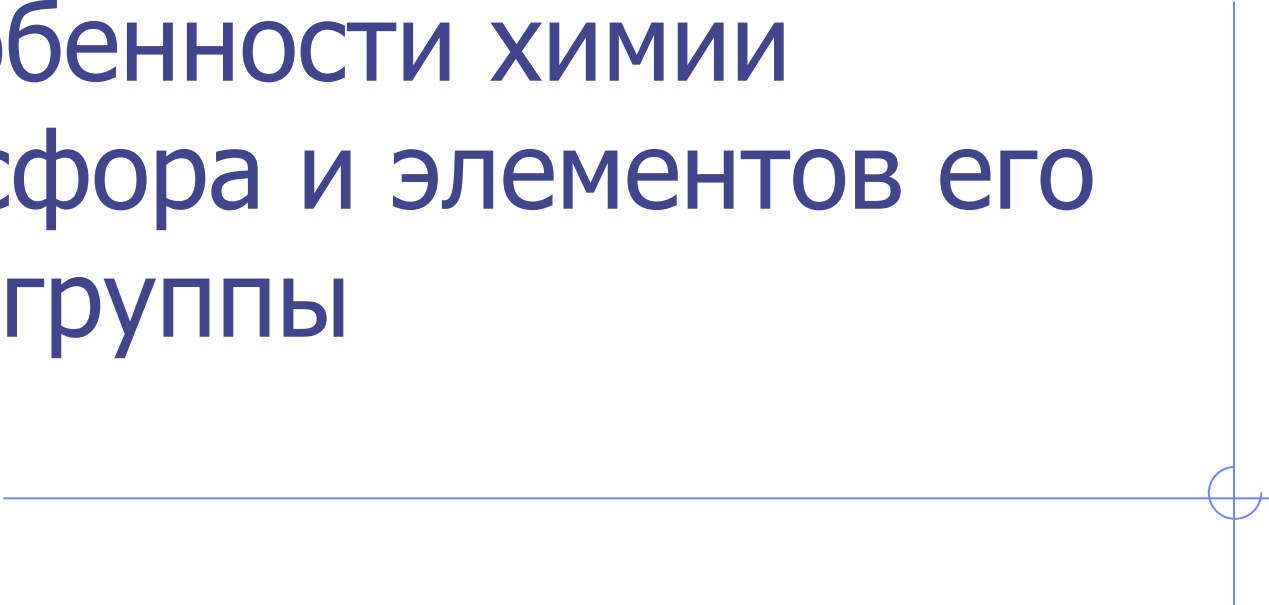




Азот: кислородные
соединения.

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. $-152\text{ }^{\circ}\text{C}$.

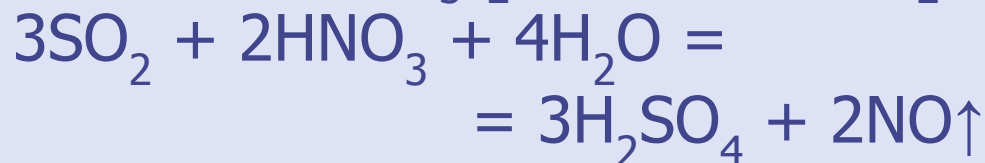
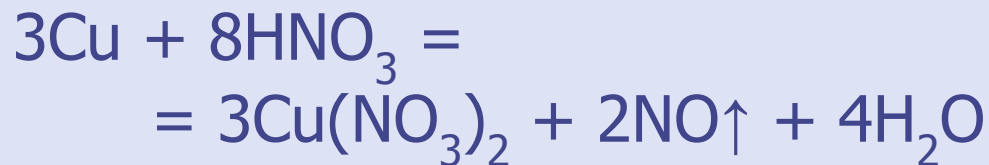
- Димеризация:



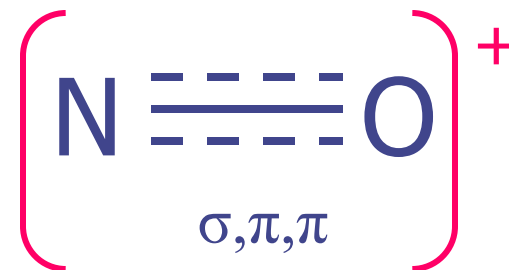
- Окисление:



- Получение:



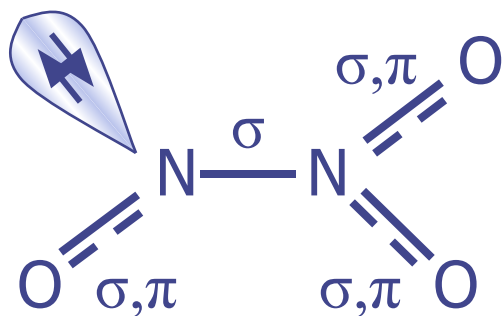
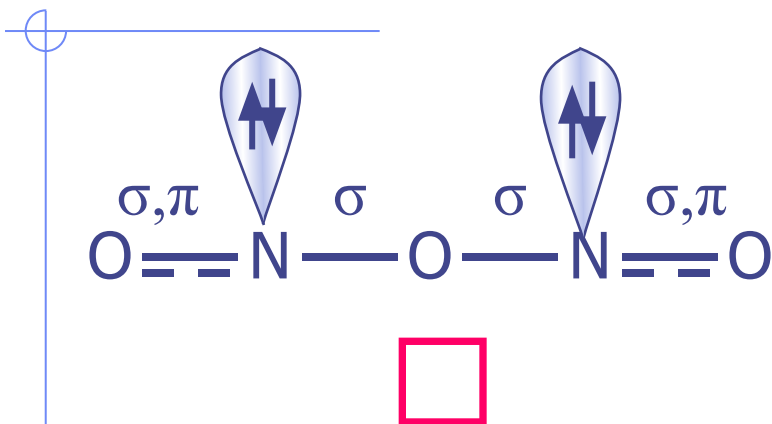
σ, π



Нитрозил-катион NO^+ :

соль $(\text{NO})\text{HSO}_4$

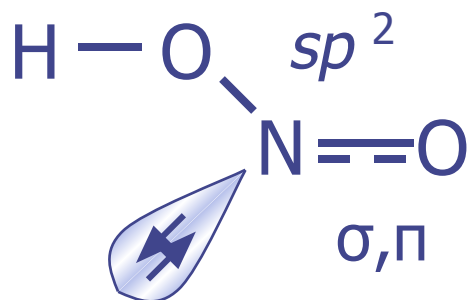
Триоксид диазота N_2O_3



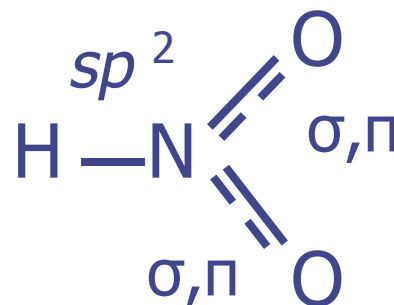
Ст. окисл. $ON^{II}-N^{IV}O_2$
 $(NO^+)(NO_2^-)$ нитрит нитрозила

- 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:**
- $N_2O_3 = NO + NO_2$
 $25\text{ }^\circ\text{C}: \eta = 90\%$
 $120\text{ }^\circ\text{C}: \eta = 100\%$
- $N_2O_3 + H_2O =$
 $= HNO_3 + NO$

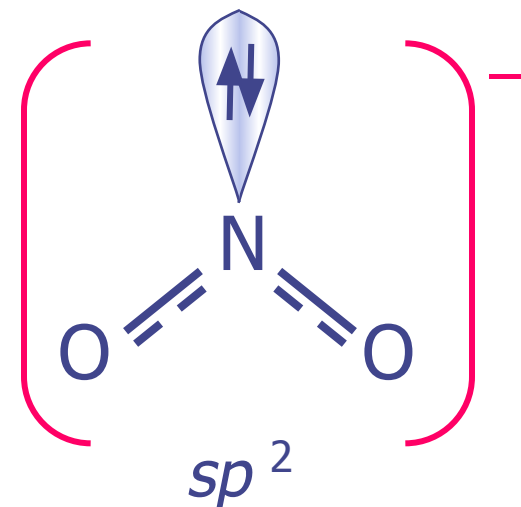
Азотистая кислота HNO_2



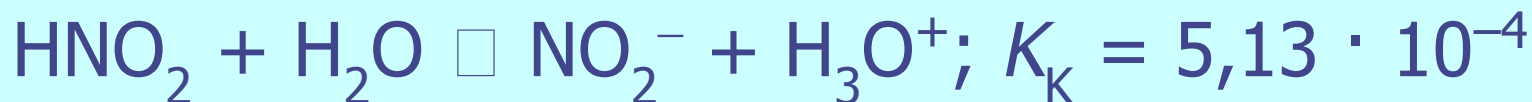
$-\text{ONO}$ (нитрито-)



$-\text{NO}_2$ (нитро-)



- Протолиз в водном p-ре:

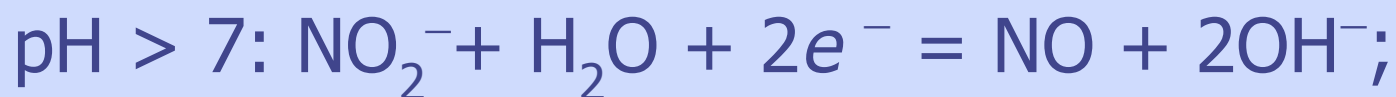


- Устойчивы соли $\text{M}^{\text{IA}}\text{NO}_2$, $\text{M}^{\text{IIA}}(\text{NO}_2)_2$

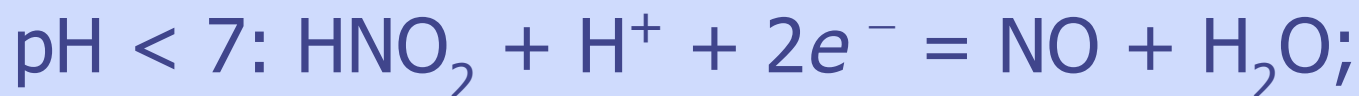


Окислительно-восстановительные свойства

- *Окислительные свойства*

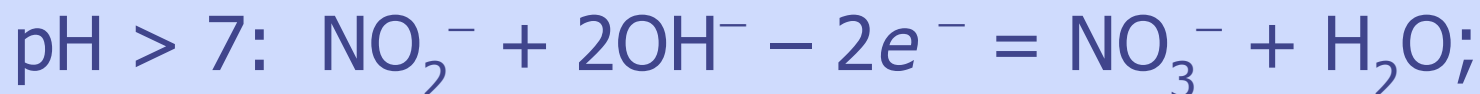


$$\phi^\circ = -0,45 \text{ В}$$

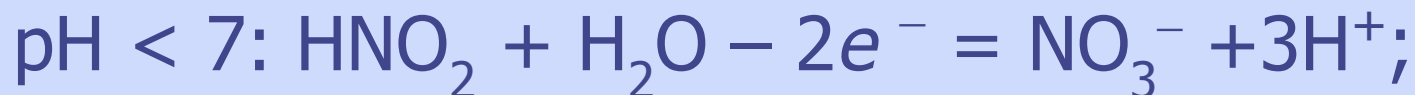


$$\phi^\circ = +1,00 \text{ В}$$

- *Восстановительные свойства*

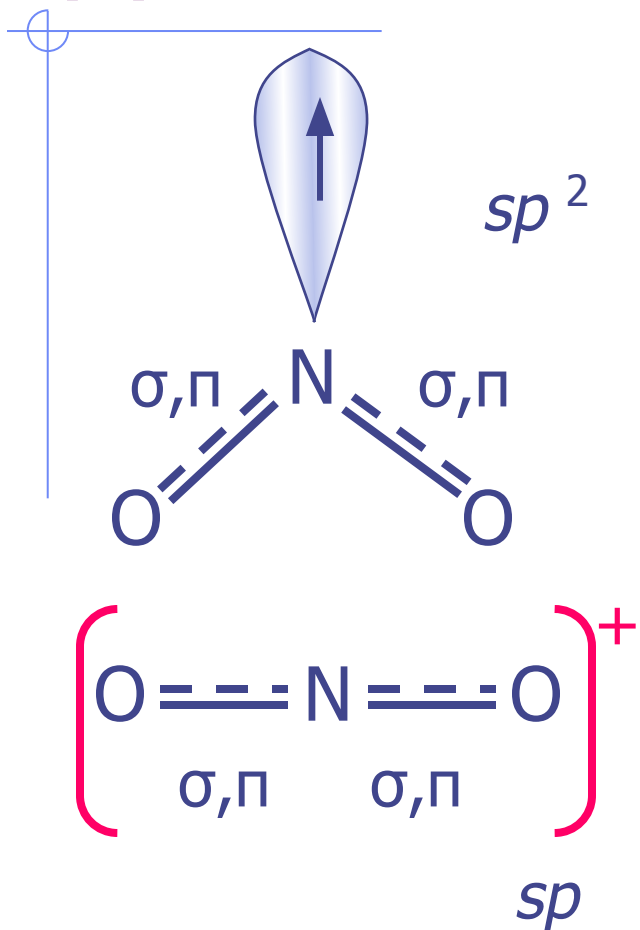


$$\phi^\circ = +0,01 \text{ В}$$



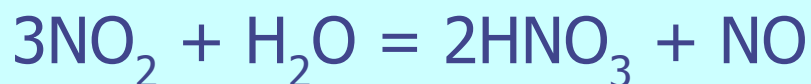
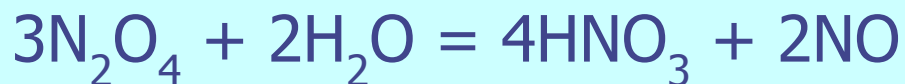
$$\phi^\circ = +0,93 \text{ В}$$

Диоксид азота ·NO₂



- $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$
бурый газ $\rightleftharpoons$ бесцв. жидк.
- $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{ж})} \rightleftharpoons (\text{NO}^+)(\text{NO}_3^-)$

- Дисмутация:

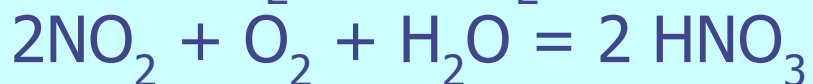


- $2\text{NO}_2 + 2\text{KOH} =$
 $= \text{KNO}_3 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

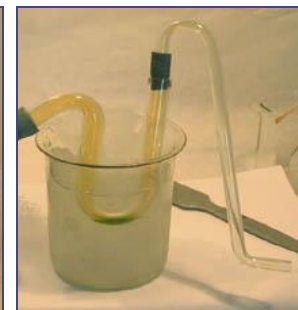
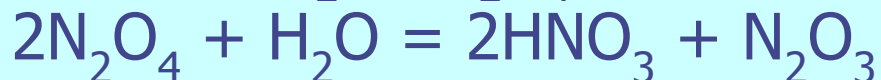
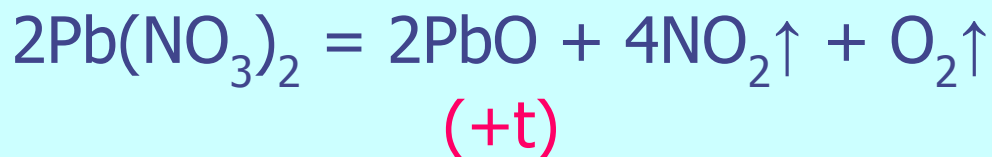
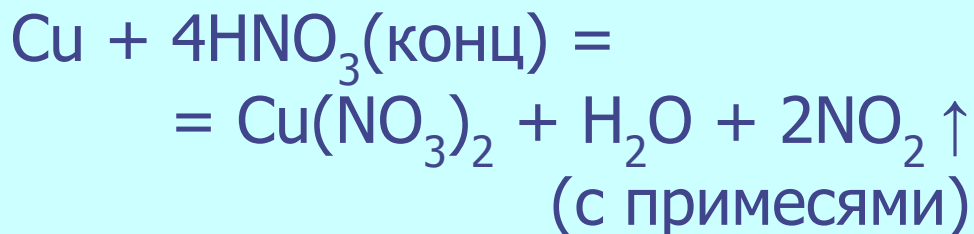
$(\text{NO}_2^+)\text{ClO}_4^-$ перхлорат нитроила

Получение

В промышленности



В лаборатории

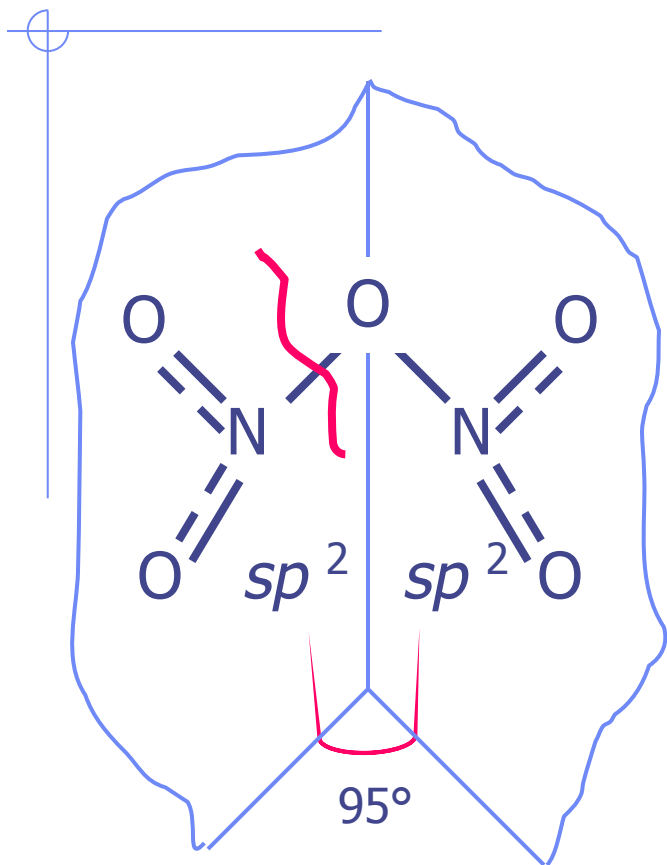


Термическое разложение $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и взаимодействие N_2O_4 с водой

[Видео: разложение](#)

[Видео: + вода](#)

Пентаоксид диазота N_2O_5

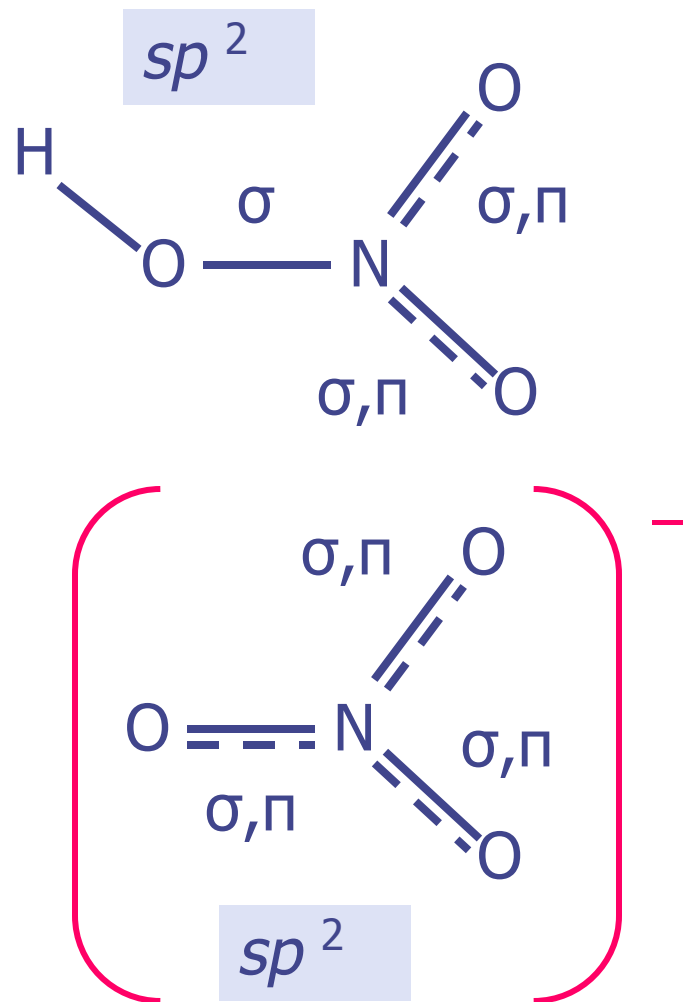


$(\text{NO}_2^+)(\text{NO}_3^-)$ – нитрат нитроила

- N_2O_5 – бесцв. крист., гигроскопичен, т.пл. $+41^\circ\text{C}$, т.субл. $+32^\circ\text{C}$.
- N_2O_5 – сильнейший окислитель.
- **Получение:**
$$2\text{NO}_2 + \text{O}_3 = \text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_2$$
$$4\text{HNO}_3 + \text{P}_4\text{O}_{10} = (\text{HPO}_3)_4 + 2\text{N}_2\text{O}_5$$

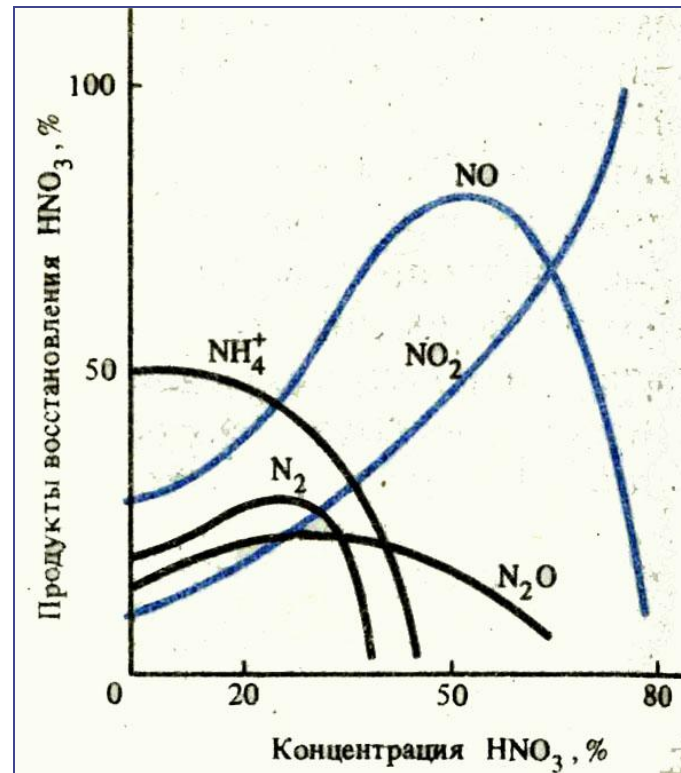
Азотная кислота HNO_3

- 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

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

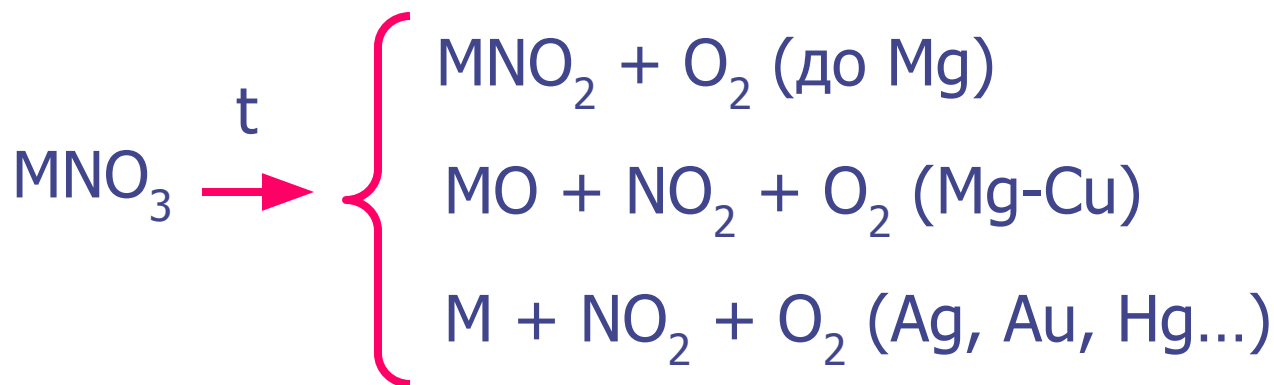


Продукты
взаимодействия
железа и HNO_3

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

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

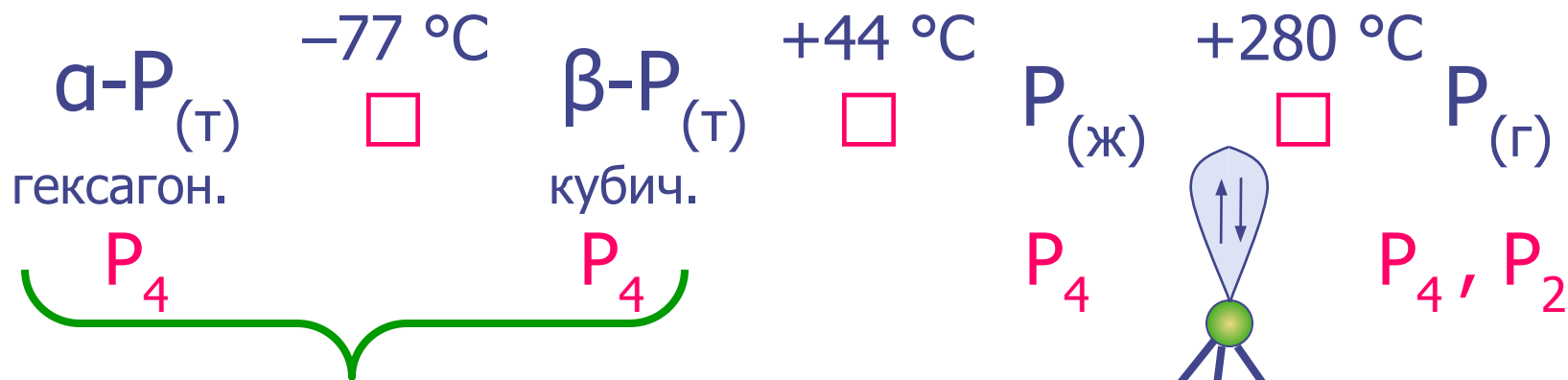
Термическое разложение нитратов



Шкала степеней окисления фосфора

+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 P_4



$+250\text{ }^{\circ}\text{C}$, кат. I_2 , Na, S

Красный фосфор P_x



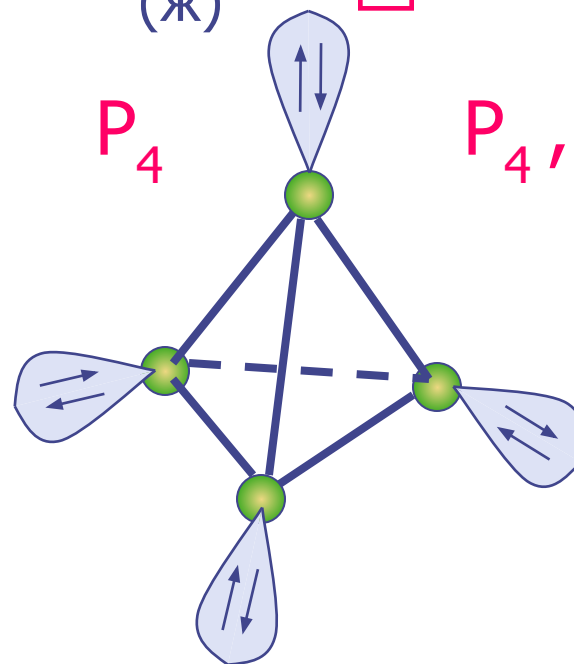
p, t

Черный фосфор (sp^2 , тип графита)



p, t

«Металлический» фосфор



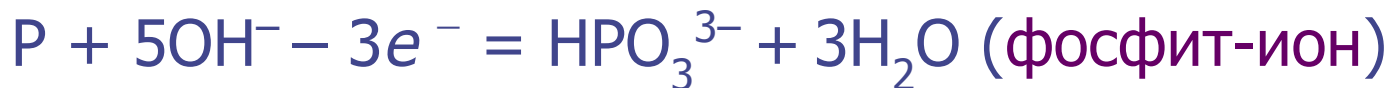
Т-ра вспышки: белый ф. $+34\text{ }^{\circ}\text{C}$,
красный ф. $+240\text{ }^{\circ}\text{C}$, черный ф. $+400\text{ }^{\circ}\text{C}$

Дисмутация фосфора в щелочной среде

на холоду:

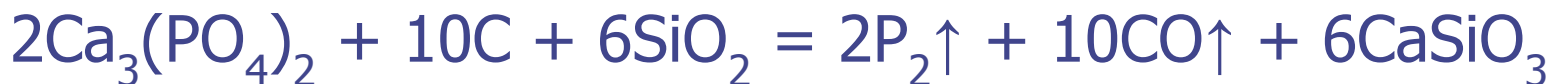


при нагревании:

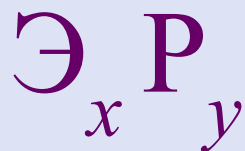


- Получение

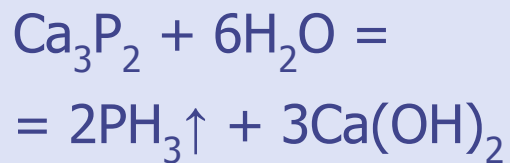
прокаливание фосфорита с углем и песком



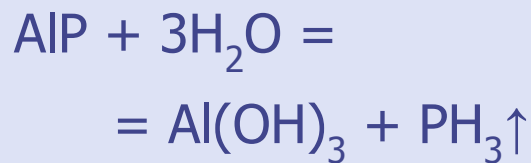
Фосфиды



Солеобразные



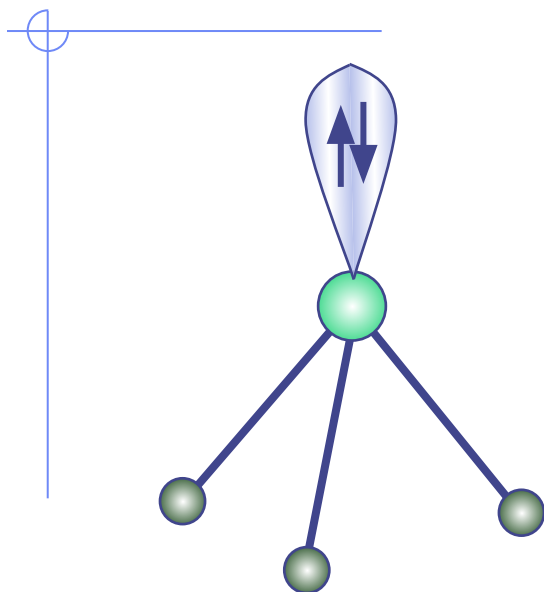
Ковалентные



Металлоподобные
(для d-элементов)



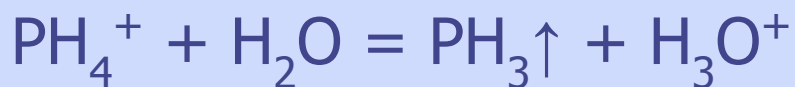
Фосфин PH_3



sp^3 – гибридизация

PH_4^+ - катион фосфония

Соли: PH_4ClO_4 , PH_4Cl ...



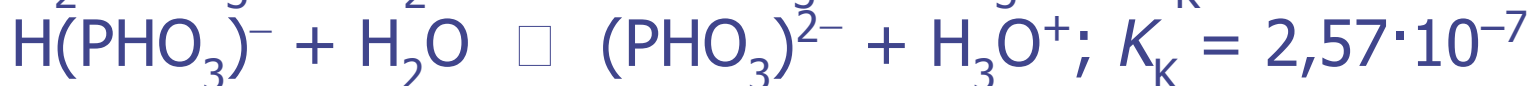
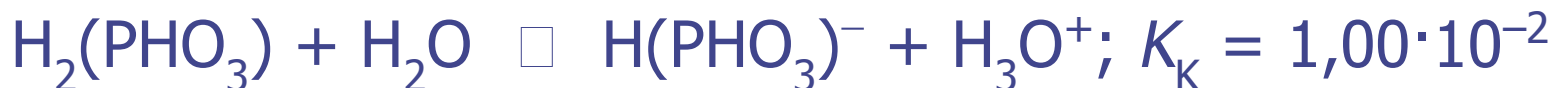
- PH_3 (монофосфин) – ядовитый газ с отвратительным запахом.
- P_2H_4 (дифосфин) – аналог гидразина.
- Получение:
$$\text{Zn}_3\text{P}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{PH}_3\uparrow + 3\text{Zn}(\text{OH})_2$$
$$\text{PH}_4\text{I} + \text{H}_2\text{O} = \text{PH}_3\uparrow + \text{HI}$$
Реакции дисмутации в р-ре щелочи
- Восст. свойства:
$$8\text{AgNO}_3 + \text{PH}_3 + 4\text{H}_2\text{O} = 8\text{Ag}\downarrow + \text{H}_3\text{PO}_4 + 8\text{HNO}_3$$

Кислородные кислоты

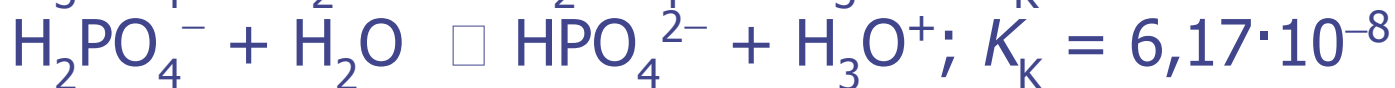
- **Фосфорноватистая** (фосфоновая) к-та, **одноосновная**



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



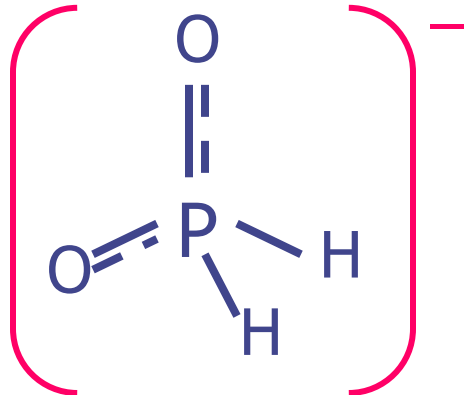
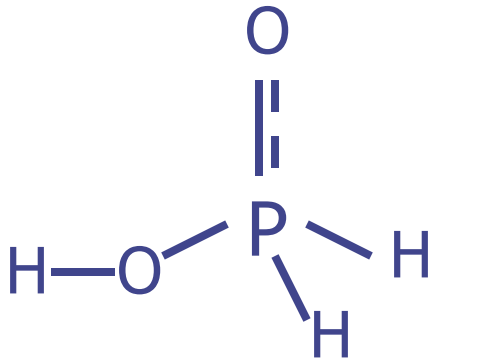
- **Ортофосфорная** к-та, **трехосновная**



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

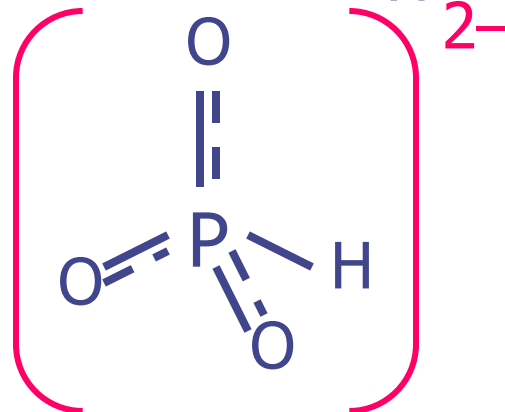
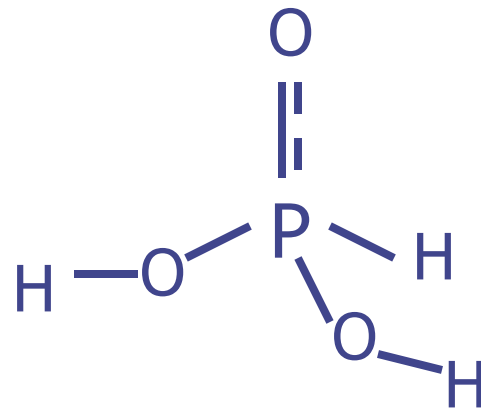
Строение кислородных кислот: sp^3

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



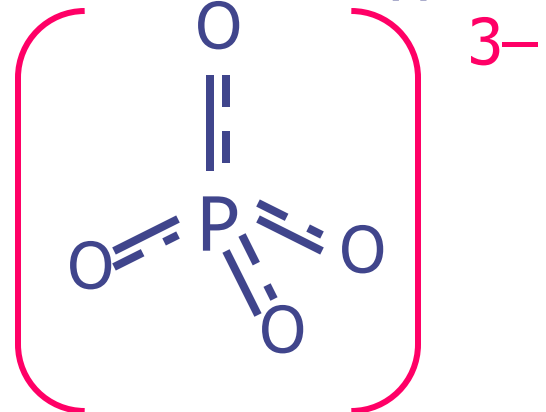
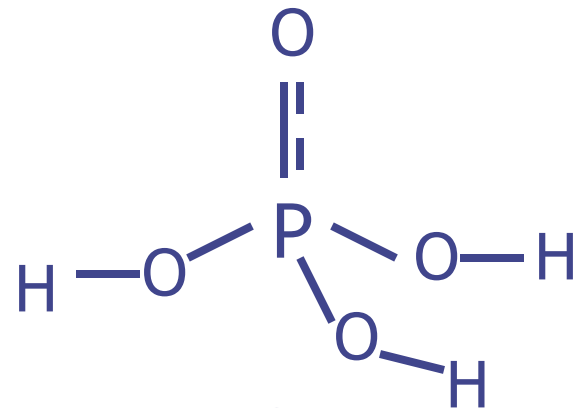
Гипофосфит
(фосфинат)-ион

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



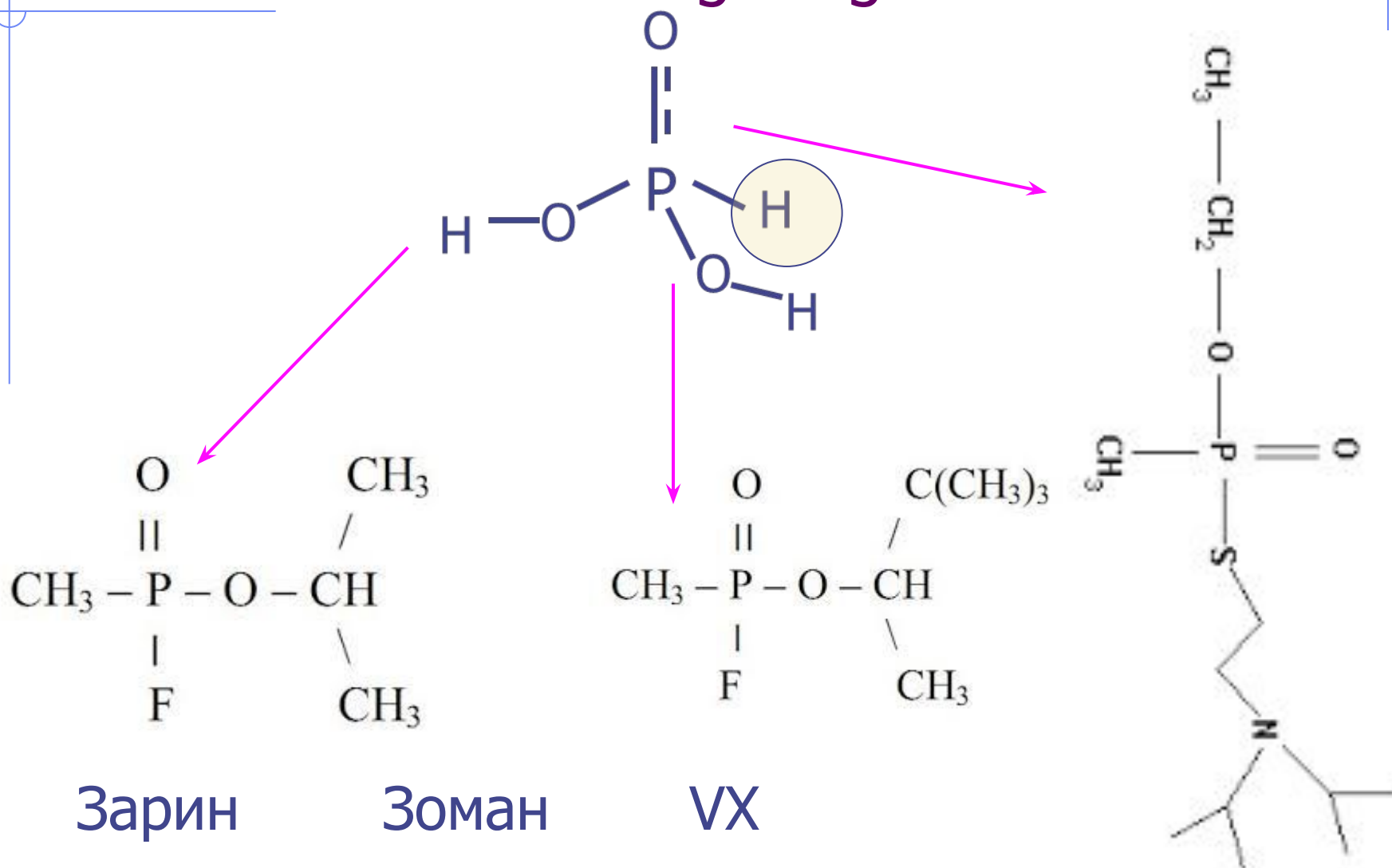
Фосфит(фосфонат)-ион

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

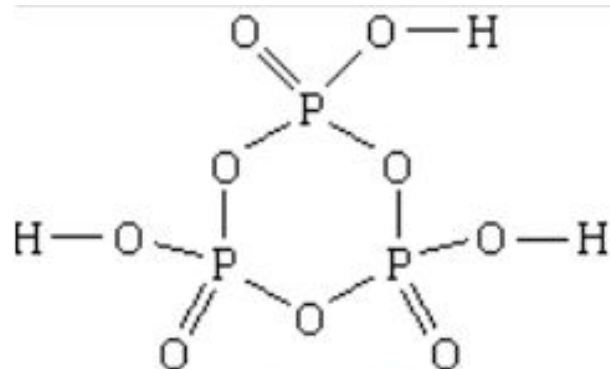


Ортофосфат-ион

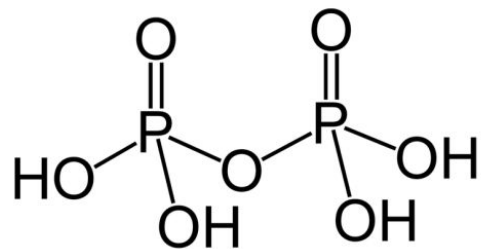
Производные H_3PO_3 - ОВ



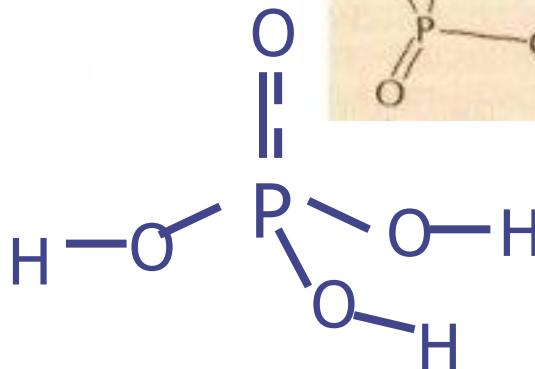
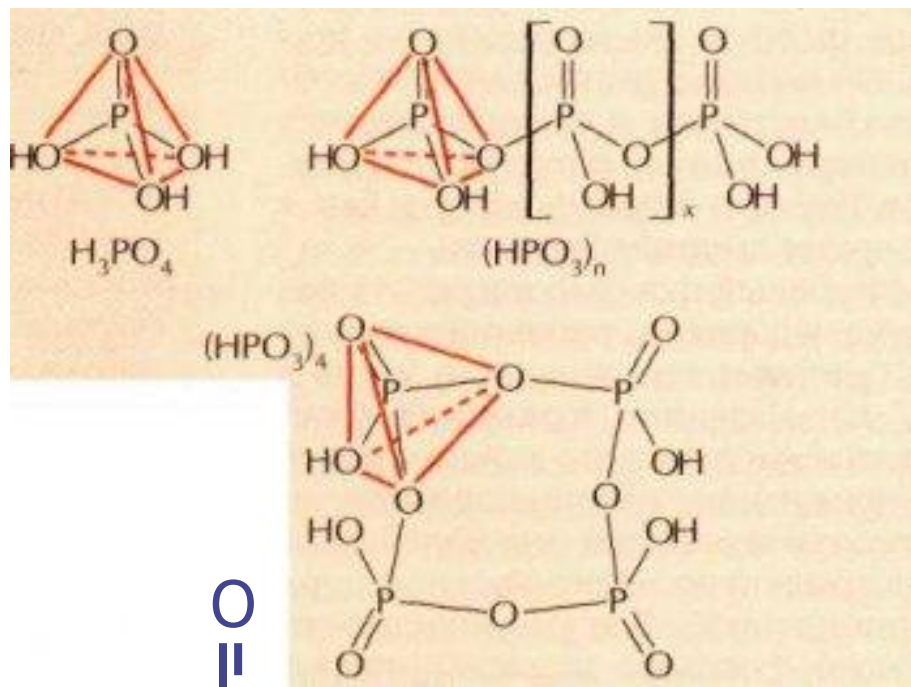
Кислородные кислоты фосфора



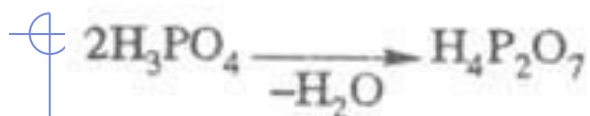
триметафосфорная
кислота



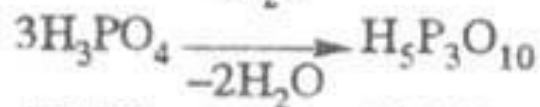
пирофосфорная
кислота



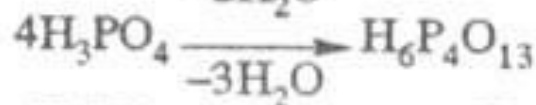
Кислородные кислоты фосфора



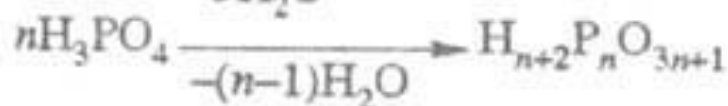
P_2 -к-та (пиро-, или дифосфорная к-та)



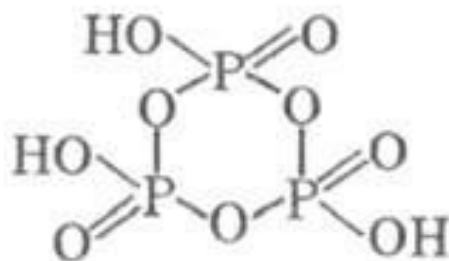
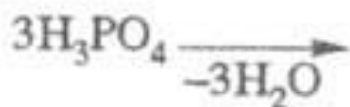
P_3 -к-та (трифосфорная)



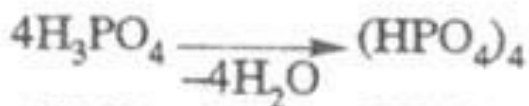
P_4 -к-та (тетрафосфорная)



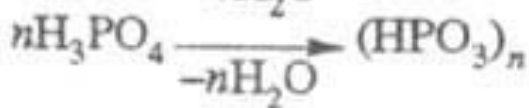
P_n -к-ты (полифосфорные, цепочечные)



P_{3c} -к-та (трициклофосфорная)



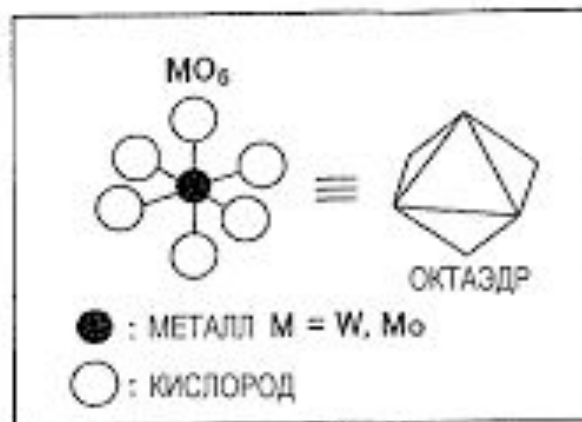
P_{4c} -к-та (тетрациклофосфорная)



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

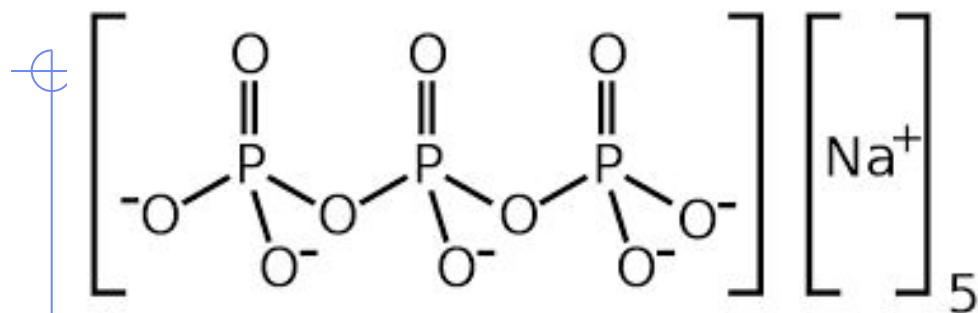
Кислородные кислоты фосфора

XO_4 : ПРАВИЛЬНЫЙ ТЕТРАЗДР (X = P, S)

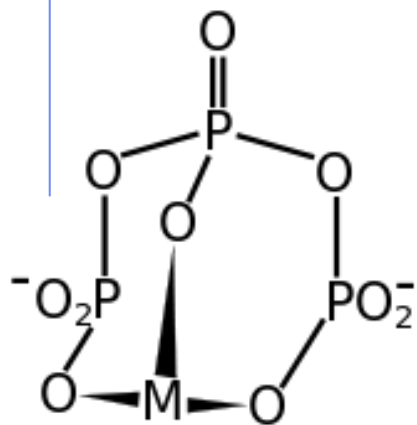


$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{Mo(W)O}_3$ фосформолибденовая и
фосфорвольфрамовая кислоты как пример
гетерополикислот

Кислородные кислоты фосфора



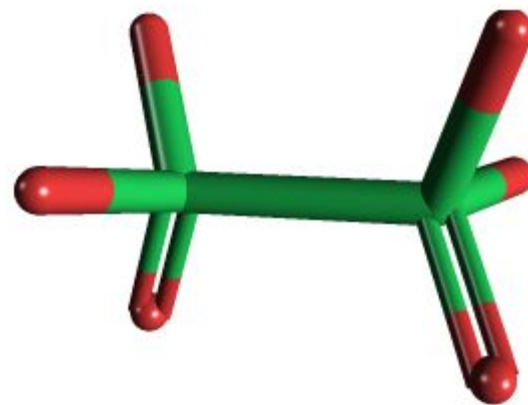
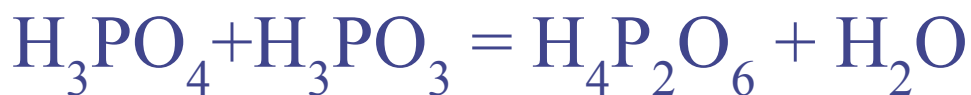
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
триполифосфаты -
известные ПАВ, лиганды



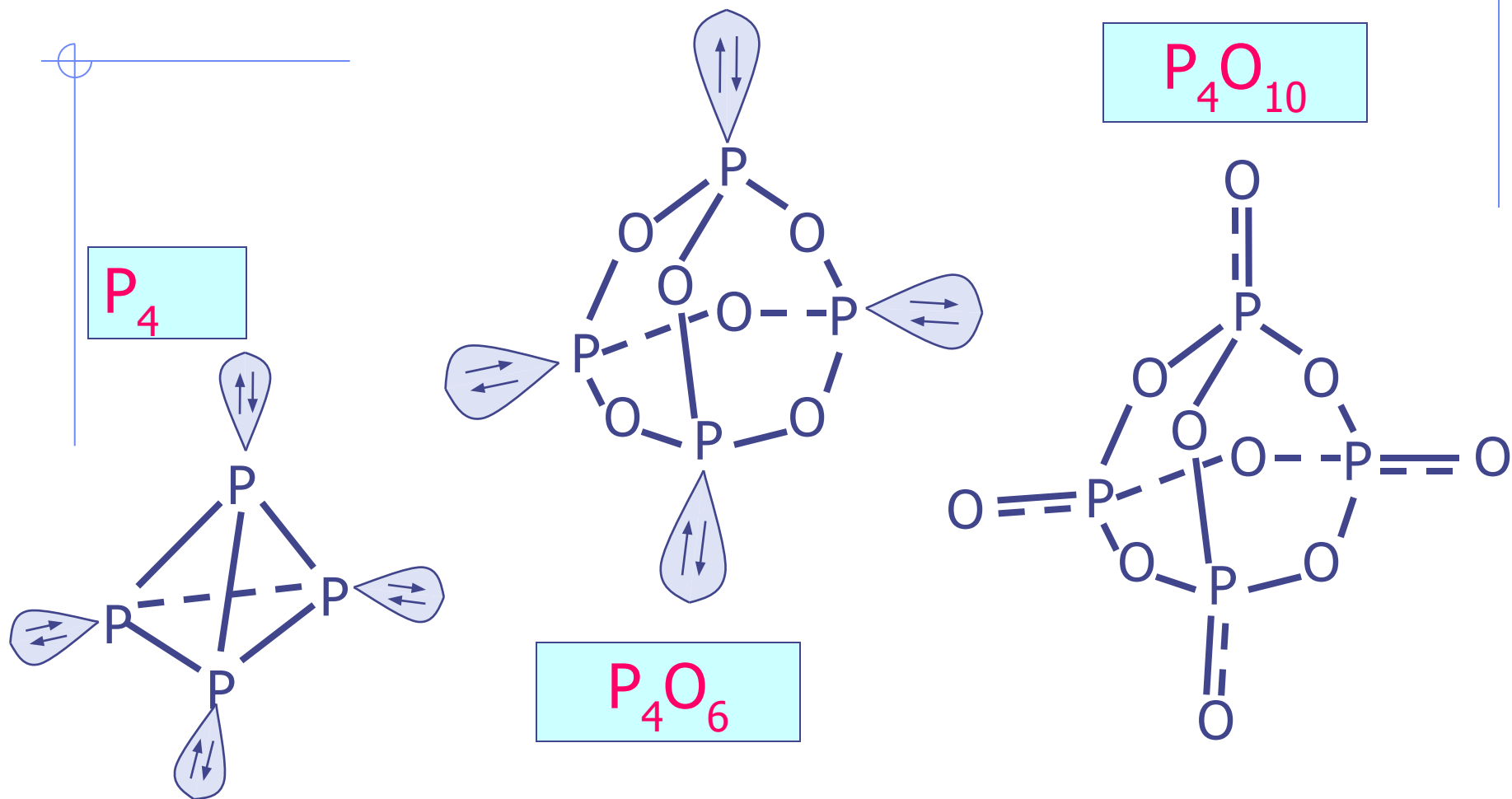
Комплекс триполифосфат-иона с ионом
металла - комплексообразователя M^{3+}

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

Соли – гипофосфаты

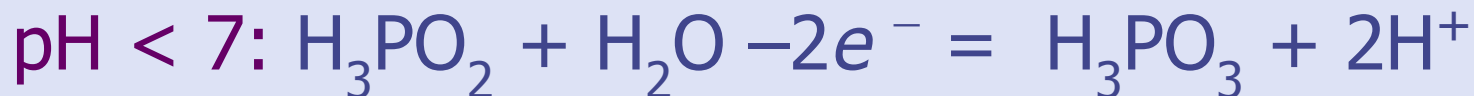


Строение оксидов: sp^3 -гибридизация

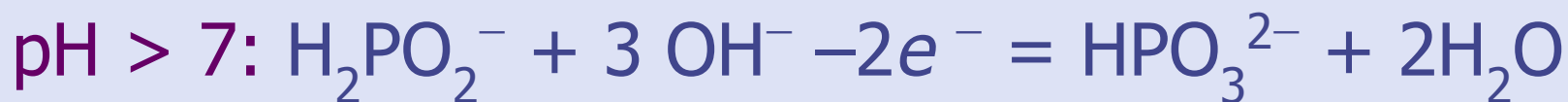


Метафосфорная к-та $(HPO_3)_x$ – тетраэдры, связанные углами

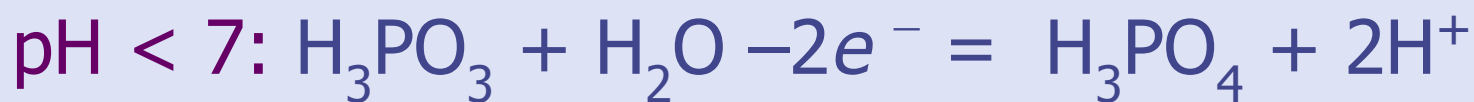
Окислительно-восстановительные свойства



$$\phi^\circ = -0,49 \text{ В}$$



$$\phi^\circ = -1,57 \text{ В}$$

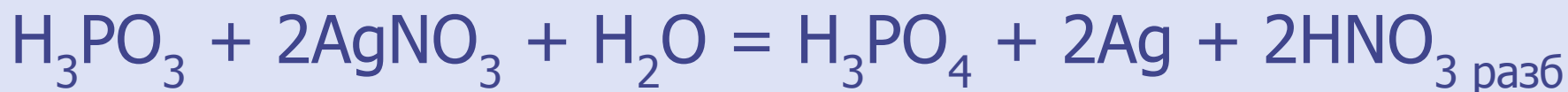


$$\phi^\circ = -0,28 \text{ В}$$



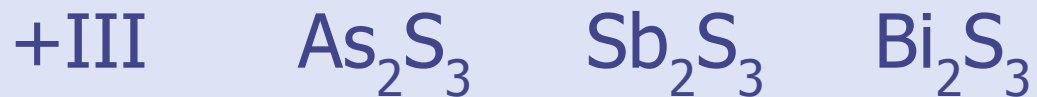
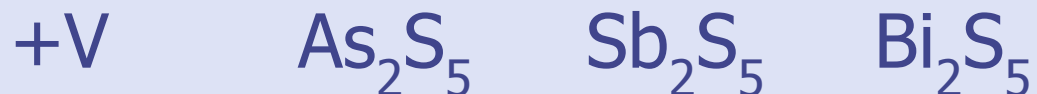
$$\phi^\circ = -1,12 \text{ В}$$

Пример:



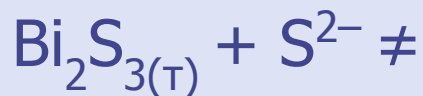
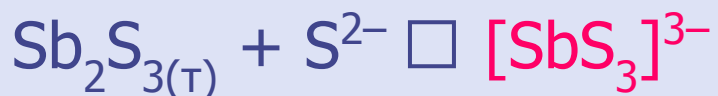
Разделение сурьмы и висмута (сульфидный метод)

1. Осаждение сульфидов (+H₂S)



(ПР $\approx 10^{-90} \div 10^{-105}$)

2. Растворение (+Na₂S)



3. Осаждение (+HCl)



Особенности химии висмута

