

## Chuyên đề 9.1: Nitrogen và hợp chất

Cấu tạo, các dạng thù hình, tính chất vật lý, tính chất hoá học, điều chế, ứng dụng, trạng thái thiên nhiên của các đơn chất và hợp chất của các nguyên tố nhóm VA

### Phần I: HỆ THỐNG LÝ THUYẾT CƠ BẢN VÀ NÂNG CAO

#### I. KHÁI QUÁT VỀ NHÓM NITƠ

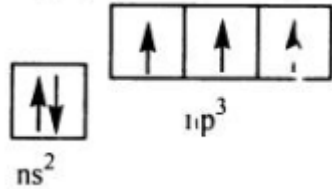
##### 1. Vị trí nhóm **nitrogen** trong bảng tuần hoàn

Nhóm **nitrogen** gồm các nguyên tố: **nitrogen** ( ${}^7\text{N}$ ), **phosphorus** ( ${}^{15}\text{P}$ ), arsenic ( ${}^{33}\text{As}$ ), antimony ( ${}^{51}\text{Sb}$ ) và bismuth ( ${}^{83}\text{Bi}$ ), moscovium ( ${}^{115}\text{Mc}$ ). Chúng đều thuộc các nguyên tố p.

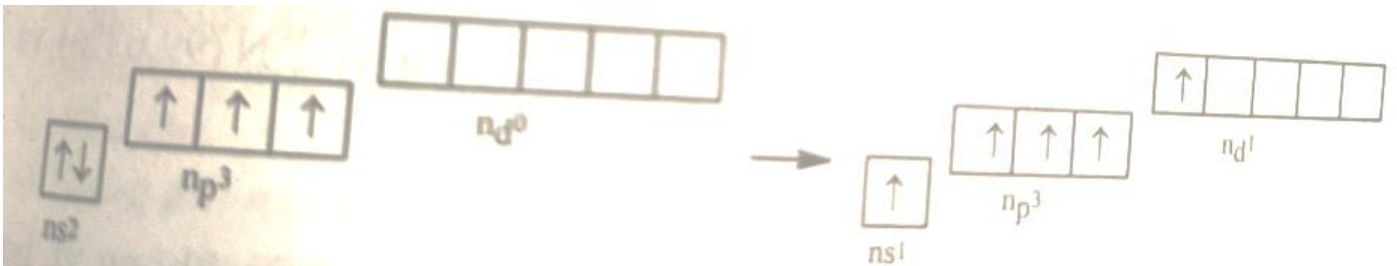
##### 2. Tính chất chung của các nguyên tố nhóm **nitrogen**

###### a) Cấu hình electron nguyên tử

Lớp ngoài cùng của nguyên tử là  $ns^2 np^3$  (có 5 electron).



- Ở trạng thái cơ bản, nguyên tử của các nguyên tố nhóm **nitrogen** có 3 electron độc thân, do đó trong một số hợp chất chúng có hoá trị ba.
- Đối với nguyên tử của các nguyên tố P, As, Sb và Bi ở trạng thái kích thích, một electron trong cặp electron của phân lớp ns có thể chuyển sang orbital d trống của phân lớp nd.



Như vậy, ở trạng thái kích thích nguyên tử của các nguyên tố này có 5 electron độc thân nên có thể có hoá trị năm trong các hợp chất.

###### b) Sự biến đổi tính chất của các đơn chất

###### • Sự biến đổi tính hoá - khử

Trong các hợp chất, các nguyên tố nhóm **nitrogen** có số **oxygen** hoá cao nhất là +5.

Ngoài ra, chúng còn có các số **oxi** hoá -3 **oxi** và +3. Riêng nguyên tử **nitrogen** còn có thêm các số **oxygen** hoá +1, +2, +4.

Do khả năng giảm và tăng số **oxi** hoá trong các phản ứng hoá học, nên nguyên tử các nguyên tố nhóm **nitrogen** thể hiện tính **oxi** hoá và tính khử. Khả năng **oxi** hoá giảm dần từ N đến Bi, phù hợp với chiều giảm độ âm điện của nguyên tử các nguyên tố trong nhóm.

###### • Tính kim loại - phi kim

Đi từ **nitrogen** đến bismuth, tính phi kim của các nguyên tố giảm dần, đồng thời tính kim loại tăng dần. **Nitrogen**, **phosphorus** là các phi kim. Asen thể hiện tính phi kim trội hơn tính kim loại, Antimon thể hiện tính kim loại và tính phi kim ở mức độ gần như nhau, còn bitmut tính kim loại trội hơn tính phi kim.

###### c) Sự biến đổi tính chất của các hợp chất

• Hợp nhất với **hydrogen** Tất cả các nguyên tố nhóm **nitrogen** đều tạo được hợp chất khí với **hydrogen** (**hidride**), có công thức chung là  $\text{RH}_3$ . Độ bền nhiệt của các **hidride** giảm dần từ  $\text{NH}_3$  đến  $\text{BiH}_3$ . Dung dịch của chúng không có tính **Acid**.

###### • Oxide và hydroxide

Từ N đến Bi, tính **Acid** của các **oxide** và **hydroxide** tương ứng giảm dần đồng thời tính **base** của chúng tăng dần. Độ bền của các hợp chất với số **oxi** hoá +3 tăng, còn độ bền của các hợp chất với số **oxi** hoá +5 nói chung giảm. Các **oxide** của **nitrogen** và **phosphorus** với số **oxygen** hoá +5 ( $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}$ ) là **oxide Acid**, **hydroxide** của chúng là các **Acid** ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Trong các **oxide** với số **oxygen** hoá +3 thì  $\text{As}_2\text{O}_3$  là **oxide** lưỡng tính, tính **Acid** trội hơn tính **base**,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  là **oxide** lưỡng tính, tính **base** trội hơn tính **Acid**, còn  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , là **oxide base**, tan dễ dàng trong dung dịch **Acid** và hầu như không tan trong dung dịch kiềm.

## II. NITROGEN

## 1. Cấu tạo phân tử

Nguyên tử **nitrogen** có cấu hình electron:  $1s^2 2s^2 2p^3$ , phân lớp ngoài cùng có 3 electron độc thân. Hai nguyên tử **nitrogen** liên kết với nhau bằng ba liên kết cộng hóa trị không có cực, tạo thành phân tử  $N_2$ .

Công thức electron	Công thức Lewis	Công thức cấu tạo	Công thức phân tử
:N::N:	:N <sup>o</sup> N:	N <sup>o</sup> N	N <sub>2</sub>

Nguyên tố **nitrogen** trong tự nhiên là hỗn hợp hai đồng vị  $^{14}_7N$  (99,63%) và  $^{15}_7N$  (0,37%)

## 2. Tính chất vật lí

Ở điều kiện thường, **nitrogen** là chất khí không màu, không mùi, không vị, hơi nhẹ hơn không khí, hóa lỏng ở  $-196^\circ C$ , hóa rắn ở  $-210^\circ C$ , rất ít tan trong nước, (ở nhiệt độ thường, 1 lít nước hòa tan được 0,015 lít khí **nitrogen**). **Nitrogen** không duy trì sự cháy và sự hô hấp.

## 3. Tính chất hóa học

• Vì có liên kết ba với năng lượng liên kết lớn ( $E_{N=N} = 946 \text{ kJ/mol}$ ) nên phân tử **nitrogen** rất bền, chỉ ở nhiệt độ cao mới phân li thành nguyên tử. Do vậy, ở nhiệt độ thường, **nitrogen** khá trơ về mặt hóa học, nhưng ở nhiệt độ cao, **nitrogen** trở nên hoạt động hơn và có thể tác dụng với nhiều chất.

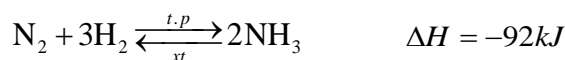
• Tùy thuộc vào bản chất phản ứng mà **nitrogen** thể hiện tính **oxi** hoá hay tính khử.

Tuy nhiên, tính **oxi** hoá vẫn trội hơn tính khử.

### a) Tính oxi hóa

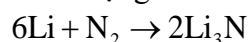
• Tác dụng với **hydrogen**

Ở nhiệt độ cao (trên  $400^\circ C$ ), áp suất cao và có chất xúc tác, **nitrogen** tác dụng trực tiếp với **hydrogen** tạo ra khí **ammonia**.



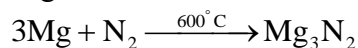
• Tác dụng với kim loại

Ở nhiệt độ thường, **nitrogen** chỉ tác dụng với **Lithium**

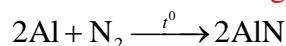


#### Lithium nitride

Ở nhiệt độ cao, **nitrogen** tác dụng với một số kim loại như Ca, Mg, Al, ..

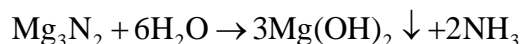
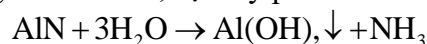


#### magnesium nitride



#### aluminium nitride

Các **nitride** kim loại là những tinh thể ion, bị thủy phân hoàn toàn giải phóng  $NH_3$

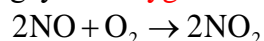


### b) Tính khử

Ở nhiệt độ cao khoảng  $3000^\circ C$  (hoặc nhiệt độ của lò hồ quang điện), **nitrogen** kết hợp trực tiếp với **oxygen** tạo ra khí NO.



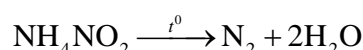
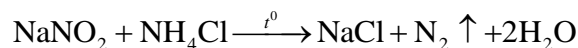
Khí NO không màu kết hợp ngay với **oxygen** trong không khí tạo ra **nitrogen dioxide** ( $NO_2$ ) màu nâu.



Các **oxide** khác của **nitrogen** như  $N_2O, N_2O_3, N_2O_5$  không điều chế được từ phản ứng trực tiếp giữa **nitrogen** và **oxygen**.

## 4. Điều chế

### a) Trong phòng thí nghiệm



### b) Trong công nghiệp.

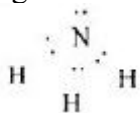
Trong công nghiệp người ta hóa lỏng không khí sau đó tách  $N_2$  ra khỏi  $O_2$  bằng phương pháp chưng cất phân đoạn.

### III. HỢP CHẤT CỦA NITROGEN VỚI HYDROGEN

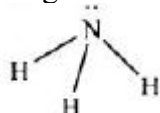
#### 1. AMONIA

##### a) Cấu tạo phân tử

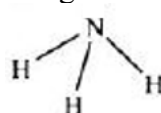
Công thức electron



Công thức Lewis



Công thức cấu tạo



Công thức phân tử  
NH<sub>3</sub>

Phân tử NH<sub>3</sub>, có cấu tạo hình chóp, với nguyên tử **nitrogen** ở đỉnh, đáy là tam giác mà đỉnh là ba nguyên tử **hydrogen**. Ba liên kết N-H đều là liên kết có cực, các cặp electron chung đều lệch về phía nguyên tử **nitrogen**. Do đó, NH<sub>3</sub> là phân tử có cực.

Góc HNH = 107°, độ dài liên kết N - H khoảng 0,102 nm.

(Trong phân tử NH<sub>3</sub> nguyên tử trung tâm N lai hóa sp<sup>3</sup>, phân tử còn 1 cặp electron chưa liên kết, góc liên kết bé hơn góc tứ diện (108,5°))

##### b) Tính chất vật lí

- NH<sub>3</sub> là chất khí không màu, mùi khai và sốc, nhẹ hơn không khí nên có thể thu NH<sub>3</sub> bằng phương pháp đẩy không khí.
- Khi NH<sub>3</sub> tan nhiều trong nước (ở 20°C, 1 lít H<sub>2</sub>O hòa tan 800 lít khí NH<sub>3</sub>).
- Dung dịch NH<sub>3</sub> đậm đặc thường có nồng độ 25%.

##### c) Tính chất hóa học

###### \* Tính base yếu

- Tác dụng với nước

Khi tan trong nước, một phần nhỏ phân tử NH<sub>3</sub> kết hợp với ion H<sup>+</sup> của nước, tạo thành ion **ammonium** NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

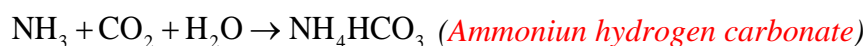
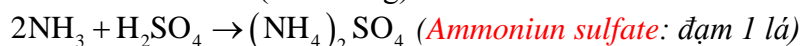
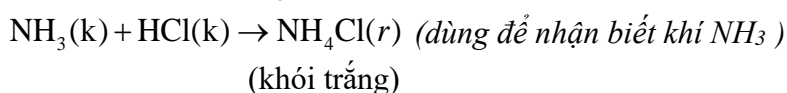
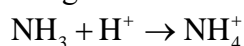


Hằng số phân li của NH<sub>3</sub> trong nước ở 25°C là

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

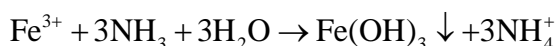
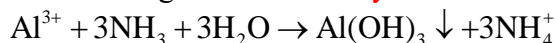
Như vậy, dung dịch NH<sub>3</sub> có tính **base** yếu. Dung dịch NH<sub>3</sub> làm **phenolphthalein** từ không màu chuyển sang màu hồng, quỳ tím chuyển sang màu xanh.

- Tác dụng với **Acid** NH<sub>3</sub> phản ứng với **Acid** cho muối **ammonium**.



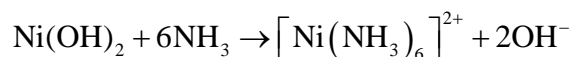
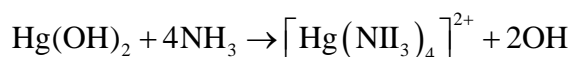
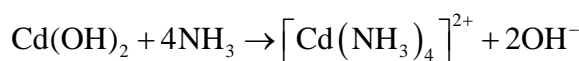
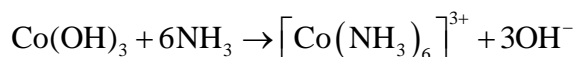
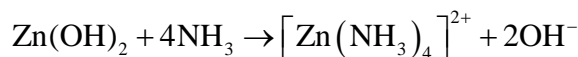
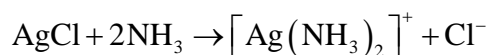
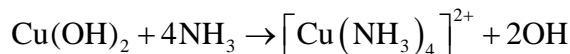
- Tác dụng với dung dịch muối

Dung dịch NH<sub>3</sub> có khả năng kết tủa nhiều **hydroxide** kim loại khi tác dụng với dung dịch muối của chúng.



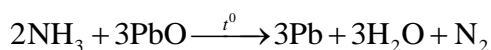
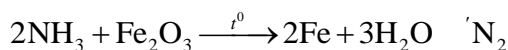
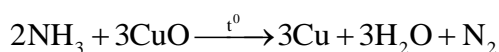
###### \*) Khả năng tạo phức

Dung dịch NH<sub>3</sub> có khả năng hòa tan **hydroxide** hay muối ít tan của một số kim loại như Ag, Cu, Zn, Co, Cd, Hg, Ni tạo thành các dung dịch phức chất

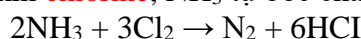


Sự hình thành các ion phức trên là do trong phân tử  $\text{NH}_3$ , **nitrogen** còn một cặp electron không liên kết nên nó dễ tạo liên kết cho – nhận với **orbital** trống của ion kim loại.

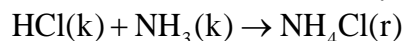
**\*) Tính khử**



Dẫn khí  $\text{NH}_3$  vào bình chứa khí **chlorine**,  $\text{NH}_3$  tự bốc cháy tạo ra ngọn lửa có "khói" trắng.



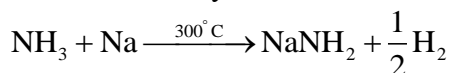
"Khói" trắng là những hạt  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sinh ra do khí  $\text{NH}_3$  vừa tạo thành hóa hợp với  $\text{HCl}$ .



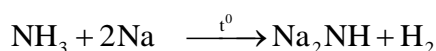
Để loại bỏ khí **chlorine** trong phòng thí nghiệm, người ta dùng khí  $\text{NH}_3$ .

**\*) Phản ứng thế**

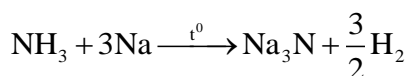
- Trong phân tử  $\text{NH}_3$  có thể thay thế 1, 2 hoặc cả 3 nguyên tử H bằng kim loại kiềm:



**sodium amide**

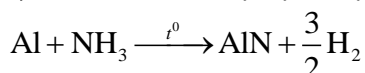


**sodium imide**



**sodium nitride**

- Ở nhiệt độ cao, rất nhiều kim loại tạo được muối **nitride** với **ammonia**

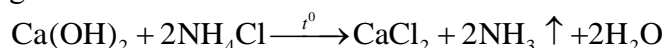


**d) Điều chế**

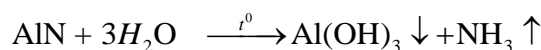
**\*) Trong phòng thí nghiệm**

- Đun nhẹ dung dịch  $\text{NH}_4\text{OH}$  đặc 25%

- Cho dung dịch kiềm tác dụng với muối **ammonium**:



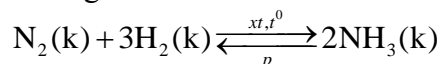
- Thủy phân muối **nitride**:



Để làm khô khí  $\text{NH}_3$ , người ta cho khí  $\text{NH}_3$  có lẫn hơi nước đi qua bình đựng vôi sống ( $\text{CaO}$ ).

**\*) Trong công nghiệp**

Tổng hợp từ  $\text{N}_2$  và  $\text{H}_2$  theo phản ứng:



Nhiệt độ: 450 - 500°C.

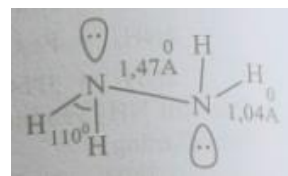
Áp suất: 200 - 300 atm.

Chất xúc tác: Fe được trộn thêm  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , ...

## 2. HYDRAZINE

### a) Cấu tạo phân tử

Phân tử hydrazine được cấu tạo bởi hai nhóm amine  $\text{NH}_2$  liên kết với nhau bằng liên kết đơn giữa hai nguyên tử nitrogen. Độ dài liên kết N – N là  $1,47\text{Å}$ , độ dài liên kết N – H là  $1,04\text{Å}$ , góc NNH cũng như góc HNH vào khoảng  $110^\circ$ . Phân tử hydrazine có cấu trúc không gian không đối xứng, momen lưỡng cực của phân tử  $\mu \sim 1,85\text{D}$ .

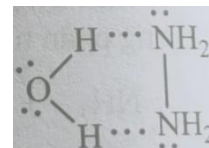


### b) Tính chất vật lí

Ở điều kiện thường hydrazine là chất lỏng, không màu, giống như dầu, hút ẩm rất mạnh, rất độc, bốc khói mạnh trong không khí, khối lượng riêng  $1,021\text{gam/cm}^3$ , nóng chảy ở  $2^\circ\text{C}$ , nhiệt độ sôi  $114^\circ\text{C}$ .

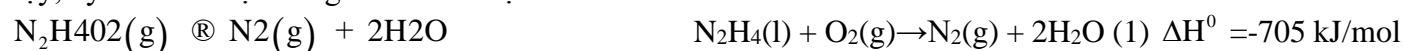
Hydrazine tan vô hạn trong nước và trong alcohol. Trong nước, hydrazine tạo nên hydrazine hydrate bền  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  trong đó  $\text{N}_2\text{H}_4$  liên kết với  $\text{H}_2\text{O}$  bằng liên kết hydrogen.

Hydrazine hydrate là chất lỏng nhớt, bốc khói trong không khí, hoá rắn ở  $-51,7^\circ\text{C}$ , sôi ở  $120^\circ\text{C}$ .

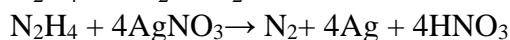
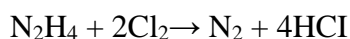


### c) Tính chất hoá học

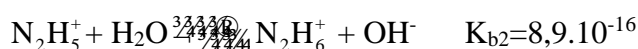
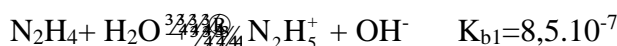
Hydrazine có tính khử mạnh (mạnh hơn ammonia). Nó phản ứng với  $\text{O}_2$  không khí và toả nhiều nhiệt. Do vậy, hydrazine được dùng làm nhiên liệu cho tên lửa.



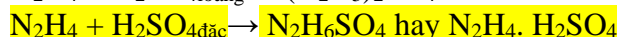
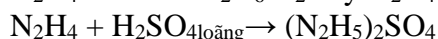
Trong dung dịch, hydrazine bị oxi hoá bởi halogen,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{IO}_3^-$ , ... tạo ra  $\text{N}_2$



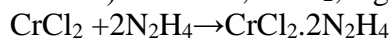
Hydrazine là một base hai nấc, yếu hơn ammonia.



Khi phản ứng với acid (như  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  loãng) thì hydrazine tạo hai muối  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  và  $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$



Các muối của hydrazine đều dễ tan trong nước. Hydrazine có thể phản ứng với một số muối của kim loại (tương tự như ammonia) như  $\text{LiCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{AgClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{CrCl}_2$ .



### d) Ứng dụng và điều chế

Hydrazine được dùng nhiều trong tổng hợp hữu cơ, trong công nghiệp chất dẻo, cao su, thuốc trừ sâu, thuốc nổ, ...

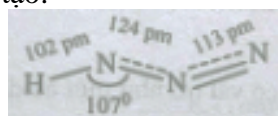
Trong công nghiệp, hydrazine thường được điều chế bằng cách cho sodiumhypochlorite tác dụng với ammonia có mặt gelatine làm xúc tác.



## 3. $\text{HN}_3$

### a) Cấu tạo phân tử

Phân tử hydrogen azide có cấu tạo:



Như vậy, phân tử hydrogen azide có ba liên kết (1 liên kết đơn N-H, 1 liên kết đôi N=N một liên kết ba N≡N).

### b) Tính chất

Hydrogen azide là một chất lỏng không màu, có mùi khó chịu, độc, hoá rắn ở  $-80^\circ\text{C}$  và sôi ở  $37^\circ\text{C}$ .