

عنصرهای گروه VA

نیتروژن، فسفر، آرسنیک، انتیموان و بیسموت عنصرهای گروه VA را تشکیل می‌دهند و آرایش

الکترونی لایه ظرفیت آنها ns^2np^3 است. نیتروژن و فسفر نافلز، آرسنیک و انتیموان شبه فلز و

بیسموت یک فلز است.

جدول پاره‌ای از ویژگیهای عنصرهای گروه VA

نیتروژن	فسفر	آرسنیک	انتیموان	بیسموت	
Bi	Sb	As	P	N	نماد شیمیایی
7	15	33	51	83	عدد اتمی
-210	*44	814	631	271	دمای ذوب ($^{\circ}C$)
-196	*280	تصعید می‌شود	1380	1560	دمای جوش ($^{\circ}C$)
$\times 10^{-3}$	*1/83	5/73	6/69	9/75	چگالی (g/cm^3)
1/25					
1402	1012	947	838	703	انرژی نخستین یونش (kJ/mol)
0/7	1/10	1/20	1/40	1/50	شعاع اتمی (\AA)
3/0	2/19	2/18	2/05	2/02	الکترونگاتیوی (مقیاس پائولینگ)
-3 تا +5	+5, +3, -3	+5, +3	+5, +3	+5, +3	اعداد اکسایش

* داده‌ها برای فسفر سفید است.

اعداد اکسایش عنصرهای گروه VA در ترکیبهای آنها از 3- (که لایه ظرفیت به طور کامل پر

است) تا 3+ و 5+ (که لایه ظرفیت به طور جزئی یا به طور کامل خالی است) می‌باشد.

نیتروژن

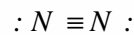
مولکول نیتروژن به صورت دو اتمی است. هر اتم نیتروژن پنج الکترون ظرفیت دارد

($N = [He]2s^2 2p^3$) و برای رسیدن به آرایش الکترونی هشتایی، این اتمها با توجه به کوچک بودن

نسبی شعاع کوالانسی خود ($0/70 \text{ \AA}$) به اندازه کافی به یکدیگر نزدیک می‌شوند و با تشکیل یک

پیوند سیگما و دو پیوند پی قوی که در واقع شامل اشتراک سه جفت الکترون بین این دو اتم است،

مولکول N_2 را تشکیل می‌دهند.

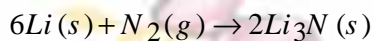


انرژی تفکیک پیوند در مولکول نیتروژن 946 kJ/mol است که تقریباً دو برابر انرژی پیوند دوگانه

در مولکول اکسیژن است. به علت قدرت زیاد پیوند سه‌گانه در مولکول N_2 ، مولکول نیتروژن

واکنش‌پذیری خیلی کمی دارد، به طوری که لیتیم یکی از معدود عنصرهایی است که با مولکول نیتروژن

در شرایط عادی واکنش می‌دهد.



ترکیبهای نیتروژن با عنصرهای جدول تناوبی، به استثنای عنصرهای گازهای نجیب شناخته

شده‌اند، زیرا واکنش‌پذیری نیتروژن با افزایش دما به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد. مثلاً در دمای

زیاد، نیتروژن با هیدروژن واکنش می‌دهد و مولکول آمونیاک به وجود می‌آید و با اکسیژن نیز ترکیب می‌شود و نیتروژن اکسید می‌دهد. تعدادی از کاتالیزورها نیز می‌توانند بی‌اثری نیتروژن را در دمای کم از بین ببرند.

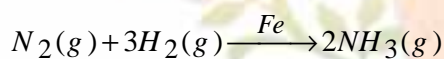
آمونیاک

نیتروژن یکی از سازنده‌های اصلی پروتئینها، نوکلئیک اسیدها، ویتامینها و هورمونهاست و در تمام موجودات زنده وجود دارد. جانوران نیتروژن مورد نیاز خود را از گیاهان یا جانوران دیگر تأمین می‌کنند. گیاهان باید نیتروژن مورد نیاز خود را از خاک تأمین کنند یا آن را از نیتروژن جو جذب کنند. جذب نیتروژن شامل فرایندی است که طی آن گیاهان N_2 را به NH_3 می‌کاهند یا به عبارتی آن را «تثبیت» می‌کنند. به طوری که تخمین زده شده است، سالیانه 200 میلیون تن NH_3 از طریق تثبیت بیولوژیکی نیتروژن تولید می‌شود. گیاهان به تنهایی نمی‌توانند N_2 را به NH_3 کاهش دهند. برخی باکتریها که در غده‌های ریشه بقولات (مانند نخود و لوبیا) و شبدر وجود دارند، به کمک آنزیم نیتروژناز، N_2 موجود در جو را در شرایط عادی به NH_3 می‌کاهند.

در مقیاس صنعتی، آمونیاک توسط فرایند هابر تولید می‌شود. در فرایند هابر، مخلوطی از N_2 و

H_2 را در فشار 200 الی 300 اتمسفر و دمای 400 تا 600 °C از روی ذرات بسیار ریز آهن به عنوان

کاتالیزگر عبور می‌دهند.



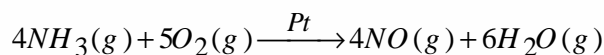
200 - 300 atm

400 - 600 °C

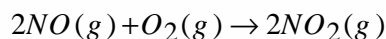
مقدار زیادی از آمونیاک تولید شده به کودهای جامد مانند آمونیوم نیترات، آمونیوم فسفات، آمونیوم سولفات و اوره، H_2NCONH_2 ، تبدیل می‌شود. مقداری از آن نیز به عنوان کود شیمیایی به طور مستقیم به خاک تزریق و توسط رطوبت خاک جذب می‌شود.

نیتریک اسید

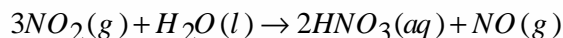
از سوختن آمونیاک در مجاورت کاتالیزگر پلاتین، نیتروژن اکسید بدست می‌آید



نیتروژن اکسید (نیتریک اکسید) گازی بیرنگ است که به سرعت با مقدار اضافی اکسیژن واکنش داده، گاز خرمایی رنگ نیتروژن دی‌اکسید را بوجود می‌آورد.

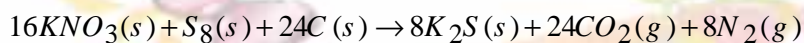


از حل کردن نیتروژن دی‌اکسید در آب، نیتریک اسید و نیتروژن اکسید حاصل می‌شود. نیتروژن اکسید را مجدداً به چرخه واکنش باز می‌گردانند



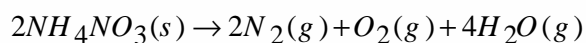
این روش تهیه نیتریک اسید به روش استوالد مشهور است.

در سال 1245، باروت توسط مخلوط کردن گوگرد، پتاسیم نیترات و گرد زغال ساخته شد



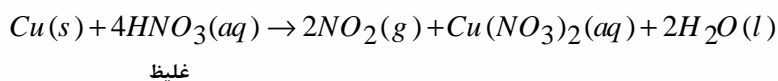
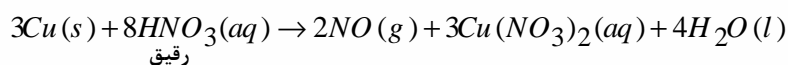
$$\Delta H^{\circ} = -571/9 kJ / mol N_2$$

و همین امر سبب شد تا نیترا تها به عنوان مواد منفجره مورد توجه قرار گیرند. از واکنش آمونیاک با نیتریک اسید، آمونیوم نیترات بدست می آید که هم به عنوان کود شیمیایی و هم به عنوان ماده منفجره ارزان قیمت مصرف می شود. واکنش انفجاری تجزیه آمونیوم نیترات به صورت زیر است

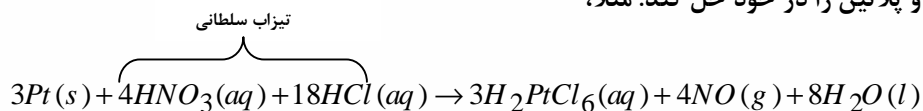


نیتریک اسید یک اسید قوی و یک اکسیدکننده قوی است و بسیاری از فلزها را در خود حل

می کند (Pt و Au در این اسید حل نمی شوند). محصولات واکنش به نوع فلز و غلظت اسید بستگی دارد. مثلاً، در واکنش با مس داریم.



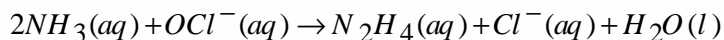
مخلوط نیتریک اسید و هیدروکلریک اسید غلیظ به نسبت 1 به 3 که «تیزاب سلطانی» نامیده می شود، می تواند طلا و پلاتین را در خود حل کند. مثلاً،



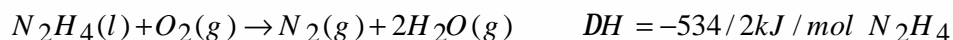
هیدرازین

هیدرازین، N_2H_4 ، مایعی بیرنگ و بوی آن شبیه به بوی آمونیاک است. هیدرازین در دمای $54^\circ C$ ذوب می شود و در دمای $113/8^\circ C$ می جوشد که در مقایسه با دمای ذوب و جوش آمونیاک (به ترتیب، $-34/5^\circ C$ ، $-77/8^\circ C$) نشان می دهد که در هیدرازین به حالت جامد و مایع، تشکیل پیوند هیدروژنی گستردهتری دارد. هیدرازین از واکنش آمونیاک و سدیم هیپوکلریت در مجاورت ژلاتین بدست

می‌آید. نقش ژلاتین احتمالاً برای حذف مقادیر جزئی یونهای فلزهای واسطه است که این یونهای فلزی می‌توانند کاتالیزگر تجزیه هیدرازین باشند.



هیدرازین در مجاورت اکسیژن می‌سوزد و مقدار زیادی انرژی آزاد می‌کند.



کاربرد اصلی هیدرازین به عنوان سوخت موشک است. هیدرازین در دماهای کم (حدود $20^\circ C$)

منجمد می‌شود، پس در قسمت‌های فوقانی جو به حالت جامد در می‌آید؛ از این رو، آن را با N ، $-N$ دی

متیل هیدرازین، $(CH_3)_2N-NH_2$ ، مخلوط می‌کنند تا محلولی بدست آید که در دماهای کم به حالت

مایع باقی بماند.

عددهای اکسایش نیتروژن

نیتروژن در نیتریک اسید بیشترین عدد اکسایش ممکن (+5) و در آمونیاک کمترین عدد

اکسایش (-3) را دارد. همچنین، در ترکیب‌هایی از نیتروژن که در جدول (الف) داده شده است، عدد

اکسایش نیتروژن بین این دو حد است.



جدول (الف): عددهای اکسایش متداول نیتروژن

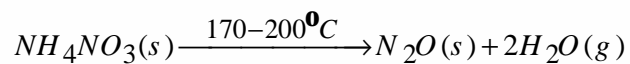
نام	مثال	عدد اکسایش
آمونیاک، یون آمونیوم	NH_4^+, NH_3	-3
هیدرازین	N_2H_4	-2
هیدروکسیل آمین	NH_2OH	-1
هیدرازوئیک اسید	HN_3	$-\frac{1}{3}$
نیتروژن	N_2	0
دی نیتروژن اکسید	N_2O	+1
نیتروژن اکسید	NO	+2
نیترو اسید	HNO_2	+3
نیتروژن دی اکسید	NO_2	+4
نیتریک اسید	HNO_3	+5

اکسیدهای نیتروژن

ساختار لوئیس هفت اکسید نیتروژن که عدد اکسایش نیتروژن در آنها از +1 تا +5 تغییر می کند، در شکل A داده شده است. چنانکه از مقادیر مثبت آنتالپی تشکیل برمی آید، این اکسیدها نسبت به عنصرهای سازنده خود ناپایدارترند (جدول ب).

دی نیتروژن اکسید، N_2O ، که به عنوان نیتروکسید نیز شناخته شده است، از تجزیه حرارتی آمونیوم

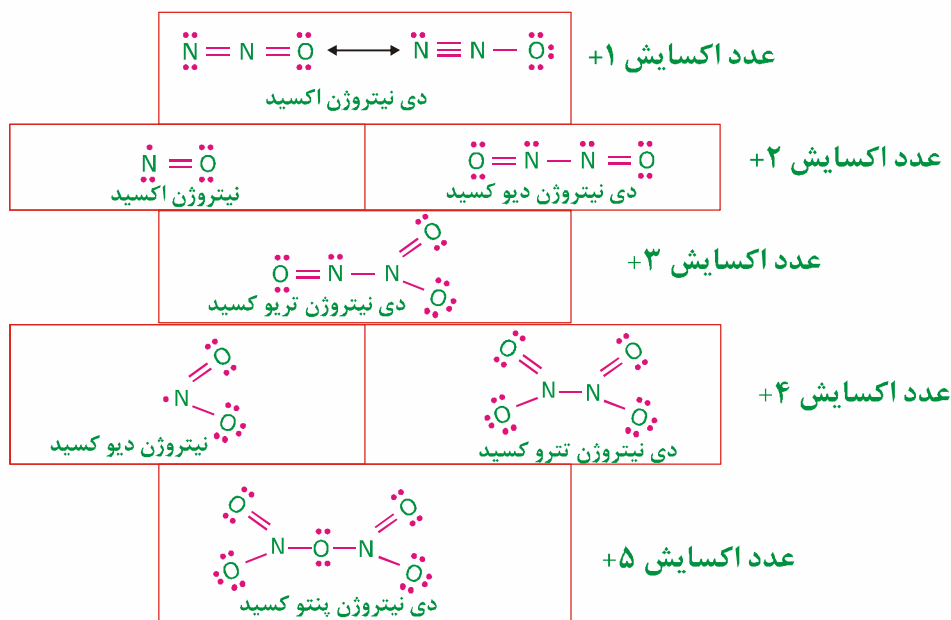
نیترات بدست می آید.



جدول (ب) : آنتالپی تشکیل اکسیدهای نیتروژن

DH_f° (kJ / mol)	ترکیب
62/05	$N_2O(g)$
	$NO(g)$
	90/25
35/98	$NO_2(g)$
50/29	$N_2O_3(g)$
9/16	$N_2O_4(g)$
11/3	$N_2O_5(g)$





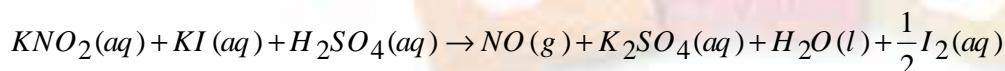
شکل (A): نمایش ساختار لوئیس اکسیدهای نیتروژن

دی نیتروژن اکسید گازی غیرسمی و بیرنگ است و در جراحیهای کوتاه به عنوان داروی بیهوشی به کار می‌رود و معمولاً آن را به عنوان گاز خنده می‌شناسند. نیتروکسید به طور کامل در کرم حل می‌شود و به همین دلیل به عنوان «پیشران» برای بیرون راندن کرم از قوطیهای کرم به کار می‌رود. اگرچه این اکسید نمی‌سوزد، اما برای احتراق مواد دیگر بهتر از هوا عمل می‌کند، زیرا با تجزیه شدن N_2O مخلوطی از O_2, N_2 به وجود می‌آید که یک سوم حجمی (33٪) اکسیژن دارد و در مقایسه با هوای عادی که 21٪ حجمی اکسیژن دارد، از نظر تولید اکسیژن غنی تر است

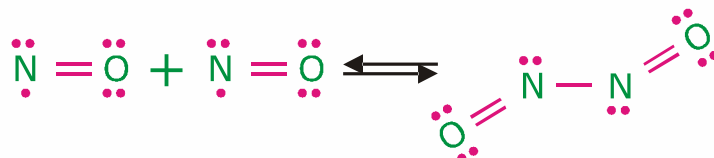


نیتروژن اکسید مولکول پایداری است که یک الکترون جفت نشده دارد. در مقیاس آزمایشگاهی

می‌توان آن را از واکنش زیر تهیه کرد.

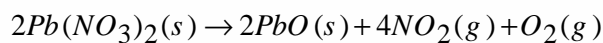


وقتی یک نمونه گاز NO را سرد کنیم، یک جفت مولکول NO با هم به طور برگشت پذیر متحد می شوند و یک مولکول دایمر با فرمول N_2O_2 تشکیل می شود که در آن تمام الکترونهاى ظرفیت به صورت جفت هستند

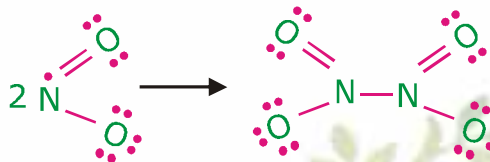


NO به سرعت با اکسیژن ترکیب می شود و گاز خرمایی رنگ نیتروژن دی اکسید می دهد که قبلاً به آن اشاره شد.

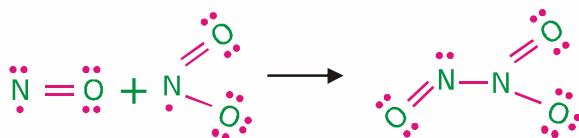
NO_2 را می توان در مقیاس آزمایشگاهی از حرارت دادن بعضی از نیتراهای فلزی تهیه کرد



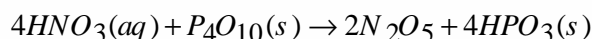
نیتروژن دی اکسید نیز دارای یک الکترون جفت نشده است. این مولکول بر اثر سرد کردن مولکول دایمر دی نیتروژن تتروکسید را می دهد که بیرنگ است



مخلوطی از NO_2 ، NO بر اثر سرد کردن با هم متحد شده، مایعی به رنگ آبی روشن می دهند که همان دی نیتروژن تری اکسید است



چنانچه از نیتریک اسید غلیظ در دمای کم توسط P_4O_{10} آب بگیریم، دی‌نیتروژن پنتوکسید حاصل می‌شود.



N_2O_5 جامد و بیرنگ است و در معرض نور یا دمای اتاق تجزیه می‌شود. همان‌طور که انتظار می‌رود، از واکنش N_2O_5 با آب محلول نیتریک اسید به وجود می‌آید.

فسفر

فسفر عنصر دیگری از گروه VA است که برای حیات ضروری می‌باشد. این عنصر در نوکلئیک اسیدها که رمز ژنتیکی را کنترل می‌کنند و در لیپیدها که غشای سلولها را تشکیل می‌دهند، یافت می‌شود. این عنصر به صورت یون فسفات، PO_4^{3-} ، نقش مهمی در سوخت و ساز قندها و سایر کربوهیدراتها ایفا می‌کند و تقریباً 20٪ وزن استخوان مربوط به مواد معدنی نظیر کلسیم فسفات، $Ca_3(PO_4)_2$ ، است. ترکیبهای فسفر اجزای مهم بسیاری از کودهای شیمیایی است.

برخی از ترکیبهای فسفر شبیه به ترکیبهای نیتروژن است. مثلاً PH_3 (فسفین)، P_2H_4 (دی فسفین)، PF_3 (فسفر تری‌فلوئورید)، Ca_3P_2 (کلسیم فسفید) هم‌رده‌های NH_3 (آمونیاک)، N_2H_4 (هیدرازین)، NF_3 (نیتروژن تری‌فلوئورید) و Ca_3N_2 (کلسیم نیتريد) هستند. عنصر

نیترژن عملاً در دمای اتاق بی‌اثر است، در حالی که عنصر فسفر خود به خود در تماس با هوا آتش می‌گیرد. این مطلب بیان می‌کند که در رفتار شیمیایی این دو عنصر تفاوت‌هایی نیز وجود دارد. اغلب، مشاهده می‌کنیم که ترکیبهای فسفر و نیترژن در یک حالت اکسایش معین، فرمولهای شیمیایی متفاوتی دارند (جدول پ). تفاوت بین فسفر و نیترژن را می‌توان با توجه به نکات زیر توضیح داد:

الف. پیوند سه‌گانه $N \equiv N$ خیلی قویتر از پیوند سه‌گانه $P \equiv P$ است.

ب. پیوند یگانه $P-P$ قویتر از پیوند یگانه $N-N$ است.

ج. الکترونگاتیوی فسفر (2/1) خیلی کمتر از الکترونگاتیوی نیترژن (3/0) است.

د. فسفر با آرایش الکترونی $[Ne]3s^2 3p^3$ به علت در دسترس بودن تراز فرعی $3d$ می‌تواند لایه ظرفیت خود را گسترش دهد و بیش از هشت الکترون در این لایه داشته باشد، در حالی که برای نیترژن با آرایش الکترونی $[He]2s^2 2p^3$ این امکان وجود ندارد.

جدول (پ) ترکیبهای نیترژن و فسفر با عدد اکسایش یکسان که فرمول شیمیایی متفاوت دارند.

عدد اکسایش	ترکیب فسفر	ترکیب نیترژن
0	P_4	N_2
+3	H_3PO_3 (فسفرو اسید)	HNO_2 (نیترو اسید)
+3	Na_3PO_3 (سدیم فسفیت)	$NaNO_2$ (سدیم نیتريت)
+3	P_4O_6	N_2O_3
+5	H_3PO_4 (فسفريك اسيد)	HNO_3 (نيتريك اسيد)
+5	Na_3PO_4 (سدیم فسفات)	$NaNO_3$ (سدیم نترات)

شعاع کوالانسی اتم فسفر ($1/10A$)⁰، برابر بزرگتر از شعاع کوالانسی اتم نیتروژن ($0/7A$)⁰

است. از این رو، انتظار می‌رود که همپوشانی جانبی اوربیتالهای $3p$ بین دو اتم فسفر کمتر از همپوشانی

جانبی اوربیتالهای $2p$ بین دو اتم نیتروژن و در نتیجه، پیوند سه‌گانه $P \equiv P$ خیلی ضعیفتر از پیوند

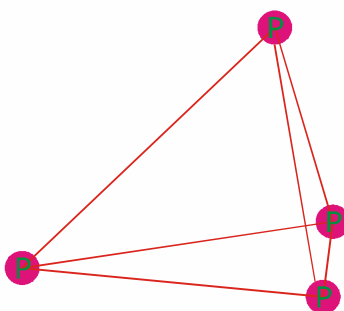
سه‌گانه $N \equiv N$ باشد.

نیتروژن از مولکولهای N_2 تشکیل شده است و هر اتم نیتروژن از طریق اشتراک سه الکترون از

لایه ظرفیت خود با اتم دیگر، آرایش کامل هشتایی را بدست می‌آورد، اما فسفر نمی‌تواند پیوند سه‌گانه

قوی تشکیل دهد و از مولکولهای مجزای P_4 تشکیل شده است. در P_4 ، هر اتم فسفر توسط تشکیل

پیوندهای یگانه با اتمهای مجاور خود به آرایش کامل هشتایی می‌رسد (شکل زیر)



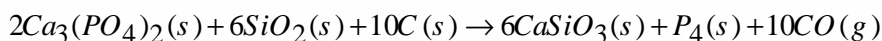
فسفر سفید جامدی مومی شکل است که از مولکولهای چهاروجهی P_4 تشکیل شده است. در این مولکول زاویه

پیوند $P-P-P$ برابر 60° است.

فسفر خالص که غالباً فسفر سفید نامیده می‌شود، ظاهری مومی شکل دارد و در دمای $44/1^\circ C$

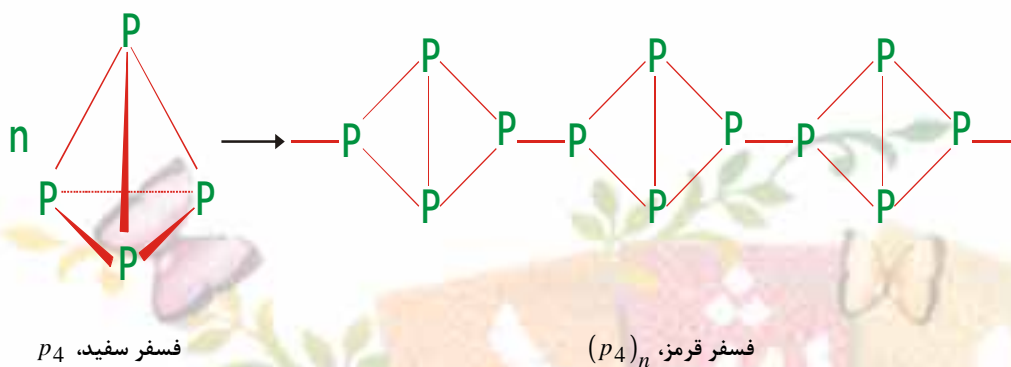
ذوب می‌شود و در دمای $287^\circ C$ می‌جوشد. فسفر را با کاهیدن کلسیم فسفات توسط کربن در مجاورت

سیلیس در دمای زیاد تهیه می‌کنند



فسفر سفید را معمولاً در زیر آب نگهداری می‌کنند، زیرا این عنصر در مجاورت اکسیژن هوا در دمایی بیشتر از دمای اتاق خود به خود مشتعل می‌شود. فسفر سفید به خوبی در کربن دی‌سولفید حل می‌شود و محلول حاصل نسبتاً پایدار است، اما اگر قطعه کاغذ صافی را در این محلول فرو ببریم و سپس آن را خارج کنیم، به محض تبخیر حلال، کاغذ صافی مشتعل می‌شود. اگرچه پیوند یگانه P-P قوی است، اما فسفر سفید بسیار واکنش پذیر است. این واکنش پذیری با توجه به زاویه 60° برای پیوند P-P-P در مولکول چهاروجهی P_4 قابل درک است. این زاویه کوچک سبب شده که فشار در این مولکول زیاد باشد و در نتیجه، این فشار با گسسته شدن پیوندهای P-P برداشته می‌شود.

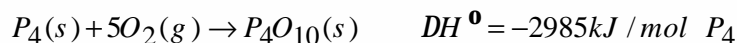
چنانچه فسفر سفید را تا دمای حدود $300^\circ C$ حرارت دهیم، یک پیوند P-P از هر مولکول P_4 شکسته می‌شود و مولکولهای P_4 به یکدیگر می‌پیوندند. از به هم پیوستن مولکولهای P_4 پلیمری از فسفر به وجود می‌آید که رنگ قرمز تیره دارد و به آن فسفر قرمز می‌گویند (شکل زیر). واکنش‌پذیری فسفر قرمز در شرایط عادی خیلی کمتر از فسفر سفید است.



نمایش فسفر قرمز

از سوختن فسفر در مقدار کافی اکسیژن P_4O_{10} تولید می‌شود که با آزاد شدن مقدار قابل

ملاحظه‌ای گرما و نور همراه است



از سوختن فسفر در مقدار محدود اکسیژن P_4O_6 حاصل می‌شود



ساختارهای P_4O_6 , P_4O_{10} در شکل زیر نشان داده شده‌اند. در هر دو ساختار، آرایش

چهاروجهی اتمهای P_4 حفظ می‌شود، اما در هر پیوند $P-P$ بین دو اتم فسفر یک اتم اکسیژن قرار گرفته

است. علاوه بر این، در مولکول P_4O_{10} به هر اتم فسفر یک اتم اکسیژن دیگر نیز متصل است. توجه

کنید که در ساختار فسفرو اسید یکی از اتمهای هیدروژن به طور مستقیم به اتم فسفر متصل است و

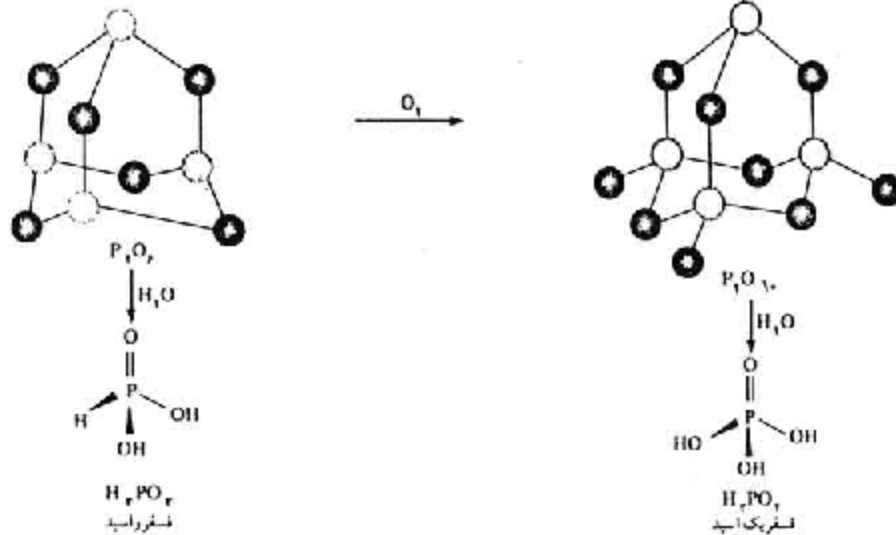
قابل یونیدن نیست؛ بنابراین، فسفرو اسید یک اسید دو پروتونی است. فسفریک اسید جامد و بیرنگ

است و در حالت خالص در دمای 42°C ذوب می‌شود. فسفریک اسید یک اسید سه پروتونی است و هر

سه پروتون آن را می‌توان توسط یک فلز قلیایی جانشین کرد؛ مثلاً، NaH_2PO_4 ، Na_2HPO_4

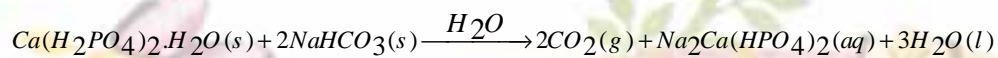
و Na_3PO_4 . نمکهای مونو و دی‌سدیم از واکنش Na_2CO_3 (به عنوان باز) با اسید بدست می‌آیند،





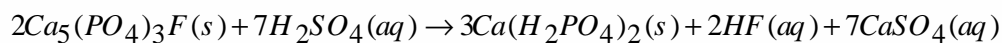
ساختار مولکولهای P_4O_{10} ، P_4O_6 محصول واکنش آنها با آب

اما برای بدست آوردن Na_3PO_4 باید پروتون سوم را جدا کرد. برای جدا کردن پروتون سوم باید مقدار کافی از یک باز قوی مانند $NaOH$ به کار بریم. سدیم فسفات، Na_3PO_4 ، برای پاک کردن رنگ به کار برده می شود، زیرا یون PO_4^{3-} در آب بر اثر آبکافت محلول بازی می دهد. کلسیم فسفاتها نیز موارد استفاده متعددی دارند. مثلاً، اسید ضعیف $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ در گرد شیرینی پزی بکار برده می شود، زیرا با $NaHCO_3$ که آن هم در مخلوط گرد شیرینی پزی وجود دارد، واکنش داده، CO_2 آزاد می سازد که موجب ور آمدن خمیر می شود



$Ca(H_2PO_4)_2$ در کود شیمیایی سوپر فسفات نیز وجود دارد. این کود شیمیایی از اثر سولفوریک

اسید بر سنگ فسفات بدست می آید



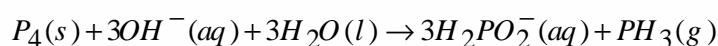
کلسیم مونوهیدروژن فسفات، $CaHPO_4$ ، در خمیردندان به عنوان ساینده برای براق کردن دندانها به کار می‌رود.

یکی دیگر از اسیدهای فسفر، هیپوفسفرو اسید، H_3PO_2 ، است. نمکهای این اسید به علت

پایین بودن حالت اکسایش فسفر که +1 است، به عنوان کاهنده به کار برده می‌شوند. با گرم کردن P_4

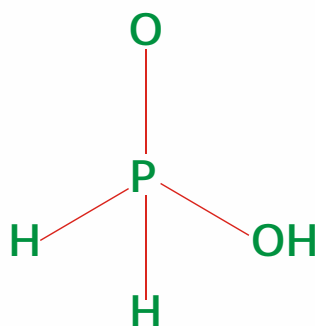
در محلول بازی، اتم فسفر از یک طرف به حالت اکسایش +1 در یون $H_2PO_2^-$ اکسید می‌شود و از

طرف دیگر، به حالت اکسایش -3 در مولکول فسفین، PH_3 ، کاهش می‌یابد.



ساختار هیپوفسفرو اسید به صورت زیر است و در آن دو اتم هیدروژن به طور مستقیم به اتم فسفر،

متصلند و قابل یونیدن نیستند، پس هیپوفسفرو اسید یک اسید تک‌پروتونی است.



تمرین.

اسیدهای هیپوفسفرو اسید، فسفر اسید و فسفریک اسید را بر حسب افزایش قدرت اسیدی مرتب

کنید.