




Азот: кислородные
соединения.

Особенности химии
фосфора и элементов его
подгруппы



Свойства оксидов азота

	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_5
$\Delta G^\circ_{\text{обр.}}$, кДж/моль	+104 (г)	+87 (г)	+139 (г)	+51 (г)	+115 (г)
Т. пл., ° С	-90,9	-163,6	-101	-11,2 (N_2O_4)	+41 (при повышенно м давлении)
Т. кип., ° С	-88,6	-151,7	разл.	+21 (N_2O_4)	разл.

Оксид диазота N₂O



- N₂O – бесцв. газ со слабым приятным запахом и слабонаркотическим действием, т.пл. –91 °С, т. кип. –89 °С.
- N₂O – несолеобр. оксид, сильный окислитель.

• **Разложение:**



Монооксид азота NO

- NO – бесцв. газ, несолеобр. оксид, т. пл. $-164\text{ }^{\circ}\text{C}$, т. кип. $-152\text{ }^{\circ}\text{C}$.

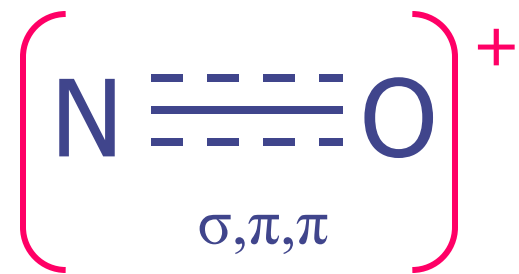
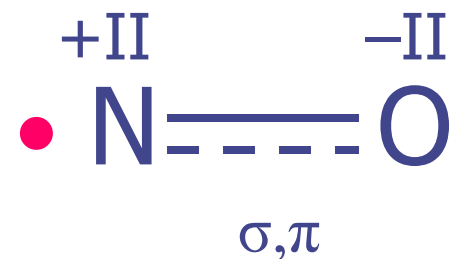
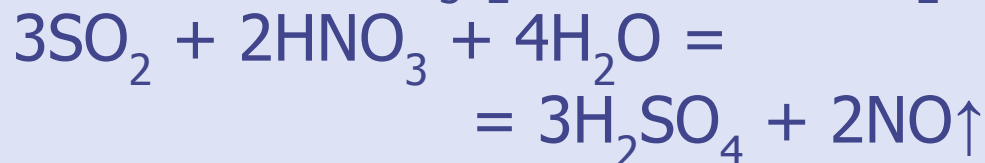
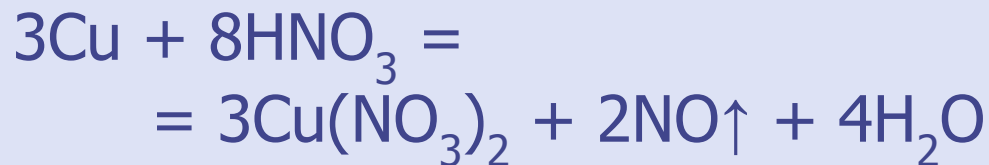
- Димеризация:



- Окисление:



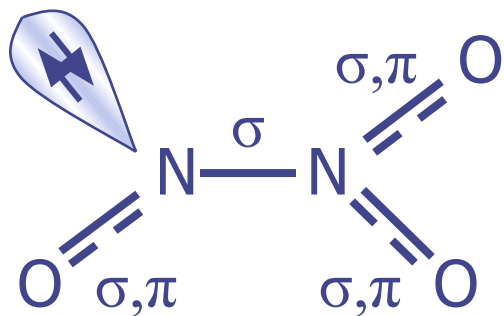
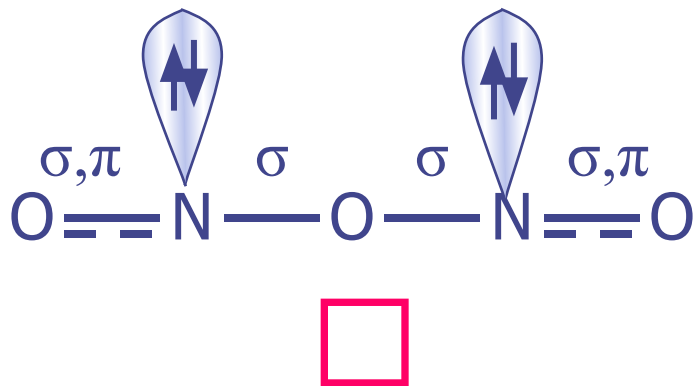
- Получение:



Нитрозил-катион NO^+ :

соль $(\text{NO})\text{HSO}_4$

Триоксид диазота N_2O_3



Ст. окисл. $ON^{II}-N^{IV}O_2$
 $(NO^+)(NO_2^-)$ нитрит нитрозила

- N_2O_3 – термически неуст., жидк. синего цвета, т.пл. $-100\text{ }^\circ\text{C}$, т.кип. $+3\text{ }^\circ\text{C}$.

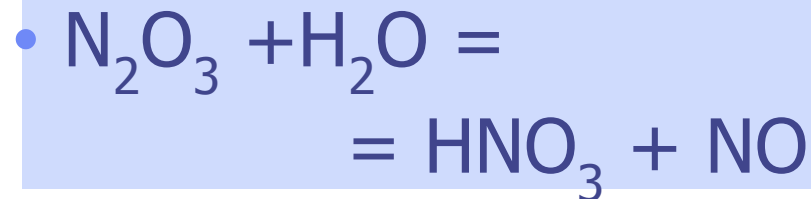
- N_2O_3 – кислотный оксид.

- Дисмутация:**

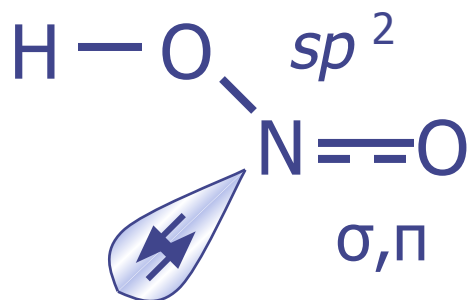


$25\text{ }^\circ\text{C}: \eta = 90\%$

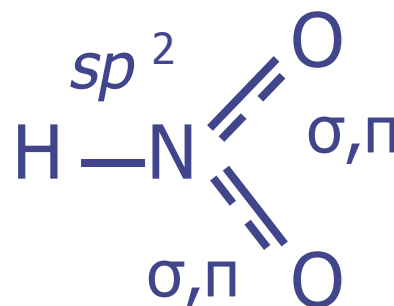
$120\text{ }^\circ\text{C}: \eta = 100\%$



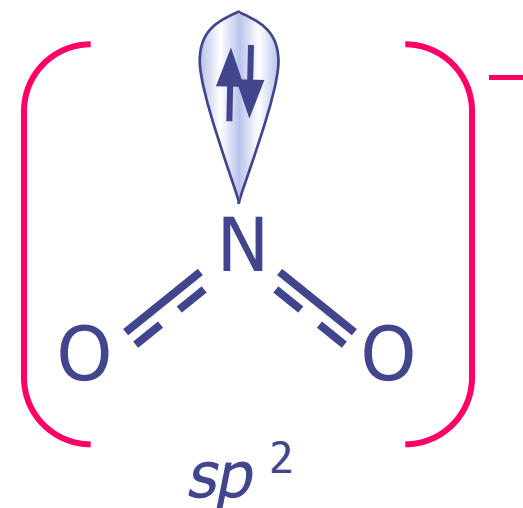
Азотистая кислота HNO_2



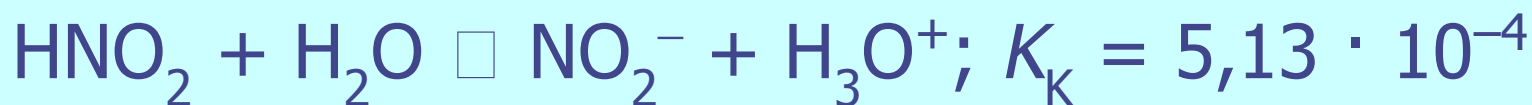
-ONO (нитрито-)



-NO₂ (нитро-)



- Протолиз в водном р-ре:



- Устойчивы соли $\text{M}^{\text{IA}}\text{NO}_2$, $\text{M}^{\text{IIA}}(\text{NO}_2)_2$

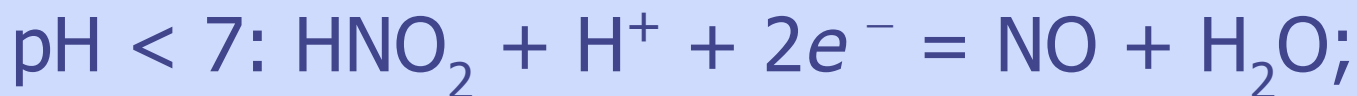


Окислительно-восстановительные свойства

- *Окислительные свойства*

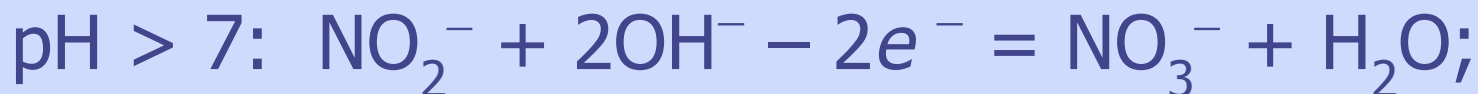


$$\phi^\circ = -0,45 \text{ В}$$

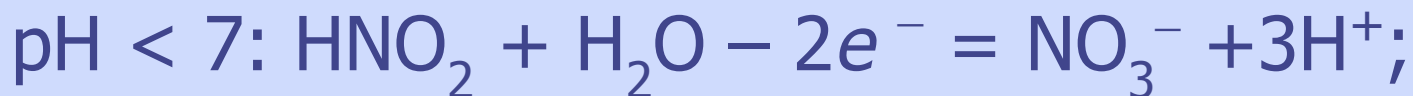


$$\phi^\circ = +1,00 \text{ В}$$

- *Восстановительные свойства*

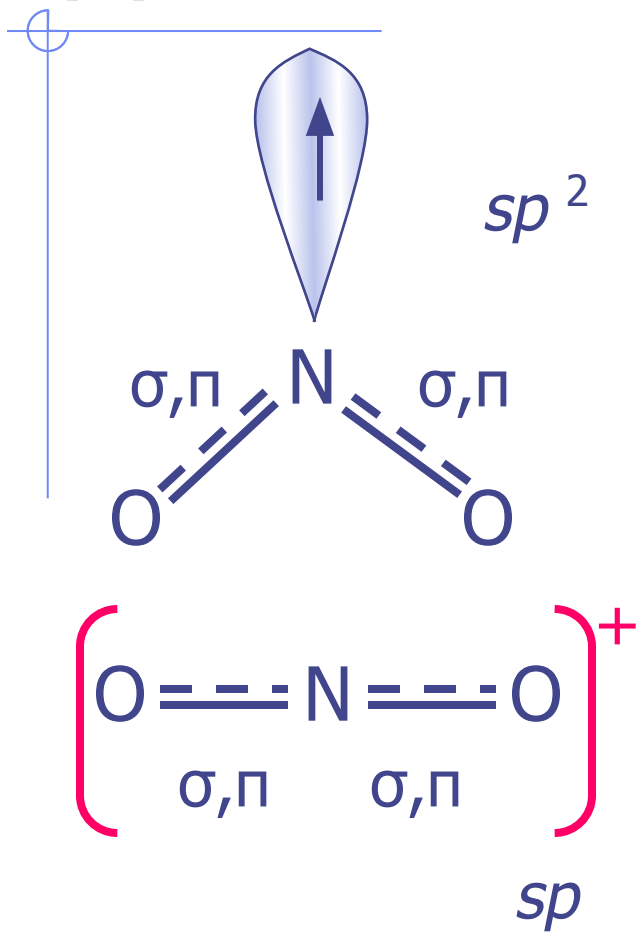


$$\phi^\circ = +0,01 \text{ В}$$



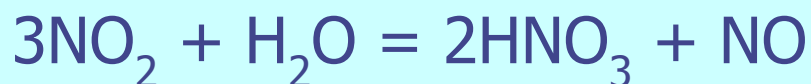
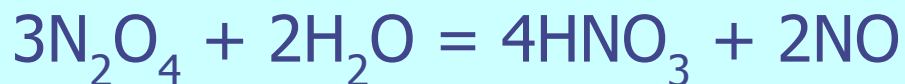
$$\phi^\circ = +0,93 \text{ В}$$

Диоксид азота ·NO₂



- 2NO₂ ⇌ N₂O₄
 бурый газ ⇌ бесцв. жидк.
- N₂O_{4(ж)} ⇌ (NO⁺)(NO₃⁻)

• Дисмутация:

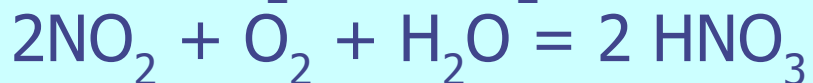
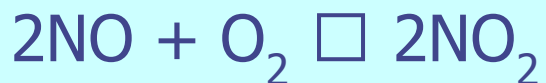


- 2NO₂ + 2KOH =
 = KNO₃ + KNO₂ + H₂O

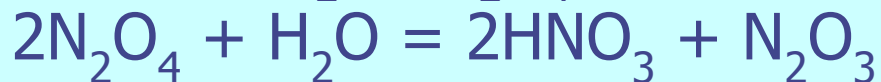
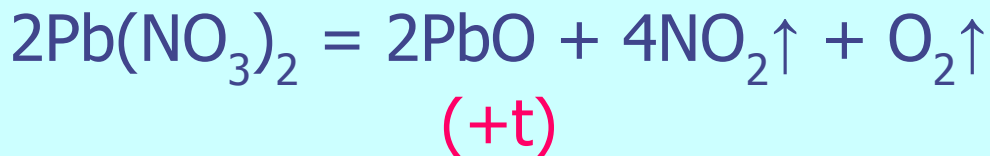
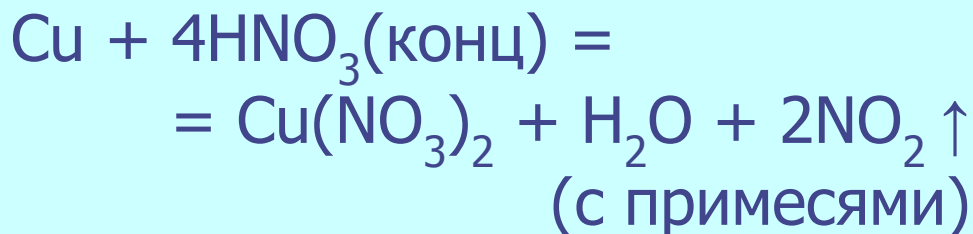
(NO₂⁺)ClO₄⁻ перхлорат нитроила

Получение

В промышленности



В лаборатории

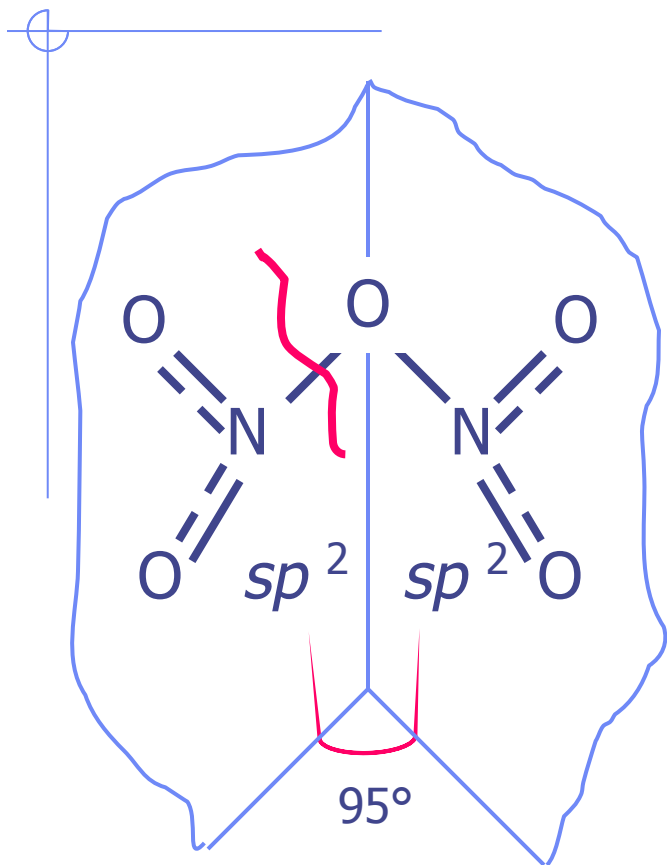


Термическое разложение $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и взаимодействие N_2O_4 с водой

[Видео: разложение](#)

[Видео: + вода](#)

Пентаоксид диазота N_2O_5

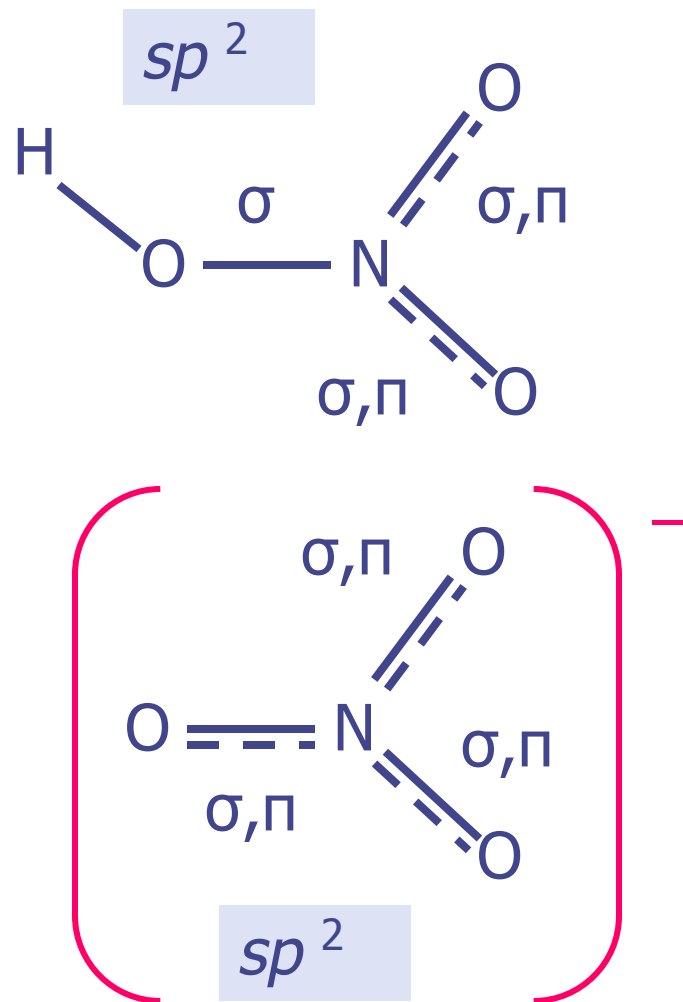


$(NO_2^+)(NO_3^-)$ – нитрат нитроила

- N_2O_5 – бесцв. крист., гигроскопичен, т.пл. $+41^\circ C$, т.субл. $+32^\circ C$.
- N_2O_5 – сильнейший окислитель.
- **Получение:**
$$2NO_2 + O_3 = N_2O_5 + O_2$$
$$4HNO_3 + P_4O_{10} = (HPO_3)_4 + 2N_2O_5$$

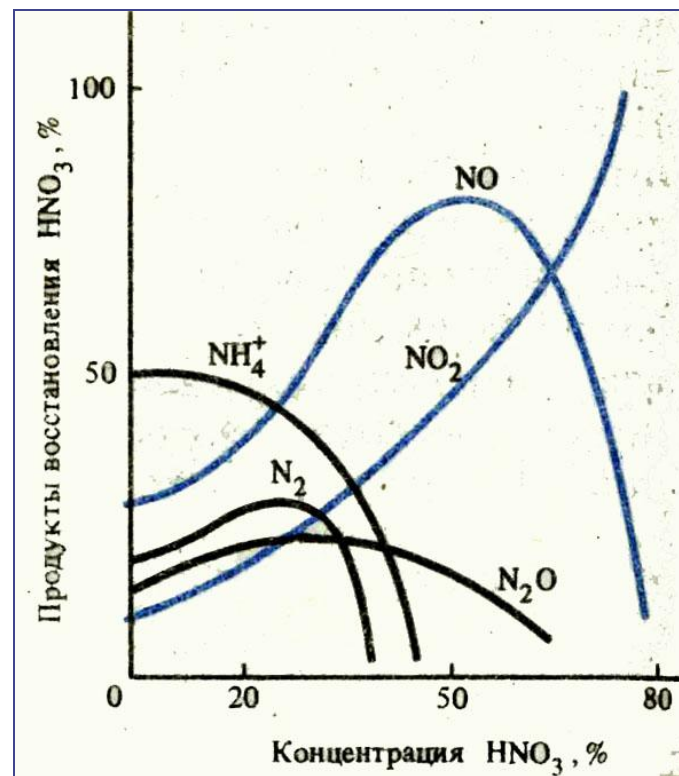
Азотная кислота HNO_3

- HNO_3 – бесцветная жидкость, дымящая на воздухе, т. пл. $-41,6\text{ }^\circ\text{C}$, т. кип. $+82,6\text{ }^\circ\text{C}$, гигроскопична, неогранич. р-рима в воде.
- HNO_3 – сильная к-та:
 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- Разложение на свету:
 $4\text{HNO}_3 = 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$



Окислительные свойства HNO_3

- $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+(\text{конц.}) + 1e^- = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}; \phi^\circ = +0,77\text{В}$
- $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+(\text{разб.}) + 3e^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}; \phi^\circ = +0,96\text{В}$
- $\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+(\text{оч.разб.}) + 8e^- = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}; \phi^\circ = +0,88\text{В}$

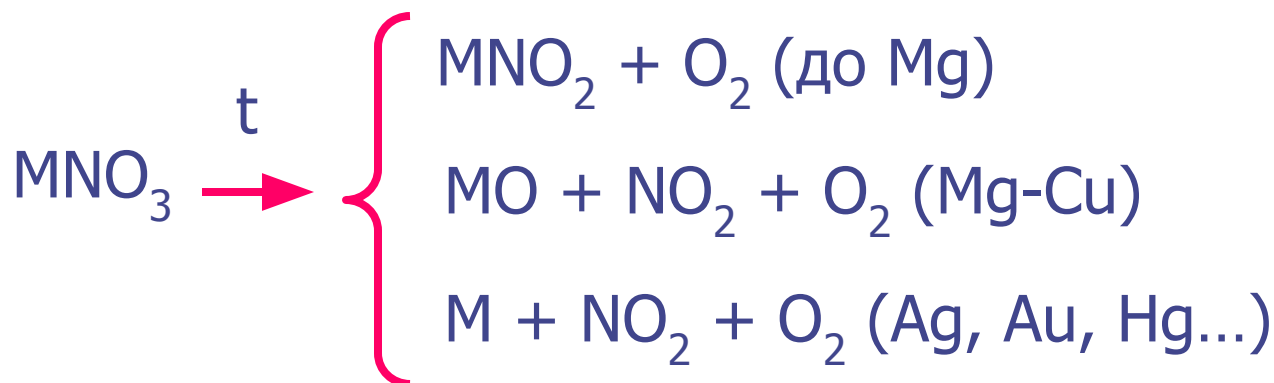


Продукты
взаимодействия
железа и HNO_3

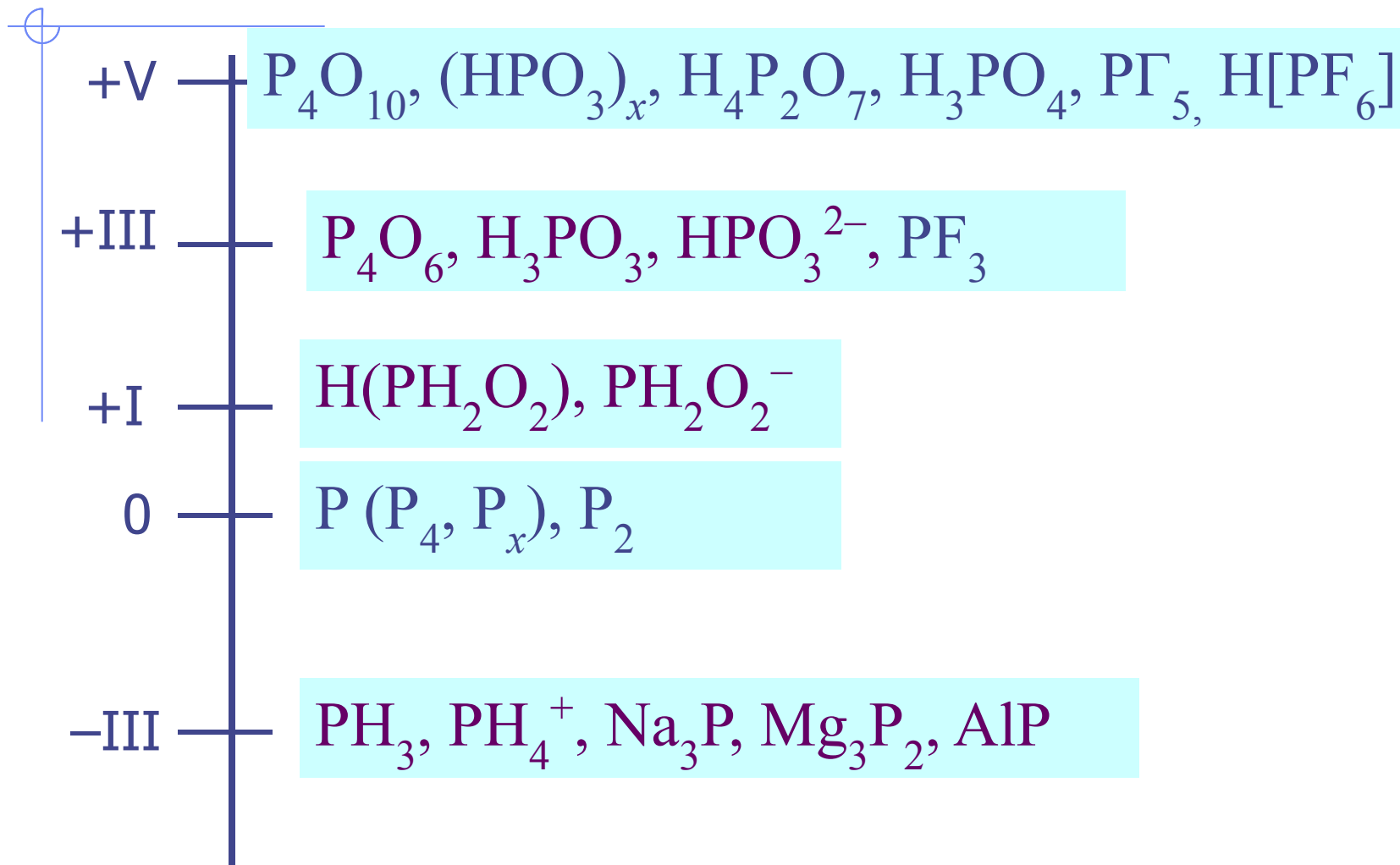
«Царская водка»: $\text{HNO}_3(\text{к}) + \text{HCl}(\text{к})$ (1:3 по объему)

- $3\text{HCl} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NOCl} + 2[\text{Cl}^0] + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Au} + 4\text{HCl} + \text{HNO}_3 = \text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
- $3\text{Pt} + 18\text{HCl} + 4\text{HNO}_3 = 3\text{H}_2[\text{PtCl}_6] + 4\text{NO}\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$

Термическое разложение нитратов



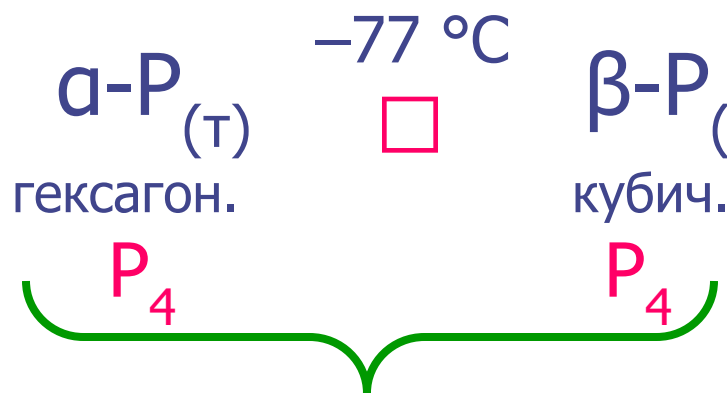
Шкала степеней окисления фосфора



A vertical scale showing the oxidation states of phosphorus from +V to -III. The scale is represented by a vertical line with horizontal tick marks. To the left of the line are the oxidation state labels: +V, +III, +I, 0, and -III. To the right of the line are the corresponding chemical formulas for phosphorus in each state, grouped into light blue horizontal bars. The +V bar is the widest, followed by +III, +I, 0, and -III.

+V	P_4O_{10} , $(HPO_3)_x$, $H_4P_2O_7$, H_3PO_4 , PF_5 , $H[PF_6]$
+III	P_4O_6 , H_3PO_3 , HPO_3^{2-} , PF_3
+I	$H(PH_2O_2)$, $PH_2O_2^-$
0	P (P_4 , P_x), P_2
-III	PH_3 , PH_4^+ , Na_3P , Mg_3P_2 , AlP

Еще раз о полиморфизме



Белый фосфор P₄



+250 °C, кат. I₂, Na, S

Красный фосфор P_x



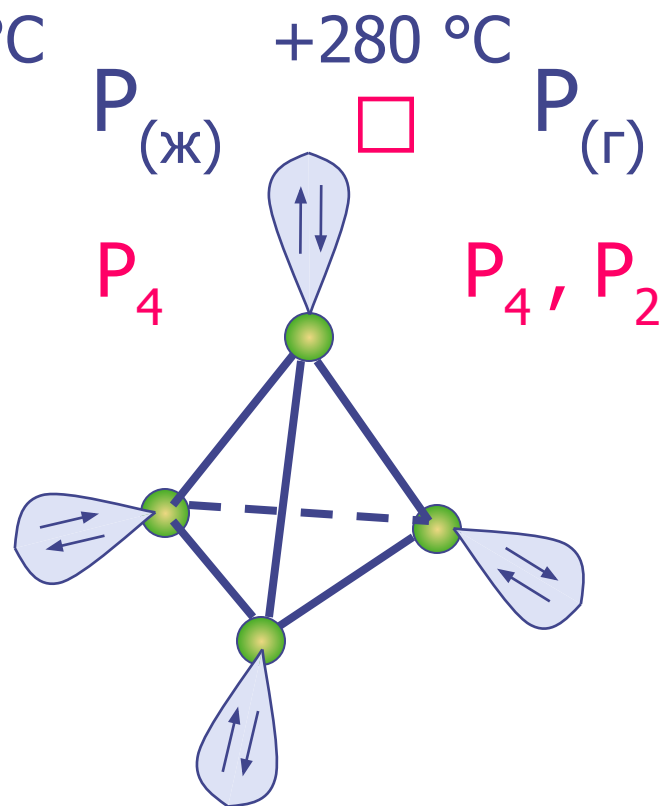
p, t

Черный фосфор (sp², тип графита)



p, t

«Металлический» фосфор



Т-ра вспышки: белый ф. +34 °C, красный ф. +240 °C, черный ф. +400 °C

Дисмутация фосфора в щелочной среде

на холоду:

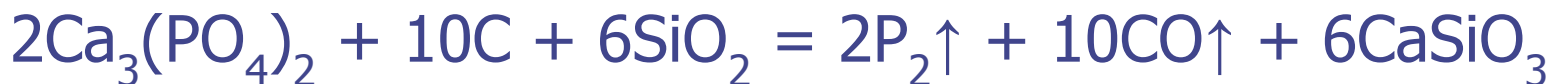
- $4\text{P} + 3\text{NaOH}(\text{разб}) + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{NaH}_2\text{P}^{+\text{I}}\text{O}_2 + \text{P}^{-\text{III}}\text{H}_3\uparrow$
 $\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$
 $\text{P} + 2\text{OH}^- - 1e^- = \text{H}_2\text{PO}_2^-$ (гипофосфит-ион)

при нагревании:

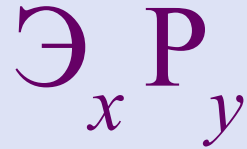
- $2\text{P} + 2\text{NaOH}(\text{конц}) + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{HP}^{+\text{III}}\text{O}_3 + \text{P}^{-\text{III}}\text{H}_3\uparrow$
 $\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$
 $\text{P} + 5\text{OH}^- - 3e^- = \text{HPO}_3^{3-} + 3\text{H}_2\text{O}$ (фосфит-ион)

- **Получение**

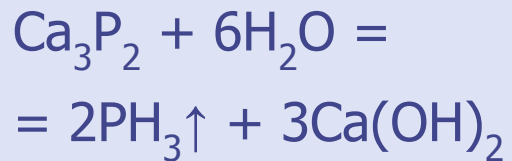
прокаливание фосфорита с углем и песком



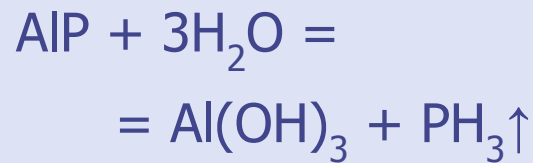
Фосфиды



Солеобразные



Ковалентные

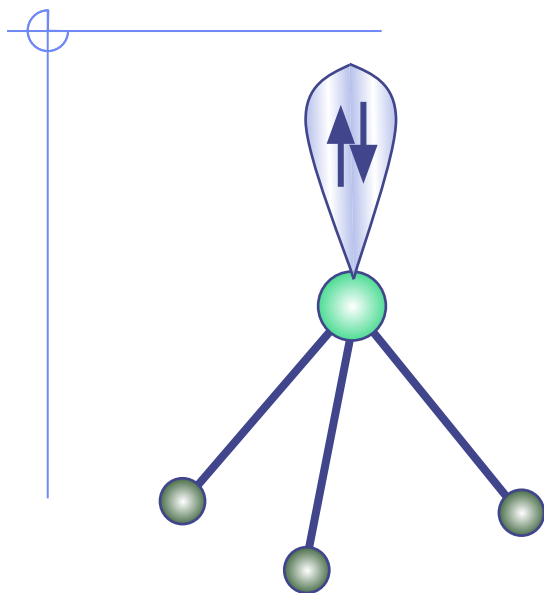


Металлоподобные

(для d-элементов)



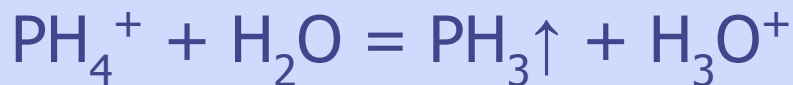
Фосфин PH_3



sp^3 – гибридизация

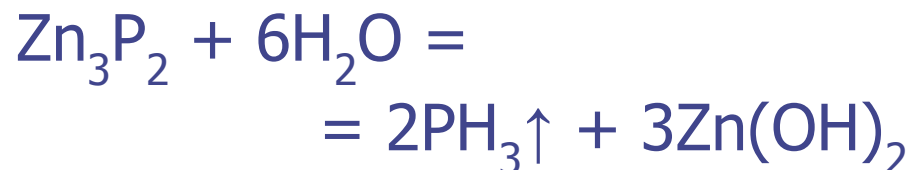
PH_4^+ - катион фосфония

Соли: PH_4ClO_4 , PH_4Cl ...



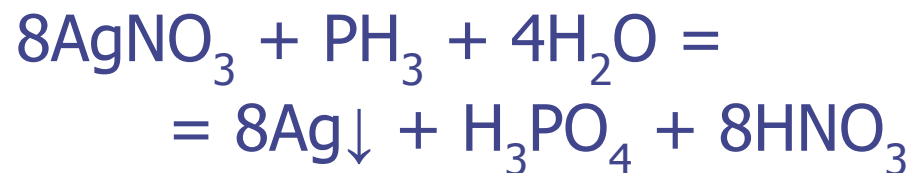
- PH_3 (монофосфин) – ядовитый газ с отвратительным запахом.
- P_2H_4 (дифосфин) – аналог гидразина.

• Получение:



Реакции дисмутации в р-ре щелочи

• Восст. свойства:



Кислородные кислоты

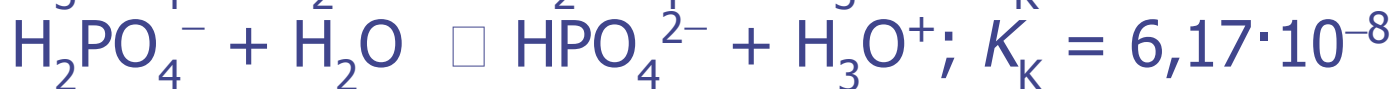
- **Фосфорноватистая** (фосфоновая) к-та, **одноосновная**



- **Фосфористая** (фосфиновая) к-та, **двухосновная**



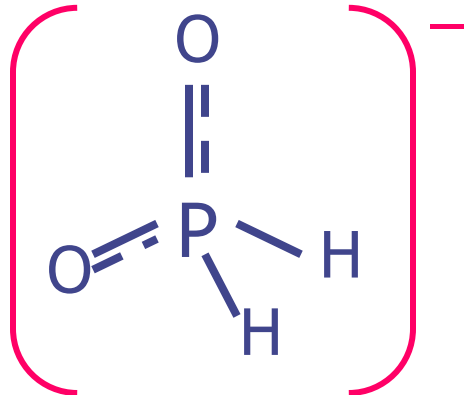
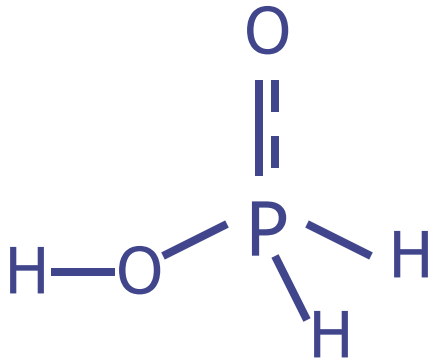
- **Ортофосфорная** к-та, **трехосновная**



- Дифосфорная к-та $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$
- Полиметафосфорная к-та $(\text{HPO}_3)_x$

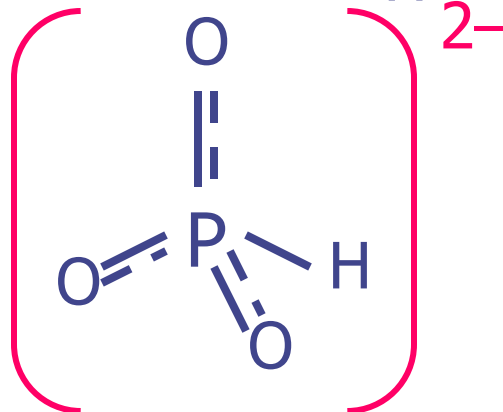
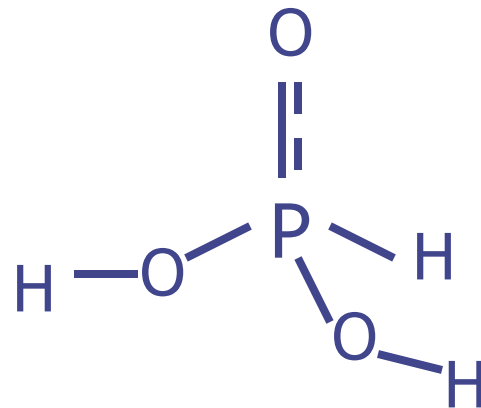
Строение кислородных кислот: sp^3

$\text{H}(\text{P}^{+\text{I}}\text{H}_2\text{O}_2)$
фосфорноватистая к-та



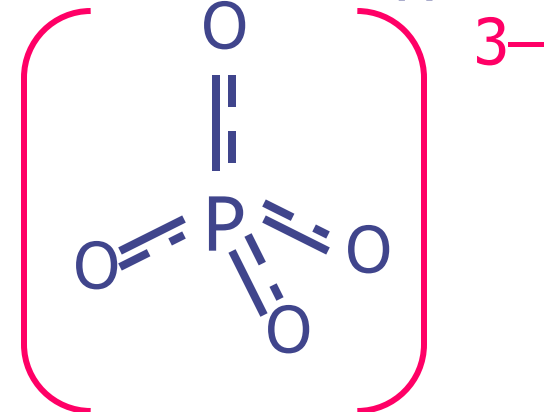
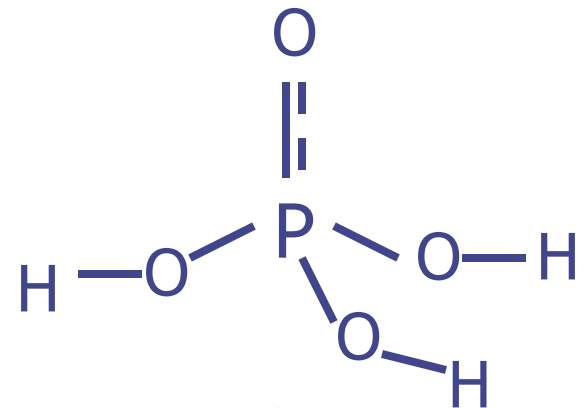
Гипофосфит
(фосфинат)-ион

$\text{H}_2(\text{P}^{+\text{III}}\text{HO}_3)$
фосфористая к-та



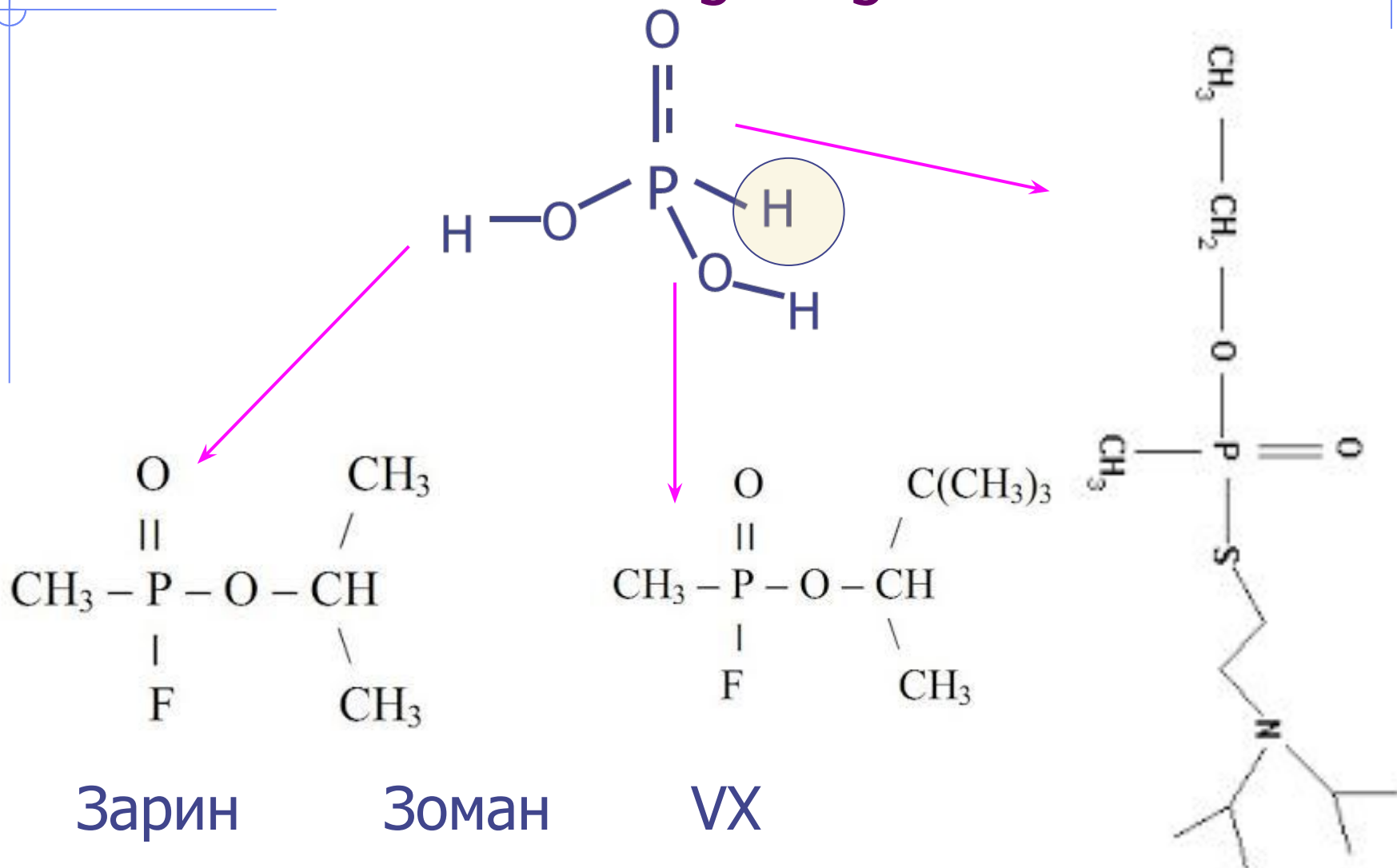
Фосфит(фосфонат)-ион

$\text{H}_3\text{P}^{+\text{V}}\text{O}_4$
ортофосфорная к-та

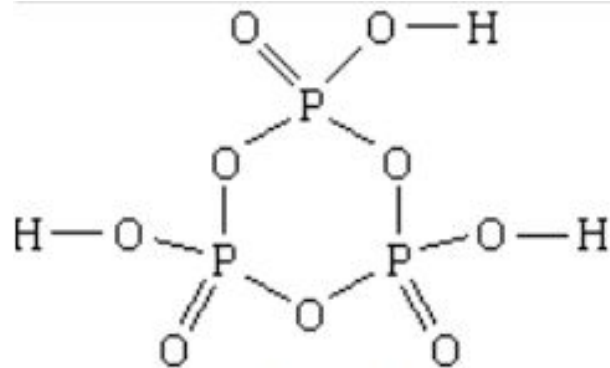


Ортофосфат-ион

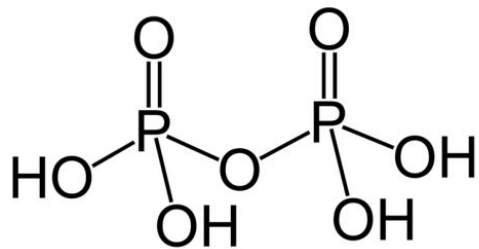
Производные H_3PO_3 - ОВ



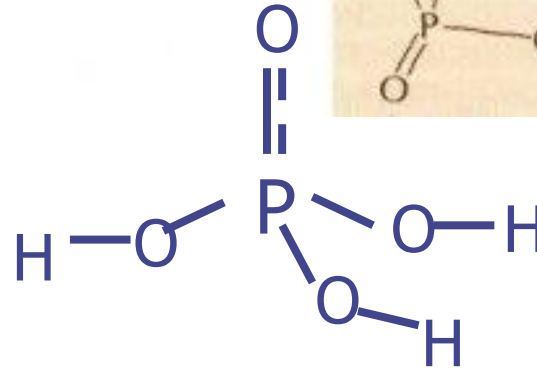
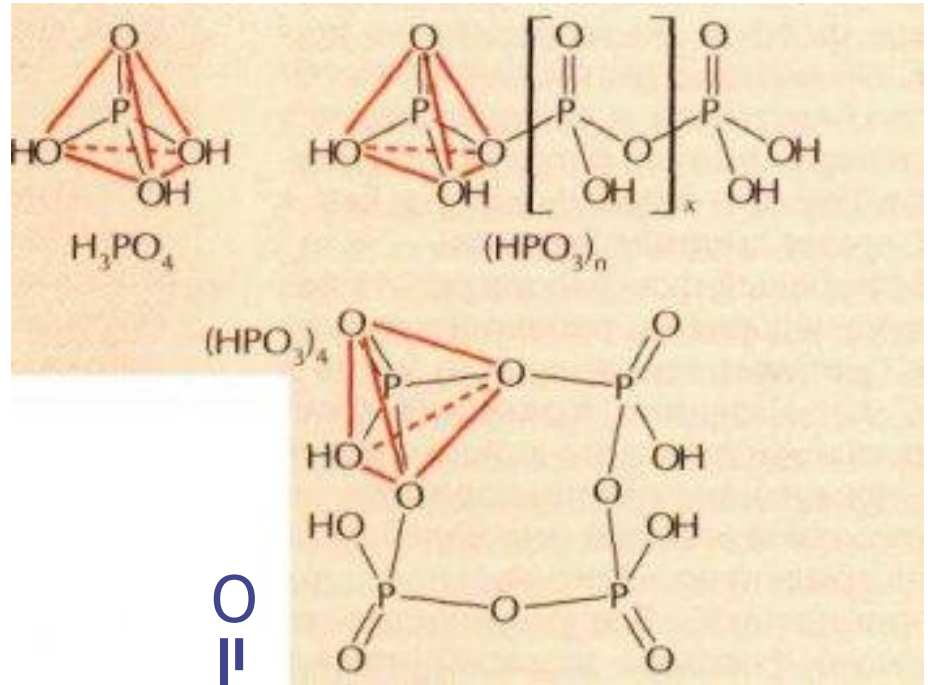
Кислородные кислоты фосфора



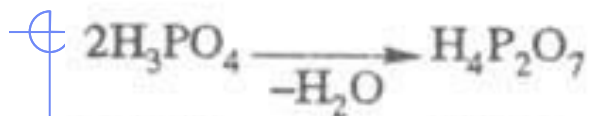
триметафосфорная кислота



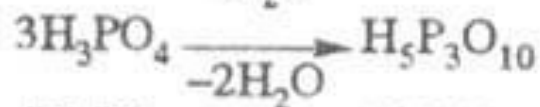
пирофосфорная кислота



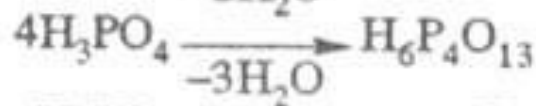
Кислородные кислоты фосфора



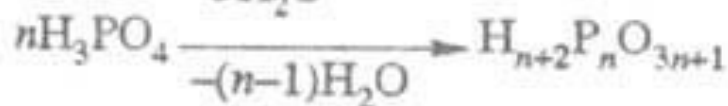
P_2 -к-та (пиро-, или дифосфорная к-та)



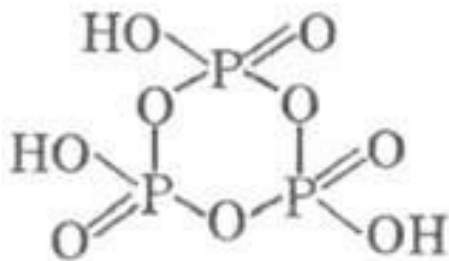
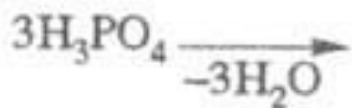
P_3 -к-та (трифосфорная)



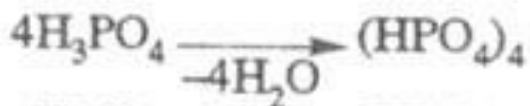
P_4 -к-та (тетрафосфорная)



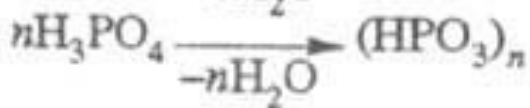
P_n -к-ты (полифосфорные, цепочечные)



P_{3c} -к-та (трициклофосфорная)



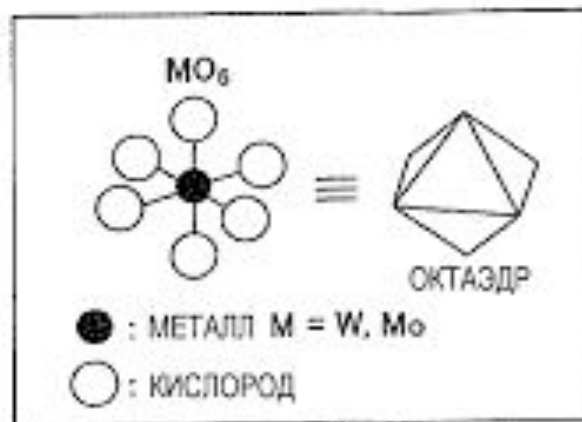
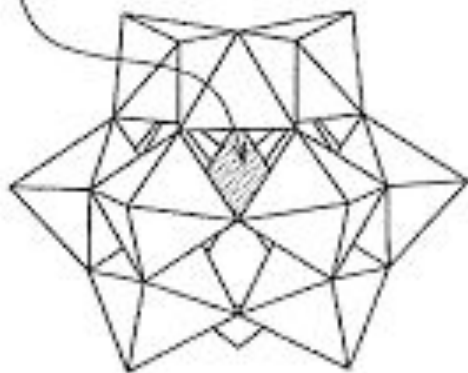
P_{4c} -к-та (тетрациклофосфорная)



P_{nc} -к-ты (метафосфорные, $n \geq 3$)

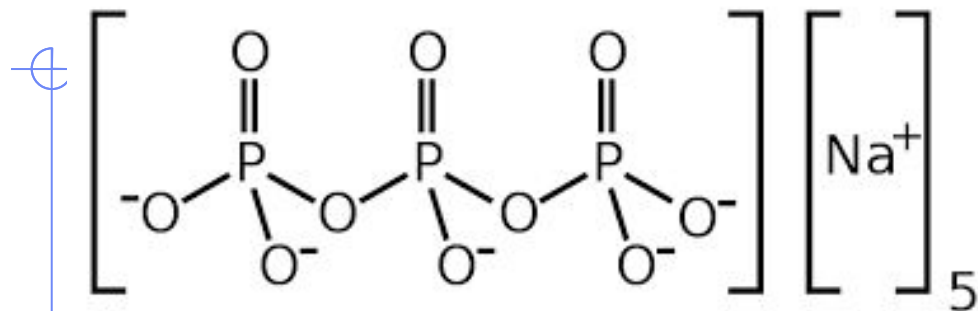
Кислородные кислоты фосфора

XO_4 : ПРАВИЛЬНЫЙ ТЕТРАЗДР (X = P, S)

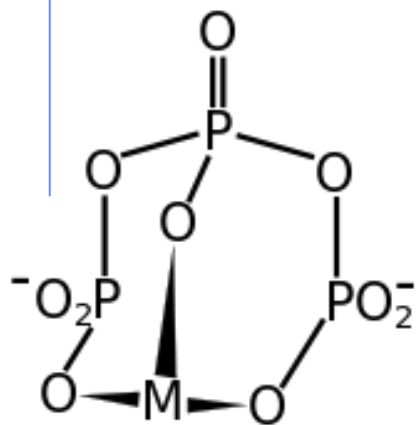


$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{Mo(W)O}_3$ фосформолибденовая и фосфорвольфрамовая кислоты как пример гетерополикислот

Кислородные кислоты фосфора



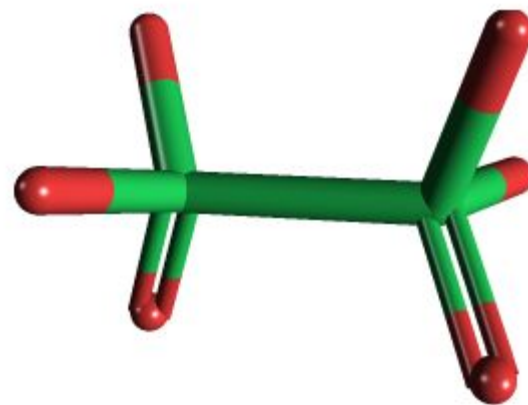
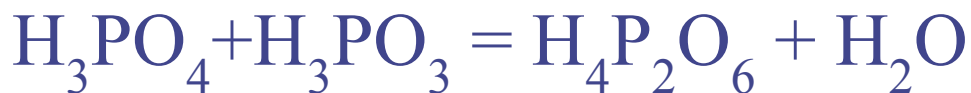
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
триполифосфаты -
известные ПАВ, лиганды



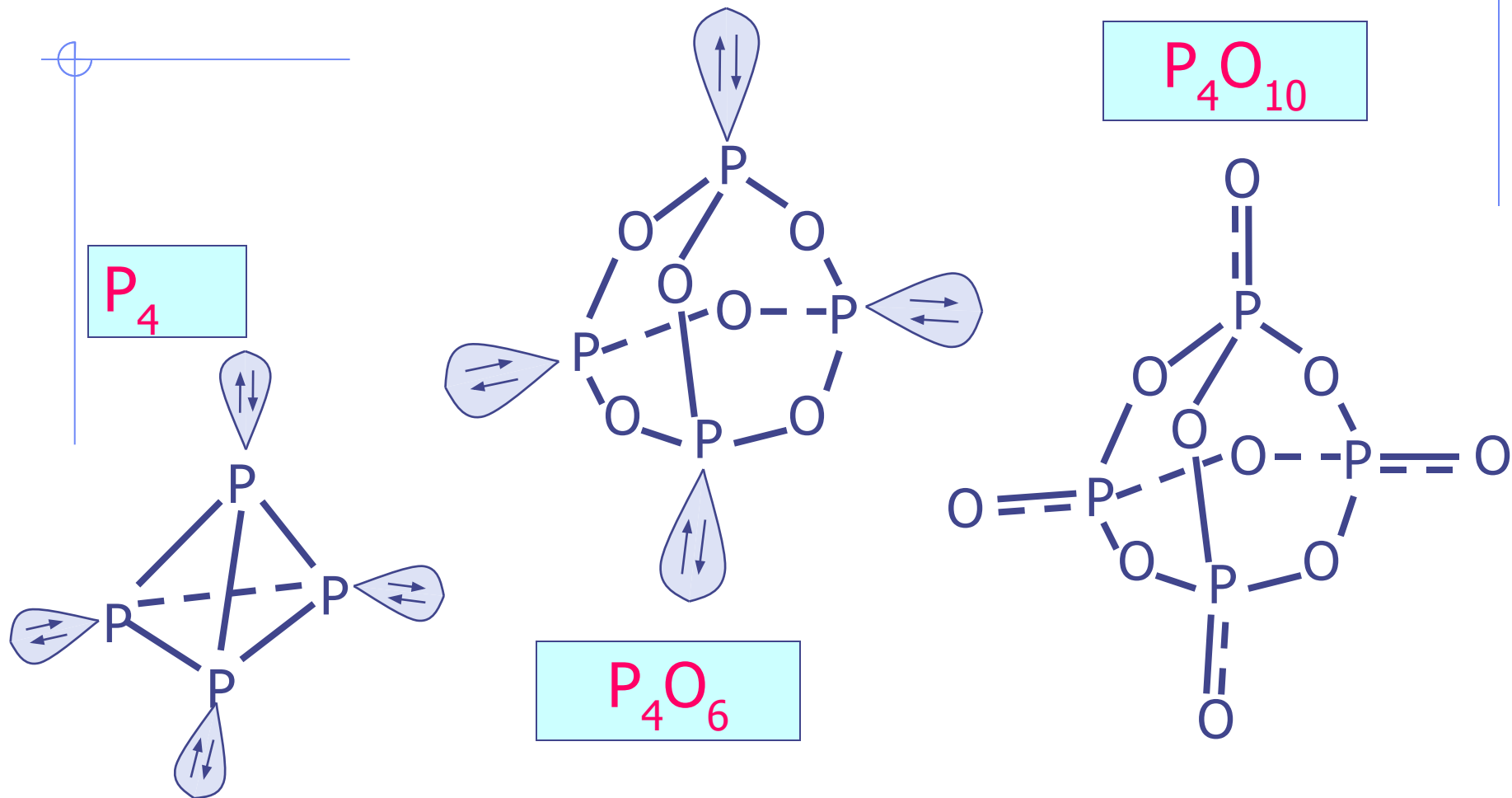
Комплекс триполифосфат-иона с ионом
металла - комплексообразователя M^{3+}

Фосфорноватая кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$,

Соли – гипофосфаты

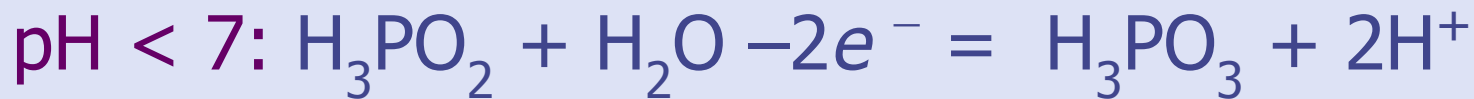


Строение оксидов: sp^3 -гибридизация

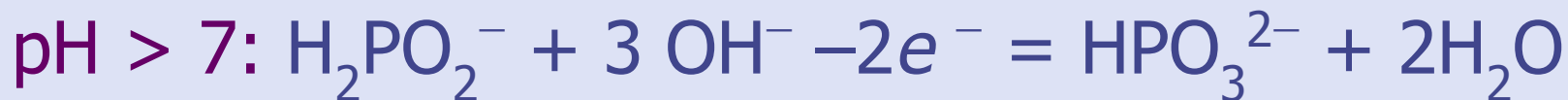


Метафосфорная к-та $(HPO_3)_x$ – тетраэдры, связанные углами

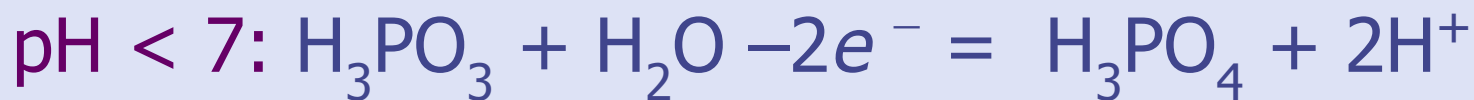
Окислительно-восстановительные свойства



$$\phi^\circ = -0,49 \text{ В}$$



$$\phi^\circ = -1,57 \text{ В}$$

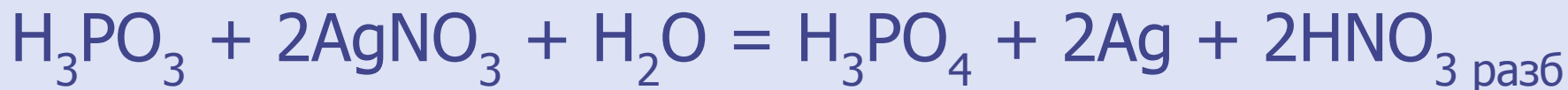


$$\phi^\circ = -0,28 \text{ В}$$



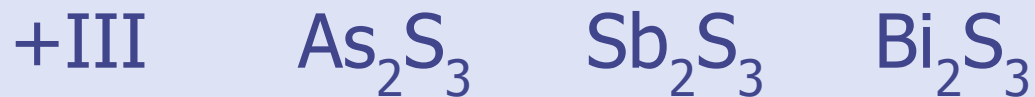
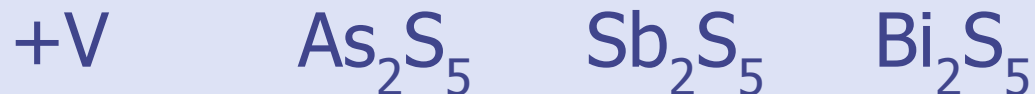
$$\phi^\circ = -1,12 \text{ В}$$

Пример:



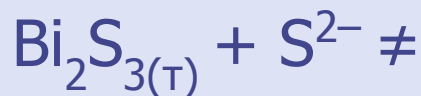
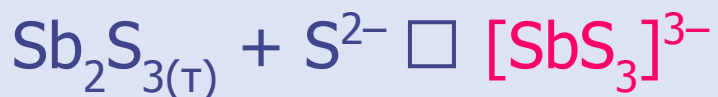
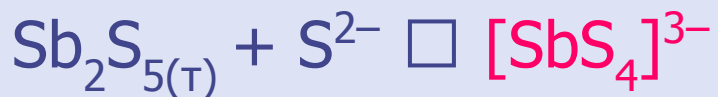
Разделение сурьмы и висмута (сульфидный метод)

1. Осаждение сульфидов (+H₂S)



(ПР ≈ 10⁻⁹⁰ ÷ 10⁻¹⁰⁵)

2. Растворение (+Na₂S)



3. Осаждение (+HCl)



Особенности химии висмута

