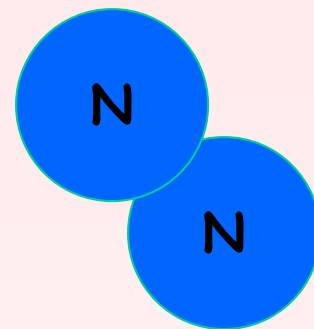
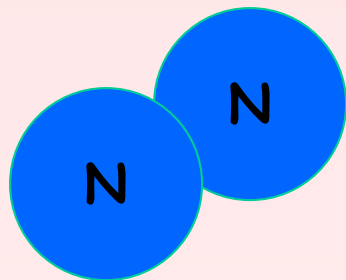
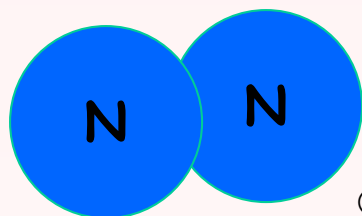




15. GRUPA PSE (GRUPA AZOTA)



GRUPA AZOTA (15. grupa), N, P, As, Sb i Bi

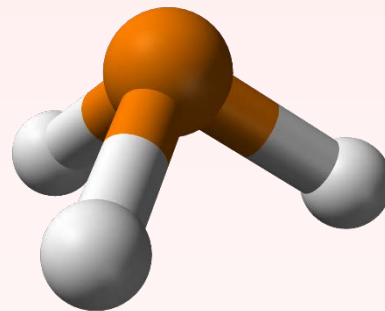
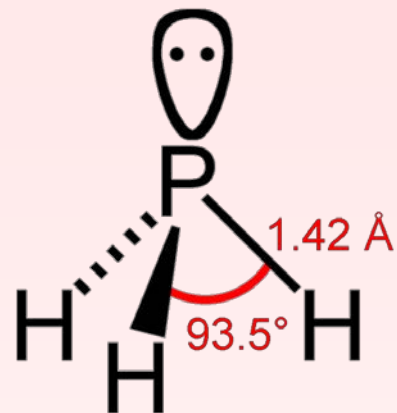
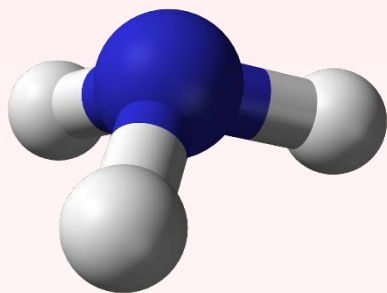
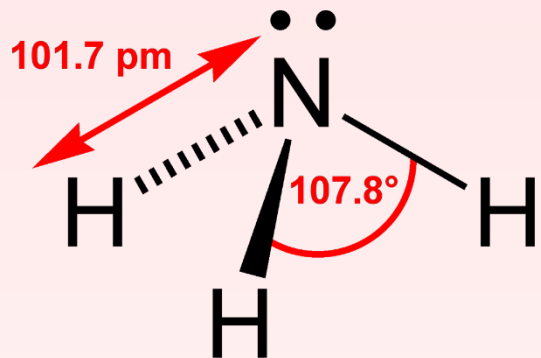
- ns^2np^3 ; 5 valentnih e^- , pa se očekuju jedinjenja gde elementi imaju oksidacione brojeve od $-III$ do V
- N i P tipični **NEMETALI**, grade **kisele** okside
- As i Sb **SEMIMETALI**, grade **amfoterne** okside
- Bi **METAL**, gradi **bazni** oksid
- **oksidacioni brojevi**

N	$-III, -II, -I, I, II, III, IV, V$
P	III, V
As, Sb, Bi	III, V
- Bez obzira na oksidacioni broj, većina jedinjenja je **KOVALENTNOG** tipa

Jedinjenja sa vodonikom (imaju **BAZNE** osobine):

AMONIJAK: NH_3

FOSFIN: PH_3



molekuli imaju oblik **TROSTRANE PIRAMIDE**

- dobri su **LIGANDI** (zbog **slobodnog elektronskog para**)

Kiseline:

• **III**: HNO_2 , H_3PO_3

• **V**: HNO_3 , H_3PO_4

HNO_3 je vrlo JAKO O.S., a

H_3PO_4 NEMA oksidaciona svojstva!!!

AZOT, N_2

- čini 78,1 vol.% atmosfere

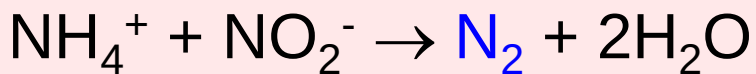


- DVOATOMSKI GAS BEZ BOJE, MIRISA I UKUSA

- TROSTRUKA VEZA U MOLEKULU N_2 (vrlo jaka, jedino je jača kod CO): $E_{\text{N}\equiv\text{N}} = 945 \text{ kJ mol}^{-1}$

- vrlo stabilan molekul (hemijski nereaktivan, inertan)

Laboratorijsko dobijanje N_2 (razlaganjem NH_4NO_2):



Industrijsko dobijanje N_2 : frakcionom destilacijom vazduha

Primena N_2 :

- za sintezu amonijaka (najviše)
- za održavanje inertne atmosfere (u industriji i laboratoriji)
- tečni N_2 (TK: $-196\text{ }^\circ\text{C}$) kao sredstvo za hlađenje



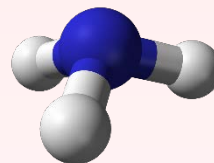
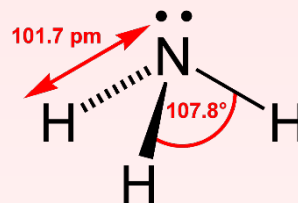
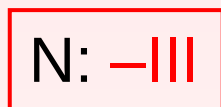
©TMF



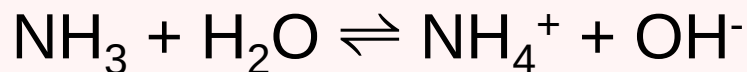
JEDINJENJA N SA NEGATIVNIM OKSIDACIONIM BROJEVIMA:

AMONIJAK, NH_3

- BEZBOJAN, OTROVAN GAS, KARAKTERISTIČNOG MIRISA



Dobro se rastvara u vodi; ima **BAZNA** svojstva:

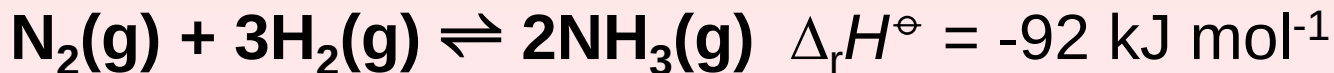


$$K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Laboratorijsko dobijanje NH_3 :



Industrijsko dobijanje NH_3 (Haber-Bošov postupak):



- N_2 se dobija frakcionom destilacijom vazduha;
- H_2 se dobija iz zemnog gasa: $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$

Uslovi za Haber-Bošov postupak

$\text{N}_2(\text{g}) : \text{H}_2(\text{g}) = 1:3$, $t \approx 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 20 \text{ MPa}$, katalizator: Fe

NH_3 2. po svetskoj proizvodnji (iza H_2SO_4)

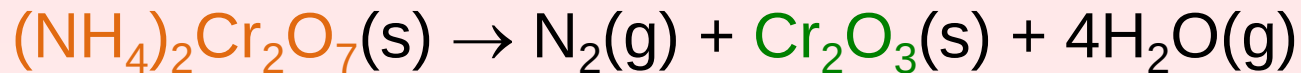
Primena NH_3 u proizvodnji:

- veštačkih đubriva ($> 80 \%$)
- HNO_3
- sintetičkih vlakana
- plastičnih masa
- eksploziva

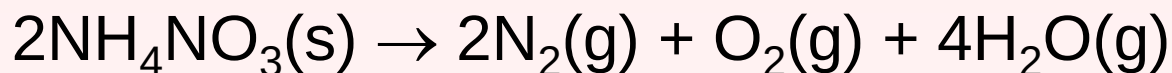
AMONIJUM-JON, NH_4^+ je katjonska kiselina

- hidrolizuje KISELO: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$

Termičko razlaganje AMONIJUM-soli, kod kojih
anjon **IMA OKSIDACIONA SVOJSTVA**:

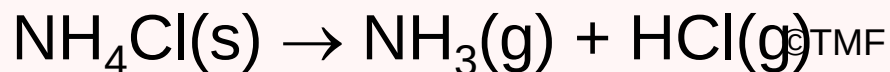


„hemijski vulkan”



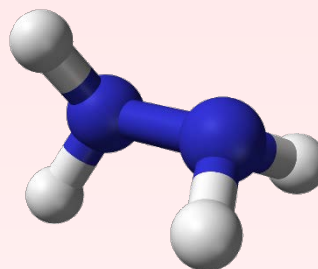
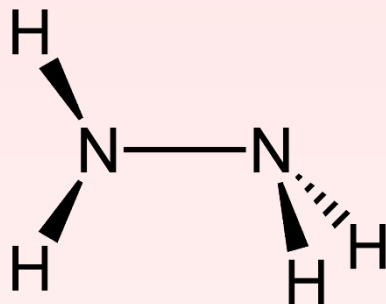
- NH_4NO_3 se koristi kao eksploziv

Termičko razlaganje AMONIJUM-soli, kod kojih
anjon **NEMA OKSIDACIONA SVOJSTVA**:

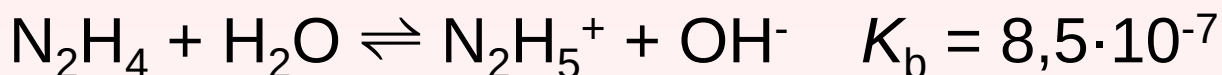


HIDRAZIN, N_2H_4

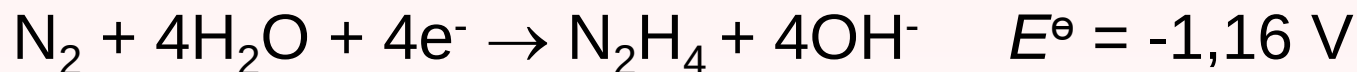
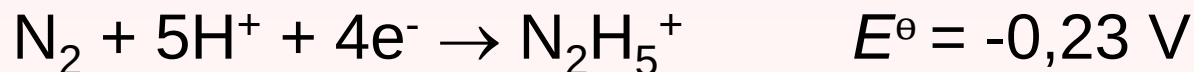
N: -II



- slaba baza

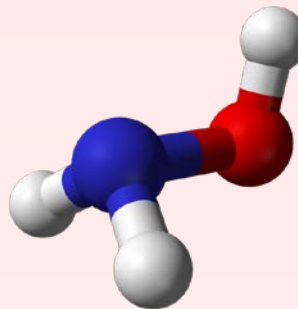
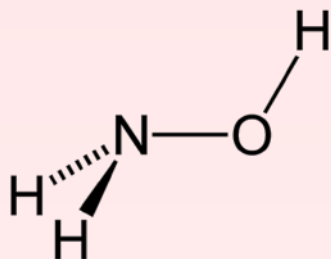


- jako R.S.

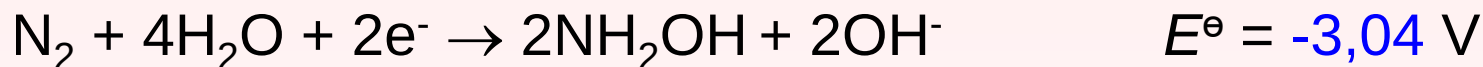


HIDROKSILAMIN, NH_2OH

N: -I



- slaba baza ($\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{OH}^-$ $K_b = 6,6 \cdot 10^{-9}$)
- jako R.S. (najjače R.S. u baznoj sredini)

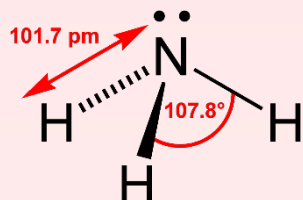


Primena N_2H_4 i NH_2OH :

- za redukciju metala iz odgovarajućih soli
- za uklanjanje O_2 rastvorenog u vodi (kod parnih kotlova u termoelektranama i toplanama): $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$
- u proizvodnji najlona

REZIME

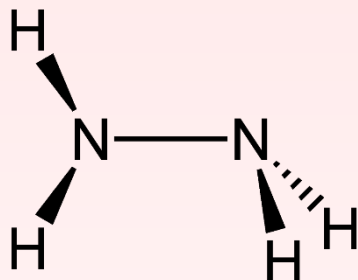
-III: $\text{NH}_3(\text{g})$



$$K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

amonijum-jon, NH_4^+

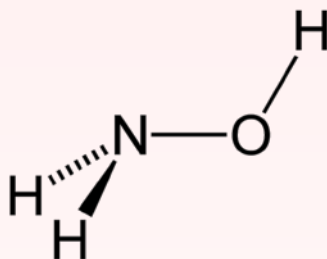
-II: $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$



$$K_b = 8,5 \cdot 10^{-7}$$

hidrazonijum-jon, N_2H_5^+

-I: $\text{NH}_2\text{OH}(\text{s})$



$$K_b = 6,6 \cdot 10^{-9}$$

hidroksilamonijum-jon, NH_3OH^+

Postepenom **zamenom atoma H** iz NH_3 izvode se tri vrste jedinjenja:

- **AMIDI** (sadrže grupu $-\text{NH}_2$ ili jon NH_2^-) - amini u organskoj hem.
- **IMIDI** (sadrže grupu $=\text{NH}$ ili jon NH^{2-})
- **NITRIDI** (sadrže grupu $\equiv\text{N}$ ili jon N^{3-})
 - sva jedinjenja u reakciji sa vodom hidrolizuju dajući NH_3

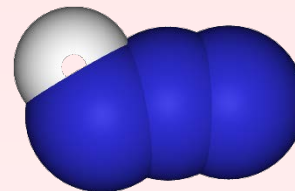
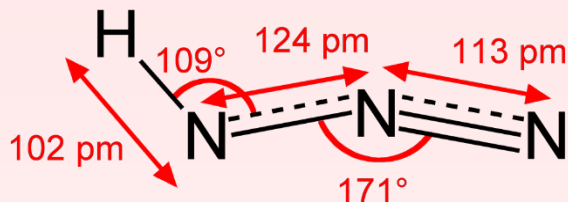
NITRIDI (najznačajniji):

- **jonski** (grade ih alkalni i zemnoalkalni metali)
- **kovalentni** (grade ih elementi 13, 14, 15. i 16. grupe)
- **metalni** (intersticijalni)

Primena kovalentnih i metalnih nitrída (jer imaju visoke TT, veliku tvrdoću i hemijsku inertnost): za ojačavanje oštrica reznih alata, kao keramički i vatrostalni materijali

AZOTVODONIČNA KISELINA (HIDROGEN-AZID), HN_3

N: -1/3



- slaba kiselina: $K_a \approx 10^{-5}$
- SOLI: azidi
- soli su nestabilne i oksidišu se do N_2
- inicijalni eksplozivi

Najstabilnija so: NaN_3

- značajna primena u vazдушnim jastucima („air bags”) - električni impuls izaziva razlaganje NaN_3 i oslobađanje N_2 koji za nekoliko milisekundi puni jastuk

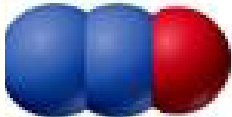
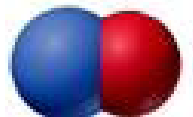
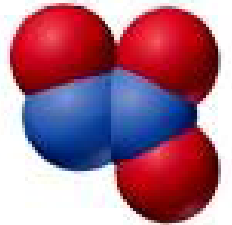
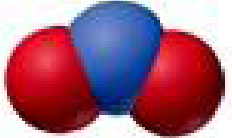
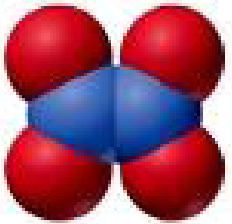
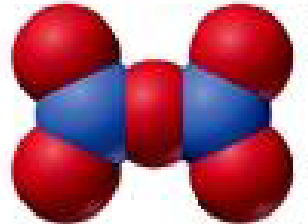
JEDINJENJA N SA POZITIVNIM OKSIDACIONIM BROJEVIMA

(samo ona jedinjenja koja imaju veći značaj):

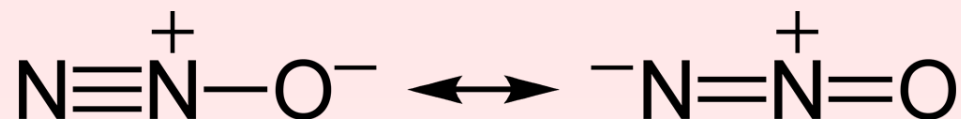
- OKSIDI AZOTA N: I, II, IV

- KISELINE N: III, V

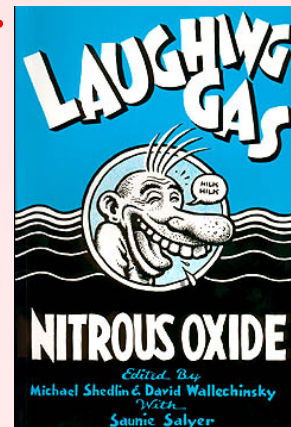
OKSIDI AZOTA

• →	N: I	N₂O azot(I)-oksid (azot-suboksid)		$\text{:N}\equiv\text{N}-\ddot{\text{O}}\text{:}$
• →	N: II	NO azot(II)-oksid (azot-monoksid)		$\text{:}\dot{\text{N}}=\ddot{\text{O}}\text{:}$
	N: III	N₂O₃ diazot- -trioksid		$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \quad \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{ } \quad \text{ } \\ \text{:}\dot{\text{N}}\text{:} \quad \text{:}\dot{\text{N}}\text{:} \\ \text{ } \quad \text{ } \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \quad \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array}$
• →	N: IV	NO₂ azot(IV)-oksid (azot-dioksid)		$\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}-\dot{\text{N}}=\ddot{\text{O}}\text{:}$
	N: IV	N₂O₄ diazot- -tetraoksid		$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \quad \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{ } \quad \text{ } \\ \text{:}\dot{\text{N}}\text{:}-\text{:}\dot{\text{N}}\text{:} \\ \text{ } \quad \text{ } \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \quad \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array}$
	N: V	N₂O₅ diazot- -pentaoksid		$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \quad \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \quad \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{ } \quad \text{ } \quad \text{ } \\ \text{:}\dot{\text{N}}\text{:}-\ddot{\text{O}}-\text{:}\dot{\text{N}}\text{:} \\ \text{ } \quad \text{ } \quad \text{ } \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \quad \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \quad \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array}$

N₂O, azot(I)-oksid (azot-suboksid), N: **I**



- neutralni oksid;
- 😊 izaziva veselo raspoloženje („gas smejavac”);
u većim koncentracijama u smeši sa O₂ koristi se kao anestetik



NO, azot(II)-oksid (azot-monoksid), N: **II**

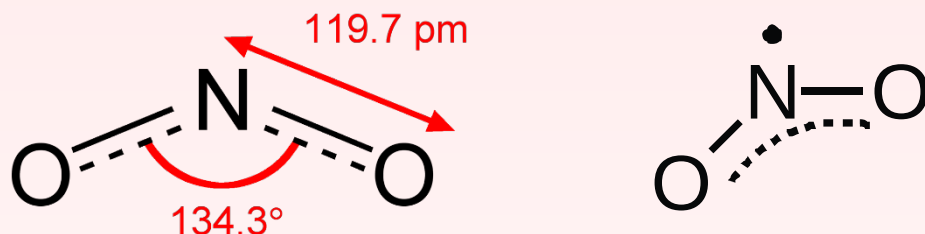


- vrlo otrovan, bezbojan gas
- lako gubi nespareni e⁻, pa nastaje NO⁺ (nitrozil-jon)
- NO i NO⁺ se ponašaju kao dobri LIGANDI

Dalje NO ...

- nastaje u reakcijama elemenata sa **razblaženom** HNO_3
- u kontaktu sa vazduhom brzo reaguje sa O_2 :
$$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$$
- izraziti zagađivač vazduha (zajedno sa SO_2 i NO_2)

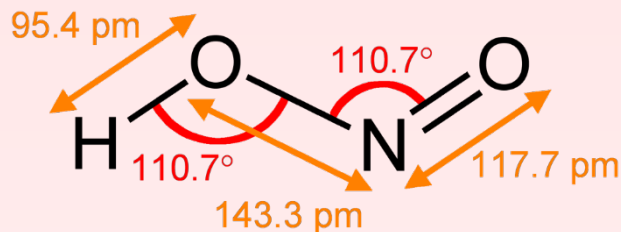
NO_2 , azot(IV)-oksid (azot-dioksid), N: **IV**



- velika težnja ka dimerizaciji: $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$
- vrlo otrovan i korozivan, mrk gas, paramagnetičan;
- lako gubi nespareni e^- , pa nastaje NO_2^+
- nastaje u reakcijama elemenata sa **koncentrovanom** HNO_3
- **mešoviti anhidrid**: $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$

AZOTASTA KISELINA, HNO_2

N: III



- soli: **NITRITI**;
- **slaba** kiselina, $K_a = 4,5 \cdot 10^{-4}$
- nestabilna kiselina, raspada se već na sobnoj T :
 $3\text{HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$

Može biti i **O.S.** i **R.S.**, u zavisnosti od E^θ supstance s kojom reaguje:

HNO_2 kao **O.S.**

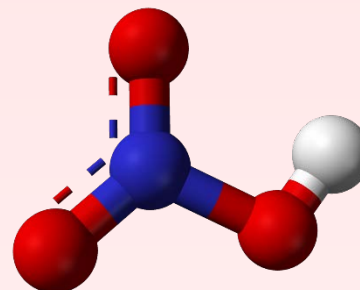
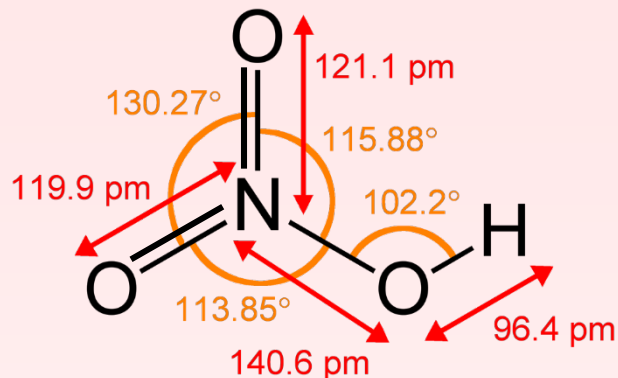


HNO_2 kao **R.S.**



AZOTNA KISELINA, HNO_3

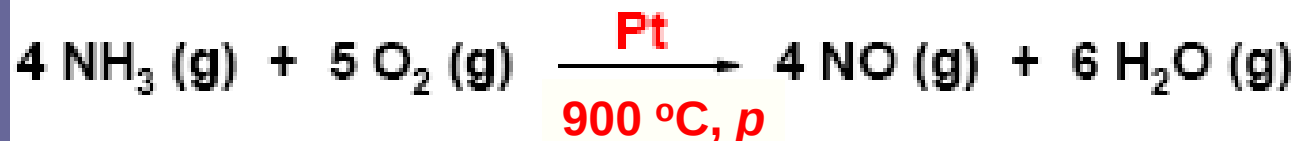
N: V



- soli: **NITRATI**;
- **jaka** kiselina, $K_a \approx 20$
- 3. kiselina po obimu proizvodnje (posle H_2SO_4 i H_3PO_4)
- sporo se raspada: $4\text{HNO}_3 \rightarrow 4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
čuva se u tamnim bocama jer svetlost katališe ovu reakciju!
- komercijalni proizvod: 68 % HNO_3 (azeotropa)

Dobijanje HNO_3 , OSTVALDOV (Ostwald) postupak

I faza: katalitička oksidacija NH_3



II faza: oksidacija NO

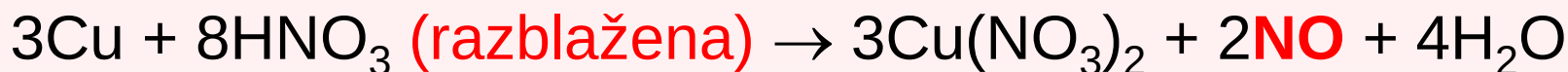
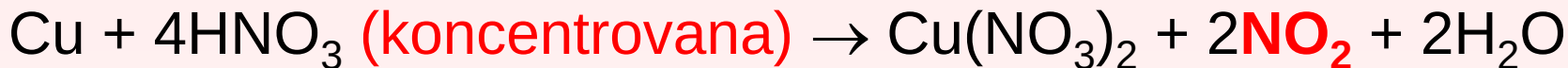
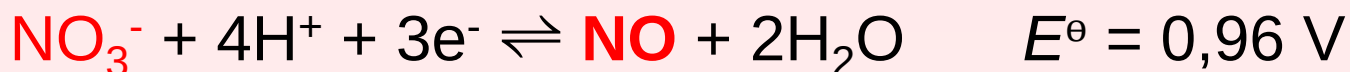
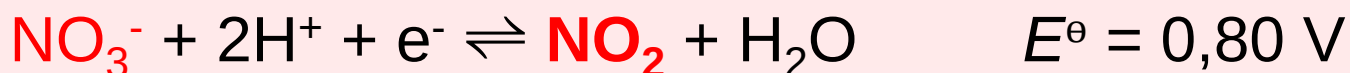


III faza: apsorpcija NO_2 u vodi



Primena: u proizvodnji NH_4NO_3 i drugih veštačkih đubriva
Eksplozivi - TNT, nitroglicerín, dinamit

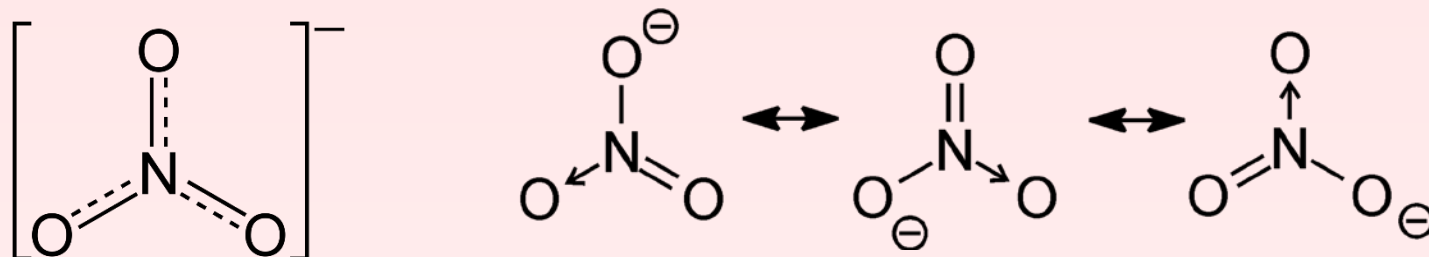
Vrlo jako O.S. (većinu metala i nemetala oksidiše do maksimalnog oksidacionog broja), a HNO_3 se redukuje do $\text{NO}_2(\text{g})$ ili $\text{NO}(\text{g})$



$\text{M} = \text{Zn}, \text{Fe}$ i drugi metali sa $E^\theta < 0$



NITRAT-JON, NO_3^-



- planarna građa, **sp^2** hibridizovan N
- red veze 1,33
- svi nitrati su rastvorljivi u vodi

Primena:

- NH_4NO_3 kao eksploziv
- smeša KNO_3 ili NaNO_3 sa C i S jeste crni barut
- u prehrambenoj industriji za konzerviranje mesa

REZIME O PONAŠANJU KISELINA U REAKCIJI SA METALIMA

ANJON NEMA OKSIDACIONA SVOJSTVA

- HCl i većina drugih kiselina, bez obzira da li su koncentrovane ili razblažene
- H_2SO_4 razblažena

} DAJU H_2

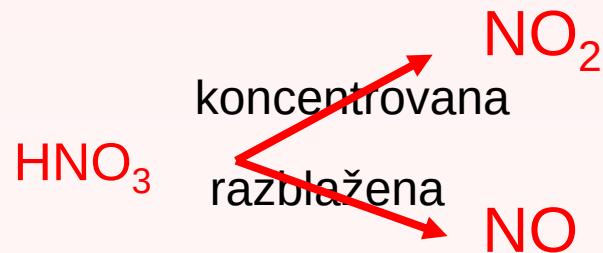
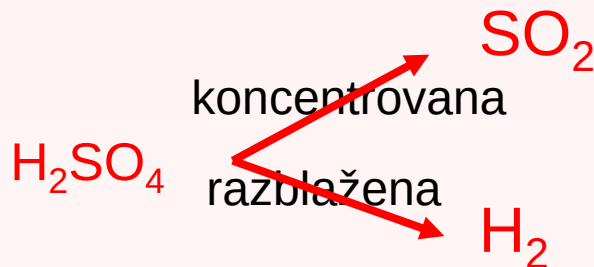
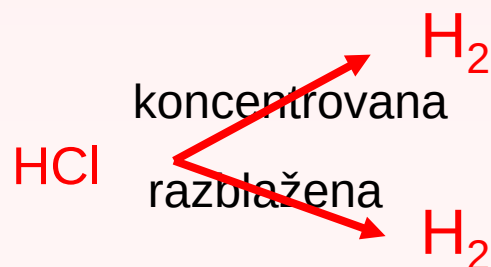
ANJON IMA OKSIDACIONA SVOJSTVA

- H_2SO_4 koncentrovana
- HNO_3 razblažena
- HNO_3 koncentrovana

DAJE SO_2

DAJE NO

DAJE NO_2



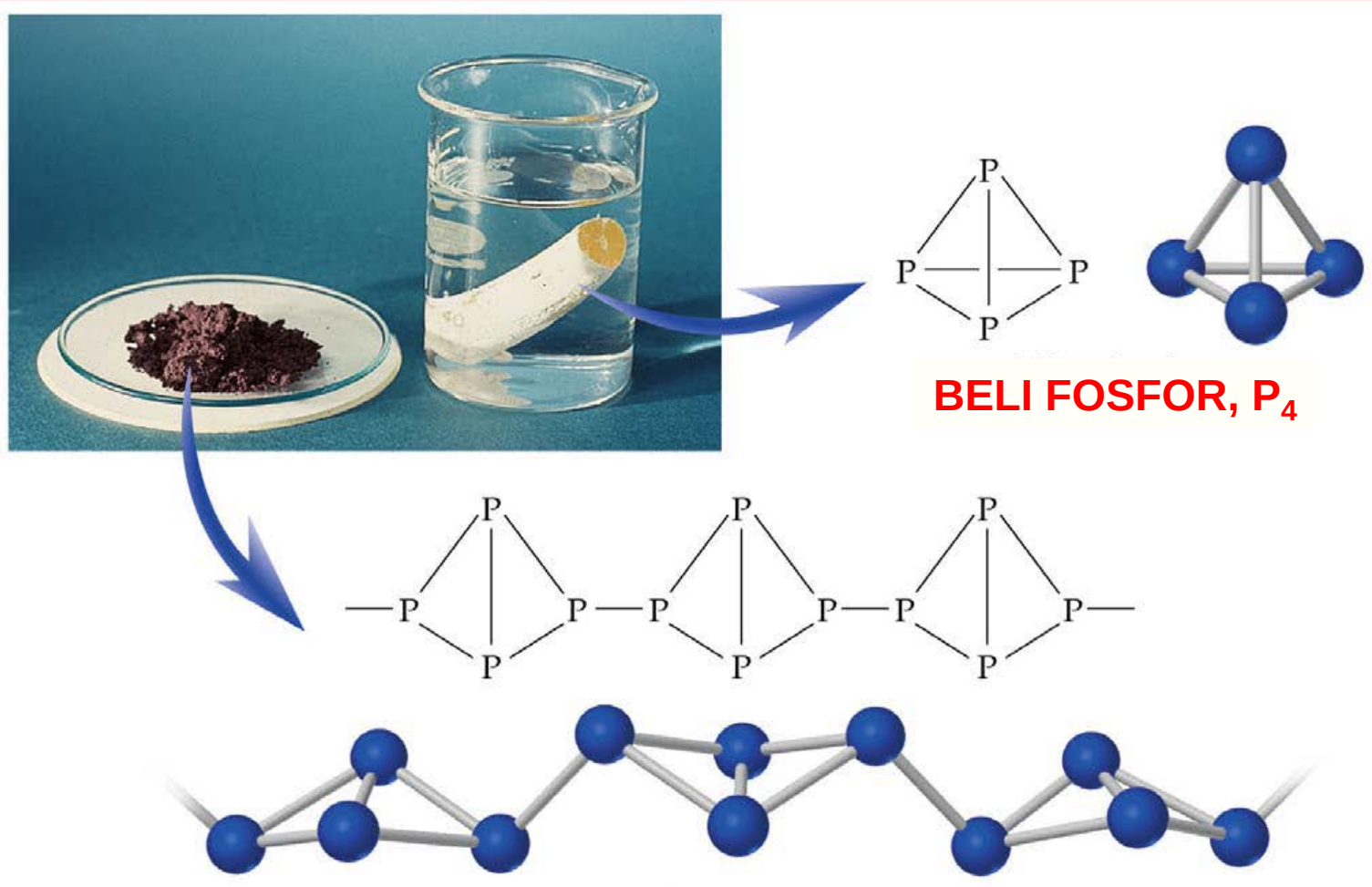
CIKLUS AZOTA

- nema nerastvorljivih jedinjenja
- dominantna uloga bioloških procesa
- **fiksaciju** (vezivanje) N iz elementarnog stanja u jedinjenja vrše mikroorganizmi
- **denitrifikacijom** se tokom raspadanja izumrlih organizama oslobađaju N_2 i N_2O



FOSFOR

- više alotropskih modifikacija: BELI, CRVENI, CRNI...



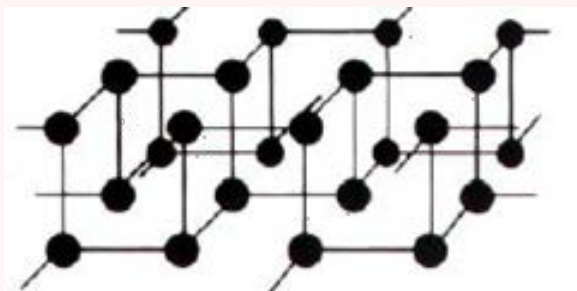
©TME
CRVENI FOSFOR

Beli fosfor:

- nestabilan i vrlo reaktivan
- puši se na vazduhu i spontano se pali na 30 °C (čuva se i s njim se rukuje ispod vode)
- rastvorljiv u organskim rastvaračima (npr. CS₂)
- slabo svetli u tami (luminescencija, fosforescencija)

Crveni fosfor:

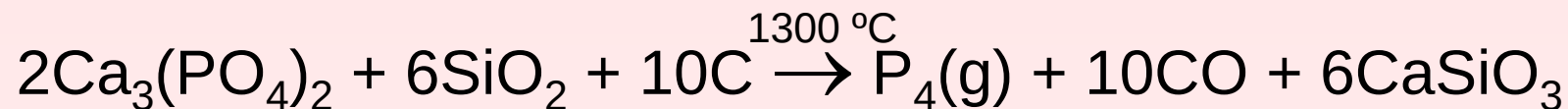
- stabilniji i manje reaktivan od belog fosfora
- polimeran, amorfni, nerastvorljiv u svim rastvaračima
- neotrovan
- beli P vremenom prelazi u crveni P (spora reakcija)



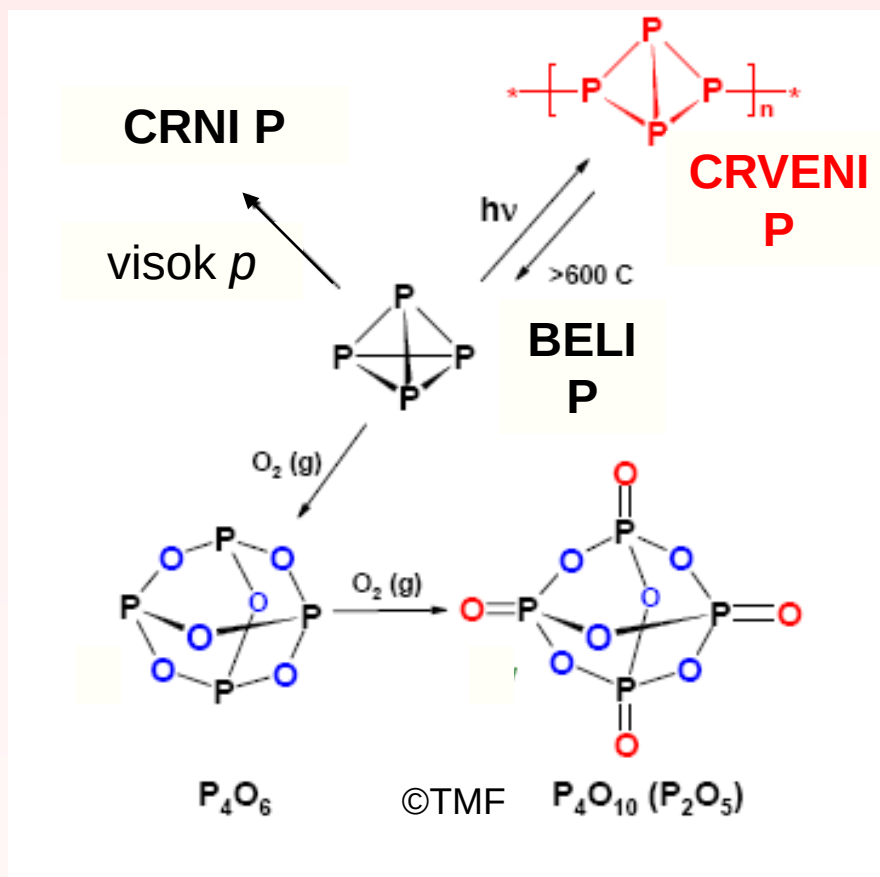
Crni fosfor:

- najstabilnija modifikacija
- nema značaj (dobija se na visokim pritiscima)

Dobijanje fosfora: redukcijom apatita i fosforita u električnim pećima pomoću koksa i SiO_2



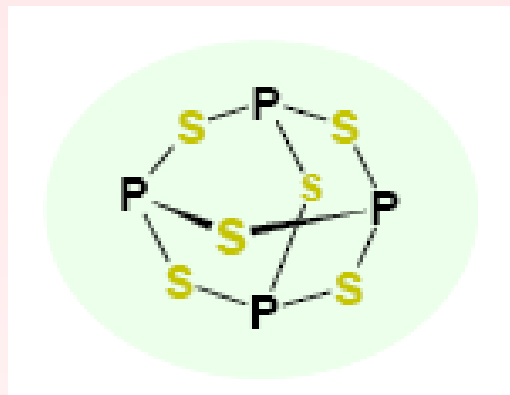
kondenzuje se
ispod vode



Primena elementarnog fosfora:

- za dobijanje oksida P_4O_{10} i H_3PO_4
- za proizvodnju PCl_3 , PCl_5 , P_4S_6 , P_4S_{10} , H_2PHO_3 , ...
- za pravljenje zapaljivih smeša i dimnih zavesa

P_4S_6 – komponenta smeše
od koje se prave šibice



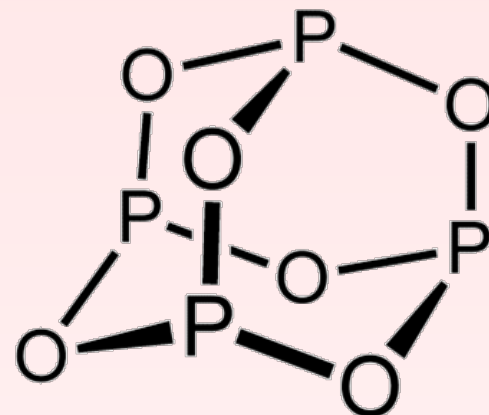
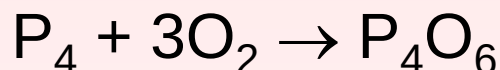
OKSIDACIONI BROJ -III

FOSFIN, PH_3 (opisan na početku lekcije)

OKSIDACIONI BROJ III

- PX_3 , halogenidi (najvažniji PCl_3)

- oksid: P_4O_6 , fosfor(III)-oksid



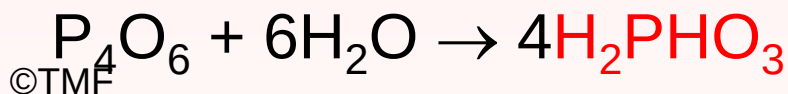
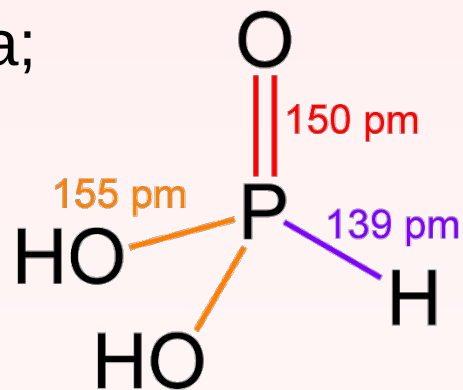
- H_2PHO_3 , fosforasta kiselina;
soli: FOSFITI

dvobazna kiselina!!!

$$K_{a,1} = 5,0 \cdot 10^{-2}$$

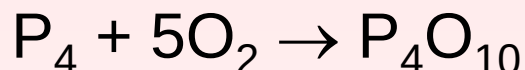
$$K_{a,2} = 2,0 \cdot 10^{-7}$$

- u baznoj sredini je **R.S.**
(upotreba!)

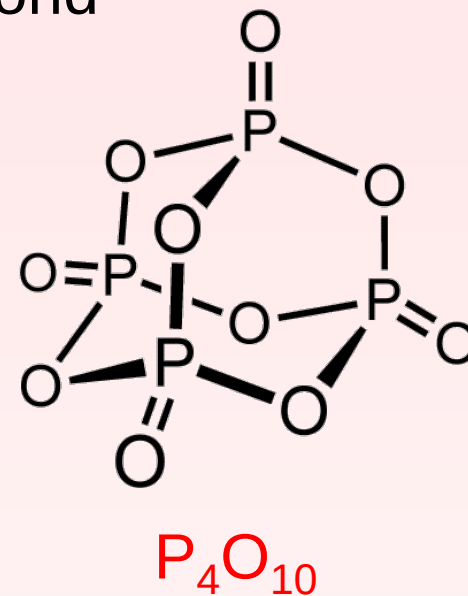


OKSIDACIONI BROJ V

- PCl_5 , fosfor(V)-hlorid i POCl_3 , fosforil-hlorid
- oksid: P_4O_{10} , fosfor(V)-oksid

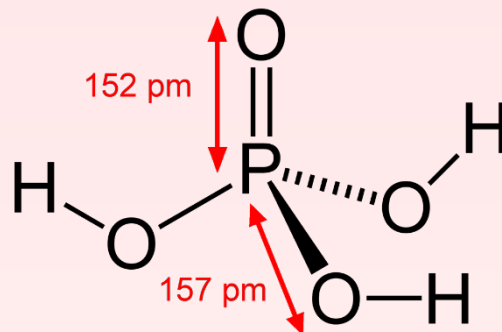


- P_4O_{10} ima veliki afinitet prema vodi (najefikasnije sredstvo za sušenje!)

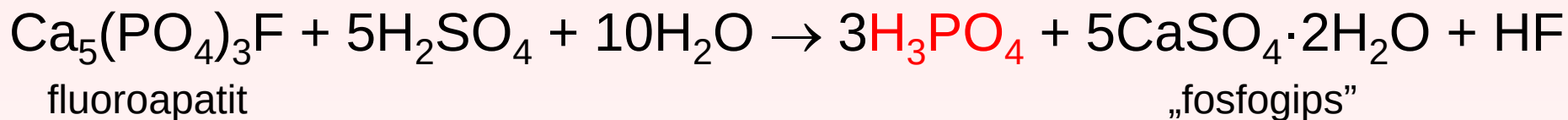
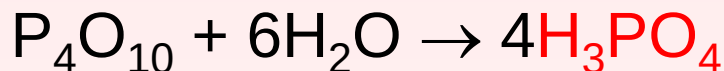


- H_3PO_4 , **fosforna kiselina** (ortofosforna kiselina);
soli: FOSFATI; slaba **trobazna** kiselina;
molekuli povezani vodoničnim vezama;
komercijalni proizvod: 85 % H_3PO_4 ;
nema oksidaciona svojstva!

FOSFORNA KISELINA, H_3PO_4



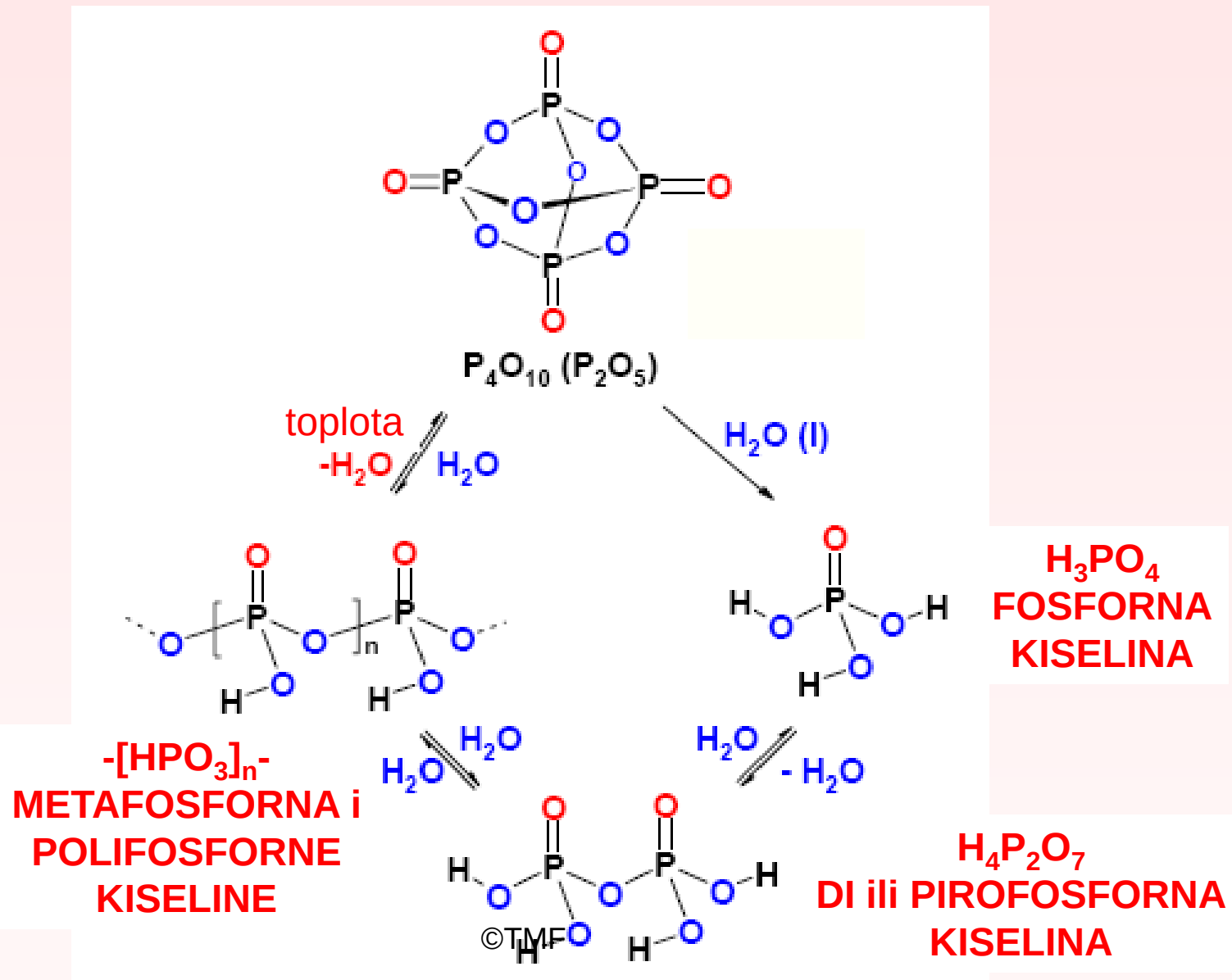
Dobijanje:



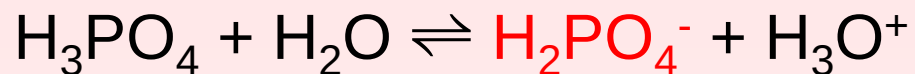
Primena:

- u industriji veštačkih đubriva
- za proizvodnju različitih soli
- za „fosfatiranje” metala – čišćenje površine metala od proizvoda korozije i prevlačenje slojem fosfata

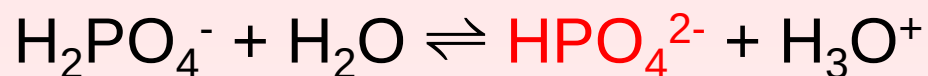
H_3PO_4 ima sklonost ka POLIMERIZACIJI – nastaju POLIFOSFORNE kiseline:



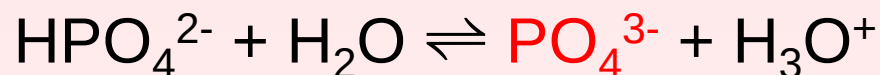
SOLI FOSFORNE KISELINE



$$K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$$



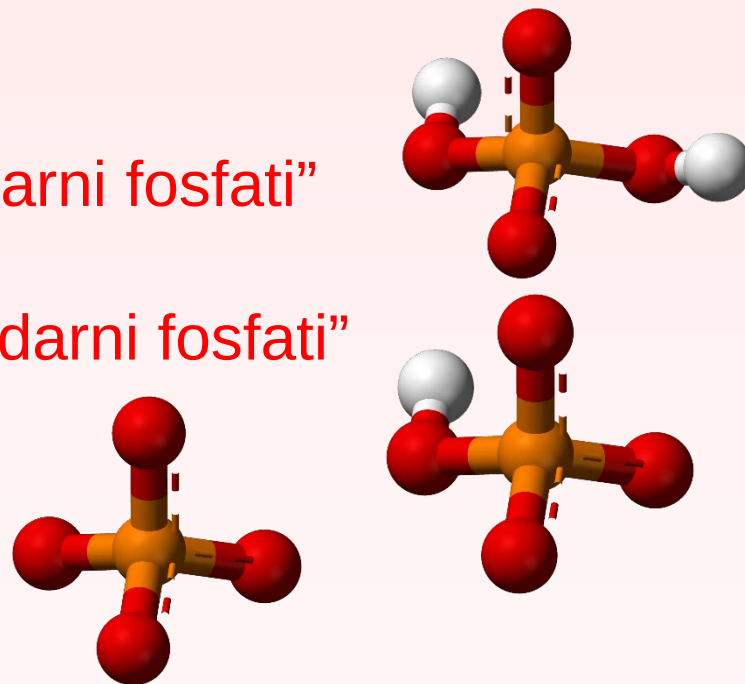
$$K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$$



$$K_3 = 3,6 \cdot 10^{-13}$$

3 vrste soli:

- dihidrogenfosfati (H_2PO_4^-), „primarni fosfati”
- hidrogenfosfati (HPO_4^{2-}), „sekundarni fosfati”
- fosfati (PO_4^{3-}), „tercijarni fosfati”

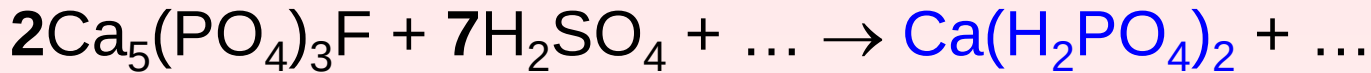
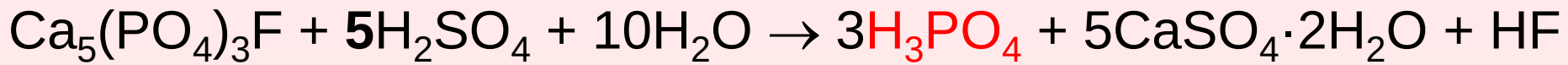


PODSETITI SE HIDROLIZE H_2PO_4^- I HPO_4^{2-} !!!

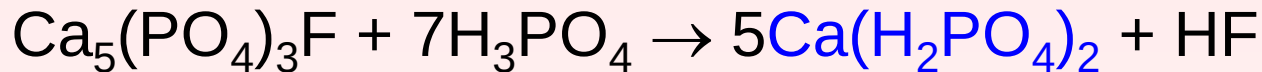
Primena fosfata (ogromna!):

- veštačka đubriva

najznačajniji: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$



„superfosfat” (sadrži i $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)



„trostruki superfosfat”

(sadrži tri puta više P nego superfosfat)

- $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (natrijum-tripolifosfat) sastojak deterdženata (40 %) –
(gradi komplekse sa Mg^{2+} i Ca^{2+} i tako omekšava vodu)



- za proizvodnju različitih soli (sastojci praška za pecivo,
pasta za zube)

- dodaci raznim namirnicama i ^{©TME}osvežavajućim pićima (koka-kola)

CIKLUS FOSFORA

- nema gasovitih učesnika
- rastvorljiva jedinjenja P iz zemljišta se apsorbuju preko biljaka ili se spiraju i odnose u reke, jezera i mora i talože se (fosforit, apatit)
- gubici P se ne mogu nadoknaditi raspadanjem izumrlih organizama i nužno je da se P dodaje pomoću veštačkih đubriva

