الزمرة الخامسة

زمرة النيتروجين (VA)

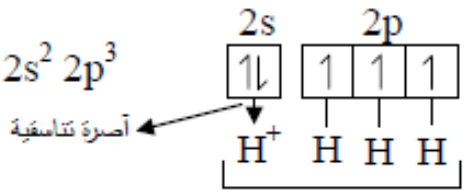
جدول يبين التركيب الإلكتروني وحالات الأكسدة لعناصر الزمرة الخامسة

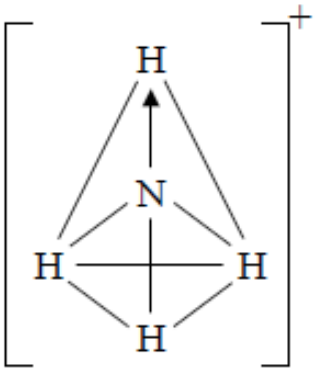
Element	Electronic Configuration	Oxidation States
Nitrogen (N)	$_{2}[He]\ 2s^2\ 2p^3$	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4, +5
Phosphour (P)	$_{10}[Ne]\ 3s^2\ 3p^3$	+3, +5
Arsinic (As)	$_{18}[Ar]\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^3$	+3, +5
Antimony (Sb)	$_{36}[Kr]\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^3$	+3, +5
Bismuth (Bi)	$_{54}[Xe]\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^3$	+3, +5

صفات عناصر الزمرة الخامسة

1. لها ترتيب إلكتروني خارجي متشابه لذلك تتشابه عناصر الزمرة الخامسة بالخواص الكيميائية لها.
2. هناك فروق بين كيمياء النيتروجين وكيمياء بقية عناصر الزمرة الخامسة بسبب عدم احتواء النيتروجين على أوربيتال d بعكس باقي أفراد الزمرة الخامسة أي أن غلاف النيتروجين لا يتسع لأكثر من (8) إلكترونات ولذلك فإن أقصى عدد تآصر يساوي (4) لتكوين ثلاث أواصر تساهمية متآصرة مع آصرة تناسقية واحدة كما في حالة آيون الأمونيوم (NH_4^+).

$_{7}N = 1s^2\ 2s^2\ 2p^3$





نوع التهجين (sp^3) والشكل الهندسي (رباعي السطوح)

دراسة خواص جزيئة النيتروجين

تواجده: يتواجد النيتروجين في الهواء الجوي بنسبة 78% من حجمه.

تحضيره: بوساطة التقطير التجزيئي (Fractional Distillation) للهواء المسال (درجة غليان النيتروجين −196.8 °م.

نظائره: للنيتروجين نظيران هما $^{14}_{7}N$ وجود بوفرة في الطبيعة حوالي 99.6% و $^{15}_{7}N$ وجوده بنسبة قليلة جداً حوالي 0.365%.

صفاته: يعتبر النيتروجين غاز خامل نسبياً (بسبب قوة آثرته الثلاثية التي تتألف من آصرة سكما (σ) وآصرتين من نوع (π) مع وجود المزدوج الإلكتروني على كل من ذرة النيتروجين سيحصل تنافر مع الكثافة الإلكترونية للآصرة الثلاثية لذا يجعل النيتروجين فعال نسبياً) مع صعوبة في كسر الآصرة الثلاثية لتحويلها إلى ذرتين من النيتروجين.

<u>تفاعلات النمايتروجين :</u>

1. يتفاعل النيتروجين مع الليثيوم ببطء بدرجة حرارة الغرفة مكوناً نيتريد الليثيوم (وهو من النيتريديات الآيونية):

$$N_2 + 6Li \rightarrow 2Li_3N$$

2. تزداد قابلية تفاعل النيتروجين بارتفاع درجة الحرارة بوجود عامل مساعد مثل:

- اتحاد النيتروجين مع الهيدروجين مكوناً الأمونيا (بطريقة هابر):

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \xrightarrow[300\ atm.]{(400-500)\ C^\circ} 2NH_3$$

- اتحاد النيتروجين مع الأوكسجين:

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$$

- اتحاد النيتروجين عند تسخينه مع Mg والأتربة القلوية والألمنيوم والفلزات الانتقالية:

$$N_2 + 3Mg \xrightarrow{\Delta} Mg_3N_2$$

مركبات النيتروجين (Nitrogen Compounds)

1. النيتريدات (Nitrides)

وهي مركبات ناتجة من تفاعل النيتروجين مع عنصر آخر ذو كهروسالبية كهربائية أقل من النيتروجين.

وتصنف هذه المركبات نسبة إلى نوع الأواصر إلى ثلاث مجموعات هي:

أ. النيتريدات الآيونية (Ionic Nitrides)

وتتكون من تفاعل النيتروجين مع عناصر زمرة القلويات (IA) مثل Li_3N و Na_3N وعناصر زمرة القلوية الترابية (IIA) مثل Mg_3N الحاوية على مجموعة (N^{-3}).

يحضر نيتريد الليثيوم بوساطة الاتحاد المباشر من تفاعل الليثيوم مع النيتروجين كما في المعادلة الآتية:

$$6Li + N_2 \rightarrow 2Li_3N$$

ب. النيتريدات التساهمية (Covalent Nitrides)

وتتكون من عناصر الزمرة الثالثة (IIIA) مثل نيتريد البورون (BN) ونيتريد الألمنيوم (AlN) وهي مركبات ذات درجات انصهار عالية كما توجد هنالك نيتريدات تساهمية متطايرة مع عناصر الزمرة الرابعة (IVA) مثل نيتريد السليكون (Si_3N_4)

ويحضر نيتريد الألمنيوم من اختزال أوكسيد الفلز بوجود النيتروجين كما يلي:

$$Al_2O_3 + 3C + N_2 \rightarrow 2AlN + 3CO$$

ج. نيتريدات العناصر الانتقالية (النيتريدات الخلالية)

(Transition Elements Nitrides)

يحتل النيتروجين في هذا النوع من النيتريدات الفجوات الناشئة بين ذرات الفلز وكثيراً ما تكون غير متزنة كيميائياً (غير نسبية تماماً).

ومن صفاتها فهي مواد صلبة موصلة جيدة للتيار الكهربائي ولها درجات انصهار عالية وتكون خاملة كيميائياً.

2. الأمونيا (Ammonia)

يحضر مختبرياً من تفاعل أحد أملاح الأمونيوم مع قاعدة قوية مثل NaOH أو KOH:

$$NH_4X + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O + X^-$$

يحضر صناعياً بطريقة (هابر –بوش) من التفاعل المباشر بين الهيدروجين (الذي يحصل عليه من البترول) والنيتروجين (الذي يحصل عليه من الهواء) بوجود عامل مساعد (من خلال إمراره فوق برادة حديد) كما يلي:

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \underset{300\ atm}{\overset{(400\text{-}550)\ C^\circ}{\rightleftharpoons}} 3NH_{3(g)} \qquad \Delta H = -92\ KJ/mol$$

3. مركبات النايتروجين مع الهالوجينات

يكون النيتروجين أربع أنواع من الهاليدات وتحضر على شكل مركبات نقية من النيتروجين والهالوجين فقط.

أ) ثالث فلوريد النيتروجين (NF_3)

يحضر من تفاعل الأمونيا مع الفلور بوجود النحاس كعامل مساعد كما يلي:

$$4NH_3 + 3F_2 \xrightarrow{Cu} NF_3 + 3NH_4F$$

ب) ثنائي فلوريد ثنائي النيتروجين (N_2F_2)

يحضر من التحلل الكهربائي للخليط المكون من فلوريد الأمونيوم (NH_4F) وحامض الهيدروفلوريك (HF).

ج) رابع فلوريد ثنائي النيتروجين (N_2F_4)

يحضر من إمرار خليط من ثالث فلوريد النيتروجين (NF_3) مع أوكسيد النيتريك (NO) على انبوبة مسخنة من النيكل ولفترة قصيرة كما يلي:

$$2NF_3 + 2NO \xrightarrow{Ni,\ 60\,C^\circ} N_2F_4 + 2NOF$$

د) ثالث كلوريد النيتروجين (NCl_3)

يحضر من تفاعل غاز الكلور مع محلول مركز من كلوريد الأمونيوم الحامضي كما يلي:

$$3NH_4Cl + 3Cl_2 \rightarrow NCl_3 + 4HCl$$

4. أكاسيد النيتروجين (Oxides of Nitrogen)

إن أكاسيد النيتروجين لا تشابه أكاسيد بقية عناصر الزمرة الخامسة حيث يلعب تآصر ($P\pi-P\pi$) دوراً كبيراً في تراكيب هذه الأكاسيد.

أ) أوكسيد النيتروز (N_2O) (Nitrous Oxide)

يحضر بطريقتين:

(1) من التحلل الحراري لنترات الأمونيوم بدرجة 180–250 °م كما يلي:

$$NH_4NO_3 \xrightarrow{\phi} N_2O + 2H_2O$$

(2) من تفاعل هيدروكسيد الأمونيوم مع حامض النيتروز كما يلي:

$$NH_4OH + HNO_2 \rightarrow N_2O + 2H_2O$$

ب) أوكسيد النيتريك (Nitric Oxide) NO

يحضر من اختزال حامض النيتريك لفلز النحاس كما يلي:

$$8HNO_3 + 3Cu \rightarrow 2NO + 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O$$

الماء الملكي (Aqua Ragia)

هو خليط من حجم واحد من HNO_3 وثلاثة حجوم من HCl المركزين، وإن هذا الماء الملكي يذيب كل من الذهب والبلاتين. إن المقدرة الفائقة لهذا الخليط على الأكسدة تعزى إلى الكلوروهايبوكلوريد النيتروجيني كما يلي:

$$HNO_3 + 3HCl \rightarrow NOCl + Cl_2 + 2H_2O$$