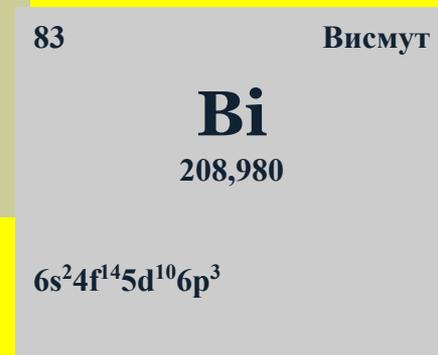
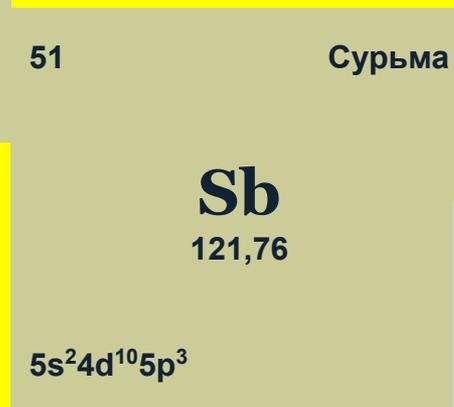
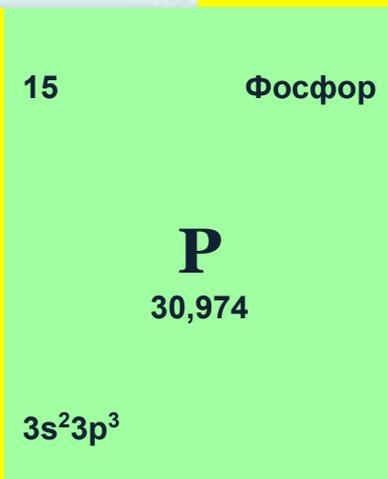
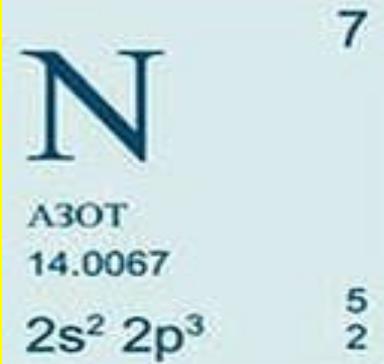


# ЛЕКЦИЯ

## Элементы VA-группы.

### Азот и его

### соединения.



**N, P, As, Sb и Bi - элементы главной подгруппы V группы периодической системы.**

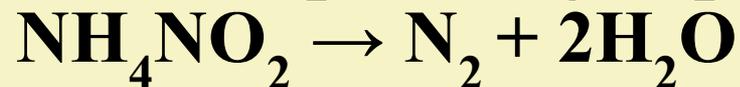
**Электронная конфигурация –  $ns^2np^3$ .**

**Ст. ок. от -3 ( $\text{ЭН}_3$ ) до +5 ( $\text{Э}_2\text{O}_5$ ).**

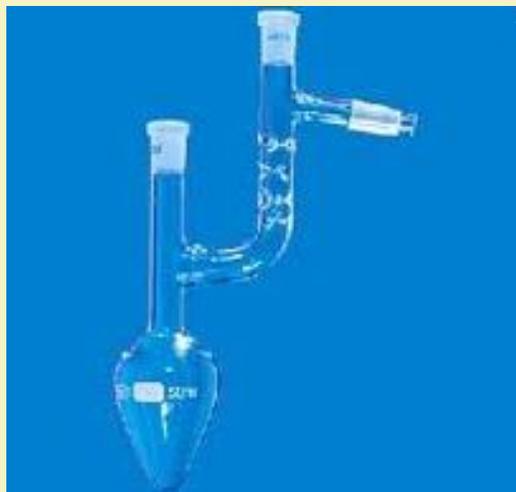
<b>7</b>	<b>Азот</b>
<b>N</b>	
<b>14,007</b>	
<b><math>2s^22p^3</math></b>	

**Азот.** В природе:  $\text{NaNO}_3$  (чилийская или натриевая селитра) и калия  $\text{KNO}_3$  (индийская или калиевая селитра). Осадки содержат  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

**Получение:** В лаборатории при нагревании



В промышленности  $\text{N}_2$  получают фракционной перегонкой жидкого воздуха.



Хим. св-ва:  $1s^2 2s^2 2p^3$ .

+5 - - - - -  $\text{HNO}_3$

+4 - - - - -  $\text{NO}_2$

+3 - - - - -  $\text{HNO}_2$

+2 - - - - -  $\text{NO}$

+1 - - - - -  $\text{N}_2\text{O}$

0 - - - - -  $\text{N}_2$

-1 - - - - -  $\text{NH}_2\text{OH}$

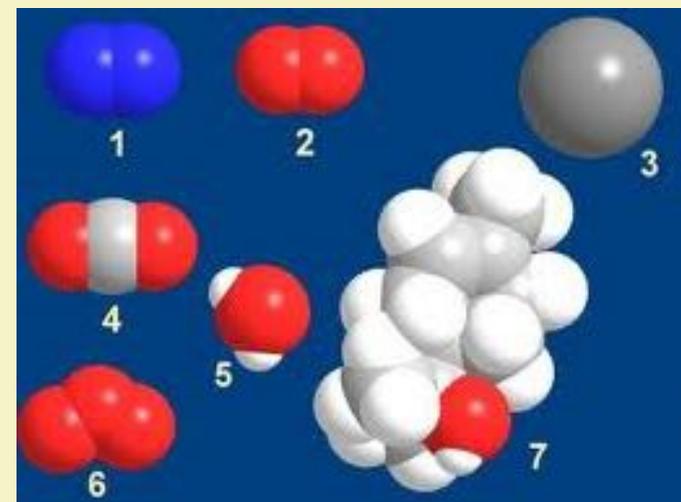
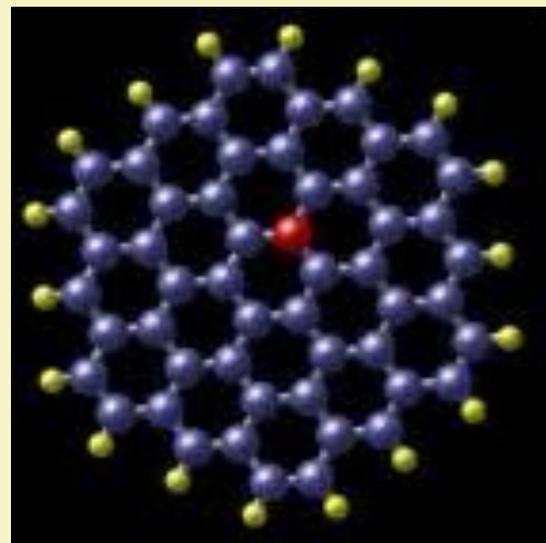
-2 - - - - -  $\text{N}_2\text{H}_4$

-3 - - - - -  $\text{NH}_3$

Устойчивость:  $\text{N}_2 \leftrightarrow 2\text{N}$

$\Delta H_{298}^0 = 945,3 \text{ кДж/моль}$

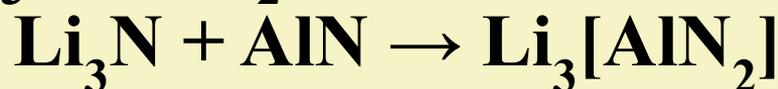
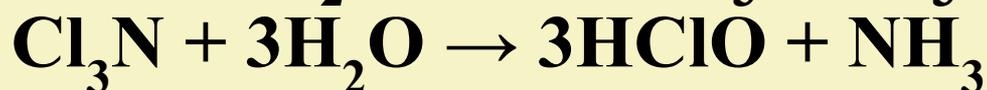
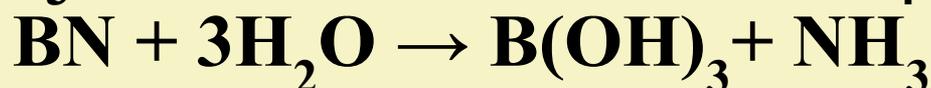
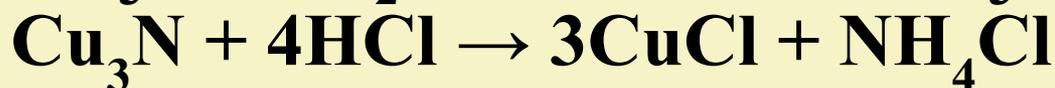
(при  $3000^\circ\text{C}$   $\alpha = 0,1 \%$ ).



# Соединения с отрицательными степенями окисления

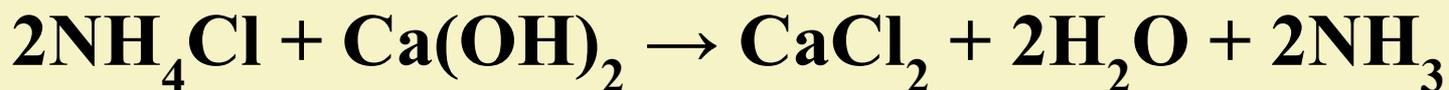
Ст.ок. -3 Нитриды: основные ( $\text{Na}_3\text{N}$ ,  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ), амфотерные ( $\text{AlN}$ ), кислотные ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ).

**Необратимый гидролиз:**

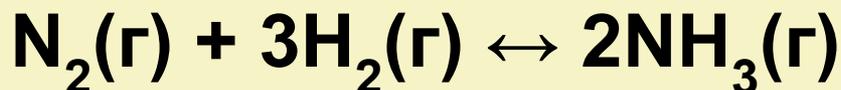


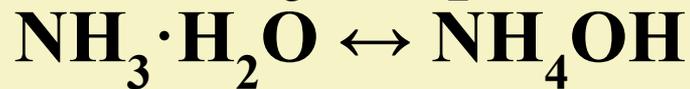
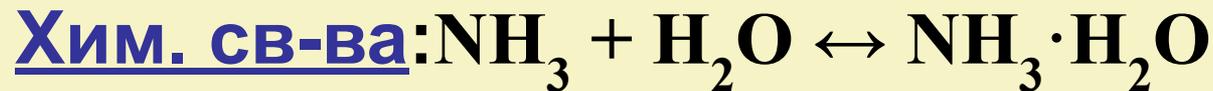
Аммиак  $\text{NH}_3$ . Соли аммония.

Получение в лаборатории (при нагревании):

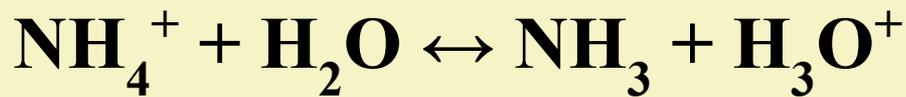


В промышленности ( $t=450^\circ\text{C}$ ,  $P=300$  атм.) :



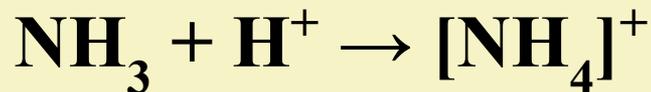


Гидролиз:



Молекула аммиака - донор

электронной пары:

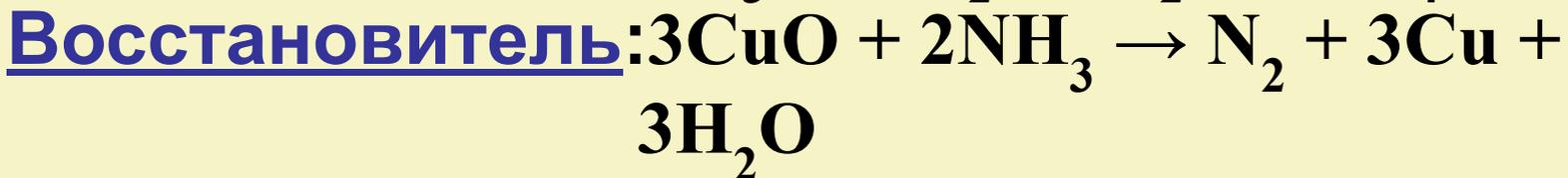
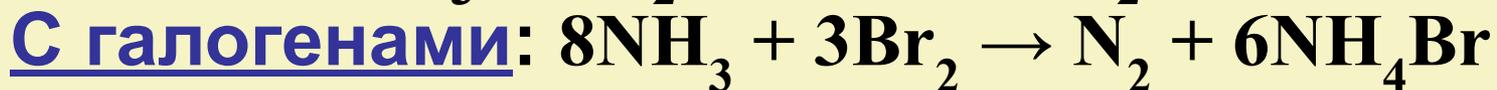
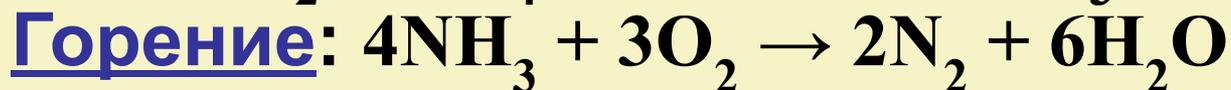
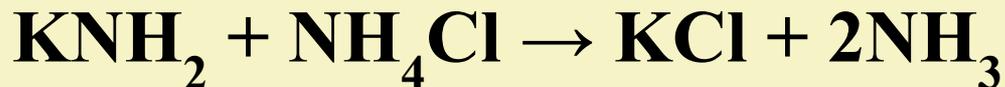


При температуре ниже  $-330 \text{ C}^0$

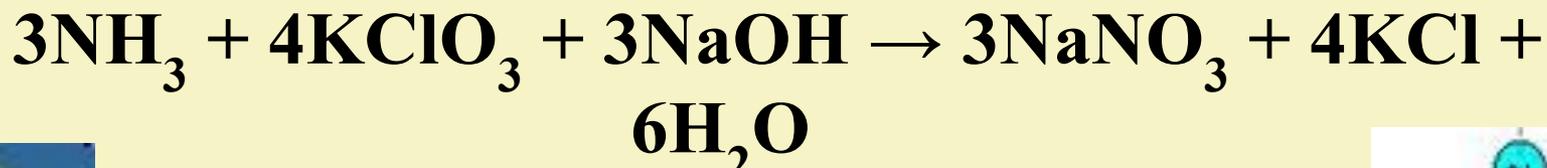
аммиак превращается в бесцветную жидкость. Сильный ионизирующий растворитель - катион аммония и амид-анион.



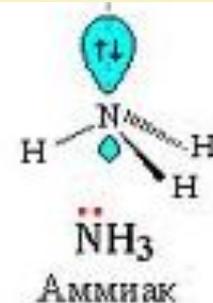
Производные  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) -  
кислотные свойства, а производные  $\text{NH}_2^-$   
амиды, как основания:



С хлоратом калия окисляется:



Аммиак



**С щелоч. и щел-зем. Ме образует амиды**



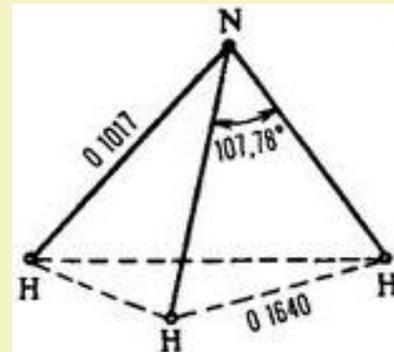
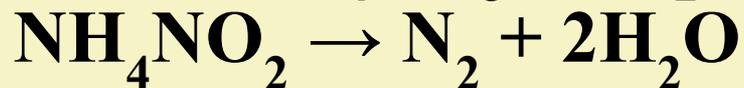
**Термическое разложение:** а). **Анионы летучих кислот, процесс обратимый:**  $\text{NH}_4\text{Cl} \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{HCl}$



б). **Анионом нелетучей кислоты – частичное**

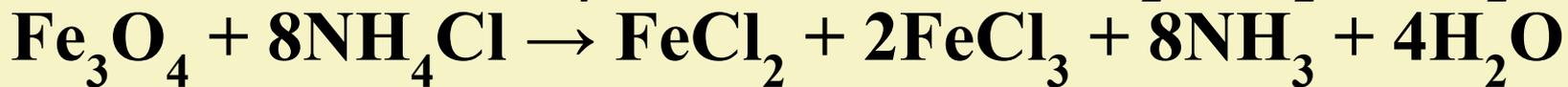


в). **Анион - окислитель, р-я протекает**



**Соли аммония - реакционноспособны.**

**$\text{NH}_4\text{Cl}$  (нашатырь) - для удаления оксидных пленок:**  
 $4\text{CuO} + 2\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow 3\text{Cu} + \text{CuCl}_2 + \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

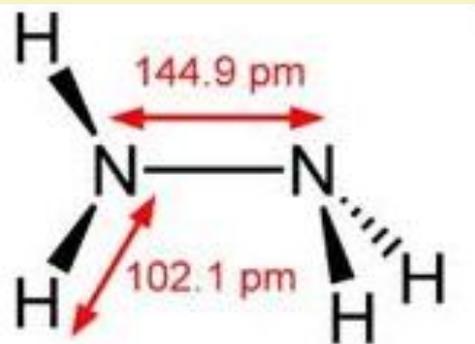
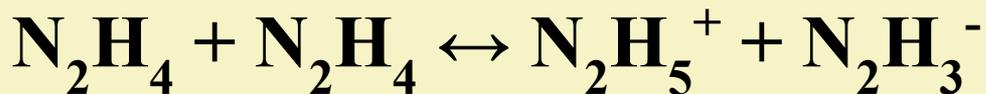


**Со щелочами в реакцию обмена при нагревании:**  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

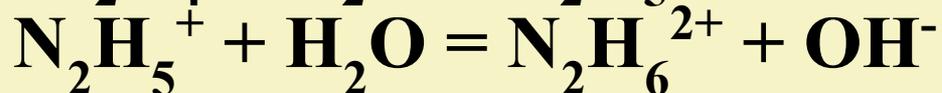
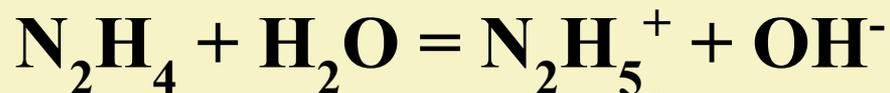
**Ст.ок. -2 Гидразин  $\text{N}_2\text{H}_4$  - бесцветная жидкость, кипящая при  $113,50^\circ\text{C}$ .**

**Получение:**  $2\text{NH}_3 + \text{NaClO} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

**Самоионизация с образованием иона гидразония и гидразид-иона:**

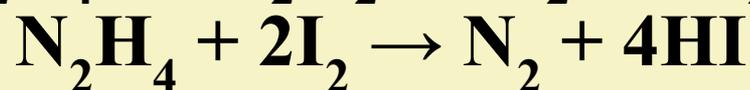
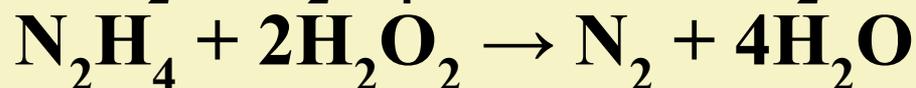
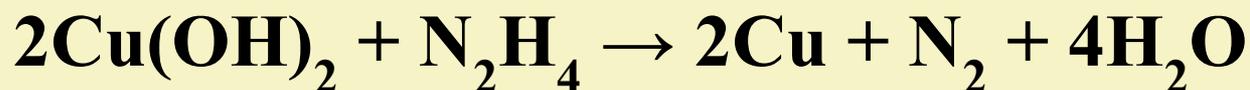


$\text{N}_2\text{H}_4$  – ионизир. **растворитель**, щелочная реакция:



Образует 2 типа солей  $[\text{N}_2\text{H}_5]\text{Cl}$  и  $[\text{N}_2\text{H}_6]\text{Cl}_2$ .

**В р-ях сильный восстановитель:**



**Окисление:**  $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

**Ст.ок.-1:** Гидроксиламин  $\text{NH}_2\text{OH}$  - белое

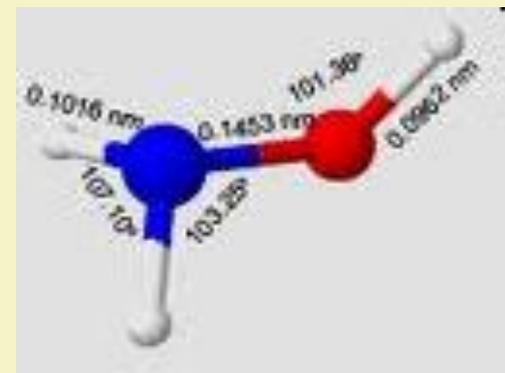
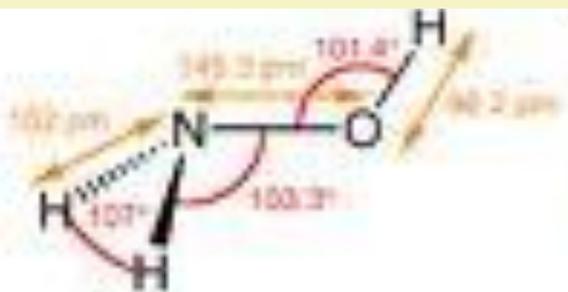
гигроскопичное, кристал-

лическое вещество,

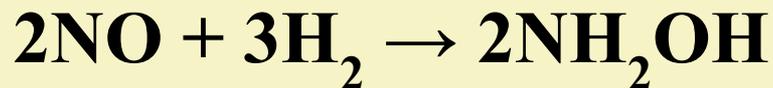
производное  $\text{NH}_3$ .

$t_{\text{пл}} = 320^\circ \text{C}$ ,

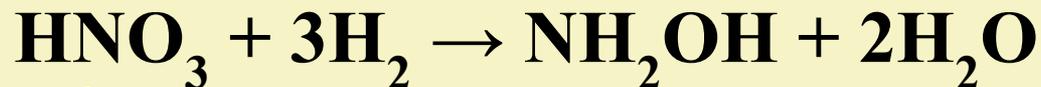
$t_{\text{кип}} = 570^\circ \text{C}$ .



Получают а). Пропуская NO и H<sub>2</sub> через Pt:



б). Восстановление путем электролиза:

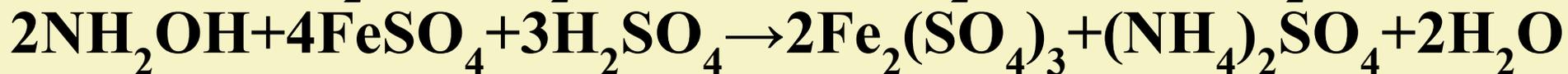


При t ≥ 15<sup>0</sup>C разл.:  $3\text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

Ионизирует:  $\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{OH}^-$

С кислотами:  $\text{NH}_2\text{OH} + \text{HCl} \rightarrow [\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$

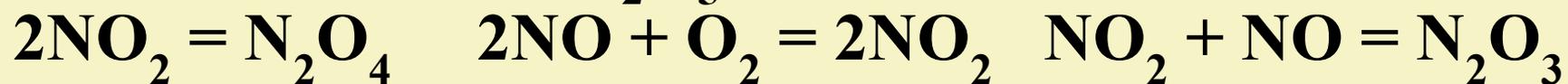
**В ОВР восстановителем и окислителем :**



## Соединения с положительными С.О.

Оксиды:  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,

кроме  $\text{N}_2\text{O}_5$ , газообр. в-ва:



Ст.ок.+1:  $\text{N}_2\text{O}$  - в обычных условиях устойчив. Разложение:  $2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$

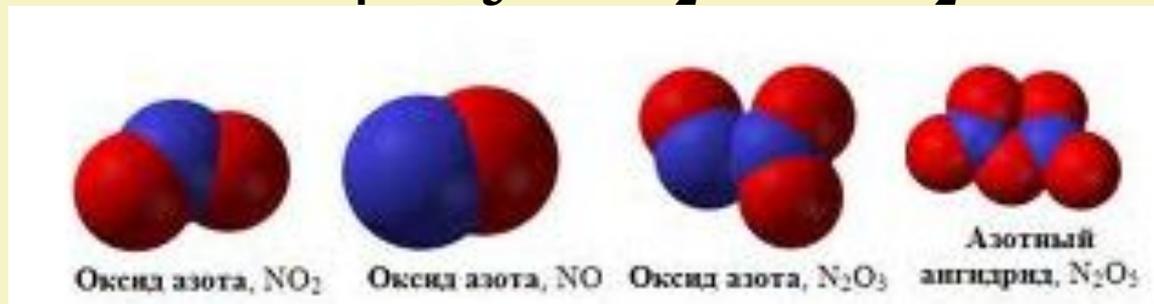
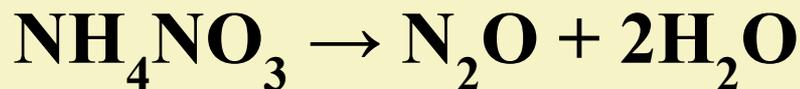
Как окислитель:  $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$



С  $\text{H}_2\text{O}$ , кислотами, щелочами - не реагирует.

При обычной температуре - инертен.

Получают термическим разложением:



Ст.ок.+2: NO – бесцв. газ, в тв. и жд. состоянии синего цвета, плохо раств. в H<sub>2</sub>O. Как и N<sub>2</sub>O - безразличный оксид. При t<sub>комн.</sub> не разлагаются.

Получение: в пром.:  $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$

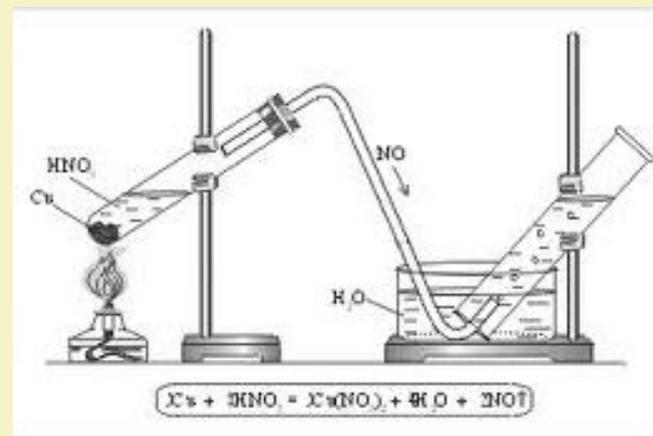
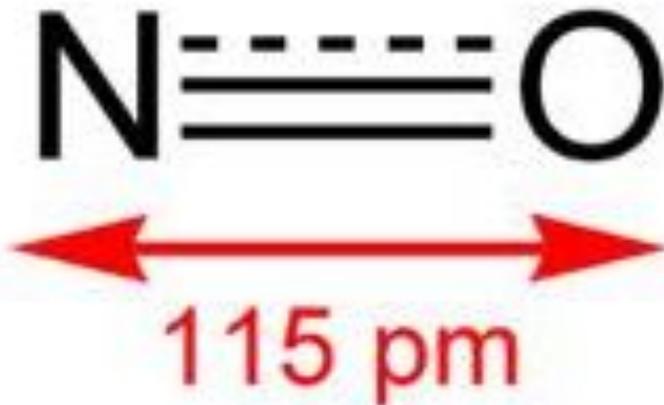


Отдавая электрон в нитрозил-ион:  $\text{NO} - e \rightarrow \text{NO}^+$

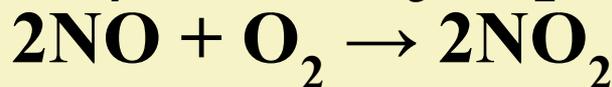
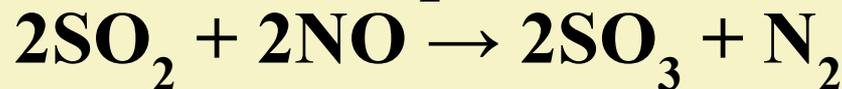
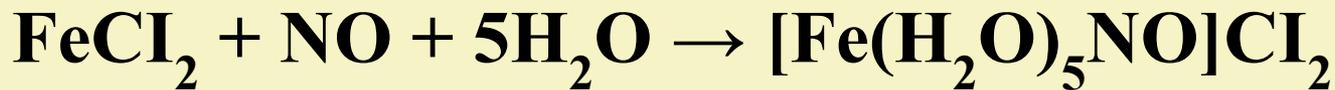
А присоединяя в нитрозид-ион:  $\text{NO} + e \rightarrow \text{NO}^-$

Нитрозид-ион менее устойчив, чем NO, который не взаимодействует

с водой и растворами щелочей.



В качестве **лиганда** в составе комплекса:

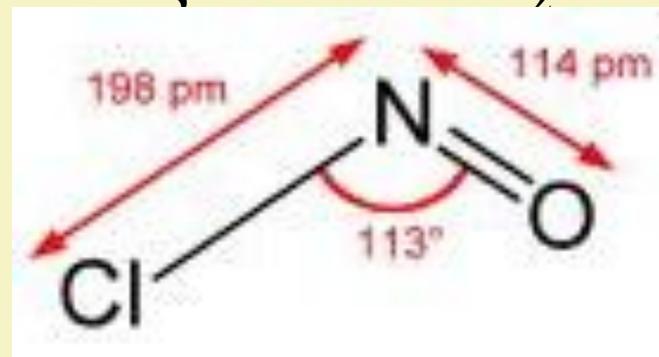
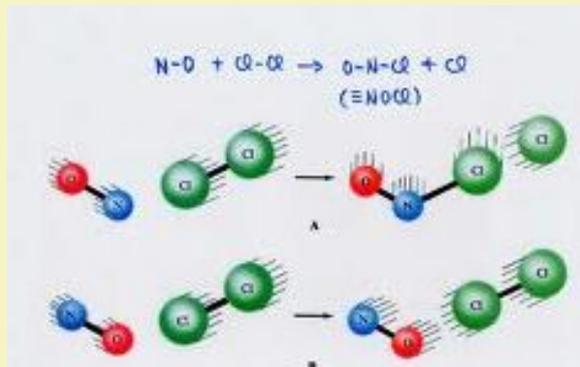
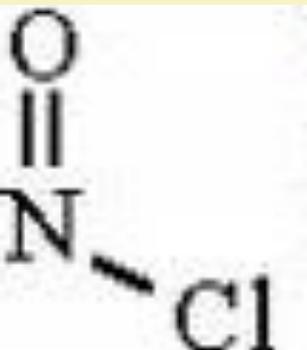


**С галогенами** (кроме йода): галогениды



(ядовитый газ, бурого цвета):

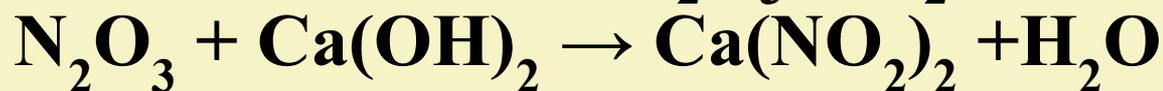
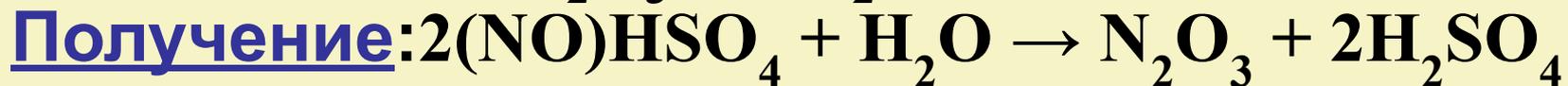
**Соли** подвергаются необратимому гидролизу:



**Ст.ок.+3**: оксид  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_2$  и ее солях.

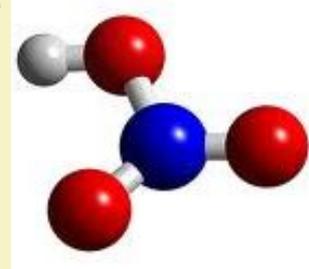
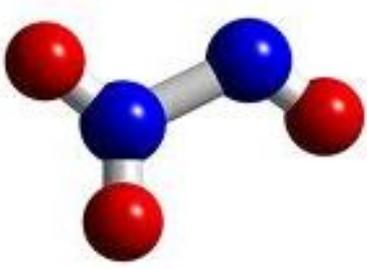
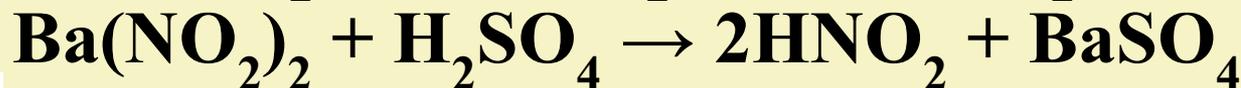
$\text{N}_2\text{O}_3$  - бурый яд. газ, при  $t$  ниже  $-40^\circ\text{C}$  в зел.-синюю жидкость, тв. при  $t = -101^\circ\text{C}$

В жид. и газ. состоянии диссоциирует:



$\text{HNO}_2$  - устойчива только в очень разбавленных р-ах при  $t$  ниже  $0^\circ\text{C}$ .

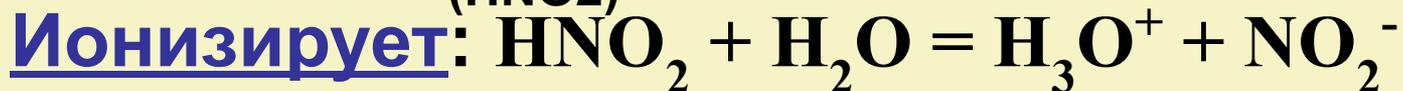
Получение при охлаждении до  $0^\circ\text{C}$ :



В конц. р-рах или при высоких температурах  
распадается:



$\text{HNO}_2$  принадлежит к числу слабых кислот ( $K_{(\text{HNO}_2)} = 4 \cdot 10^{-4}$ ).



С хим. актив. Me образует:

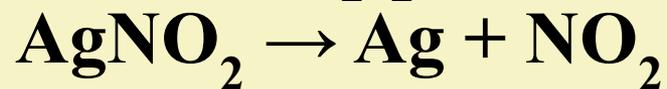


Соли азотистой кислоты: нитриты – бесцв., х/р в  $\text{H}_2\text{O}$  крист. в-ва., токсичны.

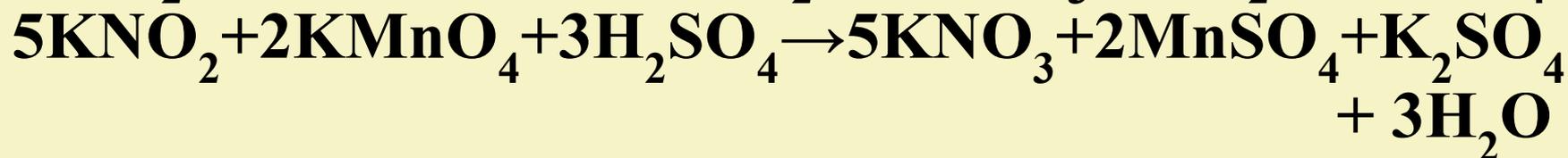
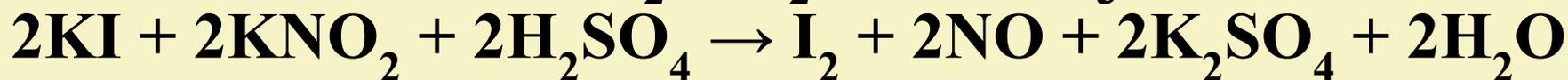
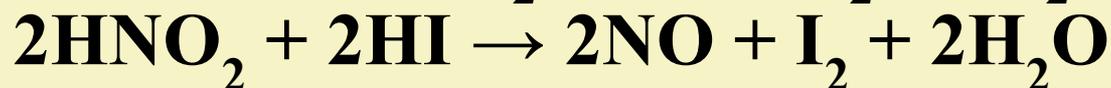




**Нитриты щел. Металлов плавятся, а остальные разлагаются:**  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{NO}_2 + \text{NO}$



**ОВ-двойственность:**  $\text{H}_2\text{S} + 2\text{HNO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{S} + 2\text{NO}$



**С металлами образуют комплексы:**



Ст.ок.+4.  $\text{NO}_2$  - красно-бурый токс. газ с характерным запахом. При  $t$  ниже  $+21^\circ \text{C}$  жидкость желтоватого цвета, переходит в  $\text{N}_2\text{O}_4$ :



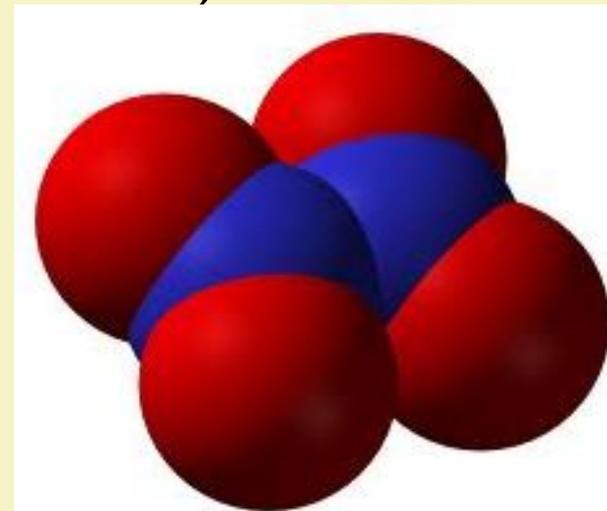
Получение: окислением  $\text{NH}_3$  до  $\text{NO}_2$ .

В лаборатории:

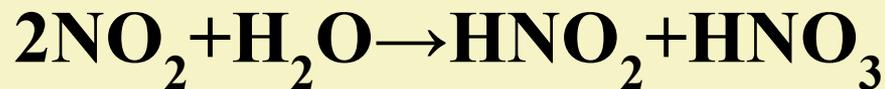


$\text{NO}_2$  при + электрона образует нитрит-ион

$\text{NO}_2^-$ , а при - катион нитрония  $\text{NO}_2^+$ :

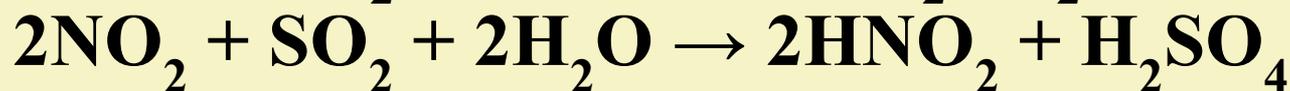
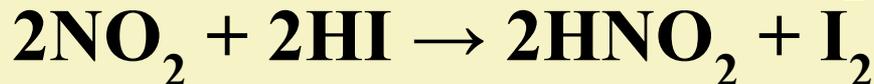


## Диспропорционирование:



(Промышленный способ получения  $\text{HNO}_3$ )

## Окислитель (сильнее чем $\text{HNO}_2$ и $\text{HNO}_3$ ):



В атмосфере  $\text{NO}_2$  горят углерод, фосфор и



Ст.ок.+5.  $\text{N}_2\text{O}_5$  (азотный ангидрид)-бесцв.

кристаллы с  $t_{\text{пл}} 300^\circ\text{C}$ .

Получение:  $6\text{HNO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow 3\text{N}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$

Разложение:  $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$

При нагревании взрывается.

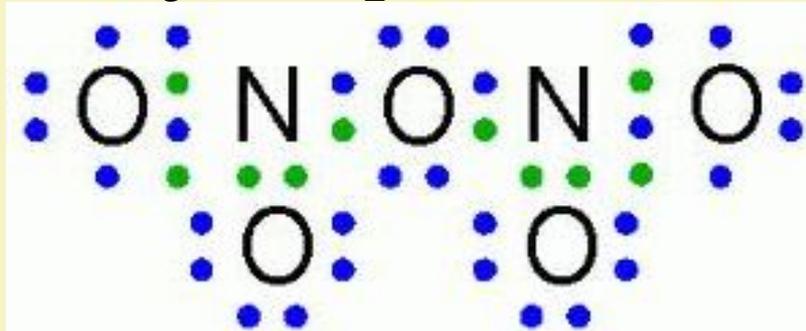
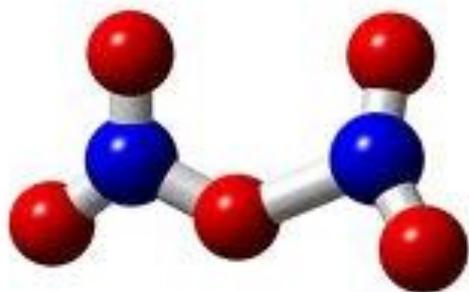
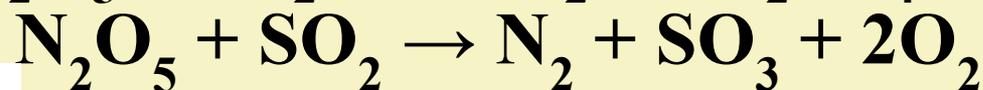
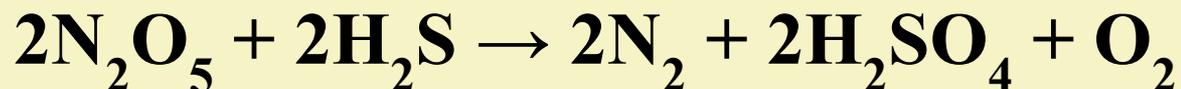
Кристаллы - ионную структуру

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

С водой:  $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3$

**Сильный окислитель** - органика сгорает.

Под сильными восстановителями :



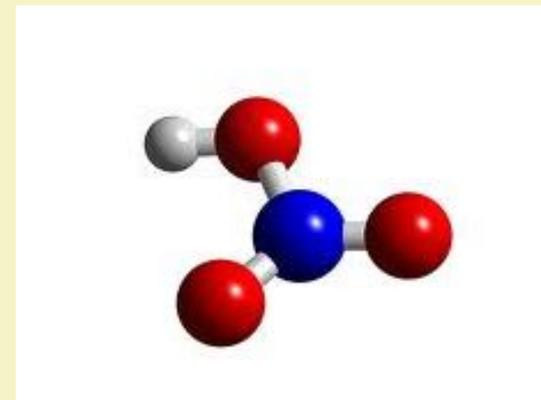
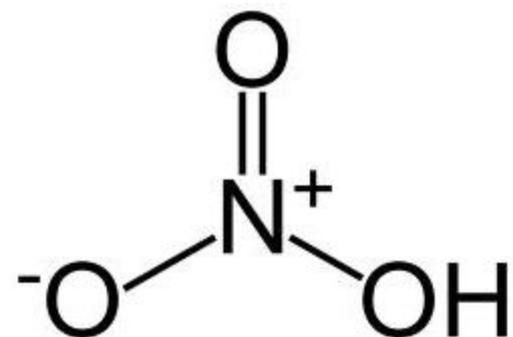
**$\text{HNO}_3$**  – бесцв. жидкость, "дымящая" на воздухе.

Ионизирует:  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$

На свету разлагается:  $4\text{HNO}_3 \rightarrow 4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

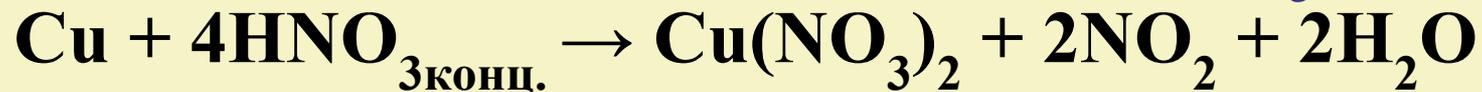
**$\text{HNO}_3$**  - сильный окислитель.

Восстановление до:  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$   
( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). Чем выше концентрация  $\text{HNO}_3$ , тем менее глубоко она восстанавливается.



При взаимодействии  $\text{Me}$  с  $\text{HNO}_3$  водород не выделяется. Окисляясь, он образует воду.

Конц.  $\text{HNO}_3$  ( $W = 68\%$ ) окисляет почти все металлы (кроме золота и платины), но пассивирует  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Al}$  - оксидные пленки. Другие металлы малой актив. ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ) восстанавливают  $\text{HNO}_3$  до  $\text{NO}_2$ :



А разбавленную до  $\text{NO}$ :



При взаимодействии конц.  $\text{HNO}_3$  с наиболее актив. Me, до алюминия, выделяется  $\text{N}_2\text{O}$ :

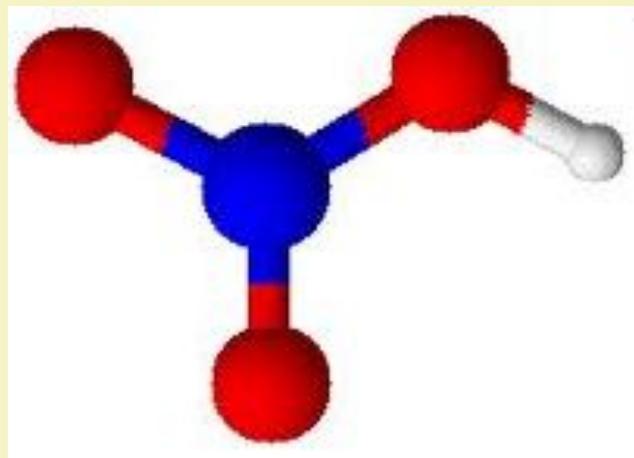
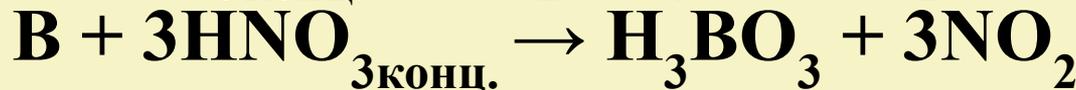


Разб.  $\text{HNO}_3$  с актив. Me нитрат аммония:



Окисление неMe (как и Me) конц.  $\text{HNO}_3$

восстанавливается до  $\text{NO}_2$ , а более разб. - до  $\text{NO}$ :

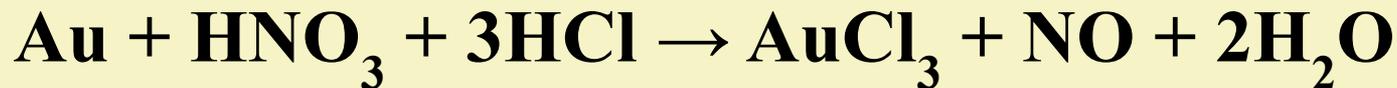


Смесь конц. HCl и конц. HNO<sub>3</sub> 3:1 - "царская водка", т.к. растворяет Au и Pt. Более сильный окислитель, чем HNO<sub>3</sub>:



Окислительные свойства обеспечивает хлор.

Окисление царских Me:



Окисление Me с избытком HCl – комплексы:  
H[AuCl<sub>4</sub>] и H<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>].

Соли азотной кислоты: нитраты – бесцв.  
кристалл. в-ва, х.р. в H<sub>2</sub>O. При нагревании -  
разлагаются:  $2\text{KNO}_3 \rightarrow 2\text{KNO}_2 + \text{O}_2$



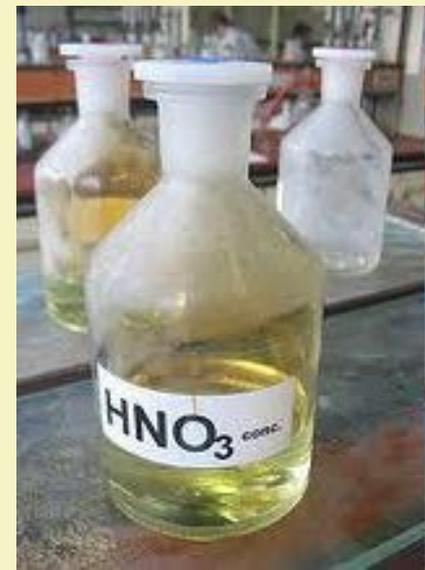
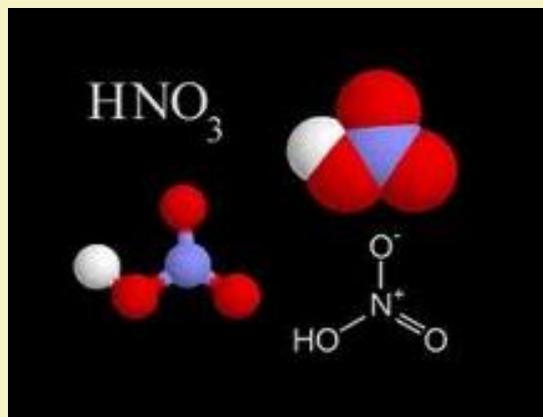
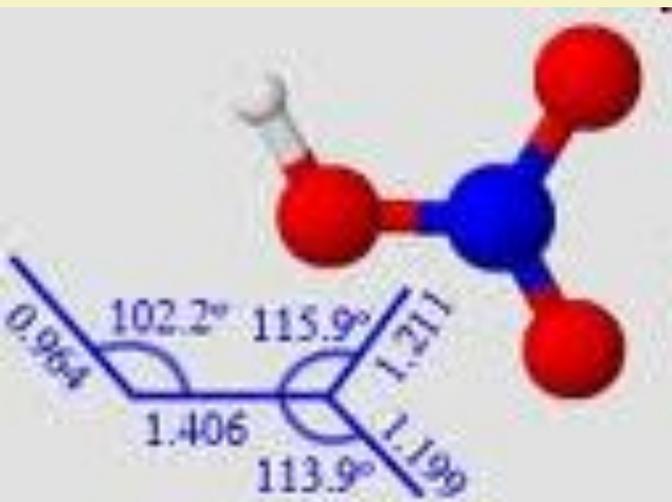
**Нитраты Me, между Mg и Cu, разлагаются:**



**Me, правее меди - при нагревании  
разлагаются:**



**Соли  $\text{HNO}_3$  - сильные окислители свойства  
за счет кислорода, образующегося в результате  
их разложения при высоких температурах.**



# Применение Азота

Нитраты применяют для легко воспламеняющихся и взрывчатых смесей (например, черного пороха: 68%  $\text{KNO}_3$ , 15% S и 17% C). Важной областью применения азота является его использование как аммиак, азотные удобрения, красители и т. п. Большие количества используют в коксовом производстве - «сухое тушение кокса»). Заморозка жидким азотом живых существ с возможностью последующей их разморозки пока не возможна.



A glass beaker containing a dark liquid with a large, billowing white foam on top, set against a dark background. The foam is thick and appears to be overflowing slightly from the top of the beaker. The liquid inside is dark and has some reddish-brown streaks or particles. The background is dark and textured, possibly a wall or a backdrop.

**Спасибо за внимание!**