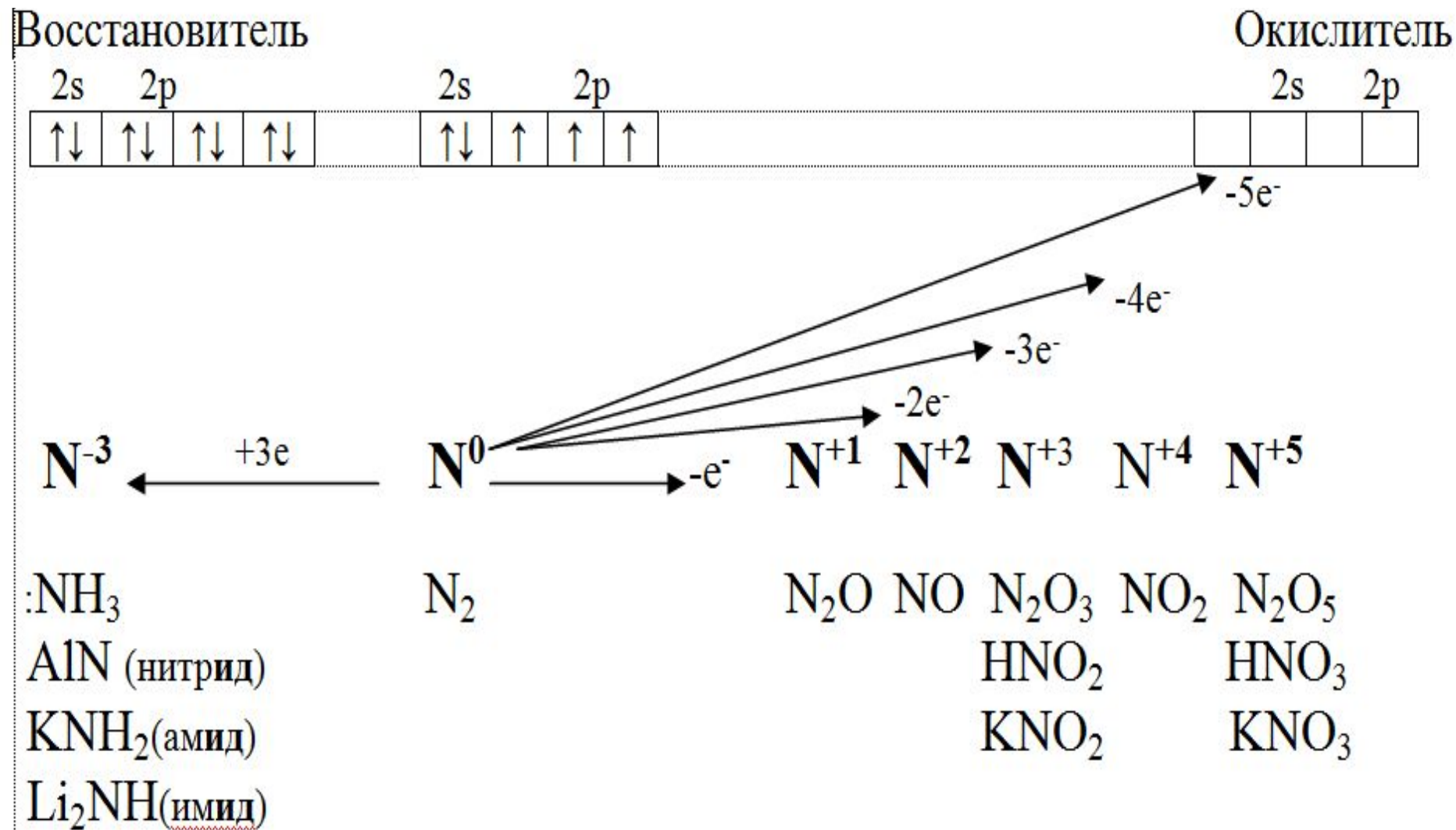
## Азот и фосфор

Автор: к.х.н., доцент  
Мартынова Т.В.

# Свойства элементов VA группы

Свойства	N	P	As	Sb	Bi
Валентные $e^-$	$2s^2p^3$	$3s^2p^3$	$4s^2p^3$	$5s^2p^3$	$6s^2p^3$
Содержание в земной коре	$1 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
$R_{\text{атома}}$ , нм	0,070	0,110	0,121	0,141	0,146
Энергия ионизации, эВ	91,5	61,4	58,0	52,3	52,0
Характерные СО	-3,-2,-1, +1,+2, +3,+4,+5	-3, +3, +5	-3, +3, +5	-3, +3, +5	+3, +5
ОЭО	3,0	2,1	2,0	1,9	1,0

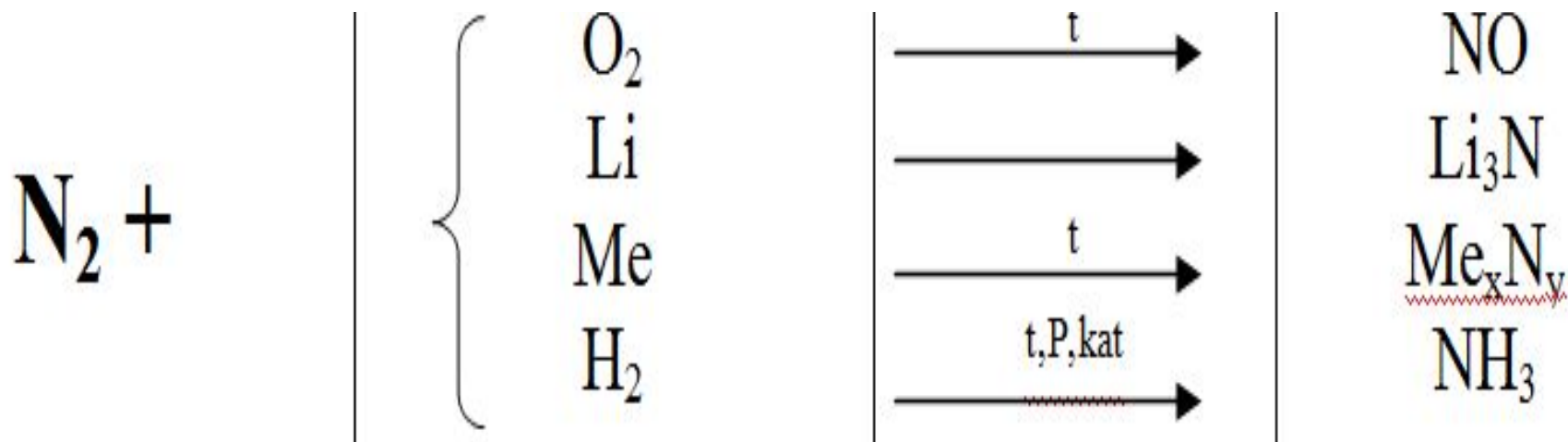
# Степени окисления азота



# Азот

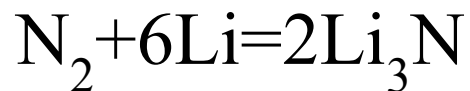
- *Нахождение в природе:* 78% V воздуха –  $N_2$ , селитры- чилийская ( $NaNO_3$ ), индийская ( $KNO_3$ ), норвежская [ $Ca(NO_3)_2$ ], в живых организмах в составе белков и нуклеиновых кислот.
- *Получение.* В промышленности - ректификация жидкого воздуха,  
в лаборатории – разложением нитрита аммония:  
$$NH_4NO_2 \xrightarrow{t} N_2 + 2H_2O.$$
- *Физические свойства:* газ без цвета и запаха, мало растворим в воде, немного легче воздуха.

# Химические свойства азота



*Малоактивен* из-за большой прочности молекулы.

При комнатной  $t$  реагирует только с литием:

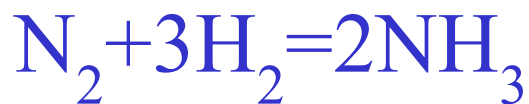


При высоких  $t$  с активными  $Me$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ .

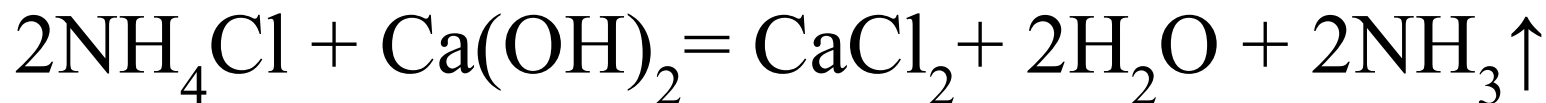
# Аммиак

- $\text{NH}_3$  - бесцветный газ с характерным запахом «нашатырного спирта», легче воздуха, хорошо растворим в воде ( $1\text{v H}_2\text{O}:700\text{v NH}_3$  при  $20^\circ\text{C}$ ). Сжижается при  $-33^\circ\text{C}$ , ассоциируется за счет водородных связей, хороший неводный р-ль.
- *Получение.*

В промышленности получают при высоких  $p$ ,  $t > 200^\circ\text{C}$ , катализатор - Fe:



В лаборатории:

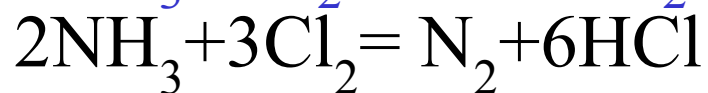
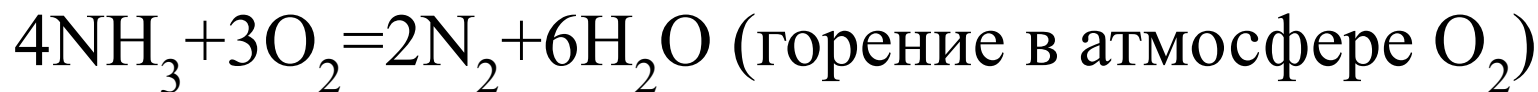


# Химические свойства аммиака

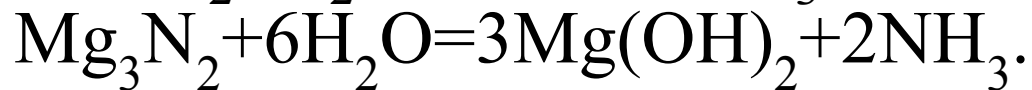
- Водный раствор – *слабое основание* ( $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$ )



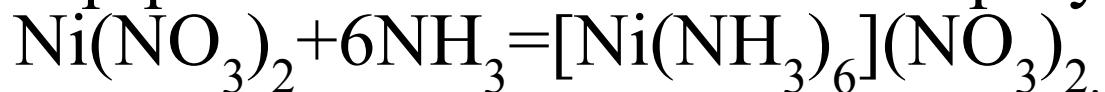
- Взаимодействие с неметаллами:



- Взаимодействие с активными металлами:



- С р-рами солей d-металлов образует комплексы:



# Кислородные соединения азота

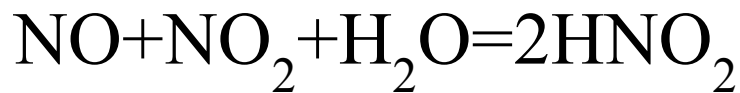
СО	Формула оксида	Характер оксида	Гидроксид	Соль
+1	$N_2O$	Несолеобразующий	-	-
+2	$NO$	Несолеобразующий	-	-
+3	$N_2O_3$	Кислотный	$HNO_2$ - азотистая	$KNO_2$ -нитрит
+4	$NO_2$ ( $N_2O_4$ )	Несолеобразующий	$HNO_2$ $HNO_3$	$KNO_2$ $KNO_3$
+5	$N_2O_5$	Кислотный	$HNO_3$ - азотная	$KNO_3$ -нитрат



# Оксиды азота

- $\text{N}_2\text{O}$  – «веселящий газ» бесцветный газ с приятным запахом и сладковатым вкусом, оказывает опьяняющее действие, используется для наркоза, слабо растворим в воде.
- *Получение:*  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \xrightarrow{t} \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- Разлагается при нагревании:  
$$2\text{N}_2\text{O} \xrightarrow{t} 2\text{N}_2 + \text{O}_2$$
- *Окисляет* при нагревании  $\text{H}_2$ , S, C, Cu:  
$$\text{Cu} + \text{N}_2\text{O} \xrightarrow{t} \text{CuO} + \text{N}_2$$
.

- **NO** – бесцветный газ растворимый в воде, но не реагирующий с ней.
- Получение:  $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_{3(\text{разб})} = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ .
- В промышленности:  $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ .
- *Восстановитель*:  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$
- *Окислитель*:  $2\text{NO} + 2\text{H}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- **N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** - темно-синяя жидкость, разлагающаяся при  $t > 0^\circ\text{C}$ .

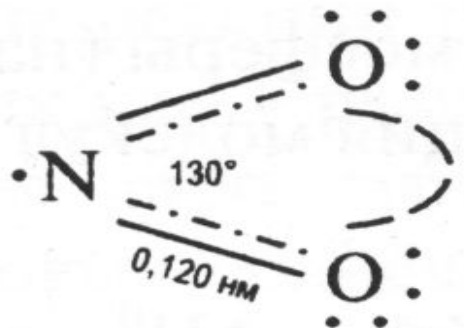


- **Азотистая кислота** – амфотер с преобладанием кислотных свойств, слабый электролит :



NO<sup>+</sup> - нитрозил-ион.

- $\text{NO}_2$ - бурый газ, обладающий характерным запахом, раздражает дыхательные пути, очень ядовит.
- Молекула – радикал с одним неспаренным  $e^-$ . Димеризуется при охлаждении:  $2\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$

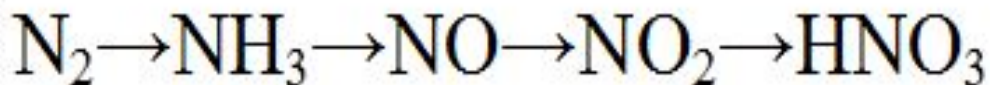


- *Получение:*  $\text{Cu} + 4\text{HNO}_{3\text{конц}} = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- *Сильный окислитель:*  $\text{SO}_2 + \text{NO}_2 = \text{SO}_3 + \text{NO}$
- С водой образует 2 кислоты:  $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$   
В присутствии воздуха-одну:  $4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{HNO}_3$
- Со щелочью:  $2\text{NO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

# Соединения азота в СО +5

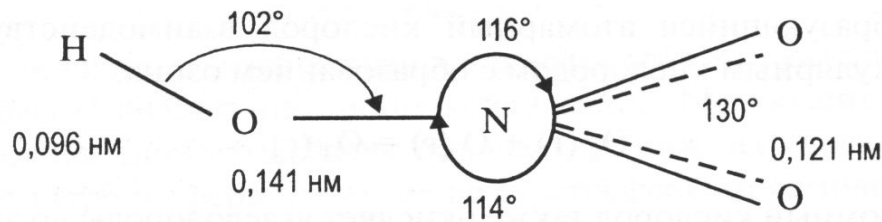
- $\text{N}_2\text{O}_5$  – азотный ангидрид – бесцветные взрывчатые кристаллы с ионной структурой, образованной ионами  $\text{NO}_2^+$  и  $\text{NO}_3^-$ . При возгонке ионы объединяются в молекулы  $\text{N}_2\text{O}_5$ .
- Получение: 1) обезвоживание  $\text{HNO}_3$  оксидом  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ;  
2)  $2\text{NO}_2 + \text{O}_3 = \text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_2$
- Разлагается при комнатной t:  
 $2\text{N}_2\text{O}_5 = 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ .
- Сильный окислитель:  
 $\text{S} + \text{N}_2\text{O}_5 = \text{SO}_3 + 2\text{NO}$
- Образует азотную кислоту:  
 $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3$ .

# Получение азотной кислоты



- $\text{HNO}_3$  (чистая) – бесцветная летучая жидкость с едким запахом. Концентрированная имеет бурую окраску, т.к. разлагается на свету:





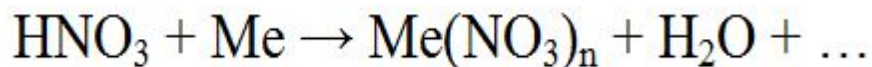
- Очень сильная кислота, в разбавленных растворах полностью распадается на ионы. В конц. – самоионизируется:  

$$3\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^+$$
**NO<sub>2</sub><sup>+</sup>** - ион нитрония обуславливает способность нитровать органические соединения.
- Очень сильный *окислитель* растворяет все металлы кроме Au, Pt, Ta, Rh, Ir. Конц. на холоду *пассивирует* Fe, Cr, Al.
- **H<sub>2</sub> из HNO<sub>3</sub> никогда не выделяется.**
- Окисляет неметаллы до высших С.О., восстанавливается:  
 конц. → NO<sub>2</sub>, разбавл. → NO:  

$$\text{S} + 6\text{HNO}_{3\text{конц.}} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$

$$3\text{P} + 5\text{HNO}_{3\text{разб.}} + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{NO}$$

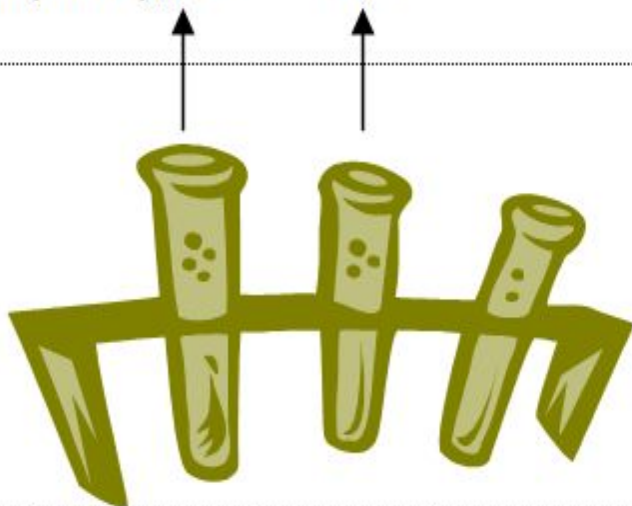
# Взаимодействие азотной кислоты с металлами



Разбавленная

$\text{NH}_3(\text{NH}_4^+), \text{N}_2$

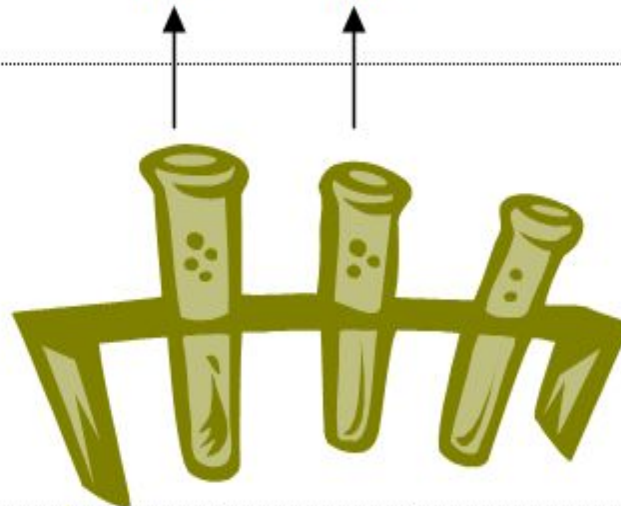
NO



Концентрированная

$\text{N}_2\text{O}$

$\text{NO}_2$



Металл:

до H

за H

Au, Pt

до Mg

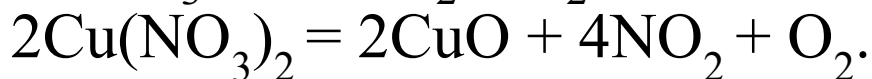
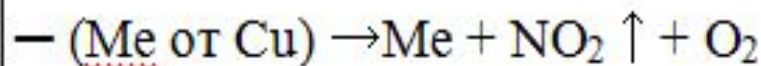
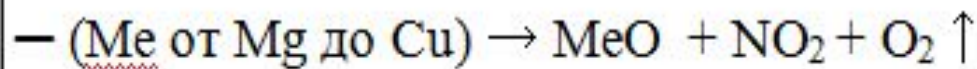
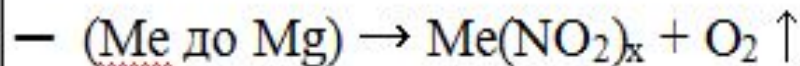
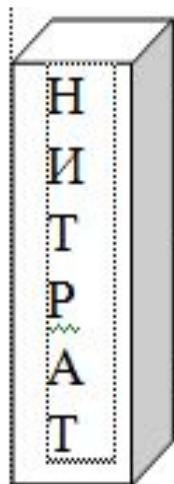
за Mg

Fe, Cr, Al, Au, Pt

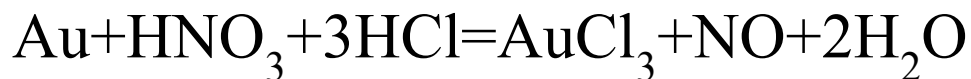
# Соли азотной кислоты - нитраты (селитры)

хорошо растворимы в воде.

При нагревании *разлагаются* с выделением  $O_2$ .



**Царская водка** – смесь  $HNO_3$  и  $HCl$  (1:3) растворяет золото и платиновые металлы:



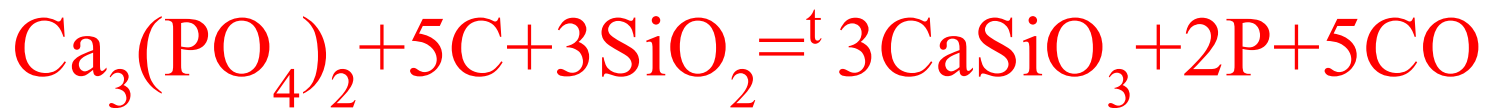
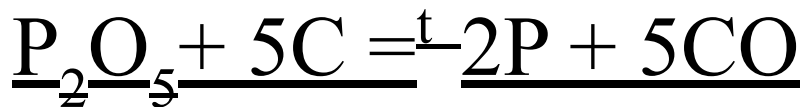
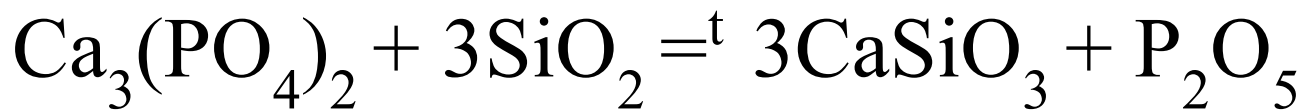


# Применение азота и его соединений

- $N_2$ - жидкий для охлаждения, газ – для синтеза  $NH_3$ ,  $HNO_3$  и др. Как инертная среда - для проведения химических процессов и хранения огнеопасных в-в.
- $NH_3$ - в производстве соды, удобрений, красителей, взрывчатых в-в. Жидкий аммиак – хладоагент.
- $HNO_3$  – производство минеральных удобрений, взрывчатых веществ, искусственных волокон, пластмасс, красителей, лекарственных препаратов.

# Фосфор

- *Нахождение в природе:* фосфорит –  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , фторапатит -  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , в белках и нуклеиновых кислотах живых организмов, костях животных.
- *Получение:* прокаливание в электропечах без доступа воздуха с песком и углем.



# Фосфор – электронное строение, степени окисления, аллотропия



$3s^2$		$3p^6$				$3s^2$		$3p^3$			$3s^2$		$3p^0$			$3s^0$		$3p^0$			
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑↓											

Восстановитель

окислитель

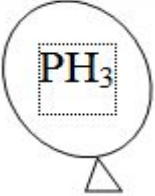
$P^{-3}$

$P^0$

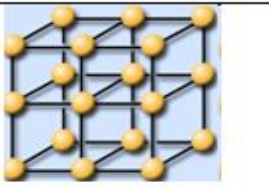
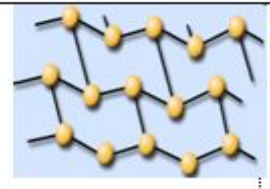
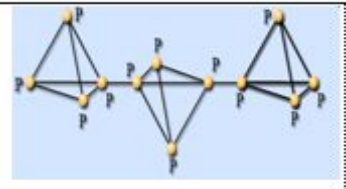
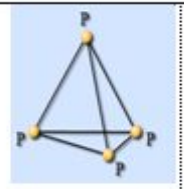
$P^{+3}$

$P^{+5}$

$P\text{H}_3$



$\text{Ca}_3\text{P}_2$



$P_2O_3$	$P_2O_5$
$H_3PO_3$	$H_3PO_4$
$Na_2HPO_3$	$Na_3PO_4$

Белый  
(яд)

Красный  
(полимер)

Черный  
(полупроводник)

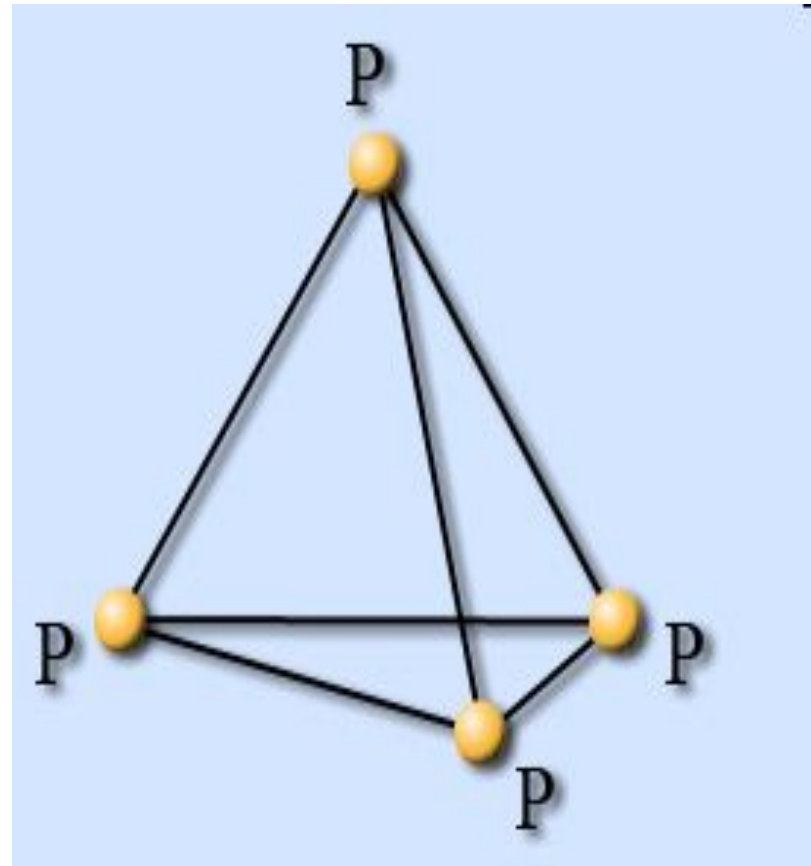
Металлический  
(проводник)

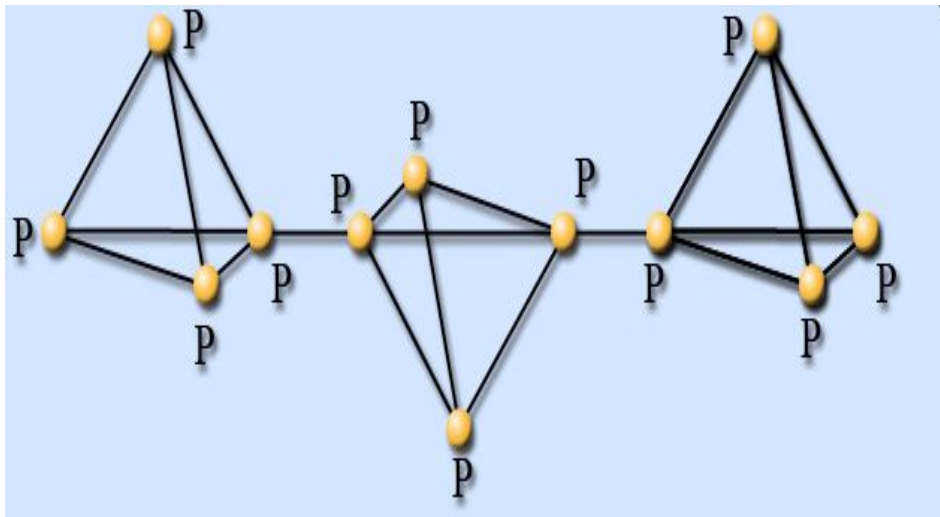


# Белый фосфор

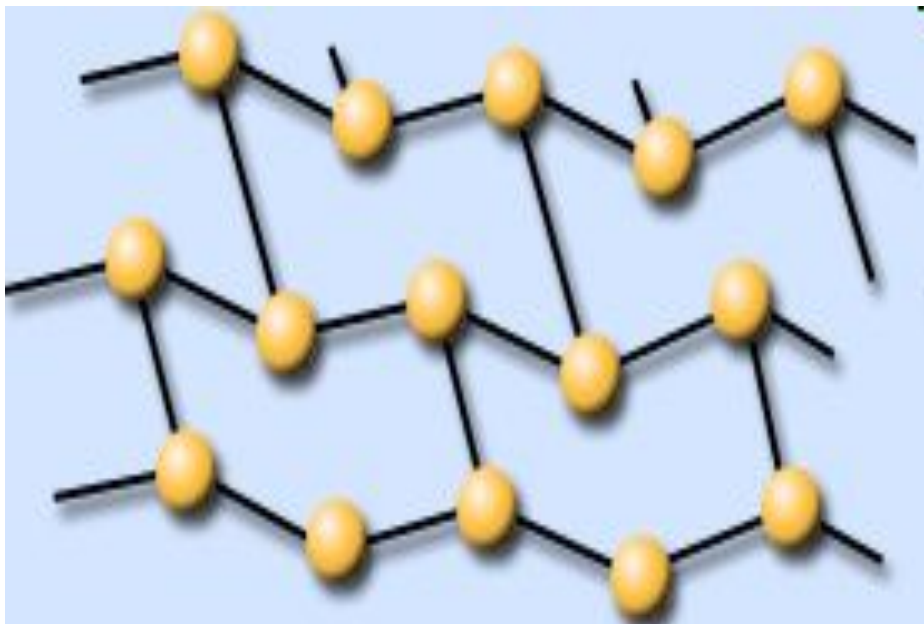
– бесцветный, прозрачный, воскообразный, режется ножом. При окислении на воздухе светится в темноте. Нерастворим в воде, хорошо растворим в  $\text{CS}_2$ , ядовит,  $\rho=1,83 \text{ г/см}^3$ . При слабом нагревании сгорает, может самовоспламеняться.

Тетраэдрические молекулы  $\text{P}_4$  образуют молекулярную кристаллическую решетку. Атомы в молекуле связаны слабо, что обусл. их высокую химическую активность.



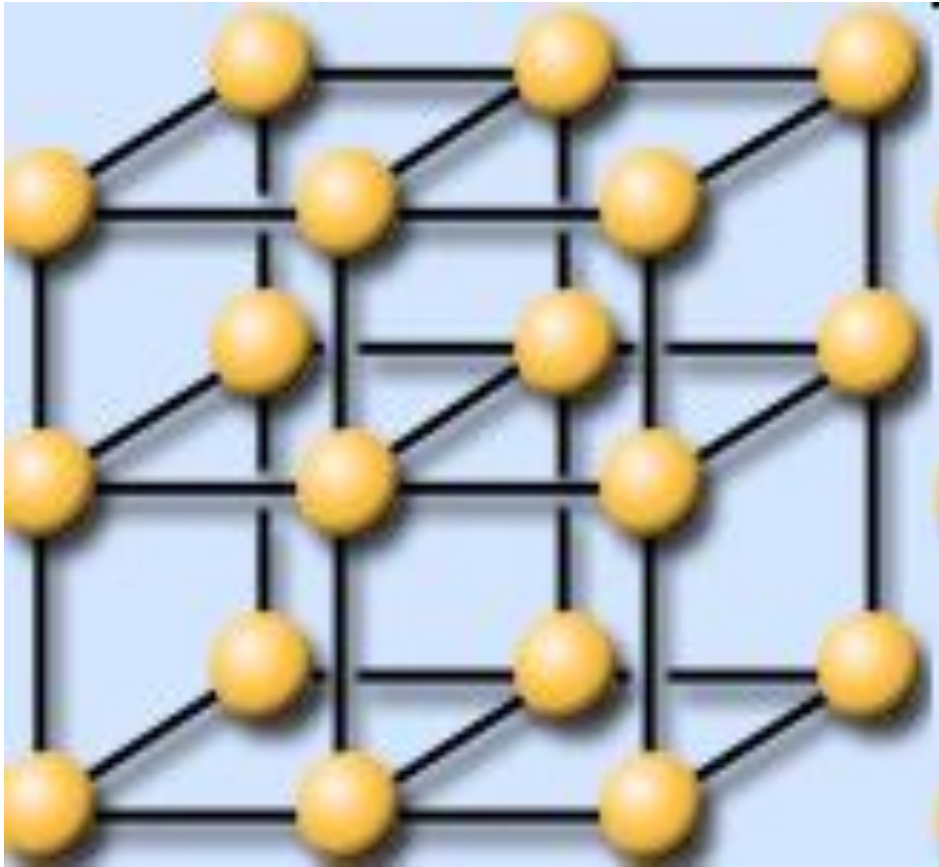


- *Красный фосфор* – полимерное вещество, не растворяется в воде и  $\text{CS}_2$ ,  $\rho=2,0 - 2,4 \text{ г/см}^3$ , не ядовит. При сильном нагревании сублимируется в белый фосфор.



- *Черный фосфор* образуется из белого при  $200-220^\circ\text{C}$  и высоком давлении. Жирный на ощупь, похож на графит,  $\rho=2,7 \text{ г/см}^3$ . Полупроводник.





*Металлический фосфор*  
получается из черного  
при  $1,25 \cdot 10^{11}$  Па,  
кубическая  
кристаллическая  
решетка,  
плотность  $3,83 \text{ г/см}^3$ ,  
хороший проводник  
электрического тока.

# Химические свойства фосфора

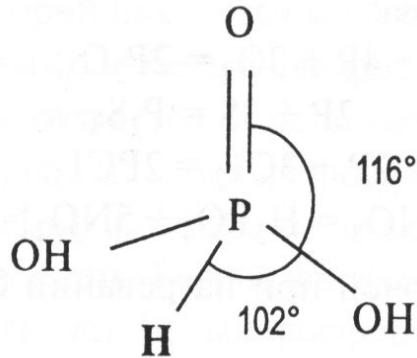
<b>P</b> +	Me	$\xrightarrow{t}$	$\text{Me}_x\text{P}_y$
	O <sub>2</sub>	$\left\{ \begin{array}{l} \longrightarrow \\ \longrightarrow \end{array} \right.$	P <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	Hal <sub>2</sub>	$\longrightarrow$	PHal <sub>5</sub>
	S	$\xrightarrow{t}$	P <sub>4</sub> S <sub>x</sub> , x=3-10
	HNO <sub>3</sub>	$\longrightarrow$	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +NO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O
	<u>NaOH</u>		NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> + PH <sub>3</sub> Гипофосфит натрия фосфин
	H <sub>2</sub> O	≠	—
	<u>HCl</u>	≠	—
	H <sub>2</sub> SO <sub>4(p)</sub>	≠	—

# Соединения фосфора

- $\text{P}^3\text{-N}_3$  - фосфин – ядовитый газ с чесночным запахом. Сильный восстановитель, на воздухе самовоспламеняется:  $2\text{PH}_3 + 4\text{O}_2 = \text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$
- *Получение:*  $2\text{P}_{(\text{бел})} + 3\text{H}_2 = 2\text{PH}_3$ ,  
 $\text{P}_{(\text{крас})} + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{KH}_2\text{PO}_3 + \text{PH}_3 \uparrow$  (диспропорционирование)
- Очень слабое основание:  $\text{HCl} + \text{PH}_3 = \text{PH}_4\text{Cl}$ .
- $\text{P}_4\text{O}_6$  ( $\text{P}_2^{3+}\text{O}_3$ ) – белые кристаллы,  $t_{\text{пл}} = 23,8^\circ\text{C}$ , очень ядовит, сильный восстановитель:  $\text{P}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 = \text{P}_2\text{O}_5$   
Образует фосфористую к-ту:  
 $\text{P}_4\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_3\text{PO}_3$   
*Получается* сжиганием P при недостатке  $\text{O}_2$ :  
 $4\text{P} + 3\text{O}_2 = \text{P}_4\text{O}_6$



- $\text{H}_3\text{PO}_3$  – фосфористая кислота – бесцветное, легкоплавкое, растворимое в воде и спирте кристаллическое вещество.



- Двухосновная кислота  $-\text{H}_2[\text{HPO}_3]$ .
- Соли – **фосфиты**, получают:  

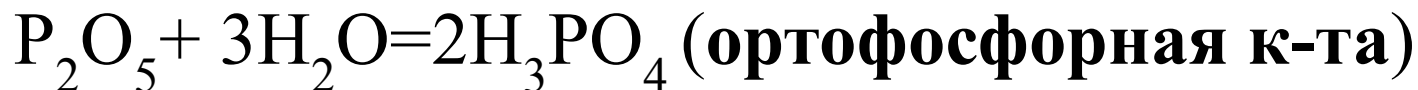
$$\text{P}_2\text{O}_3 + 4\text{NaOH} = 2\text{Na}_2\text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O}$$
- При нагревании диспропорционирует:  

$$4\text{H}_3\text{P}^{+3}\text{O}_3 = \text{P}^{-3}\text{H}_3 + 3\text{H}_3\text{P}^{+5}\text{O}_4$$

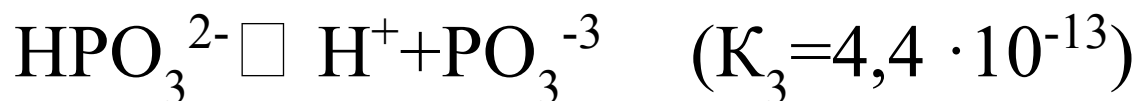
# Соединения фосфора в С.О +5

- $\text{P}_4\text{O}_{10}$  ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) – белая снегообразная масса. Образуется при горении фосфора на воздухе:  $4\text{P}+5\text{O}_2=\text{P}_4\text{O}_{10}$ .

Гигроскопичен, энергично соединяется с водой:



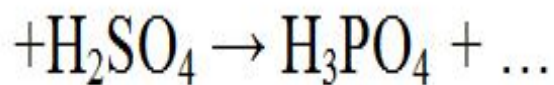
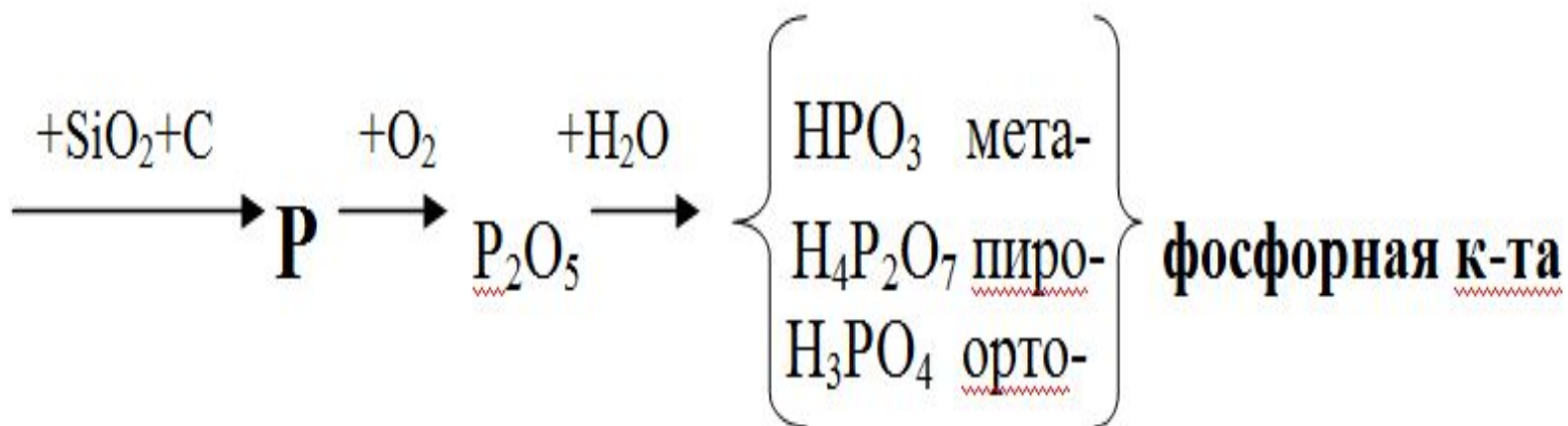
- $\text{H}_3\text{PO}_4$  – белое кристаллическое вещество, хорошо растворима в воде. Не проявляет окислительных свойств. Кислота средней силы:



# Получение фосфорной кислоты



Фосфорит  
 $\text{Ca}_3\text{PO}_4$

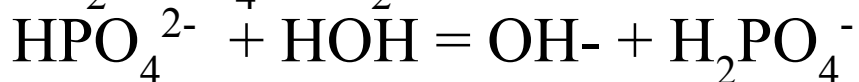
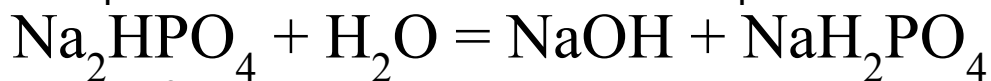
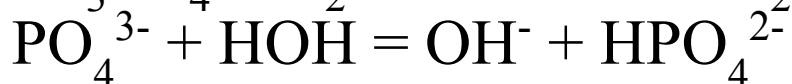
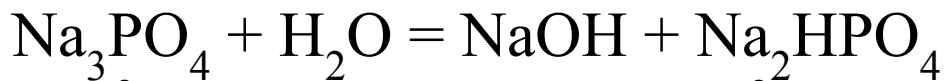


# Соли ортофосфорной кислоты

$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons$	$\text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons$	$2\text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons$	$3\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$
Название аниона	<u>дигидрофосфат</u>	<u>гидрофосфат</u>	<u>(орто)фосфат</u>
Примеры солей	Кислые		Средние
	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	$\text{CaHPO}_4$	<u><math>\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2</math></u> , <u><math>\text{Ag}_3\text{PO}_4</math></u> !
Растворимость	<u><b>Р</b></u>	<u><b>М</b></u> (кроме $\text{NH}_4^+$ , <u><math>\text{K}^+</math></u> , <u><math>\text{Na}^+</math></u> )	<u><b>Н</b></u> (кроме $\text{NH}_4^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Na}^+$ )

**!**  $\text{PO}_4^{3-} + 3\text{Ag}^+ = \text{Ag}_3\text{PO}_4 \downarrow$  (качественная реакция на фосфат-ионы)

Растворимые ортофосфаты гидролизуются:



# Применение фосфора и его соединений

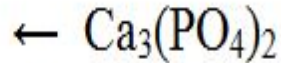
- **P** – в производстве спичек, для получения  $P_4O_{10}$ ,  $H_3PO_4$ , в органических синтезах, в военной технике.
- $P_4O_{10}$  – эффективный осушитель.
- $H_3PO_4$  – производство фосфорных удобрений:  
 $Ca_3(PO_4)_2$  – фосфоритная мука – сырье для получения фосфорных удобрений:

# Фосфорные удобрения

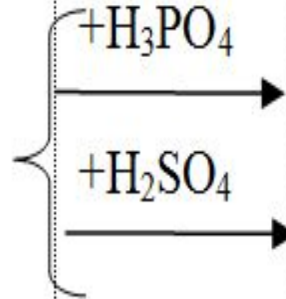
## Простые:

1 Фосфоритная мука

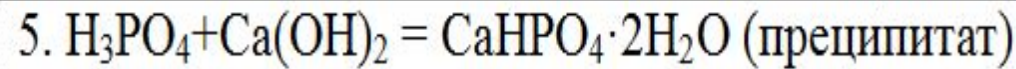
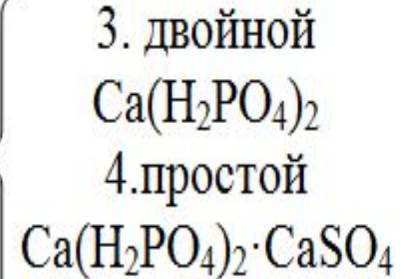
2. Костная мука



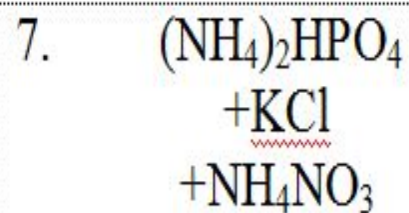
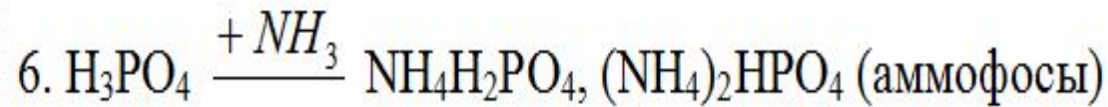
**Фосфорит**



Суперфосфат



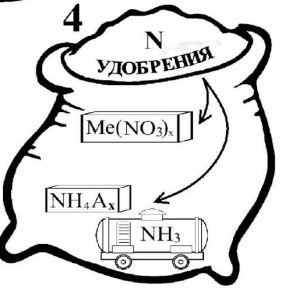
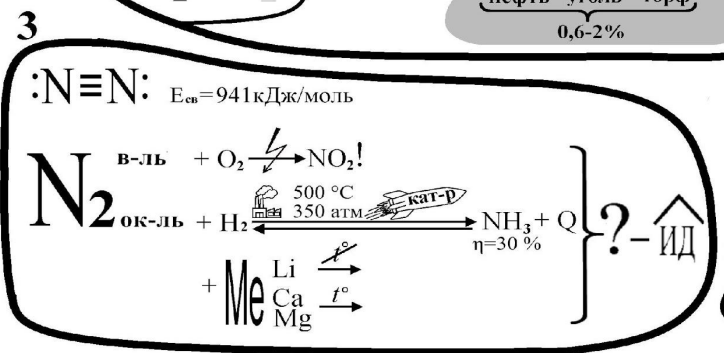
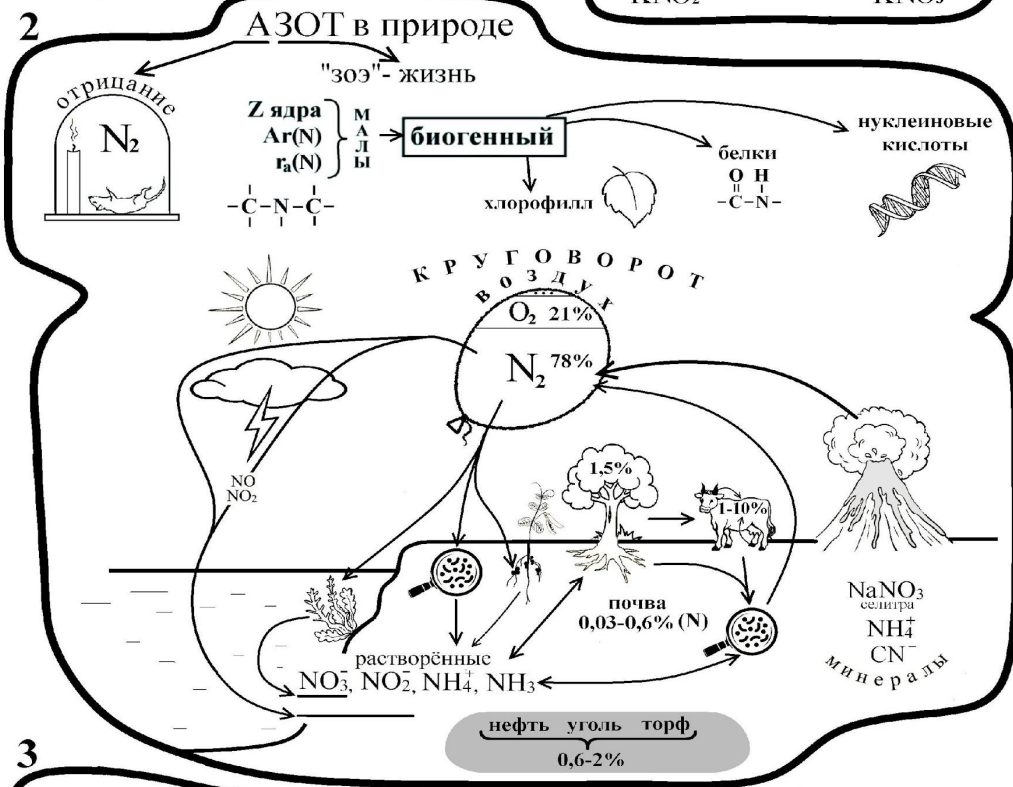
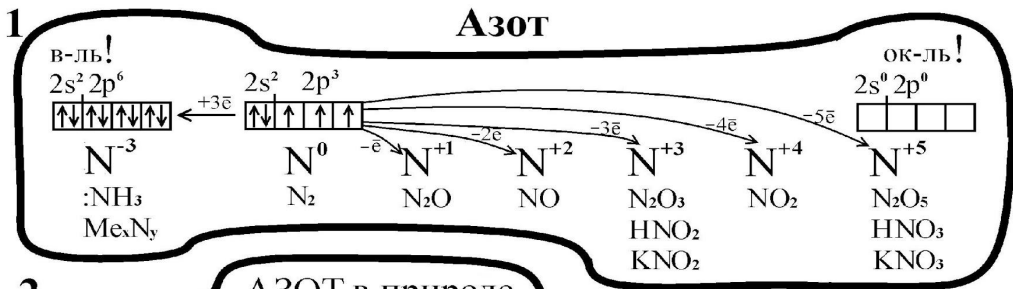
## Сложные:



сплавление

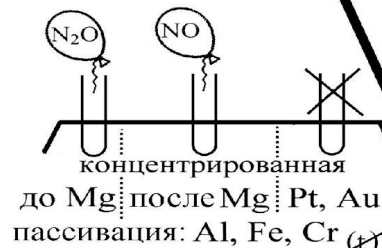
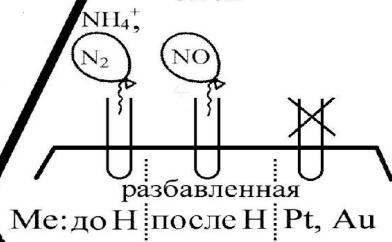
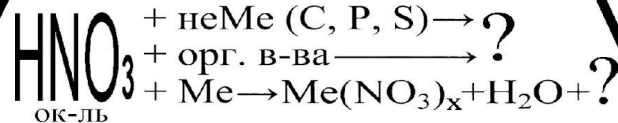
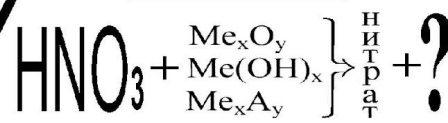
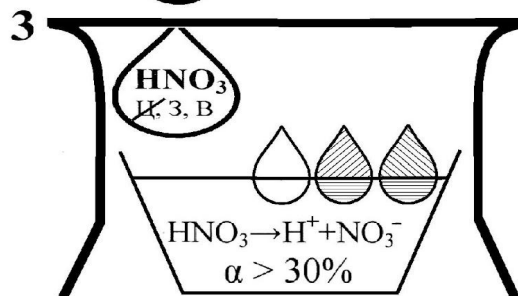
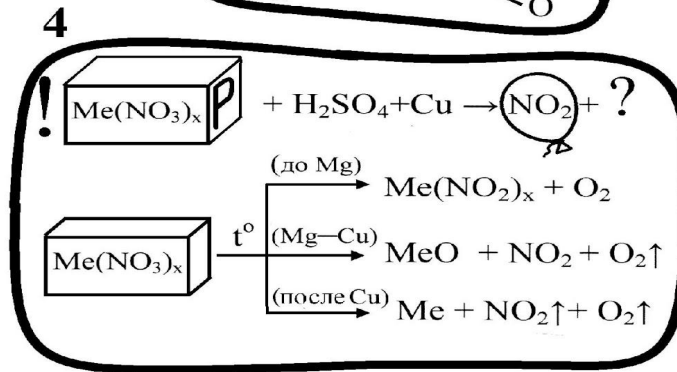
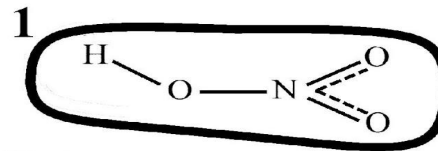
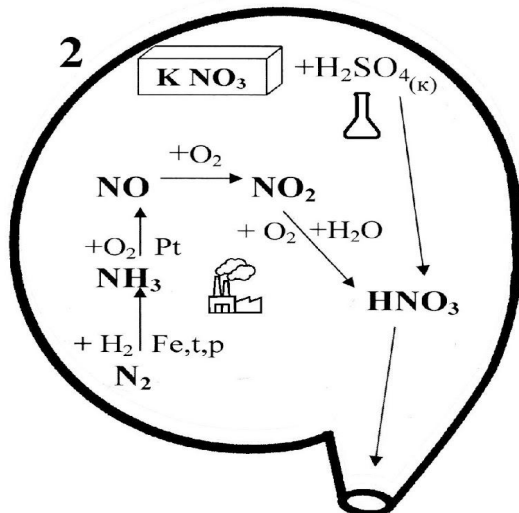


$\begin{array}{ccc} \text{N} & \text{P} & \text{K} \\ \text{Н и т р о} & \text{Ф о с} & \text{К а} \end{array}$





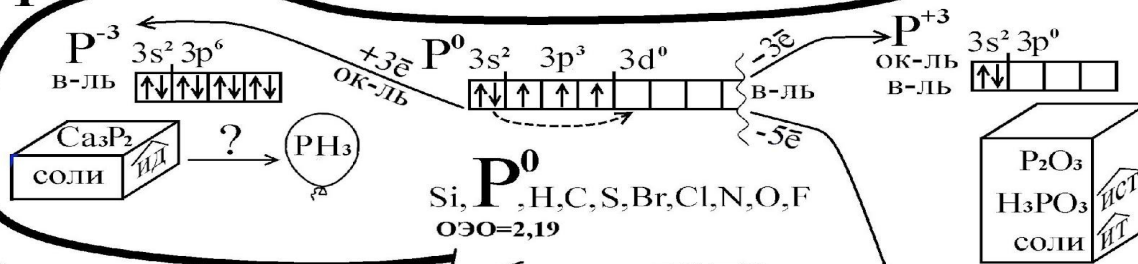
# Азотная кислота. Нитраты



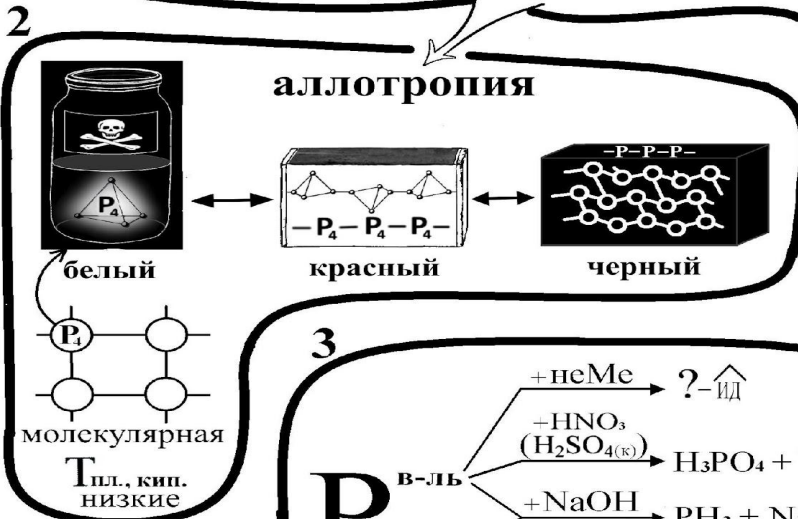


# Фосфор

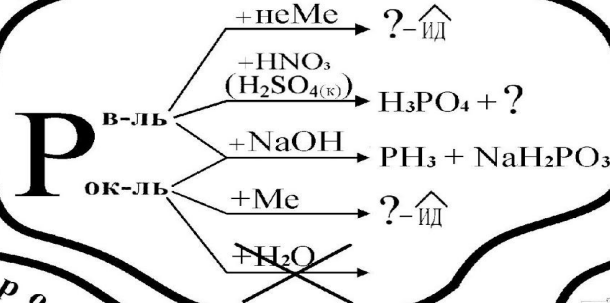
1



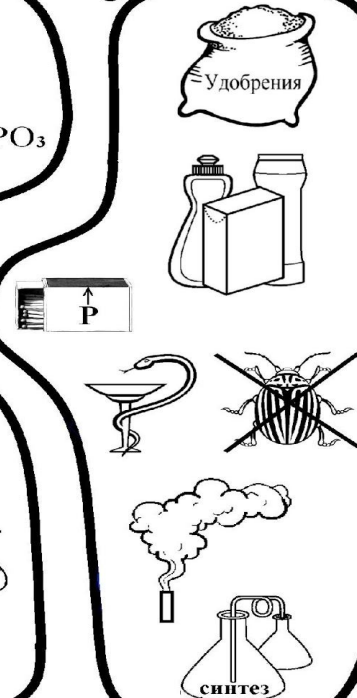
2



3

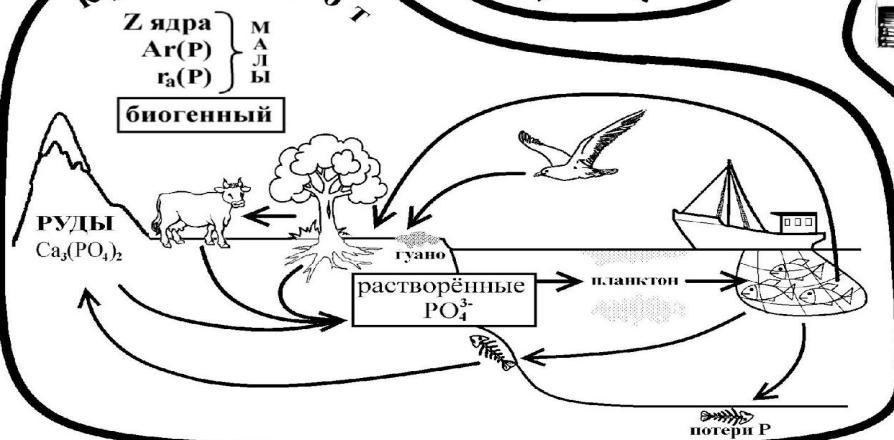


5



4

## КРУГОВОРОТ



# Фосфорная кислота. Фосфаты

