

SEMINAR VI

Dušikova skupina elemenata
(pnikogeni elementi)

- Zadatak 1.** a) Reakcijom elementarnog bakra i koncentrirane dušične kiseline nastaje crvenkastosmeđi plin **A**. Isti plin nastaje i zagrijavanjem olovova(II) nitrata, a kao dodatni produkt nastaje i kisik. Napišite jednadžbe reakcija.
- b) Hlađenjem posude ispunjene plinom dobivenim reakcijom bakra i dušične kiseline na $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ dolazi do smanjenja intenziteta boje plina u posudi, a grijanjem tako ohlađene posude vraća se crvenkastosmeđa boja. Objasnite promjene! Kako temeljem pokusa grijanja i hlađenja plina **A** možete sa sigurnošću odrediti boju njegovog monomernog i dimernog oblika?
- c) Hlađenjem posude s plinom dobivenim reakcijom bakra i dušične kiseline na dnu posude pojavi se i plavozelena tekućina **B**. Dalnjim hlađenjem sadržaja posude na dnu nastane plava krutina **C**. Grijanjem smjese na početnu temperaturu plava krutina se prvo pretvori u tekućinu **B** zatim potpuno nestane.

S druge strane, hlađenjem crvenkastosmeđeg plina dobivenog termičkim raspadom olovovog nitrata dolazi samo do smanjenja intenziteta boje, a izostane pojava plavozelene tekućine i kasnije plave krutine na dnu epruvete. Objasnite sličnosti i razlike u opažanjima.

- e) Otapanjem plina **A** u vodi nastaje smjesa kiselina u kojima je dušik u oksidacijskim stanjima +III I +V. Napišite jednadžbu reakcije i nacrtajte Lewisovu strukturnu formulu dušične kiseline. Hoće li ta otopina reagirati s otopinom kalijevog permanganata?
- f) Otapanjem veće količine plavozelene tekućine **B** u vodi nastaje otopina slabe monoprotonske kiseline **D** koja reagira s vodenom otopinom kalijevog permanganata pri čemu nastane bezbojna otopina. Napišite jednadžbe reakcija i Lewisovu strukturnu formulu nitritnog iona.
- g) Sumpor izgara u atmosferi dušikovog(IV) oksida crvenkastim plamenom pri čemu dolazi do obezbojenja plinske smjese te nastajanja plinova **E** i **F**. Otvaranjem reakcijske posude na zraku ponovno nastaje plin **A**. Dodatkom vode u reakcijsku posudu dolazi do reakcije plina **E** s vodom pri čemu nastane kiselina **G**. Dodatkom vodene otopine barijevog klorida nastaloj otopini kiseline nastaje bijeli talog koji se ne otapa u vrućoj koncentriranoj klorovodičnoj kislini. Identificirajte produkte **E**, **F** i **G** te napišite jednadžbe reakcija.

Zadatak 2. a) Tvar **A** javlja se u obliku crvenkaste krutine koja se duljim stajanjem na zraku pretvara u vlažnu crvenkastu masu. Netopljiva je u vodi, u običajenim organskim otapalima te u lužinama. Izgaranjem u prisutnosti velike količine zraka daje bijeli dim **B** koji otopljen u vodi daje kiselinu **C**. Napišite jednadžbu reakcije.

b) Kiselina **C** može nastati i reakcijom tvari **A** s vrućom koncentriranom dušičnom kiselinom što je popraćeno nastajanjem crvenkastosmeđeg plina. Napišite jednadžbu reakcije.

c) Pažljivim zagrijavanjem tvari **A** u kloru nastaje bijedožućkasta tekućina **D** koja u doticaju s vodom daje klorovodičnu i fosforastu kiselinu. Nacrtajte Lewisovu strukturnu formulu tekućine **D** i fosforaste kiseline i napišite jednadžbe reakcija.

d) Izgaranjem tvari **A** u suvišku klora nastaje bijedožućkasta krutina **E** koja u doticaju s vodom daje klorovodičnu kiselinu i triklorofosfat. Ako se **E** otopi u većoj količini vode uz zagrijavanje, nastaje smjesa klorovodične kiseline i kiseline **C**. Nacrtajte Lewisovu strukturnu formulu krutine **E** i triklorofosfata i napišite jednadžbe reakcija.

- e) Bijela alotropska modifikacija tvari **A** (tvar **E**) ekstremno je otrovna krutina koja se može spontano zapaliti na zraku. Kako se ona čuva u laboratoriju?
- f) Ostatci tvari **E** u laboratoriju se uništavaju dodavanjem tvari **E** u otopinu modre galice. Napišite jednadžbu reakcije.
- g) Ostatci tvari **E** u laboratoriju mogu se uništiti i disproporcionalnim **E** u vrućim otopinama lužina. Reakcijom nastane kiselina u kojoj je fosfor u oksidacijskom stanju +I te iznimno otrovan plin oštrog i neugodnog mirisa u kojem je fosfor u oksidacijskom stanju +III. Napišite jednadžbu reakcije.
- h) Spaljivanjem fosfora s ograničenim količinama zraka nastaje krutina **F** koja otapanjem u vodi daje kiselinu **G**. Ta kiselina može postojati u dva tautomerna oblika a njezine soli su dobri reduensi u lužnatim otopinama. Napišite jednadžbe reakcija i nacrtajte Lewisovu strukturu formulu kiseline **G**.
- i) Imaju li soli kiseline **C** izražena reduksijska svojstva?

- Zadatak 3.** a) Kako biste u laboratoriju priredili elementarni dušik, a kako dušikov(I) oksid?
- b) Navedite dva načina kojima biste u laboratoriju priredili amonijak i napišite odgovarajuće jednadžbe reakcija.
- c) Nabrojite tri vrste soli koje se izvode iz amonijaka.
- d) Hoće li vodena otopina amonijevog nitrata biti kisela, lužnata ili neutralna?
- e) Dobili ste uzorak soli za kojeg nije poznato je li po sastavu natrijev azid ili natrijev amid. Predložite pokus kojim biste dokazali sastav tog spoja.
- f) Što će nastati stavite li u vodu kalcijev fosfid? Napišite jednadžbu reakcije.

Zadatak 4. U okvirima teorije molekulskih orbitala objasnite zašto polazeći od molekule dušikovog(II) oksida do nitrozilnog kationa dolazi do porasta reda veze, smanjenja duljine veze, te povećanja valnog broja vibracije veze N–O.

Zadatak 5. Polaganim dodavanjem fosforova(V) oksida u vodu pri 0 °C može se dobiti trimetafosforna kiselina kao glavni produkt reakcije. Napišite molekulsku formulu kiseline i nacrtajte strukture cikličkog i linearног trimetafosfatnog aniona. Kako se ciklički trimetafosfatni anion može prevesti u linearni?

Zadatak 6. a) Arsenov(III) oksid dobiva se izgaranjem arsena ili arsenovih sulfidnih ruda (npr. FeAsS) na zraku. Napišite jednadžbe reakcija.

b) Zbog termičke nestabilnosti arsenovog(V) oksida on se ne može dobiti izgaranjem arsena ili arsenovog(III) oksida pri višim temperaturama. Napišite jednadžbu reakcije termičkog raspada tog oksida.

c) Umjesto toga, arsenov(V) oksid dobiva se blagim zagrijavanjem arsenske kiseline. Napišite jednadžbu reakcije.

d) Na koji način se može pripraviti arsenska kiselina?

e) Nacrtajte Lewisove strukturne formule arsenovog(III) i arsenovog(V) oksida.

Zadatak 7. Jedan od pentahalogenida antimona jest tetramerna molekula u čvrstom stanju. Rendgenskom je strukturnom analizom ustanovljeno da kristalizira u monoklinskom sustavu s parametrima jedinične ćelije $a = 2182$ pm, $b = 1574$ pm, $c = 1648$ pm, $\beta = 94^\circ$, $Z = 16$, a gustoća mu je $4,07$ g cm $^{-3}$.

- a) Izračunajte molarnu masu spoja
- b) Postoje ciklička i linearna forma navedenog antimonovog pentafluorida. Nacrtajte strukturne formule oba oblika!
- c) Poznato je da SbF_5 u reakciji s HF ili HSO_3F daje superkiseline. Napišite jednadžbu kemijske reakcije pentahalogenida antimona s HSO_3F .
- d) Definirajte što su to superkiseline.

Zadatak 8.

- Usporedite oksidacijska svojstva nitratnog i nitritnog aniona.
- Usporedite stabilnost dušikovih oksida N_2O , NO i NO_2 na zraku.

Zadatak 9. a) Hidrazin i 1,2-dimetilhidrazin koriste se kao raketna goriva. Koristeći zadane podatke predložite koji je hidrazin efikasniji kao raketno gorivo po množini i po masi reaktanta.

$$\Delta_f H(\text{N}_2\text{H}_4) = + 50,6 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta_f H(\text{N}_2\text{H}_2\text{Me}_2) = + 42,0 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta_f H(\text{CO}_2) = - 394 \text{ kJ mol}^{-1};$$

$$\Delta_f H(\text{H}_2\text{O}) = - 242 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b) Vodik se također koristi kao raketno gorivo. Koje su prednosti korištenja dimetilhidrazina kao raketnog goriva u odnosu na vodik?

Zadatak 10.

- a) Objasnite razliku u strukturi i svojstvima trisilikamina i trimetilamina.
- b) Zašto se ne mogu izolirati optički izomeri spojeva formule $NRR'R''$? U kojim slučajevima se ipak mogu izolirati navedeni optički izomeri?
- c) Kod dušika se susrećemo s kationom koji je izoelektronski s CO. Navedite primjer spoja koji sadržava taj kation dušika.

Zadatak 11.

- a) Za ravnotežnu reakciju dobivanja amonijaka vrijednosti reakcijske entalpije i Gibbsove energije pri 298 K su $\Delta_rH^\circ = -45,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $\Delta_rG^\circ = -16,4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Izračunajte promjenu reakcijske entropije i $\ln K$ pri 298 K. Je li reakcija spontana?
- b) Pri 700 K vrijednosti reakcijske entalpije i Gibbsove energije su $\Delta_rH^\circ = -52,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $\Delta_rG^\circ = +27,2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Izračunajte promjenu reakcijske entropije i $\ln K$ pri 700 K. Je li reakcija spontana pri toj temperaturi?
- c) Kako objašnjavate činjenicu da je optimalna temperatura kod industrijske sinteze amonijaka 723 K?