

Библиотечка
студента

И.В. Кузнецова, С.С. Хмелев

Химия азота и его важнейших соединений

N	7
14,0067±1	
Азот	5
	2

И.В. Кузнецова, С.С. Хмелев

Химия азота и его важнейших соединений

Учебное пособие

Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского

ПРЕДИСЛОВИЕ

Азот и его соединения являются одними из наиболее изученных веществ в неорганической химии. Это связано с той ролью, которую они играют в современной науке, технике, технологии и окружающей среде.

Химия азота во многом необычна. В частности, азот – один из трех элементов Периодической системы, который образует неустойчивые σ -связи элемент-элемент (например, N-N и N-O), что является причиной неустойчивости таких соединений, как N_2H_4 , NH_2OH , N_2O_3 , N_2O_5 , а также отсутствия кислотных свойств оксидов у N_2O и NO . Оксиды азота, являясь термодинамически неустойчивыми соединениями, тем не менее, проявляют высокую кинетическую устойчивость. Все это обуславливает своеобразное химическое поведение соединений азота.

Не менее важна их химическая технология. Достаточно отметить, что 50% всех химических производств используют аммиак. Это и производство удобрений для сельского хозяйства, и синтез циановодорода и затем различных цианидов и многое другое.

Интерес к азоту вызван и его важной биологической и экологической ролью в окружающей среде. По содержанию в человеческом организме (3,1%) азот относится к макроэлементам. Он входит в состав большинства биоактивных веществ и играет незаменимую роль в регулировании биопроцессов. В таких биоактивных соединениях как белки, аминокислоты и амины, азот находится в степени окисления -3. Азот – необходимый элемент для роста растений. В биосфере круговорот азота происходит по схеме: атмосферный азот → азотфиксирующие бактерии → аммиак → нитрифицирующие бактерии → нитраты → растения → аминокислоты → животные и человек → аммиак.

Все эти вопросы явились причиной детального описания строения и свойств важнейших соединений азота в данном пособии. Необходимость издания обусловлена еще и тем, что эти данные очень отрывочны и изложены в мало доступных для студентов изданиях. Кроме того, логическую завершенность изучению теоретического материала придают вопросы для самоконтроля, приведенные в конце данного пособия.

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ V ГРУППЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

К элементам V группы главной подгруппы периодической системы относятся азот *N*, фосфор *P*, мышьяк *As*, сурьма *Sb* и висмут *Bi*. Они имеют электронную конфигурацию валентной оболочки атома ns^2np^3 , где *n* принимает значения от 2 до 6.

Среди этих элементов азот занимает особое положение. Он является самым электроотрицательным из них и характеризуется двумя наиболее важными особенностями в структурном отношении. Во-первых, для образования связей азот может использовать только четыре орбитали: одну *2s*-орбиталь и три *2p*-орбитали, так что максимальное число σ -связей атома азота в его соединениях равно четырем, как и для других элементов II периода. Это реализуется, например, в катионе аммония NH_4^+ , где имеет место sp^3 -гибридизация валентных орбиталей. В галоген- и оксопроизводных, а также в соединениях со связями азот–азот, он образует максимально три связи, причем связь часто имеет кратный характер (например, $N\equiv N$). Образование кратных π -связей происходит за счет перекрывания *2p*-атомных орбиталей (так называемые $2p_\pi$ - $2p_\pi$ связи). Это вторая его отличительная особенность: подобно своим соседям по периоду – углероду и кислороду, азот проявляет сильную тенденцию к образованию кратных связей.

Более тяжелые элементы V группы могут, благодаря наличию свободных *d*-орбиталей, образовывать максимально шесть σ -связей, но число σ -ковалентных связей более четырех реализуется только в сочетании с галогенами (например, PF_6^-) или гидроксогруппами (например, $Sb(OH)_6^-$), что отвечает sp^3d^2 -гибридизации валентных орбиталей центрального атома. *d*-орбитали могут также использоваться для образования кратных π -связей, если число σ -связей не превышает четырех. Это обычно имеет место в соединениях со связями *P*–*O*. Например, в тетраэдрическом ионе PO_4^{3-} π -связи образуются путем перекрывания *3d*-орбиталей атома фосфора с *2p*-орбиталями атомов кислорода ($3d_\pi$ - $2p_\pi$ связывание).

Химическое поведение элементов характеризуется наличием большого числа степеней окисления (от –3 до +5). Однако в большинстве случаев эти степени окисления не соответствуют величине заряда ионов, т.е. образование ионных связей *p*-элементами

V группы невозможно. Исключением являются только ионные нитриды наиболее активных металлов, как, например, Li_3N . В остальных случаях происходит образование ковалентных связей и, следовательно, выравнивание зарядов на атомах.

Несмотря на то, что азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут являются электронными аналогами, а главное квантовое число p меняется монотонно на единицу, в характере изменения свойств этих элементов отчетливо наблюдается вторичная периодичность. На рис.1

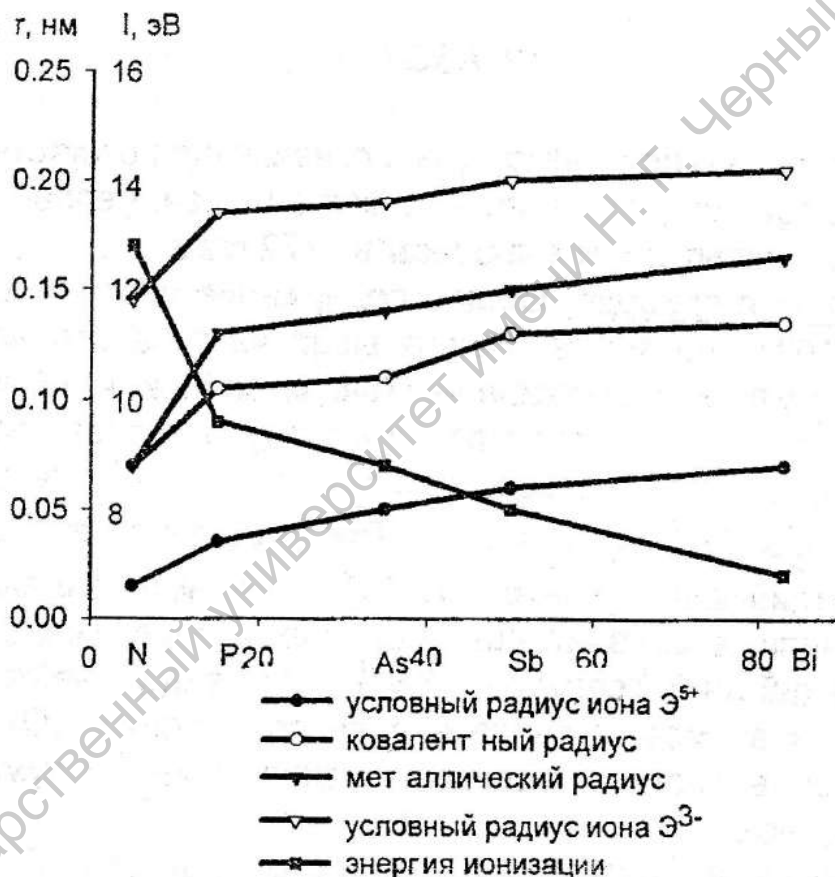


Рис. 1 Зависимость радиусов и энергии ионизации атомов от порядкового номера элемента

представлена зависимость значений радиусов и энергии ионизации атомов от порядкового номера элемента. Как видно из данных рис. 1, при переходе от азота к фосфору резко меняются все свойства атомов (аналогично меняется значение сродства к электрону и электроотрицательность). Это приводит к тому, что в химии азота и фосфора больше отличий, чем сходства. Далее в ряду фосфор-мышьяк наблюдается небольшая “площадка”, что обуславливает близость их свойств. И затем к висмуту свойства меняются незначительно.

Отметим также, что в главной подгруппе V группы периодической системы свойства элементов изменяются гораздо сильнее, чем в главных подгруппах VI и VII групп. Первый элемент группы – азот – существует в виде двухатомных молекул и проявляет типично неметаллические свойства. А завершает группу висмут – серебристо-серое твердое вещество с розоватым оттенком, большинство свойств которого характерно для типичных металлов.

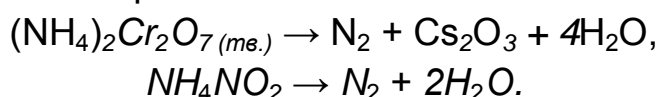
2. АЗОТ

Азот (от греч. а – приставка, здесь означающая отсутствие, и зое – жизнь; лат. Nitrogenium, от nitrum – селитра и греч. γενναο – рождаю, произвожу) был открыт Д. Резерфордом в 1772 году.

Нахождение в природе. Общее содержание азота в земной коре составляет $1 \cdot 10^{-2}$ по массе. Наибольшая часть азота находится в свободном состоянии в атмосфере (75,6 масс.% или 78,09 об.%). В связанном состоянии азот встречается в воздухе, в водах рек, морей и океанов. В земной коре он образует три основных типа минералов, содержащих ионы CN^- , NO_3^- , NH_4^+ . Промышленное значение имеет натриевая (чилийская) селитра $NaNO_3$, крупные залежи которой находятся в Чили; в сравнительно больших количествах встречается калиевая (индийская) селитра KNO_3 . В виде нейтральных и ионизированных атомов, а также в виде соединений NO , $(CN)_2$, NH_3 азот обнаружен в составе газовых облаков комет, в туманностях и атмосфере Солнца.

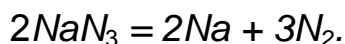
Азот входит в состав всех живых организмов. В небольших количествах содержится в каменном угле (1,0–2,5%) и нефти (0,2–1,7%). Велико значение азота в жизнедеятельности растений и животных: в белках его до 17%, в организме человека в целом ~3%.

Получение азота. В лаборатории азот может быть получен по реакциям термического разложения:



Для проведения последней на практике обычно пользуются смесью растворов NH_4Cl и $NaNO_2$. От следов NH_3 , NO и O_2 азот очищают последовательным пропусканием смеси выделяющихся газообразных продуктов через растворы H_2SO_4 и $FeSO_4$, а затем – над раскаленной медью. Наиболее чистый азот получают термическим разложением

тщательно высушенного азидата натрия при $t = 275^{\circ}\text{C}$:



В промышленности азот получают фракционной перегонкой жидкого воздуха.

Строение молекулы. Электронная конфигурация молекулы азота N_2 может быть представлена в виде:

$$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{x,y})^4 (\sigma_z)^2,$$

что отвечает тройной связи между атомами азота $\text{N}\equiv\text{N}$ ($d_{\text{NN}} = 0,110$ нм, $\Delta H_{\text{CB}}^{\circ} = 941,64$ кДж/моль). Как следует из электронной формулы, в молекуле азота одна σ -связь и две π -связи. Однако в отличие от углерода, π -связи между атомами азота прочнее σ -связей (табл. 1).

Таблица 1. Энергии связей углерод–углерод и азот-азот.

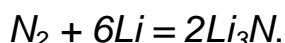
	Энергия связи, кДж/моль		Энергия связи, кДж/моль
$\text{C}-\text{C}$	347,5	$\text{N}-\text{N}$	159,1
$\Delta[(\text{C}=\text{C}) - (\text{C}-\text{C})]$	268,0	$\Delta[(\text{N}=\text{N}) - (\text{N}-\text{N})]$	259,6
$\text{C}=\text{C}$	615,5	$\text{N}=\text{N}$	418,7
$\Delta[(\text{C}\equiv\text{C}) - (\text{C}-\text{C})]$	196,8	$\Delta[(\text{N}\equiv\text{N}) - (\text{N}-\text{N})]$	527,5
$\text{C}\equiv\text{C}$	812,3	$\text{N}\equiv\text{N}$	946,2*

Различие в прочности σ - и π -связей обусловлено большим, чем у углерода, зарядом ядра атома азота. При образовании только одной σ -связи ядра атомов азота отталкиваются друг от друга сильнее, чем ядра атомов углерода и связь $\text{N}-\text{N}$ оказывается менее прочной. Более того, по-видимому, на прочность этой связи влияет также отталкивание между неподделенными электронными парами азота. Когда же образуются одновременно σ - и π -связи, то электронные облака экранируют заряды ядер азота и ядра начинают сильно притягиваться к зонам повышенной электронной плотности, причем ядра азота с большим зарядом притягиваются сильнее, чем ядра углерода. Образуется более прочная связь $\text{N}=\text{N}$, чем $-\text{C}\equiv\text{C}-$. Большая разница в прочностях одинарной и тройной связей азот–азот является причиной отсутствия у этого элемента склонности к образованию цепей.

Физические и химические свойства. Азот – бесцветный газ, без запаха, $t_{\text{кип}} = -195,80^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -210,00^{\circ}\text{C}$. В твердом состоянии при обычном давлении азот существует в двух модификациях: ниже $t = -$

237,54°С устойчива α -форма с кубической решеткой типа CO, выше $t = -237,54^\circ\text{C}$ – β -форма с гексагональной решеткой типа MgO; ΔH° перехода 0,231 кДж/моль. Растворимость азота в воде невелика: 2,33 см³/100 мл при $t = 0^\circ\text{C}$. Растворимость в метаноле и этаноле примерно такая же, как в воде. В некоторых углеводородах (гексане, гептане и др.) азот растворяется несколько лучше.

Очень высокая энергия связи в молекуле азота и ее высокий потенциал ионизации является причиной чрезвычайно малой реакционной способности азота. Лишь с некоторыми активными металлами он реагирует при комнатной температуре, например:



Аналогично протекает взаимодействие с цезием. При обычных условиях азот также реагирует с некоторыми комплексами переходных металлов. На рис. 2 схематически показан механизм образования связи атома металла с молекулой азота. Он предусматривает активирование молекулы N_2 и затем ее связывание в мягких условиях.

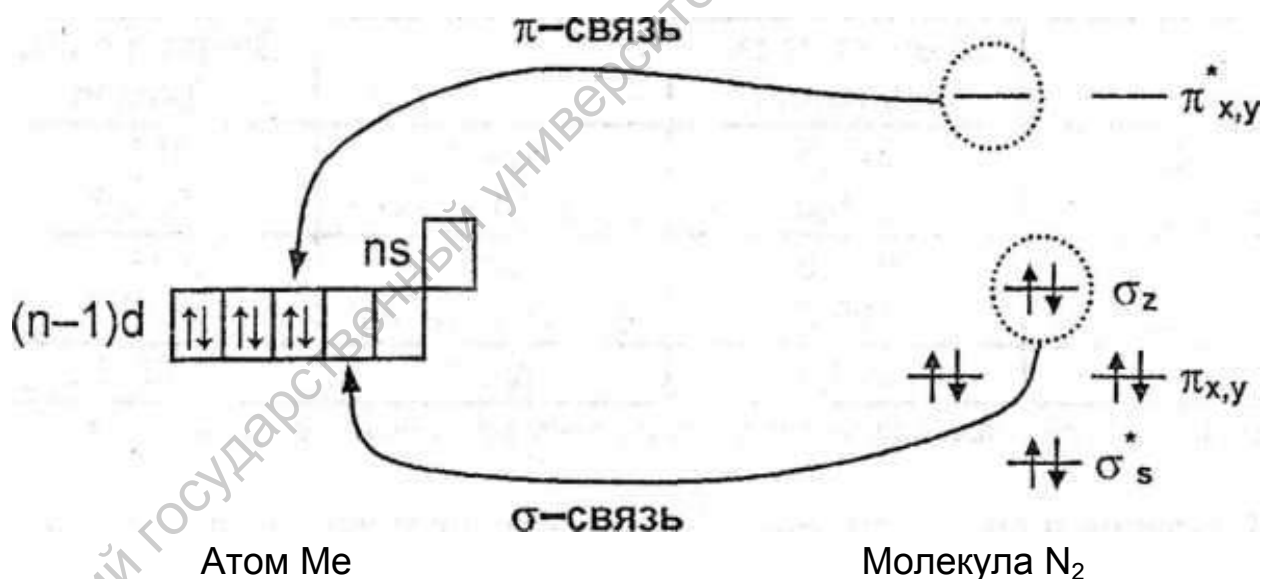
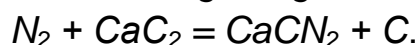
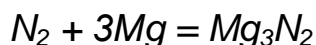
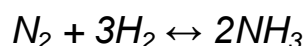


Рис. 2. Связь металл- N_2 в комплексах молекулярного азота.

Аналогичным образом объясняется действие соединений d-элементов как катализаторов в процессах синтеза аммиака или при связывании азота некоторыми азотфиксирующими бактериями. Сначала происходит образование σ -связи. Это требует переноса электронной плотности за счет перекрывания верхней занятой орбитали атома азота (свободная пара электронов) с вакантной орбиталью атома металла. Далее происходит перекрывание

заполненной *d*-орбитали атома металла с нижней вакантной π^* -орбиталью атома азота. Эта кратная π -связь обуславливает устойчивость комплекса (связи металл–азот). Одновременно за счет ослабления связи $N\equiv N$ происходит активация молекулы N_2 . Наиболее эффективны в этих реакциях соединения *Ti, V, Cr, Mo, Fe*.

При повышенных температурах, особенно в присутствии катализаторов, азот становится более реакционноспособным. Типичные реакции в этих условиях:



С кислородом и углеродом азот заметно реагирует только при температурах выше 2000°C , причем равновесие реакции сильно смещено влево, с галогенами и серой – непосредственно не взаимодействует.

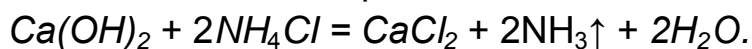
При действии электрического разряда на молекулярный азот при давлении 130–260 Па может образоваться активный азот – смесь возбужденных молекул и атомов азота. Он образуется также при взрыве смеси O_2 и CO в присутствии азота, электрическом разряде в воздухе. Активный азот энергично взаимодействует при комнатной температуре с атомарным кислородом и водородом, парами серы, белым фосфором и некоторыми металлами.

3. СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА С ВОДОРОДОМ

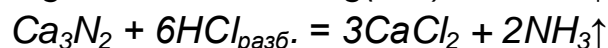
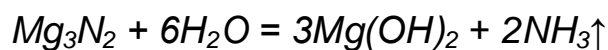
3.1. Аммиак

Аммиак (от греч. *hals ammoniakos*, букв. – амонова соль; так назывался нашатырь, который получали близ храма бога Амона в Египте). NH_3 был впервые получен в чистом виде Дж. Пристли в 1774 году.

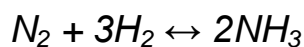
Получение. В лаборатории аммиак получают нагреванием смеси твердых гидроксида кальция и хлорида аммония:



Для осушки аммиака можно использовать твердый *KOH* или свежепрокаленный *CaO*. Кроме того, аммиак может быть получен реакцией водного или кислотного гидролиза нитридов активных металлов, например:



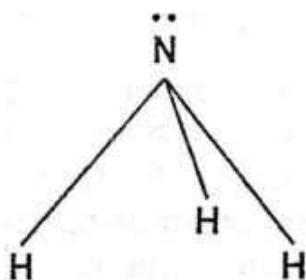
В промышленности основным способом получения является прямой синтез из простых веществ:



$$\Delta G_{298}^{\circ} = -16 \text{ кДж/моль.}$$

Тепловой эффект реакции при оптимальных условиях $p = 29,4$ МПа и $t = 500^{\circ}\text{C}$ составляет $\Delta H_r = -52,38$ кДж/моль. Реакция обратимая и сдвигу равновесия вправо способствуют повышение давления и понижение температуры. Однако для достижения достаточной скорости даже с лучшими катализаторами необходимо повышение температуры. Наилучшим катализатором является $\alpha\text{-Fe}$, активированное оксидами K_2O , Al_2O_3 , CaO и др., разрыхляющими решетку и увеличивающими активную поверхность.

Строение молекулы. Молекула NH_3 имеет форму правильной тригональной пирамиды ($d_{\text{NH}} = 0,1017$ нм, $\angle\text{HNN} = 107,78^{\circ}$, $\Delta H_{\text{CB}}^{\circ} = 389,4$ кДж/моль).

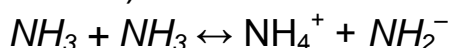


Согласно теории валентных связей это отвечает sp^3 -гибридизации валентных орбиталей атома азота. Из четырех sp^3 -гибридных орбиталей три участвуют в образовании трех σ -связей N-H , а четвертую орбиталь занимает несвязывающая электронная пара. Поскольку несвязывающее двухэлектронное облако отчетливо ориентировано в пространстве, молекула NH_3 – резко выраженный донор электронной пары и обладает высокой полярностью.

Физические и химические свойства. Аммиак – бесцветный газ с резким запахом. Полярность связи N-H и наличие у атома азота неподеленной пары электронов обуславливает образование между молекулами NH_3 водородных связей. Их существование и значительная полярность самих молекул NH_3 являются причиной сильного межмолекулярного взаимодействия, вследствие чего физические свойства аммиака во многом аномальны по сравнению со свойствами однопольных соединений (PH_3 , AsH_3 , SbH_3). Для аммиака $t_{\text{пл.}} = -77,7^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = -33,35^{\circ}\text{C}$, кроме того он характеризуется значительной энтальпией испарения и легко сжижается.

Среди водородных соединений p -элементов V группы аммиак занимает такое же особое положение, как вода среди водородных соединений элементов VI группы и фтороводород среди галогеноводородов. В жидком аммиаке молекулы сильно

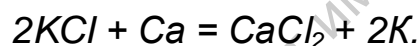
ассоциированы за счет водородных связей, но они сравнительно слабы ($\Delta H_{CB}^\circ \sim 4,18$ кДж/моль). Собственная ионизация по схеме:



ничтожно мала, произведение концентраций $[NH_4^+][NH_2^-]$ составляет 10^{-22} ($t = -33,4^\circ C$).

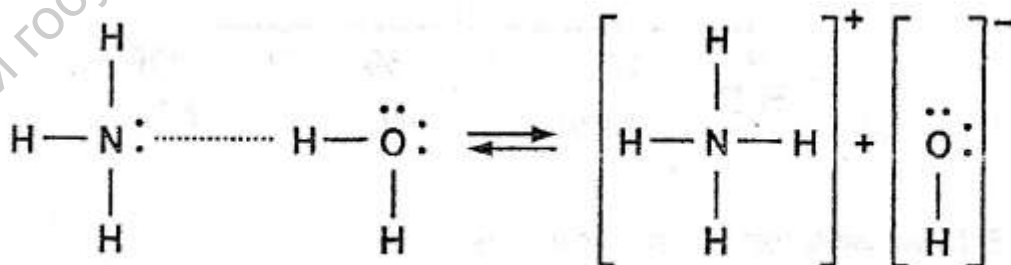
Жидкий аммиак, как и вода, – сильно ионизирующий растворитель. Он растворяет щелочные и щелочно-земельные металлы, *Al, Eu, Yb, P, S* и др. Растворы металлов в жидком аммиаке имеют металлическую проводимость, поскольку содержат ионы металла и сольватированные электроны; они являются сильнейшими восстановителями.

Тенденция растворенного в NH_3 металла к отщеплению валентных электронов создает возможность проведения своеобразных реакций вытеснения. Например, пользуясь растворимостью в жидком аммиаке KCl и нерастворимостью $CaCl_2$, можно осуществить вытеснение калия кальцием по схеме:



Для газообразного аммиака характерны три основных типа реакций.

1) Реакции присоединения. Аммиак очень хорошо растворяется в воде (при $20^\circ C$ в одном объеме H_2O растворяется около 700 объемов NH_3). Хорошая растворимость объясняется образованием водородной связи между молекулами NH_3 и H_2O . Поскольку молекула NH_3 – лучший акцептор протона, чем H_2O (так как в NH_3 – одна неподеленная электронная пара, а в H_2O – две пары, то сродство к протону у NH_3 (9,3 эВ) больше, чем у H_2O (7,9 эВ)), то в растворе имеет место реакция:



При взаимодействии ионов NH_4^+ и OH^- вновь образуются молекулы NH_3 и H_2O , между которыми имеет место водородная связь. Следовательно, ионное соединение NH_4OH (гидроксид аммония) не существует, как не существует, например, гидроксид оксония OH_3OH . Поэтому константа протолитического равновесия в водном растворе

аммиака записывается следующим образом:

$$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3 \text{ гидр.}]}$$

или по аналогии с константой протолитического равновесия в водном растворе оксида серы (IV):

$$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[\text{Полное количество растворенного } NH_3] - [NH_4^+]} = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

Как видно из уравнения и константы протолитического равновесия, водный раствор аммиака является слабым основанием. Так, в растворе с молярной концентрацией аммиака 1 моль/л ионизируется всего лишь 0,4% молекул NH_3 и H_2O . Из водных растворов аммиака выделяются два кристаллогидрата $NH_3 \cdot H_2O$ и $2NH_3 \cdot H_2O$ (рис. 3), устойчивые лишь при низкой температуре. Молекулы аммиака и воды связаны в кристаллогидратах водородной связью.

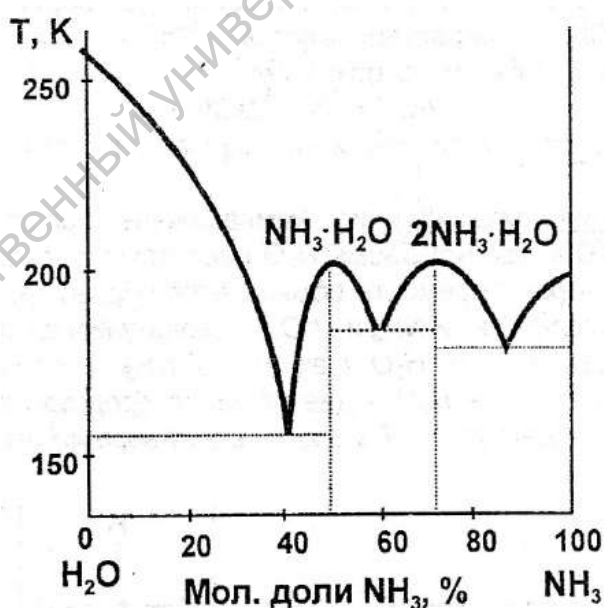
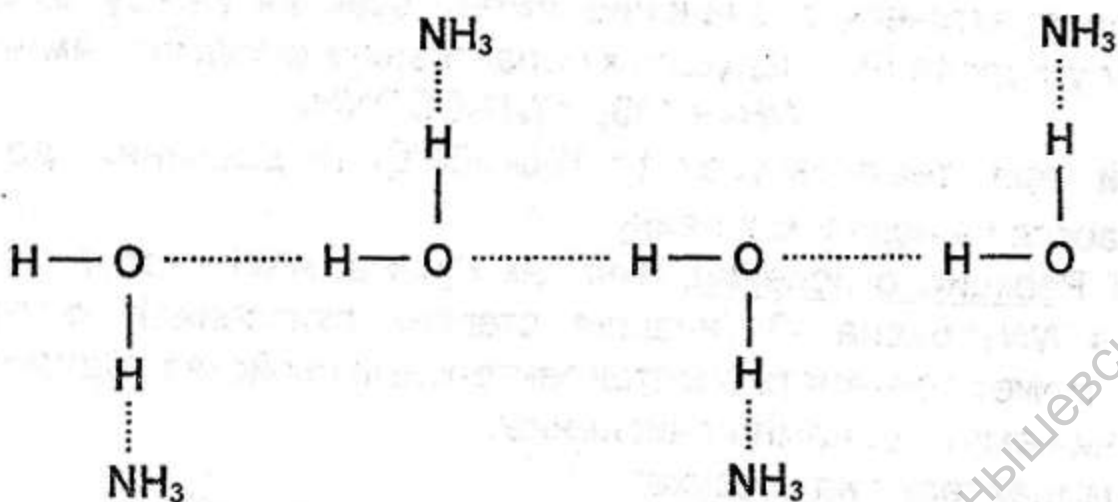
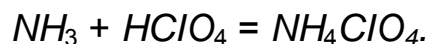


Рис. 3. Диаграмма состояния системы $H_2O - NH_3$

Так, $NH_3 \cdot H_2O$ имеет структуру, в которой основой являются цепи из молекул воды, объединенных водородными связями. Цепи объединяются между собой в трехмерную решетку молекулами аммиака также посредством водородных связей:



Ионы аммония значительно легче образуются при взаимодействии аммиака с кислотами, например:

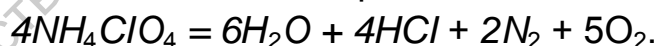


При этом чем сильнее кислоты, тем термически устойчивее их аммонийные соли. Например, в ряду $\text{NH}_4\text{F} - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{Br} - \text{NH}_4\text{I}$ температуры разложения соответственно равны 168; 335; 394 и 404,7°C.

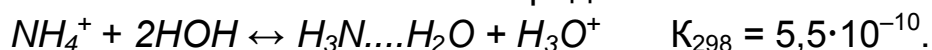
Термолиз солей аммония может протекать по двум механизмам: кислотно-основному и окислительно-восстановительному. По первому механизму термолиз протекает в случае, если соль образована кислотой-неокислителем, например:



Если же соль образована кислотой-окислителем, то имеет место окислительно-восстановительный термолиз:

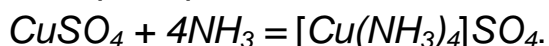


Почти все соли аммония хорошо растворимы и полностью диссоциируют в воде. При их гидролизе ионы NH_4^+ и OH^- связываются в гидрат аммиака и возникает кислая среда:

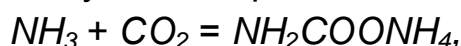


Аммонийные соли обычно по строению и растворимости напоминают соответствующие соли калия и рубидия, поскольку все три иона имеют сравнимые полиинговские радиусы: 0,148 нм NH_4^+ , 0,133 нм K^+ , 0,148 нм Rb^+ .

Наличие неподеленной электронной пары у атома азота обуславливает протекание реакций взаимодействия аммиака с некоторыми соединениями переходных металлов, имеющих вакантные орбитали, например:



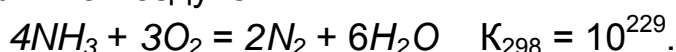
Большое практическое значение имеет реакция между аммиаком и оксидом углерода (IV), ведущая к образованию карбамата аммония:



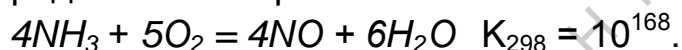
который при температурах $t = 160\text{--}200^\circ\text{C}$ и давлении до 40 Мпа распадается на воду и мочевины.

2) Реакции окисления. Так как формальная степень окисления азота в NH_3 равна -3 (низшая степень окисления), газообразный аммиак может проявлять восстановительные свойства. Однако реакции окисления аммиака немногочисленны.

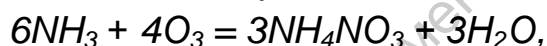
Аммиак горит на воздухе:



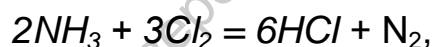
В присутствии платинового и платино-родиевого катализатора реакцию с кислородом можно провести в соответствии с уравнением:



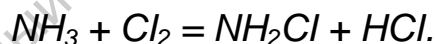
Озоном аммиак окисляется до нитрата аммония:



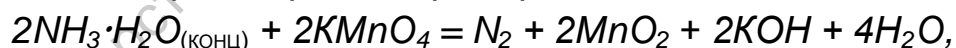
а продукты окисления галогенами в значительной степени зависят от условий взаимодействия, например, горение аммиака в хлоре описывается уравнением:



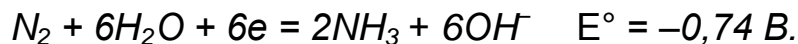
если же исходные газы сильно разбавлены азотом, то продуктом реакции является хлорамин:



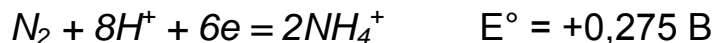
Сильные окислители, такие как H_2O_2 , $K_2Cr_2O_7$ и $KMnO_4$ могут окислять аммиак в водных растворах, например:



что подтверждается соответствующим значением стандартного окислительно-восстановительного потенциала:



Его сопоставление с E° в кислой среде:

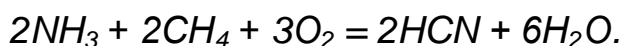


показывает, что аммиак является более сильным восстановителем в щелочной среде.

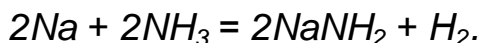
На восстановительной способности NH_3 основано применение NH_4Cl (нашатыря) для очистки поверхности металлов от оксидов при пайке:



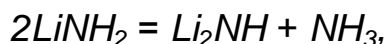
Каталитическое окисление NH_3 в смеси с CH_4 – основной промышленный способ получения циановодорода:



3) Реакции замещения. Последовательным замещением атомов водорода на атомы металлов могут быть получены амиды, имиды и нитриды. Из амидов наибольшее практическое значение имеет амид натрия. Он образуется при взаимодействии расплавленного Na с газообразным NH_3 при $t = -30^\circ\text{C}$ в присутствии дисперсного железа:

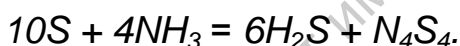


Далее осторожным нагреванием могут быть получены имиды:



которые далее переходят либо в нитриды, либо полностью разлагаются со взрывом.

Кроме нитридов металлов известны также нитриды неметаллов. Их обычно получают непосредственным взаимодействием простых веществ. Некоторые нитриды металлов также могут быть получены реакцией замещения, например, жидкий аммиак взаимодействует с серой по схеме:



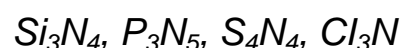
Тип химической связи и, соответственно, свойства нитридов более или менее закономерно изменяются по периодам и группам периодической системы. Например, в малых периодах наблюдается переход от преимущественно ионного типа связи к ковалентному, что приводит к следующему изменению свойств:



основные

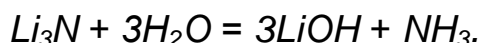


амфотерный



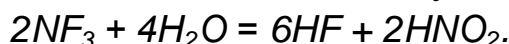
кислотные

Нитриды s-элементов I и II групп – это кристаллические вещества, легко разлагаются водой:



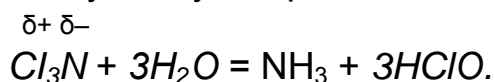
Нитриды галогенов – эндотермические соединения. В свободном состоянии NF_3 – бесцветный газ ($t_{\text{нп}} = -206,78^\circ\text{C}$, $t_{\text{ж}} = -129,00^\circ\text{C}$), Cl_3N – жидкость ($\Delta H_f^\circ = +230$ кДж/моль), легко разлагающаяся со взрывом. Реакции гидролиза тригалогенидов азота дают представление об обращении распределения парциальных зарядов в связях $\text{N}-\text{Hal}$.

Гидролиз газообразного весьма инертного неполярного молекулярного вещества NF_3 идет в жестких условиях до HNO_2 и HF :



Соединение Cl_3N , которое вследствие обращения в полярности связи правильнее было бы назвать нитридом хлора, а не трихлоридом

азота, медленно гидролизуются уже при комнатной температуре:



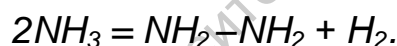
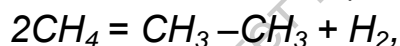
Нитриды BN , AlN , Si_3N_4 , Ge_3N_4 – твердые полимерные вещества с высокими температурами плавления (2000–3000°C); они либо диэлектрики, либо полупроводники.

Аммиак сильно раздражает слизистые оболочки, если его содержание в воздухе превышает 0,5% по объему. При остром отравлении поражаются глаза и дыхательные пути, при хронических отравлениях наблюдается расстройство пищеварения, катар верхних дыхательных путей, ослабление слуха.

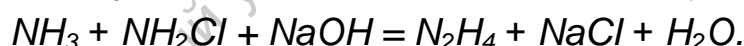
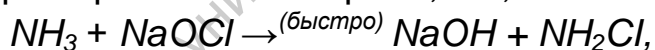
Смесь аммиака с воздухом взрывоопасна.

3.2. Гидразин

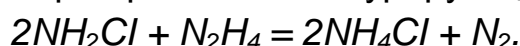
Гидразин (диамид) N_2H_4 можно рассматривать как гомолог аммиака (по аналогии с гомологами метана):



Получение. Гидразин получают взаимодействием аммиака с гипохлоритом натрия при $t = 160^\circ\text{C}$ и $p = 2,5\text{--}3,0$ МПа:

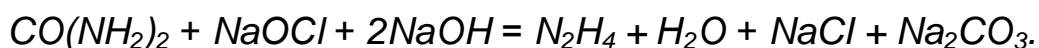


Однако, если уже некоторое количество гидразина образовалось, то может достаточно быстро протекать конкурирующая реакция:

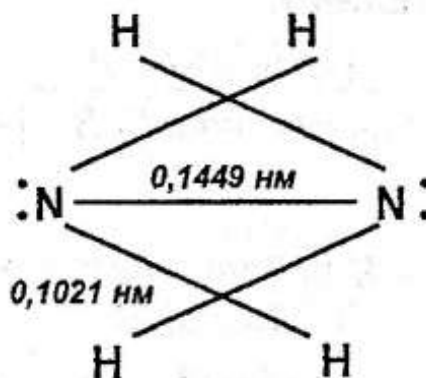


Поэтому для получения приемлемых выходов необходимо добавлять глицерин или желатин, которые связывают ионы тяжелых металлов, катализирующих побочную реакцию. Даже одной миллионной части ($10^{-4}\%$) ионов Cu^{2+} , которые обычно содержатся в воде, достаточно для полного прекращения образования гидразина, если не добавлять глицерин или желатин. Они, по-видимому, оказывают также и каталитическое действие.

Аналогично гидразин может быть получен взаимодействием мочевины с гипохлоритом натрия при $t > 100^\circ\text{C}$ и нормальном давлении:

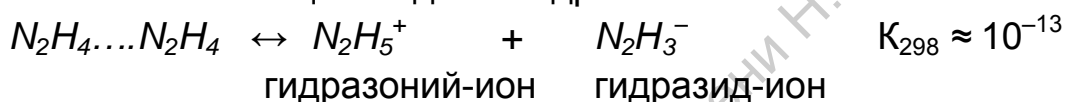


Строение молекулы. Молекула гидразина полярна ($\mu = 0,604 \cdot 10^{-29}$ Кл·м), ее структура может быть представлена схемой:



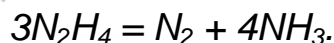
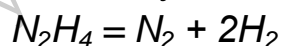
$\angle \text{NNH} = 112^\circ$; $\angle \text{HNN} = 106^\circ$; угол между плоскостями групп $\text{NH}_2 - 91^\circ$.

Физические и химические свойства. N_2H_4 – бесцветная дымящаяся на воздухе жидкость с неприятным запахом ($t_{\text{кип}} = 113,5^\circ\text{C}$), молекулы которой соединены водородной связью. Собственная ионизация жидкого гидразина:



незначительна.

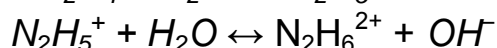
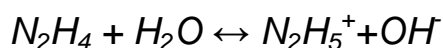
Вследствие неустойчивости одинарной связи N-N (из-за отталкивания ядер и неподеленных электронных пар на коротком межъядерном расстоянии), гидразин – термодинамически неустойчивое соединение ($\Delta G_f^\circ = +149$ кДж/моль) по отношению к азоту и водороду и к азоту и аммиаку:



Гидразин разлагается с образованием всех трех продуктов при нагревании до 250°C . Металлы ускоряют разложение как паров гидразина, так и его водных растворов. При этом каталитическая активность металлов меняется в ряду $\text{Ir} > \text{Rh} > \text{Ni} \approx \text{Pt} \approx \text{Co} \approx \text{Ru} > \text{Pd} \approx \text{Ag} \approx \text{Cu}$. Родий, платина и палладий направляют процесс по второй реакции. В присутствии остальных металлов ее вклад составляет менее 10%.

Для гидразина, как и для аммиака, характерны три типа реакций: присоединения, окисления и восстановления.

Реакции присоединения. Гидразин смешивается с водой в любых соотношениях. Его хорошая растворимость объясняется аналогично NH_3 – образованием прочных водородных связей. Уравнениям протолитических равновесий:



отвечают следующие константы:

$$K_1 = \frac{[N_2H_5^+][OH^-]}{[\text{Полное количество растворенного } N_2H_4] - [N_2H_5^+] - [N_2H_6^{2+}]} = 8,5 * 10^{-7}$$

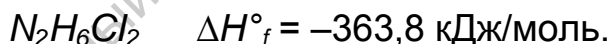
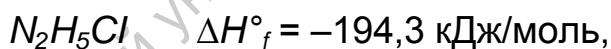
$$K_2 = \frac{[N_2H_5^+][OH^-]}{[N_2H_5^+]} = 8,9 * 10^{-15}$$

Как видно из уравнения и приведенных констант, водный раствор гидразина – слабое основание.

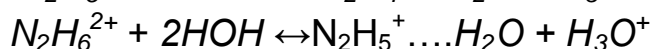
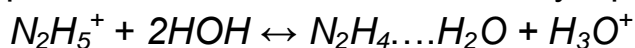
Присоединение протона и вовлечение неподеленных электронных пар в химическую связь приводят к увеличению порядка связи N–N и, соответственно, увеличению энергии:

	порядок связи	
$H_2\ddot{N}-\ddot{N}H_2$	0,68	$E^{св}=159,1$ кДж/моль
$[H_2\ddot{N}-NH_3]^+$	0,83	
$[H_3N-NH_3]^{2+}$	1,01	

Следовательно, соли гидразония – термодинамически устойчивые соединения:



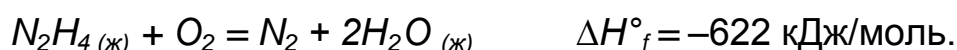
Они также как и соли аммония растворимы и полностью диссоциируют в воде. Соли катиона $N_2H_5^+$ устойчивы в водных растворах, а соли $N_2H_6^{2+}$ сильно гидролизуются и показывают кислую реакцию среды:



Будучи донором электронных пар, гидразин может образовывать молекулярные комплексы типа $N_2H_4 \cdot L$ и $N_2H_4 \cdot 2L$. Наиболее важные из них – кристаллический гидразинборан $N_2H_4 \cdot BH_3$ ($\Delta H_f^\circ = -43$ кДж/моль) и

гидразинбисборан $N_2H_4 \cdot 2BH_3$ ($\Delta H_f^\circ = -127$ кДж/моль). Оба соединения – энергоемкое ракетное горючее.

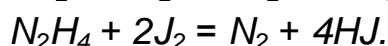
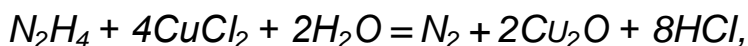
2) Реакции окисления. Степень окисления атома азота в N_2H_4 равна –2, поэтому гидразин проявляет восстановительные свойства. На воздухе он горит фиолетовым пламенем со значительным выделением тепла:



В водных растворах восстановительные свойства гидразина зависят от pH среды. Из сопоставления значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов:

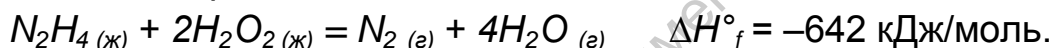


следует, что гидразин – более сильный восстановитель в щелочной среде:



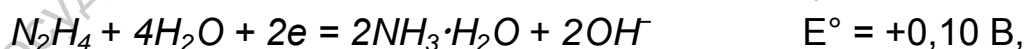
Кроме того, в качестве окислителей могут быть использованы соли катионов Ce^{4+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} ; анионов BrO_3^- , JO_3^- , JO_4^- , MnO_4^- . Наиболее сильными окислителями, например, ионами гидразин может быть окислен до N_2O .

Интересна реакция взаимодействия жидкого гидразина с жидким пероксидом водорода:

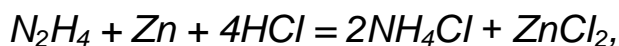


Легкость разрыва одинарных связей N–N и O–O в исходных реагентах, их малый объем, образование большого числа моль газообразных продуктов и большое отрицательное изменение энтальпии реакции – это оптимальные характеристики реакций, используемых при горении ракетных топлив. Поэтому растворы пероксида водорода и гидразина были использованы в немецком “Мессершмитте–163”, одном из первых пилотируемых реактивных истребителей.

3) Реакции восстановления. Гидразин может быть восстановлен в водных растворах до аммиака и его производных. Значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов:



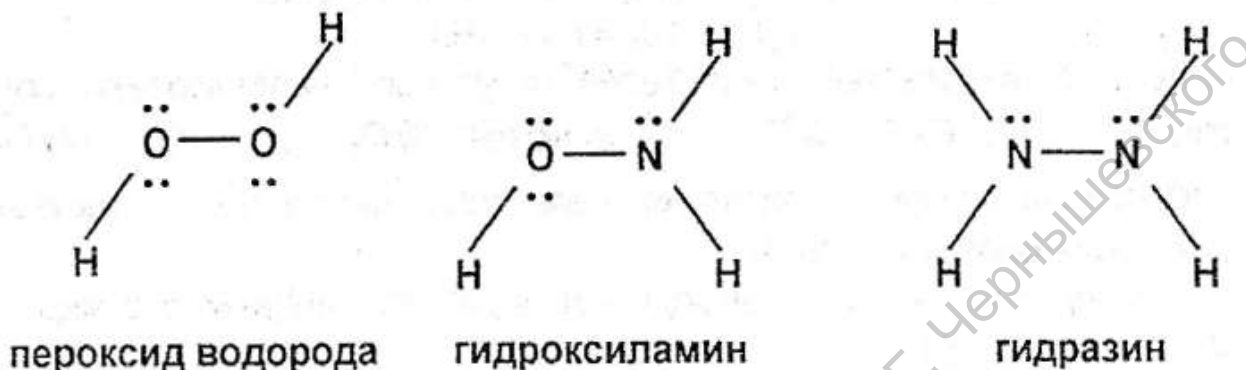
свидетельствуют, что окислительные свойства N_2H_4 выражены преимущественно в кислой среде:



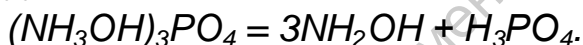
Гидразин и его водные растворы сильно ядовиты, раздражают слизистые оболочки, глаза и дыхательные пути, поражают центральную нервную систему и печень. При попадании гидразина на кожу требуется немедленная ее обработка водой или слабым раствором кислот.

3.3. Гидроксиламин

Гидроксиламин NH_2OH по составу и структуре занимает промежуточное положение между пероксидом водорода и гидразином:



Получение. В лаборатории гидроксиламин можно синтезировать разложением в вакууме его солей, например, $(NH_3OH)_3PO_4$:

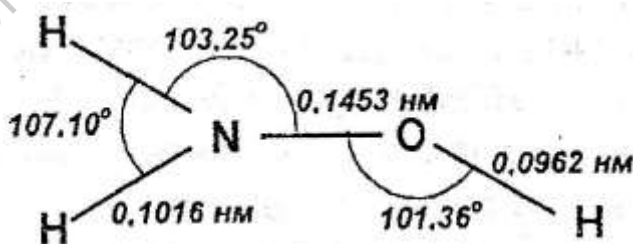


В промышленности гидроксиламин образуется при восстановлении раствора HNO_3 атомарным водородом в процессе электролиза:



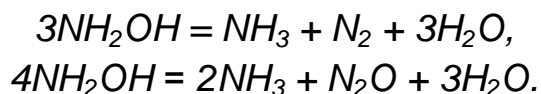
а соли гидроксиламмония – при восстановлении NO водородом в присутствии Pt-катализатора, нанесенного на графит, в среде разбавленной H_2SO_4 при $40^\circ C$ или гидрированием HNO_3 в присутствии Pd-катализатора в разбавленной H_3PO_4 .

Строение молекулы. Молекула гидроксиламина полярна ($\mu = 0,197 \cdot 10^{-29}$ Кл*м), ее структура может быть представлена схемой:



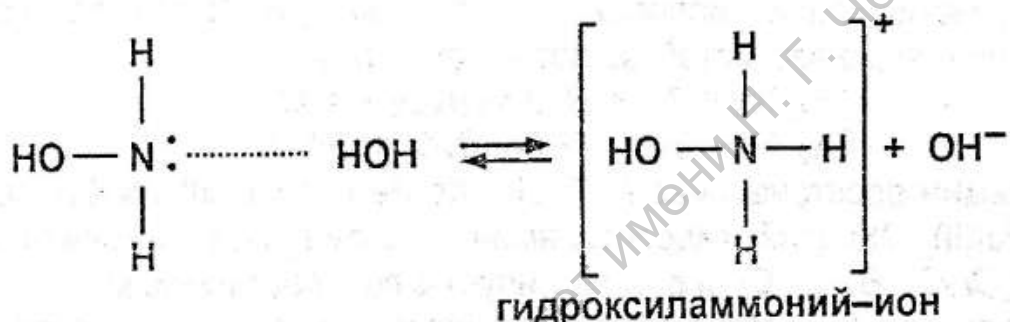
Физические и химические свойства. Гидроксиламин – это белое, кристаллическое вещество, $t_{пл} = 32^\circ C$, очень гигроскопичное и термодинамически неустойчивое ($\Delta G_f^0 = -17$ кДж/моль). Присутствие неподеленных электронных пар, играющих определяющую роль в химии азота, существенно также и в случае гидроксиламина. Как известно, если два атома элементов II периода соединены в молекуле одинарной связью и каждый из них имеет неподеленную пару, то связь обычно непрочна. Как и одинарные связи $N-N$, $O-O$ и $F-F$, связь $N-O$ обладает этими свойствами. Поэтому гидроксиламин медленно

распадается выше температуры плавления, при быстром нагревании до 100°C иногда происходит взрыв. Возможные реакции разложения описываются уравнениями:



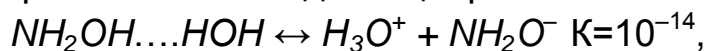
Как и для гидразина, для гидроксилamina в основном характерны три типа реакций: присоединения, окисления и восстановления.

1) Реакции присоединения. Гидроксилamin смешивается с водой в любых соотношениях вследствие образования прочных водородных связей. Подобно NH_3 и N_2H_4 уравнение и константу протолитического равновесия можно представить в виде:



$$K = \frac{[\text{NH}_3\text{OH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Полное количество растворенного } \text{NH}_2\text{OH}] - [\text{NH}_3\text{OH}^+]} = 8,9 \cdot 10^{-9}$$

Следовательно, водный раствор гидроксилamina проявляет слабые основные свойства, причем в ряду $\text{NH}_3 - \text{N}_2\text{H}_4 - \text{NH}_2\text{OH}$ основные свойства ослабевают, а кислотные – усиливаются. Так, гидроксилamin в водном растворе может также диссоциировать по кислотному типу:



но, как следует из значения константы, кислотная диссоциация протекает в очень незначительной степени.

Ион гидроксиламмония NH_3OH^+ значительно легче образуется при взаимодействии с сильными кислотами. Наиболее важны хлорид NH_3OHCl , сульфат $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ и перхлорат $\text{NH}_3\text{OHClO}_4$. Все три соли – бесцветные кристаллы, хорошо растворимы в воде. Их водные растворы вследствие гидролиза имеют кислую реакцию среды:

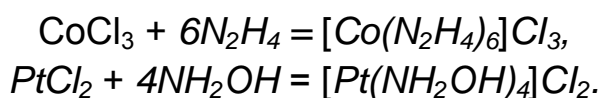


Хлорид и сульфат начинают медленно разлагаться ниже температур плавления, перхлорат – выше 100°C.

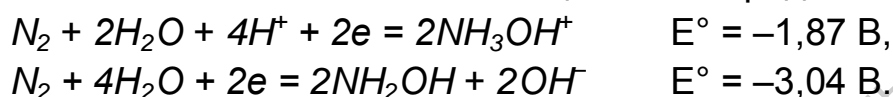
Хотя кислотная функция у гидроксилamina выражена слабо,

известно несколько его малостабильных солей, например, NaN_2NO и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{NO})_2$.

Будучи донорами электронных пар, NH_2OH и N_2H_4 легко образуют прочные комплексы:



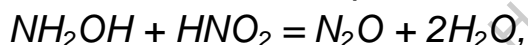
2) Реакции окисления. Как и гидразин, гидроксилламин проявляет сильные восстановительные свойства в щелочной среде:



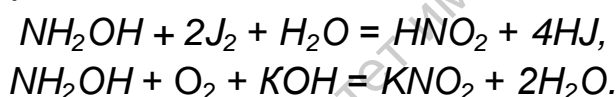
Например:



Кроме азота продуктами окисления гидроксилламина могут быть N_2O :



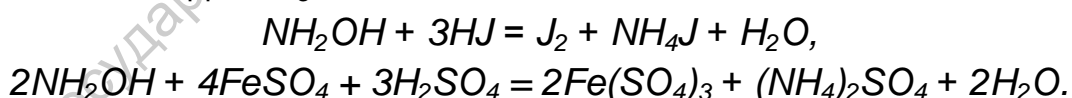
йод в уксуснокислом и кислород в щелочном (pH 12–13) растворах окисляют NH_2OH до азотистой кислоты и ее солей:



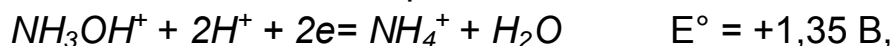
Гидроксилламин восстанавливает Fe (III) до Fe (II), Cu (II) до Cu (I), Pu (IV) до Pu (III). Жидкий гидроксилламин с активными окислителями (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, BaO_2 , Cl_2 и др.) реагирует с воспламенением.

В ряду NH_3 – N_2H_4 – NH_2OH восстановительные свойства усиливаются.

3) Реакции восстановления. Сильные восстановители (HJ , H_2S , SnCl_2 , цинковая пыль и др.) в кислой среде восстанавливают гидроксилламин до NH_3 :



Соответствующее значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала равно:

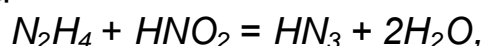


который показывает, что восстановительные свойства гидроксилламина преобладают над окислительными.

Гидроксилламин и его соли токсичны, при попадании на кожу вызывают экземы и нагноения, при попадании в кровь переводят гемоглобин в метгемоглобин и действуют на нервные центры.

3.4. Азотистоводородная кислота

Получение. Азотистоводородную кислоту HN_3 получают взаимодействием гидразина и азотистой кислоты:

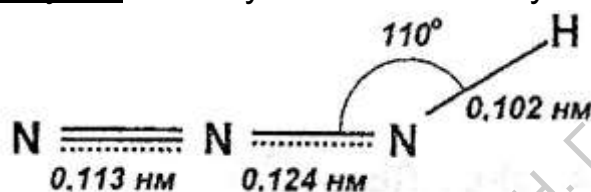


либо ее солей с разбавленными неорганическими кислотами с последующей перегонкой при пониженном давлении.

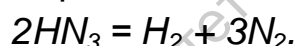
Соли азотистоводородной кислоты образуются по реакции:



Строение молекулы. Молекула имеет плоскую структуру:



Физические и химические свойства. HN_3 – бесцветная жидкость с резким запахом, $t_{кип} = 36^\circ C$, при нагревании, слабом ударе и других воздействиях взрывается с образованием азота и водорода:

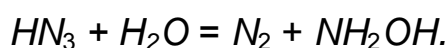


Реакция необратима, т.к. $\Delta G_f^\circ = +327$ кДж/моль. Аналогично ведут себя и ее соли. В частности на этом основано применение $Pb(N_3)_2$ – азид свинца в качестве детонатора и NaN_3 – азид натрия для получения особо чистого азота.

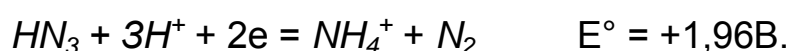
Азотистоводородная кислота хорошо растворима в воде. Раствор HN_3 показывает слабокислую реакцию среды вследствие диссоциации на ионы:



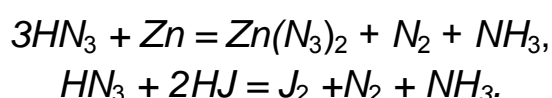
Степень диссоциации в 0,1 моль/л растворе составляет около 1%. Разбавленные растворы довольно устойчивы, в концентрированных – возможно медленное разложение:



В растворе азотистоводородная кислота – сильный окислитель, подобно азотной кислоте, так как центральный атом азота находится в степени окисления +5:

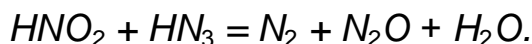


Отсюда следует, что продуктами восстановления являются азот и аммиак:

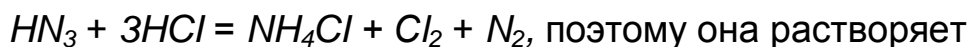


Восстановительные свойства азотистоводородной кислоты выражены

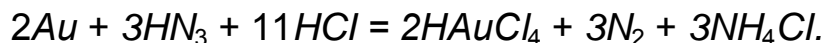
крайне слабо:



Смесь HN_3 и HCl , подобно “царской водке”, – сильный окислитель за счет образующегося хлора:



золото и платину:



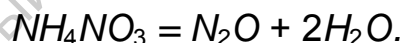
Пары азотистоводородной кислоты ядовиты, растворы вызывают воспаление кожи.

4. ОКСИДЫ АЗОТА

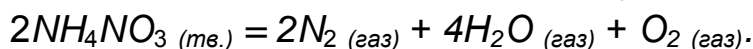
4.1. Оксид азота (I)

N_2O – оксид азота (I), гемиоксид, оксид диазота, известен также под тривиальным названием “веселящий газ”, поскольку после вдыхания даже небольшого его количества появляется легкое головокружение. Это первое вещество, которое было использовано в качестве общего анестезирующего средства.

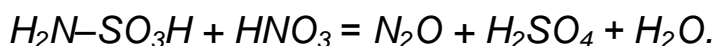
Получение. Оксид азота (I) получают термическим разложением расплавленного нитрата аммония при температуре $t = 250^\circ\text{C}$:



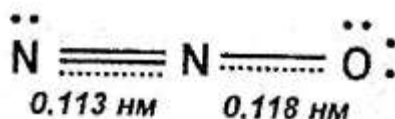
В качестве примесей при этом образуется 1–2% N_2 и NO . Последний можно удалить, пропуская газ через раствор FeSO_4 . При быстром нагревании до температуры $t = 300^\circ\text{C}$ возможен взрыв вследствие образования большого числа газообразных продуктов:



Чистый N_2O получают взаимодействием твердой сульфаминовой кислоты, очищенной от оксидов азота, с 73%-ной азотной кислотой:



Строение молекулы. Молекула оксида азота (I) полярна ($\mu = 0,051 \cdot 10^{-29}$ Кл·м), имеет линейное строение:



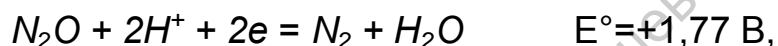
что соответствует sp -гибридизации валентных орбиталей центрального атома азота.

Физические и химические свойства. N_2O – бесцветный газ со

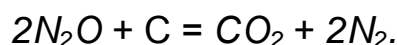
слабым приятным запахом и сладковатым вкусом; $t_{пл} = -91,0^{\circ}\text{C}$; $t_{кип} = -88,5^{\circ}\text{C}$, плохо растворим в воде (при 0°C растворимость составляет $0,257 \text{ г} / 100 \text{ г } H_2O$).

Несмотря на то, что оксид азота (I) – эндотермическое соединение ($\Delta G_f^{\circ} = +104,2 \text{ кДж/моль}$), при обычных условиях он вполне устойчив и лишь при $t > 500^{\circ}\text{C}$ с заметной скоростью разлагается на азот и кислород.

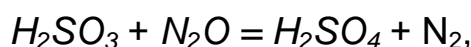
N_2O – сильный окислитель:



поэтому в N_2O , как и в O_2 , вспыхивает тлеющая лучина:



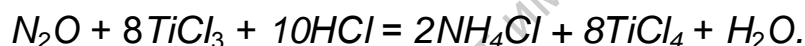
Раствор сернистой кислоты восстанавливает N_2O до N_2 :



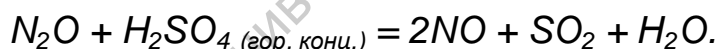
соли Sn (II) – до NH_2OH :



соли Ti (II) – до NH_3 :



Восстановительные свойства оксида азота (I) выражены крайне слабо, однако под действием сильных окислителей возможно его окисление до NO :



С водородом, аммиаком, угарным газом и некоторыми органическими веществами образуются взрывоопасные смеси.

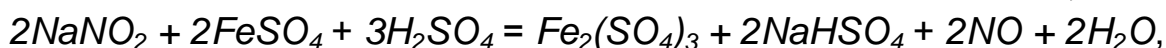
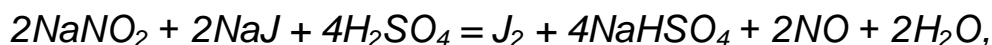
4.2. Оксид азота (II)

Получение. NO – оксид азота (II), монооксид азота, был впервые получен в 1774 году английским исследователем Джозефом Пристли, который впервые выполнил реакцию:

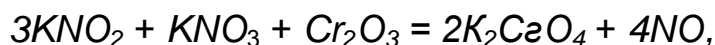


а ее газообразный продукт назвал селитряным воздухом. Эта реакция до настоящего времени является удобным лабораторным способом получения NO . Выделяющийся газ содержит примеси NO_2 , N_2O и N_2 .

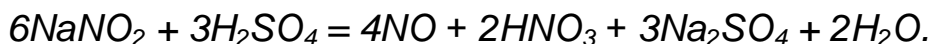
Довольно чистый оксид азота (II) можно получить с помощью реакций в водных растворах:



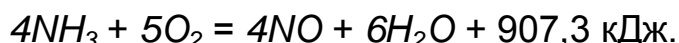
или в расплаве:



Для получения больших количеств NO в аппарате Киппа используют реакцию взаимодействия твердого нитрита натрия с 3 моль/л раствором серной кислоты:

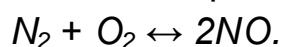


В промышленности монооксид получают каталитическим окислением аммиака как промежуточный продукт в производстве азотной кислоты:



Катализатором является сетка из сплавов Pt (80–95%) с металлами платиновой группы.

NO – это единственный оксид, который получается непосредственным взаимодействием простых веществ:



$$\Delta H_{298}^\circ = 90,3 \text{ кДж/моль}, \Delta S_{298}^\circ = 8,7 \text{ Дж/К}, K_{298} = 5 \cdot 10^{-31}.$$

Это связано с тем, что данная реакция не сопровождается изменением объема, а, следовательно, энтропия системы с ростом температуры будет возрастать. Поэтому согласно уравнению $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ при соответствующей температуре ΔG может стать отрицательной величиной (рис. 4).

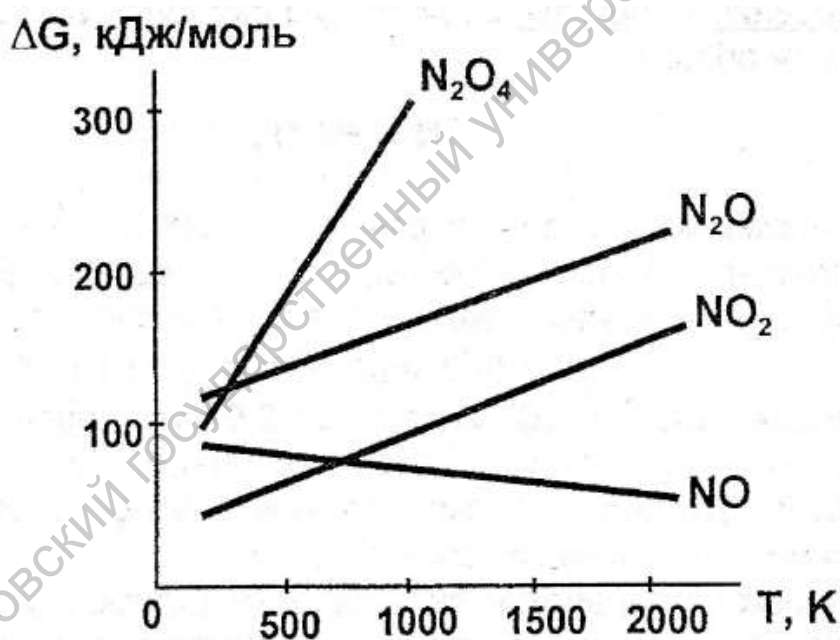


Рис. 4. Зависимость стандартной энергии Гиббса образования оксидов азота от температуры.

В этих условиях начинает доминировать энтропийный фактор. Поскольку ΔS процесса очень незначительно, то отрицательное значение ΔG достигается при достаточно высоких температурах (порядка $3000^\circ C$). Для всех же остальных оксидов азота при всех температурах ΔG – величина положительная, так как ΔS процесса

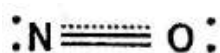
образования их из простых веществ имеет отрицательное значение. Поэтому прямой синтез других оксидов невозможен.

Реакция получения NO из простых веществ очень привлекательна, так как использует самое дешевое сырье – воздух. Однако высокий активационный барьер требует высоких температур и даже в этом случае не позволяет достичь удовлетворительного выхода продукта. Рассчитанные термодинамические данные иллюстрируют сказанное:

Температура, °C	выход NO , %
2000	0,61
3200	4,48
4200	10,0

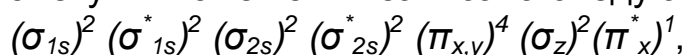
В 1901 году горение воздуха было впервые осуществлено с помощью дугового метода при $t = 4000^\circ C$. Но практический выход азота составил всего лишь 2%, что не играет особой роли, так как затраты на исходное сырье отсутствуют. Тем не менее метод в настоящее время не находит применения из-за большого расхода электроэнергии. Есть надежда, что со временем можно будет достигнуть благоприятных технико-экономических показателей процесса, применяя регенеративные печи и используя тепло ядерных реакторов, и метод войдет в промышленную практику.

Строение молекулы. Структурную формулу NO можно изобразить следующим образом:



Электрический момент диполя равен $\mu = 0,648 \cdot 10^{-29}$ Кл*м.

Согласно теории молекулярных орбиталей электронная конфигурация молекулы может быть записана следующим образом:



т.е. порядок связи в NO составляет 2,5, что хорошо согласуется с межъядерным расстоянием ($d_{NO} = 0,115$ нм) и энергией связи ($E_{CB} = 626,84$ кДж/моль), промежуточными между соответствующими значениями для двойной и тройной связи.

Моноксид парамагнитен и склонен к димеризации (жидкий NO содержит 25% димера, твердый – полностью димерен). В обычных условиях склонность NO к димеризации незначительна, так как непарный электрон находится на энергетически невыгодной π -

орбитали и не может образовать устойчивой связи N–N.

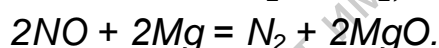
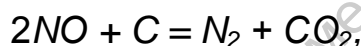
Физические и химические свойства. При обычных условиях NO – бесцветный газ, практически нерастворим в воде (при 0°C растворимость составляет 0,00988 г/100 г H₂O).

Несмотря на то, что NO – эндотермическое соединение, вследствие повышенной кратности связи он достаточно устойчив (кинетическая устойчивость) и ниже 1000°C практически не разлагается.

Для монооксида азота в основном характерны окислительно-восстановительные реакции. Типичные реакции окисления:



Типичные реакции восстановления:

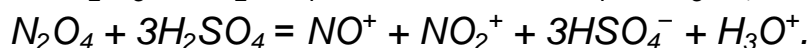


Оксид азота (II) образует много комплексов с переходными металлами. Так, например, образование комплексного соединения бурого цвета при взаимодействии NO с FeSO₄ в растворе – качественная реакция на NO:



При нагревании раствора идет обратная реакция и окраска исчезает.

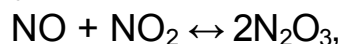
Энергия ионизации NO (9,27 эВ) заметно ниже таковой для N₂ (15,58 эВ) и O₂ (12,08 эВ). Поэтому молекула NO может терять непарный электрон с π*-орбитали, образуя нитрозил(нитрозоний)-ион NO⁺, который изоэлектронен молекуле N₂. Этот ион образуется, в частности, при растворении N₂O₃ или N₂O₄ в концентрированной серной кислоте:



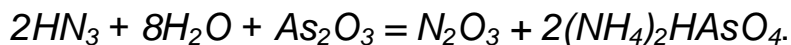
Гидросульфат нитрозония [NO]HSO₄ – важное промежуточное соединение в камерном процессе производства серной кислоты.

4.3. Оксид азота (III)

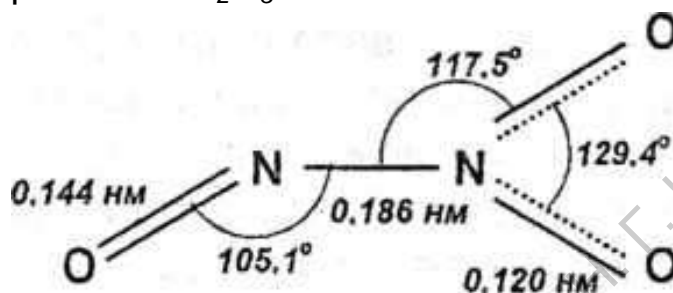
Получение. N_2O_3 получают из оксидов NO и NO_2 при охлаждении:



либо по реакции:

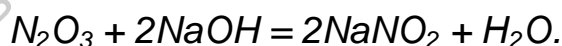
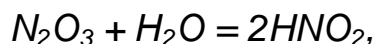


Строение молекулы. Согласно данным инфракрасной спектроскопии, кристаллы N_2O_3 состоят из плоских молекул:

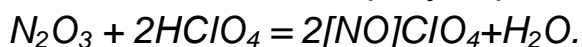


Физические и химические свойства. Как индивидуальное соединение оксид азота (III) существует только в твердом состоянии при температурах $t \leq -101^\circ C$, при более высоких температурах он находится в равновесии с продуктами диссоциации NO и NO_2 . Неустойчивость молекулы N_2O_3 при обычных условиях объясняется аналогично таковой для молекулы N_2H_4 – непрочностью одинарной связи $N-N$.

Оксид азота (III) – кислотный оксид, легко поглощается водой и щелочами, образуя соответственно азотистую кислоту и нитриты:



Кроме того растворяется в кислотах, образуя производные иона NO^+ :



4.4. Оксид Азота (IV)

Получение. В лаборатории NO_2 получают взаимодействием меди с концентрированной HNO_3 :



либо термолизом безводного нитрата свинца:

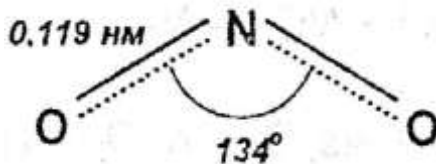


Разложение начинается при температуре $t = 240^\circ C$ и заканчивается при $t = 550-600^\circ C$.

В промышленности NO_2 – промежуточный продукт в

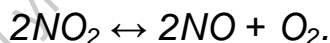
производстве азотной кислоты.

Строение молекулы. Молекула NO_2 полярна ($\mu = 0,087 \cdot 10^{-29}$ Кл·м), имеет угловую форму:

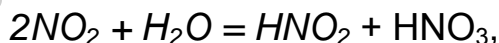


Длина связи имеет промежуточное значение между длиной одинарной (0,143 нм) и двойной (0,118 нм) связей, что отвечает порядку связи 1,5. Согласно методу валентных связей валентные орбитали атома азота sp^2 -гибридизованы. Наличие нечетного числа валентных электронов (17e) обуславливает парамагнетизм молекулы и склонность к димеризации. При нормальном давлении и температуре $t = 40^\circ C$ в смеси содержится 31% NO_2 , при $t = 100^\circ C$ – 88% NO_2 , выше $t = 140^\circ C$ N_2O_4 целиком переходит в NO_2 . Жидкая смесь состоит в основном из молекул димера, а твердое вещество – чистый димер.

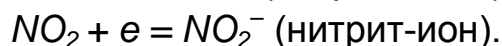
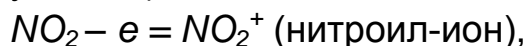
Физические и химические свойства. NO_2 – газ бурого цвета ($t_{пл} = -11,2^\circ C$, $t_{кип} = 21^\circ C$), токсичен. Его термодинамическая неустойчивость ($\Delta G_f^\circ = +51,30$ кДж/моль) обуславливает легкость разложения. Процесс начинается при температуре $t = 150^\circ C$ и протекает нацело при $t = 600^\circ C$:



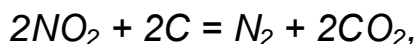
Диоксид хорошо растворяется в холодной воде и растворах щелочей:



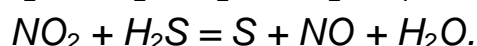
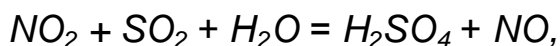
Легкость диспропорционирования объясняется тем, что молекула NO_2 может терять (энергия ионизации 9,78 эВ) и приобретать электрон (сродство к электрону 2,5 эВ):



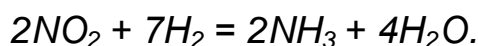
NO_2 – сильный окислитель ($E^\circ = +1,363$ В), в его атмосфере сгорают С, S, P, органические вещества:



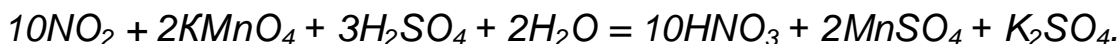
в водных растворах он окисляет SO_2 до H_2SO_4 , H_2S до S:



Оксид азота (IV) может восстанавливаться водородом до аммиака в присутствии Pt или Ni.



Восстановительные свойства менее выражены ($E^\circ = +0,80\text{В}$):



Димер N_2O_4 – бесцветен. Поскольку в жидком димере существует равновесие:



некоторые металлы (например, Zn , Cu) реагируют с жидким N_2O_4 , образуя безводные нитраты:



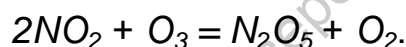
Аналогичное равновесие устанавливается при растворении N_2O_4 в безводной азотной кислоте, поэтому эта смесь – более сильный окислитель, чем чистая азотная кислота.

4.5. Оксид азота (V)

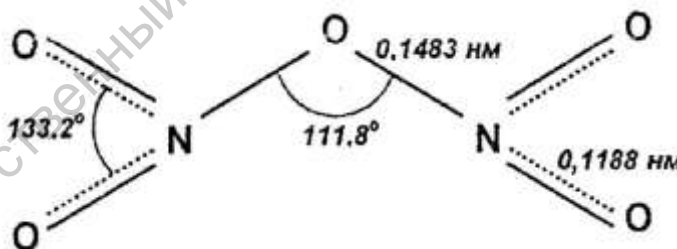
Получение. В лаборатории N_2O_5 получают по реакции:



озоном:

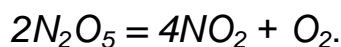


Строение молекулы. Молекула газообразного N_2O_5 имеет неплоскую структуру:



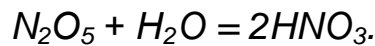
Кристаллический N_2O_5 – ионное соединение $[\text{NO}_2^+][\text{NO}_3^-]$ – нитрат нитроила.

Физические и химические свойства. N_2O_5 – белое кристаллическое вещество ($t_{\text{возг}} = 33^\circ\text{C}$). Наличие двух одинарных связей $\text{N}-\text{O}$ обуславливает его термодинамическую неустойчивость ($\Delta G_f^\circ = +113,8$ кДж/моль), поэтому при комнатной температуре N_2O_5 разлагается:



Быстрое нагревание приводит к взрыву.

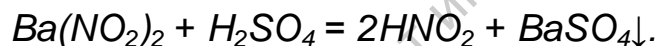
N_2O_5 – кислотный оксид, при растворении в воде образует азотную кислоту:



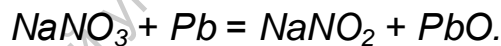
Все оксиды азота физиологически активны. Так N_2O – средство для наркоза, в высоких концентрациях вызывает удушье. Другие оксиды азота сильно ядовиты: NO действует на центральную нервную систему, в больших концентрациях превращает оксигемоглобин в метгемоглобин; NO_2 и N_2O_4 разрушающе действуют на легкие, в тяжелых случаях вызывают отек, понижают кровяное давление. При длительной работе в атмосфере, содержащей эти оксиды, развиваются различные хронические заболевания.

5. АЗОТИСТАЯ КИСЛОТА И ЕЕ СОЛИ

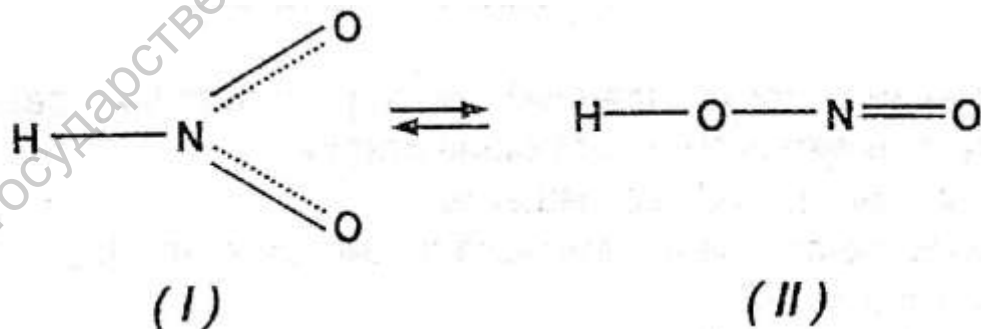
Получение. Азотистую кислоту HNO_2 в лаборатории получают подкислением холодных растворов нитритов. Водные растворы, свободные от солей, можно приготовить по реакции:



Соли азотистой кислоты – нитриты – получают обменной реакцией соли данного металла с нитритом натрия, либо восстановлением соответствующих нитратов. Например, $NaNO_2$ получают по реакции:

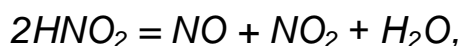


Строение молекулы. Азотистая кислота существует в двух таутомерных формах:

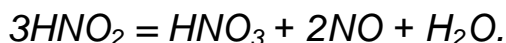


для каждой из которых известны свои ряды комплексных соединений и органических производных. При 25°C равновесная смесь содержит 0,309 мольных долей (I) и 0,691 мольных долей (II).

Физические и химические свойства. Азотистая кислота известна лишь в разбавленных водных растворах или в виде паров. Нагревание паров или их конденсация, а также концентрирование водных растворов приводят к разложению в парах – по реакции:

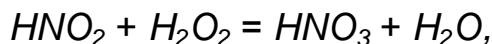


в растворе:

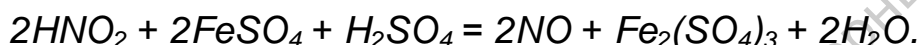
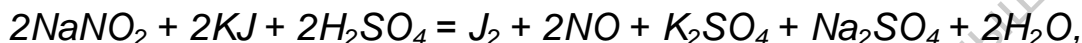


Азотистая кислота – одноосновная средней силы ($K = 5,13 \cdot 10^{-4}$). С основаниями образует соли – нитриты.

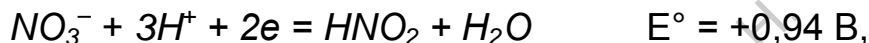
Сильными окислителями окисляется до HNO_3 :



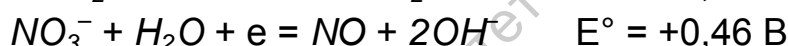
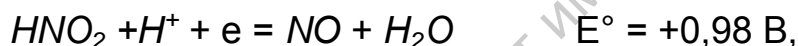
восстанавливается до NO :



Сопоставление значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, отвечающих восстановительным:



и окислительным свойствам HNO_2 :



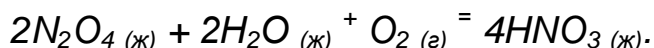
показывает, что азотистая кислота проявляет восстановительные свойства преимущественно в щелочной, а окислительные – в кислой среде.

6. АЗОТНАЯ КИСЛОТА И ЕЕ СОЛИ

Получение. Промышленный метод получения разбавленной азотной кислоты включает следующие стадии:

- синтез аммиака из простых веществ;
- каталитическое окисление аммиака до оксида азота (II);
- окисление NO до NO_2 ;
- абсорбция NO_2 водой;
- очистка отходящих газов от оксидов азота (0,02–0,15% по объему).

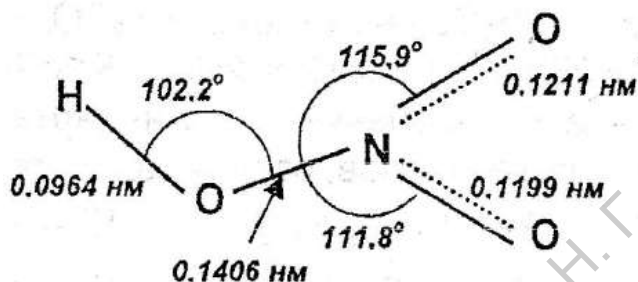
Концентрированную азотную кислоту получают двумя способами. Первый заключается в ректификации тройных смесей, содержащих HNO_3 , воду и какое-либо водоотнимающее вещество, обычно H_2SO_4 (конц). В результате получают пары 100%-ной азотной кислоты, которые затем конденсируют. Второй способ основан на реакции:



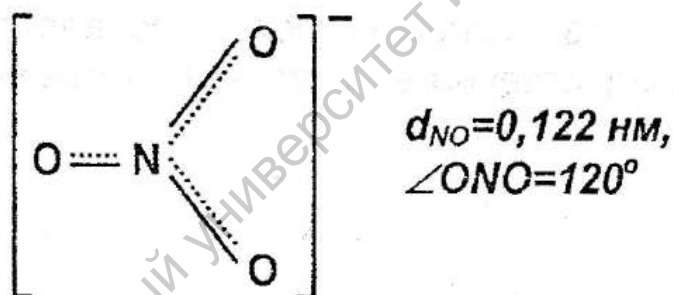
При давлении 5 МПа и использовании чистого O_2 образуется 97–98%-

ная азотная кислота, содержащая до 30% по массе растворенных оксидов азота. Азотную кислоту получают разгонкой этого раствора. Азотную кислоту особой чистоты производят ректификацией 97–98,5%-ной HNO_3 . Используемая в лаборатории концентрированная азотная кислота содержит 65–69% основного вещества, что соответствует молярной концентрации $C \sim 15$ моль/л.

Строение молекулы. Молекула азотной кислоты имеет плоскую структуру:

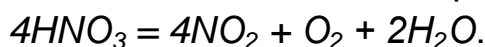


Отщепление протона приводит к симметризации структуры (выравниванию углов и длин связей) нитрат-иона:

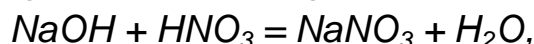
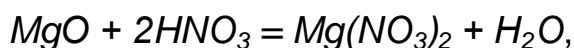


Физические и химические свойства. HNO_3 – бесцветная жидкость, $t_{пл} = -41,59^\circ C$, $t_{кип} = 82,6^\circ C$.

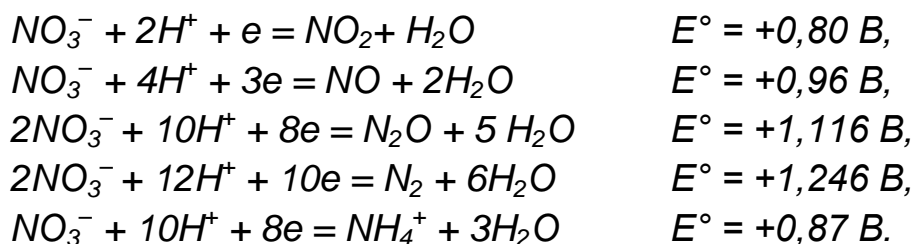
Концентрированная азотная кислота малоустойчива, при нагревании или под действием света частично разлагается:



Образующийся NO_2 окрашивает кислоту в бурый цвет и придает ей специфический запах. HNO_3 смешивается с водой в любых соотношениях, ее водный раствор – сильный электролит. Типичные кислотные свойства азотной кислоты:



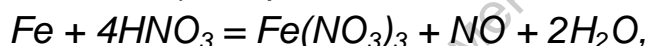
Азотная кислота обладает сильно выраженными окислительными свойствами, продуктами восстановления являются NO_2 , NO , N_2O , N_2 и NH_3 :



В реакции обычно выделяется смесь нескольких газов (рис. 5), поэтому можно говорить лишь о преимущественном образовании того или иного продукта. Например, достаточно разбавленная (3–5%) азотная кислота восстанавливается железом преимущественно до NH_4NO_3 :



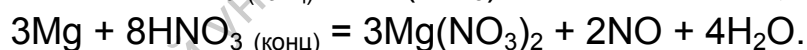
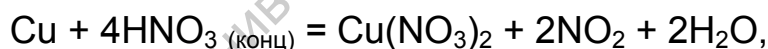
Его содержание в смеси составляет ~50%, остальными компонентами являются NO ~30%, N_2 ~10%, N_2O ~6%, NO_2 ~4%. Азотная кислота с плотностью $\rho = 1,3 \text{ г/см}^3$ (ω ~48%) восстанавливается до NO (содержание в смеси ~65%):



а концентрированная HNO_3 – до NO_2 (содержание в смеси ~80%):



На характер продуктов реакции влияет также активность металла:



Платиновые металлы и золото не взаимодействует с азотной кислотой. Поверхность $Al, B, Ga, In, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Th, Cr, Fe$ пассивируется концентрированной HNO_3 .

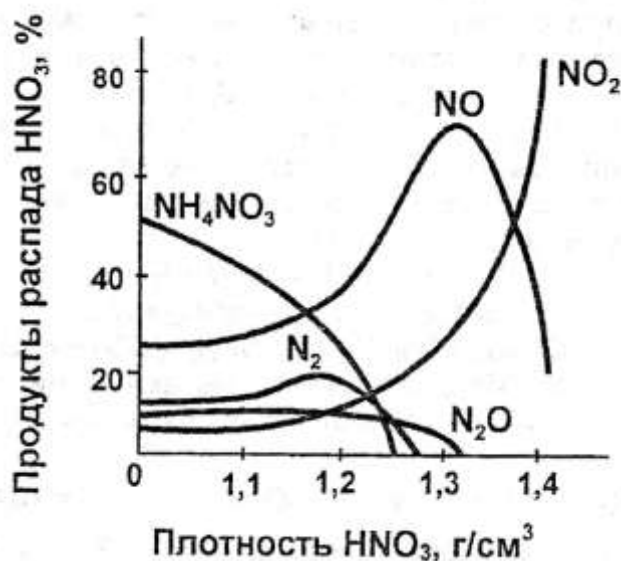
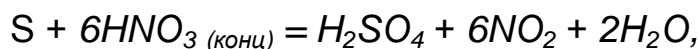


Рис. 5. Влияние плотности HNO_3 на характер продуктов ее восстановления железом.

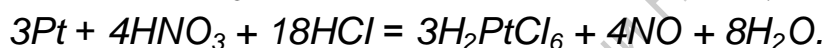
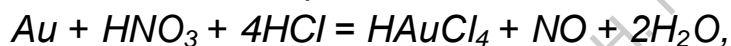
Неметаллы и органические вещества окисляются до соответствующих оксидов и кислот:



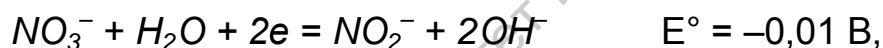
Смесь одного объема HNO_3 и трех объемов HCl называют "царской водкой". Ее сильное окислительное действие обусловлено образующимся хлором:



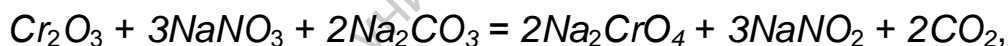
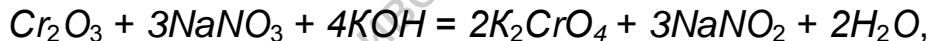
Она растворяет платину, золото и другие неактивные металлы, переводя их в комплексные хлориды:



Соли азотной кислоты – нитраты – в водных растворах практически не проявляют окислительных свойств:



но являются окислителями при сплавлении в присутствии щелочей или щелочных карбонатов:



Все нитраты термически неустойчивы и разлагаются по трем возможным схемам:

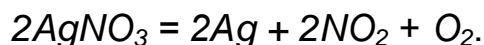
1) нитраты металлов, стоящих в ряду стандартных окислительно-восстановительных потенциалов до магния (кроме лития), разлагаются до нитритов:



2) нитраты металлов, стоящих в ряду стандартных окислительно-восстановительных потенциалов от магния до меди (включая нитраты магния, меди и лития), при разложении образуют оксиды:



3) нитраты металлов, стоящих в ряду стандартных окислительно-восстановительных потенциалов после меди, оксиды которых термически неустойчивы, разлагаются с образованием свободного металла:



Неодинаковый характер протекания этих реакций обусловлен различной устойчивостью соответствующих нитритов и оксидов при

температурах разложения. Так при температуре разложения нитрата калия ($t_{\text{разл}} = 400^{\circ}\text{C}$) еще устойчив нитрит ($t_{\text{пл}} = 440^{\circ}\text{C}$); для свинца ($t_{\text{разл}} > 200^{\circ}\text{C}$) он уже неустойчив, но пока еще устойчив оксид ($t_{\text{пл}} = 886^{\circ}\text{C}$); а при температуре разложения нитрата серебра ($t_{\text{разл}} \sim 300^{\circ}\text{C}$) уже неустойчивы ни нитрит ($t_{\text{разл}} = 130^{\circ}\text{C}$), ни оксид ($t_{\text{разл}} > 160^{\circ}\text{C}$).

7. ПРИМЕНЕНИЕ АЗОТА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Азот в основном используют для синтеза аммиака. В небольших количествах азот применяют как инертную среду при некоторых химических и металлургических процессах, в овощехранилищах, при перекачивании горючих жидкостей. Жидкий азот – хладагент (в криостатах, вакуумных установках, в медицине и др.).

Аммиак применяют в производстве HNO_3 , мочевины, NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и др., аммофоса, уротропина, как жидкое удобрение и в качестве хладагента.

Гидразин, 1,1-диметилгидразин и их смеси – это горючие компоненты в ракетных топливах. Гидразин используют также как горючее в топливных элементах, ингибитор коррозии паровых котлов, для получения чистых металлов (Cu , Ni и др.) из их оксидов и солей. Гидразин, его соли и гидраты применяют: в производстве инсектицидов, вредных веществ, регуляторов роста растений (например, гидразида малеиновой кислоты), лекарственных средств (например, противотуберкулезного средства – гидразида изоникотиновой кислоты); как реактивы (в частности, для обнаружения карбонильных групп, гипохлоритов и хлоратов); для получения красителей; в качестве добавок в стекломассу (например, для устранения тусклости стекол); как реагент для очистки промышленных газов от CO_2 и меркаптанов.

Гидроксиламин и его соли применяют для получения оксимов и гидроксамовых кислот. Гидроксиламин – это реагент для титриметрического определения карбонильных соединений. Сульфат гидроксиламмония – компонент проявителя цветной фото- и киноплёнки. Перхлорат гидроксиламмония – окислитель твердых ракетных топлив.

Из оксидов азота наибольшее практическое применения нашли оксид азота (IV) и его димер N_2O_4 . Они – окислители в жидком ракетном топливе, смесевых вредных веществах, при очистке

нефтепродуктов от сероорганических соединений, катализатор окисления органических соединений (например, бензола до фенола, метана до формальдегида).

Азотистую кислоту также применяют в органическом синтезе для получения солей диазония и других соединений. Неорганические нитриты применяют для синтеза азокрасителей, в производстве капролактама, в производстве окислителей и восстановителей в резинотехнической, текстильной и металлообрабатывающей промышленности, как консерванты пищевых продуктов.

Основное количество разбавленной азотной кислоты расходуется в производстве NH_4NO_3 и сложных минеральных удобрений, нитратов Na , K , Ca и др., в гидрометаллургии. Концентрированная кислота используется при получении вредных веществ, H_2SO_4 , H_3PO_4 , ароматических нитросоединений, красителей, входит в состав ракетного топлива. Азотная кислота используется также для травления металлов, полупроводниковых материалов и др.

Неорганические нитраты применяют во многих отраслях промышленности. Нитрат аммония – основное азотсодержащее удобрение; в качестве удобрений используют также нитраты щелочных металлов и кальция. Они, кроме того, – компоненты ракетных топлив, пиротехнических составов, травильных растворов при крашении тканей. Нитраты используют для закалки металлов, консервации пищевых продуктов, как лекарственные средства и для получения оксидов металлов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аноганикум: В 2-х т. Т.1 / Под ред. Л.Кольдица. – М.: Мир, 1984. – 672 с.
2. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 2001–743 с.
3. Джонсон Д. Термодинамические аспекты неорганической химии. – М.: Мир, 1985.–328 с.
4. Зеленин К.Н. Оксид азота (II): новые возможности давно известной молекулы / Соросовский образовательный журнал. 1997. № 10. С. 105–110.
5. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. – М.: Мир, 1979,–678 с.
6. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ. – М.: Дрофа, 2007.–637с.
7. Некрасов Б.В. Основы общей химии: В 2-х т. Т. 1. – М.:Химия, 1973.–656 с.
8. Темкин О.Н. Химия молекулярного азота / Соросовский образовательный журнал. 1997. № 10. С. 98–104.
9. Турьян Я.И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. – М.:Химия, 1989. – 248 с.
10. Уэллс А. Структурная неорганическая химия: В 3-х т. Т. 2. – М.:Мир, 1987.–696 с.
11. Химическая энциклопедия: В 5-и т. Т. 1. – М.: Сов. энцикл., 1988. –623 с.
12. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность./Под ред. Б.Д.Степина, Р.А.Лидина. – М.:Химия, 1987. – 696 с.
13. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия. В 2-х т. – 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Академкнига, МГУ, 2007. – Т.2. – 670 с.
14. Гринвуд Н.Н., Эрншо А. Химия элементов. В 2-х т. – М.: Бинум. Лаборатория знаний, 2008. – Т.2. – 666 с.

Вопросы для самоконтроля

1. Азот является типичным неметаллом, т.к.

- 1) до завершения валентного уровня его атому не хватает трех электронов
- 2) количество энергетических уровней в атоме равно двум
- 3) значение электроотрицательности равно 3,0
- 4) атомный радиус равен 0,07 нм
- 5) характеризуется высоким значением потенциала ионизации

2. Для молекулы азота верны следующие утверждения:

- 1) атомы азота насыщены
- 2) связь ковалентная неполярная
- 3) кратность связи равна 3
- 4) значение энтальпии диссоциации низкое
- 5) связь слабо поляризуема

3. Азот химически инертен, т.к.

- 1) кратность связи в молекуле равна 3
- 2) энергия связи в молекуле очень высокая
- 3) характеризуется высоким значением потенциала ионизации
- 4) дипольный момент молекулы равен нулю
- 5) молекула линейна

4. При получении азота в лаборатории его собирают по способу вытеснения воды, т.к.

- 1) молярные массы воздуха и азота мало отличаются
- 2) азот выделяется всегда при нагревании
- 3) азот инертное вещество
- 4) азот не растворяется в воде
- 5) образующийся азот загрязнен побочными продуктами синтеза

5. Для азота характерны реакции:

- | | | |
|----------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| 1) $N_2 + O_2 \rightarrow$ | 3) $N_2 + H_2 \rightarrow$ | 5) $N_2 + Cl_2 \rightarrow$ |
| 2) $N_2 + S \rightarrow$ | 4) $N_2 + CaC_2 \rightarrow$ | 6) $N_2 + Li \rightarrow$ |

6. Азот в лаборатории можно получить, используя

- | | |
|---|---|
| 1) $\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow$ | 3) $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{CuCl}_2 + \text{NaOH}_{(\text{разб})} \rightarrow$ |
| 2) $\text{CaOCl}_2 + \text{NH}_{3(\text{конц. р-р})} \rightarrow$ | 4) $\text{Sn} + \text{HNO}_3 \rightarrow$ |

7. Причиной высокой реакционной способности аммиака являются следующие характеристики ковалентной связи в его молекуле:

- 1) кратность связи N–H равна 1
- 2) ненасыщенность атома азота в молекуле аммиака
- 3) высокая полярность N–H - связи
- 4) угловое расположение
- 5) гибридизация центрального атома

8. При получении аммиака нагреванием твердого $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с твердым NH_4Cl можно наблюдать:

- 1) газообразное агрегатное состояние аммиака
- 2) отсутствие цвета у аммиака
- 3) меньшую плотность аммиака по сравнению с воздухом
- 4) испарение аммиака
- 5) термическую устойчивость

9. Оптимальные условия промышленного синтеза аммиака:

- 1) высокие температуры ($\geq 700^\circ\text{C}$)
- 2) относительно низкие температуры ($\sim 400^\circ\text{C}$)
- 3) высокое давление (\sim несколько сотен атм)
- 4) низкое давление (\sim несколько десятков атм)
- 5) катализатор

10. Причинами высокой растворимости аммиака в воде являются:

- 1) тригонально-пирамидальное строение молекулы
- 2) высокая полярность N–H связи
- 3) большой дипольный момент молекулы
- 4) диамагнитные свойства молекулы
- 5) межмолекулярные водородные связи

11. Слабые основные свойства водный раствор аммиака проявляет при взаимодействии с

- | | | | |
|----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--|
| 1) $\text{Mg} \rightarrow$ | 2) $\text{CuO} \rightarrow$ | 3) $\text{CuSO}_4 \rightarrow$ | 4) $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |
|----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--|

12. В наибольшей степени гидролизуеться из солей аммония
1) NH_4NO_3 2) NH_4NO_2 3) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 4) $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$
13. Из солей аммония обратимому термолизу подвергаются:
1) NH_4NO_2 2) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 3) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 4) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
5) NH_4NO_3
14. Аммиак проявляет электронодонорные свойства взаимодействуя с
1) $\text{Na} \rightarrow$ 2) $\text{CuSO}_4 \rightarrow$ 3) $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ 4) $\text{O}_2 \rightarrow$
15. Восстановительные свойства газообразный аммиак проявляет взаимодействуя с
1) $\text{Mg} \rightarrow$ 2) $\text{CuO} \rightarrow$ 3) $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ 4) $\text{O}_2 \rightarrow$ (в прис. кат.)
16. Высокая реакционная способность гидразина определяется
1) валентной ненасыщенностью атомов азота в молекуле
2) неустойчивостью одинарной N–N связи
3) неплоским строением молекулы
4) полярностью молекулы
5) положительной свободной энергией образования
17. Выберите утверждения, правильно отражающие связь между строением и свойствами гидразина
1) слабоосновные свойства гидразина в водном растворе обусловлены sp^3 -гибридизацией валентных орбиталей атомов азота
2) слабощелочная реакция среды водных растворов гидразина результат донорной активности валентно ненасыщенных атомов азота
3) одна из причин термодинамической неустойчивости гидразина – непрочность одинарной связи N–N в нем
4) схожесть гидразина и воды по многим физическим свойствам объясняется наличием двух свободных пар электронов и полярных N–H связей в его молекуле
5) способность молекулы гидразина входить в координационную сферу комплексов определяется полярностью его молекулы

18. В химических реакциях гидразин проявляет

- 1) окислительные свойства
- 2) восстановительные свойства
- 3) кислотные свойства
- 4) основные свойства
- 5) склонность к диспропорционированию

19. Гидразин образуется при взаимодействии

- a) $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl} + \text{SnCl}_2 + \text{HCl} \rightarrow$
- b) $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KBr} + \text{KOH} \rightarrow$
- c) $(\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{NaOCl} + \text{NaOH} \rightarrow$
- d) $\text{NH}_3 + \text{CaOCl}_2 \rightarrow$
- e) $\text{KNH}_2 + \text{KNO}_3 \xrightarrow{\text{NH}_3(\text{ж})}$

- 1) a, e
- 2) b, c
- 3) c, d
- 4) a, b, e
- 5) b, c, d

20. Гидразин окисляется при взаимодействии

- 1) $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{I}_2 \rightarrow$
- 2) $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{HClO}_3 \rightarrow$
- 3) $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- 4) $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightarrow$

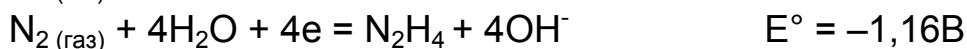
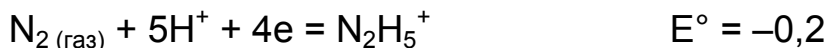
21. Гидразин восстанавливается при взаимодействии

- 1) $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- 2) $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{CuCl}_2 + \text{NaOH} (\text{разб.}) \rightarrow$
- 3) $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{Zn} + \text{HCl} \rightarrow$
- 4) $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{SnCl}_2 + \text{HCl} \rightarrow$

22. Степени окисления атомов в молекуле гидразина не изменяются, если он реагирует в растворе с

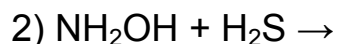
- 1) I_2
- 2) H_2O
- 3) CuCl_2
- 4) H_2SO_4
- 5) HNO_2

23. В какой среде восстановительные свойства гидразина выражены сильнее, если:

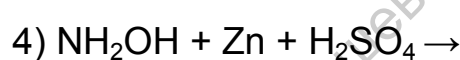
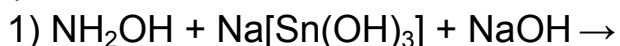


- 1) в кислой
- 2) в щелочной
- 3) в нейтральной
- 3) кислотность среды не влияет

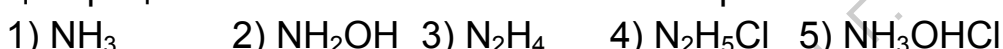
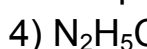
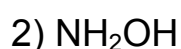
24. В каких из перечисленных ниже реакций гидроксиламин проявляет окислительные свойства?



25. Гидроксиламин проявляет восстановительные свойства в реакции (-ях):



26. Какой из разбавленных растворов одинаковой молярной концентрации имеет наименьшее значение pH?



27. Оксид азота (I) при нагревании легко разлагается до кислорода, т.к.:

1) N-O – связь менее прочная, чем N-N – связь;

2) центральный атом азота координационно насыщен;

3) кратность N-N – связи равна 2,5;

4) молекула линейна;

5) продукты реакции разложения более устойчивы, чем исходное вещество.

28. Установите соответствие между формулой оксида азота и способом его получения в лаборатории:

1) $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow$	A) N_2O
2) $\text{Cu} + \text{HNO}_3$ (конц) \rightarrow	B) NO
3) $\text{Cu} + \text{HNO}_3$ (30%) \rightarrow	C) N_2O_3
4) $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{HNO}_3 \rightarrow$	D) NO_2
5) $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow$ нагревание	E) N_2O_5

29. Оксид азота (I) можно собирать методом вытеснения воды, т.к.:

1) молекула оксида азота (I) полярна

2) оксид азота (I) тяжелее воздуха;

3) оксид азота (I) мало растворим в воде;

4) оксид азота (I) термодинамически неустойчив;

5) молекула оксида азота (I) слабо поляризуема.

30. Оксид азота (I) может проявлять в химических реакциях:

- 1) кислотные свойства;
- 2) основные свойства;
- 3) сильные окислительные свойства;
- 4) слабые восстановительные свойства;
- 5) комплексообразующие свойства.

31. Какие физические свойства N_2O можно наблюдать при термоллизе нитрата аммония?

- 1) низкую температуру кипения $t = -88,5^{\circ}C$;
- 2) низкую температуру плавления $t = -91,0^{\circ}C$;
- 3) газообразное агрегатное состояние;
- 4) отсутствие цвета;
- 5) плохую растворимость в воде.

32. В какой или каких реакциях оксид азота (I) проявляет окислительные свойства?

- 1) $N_2O \rightarrow$ нагрев. 2) $N_2O + C \rightarrow$ 3) $N_2O + Mg \rightarrow$ 4) $N_2O + P \rightarrow$

34. Оксид азота (I) не проявляет кислотные свойства, т.к.:

- 1) не растворим в воде;
- 2) молекула мало полярна;
- 3) невозможно образование устойчивой одинарной N–OH связи;
- 4) не может образовывать прочные водородные связи с молекулой воды;
- 5) молекула термодинамически неустойчива.

35. Молекула NO термически более устойчива, чем молекула N_2O , т.к.:

- 1) кратность N–O – связи в NO больше, чем кратность N–O связи в N_2O ;
- 2) молекула NO более полярна, чем молекула N_2O ;
- 3) N–O – связь в N_2O менее прочная, чем N–O связь в NO;
- 4) молекула NO – парамагнитна;
- 5) молекула NO кинетически более устойчива, чем молекула N_2O .

36. Оксид азота (II) димеризуется при низкой температуре, т.к.:

- 1) кратность N-O – связи равна 2,5;
- 2) молекула линейна и димеризация не вызывает стерических затруднений;
- 3) на π -разрыхляющей орбитали находится 1 электрон;
- 4) молекула полярна;
- 5) молекула димера прочнее молекулы мономера.

37. Оксид азота (II) в промышленности получают:

- | | |
|---|--|
| 1) $\text{Cu} + \text{HNO}_3 (30\%) \rightarrow$ | 3) $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow$ (t° , катализатор) |
| 2) $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow$ (t°) | 4) $\text{KNO}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |

38. В какой или каких реакциях NO проявляет окислительные свойства?

- | | |
|--|---|
| 1) $\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow$ | 3) $\text{NO} + \text{P} \rightarrow$ |
| 2) $\text{NO} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ | 4) $\text{NO} + [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \rightarrow$ |

39. Глеущая лучинка не загорается в атмосфере NO, т.к.:

- 1) оксид азота (II) способен к димеризации;
- 2) оксид азота (II) не может проявлять окислительных свойств;
- 3) быстро окисляется до NO_2 ;
- 4) не разлагается до кислорода в данных экспериментальных условиях;
- 5) не взаимодействует с углеродом в данных экспериментальных условиях.

40. Оксид азота (II) собирают только методом вытеснения воды, т.к.:

- 1) молекула оксида азота (II) полярна;
- 2) относительная плотность по воздуху равна 1;
- 3) оксид азота (II) мало растворим в воде;
- 4) оксид азота (II) термодинамически неустойчив;
- 5) молекула оксида азота (II) слабо поляризуема.

41. Охарактеризуйте строение молекулы оксида азота (III):

- 1) все атомы лежат в одной плоскости;
- 2) связь N-N неустойчивая;
- 3) связь между атомами азота одинарная;
- 4) атомные орбитали азота sp^2 -гибридизованы;
- 5) кратности всех N-O – связей равны 1,5.

42. Охарактеризуйте строение молекулы оксида азота (IV):

- 1) кратности всех N-O – связей равны 1,5;
- 2) атомные орбитали азота sp^2 гибридизованы;
- 3) молекула склонна к димеризации;
- 4) молекула имеет угловую форму;
- 5) на π -связывающей орбитали находится 1 электрон.

43. Оксид азота (IV) в лаборатории получают:

- 1) $Pb(NO_3)_2 \xrightarrow{t_0}$
- 2) $Cu + HNO_3 (30\%) \xrightarrow{t_0}$
- 3) $Cu + HNO_3 (конц) \rightarrow$
- 4) $NO + O_2 \rightarrow$

44. Оксид азота (IV) проявляет кислотные свойства в реакции/реакциях:

- 1) $NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$
- 2) $NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + NO$
- 3) $NO_2 + NaOH \rightarrow NaNO_3 + NaNO_2 + H_2O$
- 4) $NO_2 + H_2O + O_2 \rightarrow HNO_3$

45. Оксиды азота проявляют восстановительные свойства в реакции/реакциях:

- 1) $N_2O_5 + I_2 \rightarrow$
- 2) $NO_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
- 3) $NO + Na_2O_2 \rightarrow$
- 4) $NO_2 + O_3 \rightarrow$

46. Какие оксиды азота растворяются в щелочах?

- 1) N_2O
- 2) NO
- 3) N_2O_3
- 4) NO_2
- 5) N_2O_5

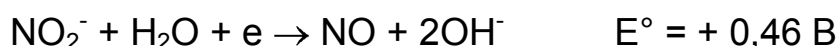
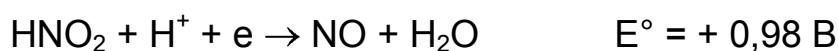
47. Охарактеризуйте свойства азотистой кислоты:

- 1) электролит средней силы;
- 2) существует только в водных растворах;
- 3) проявляет восстановительные свойства преимущественно в щелочной среде;
- 4) является сильным окислителем в щелочной среде;
- 5) основность равна 1.

48. Азотистая кислота проявляет кислотные свойства в реакции/реакциях:

- 1) $HNO_2 + BaO \rightarrow$
- 2) $HNO_2 + Na_2CO_3 \rightarrow$
- 3) $HNO_2 + NaOH \rightarrow$
- 4) $HNO_2 + KI + H_2SO_4 \rightarrow$

49. В какой среде окислительная функция солей азотистой кислоты выражена сильнее, если



- 1) в кислой
- 2) нейтральной
- 3) щелочной
- 4) кислотность среды не влияет на свойства

50. Укажите реакцию/реакции, которые используются для получения азотистой кислоты:

- 1) $\text{NaNO}_3 + \text{Pb} \rightarrow$
- 2) $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- 3) $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- 4) $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

51. Выберите правильные утверждения:

- 1) азотистая кислота проявляет окислительно-восстановительную двойственность, т.к. соединение неустойчиво;
- 2) в стандартных условиях азотистая кислота более сильный окислитель, чем азотная кислота;
- 3) азотная кислота является более устойчивым соединением, чем азотистая кислота вследствие большей насыщенности атома азота;
- 4) нитраты термически более устойчивы, чем нитриты;
- 5) нитриты термически более устойчивы, чем азотистая кислота.

52. Какие утверждения справедливы для описания строения молекулы азотной кислоты?

- 1) кратность концевых N-O – связей равна 2;
- 2) кратность концевых N-O – связей равна 1,5;
- 3) атомные орбитали азота sp^3 -гибридизованы;
- 4) молекула имеет геометрию искаженного плоского треугольника;
- 5) молекула имеет геометрию правильного плоского треугольника.

53. Какие утверждения справедливы для описания строения нитрат-иона?

- 1) кратность концевых N-O связей равна 2;
- 2) кратность N – O связей равна 1,3;
- 3) атомные орбитали азота sp^2 -гибридизованы;
- 4) молекула имеет геометрию искаженного плоского треугольника;
- 5) молекула имеет геометрию правильного плоского треугольника.

54. Неустойчивость молекулы азотной кислоты обусловлена:

- 1) полярностью N-O – связей;
- 2) насыщенностью атома азота;
- 3) неустойчивостью одинарной N-OH – связи;
- 4) sp^2 - гибридным состоянием атомных орбиталей азота;
- 5) искаженной геометрией молекулы.

55. Азотная кислота проявляет окислительные свойства в реакции/реакциях:

- | | |
|-----------------------------------|------------------------------------|
| 1) $HNO_3 + Zn \rightarrow$ | 3) $HNO_3 + PbO \rightarrow$ |
| 2) $HNO_3 + Cu(OH)_2 \rightarrow$ | 4) $HNO_3 + CH_3COONa \rightarrow$ |

56. Азотная кислота проявляет кислотные свойства в реакции или реакциях:

- | | |
|-----------------------------------|---------------------------------|
| 1) $HNO_3 + Mg \rightarrow$ | 3) $HNO_3 + CuO \rightarrow$ |
| 2) $HNO_3 + Fe(OH)_2 \rightarrow$ | 4) $HNO_3 + CaCO_3 \rightarrow$ |

57. Крепкая (30%, разб. 1:1) азотная кислота восстанавливается преимущественно до NO веществом/веществами:

- | | | | | |
|-------|-------|------|--------|--------|
| 1) Ba | 2) Fe | 3) S | 4) HBr | 5) ZnS |
|-------|-------|------|--------|--------|

58. Разбавленная (3-5 %) азотная кислота восстанавливается преимущественно до NH_4NO_3 веществом/веществами:

- | | | | | |
|-------|-------|------|--------|--------|
| 1) Ca | 2) Ag | 3) S | 4) HBr | 5) ZnS |
|-------|-------|------|--------|--------|

59. Укажите наиболее термически устойчивое соединение.

- | | | | |
|------------|-------------|-----------------|-----------------|
| 1) HNO_3 | 2) $NaNO_3$ | 3) $Mg(NO_2)_2$ | 4) $Cu(NO_2)_2$ |
|------------|-------------|-----------------|-----------------|

60. В стандартных условиях наиболее сильными окислительными свойствами обладает:

- | | | | |
|------------|-------------|------------|-------------|
| 1) HNO_2 | 2) $NaNO_2$ | 3) HNO_3 | 4) $NaNO_3$ |
|------------|-------------|------------|-------------|

61. Более сильные окислительные свойства «царской водки» по сравнению с азотной кислотой объясняются:

- 1) более высокой концентрацией азотной кислоты;
- 2) образованием комплексных хлоридов;
- 3) образованием в смеси атомарного хлора;
- 4) образованием в смеси оксида азота (II);
- 5) более высокой кислотностью среды.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
1. Общая характеристика элементов V группы главной подгруппы периодической системы.....	4
2. Азот.....	6
3. Соединения азота с водородом.....	9
3.1. Аммиак.....	9
3.2. Гидразин.....	16
3.3. Гидроксиламин.....	20
3.4. Азотистоводородная кислота.....	23
4. Оксиды азота.....	24
4.1. Оксид азота (I).....	24
4.2. Оксид азота (II).....	25
4.3. Оксид азота (III).....	29
4.4. Оксид Азота (IV).....	29
4.5. Оксид азота (V).....	31
5. Азотистая кислота и ее соли.....	32
6. Азотная кислота и ее соли.....	33
7. Применение соединений азота.....	37
8. Библиографический список.....	39
9. Вопросы для самоконтроля.....	40