جامعة تكريت
كلية التربية للبنات
قسم: الكيمياء
المرحلة: الثانية
المادة: الكيمياء اللاعضوية

عنوان المحاضرة: عناصر المجموعة الخامسة (عناصر مجموعة النتروجين)

اسم التدريسي: م.د. دينا سعدي محمدصبحي

الايميل الجامعي: deena3@tu.edu.iq

عناصر المجموعة الخامسة (عناصرمجموعة النتروجين)

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 .

طرق تحضير النتروجين

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.

حوامض النتروجين الاوكسجينية

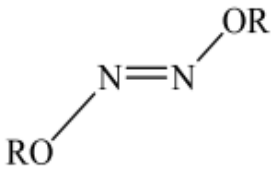
ان اغلب اكاسيد النتروجين هي في الواقع الاكاسيد اللامائية للأحماض المقابلة فمثلاً يعد اوكسيد النتروز N_2O الاوكسيد اللامائي لحامض الهايبونتروز $H_2N_2O_2$ و NO_2 الاوكسيد اللامائي لحامض النتروز HNO_2 ، وN_2O_3 الاوكسيد اللامائي لحامض النتريك HNO_3 .

1. **حامض الهايبونتروز:** يحضر باحدى الطريقتين:

$$Ag_2N_2O_2 + 2HCl \xrightarrow{ether} 2AgCl + H_2N_2O_2$$

$$NH_2OH + C_2H_5NO_2 + 2C_2H_5ONa \longrightarrow Na_2N_2O_2 + 3C_2H_5OH$$

تبين من دراسة تعيين الوزن الجزيئي بالطرق الفيزيائية على ان الحامض او استراته تكون على صورة دايمرية $R_2N_2O_2$:



ان حامض الهايبونتروز واملاحه يكونان متفجرين نظراً لعدم استقرارية محاليلهما وتحريرهما غاز N_2O في حالة الحامض و N_2 في حالة ملحه:

$$H_2N_2O_2 \longrightarrow N_2O + H_2O$$

$$3Na_2N_2O_2 \longrightarrow 2NaNO_2 + 2Na_2O + 2N_2$$

2. **حامض النتروز:** يمكن تحضير حامض النتروز المائي بسهولة وذلك بتحميض محاليل النتريتات وكما يمكن الحصول على محاليل خالية من الاملاح بمعاملة ثاني نتريت الباريوم مع كمية مناسبة من حامض الكبريتيك:

$$Ba(NO_2)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow HNO_2 + BaSO_4$$

ان حامض النتروز حامض ضعيف والنقي منه غير معروف باستثناء وجوده في الحالة الغازية التي يكون فيها الحامض غير مستقر يتفكك بسرعة الى مزيج من اكاسيد النتروجين:

$$2HNO_2 \rightleftharpoons H_2O + NO + NO_2$$

3. **حامض النتريك:** يعد حامض النتريك واملاحه اهم المركبات الاوكسجينية المعروفة للنتروجين. ويحضر هذا الحامض تجارياً من النتروجين الجوي بتحويله الى امونيا ومن ثم اكسدتها بوجود عامل حفاز الى اوكسيد النتريك الذي يمتص الماء بوجود الاوكسجين متحولاً الى حامض النتريك . ويتفكك حامض النتريك النقي عند درجة حرارة الغرفة مكوناً في النهاية N_2O_4:

$$2HNO_3 \longrightarrow H_2O + N_2O_2$$

$$2N_2O_2 \longrightarrow 2N_2O_4 + O_2$$

المشتقات العضوية لعنصر الفسفور

يوجد عدد كبير من مركبات عناصر مجموعة الفسفور العضوية واكثرها

شيوعاً هي مركبات الفسفور العضوية التي استعملت بكثرة في تحضير معقدات العناصر الانتقالية باعتبارها مجاميع مانحة لزوج الالكترونات المنفردة الذي تحمله ذرة الفسفور . واكثر هذه المركبات شيوعاً واستخداماً هي R_3P, R_nPH_{3-n} $(n=1,2)$ واحسن الطرق لتحضيرها من تفاعل كاشف كرينيارد او المركبات العضوية الفلزية الفعالة مثل الكيل الليثيوم مع PX_3:

$$PX_3 + 3RMgX \longrightarrow R_3P + 3MgX_2$$

$$PX_3 + 3RLi \longrightarrow R_3P + 3LiX$$

تعرف للزرنيخ مركبات عضوية شبيهة بمركبات الفسفور العضوية يظهر فيها الزرنيخ في حالة التكافؤ الثلاثية والخماسية . ويمكن الحصول على مركبات R_3As ومشتقاتها من تفاعل AsX_3 مع كاشف كرينيارد كما في حالة الفوسفينات:

$$AsX_3 + 3RMgX \longrightarrow R_3As + 3MgX_2$$

اما مركبات الانتيمون والبزموث العضوية والمحتوية على الاواصر Bi-C, SB-C فانها تحضر من تفاعل كاشف كرينيارد المناسب مع EX_3 او من تفاعل انتيمونيد او بزموثيد الليثيوم مع هاليد الالكيل:

$$3RMgX + MX_3 \longrightarrow R_3M + 3MgX_2$$

$$Li_3M + 3RX \longrightarrow R_3M + 3LiX$$

تنعكس قلة استقرارية الهيدريدات BiH_3, SbH_3 على مشتقاتها العضوية وهكذا تكون المركبات العضوية للانتيمون والبزموث اقل استقراراً من مركبات الفسفور والزرنيخ العضوية المقابلة .