المحاضرة السابعة

عناصر القطاع P : الزمرة الخامسة V A

Element	Electronic structure	Oxidan State	Coordination no
Nitrogen N	[He] $2s^2,2p^3$	1,2,3,4,5 -3 , -2 , -1 , 0	(1) , (2) , (3)
Phosphorous P	[Ne] $3s^2$, $3p^3$	3.5	3,4,5,6
Arsenic As	[Ar] $3d^{10}$, $4s^2$,$4p^3$	3.5	3,4,(5),6
Amtimony Sb	[Kr] $4d^{10}$, $5s^2$, $5p^3$	3.5	3,4,(5),6
Bismuth Bi	[Xe] $4f^{14}$, $5d^{10}$,$6s^2$,$6p^3$	3.5	3 , 6

التركيب الالكتروني وارقام التأكسد :

تحتوي عناصر الزمرة الخامسة على خمسة إلكترونات بالغلاف الآخير ولذا فإن رقم تأكسدها هو 5 تجاه الأكسجين ويكون باستخدام كل الإلكترونات الخمس بالغلاف الأخير لتكوين الروابط وحيث أن ميل زوج الإلكترونات الموجود في المدار الفرعي (S) يبقى ساكنا (خاملا INERT) وهو ما يسمى (التأثير الخمولي للأزواج) (THE INERT PAIR EFFECT) يزداد بزيادة

- الوزن الذري لذا فإن إلكترونات المدار الفرعي (P) هي غالبا ما تستخدم للاواصر ولذا يتوقع دائما رقم التأكسد (+3) .
- التكافؤ 3 ,5 يبدو واضحا مع الهالوجينات والكبريت (S) وتبقى الهيدريدات ثلاثية

الصفة الفلزية واللافلزية :

1- تتدرج صفات عناصر هذه الزمرة من صفة لافلزية لعنصري النتروجين والفسفور الى صفة فلزية لعنصر البزموث بينما يكون كل من عنصري الزرنيخ والانتيمون اشباه فلزات.
هذه الصفات تبدو واضحة من خلال مظهر وتركيب هذه العناصر وكذلك ميلها لتكوين أيونات موجبة وخواص أكاسيدها ، لذا فإن الاكاسيد العادية للنيتروجين والفسفور تعتبر حامضية قوية بينما الزرنيخ As والأنتيمون Sb تعتبر امفوتيرية والبزموت Bi هو أكثر قاعديه .
2-يكون النتروجين غاز بينما تكون باقي عناصر هذه الزمرة بحالة صلبة في الظروف الاعتيادية.
3- ان الوصول الى الغاز النبيل بواسطة فقدان الكترونات التكافؤ يبدو مستحيلا ويعزى ذلك الى عدم وجود اي ايون لعناصر هذه الزمرة يحمل شحنة موجبة خماسية ومع ذلك فأن من الممكن ان تفقد العناصر الثقيلة مثل SbوBi (بسبب صفاتها الفلزية) الكتروناتها التكافؤية(p) لتكوين ايونات ثلاثية الشحنة الموجبة .

يظهر النيتروجين مدىً واسعاً من أرقام التأكسد :

- (-3) : في الامونيا NH_3 (-2) : في الهيدرازين N_2H_4
- (-1) في هيدروكسيل أمين NH_2OH :(0)في النتروجينN_2
- (+1) في أوكسيد النيتروزN_2O و(+2) في أوكسيد النتريكNO ,
- (+3) في حامض النيروز HNO_2 و(+4) , في ثاني أكسيد النيتروجينNO_2
- (+5) في حامض النتريك HNO_3 .

النيتروجين N_2

يشكل النتروجين حوالي % 78 من حجم الغلاف الجوي وهو عنصر غير فعال تقريبا في الظروف الاعتيادية لذلك فقد أطلق عليه قديما اسم الازوت والتي تعني باللغة اللاتينية (عديم الحياة).

لغاز النتروجين استعمالات واسعة منها:-

1 - يستعمل لإنتاج الامونيا صناعيا لأهميتها في مجال إنتاج الأسمدة وفي إنتاج حامض النتريك .

2 - يستعمل في عمليات تبريد المنتجات الغذائية وذلك بعملية التجميد بالغمر في الغاز المسال.

3 - يستعمل النتروجين المسال في الصناعات النفطية وذلك لإحداث زيادة في ضغط الآبار المنتجة للنفط لجعل النفط يتدفق منها.

4 - يستعمل كجو خامل في خزانات المواد القابلة للانفجار.

1- التحضير في المختبر : يتم تحضيره من تفكك نتريت الامونيوم

$$NaNO_2 + NH_4Cl \xrightarrow{H_2O} NaCl + NH_4NO_2$$

$$NH_4NO_2 \xrightarrow{H_2O} N_2 + 2H_2O$$

2-تحضيره صناعياً

يحضر غاز النتروجين صناعيا وبكميات تجارية كبيرة بعملية التقطير التجزيئي للهواء المسال الخالي من ثنائي اوكسيد الكاربون، حيث يتقطر النتروجين أولا تاركاً الاوكسجين، وذلك لكون درجة غليانه (198^oC-) أوطأ من درجة غليان الاوكسجين(183^oC-)، يحتوي غاز النتروجين الذي يتم الحصول عليه بهذه الطريقة على كميات ضئيلة من الاوكسجين والتي يمكن التخلص منها بإمرار الغاز فوق برادة النحاس الساخنة والتي تتفاعل مع الاوكسجين لتكونCuO.

مـركبات النيتروجيـن :

أولاً :الامونيا (النشادر) :

هو احد المركبات المهمة للنتروجين والهيدروجين. ينتج في الطبيعة من تحلل أجسام الحيوانات و النباتات بعد موتها ,كما و توجد الامونيا في التربة على هيئة املاح الامونيوم.

يحضر غاز الامونيا مختبريا

بتسخين ملح كلوريد الامونيوم بلطف مع هيدروكسيد الكالسيوم وحسب المعادلة الاتية:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2NH_3 + 2H_2O + CaCl_2$$

تكون الامونيا الهيدرازين بطريقة راشغ (Raschig) كما في المعادلات الاتية :-

$$NH_3 + NaOCl \longrightarrow NH_2Cl + NaOH$$

$$NH_2Cl + NH_3 + NaOH \longrightarrow NH_2\text{-}NH_2 + NaCl + H_2O$$

يحضر النشادر في الصناعة بطريقة هابر :

وذلك من عنصري النيتروجين والهيدروجين في وجود عوامل حفازة هي الحديد والمولبيدنيوم وتحت ضغط 200 ض . جو في درجة حرارة 500 ^{O}م .

$$N_2 + 3H_2 \xleftrightarrow[Cat]{500\ C} 2NH_3$$

ثانياً : حامض النتريك

يعتبر حامض النتريك من أهم الحوامض الاوكسجينية للنتروجين وهو ذو صيغة جزيئية HNO_3 .

مختبريا : بتسخين نترات البوتاسيوم KNO_3 وحامض الكبريتيك المركز ويستقبل الحامض مبرداً في حوض به ماء ويجب ألا تزيد درجة الحرارة عن 100 م .

$$KHSO_4 + HNO_3 \xleftarrow{500\ C\ CONC} KNO_3 + H_2SO_4$$

تحضير الحامض صناعياً

يمكن تحضيره صناعياً بكميات تجارية بطريقة اوستولد والتي يتم فيها أكسدة الامونيا بالهواء بوجود البلاتين كعامل مساعد

الفوسفور P_{15}^{31}

يعتبر هذا العنصر من المكونات الأساسية في الكائنات الحية حيث يوجد في الخلايا العصبية و العظام و ساتيوبلازم الخلايا .

لإنتاجه بكميات الأساسي المصدر تمثل فهي ولذلك عنصر الفسفور من عالية نسب على الفسفور خامات تحتوي .لتحضيره مختبرياً حاجة توجد لا لذلك عالية وبنقاوة تجارية

الرمل مع الممزوج $Ca_3(PO_4)_2$ الكالسيوم فوسفات تسخين خام الفسفور لإنتاج المعتادة الطريقة تتضمن SiO_2 والكاربون C في فرن كهربائي الآتية المعادلة في كما الهواء وبمعزل عن عالية حرارية لدرجات :

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6\ SiO_2 + 10\ C \xrightarrow{1500\ oC} 6\ CaSiO_3 + 10\ CO + P_4$$

انواع الفسفور

الفوسفور الغازي والفوسفور السائل والفسفور الصلب

الفوسفور الصلب :

أ- الفوسفور الأبيض ب- الفوسفور الأحمر ج- الفوسفور الأسود

الخواص الكيميائية للفوسفور الأبيض :

أ- يشتعل بشكل تلقائي في الهواء وعند درجة حرارة الغرفة الاعتيادية نتيجة لتأكسده بكمية كافية من الاوكسجين مكونا خماسي أوكسيد الفسفور (P_2O_5) وحسب المعادلة الاتية:

$$P_4 + 5\ O_2 \longrightarrow 2\ P_2O_5$$

وتحت ظروف أخرى(بكميات محددة من الاوكسجين) يتأكسد الفسفور الأبيض ليكون ثلاثي اوكسيد الفسفور P_2O_3 كما في المعادلة الاتية:

$$P_4 + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ P_2O_3$$

ب- يختزل الماء عند درجة 250م ويعطي هيدروجين

$$2P + 8\ H_2O \longrightarrow 2H_3PO_4 + 5H_2$$

ج- مع حامض الكبريتيك وحامض النتريك :

$$2P + 5H_2SO_4 \longrightarrow 2H_3PO_4 + 5SO_2 + H_2O$$
$$P + 5HNO_3 \longrightarrow H_3PO_4 + 5NO_2 + H_2O$$

•تفاعل الفوسفور مع الهالوجينات :

$$2P + 3Cl_2 \longrightarrow 2PCl_3$$
$$PCl_3 + Cl_2 \longrightarrow PCl_5$$

المركبات الهيدروجينية للفوسفور :

هيدريد الفوسفور (الفوسفين) : PH_3

غاز لا لون له – ذو رائحة فوقية – وهو سام جداً ويتفكك بالحرارة ويتمتع بخواص اختزالية واضحة أكثر من الأمونيا وهذا ناتج من أن الفسفور هو نفسه عامل مختزل ويحضر من تفكك بعض فوسفيدات المعادن بالماء او بالحوامض كما في المعادلات الاتية :-

$$Ca_3P_2 + 6H_2O \longrightarrow 2PH_3 + 3Ca(OH)_2$$

$$2AlP + 3H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 2PH_3$$

يحترق الفوسفين في الهواء عند ***150C***- حسب المعادلة :

$$PH_3 + 2O_2 \longrightarrow H_3PO_4$$

الأحماض الأوكسجينية للفوسفور :

للفوسفور سلسلتان من الأحماض الأوكسجينية : الفوسفوريك و الفوسفوروز .

أ - في أحماض الفوسفوريك : تكون حالة التأكسد للفوسفور(+5) وهذه المركبات لها خواص مؤكسدة

ب -في أحماض الفوسفوروز : تكون حالة التأكسد للفسفور (+3)هذه الأحماض لها خواص اختزالية وفي جميع هذه الأحماض يكون الفوسفور ذو روابط تناسقية رباعية (4Coordinate) وشكله هرم رباعي الأوجه مركزه الفوسفور .

أ-حامض الفوسفوريك Phosphoric Acid H_3PO_4 : (الأورثوفسفوريك)

أن أبسط الأحماض الفوسفورية هو حامض الأورثوفسفوريك H_3PO_4 يحضر من صخور الفوسفات

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2\,H_3PO_4 + 3CaSO_4$$

*** حامض الهيبوفوسفوريك : $H_4P_2O_6$ يحتوي على فوسفور برقم تأكسد (+4) وذرة أكسجين أقل من حامض البيروفوسفوريك $H_4P_2O_7$**

(ب) أحماض الفوسفوروز : H_3PO_3

هي أقل انتشارا ومعرفة وكلها تحتوي على الفوسفور في حالة التأكسد الثلاثية (+3)