

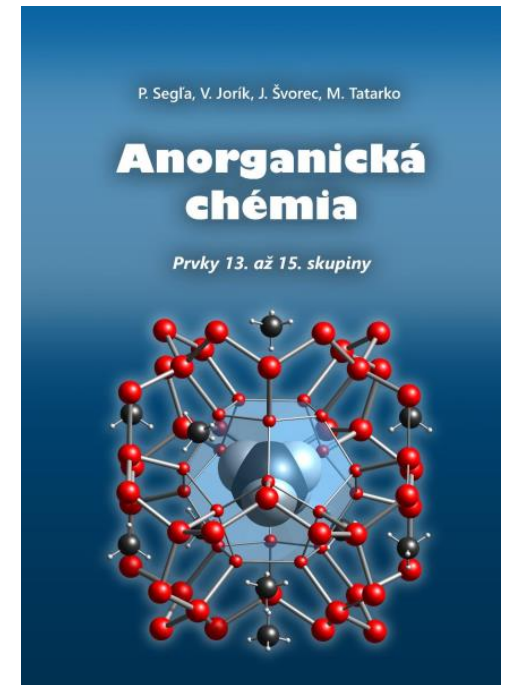
Chemat leto 2024 prednáška č. 3

15. skupina – Dusík

Doc. Ing. Jozef Švorec, PhD
26. 02. 2024

 **STU**
FCHPT

SLOVENSKÁ TECHNICKÁ
UNIVERZITA V BRATISLAVE
FAKULTA CHEMICKÉJ
A POTRAVINÁRSKEJ TECHNOLOGIE



Kapitola 1
str. 15

Obsah prednášky - Dusík

1) Atómové vlastnosti a trendy v 15. skupine, väzbové vlastnosti

2) Prehľad chémie dusíka

3) Hydridy dusíka

4) Ióny dusíka a amónny kation

5) Oxidy a halogenidy dusíka

6) Oxokyseliny dusíka a ich soli

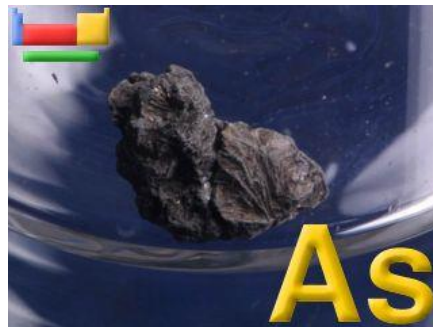
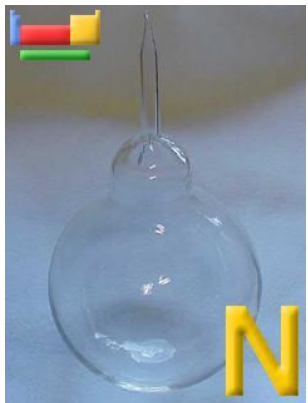
7) Súčasné témy:

Fixácia dusíka, dusíkaté hnojivá, NO_x a katalyzátory v autách,

Kolobeh dusíka v prírode

Prvky 15. skupiny – pentely (pniktogény)

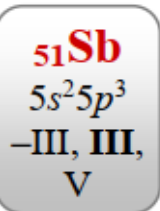
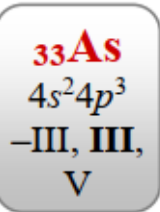
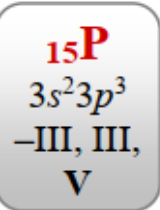
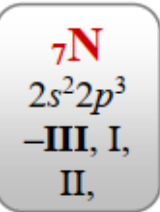
1																	18														
H	2											13	14	15	16	17	He														
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne														
Na	Mg	3					4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar										
K	Ca	Sc					Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr										
Rb	Sr	Y					Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe										
Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og



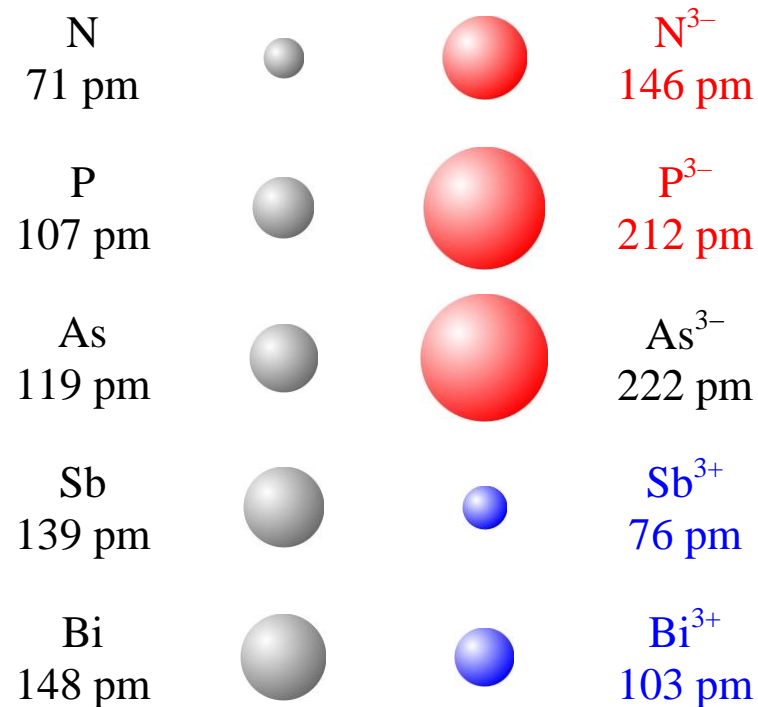
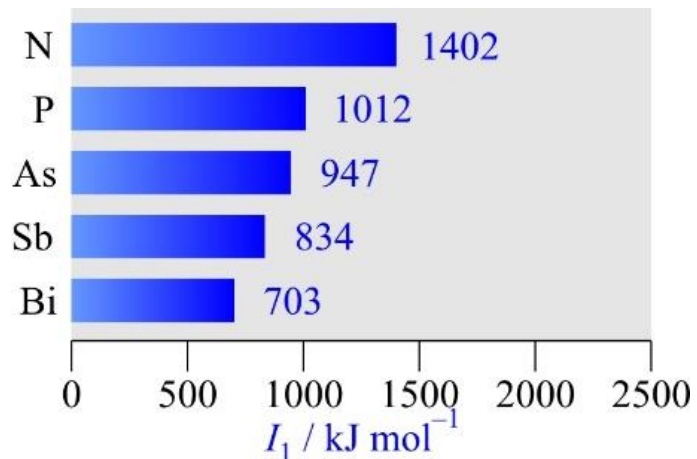
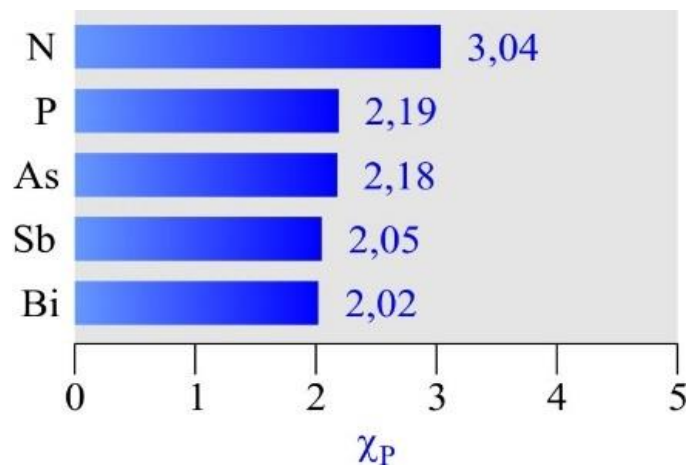
1. Atómové vlastnosti prvkov 15. skupiny

Všeobecná elektrónová konfigurácia: ns^2np^3

	N	P	As	Sb	Bi
Prvá ionizačná energia, I_1 / (kJ mol ⁻¹)	1402	1012	947	834	703
Prvá elektrónová afinita, A_1 / (kJ mol ⁻¹)	7	-72	-78	-103	-91
Paulingova elektronegativita, χ	3,04	2,19	2,18	2,05	2,02
Väzbová energia $E(X-X)$ / (kJ mol ⁻¹)	160	200	146	–	–
Väzbová dĺžka $l(X-X)$ / pm	147	221	243	–	–
Kovalentný polomer, r_k / pm	71	107	119	139	148



1. Atómové vlastnosti prvkov 15. skupiny



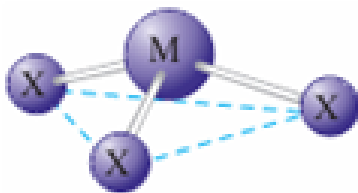
	N	P	As	Sb	Bi
1. ionizačná energia, $I_1 / (\text{kJ mol}^{-1})$	1402	1012	947	834	703
1. elektrónová afinita, $A_1 / (\text{kJ mol}^{-1})$	7	-72	-78	-103	-91
Paulingova elektronegativita, χ	3.04	2.19	2.18	2.05	2.02
Väzbová energia $E(\text{X-X}) / (\text{kJ mol}^{-1})$	160	200	146	-	-
Väzbová dĺžka $l(\text{X-X}) / \text{pm}$	147	221	243	-	-
Kovalentný polomer, r_k / pm	71	107	119	139	148

1. Variabilita oxidačných čísel v zlúčeninách dusíka

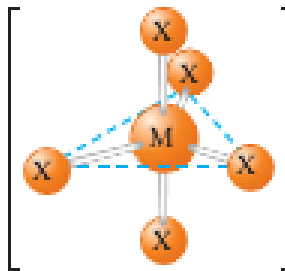
-III	-II	-I	0	I	II	III	IV	V
NH ₃	N ₂ H ₄	NH ₂ OH	N ₂	N ₂ O	NO	N ₂ O ₃	NO ₂	N ₂ O ₅
NH ₄ ⁺		NH ₂ Cl		H ₂ N ₂ O ₂		HNO ₂	N ₂ O ₄	HNO ₃
NH ₂ ⁻						NO ₂ ⁻		NO ₃ ⁻
								NF ₃ O

MCl₃ (M = N, P, As, Sb and Bi) and MCl₅ (M = P, As, Sb)

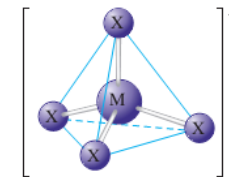
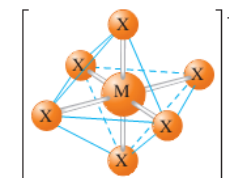
NCl₃ (l)



PCl₅ (g)



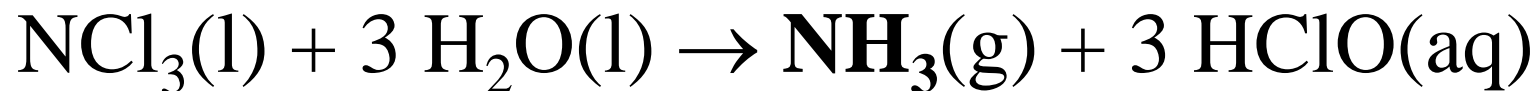
PCl₅ (s)



1. Zvyšovanie kovového charakteru v 15. skupine

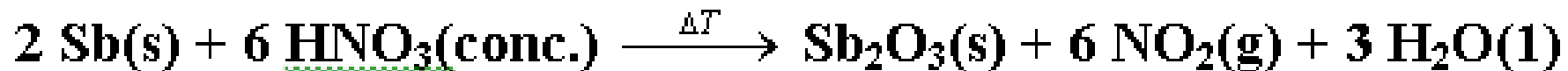
➤ **oxidy 15.skupiny v oxidačnom stupni III.**

➤ **Napr. rozdielny priebeh hydrolýzy halogenidov:**



1. Efekt inertného páru v 15. skupine

- tendencia elektrónov vo vonkajších atómových s orbitáloch (väčšinou 6s) sa nezapájajú do väzby v zlúčeninách p kovov.
- zvýšená stabilita oxid. stavu III v prípade ťažších prvkov Sb a Bi.



Otázka na skúšku 29

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

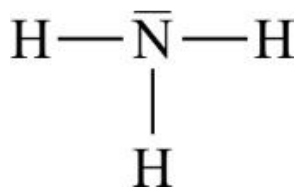
- a. Klasifikujte prvky 15. skupiny ako nekovy, polokovy alebo kovy. Vysvetlite trend v acidobázických vlastnostiach oxidov s oxidačným stavom prvku III a V. Uved'te, ktoré z oxidov N_2O_5 , P_4O_{10} , As_2O_3 , Sb_2O_3 a Bi_2O_3 sú kyslé, zásadité alebo amfotérne?
- b. Vysvetlite skupinové trendy v 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 výskyte oxidačných stavov arzenu, antimónu a bizmutu v zlúčeninách.

1. Väzbové vlastnosti atómov dusíka

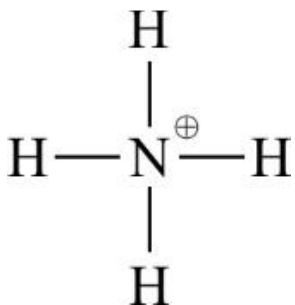
➤ **Atómy dusíka sa riadia oktetovým pravidlom**

➤ **Iónové nitridy napr. Li_3N , Ba_3N_2**

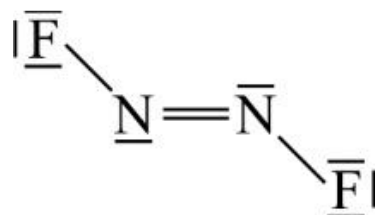
➤ **Tvorba kovalentných väzieb.**



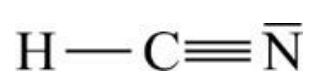
amoniak



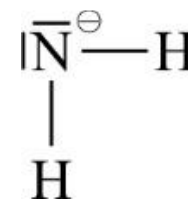
amónny
katión



difluórdiazén



kyanovodík



amidový
anión



imidový
anión

➤ **Stabilné kovalentné radikálové molekuly NO a NO_2 nedodržia oktet**

1. Väzbové vlastnosti N a P: vplyv polarity väzby

$$\chi^{\text{P}}(\text{N}) = 3,04 \quad \text{a} \quad \chi^{\text{P}}(\text{P}) = 2,19$$

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

Väzba	P–H	P–F	P–O	P–Cl
Energia väzby, $E / \text{kJ mol}^{-1}$	328	490	407	319
Rozdiel elektronegativít, $ \Delta\chi $	0,01	1,79	1,25	0,97
Iónovosť väzby, %	0,0	55,1	32,3	21,0

1. Väzbové vlastnosti N a P: Násobnosť

➤ Pre dusík je typická tvorba násobných väzieb

väzba	N–N	N=N	N≡N	N–O	N=O
$E / \text{kJ mol}^{-1}$	160	418	945	201	607

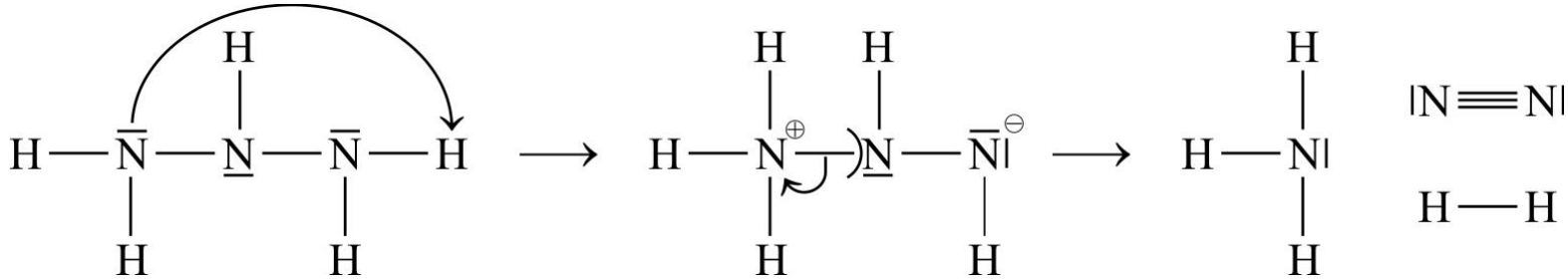
väzba	P–P	P=P	P≡P	P–O	P=O
$E / \text{kJ mol}^{-1}$	200	310	481	351	544

➤ typická väzbovosť dusíka 3: a) 3σ (NH_3) b) $2\sigma 1\pi$ (pyridín) a c) $1\sigma 2\pi$ (N_2)

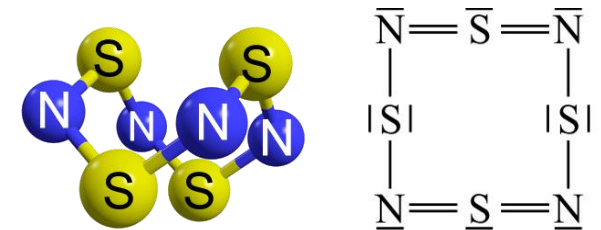
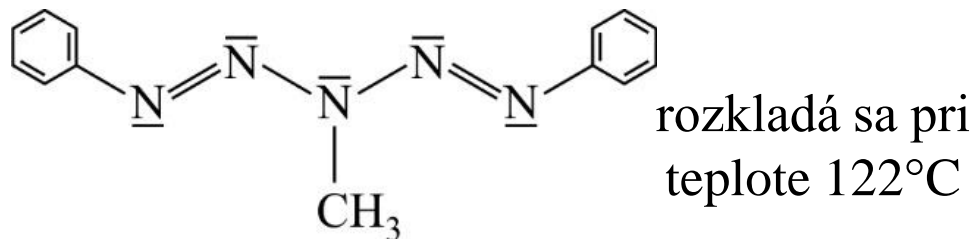
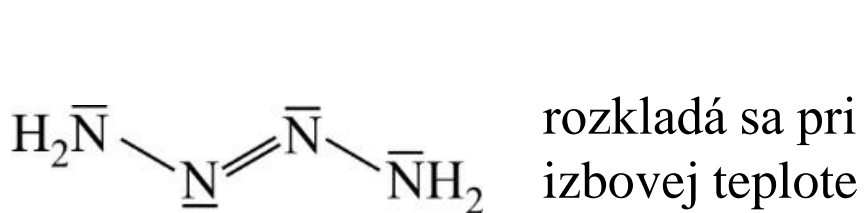
➤ Maximálna väzbovosť dusíka 4: a) NH_4^+ b) NO_3^-

1. Tendencia ku katenácii

- **Slabá schopnosť katenovať pomocou N-N väzby (vplyv nízkej hodnoty $E(\text{N-N})$, intramolekulový prešmyk H – vznik tautomérnych foriem**



- **Dlhšie reťazce stabilizované násobnou N=N väzbou**



cyklo-S₄N₄

- **katenácia s inými prvkami: $-\text{B}=\text{N}-$, $-\text{C}=\text{N}-$, $-\text{P}=\text{N}-$ a $-\text{S}=\text{N}-$**

Otázka na skúšku 30

30. Trendy v 15. skupine. Odlišnosti v chémii dusíka a fosforu. Termodynamická stabilita N_2 . 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}).

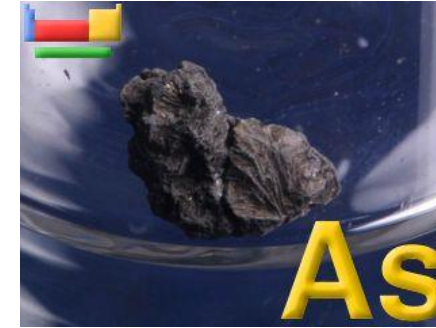
2. Vlastnosti prvkov 15. skupiny ako jednoduchých látok



Nekov $N_2(g)$,
nereaktívny



Nekov $P_4(s)$,
reaktívny



Polokov
 $As(s)$



Polokov $Sb(s)$

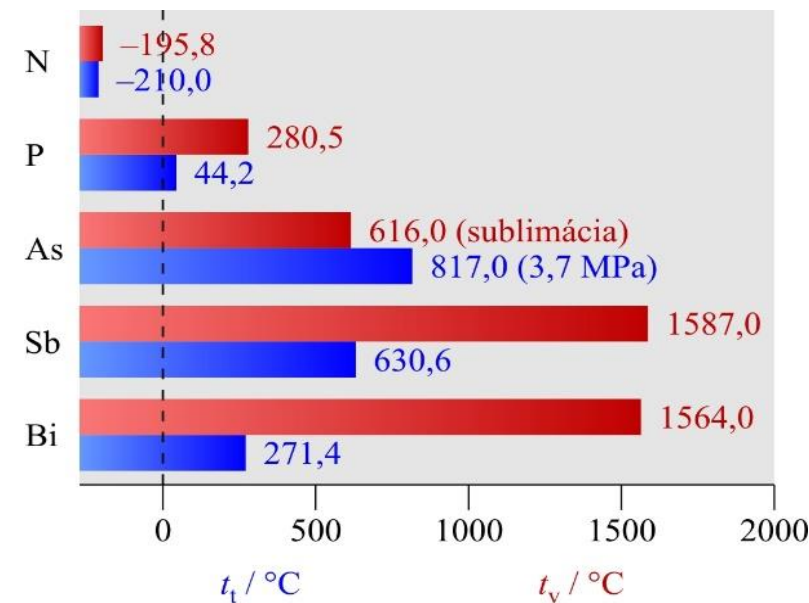


Kov $Bi(s)$

2. Vlastnosti prvkov 15. skupiny ako jednoduchých látok – skupinové trendy

➤ Teploty varu a topenia

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



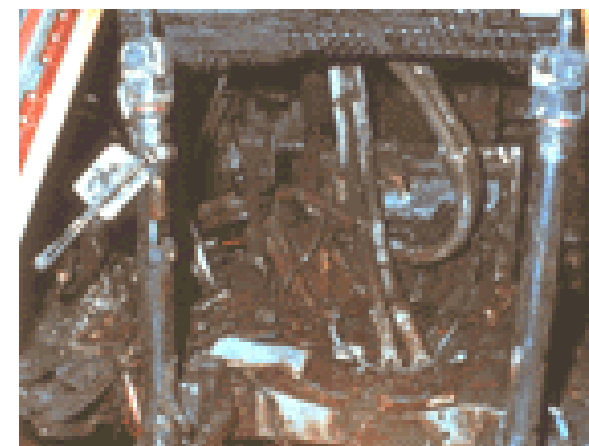
2. Didusík, N₂

- hlavná alotropická modifikácia dusíka $|\text{N}\equiv\text{N}|$
- bezfarebný plyn bez zápachu, nehorí ani nepodporuje horenie
- 78% atmosférického vzduchu
- tvorí inertnú atmosféru

Plyn	N ₂	O ₂	Ar	CO ₂	He, Ne, Kr, Xe
obj. %	78,08	20,95	0,93	0,04	stopové množstvá



**Katastrofa na Apolle I
(Grissom, White, Chaffee)**



2. Didusík, N₂

➤ slabá rozpustnosť vo vode

– rozpustnosť stúpa s tlakom – problém pre potápačov

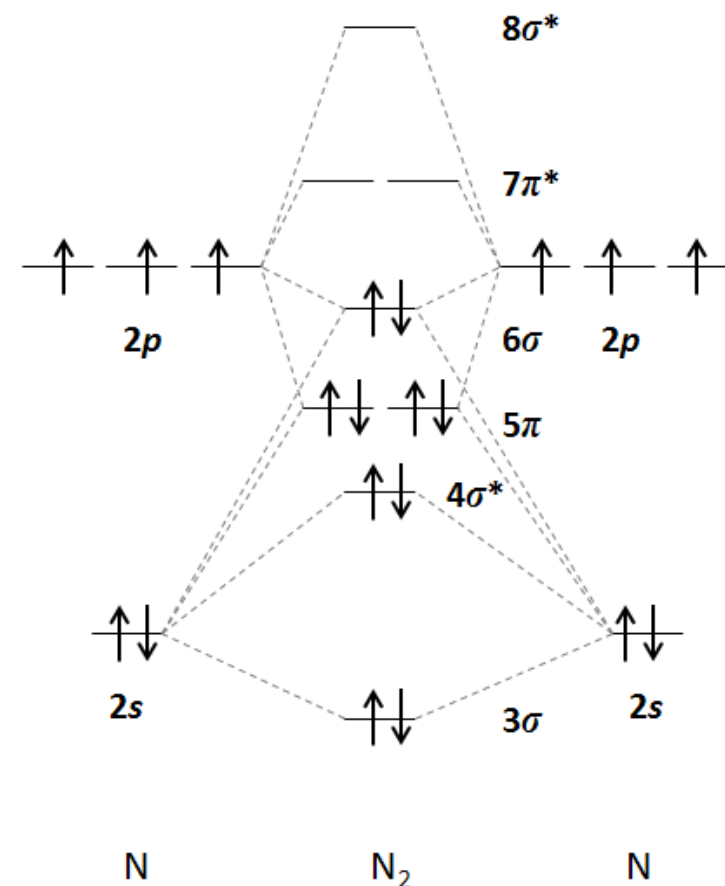
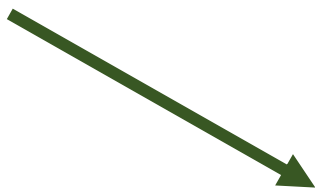


2. Termodynamická stabilita N₂

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

Rozdielne produkty spaľovania:

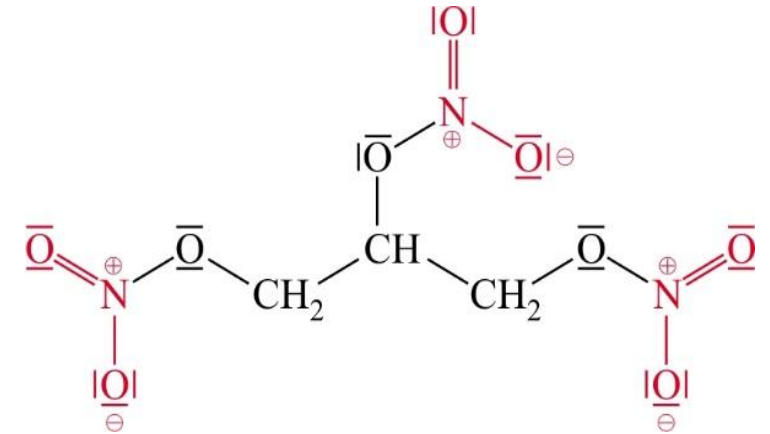
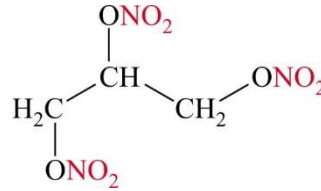
-hydrazín je reaktívnejší (explozívnejší)



2. Termodynamická stabilita N₂ - výbušniny

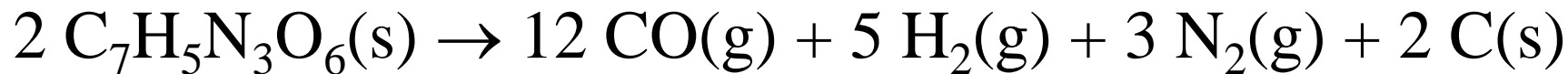
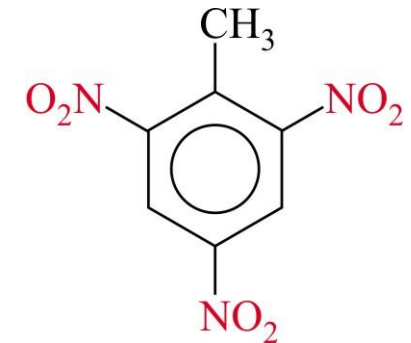
Výbušniny na báze dusíka:

– **nitroglycerín (C₃H₅N₃O₉)**



– 4 mólov kvap. nitroglycerínu vzniká 29 mólov plynných produktov a značné množstvo energie

– **trinitrotoluén TNT (C₇H₅N₃O₆)**

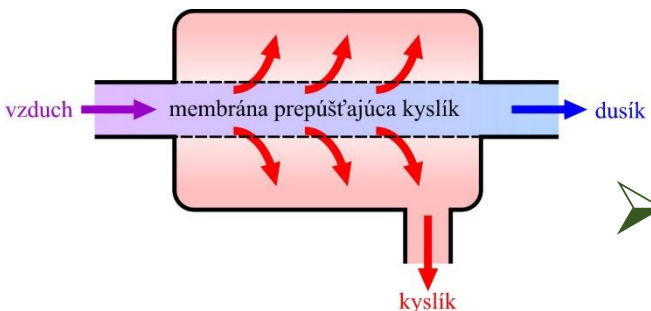
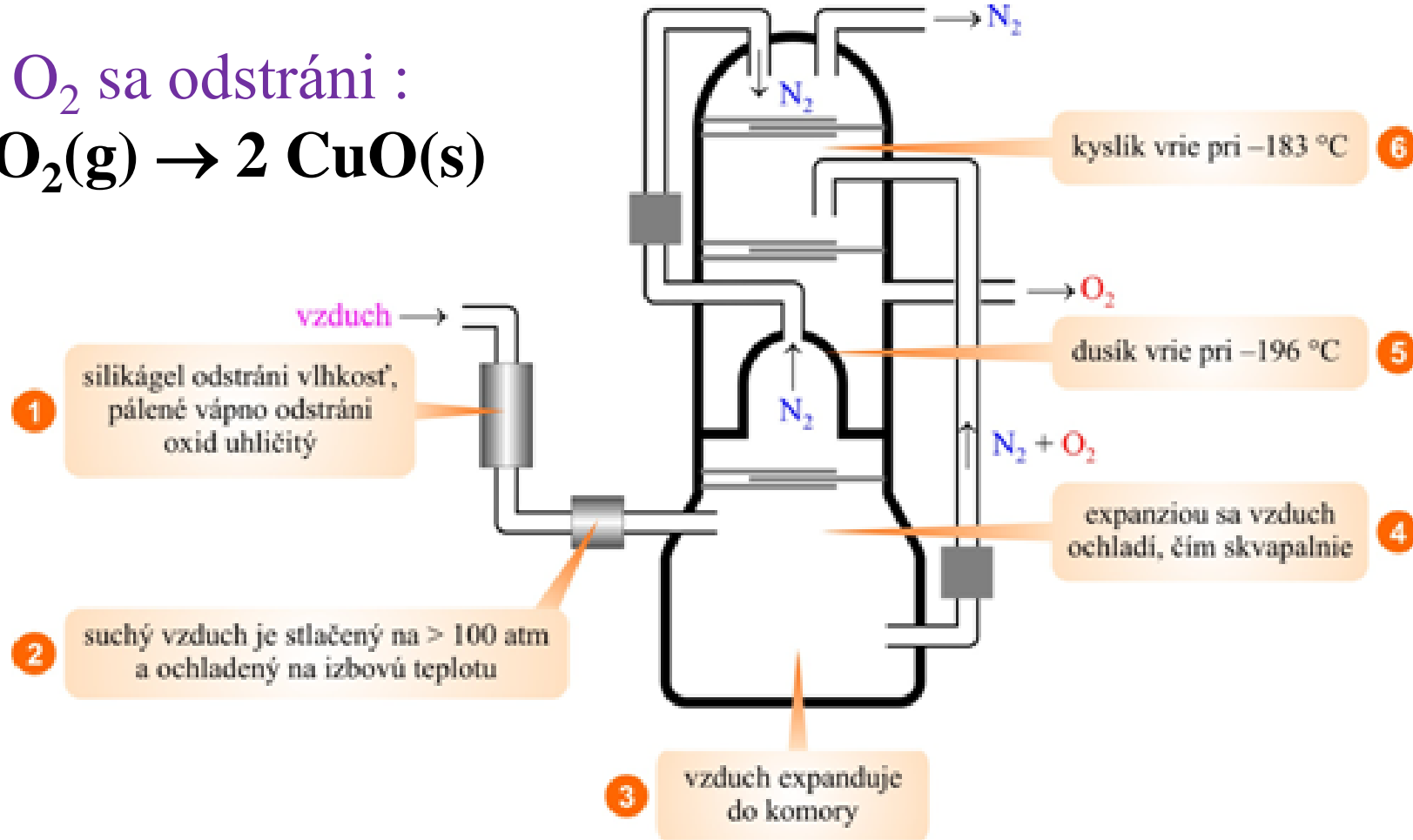


– z 2 mólov tuhého TNT vzniká až 20 mólov plynných produktov a značné množstvo energie

2. Priemyselná príprava N₂

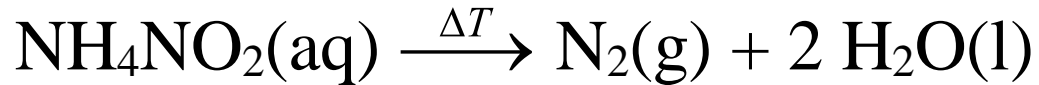
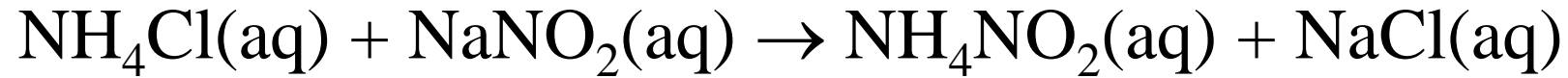


➤ zvyškové O₂ sa odstráni :



➤ Príprava N₂ (390 pm) a O₂ (410 pm) pomocou molekulových sít alebo membránových materiálov

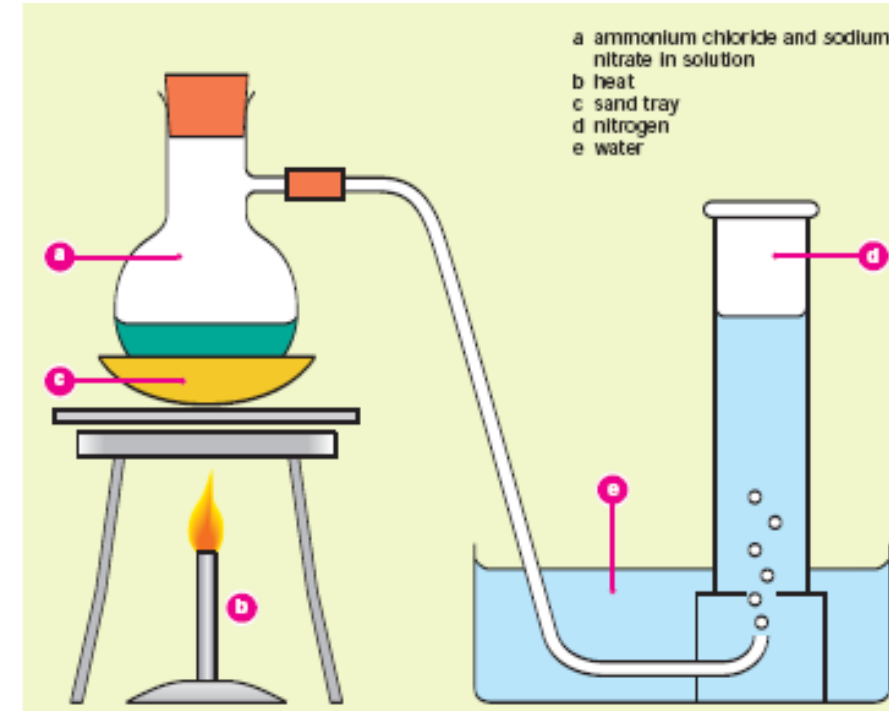
2. Laboratórna príprava N₂



Využitie N₂

– vyrobí sa 60 miliónov ton ročne:

- ako inertná atmosféra pri výrobe ocele
- v ropných rafinériách pri čistenie potrubí a reakčných nádob
- chladenie ($t_v = 77 \text{ K}$)
- Základná surovina na výrobu amoniaku a iných dusíkatých zlúčenín

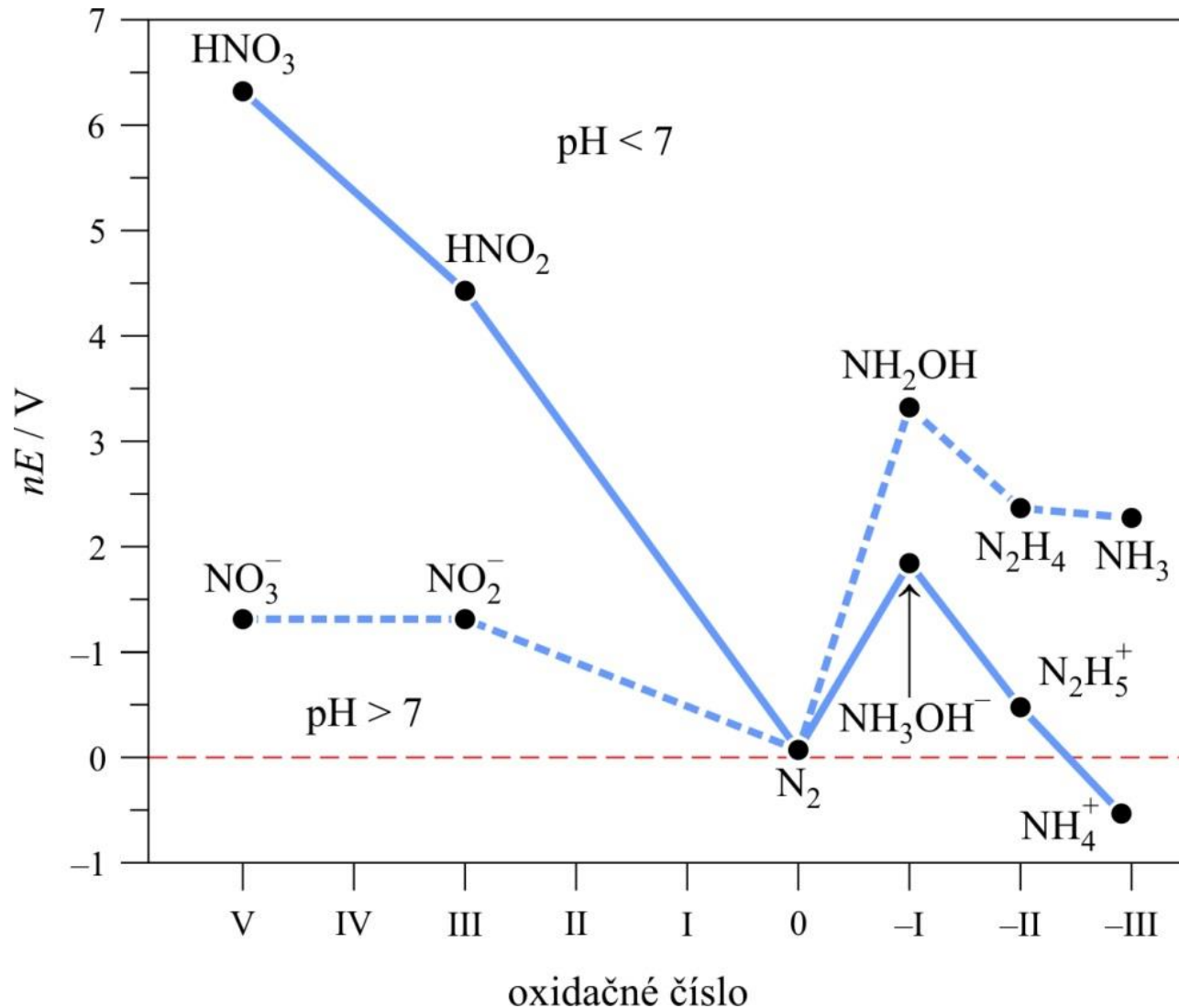


Otázka na skúšku 32

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.

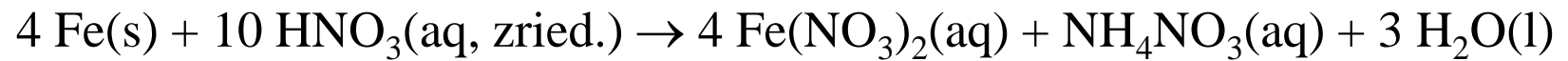
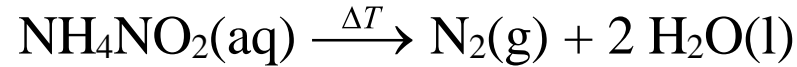
2. Frostov diagram pre bežné častice dusíka pre kyslé a zásadité prostredie



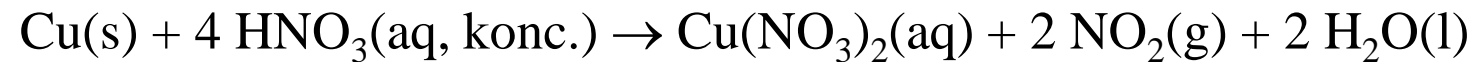
1. Častice N_2 a NH_4^+ sú termodynamicky veľmi stabilné
2. Častice umiestnené hore a naľavo sú silné oxidovadlá (HNO_3 , HNO_2)
3. Častice umiestnené hore a napravo sú dobré redukovadlá (NH_2OH , N_2H_4)
4. Častice v konkávnom bode majú tendenciu disproportionovať (HNO_2)

2. Redoxné správanie - príklady

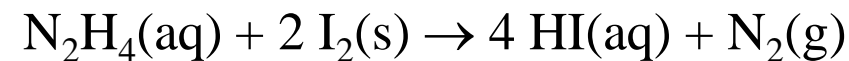
1. Stabilita N₂ a NH₄⁺



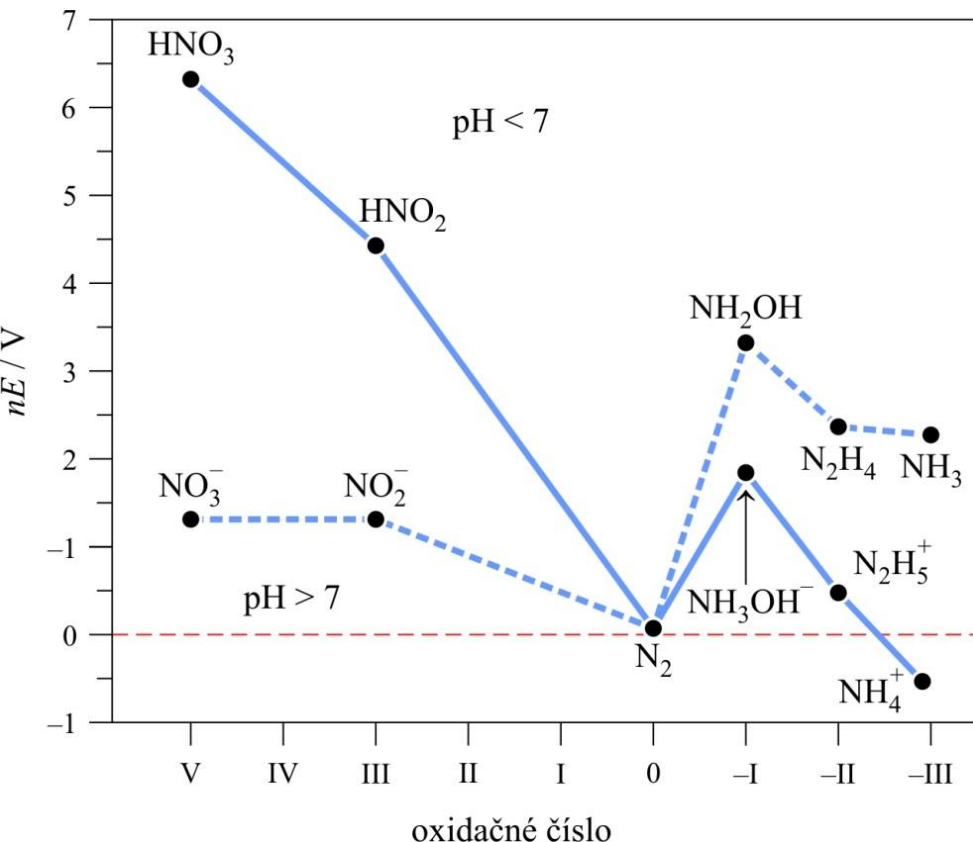
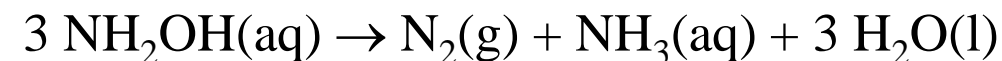
2. Oxidačné účinky HNO₃



3. Redukčné účinky N₂H₄



4. Častice v konkávnom bode disproporcionujú



Otázka na skúšku 31

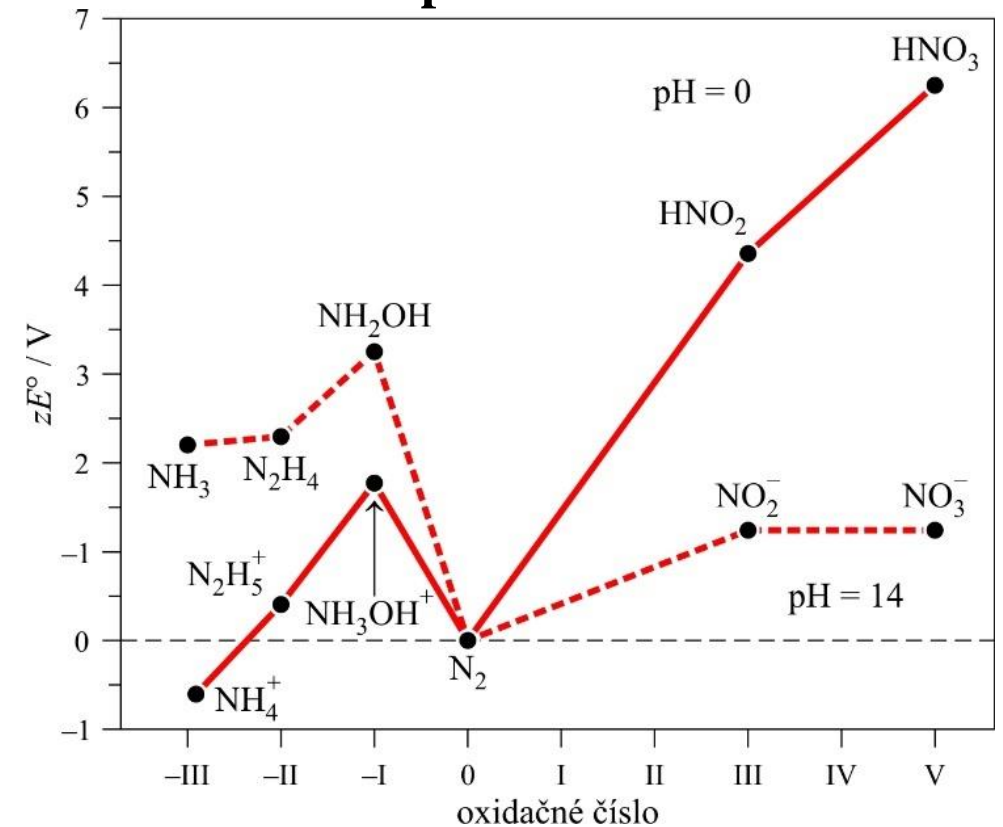
31. Súhrn chémie dusíka. Frostov diagram pre bežné častice dusíka v kyslých a zásaditých podmienkach.

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

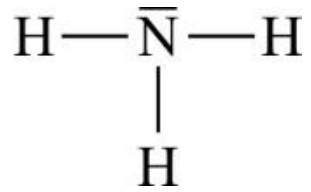
b. Opíšte postavenie NH_2OH , N_2H_4 a NH_3 (v zásaditom prostredí) vo Frostovom diagrame. Ich oxidačno-redukčné vlastnosti dokumentujte na reakcii N_2H_4 s I_2 ako aj na disproportionácii NH_2OH .

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 ?

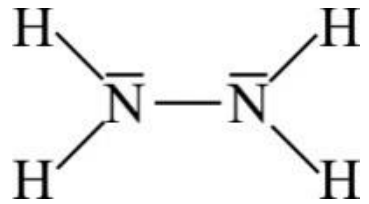
Frostov diagram pre bežné častice dusíka v kyslých a zásaditých podmienkach.



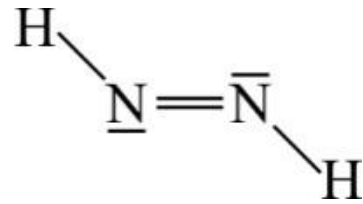
3. Hydridy dusíka



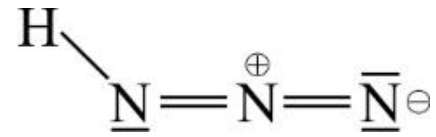
Amoniak NH_3



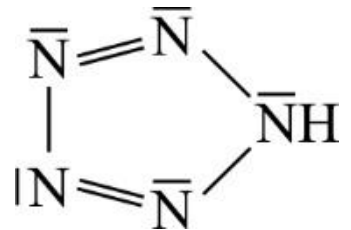
hydrazín N_2H_4



diimid N_2H_2

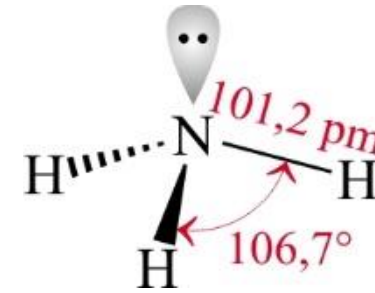


azoimid HN_3



pentazol HN_5

3. Amoniak – azán, NH₃



- má tvar trojbokej pyramídy
- bezfarebný jedovatý plyn s charakteristickým štipľavým zápachom
- jediný bežný plyn, ktorého vodný roztok je zásaditý
- Amoniak sa ľahko rozpúšťa vo vode (v 100 g vody rozpustí 50 g NH₃)

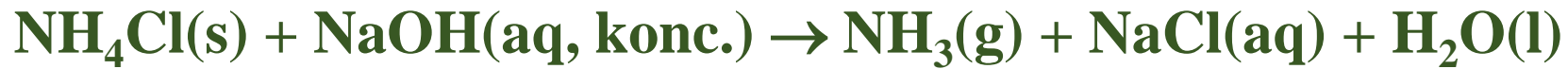


- rovnováha je posunutá doľava
- **zahusťovanie roztoku posúva rovnováhu ešte viac doľava. Vodný roztok nie je “hydroxid amónny”.**

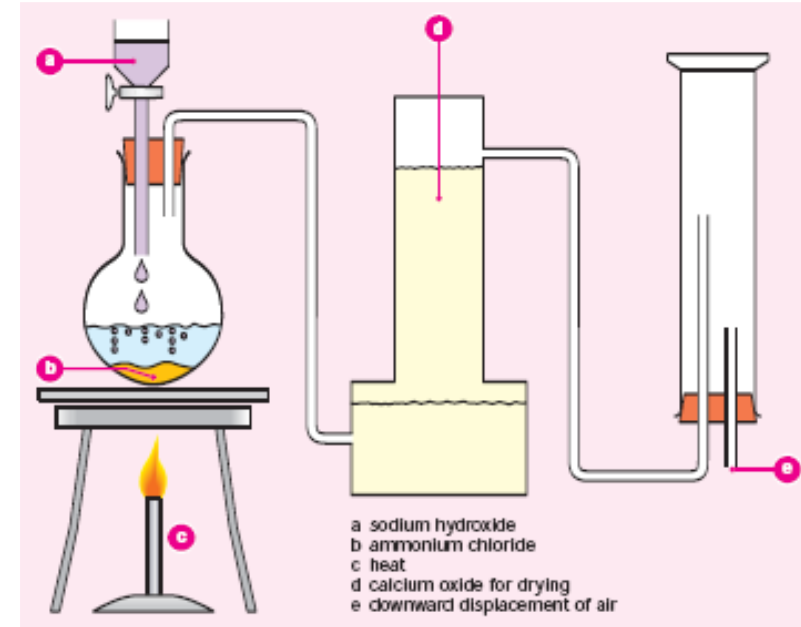
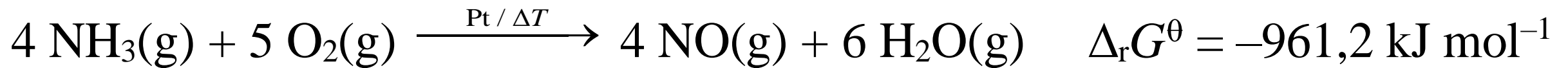


3. Reakcie amoniaku

Laboratórna príprava NH₃

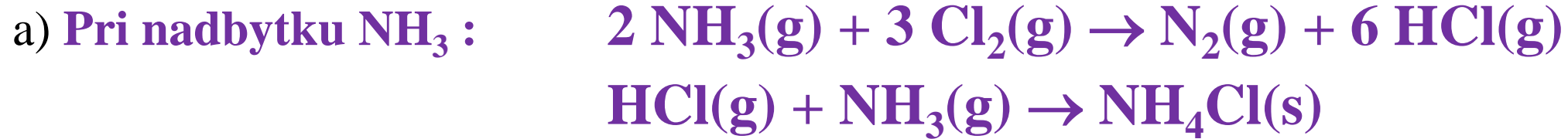


Horí na vzduchu dvomi spôsobmi:



3. Reakcie amoniaku

Reaguje ako redukovoadlo pri reakcii s chlóróm dvomi spôsobi:



b) S nadbytkom chlóru:

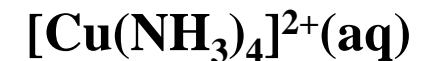
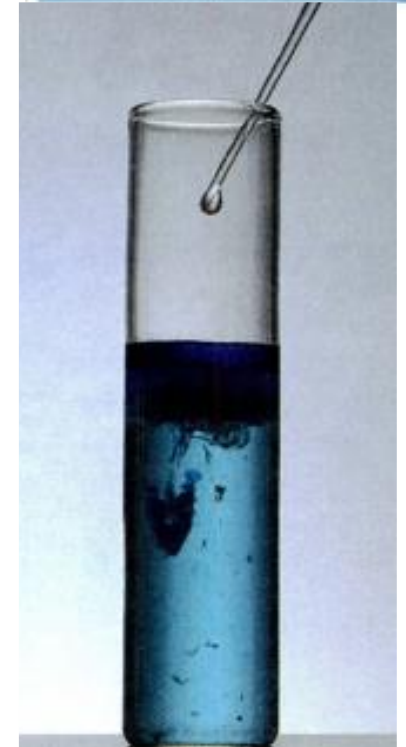
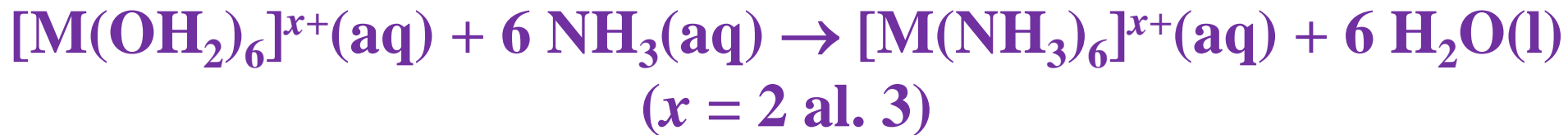
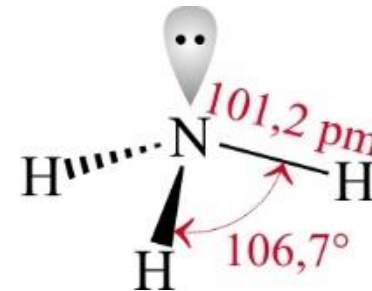


3. Reakcie amoniaku

Reaguje ako Brönstedova zásada:



Reaguje ako Lewisova zásada:



3. Kvapalný amoniak ako solvent

- $t_v(\text{NH}_3) = -33,33 \text{ °C}$ a $t_v(\text{PH}_3) = -87,75 \text{ °C} \Rightarrow$ prítomnosť vodíkových väzieb u NH_3
- podlieha v malej miere autoprotolýze



- dobre rozpúšťa iónové zlúčeniny, aj keď je menej polárne rozpúšťadlo ($\epsilon_r = 16,6$) ako voda ($\epsilon_r = 80,1$)

Otázka na skúšku 34

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 ?

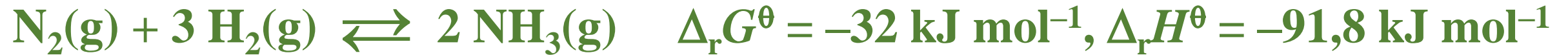
Otázka na skúšku 35

35. Amoniak.

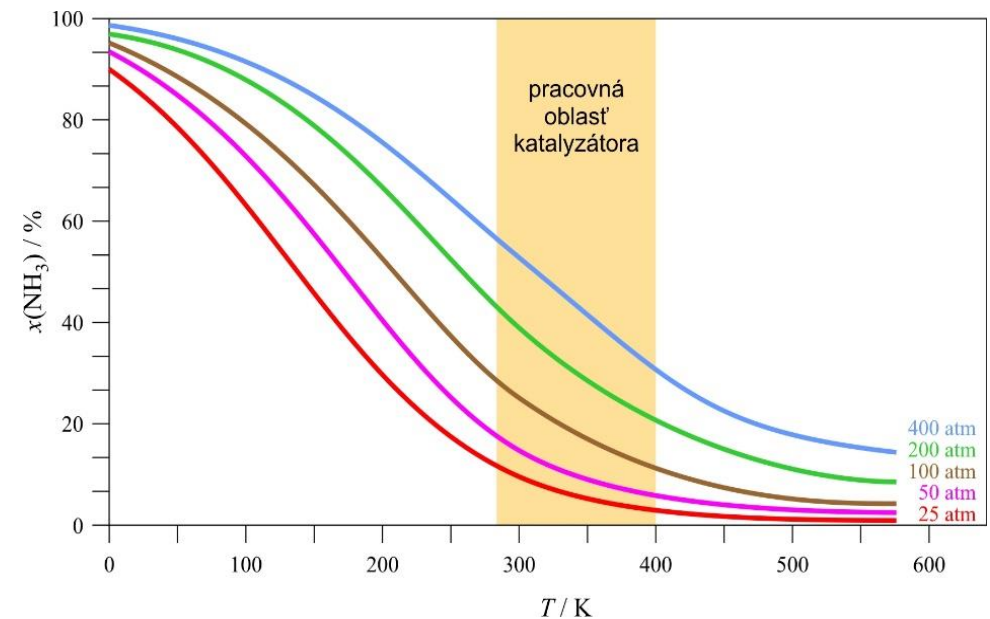
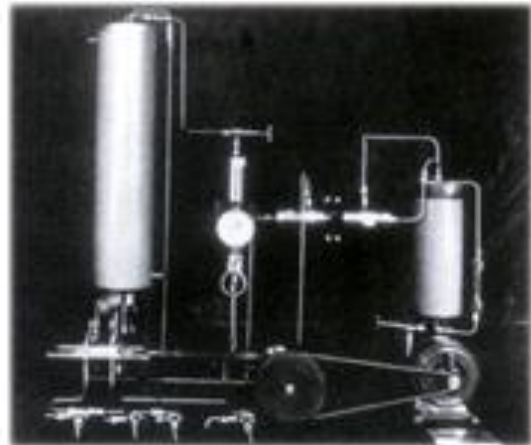
- a. Uved'te acidobázické vlastnosti amoniaku na základe Brønstedovej a Lewisovej teórie.
- b. Opíšte fyzikálne a chemické vlastnosti amoniaku.
- c. Napíšte reakciu autoprotolýzy prebiehajúcu v kvapalnom amoniaku.
- d. Pre vodný roztok amoniaku sa niekedy používa názov "hydroxid amónny". Je táto terminológia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

3. Výroba NH₃ – Haberov proces

➤ Fritz Haber (1908) ukázal, že pri $t = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ vznikajú stopové množstvá NH₃



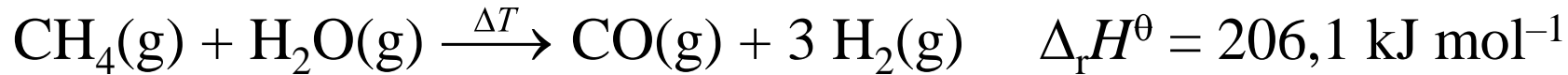
➤ Optimálne podmienky: katalyzátor: práškové Fe alebo Ni na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $p = 20 \text{ MPa}$ (200 atm) a teplote 300 až 400 $^{\circ}\text{C} \Rightarrow 30\%$ výt'azok NH₃.



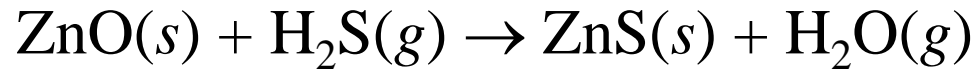
3. Haber – Boschov spôsob výroby amoniaku

➤ Získavanie čistých plynných reaktantov:

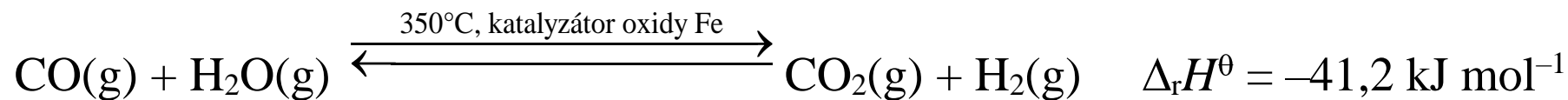
- N₂ pomocou frakčnej destilácie vzduchu
- H₂ pomocou reformingu (t ~ 750 °C a p ~ 4 MPa)



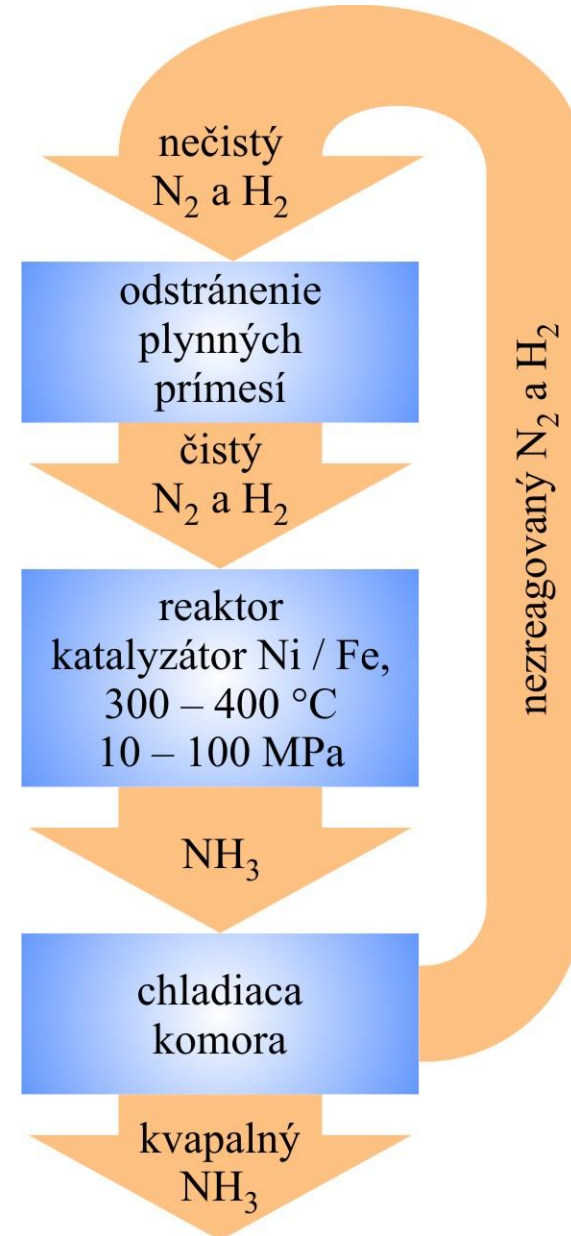
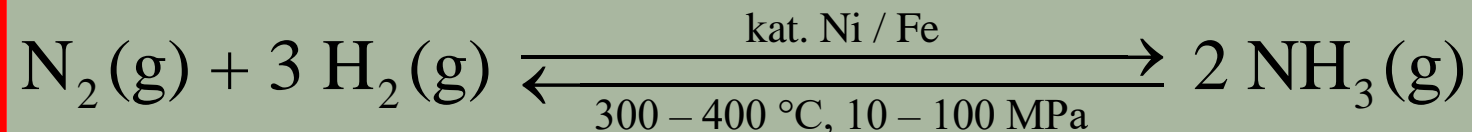
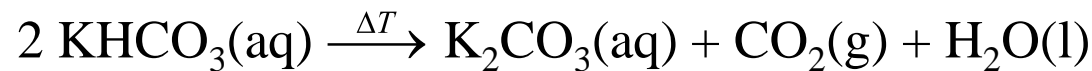
- čistenie zemného plynu



- odstránenie CO

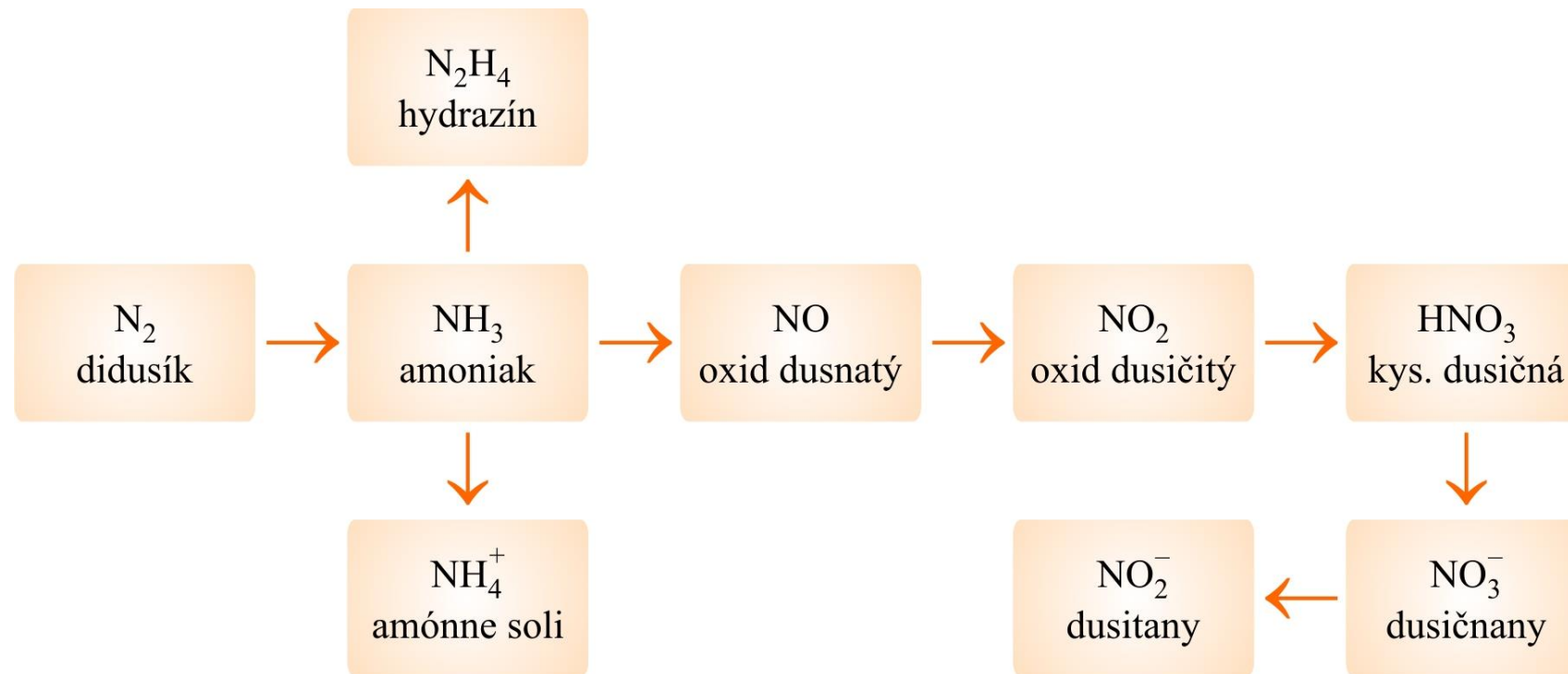


- odstránenie CO₂



3. Využitie amoniaku

➤ pri výrobe hnojív, výbušnín, celulózy a polymérov



Výroba tuhých hnojív:



Použitie v priemyselných syntézach, napríklad pri výrobe kyseliny dusičnej a dusičnanov:



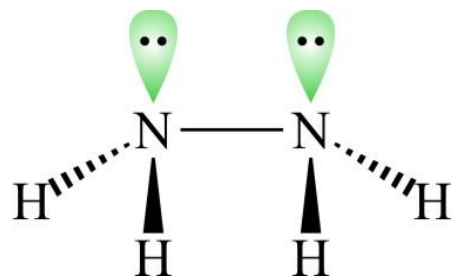
Otázka na skúšku 36

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

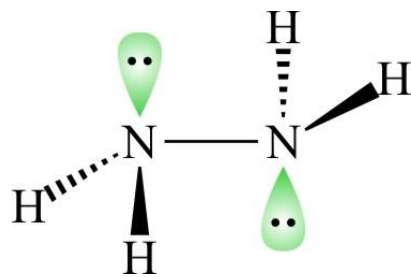
- a. Uved'te priemyselný spôsob prípravy amoniaku. Akú funkciu plní kovový katalyzátor pri výrobe amoniaku? Ako vplýva teplota a tlak na výťažok amoniaku?
- b. Súčasný Haber-Boschov proces:
 - b1) spôsob prípravy vodíka z metánu
 - b2) spôsob prípravy dusíka.
- c. Uved'te produkty horenia amoniaku bez 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 hnojivá. Napíšte reakcie ich prípravy.

3. Hydrazín, N_2H_4

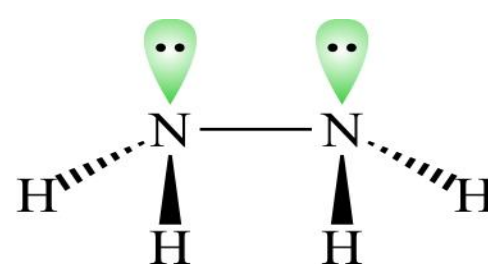
- konforméry okolo N – N väzby
- Najstálejším (v plyn. stave) je *gauche*-izomér (95° polozákrytová poloha NH_2).



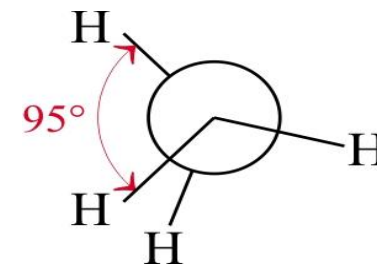
cis- N_2H_4



trans- N_2H_4



gauche konformácia N_2H_4



- dymiaca bezfarebná kvapalina
- široká oblasť kvapalného stavu (2 až 114°C) \Rightarrow prítomnosť vodíkových väzieb.
- slabá dvojsýtna zásada



- s kyselinami HX tvorí 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.

3. Hydrazín, N₂H₄

- Tvorí hydrazidy M^INHNH₂ a M^I₂NNH₂



- Reaguje ako dobré redukovo:

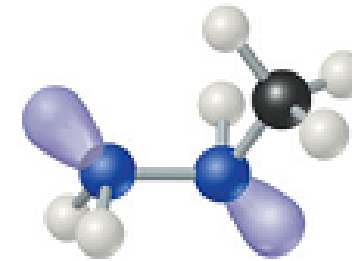
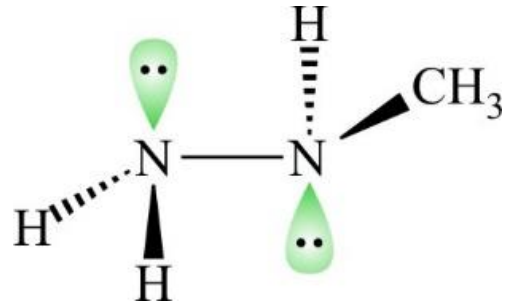


- Príprava N₂H₄



3. Hydrazín - Využitie

- ako redukčná zložka raketového palivavo forme metylhydrazínu, CH_3NHNH_2 alebo asymetrického dimetylhidrazínu $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$.



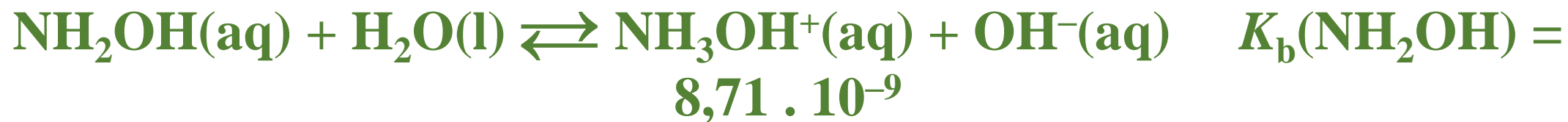
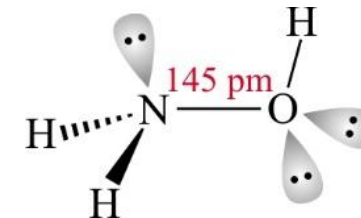
- Ako oxidačná zložka sa v raketových palivách používa kvapalný dimér oxidu dusičitého:



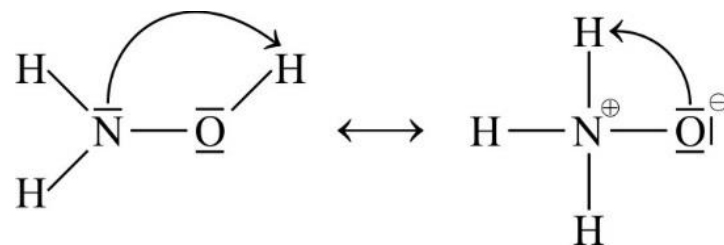
3. Hydroxylamín, NH₂OH

➤ bezfarebná, hygroskopická tuhá látka s nízkou tepl. topenia (33,1 °C).

➤ slabšia zásada ako hydrazín alebo amoniak



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



3. Azoimid HN_3

➤ bezfarebná zapachajúca jedovatá kvapalina ($t_v = 35,7 \text{ }^\circ\text{C}$).

➤ má slabo kyslé vlastnosti:



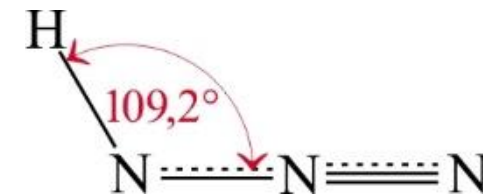
➤ je vysoko explozívny $2 \text{HN}_3(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 3 \text{N}_2(\text{g})$

➤ **Príprava HN_3 :**

a) kondenzačnou reakciou hydrazínu s kyselinou dusitou.



b) reakciou azidov so silnou neprchavou kyselinou sírovou



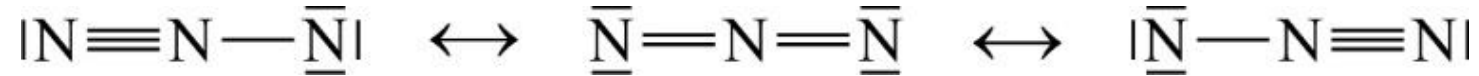
Otázka na skúšku 37

37. Hydrazín, hydroxylamín a azoimid.

- a. Napíšte elektrónové štruktúrne vzorce hydrazínu, hydroxylaminu a azoimidu.
- b. Uveďte protolytické vlastnosti hydrazínu, hydroxylaminu a azoimidu. Napíšte reakciu ionizácie hydrazínu vo vode do 1. a 2. stupňa.
- c. Uveďte 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. Uveďte protolytické vlastnosti vodného roztoku azoimidu. Reakciou vyjadrite explozívny charakter azoimidu.

4. Azidový anión N_3^-

➤ izoelektrónový s CO_2 s $r(\text{N}-\text{N}) = 116 \text{ pm}$



➤ pseudohalogenidový anión

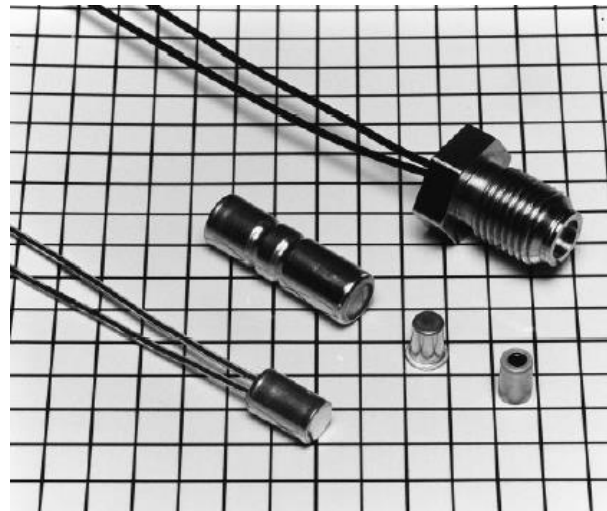


➤ Airbagy:

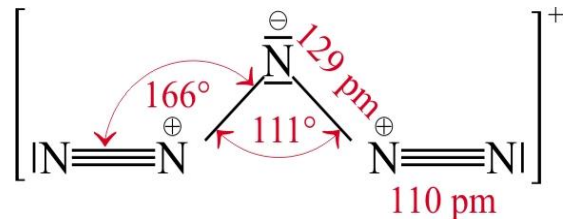


4. Azidový anión, N_3^-

➤ Azid olovnatý sa používa ako detonátor v dynamite



4. Kation pentadusíka(1+), N_5^+



➤ prvýkrát syntetizovaný v roku 1999 v USA

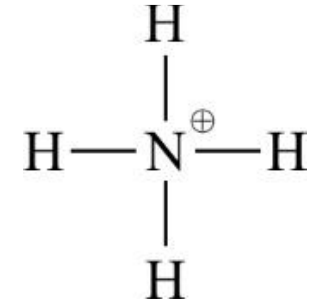


➤ extrémne silné oxidačné činidlo

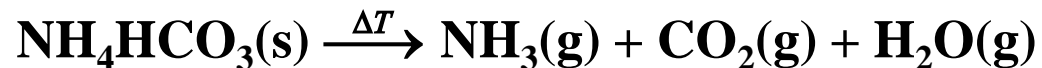


4. Amónny kation, NH_4^+

- **Bezfarebný, tetraédrický, pseudoalkalický kation svojimi rozmermi blízky K^+ a Rb^+ : $r_i(\text{K}^+) = 138 \text{ pm}$, $r_i(\text{NH}_4^+) = 143 \text{ pm}$ a $r_i(\text{Rb}^+) = 152 \text{ pm}$.**



Typické termické rozklady:



Otázka na skúšku 38

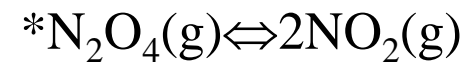
38. Azidový anión, kation pentadusíka(1+), amónny kation a amónne soli.

- a. Nakreslite rezonančné štruktúry azidového aniónu a uveďte formálne náboje na atómoch. Uveďte, ktorý z rezonančných štruktúrnych vzorcov má najväčší príspevok k elektrónovej štruktúre aniónu. Uveďte tvar aniónu.
- b. Uveďte príklady kedy sa azidový anion správa ako pseudohalogenidový anion.
- c. Vysvetlite použitie azidu sodného v „airbagoch“ a azidu olovnatého ako detonátora.
- d. Nakreslite elektrónový štruktúrny vzorec kationu pentadusíka. Napíšte rovnicu reakcie kationu pentadusíka s vodou.
- e. Uveďte dôvody, prečo je amónny kation považovaný za pseudoalkalický kation. Naopak, čím sa amónny kation odlišuje od kationov alkalických kovov.
- f. Napíšte rovnice reakcií termického rozkladu dusitanu amónneho, dusičnanu amónneho a dichrómanu amónneho.

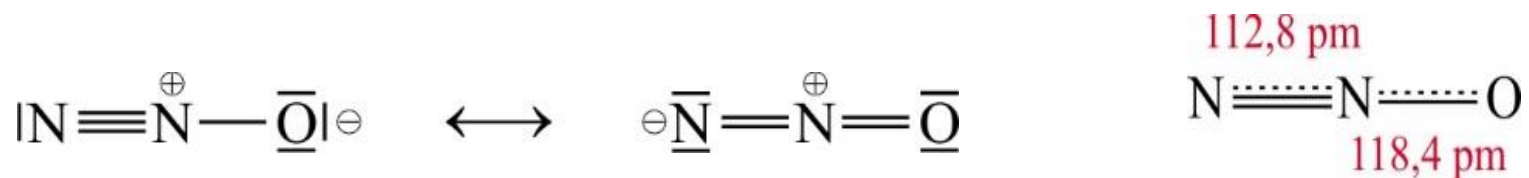
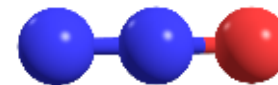
5. Oxidy dusíka

- **Dusík tvorí veľký počet bežných oxidov: N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 a N_2O_5**
- **Všetky oxidy dusíka sú termodynamicky nestabilné (endotermické zlúčeniny), a preto sa môžu rozkladať na prvky. Kinetická stabilita umožňuje ich bežný výskyt.**
- **Spoločným znakom oxidov dusíka je dôsledné dodržiavanie násobného charakteru väzieb dusík–kyslík.**

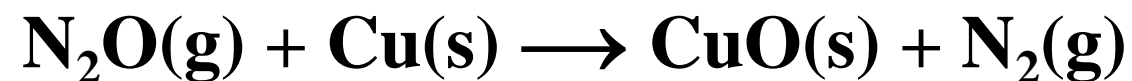
Oxid. č.	Oxid	Oxokyselina
V	N_2O_5	HNO_3
IV	NO_2^*	—
III	N_2O_3	HNO_2
II	NO	$H_2N_2O_3$ $H_4N_2O_4$
I	N_2O	$H_2N_2O_2$



5. Oxid dusný, N₂O



- sladký narkózný plyn, používal sa ako anestetikum
- rozpustný v tukoch ⇒ „pohonný“ plyn v šľahačkových sprejoch.
- málo rozpustný v H₂O, pričom vzniká nepatrné množstvo H₂N₂O₂.
- málo reaktívny plyn, ktorý podporuje horenie:



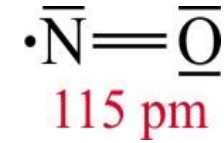
- **Príprava:** zahrievaní roztavenej tuhej látky na teplotu okolo 280 °C.



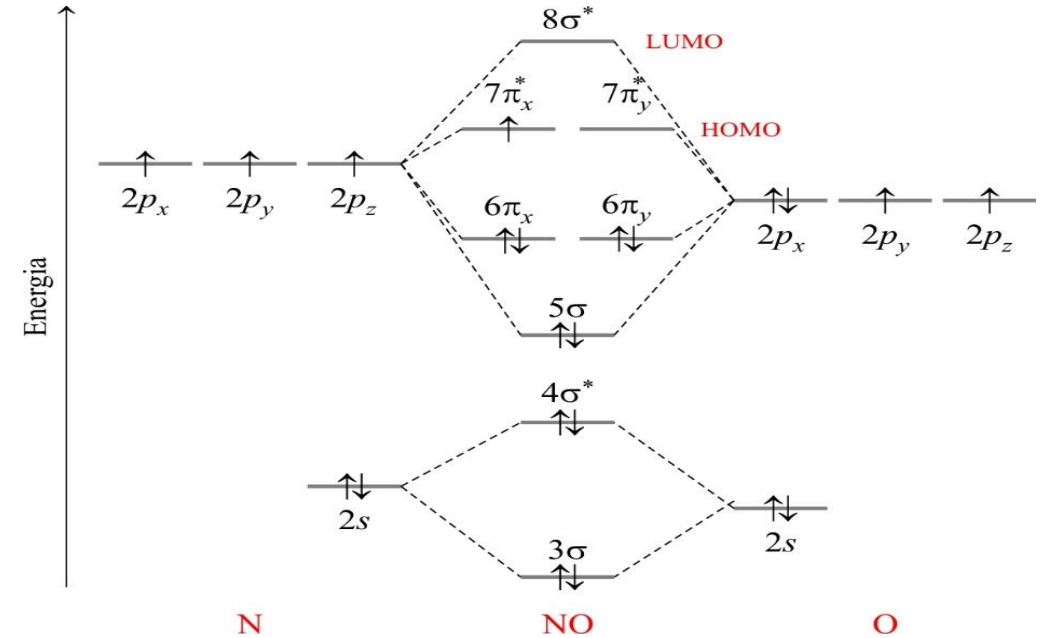
mierne zahrievanie vodného roztoku dusičnanu amónneho okysleného HCl:



5. Oxid dusnatý, NO



- Bezfarebný paramagnetický plyn
- Malá tendencia k dimerizácii $\text{O}=\text{N}-\text{N}=\text{O}$
- Pri ochladzovania sa tvorí bezfarebný kvapalný alebo tuhý dimér N_2O_2
- Tvorba nitrozylov NO^+ (izoelektrónový s CO)



- NO vykazuje veľkú reaktivitu ku kyslíku: $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$
- NO je polutant. Vedľajší produkt pri vysokých tlakoch v spaľovacích motoroch:



5. Oxid dusnatý, NO

Laboratórna príprava:



NO – signálna molekula v ľudskom tele

- časopis „Science“ nazval NO „molekulou roku 1992“
- rozšahuje cievy
- Zlepšuje pamäť
- Vytvára sa v tele

Viagra®

When NO means YES!



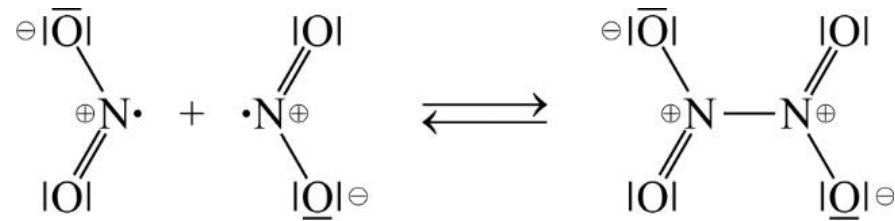
5. Oxid dusitý - N_2O_3

- **Najmenej stabilný oxid dusíka, kyslý oxid, s vodou poskytuje kyselinu dusitú**
- **Tmavomodrá kvapalina s $t_v = 3\text{ }^\circ\text{C}$.**
- **Pripravuje sa ochladením stechiometrického množstva NO a NO_2 pri teplote pod $-21\text{ }^\circ\text{C}$.**
- **stabilný len pri nízkych teplotách v tuhom alebo kvapalnom stave. Pri $t_v = 3\text{ }^\circ\text{C}$ sa rýchlo rozkladá na NO a NO_2 .**



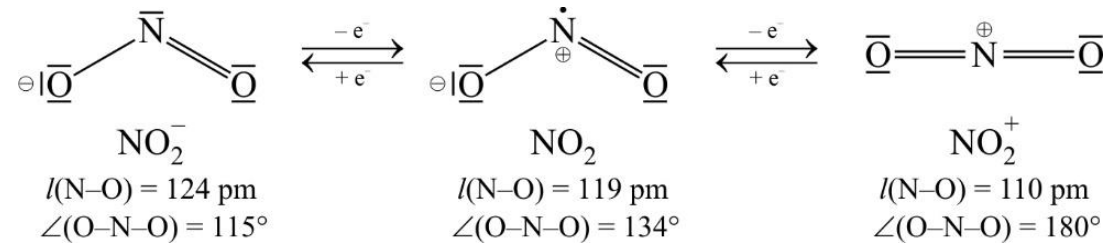
5. Oxid dusičitý – NO₂ a N₂O₄

- Dva toxické oxidy súčasne existujú v stave dynamickej rovnováhy.
- Pri nízkej teplote prevláda bezfarebný dimér N₂O₄, pri vysoká teplote červenohnedý dominuje NO₂:



červenohnedý

bezfarebný

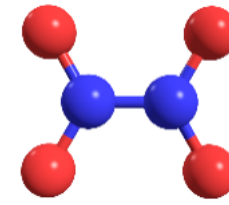


- nitrylový kation NO₂⁺

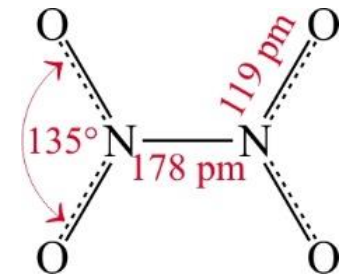
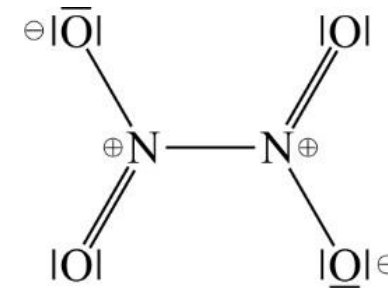
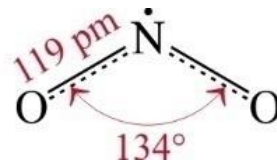
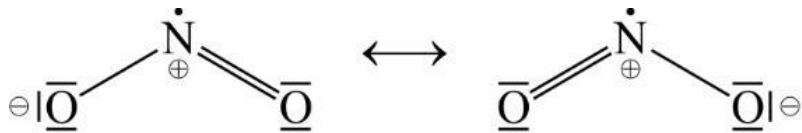


- Nitračná zmes – nitrácia organických zlúčenín.

5. Oxid dusičitý – NO₂ a N₂O₄

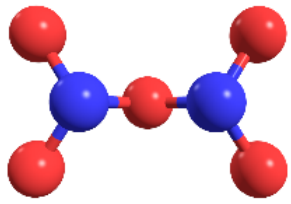


Príprava:

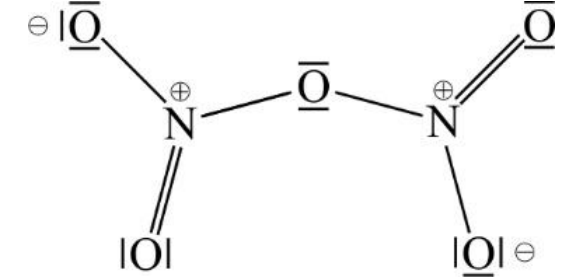


➤ V reakcii vznikajúca kyselina dusitá je nestála a disproporcionačne sa rozkladá





5. Oxid dusičný, N_2O_5

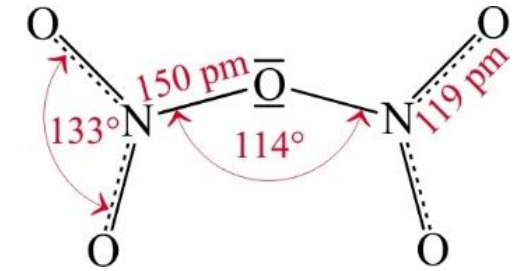
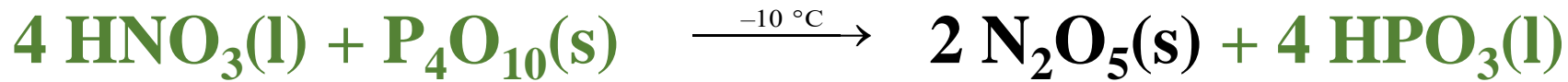


➤ bezfarebná tuhá látka, z oxidov dusíka je najsilnejším oxidačným činidlom.

➤ Je silno kyslý

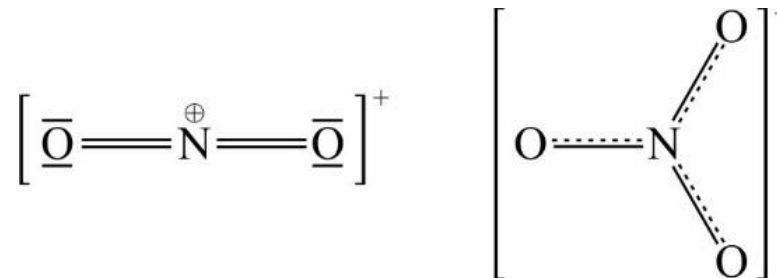


➤ Príprava:



➤ väzby v tuhom stave – zmes nitrylových katiónov NO_2^+ a dusičnanových aniónov NO_3^-

➤ tuhý N_2O_5 môžeme nazvať aj dusičnan nitrylu $(\text{NO}_2)\text{NO}_3$.

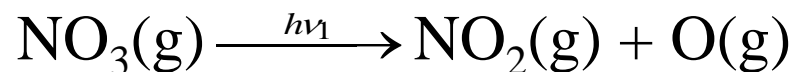


5. Radikál NO₃ – atmosférická chémia

- Vysoko reaktívny voľný radikál (0,1–1 ppb), polutant
- Tvorí sa reakciou oxidu dusičitého s ozónom alebo kyslíkom:



- Rozkladá sa slnečným svetlom (fotolýza)



- vytrháva vodík z alkánov (RH) za tvorby reaktívnych alkylových radikálov R·



- Tvorí reaktívne peroxozlúčeniny, napr. peroxyacetylnitrát (PAN) CH₃CO(O₂)NO₂
- PAN – sekundárny polutant, slzotvorná zlúčeniny, fotochemický smog veľkomiest

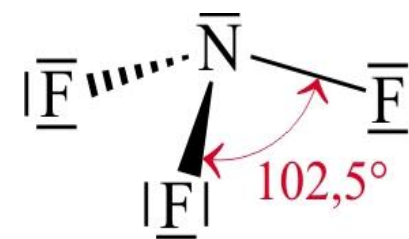
Otázka na skúšku 39

39. Oxidy dusíka.

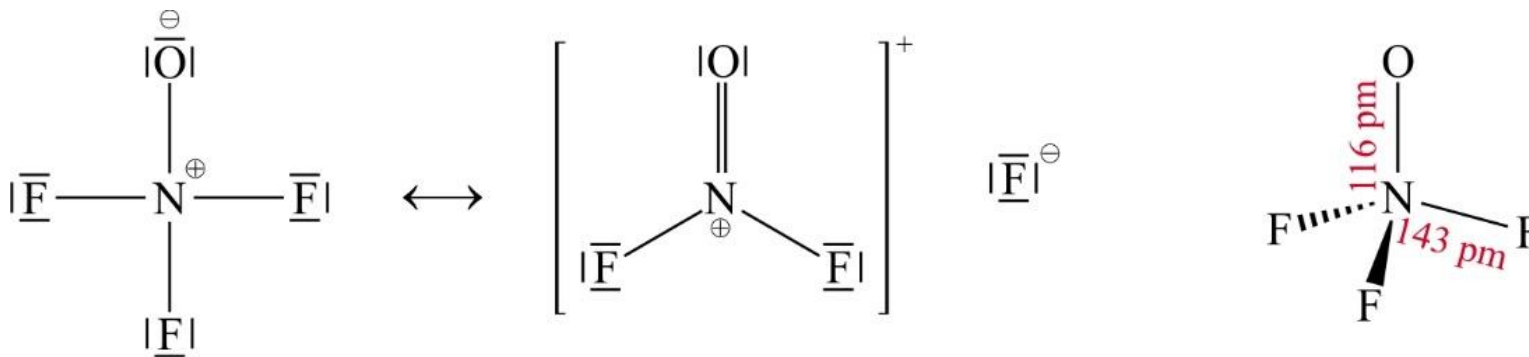
- a.** Uved'te názvy a vzorce oxidov dusíka. Sú to termodynamicky stabilné zlúčeniny? Môžeme ich pripraviť syntézou z ich prvkov?
- b.** Na základe rezonančných štruktúr N_2O odhadnite väzbový poriadok väzby N–N a väzby N–O. Na reakciách N_2O s Mg a Cu dokumentujte jeho schopnosť podporovať horenie.
- c.** Oxid dusnatý tvorí kation NO^+ a anión NO^- . Na základe diagramu MO oxidu dusnatého vypočítajte väzbový poriadok pre každú z uvedených častíc. Vysvetlite, prečo je väzbová vzdialenosť v oxide dusnatom NO (115 pm) väčšia, ako väzbová vzdialenosť v katione nitrozylu NO^+ (106 pm).
- d.** Oxid dusnatý sa v prítomnosti kyslíka oxiduje na oxid dusičitý. Ako sa zmení výťažok NO_2 ak sa zväčší tlak, vzrastie teplota alebo sa použije katalyzátor.
- e.** NO_2 je kyslý oxid. Napíšte jeho reakciu s vodou.
- f.** Napíšte reakciu koncentrovaných roztokov kyseliny dusičnej s kyselinou sírovou. Reakciu vysvetlite na základe Brønstedovej teórie.
- g.** Uved'te z akých častíc je tvorená iónová štruktúra oxidu dusičného v tuhom stave.
- h.** Ktorá z nasledujúcich častíc N_2O_4 , NO, NO_2 , N_2O a NO_2^+ je radikálom?

5. Fluorid dusitý, NF_3

- termodynamicky stabilný ($\Delta_f G = -132,1 \text{ kJ mol}^{-1}$)
- bezfarebný máloreaktívny plyn bez zápachu
- slabá Lewisova zásada, napr. nereaguje s vodou.
- Reaguje len kyslíkom pri nízkych teplotách a za pôsobenia elektrického výboja



- Štruktúrne pomery v molekule NF_3O : väzba N–O je oveľa kratšia (116 pm) a väzba N–F dlhšia (143 pm) ako typická jednoduchá väzba N–O resp. N–F

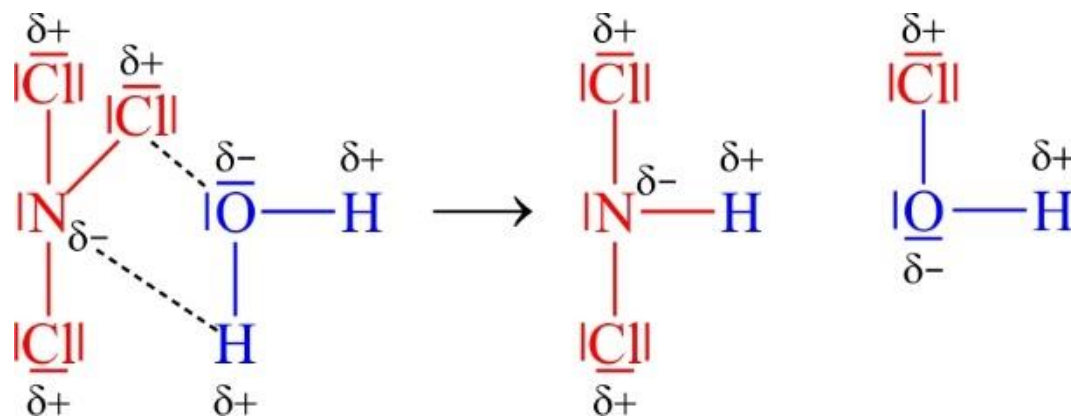


5. Chlorid dusitý, NCl_3

- žltá, olejovitá, v čistom stave veľmi explozívna kvapalina
- termodynamicky nestabilný ($\Delta_f G = 230 \text{ kJ mol}^{-1}$) \Rightarrow nepripravuje sa priamo z prvkov



- reaguje s kyslíkom: $\text{NCl}_3(\text{l}) + 3 \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + 3 \text{HClO(aq)}$



- plynný NCl_3 (nie je explozívny) sa používa na bielenie (reakciou s vodou vzniká aj bieliace činidlo HClO)
- NBr_3 a NI_3 sú ešte explozívnejšie ako NCl_3 .

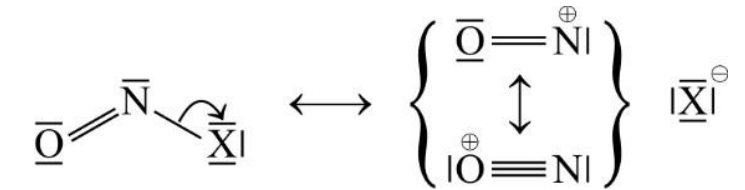
5. Halogenid-oxidy dusíka (halogenidy kyseliny dusitej a dusičnej)

➤ Halogenidy oxokyselín odvodzujeme z oxokyselín náhradou OH za atóm halogénu

- halogenidy nitrozylu NOX ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) – halogenidy kyseliny dusitej,

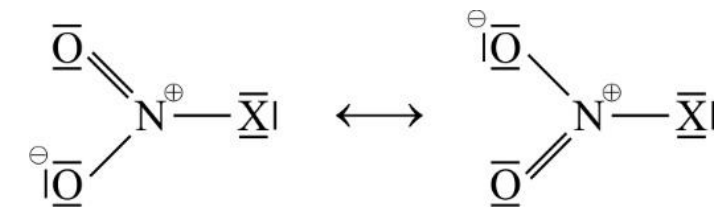
- halogenidy nitrylu NO_2X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) – halogenidy kyseliny dusičnej.

➤ NOX sú plyny so zalomeným tvarom



NOX ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)	NOF	NOCl	NOBr
$l(\text{N}-\text{O}) / \text{pm}$	114	114	115
$l(\text{N}-\text{X}) / \text{pm}$	151	198	214
$\angle(\text{O}-\text{N}-\text{X}) / ^\circ$	110	113	117

➤ NO_2X sú plyny s trigonálnym tvarom



NO_2X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$)	NO_2F	NO_2Cl
$l(\text{N}-\text{O}) / \text{pm}$	118	120
$l(\text{N}-\text{X}) / \text{pm}$	147	184
$\angle(\text{O}-\text{N}-\text{O}) / ^\circ$	136	131

Otázka na skúšku 40

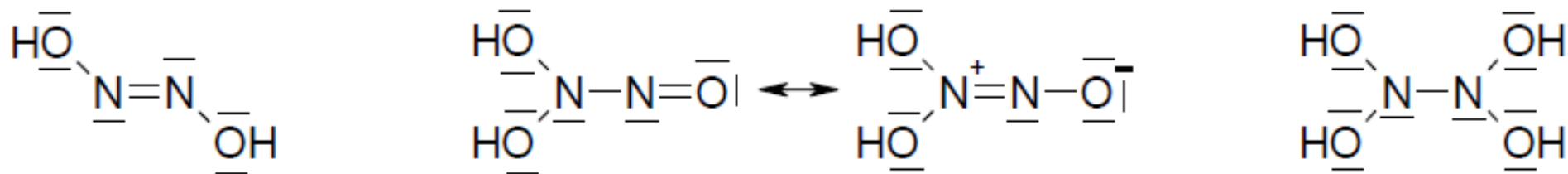
40. Halogenidy dusíka. Halogenid-oxidy dusíka (halogenidy oxokyselín dusíka).

- a. Navrhните vysvetlenie skutočnosti, že stabilita halogenidov dusíka NX_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ a I) sa znižuje s rastúcou mólovou hmotnosťou. Ktorá z uvedených zlúčenín je exergonická?
- b. NF_3 má $t_v = -128,75 \text{ }^\circ\text{C}$, zatiaľ čo NH_3 vriete pri $-33,33 \text{ }^\circ\text{C}$. Čo je príčinou týchto rozdielnych hodnôt?
- c. NF_3 reaguje s O_2 . Napíšte túto reakciu a vyznačte, ktorá molekula reaguje ako Lewisova kyselina a ktorá ako Lewisova zásada. Znázornite rezonančné štruktúry plynného NF_3O .
- d. Napíšte reakciu hydrolýzy kvapalného NCl_3 . Vysvetlite použitie plynného NCl_3 vo veľkom rozsahu ako bieliace činidlo.
- e. Plynný NOF reaguje s kvapalným SbF_5 za tvorby elektricky vodivého roztoku. Napíšte rovnicu pre túto chemickú reakciu a vyznačte, ktorá z uvedených molekúl reaguje ako Lewisova kyselina a ktorá ako Lewisova zásada?
- f. Napíšte reakciu halogenidov nitrozylu s vodou. Ktorá z uvedených molekúl reaguje ako Lewisova kyselina a ktorá ako Lewisova zásada?
- g. Znázornite rezonančné štruktúry molekúl halogenidov nitrylu a uveďte ich tvar.

6. Oxokyseliny a ich soli

➤ Jedinou kyselinou stabilnou vo vodnom roztoku je HNO_3

➤ Menej stabilné sú kyseliny HNO_2 a izopolykyseliny $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$ a $\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$



Oxidačné číslo	Kyselina	Sila, stálosť
V	HNO_3	silná, stála
III	HNO_2	slabá, nestála
II	$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$	slabá, nestála
II	$\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$	veľmi slabá, explozívna
I	$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$	nestála

6. Kyselina dusitá, HNO₂

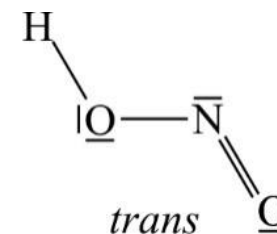
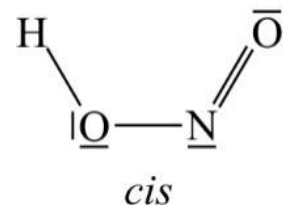
- jednosýtna slabá kyselina schopná existencie len vo veľmi zriedených vodných roztokoch



- pripravuje zmiešaním roztokov dusitanu kovu a zriedenej kyseliny sírovej pri 0 °C



- Štruktúra HNO₂ *cis-* a *trans-*izomér



- HNO₂ alebo NaNO₂ = diazotačné činidlo v org. chémii



- Diazóniové soli sa používajú pri syntéze organických zlúčenín napr. farbív

6. Kyselina dusitá, HNO₂

➤ Silné oxidačné činidlá ako KMnO₄, H₂O₂ alebo PbO₂ oxidujú HNO₂ na HNO₃.

➤ HNO₂ má aj oxidačné účinky

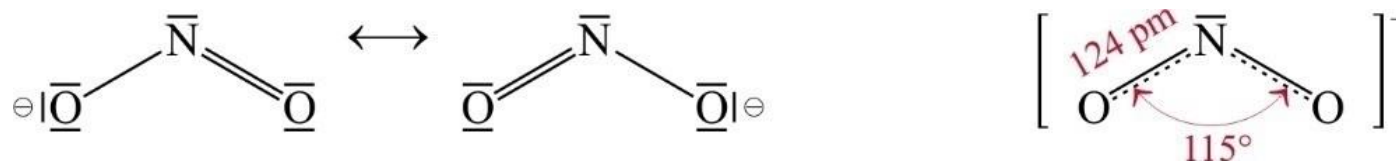


➤ HNO₂ bude oxidovať ióny Fe²⁺ na Fe³⁺, zatiaľ čo sulfán redukuje kyselinu dusitú



6. Dusitany, NO_2^-

- slabé oxidačné činidlá
- dusitanový anión má zalomený tvar



- **Dusitany (najmä NaNO_2) sa používajú v potravinárstve na konzerváciu mäsa.**

– zabraňujú rastu baktérii (tvoriace napr. jed botulotoxin)

– používajú aj na balenie červeného mäsa (hovädzie mäso).

– NO_3^- sa redukuje na NO , ktorý s hemoglobínom tvorí stabilnú červenú zlúčeninu

Otázka na skúšku 41

41. Oxokyseliny dusíka a ich soli. Kyselina dusitá a dusitany.

- a. Nakreslite elektrónové štruktúrne vzorce izopolykyselín dusíka – $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$ a $\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$. Vysvetlite nestálosť uvedených kyselín. Nakreslite elektrónový štruktúrny vzorec *cis* a *trans* izoméru kyseliny dusitej.
- b. Napíšte reakciu prípravy kyseliny dusitej podvojnou zámennou z dusitanu bárnatého. Napíšte reakciu disproportionačného rozkladu kyseliny dusitej vo vodnom roztoku.
- c. Posúďte oxidačno-redukčné vlastnosti HNO_2 . Dokumentujte ich na reakciách HNO_2 s Fe^{2+} , resp. s H_2S vo vodnom roztoku.
- d. Napíšte reakciu termického rozkladu dusitanu amónneho.
- e. Uveďte využitie dusitanu sodného.

6. Kyselina dusičná, HNO₃

- V čistom stave je to bezfarebná olejovitá kvapalina, ktorá na vzduchu dymí.
- topí pri $-41,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ a vrie pri $83\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- je veľmi silným oxidačným činidlom.
- “dymiaca HNO₃”, je zafarbená do žltá až červená (roztok NO₂ v čistej HNO₃) v dôsledku rozkladnej reakcie vplyvom svetla:

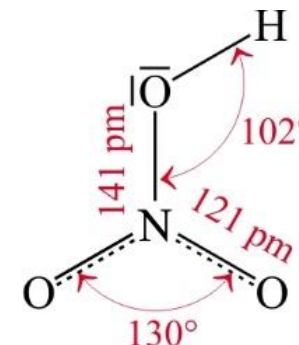


- **Laboratórna príprava:**

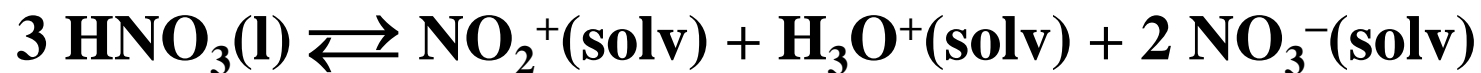


6. Kyselina dusičná, HNO₃

- Kvapalná HNO₃ vykazuje pomerne dobrú elektrickú vodivosť



Sumárnu reakciu môžeme vyjadriť rovnicou:



- **Koncentrovaná HNO₃ je azeotrópna zmes s vodou, ktorá obsahuje 68% HNO₃. Tento roztok vri pri 120 °C – silná oxidujúca kyselina**

6. Kyselina dusičná, HNO₃

- Koncentrovaná HNO₃ rozpúšťa väčšinu kovov (okrem Au a Pt) a nekovov (P₄, I₂, S₈)



- Niektoré neušľachtilé kovy (Fe, Cr a Al) sa v HNO₃ (konc) pasivujú.
- V koncentrovanej HNO₃ má najväčší štandardný oxidačno-redukčný potenciál častica NO₂⁺. Prídavok silnej kyseliny podporuje tvorbu NO₂⁺ a oxidačnú schopnosť:



- stredne koncentrovaná (50%) HNO₃ s kovmi reaguje na zmes oxidov (NO₂ a NO):



6. Kyselina dusičná

- Kation NO_2^+ je dôležité elektrofilné činidlo pri nitrácii organických zlúčenín.



- Zmes koncentrovaných kyselín HNO_3 a HCl (1:3) = lúčavka kráľovská

(rozpúšťa aj viaceré ušľachtilé kovy Au či Pt)



- Aktívnymi časticami v lúčavke kráľovskej sú NOCl a chlór:



- V prípade zriedenej HNO_3 sú významnejšie jej kyslé vlastnosti.



- S veľmi zried. HNO_3 sa pri reakciách s neušľachtilými kovmi (Mg alebo Zn) uvoľňuje vodík.

6. Priemyselná výroba kyseliny dusičnej

Ostwaldov proces uskutočňuje v 3 stupňoch :

- V 1. stupni je zmes NH_3 a O_2 (alebo vzduchu) pretláčaná cez Pt-Rh katalyzátor pri teplote $900\text{ }^\circ\text{C}$. Reakcia sa uskutočňuje pri nízkych tlakoch.



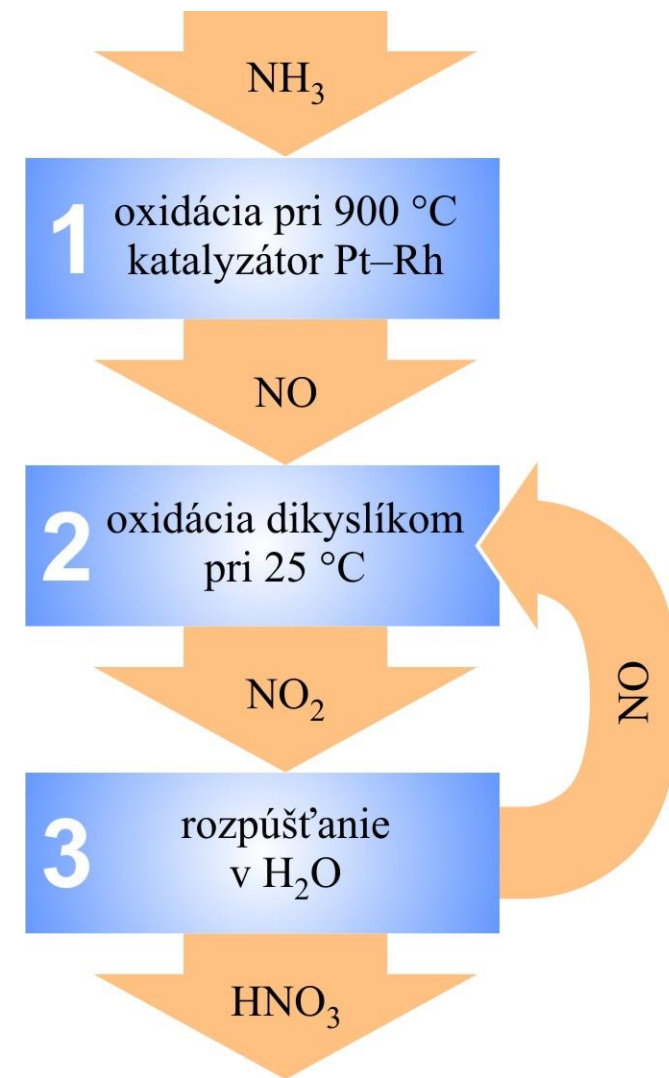
- V 2. stupni sa pridáva O_2 . Plyny sa ochladia a na zmes sa pôsobí tlakom:



- V 3. stupni sa NO_2 mieša protiprúdne s vodou.



Sumárne:



6. Dusičnany

➤ Dusičnany skoro všetkých kovových iónov sú rozpustné vo vode.

➤ zdroj katiónu kovu do roztoku.

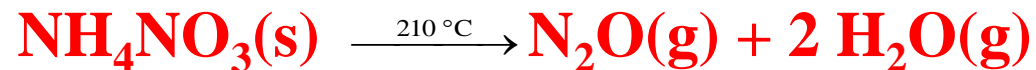
➤ Najdôležitejším dusičnanom je NH_4NO_3



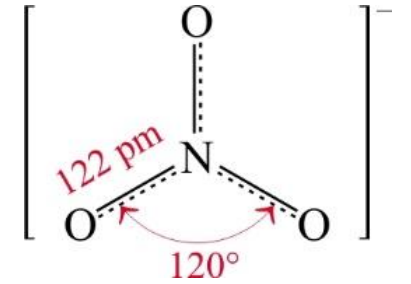
➤ Rozpúšťanie NH_4NO_3 je značne endotermický proces - Chladiace balíčky (cold packs)



➤ Zohrievaním na teplotu 210°C sa dusičnan amónny rozkladá:



– Pri vyšších teplotách nastáva explozívny rozklad:



6. Dusičnany

➤ Termické rozklady dusičnanov



➤ Redukcia dusičnanov



➤ Dôkaz prítomnosti dusičnanov:



Molekula NO nahradzuje molekulu vody v hexaakvaželeznatom katióne



– vznikajúci nitrozylový komplex sa prejaví hnedým zafarbením.



Otázka na skúšku 42

42. Kyselina dusičná. Priemyselná syntéza kyseliny dusičnej. Dusičnany.

- a. Opíšte fyzikálne a chemické vlastnosti kyseliny dusičnej. Vysvetlite pomerne dobrú elektrickú vodivosť kvapalnej HNO_3 . Uveďte príklad oxidačného pôsobenia kyseliny dusičnej.
- b. Napíšte reakciu laboratórnej prípravy kyseliny dusičnej. Státím na svetle získava žltú farbu. Vysvetlite!
- c. Kyselina dusičná sa vyrába Ostwaldovým spôsobom. Napíšte príslušnú rovnicu reakcie a uveďte vplyv tlaku a teploty na túto reakciu.
- d. Prítomnosť akej častice v koncentrovanom roztoku HNO_3 zväčšuje jej oxidačnú schopnosť?
- e. Napíšte reakciu, ku ktorej dochádza v zmesi koncentrovaných kyselín dusičnej a sírovej. Reakciu vysvetlite na základe Brønstedovej teórie. Aké využitie má uvedená zmes kyselín?
- f. Napíšte reakciu ku ktorej dochádza v zmesi koncentrovanej kyseliny dusičnej a koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej. Aké využitie má uvedená zmes kyselín?
- g. Napíšte reakcie termického rozkladu dusičnanu sodného a dusičnanu amónneho.

7. Fixácia dusíka – aktivácia N₂

- N₂ reaguje po zahriatí s Li a kovmi 2. skupiny za tvorby nitridov:



- Tvorba NO₂ počas búrok



- Prebieha aj v benzínových motoroch. NO₂ je podstatnou zložkou znečistenia v mestských aglomeráciách.

- Chemická fixácia N₂ za normálnych podmienok neprebíha vo väčšom rozsahu z dôvodu vysokej aktivačnej energie (potreba katalýzy = Haber-Boschova syntéza)

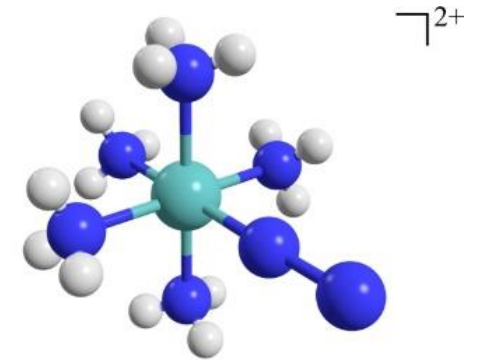


- Biologická fixácia atmosférického N₂ prebieha pomocou baktérii (symbióza) v koreňoch rastlín, ako sú fazuľa, hrach pomocou enzýmu nitrogenáza (obsahujúceho kationy Fe a Mo v aktívnom mieste enzýmu).
- Premena N₂ na NH₃ alebo na iné pre rastliny užitočné zlúčeniny dusíka prebieha pri teplote pôdy a atm. Tlaku s vysokou účinnosťou (70%).

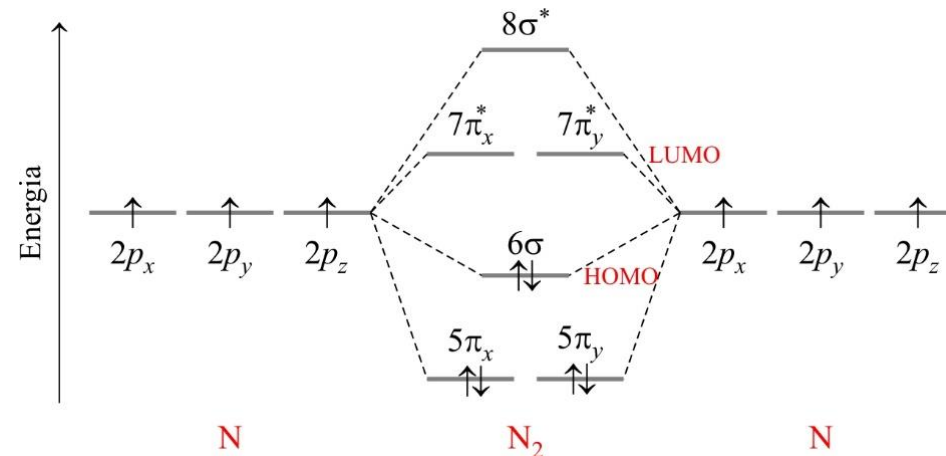


7. Fixácia dusíka – aktivácia N₂

- **Mimetiká nitrogenázy – napodobňujú enzymatickú funkciu enzýmu**

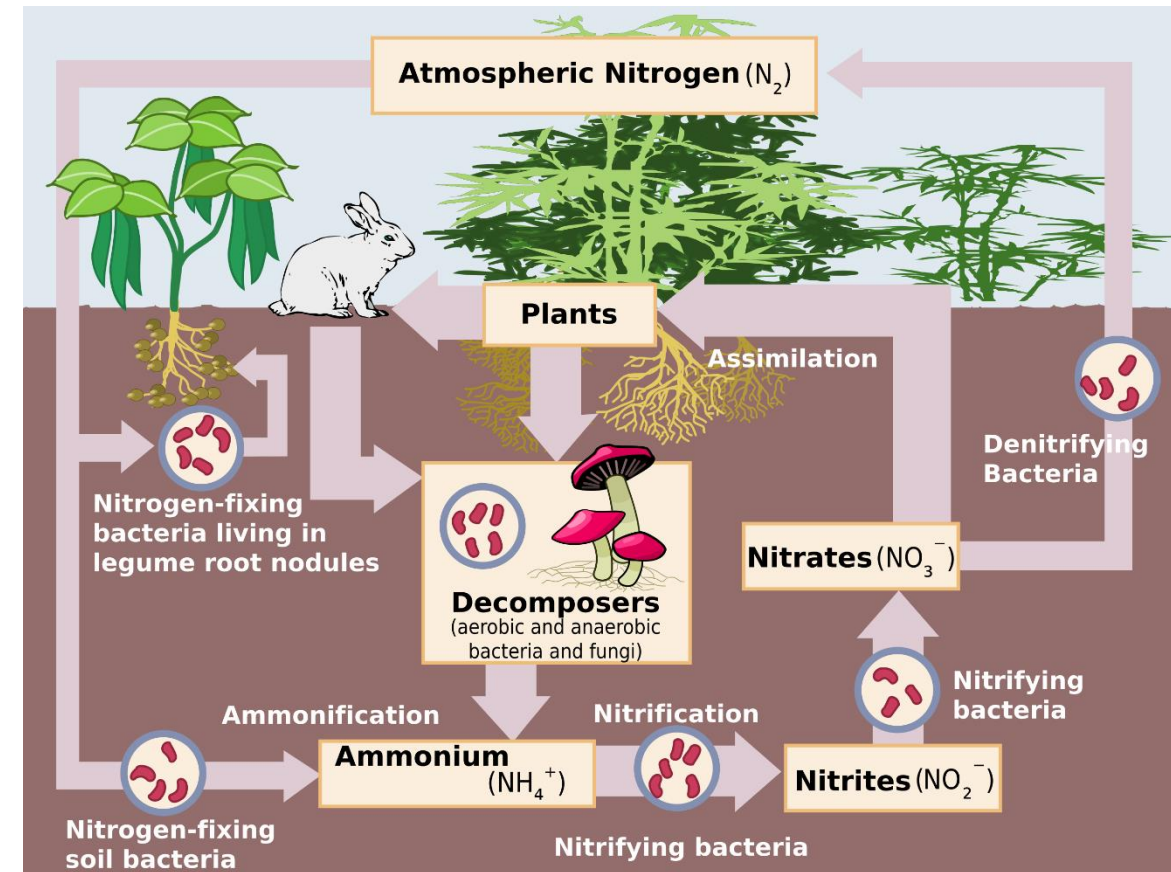
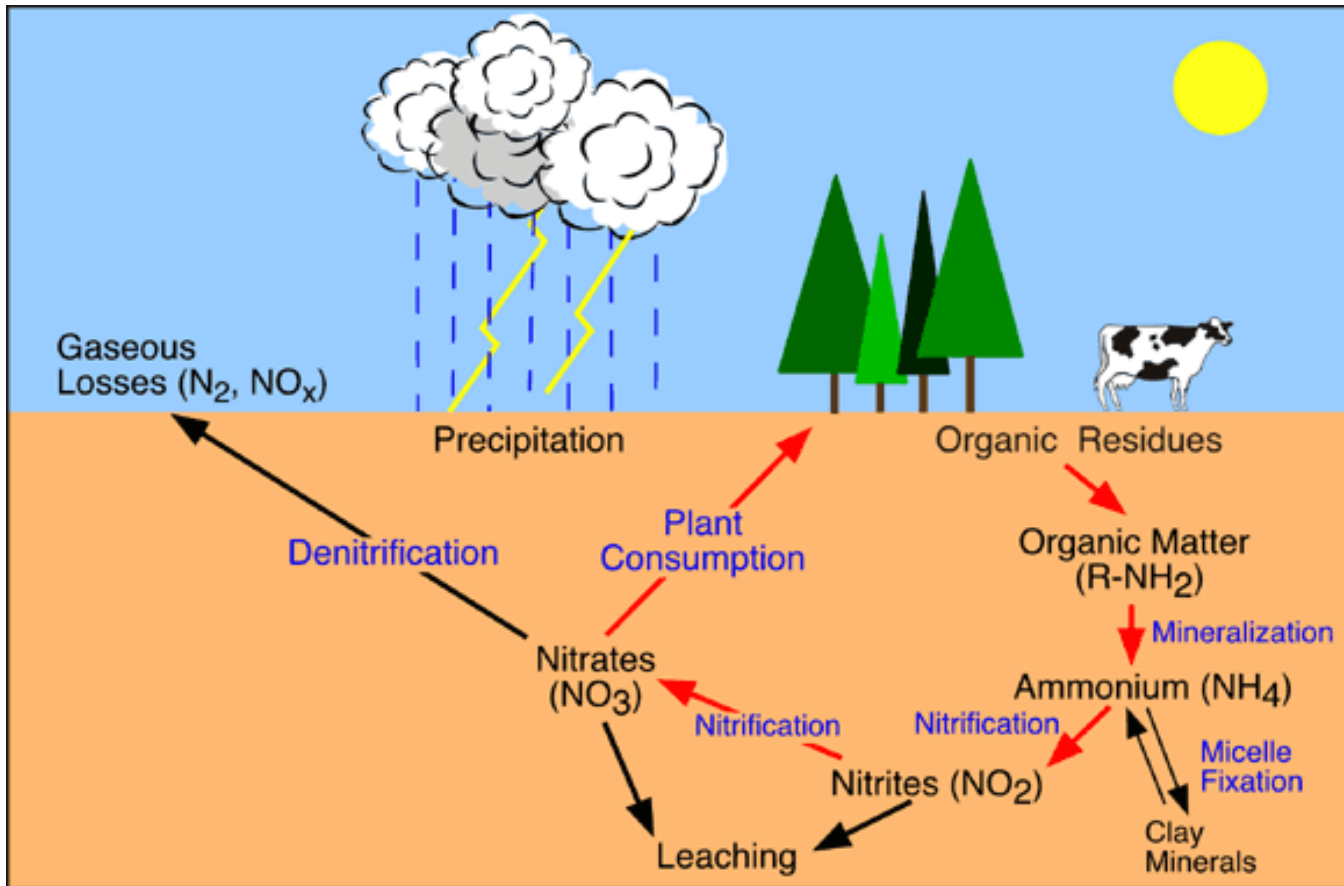


- **N₂ reaguje ako Lewisova zásada \Rightarrow kovalentná σ donorová väzbá, aj ako Lewisova kyselina \Rightarrow spätná datívna π väzba.**



Kolobeh dusíka v prírode

➤ Kolobeh dusíka v prírode - “ 10^8 ton za rok”



Otázka na skúšku 33

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.