

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
до вивчення теми
„АЗОТ І СПОЛУКИ НІТРОГЕНУ”
для студентів I курсу технологічних спеціальностей

Затверджено на засіданні кафедри
неорганічної хімії
Протокол № 12 від 24.06.2014

Дніпропетровськ УДХТУ 2015

Азот і сполуки Нітрогену. Програма, методичні вказівки до вивчення теми та завдання для самопідготовки й контролю знань для студентів I курсу технологічних спеціальностей / Укл.: О.С. Матросов, Л.О. Хмарська. – Дніпропетровськ: ДВНЗ УДХТУ, 201. – 30 с.

Укладачі: О.С. Матросов, канд. тех. наук
Л.О. Хмарська, канд. хім. наук

Відповідальний за випуск О.В. Штеменко, д-р хім. наук

Навчальне видання

Методичні вказівки до вивчення теми
«Азот і сполуки Нітрогену»
для студентів I курсу технологічних спеціальностей

Укладачі: МАТРОСОВ Олександр Сергійович
ХМАРСЬКА Лія Олександрівна

Редактор Л.М. Тонкошкур
Коректор Л.Я. Гоцуцова

Підписано до друку 07.09.15. Формат 60*84 1/16. Папір ксерокс. Друк ризограф. Умов.-друк.арк. 1,42. Облік.-вид. арк. 1,46. Тираж 100 прим. Зам. № 7. Свідоцтво ДК № 303 від 27.12.2000.

ДВНЗ УДХТУ, 49005, Дніпропетровськ–5, просп. Гагаріна, 8.

Видавничо-поліграфічний комплекс ІнКомЦентру

ЗМІСТ

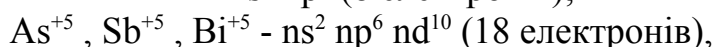
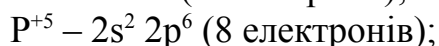
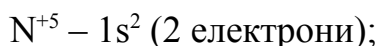
1	Загальна характеристика елемента.....	4
2	Знаходження у природі. Кругообіг Нітрогену в природі.....	5
3	Проста речовина.....	6
3.1	Способи одержання азоту.....	7
4	Сполуки Нітрогену.....	8
4.1	Аміак.....	8
4.1.1	Будова молекули.....	8
4.1.2	Способи одержання.....	9
4.1.3	Рідкий аміак як неводний іонізуючий розчинник.....	9
4.1.4	Гідрати аміаку. Іон амонію. Солі амонію, їх властивості.....	10
4.1.5	Реакції аміаку.....	11
4.2	Нітриди.....	12
4.3	Гідразин. Солі гідразонію.....	12
4.4	Гідроксиламін.	14
4.5	Азидна кислота та її солі.....	15
4.6	Оксигенвмісні сполуки Нітрогену.....	16
4.7	Оксигенвмісні кислоти Нітрогену.....	19
4.7.1	Нітритна кислота й нітрити.....	19
4.7.2	Нітратна кислота й нітрати.....	20
4.8	Якісні реакції для визначення сполук Нітрогену.....	23
5	Питання для самоконтролю.....	25
6	Завдання для підготовки.....	26
7	Довідкові дані.....	28
	Список літератури.....	30

1 ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

1.	Символ, назва	N, Нітроген («нітрогеніум» (лат.) – селітротвірний)
2.	Знаходження у ПС, природа	Координати: 2, VA; порядковий номер: 7; атомна маса (A_r): 14,01; неметалічний елемент
3.	Електронна формула: а) N^0 б) N^{+5} в) N^{-3}	а) $1s^2 2s^2 2p^3$ б) $1s^2 2s^0 2p^0$ в) $1s^2 2s^2 2p^6$
4.	Валентні електрони у стані: а) нормальному; б) збудженому	а) $N^0 (2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1)$ б) $N^{+1} (2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1)$
5.	Можливі: а) валентності; б) ступені окиснення	а) 1, 2, 3, 4 б) -3; -2; -1; 0; +1; +2; +3; +4; +5
6.	Радіус (нм):	0,071
7.	Енергетичні характеристики: а) енергія іонізації (eВ); б) енергія спорідненості до електрона (eВ); в) електронегативність (шкала Полінга)	а) 14,53 б) -0,21 в) 3,07
8.	Природні ізотопи (мас.%)	$^{14}N - 99,64$ $^{15}N - 0,36$

Нітроген – типовий неметалічний р-елемент, на унікальні властивості якого впливають:

- а) малий радіус атома;
- б) велика електронегативність;
- в) відсутність d-атомних орбіталей, завдяки чому Нітроген має максимальну ковалентність 4 і легко утворює кратні зв'язки;
- г) відмінна будова й число електронів на зовнішньому електронному шарі в характеристичному ступені окиснення «+5» у порівнянні з іншими елементами VA групи:



де $n=4,5,6$ – номер періоду відповідного елемента. Тому Нітроген, Фосфор – типові неметали (часткові електронні аналоги).

В основному валентному стані Нітроген може утворювати три ковалентні зв'язки, але тоді $2s^2$ -електронна пара залишається неподільною. На відміну від

Фосфору та інших елементів VA-групи, де можливе руйнування ns^2 -неподіленої електронної пари й збудження атома у валентний стан $ns^1np^3nd^1$ з п'ятьма неспареними парами електронів. У Нітрогену $2s^2$ -електронна пара не може брати участі в такому збудженні, оскільки різниця в енергії $2s$ - та найближчою за енергією $3s$ -орбітальною надто велика. Саме тому Нітроген ніколи не утворює п'яти ковалентних зв'язків. Але для неподіленої електронної пари можливі два варіанти взаємодії: або утворення донорно-акцепторного зв'язку, або «повна втрата» одного з електронів із подальшим утворенням нормального ковалентного зв'язку. В обох випадках кількість ковалентних зв'язків, що утворює Нітроген, збільшується до чотирьох.

2 ЗНАХОДЖЕННЯ У ПРИРОДІ

Нітроген – четвертий за поширеністю елемент Сонячної системи (після Гідрогену, Гелію й Оксигену). За межами Землі Нітроген виявлений в газових туманностях, сонячній атмосфері.

Нітроген у формі двоатомних молекул N_2 , складає більшу частину атмосфери: його вміст становить 75,6% за масою або 78,084% за об'ємом, тобто близько $3,87 \cdot 10^{15}$ т.

Вміст Нітрогену в земній корі становить приблизно $(0,7-1,5) \cdot 10^{15}$ т (в гумусі – близько $6 \cdot 10^{10}$ т), а в мантії Землі – $1,3 \cdot 10^{16}$ т. Таке співвідношення мас дає можливість припустити, що головним джерелом азоту є верхня частина мантії, звідки він надходить в інші оболонки Землі через виверження вулканів.

Маса розчиненого в гідросфері Нітрогену становить близько $2 \cdot 10^{13}$ т, враховуючи, що одночасно відбуваються процеси розчинення атмосфери у воді та виділення Нітрогену в атмосферу. Крім того приблизно $7 \cdot 10^{11}$ т Нітрогену наявні в гідросфері у вигляді різноманітних сполук.

Кругообіг Нітрогену в природі

Кругообіг Нітрогену в природі є одним з найскладніших. Він охоплює всю біосферу, а також атмосферу, літосферу й гідросферу.

Фіксація атмосферного азоту в природі відбувається за двома основними напрямками – абіогенним і біогенним. Перший шлях включає переважно реакції Нітрогену з Оксигеном. Оскільки азот хімічно дуже інертний, для окиснення потрібна велика кількість енергії, що дорівнює, наприклад, розряду блискавки. При цьому відбувається утворення різних оксидів Нітрогену.

Основна частина молекулярного азоту фіксується біотичним шляхом. Нітроген бере участь у будові всіх білків і нуклеїнових кислот. Але більшість організмів не можуть засвоювати азот з повітря. Робити це можуть лише деякі організми, наприклад, бактерії, що існують у симбіозі з бобовими рослинами. Вони поселяються на коренях бобових рослин, утворюючи бульби, де й відбувається хімічна фіксація азоту.

Перший етап фіксації атмосферного азоту, що призводить до утворення аміаку, називається амоніфікація. Аміак використовується рослинами для синтезу амінокислот, з яких складаються білки. Другий етап фіксації азоту мікроорганізмами – нітрифікація. При цьому утворений аміак перетворюється на нітрати. Вони засвоюються корінням рослин і транспортуються в листя, де відбувається синтез білків.

Потім Нітроген просувається по харчових ланцюжках екосистем у біосфері до редуцентів, частіше в ґрунтовому покриві. Після загибелі рослин і тварин їх організми розкладаються за участю численних мікробів, із залученням органічного Нітрогену, що бере участь у різних хімічних реакціях.

Процес розкладання білків, що здійснюється особливою групою бактерій, називається денітрифікацією. При розпаданні спочатку відбувається утворення нітратів, потім аміаку і, нарешті, молекулярного азоту.

Так у процесі денітрифікації органічних речовин утворюється елементарний азот, що потім повертається в атмосферу, починаючи новий виток його циркуляції зовнішнім колом.

Але основні запаси Нітрогену екосистем розміщені у ґрунті. При розкладі білків за участю гнильних бактерій утворюється аміак та його похідні, які окислюються нітрифікаційними бактеріями до нітритів і нітратів. Ці сполуки надходять у води Світового океану й атмосферне повітря. Звідси даний елемент потрапляє знову в організми рослин і далі «рухається» по внутрішніх каналах кругообігу.

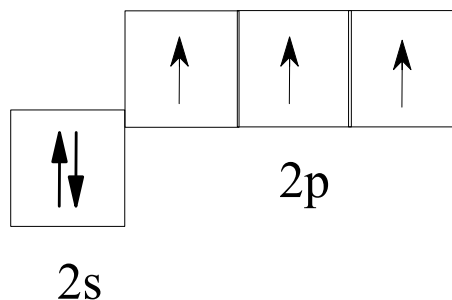
Отже, живі організми відіграють ключову роль у кругообігу Нітрогену. Вміст Нітрогену в живих тканинах становить близько 3% вмісту в обмінних фондах екосистем. Загальний час кругообігу Нітрогену триває близько 100 років.

3 ПРОСТА РЕЧОВИНА

Азот («азотікон» – безжиттєвий) – безбарвний газ, який складається з молекул N_2 . Він є складовою частиною повітря. Температури плавлення азоту ($-210,0^\circ C$) і кипіння ($-195,8^\circ C$) дуже низькі. Азот практично не розчиняється у воді та інших розчинниках; за кімнатної температури він реагує тільки з металевим літієм, утворюючи Li_3N .

За правилом Гунда в атомі Нітрогену міститься три неспарених електрони, тому валентність Нітрогену дорівнює III. Зазначимо, що Нітроген не виявляє валентність V.

У газоподібному стані молекула азоту складається з двох атомів Нітрогену з відстанню між ними 1,0945 нм. У молекулі азоту є три хімічні зв'язки: один з них σ -зв'язок, а два – π -зв'язки (рисунки 3.1).



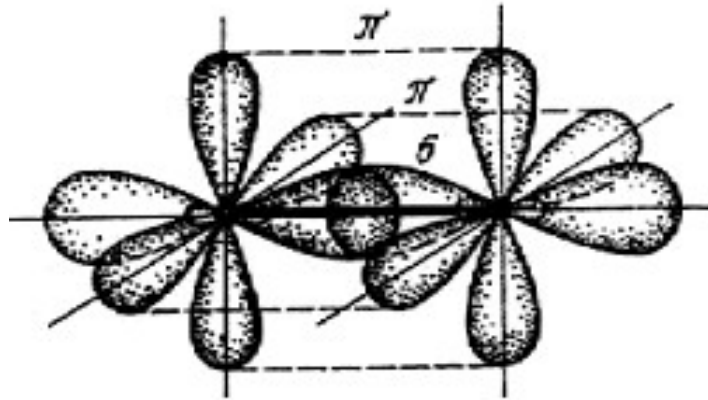


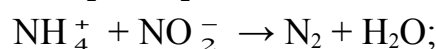
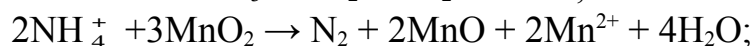
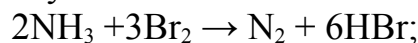
Рисунок 3.1. Будова молекули N₂

Такий потрійним зв'язок робить молекулу N₂ однією з найміцніших серед двохатомних гомонуклеарних молекул.

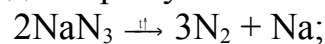
3.1 Способи одержання азоту

У лабораторії

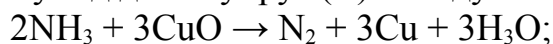
1) шляхом окиснення аміаку або солей амонію:



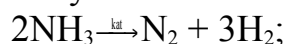
2) термічним розкладом азидів отримують азот особливої чистоти:



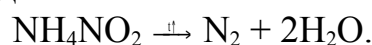
3) розкладанням аміаку під дією купрум(II) оксиду:



4) каталітичним розкладом аміаку:



5) розкладанням концентрованого розчину амоній нітриту або суміші амоній нітриту з амоній хлоридом:



У промисловості

Атмосферне повітря являє собою суміш, в якій за об'єм кисню 21%, азоту 78%, аргону 0,9% та інші інертні гази, вуглекислий газ, водяна пара тощо. Для отримання технічно чистих атмосферних газів повітря піддають глибокому охолодженню й зріджують (температура кипіння рідкого повітря при атмосферному тиску $-194,5^\circ\text{C}$).

Кріогенний спосіб розділення повітря дозволяє отримати азот найвищої якості – до 99,9995%.

Також азот отримують пропусканням повітря над розпеченою міддю. При цьому мідь поглинає весь кисень, що міститься у повітрі. Внаслідок того, що у

повітрі міститься до 1% аргону, отриманий за цим методом азот містить домішку аргону та називається «повітряним азотом».

4 СПОЛУКИ НІТРОГЕНУ

Ступінь окиснення Нітрогену	Формули та назви найважливіших сполук			
+5	N_2O_5 нітроген(V) оксид	HNO_3 нітратна кислота	$M^{n+}(NO_3)_n$ нітрати	
+4	NO_2 нітроген(IV) оксид			
+3	N_2O_3 нітроген(III) оксид	HNO_2 нітритна кислота	$M^{n+}(NO_2)_n$ нітрити	$NOCl$ нітрозил хлорид
+2	NO нітроген(II) оксид	$[FeNO(H_2O)_5] SO_4$ пентаакванітрозилферум(II) сульфат		
+1	N_2O нітроген (I) оксид			
0	N_2 азот (динітроген)			
-1/3 (-3; +5)	HN_3 азидна кислота	$M^{n+}(N_3)_n$ азиди		
-1	NH_2OH гідроксиламін	$[NH_3OH]OH$ гідроксиламоній гідроксид	$[NH_3OH]Cl$ гідроксиламоній хлорид	$[NH_3OH]_2SO_4$ гідроксиламоній сульфат
-2	N_2H_4 гідразин	$[N_2H_6](OH)_2$ гідразоній гідроксид	$[N_2H_6]Cl_2$ гідразоній хлорид	$[N_2H_6]SO_4$ гідразоній сульфат
-3	NH_3 аміак	NH_4OH амоній гідроксид	NH_4Cl амоній хлорид	$(NH_4)_2SO_4$ амоній сульфат

де M – іон металу

4.1 Аміак

Аміак має характерний задушливий запах, за нормальних умов є безбарвним газом, густина якого менша за густину повітря.

4.1.1 Будова молекули NH_3

Молекула аміаку має форму тригональної піраміди ($d_{NH} = 0,01$ нм, $\angle HNH = 107,3^\circ$) (рис. 4.2). Згідно з теорією валентних зв'язків це відповідає sp^3 -гібризації орбіталей атома Нітрогену. Три з чотирьох sp^3 -гібридних орбіталей беруть участь в утворенні трьох σ -зв'язків N—H, а четверту орбіталь займає неподілена пара електронів.

Оскільки незв'язуюча двохелектронна хмара чітко зорієнтована у просторі, молекула NH_3 – різко виражений донор пари електронів і має дуже високу полярність ($\mu = 0,49$ Кл·м). Полярність зв'язку N—H зумовлює наявність між молекулами аміаку водневого зв'язку. Тому температури плавлення ($-77,8^\circ\text{C}$) та кипіння ($-33,4^\circ\text{C}$) достатньо великі.

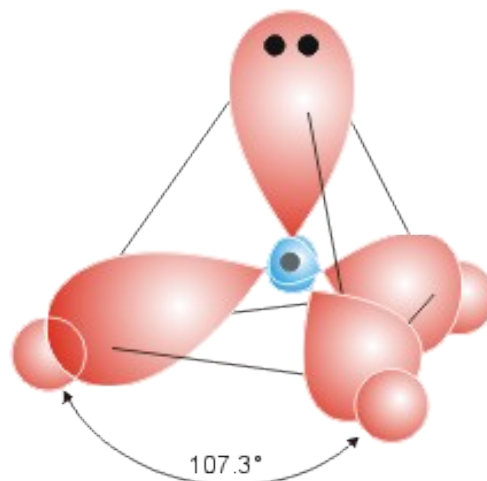


Рисунок 4.2. Будова молекули NH_3

4.1.2 Способи одержання

У лабораторії аміак зазвичай отримують нагріванням суміші амоній хлориду та кальцій гідроксиду:



У промисловості аміак отримують синтезом з простих речовин:

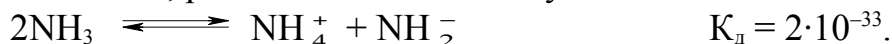


Цей процес проводять при тиску $10^7 - 10^8$ Па та підвищеній температурі $450-500^\circ\text{C}$. Для збільшення швидкості реакції застосовують каталізатор – губчасте залізо з додаванням активаторів Al_2O_3 , K_2O , тощо. Вихід готового продукту в середньому складає 30%. Отриманий аміак виділяють охолодженням, а водень та азот, що не прореагували, повертають до вихідних сполук.

4.1.3 Рідкий аміак

Аміак легко зріджується при охолодженні та підвищенні тиску. Рідкий аміак має властивості, багато в чому спільні з властивостями води. Молекули в рідкому аміаку пов'язані між собою водневими зв'язками, і тому його температура кипіння виявляється вищою, ніж можна було б очікувати. Аміак, як і вода, є поганим провідником електричного струму, але чудовим іонізуючим розчинником.

Подібно до води, рідкий аміак самоіонізується:

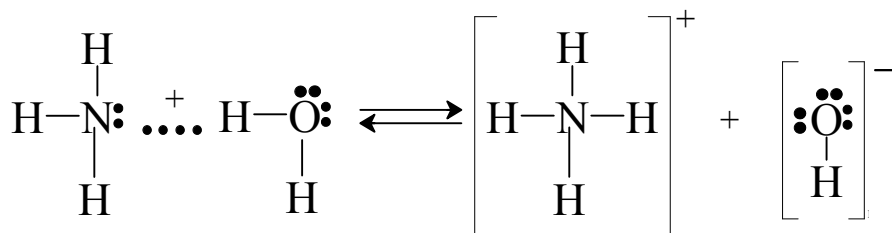


Натрій, калій, барій та кальцій розчиняються в аміаку, утворюючи розчини характерного блакитного кольору. Ці метали можна знову витягти з аміачного розчину, випаровуючи його. Однак при тривалому зберіганні цих розчинів вони поступово знебарвлюються внаслідок утворення в них амідів відповідних металів, наприклад NaNH_2 .

4.1.4 Гідрати аміаку. Іон Амонію. Солі амонію, їх властивості

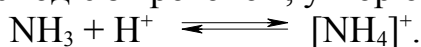
Водний розчин аміаку іноді називають розчином амоній гідроксиду. Однак твердий амоній гідроксид виділити не вдається. Аміак має найбільшу розчинність у воді серед усіх газів. За 20°C в 1 об'ємі води розчиняється приблизно 700 об'ємів NH_3 . Це пояснюється тим, що молекули аміаку пов'язані

водневими зв'язками з молекулами води. Тобто, аміак виступає в ролі льюїсової основи, приєднуючи протон від молекул води з утворенням іона амонію NH_4^+ .

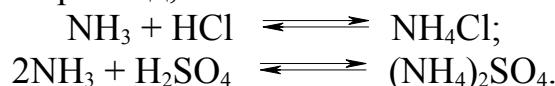


Наявність гідроксид-іонів надає аміачному розчину слабких лужних властивостей. Але, як впливає зі значення константи основності $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$, реакція перебігає частково.

Доволі добре аміак взаємодіє з протоном, утворюючи іон амонію:

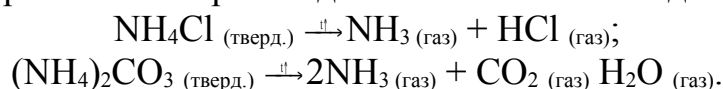


Ця реакція характерна для аміаку, вона проходить за участю багатьох протонвмісних речовин, наприклад, кислот:

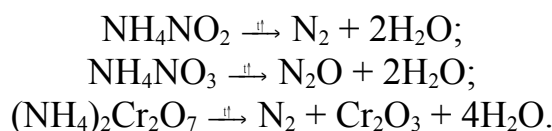


За своїми розмірами та зарядом іон амонію багато в чому подібний до лужних металів, солі NH_4^+ багато в чому подібні до солей цих металів.

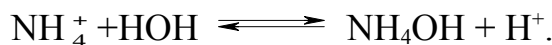
Характерною особливістю солей амонію є термічна нестійкість – навіть при незначному нагріванні вони розкладаються на аміак та відповідну кислоту:



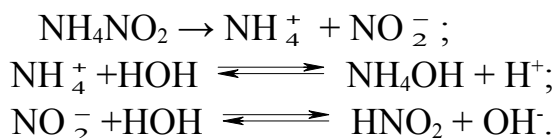
У випадку, коли кислота виявляє окисні властивості, при нагріванні солей відбувається окиснення іона амонію:



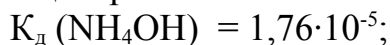
Усі солі амонію залежно від аніону кислотного залишку підлягають повному або частковому гідролізу. Якщо сіль амонію утворена від сильної кислоти, то гідроліз проходить з утворенням кислого середовища. Цей процес проходить за схемою:



Якщо сіль утворена слабкою кислотою, то вона гідролізує за катіоном NH_4^+ й за аніоном кислотного залишку. При цьому утворене середовище близьке до нейтрального. Наприклад:



Порівнявши константи дисоціації відповідних слабких електролітів, зробимо висновок про середовище в розчині:



$$K_d(\text{HNO}_2) = 4 \cdot 10^{-4}.$$

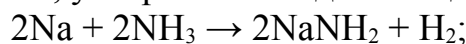
Амоній гідроксид більш слабкий електроліт, ніж нітритна кислота. Тому гідроліз за частинкою $[\text{NH}_4]^+$ проходить більш глибоко. При цьому у розчині переважають катіони гідрогену, а реакція середовища слабокисла.

4.1.5 Реакції аміаку

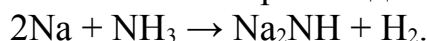
Для аміаку характерні три типи взаємодії:

1. Реакції заміщення Гідрогену.
2. Реакції окиснення Нітрогену.
3. Реакції комплексоутворення за участю неподіленої пари електронів Нітрогену.

Аміак здатний до реакцій заміщення. За підвищених температур NH_3 взаємодіє з лужними металами, утворюючи аміди та іміди:

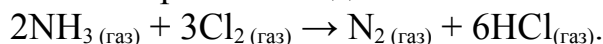


натрій амід



натрій імід

Внаслідок того, що Нітроген у молекулі NH_3 має найнижчий ступінь окиснення «-3», аміак виявляє переважно відновні властивості.

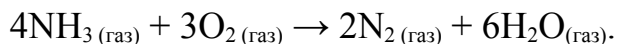


У надлишку аміаку в цій реакції утворюється NH_4Cl .

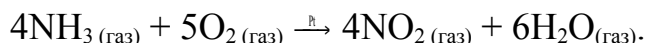
Аміак відновлює оксиди металів:



Аміак не горить у повітрі. Але у чистому кисні він горить блідим жовто-зеленим полум'ям:

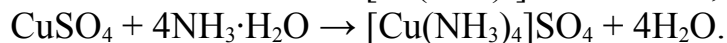
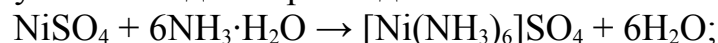


За наявності нагрітого платинового каталізатора буде проходити наступна реакція:



Цю реакцію використовують у виробництві нітратної кислоти.

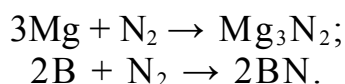
NH_3 – є донором електронної пари, тому він може входити до складу комплексних сполук як ліганд. Наприклад:



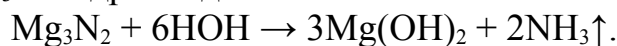
4.2 Нітриди

Нітриди – це сполуки Нітрогену з більш електропозитивними елементами, металами й неметалами. Нітриди можна поділити залежно від характеру зв'язку $\text{M}-\text{N}$ на іонні, ковалентні та з проміжним типом зв'язку. Як правило це кристалічні речовини.

Нітриди зазвичай утворюються за високих температур шляхом окиснення азотом багатьох металів або неметалів:

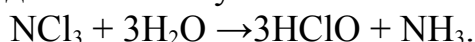


Іонні нітриди. Зв'язок у цих сполуках припускає перехід електронів від металу до Нітрогену з утворенням іона N^{3-} . До таких нітридів належать Li_3N , Mg_3N_2 , Zn_3N_2 і Cu_3N_2 . Окрім літію, інші лужні метали I групи нітридів не утворюють. Іонні нітриди мають високі температури плавлення, реагують з водою, утворюючи NH_3 та гідроксиди металів:



Ковалентні нітриди. Нітриди цього типу утворюються у випадку, коли електрони Нітрогену беруть участь в утворенні зв'язку спільно з електронами іншого елемента без їх переходу від Нітрогену до іншого атома. Нітриди гідрогену (наприклад, аміак і гідразин) є повністю ковалентними, як і галогеніди нітрогену (NF_3 і NCl_3). До ковалентних нітридів належать, наприклад, Si_3N_4 , P_3N_5 і BN – високостабільні білі речовини, причому BN має дві алотропні модифікації: гексагональну й алмазоподібну. Остання утворюється при високих тисках і температурах і має твердість, близьку до твердості алмаза.

Нітриди галогенідів – ендотермічні сполуки. У вільному стані отримано лише NCl_3 , що легко розкладається з вибухом:

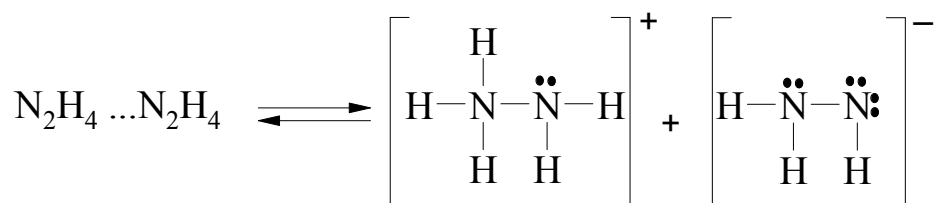


Нітриди з проміжним типом зв'язку. Перехідні елементи в реакціях з NH_3 за високих температур утворюють незвичайний клас сполук, в якому атоми Нітрогену розподілені між регулярно розташованими атомами металу. У цих сполуках немає чіткого зміщення електронів. Приклади таких нітридів – Fe_4N , W_2N , Mo_2N , Mn_3N_2 . Ці сполуки, як правило, абсолютно інертні та мають добру електричну провідність.

З нітридів найбільше практичне значення має гідроген нітрид NH_3 – аміак.

4.3 Гідразин. Солі гідразонію

Чистий гідразин являє собою паруючу на повітрі рідину з різким запахом, що нагадує аміак. Він дуже гігроскопічний, добре розчиняється у воді, спиртах, амінах та інших полярних розчинниках, нерозчинний у неполярних розчинниках. У рідкому стані гідразин асоційований за рахунок водневого зв'язку. Однак, власна іонізація рідкого гідразину доволі незначна:



Молекула гідрозину є диполем, що має високий дипольний момент, тому симетричне розташування атомів водню (транс-форма) малоімовірна. Конформація молекули відповідає цис-формі (рис. 4.3). Кути Н–N–Н і Н–N–N становлять по $108 \pm 10^\circ$, міжядерні відстані для N–H 104 ± 6 пм і для N–N дорівнює 147 ± 2 пм. Кут повороту групи NH₂ при цис-положенні становить $90-95^\circ$.

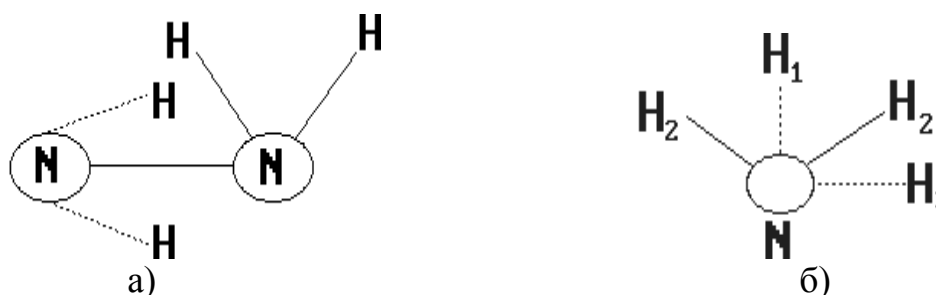
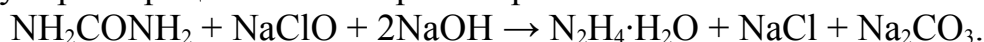


Рисунок 4.3. Будова молекули гідрозину:
а) просторове розташування атомів;
б) вид на модель молекули уздовж осі N—N

У промисловості гідрозин отримують за методом Рашига:



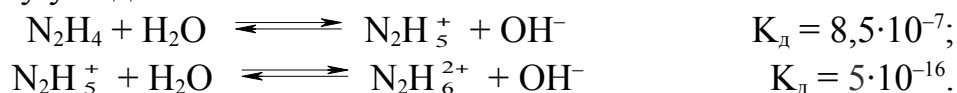
Отримати гідрозин також можна з огляду на похідні аміаку, наприклад, сечовини. Сумарно процес можна виразити рівнянням:



Гідрозингідрат – розчин гідрозину у воді ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Це безбарвна рухлива рідина, добре розчинна у воді й у полярних розчинниках і нерозчинна в неполярних органічних розчинниках.

Гідрозин як сильна основа утворює з мінеральними кислотами солі, доволі стійкі на повітрі й добре розчинні у воді та полярних розчинниках. При дії на солі гідрозину твердими лугами чи їхніми розчинами N_2H_4 виділяється у вигляді вільної основи. Деякі солі гідрозину при нагріванні розкладаються, за наявності окислювачів розкладання супроводжується вибухом.

Розчин гідрозину у воді виявляє основні властивості:



При температурах до 50°C швидкість розкладання гідрозину невелика, при температурі кипіння вона становить $0,01 \div 0,1\%$ за добу, а при 250°C досягає 10% за 1 хвилину. Оксиди купруму, феруму, молібдену, хрому каталізують розкладання гідрозину.

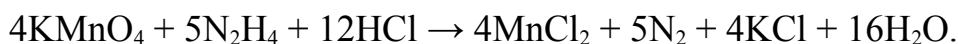
Безводний гідрозин є термодинамічно нестійкою речовиною та має високу хімічну активність. Він має тенденцію розкладатися навіть у водних розчинах. Природа утворених продуктів залежить від рН розчину. Розбавлені розчини гідрозину розкладаються відповідно до рівняння:



Зі збільшенням концентрації іонів H^+ кількість утворених водню й азоту збільшується відносно до кількості утвореного аміаку.

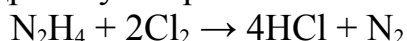
Для гідразину характерні багато хімічних реакцій: окиснення, розкладання, сольватація, комплексоутворення, солеутворення та ін.

Гідразин дуже сильний відновник. Він взаємодіє з багатьма окисниками: галогенами, киснем, гідроген пероксидом, нітратною кислотою тощо. Наприклад:



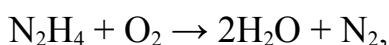
З галогенами він взаємодіє із спалахуванням чи вибухом.

Реакція окиснення гідразину хлором

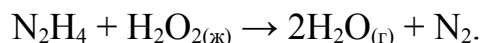


використовується для видалення слідів хлору з концентрованої хлоридної кислоти.

Гідразин окиснюється киснем:

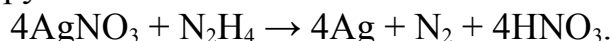


і пероксидом водню



На повітрі гідразин горить, синім полум'ям.

Водні розчини гідразину використовуються для відновлення різноманітних солей металів до металів, наприклад, відокремлення з солей міді, срібла, золота та металів платинової групи:



4.4 Гідроксиламін

Гідроксиламін NH_2OH – безбарвні кристали з температурою плавлення близько $+33^\circ\text{C}$. Його структурна формула має вигляд:

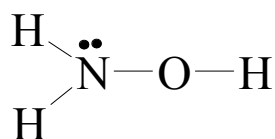
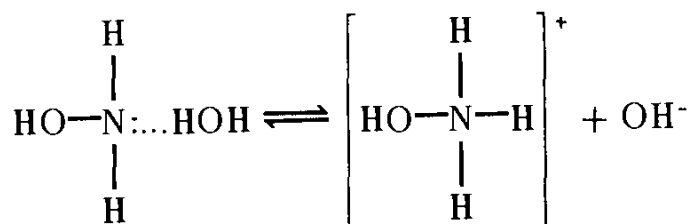


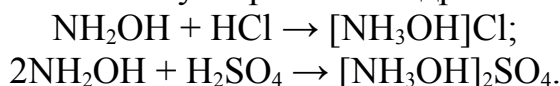
Рисунок 4.4. Будова молекули гідроксиламіну

В молекулі гідроксиламіну Нітроген має неподілену пару електронів. Тому, подібно до аміаку та гідразину, він здатний до реакцій приєднання з утворенням донорно-акцепторних зв'язків. NH_2OH добре розчиняється у воді, утворюючи водневі зв'язки.



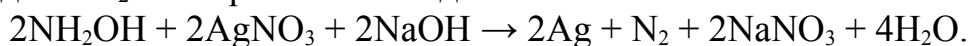
NH_2OH – слабка основа ($K_b = 8,9 \cdot 10^{-9}$).

З кислотами гідроксиламін утворює солі гідроксиламонію $[\text{NH}_3\text{OH}]^+$:

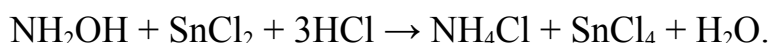


Солі гідроксиламонію – стійкі безкольорові кристалічні речовини, розчинні у воді.

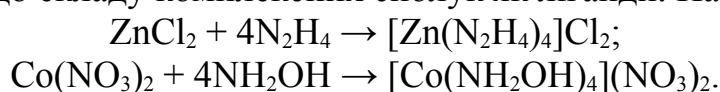
Гідроксиламін виявляє окисно-відновну амфотерність. У лужному середовищі для NH_2OH переважають відновні властивості:



У кислому середовищі гідроксиламін виявляє переважно окисні властивості:



NH_2OH , N_2H_4 , як і NH_3 – є донорами електронних пар, тому ці сполуки можуть входити до складу комплексних сполук як ліганди. Наприклад:



Порівняння властивостей сполук показує, що у ряду:

а) гідридів NH_3 N_2H_4 NH_2OH
газ рідина тверда речовина

←=====

- збільшується здатність до sp^3 гібридизації;
- зменшується полярність і поляризованість молекул;
- збільшуються основні властивості;
- зменшуються відновні властивості ($\text{pH} > 7$);
- збільшується здатність до комплексоутворення.

4.5 Азидна кислота та її солі

Азидна кислота HN_3 або HNN_2 за звичайних умов – летка рідина з різким запахом ($t_{\text{плавлення}} = -80^\circ\text{C}$, $t_{\text{кипіння}} = -37^\circ\text{C}$). Дуже легко вибухає з значною силою, однак водні розчини є вибухобезпечні. Молекула HNN_2 має наступну будову:

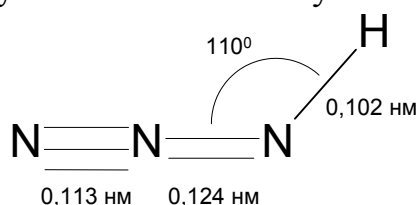


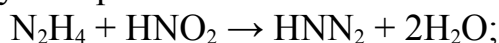
Рисунок 4.5. Будова молекули азидної кислоти

Водний розчин азидної кислоти є слабким електролітом з константою дисоціації $K_d = 2 \cdot 10^{-5}$. У розведених розчинах HNN_2 практично стійка. Азидна кислота та солі цієї кислоти (азиди) зазвичай вкрай вибухові (не вибухові лише азиди лужних металів, за винятком Li_3N).

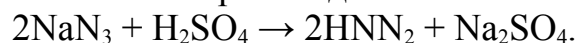


Є декілька способів отримання азидної кислоти, а саме:

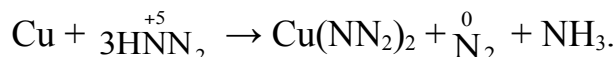
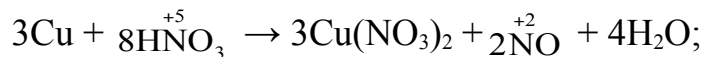
1) взаємодія гідразину з нітритною кислотою:



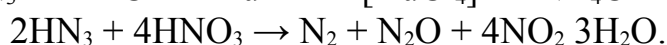
2) дія сульфатної кислоти на натрій азид:



Іон NN_2^- окисник. За окисними властивостями HN_3 подібна до нітратної кислоти:



Суміш HN_3 та HCl , подібно до царської горілки, – сильний окисник, внаслідок утворення хлору:

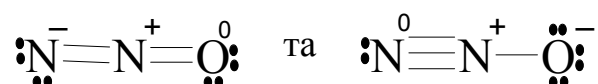


4.6 Оксигенвмісні сполуки Нітрогену

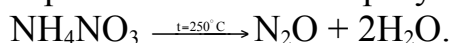
Сполуки Нітрогену з Оксигеном різноманітні, що пояснюється низкою причин. По-перше, Нітроген ближчий за всі елементи до Оксигену за електронегативністю, тобто зв'язок N—O є найменш полярним з усіх зв'язків E—O . По-друге, Нітроген здатен до утворення міцних π -зв'язків, що збільшує кратність зв'язку в сполуках з Оксигеном. По-третє, Нітроген не має доступних за енергією d -орбіталей, а в сполуках з Оксигеном координаційне число не перевищує трьох.

N_2O – безбарвний газ зі слабким приємним запахом і солодкуватим смаком. N_2O дуже легко зріджується, температура кипіння $-89,5^\circ\text{C}$, температура плавлення $-102,4^\circ\text{C}$.

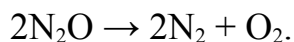
Молекула N_2O має таку будову. Система NNO лінійна, і центральний атом Нітрогену віддає один електрон іншому, переходячи при цьому в конфігурацію $2s^12s^3$ й отримуючи здатність утворювати чотири ковалентних зв'язки. Кінцевий атом Нітрогену має конфігурацію $2s^22s^4$ з двома неспареними електронами й може утворювати лише два ковалентні зв'язки. Електростатична взаємодія додатково зміцнює зв'язок:



N_2O легко отримують нагріванням амоній нітрату:

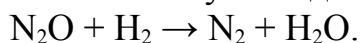


N_2O легко розкладається:

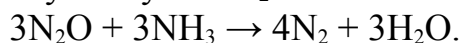


N_2O не реагує з водою й належить до індиферентних оксидів.

Суміш N_2O і водню при контакті з полум'ям дає енергійний спалах:

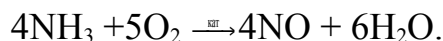


Ще з більшою силою вибухає суміш N_2O з аміаком:

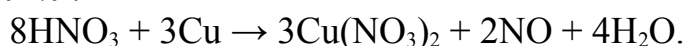


NO – безбарвний газ з температурою кипіння $-151,8^\circ C$ і температурою плавлення $-163^\circ C$. Велика кількість NO утворюється в атмосфері при грозових розрядах, внаслідок роботи двигунів внутрішнього згорання тощо.

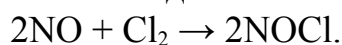
У промисловості нітроген(II) оксид отримують каталітичним окисненням аміаку:



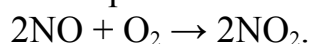
У лабораторії NO отримують взаємодією міді й нітратної кислоти з концентрацією 5-8 моль/л:



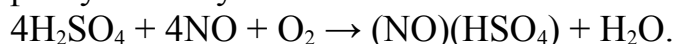
NO дуже реакційно здатна речовина. При реакції з бромом або хлором утворюється відповідний нітрозилгалогенід:



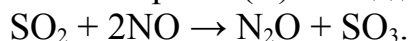
NO миттєво реагує з киснем повітря:



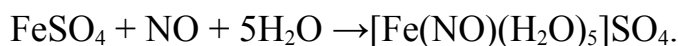
З концентрованою сульфатною кислотою при доступі кисню повітря, NO утворює нітрозилсульфатну кислоту:



Сульфур(IV) оксид відновлює нітроген(II) оксид до N_2O :



З водним розчином ферум(II) сульфату NO утворює темно-бурий розчин нітрозилсульфату:



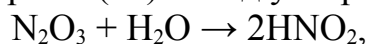
Однак, при нагріванні цього розчину, NO з нього повністю звільнюється.

N_2O_3 – дуже нестійка сполука, що існує без розкладання лише у твердому стані нижче температури плавлення ($-100^\circ C$). У рідині, яка має яскраво-синє забарвлення, існує рівновага:

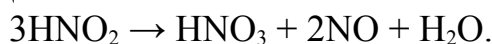


Зі зростанням температури рівновага зміщується праворуч, у газовій фазі за температури вище $40^\circ C$ N_2O_3 практично повністю розкладається.

При взаємодії з водою нітроген(III) оксид утворює нітритну кислоту:



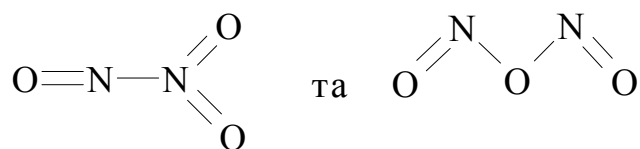
яка дуже швидко розкладається:



А при взаємодії з лугами у водних розчинах утворює нітрити відповідних металів:

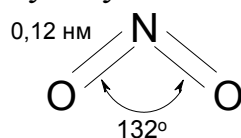


Кристали N_2O_3 складаються зі стабільної модифікації $ONNO_2$ та не стабільної $ONONO$:

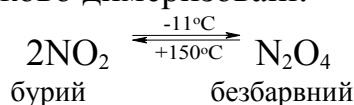


NO_2 – газ бурого кольору з різким запахом. Він отруйний, бо сильно подразнює дихальні шляхи.

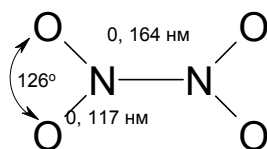
Молекула NO_2 має кутову будову:



Молекули NO_2 в парі частково димеризовані:



Рідкий та твердий нітроген(IV) оксид безбарвний, складається з молекул N_2O_4 такої будови:



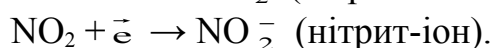
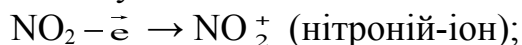
Нітроген(IV) оксид утворюється при окисненні нітроген(II) оксиду киснем повітря. У лабораторних умовах його отримують дією на мідь концентрованою нітратною кислотою:



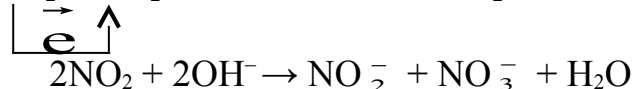
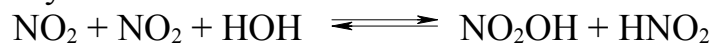
або при термічному розкладанні нітратів важких металів, використовуючи для цього, зазвичай, плюмбум(II) нітрат:



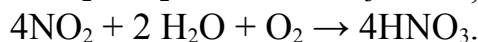
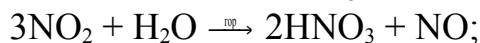
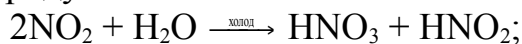
Молекула NO_2 виявляє окисні та відновні властивості:



Ці перетворення визначають здатність NO_2 до диспропорціонування за взаємодії з водою або лугами:

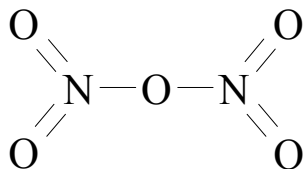


При взаємодії з водою NO_2 реагує як кислотний оксид, утворюючи в залежності від умов різні продукти:

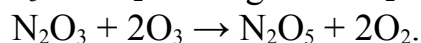
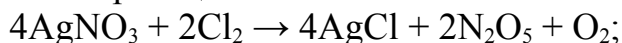


Нітроген(IV) оксид хімічно активний, у його атмосфері горять вугілля, сірка, фосфор.

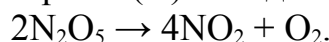
N_2O_5 – біла кристалічна речовина з температурою сублимації $+33^\circ C$. Молекула нітроген(V) оксиду утворена іонами NO_2^+ та NO_3^- . У газовій фазі молекула N_2O_5 має структуру:



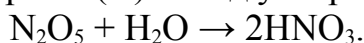
Нітроген(V) оксид отримують дегідратацією нітратної кислоти фосфорним ангідридом або за реакціями:



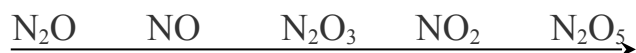
За кімнатної температури нітроген(V) оксид поступово розкладається:



При взаємодії з водою нітроген(V) оксид утворює відповідну кислоту:



Порівняння властивостей оксигенвмісних сполук нітрогену показує, що в ряду



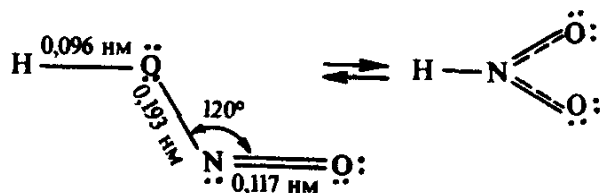
- 1) збільшуються кислотні властивості;
- 2) збільшуються окисні властивості;
- 3) зменшується термічна стійкість.

4.7 Оксигенвмісні кислоти Нітрогену

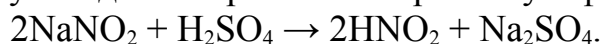
4.7.1 Нітритна кислота й нітрити

Гідроген діоксонітрат(III) HNO_2 існує лише у водному розчині, який є нітратною або азотистою кислотою.

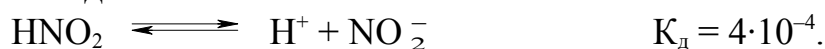
Для нітратної кислоти відомі дві таутомерних структури:



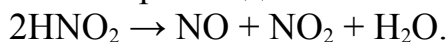
Цю кислоту отримують дією на розчини нітритів сульфатної кислоти:



Нітритна кислота належить до слабких кислот:

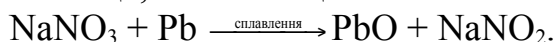


HNO_2 існує лише у розведених розчинах. При концентруванні розчину або його нагріванні нітритна кислота розкладається:



Солі HNO_2 – нітрити, походять від обох форм: нітрити активних металів генетично пов'язані з першою структурою (зв'язок через атом Оксигену), а нітрити важких металів – з другою, тобто метал безпосередньо пов'язаний з Нітрогеном.

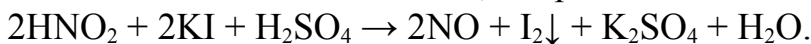
Нітрити лужних металів отримують нагріванням нітратів з такими відновниками, як вугілля, свинець, залізо тощо:



У промисловості використовують реакцію взаємодії оксидів нітрогену з відповідним розчином лугу:

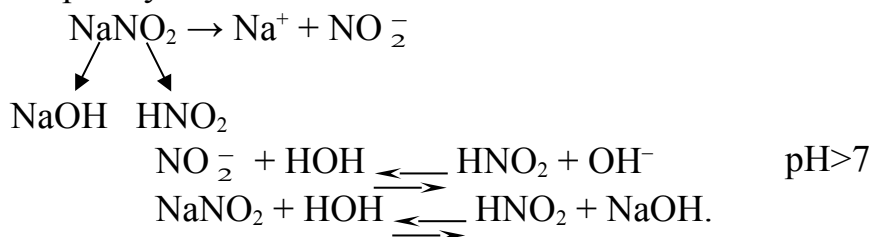


Похідні нітрогену(III) виявлять як відновні, так й окисні властивості. Під дією відновників сполуки нітрогену(III) відновлюються зазвичай до NO , а в реакціях з окисниками – окиснюються до NO_3^- , наприклад:



Нітрити в розчинах поступово окислюються, переходячи у нітрати.

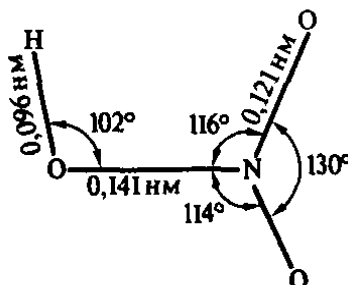
Зазвичай у розчинах нітритів лужне середовище, внаслідок проходження процесу гідролізу:



4.7.2 Нітратна кислота й нітрати

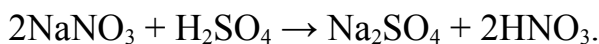
За звичайних умов гідроген тріоксонітрат(V) HNO_3 – безколірна рідина з температурою кипіння $+84^\circ\text{C}$ і температурою плавлення $-41,6^\circ\text{C}$.

Молекула HNO_3 має наступну будову:

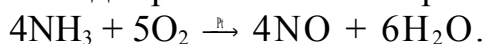


З водою HNO_3 змішується в будь-яких співвідношеннях. Це сильна кислота, що називають нітратною або азотною кислотою.

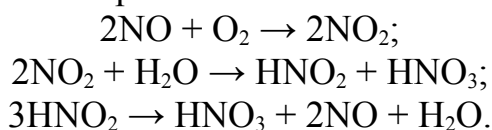
У лабораторії HNO_3 отримують дією концентрованої сульфатної кислоти на натрій нітрат:



Промислове виробництво HNO_3 проводять способом Освальда. Суміш аміаку й повітря пропускають над гарячим каталізатором:

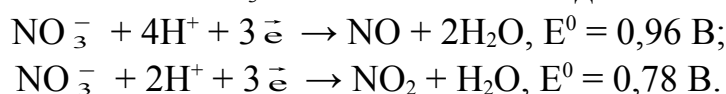


Суміш нітрозних газів пропускають крізь башти поглинання, де вона взаємодіє з водою та киснем повітря:



У водному розчині молекули HNO_3 дисоціюють на іони гідрогену та пласкі симетричні іони NO_3^- . За концентрації 0,1 моль/л ступінь дисоціації HNO_3 більша 90%, тобто вона є сильною кислотою.

Відмітною властивістю HNO_3 є її велика окисна здатність:



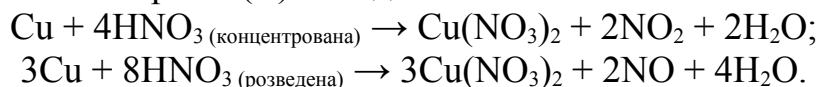
З концентрованою нітратною кислотою реагують практично всі елементи періодичної системи за винятком благородних газів, Au, Pt і чотирьох платинових металів. Ряд металів, зокрема Fe, Cr, Al, пасивують у концентрованій, HNO_3 однак легко розчиняються у розведеній.

Нітратна кислота діє практично на усі метали, перетворюючи їх в нітрати, а деякі – на оксиди. Як окисник HNO_3 може відновлюватися до різноманітних продуктів:

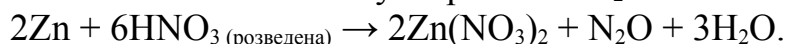


Зазвичай процес відновлення HNO_3 протікає в декількох паралельних напрямках, у результаті утворюється суміш різноманітних продуктів відновлення. Яка з цих речовин утвориться в переважній кількості, тобто наскільки глибоко відновиться нітратна кислота в тому чи іншому випадку, залежить перш за все, від концентрації кислоти, а також від природи відновника, від умов реакції.

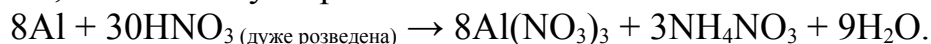
У реакціях з концентрованою HNO_3 частіше за все утворюється нітроген(IV) оксид. У результаті взаємодії з розведеною HNO_3 з малоактивними металами утворюється нітроген(II) оксид:



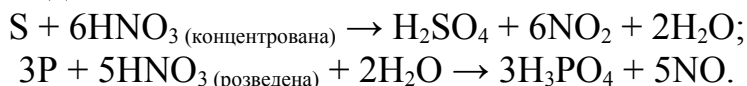
У випадку більш активних металів утворюється N_2O :



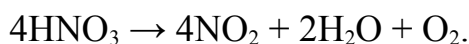
Дуже розведена кислота при взаємодії з активними металами, наприклад, магнієм, цинком, алюмінієм утворює іон амонію:



При окисненні неметалів концентрована нітратна кислота відновлюється до NO_2 , а розведена – до NO .



При кімнатній температурі й під дією сонячного світла HNO_3 повільно розкладається:

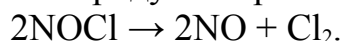


Утворений нітроген(IV) оксид, розчинюючись в кислоті, забарвлює її в жовтий колір, а при значних концентраціях – у червоний.

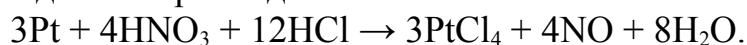
Суміш концентрованої нітратної та хлоридної кислот у співвідношенні 1:3 (за об'ємом) називають царською горілкою. Вона утворює нітрозилхлорид та вільний хлор:



Нітрозилхлорид є проміжним продуктом реакції та розкладається:



Хлор на момент утворення складається з атомів, що зумовлює велику окисну здатність царської водки. Наприклад:



У надлишку хлоридної кислоти утворюється відповідна комплексна сполука:

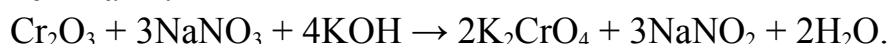


Солі нітратної кислоти називають нітратами. Нітрати лужних та лужно-земельних металів і амонію ще називають селітрами. Практично всі нітрати добре розчиняються у воді.

Зазвичай нітрати отримують розчиненням металів у нітратній кислоті або взаємодією HNO_3 з гідроксидами чи карбонатами у водних розчинах:



Завдяки здатності відщеплювати O_2 за високих температур нітрати є сильними окисниками:



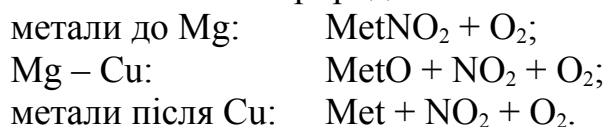
Однак іони NO_3^- в лужному середовищі відновлюються значно гірше, ніж у кислому:



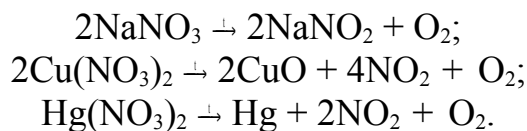
Водні розчини нітратів у більшості випадків не виявляють окисних властивостей. Нітрати в них відновнюються лише під дією сильних відновників, наприклад:



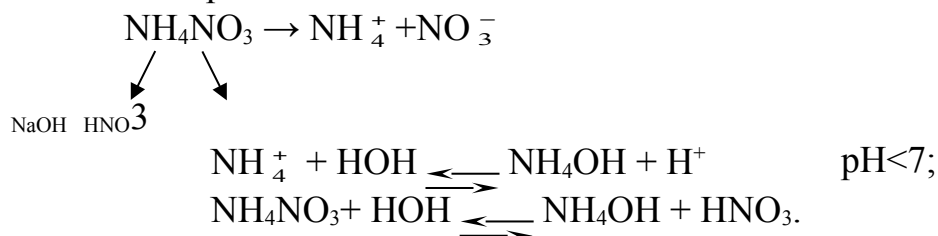
При нагріванні під атмосферним тиском усі нітрати розкладаються, характер розкладання визначається природою катіона:



Наприклад:

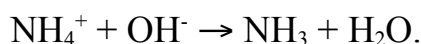


Відношення до води нітратів визначається катіоном, що входить до складу солі. Якщо сіль утворена катіоном сильної основи, то такий нітрат не гідролізує та рН розчину дорівнює 7. Якщо сіль утворена катіоном слабкої основи, то гідроліз проходить по катіону, а розчин відповідно має кисле середовище. Наприклад:



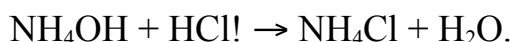
4.8 Якісні реакції для визначення сполук Нітрогену

NH₄⁺



Аміак визначають:

- а) за запахом нашатирую;
- б) за зміною кольору вологого лакмусового (фенолфталеїнового) папірця, що тримають над пробіркою;
- в) за білим "димом" амоній хлориду, який утворюється, якщо до пробірки з розчином NH₄OH піднести скляну паличку, змочену концентрованою хлоридною кислотою.

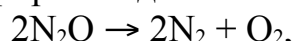


N₂

Азот визначають наступним чином: при введенні у пробірку з азотом палаючої скіпки, вона гасне.

N₂O

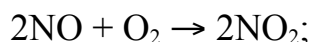
N₂O при високій температурі розкладається на азот і кисень



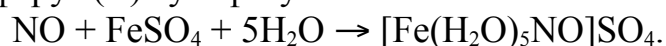
тому тліюча скіпка спалахує за наявності N₂O.

NO

а) NO – безбарвний газ, який збирають у пробірці над водою, бо безбарвний нітроген(II) оксид під дією кисню повітря утворює нітроген(IV) оксид бурого кольору:



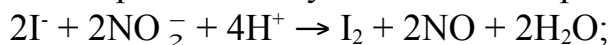
б) при пропусканні нітроген(II) оксиду крізь розчин ферум(II) сульфату, останній набуває бурого кольору внаслідок утворення пентаакванітрозилферум(II) сульфату:



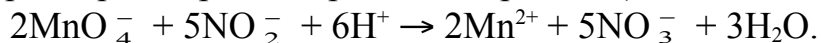
При нагріванні ця сполука розкладається, розчин знебарвлюється.

NO_2^-

а) окиснення іодид-іонів у слабокислому середовищі. Одержаний у реакції йод визначають екстракцією толуолом або дією розчину крохмалю:

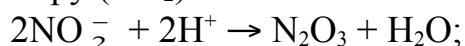


б) відновлення калій перманганату за наявності розведеної сульфатної кислоти (для прискорення реакції, розчин нагрівають):



За наявності NO_2^- розчин калій перманганату знебарвлюється:

в) при додаванні до розчину з NO_2^- розведеної сульфатної кислоти утворюється розчин синього кольору (N_2O_3) й одночасно спостерігають утворення газу бурого кольору (NO_2).



NO_2

NO_2 – газ бурого кольору, розчин якого має кислотні властивості, що визначаються за допомогою індикаторів:



NO_3^-

а) відновлення NO_3^- до аміаку Zn або Al у лужному середовищі:

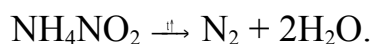


б) відновлення NO_3^- до нітрит-іона цинком у середовищі оцтової кислоти.



Утворення NO_2^- визначають додаванням KI і крохмалю або толуолу.

Якщо одночасно в розчині знаходяться нітрат- і нітрит-іони, то для визначення нітрат-іонів необхідно спочатку вилучити з розчину нітрит-іони. Для цього розчин обережно нагрівають з твердими солями амонію – амоній хлоридом або сульфатом. При цьому утворюється сіль NH_4NO_2 , яка при нагріванні розпадається:



5 ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Наведіть електронні формули атома Нітрогену. З огляду на електронну будову поясніть, яку максимальну валентність виявляє Нітроген у сполуках.

2. За допомогою електронних формул р-елементів V групи поясніть відмінність Нітрогену від інших елементів цієї групи, головної підгрупи.

3. Яким чином відбувається фіксація основної кількості атмосферного азоту? Назвіть основні етапи цього процесу.

4. Поясніть механізм утворення зв'язку в молекулі N_2 .

5. Опишіть криогенний спосіб отримання азоту.

6. Наведіть схему будови молекули аміаку за методом валентних зв'язків.

7. В якому гібридному стані знаходиться атом Нітрогену в молекулі NH_3 ? З огляду на це, наведіть геометричну будову молекули аміаку.
8. Наведіть схему утворення катіона амонію.
9. Поясніть, чому аміак дуже добре розчиняється у воді.
10. Які типи реакцій характерні для аміаку; напишіть приклади.
11. Чи можна для осушування газоподібного аміаку використовувати: сульфатну кислоту, кальцій хлорид, фосфор (V) оксид? Відповідь поясніть.
12. До якого типу електролітів відносять NH_4OH ? Наведіть вираз та значення константи дисоціації цієї основи.
13. Як гідролізують солі NH_4^+ ? Поясніть це на прикладах гідролізу солей NH_4NO_3 та $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.
14. Аміак можна отримати безпосередньо нагріванням амоній фосфату, однак при його отриманні з амоній хлориду останній необхідно змішати з лугом. Чому?
15. Запишіть реакції термічного розкладання солей: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; NH_4NO_3 ; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$.
16. Що таке нітриди? Які типи нітридів існують? Наведіть приклади.
17. Напишіть рівняння реакцій одержання гідразину, гідроксиаміну, азидної кислоти.
18. Який ступінь окиснення та валентність має Нітроген у сполуках NH_2OH та N_2H_4 ? Наведіть структурні формули цих сполук.
19. Поясніть, чому NH_2OH та N_2H_4 мають окисно-відновну амфотерність.
20. Поясніть, як змінюються основні властивості в ряду NH_3 - N_2H_4 - NH_2OH . У відповіді навести константи дисоціації відповідних сполук.
21. Як відрізнити амоній сульфат від гідразоній сульфату?
22. Які ступені окиснення має Нітроген у молекулі HN_3 ? Як це впливає на окисно-відновні властивості цієї кислоти?
23. Поясніть, чому N_2O не належить до класу оксидів.
24. Як утворюється нітрозилсульфатна кислота?
25. Наведіть солетворні оксиди Нітрогену та кислоти, що їм відповідають.
26. Чи відбуваються реакції нітроген(II) оксиду й нітроген(IV) оксиду з розчином ферум(II) сульфату.
27. Опишіть таутомерні форми нітритної кислоти й наведіть приклади нітритів, що відповідають кожній формі.
28. Як одержати нітратну кислоту з повітря й води?
29. Які чинники та яким чином впливають на продукти взаємодії нітратної кислоти з металами?
30. Наведіть приклади окиснення металів і неметалів нітратною кислотою.
31. Чому такі метали, як залізо, алюміній та хром не взаємодіють з концентрованою нітратною кислотою?
32. Напишіть рівняння реакцій взаємодії концентрованих нітратної та хлоридної кислот.
33. Опишіть відношення $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ та KNO_3 до води. Яку реакцію середовища будуть мати розчини цих солей?

6 ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Запишіть рівняння в молекулярному та молекулярно-іонному вигляді:

- | | |
|--|---|
| 1. $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ | 2. $\text{NOBr}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 3. $\text{NH}_2\text{OH} + \text{HCl} \rightarrow$ | 4. $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 5. $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ | 6. $\text{NaN}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 7. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{KI} \rightarrow$ | 8. $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow$ |
| 9. $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 10. $\text{FeCl}_3 + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow$ |
| 11. $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 12. $\text{NO}_2 + \text{KOH} \rightarrow$ |
| 13. $\text{NCl}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 14. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{OH}_{(\text{надлишок})} \rightarrow$ |
| 15. $\text{Ca}_3\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 16. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{OH}_{(\text{нестача})} \rightarrow$ |

2. Закінчіть рівняння реакцій, вкажіть окисник і відновник:

- | | |
|--|---|
| 1. $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4 + \text{I}_2 + \text{KOH} \rightarrow$ | 2. $\text{NH}_3\text{OHCl} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \dots$ |
| 3. $\text{NH}_2\text{OH} + \text{I}_2 \rightarrow$ | 4. $\text{HNO}_3_{(\text{к})} + \text{HCl}_{(\text{к})} + \text{Au} \rightarrow$ |
| 5. $\text{NH}_3 + \text{KBrO} \rightarrow$ | 6. $\text{HNO}_3 + \text{Mg} \rightarrow$ |
| 7. $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{HNO}_2 \rightarrow$ | 8. $\text{KNO}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |
| 9. $\text{NO} + \text{KMnO}_4 \rightarrow$ | 10. $\text{Zn} + \text{KNO}_2 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |

3. Напишіть рівняння реакцій, що відповідають перетворенням:

- $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 \xrightarrow{+\text{Ca}(\text{OH})_2}$
- $\text{HNO}_{3(\text{к})} \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_2 \xrightarrow{+\text{KMnO}_4}$
- $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{KNO}_2 \xrightarrow{+\text{KI}+\text{H}_2\text{SO}_4}$
- $\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_6^{2+} \rightarrow \text{N}_2$
- $\text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{KNO}_3$

4. Наведіть вирази для константи рівноваги реакції. Визначіть, куди зміститься рівновага при а) збільшенні температури? б) зменшенні тиску?

- $\text{N}_2_{(\text{газ})} + \text{O}_2_{(\text{газ})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(\text{газ})} + \Delta\text{H};$
- $2\text{NO}_2_{(\text{газ})} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4_{(\text{газ})} - \Delta\text{H};$
- $2\text{NO}_{(\text{газ})} + \text{O}_2_{(\text{газ})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_2_{(\text{газ})} - \Delta\text{H};$
- $\text{N}_2_{(\text{газ})} + 3\text{H}_2_{(\text{газ})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_3_{(\text{газ})} - \Delta\text{H}.$

Які з цих процесів проходять зі зменшенням ентропії реакції? Пояснення наведіть без розрахунків ΔS .

5. Змішали два розчини, що містять відповідно HNO_3 кількістю речовини 5 моль та $\text{Ca}(\text{OH})_2$ кількістю 2 моль. Визначити кількість (в грамах) солі, що утворилася, та реакцію середовища в розчині.

6. Розрахувати масу осаду, що утворився при взаємодії 66,2 г плюмбум(II) нітрату з 75 г калій йодиду.

7. 15 г суміші міді та купрум(II) оксиду обробили нітратною кислотою. Нітроген(IV) оксид, утворений при цьому займає за нормальних умов 6,72 л. Визначити процентний склад суміші.

8. Сполука містить 82,36% Нітрогену та 17,64% Гідрогену. Молекулярна маса 17 г/моль. Визначити хімічну формулу сполуки.

9. Скільки води необхідно додати до 100 мл розчину HNO_3 з масовою часткою 48% ($\rho = 1,3 \text{ г/дм}^3$), щоб одержати розчин з масовою часткою 20%.

10. До 100 мл розчину з масовою часткою нітратної кислоти 80% ($\rho = 1,46 \text{ г/дм}^3$) додали 400 мл води. Одержали розчин з $\rho = 1,128 \text{ г/дм}^3$. Визначити масову частку нітратної кислоти та молярну концентрацію еквіваленту цього розчину.

11. Газ, добутий взаємодією 33 г амоній сульфату, що містить 20% домішків, з надлишком натрій гідроксиду, був поглинений розчином, що містить 93,2 г ортофосфатної кислоти. Яка сіль утворилась при цьому?

7 ДОВІДКОВІ ДАНІ

Таблиця 1

Густина водних розчинів нітратної кислоти (t=18°C)

%	4	10	20	32	40	50	60	70	80	90	100
ρ	1,02	1,06	1,12	1,20	1,25	1,32	1,37	1,42	1,46	1,49	1,52

Таблиця 2

Густина водних розчинів амоній гідроксиду (t=18°C)

%	4	10	16	18	20	24	28	30	32	34	36
ρ	0,98	0,96	0,94	0,93	0,93	0,91	0,90	0,90	0,89	0,89	0,88

Таблиця 3

Константи дисоціації (K_д) деяких сполук Нітрогену, (t=25°C)

Формула	HNO ₂	HN ₃	NH ₄ OH	[N ₂ H ₅]OH	[NH ₃ OH]OH
назва	нітритна кислота	азидна кислота	амоній гідроксид	гідразоній гідроксид	гідроксил-амоній гідроксид
K _д	4·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁵	1,75·10 ⁻⁵	8,5·10 ⁻⁷	6,6·10 ⁻⁹

Таблиця 4

Загальні константи нестійкості деяких комплексних іонів (25°C)

Іон	K _н	Іон	K _н
[Ag(CN) ₂] ⁻	1,4·10 ⁻²⁰	[Co(NH ₃) ₆] ²⁺	4,1·10 ⁻⁵
[Ag(CNS) ₂] ⁻	5,9·10 ⁻⁹	[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	5·10 ⁻³⁶
[Ag(NO ₂) ₂] ⁻	1,5·10 ⁻³	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	1,3·10 ⁻³⁷
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	5,7·10 ⁻⁸	[Fe(CN) ₆] ³⁻	1,3·10 ⁻⁴⁴
[Ag(en) ₂] ⁺	5·10 ⁻⁷	[Fe(CNS) ₆] ³⁻	5,9·10 ⁻⁴
[Au(CN) ₄] ⁻	1·10 ⁻⁵⁶	[Hg(NH ₃) ₄] ²⁺	5·10 ⁻²⁰
[BaEDTA] ²⁺	5,7·10 ⁻⁷	[Hg(CN) ₄] ²⁻	1,1·10 ⁻³⁹
[CaEDTA] ²⁺	5,0·10 ⁻¹⁰	[Hg(CNS) ₄] ²⁻	5,6·10 ⁻²²
[Cd(NH ₃) ₄] ²⁺	2,8·10 ⁻⁷	[Ni(CN) ₄] ²⁻	1·10 ⁻³¹
[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	1,4·10 ⁻¹¹	[Ni(NH ₃) ₆] ²⁺	1·10 ⁻⁸
[Cu(CN) ₄] ²⁻	5·10 ⁻³¹	[Ni(en) ₃] ²⁺	1,3·10 ⁻¹⁸
[Cu(en) ₂] ²⁺	1,1·10 ⁻²⁰	[NiEDTA] ²⁺	3,6·10 ⁻¹⁸
[Cd(CN) ₄] ²⁻	8,8·10 ⁻¹⁸	[Zn(NH ₃) ₄] ²⁺	2·10 ⁻⁹
[Co(CN) ₆] ⁴⁻	8,1·10 ⁻²⁰	[Zn(CN) ₄] ²⁻	1,3·10 ⁻¹⁷
[Co(CN) ₆] ³⁻	1·10 ⁻⁶⁴	[Zn(en) ₃] ²⁺	1,1·10 ⁻¹³
[Co(CNS) ₄] ²⁻	5,5·10 ⁻³	[ZnEDTA] ²⁺	1,8·10 ⁻¹⁶

en – етилендіамін; EDTA – етилендіамінтетраоцтова кислота

Таблиця 5

Термодинамічні константи деяких сполук Нітрогену

Речовина	Фаза	ΔH^0_{298} , кДж/моль	S^0_{298} , Дж/моль*К	ΔG^0_{298} , кДж/моль
N ₂	газ	0	199,9	0
N	газ	0	153,2	155,6
NH ₂ OH	крист.	-114,2	—	—
NH ₂ OH	рідина	-98,3	167,4	-23,4
N ₂ H ₄	рідина	50,53	121,4	149,3
NH ₃	газ	-46,19	192,6	-16,7
NH ₄ ⁺	рідина	-132,4	114,4	-79,5
NH ₄ Cl	крист.	-314,2	95,8	-203,2
NH ₄ NO ₂	крист.	-237,4	253,7	-116,8
NH ₄ NO ₃	крист.	-365,4	151,1	-183,9
(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	крист.	-1799,12	—	—
N ₂ O	газ	82,1	220	104,2
NO	газ	90,25	210,6	86,58
N ₂ O ₃	газ	83,3	307,3	140,6
NO ₂	газ	33	240,2	51,5
N ₂ O ₅	крист.	-42,7	178,4	114,2
NO ₂ ⁻	рідина	-207,5	147,3	-111,7
HNO ₂	рідина	-119,2	152,7	-55,6
HNO ₃	рідина	-174,1	156,6	-80,8
NaNO ₂	крист.	-359	106	-295
NaNO ₃	крист.	-466,7	116	-365,9
NaN ₃	крист.	21,3	70,5	99,9

Таблиця 6

Стандартні електродні потенціали сполук Нітрогену у водних розчинах відносно нормального водневого електрода

Рівняння процесу	E ⁰ , В
$3N_2 \uparrow + 2e^- = 2N_3^-$	-3,400
$N_2 \uparrow + 4H_2O + 2e^- = 2NH_2OH + 2OH^-$	-3,040
$N_2 \uparrow + 4H_2O + 4e^- = N_2H_4 + 4OH^-$	-1,150
$NO_2^- + H_2O + e^- = NO \uparrow + 2OH^-$	-0,460
$NO_3^- + 2H_2O + 3e^- = NO \uparrow + 4OH^-$	-0,140
$NO_3^- + H_2O + 2e^- = NO_2^- + 2OH^-$	-0,010
$NO_3^- + 2H^+ + e^- = NO_2 \uparrow + H_2O$	+0,780
$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- = NH_4^+ + 3H_2O$	+0,870
$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- = HNO_2 + H_2O$	+0,940
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO \uparrow + 2H_2O$	+0,957
$HNO_2 + H^+ + e^- = NO \uparrow + H_2O$	+0,990
$HN_3 + 11H^+ + 8e^- = 3NH_4^+$	+0,690

Рівняння процесу	E ⁰ , В
$N^{3-} + 7H_2O + 6e^- = N_2H_4 + NH_3 + 7OH^-$	-0,620
$3N_2\uparrow + 2H^+ + 2e^- = 2HN_3$	-3,100
$N_2\uparrow + 2H_2O + 4H^+ + 2e^- = 2(NH_3OH^+)$	-1,870
$N_2\uparrow + 5H^+ + 4e^- = N_2H_4H^+$	-0,230
$N_2\uparrow + 8H^+ + 6e^- = 2NH_4^+$	+0,260
$N_2\uparrow + 8H_2O + 6e^- = 2NH_4OH + 6OH^-$	-0,740
$N_2H_4H^+ + 3H^+ + 2e^- = 2NH_4^+$	+1,270
$N_2H_4 + 4H_2O + 2e^- = 2NH_4OH + 2OH^-$	+0,100
$NH_3OH^+ + 2H^+ + 2e^- = NH_4^+ + H_2O$	+1,350
$NH_2OH + 2H_2O + 2e^- = NH_4OH + 2OH^-$	+0,420
$H_2N_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = N_2\uparrow + 2H_2O$	+2,650
$H_2N_2O_2 + 6H^+ + 4e^- = 2(NH_3OH^+)$	+0,500
$2HNO_2 + 4H^+ + 4e^- = H_2N_2O_2 + 2H_2O$	+0,830
$2HNO_2 + 4H^+ + 4e^- = N_2O\uparrow + 3H_2O$	+1,290
$2HNO_2 + 6H^+ + 6e^- = N_2\uparrow + 4H_2O$	+1,440
$2NO_2^- + 4H_2O + 6e^- = N_2\uparrow + 8OH^-$	+0,410
$HNO_2 + 7H^+ + 6e^- = NH_4^+ + 2H_2O$	+0,860
$NO_2^- + 6H_2O + 6e^- = NH_4OH + 7OH^-$	-0,150
$N_2O\uparrow + 2H^+ + 2e^- = N_2\uparrow + H_2O$	+1,770
$N_2O\uparrow + H_2O + 2e^- = N_2\uparrow + 2OH^-$	+0,940
$2NO\uparrow + 4H^+ + 4e^- = N_2\uparrow + 2H_2O$	+1,680
$2NO\uparrow + 2H_2O + 4e^- = N_2\uparrow + 4OH^-$	+0,850
$N_2O_4\uparrow + 2H^+ + 2e^- = 2HNO_2$	+1,070
$N_2O_4\uparrow + 2e^- = 2NO_2^-$	+0,880
$N_2O_4\uparrow + 8H^+ + 8e^- = N_2\uparrow + 4H_2O$	+1,350
$N_2O_4\uparrow + 4H_2O + 8e^- = N_2\uparrow + 8OH^-$	+0,530
$NO_3^- + H_2O + e^- = NO_2\uparrow + 2OH^-$	-0,860
$2NO_3^- + 12H^+ + 10e^- = N_2\uparrow + 6H_2O$	+1,240
$NO_3^- + 8H^+ + 6e^- = NH_3OH^+ + 2H_2O$	+0,730
$2NO_3^- + 17H^+ + 14e^- = N_2H_4H^+ + 6H_2O$	+0,840
$NO_3^- + 7H_2O + 8e^- = NH_4OH + 9OH^-$	-0,120

Список літератури

1. Ахметов Н.С. Загальна та неорганічна хімія. – М.: Вищ. шк., 1982. – 670 с.
2. Карапетьянц М.Х., Дракін С.І. Неорганічна хімія. – М.: Вищ. шк., 1981. – 392-650 с.
3. Некрасов Б.В. Основи загальної хімії. – Т. I. – М.: Хім., 1965. – 720 с.
4. Степін Б.Д., Цветков А.О. Неорганічна хімія. – М.: Вищ. шк., 1994. – 320 с.
5. Ремі Г. Курс неорганічної хімії. – Т. I. – М.: Мир, 1974. – 950 с.
6. Угай А.Я. Общая и неорганическая химия. – Высш. шк., 1997. – 322 с.

