

A 3 0 T

Проблема **связывания азота**

Мировые потребности в связанном азоте

около **150** млн. т / год

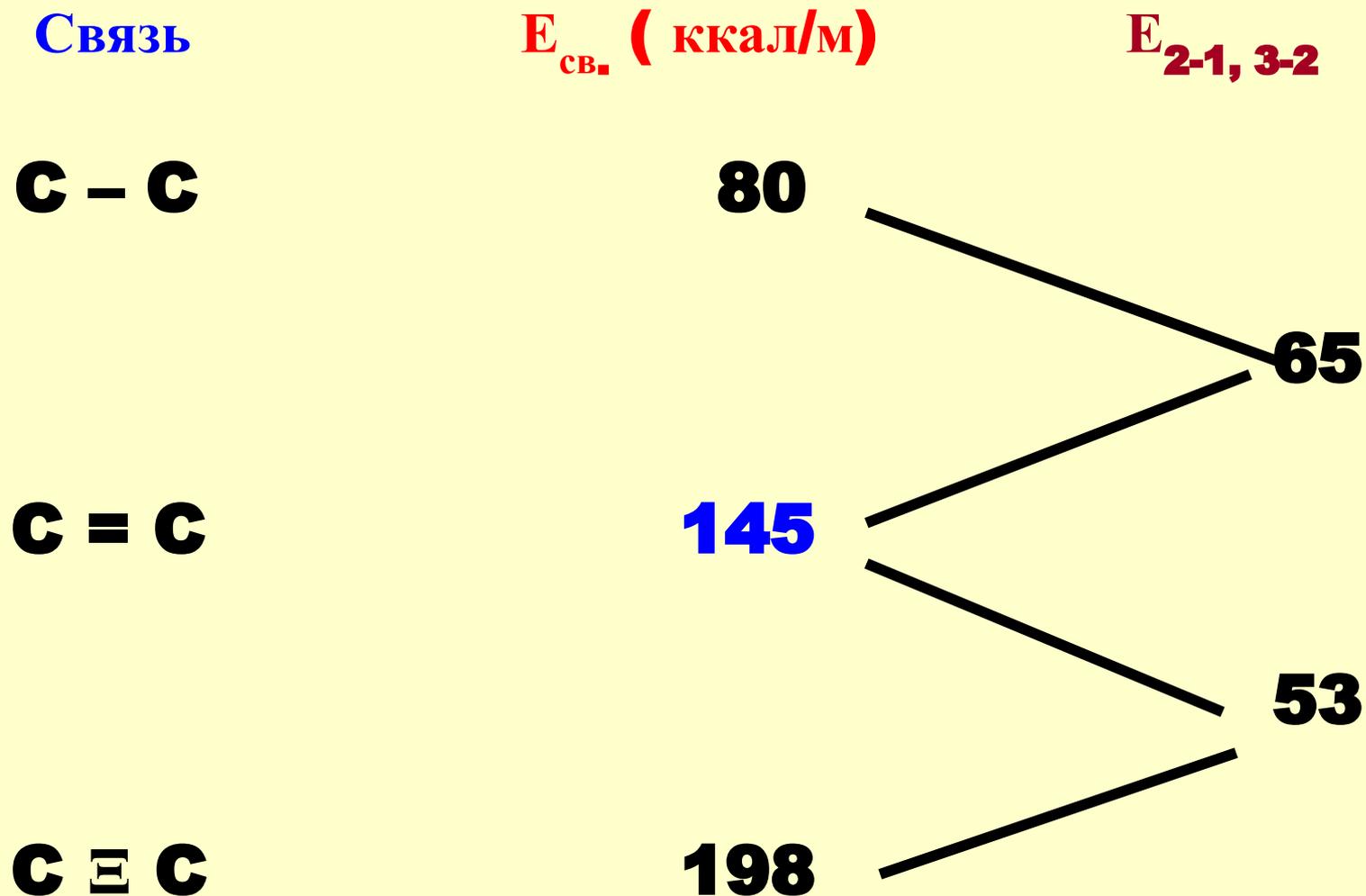
Мировое производство – около **80** млн. т / год

Трудности связывания азота обусловлены

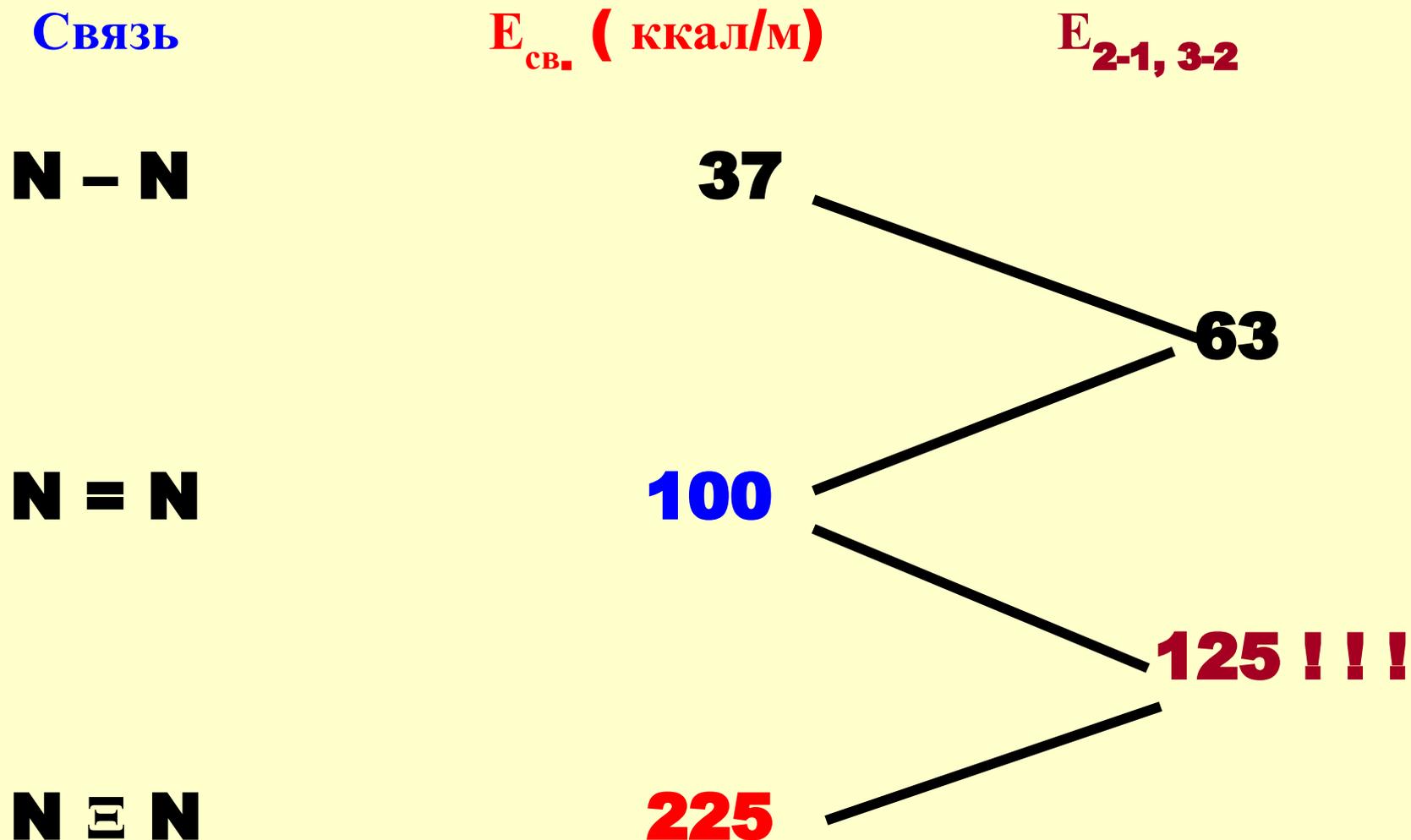
высокой энергией и необычным

характером связи в молекуле **N₂**

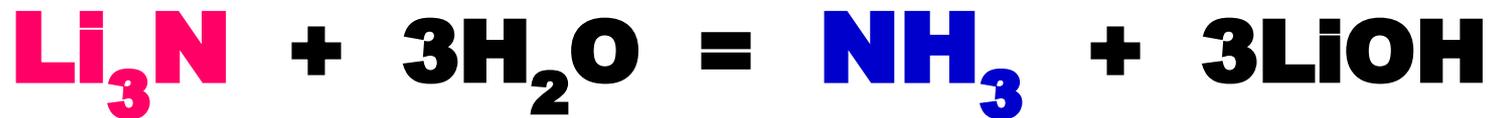
Характер связи в молекуле C_2



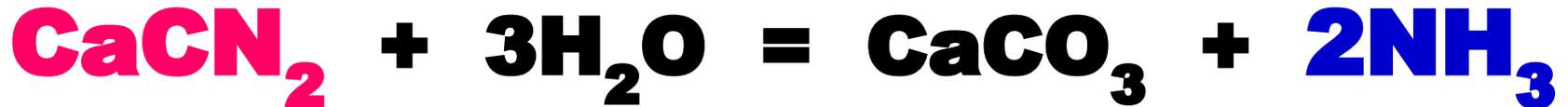
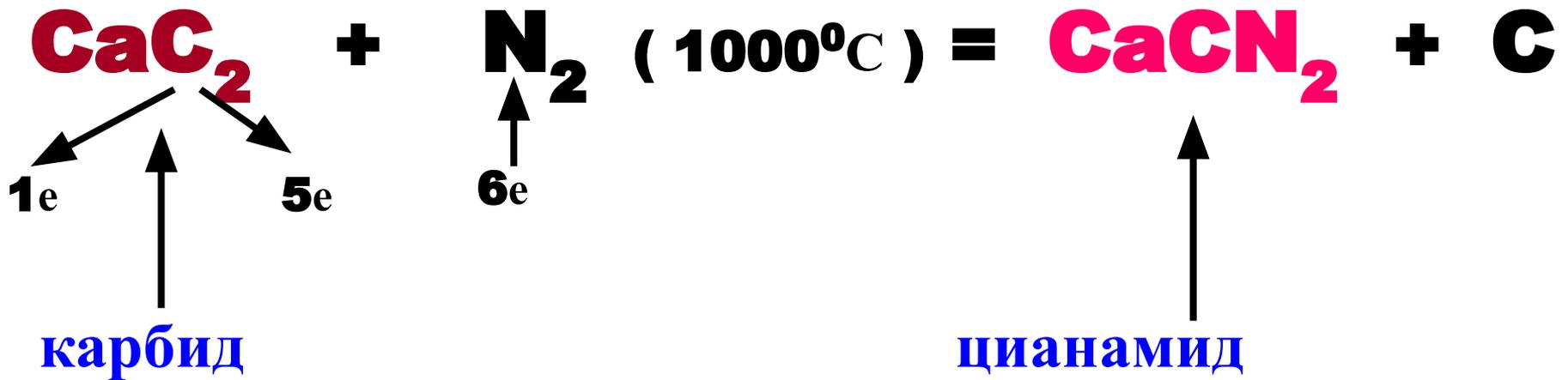
Особенности характера связи в N_2



Способы связывания азота



Способы связывания азота



Промышленный способ синтеза **NH₃**

Способ Габера - Боша :



(**400 - 500⁰С** , **P > 1000** атм. ,

катализаторы)

Получение H_2 для синтеза NH_3

Конверсия природного газа :

1 стадия :



↓
6e

↑
1e

CO – каталитический яд

II стадия :



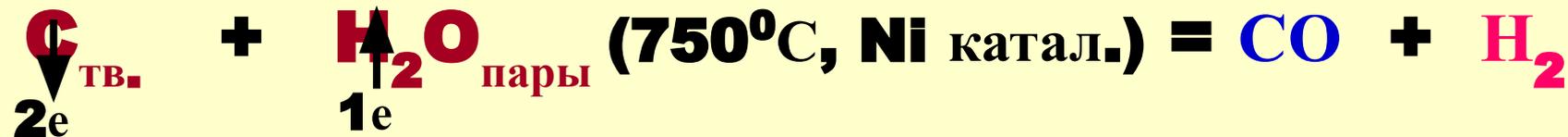
↓
2e

↑
1e

На этой стадии CO удаляется

Получение H_2 для синтеза NH_3

раскаленный



Получение N_2 для синтеза аммиака

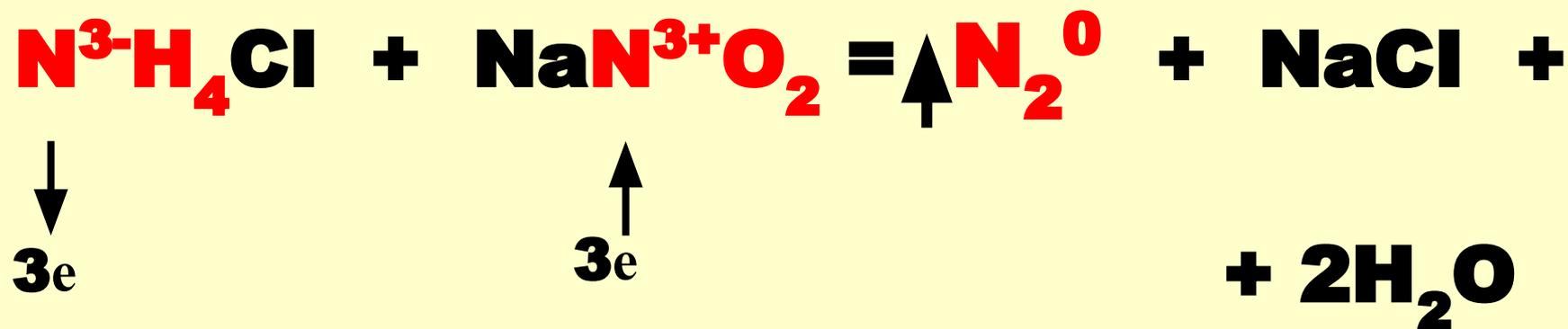
Азот (N_2) получают путем
дистилляции из жидкого воздуха :

$$T_{\text{кип. азота}} = -195^{\circ}\text{C}$$

$$T_{\text{кип. кислорода}} = -183^{\circ}\text{C}$$

Лабораторный способ получения

азота :



Торжество **3** - го знака

В **1892** г Рамзай заметил, что **1 л N_2** , полученного лабораторным путем, имел массу **1.2505 г**,

а **1 л N_2** , полученного из воздуха, имел массу несколько большую – **1.2521 г**

Рамзай предположил наличие в воздухе неизвестного газа тяжелее воздуха.

Этим газом оказался новый элемент

аргон с атомной массой = **40**

Степени окисления азота

-3



аммиак

-2



гидразин

-1



гидроксиламин

0



+1



+2



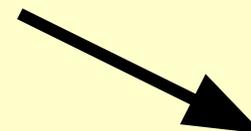
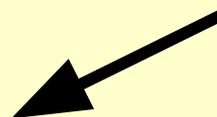
+3



+4



+5



Аммиак NH_3 (N^{3-})

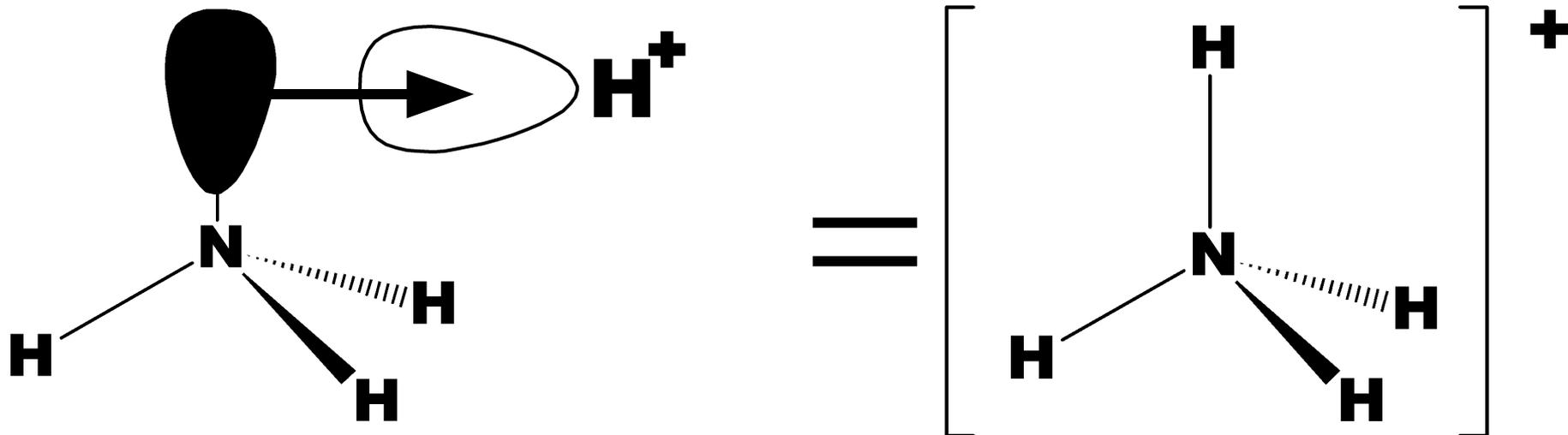
В водном растворе NH_3 является основанием :



Основные свойства NH_3 обусловлены наличием

неподеленной электронной пары у атома азота

Аммиак $\text{H}_3\text{N}:$ - основание



NH_3 трехгранная пирамида, акцептор протонов, **ОСНОВАНИЕ**

Ион аммония NH_4^+ тетраэдр, сопряженная с NH_3 **КИСЛОТА**

Аммиак NH_3 (N^{-3})

Молекула NH_3 – трехгранная пирамида

(p^3 атомные орбитали)

Молекула NH_3 полярная

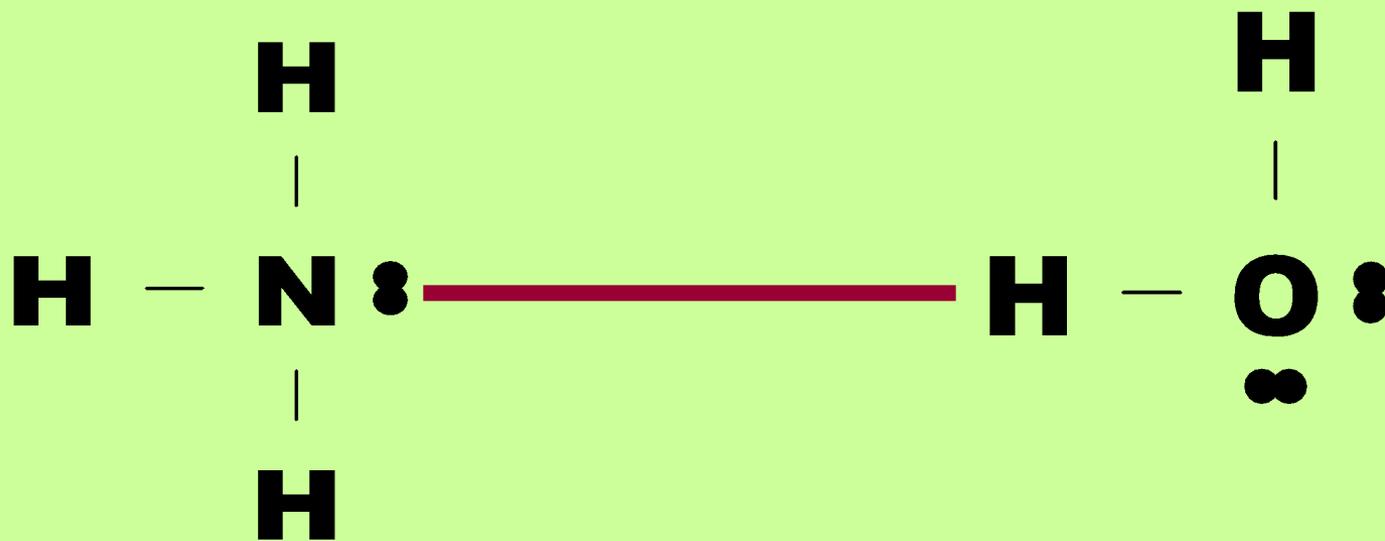
Высокая растворимость NH_3 в воде

(около **700** л на л H_2O при **20°C**) обусловлена

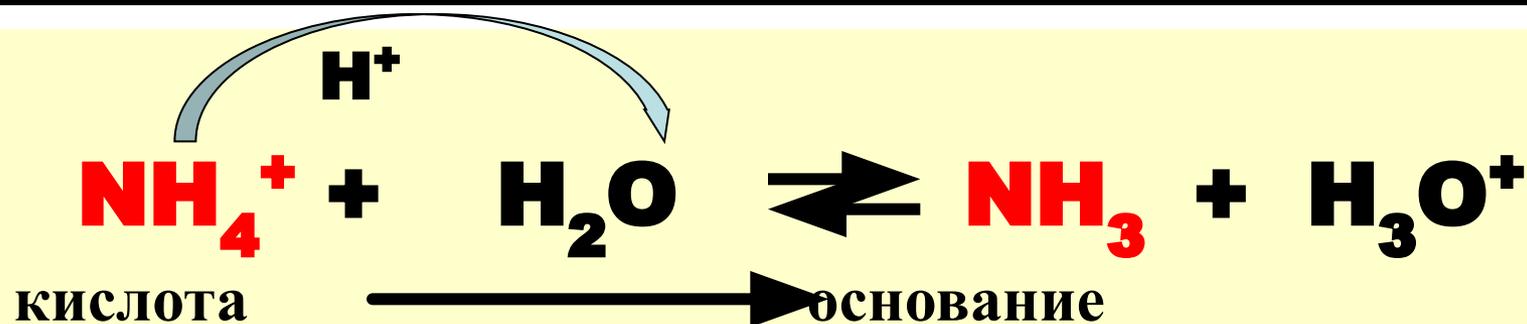
полярностью молекулы и образованием

водородных связей с молекулами H_2O

Водородная связь между молекулами
NH₃ и **H₂O**



Ион NH_4^+ - сопряженная с NH_3 кислота



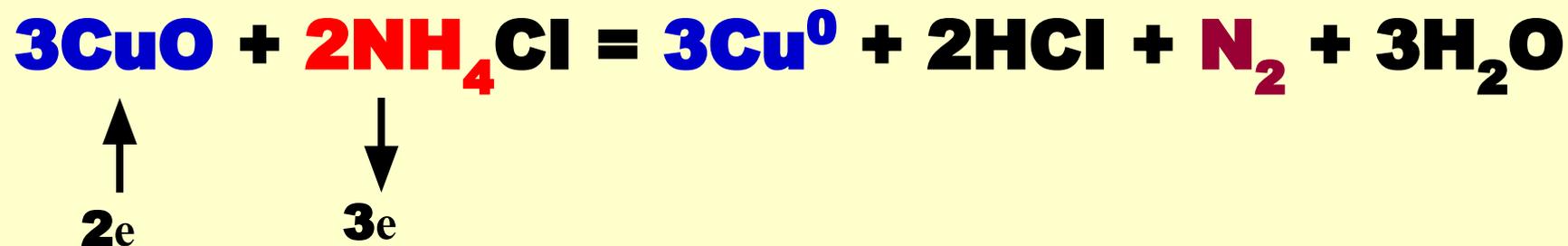
$$K_a^{\text{NH}_4} = K_w / K_b^{\text{NH}_3} = 10^{-14} / 10^{-5} = 10^{-9}$$

Задача : 0.1 М раствор NH_4Cl , pH = ?

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a C} = \sqrt{10^{-9} 10^{-1}} = 10^{-5} \text{ м / л}$$

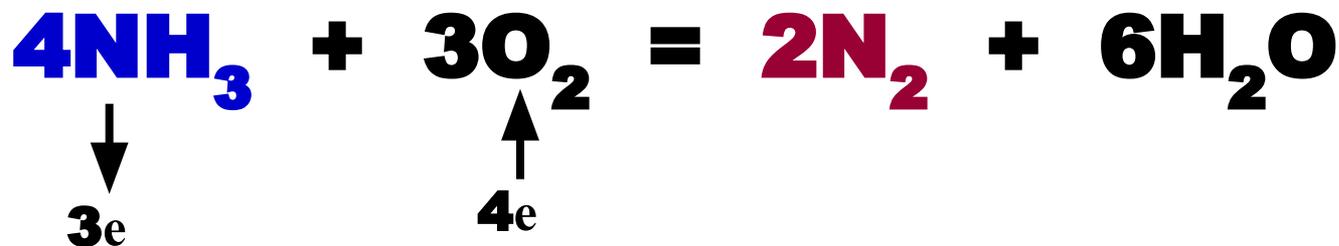
Восстановительные свойства

иона NH_4^+

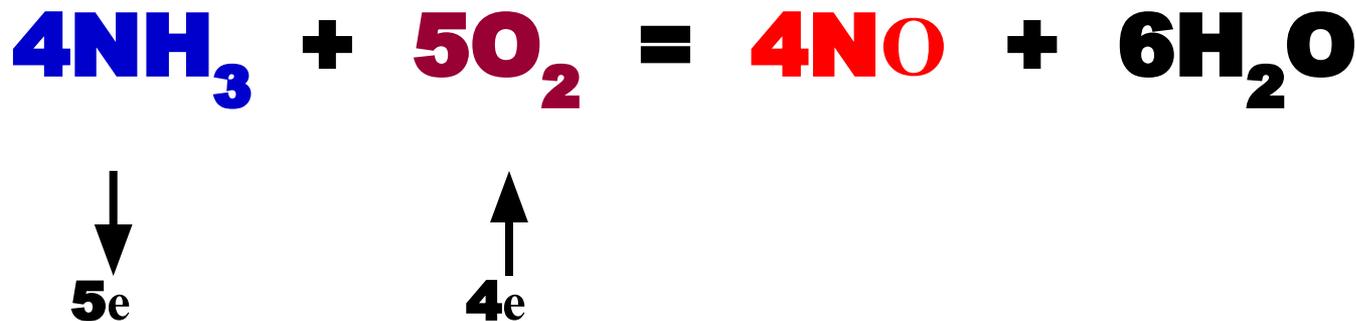


Восстановительные свойства NH_3

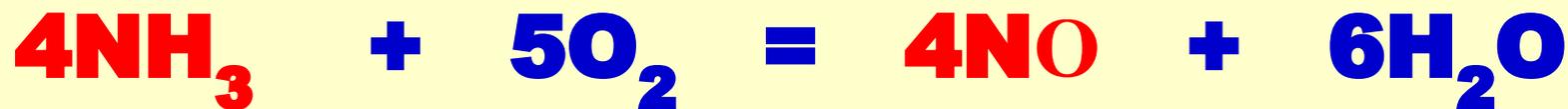
Окисление без катализатора :



Каталитическое окисление NH_3 :



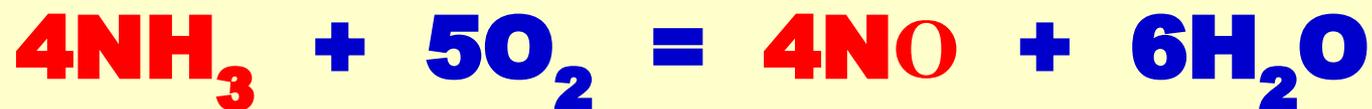
Цель каталитического окисления NH_3



Далее :



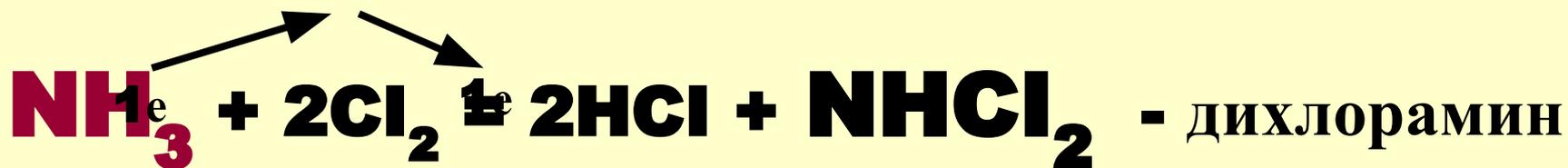
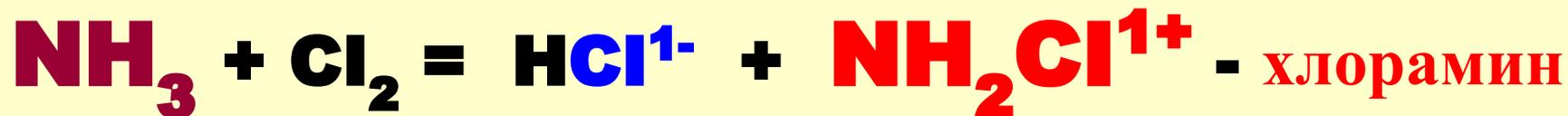
Промышленный способ получения **HNO₃**



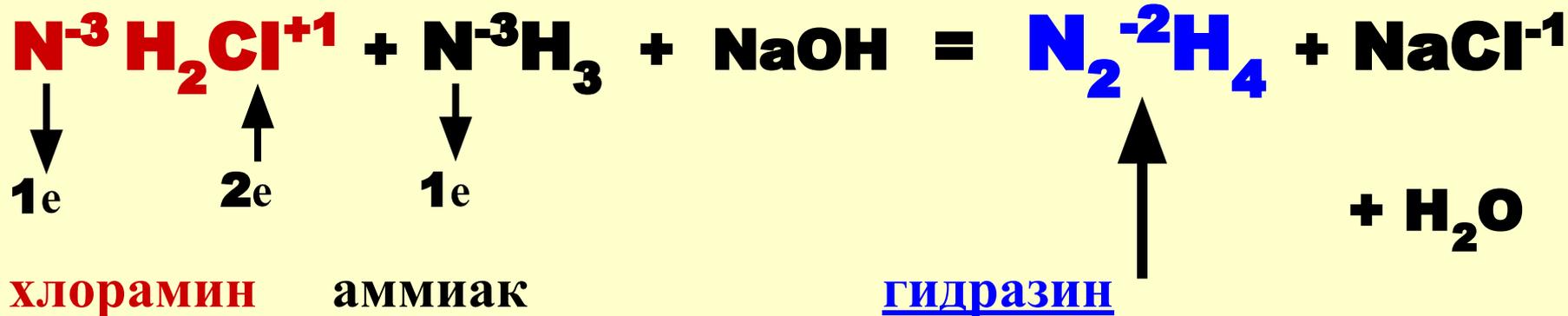
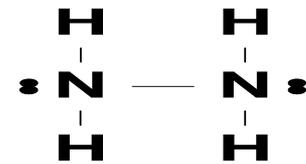
реакция с кислородом :



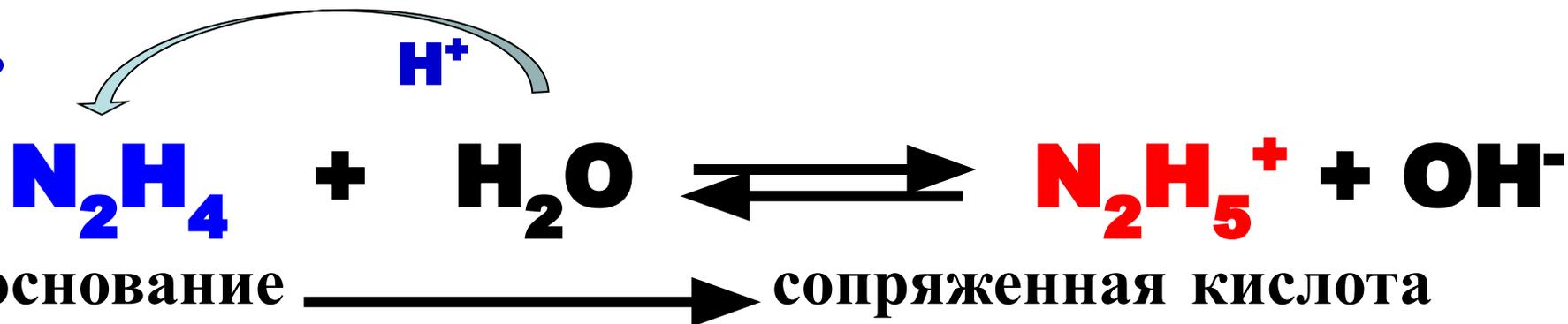
Производные аммиака



Гидразин



Основные свойства N_2H_4



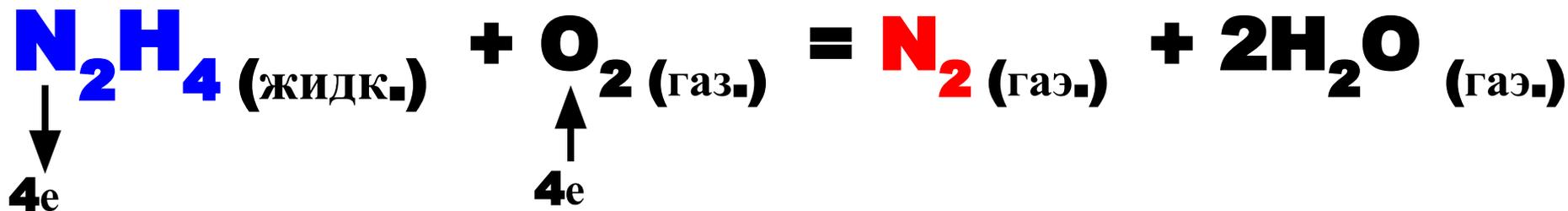
$$K_{b1} = 10^{-6} \quad K_{b2} = 10^{-14}$$

Гидразин N_2H_4 более слабое основание
чем NH_3

Восстановительные свойства N_2H_4

-
-

Окисление N_2H_4 :



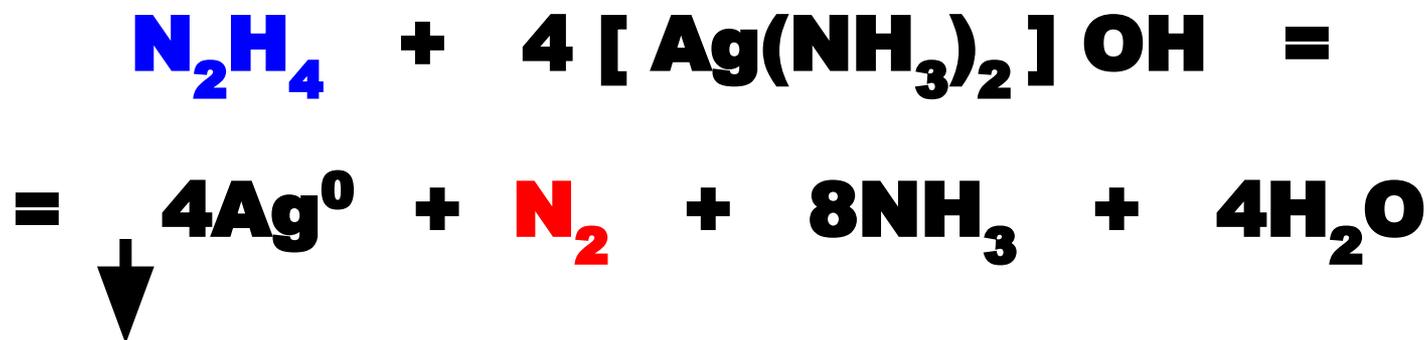
$$\Delta H = - 622 \text{ кДж/м}$$

Ox - Red свойства **N₂H₄**

Обычно **N₂H₄** и его соли используют в качестве
восстановителя в щелочной среде !

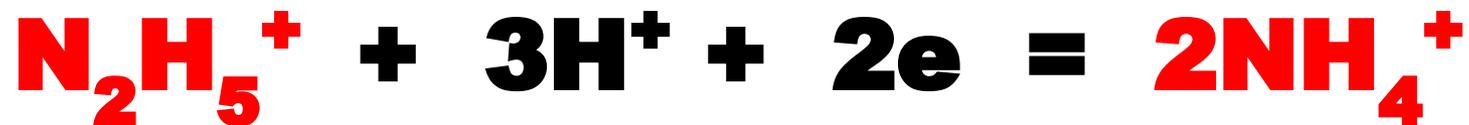


$$\mathbf{E^0 = -1.16 \text{ v}}$$



Оx - Red свойства **N₂H₄**

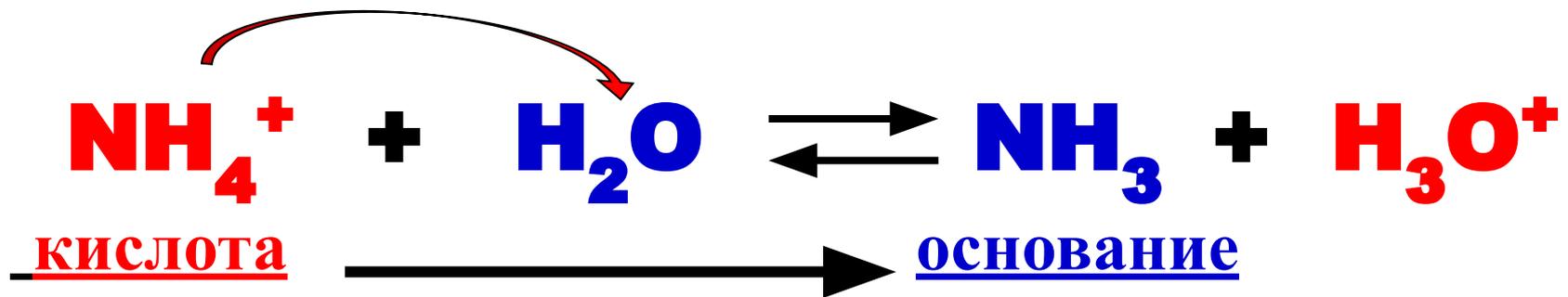
В кислой среде **N₂H₄** является
окислителем :



$$\mathbf{E^0 = 1.27 \text{ v}}$$

Кислотные свойства иона NH_4^+

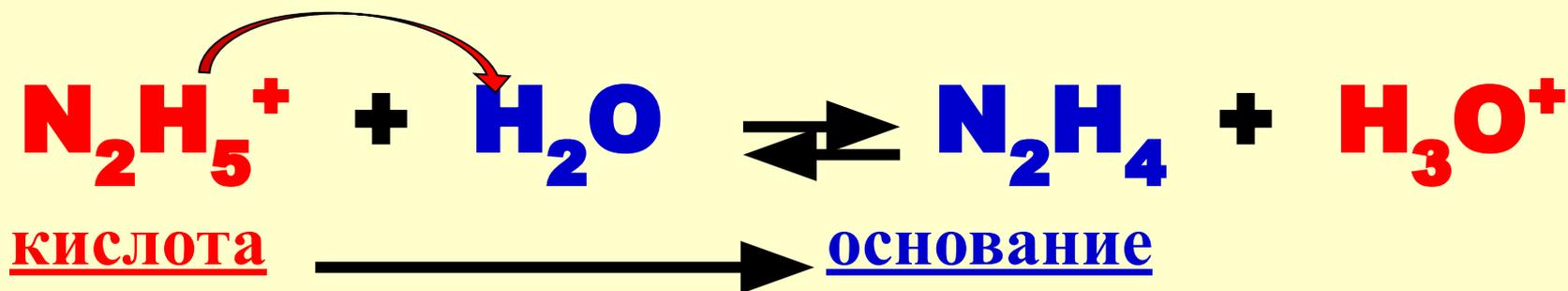
Ион NH_4^+ - сопряженная с NH_3 кислота :



$$K_a = K_w / K_b^{\text{NH}_3} = 10^{-14} / 10^{-5} = 10^{-9}$$

Кислотные свойства иона N_2H_5^+

Ион N_2H_5^+ - сопряженная с N_2H_4 кислота :



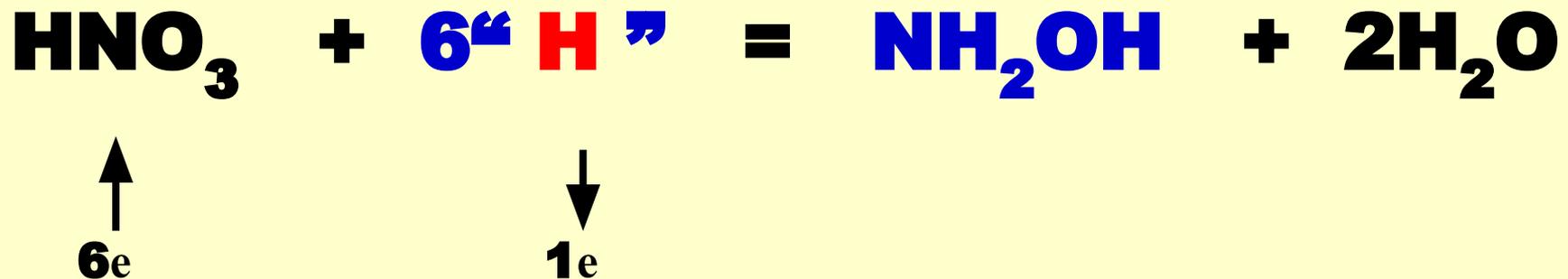
$$K_a = K_w / K_{b1}^{\text{N}_2\text{H}_4} = 10^{-14} / 10^{-6} = 10^{-8}$$

Гидроксиламин NH_2OH



Гидроксиламин получают путем

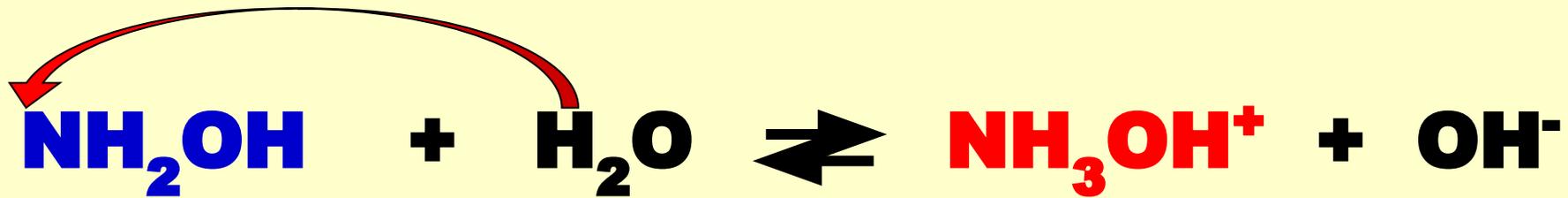
катодного восстановления HNO_3 :



Гидроксиламин NH_2OH



В водном растворе NH_2OH является основанием ($K_b = 10^{-8}$)



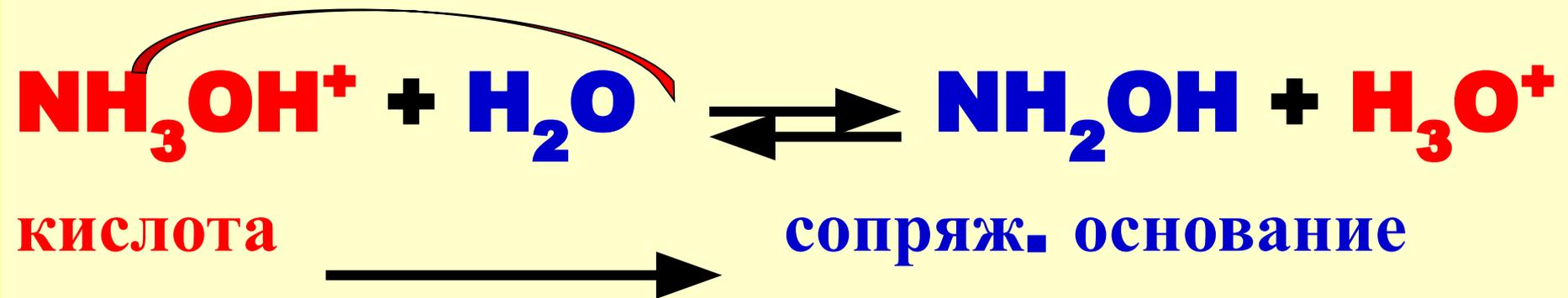
основание



сопряж. кислота

Кислотные свойства иона NH_3OH^+

Ион NH_3OH^+ - является сопряженной
с NH_2OH кислотой :



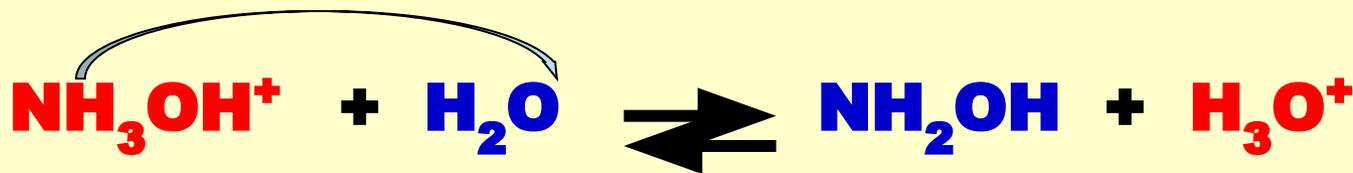
$$K_a = 10^{-14} / 10^{-8} = 10^{-6}$$

Кислотные свойства солей гидроксиламмония

0.1 М р-р $(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl}$

Найти рН р-ра

$$K_b^{\text{NH}_2\text{OH}} = 10^{-8}$$



кислота

основание

$$K_a = 10^{-6}$$

$$K_b = 10^{-8}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a^{\text{NH}_3\text{OH}} C} = \sqrt{10^{-6} 10^{-1}} = 10^{-3.5} \text{ м / л}$$

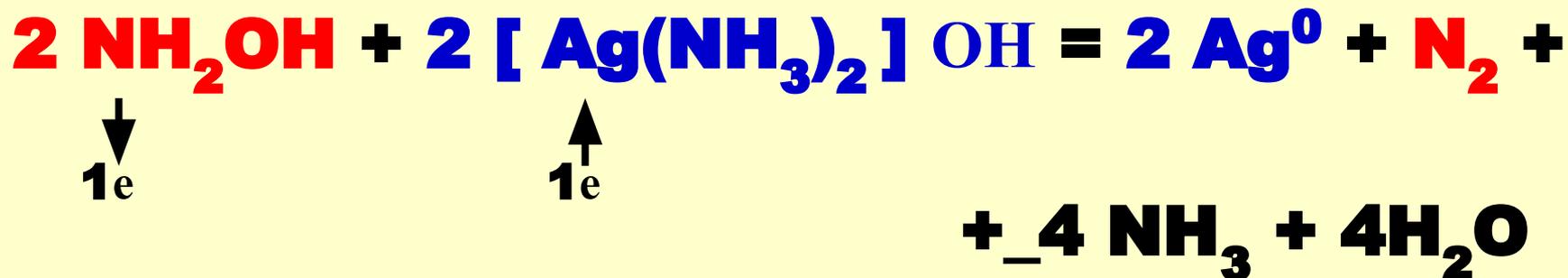
Ox - Red свойства **NH₂OH**

NH₂OH в основном используется в качестве

восстановителя в щелочной среде :



$$\underline{E^0 = - 3.04 \text{ v}}$$



Ох - Red свойства NH_2OH

В кислой среде NH_2OH является окислителем !



$$\underline{E^0 = 1.35 \text{ v}}$$



Взаимосвязь свойств оснований и сопряженных с ними

кислот : $K_a \cdot K_b = K_w$

Основные свойства увеличиваются в ряду :

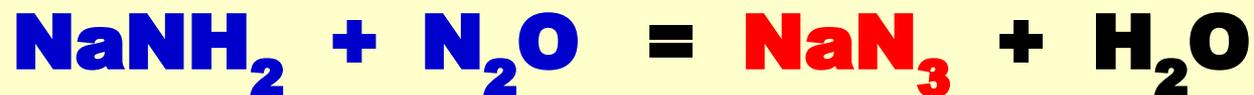
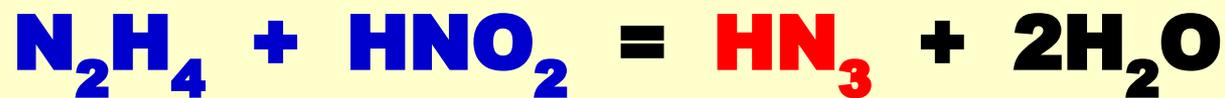
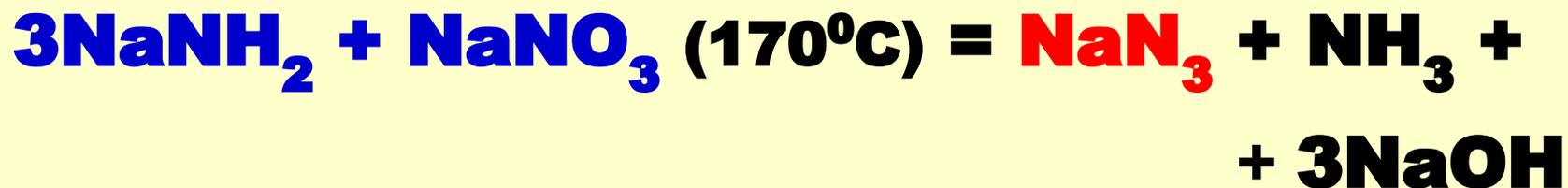


Кислотные свойства увеличиваются в ряду :



Азотистоводородная кислота **HN₃** (**K_a=10⁻⁵**)

Получение:



Строение азид – иона N_3^{1-}

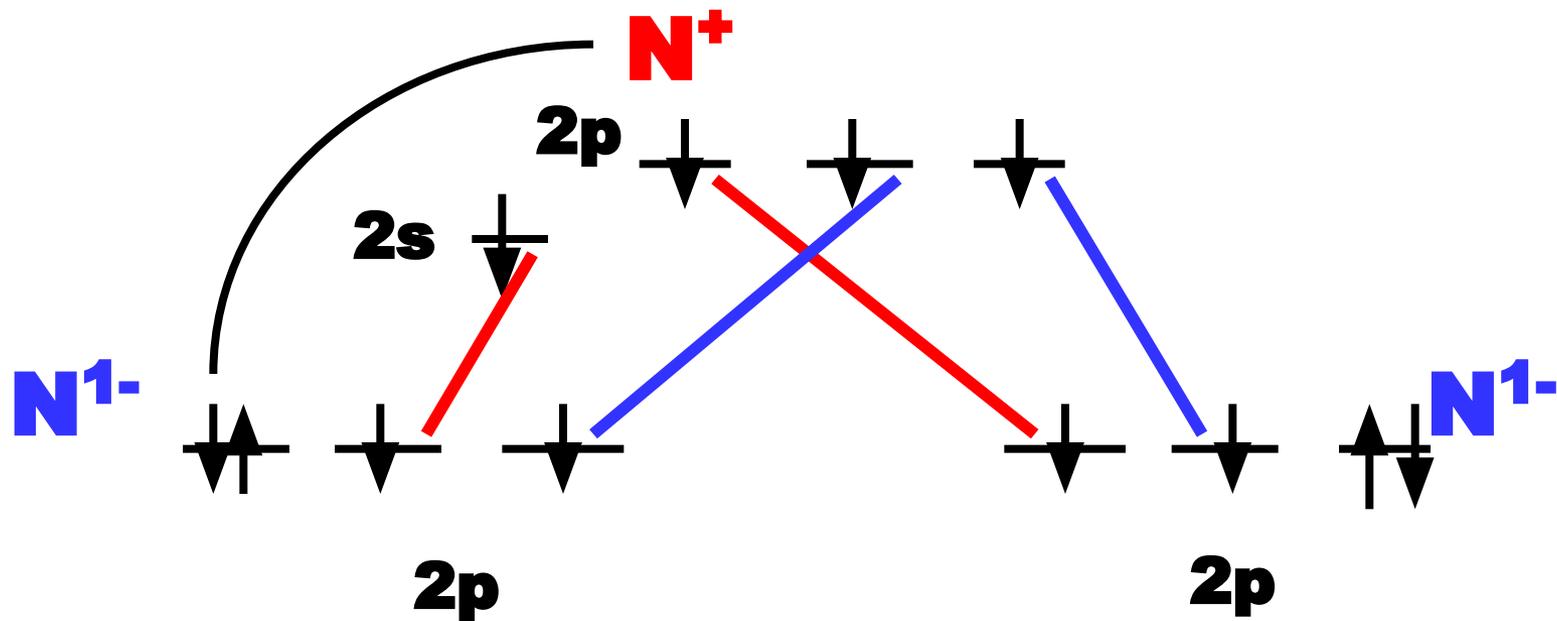


sp гибридные орбитали

центрального атома N ,

линейная структура, $\ell = 1.15 \text{ \AA}^0$

Строение азид – иона N_3^{1-}



sp гибридизация

линейная структура

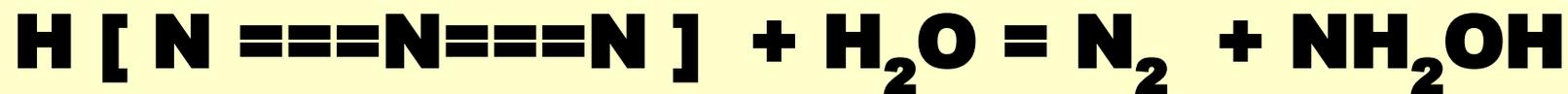


Свойства **HN₃**



Кислота неустойчивая, диспропорционирует

-3 +5 -3



↓
2e

↑
5e

↓
3e

Свойства солей **HN₃**

Соли – **азиды тяжелых металлов**
мало растворимы и обладают
детонирующими свойствами ☒



Взрыв происходит **при ударе !**

Свойства солей HN_3

Азид натрия NaN_3 является реагентом в

защитных подушках автомобилей. В подушке,

содержащей **200 г NaN_3** , при ударе мгновенно

выделяется около **100 л N_2 !!!**

Кислородные соединения азота



Получение :

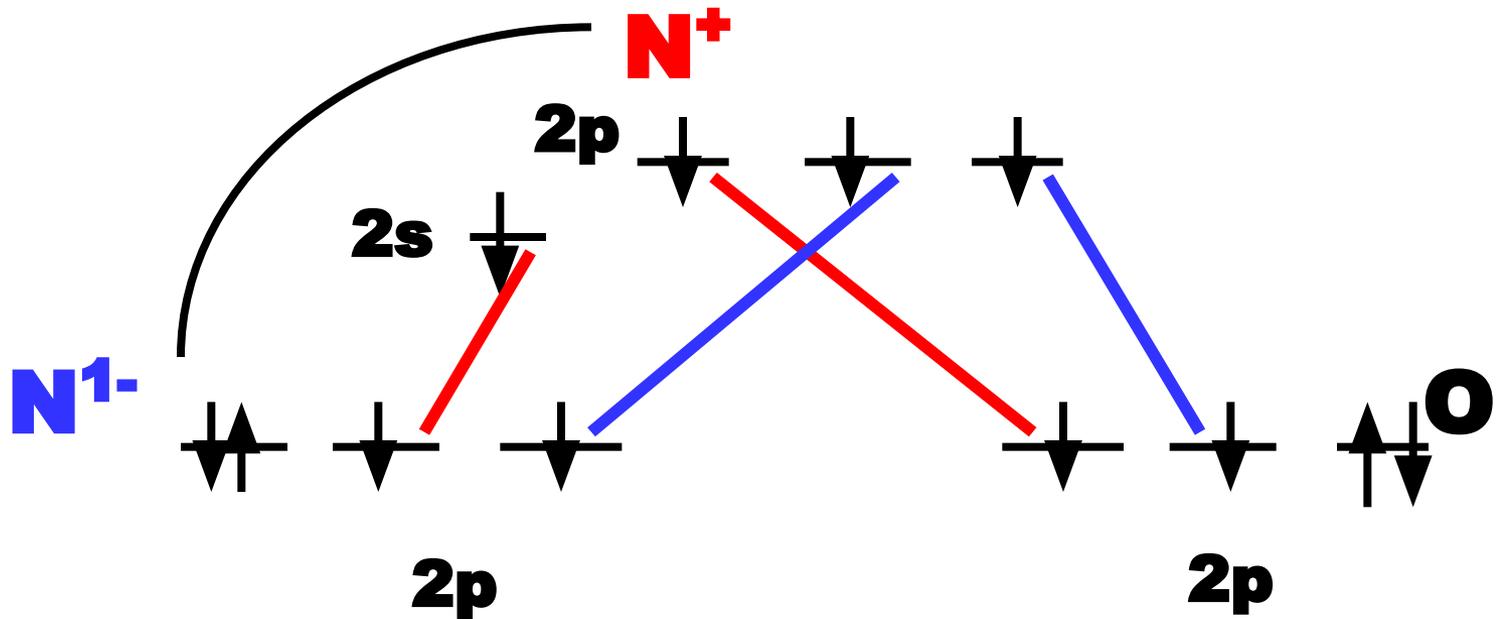


Строение :



sp гибридные орбитали **центрального**
атома азота, **линейная структура.**

Строение молекулы N_2O



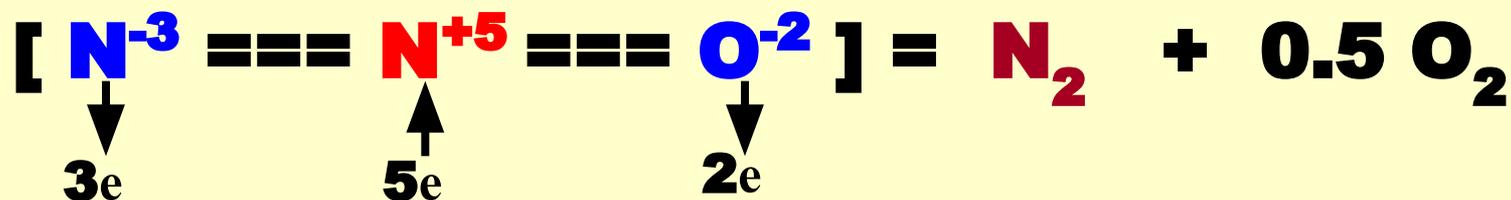
sp гибридизация

линейная структура



Свойства N_2O

N_2O – оксид неустойчивый :



N_2O - веселящий газ,

обладающий наркотическими свойствами.

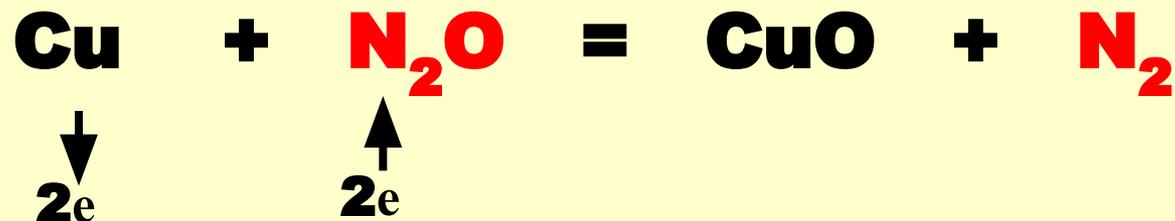
Ранее N_2O использовали в качестве

анестезирующего средства

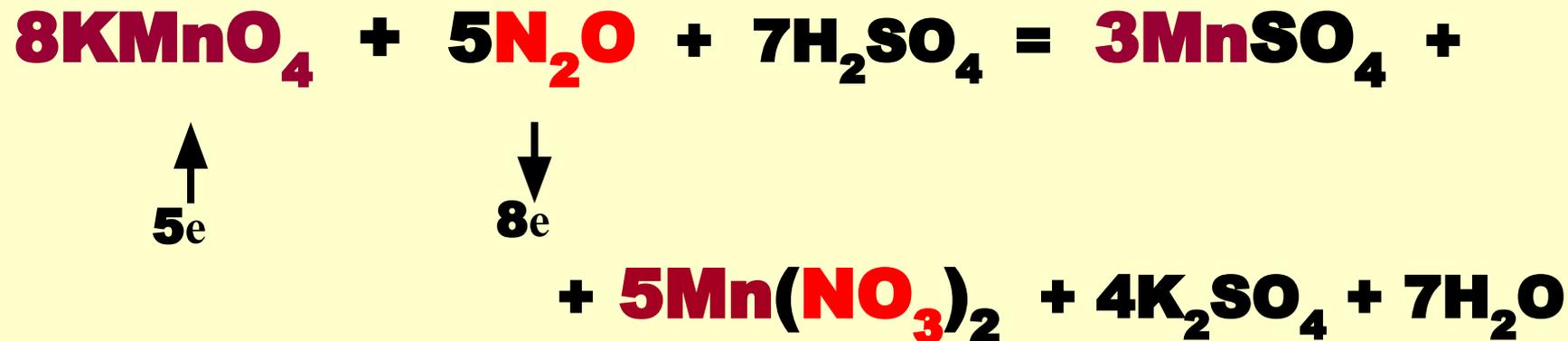
Свойства



Окислительные свойства N_2O :



Восстановительные свойства :



Свойства



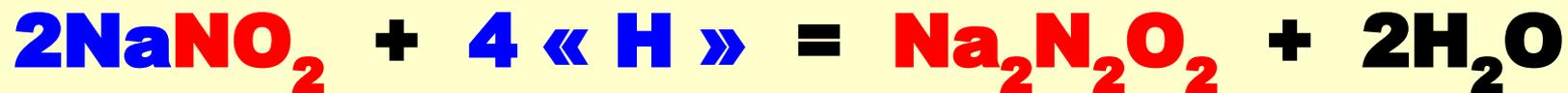
N_2O – несолеобразующий оксид ,

ХОТЯ ИЗВЕСТНА

азотноватистая кислота $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$

Соли – гипонитриты : $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$

Получение $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ и её солей



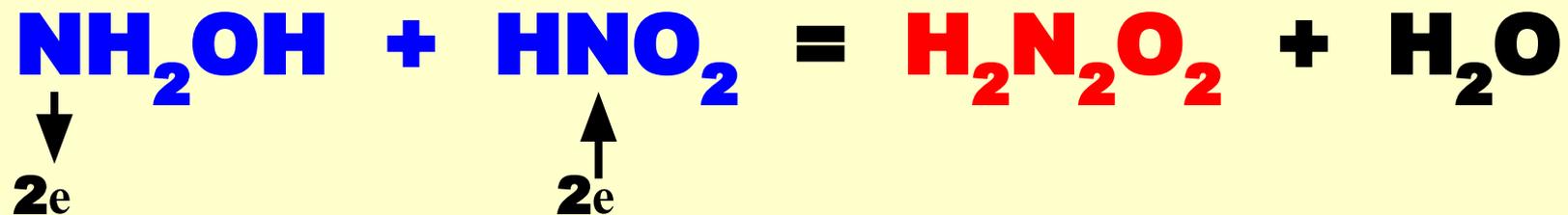
Источник атомарного водорода

- амальгама натрия



NO диспропорционирует на N^{+3} и N^{+1}

Получение $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ и её солей



Азотноватистая кислота медленно

разлагается :



Молекула **NO**

$E_{\text{св.}}$

162 ккал/м

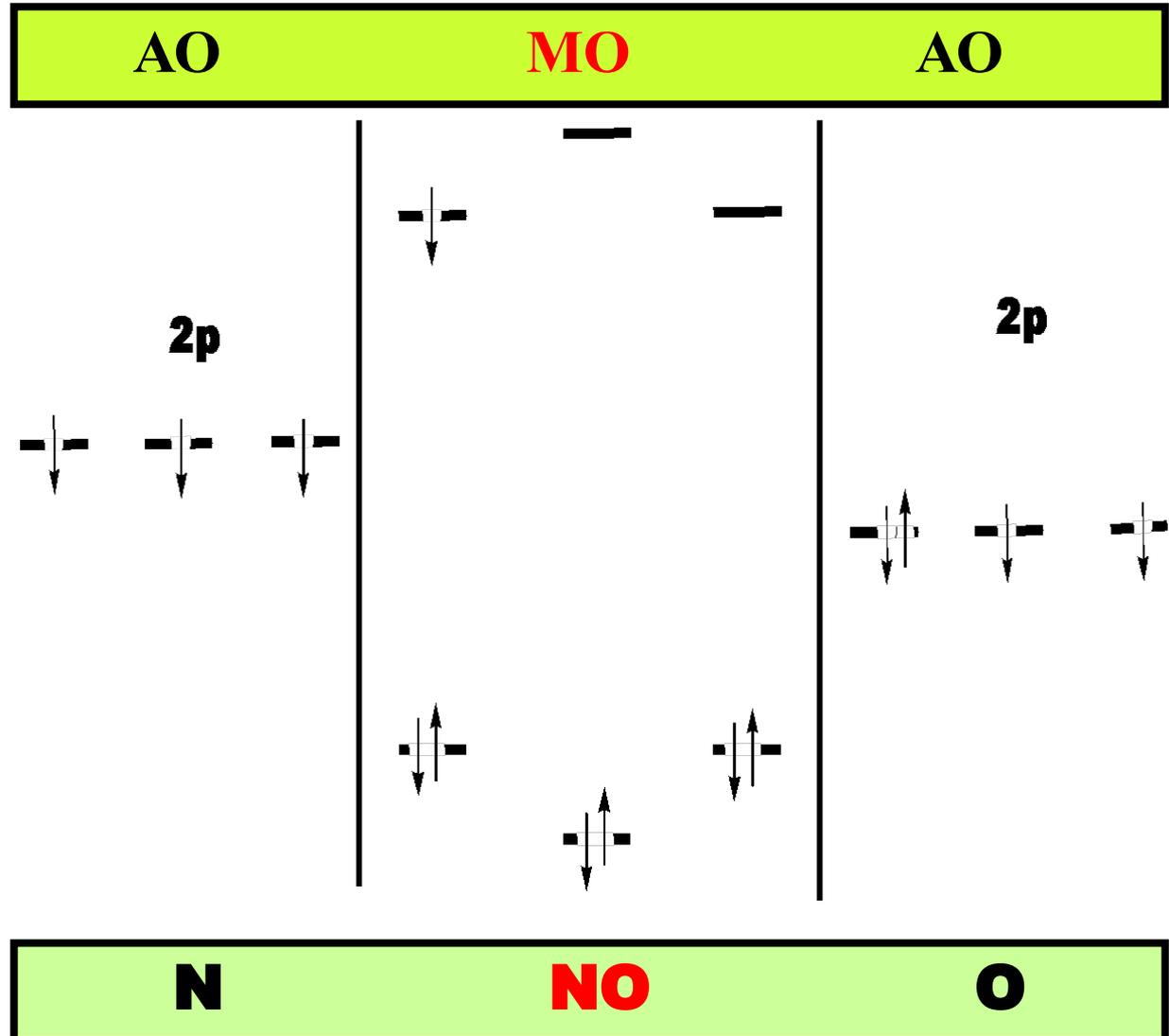
Длина связи

1.15 Å

Порядок связи

2.5 кратный

парамагнитная



Монооксид азота **NO**

Молекула **NO** имеет **нечетное число электронов**, но мало димеризуется, устойчива, реакционноспособна

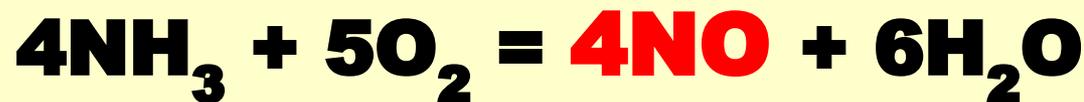


↓
2e

↑
3e

Промышленный способ

(**каталитическое окисление NH₃**) :



↓
5e

↑
4e

Свойства **NO**

NO – несолеобразующий оксид ,
легко окисляется на воздухе :



Сильными окислителями окисляется до **HNO₃**

NO легко отдает электрон с образованием **нитрозоний - иона** :



Свойства **NO**

3 - х кратная связь в **NO⁺** прочнее чем

2.5 кратная в **NO !!!**

Длина связи **уменьшается** на **0,09 Å⁰**.

Колебательные частоты :

$$\nu(\mathbf{NO}^+) = 2100 - 2400 \text{ см}^{-1},$$

$$\nu(\mathbf{NO}) = 1850 - 1900 \text{ см}^{-1}.$$

Реакция бурого кольца

Реакция бурого кольца используется для обнаружения ионов NO_3^{1-} и NO_2^{1-} .

Реакция протекает в две стадии :



образуется соединение бурого цвета, содержащее нитрозоний катион :



Реакция бурого кольца

Реакция бурого кольца используется для обнаружения ионов NO_3^{1-} и NO_2^{1-} .

Реакция с NO_3^{1-} ионами протекает в жестких условиях (H_2SO_4 конц.)

Реакция с NO_2^{1-} - ионами - в мягких условиях, в слабокислой (HAc) или нейтральной среде

NO в качестве лиганда

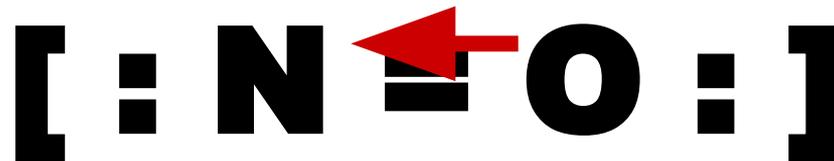
NO- слабый **σ** - донор

за счет **неподеленной** электронной пары



и **СИЛЬНЫЙ** **π** - акцептор

(-) (+)



Молекула **NO**

$E_{\text{св.}}$

162 ккал/м

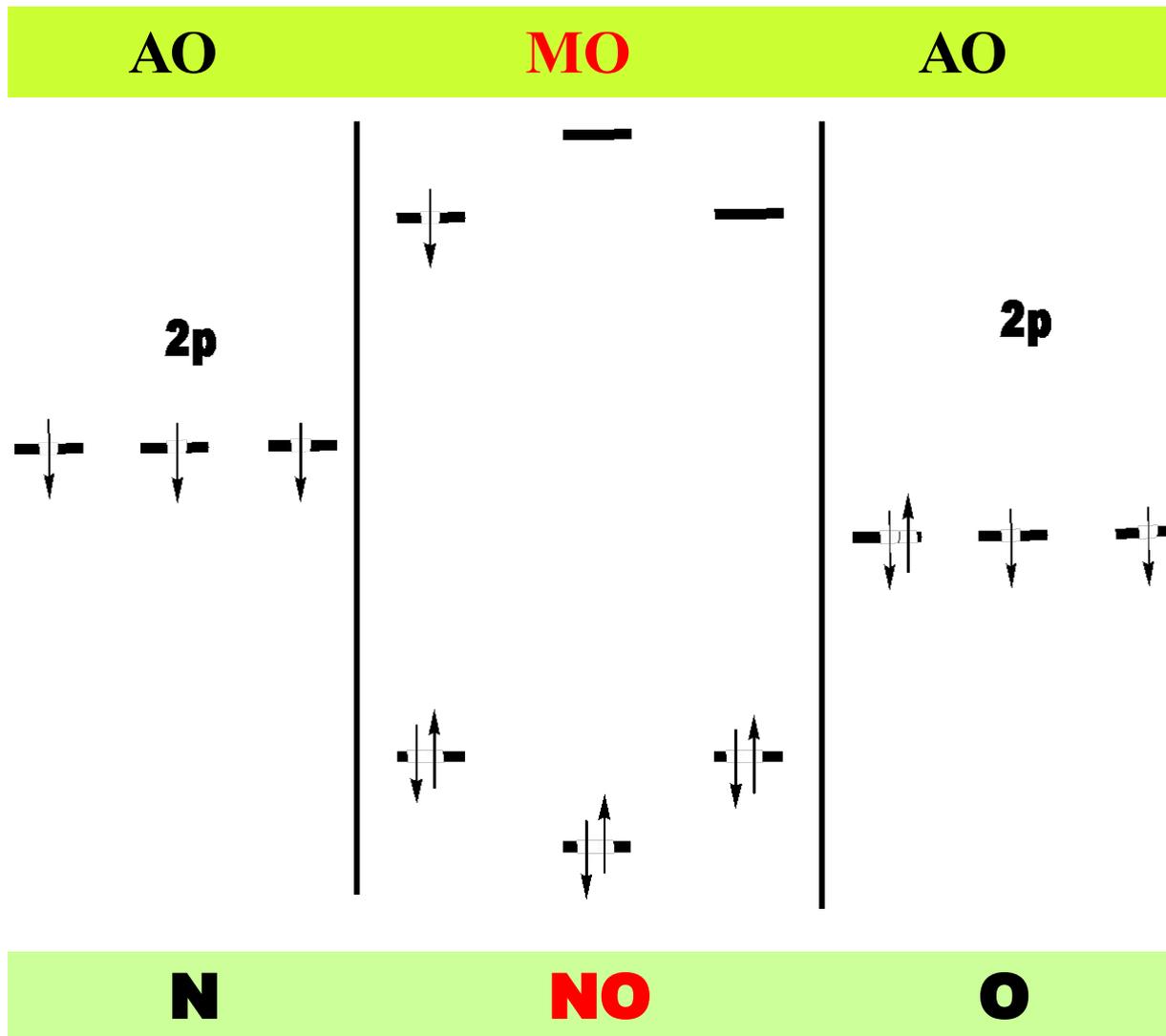
Длина связи

1.15 Å

Порядок связи

2.5 кратный

парамагнитная



NO в качестве лиганда

π - электроны металла поступают на разрыхляющие орбитали молекулы **NO**, связь в **NO** ослабляется, колебательные частоты $\nu(\text{NO})$ снижаются до **1750 - 1800** cm^{-1} .

Для несвязанной молекулы $\nu(\text{NO}) = \mathbf{1850 - 1900}$ cm^{-1} .

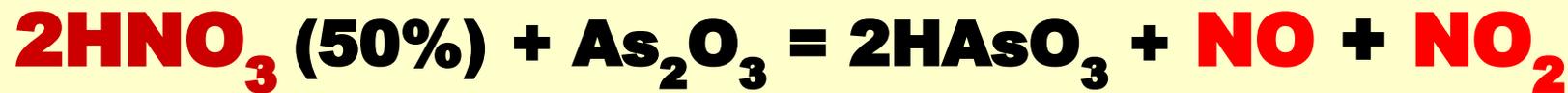
Оксид N_2O_3

В твердом состоянии N_2O_3 существует
при -100°C

В жидком и газообразном состоянии
в значительной степени **диссоциирован** :



Смесь, содержащую эквимольярные количества NO и NO_2 ,
получают в реакции :



Оксид N_2O_3

N_2O_3 – ангидрид азотистой кислоты HNO_2 :

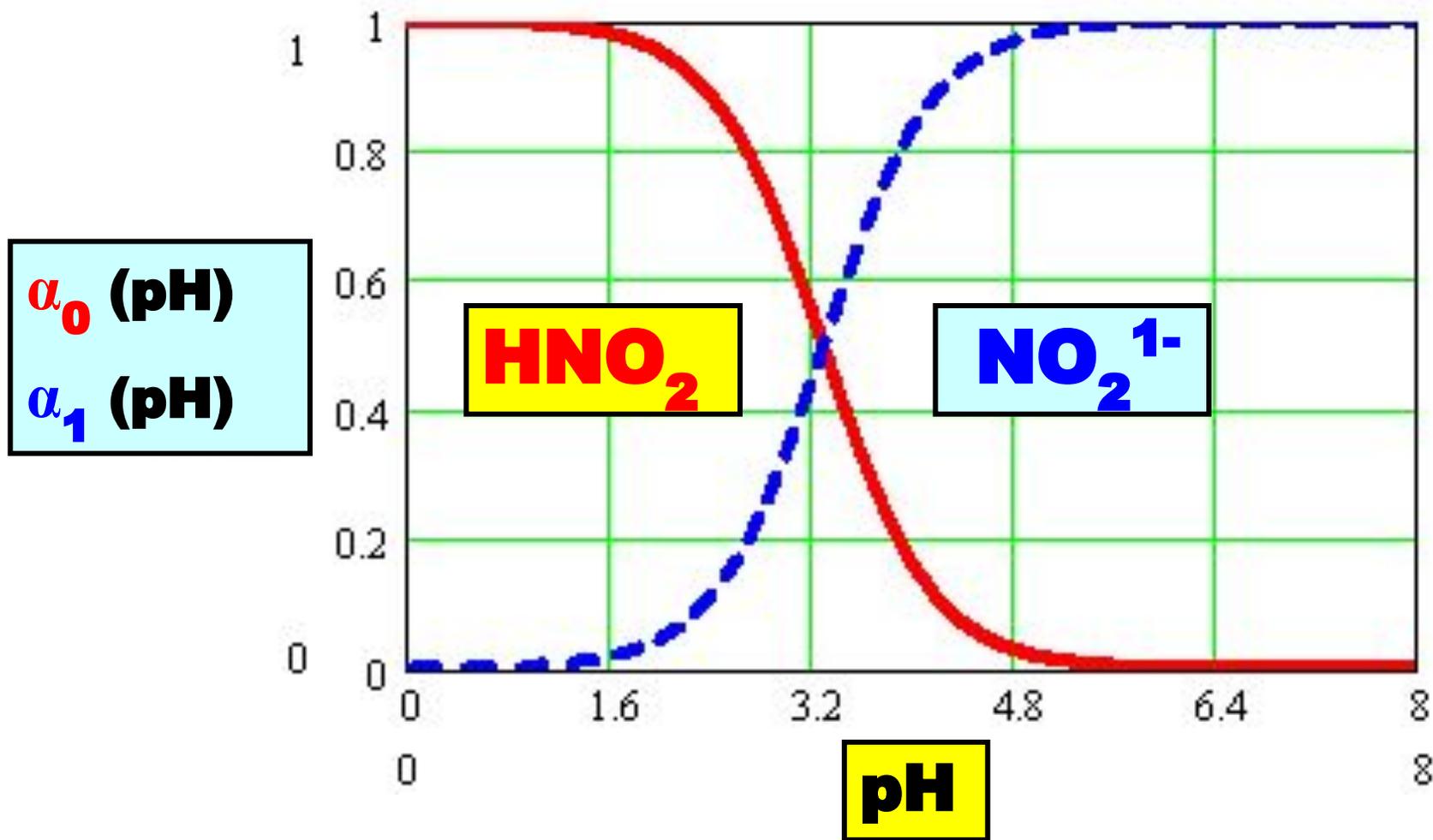


HNO_2 – кислота слабая ,

$$K_a = 5 \cdot 10^{-4}$$

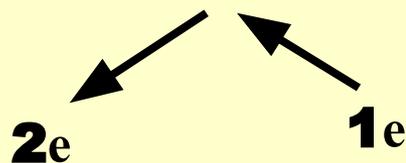
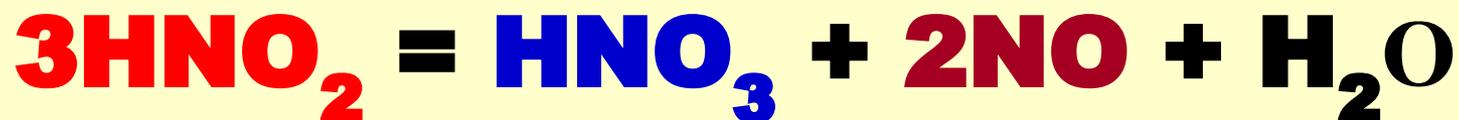
Азотистая кислота HNO_2

$\text{pK}_a = 3.3$



Свойства **HNO₂** и её солей

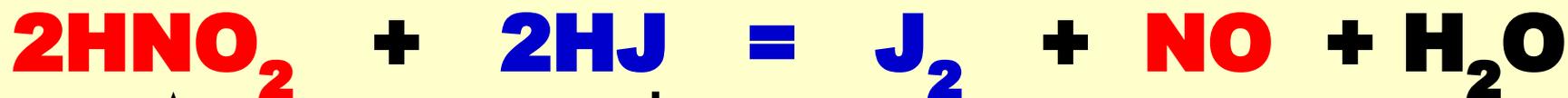
HNO₂ - кислота неустойчивая, при хранении и нагревании **разлагается** !



Свойства **HNO_2** и её солей

Двойственность **Ох - Red** свойств.

Окислительные свойства :

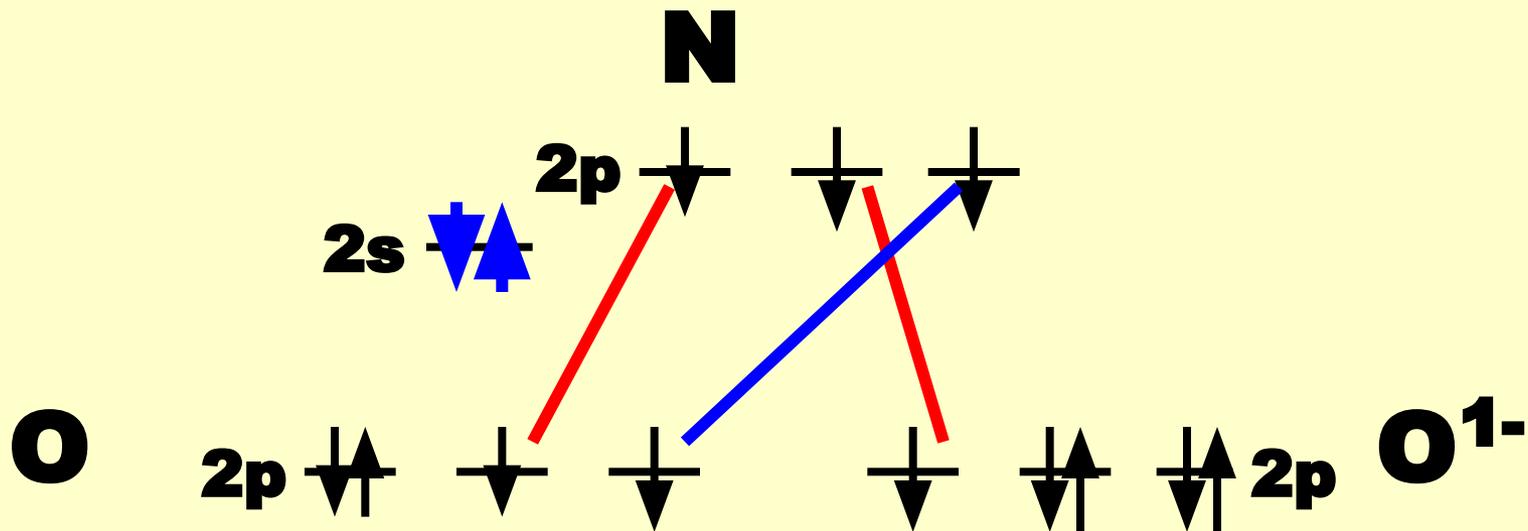


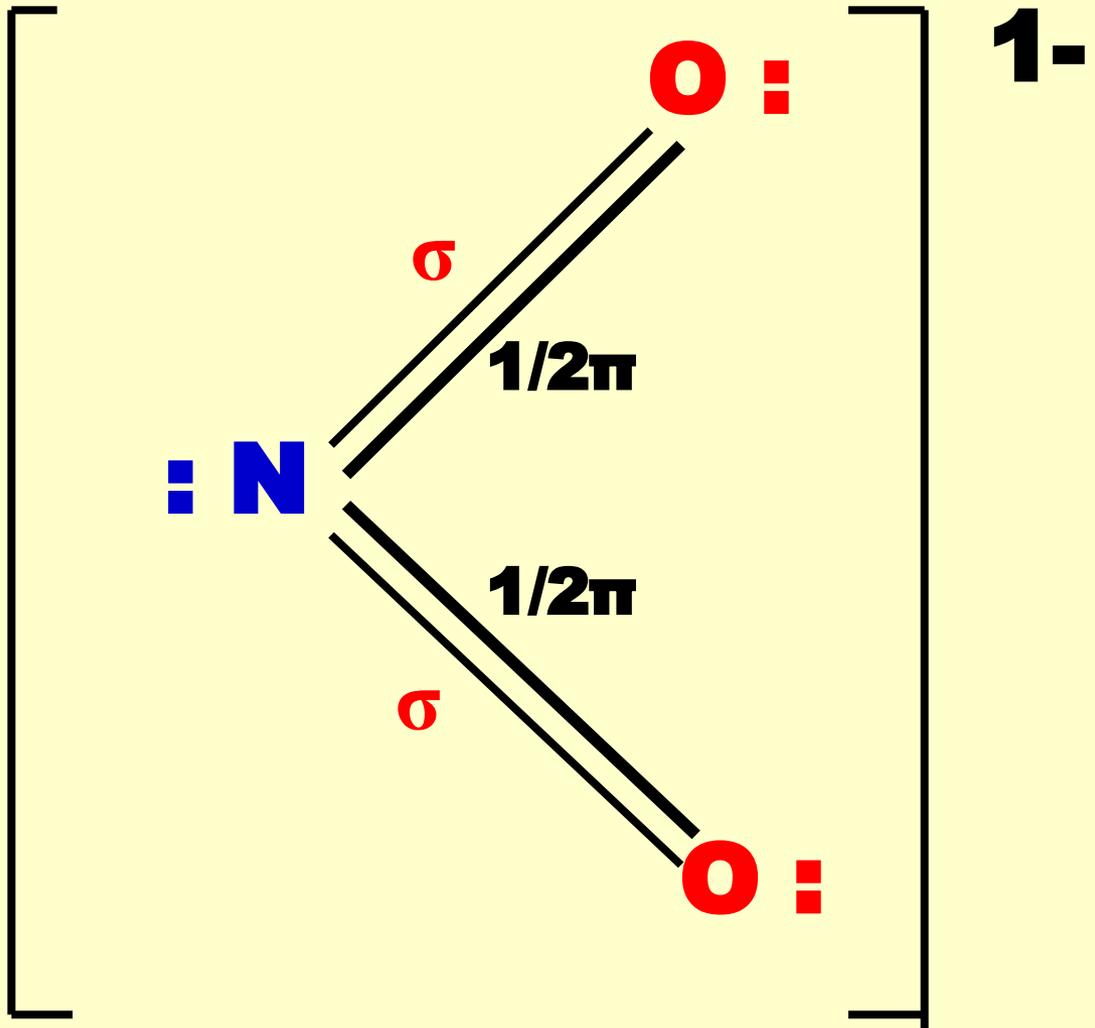
$1e \uparrow$ Восстановительные свойства : $1e \downarrow$



Нитрит - ион NO_2^{1-} в качестве лиганда

Нитрит - ион NO_2^{1-} имеет **угловое** строение с **неподеленными** электронными парами у атома азота и атомов кислорода :





Нитрит - ион NO_2^{1-} в качестве лиганда

В комплексах со связью $\text{M} - \text{NO}_2$

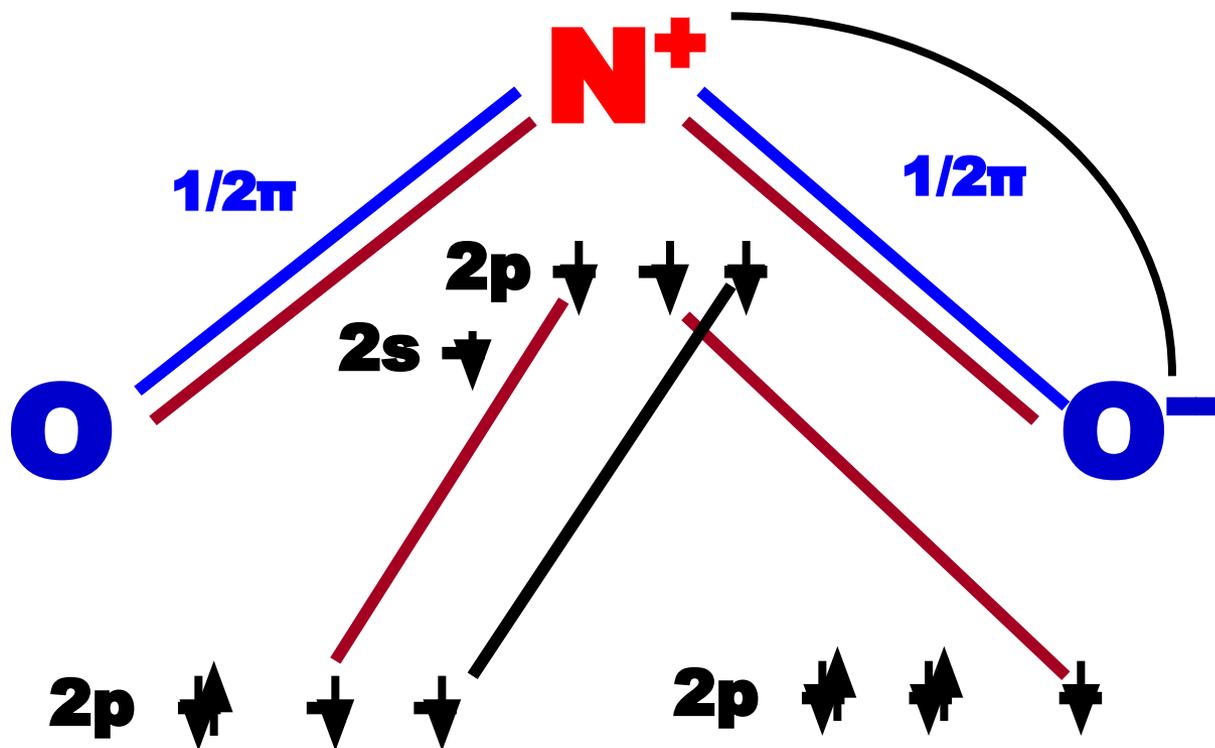
лиганды называются нитро -,

а в соединениях

$\text{M} - \text{O} - \text{N} = \text{O}$ - нитрито -

Диоксид азота **NO₂**

Экспериментальные факты : молекула
угловая содержит **1 неспаренный** электрон



Получение **NO₂**



N₂O₄ – плоская молекула

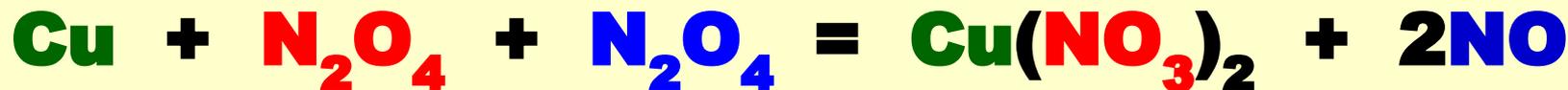
$$\ell (\text{N} - \text{N}) = 1.75 \text{ \AA}^0$$

Свойства димерного оксида N_2O_4

N_2O_4 – сильный окислитель (как Br_2) :



В жидком N_2O_4 окисляются малоактивные металлы :



Такая реакция является единственным методом
получения безводных нитратов многих металлов

Нитроний – катион NO_2^+

NO_2 – склонен легко отдавать электрон

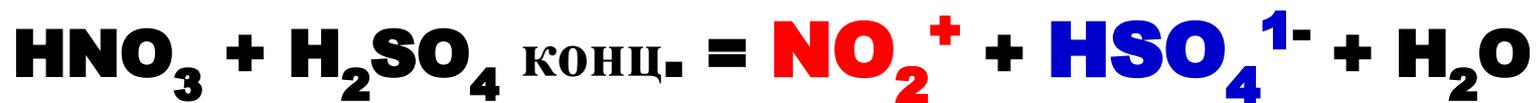


нитроний-катион

В растворе HNO_3 конц. :



нитрат нитрония



гидросульфат нитрония

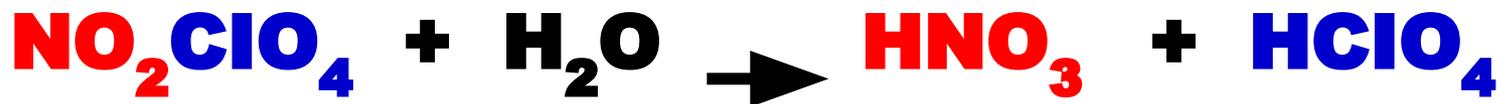
Нитроний – катион NO_2^+



перхлорат нитрония

Соли нитрония быстро и полностью

гидролизуются :

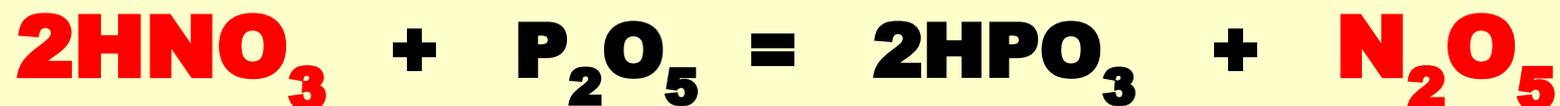


Азотный ангидрид



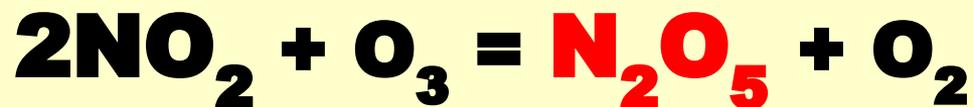
Получение

а) Дегидратация :



P_2O_5 - водоотнимающее средство

б) Окисление :



↓
1e

↑
2e

Азотный ангидрид N_2O_5

В твердом состоянии N_2O_5
можно представить в виде соли :

$\text{NO}_2^+\text{NO}_3^-$ - нитрат нитрония

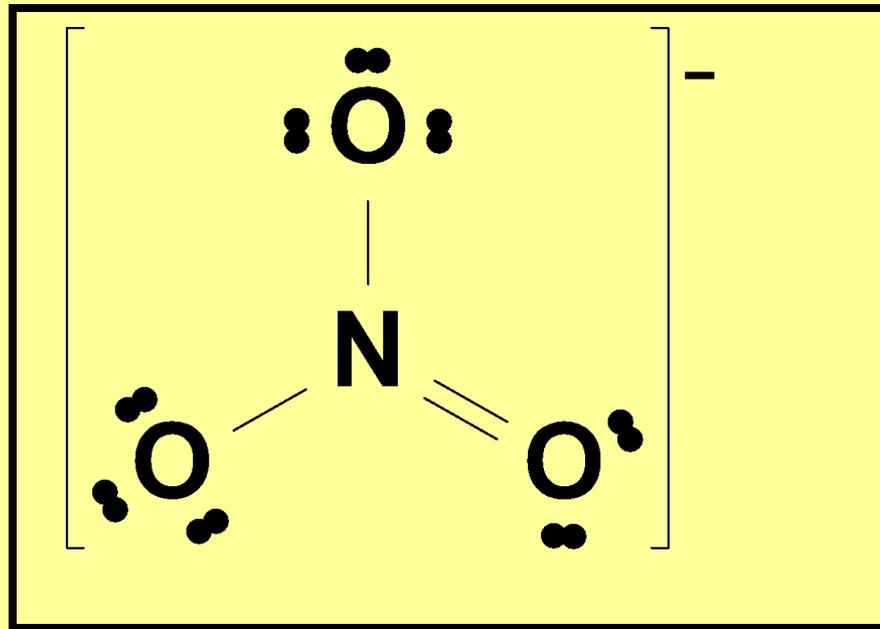
N_2O_5 разлагается :



При нагревании N_2O_5 взрывается !!!

Азотная кислота HNO_3

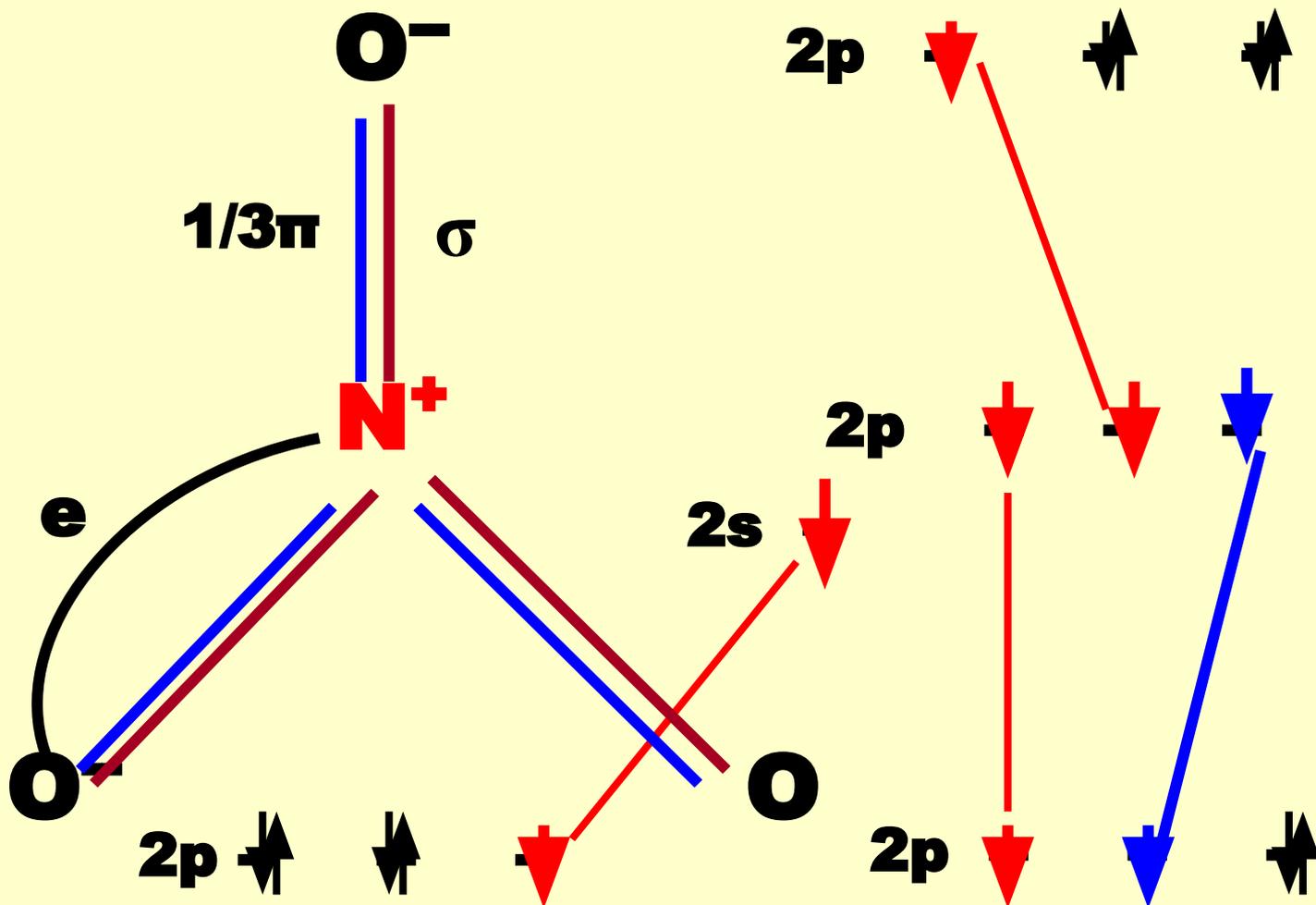
Строение нитрат - иона NO_3^{1-}



sp^2 гибридные орбитали атома **N**
треугольная структура

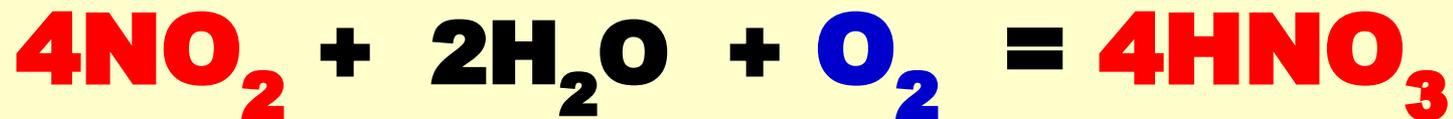
Эксперим. данные : **треугольное строение**

NO_3^{1-} иона предусматривает необходимость **sp^2** гибридного состояния орбиталей атома **N**



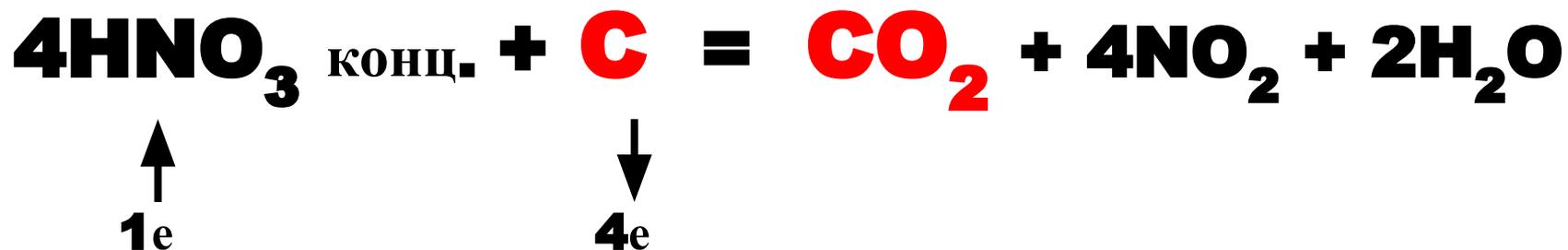
Азотная кислота **HNO₃**

Получение :



Окислительные свойства **HNO₃**

Окисление неметаллов :

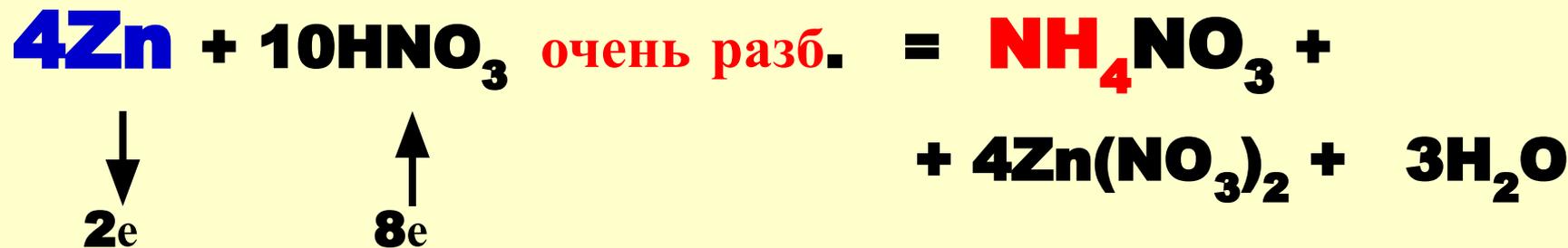


Окислительные свойства **HNO₃**

Окисление металлов :

Продукты восстановления **HNO₃**

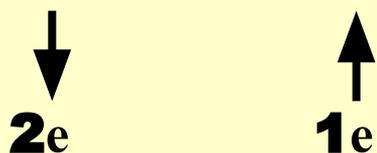
при взаимодействии с **активными металлами** зависят от концентрации **HNO₃** :



Окислительные свойства **HNO₃**

Окисление металлов, близких в ряду напряжения

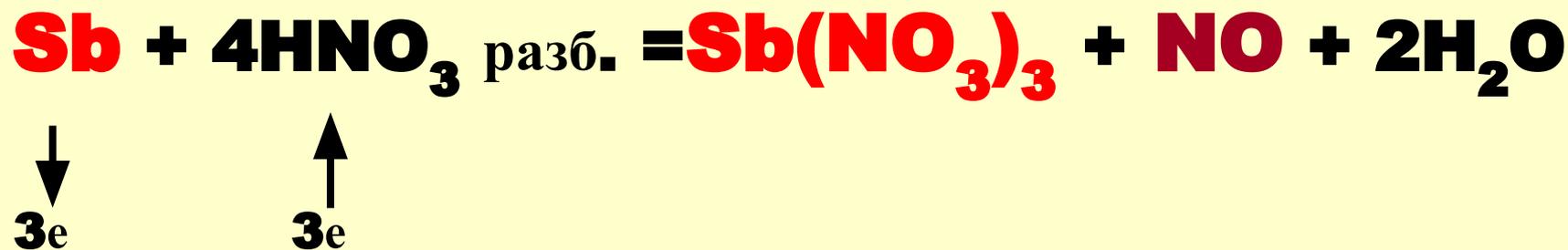
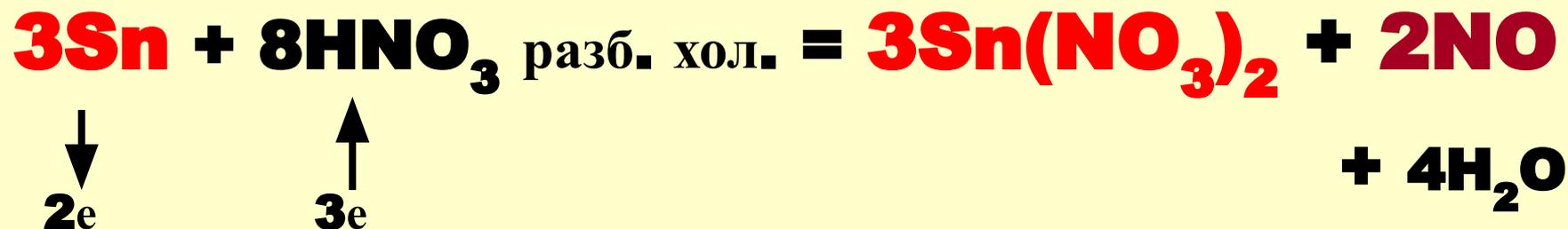
к **H** (**Pb, Sn, Bi, Sb, Hg, Cu**)



Окислительные свойства **HNO₃**

Окисление металлов, близких в ряду напряжения

к **H** (**Pb**, **Sn**, **Bi**, **Sb**, **Hg**, **Cu**)

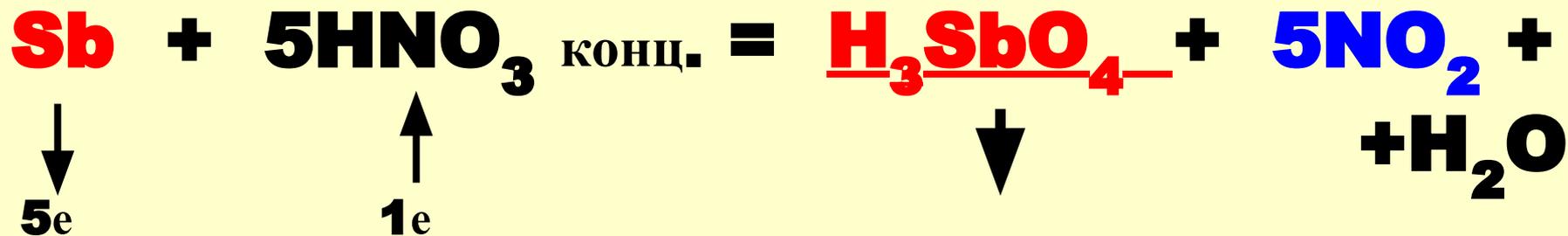
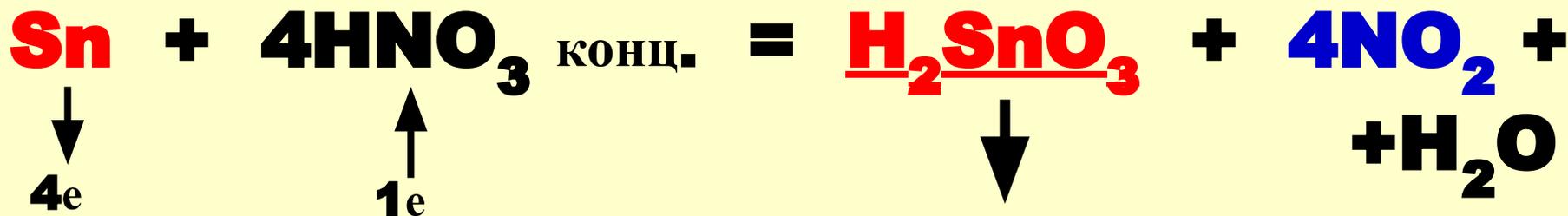


Окислительные свойства HNO_3

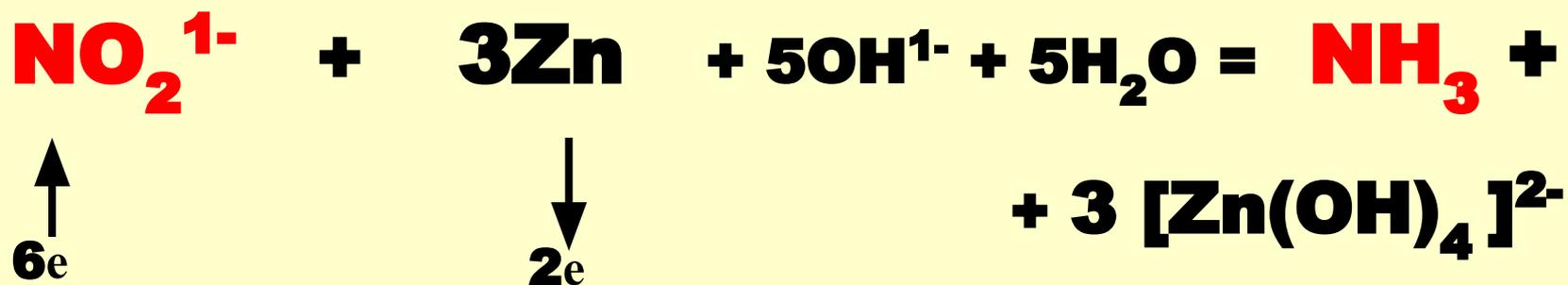
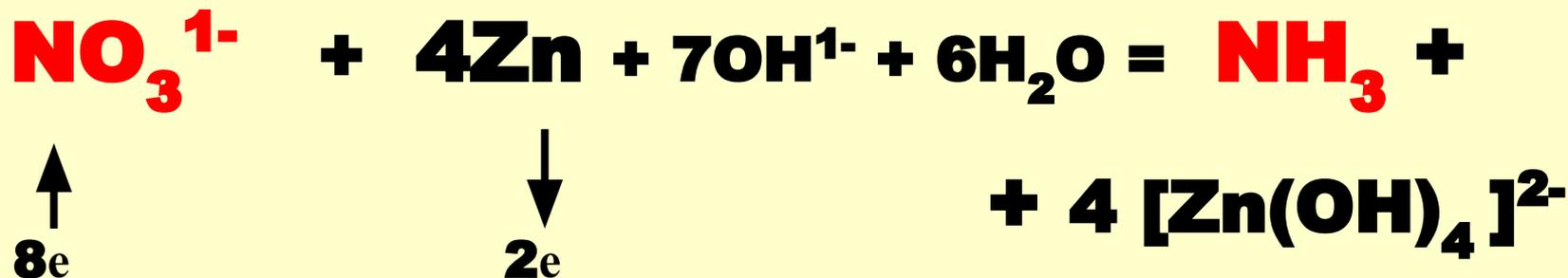
Окисление металлов, близких в ряду

напряжения к $\text{H} \equiv$

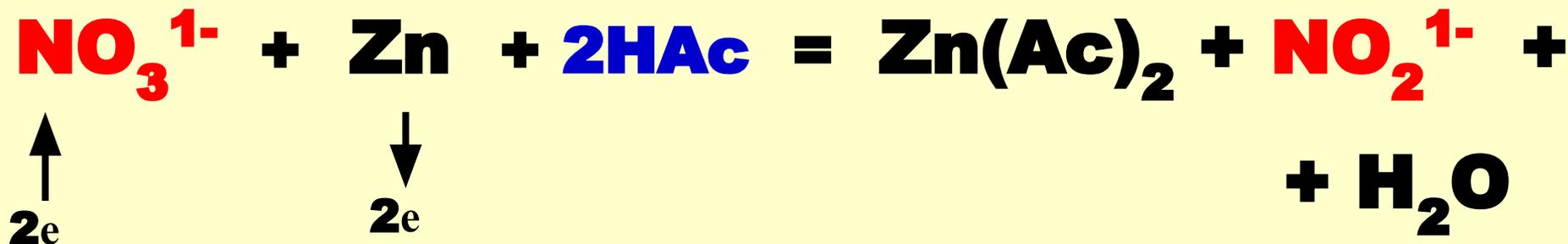
(**Pb** **Sn** **Bi** **Sb** **Hg** **Cu**)



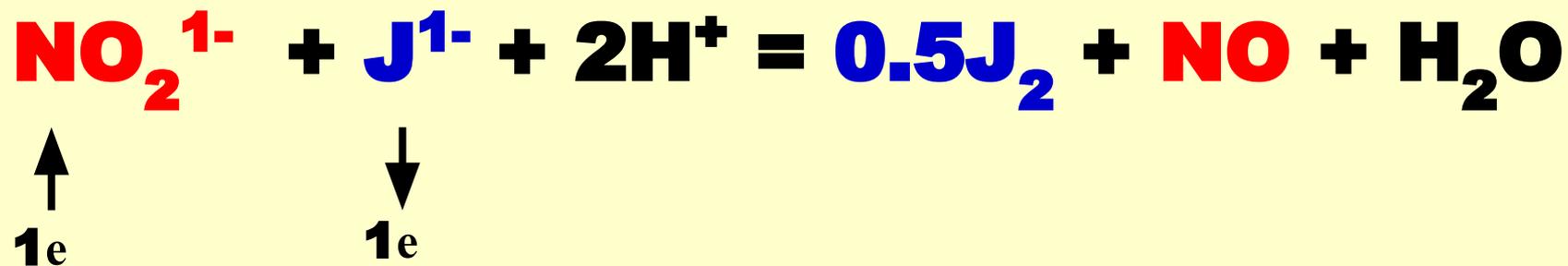
Оx - Red свойства NO_3^{1-} и NO_2^{1-} ИОНОВ



Оx - Red свойства NO_3^{1-} и NO_2^{1-} ИОНОВ



Проверка на NO_2^{1-} :

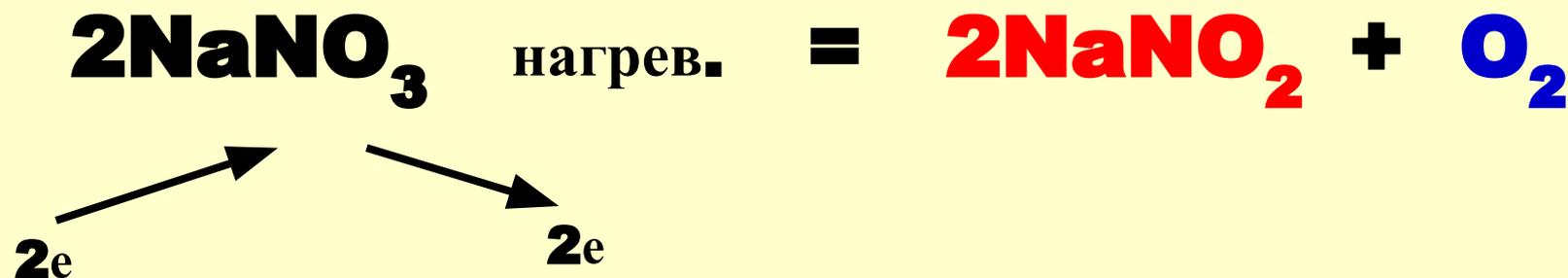


Al **Cr** **Fe** **Co** **Ni**

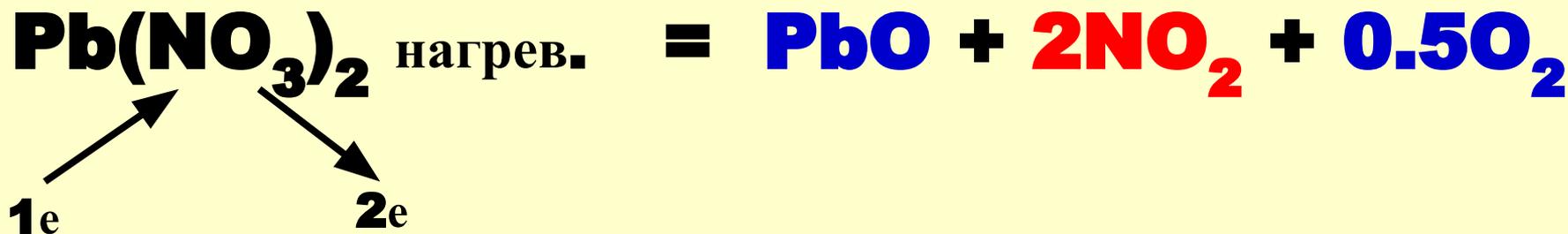
В **HNO_3** концентрированной
пассивируются !!!

Термическое разложение нитратов металлов

1) Нитраты металлов, расположенных левее **Mg** :

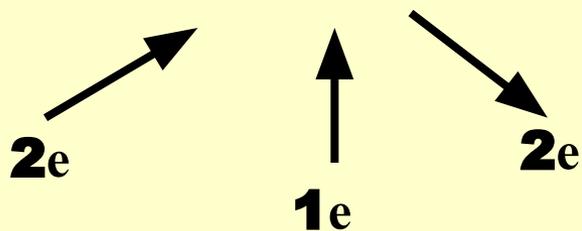
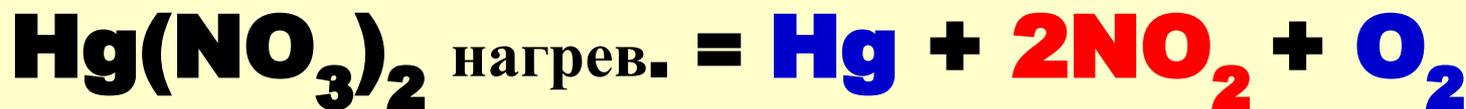
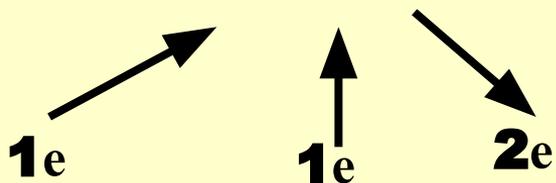


2) Нитраты металлов от **Mg** до **Cu** включительно :



Термическое разложение нитратов металлов

3) Нитраты металлов, расположенных правее **Сu** :



Различие в свойствах нитрат- и нитрит- ионов

NO_3^{1-} - ТОЛЬКО **ОКИСЛИТЕЛЬ**

NO_2^{1-} - **ОКИСЛИТЕЛЬ** И **ВОССТАНОВИТЕЛЬ**

NO_3^{1-} + **J^{1-}** + **H^+** = **реакция**

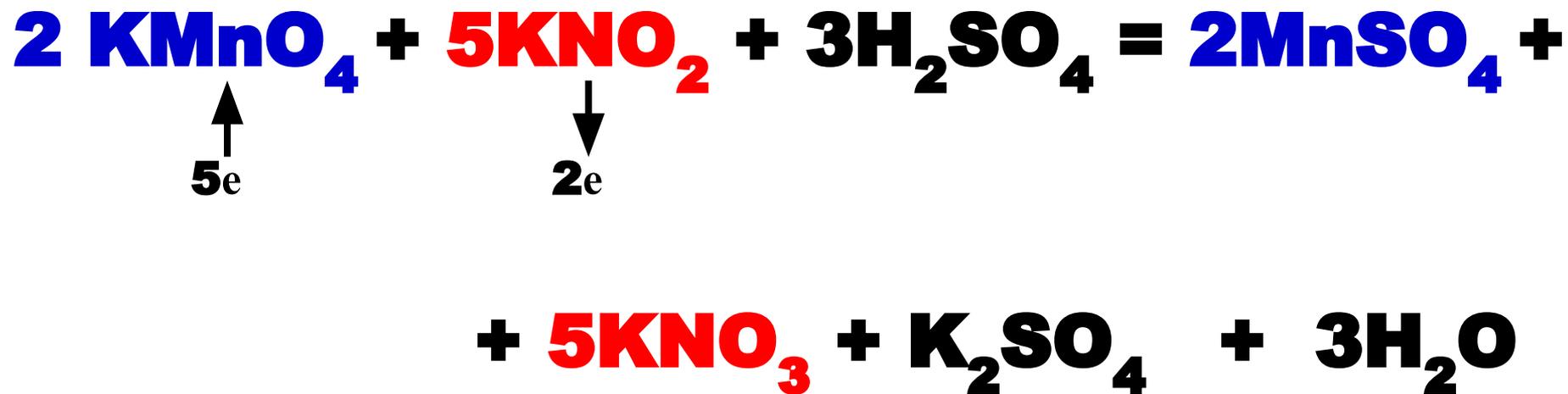
не происходит !!!

NO_2^{1-} + **J^{1-}** сл. кислая среда = **NO** + **0.5J_2**

↑
1e

↓
1e

Восстановительные свойства **нитрит** - иона



Сходство и различие в свойствах NO_3^{1-} и NO_2^{1-} ИОНОВ

Сходство

NO_3^{1-} , NO_2^{1-} + дифениламин = синяя окраска

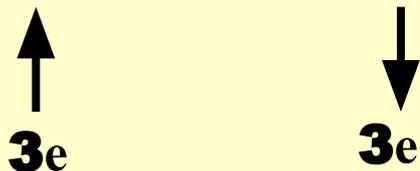
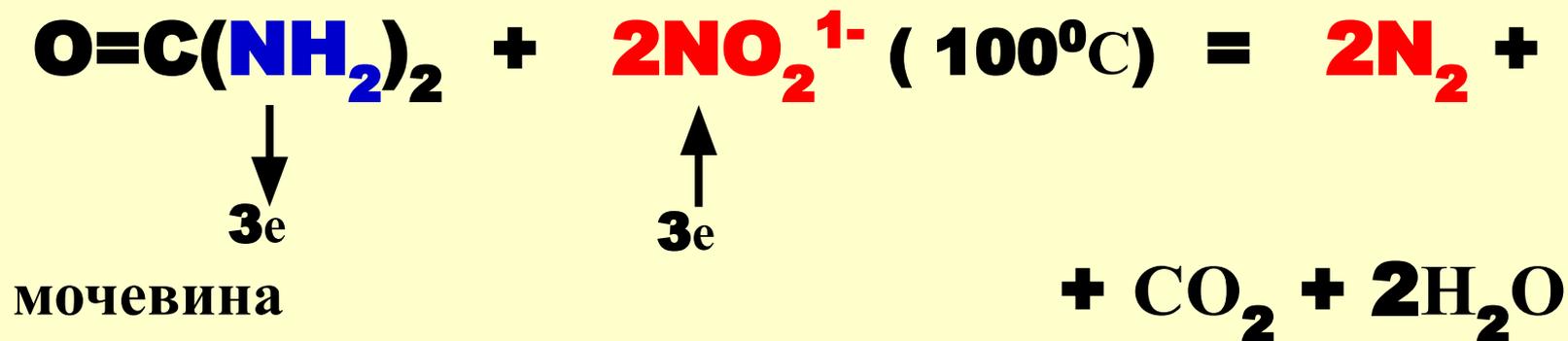
Сходство и различие :

(реакция бурого кольца)

$\text{Fe}^{2+} + \text{NO}_3^{1-}$ (H_2SO_4 конц.) = $[\text{Fe}^+(\text{NO}^+)]^{2+}$ -
бурый

$\text{Fe}^{2+} + \text{NO}_2^{1-}$ (уксусная к- та) = $[\text{Fe}^+(\text{NO}^+)]^{2+}$ -
бурый

Удаление NO_2^{1-} и NO_3^{1-} ионов



NO_3^{1-} и NO_2^{1-} в питьевой воде и продуктах

NaNO_3 и NaNO_2 широко используются в качестве **консервантов** многих продуктов.

Сами по себе **NO_3^{1-}** и **NO_2^{1-}** ионы
особого вреда не приносят.

Однако в организме человека они могут превращаться в

нитрозамины $[\text{R}_2\text{N} - \text{N} = \text{O}]$,

которые способны вызывать

онкологические заболевания.

Взрывчатые вещества

Порох – смесь **серы**, древесного угля
и **NaNO_3**

Тринитротолуол (тол)

Тринитроглицерин

Динамит – кизельгур, пропитанный
тринитротолуолом

NH_4NO_3 – **составная часть аммоналов**
(взрывчатых веществ, применяемых в
промышленности)