

Азот и Фосфор

Автор: Юшковец Е.Н.

Способы получения азота

- В лаборатории азот получают разложением нитрита аммония при нагревании:



- Или взаимодействием смеси водных растворов нитрита натрия и хлорида аммония:



- В промышленности азот получают из воздуха, используя различие в температурах кипения азота и кислорода.

Реакция «вулканчик»



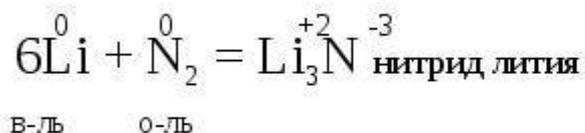
2. Разложением дихромата аммония
 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$



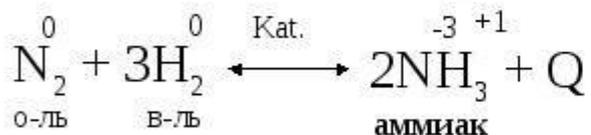
Химические свойства азота

Окислительные свойства

- **Взаимодействие с металлами (t° , с литием при комнатной t°):**



- **Взаимодействие с водородом:**

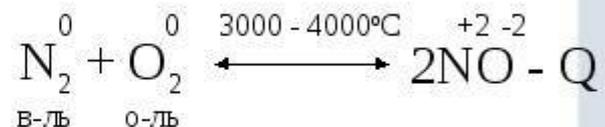


Классификация реакции:

- **соединения**
- **обратимая**
- **каталитическая**
- **ОВР**
- **экзотермическая**
- **гомогенная**

Восстановительные свойства

- **Взаимодействие с кислородом**



Классифицируйте реакцию



АЗОТ. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Молекула азота ($:N \equiv N:$) очень устойчива (три ковалентные связи) -
- низкая реакционная способность.

восстановитель $N_2^0 \rightarrow 2N^{+2}$	окислитель $N_2^0 \rightarrow 2N^{-3}$
<p>Высокая температура (электрическая дуга, 3000°C)</p> $N_2^0 + \underline{O_2} \rightleftharpoons 2NO^{\overset{+2}{\uparrow}} - Q$ <p style="text-align: center;">бесцветный</p> <p>(в природе - во время грозы)</p>	<p>1. С водородом $T=500^\circ\text{C}$, kat, p $N_2^0 + 3\underline{H_2} \rightleftharpoons 2NH_3^{\overset{-3}{\uparrow}}$</p> <p>2. С активными металлами</p> <p>а) при комнатной температуре только с литием $6\underline{Li} + N_2^0 = 2Li_3N^{-3}$ <p style="text-align: center;">нитрид лития</p></p> <p>б) при нагревании $3\underline{Ca} + N_2^0 \xrightarrow{r} Ca_3N_2^{-3}$ <p style="text-align: center;">нитрид кальция</p></p>

Получение аммиака

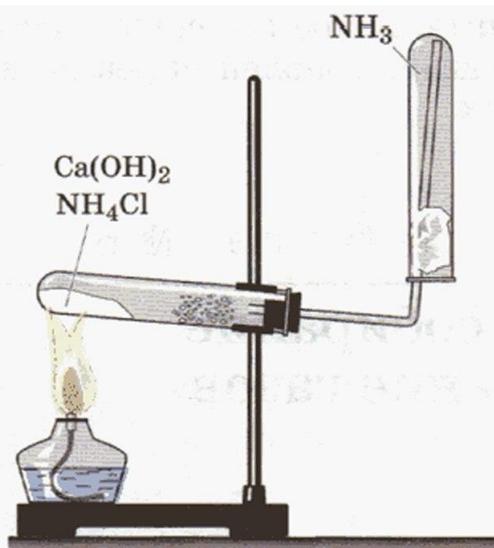


Рис. 113. Получение аммиака и его собирание методом вытеснения воздуха

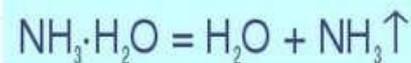
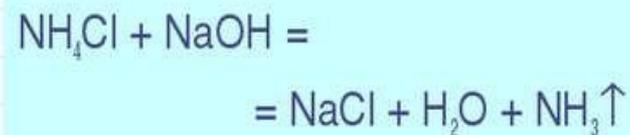


Получение аммиака в лаборатории

◆ В промышленности
$$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 + Q$$

(300-500 °С, 300 атм,
катализатор: Fe, Pt)

◆ В лаборатории (при
нагревании)



Строение

Свойства химические

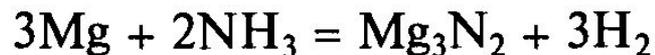
NH₃

Восстановитель (т.к. ст.ок. -3)	Основание (т.к. имеется неподеленная пара e)
$+ O_2 \longrightarrow N_2 + H_2O$ катализатор	$+ H_2O \rightleftharpoons NH_4OH$ гидроксид аммония
$+ O_2 \longrightarrow NO + H_2O$	$+ HCl \longrightarrow NH_4Cl$ Дым без огня хлорид аммония
$+ CuO \longrightarrow N_2 + Cu + H_2O$	

Щелочные металлы взаимодействуют с аммиаком, образуя амиды:



Щелочноземельные металлы образуют нитриды



Другие водородные соединения азота

Гидразин $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$.

Бесцветная жидкость, напоминающая запах аммиака

Получение: $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

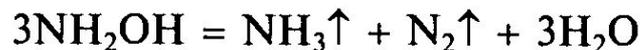
Подобно аммиаку проявляет основные свойства.

Как основание гидразин образует два ряда солей гидразония, например, $\text{N}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$ (дихлорид) и $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (хлорид), последний может быть получен также

и нагреванием дихлорид
$$\text{N}_2\text{H}_6\text{Cl}_2 \xrightarrow{130^\circ\text{C}} \text{N}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}\uparrow$$

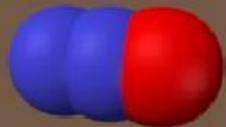
Гидроксиламин NH_2OH .

Это нестабильное вещество, легко разлагающееся при нагревании:



Является более слабым основанием, чем аммиак и гидразин и является

восстановителем, окисляясь до оксида азота (I)



Оксид азота(I) - N_2O (“веселящий газ”)

Физические свойства. Бесцветный газ с тошнотворным сладковатым запахом, обладает анестезирующим действием. Растворим в воде. $t^0_{(плав)} = -91^{\circ}C$, $t^0_{(кип)} = -88,6^{\circ}C$.

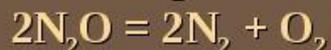
Получение. Разложение нитрата аммония при нагревании:



Нагрев должен быть не более $245^{\circ}C$.

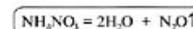
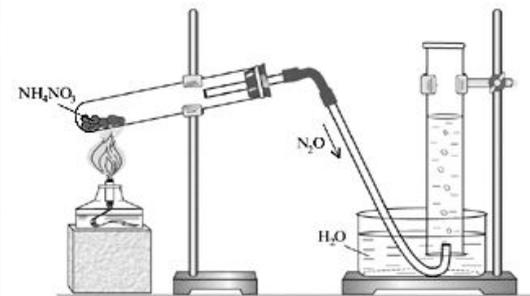
Химические свойства.

1. Разлагается при $700^{\circ}C$ с образованием кислорода:



Поэтому поддерживает горение и является окислителем.

2. С водородом:



3. С аммиаком происходит взрыв: $3N_2O + 2NH_3 = 4N_2 + 3H_2O$

4. При контакте с сильными окислителями проявляет себя как восстановитель:



Оксид азота(II) - NO

Физические свойства. Бесцветный газ, при низких температурах - голубая жидкость. В твердом состоянии - димеризован (N_2O_2). Не растворим в воде.

$t^0_{(плав)} = -164^{\circ}C$, $t^0_{(кип)} = -151,7^{\circ}C$.

Получение. 1. При реакции неактивных металлов разбавленной азотной кислотой:



2. При каталитическом окислении аммиака:



3. При взаимодействии с кислородом воздуха:



4. При взаимодействии нитритов с серной кислотой:

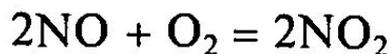


Химические свойства NO

- NO – типичный восстановитель, обесцвечивает раствор перманганата калия:



- Легко окисляется кислородом воздуха. Реакция происходит очень быстро, так как оксид азота (II) обладает неспаренным электроном и по сути является радикалом:

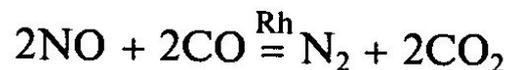


Реакция приводит к образованию оксида азота (IV), который имеет характерный рыжевато-бурый цвет.

- Менее характерны окислительные свойства (только с сильными восстановителями):



- На родиевом катализаторе окисляет угарный газ до углекислого. Такие катализаторы ставят в выхлопные трубы автомобилей во избежание загрязнения угарным газом.



Биологическая роль:

NO способен проникать через мембраны клеток,. Эта молекула играет важную роль в регуляции кровяного давления, мышечной релаксации и участвует в неспецифическом иммунном ответе. Действие ряда препаратов, например, нитроглицерина, основано на образовании именно этой молекулы.

В то же время NO токсичен, так как способен связываться с гемоглобином подобно угарному газу и препятствовать переносу кислорода и углекислого газа.



Оксид азота(IV) - NO_2 и его димер N_2O_4

Физические свойства. Это красно-бурый газ с резким запахом. При низких температурах из-за наличия у атомов азота неспаренных электронов димеризуется в N_2O_4 . Димер в жидком состоянии бесцветный, в твердом - белый. $t_{\text{пл}} = -11,2^\circ\text{C}$. Хорошо растворяется в холодной воде. Насыщенный раствор имеет ярко-зеленый цвет.

Получение.

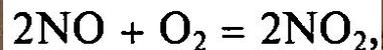
1. Термическим разложением нитратов металлов, расположенных в ряду активности в интервале Al-Cu:



2. Взаимодействием меди с концентрированной азотной кислотой:

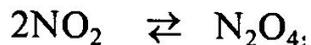


3. Окислением оксида азота(II):

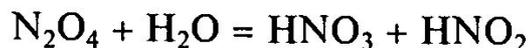


Химические свойства оксида азота (IV)

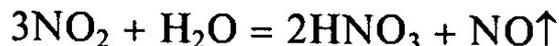
- Существует в виде равновесной смеси:



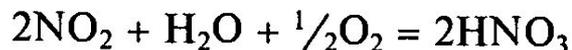
- Оксид азота (IV) – это оксид двух кислот: азотистой и азотной. В воде диспропорционирует:



- Так как последняя кислота устойчива только на холоде, то при комнатной и более высоких температурах реакция происходит по-другому:



- Однако если через воду пропускать смесь оксида азота (IV) и воздуха, то образуется только азотная кислота:



- Азотная кислота реагирует с щелочами: при пропускании оксида азота образуется смесь солей, а если пропускать оксид вместе с воздухом, то только одна соль.
- Оксид азота (IV) – сильный окислитель, в нем горят сера, углерод и металлы.



- В газовой фазе окисляет даже хлорид-ион:



- Существуют и другие оксиды азота (III и V), но они не устойчивы.

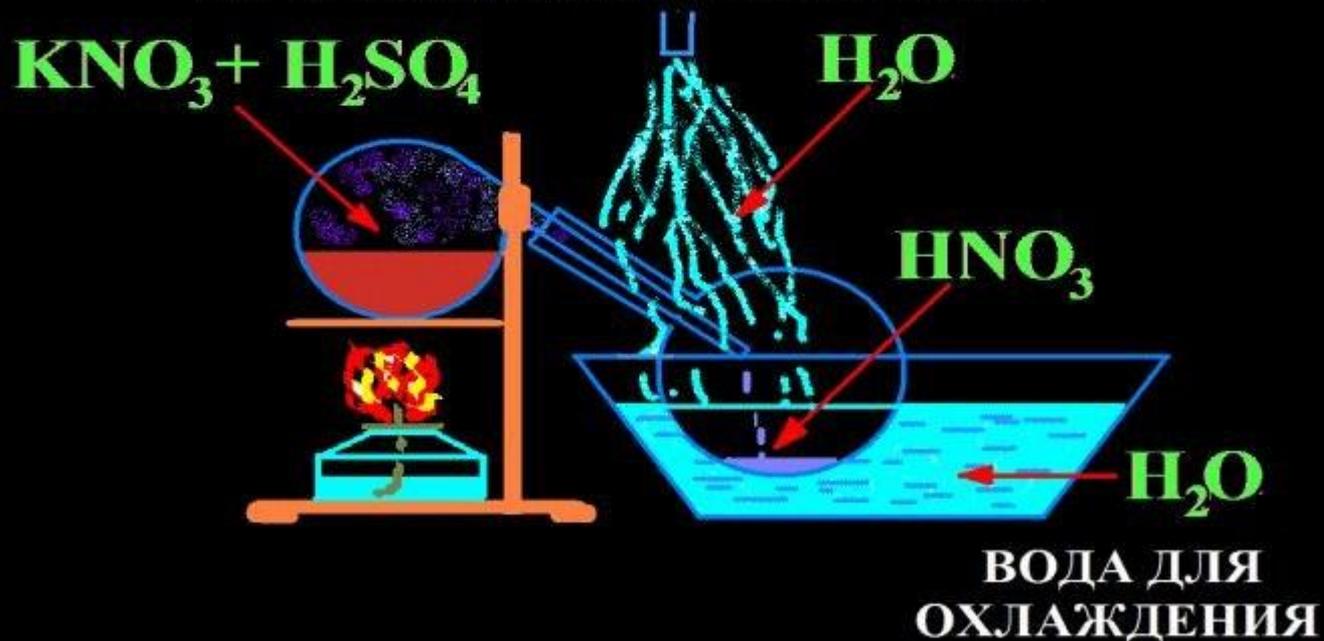
Азотистая кислота(HNO_2)

- Слабая кислота
- Неустойчива и известна лишь в разбавленных растворах, в которых осуществляется равновесие: $\text{HNO}_2 \leftrightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- Проявляет и окислительные, и восстановительные свойства

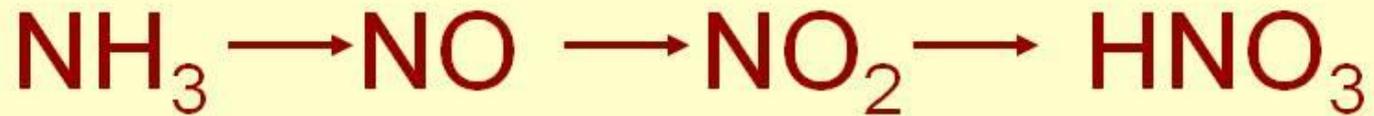


Азотная кислота была известна алхимикам, получавшим её из селитры и серной кислоты(конц.)

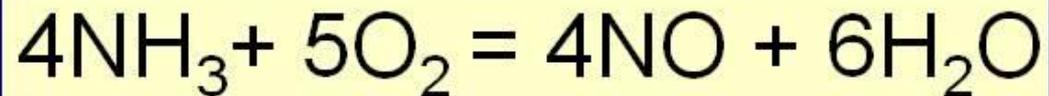
ПОЛУЧЕНИЕ ДЫМЯЩЕЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ СЕЛИТРЫ В ЛАБОРАТОРИИ



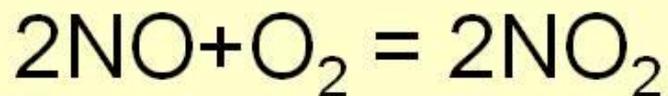
Получение азотной кислоты в промышленности



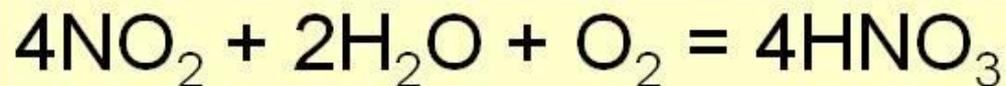
1. Контактное окисление аммиака до оксида азота (II):



2. Окисление оксида азота (II) в оксид азота (IV):



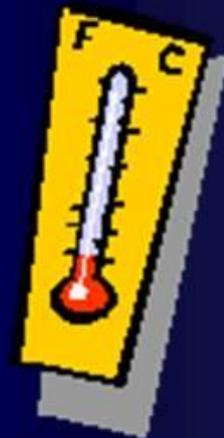
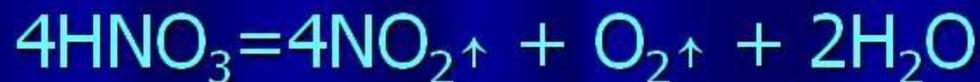
3. Адсорбция (поглощение) оксида азота (IV) водой при избытке кислорода



I. Физические свойства азотной кислоты

- Агрегатное состояние – жидкость;
- Цвет – отсутствует;
- Запах – едкий, кислотный;
- Растворимость в воде – хорошая;
- «Дымит» на воздухе;
- «Особые приметы»:

при хранении на свету разлагается, приобретая желтоватый оттенок:



Специфические свойства – взаимодействие с металлами

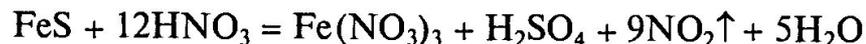
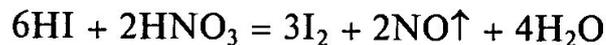
ЗАПОМНИ!

При взаимодействии азотной кислоты любой концентрации с металлами водород никогда не выделяется.

Продукты зависят от металла и концентрации кислоты.

Азотная кислота является очень сильным окислителем, при определенных условиях реагирует с большинством неорганических и органических соединений

Азотная кислота при нагревании легко окисляет многие неметаллы: иод, серу, уголь, фосфор, а на холоде — иодоводород, сероводород и их соли:



Взаимодействие с металлами

При взаимодействии азотной кислоты с металлами часто образуется сложная смесь продуктов, состав которой определяется, главным образом, природой металла и концентрацией кислоты. Чем активнее металл и чем более разбавлена кислота, тем сильнее протекает восстановление.

Металлы Кислота	Щелочные и щелочноземельные Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba	Активные и средней активности Mg, Zn, Ni, Co, Mn	Неактивные Sn, Pb, Cu, Bi, Hg, Ag	Fe, Cr, Al пассивируются
HNO_3 конц.	Выделяется NO_2	NO	NO_2	_____
HNO_3 разб.	Образуется NH_3 , но в избытке кислоты – NH_4NO_3	N_2O , N_2 , NH_4NO_3	NO	N_2O , N_2 , NH_4NO_3 образуются соли металлов

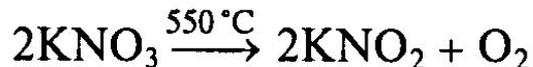


Химические свойства солей азотной

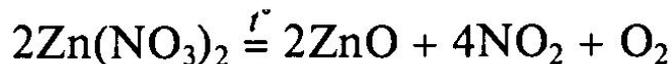
кислоты:

I. Разложение солей-нитратов

1. Металлы IA группы (кроме нитрата лития)



2. Нитрат лития и нитраты остальных металлов (кроме нитратов ртути и серебра)



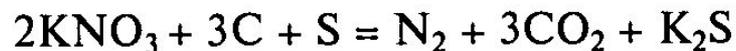
3. Нитраты ртути и серебра разлагаются до чистого металла, так как их оксид не устойчив



4. Разложение металлов в низших степенях окисления протекает с окислением этого металла



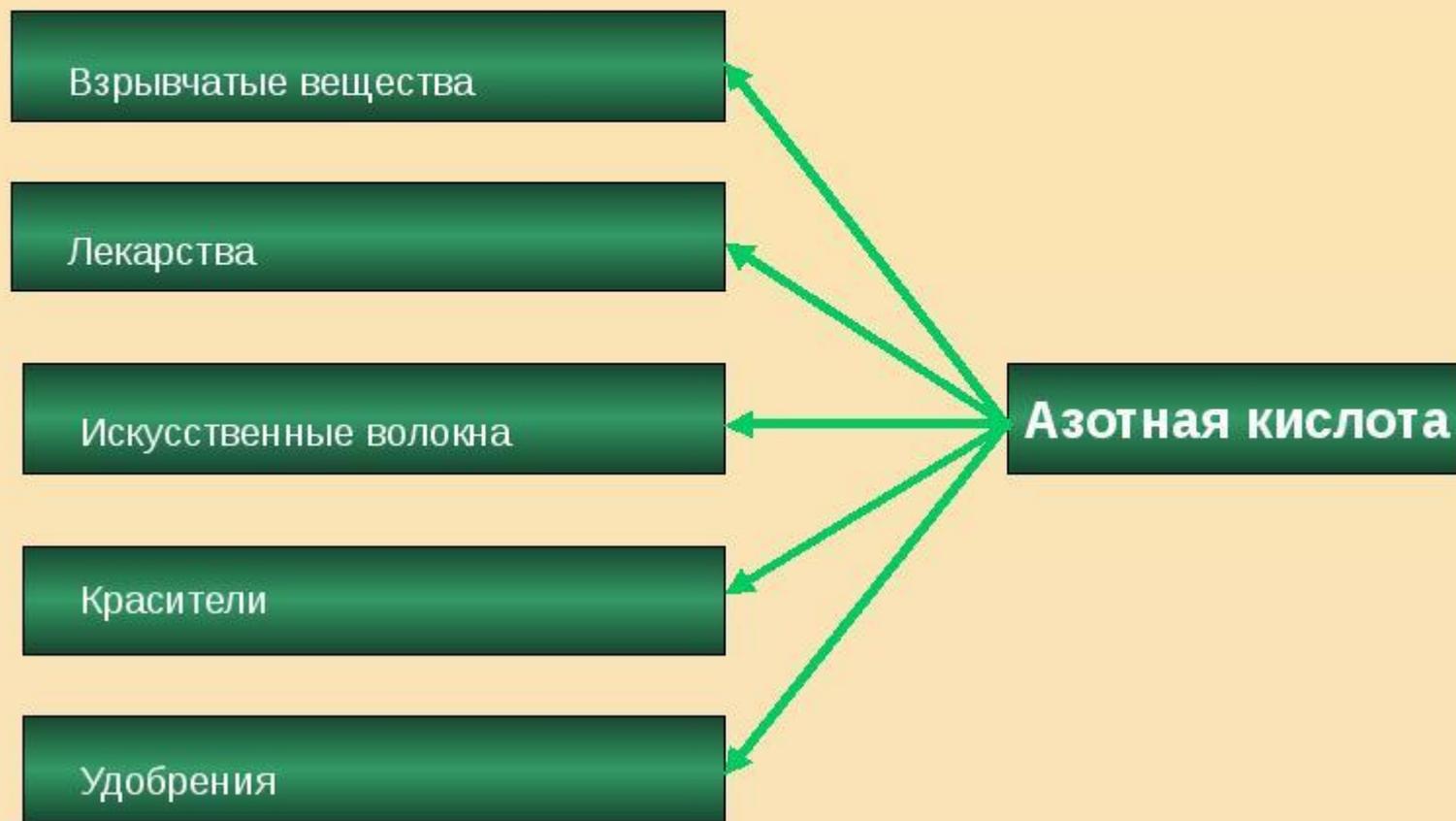
II. Окислительные свойства солей-нитратов



1. Нитраты входят в состав пороха:

2. В растворе $8\text{Al} + 3\text{KNO}_3 + 5\text{KOH} + 18\text{H}_2\text{O} = 8\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{NH}_3$

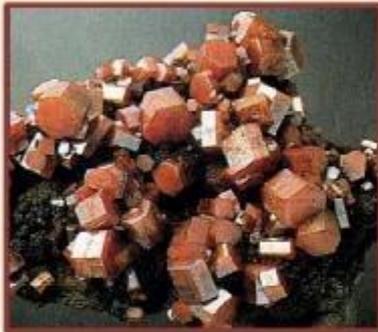
Применение азотной кислоты



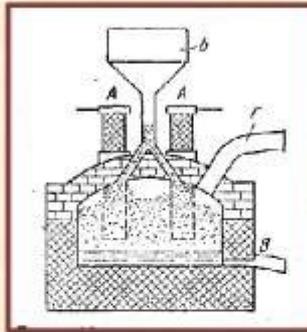
Аллотропные модификации фосфора



Получение фосфора



фосфат кальция
 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$



электропечь



белый фосфор
(желтый фосфор)



Химические свойства фосфора.

(Работа с учебником стр.160 и дополнительной литературой)

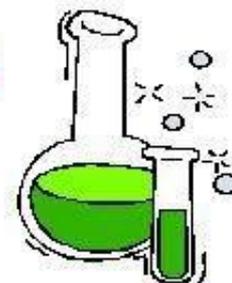
Фосфор как окислитель	Фосфор как восстановитель
$2P^0 + 3Mg \rightarrow Mg_3P_2^{-3}$	$4P^0 + 5O_2 \xrightarrow{-t^\circ} 2P_2^{+5}O_5$
$3Li + P \rightarrow Li_3P^{-3}$	$2P + 3Cl_2 \rightarrow 2PCl_3$
$4P + 3NaOH + 3H_2O \rightarrow PH_3\uparrow + 3NaH_2PO_2$	$2P + 5Cl_2 \rightarrow 2PCl_5$
	$2P + 5S \xrightarrow{-t^\circ} P_2S_5$
	$3P^0 + 5HN^{+5}O_3 + 2H_2O \rightarrow 3H_3P^{+5}O_4 + 5N^{+2}O\uparrow$

Фосфин

- PH_3 -фосфин, бесцветный газ с резким запахом, легко воспламеняющийся, ядовит.
- $2\text{PH}_3 + 4\text{O}_2 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$
- Проявляет слабые основные свойства
- $\text{PH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{PH}_4\text{Cl}$

Кислотный оксид P_2O_5

Химические свойства



- 1) с водой
- $P_2O_5 + 3 H_2O = 2H_3PO_4$
(ортофосфорная кислота)
- $P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3$
(метафосфорная кислота)
- $P_2O_5 + 2 H_2O = H_4P_2O_7$
(пирофосфорная кислота)



Качественная реакция на фосфат-ион PO_4^{3-}



- $\text{PO}_4^{3-} + 3 \text{Ag}^+ = \text{Ag}_3\text{PO}_4 \downarrow$ (желтый фосфат серебра)
- Полученный осадок растворяется в сильных кислотах.
- По этому признаку его можно отличить от других нерастворимых солей серебра желтого цвета – AgI , AgBr
- AgCl – белого цвета

Качественные задачи (Доронькин, Бережная)

13. Простое вещество, полученное при нагревании смеси фосфата кальция с коксом и оксидом кремния (IV), растворяется в концентрированном растворе едкого кали. Выделяющееся газообразное вещество сожгли, продукты горения пропустили через воду и в полученный раствор добавили нитрат серебра. Составьте уравнения четырёх описанных реакций.

15. Над поверхностью раствора едкого натра пропускали электрические разряды, при этом воздух окрашивался в бурый цвет, причём окраска через некоторое время исчезала. Полученный раствор осторожно выпарили и установили, что твёрдый остаток представляет собой смесь двух солей. Выдерживание смеси солей на воздухе приводит к образованию одного вещества. Составьте уравнения четырёх описанных реакций.

25. Смесь ортофосфата кальция, кокса и песка нагревали в электрической печи. Один из продуктов этой реакции может самовоспламеняться на воздухе. Твёрдый продукт горения этого вещества при нагревании растворили в воде и через полученный раствор пропустили газообразный аммиак. Составьте уравнения четырёх описанных реакций.

28. После кратковременного нагревания неизвестного порошкообразного вещества оранжевого цвета начинается самопроизвольная реакция, которая сопровождается изменением цвета на зелёный, выделением газа и искр. Твёрдый остаток смешали с едким кали и нагрели, полученное вещество внесли в разбавленный раствор соляной кислоты, при этом образовался осадок зелёного цвета, который растворяется в избытке кислоты. Составьте уравнения четырёх описанных реакций.

47. Азотную кислоту нейтрализовали пищевой содой, нейтральный раствор осторожно выпарили и остаток прокалили. Образовавшееся вещество внесли в подкисленный серной кислотой раствор перманганата калия, при этом раствор обесцветился. Азотсодержащий продукт реакции поместили в раствор едкого натра и добавили цинковую пыль, при этом выделился газ с резким характерным запахом. Составьте уравнения четырёх описанных реакций.

49. Белый фосфор растворяется в растворе едкого кали с выделением газа с чесночным запахом, который самовоспламеняется на воздухе. Твёрдый продукт реакции горения прореагировал с едким натром в таком соотношении, что в образовавшемся веществе белого цвета содержится один атом водорода; при прокаливании последнего вещества образуется пиррофосфат натрия. Составьте уравнения четырёх описанных реакций.

55. Оксид двухвалентного железа нагрели с разбавленной азотной кислотой. Раствор осторожно выпарили, твёрдый остаток растворили в воде, в получившийся раствор внесли железный порошок и через некоторое время профильтровали. К фильтрату добавили раствор едкого кали, выпавший осадок отделили и оставили на воздухе, при этом цвет вещества изменился. Составьте уравнения четырёх описанных реакций.

59. Продукт взаимодействия азота и лития обработали водой. Выделившийся в результате реакции газ смешали с избытком кислорода и при нагревании пропустили над платиной; образовавшаяся газовая смесь имела бурый цвет. Составьте уравнения четырёх описанных реакций.

Продолжение

60. Медную стружку растворили в разбавленной азотной кислоте и раствор нейтрализовали едким кали. Выделившееся вещество голубого цвета отделили, прокалили (цвет вещества изменился на чёрный), смешали с коксом и повторно прокалили. Составьте уравнения четырёх описанных реакций.

61. Фосфор сожгли в избытке хлора, образующееся твёрдое вещество смешали с фосфором и нагрели. Продукт реакции обработали небольшим количеством воды, при этом выделялся бесцветный газ с резким запахом. Раствор добавили к подкисленному серной кислотой раствору перманганата калия, который в результате реакции обесцветился. Составьте уравнения четырёх описанных реакций.

69. Через избыток раствора едкого кали пропустили бурый газ в присутствии большого избытка воздуха. В образовавшийся раствор добавили магниевую стружку и нагрели; выделившимся газом нейтрализовали азотную кислоту. Полученный раствор осторожно выпарили, твёрдый продукт реакции прокалили. Составьте уравнения четырёх описанных реакций.

81. Нитрат алюминия прокалили, продукт реакции смешали с кальцинированной содой и прокалили. Образовавшееся вещество растворили в азотной кислоте и полученный раствор нейтрализовали раствором аммиака, при этом наблюдали выделение объёмного студенистого осадка. Составьте уравнения четырёх описанных реакций.

82. Нитрид магния обработали избытком воды. При пропускании выделяющегося газа как через бромную воду или через нейтральный раствор перманганата калия, так и при его сжигании образуется один и тот же газообразный продукт. Составьте уравнения четырёх описанных реакций.

85. Фосфин пропустили через горячий раствор концентрированной азотной кислоты. Раствор упарили и остаток нейтрализовали негашёной известью. Выпавший осадок отделили, смешали с коксом и кремнезёмом и прокалили. Продукт реакции, который светится в темноте, нагрели в концентрированном растворе едкого натра. Составьте уравнения четырёх описанных реакций.

89. Один из продуктов взаимодействия аммиака с бромом — газ, входящий в состав атмосферы, смешали с водородом и нагрели в присутствии платины. Образовавшуюся смесь газов пропустили через раствор соляной кислоты и к полученному раствору добавили при небольшом нагревании нитрит калия. Составьте уравнения четырёх описанных реакций.

90. Соль, полученную при растворении меди в разбавленной азотной кислоте, подвергли электролизу, используя графитовые электроды. Вещество, выделившееся на аноде, ввели во взаимодействие с натрием, а полученный продукт реакции поместили в сосуд с углекислым газом. Составьте уравнения четырёх описанных реакций.

92. Магний нагрели в сосуде, наполненном газообразным аммиаком. Образовавшееся вещество растворили в концентрированном растворе бромоводородной кислоты, раствор выпарили и остаток нагревали до исчезновения запаха, после чего добавили раствор щёлочи. Составьте уравнения четырёх описанных реакций.

97. Красный фосфор сожгли в атмосфере хлора. Продукт реакции обработали небольшим количеством воды и в раствор при нагревании добавили порошкообразный цинк. Выделяющийся газ пропустили над нагретым оксидом железа (II). Составьте уравнения четырёх описанных реакций.

Расчетные задачи

Задачи на азот

1. Медную пластинку массой 1,28 г опустили в 63% раствор азотной кислоты массой 10 г. Найдите массу 10% раствора гидроксида натрия, который бы полностью нейтрализовал полученный раствор. (Ответ: 24г).
2. Смесь нитрата меди (II) и нитрата натрия массой 46,1г прокалили, в результате чего выделилась смесь газов, которую пропустили через раствор гидроксида бария. В результате получили соль массой 52,2 г. Определите массовые доли солей в исходной смеси (81,56% и 18,44% соответственно).
3. Смесь углерода и кремния массой 8г добавили к 63% раствору азотной кислоты. Выделившийся бурый газ пропустили через раствор гидроксида калия, получив при этом раствор массой 484,8г с массовой долей соли 8,33%. Определите массовые доли простых веществ в исходной смеси (30% и 70% соответственно).
4. Кусочек магния массой 4,8 г растворили в 630 г 6% раствора азотной кислоты, при этом газообразных продуктов не выделялось. Найти массу 40% раствора гидроксида натрия, способного полностью прореагировать с полученным раствором. (55г).
5. Смесь порошков алюминия и меди добавили к 61% раствора азотной кислоты при комнатной температуре, и наблюдали выделение цветного газа объемом 26,88л. Затем к полученной смеси добавили избыток раствора гидроксида натрия, в результате чего выделились газ и осадок в молярном соотношении 1:2. Определите массовые доли металлов в исходной смеси. (Ответ: 12,3% и 87,7% соответственно.)
6. Кристаллическую соду массой 14,3г добавили к 42 г раствора азотной кислоты. К полученному раствору добавили медную проволоку, при этом выделился бесцветный газ объемом 560 мл и в растворе не осталось ионов водорода. Определите массовую долю кислоты в исходном растворе. (Ответ: 30%).
7. Двухводный кристаллогидрат нитрата цинка растворили в 100г воды, в результате чего получили 3,62% раствор соли. Затем туда добавили 100г 40% раствора гидроксида натрия и получили раствора с массовой долей щелочи 18%. Определите массу кристаллогидрата. (4,5 г)

Задачи на фосфор

1. Белый фосфор массой 9,3г сожгли, и полученное белое вещество растворили в воде и нагрели. Найдите объем 10% раствора гидроксида натрия (плотность 1,2 г/мл), необходимого для получения двух кислых солей в равных молярных соотношениях. (Ответ: 150 мл).
2. Найти массу белого фосфора, при растворении которого в 100г 40% горячего раствора гидроксида натрия, чтобы массовая доля щелочи в растворе стала равна 25,69%. (Ответ: 12,4 г)
3. Смешали 340 г 5% раствора нитрата серебра и 164г 10% раствора . Найти минимальный объем 15% раствора (плотность 1,14г/мл), который необходим для растворения полученного осадка. (Ответ: 19,1мл).
4. К ортофосфату кальция массой 31г добавили 392г 10% раствора серной кислоты. Найдите объем 20% раствора гидроксида калия (плотность 1,12 г/мл), который необходим для полной нейтрализации полученного раствора. (Ответ: 200мл).
5. Фосфор сожгли в избытке кислорода, и полученный продукт добавили в 110г 2% раствора гидроксида натрия, получив при этом кислую и среднюю соли в соотношении 1:3. (Ответ: 0,62 г)
6. Йодид фосфора массой 66,6 г растворили в избытке воды. Определите массу 20% раствора нитрата серебра, способного полностью прореагировать с полученным раствором и суммарную массу осадка, который при этом образуется. (Ответ: 680г раствора и 159,4г осадка).
7. Фосфин массой 3,4г сожгли, продукт его сгорания осушили и добавили к 160г 10% раствора гидроксида натрия. Определите массу 16% раствора нитрата серебра, который может полностью прореагировать с полученным раствором. (Ответ: 425г).