

*МОУ «Средняя общеобразовательная
школа №6
с углубленным изучением французского
языка»*

Проектная работа по химии «Жидкий азот»

Выполнили учащиеся
10Б класса Лобакин А.
и Тумаков И.

Рязань 2009

Содержание

Открытие

Происхождение названия

Круговорот азота в природе

Азот в природе

Получение

Свойства

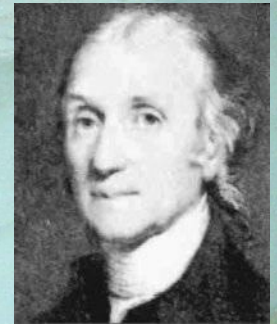
Соединения азота

Применение

N	7
	14,00674
$2s^2 2p^3$;	
Азот	

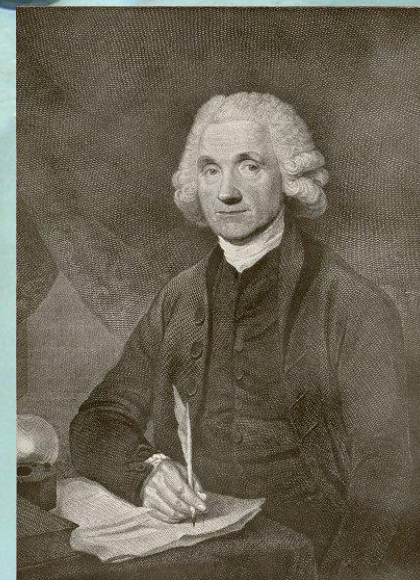
Открытие

В 1777 году Генри Кавендиш провёл следующий опыт: он многократно пропускал воздух над раскалённым углём, затем обрабатывал его щёлочью, в результате получался остаток, который Кавендиш назвал удушливым (или мефитическим) воздухом. С позиций современной химии ясно, что в реакции с раскалённым углём кислород воздуха связывался в углекислый газ, который затем реагировал со щёлочью. При этом остаток газа представлял собой по большей части азот. Таким образом, Кавендиш выделил азот, но не сумел понять, что это новое простое вещество (химический элемент). В том же году Кавендиш сообщил об этом опыте Джозефу Пристли.



Открытие

Пристли в это время проводил серию экспериментов, в которых также связывал кислород воздуха и удалял полученный углекислый газ, то есть также получал азот, однако, будучи сторонником господствующей в те времена теории флогистона, совершенно неверно истолковал полученные результаты (по его мнению, процесс был противоположным — не кислород удалялся из газовой смеси, а наоборот, в результате обжига воздух насыщался флогистоном; оставшийся воздух (азот) он и назвал насыщенным флогистоном, то есть флогистированным). Очевидно, что и Пристли, хотя и смог выделить азот, не сумел понять сути своего открытия, поэтому и не считается

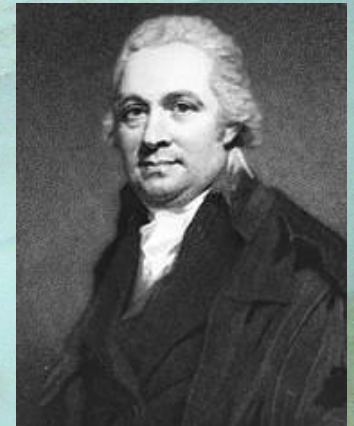


Открытие

Одновременно схожие эксперименты с тем же результатом проводил и Карл Шееле.

В 1772 году азот (под названием «испорченного воздуха») как простое вещество описал Даниэль Резерфорд, он опубликовал магистерскую диссертацию, где указал основные свойства азота (не реагирует со щелочами, не поддерживает горения, непригоден для дыхания). Именно Даниэль Резерфорд и считается первооткрывателем азота.

В дальнейшем азот был изучен Генри Кавендишем (интересен тот факт, что он сумел связать азот с кислородом при помощи разрядов электрического тока, а после поглощения оксидов азота в остатке получил небольшое количество газа, абсолютно инертного, хотя, как и в случае с азотом, не смог понять, что выделил новые химические элементы — инертные газы). Однако и Резерфорд был сторонником флогистонной теории, поэтому также не смог понять, что же он выделил. Таким образом, чётко определить первооткрывателя азота



Происхождение названия



Азот (от греч. $\alpha\zeta\omega\tau\omicron\varsigma$ — безжизненный, лат. *Nitrogenium*), вместо предыдущих названий («флогистированный», «мефитический» и «испорченный» воздух) предложил в 1787 году Антуан Лавуазье, который в то время в составе группы других французских учёных разрабатывал принципы химической номенклатуры. Как показано выше, в то время уже было известно, что азот не поддерживает ни горения, ни дыхания. Это свойство и сочли наиболее важным. Хотя впоследствии выяснилось, что азот, наоборот, крайне необходим для всех живых существ, название сохранилось во французском и русском языках.



Происхождение названия



Существует и иная версия. Слово «азот» придумано не Лавуазье и не его коллегами по номенклатурной комиссии; оно вошло в алхимическую литературу уже в раннем средневековье и употреблялось для обозначения «первичной материи металлов», которую считали «альфой и омегой» всего сущего. Это выражение заимствовано из Апокалипсиса: «Я есть Альфа и Омега, начало и конец». Слово составлено из начальных и конечных букв алфавитов трёх языков — латинского, греческого и древнееврейского, — считавшихся «священными», поскольку, согласно Евангелиям, надпись на кресте при распятии Христа была сделана на этих языках (*а, альфа, алеф и зет, омега, тав* — *ΑΛΛΖΟΤΗ*). Составители новой химической номенклатуры хорошо знали о существовании этого слова; инициатор её создания Гитон де Морво отмечал в своей «Методической энциклопедии» (1786) алхимическое значение термина.



Азот в природе

Изотопы азота

Природный азот состоит из двух стабильных изотопов ^{14}N — 99,635 % и ^{15}N — 0,365 %.

Известны радиоактивные изотопы азота с массовыми числами 11, 12, 13, 16 и 17. Все они являются очень короткоживущими изотопами. Самый стабильный из них ^{13}N имеет период полураспада 10 мин.

Магнитный момент ядер изотопов $I_{N^{14}} = 1, I_{N^{15}} = 1/2$

Азот в природе

Распространённость

- Вне пределов Земли азот обнаружен в газовых туманностях, солнечной атмосфере, на Уране, Нептуне, межзвёздном пространстве и др. Азот — четвёртый по распространённости элемент Солнечной системы (после водорода, гелия и кислорода).
- Азот, в форме двухатомных молекул N_2 составляет большую часть атмосферы, где его содержание составляет 75,6 % (по массе) или 78,084 % (по объёму), то есть около $3,87 \cdot 10^{15}$ т.
- Содержание азота в земной коре, по данным разных авторов, составляет $(0,7—1,5) \cdot 10^{15}$ т (причём в гумусе — порядка $6 \cdot 10^{10}$ т), а в мантии Земли — $1,3 \cdot 10^{16}$ т. Такое соотношение масс заставляет предположить, что главным источником азота служит верхняя часть мантии, откуда он поступает в другие оболочки Земли с извержениями вулканов.
- Масса растворённого в гидросфере азота, учитывая, что одновременно происходят процессы растворения азота атмосферы в воде и выделения его в атмосферу, составляет около $2 \cdot 10^{13}$ т, кроме того примерно $7 \cdot 10^{11}$ т азота содержится в гидросфере в виде соединений.

Содержани
е

Азот в природе

Биологическая роль

Азот является элементом, необходимым для существования животных и растений, он входит в состав белков (16—18 % по массе), аминокислот, нуклеиновых кислот, нуклеопротеидов, хлорофилла, гемоглобина и др. В составе живых клеток по числу атомов азота около 2%, по массовой доле - около 2,5 % (четвертое место после водорода, углерода и кислорода). В связи с этим значительное количество связанного азота содержится в живых организмах, «мёртвой органике» и дисперсном веществе морей и океанов. Это количество оценивается примерно в $1,9 \cdot 10^{11}$ т. В результате процессов гниения и разложения азотсодержащей органики, при условии благоприятных факторов окружающей среды, могут образоваться природные залежи полезных ископаемых, содержащие азот, например, «чилийская селитра» (нитрат натрия с примесями других соединений), норвежская, индийская селитры.

Круговорот азота в природе

Фиксация атмосферного азота в природе происходит по двум основным направлениям — абиогенному и биогенному. Первый путь включает главным образом реакции азота с кислородом. Так как азот химически весьма инертен, для окисления требуются большие количества энергии (высокие температуры). Эти условия достигаются при разрядах молний, когда температура достигает $25000\text{ }^{\circ}\text{C}$ и более. При этом происходит образование различных оксидов азота. Существует также вероятность, что абиотическая фиксация происходит в результате фотокаталитических реакций на поверхности полупроводников или широкополосных диэлектриков (песок пустынь).

Круговорот азота в природе

Однако основная часть молекулярного азота (около $1,4 \cdot 10^8$ т/год) фиксируется биотическим путём. Долгое время считалось, что связывать молекулярный азот могут только небольшое количество видов микроорганизмов (хотя и широко распространённых на поверхности Земли): бактерии *Azotobacter* и *Clostridium*, клубеньковые бактерии бобовых растений *Rhizobium*, цианобактерии *Anabaena*, *Nostoc* и др. Сейчас известно, что этой способностью обладают многие другие организмы в воде и почве, например, актиномицеты в клубнях ольхи и других деревьев (всего 160 видов). Все они превращают молекулярный азот в соединения аммония (NH_4^+). Этот процесс требует значительных затрат энергии (для фиксации 1 г атмосферного азота бактерии в клубеньках бобовых расходуют порядка 167,5 кДж, то есть окисляют примерно 10 г глюкозы). Таким образом, видна взаимная польза от симбиоза растений и азотфиксирующих бактерий — первые предоставляют вторым «место для проживания» и снабжают полученным в результате фотосинтеза органическим веществом, а вторые обеспечивают растение азотом.

Круговорот азота в природе

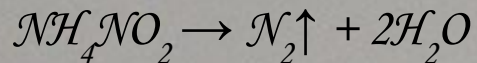
- Азот в форме аммиака и соединений аммония, получающийся в процессах биогенной азотфиксации, быстро окисляется до нитратов и нитритов (этот процесс носит название нитрификации). Последние, не связанные тканями растений (и далее по пищевой цепи травоядными и хищниками), недолго остаются в почве. Большинство нитратов и нитритов хорошо растворимы, поэтому они смываются водой и в конце концов попадают в мировой океан (этот поток оценивается в $2,5—8 \cdot 10^7$ т/год).
- Азот, включённый в ткани растений и животных, после их гибели подвергается аммонификации (разложению содержащих азот сложных соединений с выделением аммиака и ионов аммония) и денитрификации то есть выделению атомарного азота, а также его оксидо ^{Содержани} процессы ^е цепиком происходят ^е благодаря

Круговорот азота в природе

В отсутствие деятельности человека процессы связывания азота и нитрификации практически полностью уравновешены противоположными реакциями денитрификации. Часть азота поступает в атмосферу из мантии с извержениями вулканов, часть прочно фиксируется в почвах и глинистых минералах, кроме того, постоянно идёт утечка азота из верхних слоёв атмосферы в межпланетное пространство.

Получение

В лабораториях его можно получать по реакции разложения нитрита аммония:



Реакция экзотермическая, идёт с выделением 80 ккал (335 кДж), поэтому требуется охлаждение сосуда при её протекании (хотя для начала реакции требуется нагревание нитрита аммония).

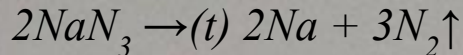
Практически эту реакцию выполняют, добавляя по каплям насыщенный раствор нитрита натрия в нагретый насыщенный раствор сульфата аммония, при этом образующийся в результате обменной реакции нитрит аммония мгновенно разлагается.

Выделяющийся при этом газ загрязнён аммиаком, оксидом азота (I) и кислородом, от которых его очищают, последовательно пропуская через растворы серной кислоты, сульфата железа (II) и над раскалённой медью. Затем азот осушают.

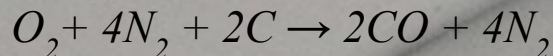
Ещё один лабораторный способ получения азота — нагревание смеси дихромата калия и сульфата аммония в соотношении 2:1 по массе). Реакция идёт по уравнениюм. Содержани
е

Получение

Самый чистый азот можно получить разложением азидов металлов:



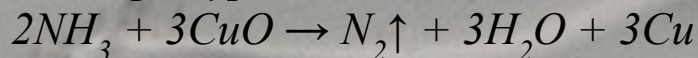
Так называемый «воздушный», или «атмосферный» азот, то есть смесь азота с благородными газами, получают путём реакции воздуха с раскалённым коксом:



При этом получается так называемый «генераторный», или «воздушный», газ — сырьё для химических синтезов и топливо. При необходимости из него можно выделить азот, поглотив монооксид углерода.

Молекулярный азот в промышленности получают фракционной перегонкой жидкого воздуха. Этим методом можно получить и «атмосферный азот». Также широко применяются азотные установки, в которых используется метод адсорбционного и мембранного газоразделения.

Один из лабораторных способов — пропускание аммиака над оксидом меди (II) при температуре $\sim 700^\circ\text{C}$:



Аммиак берут из его насыщенного раствора при нагревании. Количество CuO в 2 раза больше расчётного. Непосредственно перед применением азот очищают от примеси кислорода и аммиака пропусканием над медью и её оксидом (II) (тоже $\sim 700^\circ\text{C}$), затем сушат концентрированной серной кислотой и сухой щёлочью. Процесс происходит довольно медленно, но он того стоит: газ получается весьма чистый.

Свойства

Физические свойства

При нормальных условиях азот это бесцветный газ, не имеет запаха, мало растворим в воде (2,3 мл/100г при 0 °С, 0,8 мл/100г при 80 °С).

В жидком состоянии (температура кипения -195,8 °С) – бесцветная, подвижная, как вода, жидкость. При контакте с воздухом поглощает из него кислород.

При -209,86 °С азот переходит в твердое состояние в виде снегоподобной массы или больших белоснежных кристаллов. При контакте с воздухом поглощает из него кислород, при этом плавится, образуя раствор кислорода в азоте.

Свойства

Известны три кристаллические модификации твёрдого азота. В интервале $36,61\text{--}63,29\text{K}$ существует фаза $\beta\text{-N}_2$ с гексагональной плотной упаковкой, пространственная группа $P63/mmc$, параметры решётки $a=3,93\text{Å}$ и $c=6,50\text{Å}$. При температуре ниже $36,61\text{K}$ устойчива фаза $\alpha\text{-N}_2$ с кубической решёткой, имеющая пространственную группу $Pa3$ или $P213$ и период $a=5,660\text{Å}$. Под давлением более 3500 атмосфер и температуре ниже $63,29\text{K}$ образуется ромбоэдрическая фаза $\gamma\text{-N}_2$.

Свойства

Химические свойства

Азот в свободном состоянии существует в форме двухатомных молекул N_2 , электронная конфигурация которых описывается формулой $\sigma^2 \sigma^{*2} \pi^4 \sigma_z^2$, что соответствует тройной связи между молекулами азота $N \equiv N$ (длина связи $d_{N \equiv N} = 0,1095$ нм). Вследствие этого молекула азота крайне прочна, для реакции диссоциации $N_2 \leftrightarrow 2N$ удельная энтальпия образования $\Delta H^\circ = 945$ кДж, константа скорости реакции $K_{298} = 10^{-1208}$, то есть диссоциация молекул азота при нормальных условиях практически не происходит (равновесие практически полностью сдвинуто влево). Молекула азота неполярна и слабо поляризуется, силы взаимодействия между молекулами очень слабые, поэтому в обычных условиях газообразен.

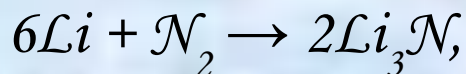
Свойства

Даже при $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ степень термической диссоциации N_2 составляет всего $0,1\%$, и лишь при температуре около $5000\text{ }^{\circ}\text{C}$ достигает нескольких процентов (при нормальном давлении). В высоких слоях атмосферы происходит фотохимическая диссоциация молекул N_2 . В лабораторных условиях можно получить атомарный азот, пропуская газообразный N_2 при сильном разряжении через поле высокочастотного электрического разряда. Атомарный азот намного активнее молекулярного: в частности, при обычной температуре он реагирует с серой, фосфором, мышьяком и рядом металлов, например, со ртутью.

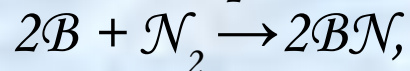
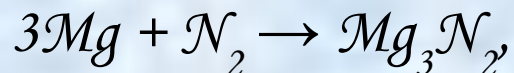
Свойства

Вследствие большой прочности молекулы азота многие его соединения эндотермичны, энтальпия их образования отрицательна, а соединения азота термически малоустойчивы и довольно легко разлагаются при нагревании. Именно поэтому азот на Земле находится по большей части в свободном состоянии.

Ввиду своей значительной инертности азот при обычных условиях реагирует только с литием:



при нагревании он реагирует с некоторыми другими металлами и неметаллами, также образуя нитриды:



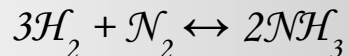
Наибольшее практическое значение имеет нитрид водорода (аммиак):

Свойства

Промышленное связывание атмосферного азота

Соединения азота чрезвычайно широко используются в химии, невозможно даже перечислить все области, где находят применение вещества, содержащие азот: это индустрия удобрений, взрывчатых веществ, красителей, медикаментов и проч. Хотя колоссальные количества азота доступны в прямом смысле слова «из воздуха», из-за описанной выше прочности молекулы азота N_2 долгое время оставалась нерешённой задача получения соединений, содержащих азот, из воздуха; большая часть соединений азота добывалась из его минералов, таких, как чилийская селитра. Однако сокращение запасов этих полезных ископаемых, а также рост потребности в соединениях азота заставил форсировать работы по промышленному связыванию атмосферного азота.

Наиболее распространён аммиачный способ связывания атмосферного азота. Обратимая реакция синтеза аммиака:



экзотермическая (тепловой эффект 92 кДж) и идёт с уменьшением объёма, поэтому для сдвига равновесия вправо в соответствии с принципом Ле Шателье — Брауна необходимо охлаждение смеси и высокие давления. Однако с кинетической точки зрения снижение температуры невыгодно, так как при этом сильно снижается скорость реакции — уже при 700 °С скорость реакции слишком мал

Свойства

В таких случаях используется катализ, так как подходящий катализатор позволяет увеличить скорость реакции без сдвига равновесия. В процессе поиска подходящего катализатора было испробовано около двадцати тысяч различных соединений. По совокупности свойств (каталитическая активность, стойкость к отравлению, дешевизна) наибольшее применение получил катализатор на основе металлического железа с примесями оксидов алюминия и калия. Процесс ведут при температуре 400—600 °С и давлениях 10—1000 атмосфер.

Следует отметить, что при давлениях выше 2000 атмосфер синтез аммиака из смеси водорода и азота идёт с высокой скоростью и без катализатора. Например, при 850 °С и 4500 атмосфер выход продукта составляет 97 %.

Существует и ещё один, менее распространённый способ промышленного связывания атмосферного азота — цианамидный метод, основанный на реакции карбида кальция с азотом при 1000 °С. Реакция происходит по уравнению:



Реакция экзотермична, её тепловой эффект 293 кДж.

Ежегодно из атмосферы Земли промышленным [Содержани](#) отбирается примерно 1·10⁶ т азота. Подробно процесс получения азота изложен здесь [ГРАСИС](#)

Соединения азота

- Степени окисления азота в соединениях $-3, -2, -1, +1, +2, +3, +4, +5$.
- Соединения азота в степени окисления -3 представлены нитридами, из которых практически наиболее важен аммиак;
- Соединения азота в степени окисления -2 менее характерны, представлены пернитридами, из которых самый важный пернитрид водорода N_2H_4 или гидразин (существует также крайне неустойчивый пернитрид водорода N_2H_2 , диимид);
- Соединения азота в степени окисления -1 NH_2OH (гидроксиламин) — неустойчивое основание, применяющееся, наряду с солями гидроксиламмония, в органическом синтезе;
- Соединения азота в степени окисления $+1$ оксид азота (I) N_2O (закись азота, веселящий газ);
- Соединения азота в степени окисления $+2$ оксид азота (II) NO (монооксид азота);
- Соединения азота в степени окисления $+3$ оксид азота (III) N_2O_3 , азотистая кислота, производные аниона NO_2^- , трифторид азота NF_3 ;
- Соединения азота в степени окисления $+4$ оксид азота (IV) NO_2 (диоксид азота, бурый газ);
- Соединения азота в степени окисления $+5$ — оксид азота (V) N_2O_5 , азотная кислота и её соли — нитраты, и др.

Применение

- Жидкий азот применяется как хладагент и для криотерапии.
- Промышленные применения газообразного азота обусловлены его инертными свойствами. Газообразный азот пожаро- и взрывобезопасен, препятствует окислению, гниению. В нефтехимии азот применяется для продувки резервуаров и трубопроводов, проверки работы трубопроводов под давлением, увеличения выработки месторождений. В горнодобывающем деле азот может использоваться для создания в шахтах взрывобезопасной среды, для распираания пластов породы. В производстве электроники азот применяется для продувки областей, не допускающих наличия окисляющего кислорода. Если в процессе, традиционно проходящем с использованием воздуха, окисление или гниение являются негативными факторами — азот может успешно заместить воздух.
- Важной областью применения азота является его использование для дальнейшего синтеза самых разнообразных соединений, содержащих азот, таких, как аммиак, азотные удобрения, взрывчатые вещества, красители и т. п. Большие количества азота используются в коксовом производстве («сухое тушение кокса») при выгрузке кокса из коксовых батарей, а также для «передавливания» топлива в ракетах из баков в насосы или двигатели.
- В пищевой промышленности азот зарегистрирован в качестве пищевой добавки E941, как газовая среда для упаковки и хранения, жидкий азот применяется при розливе масел и негазированных напитков.

Применение

- Жидкий азот нередко демонстрируется в кинофильмах в качестве вещества, способного мгновенно заморозить достаточно крупные объекты. Это широко распространённая ошибка. Даже для замораживания цветка необходимо достаточно продолжительное время. Это связано отчасти с весьма низкой теплоёмкостью азота. По этой же причине весьма затруднительно охладить, скажем, замки до $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ и раскалывать их одним ударом.
- Литр жидкого азота, испаряясь и нагреваясь до $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, образует примерно 700 литров газа. По этой причине жидкий азот хранят в специальных сосудах Дьюара с вакуумной изоляцией открытого типа или криогенных ёмкостях под давлением. На этом же факте основан принцип тушения пожаров жидким азотом. Испаряясь, азот вытесняет кислород, необходимый для горения, и пожар прекращается. Так как азот, в отличие от воды, пены или порошка, просто испаряется и выветривается, азотное пожаротушение — самый эффективный с точки зрения сохранности ценностей механизм тушения пожаров.
- Заморозка жидким азотом живых существ с возможностью последующей их разморозки проблематична. Проблема заключается в невозможности заморозить (и разморозить) существо достаточно быстро, чтобы неоднородность заморозки не сказалась на его жизненных функциях. Станислав Лем, фантазируя на эту тему в книге «Фиаско», придумал экстренную систему заморозки азотом, шланг с азотом, выбивая зубы, вонзался в рот астронавта и впустил его подорожая обильный поток азота.

