**ГЛАВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ЖИЗНИ: АЗОТ И ФОСФОР**

***Общая характеристика подгруппы азота.***

Подгруппу азота составляют пять элементов: азот, фосфор, сурьма, мышьяк и висмут. Это элементы V группы периодической системы Д. И. Менделеева На внешнем энергетическом уровне их элементы имеют по пять электронов – ns2np3. Поэтому высшая степень окисления этих элементов равна +5, низшая -3, характерна и +3.

**Свойства элементов подгруппы азота**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Свойства** | **N** | **P** | **As** | **Sb** | **Bi** |
| Заряд ядра | 7 | 15 | 33 | 51 | 83 |
| Валентные электроны | 2s22p3 | 3s23p3 | 4s24p3 | 5s25p3 | 6s26p3 |
| Энергия ионизации атома, эВ | 14,5 | 19,5 | 9,8 | 8,6 | 7,3 |
| Относительная электроотрицательность | 3,07 | 2,1 | 2,2 | 1,87 | 1,67 |
| Степень окисления в соеденениях | +5, +4, +3, +2, +1, -3, -2, -1 | +5, +4, +3, +1, -3, -2 | +5, +3, -3 | +5, +3, -3 | +5, +3, -3 |
| Радиус атома | 0,071 | 0,13 | 0,15 | 0,16 | 0,18 |
| Температура плавления | -209,9 | 44,3 | 816,9 | 630,8 | 271,4 |
| Температура кипения | -195,9 | 279,9 | 615,9 | 1634,9 | 1559,3 |

С водородом элементы подгруппы азота образуют соединения состава RH3. Молекулы RH3 имеют пирамидальную форму. В соединениях связи с водородом более прочные, чем в соответствующих соединениях подгруппы кислорода и особенно подгруппы галогенов. Поэтому водородные соединения элементов подгруппы азота в водных растворах не образуют ионов водорода. С кислородом элементы подгруппы азота образуют оксиды общей формулы R2O3 и R2O5. Оксидам соответствуют кислоты HRO2 и HRO3 (и ортокислоты H3RO4, кроме азота). В пределах подгруппы характер оксидов изменяется так: N2O3 – кислотный оксид; P4O6 – слабокислотный оксид; As2O3 – амфотерный оксид с преобладанием кислотных свойств; Sb2O3 - амфотерный оксид с преобладанием основных свойств; Bi2o3 – основный оксид. Таким образом, кислотные свойства оксидов состава R2O3 и R2O5 уменьшаются с ростом порядкового номера элемента. В подгруппе с ростом порядкового номера неметаллические свойства убывают, а металлические усиливаются. Этим объясняется уменьшение прочности водородных соединений RH3 от NH3 к BiH3, а также уменьшение прочности кислородных соединений в обратном порядке.

Элементы V А-подгруппы открывались в разное время, знания о них накапливались на протяжении столетий, постепенно увеличиваясь и углубляясь.

**Хронология открытия химических элементов V А-подгруппы**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Элемент | Дата и авторы открытия | Город, страна |
| N | 1772г, Д. Резердорф | Эдинбург, Шотландия |
| P | 1669г, Х. Брант | Гамбург, Германия |
| As | 1250г, Альберт Великий | Больштедт, Германия |
| Sb | Известен с древних времён | |
| Bi | Известен с XV века | |

**Степени окисления N и Р и отвечающие им соединения**

|  |  |
| --- | --- |
| N-3 | NH3, Mg3N2, NH4OH, NH4Cl |
| N-2 | N2H4 |
| N-1 | N2H2, NH2OH |
| N0 | N, N2 |
| N+1 | N2O |
| N+2 | NO |
| N+3 | N2O3, HNO2, NaNO­2, NCl3 |
| N+4 | NO2, N2O4 |
| N+5 | N2O5, HNO3, KNO3 |
| P-3 | PH3 |
| P-2 | P2H4 |
| P0 | P, P2, P4 |
| P+3 | PCl3, P2O3, H3PO3 |
| P+5 | PCl5, P2O5, P4O10, HPO3, H3PO4, H4P2O2, Na3PO4, CaHPO4 |

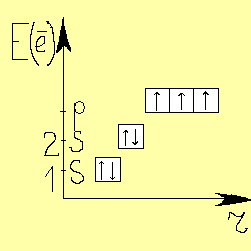
***Азот.***

Азот в природе встречается главным образом в свободном состоянии. В воздухе объёмная доля его составляет 78,09%. Соединения азота в небольших количествах содержатся в почвах. Азот входит в состав белковых веществ и многих естественных органических соединений. Общее содержание азота в земной коре 0,01%. В технике азот получают из жидкого воздуха: воздух переводят в жидкое состояние, а затем испарением отделяют азот от менее летучего кислорода (tкип азота -195,8оС, кислорода -183оС). Полученный таким образом азот содержит примеси благородных газов (преимущественно аргона). Чистый азот можно получить в лабораторных условиях, разлагая при нагревании нитрит аммония:

t

NH4OH2=N2 + H2O

Атом азота имеет следующее строение:



Молекула азота образована тройной ковалентной связью атомов: двумя пи-связями и одной сигма - связью. Молекула азота распадается на атомы при температуре 2000оС. Жидкий азот хранится в сосуде Дьюра.

Физические свойства азота. Азот – газ без цвета, вкуса и запаха, легче воздуха, растворимость в воде меньше, чем у кислорода.

Химические свойства азота. Молекула азота состоит из двух атомов, длина между ними очень мала, Тройная связь и её малая длина делают молекулу весьма прочной. Этим объясняется малая реакционная способность азота при обычной температуре.

При комнатной температуре азот непосредственно соединяется с литием:

6Li + N2 = 2Li3N

C другими металлами он реагирует лишь при высоких температурах, образуя нитриды:

t o t o

3Сa + N2 = Ca3N2 2Al + N2 = 2AlN

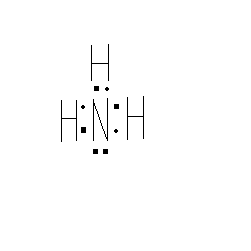
С водородом азот соединяется в присутствии катализатора при высоком давлении и температур

N2 + 3H3 2NH3

При температуре электрической дуги (3000-4000оС) азот соединяется с кислородом:

N2 + O2 2NO

Азот образует с водородом несколько прочных соединений, из которых важнейшим является аммиак. Электронная формула молекулы аммиака такова:



Получение и применение аммиака. В лабораторных условиях аммиак обычно получают слабым нагреванием смеси хлорида аммония с гашеной известью:

2NH4Cl + Ca (OH)2 = CaCl2 + 2NH3 + 2H2O

Основным промышленным способом получения аммиака является синтез его из азота и водорода. Реакция экзотермичная и обратимая:

N2 + 3H2 2NH3 + 92кДж

Она протекает только в присутствии катализатора Губчатого железа с добавками активаторов - оксидов алюминия, калия, кальция, кремния (иногда и магния)

Физические свойства аммиака. Аммиак – бесцветный газ с характерным резким запахом, почти в два раза легче воздуха. При увеличении давления или охлаждении он легко сжимается в бесцветную жидкость. Аммиак хорошо растворим в воде. Раствор аммиака в воде называется аммиачной водой или нашатырным спиртом. При кипячении растворённый аммиак улетучивается из раствора.

Химические свойства аммиака. Большая растворимость аммиака в воде обусловлена образованием водородных связей между их молекулами. Гидроксид – ионы обуславливают слабощелочную (их мало) реакцию аммиачной воды. При взаимодействии гидроксид - ионов с ионами NH4+ снова образуются молекулы NH3 и H2O, соединённые водородной связью, т. е. реакция протекает в обратном направлении. Образование ионов аммония и гидроксид – ионов в аммиачной воде можно выразить уравнением.

NH3 + H2O NH3 . H2O NH4+ + OH—

В аммиачной воде наибольшая часть аммиака содержится в виде молекул NH3, равновесие смещено в сторону образования аммиака, поэтому она пахнет аммиаком. Тем не менее водный раствор аммиака по традиции обозначают формулой NH4OH и называют гидроксидом аммония, а щелочную реакцию раствора аммиака объясняют как результат диссоциации молекул NH4OH:

NH4OH NH4+  + OH—

А так как в растворе аммиака в воде концентрация гидроксид – ионов невелика, то гидроксид аммония относится к слабым основаниям.

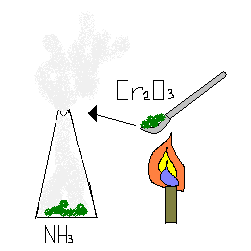
Аммиак сгорает в кислороде и в воздухе (предварительно подогретом) с образованием азота и воды:

4NH3 + 3O2 = 2N2 + 6H2O

В присутствии катализатора [например, оксида хрома (III )] реакция протекает с образованием оксида азота (II) и воды:

Cr2O3

4NH3 + 5O2 = 4NO + 6H2O



Аммиак взаимодействует с галогенами, при этом выделяется азот и водородное соединение галогена:

2NH3 + 3Br2 = 6HBr + N2

2NH3 + 3Cl2 = 6HCl + N2

Аммиак – сильный восстановитель. При нагревании он восстанавливает оксид меди (II), а сам окисляется до свободного азота:

3Cu+2O + 2N—3H3 = 3Cu0 + N20 + 3H2O

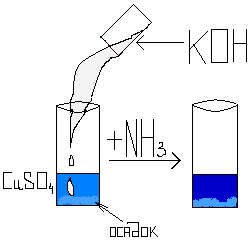
2N—3 – 6e = N2 1

Cu2+ + 2e = Cu 3

Аммиак взаимодействует с перманганатом калия:

NH3 + KMnO4 = N2 + H2O + MnO2 +KOH

Добавление аммиака изменяет цвет раствора:



Важным химическим свойством аммиака является его взаимодействие с кислотами с образованием *солей аммония*. В этом случае к молекуле аммиака присоединяется ион водорода кислоты, образуя ион аммония, входящей в состав соли:

H

NH3 + H+Cl-- [H N H]Cl

H

Связь между ионами NH4 и Cl ионная, в ионе NH4 четыре связи ковалентные, причём три из них полярные и одна по донорно – акцепторном механизму.

***Соли аммония.***

Соли аммония и аниона кислоты. По строению они аналогичны соответствующим солям однозарядных ионов металлов. Соли аммония получаются пи взаимодействии аммиака или его водных растворов с кислотами. Например:

NH3 + HNO3 = NH4NO3

NH3. H2O + HNO3 = NH4NO3 + H2O

Они проявляют общие свойства солей, т.е. взаимодействуют с растворами щелочей, кислот и других солей:

(NH4)Cl + NaOH = NaCl + H2O + NH3

КОНЦ.

2NH4Cl + H2SO4 = (NH4)2SO4 + 2HCl

(NH4)2SO4 + BaCl2 = 2NH4Cl + BaSO4

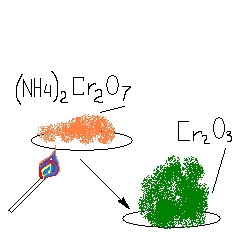
Все аммонийные соли при нагревании разлагаются или возгоняются, например:

(NH4)2CO3 = 2NH3 + H2O CO2

NH4NO2 = 2H2O + N2

NH4Cl NH3 + HCl

(NH4)2Cr2O7 = Cr2O3 + 4H2O + N2



Качественная реакция на ион аммония. Очень важным свойством солей аммония является их взаимодействие с растворами щелочей. Этой реакцией обнаруживают соли аммония (ион аммония) по запаху выделяющегося аммиака или по появлению синего окрашивания влажной лакмусовой бумажки:

NH4+ + OH H2O + NH3

Реакцию проводят так: в пробирку с испытуемой солью или раствором вводят раствор щелочи и смесь осторожно нагревают. В случае присутствия иона аммония выделятся аммиак.

***Оксиды азота.***

Азот образует шесть кислородных соединений, в которых проявляет степени окисления от +1 до +5: N2+1O, N+2O, N2+3O3, N+4O2, N2+4O4, N2+5O5. При непосредственном соединении азота с кислорода образуется только оксид азота (II) NO, другие оксиды получают косвенным путем. N2O и NO – несолеобразующие оксиды, остальные – солеобразующие. Из всех оксидов азота наибольшее значение имеют оксиды азота (II) и азота (IV) как промежуточные продукты в производстве азотной кислоты.

Оксид азота (II) NO – бесцветный газ, плох растворимый в воде (его можно собирать в цилиндре над водой). Оксид азота (II) соединяется с кислородом воздуха, образуя бурый газ – оксид азота (IV):

2NO +O2 = 2NO2

В лабораторных условиях оксид азота (II) получают при взаимодействии разбавленной азотной кислоты и меди:

3Cu + 8HNO3 = 3Cu(NO3)2 + 4H2O + 2NO

Оксид азота (II) получают также окислением аммиака кислородом воздуха в присутствии катализатора платины. Он постоянно образуется в воздухе во время грозы под действием электрических зарядов.

Оксид азота (IV) NO – газ бурого цвета со специфическим запахом, тяжелее воздуха, ядовит, раздражает дыхательные пути. В лабораторных условиях NO2 получают при взаимодействии концентрированной азотной кислоты и меди:

Cu + 4HNO3 = Cu(NO3)­2 + H2O + 2NO2

или при прокаливании кристаллического нитрата свинца:

2Pb(NO3)2 = 2PbO + 4NO2 + O2

При взаимодействии оксида азота (IV) с водой образуется азотная и азотистая кислоты:

2NO2 + H2O = HNO3 + HNO2

HNO2 малоустойчива, особенно при нагревании. Поэтому при растворении NO2 в теплой воде образуется азотная кислота и оксид азота (II):

3NO2 + H2O =2HNO3 + NO

В избытке образуется только азотная кислота:

4NO2 + 2H2O + O2 = 4HNO3

Оксид азота (IV) – сильный окислитель; уголь, фосфор, сера горят в нем, а оксид серы (IV) окисляется до оксида серы (VI).

***Азотная кислота.***

Получение азотной кислоты. В лабораторных условиях азотная кислота получается из её солей действием концентрированной серной кислоты:

KNO3 + H2SO4 = HNO3 + KHSO4

Реакция протекает при слабом нагревании (сильное нагревание разлагает HNO3).

В промышленности азотная кислота получается каталитическим окислением аммиака, который в свою очередь, образуется как соединения водорода и азота воздуха. Весь процесс получения азотной кислоты можно разбить на три этапа:

1. Окисление аммиака на платиновом катализаторе до NO:

4NH3 + 5O2 = 4NO +6H2O

1. Окисление кислородом воздуха NO до NO2:

2NO + O2 =2NO2­

1. Поглощение NO2 водой в присутствии избытка кислорода:

4NO2 + 2H2O + O2 = 4HNO3

Физические свойства. Азотная кислота – бесцветная жидкость с едким запахом. Она гигроскопична, «дымит» на воздухе, т. к. пары её с влагой воздуха образуют капли тумана. Смешивается с водой в любых соотношениях. Кипит при 86оС.

Химические свойства. В HNO3 валентность азота равна 4, степень окисления +5

Разбавленная азотная кислота проявляет все свойства кислот. Она относится к сильным кислотам. В водных растворах диссоциирует:

HNO3 H+ +NO3—

Под действием теплоты и на свету частично разлагается:

4HNO3 = 4NO2 + 2H2 O + O2

Поэтому хранят её в прохладном месте.

Важнейшее химическое свойство азотной кислоты состоит в том, что она является сильным окислителем и взаимодействует почти со всеми металлами.

Применение. Большие количества её расходуются на приготовление азотных удобрений, взрывчатых веществ, лекарственных веществ, красителей, пластических масс, искусственных волокон других материалов. Дымящая азотная применяется в ракетной технике в качестве окислителя ракетного топлива.

При взаимодействии азотной кислоты, с металлами водород, как правило, не выделяется: он окисляется, образуя воду. Кислота же, в зависимости от концентрации и активности металла, может восстанавливается до соединений:

+5 +4 +3 +2 +1 0 -3 -3

HNO3 ---- NO2 ----HNO2 ---- NO ---- N2O ----N2 ---- NH3(NH4NO3)

Образуется также соль азотной кислоты. От концентрации азотной кислоты зависит и продукт, образовавшийся в результате реакции:

Концентрированная азотная кислота не действует на железо, хром, алюминий, золото, платину и тантал, при взаимодействии с другими тяжелыми металлами образуется оксид азота (IV), при взаимодействии с щелочными и щелочно – земельными металлами образуется оксид азота (I).

Разбавленная азотная кислота при взаимодействии с щелочно – земельными металлами, а также с цинком и железом с образованием NH3(NH4NO3). При взаимодействии с тяжелыми металлами образуется оксид азота (II).Например,

Конц.

Ag + 2HNO3 = AgNO3 + NO2 H2O

Разб.

3Ag + 4HNO3 = 3AgNO3 + NO + 2H2O

Достаточно активный металл цинк в зависимости от концентрации азотной кислоты может восстанавливать ее до оксида азота (I) N2O, свободного азота N2 и даже до аммиака NH3, который с избытком азотной кислоты дает нитрат аммония NH4NO3. В последнем случае уравнение реакции следует записать так:

4Zn + 10HNO3 (очень разб.) = 4Zn(NO3)2 + NH4NO3 + 3H2O

Азотная кислота взаимодействует со многими неметаллами, окисляя их до соответствующих кислот:

3P + 5HNO3 + H2O = 3H3PO4 + 5NO

C + 4HNO3 = CO2 + H2O + 4NO2

Одноосновная кислота образует только соли, называемые нитратами. Они получаются при действии ее на металлы, их оксиды и гидроксиды. Нитраты натрия, калия, аммония и кальция называются селитрами: NaNO3 – натриевая селитра, KNO3 – калийная селитра, NH4NO3 – аммиачная селитра, Ca(NO3)2 – кальциевая селитра. Селитры используются главным образом как минеральные азотные удобрения. Кроме того, KNO3 применяется для приготовления черного пороха.



***Фосфор.***

Фосфор – аналог азота, т. к. электронная конфигурация валентных электронов, как и у азота, s2p3. Однако по сравнению с атомом азота атом фосфора характеризуется меньшей энергией ионизации и имеет больший радиус. Это означает, что неметаллические признаки у фосфора выражены слабее, чем у азота. Поэтому для фосфора реже встречаются степень окисления -3 и чаще +5. Мало характерны и другие степени окисления.

Нахождение в природе. Общее содержание фосфора в земной коре составляет 0,08%. В природе фосфор встречается только в виде соединений; важнейшее из них – фосфат кальция – минерал апатит.

Физические свойства. Фосфор, в отличие от азота имеет несколько аллотропных модификаций: белый, красный, черный и др.

Белый фосфор – бесцветное и очень ядовитое вещество. Получается конденсацией паров фосфора. Не растворяется в воде, но хорошо растворяется в сероуглероде. При длительном слабом нагревании белый фосфор переходит в красный.

Красный фосфор – порошок красно – бурого цвета, не ядовит, нерастворим в воде и сероуглероде, представляет смесь нескольких аллотропных модификаций, которые отличаются друг от друга цветом и некоторыми свойствами.

Черный фосфор по внешнему виду похож на графит, жирный на ощупь, обладает полупроводниковыми свойствами. Получается длительным нагреванием белого фосфора при очень большом давлении.

Химические свойства. В химическом отношении белый фосфор сильно отличается от красного. Так, белый фосфор легко окисляется и самовоспламеняется на воздухе, поэтому его хранят под водой. Красный фосфор не воспламеняется на воздухе, но воспламеняется при нагревании свыше 240оС. При окислении белый фосфор светится в темноте – происходит непосредственное превращение химической энергии в световую. В жидком и растворенном состоянии, а также в парах при температуре ниже 800оС фосфор состоит из молекул Р4. При нагревании выше 800оС молекулы диссоциируют:

Р4 2Р2. Последние при температуре выше 2000оС распадаются на атомы:

Р2 2Р. Атомы фосфора могут объединяться в молекулы Р2, Р4 и полимерные вещества.

Фосфор соединяется со многими простыми веществами – кислородом, галогенами, серой и некоторыми металлами, проявляя окислительные и восстановительные свойства:

2P + 3S =P2S3 2P + 3Ca = Ca3P2

Реакции с белым фосфором идут легче, чем с красным. Соединения фосфора с металлами называются фосфидами; они легко разлагаются водой с образованием фосфина РН3 – очень ядовитого газа с чесночным запахом:

Ca3P2 + 6H2O = 3Ca(OH)2 + 2PH3

По аналогии с NH3 фосфин способен к реакциям присоединения:

РН3 + НI = РН4I

***Оксиды фосфора.***

Оксид фосфора (III) Р2О3 – воскообразная кристаллическая масса, плавящаяся при 22,5оС. Получается сжиганием фосфора при недостатке кислорода. Сильный восстановитель. Не ядовит.

Оксид фосфора (V) Р2О5 – белый гигроскопичный порошок. Получается при горении фосфора в избытке воздуха или кислорода. Он очень энергично соединяется с водой, а также отнимает воду от др. соединений. Применяется как осушитель для жидкостей и газов.

Оксиды и все кислородные соединения фосфора намного прочнее аналогичных соединений азота, что следует объяснить ослаблением неметаллических свойств у фосфора по сравнению с азотом.

***Фосфорные кислоты.***

Оксид фосфора (V) взаимодействуя с водой, образует кислоту НРО3, последняя при кипячении с избытком воды образует фосфорную кислоту Н3РО4, при нагревании Н3РО4, образуется дифосфорная кислота Н4Р2О7.

3Р4О10 + 6Н2О = 4Н3(РО3)3

Н3(РО3)3 + 3Н2О = 3Н3РО4

2Н3РО4 = Н4Р2О7 + Н2О

Наибольшее практическое значение имеет фосфорная кислота, т. к. её соли – фосфаты – используются в качестве удобрений.

Фосфорная кислота – белое твердое вещество. С водой смешивается в любых соотношениях. В отличие от азотной кислоты не является окислителем и не разлагается при нагревании, что объясняется наибольшей устойчивостью степени окисления +5 из всех возможных для фосфора.

Азот и фосфор – это главные элементы жизни, они находятся в человеческом организме и необходимы для роста и питания каждому.