**Дәріс 14. Бейметалдар химиясы**

**VA топша элементтері (Азот,Фосфор)**

2 типті элемент – N, P – және мышьяк пен ванадий топшасы – V топта.Азот – газ, фосфор – қатты зат. VIA топта оттегі күкіртке қарағанда активтігі жоғары, ал VA топта әсіресе ақ фосфор азотқа қарағанда активтігі жоғары. **N2**молекуласын атомға бөлу үшін көп энергия керек. Ал **азот атомы** фосфор атомынан активті.

**Кездесуі, алу.**

Жер қыртысында 0, 01%, 75% ауада азот болады. NaNO3– чилий, KNO3– индий, Ca(NO3)2– норвегия селитралары кен күйінде кездеседі,сонымен бірге ақуыз құрамында, мұнайда, тас көмірде болады. Ауадағы азот

N2+О2→NO→NO2+H2O→HNO2+HNO3,

судағы металл иондарымен нитратқа айналады да, яғни өсімдік алады, өсімдік арқылы тірі организмдегі ақуызға (белокқа) айналады, органикалық қалдықтар айрылғанда азот молекулалық күйде қайтадан атмосфераға өтеді.

**Алу (өндірісте)**

Сұйық ауадан алады, оттегіден тазалау үшін балқытылған мыс арқылы өткізеді , сонда мыс, мыс(ІІ) оксидіне CuO айналады.

**Зертханада алу:**

1) NaNO2 + NH4Cl → NaCl + NH4NO2→ N2 + 2H2O;

2) 2NH3 + 3Br2= 6HBr + N2

Таза азот металдар азидтерін термиялық айыру арқылы алады: 2NaN3=2Na+3N2

**Физика-химиялық қасиеттері**:

N2– суда, органикалық еріткіште ерімейді. N = N болғандықтан өте берік, жанбайды және жануды қолдамайды.

Li + N2 → Li3N бөлме температурасында тек литий нитриді алынады.

Ме (активті металл) + N2 → нитрид , реакция тек қыздырғанда жүреді.

N2 → N + N электр тоғымен айырады.

Азот атомы: N + S, P, Hg → әрекеттеседі, нитридтер түзіледі.

N2 + H2, O2, C және басқа элементтер →2500 – 30000C;

Сутекті қосылыстары.

1) N2 + 3H2 ↔ 2 NH3;

NH3–улы, түссіз, өткір иісті газ. –330С – NH3сұйық, –780С қатты болады, (болат баллонда) p=7,1⋅105−8,1⋅105сұйық күйінде қысымда тасымалдайды. NH3сұйық және қатты күйінде молекуласында сутектік байланыс болады.

(NH3) PO4= 3NH3+ H3PO4;

N2+ 3H2↔ 2NH3, t0= 450 – 5000C, p = 30 мПа, Fe – катализатор.

4NH3+ 3O2= 2N2+ 6H2O 2N3––6e → N2; NH3– молекуласында тотырғыш болса ( Н+) : Na + NH3→ NaNH2 + 1/H2;

NH3тұздары – амидтер NaNH2; NaNH – имид ; Na3N – нитрид.

2) Азоттың басқа сутекті қосылысы N2H4 – гидразин (диамид)

2N−3H3+Na+O−2→N2−2H4+H2O;

N2H4+ О2= N2+ 2H2O ; N2H4+ 2I2= N2+ 4HI ; Гидразин металдармен әрекеттескенде гидразинид түзіледі: 2 N2H4 +2 Na → 2NaN2H3+ H2;

3) Азот қышқылын атомдық сутегімен тотықсыздандырып, гидроксиламин :

HNO3+ 6H = NH2OH + 2H2O алады. Ол түссіз кристалл, тұрақсыз, 1000С қопарылыс береді. NH3, N2H4, NH2OH молекулалары арасында сутектік байланыс болады, негіздік қасиеті NH3→ N2H4→ NH2OH азаяды. Тұздары гидроксиламмоний деп аталады. NH2OH+HCl→NH2OH⋅HCl→(NH3OH)Cl N−1H2+OH− – тотықтырғыш та, тотықсыздандырғыш та болады, бірақ ол реакция ортасына байланысты:

HI−+N−1H2OH→I2+N2H4+2H2O pH∼8:2I−−2e−→N2H4

I2+ 2NH2OH = 2HI + N2+ 2H2O pH ~ 9:

4) HN3 – сутегі азиді. H+−N−=N+=N−; азот атомдары II, III, IV валентті.

Судағы ерітіндісі азотты сутек қышқылы, оны мына реакция арқылы алады:

N-22H+4+HN+3O2=HN3+2H2O НN3– әлсіз қышқыл, диспропорциялану реакциясына түседі HN3+ H2O → N20+N-1H2OH

N3−+2e−→3N−1, сусыз жағдайда HN3қыздырғанда, шайқағанда жарылады:

2 HN3= 3N2+H2;

**HN3қышқылы – тотықтырғыш ретінде**

HN3+2HI=I2+N−3H3+N2;2I−−2e−→I2

HN3+ 3HCl – бағалы металдарды да еріте алады, себебі атомдық хлор бөлінеді HN3+ 3HCl = 2Cl + N2+ NH4Cl ; Азотты қышқыл тұздары азид деп аталады, ерігіштігі галогенидтерге ұқсас. Сілтілік металдар азидтері суда жақсы ериді, тек AgN3, Pb(N3)2, Hg(N3)2 – жаман ериді. Сілтілік және сілтілік - жер металдар азидтері қыздырғанда балқығанға дейін тұрақты. Ауыр металдар азидтері тез жарылады: Pb(N3)2→ Pb+3N2

**Азоттың оттекті қосылыстары.**N2O, NO – түссіз газдар, тұз түзбейді, N2O3 – көкшіл қатты зат , NO2 – қоныр газ ,N2O4, N2O5– түссіз кристалл заттар. N2O – “көңілдендіргіш газ”, наркотикалық әсері бар.

**Алу**: N-3H4N+5O3 → N+2O + 2H2O

N-1H2OH + HNO2 →[NH3OH]NO2 (қыздырғанда)→ N2O + 2H2O

Күшті тотықтырғыштармен тотықсыздандырғыш қасиет көрсетеді:

8KMnO4 + 5N2O + 7H2SO4=5Mn2+(NO3)2+ 3MnSO4+ 4K2SO4+ 7H2O

7000C жоғары болса, N2O диспропорциялану реакциясы жүреді: 2N2O = 2NO + N2

N2O суда ерімейді, тұз түзбейтін оксид. N2+ О2→3000 0C 2NO

**Зертханада**: Сu + HNO3 сұйық = Cu(NO3)2+ NO + H2O

**Өндірісте:**4NH3+ 5O2→к4NO + 6H2O

**Катализатор:** Pt, Fe, V ;2NO + O2→ 2NO2ауада өте тез тотығады ,

N+2O + Г20→ N+3O-2Г- – нитроэтилгалогенид;

Күшті тотырғыштар NO-ны HNO3-ке айналдырады:

5NO + 3KMnO4+ 6H2SO4= 3MnSO4+ 5HNO3+ 3KHSO4+ H2O

NO + Cu(H2)→ CuO + N2;

CrCl2+ NO + HCl → NH2OH + CrCl3

CrCl2+ NO + H2O → NH3+ Cr(OH)Cl2;

NO + SO2→ N2O + SO3;

Сілтілік ортада NO диспропорцияланады:

NO + NaOH → N2O + NaNO2+ H2O;

NO + NaOH → N2+ NaNO2+ H2ONO

N2 O3– (–1000C) қатты күйінде болады. N2+3 O3(сұйық газ) ↔ N+2O + N+4O2(диспропорцияланады);

**Лаб**. HNO3(50%) + As2O3 = HAsO3 + NO + NO2; HNO2 – азотты қышқыл

a.NO + NO2+ H2O = 2HNO2;

б.АgNO2+ HCl = HNO2+ AgCl↓

Сақтағанда және қыздырғанда HNO2диспропорцияланады:

HN+3O2= HN+5O3+ N+2O + H2O; HN+O2

тотықтырғыш қасиеті басымырақ:

HNO2+ HI = I2+ NO + H2O ;

Күшті тотықтырғыштар HNO2-ні HNO3ауыстырады:

HN+2O2 + KMn+7O4 + H2SO4 = Mn+2SO4+ HN+5O3+ H2O + K2SO4

Тұздары нитриттер. HNO2амфолит, яғни амфотерлі қасиет көрсетеді:

H++ NO2-↔ HNO2↔ NO+(нитрозил) + OH-;

H2SO4→ NOHSO4 – нитрозилкүкірт қышқылы;

N+4O2(парамагнитті, қоныр газ) ↔ N2O4(диамагн.түссіз) ΔH0х.р= –58кДж;

**Лаб.** Cu + HNO3(конц.) = Cu(NO3)2+ NO2+ H2O

Pb(NO3)2 →t0PbO + NO2+ O2; NO2– күшті тотықтырғыш

5NO2+ 2P(S,C) → P2O5(SO3,CO2) + 5NO

NO2суда еріп 2NO2+ H2O = HNO2+ HNO3қышқылдарын түзеді,

егер O2қатысында NO2суда ерітсе, 4NO2+ O2+ 2H2O = 4HNO3,

егер ыстық суда NO2 ерісе, 3NO2+ H2O = 2HNO3 + NO түзіледі.

**N2O5**алу

2HNO3+ P2O5(суды алады) → 2HPO3+ N2O5;

6NO2+ O3= 3N2O5; N2O5суда жақсы ериді, күшті тотықтырғыш H2O + N2O5= 2HNO3;

HNO3күшті қышқыл, тек HClO4 -ден төменірек күші сусыз, «түтінденетін» HNO3түссіз, ұшқыш сұйық зат,сақтағанда, қыздырғанда айрылады 4HNO3= 4NO2+ O2+ 2H2O;

Зертханада: 2NaNO3+ H2SO4(конц.) = Na2SO4+ 2HNO3

Өндірісте 1) N2+ 3H2↔ 2NH3;

2) NH3+ O2=кNO + H2O;

3) 2NO + O2= 2NO2

4) 3NO2+ H2O(ыстық) = 2HNO3+ NO

HNO3күшті тотықтырғыш, металлдарды да, металл еместерді де ерітеді

As + HNO3+ H2O = H3AsO4+ NO;

S + HNO3= H2SO4+ NO2+ H2O;

Cu(Ag, Hg) + HNO3= Cu(NO3)2+ NO2+ H2O;

Сұйытылған HNO3әрекеттеседі:

Cu(Ag, Hg) + HNO3= Cu(NO3)2+ NO + H2O;

Cd + HNO3(конц.) = NO + Cd(NO3)2+ H2O

HNO3+ Cd = Cd(NO3)2+ NH4NO3+ H2O

Co + HNO3→ N2+ Co(NO3)2+ H2O

Au + HNO3+ 3HCl = AuCl3+ NO + H2O

Нитраттардың ыдырауы:

1. Сілтілік, сілтілік - жер металдар нитраттары 2KNO3= 2KNO2+ O2
2. Активтігі орташа металдар нитраттары Pb(NO3)2= PbO + 2NO2+ 1|2O2
3. Активтігі өте төмен металдар нитраттары Hg(NO3)2= Hg + NO2+ O2

**Жалпы сипаттамасы. Фосфор.**

15P )2 )8 )5… 3s23p33d ЭТ бойынша 6-шы орында (F, O, Cl, N, S) промотталып V валентті болады ( проматталу – қос электронның даралануы,яғни бос орбиталға өтуі). P5+қосылыстары тотықтырғыш емес, N5+сияқты емес, қалған т.д. қосылыстары тотықсыздандырғыш қасиет көрсетеді. Фосфордың оттекті қосылыстары азоттың оттекті қосылыстарына қарағанда тұрақты, ал керісінше сутекті қосылыстары тұрақсыздау. Фосфор бес электрондары бойынша алмасу механизмі бойынша , сонымен бірге бос 3d-орбиталь бойынша, донорлы-акцепторлы механизм бойынша байланыс түзеді.

**Таралуы:**Р тек қосылыс түрінде кездеседі:апатит Cа5X(PO4)3(X – F, Cl, OH), фосфорит Ca3(PO4)2

**Алу.**Ca3(PO4)2+ 5C + 3SiO2→ 3CaSiO3+ 5CO + P2

SiO2– CaO-ны CaSiO3 шлагіне айналдыру үшін қосады. СО, P2– бу күйінде,су бар тоңазытқышта ақ фосфорға айналады.

**Қасиеттері:**10000C-тан төмен t0-да Р4 болады. Одан жоғары болса, P2болады,

2500 0C-тан жоғары - Р. Ақ Р реакцияға түскіш, жұмсақ. Ақ Р + O2, Г2, S. Ақ Р судың астында ұсталады, онымен реакцияға түспейді. Ақ Р өте улы, 0,15 г адамды өлтіреді.

Ақ Р →300Cқызыл Р, улылығы аздау. Тұрақты модификациясы қара Р.

Ақ Р →220C1200МПақара Р . Ақ ,қызыл Р – диэлектрик.

3Ca + 2P → Ca3+2P2-3 ,

Ca-2e-→ Ca2+

P+3e−→P3−– тотықтырғыш

Тотықсыздандырғыш:

P + O2→ P2O3;

P + O2→ P2O5;

P + Cl2 → PCl3P + Cl2 → PCl5; P + S → P2S3;

P + S → P2S5; P + HNO3 конц.→ H3PO4+ NO2+ H2O.

Сілті ерітінділерінде диспропорциялану реакциясына түседі:

P0+ Ba(OH)2+ H2O = P-3H3+ Ba(H2P+1O2)2

**Қосылыстары**:

P2O3 →димері P4O6 ,

P2O5→димері P4O10P2O3+H2O→H3PO3 – фосфорлы қышқыл, суда жақсы еритін кристалды зат РГ3+ H2O → H3PO3+ НГ Еритін кристалды зат

H – O – P – H – O – H = O , 2 негізді, соңдықтан оны былай жазу керек. H2[HPO3], тұздары фосфиттер:

2NaOH + P2O3→ Na2HPO3;

2 NaOH + P2O3→ 2NaH2PO3+ H2O

Сілтілік металдар мен Са фосфиттері суда жақсы ериді.

H3P+3O3→ t0P-3H3+ H3P+5O4диспропорциялану реакциясы. H3PO3

тотықсыздандырғыш ретінде ;

H3P+3O3 + Cl20+ H2O → H3P+5O4+ HCl

2NaH2PO3→ t0Na2H2P2O5 (пирофосфит) + H2O ; H4P2O5– пирофосфор қышқылы,

2-негізді

P2O5 су жұтқыш

P2O5+ H2O = (HPO3)2;

H3PO4↔H++ H2PO4-pK1= 2,2;

H2PO4-↔ H++ HPO42-pK2= 7,3 ;

HPO42-↔ H++ PO43-pK3= 12,4; P4+ 5O2→ 2P2O5→ P2O5+ H2O → 2H3PO4;

Ca3(PO4)2+ 3H2SO4 → H3PO4+ CaSO4;

P + H2O →700CH3PO4+ H2;

Алынған 3 H2+ N2→ 2NH3сонда азот – фосфор тыңайтқышы түзіледі. Сонда ресурсты сақтау және қалдықсыз технология іске асады.

(HPO3)2+ H2O → H4P2O7– дифосфор қышқылы;

Тұзы полифосфаттар: 2Na2HPO4→t0 Na4P2O7+ H2O;

Ортофосфаттар суда гидролизге ұшырайды

Na3PO4+ H2O ↔ NaOH + Na2HPO4

Na2HPO4 + H2O ↔ NaOH + NaH2PO4

**Фосфордың металл еместермен қосылыстары**

1.P + H2→ жүрмейді.

Ca3P2+ 6HCl → CaCl2+ 2PH3–фосфин, газ, улы, шіріген балық иісі сияқты, суда ериді.

H3+O + PH2-↔ PH3+ H2O ↔ PH4++ OH- фосфоний ионы ;PH3–амфотерлі зат

рК = 28,7 рК = 28,4 **өзара тең**.

PH3+ O2= H3PO4

2.Р + Г2→ РГ3Р + Г2→ РГ5улы заттар

РСl5+  H2O → POCl3+ 2HCl

РСl5+ 4H2O → H3PO4+ 5HCl судың артық мөлшерінде ;

РГ5- sp3d – гибридтелу болады.

PF3–газ, PCІ3, PBr3түссіз, сұйық J3– кристалл;

PJ3+ H2O → H3PO3+ HJ,

PJ3– қышқыл түзгіш зат

**Фосфордың металлмен қосылыстары**

Ме + P → Me3Pnфосфид, балқу температуралары өте жоғары. Сілтілік және сілтілік- жер металдар фосфидтері суда жақсы ериді. Көптеген фосфидтер полупроводниктер, шала өткізгіштер.

**Қолдану.**Ақ фосфор →t0қызыл фосфор , ол сіріңке өңдірісіңде қолданады. H3PO4 алады. Р2О5 → H3PO4алады, спирт алу үшін қолданады.

Фосфаттар – тыңайтқыштар. «қос суперфосфат»

Ca3(PO4)2+ H3PO4→ Ca(H2PO4)2преципитат

Ca3(PO4)2+ H2SO4+ 4H2O → 2 CaHPO4.2 H2O + CaSO4

Ca3(PO4)2+ H3PO4+ 6H2O → 3 CaHPO4.2 H2O;

Аммофос NH4H2PO4, (NH4)2HPO4; Me3Pn– жартылай өткізгіштер CaP-ZnP – лазерлы сәуле алу үшін.

Осы бөлім бойынша тест тапсыру

СҰРАҚТАР

1. Азот қышқылының басқа қышқылдарға ортақ қасиеттер:і 1) индикатор түсін өзгертеді; 2) негіздік оксидтермен әрекеттеседі; 3) сілтілермен әрекеттеседі; 4) тұздары – тотықтырғыштар; 5) күшті электролит; 6) негіздермен әрекеттеседі; 7) металдармен әрекеттесіп сутек бөлінеді.
2. Азот қышқылының өзіне тән қасиеттері: 1) жарықтың әсерінен концентрлі азот қышқылы айырылады; 2) скипидар концентрациялы азот қышқылында жанады; 3) өзінен әлсіз және ұшқыш қышқылдардың тұзымен әрекеттеседі; 4) концентрлі азот қышқылы нәруыздармен әрекеттескенде ашық сары түсті заттар түзіледі; 5) азот қышқылы мыспен әрекеттесіп қышқылдың концентрациясына байланысты NO2 немесе NO түзіледі.
3. Нитрат ионына сапалық реакция.
4. Қандай тұздар ыдыраған кезде азот (IV) оксиді түзілмейді?
5. Фосфор элементінің электрондық конфигурациясы.
6. Фосфордың аллотропиялық түрөзгерістері.
7. Фосфор сұйытылған азот қышқылымен әрекеттескенде, қандай өнімдер түзіледі?
8. Фосфор (V) оксиді сумен әрекеттескен кезде түзілетін заттар.
9. Төменгі келтірілген заттармен фосфор қышқылы әрекеттеседі.
10. Бөлме температурасында концентрлі азот қышқылымен әрекеттеспейтін металдар.
11. Азот (ІІ) оксиді қандай реакция жүру нәтижесінде түзіледі?
12. Аммоний катионына сапалық реакцияның теңдеуі.
13. Іс жүзінде сулы ортада орындалатын реакциялар теңдеулері.
14. Берілген реакциялардың қайсысында аммиак – тотықсыздандырғыш?
15. Лабораторияда аммиакты қандай әдіспен алады?
16. Лабораториялық жағдайда таза азотты қандай әдіспен алады?
17. Кәдімгі жағдайда азот қандай элементтермен әрекеттеседі?
18. Азот молекуласында байланыстың түрі, ортақ электрон жұбының саны.
19. Азот элементінің электрондық конфигурациясы.
20. Өндірісте фосфор қышқылын алатын әдістер.
21. Келтірілген заттардың әрекеттесуінің нәтижесінде фосфат түзіледі.
22. Құрамында 1 моль натрий гидроксиді бар ерітіндіге құрамында 1 моль ортофосфор қышқылы бар ерітіндіні қосқанда, түзілетін заттар.
23. Құрамында 2 моль натрий гидроксиді бар ерітіндіге құрамында 1 моль ортофосфор қышқылы бар ерітіндіні қосқанда, түзілетін заттар.
24. Құрамында 3 моль натрий гидроксиді бар ерітіндіге құрамында 1 моль ортофосфор қышқылы бар ерітіндіні қосқанда түзілетін заттар.
25. Натрий нитраты бар ерітіндінің ортасы.
26. Калий фосфаты бар ерітіндінің ортасы.
27. Берілген қатарда өсімдіктерге көп мөлшерде қажетті макроэлементтер қайсы?
28. Жай суперфосфаттың  Ca(H2PO4)2∗2CaSO4  құрамындағы фосфордың массалық үлесі.
29. Анықтайтын тыңайтқышқа концентрлі күкірт қышқылы мен мыс үгінділерін қосып, қыздырсақ қоңыр түсті газ бөлінеді. Сілтімен әсер еткенде (аммиактың) иісі сезіледі. Бұл қай тыңайтқыш?
30. Калий нитраты құрамындағы коректік элементтердің массалық үлестері.
31. Агрегаттық күйі қатты боп келетін бейметалл.