

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО  
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ «САРАТОВСКИЙ ГОСУДАР-  
СТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»  
Институт химии

Авторы - составители

Кожина Л.Ф., Чернозубова Е.В.

## **ФОСФОР И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ**

Учебно-методическое пособие

Саратов

2015

УДК 543

К 58

Авторы – составители: Кожина Л.Ф. , Чернозубова Е.В. **Фосфор и его соединения.** Учебно-методическое пособие. [Электронный ресурс] – 2015. – 35 с.

Данное пособие составлено в соответствии с программой дисциплины «Общая и неорганическая химия» для студентов 1 курса Института химии, обучающихся по направлению «Техносферная безопасность».

Знания, полученные при изучении основных вопросов общей химии, являются основой для рассмотрения химии фосфора и его соединений. Приведены тестовые задания, которые окажут студентам помощь в самоконтроле степени усвоения предложенного материала.

Рекомендуют:

кафедра общей и неорганической химии СГУ  
НМС Института химии СГУ

Рецензент:

доцент кафедры общей и неорганической химии  
к.х.н. Бурмистрова Н.А.

Теоретический материал по химии фосфора и его соединений изложен в различных учебниках с учетом направления подготовки студентов. В связи с этим изучаемый материал обладает спецификой подачи информации. Современные первокурсники, к сожалению, имеют достаточно низкую базовую подготовку по химии. Последнее обусловлено значительным сокращением учебного времени, отведенного в школьном образовании на изучение химии. Интегрированный подход подготовки бакалавра включает в себя изучение различных химических дисциплин. Однако именно на 1 курсе закладывается основа для дальнейшего успешного обучения студентов. Рабочие программы предусматривают увеличение времени на самостоятельную работу студентов. Неумение работать систематически и самостоятельно не позволяет студенту эффективно овладевать химическими знаниями. При изучении химии в Институте химии СГУ они встречаются с трудностями по систематизации, проработке лекционного материала и при самостоятельной работы с учебниками и доступными источниками информации (интернет).

Приступая к изучению теоретического материала и подготовке лабораторного практикума по теме «Фосфор и его соединения», можно применять общий подход, принятый при изучении химии элементов:

- положение элемента в периодической системе, строение атома
- валентность и степени окисления, проявляемые атомом
- физические и химические свойства простых веществ
- физические и химические свойства соединений (от низшей степени окисления к высшей).

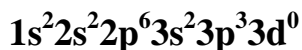
При изучении химических свойств соединений необходимо обратить внимание на проявление кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств.

Основой для разработки способов получения различных веществ являются химические свойства соединений, и именно они обуславливают их практическое применение.

Выполняя предложенные тестовые задания разной степени сложности, студент может объективно судить об уровне своих знаний в данный момент.

## 1. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ФОСФОРА

Фосфор находится в V группе главной подгруппы периодической системы элементов. Порядковый номер элемента – 15. Строение электронной оболочки атома фосфора:



Валентными являются электроны, находящиеся на внешних  $3s$ - и  $3p$ -орбиталях. По числу валентных электронов является аналогом азота ( $ns^2 np^3$ ). На  $3p$ -орбиталях атома фосфора в основном состоянии находятся три неспаренных электрона, валентность по обменному механизму равна, соответственно, 3. У атома фосфора имеются свободные  $d$ -орбитали, которые при возбуждении атома могут заполняться электронами с  $s$ -подуровней:  $P^* 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3 3d^1$ ; валентность атома фосфора при этом равна 5. Особенности этого элемента по сравнению с электронным аналогом – атомом азота:

1 - фосфор имеет сравнительно невысокое значение относительной электроотрицательности (2,2) (электроотрицательность азота – 3,07);

2 – большее сродство к электрону (0,6 эВ);

3 - меньшая энергия ионизации, признаки элемента-неметалла проявляются несколько слабее, чем у элемента азота;

4 - большая поляризуемость атома;

5 - относительно большой радиус атома фосфора (0,134 нм) (что приводит к увеличению координационного числа);

6 - не высокая прочность связи P – P (эта связь присутствует в элементарном фосфоре);

7 - малая донорная активность неподеленной электронной пары, а, следовательно, низкая основность соединений фосфора (+3);

8 – малая устойчивость любых соединений фосфора, кроме пятивалентного;

9 – в отличие от атома азота фосфор образует несколько аллотропических модификаций (фосфор образует одиннадцать *аллотропных модификаций*, основные из них: белый, красный и черный фосфор);

10 – степени окисления фосфора в соединениях различны: –3, 0, +1, +3, +5, наиболее характерная из них +5;

11- не высокая прочность связи P – H (322 кДж/моль) и P – C (272 кДж/моль) по сравнению с прочностью связи P – O (502 кДж/моль). Эта связь сильно полярна и отличается сильной поляризуемостью из-за относительно большого размера атома фосфора, что является определяющим фактором в химии фосфора.

У атома фосфора имеется три неспаренных электрона, которые способны к образованию трех ковалентных связей. При этом возможны 2 способа объединения атомов. Так, при объединении двух атомов фосфора в молекулу  $P_2$  возможно образование сигма-связи и двух пи-связей, как в молекуле азота. Но возможен и другой способ объединения атомов: каждый атом фосфора образует три сигма-связи с тремя другими атомами - молекула  $P_4$ . При относительно больших размерах атомов фосфора перекрывание электронных облаков при образовании пи-связи оказывается значительно меньшим, чем при образовании сигма-связи. Следовательно молекула  $P_2$  неустойчива. А образование трех сигма-связей оказывается энергетически более выгодным.

**Белый фосфор** – состоит из молекул  $P_4$ , имеющих форму тетраэдра, атомы фосфора в них расположены в вершинах тетраэдра. Фосфор белый имеет *молекулярное* строение. Диэлектрик. Мягкий как воск (режется ножом), легко плавится и кипит без разложения. Хорошо растворим в бензоле, эфирах, сероуглероде. Чрезвычайно ядовит, легко окисляется на воздухе, при большой массе возможно самовоспламенение. Белый фосфор хранят под водой, защищая от окисления кислородом воздуха, и в темноте; на свету превращается в красный фосфор.

**Красный фосфор** – темно-красное мелкокристаллическое вещество, состоит из *полимерных молекул*  $P_n$  разной длины. Может быть получена и кристаллическая форма, имеющая очень сложную структуру в виде трехмерной сетки. Диэлектрик. Красный фосфор наиболее используемая форма фосфора. Нерастворим в органических растворителях, почти не ядовит и менее огнеопасен, чем белый. Химически менее реакционноспособный, чем белый.

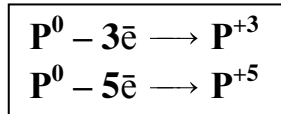
**Черный фосфор** – по внешнему виду и свойствам напоминает *графит*: жирный на ощупь, легко разделяется на чешуйки. Обладает электро- и теплопроводностью. Состоит из непрерывных цепей  $P_n$ . При комнатной температуре ни в чем не растворяется, химически малоактивен, устойчив на воздухе, не ядовит. Образуется из белого фосфора при  $P = 1,2$  ГПа и  $400$  °С.



Различные модификации фосфора проявляют общие химические свойства и их взаимодействия с различными веществами различаются скоростью реакций. В лаборатории работают с красным фосфором.

Фосфор в свободном виде проявляет окислительно-восстановительную двойственность.

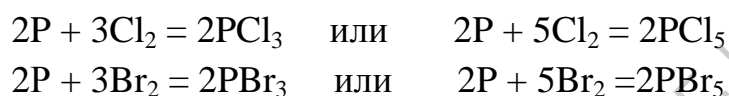
**P – восстановитель.**



Восстановительная функция фосфора проявляется в реакциях с простыми веществами, образованными более электроотрицательными неметаллами:



Фосфор горит в атмосфере хлора (брома):

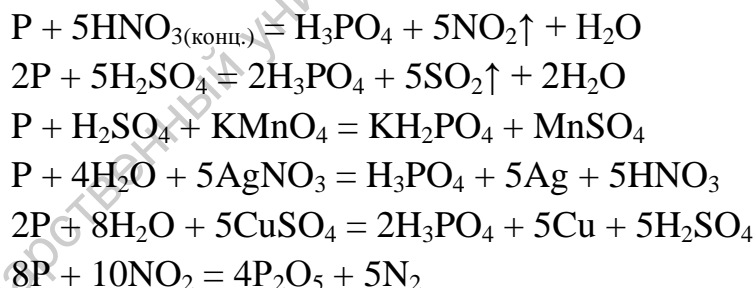


При сплавлении с серой образуются сульфиды фосфора:

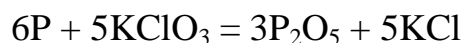


Пары фосфора реагируют с азотом (в электрическом разряде), углеродом (2000 °С), кремнием (1000 °С) с образованием соответственно нитридов ( $\text{P}_3\text{N}_5$ ), карбидов ( $\text{P}_2\text{C}_6$ ) и фосфида кремния ( $\text{SiP}$ )

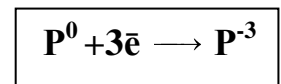
Фосфор взаимодействует со сложными веществами – сильными окислителями:



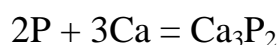
Восстановительными свойствами фосфора объясняется горение спички:



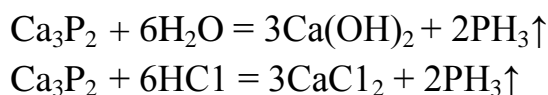
**P- окислитель.**



Окислительная функция проявляется только в реакциях с активными металлами:

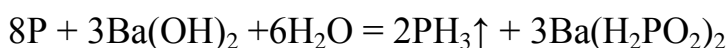
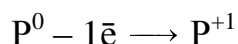
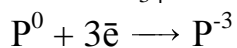
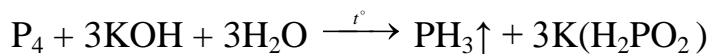


Фосфиды s-элементов II группы солеподобны и легко разлагаются водой и кислотами:



Фосфи́ды *d*-элементов имеют серый или черный цвет, металлический блеск и электропроводимость, химически малоактивны.

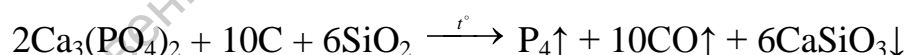
**Диспропорционирование фосфора в щелочных растворах.** Фосфор способен диспропорционировать в щелочных растворах:



Фосфор образует значительное число бинарных соединений (солеобразные фосфи́ды отмечены курсивом, ковалентные фосфи́ды - обычным шрифтом, молекулярные ковалентные соединения – жирным шрифтом)

|                        |                                    |            |                                   |                                   |                                                                         |                                                                           |
|------------------------|------------------------------------|------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
|                        |                                    |            |                                   |                                   |                                                                         | <b>PH<sub>3</sub></b>                                                     |
| <i>Li<sub>3</sub>P</i> | <i>Be<sub>3</sub>P<sub>2</sub></i> | <i>BP</i>  | <i>P<sub>2</sub>C<sub>6</sub></i> | <b>P<sub>3</sub>N<sub>5</sub></b> | <b>P<sub>4</sub>O<sub>6</sub></b><br><b>P<sub>4</sub>O<sub>10</sub></b> | <b>PF<sub>3</sub></b><br><b>PF<sub>5</sub></b>                            |
| <i>Na<sub>3</sub>P</i> | <i>Mg<sub>3</sub>P<sub>2</sub></i> | <i>AlP</i> | <i>SiP</i>                        | <b>P<sub>4</sub></b>              | <b>P<sub>2</sub>S<sub>3</sub></b><br><b>P<sub>2</sub>S<sub>5</sub></b>  | <b>PCl<sub>3</sub></b><br><b>PCl<sub>5</sub></b>                          |
|                        |                                    |            |                                   |                                   |                                                                         | <b>PBr<sub>3</sub></b><br><b>PBr<sub>5</sub></b><br><b>PI<sub>3</sub></b> |

**Получение фосфора.** В промышленности фосфор получают методом вакуум-термического восстановления:



Этот процесс - пример высокотемпературного восстановления углеродом элементов, обладающих высоким сродством к кислороду. Для образования шлака в виде силиката кальция используют оксид кремния. При высоких температурах шлак расплавлен и его удаляют из печи. Фосфор испаряется и конденсируется в твердое вещество. При конденсации выделяющихся паров образуется белый фосфор, который длительным нагреванием при 280 – 340°C переводят в красный.

Этот процесс является эндотермическим. Его возможность определяет энтропийный фактор, т.к. в ходе реакции образуются газы (P<sub>4</sub> и CO). Следовательно, данная реакция будет протекать только при высоких температурах.

**Нахождение в природе.** Содержание фосфора в земной коре составляет 0,1% (масс.) и 0,07% мг/л в воде морей и океанов. Известно около 200 фосфорсодержащих минералов. Основные фосфорсодержащие минералы – *фос-*

*форит* и *апатит*, основой которых являются  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$  ( $\text{X} - \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$ ), соответственно. Практическое значение имеют:

- монацит  $\text{CePO}_4$ ;
- ксенотим  $\text{YPO}_4$ ;
- амблигонит  $\text{LiAlPO}_4(\text{F}, \text{OH})$ ;
- трифилин  $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{PO}_4$ ;
- торбернит  $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ;
- отунит  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ;
- вивианит  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ;
- пироморфит  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ;
- бирюза  $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Фосфор является биогенным элементом, входит в состав белков и нуклеиновых кислот, необходим для растений.

**Применение.** Фосфор в основном используют для получения термической фосфорной кислоты, используемой в производстве фосфорных удобрений. Белый фосфор применяют в качестве компонента дымообразующих и зажигательных средств. Красный фосфор применяют в производстве спичек, компонента термопластичных композиций и в качестве газопоглотителя в производстве ламп накаливания. Фосфор применяют в качестве раскислителя в процессе получения сплавов, как компонент припоев, для фосфатирования поверхности стальных изделий с целью увеличения их коррозионной стойкости, в органическом синтезе, в процессе получения полупроводниковых фосфидов.

## 2. СОЕДИНЕНИЯ ФОСФОРА В СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ -3

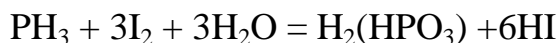
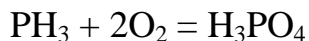
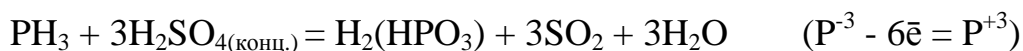
**Фосфин** –  $\text{PH}_3$ , бесцветный газ с неприятным чесночным запахом, ядовит.

Молекула  $\text{PH}_3$  имеет форму тригональной пирамиды, подобно молекуле аммиака. Валентный угол меньше, чем в молекуле аммиака:  $\text{PH}_3 - 94^\circ$ ,  $\text{NH}_3 - 107^\circ$ . Это свидетельствует о полном отсутствии гибридизации орбиталей.

Практическое равенство электроотрицательностей фосфора (2,19) и водорода (2,2) придает связям  $\text{P} - \text{H}$  ковалентный неполярный характер. Электрический дипольный момент (наличие неподеленной электронной пары у атома  $\text{P}$ ) молекулы фосфина очень мал, поэтому фосфин малорастворим в воде и, в отличие от аммиака (молекула полярная), не реагирует с ней. Не взаимодействует со щелочами. Не проявляет ни кислотного, ни основного характера.



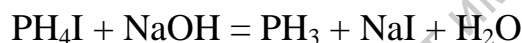
Фосфин – сильный **восстановитель** (сильнее, чем аммиак), окисляется концентрированными серной и азотной кислотами, йодом, кислородом, пероксидом водорода, гипохлоритом натрия:



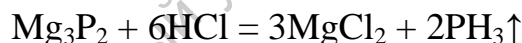
Донорные свойства (основные) фосфина выражены слабее, чем у аммиака. Взаимодействует с очень сильными кислотами (в органических растворителях) с образованием солей фосфония:



которые легко разлагаются при нагревании, в присутствии воды и щелочей:



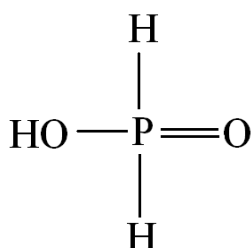
Фосфин не может быть получен из простых веществ. Наиболее доступным является получение из фосфидов (пример полного и необратимого гидролиза бинарных соединений):



### 3. СОЕДИНЕНИЯ ФОСФОРА В СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ +1

**Диоксид тетрафосфора  $\text{P}_4\text{O}_2$  – ( $\text{P}_2\text{O}$ )** желто-красные кристаллы. При нормальном давлении устойчив до  $100^\circ\text{C}$ , в вакууме до  $135^\circ\text{C}$ , а при более высоких температурах разлагается с выделением элементарного фосфора. Устойчив в сухом воздухе. С водой не реагирует; не является ангидридом фосфорноватистой кислоты. В этаноле и ацетоне не растворяется. Является сильным *восстановителем*.

**$\text{H}(\text{H}_2\text{PO}_2)$**  – фосфорноватистая (фосфиновая) кислота:

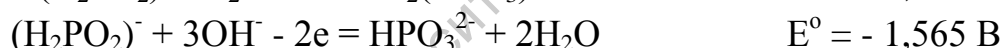
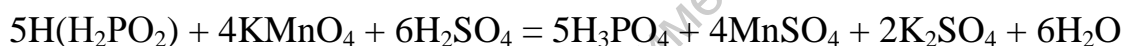
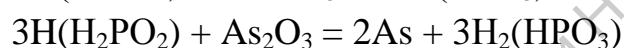
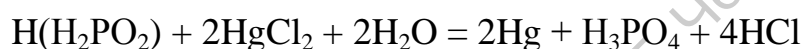


*Структура искаженного тетраэдра.* Фосфор находится в степени окисления +1, при этом, проявляя валентность, равную 5. В молекуле кислоты два атома водорода связаны непосредственно с атомом фосфора, а один атом водорода (связанный с фосфором через кислород) обеспечивает **одноосновность** кислоты  $H(H_2PO_2)$ .



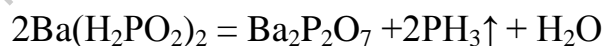
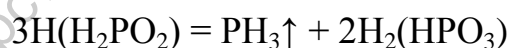
В обычных условиях – бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде.

**P<sup>+1</sup> – восстановитель.** Фосфиновая кислота и ее соли являются восстановителями, при этом продуктами ее окисления могут быть соединения фосфора в степенях окисления +3 или +5:

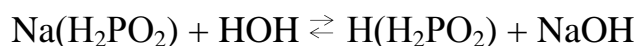


В щелочной среде восстановительные свойства выражены в большей степени.

**P<sup>+1</sup> – диспропорционирование.** Соединения фосфора в степени окисления +1 проявляют склонность к диспропорционированию. При нагревании протекает реакция диспропорционирования с образованием фосфина  $PH_3$  и фосфоновой кислоты  $H_2(HPO_3)$ :

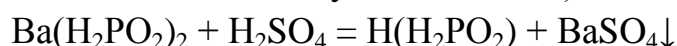


Соли фосфорноватистой кислоты (гипофосфиты) в основном хорошо растворимы в воде. В растворах солей **гидролиз** по аниону не протекает, т.к. константа диссоциации кислоты заметно превышает константу возможного гидролиза гипофосфита по реакции:



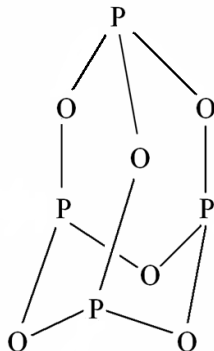
$$K_r = K_{H_2O} / K = 10^{-14} / 8,9 \cdot 10^{-2} = 1,1 \cdot 10^{-13} \quad (8,9 \cdot 10^{-2} > 1,1 \cdot 10^{-13})$$

**Получение  $H(H_2PO_2)$ .** Действием серной кислоты на соль  $Ba(H_2PO_2)_2$  можно получить фосфорноватистую кислоту (в соответствии с правилом – более сильная кислота вытесняет слабую из ее солей):

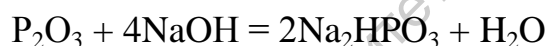


#### 4. СОЕДИНЕНИЯ ФОСФОРА В СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ +3

**Оксид фосфора (III) –  $P_2O_3$**  (фосфористый ангидрид), белая воскообразная масса, легко испаряется, имеет неприятный запах, очень ядовит. Существует в виде димеров  $P_4O_6$ .



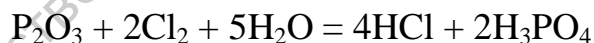
**Кислотные свойства.** Оксид фосфора (III) – кислотный оксид, реагирует с водой (на холоду) и щелочами с образованием фосфористой кислоты или ее солей:



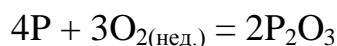
**Диспропорционирование.** Взаимодействие с горячей водой приводит к диспропорционированию:



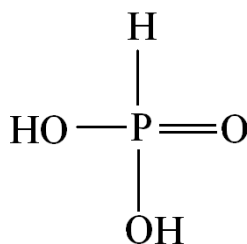
$P_2O_3$  – очень сильный **восстановитель**:



**Получение.** Оксид фосфора (III) получают при медленном окислении фосфора или при его горении в недостатке кислорода:

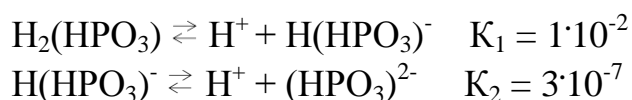


**Фосфористая кислота (фосфоновая) –  $H_3PO_3$**



Бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Один из трех атомов водорода в данной кислоте связан непосредственно с атомом фосфора, поэтому не способен к замещению атомами металла.

Вследствие чего эта кислота является *двухосновной*. С учетом этого факта формулу данной кислоты можно записать:  $H_2[HP(O_3)]$ . Анион  $(HP(O_3))^-$  имеет форму искаженного тетраэдра. Как двухосновная кислота диссоциирует ступенчато:



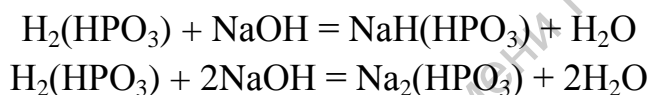
Анион в кислотной среде неустойчив (нарушение симметрии по сравнению с фосфат-ионом).

Фосфористая кислота проявляет все свойства, характерные для кислот:



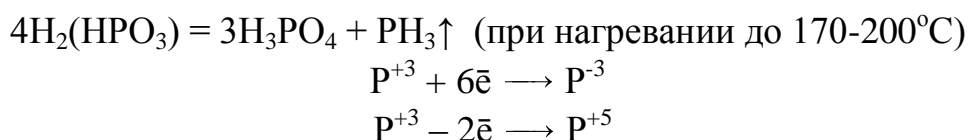
Признак реакции - выделение углекислого газа.

$H_2(HP(O_3))$  нейтрализуется раствором щелочи, образует кислую и среднюю соль:



Соли, образованные данной кислотой, называются *фосфиты*. Основная часть фосфитов труднорастворимы в воде, хорошо растворимы соли натрия, калия и кальция. Кислые соли, например  $NaH(HP(O_3))$ , не подвергаются гидролизу по аниону, т.к. образованы кислотой средней силы (константа диссоциации кислоты по первой ступени  $K_1 = 1 \cdot 10^{-2}$ ). Средние соли в растворе подвергаются гидролизу по аниону с образованием щелочной среды (константа диссоциации кислоты по второй ступени  $K_2 = 3 \cdot 10^{-7}$  показывает, что соль образована слабой кислотой).

**Окислительно-восстановительная двойственность.** Атом фосфора имеет промежуточную степень окисления +3. Проявляет окислительно-восстановительную двойственность, восстановительные свойства характерны в большей степени. Безводная кислота разлагается при нагревании (реакция диспропорционирования):



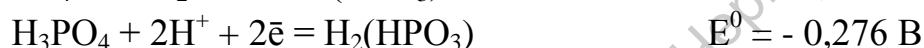
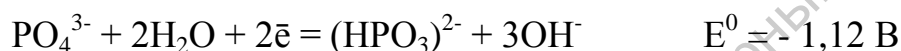
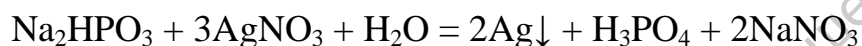
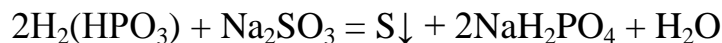
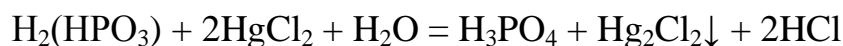
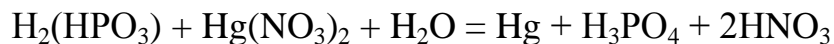
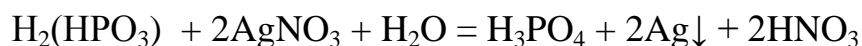
При нагревании в воде окисляется до ортофосфорной кислоты:



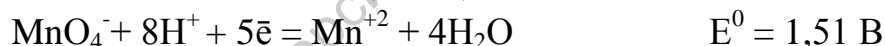
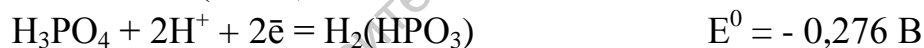
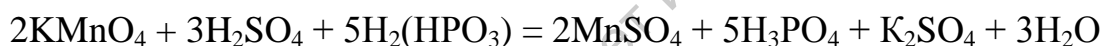
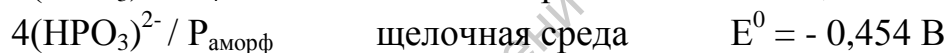
На воздухе медленно окисляется:



Восстанавливают серебро, золото, платину и другие металлы из их солей ( $P^{+3} - 2\bar{e} \rightarrow P^{+5}$ ):

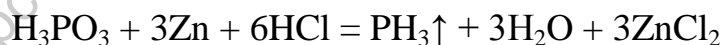
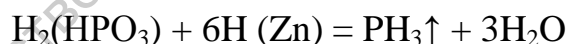


Восстановительные свойства ярче проявляются в щелочной среде.

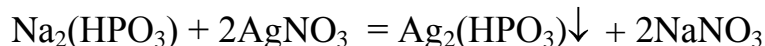
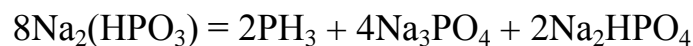


$\text{ЭДС} = 1,51 - (-0,276) = 1,786 \text{ В} > 0$ , реакция протекает самопроизвольно в стандартных условиях.

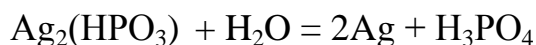
В присутствии сильных восстановителей  $H_3PO_3$  восстанавливается до фосфина ( $P^{+3} + 6\bar{e} \rightarrow P^{-3}$ ):



Анион  $(HPO_3)^-$  имеет форму искаженного *тетраэдра* и соли легко разлагаются при нагревании (диспропорционируют):

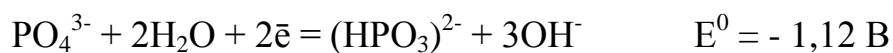


Признак реакции - образование белого осадка соли серебра, т.к. среда раствора слабо щелочная, а соли серебра образуются в слабощелочной среде. При нагревании продукта реакции  $Ag_2(HPO_3)$  происходит образование аморфного серебра черного цвета:



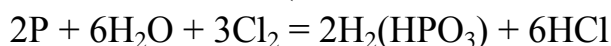
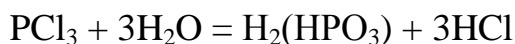
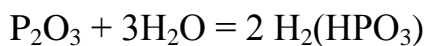
Суммарное уравнение реакции:



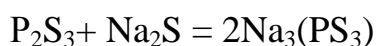
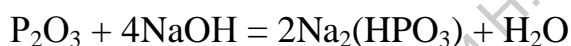
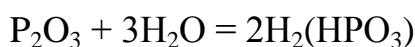


ЭДС = 0,80 – (-1,12) = 1,92 В > 0, реакция протекает самопроизвольно в стандартных условиях.

**Получение.**  $\text{H}_3\text{PO}_3$  получают растворением  $\text{P}_2\text{O}_3$  в воде или гидролизом галогенидов фосфора (III):



**Бинарные соединения** фосфора ( $\text{P}^{+3}$ ) по химической природе являются кислотными:

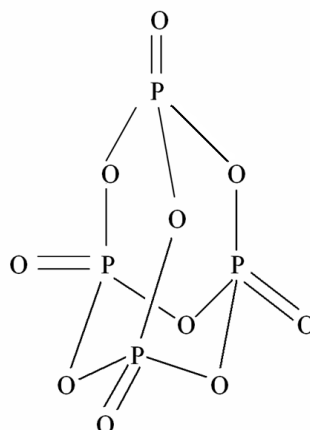


**Галогениды фосфора**  $\text{PF}_3$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PBr}_3$  и  $\text{PI}_3$  подвергаются гидролизу с образованием соответствующих кислот без изменения степеней окисления элементов:



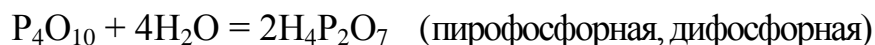
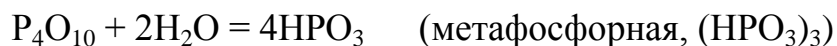
## 5. СОЕДИНЕНИЯ ФОСФОРА В СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ +5

**Оксид фосфора (V)** –  $\text{P}_2\text{O}_5$  (фосфорный ангидрид), белая снегоподобная масса, не имеет запаха, существует в виде димеров  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ . Очень гигроскопичное вещество, самое эффективное осушающее и водоотнимающее средство.  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  – строение: молекулы состоят из 4-х тетраэдров  $\text{PO}_4^{3-}$ , каждый из которых связан с тремя соседними через общие атомы кислорода.

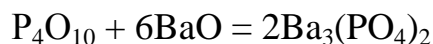


Как **кислотный** оксид взаимодействует:

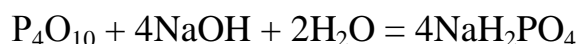
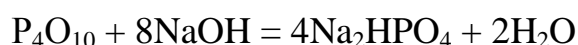
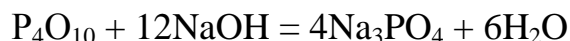
- с водой, образуя при этом различные кислоты:



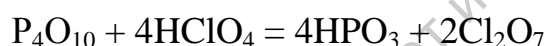
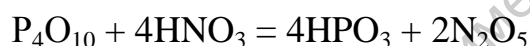
- с основными оксидами, образуя фосфаты:



- со щелочами, образуя средние и кислые соли:



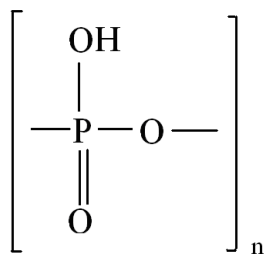
$P_4O_{10}$  отнимает у других веществ не только гигроскопическую влагу, но и химически связанную воду, что используется для получения кислотных оксидов (ангидридов кислот):



$P_4O_{10}$  реагирует с спиртами, эфирами, с фенолами, кислотами и при этом происходит разрыва связей  $P - O - P$  и образуются фосфорорганические соединения.

**Применение.** Сильный дегидратирующий агент, полуфабрикат в производстве фосфорной кислоты термическим способом. Применяется в органическом синтезе, в производстве поверхностно-активных веществ, фосфатных стекол и др.

**$HPO_3$  - метафосфорная кислота.** Белое, аморфное, гигроскопичное вещество. Является циклическим олигомером  $(HPO_3)_n$ ,  $n = 3-12$ . Метаформа имеет переменный состав от  $H_3P_3O_9$  до  $H_8P_8O_{24}$ .

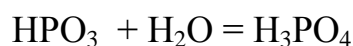


Хорошо растворяется в холодной воде:

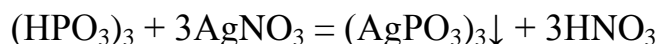


(реакцию проводят с небольшим количеством холодной воды).

Нейтрализуется щелочью. Разлагается кипящей водой:

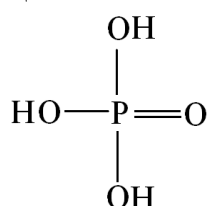


Качественной реакцией является взаимодействие с нитратом серебра: к раствору кислоты, находящейся в пробирке, осторожно по стенке пробирки приливают небольшое количество водного раствора аммиака, а затем нитрат серебра:



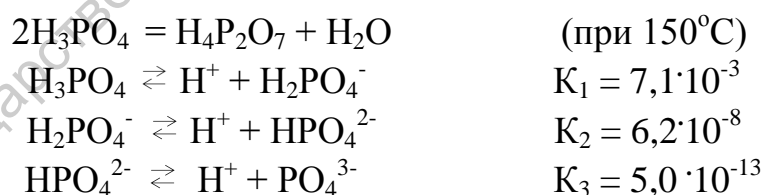
Образующаяся  $\text{HNO}_3$  нейтрализуется раствором аммиака, так как соли серебра образуются в слабо щелочной или нейтральной среде. Признак реакции – образование белого кольца нерастворимой соли серебра.

**Ортофосфорная кислота** –  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (фосфорная кислота), белое, легкоплавкое, гигроскопичное вещество. Плавится без разложения.



Смешивается с водой в любых соотношениях. В твердом и жидком состоянии молекулы  $\text{H}_3\text{PO}_4$  объединяются за счет водородных связей типа  $\text{P}-\text{O}-\text{P}\dots\text{O}=\text{P}$ . Этим обусловлена повышенная вязкость концентрированных растворов фосфорной кислоты. В разбавленных растворах (40-50%) отмечена более устойчивая водородная связь фосфат-ионов с молекулами воды, а не с другими фосфат-анионами.

$\text{H}_3\text{PO}_4$  - трехосновная кислота средней силы по первой ступени диссоциации. Проявляет общие кислотные свойства.



Ортофосфорная кислота окислительно-восстановительными свойствами не обладает. Фосфат-ион имеет правильное, симметричное *тетраэдрическое* строение, кратность связи за счет делокализации  $\pi$ -связи равна  $5 / 4 = 1,25$ . Отличается большой устойчивостью. Фосфор имеет наиболее устойчивую степень окисления +5 и очень прочные связи  $\text{P}-\text{O}$ . Молекула кислоты – искаженный тетраэдр.

Проявляет все общие свойства кислот – взаимодействует с активными металлами, основными оксидами и основаниями:

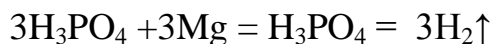




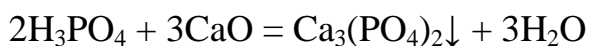
Реакция протекает только при избытке кислоты с образованием кислых солей, которые растворимы в воде лучше, чем средние соли:



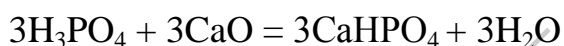
Суммарное уравнение реакции:



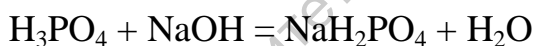
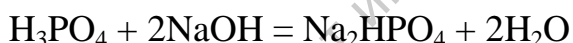
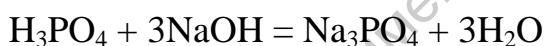
Аналогично происходит взаимодействие и с оксидами:



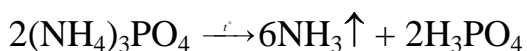
Суммарное уравнение при избытке кислоты:



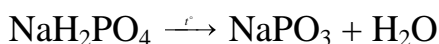
При взаимодействии со щелочами возможно образование трех типов солей:



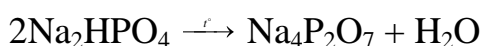
Фосфорная кислота, как трехосновная, образует три ряда солей: **фосфаты, гидрофосфаты и дигидрофосфаты**. Фосфаты почти всех металлов в воде нерастворимы (исключение составляют фосфаты щелочных металлов). Дигидрофосфаты всех металлов хорошо растворимы в воде. Промежуточное положение занимают гидрофосфаты. Средние фосфаты термически устойчивы и не разлагаются при нагревании, за исключением фосфата аммония:



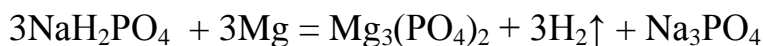
дигидрофосфаты разлагаются с образованием метафосфатов:



гидрофосфаты – с образованием пирофосфатов:



Кислые соли проявляют двойственные свойства: свойства соли и кислоты. Проявление кислотных свойств можно обнаружить по взаимодействию 10%-ного раствора соли  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  с магнием т.к. он не растворим в воде (без кипячения раствора):

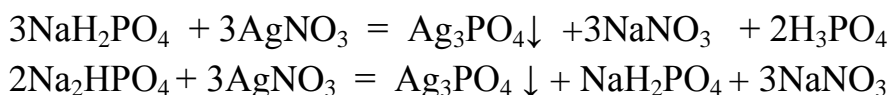


Признак реакции - выделение газа.

Кислые соли легко переходят в средние при взаимодействии со щелочью:

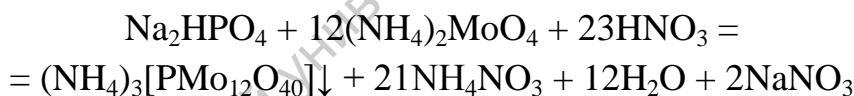


Свойство соли проявляется при взаимодействии с другими солями, если образуются осадки трудно растворимых фосфатов:



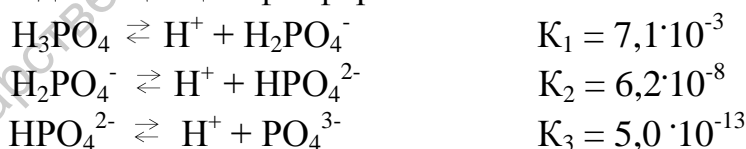
Фосфорные кислоты можно отличить друг от друга по их реакциям с нитратом серебра:  **$\text{Ag}_3\text{PO}_4$  – желтый осадок,  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  и  $\text{AgPO}_3$  – белые осадки, которые образуются в среде близкой к нейтральной.** Кроме того  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  не вызывают денатурацию белка, в отличие от  $(\text{HPO}_3)_3$ . Различное отношение к раствору белка связано с числом атомов фосфора в анионе кислотного остатка. Чем длиннее цепь аниона полифосфата ( $\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$  и т.д.), тем легче такому аниону взаимодействовать с макромолекулами белка. Поэтому добавление фосфат-ионов не вызывает свертывания белка. **Чем больше атомов фосфора в анионе, тем легче происходит денатурация белка.**

**Качественной реакцией на ортофосфат-ион** является образование ярко-желтого осадка молибденофосфата натрия:

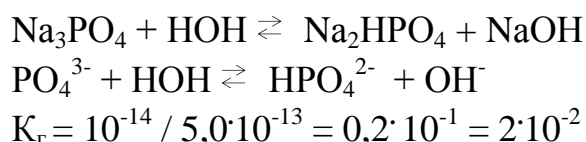


Особенность – реакция протекает в кислой среде.

Из уравнений диссоциации фосфорной кислоты

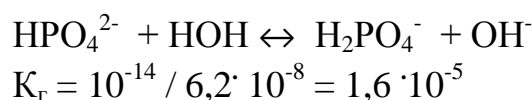


видно, что анионы можно расположить в ряд по изменению кислотных свойств:  $\text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HPO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-}$ . Растворимые соли фосфорной кислоты подвергаются гидролизу по аниону, при этом средняя соль подвергается гидролизу с образованием сильнощелочной среды:



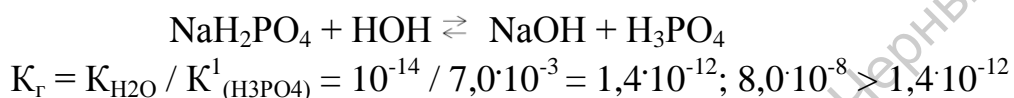
Кислые соли подвергаются гидролизу в меньшей степени, чем средние соли в соответствии с правилом - *чем слабее кислота, тем в большей степени соль гидролизуется:*



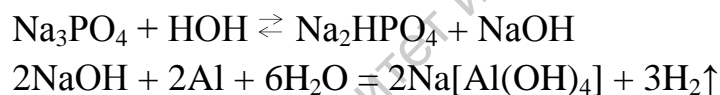


Менее щелочная среда раствора соли  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Константа гидролиза средней соли значительно больше константы гидролиза гидрофосфата натрия:  $2 \cdot 10^{-2} > 1,6 \cdot 10^{-5}$ .

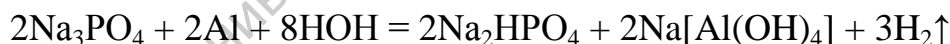
В растворе соли  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  диссоциация преобладает над гидролизом. Среда раствора слабокислая, константа диссоциации  $\text{H}_3\text{PO}_4$  по второй ступени ( $K_2 = 8,0 \cdot 10^{-8}$ ) заметно превышает константу возможного гидролиза дигидрофосфата по реакции:



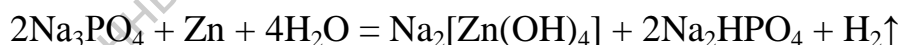
В растворах ортофосфатов, растворимых в воде ( $\text{K}_3\text{PO}_4$  или  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ), за счет гидролиза по аниону, создается сильнощелочная среда и происходит растворение цинка и алюминия (амфотерных металлов) с выделением водорода (при кипячении раствора):



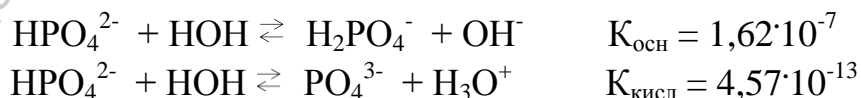
Суммарное уравнение реакции:



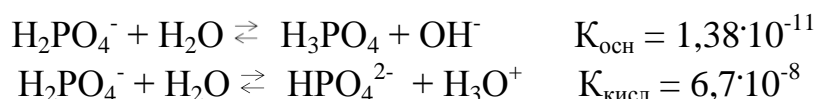
Аналогично происходит растворение цинка:



Рассмотрим проявление основных и кислотных свойств для гидро- и дигидрофосфат-ионов:



$K_{\text{осн}} = 1,62 \cdot 10^{-7} > K_{\text{кисл}} = 4,57 \cdot 10^{-13}$ ; следовательно, преобладают основные свойства аниона  $\text{HPO}_4^{2-}$ , среда раствора щелочная. Для аниона  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  преобладают кислотные свойства, т.к.  $K_{\text{кисл}} = 6,7 \cdot 10^{-8} > K_{\text{осн}} = 1,38 \cdot 10^{-11}$ :

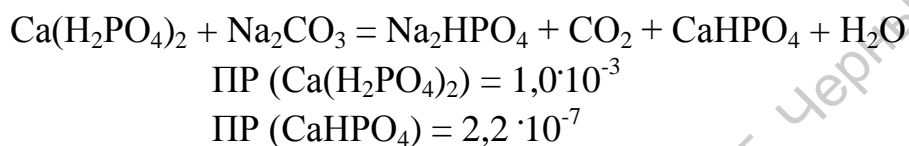


Реакция гидролиза обратимая, смещение равновесия процесса гидролиза подчиняется принципу Ле Шателье:

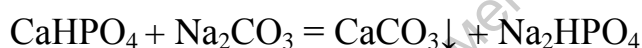
- при разбавлении раствора гидролиз усиливается;
- при нагревании гидролиз усиливается;
- при добавлении щелочи гидролиз подавляется;

- при добавлении соли с противоположным типом гидролиза (по катиону) гидролиз усиливается.

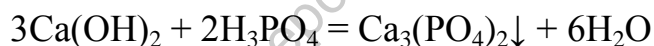
Интересны процессы, последовательно протекающие при добавлении раствора карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  к раствору однозамещенного фосфата кальция. При добавлении *недостатка* раствора карбоната натрия вначале происходит реакция нейтрализации, т.к. кислые соли проявляют свойства кислоты, а раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  имеет щелочную среду (в результате процесса гидролиза). При этом образуется соединение менее растворимое, чем исходное:



При введении *избытка*  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  происходит образование еще менее растворимого вещества  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{ПР} (\text{CaCO}_3) = 4,4 \cdot 10^{-9}$ :

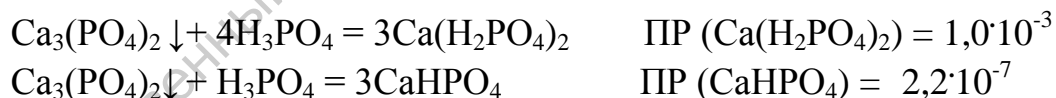


Поскольку ортофосфорная кислота является трехосновной, то средние соли образуются при избытке щелочи:



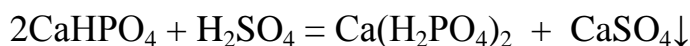
Признак реакции – образование белого осадка  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{ПР} = 1,0 \cdot 10^{-25}$ .

Кислые соли образуются при избытке кислоты:

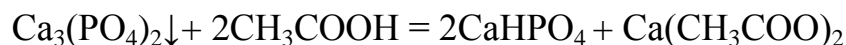


Признак реакции – растворение осадка, кислые соли лучше растворимы, чем средние соли.

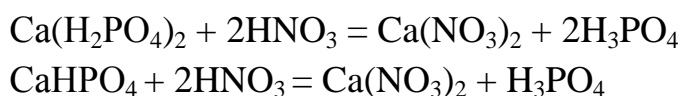
Кислые соли образуются также при действии недостатка концентрированной серной кислоты:



или при действии более слабой кислоты на средние ортофосфаты:



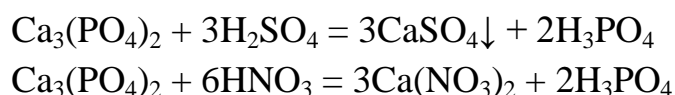
Более сильная азотная кислота вытесняет фосфорную кислоту:



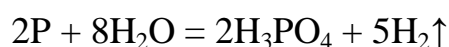
Причиной увеличения растворимости кислых ортофосфатов является уменьшение прочности кристаллической структуры.  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  плавится без

разложения при 1670°C.  $\text{CaHPO}_4$  разлагается выше 900°C до пиррофосфата, а  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  разлагается при более низкой температуре: 150 – 200°C. Это следствие протонирования атомов кислорода фосфат-ионов, которое уменьшает их заряд и соответственно прочность связей катион – анион в фосфатах кальция, но одновременно повышает их растворимость.

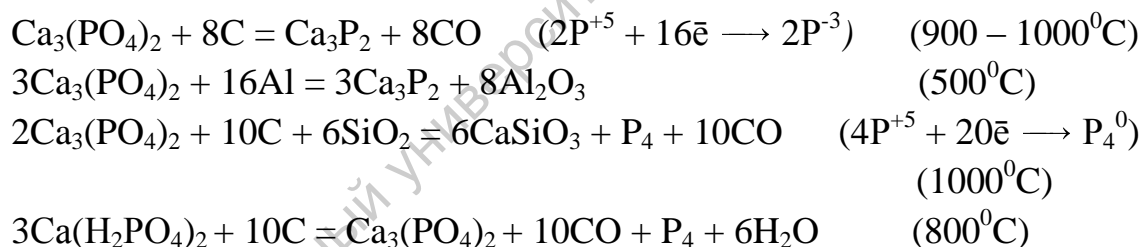
Ортофосфорную кислоту в промышленности **получают** обработкой фосфоритов и апатитов избытком концентрированной серной (азотной) кислотой:



или окислением фосфора при 600-900 °C водяным паром:



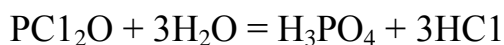
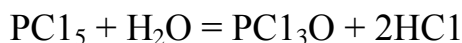
Ортофосфорная кислота и ее соли не проявляют в растворе окислительных свойств, хотя атом фосфора находится в максимальной степени окисления. При сплавлении солей фосфорной кислоты с сильными восстановителями возможно протекание окислительно-восстановительных процессов:



Фосфаты и гидрофосфаты кальция и аммония используются в качестве фосфорных удобрений (аммофос, простой и двойной суперфосфаты, преципитат):

| Название удобрения  | Химический состав и способ получения                                                                                                                                                 |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Фосфоритная мука    | Тонкоизмельченный природный фосфат кальция<br><b><math>\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2</math></b>                                                                                         |
| Простой суперфосфат | <b><math>\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{CaSO}_4</math></b>                                                        |
| Двойной суперфосфат | <b><math>\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}_3\text{PO}_4 = 3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2</math></b>                                                                        |
| Преципитат          | <b><math>\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math></b>                                                                        |
| Аммофос             | <b><math>\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4</math></b><br><b><math>2\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4</math></b> |
| Аммофоска           | <b>Аммофос + <math>\text{KNO}_3</math></b>                                                                                                                                           |

**Галогениды** фосфора при гидролизе вначале образуют смешанные кислород-галогенные соединения, а затем кислородсодержащую кислоту фосфора и галогеноводородную кислоту, например:



Известны также смешанные галогениды, например,  $\text{PF}_2\text{Cl}$ ,  $\text{PFCl}_2$ , и комплексные галогениды –  $\text{H}[\text{PF}_6]$ , где фосфор проявляет координационное число = 6, представляет собой сильную кислоту (аналогия  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ ). Галогениды фосфора образуются при непосредственном взаимодействии простых веществ. Пентагалогениды и оксогалогениды фосфора являются реакционно-способными и легкорастворимыми соединениями, широко применяются в неорганическом и органическом синтезе для получения фосфор- и галогенсодержащих соединений.

## 6. КИСЛОТЫ ФОСФОРА

**Конденсированные** фосфорные кислоты: кислоты, содержащие в молекуле более одного атома фосфора и имеющие связи  $\text{P} - \text{O} - \text{P}$ . Они образуются при обезвоживании ортофосфорной кислоты. Все конденсированные фосфорные кислоты содержат в качестве структурной единицы ортофосфатный тетраэдр  $\text{PO}_4$ , который может иметь один, два или три общих атома кислорода с соседними тетраэдрами. Соединяясь, тетраэдры образуют цепи, циклы и разветвленные структуры. По структуре молекул конденсированные фосфорные кислоты делят на:

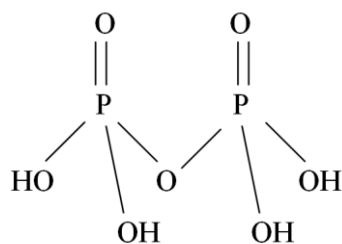
- полифосфорные (с цепной структурой);
- метафосфорные (циклические);
- ультрафосфорные (с разветвленной структурой).

Тетраэдры  $\text{PO}_4$ , находящиеся на концах цепи (концевые тетраэдры), связаны с соседним тетраэдром одним общим атомом кислорода. Тетраэдры, находящиеся в середине цепи или в цикле, связаны со своими соседями двумя атомами кислорода. Тетраэдры, находящиеся в точках разветвления цепи, имеют три связывающих атома кислорода.

Все конденсированные кислоты являются многоосновными. Они образуют средние и кислые соли.

Простейшая полифосфорная кислота – пиррофосфорная.

$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  – **дифосфорная (пиррофосфорная) кислота**. Образуется при обезвоживании ортофосфорной кислоты при  $200 - 250^\circ\text{C}$ . Молекула состоит из двух концевых тетраэдров  $\text{PO}_4$ , соединенных общим атомом кислорода.



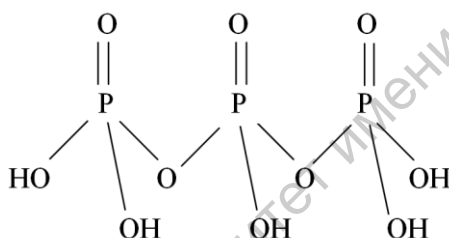
Сильная кислота по первой ступени и слабая по остальным ступеням. Разлагается горячей водой в присутствии сильных кислот:



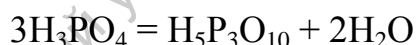
$$K_1 = 1,2 \cdot 10^{-1}$$

$$K_2 = 7,9 \cdot 10^{-3}$$

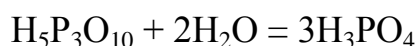
Следующая по длине цепи – пятиосновная **трифосфорная кислота**  $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$



Полифосфорные кислоты образуются при дегидратации ортофосфорной кислоты:



Ион  $\text{PO}_4^{3-}$  является мономером. Если тетраэдрические структурные единицы соединены друг с другом в цепь, то получается полимер. Цепь в полимерном фосфат-ионе может содержать до  $10^6$  атомов фосфора. Следовательно полифосфорные кислоты могут содержать десятки, сотни и даже тысячи атомов фосфора. Полифосфорные кислоты неустойчивы и при добавлении воды быстро разлагаются с образованием ортофосфорной кислоты:



**Фосфолеум** – жидкий фосфорный ангидрид, суперфосфорная кислота; включает кислоты, содержащие от 72,4 до 88,6%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , и представляет собой равновесную систему, состоящую из орто-, пиро-, триполи- и других кислородсодержащих фосфорных кислот. В процессе разбавления суперфосфорной кислоты водой выделяется значительное количество теплоты, и они быстро переходят в ортофосфорную кислоту.

| Степень окисления | Формула     | Структурная формула                                                                     | Название кислоты и аниона    | Константа диссоциации                                                                     |
|-------------------|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| +1                | $H_3PO_2$   | $\begin{array}{c} H \\   \\ HO - P = O \\   \\ H \end{array}$                           | фосфорноватистая, гипофосфит | $8,9 \cdot 10^{-2}$                                                                       |
| +3                | $H_3PO_3$   | $\begin{array}{c} H \\   \\ HO - P = O \\   \\ OH \end{array}$                          | фосфористая, фосфит          | $5,1 \cdot 10^{-2}$<br>$1,8 \cdot 10^{-7}$                                                |
| +4                | $H_4P_2O_6$ | $\begin{array}{cc} OH & OH \\   &   \\ O = P & - P = O \\   &   \\ OH & OH \end{array}$ | фосфорноватая, гипофосфат    | $6,0 \cdot 10^{-3}$<br>$1,5 \cdot 10^{-3}$<br>$5,4 \cdot 10^{-8}$<br>$9,3 \cdot 10^{-11}$ |
| +5                | $H_3PO_4$   | $\begin{array}{c} OH \\   \\ HO - P = O \\   \\ OH \end{array}$                         | ортофосфорная, ортофосфат    | $7,0 \cdot 10^{-3}$<br>$8,0 \cdot 10^{-8}$<br>$4,8 \cdot 10^{-13}$                        |

Особенность строения этих кислот – пятивалентное состояние атома фосфора. По первой ступени диссоциации все кислородные кислоты фосфора близки между собой, кислоты средней силы, диссоциации во всех случаях подвергается связь Н–О однотипного фрагмента Н – О – Р. Диссоциация имеет место только для атомов водорода, связанных с кислородом.

|    |             |             |                           |                                                                                           |
|----|-------------|-------------|---------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| +5 | $(HPO_3)_3$ | $(HPO_3)_3$ | метафосфорная, метафосфат | сильная кислота<br>$K_3 = 9 \cdot 10^{-3}$                                                |
| +5 | $H_3PO_4$   | $H_3PO_4$   | ортофосфорная, ортофосфат | $7,0 \cdot 10^{-3}$<br>$8,0 \cdot 10^{-8}$<br>$4,8 \cdot 10^{-13}$                        |
| +5 | $H_4P_2O_7$ | $H_4P_2O_7$ | пирофосфорная, пирофосфат | $1,2 \cdot 10^{-1}$<br>$1,5 \cdot 10^{-2}$<br>$2,7 \cdot 10^{-7}$<br>$2,4 \cdot 10^{-10}$ |

Фосфорные кислоты ( $P^{+5}$ ) более слабые, чем азотная кислота. Это можно объяснить меньшей электроотрицательностью фосфора по сравнению с азо-



том. Связи P – O более длинные и менее прочные, чем связи азот – кислород N – O, поэтому ковалентная связь O – H в фосфорных кислотах прочнее, чем в HNO<sub>3</sub>, и при растворении в полярном растворителе H<sub>2</sub>O фосфорные кислоты диссоциируют слабее.

Если формулы кислородных кислот фосфора (+5) представить следующим образом:

PO<sub>2</sub>(OH) – HPO<sub>3</sub> – метафосфорная кислота;

PO<sub>1,5</sub>(OH)<sub>2</sub> – H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – пиродифосфорная кислота;

PO(OH)<sub>3</sub> – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – ортофосфорная кислота,

то более очевидным становится влияние числа концевых атомов кислорода, оттягивающих электронную плотность от атома фосфора, на изменение кислотных свойств в ряду кислот (HPO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> - H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> - H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. В этом ряду происходит уменьшение числа концевых атомов кислорода, что увеличивает прочность связи P – OH и ослабляет связь O – H; а это приводит к уменьшению кислотных свойств рассматриваемых кислот.

Отсутствие окислительных свойств у фосфорных кислот (P<sup>+5</sup>) при обычных условиях можно объяснить относительно низкой электроотрицательностью атома фосфора – меньше склонность приобрести «чужие» электроны. Кроме того, сказывается более полное экранирование фосфора (КЧ = 4) во всех его кислородных соединениях. Фосфор стерически труднодоступен для взаимодействия с восстановителем.

**Применение.** Фосфорная кислота (приблизительно 85%) применяется в основном для получения фосфорных и сложных удобрений, кормовых фосфатов, синтетических моющих и водоумягчающих средств. Триполифосфат натрия – основной компонент стиральных порошков.

В металлообрабатывающей промышленности фосфорная кислота применяется в процессе фосфатирования поверхности металлов, в текстильной промышленности для обработки и крашения шерсти, натуральных и синтетических волокон.

В технологии органических веществ фосфорную кислоту применяют в качестве катализатора. Используют для приготовления буровых суспензий при нефтедобыче, в производстве стекла, в медицине, в процессе обработки древесины для придания огнестойкости. Применяют также в пищевой промышленности – хлебопекарные порошки, приготовление плавленых сыров, колбасное производство, сахароварение. Органические производные фосфора необходимы сельскому хозяйству как пестициды.

Растворимые фосфаты формируют биологическую буферную систему, ответственную за постоянство pH внутриклеточной жидкости. Трудно растворимые фосфаты составляют минеральную основу костной ткани. В орга-

низ человека за сутки в среднем поступает 1 г фосфора, 70% которого всасывается, а остальная часть выводится из организма.

## 7. КРУГОВОРОТ ФОСФОРА В БИОСФЕРЕ

Важное значение в биосфере фосфор имеет в результате того, что без этого элемента невозможен синтез белков. Фосфор заслуживает особо пристального внимания, т.к. он и его соединения являются основой уникальной системы *снабжения живых организмов энергией*. Фосфор является элементом, необходимым для существования живого вещества, определяет его биомассу и продуктивность. Для существования жизни на Земле необходима энергия фосфатных P – O – P связей. Для организмов роль главного источника энергии является аденозинтрифосфорная кислота – АТФ, в которой имеются две связи высокоэнергетические связи P – O – P, и их разрыв освобождает значительное количество энергии. Живая клетка «расплачивается» этим соединением за все, что ей необходимо. Многие ферменты (катализаторы биохимических реакций) используют энергию АТФ. С помощью АТФ клетка движется, вырабатывает теплоту, избавляется от отходов, синтезирует новые вещества и пр.

Соединения фосфора постоянно претерпевают в природе превращения – совершается круговорот фосфора в природе. Главным резервуаром фосфора являются горные породы прошлых геологических эпох. К растениям фосфор попадает главным образом в виде фосфатов. В щелочных растворах и кислородной среде фосфор связан в нерастворимые соединения с кальцием в составе апатитов и фосфоритов. Соединения фосфора растворимы лишь в кислых растворах и в бескислородных средах и именно в таком виде пригодны для усвоения растениями. Растения извлекают из почвы фосфаты и превращают их в сложные фосфорсодержащие органические вещества. Эти вещества с растительной пищей попадают в организм животных и человека – происходит образование белковых веществ нервной и мышечной тканей, фосфатов кальция в костях и пр. После отмирания живых организмов и растений фосфорсодержащие соединения разлагаются под действием микроорганизмов. В итоге образуются фосфаты. Таким образом завершается круговорот, выражаемый схемой  $P_{(\text{живых организмов})} \leftrightarrow P_{(\text{почвы})}$ . Этот круговорот нарушается при удалении фосфора с урожаем сельскохозяйственных культур. Недостаток в почве фосфора практически не восполняется естественным путем. Поэтому необходимо вносить в почву фосфорсодержащие удобрения.

Незначительные количества фосфора возвращаются из воды на сушу благодаря рыболовству. Однако в целом поток фосфора идет в одном

направлении – из наземных горных пород на дно моря. Деятельность человека ведет к усиленной потере фосфора на суше. Вылов морской рыбы не компенсирует в настоящее время смыва и выключения из круговорота того фосфора, который добывается человеком на удобрения. Важность сбалансированного круговорота фосфора сильно возросло в настоящее время, т.к. из всех макроэлементов фосфор является наиболее дефицитным, и во многих экосистемах выступает как *лимитирующий* (сдерживающий жизнь) фактор. Несмотря на низкую растворимость, фосфор долго задерживается в океане благодаря деятельности живых организмов, стремящихся не выпускать этот дефицитный элемент из системы пищевых цепей. Фосфор значительно активнее участвует в биологическом круговороте в океане, чем на суше.

*Характерная особенность глобального цикла фосфора – отсутствие постоянно действующего геохимического потока, возвращающего крупные массы элемента на сушу.* Медленное, но непрекращающееся осаждение фосфора в океане неуклонно выводит его из миграционных циклов. Хозяйственная деятельность человечества вносит существенные изменения в массообмен фосфора в пределах Мировой суши. Прогрессирующее внесение в обрабатываемые почвы фосфорных удобрений, значительная часть которых смывается, служит одним из главных факторов загрязнения озер и морей. В производстве фосфорных удобрений используется около  $14 \cdot 10^8$  тонн фосфора в год. Не менее сильное загрязнение соединениями фосфора происходит бытовыми и промышленными стоками.

Многие соединения фосфора отличаются высокой *токсичностью*. Особо ядовит белый фосфор, смертельная доза 0,05 – 0,15 г. Предельно допустимая концентрация в воздухе –  $0,03 \text{ мг/м}^3$ . Красный фосфор воздействует на дыхательные пути, его токсичность объясняется примесью белого фосфора. Оксид фосфора (V) вызывает отек легких и раздражает слизистые оболочки. Токсичность зависит от примесей (фосфора). Предельно допустимая концентрация фосфора в атмосферном воздухе –  $0,05 \text{ мг/м}^3$ . Пары фосфорной кислоты вызывают воспалительные заболевания кожи, предельно допустимая концентрация –  $1 \text{ мг/м}^3$ . При производстве фосфорных удобрений предельно допустимая концентрация фосфора –  $6 \text{ мг/м}^3$ .

## После изучения темы студенты должны

### знать:

- электронную конфигурацию атома фосфора в основном и возбужденном состоянии;
- валентные возможности атома фосфора;
- алгоритм составления структурно-графических формул наиболее распространенных соединений фосфора;
- типы химических связей между атомами в наиболее распространенных соединениях;
- принадлежность распространенных веществ, образуемых фосфором, к определенному классу (оксиды, кислоты, гидроксиды, соли);
- проявление кислотно-основных свойств по формуле вещества;
- определение степени окисления атома фосфора в соединении и проявление окислительно-восстановительных свойств по формуле вещества;

### уметь:

- записывать электронную конфигурацию атомов в основном и возбужденном состояниях; частиц в положительной и отрицательной степени окисления;
- составлять структурно-графические формулы химических веществ;
- указывать тип гибридизации атомных орбиталей центрального атома фосфора в бинарных соединениях;
- определять степени окисления в молекулах и ионах;
- указывать наличие или отсутствие у молекулы дипольного момента;
- описывать природу химических связей в молекуле по структурно-графической формуле, указывая наличие сигма- и пи-связей;
- предсказывать относительную полярность связей между атомами в молекуле;
- по формуле вещества определять принадлежность к определенному классу (оксиды, кислоты, гидроксиды, соли);
- предсказывать проявление кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств веществ;
- записывать уравнения реакций, характеризующие химические свойства простых веществ и их соединений.

Оценить степень усвоения изученного материала можно, решая предложенные ниже тестовые задания:

1. Электронная конфигурация фосфора  $P^{-3}$   
1)  $\dots 3s^2 3p^0$     2)  $\dots 3s^2 3p^3$     3)  $\dots 3s^2 3p^6$     4)  $\dots 3s^0 3p^0$
2. Электронная конфигурация фосфора  $P^{+5}$   
1)  $\dots 3s^2 3p^3$     2)  $\dots 2s^2 2p^6$     3)  $\dots 3s^2 3p^6$     4)  $\dots 3s^2 3p^0$
3. На основании величин энергии одинарной, двойной и тройной связи между атомами фосфора (209, 310 и 480 кДж/моль) укажите:  
1) сигма-связь менее прочная, чем  $\pi$ -связь  
2) сигма-связь более прочная, чем  $\pi$ -связь  
3) энергии сигма-связи равна энергии  $\pi$ -связи  
4) энергия  $\pi$ -связи равна нулю
4. Как изменяется прочность связи  $P$ - Э в ряду:  $PF_3 - PCl_3 - PI_3$  ?  
1) уменьшается    2) возрастает    3) не изменяется
5. Фосфор проявляет максимальную степень окисления в:  
1) фосфидах    2) ортофосфатах    3) метафосфатах    4) дигидрофосфатах
6. Минимальная степень окисления фосфора в соединении:  
1) ортофосфатах    2) фосфине  
3) фосфидах    4) метафосфатах
7. Укажите возможные степени окисления фосфора:  
1) -4    2) -3    3) +5    4) +7
8. Фосфин можно получить:  
1)  $Ca_3(PO_4)_2 + H_2SO_4 \rightarrow$     2)  $Ca_3P_2 + H_2O \rightarrow$   
3)  $H_3PO_4 + Ca \rightarrow$     4)  $P_2O_5 + H_2O \rightarrow$
9. Ортофосфорную кислоту можно получить:  
1)  $Ca(H_2PO_4)_2 + H_2SO_{4(\text{конц})} \rightarrow$     2)  $P_2O_3 + H_2O \rightarrow$   
3)  $P_2O_5 + H_2O \rightarrow$     4)  $HPO_3 + H_2O \rightarrow$
10. Определите сумму коэффициентов в окислительно-восстановительной реакции (используя метод электронного баланса), протекающей по схеме:  
 $Ca_3(PO_4)_2 + C + SiO_2 \rightarrow P + CO + \dots$

11. Фосфор выступает **восстановителем** в реакции:

- 1)  $P + Mg \rightarrow$                       2)  $P + KClO_3 \rightarrow$   
3)  $P + Cl_2 \rightarrow$                       4)  $P + HNO_3 \rightarrow$

12. Укажите число  $\sigma$ -связей в молекуле **метафосфорной** кислоты:

- 1) 2                      2) 3                      3) 4                      4) 5

13. Отметьте формулы кислот, которым отвечает один и тот же оксид:

- 1)  $HPO_3$                       2)  $H_3PO_3$                       3)  $H_3PO_4$                       4)  $H_4P_2O_7$

14. Сколько  $\pi$ -связей имеется в молекуле  **$P_4O_{10}$** :

- 1) 1                      2) 2                      3) 3                      4) 4

15. Формулы веществ, с которыми реагирует **оксид фосфора (V)**:

- 1)  $CaO$                       2)  $CO_2$                       3)  $HCl$                       4)  $Ca(OH)_2$

16. С какими веществами реагирует как азотная разбавленная, так и ортофосфорная кислоты?

- 1)  $Cu$                       2)  $NaHCO_3$                       3)  $Na_2SO_4$                       4)  $KOH$

17. **Ортофосфорная** кислота реагирует с веществами:

- 1)  $NaHCO_3$                       2)  $Mg$                       3)  $Na_3PO_4$                       4)  $MgO$

18. Определите **сумму** коэффициентов в уравнении окислительно-восстановительной реакции (используя метод электронного баланса), протекающей по схеме:



19. Укажите формулы солей, с которыми реагирует **ортофосфорная** кислота:

- 1)  $K_2HPO_4$                       2)  $Ca(H_2PO_4)_2$                       3)  $Na_3PO_4$                       4)  $NH_4HCO_3$

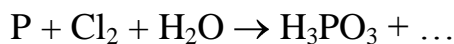
20. Укажите схемы реакций, в которых могут образовываться **соли** ортофосфорной кислоты:

- 1)  $NH_3 + H_3PO_4 \rightarrow$                       2)  $CaHPO_4 + Ba(OH)_2 \rightarrow$   
3)  $Na_3PO_4 + CaCl_2 \rightarrow$                       4)  $KHCO_3 + H_3PO_4 \rightarrow$

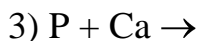
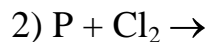
21. **Оксид фосфора (V)** соответствует кислотам:

- 1)  $H_3PO_2$                       2)  $H_3PO_3$                       3)  $HPO_3$                       4)  $H_4P_2O_7$

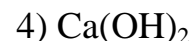
22. Определите **сумму** коэффициентов в окислительно-восстановительной реакции (используя метод электронного баланса), протекающей по схеме:



23. Укажите реакции, в которых фосфор – **окислитель**:



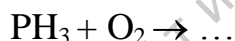
24. С какими веществами реагирует **ортофосфорная** кислота?



25. **Оксид фосфора** (III) соответствует кислоте:



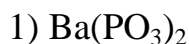
26. Определите **сумму** коэффициентов в окислительно-восстановительной реакции (используя метод электронного баланса), протекающей по схеме:



27. С какими веществами может реагировать **фосфор**?



28. Укажите формулы соединений с **одинаковой** степенью окисления атома фосфора:



29. Общее число электронов в частице  $P^{3-}$  равно:

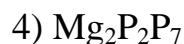
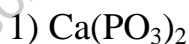
1) 15

2) 12

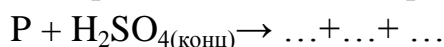
3) 18

4) 10

30. Укажите формулы соединений, в которых степень окисления атома фосфора **максимальна**:



31. Определите **сумму** коэффициентов в окислительно-восстановительной реакции (используя метод электронного баланса), протекающей по схеме:



32. **Орто-** и **метафосфорная** кислоты различаются между собой:

1) основностью

2) степенью окисления фосфора

3) строением молекул

4) массовой долей фосфора

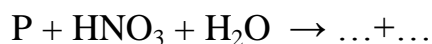
33. Бинарные соединения металлов с фосфором называются:

- 1) фосфиды                      2) фосфаты                      3) гипофосфаты

34. Какие вещества образуются при взаимодействии  $PCl_5 + H_2O \rightarrow$

- 1)  $PH_3$                       2)  $H_3PO_4$                       3)  $HCl$                       4)  $HPO_3$

35. Определите **сумму** коэффициентов в окислительно-восстановительной реакции (используя метод электронного баланса), протекающей по схеме:



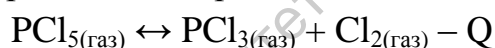
36. Какая среда в водном растворе **ортофосфата натрия**?

- 1) щелочная                      2) нейтральная                      3) кислотная

37. Укажите формулу **двухосновной** кислоты:

- 1)  $H_3PO_2$                       2)  $H_3PO_3$                       3)  $H_3PO_4$                       4)  $H_4P_2O_7$

38. Как можно сместить равновесие процесса **влево**?

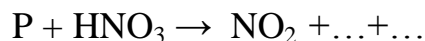


- 1) понизить температуру                      2) повысить температуру  
3) повысить давление                      4) увеличить концентрацию  $Cl_2$

39. **Ортофосфорная** кислота взаимодействует с :

- 1)  $NH_4HCO_3$                       2)  $Na_2S$                       3)  $Ba_3(PO_4)_2$                       4)  $NH_3$

40. Определите **сумму** коэффициентов в окислительно-восстановительной реакции (используя метод электронного баланса), протекающей по схеме:



41. Охарактеризуйте строение и свойства молекулы фосфора как вещества:

- 1) все связи в молекуле  $\sigma$  - типа  
2) практически не реагирует с водой  
3) легко горит на воздухе  
4) водный раствор – сильное основание

42. Отметьте схемы процесса **окисления**:

- 1)  $H_3PO_2 \rightarrow H_3PO_4$                       2)  $PH_3 \rightarrow (PH_4)^+$   
3)  $(PO_4)^{3-} \rightarrow (P_2O_7)^{4-}$                       4)  $PH_3 \rightarrow P_2O_5$

43. Укажите формулу **одноосновной** кислоты:

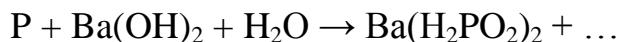


- 1)  $\text{H}_3\text{PO}_2$                       2)  $\text{H}_3\text{PO}_3$                       3)  $\text{H}_3\text{PO}_4$                       4)  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$

44. Какие вещества образуются при взаимодействии  $\text{Ca}_3\text{P}_2$  с водой:

- 1)  $\text{H}_3\text{PO}_4$                       2)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$                       3)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$                       4)  $\text{PH}_3$

45. Определите **сумму** коэффициентов в окислительно-восстановительной реакции (используя метод электронного баланса), протекающей по схеме:



46. Охарактеризуйте строение и свойства **ортофосфорной** кислоты:

- 1) все связи в молекуле сигма - типа                      2) трёхосновная  
3) окислитель                      4) сильная

47. **Качественная** реакция на соли ортофосфорной кислоты:

- 1)  $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{AgNO}_3 \rightarrow$                       2)  $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow$   
3)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow$                       4)  $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{AgNO}_3 \rightarrow$

48. **Кислотные** свойства оксида фосфора (III) проявляются:

- 1)  $\text{P}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$                       2)  $\text{P}_2\text{O}_3 + \text{NaOH} \rightarrow$   
3)  $\text{P}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$                       4)  $\text{P}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \rightarrow$

49. **Ортофосфорная** кислота взаимодействует с веществами:

- 1)  $\text{NaOH}$                       2)  $\text{NaHCO}_3$                       3)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$                       4)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$

50. Определите **сумму** коэффициентов в окислительно-восстановительной реакции (используя метод электронного баланса), протекающей по схеме:



51. Определите окраску лакмуса в растворе после взаимодействия равных количеств вещества (равное количество моль) гидроксида натрия и оксида фосфора  $\text{P}_2\text{O}_5$ :

- 1) красная                      2) фиолетовая                      3) синяя

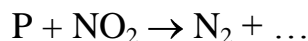
52. Укажите какие реакции являются окислительно-восстановительными:

- 1) взаимодействие фосфора с азотной кислотой  
2) взаимодействие метафосфорной кислоты с водой  
3) промышленный способ получения фосфора из фосфата кальция  
4) взаимодействие фосфина с нитратом серебра

53. **Ортофосфорная** кислота реагирует с веществами:

- 1)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$       2)  $\text{CaO}$       3)  $\text{K}_3\text{PO}_4$       4)  $\text{NH}_3$

54. Определите **сумму** коэффициентов в окислительно-восстановительной реакции (используя метод электронного баланса), протекающей по схеме:



55. При введении каких веществ происходит смещение равновесия в системе



**вправо:**

- 1) гидроксида натрия    2) воды    3) карбоната натрия

56. Укажите формулы продуктов реакции между фосфором и гидроксидом натрия:

- 1) вода    2) фосфин    3) фосфат натрия    4) гипофосфит натрия

57. Для **осушения** каких газов можно использовать оксид фосфора (V):

- 1)  $\text{HCl}$     2)  $\text{NH}_3$     3)  $\text{PH}_3$     4)  $\text{H}_2\text{S}$

**Желаем успеха!**

## Список литературы

1. Зеленин К.Н. Химия: Учебник для медицинских вузов. – СПб: «Специальная Литература», 1997. – 688 с.
2. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия. В 2-х т. Т.1 / Пер. с англ. М. Г. Розовой, С. Я. Истомина, М.Е. Тамм. – М.: Мир, 2009. – 679 с. – (Лучший зарубежный учебник)
3. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Учеб. для вузов. 8-е изд., стер., 2014. –Изд-во «Лань». Электронно-библиотечная система.
4. Егоров А.С., Аминова Г.Х. Экспресс-курс неорганической и органической химии. – Ростов н/Д: изд-во «Феникс», 2002. – 336 с.
5. Химическая технология неорганических веществ: В2кн. Кн.1. учебное пособие / Т.Г. Ахметов, Р.Т. Порфирьева, Л.Г. Гайсин и др.; Под ред. Т.Г. Ахметова. – М.: Высш.шк., 2002. – 688 с.
6. Неорганическая химия. Химия элементов: Учебник в 2 томах. Т.2 / Ю.Д. третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе. – 2-е изд., перераб. и доп.. – М.: Изд-во МГУ; ИКЦ «Академкнига», 2007. – 670 с.