

29. Vlastnosti atómov 15. skupiny – kovový charakter, spôsob väzby, násobné väzby, tendencia ku katenácii.

- a.** Klasifikujte prvky 16. skupiny ako nekovy, polokovy alebo kovy. Vysvetlite trend v acidobázických vlastnostiach oxidov s oxidačným stavom prvku III a V. Uved'te, ktoré z oxidov N_2O_5 , P_4O_{10} , As_2O_3 , Sb_2O_3 a Bi_2O_3 sú kyslé, zásadité alebo amfotérne?
- b.** Vysvetlite skupinové trendy v atómových vlastnostiach prvkov 15. skupiny (ionizačná energia, elektrónová afinita, elektronegativita a kovalentný polomer).
- c.** Atóm dusíka sa v zlúčeninách vyskytuje v oxidačných stavoch od $-III$ až po V . Uved'te pre každý oxidačný stav atómu dusíka príklad aspoň jednej zlúčeniny alebo častice. Uved'te aspoň dve zlúčeniny dusíka, ktoré sú radikály.
- d.** Uved'te najväčšie a najmenšie oxidačné číslo dusíka a fosforu v zlúčeninách. Ukážte, ako sa prejavuje účinok tzv. inertného elektrónového páru na výskyt oxidačných stavov arzénu, antimónu a bizmutu v zlúčeninách.

1. PRVKY 15. SKUPINY (PENTELY)

V roku 2005 IUPAC odsúhlasil pre pentely názov **pniktogény** (z gréckeho *pnicos* – dusiť).

Tieto prvky majú **očakávaný trend v raste veľkosti atómov, poklese ionizačnej energie, ako aj poklese elektronegativity v skupine zhora nadol**. V súhlase s uved. trendmi sa **pozoruje rast kovového charakteru prvkov v skupine**. Prvé dva prvky 15. skupiny, **plynný N₂ a tuhý P**, sú **nekovy** a budeme im venovať najväčšiu pozornosť. Po týchto nekovoch nasledujú dva **polokovy** – **As a Sb** a nakoniec **Bi**, ktorý **zaradujeme medzi kovy**. Bi je súčasne **posledným nerádioaktívnym prvkom** v periodickej tabuľke.

Do 15. skupiny patrí aj rádioaktívny prvok **moskóvium (Mc)** s atómovým číslom 115.

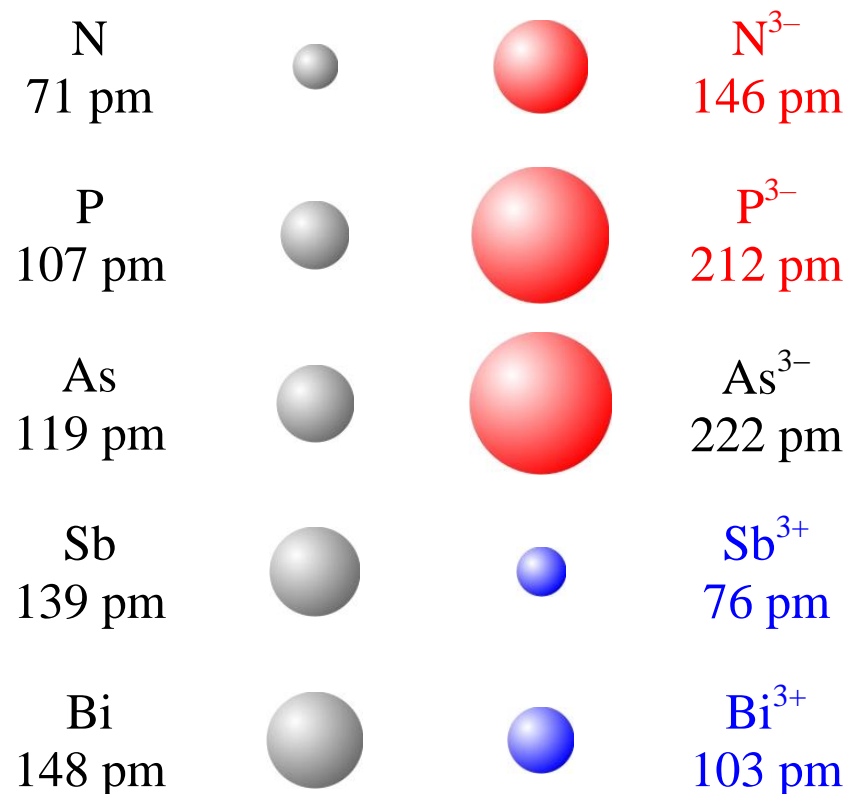
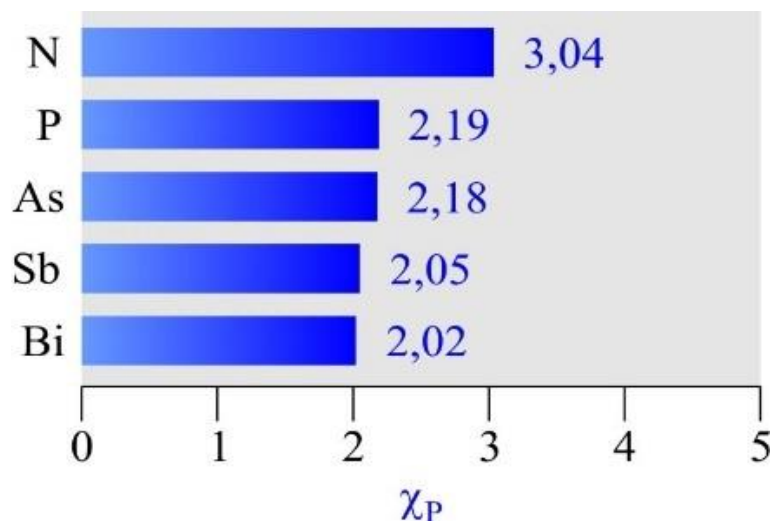
Priemyselný a enviromentálny význam zlúčenín N a P – fungovanie biomolekúl v živých organizmoch.

1.1 Vlastnosti atómov 15. skupiny

Charakteristickým znakom atómov prvkov 15. skupiny sú valenčné orbitály np^3 obsadené tromi nespárenými elektrónmi, čo dodáva tejto elektrónovej konfigurácii určitú stabilitu, podobne ako úplne obsadené orbitály np^6 vzácnych plynov.

Na základe údajov v tabuľke, môžeme **prvky P, As, Sb a Bi**, podobne ako prvky v 16. skupine S, Se, Te a Po, rozdeliť na základe niektorých vlastností **do dvoch skupín**. Prvú skupinu tvorí dvojica **P–As (S–Se)** a druhú **Sb–Bi (Te–Po)**.

Veľkosť atómov v skupine rastie zhora nadol. Tento trend spôsobuje **pokles ion. energie a elektroneg.** s rastom atóm. čísla. **Tvorba katiónov** je pravdepodobná najmä u Bi, napr. **Bi³⁺**. Tvorbu aniónov **N³⁻** a **P³⁻** môžeme predpokladať v **tuhých nitridoch a fosfidoch alk. kovov a kovov alk. zemín.**

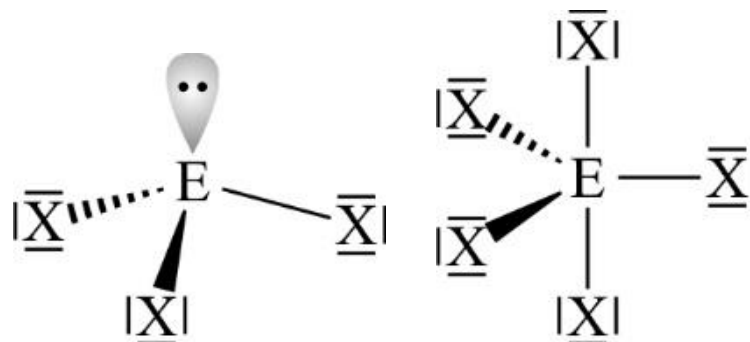


	N	P	As	Sb	Bi
prvá ionizačná energia, $I_1 / \text{kJ mol}^{-1}$	1402	1012	944	831	703
prvá elektrónová afinita, $A_1 / \text{kJ mol}^{-1}$	7	-72	-78	-103	-91
elektronegativita, χ^{P}	3,04	2,19	2,18	2,05	2,02
energia väzby $E(\text{E}-\text{E}) / \text{kJ mol}^{-1}$	160	200	146	121	–
dĺžka väzby $l(\text{E}-\text{E}) / \text{pm}$	146	221	246	–	–
kovalentný polomer, r_{k} / pm	71	107	119	139	148

Atómy prvkov 15. skupiny majú v zlúč. **najbežnejšie ox. čísla III a V**, aj keď oxid. číslo atómov N a P sa mení od –III po V. Podobne ako pre prvky 13., 14. a 16. skupiny sa stáva pre ťažšie prvky 15. skupiny v **dôsledku efektu inert. elektr. páru** stab. nižší a nie max. oxid. stav. Pre pentely je to **oxid. stav III**. Zlúčeniny As(V), Sb(V) a najmä Bi(V) sú **silné oxidačné činidlá**.

Atóm N, dôsledne zachováva oktetovú konfiguráciu, a preto sa od ťažších prvkov skupiny **odlišuje stechiometriou analog. zlúčenín**. Napr., ak N tvorí s F len zlúč. NF_3 , v prípade P je okrem PF_3 známa aj zlúč. PF_5 , ako aj anión $[\text{PF}_6]^-$.

Zlúčeniny s **trojväzbovými** (E = N, P, As, Sb a Bi) a **pät'väzbovými** atómami (E = P, As, Sb a Bi)



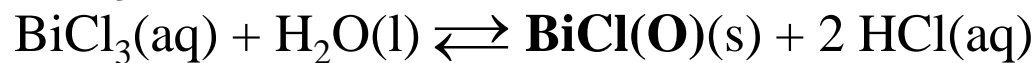
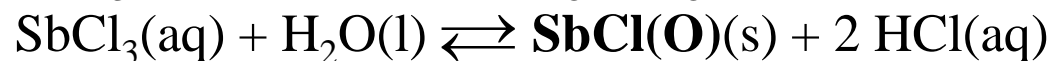
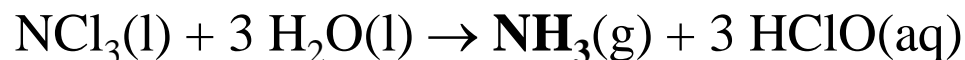
${}^7\text{N}$ $2s^2 2p^3$ –III, I, II, III, IV, V
${}^{15}\text{P}$ $3s^2 3p^3$ –III, III, V
${}^{33}\text{As}$ $3d^{10} 4s^2 4p^3$ –III, III, V
${}^{51}\text{Sb}$ $4d^{10} 5s^2 5p^3$ –III, III, V
${}^{83}\text{Bi}$ $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$ III

–III	–II	–I	0	I	II	III	IV	V
NH_3	N_2H_4	NH_2OH	N_2	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_5
NH_4^+		NH_2Cl		$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$		HNO_2	N_2O_4	HNO_3
NH_2^-						NO_2^-		NO_3^-
								NF_3O
PH_3	P_2H_4		P_4	H_3PO_2		H_3PO_3	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$	H_3PO_4

Kovový charakter

V 15. skupine síce ešte **neprevláda elektropoz. charakter prvkov**, ale na rozdiel od 16. skupiny **sa rastúci kovový charakter** prejavuje tým, že **As je polokov**, zatiaľ čo **Se je nekov**. Najvýraz. prejavom polokovových vlastností As je **amf. správanie** As_2O_3 , ktorý je v protiklade ku **kyslému charakteru** SeO_2 . Tieto skutočnosti platia aj o **Sb**, pre ktorý sa **kovové vlastnosti prehlbujú**.

Zosilňujúci sa prejav **kovových vlastností** vystihuje **rozdielny priebeh hydrolyzy** halogenidov:



N má oveľa väčšiu elektroneg. ako ostatné prvky 15. skupiny. V dôsledku toho je polarita väzieb v zlúčeninách **N často opačná**, ako je to v prípade **P a ďalších ťažších prvkov skupiny**.

Napriek menšej $\chi^{\text{P}}(\text{N}) = 3,04$ v porovnaní s $\chi^{\text{P}}(\text{Cl}) = 3,16$ je väzba **N–Cl mierne polárna so záp. parciál. nábojom na atóme N**. Preto reakciou hydrolyzy NCl_3 vzniká NH_3 a nie HNO_2 .

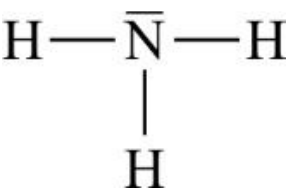
Na atómoch **P, As, Sb a Bi** v halogenidoch ECl_3 je v súlade s hodnotami elektronegativít už **kladný parciálny náboj**, ktorý spôsobuje **vznik iného typu produktov**.

Z uved. halogenidov **len koval. zlúčeniny** NCl_3 a PCl_3 hydrolyzujú kvantitatívne. Naproti tomu, **hydrolyza** SbCl_3 a BiCl_3 s menším koval. charakterom väzieb a väčším kovovým charakterom **stred. atómu prebieha len čiastočne**. Ochota chloridov 15. skupiny hydrolyzovať rastie **so vzrastajúcou polarizačnou silou katiónu**: $\text{Bi}^{3+} < \text{Sb}^{3+} < \text{As}^{3+}$.

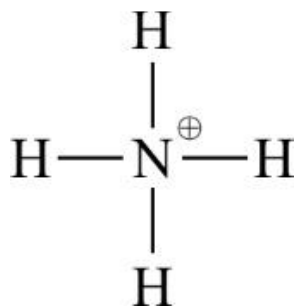
Spôsob väzby

Stabilná oktetová konfigur. vz. plynu Ne **môže N dosiahnuť prijatím 3 elektrónov** za vzniku aniónu N^{3-} . **Kladná hodnota elektrónovej afinity** atómu N môže tomu prekážať a s **iónovými nitridmi** sa stretávame **len ojedinele** (napr. Li_3N a Ba_3N_2).

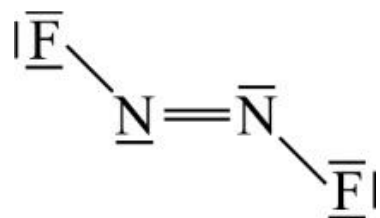
Iným spôsobom, akým je atóm N schopný nadobudnúť **elektrónovú konfiguráciu vz. plynu**, je **tvorba kovalentných väzieb**. Týmto spôsobom vznikajú **nielen neutrálne molekuly**, ale aj **katióny a anióny**, napr.:



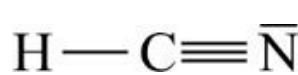
amoniak



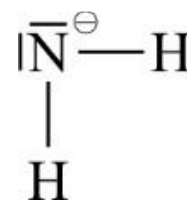
amónny
kation



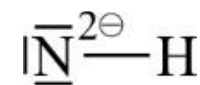
difluórdiazén



kyanovodík



amidový
anión



imidový
anión

Oktetové pravidlo nespĺňajú **kovalentné radikálové molekuly** NO a NO_2 s nepárnym počtom elektrónov.

K pochopeniu väzbových schopností N je potrebné pripomenúť, že **N, podobne ako F a O**, mnohými atóm. vlastnosťami **nevyhovuje trendom v skupine**. Zvlášť nápadná je **nízka energia jednoduchej väzby N–N** (160 kJ mol^{-1}), ako aj **nezvyčajne vysoká hodnota elektronegativity**, najmä **v porovnaní s atómom C** zo 14. skupiny. Vplyvom vysokej elektroneg. sú väzby atómu **N s elektronegativnými atómami O a Cl**, v porovnaní s analogickými väzbami P, **málo polárne**.

Väzba	N–H	N–F	N–O	N–Cl
Energia väzby, $E / \text{kJ mol}^{-1}$	391	272	201	200
Rozdiel elektronegativít, $ \Delta\chi $	0,84	0,94	0,40	0,12
Iónovosť väzby, %	16,2	19,8	3,9	0,4

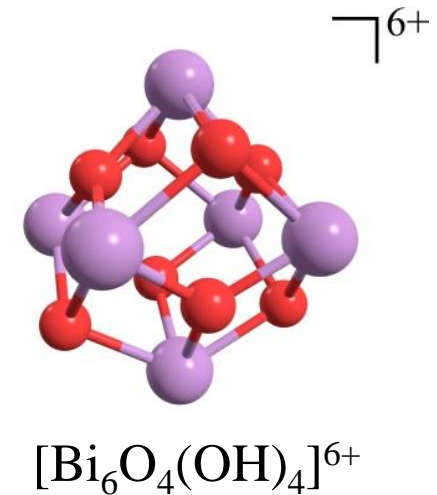
	P–H	P–F	P–O	P–Cl
energia väzby, $E / \text{kJ mol}^{-1}$	320	490	351	331
rozdiel elektronegativít, $ \Delta\chi $	0,01	1,79	1,25	0,97
iónovosť väzby / %	0,0	55,1	32,3	21,0

Väzba N s H je pomerne polárna. Polárny charakter väzieb N–H je spolu s prítomnosťou neväzbového elektrónového páru príčinou vzniku **pevných vodíkových väzieb**, prípadne **preskokov vodíkových atómov v molekule**.

Všetky **odchýlky od skupinových trendov** vlastností prvkov **N–P–As–Sb**, pozorované v chémii N, majú svoj spoločný pôvod v jeho **malom atóm. polomere**. S tým je spojené **priestorové odpudzovanie medzi elektrónovými párami** v molekulách, a teda aj **potreba tvoriť hybridné orbitály**.

Využitie **energ. dostupných d orbitálov** umožňuje P, As a Sb (Bi) **prekročenie oktetovej konfigurácie**. Tak vznikajú zlúč. **líšiace sa** od analog. zlúčenín N **stechiometriou a štruktúrou**.

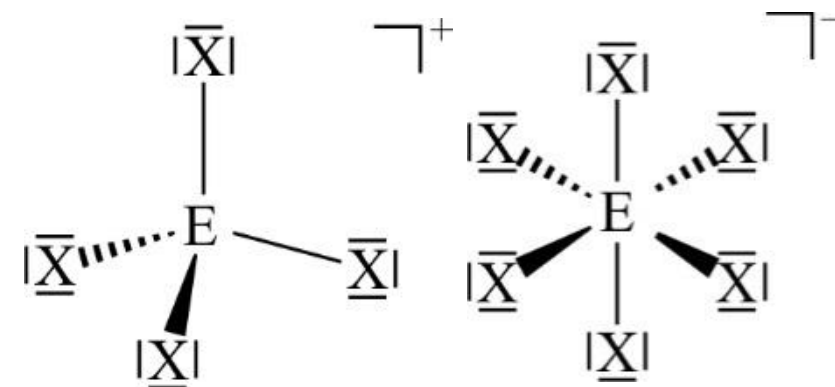
Reálny vznik **katiónu M^{5+}** , vzhľadom na vysoké hodnoty ion. energií, **neprichádza do úvahy** a o **katiónoch M^{3+}** môžeme uvažovať len v prípade **Sb a Bi**. Avšak ani v prípade takých solí ako sú $Sb_2(SO_4)_3$ alebo $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ nemožno predpokladať **prítomnosť jednoduchých katiónov M^{3+}** . Zložitosť katiónov môžeme dokumentovať na **vod. roztoku zlúčenín Bi(III)**, ktoré v závislosti od podmienok môžu obsahovať okrem katiónov $Bi^{3+}(aq)$ aj polykatiónové častice, napr. $[Bi_6O_4(OH)_4]^{6+}$.



Prvky 15. skupiny (okrem N), **tvoria molekuly EX_5** .

Molekuly majú **trigon. bipyramidálny tvar**. Tento tvar majú **molekuly $EX_5(g)$** , **tuhé látky** sú často zložené z tetraédr. katiónov EX_4^+ a oktaédr. **aniónov $[EX_6]^-$** .

Ako príklady môžeme uviesť **$PCl_5(s)$** ktorý obsahuje ióny PCl_4^+ a $[PCl_6]^-$, alebo **$AsF_3Cl_2(s)$** , ktorý obsahuje ióny $AsCl_4^+$ a $[AsF_6]^-$.



Násobné väzby

Dôležitou vlastnosťou N, ktorou sa podobá na **O a C**, je jeho značná schopnosť vytvárať **násobné väzby typu $p_{\pi}-p_{\pi}$** a to nielen **medzi samotnými atómami N**, ale aj **s inými atómami**. Táto schopnosť je dominantným rysom chémie dusíka. Odlišuje ho jednoznačne od ostatných prvkov skupiny a prejavuje sa už v samotnej **molekulovej forme $N\equiv N$** .

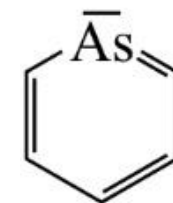
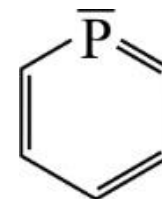
väzba	N–N	N=N	N≡N	N–O	N=O
$E / \text{kJ mol}^{-1}$	160	418	945	201	607
väzba	P–P	P=P	P≡P	P–O	P=O
$E / \text{kJ mol}^{-1}$	200	310	481	351	544

Navyše, z **pohľadu vysokej hodnoty väzbovej energie $N\equiv N$** , nie je prekvapujúce, že v chemických reakciách sa **často pozoruje tvorba molekulového N_2** . Mimoriadne veľká energia trojitej väzby $N\equiv N$ je **príčinou chemickej inertnosti molekulového dusíka**.

Prvky P, As, Sb a Bi neprejavujú zvláštnu ochotu spájať sa násob. väzbami $p_{\pi}-p_{\pi}$. Z tohto dôvodu sa v ich chémii len zriedka stretávame so zlúčeninami s dvojitými alebo dokonca trojitými väzbami. Najjednoduchším príkladom rozdielnej ochoty tvoriť násobné väzby sú **molekulové formy voľných prvkov**. N, ako sme už uviedli, jestvuje v **mol. forme $N \equiv N$** , zatiaľ čo P (podobne aj As a Sb v parách) sa vyskytuje za bežných podmienok v podobe **molekuly P_4 s jednod. väzbami P–P**. Uvedené skutočnosti však neznamenaajú, že ťažšie atómy P, As, Sb a Bi nie sú schopné sa viazať $p_{\pi}-p_{\pi}$ väzbami. Avšak **tieto väzby sú v porovnaní s väzbami N podstatne slabšie:**

väzba	$N \equiv N$	$P \equiv P$	$As \equiv As$	$Sb \equiv Sb$	$Bi \equiv Bi$
$E / \text{kJ mol}^{-1}$	945	481	380	295	192

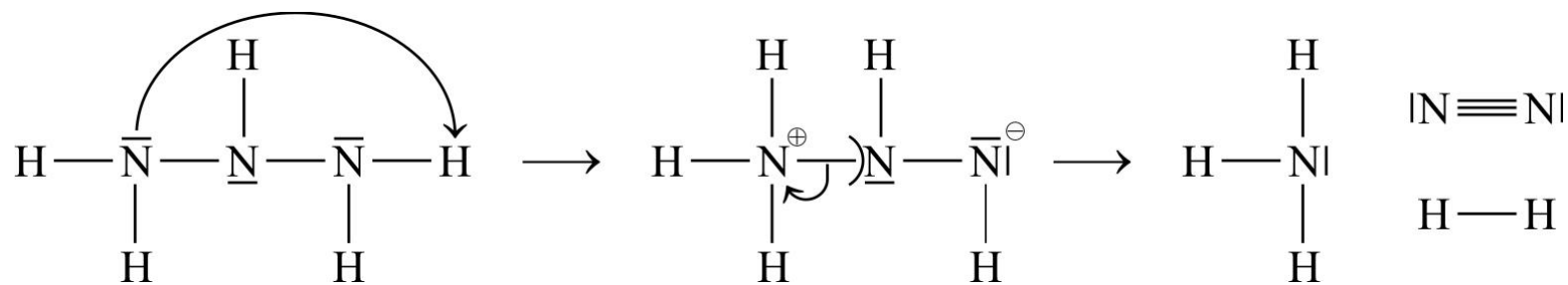
Pomerne stále sú **aromatické zlúčeniny P, As a Sb** obsahujúce **násobné väzby $-C=P-$ resp. $-C=As-$** (analógy pyridínu C_5H_5N a chinolínu C_9H_7N), napr.



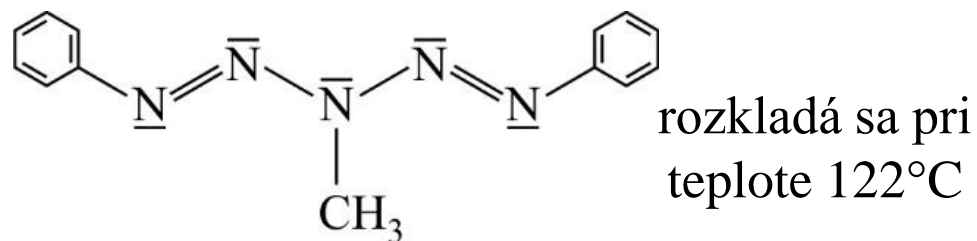
Na druhej strane, atómy prvkov P, As, Sb a Bi, patriace do tretej a vyšších períód, dokážu vo svojich **zlúčeninách využívať na tvorbu dvojitých alebo trojitých väzieb aj neobsadené d orbitály**. V takomto prípade ide o **datívne väzby $p_{\pi}-d_{\pi}$ najčastejšie s atómami kyslíka, fluóru a uhlíka**. Tendencia posilniť σ väzbu o π väzbu **klesá v rade $P > As > Sb \gg Bi$** .

Tendencia ku katenácii

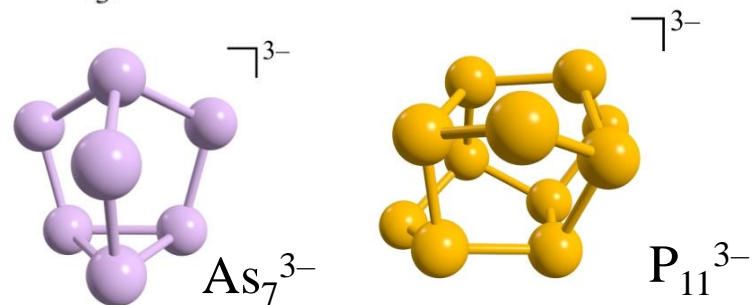
Dusík, na rozdiel od **P** či **As** a do určitej miery aj **Sb**, **nevytvára veľký počet zlúčenín s vodíkom** spojenie prostred. **jednoduchých väzieb N–N**, v čom sa podobá na O. Preto **nie sú známe reťazce s viac ako 2 atómami dusíka** (existencia iba jedinej stabilnej molekuly s N–N väzbou a to molekuly $\text{NH}_2\text{--NH}_2$, analógu H_2O_2).



Zlúčeniny s **väčším počtom vzájomne viazaných atómov N** v molekule však tvoria vždy **reťazce s násobnou väzbou**, ktoré sú navyše **stabilizované organickými substituentami**, tak ako to je zrejmé z nasledujúcich príkladov:



Pri **P**, **As**, **Sb** a **Bi** sa stretávame s **homonukl. polyatóm. časticami** (klastrami), ktorých existencia je v prípade N vylúčená pre nestálosť jednoduchých väzieb. Napr. As_7^{3-} , Sb_7^{3-} , P_{11}^{3-} a As_{11}^{3-}



30. Trendy v 15. skupine. Odlišnosti v chémii dusíka a fosforu. Termodynamická stabilita didusíka. Väzbové vlastnosti dusíka a fosforu. Rozdiel v elektronegativite dusíka a fosforu.

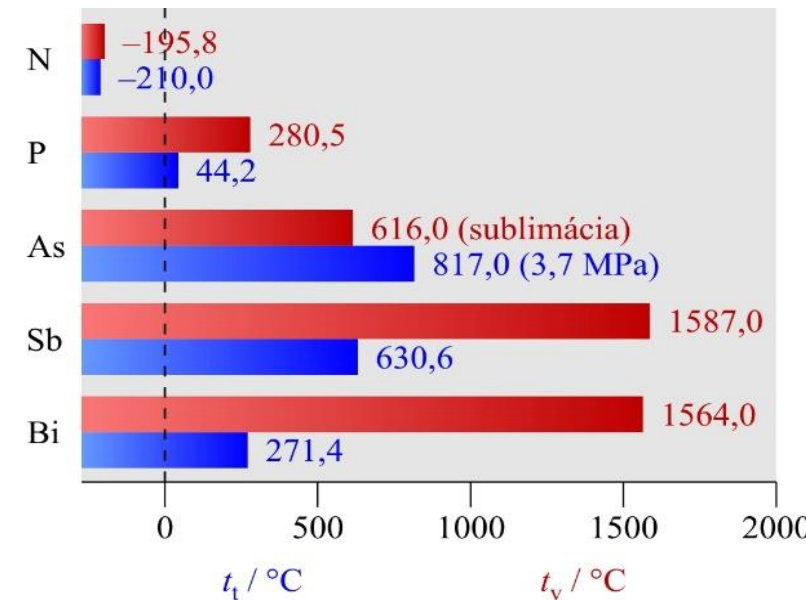
- a. Vysvetlite čím sa líši chémia dusíka od chémie ostatných členov 15. skupiny?
- b. Napíšte vzorec dvoch iónov, ktoré sú izoelektrónové s molekulou didusíka.
- c. Porovnajte spôsobilosť atómov dusíka a fosforu tvoriť vodíkové väzby. Vysvetlite príčiny rozdielu a ukážte na látkových vlastnostiach NH_3 a PH_3 .
- d. Uved'te najbežnejší, ako aj najväčší možný počet dvojelektrónových σ väzieb atómu dusíka v zlúčeninách. Uved'te bežný, ako aj najväčší možný počet dvojelektrónových σ väzieb ostatných prvkov 15. skupiny v zlúčeninách.
- e. Porovnajte schopnosť atómov prvkov 15. skupiny viazať sa násobnými väzbami. Porovnajte tendenciu atómov dusíka a fosforu ku katenácii. Vysvetlite, prečo je väzbová energia jednoduchej väzby P–P (200 kJ mol^{-1}) väčšia ako energie jednoduchých väzieb N–N (160 kJ mol^{-1}).

1.2 Vlastnosti prvkov 15. skupiny ako jednoduchých látok, výroba a použitie dusíka

N a P sú nevodiče elektriny a tvoria prevažne kyslé oxidy, takže ich jednoz. môžeme zaradiť medzi nekovy.

As má kovovú aj nekovovú alotrop. modifikáciu a tvorí amfot. oxidy, As môžeme klasifikovať ako polokov. Chémia As má mnoho podobností s chémiou P, takže je tu dôvod považovať z chem. hľadiska As za nekov. Sb podobne ako As považujeme za polokov.

Všetky tri hraničné prvky (As, Sb a Bi), tvoria skoro výlučne len kovalentné zlúčeniny.



prvok	skupenský stav, alotropická modifikácia	merný elektrický odpor, $\rho / \mu\Omega \text{ cm}$ (0 – 25 °C)	acidobázické vlastnosti oxidov
N	bezfarebný plyn, N_2	–	kyslé a neutrálne
P	biela vosková tuhá látka, biely fosfor P_4	2000	kyslé
As	krehká kovová tuhá látka, α -arzén	33,3	amfotérne
Sb	krehká kovová tuhá látka, α -antimón	39	amfotérne
Bi	krehká kovová tuhá látka, α -bizmut	107	zásadité

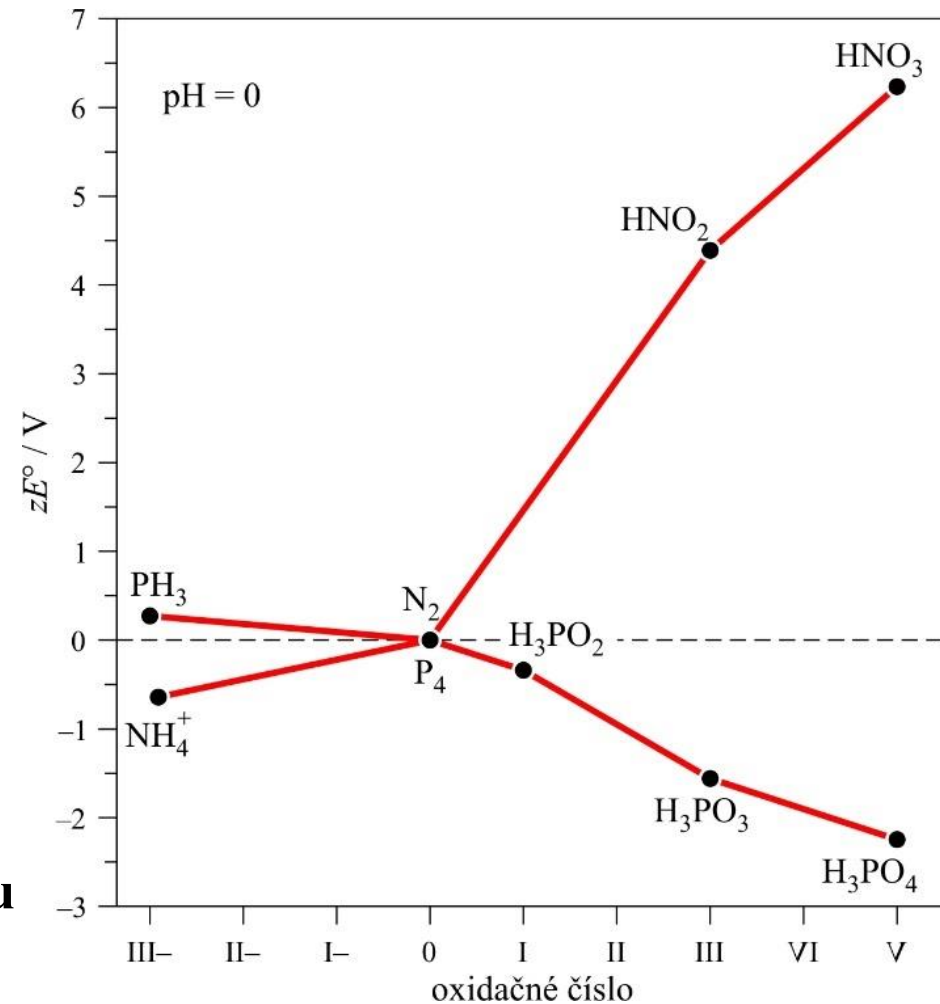
Rastúci aj kles. trend tepl. top. a varu indikuje, že pre ľahšie prvky N, P a As je typ. nekov. charakter. Pokles teplôt top. sa začína prejavovať až pri Sb.

1.2.2 Odlišnosti v chémii dusíka a fosforu

Redoxné správanie zlúčenín dusíka a fosforu sa výrazne líši, tak ako je to zrejmé z Frostovho diagramu pre kyslé prostredie.

Zlúčeniny dusíka vo vyšších oxidačných stavoch (III a V) sú termodynamicky nestále, a preto sú oxidovadlami, zatiaľ čo zodpovedajúce oxidačné stavy fosforu sú stabilné.

Z Frostovho diagramu vyplýva, že najstabilnejšou časticou dusíka je amónny kation.



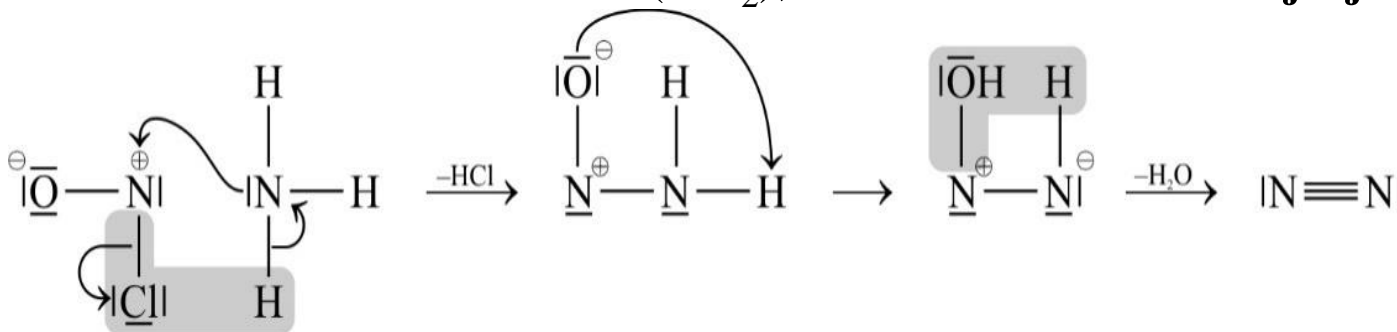
Termodynamická stabilita didusíka

Porovnanie väzb. energií dusíka a fosforu objasňuje, prečo sa **dusík v elem. forme vyskytuje v podobe molekúl N₂ a fosfor P₄**. N₂ ako stabilná forma tohto prvku je bežný produkt chem. reakcií zlučenin obsah. dusík. Je to z veľkej časti spôsobené veľmi silnou trojitou väzbou v porovnaní s jednoduchou alebo dvojitou väzbou. Naproti tomu, pre fosfor je omnoho menší rozdiel medzi väzb. energiou jednoduchej a trojitej väzby. Z tohto dôvodu **elem. fosfor obsahuje atómy P navzájom viazané jednoduchou väzbou** (biely fosfor P₄).

Väzba	N–N	N=N	N≡N	N–O	N=O
$E / (\text{kJ mol}^{-1})$	160	415	946	201	607
Väzba	P–P	P=P	P≡P	P–O	P=O
$E / (\text{kJ mol}^{-1})$	209	310	485	407	560

Pre chémiu P je typ. **silná väzba P–O**. Zatiaľ čo **N₂ je veľmi stabilný voči oxidácii**, P₄ inten. reaguje s kyslíkom za vzniku oxidov.

Ochotu k tvorbe násob. väzieb môžeme dokumentovať na reakcii NOCl s NH₃, ktorá napriek očakávaniu nevedie k vzniku amidu NO(NH₂), ale k omnoho **stabilnejšej molekule N₂**:



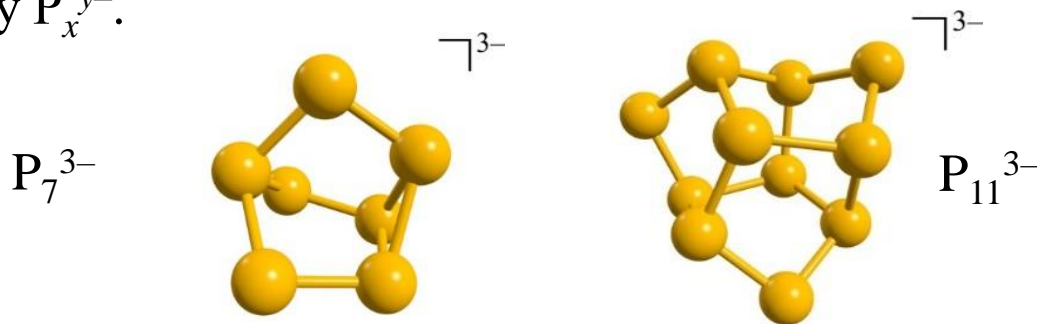
Väzbová energia trojitej väzby $\text{N}\equiv\text{N}$ je dokonca väčšia ako energia väzby $\text{C}\equiv\text{C}$:

Väzba dusíka	$E / \text{kJ mol}^{-1}$	Väzba uhlíka	$E / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{N}-\text{N}$	160	$\text{C}-\text{C}$	347
$\text{N}\equiv\text{N}$	945	$\text{C}\equiv\text{C}$	839

Naopak, jednoduchá **väzba $\text{N}-\text{N}$ je oveľa slabšia** (podobne ako väzby $\text{O}-\text{O}$ a $\text{F}-\text{F}$) ako jednoduchá **väzba $\text{C}-\text{C}$** . Je to teda práve veľký rozdiel v energ. väzieb $\text{N}-\text{N}$ a $\text{N}\equiv\text{N}$ ($\Delta E = 785 \text{ kJ mol}^{-1}$), ktorý prispieva **v reakciách k tvorbe N_2 ako k tvorbe reťazcov s väzbou $\text{N}-\text{N}$** , ako to poznáme v chémii uhlíka. Navyše, skutočnosť, že N_2 je plyn spôsobuje, že aj **entropický faktor uprednostňuje tvorbu N_2** v chemických reakciách. Ako príklad rozdielov v správaní zlúčenín dusíka a uhlíka môžeme uviesť horenia hydrazínu v porovnaní s etánom:



Je zaujímavé, že v 15. a 16. skupine sú to práve prvky 3. periódy – **fosfor a síra**, ktoré majú **sklon ku katenácii**. Pre atóm P je typická tvorba rozm. **polyfosfidov M_yP_x** obsahujúcich polyfosfidové anióny P_x^{y-} .



Príklad 6 Oxidačné čísla atómov dusíka v zlúčeninách

Atóm dusíka sa v zlúčeninách vyskytuje v oxidačných stavoch od $-III$ až po V . Uved'te pre každý oxidačný stav atómu dusíka príklad aspoň jednej zlúčeniny alebo častice.

$-III$ (NH_3 , Li_3N , $LiNH_2$, NH_2^-); $-II$ (H_2NNH_2); $-I$ (N_2H_2 , NH_2OH); 0 (N_2); I (N_2O , $H_2N_2O_2$); II (NO); III (NF_3 , NO_2^- , NO^+); IV (NO_2 , N_2O_4); V (HNO_3 , NO_3^- , NO_2F).

Príklad 1.8 Vázbovosť atómov prvkov 15. skupiny

Uved'te:

- najbežnejší, ako aj najväčší možný počet dvojelektrónových σ väzieb atómu dusíka v zlúčeninách,
- bežný, ako aj najväčší možný počet dvojelektrónových σ väzieb ostatných prvkov 15. skupiny v zlúčeninách,

Odôvodnite a ukážte na príkladoch zlúčení.

- atóm dusíka N : najbežnejšie ako trojvázbový s voľným elektrónovým párom na atóme N , napr. NH_3 , N_2H_4 , NH_2OH , NF_3 a pod. Najväčší možný počet σ väzieb je štyri, napr. NH_4^+ .
- ostatné atómy 15. skupiny E ($E = P, As, Sb, Bi$): bežný počet väzieb je tri EX_3 (voľný elektrónový pár na atóme M), päť v zlúčeninách EX_5 , ako aj šesť σ väzieb, napr. $[M^{III}X_6]^{3-}$ a $[M^VX_6]^-$.

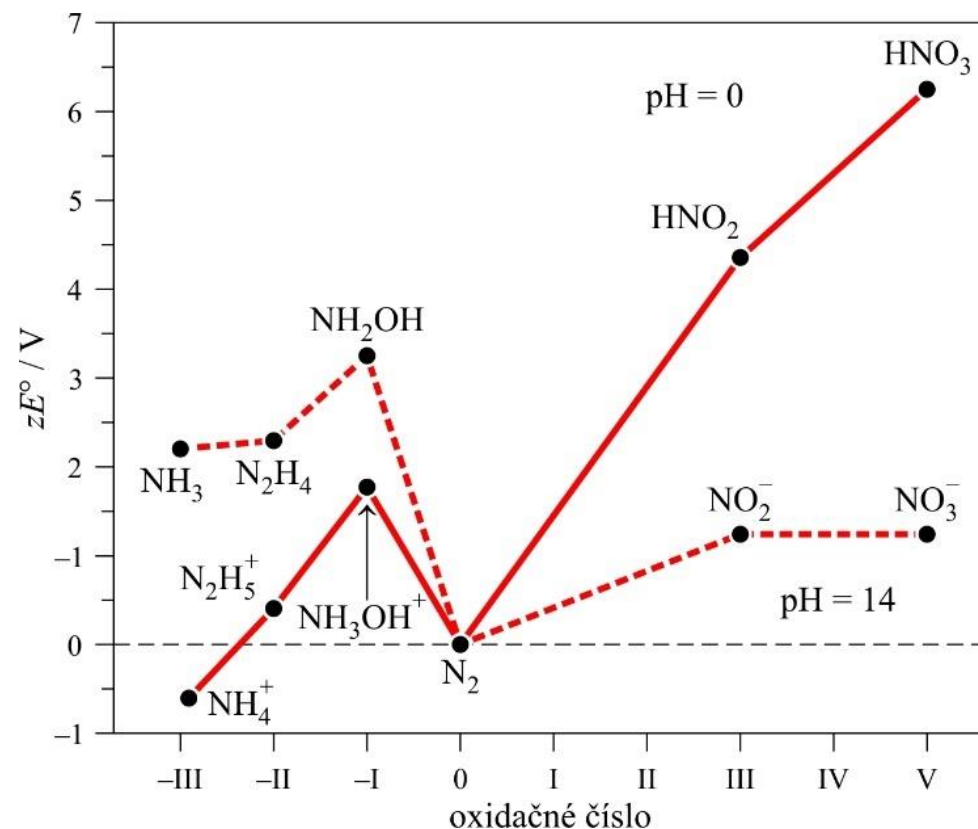
31. Súhrn chémie dusíka. Frostov diagram pre bežné častice dusíka v kyslých a zásaditých podmienkach.

a. Opíšte postavenie dusíka vo Frostovom diagrame. Aká častica dusíka je ešte stabilnejšia?

Frostov diagram pre bežné častice dusíka v kyslých a zásaditých podmienkach.

b. Opíšte postavenie NH_2OH , N_2H_4 a NH_3 (v zásaditom prostredí) vo Frostvom diagrame. Ich oxidačno-redukčné vlastnosti dokumentujte na reakcii N_2H_4 s I_2 ako aj na disproportionácii NH_2OH .

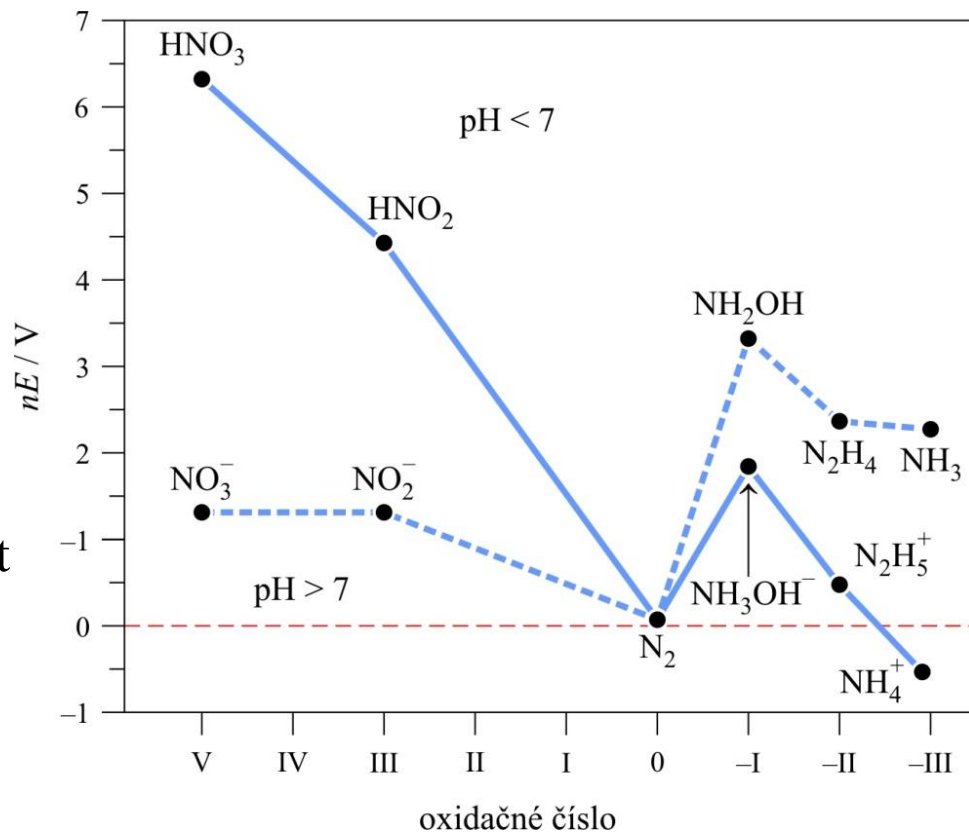
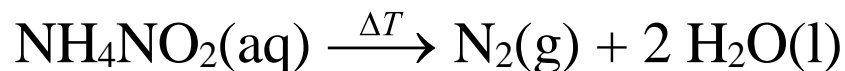
c. Opíšte postavenie HNO_3 a HNO_2 vo Frostovom diagrame. Ich oxidačno-redukčné vlastnosti dokumentujte na reakcii Cu so zriedenou, resp. koncentrovanou HNO_3 . Aké správanie bude charakteristické pre HNO_2 ?



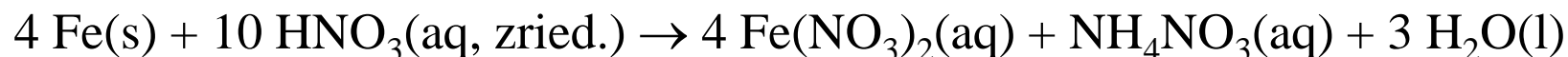
1.2.3 Súhrn chémie dusíka

Dusík môže nadobúdať **oxid. stavy od +V do -III**. Relatívna **stabilita oxidačných stavov** je výrazne závislá od **pH**. Frostove diagramy **posk. informácie o termodynamike reakcií**, ich nedostatkom je, že nám **neposk. informácie o kinetike týchto procesov**.

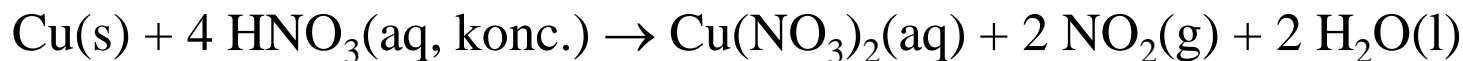
N_2 - **termodyn. veľmi stabilnú častica**. Produkt mnohých rozkladných reakcií, napr.



V kyslom roztoku je NH_4^+ ešte **nižšie**, takže môžeme očakávať, že **silné redukčné činidla** budú schopné **redukovať N_2 až na amónny kation**, napr.

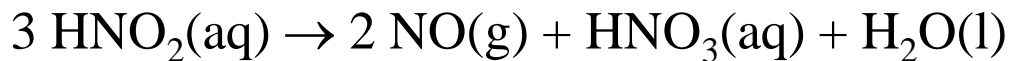


Koncentrovaná kyselina dusičná je **veľmi silné oxidovadlo**. Pri **reakcii neušľachtileho kovu s HNO_3** k jej redukcii na N_2 , NH_3 , NH_2OH alebo N_2O . Ostatné kovy:

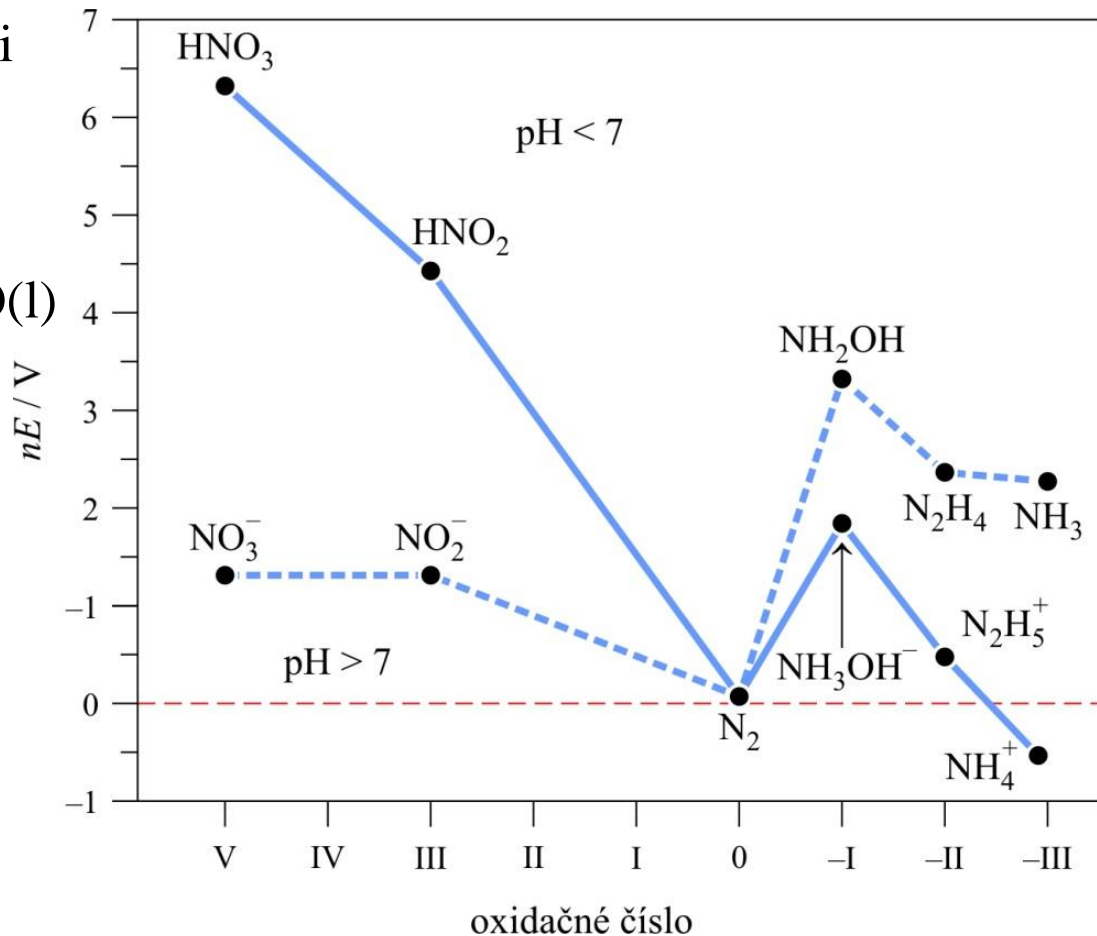
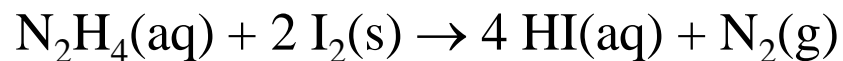


NO_3^- v zásaditom roztoku **nie je veľmi silné oxidovadlo**.

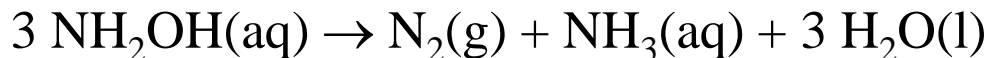
Pretože HNO_2 je vo Frostovom diagrame pri $\text{pH} < 7$ reprezentovaná **konkávnym – „vypuklým“ bodom**, je nestála a vo vod. roztoku **podlieha disproportionácii**



Častice v zásaditom roztoku ($\text{pH} > 7$) hydroxylamín, NH_2OH , hydrazín, N_2H_4 a amoniak, NH_3 , **majú tendenciu pôsobiť ako redukovadlá**, napr.



NH_2OH , ako aj jeho konjugovaná kyselina NH_3OH^+ , **môžu ľahko disproportionovať**, pretože na Frostovom diagrame sa nachádzajú na **lokálnom konkávnom maxime**:



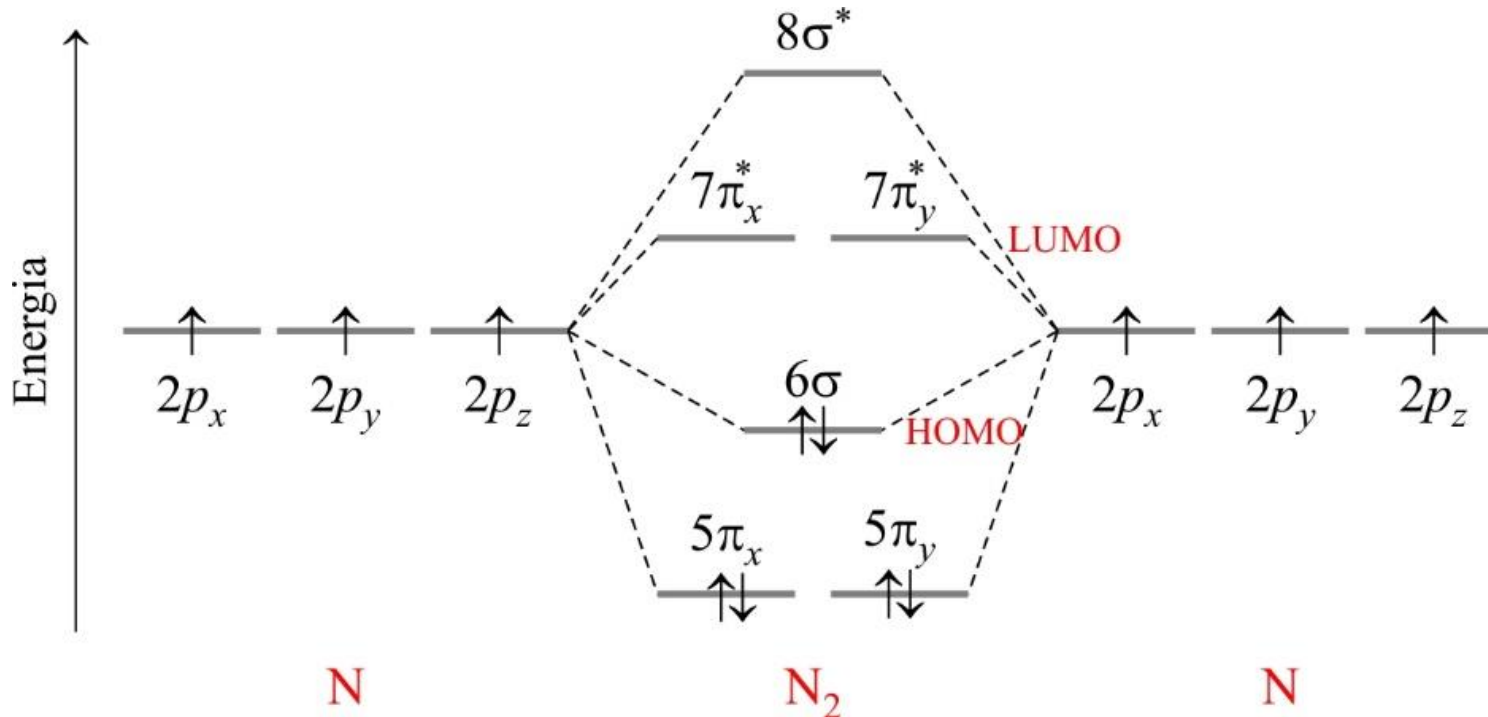
Experimentálne výsledky potvrdzujú, že tieto látky disproportionujú, ale **produkty nie sú vždy tie, pri ktorých dochádza k najväčšiemu úbytku Gibbsovej energie. Vznik produktov určujú v tomto prípade najmä kinetické faktory.**

32. Vlastnosti prvkov 15. skupiny ako jednoduchých látok. Výskyt, výroba a použitie dusíka.

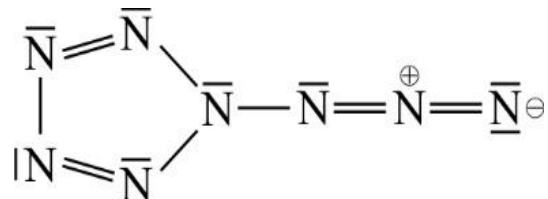
- a. Vysvetlite trend teploty topenia a varu prvkov 15. skupiny.
- b. Uved'te spôsoby priemyselnej výroby dusíka.
- c. Laboratórne spôsoby prípravy dusíka.
- d. Výbušniny založené na dusíku – nitroglycerín a trinitrotoluén.
- e. Príklady použitia dusíka.

1.2.4 Dusík

Najstálejšou alotrop. modifikáciou dusíka je **plynný N₂**, ktorý je bezfarebný a bez zápachu. Je to **diamag. molekula** obsahujúca trojitú väzbu. Na obrázku je znázornený **čiasočný energetický diagram** molekuly N₂. Elektrónová konfigurácia valenčnej vrstvy je $(5\pi_{x,y})^4(6\sigma)^2$.

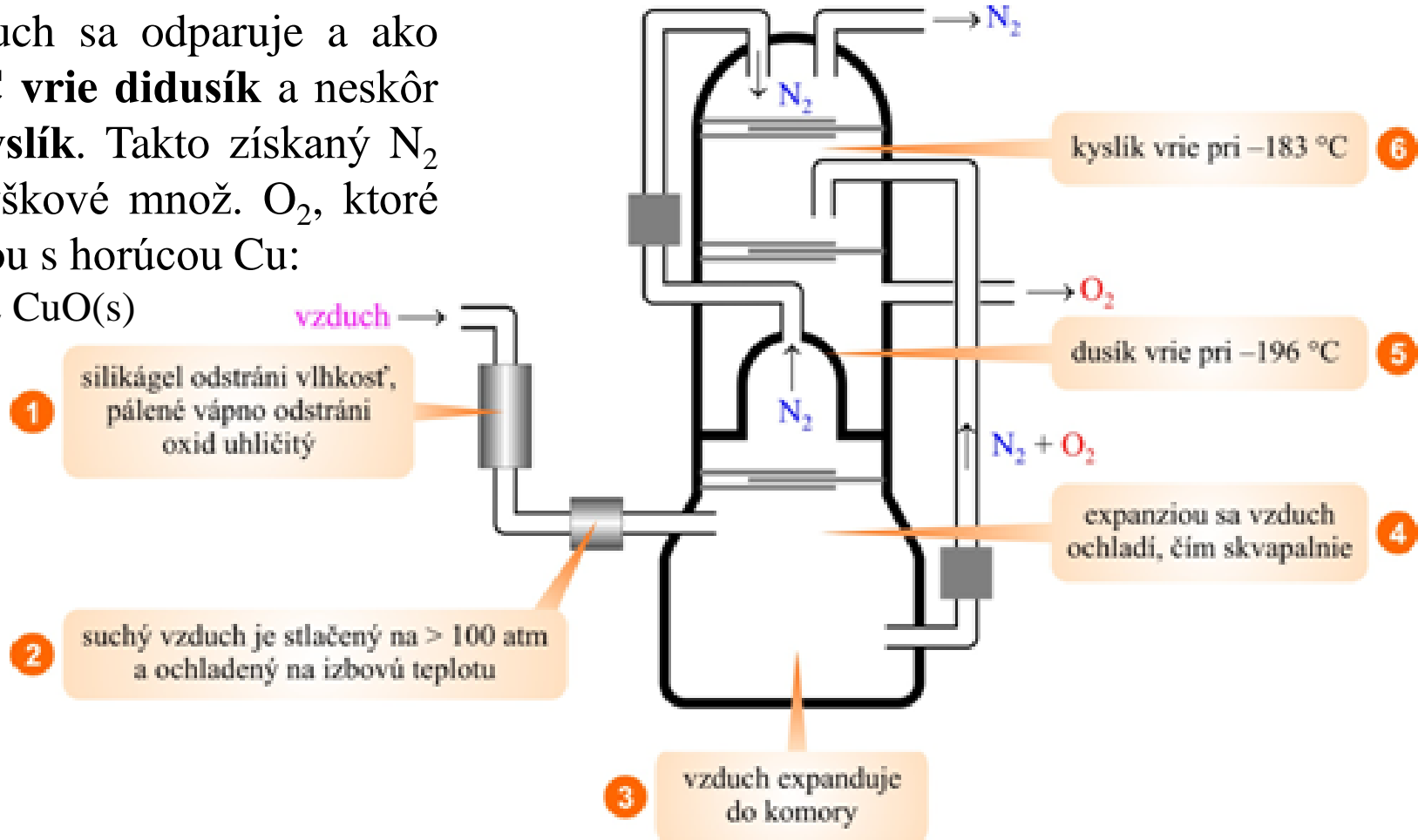
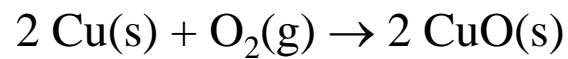


Početné teoret. štúdie poukazujú, že podobne ako v prípade prvkov 16. skupiny môže dusík **jestvovať** aj v podobe **menej stálych viacatómových molekúl acyklickej alebo cyklickej povahy**, ako sú napr. N₄, N₆, N₈. Z uved. molekúl je **najstálejší osematómový azidopentazol**.



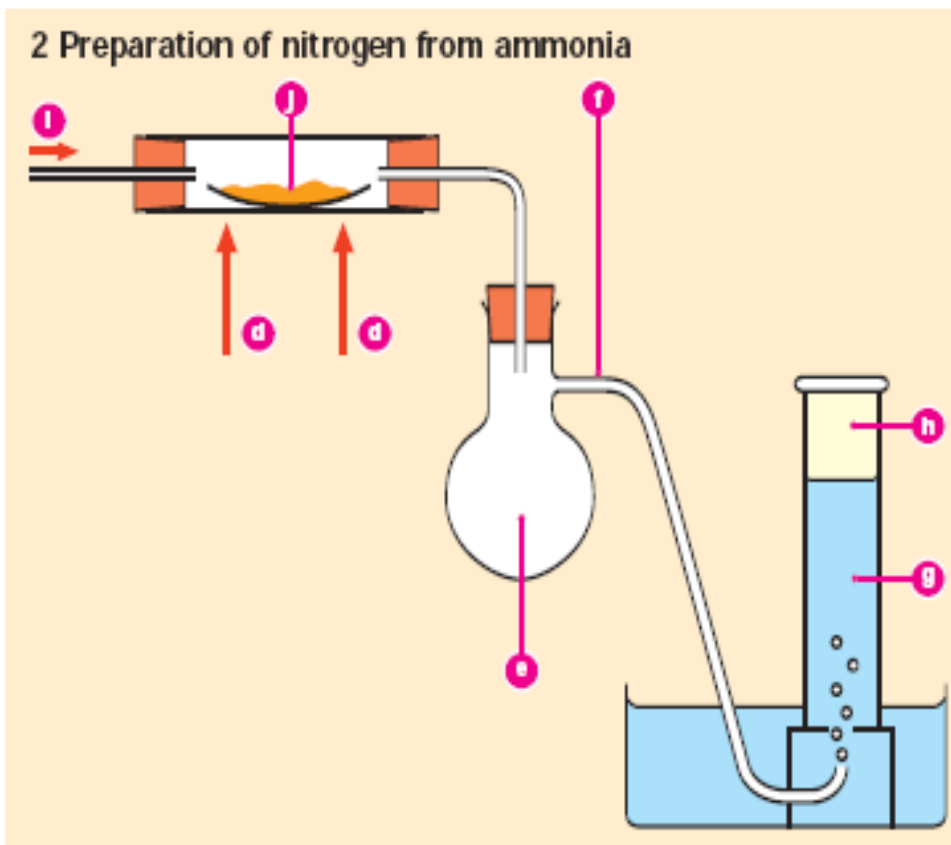
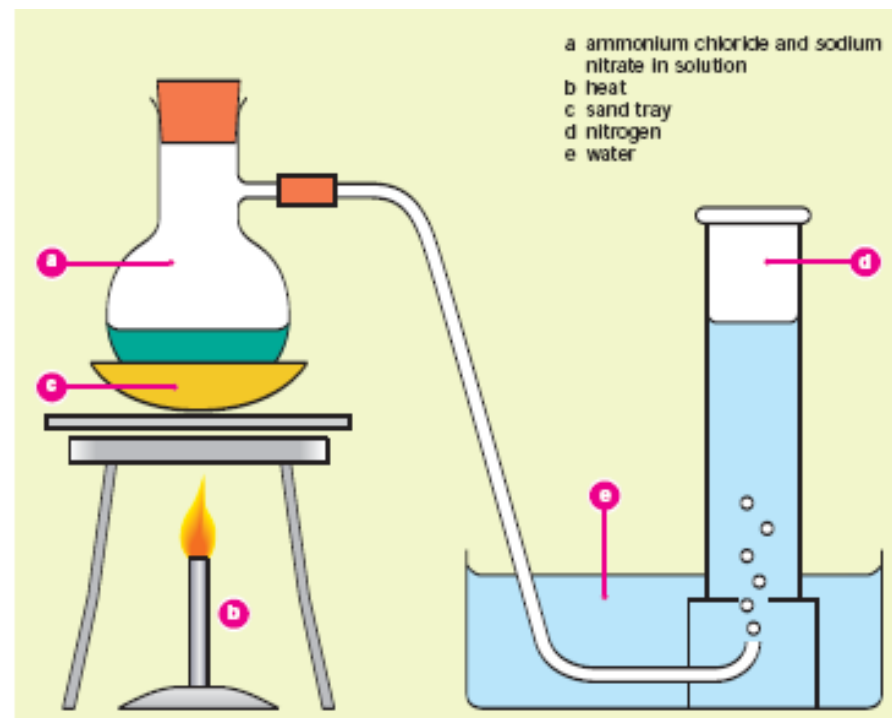
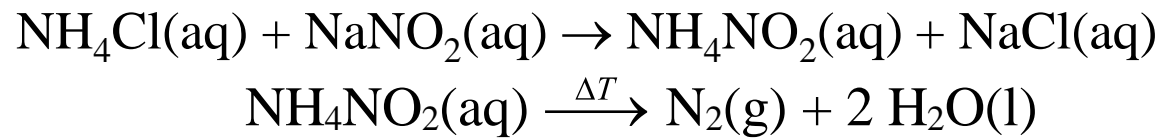
Priem. sa dusík pripravuje **frakčnou destiláciou skvap. vzduchu**. Pred skvap. vzduchu sa **pomocou silikagélu odstráni voda** a za použitia **CaO oxid uhličitý**. Vysušený vzduch sa stlačí viac ako 100 atmosfér a ochladí na izbovú teplotu. **Expanzia** stlač. vzduchu spôsobí **jeho ochladenie a následne skvapalnenie**.

Skvapalnený vzduch sa odparuje a ako **prvý pri $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ vrie didusík** a neskôr **pri $-183\text{ }^{\circ}\text{C}$ dikyslík**. Takto získaný N_2 ešte obsahuje zvyškové množ. O_2 , ktoré sa odstráni reakciou s horúcou Cu:

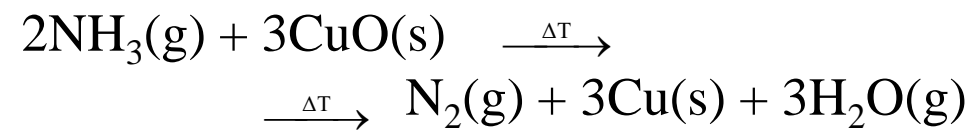


V malom množstve môžeme N_2 pripraviť z atmosf. plynov už pri izb. teplote, buď **za použitia molekulových sít na separáciu O_2** (veľkosť molekuly 390 pm) a N_2 (410 pm) alebo za **využitia membránových materiálov**.

V laboratóriu môžeme N₂ **pripraviť miernym zahr. roztoku NH₄NO₂**. Pretože NH₄NO₂ nie je tepelne dostatočne stabilný, **pripravuje sa *in situ*** až počas samotnej prípravy N₂:



Laboratórne spôsoby prípravy N₂:

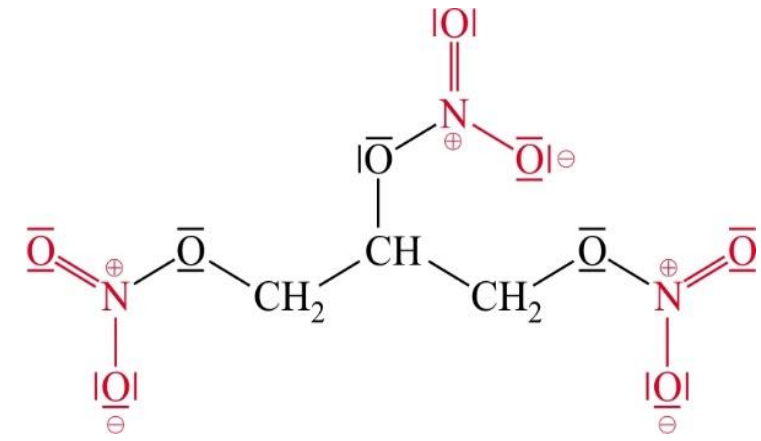
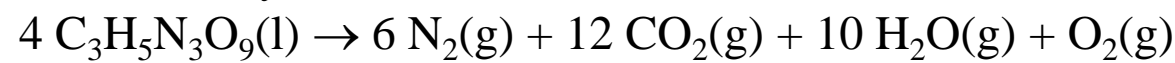


Vzniknutý H₂O(g) a nezreagovaný NH₃(g) sa absorbujú vo vode vodného uzáveru.

N₂ nehorí, ani nepodporuje horenie. Je **extrémne nereaktívny**. Vo všeobecnosti sa používa **ako inertná atmosféra** pri príprave alebo uschovávaní reakt. zlúčenín. Vo svete sa každoročne spotr. okolo 60 miliónov ton dusíka. Veľká časť z tohto množstva sa používa ako **inertná atmosféra pri produkcii ocele**, ako aj **v rop. rafinériách na očistenie potrubí a reakčných nádob od horľavých uhl'ovodíkov pri údržbe**. Kvapalný N₂ sa používa, keď je potrebné rýchle ochladenie. **Značné množstvo sa ho využíva pri výrobe amoniaku** a iných zlúčenín dusíka.

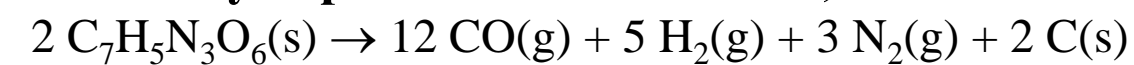
Dôležitosť termodyn. stability N₂ je úplne zrejmá v prípade **výbušnín založených na dusíku**, ako napr. **nitroglycerín (C₃H₅N₃O₉)**

Po **iniciácii alebo náhlom náraze** sa nitroglycerín exotermický rozkladá:

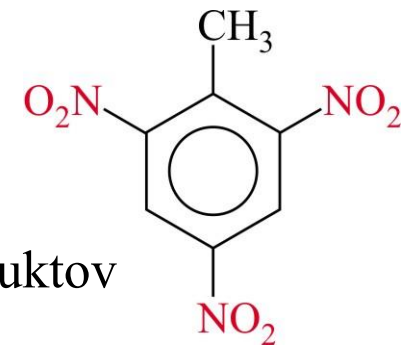


Pri rozklade **nitroglycerínu dochádza k explózii**, ktorá je spôsob. **vznikom veľkého množstva plynných produktov** – zo 4 mólov kvap. nitroglycerínu vzniká 29 mólov plynných produktov. Súčasne, **vzniká stabilná molekula N₂**, spôsob. uvoľnenie veľkého množ. energie vo forme tepla, ako aj ďalší nárast objemu plynných produktov.

Ďalším príkladom výbušniny uvedeného typu je **trinitrotoulén (TNT)**, **za normálnych podmienok tuhá látka**, ktorá sa rozkladá nasledovne:



V tomto prípade z 2 mólov tuhého TNT vzniká až 20 mólov plynných produktov a značné množstvo energie.



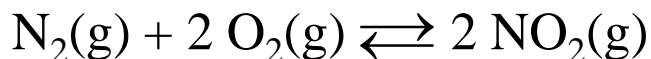
33. Procesy chemickej fixácie dusíka.

- a. Nakreslite čiastočný energetický diagram MO didusíka. Vypočítajte poriadok väzby molekuly N_2 . Uveďte vplyv koordinácie N_2 na medziatómovú vzdialenosť $l(N\equiv N)$ v dinitrogenových komplexoch.
- b. Reakcie dusíka s kovmi 1. a 2. skupiny. Reakcie dusíka s nekovmi.
- c. Fixácia dusíka prostredníctvom baktérií a komplexov.

Procesy chemickej fixácie dusíka

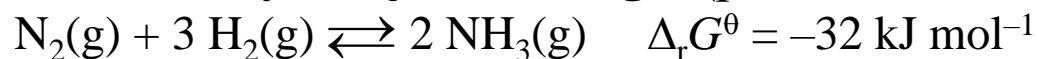
Aj napriek **značnej inertnosti** N_2 poznáme reakcie, v ktorých **dusík vystupuje ako reaktant**. Je to napr. jeho zahrievanie s Li a kovmi 2. skupiny za tvorby nitridov: $6 \text{Li(s)} + \text{N}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Li}_3\text{N(s)}$

Dokonca aj v zmesi N_2 a O_2 môže prebiehať ich vzájomná reakcia počas búrok, kde pôsobenie bleskov prispieva k tvorbe **biologicky dostupného dusíka** v biosfére (NO_2).



Reakcia môže prebiehať **pri vysokom tlaku a za iskrenia aj v benzínových motoroch**. NO_2 je **podstatnou zložkou znečistenia** v mestských aglomeráciách.

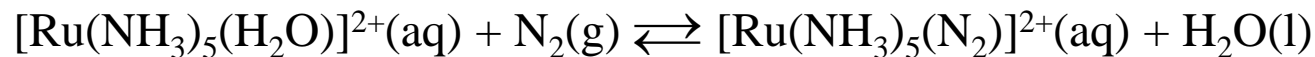
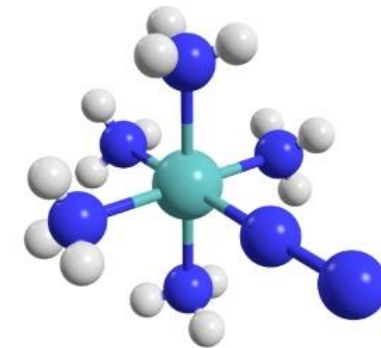
N_2 sa **zúčastňuje aj rovnováhy. reakcie s H_2** , ktorá za norm. podmienok **neprebíha vo väčšom rozsahu** z dôvodu **vysokoj akt. energie** (potrebná zrážka až 4 molekúl):



K chem. fixácii atm. N_2 dochádza aj prostredníctvom baktérii, ktoré sa nachádzajú v koreňoch rastlín, ako sú fazuľa, hrach a pod. **Tieto baktérie fixujúce N_2 umožňujú jeho premenu na NH_3 alebo na iné pre rastliny užitočné zlúčeniny ddusíka**. **Účinnosť týchto baktérii** (ich súčasťou je enzým nitrogenáza, obsahujúci kationy Fe a Mo) **je pozoruhodná**, pretože **sú schopné produkovať NH_3 pri teplote pôdy a atm. tlaku**.



V súčasnosti sa veľká pozornosť venuje **hľadaniu vhodných katalyzátorov, schopných napodobniť funkciu týchto baktérií**. Napr. na **atóm Ru^{II} je naviazaná molekula dusíka**. Komplex bol pripravený **substitučnou reakciou**:



Z elektrón. štruktúry dusíka vyplýva, že **N₂ reaguje ako LZ** (ligand) a voľným elektr. párom na jednom z atómov N tvorí **kovalentnú σ donorovú väzbu** s atómami alebo iónmi *d* prvkov. Avšak **N₂ reaguje aj ako LK**, pretože má **voľné protiväzbové π orbitály** ($7\pi_{x,y}^*$), ktoré môžu **prijímať elektróny z kovu**, a tak vzniká spätná datívna π väzba.

34. Hydridy prvkov 15. skupiny.

- a. Vysvetlite zmeny v teplotách topenia (varu) hydridov 15. skupiny. Zorad'te hydridy EH_3 podľa rastúcej teploty topenia. Vysvetlite veľkú zmenu väzbového uhla H-P-H ($93,3^\circ$) v molekule fosfánu v porovnaní s molekulovou amoniaku H-N-H ($106,7^\circ$).
- b. Uved'te acidobázický charakter hydridov prvkov 15. skupiny.
- c. Na základe zmien dĺžky a disociačnej energie väzieb E-H zorad'te hydridy EH_3 podľa rastúcej termickej stability ako aj ich rastúcej redukčnej schopnosti. Ako sa budú meniť hodnoty štandardnej tvornej entalpie $\Delta_f H^\theta$ hydridov EH_3 ?

1.3 Hydridy prvkov 15. skupiny

Prvky 15. skupiny **tvoria plynné hydridy EH_3** ($\text{E} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ a Bi). Okrem NH_3 , všetky ostatné sú **značne reaktívne a jedovaté**. Uvedené molekuly majú **tvár trojbokej pyramídy**.

Ako sme už uviedli, napriek nižšej mólovej hmotnosti, teplota topenia a varu NH_3 , je vyššia ako v prípade ostatných hydridov 15. skupiny, čo je spôsobené **vodíkovými väzbami**.

Zásaditý charakter má len NH_3 , ostatné považujeme za **neutrálne hydridy**.

Väzbový uhol H-E-H sa **výrazne znižuje** – od 107° v prípade amoniaku až po 90° pre bizmután: NH_3 ($106,7^\circ$) > PH_3 ($93,3^\circ$) > AsH_3 ($92,1^\circ$) > SbH_3 ($91,6^\circ$) > BiH_3 (90°)

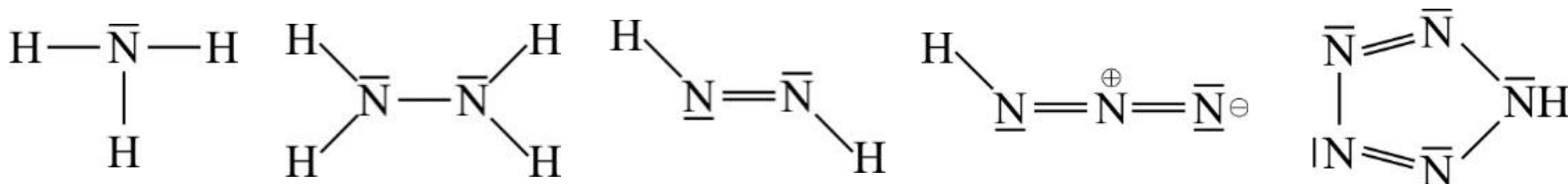
Na tvorbe pyramidálnych molekúl EH_3 ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ a Bi) s voľným elektrónovým párom sa podieľajú **takmer čisté p orbitály obohatené len malým podielom s orbitálov**.

Dĺžka väzby E–H v skupine zhora nadol rastie, preto **disociačná energia väzby**, a teda aj **termická stabilita, klesá**: AsH₃ sa rozkladá pri 250 °C, SbH₃ pri 20 °C a BiH₃ už pri –45 °C. Tomu zodpovedá aj **vzrast hodnôt tvornej entalpie**. NH₃ je teda **najstabilnejší a bizmután je najmenej stabilný**. S poradím termickej stability súvisí aj **vzrast redukčnej schopnosti** hydridov v skupine zhora nadol.

Hydrid	$\Delta_f H^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	$D(\text{E–H}) / \text{kJ mol}^{-1}$	$l(\text{E–H}) / \text{pm}$
NH ₃	–45,9	450	101,2
PH ₃	5,4	351	142,0
AsH ₃	+66,4	319	151,1
SbH ₃	+145,1	288	170,4

1.3.1 Hydridy dusíka

Najdôležitejším hydridom dusíka je NH₃. Z toho čo sme už uviedli o **malej ochote N tvoriť reťazce –N–N–** neprekvapuje, že **chémia hydridov dusíka reťazovej povahy je v porovnaní so S a najmä C oveľa chudobnejšia**. Okrem amoniaku NH₃ poznáme **len štyri hydridy – hydrazín N₂H₄, diimid N₂H₂, azoimid HN₃ a pentazol HN₅**:

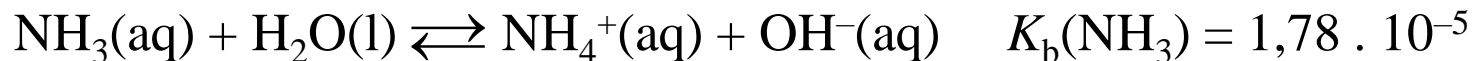


35. Amoniak.

- a.** Uved'te acidobázické vlastnosti amoniaku na základe Brønstedovej a Lewisovej teórie.
- b.** Opíšte fyzikálne a chemické vlastnosti amoniaku.
- c.** Napíšte reakciu autoprotolýzy prebiehajúcu v kvapalnom amoniaku.
- d.** Pre vodný roztok amoniaku sa niekedy používa názov "hydroxid amónny". Je táto terminológia vhodná pre uvedený roztok?
- e.** Uved'te laboratórne spôsoby prípravy amoniaku.

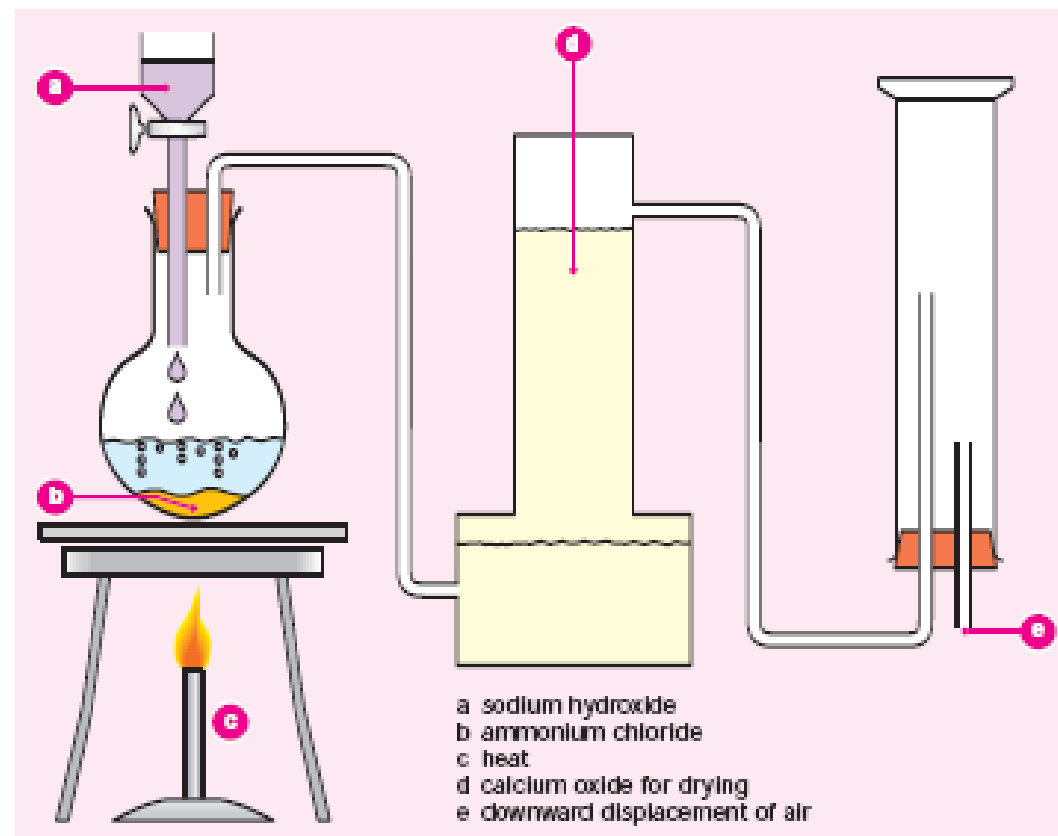
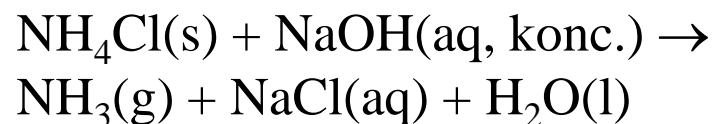
Amoniak

Amoniak je bezfarebný plyn s veľmi **charakteristickým štipľavým zápachom**. Je to jediný bežný plyn, ktorého **vodný roztok je zásaditý**. Amoniak sa **ľahko rozpúšťa vo vode**. Pri izbovej teplote sa v **100 g vody rozpustí 50 g NH₃**. Vodný roztok amoniaku sa **často nesprávne nazýva “hydroxid amónny.”** Malé množstvo „hydroxidu amónneho“ v roztoku aj skutočne vzniká reakciou amoniaku s vodou:



Táto reakcia je **analogická reakcii oxidu uhličitého s vodou** a jej rovnováha je posunutá doľava. Podobne, **zahusťovanie roztoku posúva rovnováhu ešte viac doľava**. Preto nie je správne hovoriť o “hydroxide amónnom”.

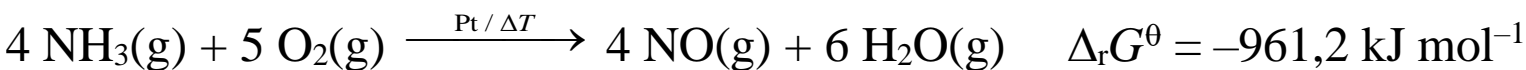
NH₃ sa pripravuje v laboratóriu **zmiešaním tuhej amónnej soli (b) a koncentrovaného vodného roztok hydroxidu (a)**, napr.:



Amoniak je reaktívny plyn, ktorý **horí na vzduchu**:

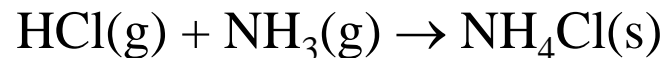
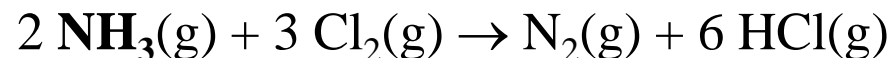


Je možný aj **iný priebeh horenia za vzniku NO**, ktorý je však termodyn. menej výhodný, ale v prítom. **Pt katalyzátora je kin. preferovaný** (obrázok):



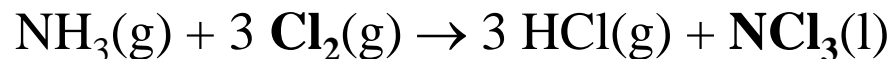
NH₃ pôsobí ako red. činidlo pri reakciách s Cl₂. Reakciu je možné uskutočniť **2 spôsobmi**:

a) **Pri nadbytku NH₃** s Cl₂ sa tvorí N₂ a prebytok NH₃ reaguje so vzniknutým HCl(g):



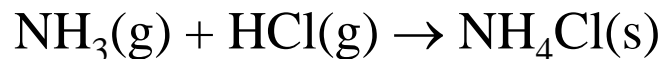
Sumárna reakcia: $8 \text{NH}_3(\text{g}) + 3 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 6 \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$

b) **S prebytkom chlóru** prebieha úplne odlišná reakcia:



NH₃ reaguje v roztoku s kyselinami za tvorby konjug. kyseliny – **amónneho katiónu**: $2 \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightarrow (\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)(\text{aq})$

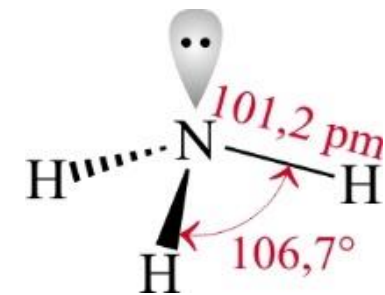
NH₃ reaguje v plynnom stave s plynným HCl (obrázok):



Tvorba bieleho povlaku na sklen. predmetoch v chem. laboratóriu



NH₃ kondenzuje sa na kvapalinu pri -33,33 °C. Teplota varu je oveľa väčšia ako v prípade PH₃ (-87,75 °C), pretože molekuly NH₃ sú navzájom viazané vodíkovými väzbami. Molekula NH₃ má na atóme N voľný elektrónový pár, je silnou LZ.

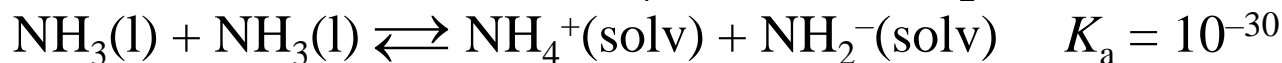


Reakcia medzi **elektrónovo deficitnou molekulou BF₃ (LK)** a **NH₃ (LZ)** v plynnom stave vedie k **vzniku bielej zlučiny (aduktu)**: $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{BF}_3(\text{g}) \rightarrow \text{H}_3\text{N}-\text{BF}_3(\text{s})$

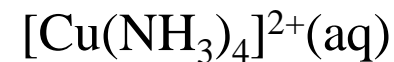
NH₃ sa často využíva aj ako LZ (ligand), ktorá sa **koordinuje na kovové ióny**. Napr. môže nahradiť šesť molekúl vody, ktoré sú vo vodných roztokoch koordinované na kation kovu M^{x+}, pretože **amoniak je silnejšou Lewisovou zásadou ako voda**:



Kvapalný amoniak, podobne ako voda, **podlieha v malej miere autoprotolyze** za vzniku kyseliny NH₄⁺ a zásady NH₂⁻:



Aj keď **kvapalný amoniak je menej polárne rozpúšťadlo** (relatívna permitivita ε_r = 16,6 pri 293,2 K) ako voda (ε_r = 80,1 pri 293,2 K), napriek tomu sa v ňom **dobro rozpúšťajú iónové zlučiny**.



36. Priemyselná výroba amoniaku. Sučasný Haberov-Boschov proces.

a. Uved'te priemyselný spôsob prípravy amoniaku. Akú funkciu plní kovový katalyzátor pri výrobe amoniaku? Ako vplýva teplota a tlak na výťažok amoniaku?

b. Súčasný Haber-Boschov proces:

-spôsob prípravy vodíka z metánu,

-spôsob prípravy dusíka.

c. Uved'te produkty horenia amoniaku bez prítomnosti katalyzátora.

d. Uved'te produkty horenia amoniaku v prítomnosti Pt katalyzátora.

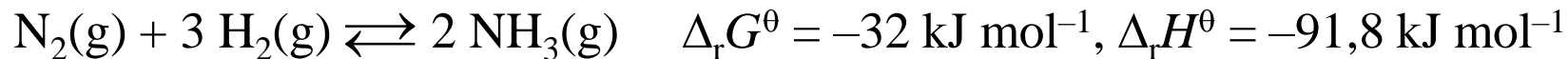
e. Uved'te príklad redukčného pôsobenia amoniaku.

f. Síran amónny a hydrogenfosforečnanu amónny sú bežné tuhé hnojiva. Napíšte reakcie ich prípravy.

Priemyselná výroba amoniaku

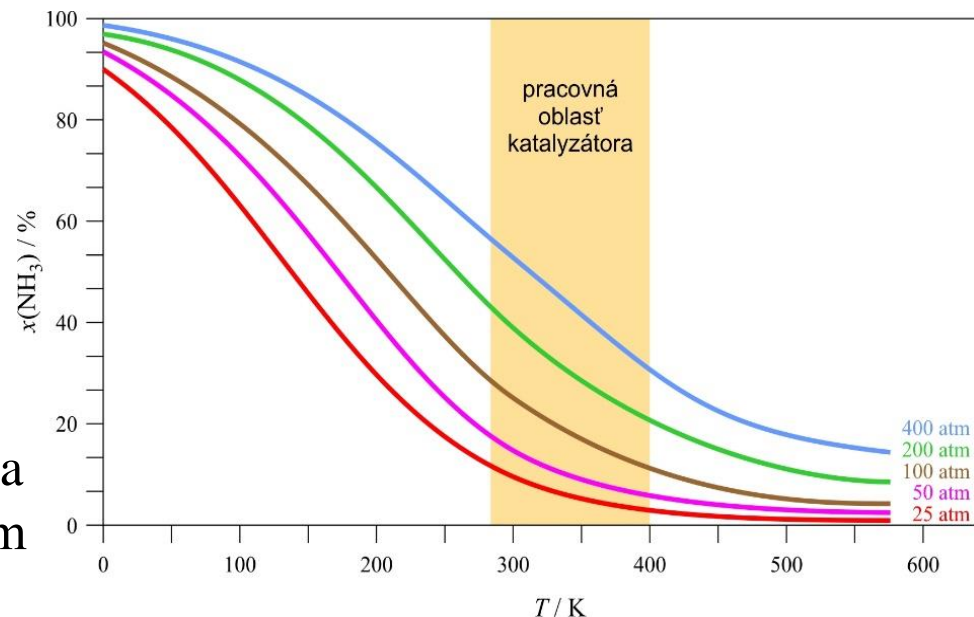
Je známe už stovky rokov, že **zlúčeniny dusíka sú dôležité pre rast rastlín**. Hnoj bol jedným z hlavných zdrojov tejto zložky pre obohatenie pôdy. Ale rapidný rast populácie v Európe počas **19. storočia vyžadoval aj zodpovedajúci nárast v produkcii potravín**. Na určitý čas bolo riešením **používanie dusičnanu sodného (čilský liadok) ako hnojiva**.

Bol to nemecký chemik **Fritz Haber**, ktorý v roku 1908 ukázal, že pri teplote okolo 1000 °C vznikajú stopové množstvá amoniaku, vytvoreného **reakciou plynného dusíka a vodíka**:



Premena N₂ a H₂ na NH₃ je exotermická a vedie k poklesu látkového množstva plynných látok. Podľa princípu pohyblivej rovnováhy **max. výt'azok NH₃ by mal byť pri nízkych teplotách a vysokých tlakoch**.

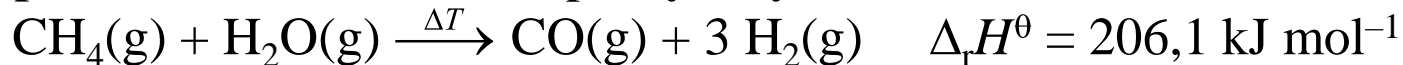
Nížšia teplota však spôsobuje menšiu rýchlosť dosiahnutia rovnováhy. Na urýchlenie reakcie sa využíva **katalyzátor s veľkým aktívnym povrchom (práškové Fe alebo Ni na nosiči, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)**.



Haber zistil, že **adekvát. výt'azok v rozum. čase môžeme dosiahnuť pri tlaku 20 MPa (200 atm) a teplote 300 až 400 °C**. Za týchto podmienok sa dosahuje asi **30% výt'azok NH₃**. Po opustení nádoby reaktora **NH₃ kondenzuje**. **Nezreagovaný N₂ a H₂ sa vracajú späť do výroby**.

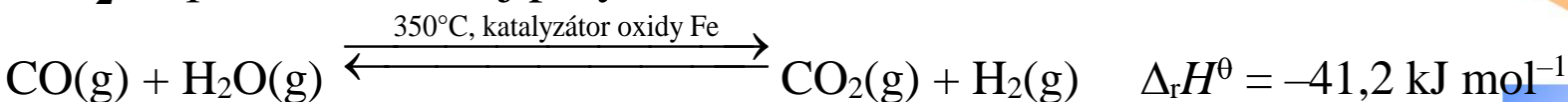
Súčasný Haberov-Boschov proces

Prvým krokom pri výrobe NH_3 je získanie plynného H_2 , ktorý sa získava z CH_4 (prírod. plynu) reakciou s vod. parou pri vysokých teplotách (okolo $750\text{ }^\circ\text{C}$) a pri vysokých tlakoch (okolo 4 MPa):



Tento proces je endotermický, preto vysoká teplota bude napomáhať tvorbe produktov. Vysoký tlak je použitý z kinet. dôvodov na zväčšenie počtu zrážok, a teda aj reakčnej rýchlosti. Katalyzátor (obyčajne Ni) sa používa pre ten istý dôvod.

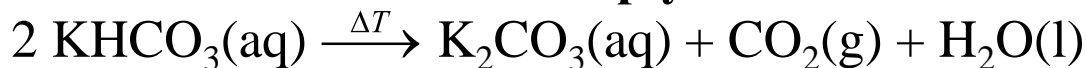
Z hľadiska potreby odstránenia CO zo zmesi plynov, ako aj pre výrobu ďalšieho množstva H_2 , uskutočňuje sa oxidáciu CO na CO_2 za použitia vodnej pary:



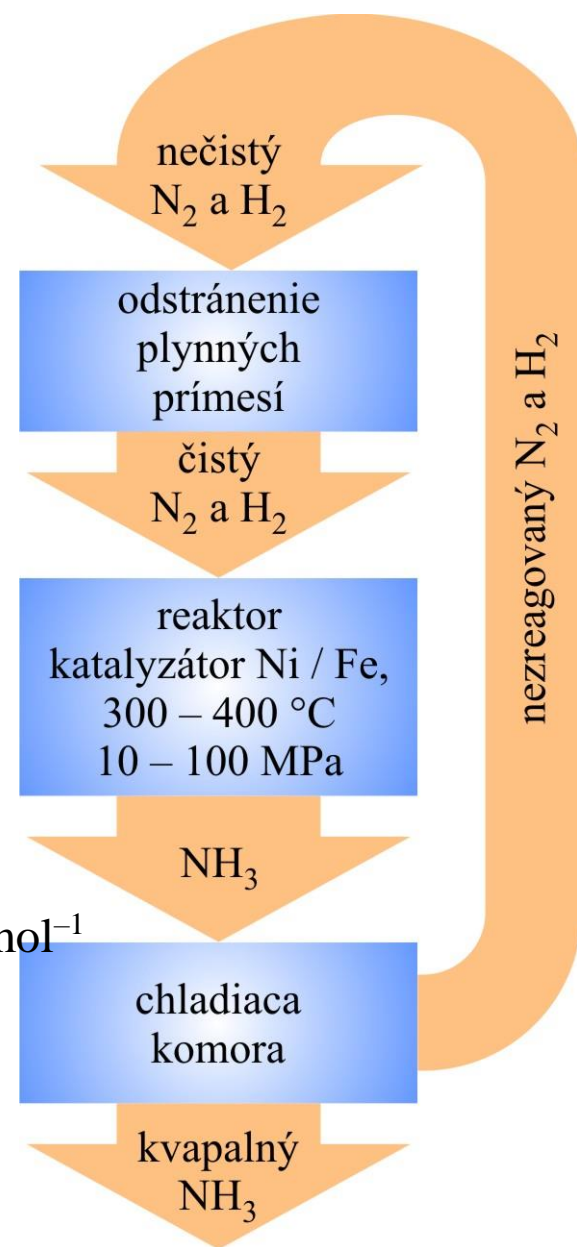
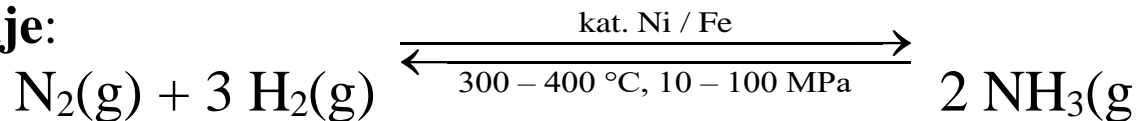
CO_2 je potom možné odstrániť mnohými postupmi, napr.:



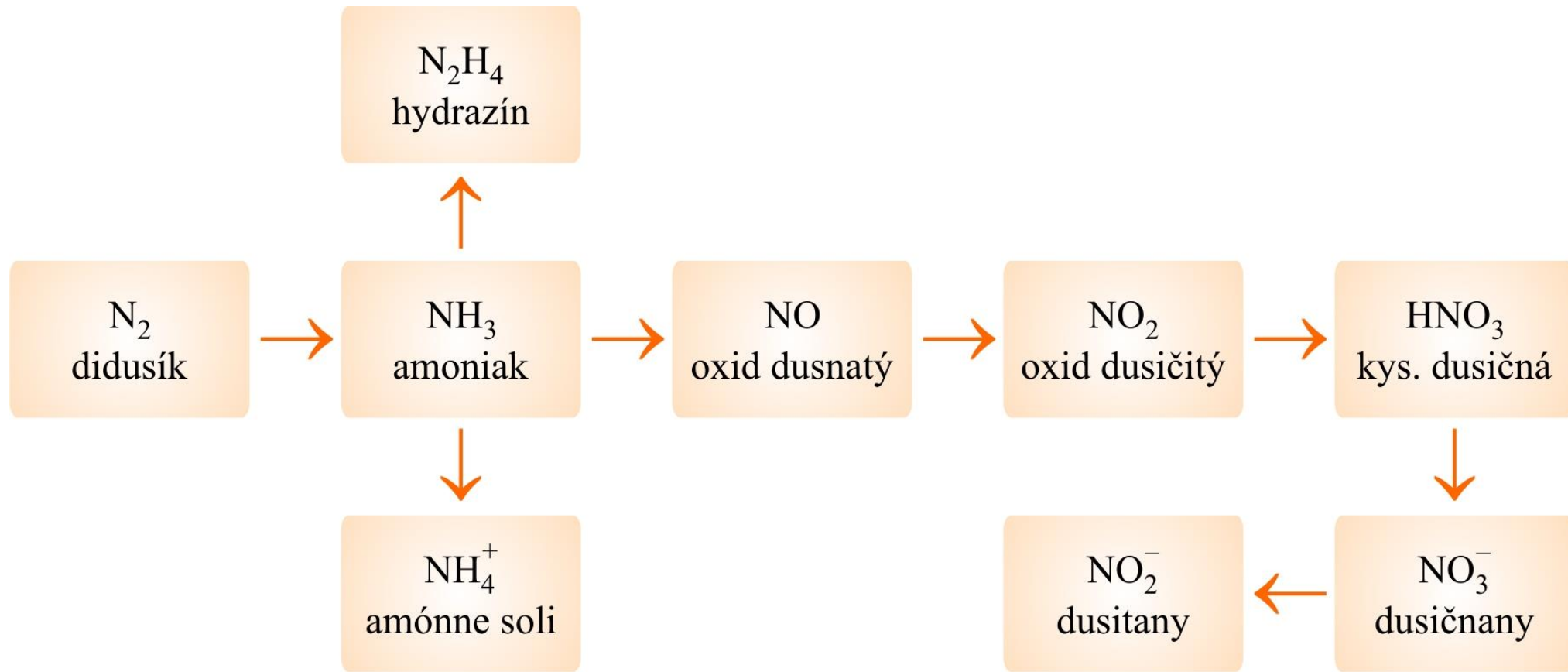
Roztok sa zohrieva za uvoľňovania plynného oxidu uhličitého:



Zmes čistých vých. látok N_2 a H_2 reaguje:



NH₃ je prvá látka vyrobená z atm. N₂, ktorá sa používa pri výrobe zlúčenín obsahujúcich dusík používaných ako hnojiva, výbušniny, celulózy a polymérov.



NH₃ sa často aplikuje ako hnojivo na poli v plynnom stave.

Síran amónny a hydrogenfosforečnan amónny sú bežné tuhé hnojiva:

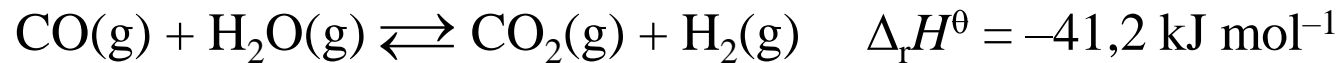


NH₃ sa používa aj v mnohých priem. syntézach, napríklad pri výrobe kyseliny dusičnej a dusičnanov:

$$4\text{NH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$$

Príklad 23 Výroba amoniaku Haberovym-Boschovym procesom

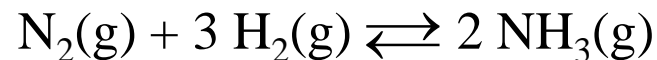
Prečo je prekvapujúce použitie vysokej teploty pri reakcii oxidu uhoľnatého s vodnou parou pri výrobe amoniaku?



Použitie vysokej teploty je prekvapujúce, pretože táto reakcia je exotermická. Avšak v prvom rade musíme uvažovať potrebu rýchleho dosiahnutia rovnováhy (prekonanie vysokej aktivačnej energie), nielen dosiahnutia optimálnej rovnováhy.

Príklad 24 Výroba amoniaku Haberovym-Boschovym procesom

Akú funkciu plní kovový katalyzátor pri výrobe amoniaku z prvkov?



- a) spôsobuje zníženie teploty,
- b) spôsobuje zníženie aktivačnej energie uvedenej reakcie,
- c) spôsobuje zvýšenie výťažku amoniaku,
- d) spôsobuje zväčšenie hodnoty K_c ,
- e) spôsobuje zvýšenie rýchlosti reakcie.

Správne je b) a e).

Príklad 25 Výroba amoniaku Haberovym-Boschovym procesom

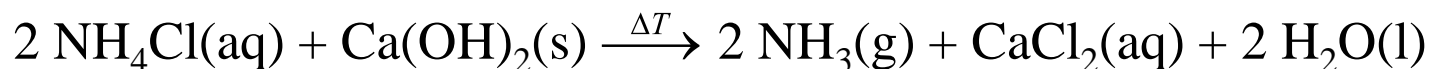
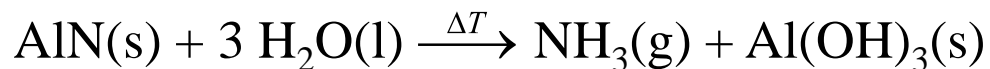
Ktoré tvrdenie o reakcii dusíka s vodíkom za vzniku NH_3 je nesprávne?

- a) reakcia je exotermická,
- b) reakcia sa používa na výrobu amoniaku, ale je nevyhnutné použiť náročné podmienky (tlak a teplota), ako aj katalyzátor,
- c) zmena entropie je kladná,
- d) reakcia je extrémne pomalá pri 298 K a tlaku 100000 Pa.

Nesprávne je c).

Príklad 27 Laboratórny spôsob prípravy amoniaku

Uved'te postup, ktorým možno získať amoniak z nitridu hlinitého a chloridu amónneho. Napíšte rovnice reakcií.



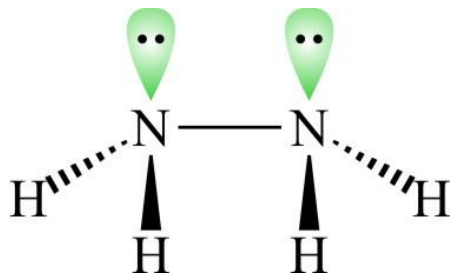
37. Hydrazín, hydroxylamin a azoimid.

- a. Napíšte elektrónové štruktúrne vzorce hydrazínu, hydroxylaminu a azoimidu.
- b. Uved'te protolytické vlastnosti hydrazínu, hydroxylaminu a azoimidu. Napíšte reakciu ionizácie hydrazínu vo vode do 1. a 2. stupňa.
- c. Uved'te príklad redukčného pôsobenia hydrazínu (napr. redukcia I_2 , Cu^{2+} a Ag^+).
- d. Vysvetlite najdôležitejšie použitie hydrazínu (metylhydrazínu) ako raketového paliva. Vysvetlite ako je možné hydrazín využiť na zabránenie korózie kovových častí parných kotlov.
- e. Napíšte reakciu intramolekulovému prešmyku vodíka v hydroxylamine podlieha, ktorý spôsobuje vznik dvoch tautomérov.
- f. Uved'te protolytické vlastnosti vodného roztoku azoimidu. Reakciou vyjadrite explozívny charakter azoimidu.

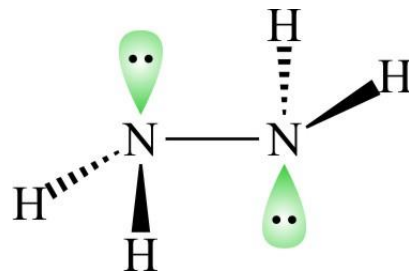
Hydrazín

Vzhľadom na **spojenie atómov N jednoduchou väzbou** môže v N_2H_4 (podobne ako v H_2O_2) **dochádzať k rotácii skupín NH_2 a k vzniku konform. izomérov** s usporiadaním substituentov *cis*, *trans* a *gauche* (polozákrytovou) polohou.

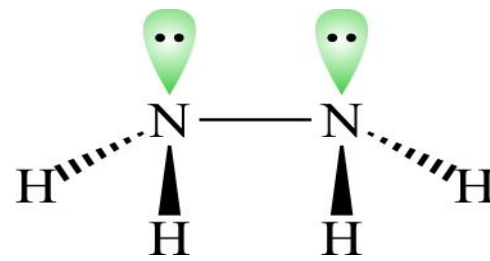
Najstálejším z tejto trojice konformérov (v plyn. stave) je ***gauche*-izomér** so skupinami NH_2 vzájomne pootočenými asi o 95° (polozákrytová poloha).



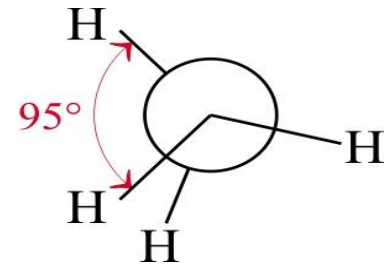
cis- N_2H_4



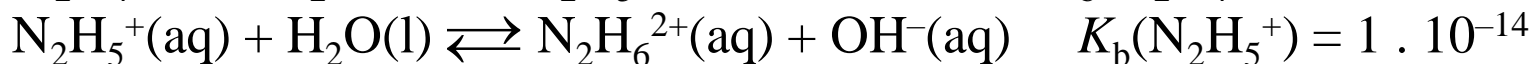
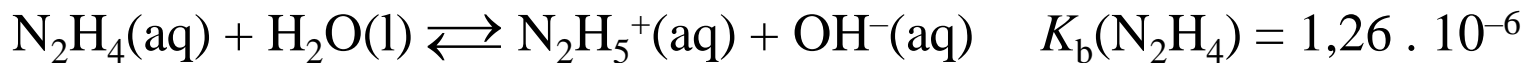
trans- N_2H_4



gauche konformácia N_2H_4

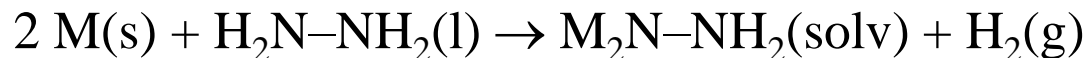
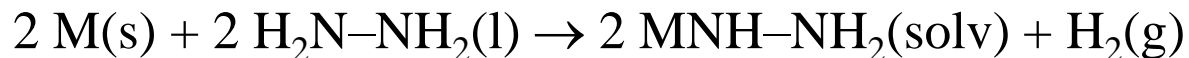


N_2H_4 je **dymiaca, bezf. kvapalina so zápachom podobným NH_3** . Má pod. širokú oblasť exist. kvapal. stavu ako voda (2 až 114°C), čo naznačuje **prítomnosť vod. väzieb**. V kvap. stave má N_2H_4 ***gauche* konformáciu** okolo väzby $\text{N}-\text{N}$. Je to **slabá dvojsýtna zásada** (slabšia ako NH_3).



Reakciou s kyselinami HX tvorí N_2H_4 dva typy solí, $\text{N}_2\text{H}_5^+\text{X}^-$ a $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}(\text{X}^-)_2$, ktoré vo vodnom roztoku silno hydrolyzujú za vzniku kyslých roztokov.

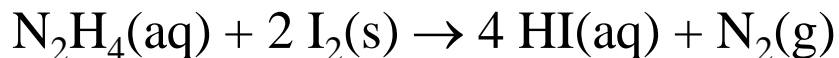
Hydrazidy $M^I\text{NHNH}_2$ a $M^I_2\text{NNH}_2$ vznikajú rozpúšťaním alkalických kovov v hydrazíne:



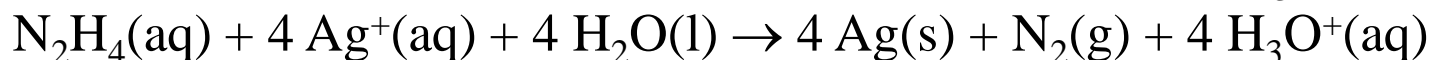
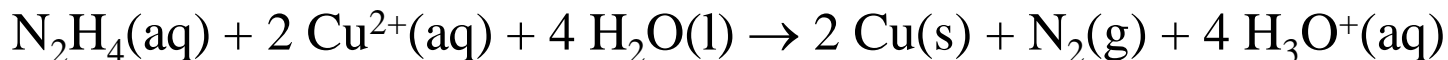
Hydrazín je silné redukčné činidlo, reaguje s dikyslíkom (reakcia horenia):



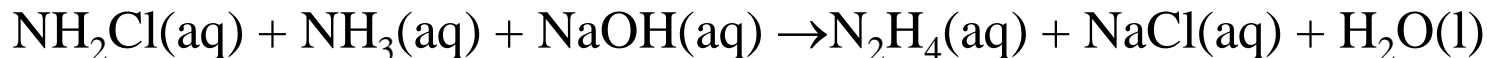
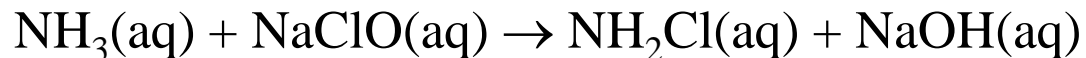
Redukuje napr. jód na jodovodík:



a meďnatý kation na kovovú meď, resp. strieborné kationy na kovové striebro:



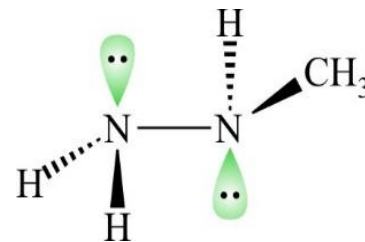
N_2H_4 sa pripravuje oxidáciou NH_3 za použitia NaClO (ako medziprodukt vzniká chlóramin):



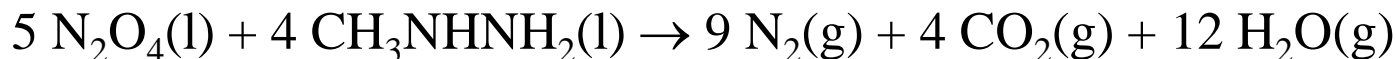
Sumárna rovnica:



Väčšina svetovej produkcie hydrazínu sa používa ako redukčná zložka raketového paliva, obyčajne vo forme metylhydrazínu, CH_3NHNH_2 alebo asymetrického dimetylhrazínu $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$.

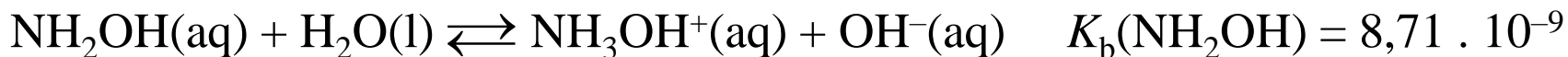


Ako oxidačná zložka sa v raketových palivách používa kvapalný dimér oxidu dusičitého:

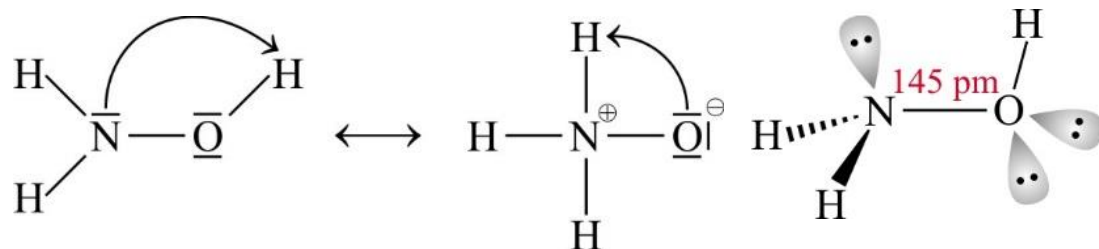


Hydroxylamín

Je to bezfarebná, hygroskopická tuhá látka s nízkou tepl. topenia (33,1 °C). Je to ešte slabšia zásada ako hydrazín alebo amoniak:



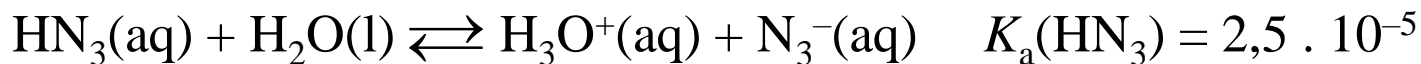
NH₂OH podlieha intramolekulovému prešmyku vodíka, ktorý spôsobuje vznik dvoch tautomérov:



Vzhľadom k voľnej otáčavosti okolo väzby N–O sa môžu skupiny NH₂ a OH nachádzať v celej rade polôh od *cis* až po *trans*. **Energeticky najvýhodnejšie usporiadanie** odpovedá štruktúre, v ktorej **voľné elektr. páry zaujímajú polohu *trans***, ktorá zaručuje ich minimál. odpudzovanie

Azoimid

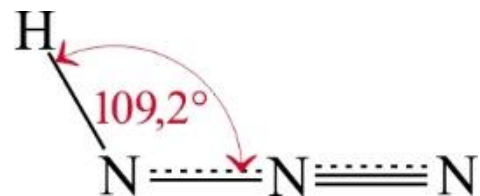
Azoimid (azidovodík) je bezf. kvapalina (teplota varu 35,7 °C), ktorý je **úplne odlišný od ostatných hydridov dusíka**. Predovšetkým mu **úplne chýbajú zásadité vlastnosti**. Naopak, **prítomnosť násobných väzieb posilňuje kyslosť vodíkového atómu v molekule**. **Vodný roztok azoimidu (kyselina azidovodíková) je pomerne slabou kyselinou:**



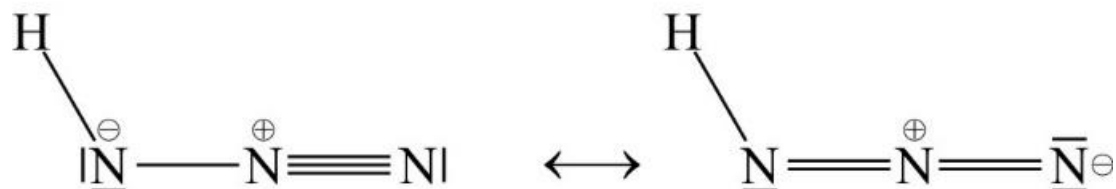
Azoimid má **odpudivý zápach** a je **extrémne jedovatý**. Je tiež **vysoko explozívny**.



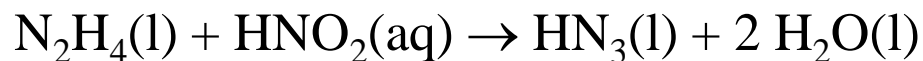
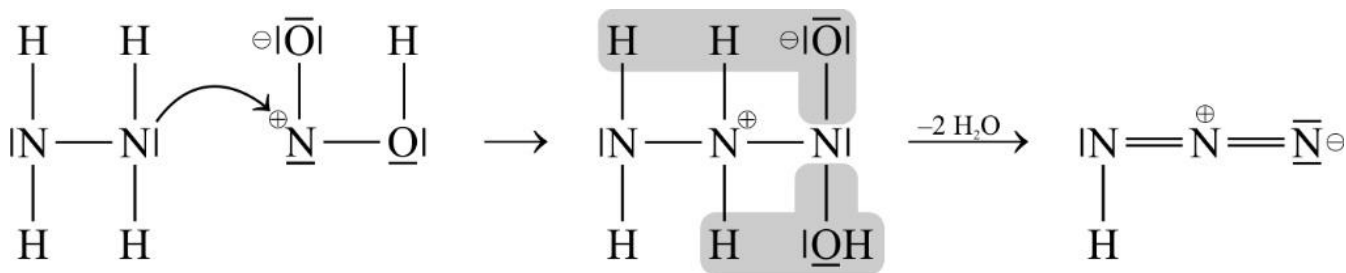
V štruktúre azoimidu sú **3 atómy dusíka lineárne usporiadané**, pričom s konc. atómom vodíka zvierajú uhol $109,2^\circ$. Vzďalenessi **dusík–dusík** sú **125 pm a 113 pm (koncová väzba dusík–dusík je kratšia)**.



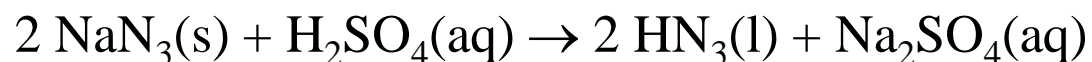
Typická vzdialenosť **pre dvojitú väzbu N=N je 122 pm** a **pre trojitú väzbu N≡N** (v molekule N_2) je **110 pm**. Preto väzbový poriadok musí byť približne 1,5 a 2,5.



Azoimid sa pripravuje kondenzačnou reakciou hydrazínu s kyselinou dusitou.

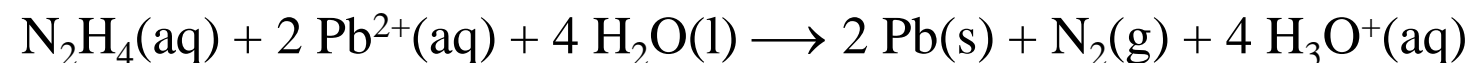
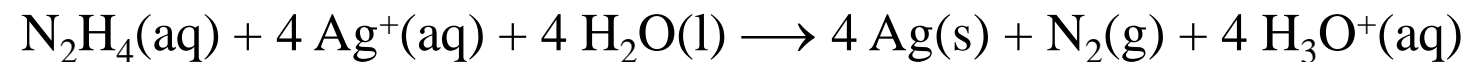
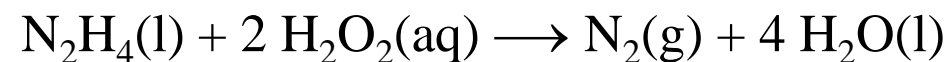


alebo reakciou azidov so silnou neprchavou kyselinou sírovou:



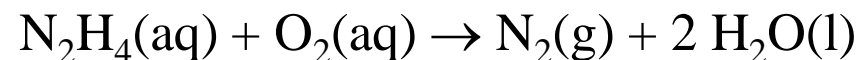
Príklad 30 Redukčné vlastnosti hydrazínu

Hydrazín je silné redukčné činidlo, schopné redukovať peroxid vodíka, strieborné, ako aj olovnaté katióny vo vodnom roztoku. Napíšte rovnice príslušných chemických reakcií.



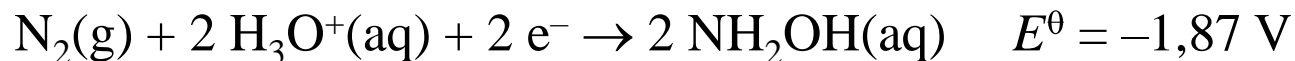
Príklad 35 Využitie hydrazínu na ochranu proti korózii

V elektrárnach spôsobuje kyslík rozpustený vo vode koróziu kovových častí parných kotlov. Ako ochrana pred koróziou sa pridáva hydrazín, ktorý reaguje s kyslíkom. Napíšte rovnicu tejto chemickej reakcie.



Príklad 32 Hydroxylamín ako redukčné činidlo

Hydroxylamín NH_2OH redukuje v okyslenom vodnom roztoku meďnaté katióny na kovovú meď, pričom vzniká plynný dusík. Najprv napíšte rovnice oboch polreakcií a potom rovnicu sumárnej chemickej reakcie.



Rovnica sumárnej reakcie:

