كيمياء

عناصر المجموعة الرئيسة

المجموعة الخامسة عشر

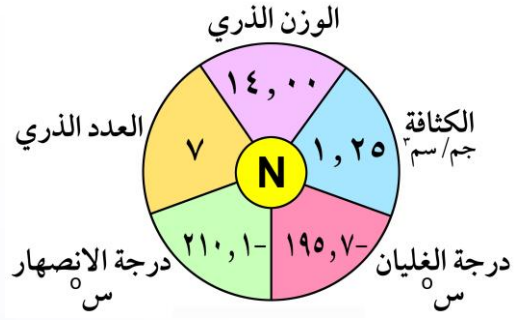
مجموعة النيتروجين

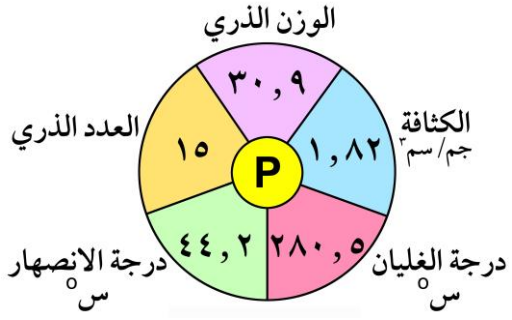
الإعداد

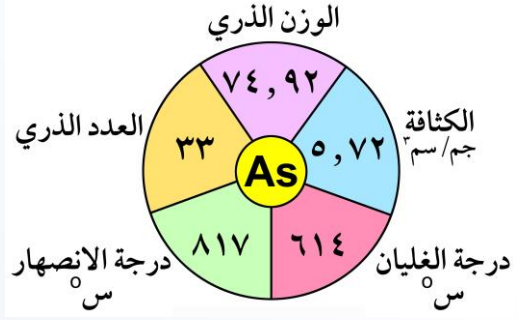
د. حامد الصاعدي أكرم أمير العلي

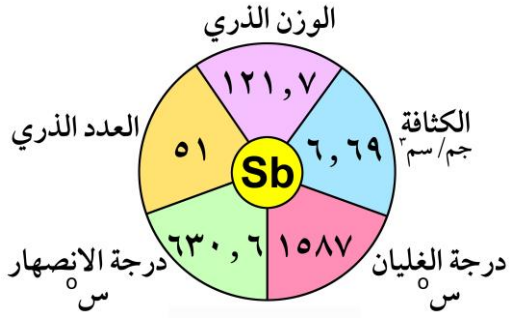
1441 - 2020

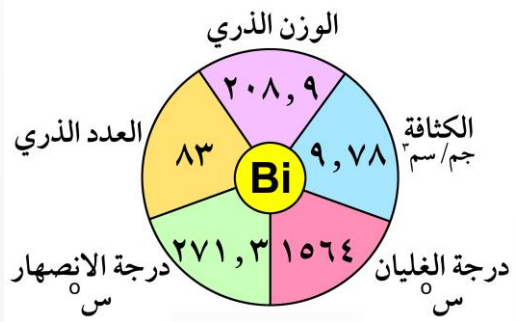
- تحتوي المجموعة الخامسة عشر على العناصر التالية : النيتروجين (N)،الفوسفور (P)، الزرنيخ (As)، الأنتيمون (Sb)، البزموث (Bi).
- تتميز هذه المجموعة بتوزيع عناصرها الإلكتروني الذي ينتهي بالصيغة $ns^2\ np^3$.
- يلاحظ في هذه المجموعة أن الصفات الفلزية تزداد مع ازدياد العدد الذري ، و يلاحظ أيضا التدرج في الخصائص و الصفات كلما انتقلنا من النيتروجين إلى البزموث .
- النيتروجين و الفوسفور تعتبر عناصر لا فلزية ، بينما الزرنيخ و الأنتيمون عناصر شبه فلزية و البزموث عنصر فلزي.
- يوجد النيتروجين حرا في الطبيعة على شكل N_2، كما يوجد و بكميات كبيرة على شكل مركب غير عضوي وهو نترات النيتروجين يعرف باسم ملح شيلي .











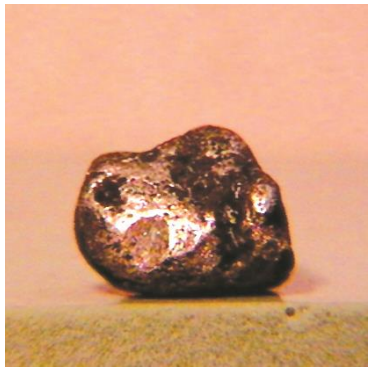
يمكن تحضير النيتروجين في المختبر من خلال تفاعل نتريت الصوديوم مع كلوريد الأمونيوم و من ثم تسخين نتريت الأمونيوم:

$$NH_4Cl + NaNO_2 \rightarrow NaCl + NH_4NO_2$$
$$NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$$

❖ أما الفوسفور فهو لا يوجد حرا في الطبيعة و لكنه يوجد في شكل مركبات عدة من بينها فوسفات الكالسيوم مثلا ، و أيضا يوجد في العديد من المعادن مثل الأباتيت $Ca_5X(PO_4)_3$.

العنصر	الرمز	التوزيع الإلكتروني	عدد التأكسد
نيتروجين	N	$[He]2S^2\ 2p^3$	٥+، ٤+، ٣+، ٢+، ١+، ١−، ٢−، ٣−
فوسفور	P	$[Ne]3S^2\ 3p^3$	٥+، ٤+، ٣+، ٣−
زرنيخ	As	$[Ar]\ 3d^{10}\ 4S^2\ 4p^3$	٥+، ٣+
أنتيمون	Sb	$[Kr]\ 4d^{10}\ 5S^2\ 5p^3$	٥+، ٣+
بزموث	Bi	$[Xe]\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6S^2\ 6p^3$	٥+، ٣+

الخصائص العامة



بزموث

زرنيخ

فوسفور أحمر

1 - مدارها الأخير يحتوي على خمسة إلكترونات .
2 - تعرف هذه المجموعة باسم النيكتوجينات أو الخانقات بالعربية.
3 - يشكل النيتروجين 78% من الغلاف الجوي .
4 - أكثر عناصر المجموعة انتشارا في القشرة الأرضيه هو الفوسفور .
5 - حيث أن الفلك p نصف ممتليء فإن هذه العناصر تعتبر مستقرة .
6 - النيتروجين مادة غازية بينما الفوسفور و الزرنيخ و البزموث موادا صلبة.
7 - يوجد النيتروجين على شكل جزى ثنائي الذره برابطة ثلاثية $N \equiv N$.
8 - توجد العناصر الفوسفور و الزرنيخ و الأنتيمون على شكل جزيء رباعي الذرات و تركيبه الهندسي رباعي الأوجه .
9 - الحجم الذري يزداد في المجموعة من أعلى لأسفل .
10 - بسبب حجم النيتروجين الصغير نسبيا فإنه يمتلك كهرسالبية عالية.
11 - الكهرسالبية تقل في المجموعة من أعلى لأسفل .
12 - درجة الانصهار في المجموعة تزداد من النيتروجين إلى الزرنيخ و من ثم تنخفض .
13 - بسبب الحجم الكبير و الخصائص الفلزية للانتيمون و البزموث فإن درجة حرارة انصهارهما تكون منخفضة.
14 - يوجد للفوسفور ثلاثة حالات تآصلية و هي الفوسفور الأبيض و الأحمر و الأسود.
15 - يظهر الفوسفور حالة تأكسد -3 في بعض المركبات مثل Zn_3P_2 .

16 - يظهر النيتروجين عدة حالات تأكسد كما في الجدول التالي:

N_2O_5	NO_2	N_2O_3	NO	N_2O	NH_2OH	N_2H_4	Li_3N
٥+	٤+	٣+	٢+	١+	١−	٢−	٣−

❖ هيدريدات عناصر المجموعة الخامسة عشر

- ❖ يمكن لعناصر المجموعة الخامسة أن تتفاعل مع الهيدروجين تشكل هيدريدات من نوع MH_3
- ❖ عند دراسة هيدريدات عناصر المجموعة الخامسة عشر يلاحظ بأن درجات غليانها تزداد كلما انتقلنا في المجموعة من أعلى لأسفل مع وجود حالة شاذه و هي الأمونيا NH_3 حيث درجات غليانها مرتفعة بسبب وجود الرابطة الهيدروجينية H...N-H
- ❖ كما أنه يلاحظ بأن زاوية الرابطة H-M-H تقل كلما انتقلنا في المجموعة من أعلى لأسفل وكذلك الإستقرارية الحرارية تقل من أعلى لاسفل أيضا .
- ❖ من أشهر تلك المركبات الأمونيا NH_3 و الفوسفين PH_3، الزرنيخين AsH_3، الأنتيمونين SbH_3 والبزموثين BiH_3 .

❖ يمكن تحضير الهيدريدات تقريبا بنفس الطريقة و ذلك عن طريق إما تميؤ المركبات الثنائية لتلك العناصر أو من خلال تفاعلها مع الحموض المخففة .

$$Mg_3N_2 + 6H_2O \rightarrow 3Mg(OH)_2 + 2NH_3$$

$$Ca3P2 + 6HCl \rightarrow 3CaCl2 + 2PH3$$

❖ عند دراسة هيدريدات المجموعة الخامسة عشر يلاحظ ما يلي :

1 - استقرارية الهيدريدات تقل كلما انتقلنا في المجموعة من أسفل لأعلى أي أن NH_3 أكثر استقرارا من BiH_3، لأن حجم الذرة المركزية يزداد و بالتالي تصبح الرابطة الفلز-الهيدروجين أكثر ضعفا .

2 - الخاصية الإختزالية للهيدريدات تزداد تدريجيا من أعلى لأسفل ، لذلك يلاحظ أن الأنتيمونين و البزموثين عوامل مختزلة قوية.

3 - الأمونيا NH_3 و الفوسفين PH_3 غازان متطايران و عديمان اللون .

4 - الاستقرارية الحرارية لتلك الهيدريدات تقل من أعلى لأسفل المجموعة لذلك نجد بأن أقلها استقرارا هو BiH_3 بسبب الانخفاض في طاقة الرابطة M-H .

5 - لجميع تلك الهيدريدات شكل هرمي مع تواجد زوج من الإلكترونات على الذرة المركزية لذلك فإن تلك الهيدريدات ممكن اعتبارها قواعد لويس. و يمكن ترتيب تلك الهيدريدات حسب قوتها القاعدية كما يلي :

$$NH_3 > PH_3 > AsH_3 > SbH_3 > BiH_3$$

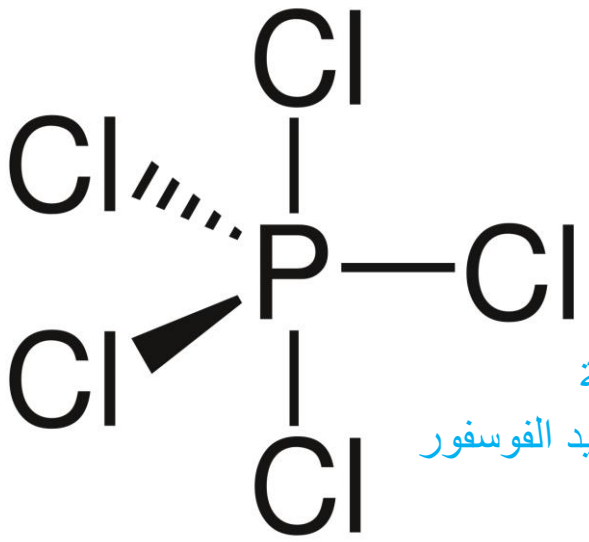
6 - بسبب الفارق العالي في الكهرسالبية بين النيتروجين و الهيدروجين ، فإن الأمونيا قادر على تشكيل روابط هيدروجينية .

هاليدات عناصر المجموعة الخامسة عشر

- يمكن لعناصر المجموعة الخامسة أن تتفاعل مع الهالوجينات لتشكيل الهاليدات الثلاثية و الخماسية .
- يكون التهجين في الهاليدات الثلاثية من نوع sp^3 و تركيبها الهندسي رباعي الأوجه الممدد أو هرمي .
- الهاليدات الخماسية يكون تهجينها من نوع sp^3d و شكلها البنائى هرمي ثنائي مزدوج.
- يمكن تميؤ الهاليدات الثلاثية بتفاعلها مع الماء ، حيث تقل عملية التميؤ في المجموعة من أعلى لأسفل، فنلاحظ بأن NCl_3 يتميأ بسهوله و لكن تكون هناك صعوبة في عملية تميؤ $SbCl_3$ و $BiCl_3$.
- لا يمكن تميؤ NF_3 بسبب عدم تواجد فلك d فارغ مع النيتروجين ، و أيضا لا يمكن تميؤ PF_3 و PF_5 لأن الرابطة P-F أقوى من الرابطة التساهمية P-O .
- نتائج تميؤ بعض هاليدات عناصر هذه المجموعة يمكن توضيحها من خلال التفاعلات التالية :

$$NCl_3 + 3H_2O \rightarrow NH_3 + 3HOCl$$
$$PCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HCl$$
$$2AsCl_3 + 3H_2O \rightarrow As_2O_3 + 6HCl$$
$$BiCl_3 + H2O \rightarrow BiOCl + 2HCl$$

- ما عدا NF_3 يلاحظ أن هاليدات النيتروجين غير مستقرة و تتفكك بعنف شديد . فثلاثي فلوريد النيتروجين NF3 مادة مستقرة و خاملة ، بينما مادة ثلاثي كلوريد النيتروجين شديدة الانفجار و خطيرة جدا.
- ثلاثي فلوريد أو ثلاثي كلوريد الفوسفور أو الأنتيمون يمكن اعتبارها حموضا ودرجة الحموضة تقل في المجموعة كلما انتقلنا من أعلى لأسفل : $PCl_3 > AsCl_3 > SbCl_3$



الصيغة البنائية
لخماسي كلوريد الفوسفور

- كما أن النيتروجين لا يمكن أن يكوّن خماسي الهاليد بسبب عدم توفر فلك d فارغ. خماسي كلوريد الفوسفور PCl_5 غير مستقر بسبب طول الروابط المحورية و بالتالي ضعفها ، و عليه يتفكك خماسي كلوريد الفوسفور إلى PCl_3 و Cl_2 .

$$PCl_5 \leftrightharpoons PCl_3 + Cl_2$$

- و عند تميؤ خماسي كلوريد الفوسفور PCl_5 ينتج حمض الأورثوفوسفوريك.

$$PCl_5 + 4H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 5HCl$$

- إن عدم استقرارية مادة خماسي كلوريد الفوسفور PCl_5 تجعله لأن يكون عامل كلورة ممتاز . جميع خماسي الألدهيدات تعتبر حموضا لأنها يمكن أن تستقبل زوجا من الإلكترونات من أيون الهاليد .
- كما أن مادة خماسي كلوريد الفوسفور PCl_5 تعتبر مركبا أيونيا و تتفاعل مع الرطوبة لذلك يجب حفظها في زجاجات محكمة الإغلاق .
- و بسبب كبر حجم ذرات اليود و الفارق البسيط في الكهرسالبية بين اليود و الفوسفور فإنه لا يمكن أن توجد PI_5 .

خماسي كلوريد الفوسفور

النيتريدات و الفوسفيدات

- هناك بعض الفلزات النشطة مثل الليثيوم و فلزات المجموعة الثانية يمكن أن تكون النيتريدات و التي تحتوي على أيون النيتريد N^{3-}، و عند تميؤ تلك المواد فإنها تنتج الأمونيا .

$$Li_3N + 3H_2O \rightarrow NH_3 + 3Li^+ + 3OH^-$$

- يمكن للفوسفور و الزرنيخ أن تشكل الفوسفيدات و الزرنيخيدات و التي عند تميؤها تنتج PH_3 و AsH_3 .

طرق تحضير النيتروجين

1 – من الهواء

- يحتوي الهواء الطبيعي على O_2، CO_2، H_2Oو N_2 أيضا . فعند امرار الهواء الجاف فوق نحاس ساخن فإنه يتم ازالة الأكسجين و من ثم يتم ازالة ثاني أكسيد الكربون من خلال امرار الهواء في محلول قلوي و أخير يتم ازالة الماء بإمرار الهواء في $CaCl_2$.

2 – تحضير النيتروجين من مركباته

$$NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$$

$$NaNO_2 + NH_4Cl \rightarrow N_2 + 2H_2O + NaCl$$

❖ 3 - من خلال امرار NH3 فوق CuO الساخن

$$2NH_3 + 3Cu \rightarrow 3Cu + 3H_2O + N_2$$

4 - اختزال NH_3 بغاز الكلور

$$2NH_3 + 3Cl_2 \rightarrow N_2 + 6HCl$$

التفاعلات الكيميائية للنيتروجين

النيتروجين عنصر غير نشط و يتفاعل عند درجات الحرارة العالية

1 – التفاعل مع الهيدروجين

$$N_2 + 3H_2 \leftrightharpoons 2NH_3 + heat$$

2 - التفاعل مع الأكسجين

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$$
$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

3 - التفاعل مع الفلزات لتكوين النيتريدات

$$N_2 + 3Mg \rightarrow Mg_3N_2$$

Ammonia
أمونيا

طرق تحضير الأمونيا NH_3

1 - الاتحاد المباشر بين النيتروجين و الهيدروجين

بالاتحاد المباشر بين النيتروجين و الهيدروجين عند درجات الحرارة العالية

$$N_2 + 3H_2 \leftrightharpoons 2NH_3 + heat$$

أفضل الظروف للحصول على الأمونيا هي التي تتوافق مع مبدأ لوتشتالييه

1 – رفع الضغط إلى 100 ضغط جوي .

2 – تخفيض درجة الحرارة إلى 500 درجة سيليزية .

3 – امتصاص الأمونيا عند اضافة الماء السائل

4 – زيادة كمية النيتروجين أو الهيدروجين أو كلاهما .

يحول الأمونيا إلى كبريتات الامونيوم $(NH_4)_2SO_4$ عند تفاعله مع حمض الكبريتيك و الذي يستخدم كسماد زراعي أو أن يتم أكسدته إلى حمض النيتريك HNO_3.

2 – من السائل الغازي

امرار الغازات الناتجة من التقطير الاتلافي للفحم في الماء ينتج ما يعرف باسم السائل الغازي . يتم تقطير أو الأمونيا عن الماء بعد اضافة بعض الكلس لتذويب ملح الامونيوم و من ثم امرار السائل على حمض الكبريتيك للحصول على كبريتات الامونيوم $(NH_4)_2SO_4$ و الذي يستخدم كسماد زراعي .

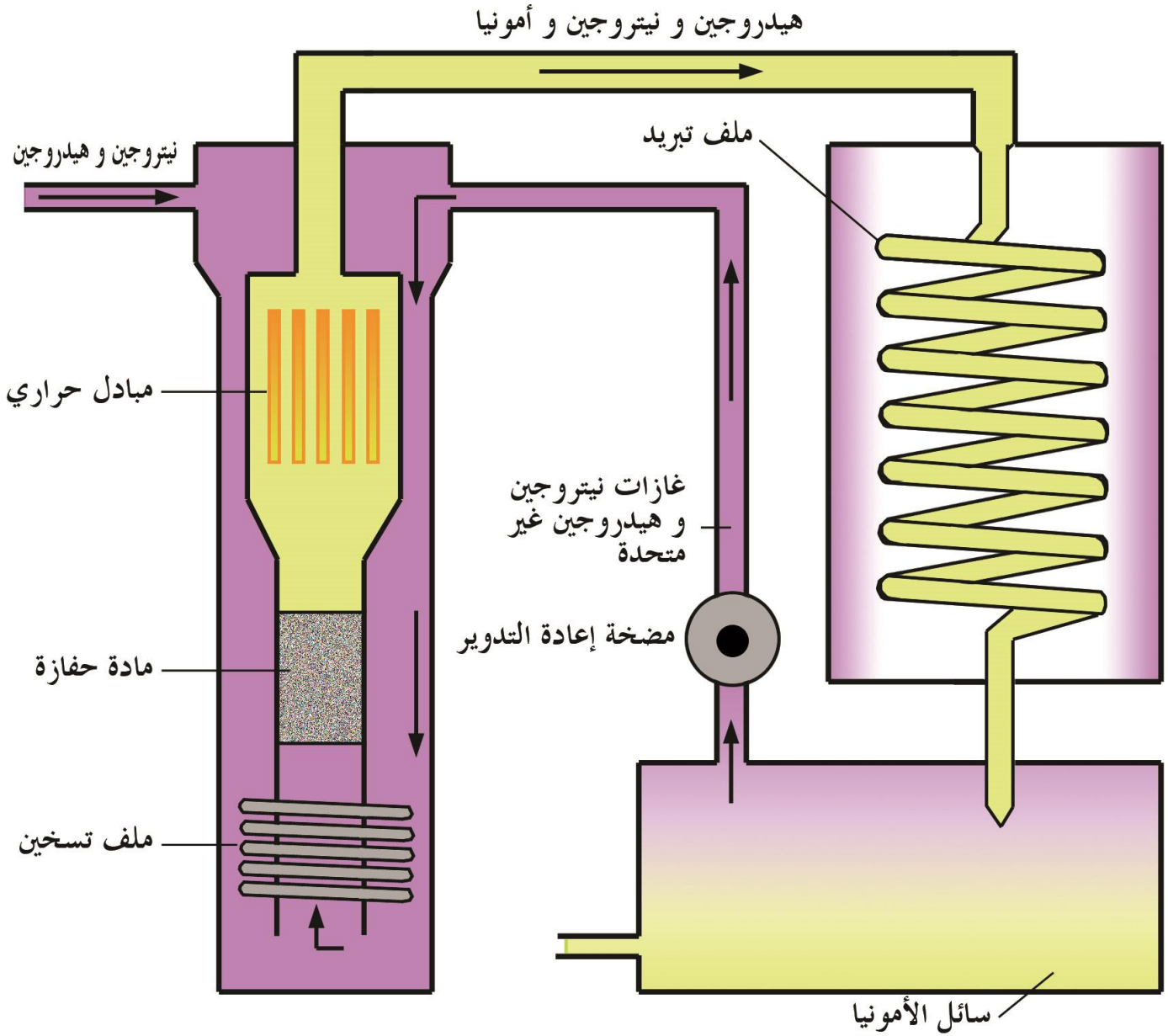
3 - طريقة هابر لتصنيع الأمونيا

تعرف أيضا باسم طريقه هابر-بوش أو طريقة صنع الأمونيا و هي طريقة تصنيع الأمونيا مباشرة من الهيدروجين و النيتروجين .

تعتبر طريقة هابر من أولى الطرق الصناعية التي يستخدم فيها الضغط العال لاجراء التفاعلات الكيميائية ، ففي هذه الطريقة يتم تفاعل النيتروجين مع الهيدروجين مباشرة تحت ضغط عال و درجة حرارة عالية و ذلك حسب التفاعل التالي :

$$3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3$$

و عند استخدام الحديد كعامل حفاز فإنه يمكن ان يجرى التفاعل عند درجة حرارة منخفضة يمكن التعامل معها عمليا ، فاستخدام درجة حرارة منخفضة و ضغط عال يزيح موضع التفاعل نحو تكوين الأمونيا و بالتالي الحصول على كمية كبيرة من الأمونيا .



4 – تفاعل المحال القلوية مع ملح الأمونيوم (طريقة لتحضير الامونيا في المعمل)

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O$$

5 - حلمهة النيتريدات

$$AlN + 3H_2O \rightarrow NH_3 + Al(OH)_3$$

6 - الاختزال المحفز لحمض النيتريك

$$HNO_3 + 4H_2 \rightarrow NH_3 + 3H_2O$$

التفاعلات الكيميائية للأمونيا

1 – الإضافة :

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4OH$$
$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$$

2 - الخصائص الإختزالية للأمونيا

أ – التفاعل مع الاكسجين

$$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O$$

ب - عند امرار NH_3 على **CuO** فإنه يختزله إلى **Cu**

$$2NH_3 + 3CuO \rightarrow 3Cu + N_2 + 3H_2O$$

ج – زيادة من الأمونيا مع الكلور يحوله إلى النيتروجين

$$NH_3 + 3Cl_2 \rightarrow N_2 + 6H_2O_2$$

د – تفاعلات الأستبدال

$$2NH_3 + Na \rightarrow 2NaNH_2 + H_2$$
$$NH_3 + Cl_2 \rightarrow NH_2Cl + HCl$$

هـ - يستخدم الامونيا لترسيب أغلب هيدروكسيدات الفلزات

$$3NH_4OH + FeCl_3 \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$$

و - يتفاعل الأمونيا مع الحموض القوية بسهولة و كذلك مع الفلزات القلوية والقلوية الترابية ناتجا عن ذلك الأميدات

$$2NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$$
$$2Na + 2NH_3 \rightarrow 2NaNH_2 + H_2$$

ز - الأمونيا قابل للتفكك إلى نيتروجين و هيدروجين عند درجات الحرارة العالية و بوجود عامل مساعد ، لذلك يستخدم الأمونيا كعامل مختزل لإنتاج النحاس و النيتروجين:

$$CuO + 2NH_3 \rightarrow 3Cu + N_2 + 3H_2O_3$$

ح - تفاعل غاز كلوريد الهيدروجين مع الأمونيا لتكوين كلوريد الأمونيوم بوجود فائض من الأمونيا

$$NH_3 + 6HCl \rightarrow 6NH_4Cl_6$$

فيصبح التفاعل الكلي كما يلي :

$$3Cl_2 + 8NH_3 \rightarrow 6NH_4Cl + N_2$$

ط – تفاعل الأمونيا مع ثاني أكسيد الكربون عند درجة حرارة 150 درجة سيليزية و 150 ضغط جوي لإنتاج اليوريا.

$$2NH_3 + CO_2 \rightarrow (NH_2)_2CO + H_2O$$

ي - يستخدم محلول الأمونيا كعامل ترسيب للكشف عن الشقوق القاعدية مثل أيونات Pb^{2+} , Fe^{3+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} و Al^{3+}، و كل منها يعطي راسب مميز له .

$$Pb(NO_3)_2 + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow Pb(OH)_2 + 2NH_4NO_3$$

تعيين و الكشف عن الأمونيا

1 – يتنج سحبا بيضاء عن تفاعله مع حمض الهيدروكلوريك

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$$

2 - عند تفاعله مع محلول نسلر ينتج راسب أصفر اللون .

$$2K_2HgI_4 + NH_3 + 3KOH \rightarrow 7KI + 2H_2O + OHg_2NH_2I$$

3 - عند تفاعله مع كبريتات نحاس ينتج راسب أزرق قابل للذوبان بزيادة في الأمونيا فينتج راسب أزرق داكن بسبب تكون $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

$$CuSO_4 + 2NH_4OH \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + Cu(OH)_2$$

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

استخدامات الأمونيا

1 – لتحضير كبريتات الامونيوم $(NH_4)_2SO_4$ و الذي يستخدم كسماد زراعي .

2 – لتحضير حمض النيتريك .

3 – يدخل في صناعة المبردات .

4 – لترسيب الهيدروكسيدات اللاذائبة للحديد و الخارصين و النحاس .

الأكاسيد و الأكاسيد الحمضية للنيتروجين

أكسيد النيتروز N_2O

التحضير :

1 – تفكك نيترات الأمونيوم

$$2NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O$$

2 - اختزال NO بواسطة الحديد الرطب

$$2NO + Fe + H_2O \rightarrow N_2O + Fe(OH)_2$$

تفاعلات أكسيد النيتروز N_2O

$$2N_2O + C \rightarrow 2N_2 + CO_2$$

أكسيد النيتروز إلى حد ما خامل حيث لا يتفاعل مع الهالوجينات و الفلزات القلوية و الأوزون عند درجات الحرارة العادية و شحيح الذوبان في الماء. هذا الغاز لا يشتعل و لكنه يدعم اشتعال المغنيسيوم و الفوسفور

$$Mg + N_2O \rightarrow MgO + N_2$$

$$P4 + 10N_2O \rightarrow P_4O_{10} + 10N_2$$

و هو قابل للتفكك عند درجة حرارة أعلى من 520 درجة سيليزية إلى نيتروجين و أكسجين حيث يساعد على الإشتعال.

كما يمكن لهذا الغاز أن يختزل الفلزات كما هو الحال عند تفاعله مع النحاس:

$$Cu(hot) + N_2O \rightarrow CuO + N_2$$

عند تفاعل غاز النيتروز مع برمنجنات البوتاسيوم المحمضة فإنه يتأكسد إلي أكسيد النيتريك:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5N_2O \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 10NO$$

الأكاسيد NO و NO_2 و HNO_3

التحضير:

1 – أكسدة NH_3

$$4NH3 + 5O2 \rightarrow 4NO + 6H2O$$
$$2NO + 5O2 \rightarrow 2NO2$$
$$3NO2 + H2O \rightarrow 2HNO3 + NO$$

ب – طريقة بيسكيلاند و ايد

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$$
$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$
$$3NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$$
$$3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O$$

ج – اختزال محلول حمض النيتريك المخفف بالنحاس او كبريتات الحديد المخفف المحمض

$$8HNO_3 + 3Cu \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO$$
$$6FeSO_4 + 3H_2SO_4 + 2HNO_3 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 2NO$$

تفاعلات NO

يتفاعل أول أكسيد النيتروجين مع الأكسجين مكونا ثاني أكسيد النيتروجين (غاز بني):

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

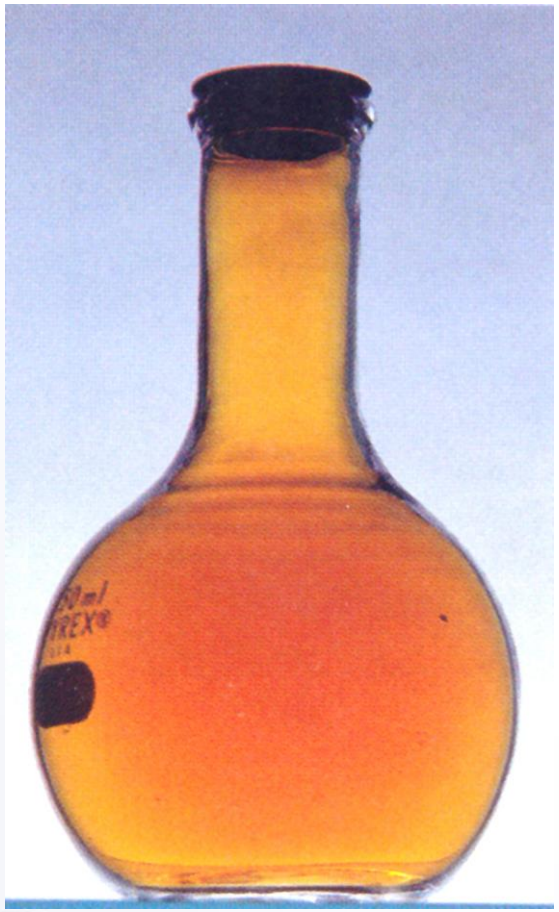
و عند تسخين أكسيد النيتريك عند درجة حرارة 900 درجة سيليزية

$$2NO \rightarrow N_2 + O_2$$

كما يمكن لأكسيد النيتريك أن يقوم بدور العامل المؤكسد كما موضح أدناه :

$$H_2S + 2NO \rightarrow H_2O + N_2O + S$$
$$2Cu + 2NO \rightarrow 2CuO + N_2$$

و مع الكلور أو البروم مكونا هاليدات النيتروسيل مثل NOCl ، و يحتوى هذا المركب على زوج وحيد من الإلكترونات المفردة و الذي يعود إليه سبب البارامغناطيسية و اللون الأزرق في الحالة السائلة .



ثاني أكسيد النيتروجين

تفاعلات NO_2 و HNO_3

يمكن لثاني أكسيد النيتروجين NO_2 أن يتفاعل مع الفلزات لتكوين نترات الفلزات .

$$MgO + 3NO_2 \rightarrow Mg(NO_3)_2 + NO$$

و يمكن لثاني أكسيد النيتروجين أن يذوب في الماء ناتجا عن ذلك حموض النيتريك.

$$2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3$$

و يسلك غاز ثاني أكسيد النيتروجين كعامل مؤكسد كما هو موضح بالمعادلة التالية:

$$SO_2 + NO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + NO$$

و عندما يتفاعل ثاني أكسيد النيتروجين مع القواعد فإنه يكوّن النتراتات و النتريتات

$$2NO_2 + 2KOH \rightarrow KNO_2 + KNO_3 + H_2O$$

أما حمض النيتريك فهو عامل مؤكسد قوي حيث يؤكسد اللافلزات إلى أكاسيدها المقابلة:

$$P_4 + 20HNO_3 \rightarrow 4H_3PO_4 + 20NO_2 + 4H_2O$$

$$Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$