للسلكون في المركب (Si_6H_{14}) والجرمانيوم في المركب (Ge_9H_{20}) وكذلك تظهر هذه الصفة في بعض سبائك الرصاص مثل Na_4Pb_4 و Na_4Pb_9 بأسكال عنقودية (Clusters).

وميل مثل هذه العناصر في تكوين المركبات السلسلية تتناقص ابتداءاً من C وحتى Pb حسب الترتيب الآتي:

$$C >> Si > Ge = Sn >> Pb$$

وهذا يعود إلى قوة الأواصر الذاتية للعنصر.

الزمرة الخامسة

زمرة النيتروجين (VA)

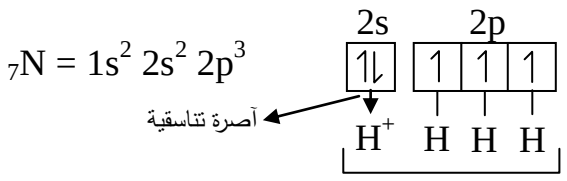
جدول يبين التركيب الإلكتروني وحالات الأكسدة لعناصر الزمرة الخامسة

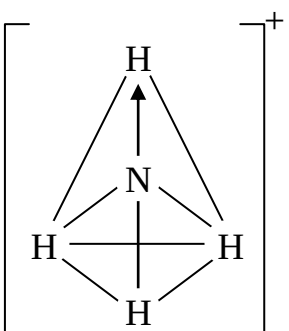
Element	Electronic Configuration	Oxidation States
Nitrogen (N)	$_2$[He] $2s^2\ 2p^3$	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4, +5
Phosphour (P)	$_{10}$[Ne] $3s^2\ 3p^3$	+3, +5
Arsinic (As)	$_{18}$[Ar] $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^3$	+3, +5
Antimony (Sb)	$_{36}$[Kr] $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^3$	+3, +5
Bismuth (Bi)	$_{54}$[Xe] $4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^3$	+3, +5

صفات عناصر الزمرة الخامسة

١. لها ترتيبت إلكتروني خارجي متشابه لذلك تتشابه عناصر الزمرة الخامسة بالخواص الكيميائية لها.

٢. 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 (٨) إلكترونات ولذلك فإن أقصى عدد تآصر يساوي (٤) لتكوين ثلاث أواصر تساهمية متآصرة مع آصرة تناسقية واحدة كما في حالة آيون الأمونيوم (NH_4^+).



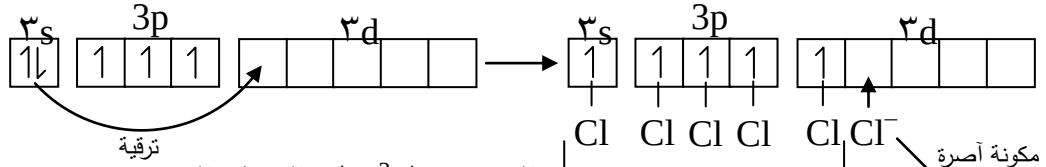


نوع التهجين (sp^3) والشكل الهندسي (رباعي السطوح)

بينما ذرات العناصر الأخرى فلها أوربيتال d فارغ مما يساعد على زيادة عدد إلكتروناتها في الغلاف التكافؤي مثلاً الفسفور يظهر بحالات تأكسدية متعددة مثل HPO_2 و H_3PO_3 و H_3PO_4 و ... الخ. ويتضح من إمكانية الفسفور على استعمال جميع إلكتروناته التكافؤية (خمسة إلكترونات) في تكوين أواصر تساهمية إضافة إلى قدرته في استخدام أوربيتالاته 3d لاستقبال زوج من الإلكترونات من مجموعة مانحة للإلكترونات كما في المعقد الأيوني PCl_6^- (ويحدث هذا عندما تكون المجموعات المرتبطة به ذو كهروسالبية عالية).

$PCl_6^- \rightarrow PCl_5 + Cl^-$

$_{15}P = 1s^2\ 2s^2\ 2p^2\ 3s^2\ 3p^3$

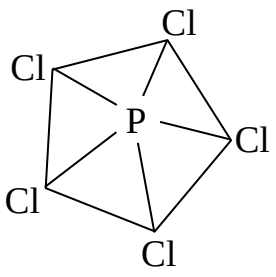


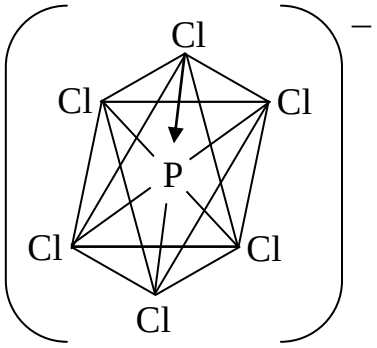
التهجين (sp^3d) والشكل الهندسي

(هرم مربع القاعدة)

التهجين (sp^3d^2) والشكل الهندسي

(ثماني السطوح)

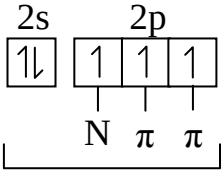


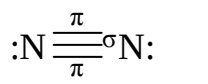


بينما في الحالات التأكسدية لكل من As و Sb و Bi هي 3+ و 5+ كما في MX_3 و MX_5 على التوالي.

٣. يكون النيتروجين أواصر مزدوجة وثلاثية (Triple and Double).

$_7N = 1s^2\ 2s^2\ 2p^3$





التهجين (sp) والشكل الهندسي (مستقيم)

أي أن كل ذرة نيتروجين تستعمل أوربيتالاتها غير المهجنة من خلال التداخل الرأسي لتكوين الأواصر π.

٤. الفسفور والنيتروجين لهما صفة تساهمية (Covalent character) في مركباتهم بينما باقي عناصر الزمرة الخامسة (Bi, Sb, As) يغلب عليها الطابع الآيوني (Ionic character) مثل BiF_3.

٥. تتغير الخواص الحامضية والقاعدية للأكاسيد من حامضية في P إلى القاعدية في Bi.

دراسة خواص جزيئة النيتروجين

تواجده: يتواجد النيتروجين في الهواء الجوي بنسبة ٧٨% من حجمه.

تحضيره : بوساطة التقطير التجزيئي (Fractional Distillation) للهواء المسال (درجة غليان النيتروجين −١٩٦.٨ °م.

نظائره : للنيتروجين نظيران هما $^{14}_{7}N$ وجود بوفرة في الطبيعة حوالي ٩٩.٦% و $^{15}_{7}N$ وجوده بنسبة قليلة جداً حوالي ٠.٣٦٥%.

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.

$N_2 \rightarrow 2N$

تحتاج إلى قيمة ΔH = +٩٤٤.٧ كيلوجول/مول أي أنها جزيئة مستقرة جداً وهذا السبب المباشر الذي يجعل صعوبة دخول النيتروجين في تفاعلات كيميائية وحتى في درجة ٣٠٠٠ °م حيث لا تتفكك جزيئاته في درجة ملحوظة.

من تفاعلاته القليلة:

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

$N_2 + 6Li \rightarrow 2Li_3N$

٢. 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:

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

تآصر النيتروجين

يحتوي غلاف النيتروجين الخارجي على ٥ إلكترونات من خلال ترتيبها الإلكتروني ($1s^2\ 2s^2\ 2p^3$) الذي يسع ٨ إلكترونات للوصول إلى ترتيب الغلاف المغلق (الغاز النبيل).

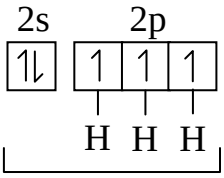
ولكي تملأ ذرة النيتروجين غلافها التكافؤي فيتم بإحدى الطرائق الآتية:

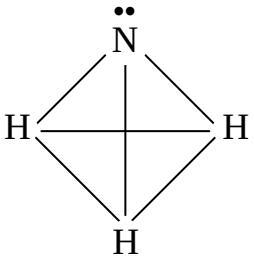
١. اكتساب ٣ إلكترونات وتكوين أيون النيتريد (N^{-3}) كما في حالة نيتريدات العناصر القلوية والقلوية الترابية (ذات الإيجابية العالية) مثل Li_3N و Mg_3N_2

$_7N^{-3} = 1s^2\ 2s^2\ 2p^{3+3}$

٢. تكوين أواصر تساهمية منفردة كالأمونيا

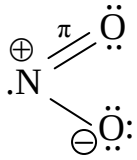
$_7N = 1s^2\ 2s^2\ 2p^3$





التهجين (sp) والشكل الهندسي (هرم مثلثي القاعدة)

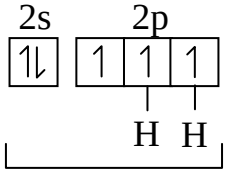
أو تكوين أواصر تساهمية بصورة معقدة (أواصر متعددة):

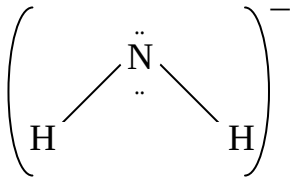
كما في حالة N_2 وجزيئة NO_2 

وجزيئة CN^-

٣. تكوين أواصر تساهمية مع اكتساب إلكترون لتكوين الأميد (NH_2^-) أو الكترونين لتكوين الأمايد (NH^{-2})

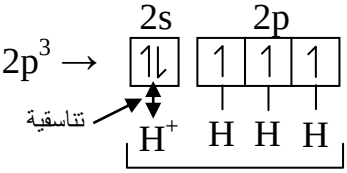
$NH_2^- \rightarrow {}_7N = 1s^2\ 2s^2\ 2p^3 \rightarrow {}_7N^- = 1s^2\ 2s^2\ 2p^4$

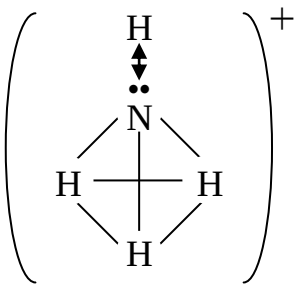




نوع التهجين (sp^3) والشكل الهندسي (زاوي)

٤. تكوين أواصر تساهمية وآصرة واحدة تناسقية مثل NH_4^+

$_7N = 1s^2\ 2s^2\ 2p^3 \rightarrow$ 



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

ملاحظات حول النيتروجين

١. توجد مركبات ثابتة للنيتروجين بحيث يكون الغلاف التكافؤي للذرة المركزية غير كامل مثل أول أوكسيد النيتروجين (أوكسيد النيتريل) NO

$$\cdot\ddot{N} = \ddot{O} \leftrightarrow :\ddot{N} = \dot{O}$$

وثاني أوكسيد النيتروجين (NO_2)

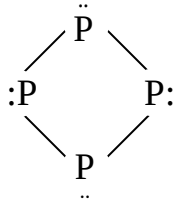
$$\cdot\ddot{N} = \ddot{O}$$
$$\backslash$$
$$\ominus:\ddot{O}$$

٢. يختلف النيتروجين عن باقي أعضاء الزمرة الخامسة من حيث قدرته على تكوين أواصر متعددة وبهذا فإنه يشبه كل من عنصري الكاربون والأوكسجين المجاورين للنيتروجين في الجدول الدوري.

٣. يتواجد النيتروجين على هيئة جزيئات N_2 الذي يحوي على أواصر ثلاثية

$$:N\overset{\pi}{\underset{\pi}{\equiv}}\sigma N:$$

بينما الفسفور يتواجد على هيئة جزيئات P_4 أو بشكل تركيب طبقي متبلمر وفي كلتا الحالتين يكون P أواصر أحادية وذات شكل رباعي السطوح مشوه .



ويتواجد الفسفور بهيئات متعددة منها : الفسفور الأبيض، الفسفور الأسود، الفسفور الأحمر.

والفسفور الأبيض هو مادة سامة جداً ولا يذوب ب الماء بينما الفسفور الأسود يعتبر من أكثر أشكال الفسفور استقراراً ويشابه الكرافيت بالمظهر الخارجي والتوصيل الكهربائي.

أما الفسفور الأحمر فهو متوسط الفعالية بين الفسفور الأسود والأبيض ويكون غير سام وهو الأكثر شيوعاً والخامل كيميائياً الأقل نسبياً.

٤. تكون أواصر نيتروجين– نيتروجين (:N–N:) المنفردة (الأحادية) ضعيفة مقارنة مع الأواصر (C–C) وذلك بسبب التنافر للإلكترونات غير المتآصرة الموجودة على ذرتي النيتروجين. $:N\overset{\pi}{\underset{\pi}{\equiv}}N:$

مركبات النيتروجين (Nitrogen Compounds)

١. 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:

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

كما يحضر كل من نيتريد المغنيسيوم والكالسيوم من تفاعل Mg و Ca مع الأمونيا ويكون التفاعل على مرحلتين لتكوين أميد وسطي كما يلي:

$$3M + 6NH_3 \rightarrow [3M(NH_2)_2] \xrightarrow[\Delta]{\text{تحلل}} M_3N_2 + 4NH_3$$

$$M = Mg, Ca$$

وتتحلل هذه النيتريدات بالماء مكونة الأمونيا وهيدروكسيدات الفلز كما يلي:

$$Li_3N + 3H_2O \rightarrow 3LiOH + NH_3$$

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:

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

إن كيمياء النيتريدات هي ليست متطورة بالشكل الجيد وهذا يعود إلى أن بعض النيتريدات تكون خاملة، كما أن تلك التي تتفاعل تميل إلى التحلل المائي كما يلي:

$$2AlN + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 2NH_3$$

جـ. 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.

ويحضر هذا النوع من النيتريدات من اختزال أوكسيد الفلز أو هاليده بوجود النيتروجين مثل تحضير نيتريد التيتانيوم (TiN) ونيتريد الزركونيوم (ZrN) و WN و MoN و MnN و FeN و ... الخ.

للحصول على TiN و ZrN حسب المعادلات الآتية:

$$2TiO_2 + 4TiC + 3N_2 \rightarrow 6TiN + 4CO$$
$$2ZrCl_4 + N_2 + 4H_2 \rightarrow 2ZrN + 8HCl$$

أو تكوين أميد العنصر (كمركب وسطي) ناتج من تفاعل العنصر مع الأمونيا كما في تحضير Zn_3N_2 كما يلي:

$$3Zn + 6NH_3 \rightarrow [3Zn(NH_2)_2] \xrightarrow{\text{تحلل}} Zn_3N_2 + 4NH_3$$

٢. 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:

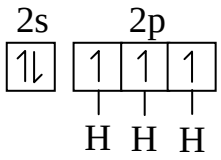
$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \underset{300\ atm}{\overset{(400\text{-}550)\ C^\circ}{\rightleftharpoons}} 3NH_{3(g)} \qquad \Delta H = -92\ KJ/mol$$

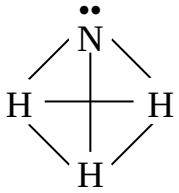
طبيعة وصفات الأمونيا

١) تعتبر الأمونيا من أهم مركبات النيتروجين مع الهيدروجين التي تغلي بدرجة – ٣٣.٥ °م وتتصهر بدرجة –٧٧ °م.

٢) تهجين جزيئة الأمونيا (sp^3) والشكل الهندسي (هرم مثلث القاعدة):

$_7N = 1s^2\ 2s^2\ 2p^3$





٣) يعتبر سائل الأمونيا مذيب قطبي لا مائي له ثابت عزل كهربائي (Dielectric Constant) مقداره (23 D) عند درجة –٣٣ °م.

٤) سلوك الأمونيا السائلة يشابه الماء في التأين الذاتي (Self ionization) وفي هذه الحالة السائلة ترتبط جزيئاتها معاً بوساطة أواصر هيدروجينية وتحقق التوازن الآتي:

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$
$$NH_3 + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

ويعتبر H_3O^+ حامضي قوي مقارنة مع NH_4^+.

٥) غاز الأمونيا عديم اللون و ذو رائحة نفاذة ويكون شديد الذوبان بالماء أكثر من أي غاز آخر (لتر واحد من الماء يذيب أضعاف حجم الغاز) وهذا يعود إلى تكوين الأواصر الهيدروجينية مع المذيب.

ويكون ثابت الاتزان للتفاعل الآتي عند درجة ٢٥ °م:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

مع وجود رائحة للأمونيا مهما كان محلول الأمونيا مخففاً.

٦) يحترق غاز الأمونيا بالهواء وينتج عنه غاز النيتروجين والماء (ولا تكفي الحرارة الناتجة في هذا التفاعل لاشتعال الأمونيا من تلقاء نفسه) كما يلي:

$$NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O$$

٧) يتأكسد آيون الأمونيوم إلى النيتروجين أو أكاسيد النيتروج ين وذلك عند تسخين أملاحه التي تكون آيوناتها السالبة عوامل مؤكسدة مثل $Cr_2O_7^{-2}$ و ClO_4^- و No_3^- و ... الخ كما يلي:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{\phi} N_2 + 4H_2O + Cr_2O_3$$
$$NH_4NO_3 \xrightarrow{\phi} N_2O + 2H_2O$$

وكثيراً ما يكون التسخين شديداً لمثل هذه الأملاح م صحوباً بانفجار لذا تستخدم هذه الأملاح في المفرقعات.

تفاعلات الأمونيا (Ammonia Reactions)

أ) الأميدات والأمايدات (Amids and Imides)

تحضر الأميدات للفلزات القلوية الترابية (IIA) من تفاعل محاليلها مع الأمونيا بوجود القليل من العامل المساعد (عادة تكون عملية قليلة من أمد أملاح العناصر الانتقالية) كما يلي:

$$2Na_{(s)} + 2NH_3 \xrightarrow[FeSO_4]{\text{كمية قليلة من}} 2NaNH_{2(s)} + H_{2(g)}\uparrow$$

وتحضر أميدات أخرى مثل أميد الكادميوم من إضافة أميد البوتاسيوم إلى سائل الأمونيا الحاوي على ملح ذائب للعنصر المراد تحضير أميده كما يلي:

$$CdCl_2 + 2KNH_2 \xrightarrow{NH_{3(l)}} Cd(NH)_2 + 2KCl$$

بينما تحضر الأميدات العضوية الفلزية من تفاعلات التبادل كما يلي:

$$(Me_2Si)_2SO_4 + 3NH_3 \rightarrow (Me_2Si)_2NH + (NH_4)_2SO_4$$

وتتحلل الأميدات والأمايدات مائياً وبسرعة كما يلي:

$$NaNH_2 + H_2O \rightarrow NaOH + NH_3$$
$$Li_3NH + H_2O \rightarrow 2LiOH + NH_3$$

كما يمكن ا ختزال أميد الصوديوم مع الكاربون عند استخدام عامل مساعد كالحرارة كما يلي:

$$NaNH_2 + C \xrightarrow{heat} NaCN + H_2$$

ب) الهيدرازين (Hydrazine) N_2H_4

يحضر من أكسدة الأمونيا جزئياً بوساطة حامض الهيدروكلوريك في المحلول القاعدي أو هايبوكلوريت الصوديوم (Sodium Hypochlorite) وحسب المعادلات الآتية:

$$2NH_3 + NaOCl \rightarrow N_2H_4 + NaCl + H_2O$$ (طريقة راشك)

$$2NH_3 + 2HCl \rightarrow N_2H_4 + Cl_2$$ (Rasching Process)

وكذلك يمكن أن يحضر من تشحيح الأمونيا بوجود الغازات الخاملة.

صفات الهيدرازين

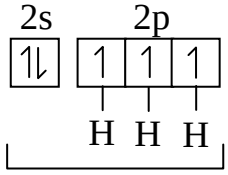
١) سائل مدخن عد يم اللون ينصهر في درجة ١.٨ °م ويغلي بدرجة ١١٤ °م للهيدرازين اللمائي (Anhydrous).

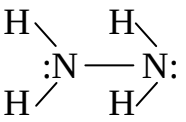
٢) يسلك الهيدرازين كقاعدة ولكنه أقل قاعدية من الأمونيا حيث يكتسب بروتون أو بروتونين من الحوامض مكوناً نوعين من الأملاح:

النوع الأول: اكتساب بروتون واحد بصيغة $N_2H_5^+$

النوع الثاني: اكتساب بروتونين فقط بصيغة $N_2H_6^{++}$

٣)

$_7N = 1s^2\ 2s^2\ 2p^3 \rightarrow$ 



التهجين (sp^3) والشكل الهندسي (هرم مثلثي القاعدة)

ويستخدم كوقود للصواريخ وذلك نظراً للطاقة الكبيرة الناتجة من احتراقه كما في المعادلة الآتية:

$$N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2\uparrow + 2H_2O \qquad \Delta H = -622\ KJ/mol$$

٣. مركبات النيتروجين مع الهالوجينات (هاليدات النيتروجين)

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:

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

صفات NF_3

غاز عديم اللون يغلي بدرجة – ١٢٩ °م ولا يتأثر بالأحماض والقواعد ولكنه يتفكك عند وجود شرارة وهيدروجين كما يلي:

$$2NF_3 + 3H_2 \rightarrow N_2\uparrow + 6HF$$

ب) ثنائي فلوريد ثنائي النيتروجين (N_2F_2)

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

جـ) 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:

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

د) ثالث كلوريد النيتروجين (NCl_3)

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

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

صفات NCl_3

سائل زيتي أصفر اللون يغلي بدرجة ٧١ °م ويكون متفجر وعديم الا ستقرارية جداً ويتحلل إلى غاز النيتروجين والكلور كما يلي:

$$2NCl_3 \xrightarrow{\text{تحلل}} N_2\uparrow + 3Cl_2\uparrow$$

ويذوب بالمذيبات العضوية ويتحلل بالماء مكوناً الأمونيا وهايبوكلوريت الهيدروجين ($HOCl$) كما يلي:

$$NCl_3 + 3H_2O \rightarrow NH_3 + 3HOCl$$

أما مركبات البروم واليود فتوجد على ش كل معقدات مع الأمونيا مثل ثالث يوديد النيتروجين ($NI_3.NH_3$) وثالث بروميد النيتروجين ($NBr_3.NH_3$). وتحضر من إضافة البروم أو اليود إلى الأمونيا كما في المعادلة الآتية:

$$3I_2 + 5NH_3 \rightarrow NI_3.NH_3 + 3NH_4I$$

وتكون هذه المركبات متفجرة وخطرة جداً حيث تنفجر من أقل لمسة أو حرك ة لذا يكون خزنها وحتى تحت الماء خطر للغاية.

عزم القطبين (عزم القطب)

وهو مقدار الشحنة الموجودة على الذرة مضروباً في طول المسافة (الآصرة) بين هذه الذرة والذرة المجاورة.

$$H \xrightarrow{\delta^+ \quad \delta^-} Cl$$

يوجد اختلاف في السلبية الكهربائية لذرة Cl و H ولكون ذرة Cl لها سالبية كهربائية أعلى من ذرة H لذا تظهر شحنة سالبة جزئية على ذرة Cl وشحنة موجبة جزئية على ذرة H وهاتان الشحنتان متساويتان بالمقدار ومختلفتان بالشحنة.

(ويمكن تمثيل عزم القطب بينهما بسهم بحيث تكون نهاية السهم المدبب فوق الذرة الأكثر كهروسالبية بينما النهاية الأخرى فوق الذرة الأقل كهروسالبية).

الفائدة من عزم القطبين

(١) تعيين الشكل الفضائي للجزيئة.

(٢) التعرف على تهجين الذرة المركزية.

الفرق بين CO_2 و SO_2 اعتماداً على عزم القطبين

في حالة CO_2 إن μ = صفر لذلك فإن CO_2 لها شكل هندسي خطي.

$$\ddot{O} \rightleftharpoons C \rightleftharpoons \ddot{O}$$

بينما في حالة SO_2 فإن $\mu \neq$ صفر لذلك فالشكل الهندسي منحني (زاوي).

$$\begin{array}{ccc} & \ddot{S} & \\ \swarrow & & \searrow \\ :O: & & :O: \end{array}$$

وتم الاستنتاج من خلال هذا العزم أنه نظراً للتنافر الحاصل بين الزوج الإلكتروني غير المتآصر على ذرة S مع الإلكترونات المتآصرة بين ذرة S وذرتي O بحيث أن الزاوية O–S–O تصبح أقل من 180° لذلك تكون غير مستقيمة أي الشكل (زاوي) وبذلك يصبح لها عزم قطب.

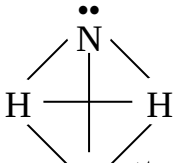
مثال آخر

عند تعيين الشكل الفضائي لجزيئة الأمونيا ففي حالة كون μ = صفر يعني أن:

(١) كل من ذرات الهيدروجين الثلاث وذرة النيتروجين تقع في مستوٍ واحد وبذلك يكون التهجين من نوع (sp^2).

(٢) الزوج الإلكتروني غير المتآصر يكون غير مهجناً أي (لا يدخل بالتهجين)، يعني أن أوربيتال ذري ($2p_2$) التابع لذرة النيتروجين.

ولكن بظهور عزم القطبين في الجزيئة فقد تم إلغاء افتراض كل من رقم (١) و (٢) وتم التوصل إلى أن ا لتهجين لجزيئة الأمونيا من نوع (sp^3) والشكل الفضائي هو هرم مثلث القاعدة.

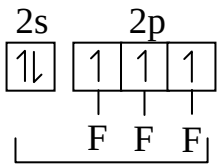


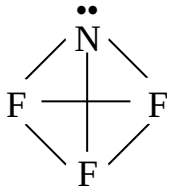
للتعرف على أوجه التشابه والاخ ف بين المركبين NF_3 و NH_3

أوجه التشابه:

NF_3

$_7N = 1s^2\ 2s^2\ 2p^3$



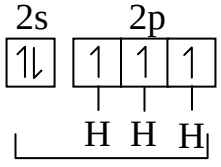


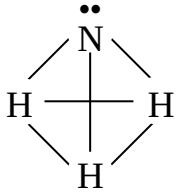
نوع التهجين (sp^3)

والشكل الهندسي (هرم مثلثي القاعدة)

NH_3

$_7N = 1s^2\ 2s^2\ 2p^3$





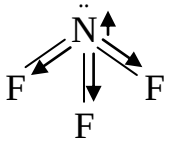
نوع التهجين (sp^3)

والشكل الهندسي (هرم مثلثي القاعدة)

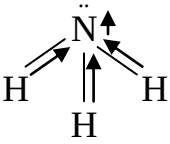
أوجه الاختلاف:

(١) لا يسلك NF_3 كقاعدة لويس على الرغم من احتواء ذرة النيتروجين المركزية على مزدوج إلكتروني منفرد بسبب السالبية الكهربائية العالية للفلور حيث تعمل على سحب الكثافة الإلكترونية من قبل ذرات الفلور إلى جانبها بعيداً عن ذرة النيتروجين وبذلك تصبح ذرة النيتروجين عاجزة عن منح المزدوج الإلكتروني المنفرد بينما نجد NH_3 تسلك كقاعدة لويس.

(٢) إن عزم NF_3 (μ = ٠.٢٣ ديباي) وتعزى هذه القيمة إلى أن عزم الأقطاب الناتجة من الأواصر الثلاث في NF_3 تكون بعكس اتجاه عزم ثنا ئي القطب الناتج عن الزوج الإلكتروني غير المتآصر وذلك لكون F ذو كهروسالبية أعلى من N لذلك يكون اتجاه عزم القطب باتجاه ذرات F.



أما في حالة الأمونيا فإن قيمة عزم الأمونيا أي (μ = ١.٤٧ ديباي) وتعزى هذه القيمة الكبيرة إلى أن عزم القطب الناتج عن المزدوج الإلك تروني يكون لهما نفس اتجاه عزم القطب الناتج عن الأواصر الثلاث أي اتجاه عزم القطب باتجاه ذرة النيتروجين.



وهكذا تكون محلة العزم عالية للأمونيا ومنخفضة لثالث فلوريد النيتروجين.

٤. أكاسيد النيتروجين (Oxides of Nitrogen)

إن أكاسيد النيتروجين لا تشابه أكاسيد بق ية 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:

(١) من التحلل الحراري لنترات الأمونيوم بدرجة ١٨٠–٢٥٠ °م كما يلي:

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

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

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

صفات N_2O

غاز عديم اللون وأقل فعالية من أكاسيد النيتروجين . له درجة غليان – ٨٩ °م وذو رائحة عطرة وحلو المذاق والذي يستعمل عند مزجه مع الأوكسجين في التخدير لطب الأسنان والعمليات الصغرى ويطلق عليه بالغاز المضحك.

وله تهجين من نوع (sp) وشكل هندسي مستقيم.

وقد أظهرت المطيافية تحت الحمراء أي جزيئيه غير متناظرة ويحتمل أن يكون تركيبها ذات تهجين رنيني كما يلي:

$$: N \equiv \overset{\oplus}{N} - \ddot{O}: \overset{\ominus}{} \leftrightarrow : \ddot{\underset{\ddot{}}{N}} \overset{\ominus}{} = \overset{\oplus}{N} = \ddot{O}$$

وبهذا فإنه يشابه الصيغة التركيبية لجزيئة CO_2

$$\ddot{O} = C = \ddot{O}$$

ب) أوكسيد النيتريك (Nitric Oxide) NO

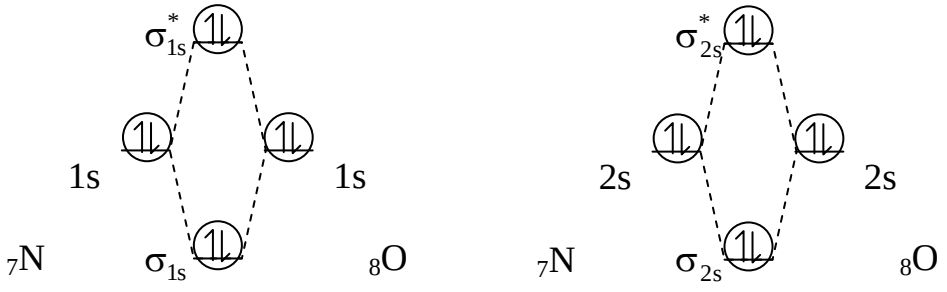
يحضر من اختزال حامض النيتريك لفلز النحاس كما يلي:

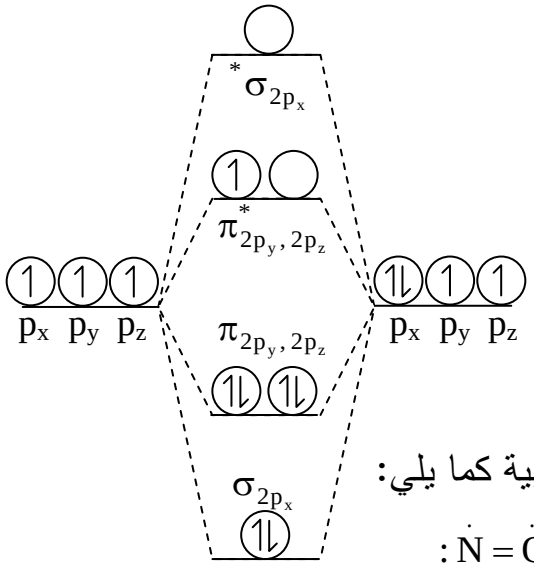
$$8HNO_3 + 3Cu \rightarrow 2NO + 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O$$

صفات NO

غاز عديم اللون في الحالة الغازية وأزرق اللون في الحالة السائلة والصلبة وله درجة غليان – ١٥٢ °م وهو أوكسيد متعادل . ولجزيئة NO لها صفة بارامغناطيسية لاحتوائها على إلكترون منفرد ولتوضيح ذلك حسب نظرية الأوربيتال الجزيئي:

$${}_7N = 1s^2\ 2s^2\ 2p^3 \quad , \quad {}_8O = 1s^2\ 2s^2\ 2p^4$$



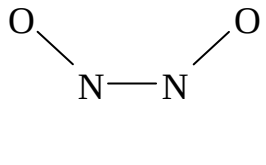


وبذلك له صيغة تركيبية كما يلي:

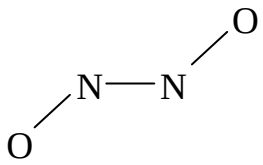
$$:\dot{N}=\ddot{O}\leftrightarrow:\ddot{N}=\dot{O}:$$

وبوجو د الإلكترون المنفرد معطياً اللون الأزرق وعندما يتكثف ويصبح سائل أو صلب يفقد NO الإلكترون الموجود في $\pi 2p_2$ بسهولة مكوناً آيون النيتروزونيوم NO^+ بحيث ترتبط جزيئات NO في الحالة الصلبة أو السائلة مع بعضها البعض بأواصر ضعية مكونة جزيئة ثنائية التبلمر.

ومن خلال رتائج أطياف الأشعة تحت الحمراء وحيود الأشعة السينية بحيث تم اقتراح ثلاثة تراكيب ثنائية التبلمر يتضمن اثنان منها وجود الآصرة N–N في الجزيئة المستوية الذي يعطي الأيزمرين سيز وترانس كما يلي:

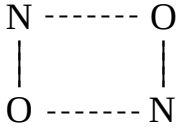


(Cis isomer)



(Trans isomer)

أما الدايمر الثالث فيكون فيه ترتيب الذرات على هيئة مستطيلة كما يلي:



جـ) ثلاثي أوكسيد ثنائي النيتروجين (Dinitrogen oxides) N_2O_3

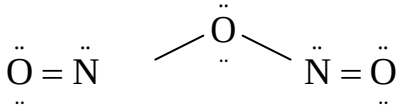
صفات N_2O_3

يكون معروف في الحالة الصلبة فقط أزرق اللون ويتحلل بدرجة انصهار – ١١٠ °م إلى NO و NO_2 في الحالة السائلة والغازية:

$$N_2O_{3(g)} = NO_{(g)} + NO_{2(g)}$$

وهذا يعني أن N_2O_3 في الظروف الاعتيادية هي كيمياء خليط متساوي من NO و NO_2.

وله صيغة تركيبية كما يلي:



د) أكاسيد ثنائي أوكسيد النيتروجين (Nitrogen Dioxide) NO_2 ورباعي أوكسيد ثنائي النيتروجين (Dinitrogen tetraoxide) N_2O_4

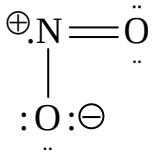
صفات NO_2 و N_2O_4

(١) يكون NO_2 ذات لون بني ويمتلك صفة البارمغناطيسية بينما N_2O_4 يكون عديم اللون وذو مركب مستو وذات صفة دايامغناطيسية.

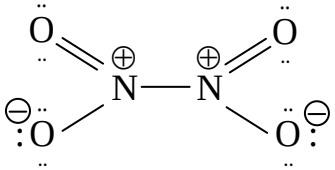
(٢) إن NO_2 في حالة توازن مع N_2O_4

$$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$$

أي أن N_2O_4 تنتج من ازد واج الإلكترونين المنفردين لجزيئتي NO_2 والتفاعل ماص للحرارة ويتفكك NO_2 ويزداد التفكك بزيادة درجة الحرارة إلى ١٠٠ °م. وعند التكثيف للخليط إلى مادة صلبة نجد أن الشبكية مكونة من وحدات N_2O_4 فقط.



الصيغة التركيبية لـ (NO_2)



الصيغة التركيبية لـ (N_2O_4)

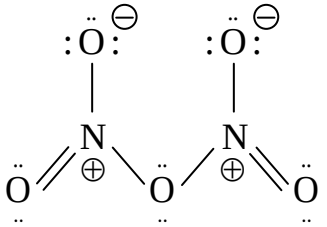
هـ) خامس أوكسيد ثنائي النيتروجين (Dinitrogen Pentaoxide) N_2O_5

يحضر من سحب الماء من حامض النيتريك بوساطة خامس أوكسيد الفسفور كما يلي:

$$4NHO_3 + P_4O_{10} \rightarrow 2N_2O_5 + 4HPO_3$$

صفات N_2O_5

يكون صلب عديم اللون مستقراً عند درجة الصفر المئوي غير انه يتفكك ببطء مع ارتفاع درجة الحرارة إلى N_2O_4 و O_2 ويتفاعل بشدة مع الماء مكوناً حامض النيتريك ويعد من العوامل المؤكسدة القوية. وله صيغة تركيبية كما يلي:



الحوامض الأوكسيجينية للنيتروجين (Oxy-acids of Nitrogen)

أ) حامض الهايبونيتروز (Hyponitrous acid) $H_2N_2O_2$ أو (حامض النيتريك "I")

يحضر بتأثير حامض النيتروز على الهيدروكسيل أمين كما يلي:

$$HNO_2 + NH_2OH \rightarrow HON=NOH + H_2O$$

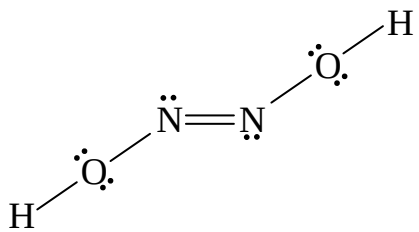
صفات $H_2N_2O_2$

مادة صلبة بشكل بلورات بيضاء اللون ويعتبر حامض ثنائي القاعدة ضعيف ويتحلل إلى الماء وأوكسيد النيتروز كما يلي:

$$H_2N_2O_2 \xrightarrow{\text{تحلل}} H_2O + N_2O$$

وله صيغة تركيبية كما يلي:

وقد دلت الدراسات الطيفية على وجوده بشكل ترانس (HON=NOH)



ب) حامض النيتروز (Nitrous acid) (HNO_2) أو (حامض النيتريك "III")

يحضر بطريقتين

(١) من تفاعل الأحماض المخففة مع آيون النيتريت ويكون التحضير آنياً كما يلي:

$$NaNO_2 + \text{dil. } HCl \rightarrow HNO_2 + NaCl$$

(٢) بإذابة N_2O_3 بالماء معطياً حامض النيتروز اللامائي كما يلي:

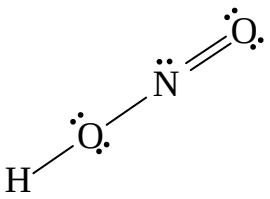
$$N_2O_3 + H_2O \rightarrow 2HNO_2$$

صفات HNO_2

وهو حامض غير معروف بصورته الحرة (الطليقة) ويكون غير مستقر ما عدا في المحاليل المخففة ويتحلل الحامض بالحرارة معطياً النواتج الآتية:

$$3HNO_2 \xrightarrow{heat} HNO_3 + 2NO + H_2O$$

وله صيغة تركيبية كما يلي:



ج) حامض النيتريك (V) (Nitric acid) HNO_3

يحضر من تفاعل نيترات البوتاسيوم مع حامض الكبريتيك المركز بدرجة الصفر المئوي بالتقطير تحت ضغط مخلخل للحصول على الحامض النقي كما يلي:

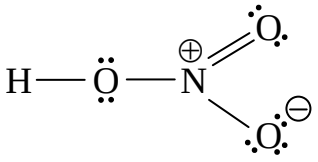
$$KNO_3 + \text{Conc. } H_2SO_4 \rightarrow HNO_3 + KHSO_4$$

صفات HNO_3

(١) سائل عديم اللون ينصهر بدرجة −٤١.٦ °م ويغلي بدرجة ٨٣ °م ويجب خزنه تحت درجة الصفر المئوي لمنع التفكك البسيط للحامض حسب المعادلة الآتية:

$$4HNO_3 \rightarrow 4NO_2 + 2H_2O + O_2$$

(٢) له صيغة تركيبية كما يلي:



(٣) له درجة عالية من التأين الذاتي كما يلي:

$$2HNO_3 \rightleftharpoons H_2NO_3^{\oplus} + NO_3^{\ominus}$$

$$H_2NO_3^{\oplus} \rightleftharpoons H_2O + NO_2^{\oplus}$$

ويتأين كلياً بالماء إلى آيون النيترات وآيون الأوكسونيوم كما يلي:

$$HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^{\oplus} + NO_3^{\ominus}$$

وحامض النيتريك هو حامض قوي أحادي القاعدية وتعتبر كل أملاحه قابلة للذوبان بالماء.

(٤) يعتبر حامض النيتـريك عامل مؤكسد قوي وتزداد قدرته على التأكسد بزيادة التركيز ودرجة الحرارة.

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:

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

ويهاجم الذهب والبلاتين لتكوين الكلور لهذه الفلزات كما يلي:

$$Au + HNO_3 + 4HCl \rightarrow H[AuCl_4] + NO + 2H_2O$$

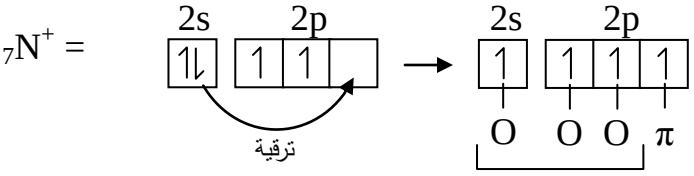
$$Au + Cl_2 \rightarrow AuCl_3$$

(Cloro in water)

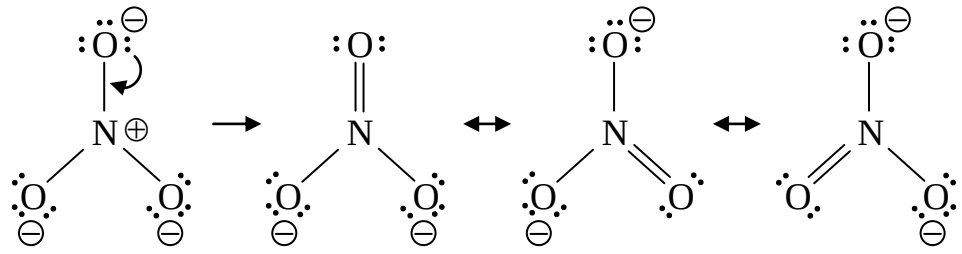
آيون النترات (NO_3^-) (Nitrate Ion)

وهي ذات صيغة مستوية ويعود الثبات الآيوني لها إلى طاقة الرنين (حالات الرنين) لها:

$${}_7N = 1s^2\ 2s^2\ 2p^3 \rightarrow {}_7N^+ = 1s^2\ 2s^2\ 2p^2$$



نوع التهجين (sp^2) والشكل الهندسي (مثلث مستوي)



مركبات عناصر الزمرة الخامسة (P و As و Sb و Bi)

١. الهيدريدات (Hydrides)

تكون عناصر الزمرة الخامسة هيدريدات أحادية الجزيئة وغازية وبصيغة (MH_3) ومن المعروف تقل عموماً ثبات هذه الهيدريدات أي استقرارها الحراري من الأعلى إلى الأسفل تبعاً لانخفاض طاقة الآصرة لها.

Hydride	M−H	Bond Energy (E) KJ/mol
NH_3 (Ammonia)	N−H	391
PH_3 (Phosphine)	P−H	322
AsH_3 (Arsine)	As−H	274
SbH_3 (Stibine)	Sb−H	255
BiH_3 (Bismuthine)	Bi−H	

تحضر من تفاعل ثلاثي كلوريد العنصر (MCl_3) مع هيدريد فلزي مثل رابع هيدريد الألمنيوم الليثيوم أو يسمى النات الليثيوم (Lithium alante) $LiAlH_4$ وهي من أحدث طرق تحضير الفوسفين حسب المعادلة الآتية:

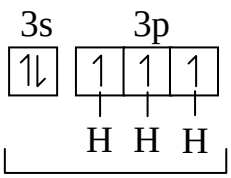
$$4PCl_3 + 3LiAlH_4 \rightarrow 4PH_3 + 4LiCl + 3AlCl_3$$

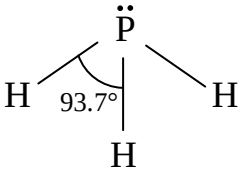
للتعرف على وجه الاختلاف والتشابه بين الفوسفين والأمونيا:

أوجه التشابه:

PH_3

$_{15}P = {}_{10}[Ne]\ 3s^2\ 3p^3$

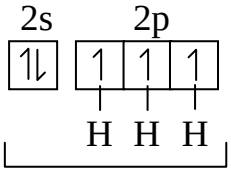


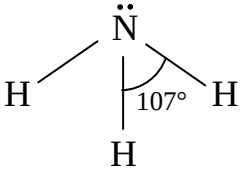


نوع التهجين (sp^3) والشكل الهندسي (هرم مثلثي القاعدة)

NH_3

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





نوع التهجين (sp^3) والشكل الهندسي (هرم مثلثي القاعدة)

أوجه الاختلاف:

(١) يمتلك الفوسفين تركيب هرمي والزاوية (HPH) تساوي °93.7 أصغر مما في الأمونيا وتقارب قيمتها الزاوية بين الأواصر الناتجة من تداخل الأوربيتالات p للفسفور مع أوربيتالات s للهيدروجين °90 دون افتراض تهجين sp^3 لذرة الفسفور وبناءاً على ذلك فإن الإلكترونين غير المتآصرين على ذرة الفسفور يغلب عليها الطابع s (s character) وتكون موزعة بشكل كروي حول النواة لهذه الذرة الأمر الذي يعرقل إمكانية الفوسفين على المساهمة بهذه الإ لكترونات كي يسلك كقاعدة لويس بعكس الأمونيا إذ يستدل من الزاوية (HNH) تساوي °107 إلى أن ذرة النيتروجين مهجنة sp^3 وأن زوج الإلكترونات غير المتآصرة الموجود في اوربيتال sp^3 المهجن والمتجه نحو النيتروجين نحو أحد أركان شكل رباع السطوح الأمر الذي يسهل من إمكانية مساهمة الأمونيا بهذه الإلكترونات ويجعلها من قواعد لويس القوية.

وبذلك فإن ميل هيدريدات عناصر الزمرة الخامسة للتفاعل كقواعد لويس يقل من النيتروجين إلى البزموث.

(٢) تنتج أملاح الفوسفونيوم (Phosphonium) من تفاعل الفوسفين مع الأحماض القوية غير المؤكسدة مثل HI كما يلي:

$$PH_3 + HI \rightarrow PH_4^{\oplus}I^{\ominus}$$

ويتحلل يوديد الفوسفونيوم بالماء فوراً مكوناً الفوسفين كما يلي:

$$PH_4^+ + H_2O \rightarrow PH_3 + H_3O^+$$

وهذا يعني أن PH_4^+ يكون غير ثابت وغير مستقر بينما NH_4^+ ثابت ومستقر.

هيدريدات الزرنيخ (Arsine) AsH_3

وهو مركب سام ويتحلل بسهولة بالحرارة إلى م كوناته ويترب الزرنيخ على شكل راسب رصاصي اللون بشكل مرآة وتستخدم هذه الخاصية للكشف عن الزرنيخ ويعرف باختبار مارس (Marsh test).

هيدريدات الأنتيمون (Stibine) SbH_3

وهو يشبه الآرسين إلا أنه أقل ثباتاً منه حيث أن المرآة الزرنيخية تذوب بمحلول هايبوكلوريت الصوديوم (NaOCl) في حين لا تذوب المرآة الأنتيمونية المتكونة في هذا المحلول.

وجميع هيدريدات عناصر الزمرة الخامسة هي عوامل مختزلة قوية بحيث تشتعل بالهواء مكونة الأكاسيد مثل:

$$2AsH_3 + 3O_2 \rightarrow As_2O_3 + 3H_2O$$

٢. الهاليدات (Halides)

تكون أفراد الزمرة الخامسة نوعين من الهاليدات وهي:

أ) الهاليدات الثلاثية (Trihalides) MX_3

$$PX_3, AsX_3, SbX_3, BiX_3$$

وتحضر ما عدا (ثالث فلوريد الفسفور) من تفاعل الهالوجين مع زيادة من العنصر بينما PF_3 يحضر من تفاعل ثنائي فلوريد الخارصين مع ثالث كلوريد الفسفور كما يلي:

$$3ZnF_2 + 2PCl_3 \rightarrow 2PF_3 + 3ZnCl_2$$

صفات الهاليدات الثلاثية

(١) يغلب عليها الطابع التساهمي كما تزداد الخواص الآيونية من P ← Bi لنفس الهاليدات.

هاليد آيوني $BiCl_3$ $SbCl_3$ $AsCl_3$ PCl_3 هاليد تساهمي

تزداد الخواص الآيونية بهذا الاتجاه

تظهر الخواص الآيونية إذا كان هناك فرق كبير ب الكهروسالبية بين الذرتين بينما تظهر الخواص التساهمية إذا كان هناك تساوي أو تقارب بالكهروسالبية بين الذرتين.

هاليد تساهمي PI_3 PBr_3 PCl_3 PF_3 هاليد آيوني

تزداد الخواص التساهمية بهذا الاتجاه

(٢) تتحلل الهاليدات الثلاثية في الماء معطية الح امض المقابل وهيدروكسيد الفلز مثال:

$$PCl_3 + 3H_2O \rightarrow P(OH)_3 + 3HCl$$
$$\text{or}$$
$$H_3PO_3$$

ب) الهاليدات الخماسية (Pentahalides)

أمثلة حول أنواعها:

PF_5, AsF_5, SbF_5, BiF_5, PCl_5, PBr_5, $SbCl_5$

AsF_5 وهو الهاليد الخماسي الوحيد للزرنيخ.

٣. الأكاسيد (Oxides)

يوجد نوعان من الأكاسيد:

في حالة الأكسدة الثلاثية بصيغة M_2O_3

وفي حالة الأكسدة الخماسية بصيغة M_2O_5

وتزداد الخواص القاعدية لأكاسيدها بازدياد العدد الذري أي أن أوكسيد الفسفور والزرنيخ تعتبر أكاسيد حامضية لكون P لا فلز و As شبه فلز وأوكسيد الأنتيمون

تعتبر أكاسيد أمفوتيرية لكون Sb شبه فلز، بينما أوكسيد البزموث تعتبر أكاسيد قاعدية لكون Bi فلز.

(إن تسمية أكاسيد الفسفور الثلاثي والخماسي يعود إلى أسباب تاريخية رغم أن الصيغة صحيحة لهذه الأكاسيد لذلك تكون P_4O_6 وليس P_2O_3 و P_4O_{10} وليس P_2O_5.

خواص خامس أوكسيد الفسفور (Pentaoxide Phosphour) P_4O_{10}

(١) له قابلية شديدة على امتصاص الماء ويعود ذلك إلى ميل ذرات العنصر (P) في P_4O_{10} إلى اكتساب الإلكترونات لذلك يستخدم في تجفيف المركبات التي لا تتفاعل معه الذي له القابلية على امتصاص الماء من معظم الح وامض الأوكسجينية اللامائية ويحولها إلى أنهيدريدات مثلاً حامض النيتريك وحامض الكبريتيك كما يلي:

$$HNO_3 \xrightarrow{P_4O_{10}} N_2O_5$$
$$H_2SO_4 \xrightarrow{P_4O_{10}} SO_3$$

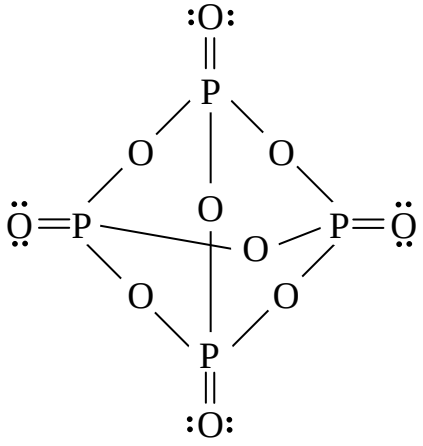
(٢) يذوب P_4O_{10} بالماء مكوناً حامض الفسفوريك كما يلي:

$$P_4O_{10} + 6H_2O \rightarrow 4H_3PO_4$$

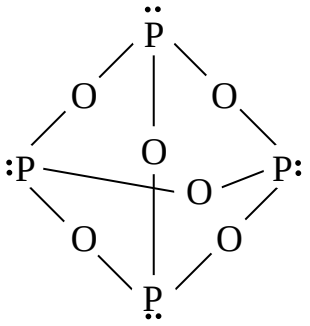
ويذوب P_4O_{10} بالماء مكوناً حامض الفسفوروز كما يلي:

$$P_4O_6 + 6H_2O \rightarrow H_3PO_3$$

(٣) الصيغ التركيبية لكل من P_4O_6 و P_4O_{10}



(P_4O_{10})



(P_4O_6)

أما أكاسيد الزرنيخ مثل As_4O_6 و As_4O_{10}

وأكاسيد الأنتيمون مثل Sb_4O_6 و Sb_4O_{10}

بينما البزموث فا لأوكسيد الوحيد المعروف له هو أوكسيد البزموث الثلاثي (Bi_2O_3) وله سلوك قاعدي.

الحوامض الأوكسجينية للفسفور (Oxo-acids of Phosphour)

الخواص العامة

(١) يكون الفسفور العديد من الحوامض الأوكسجينية لا تعرف جميعها بصورة حرة ولكن قسم منها بصورة أملاحه فقط.

(٢) إن ذرات الفسفور في الحوامض ومشتقاتها ذات تهجين (sp^3) وتحتل الذرات الأربع المرتبطة مباشرة مع الفسفور أركان رباعي السطوح بينما ذرات P المركز.

أ) حامض الهايبوفوسفوروز (Hypophosphorous acid) H_3PO_2

يحضر من تفاعل حامض الكبريتيم المخفف مع هايبوفوسفات الباريوم المحضر من تفاعل الفسفور الأبيض مع هيدروكسيد الباريوم كما يلي:

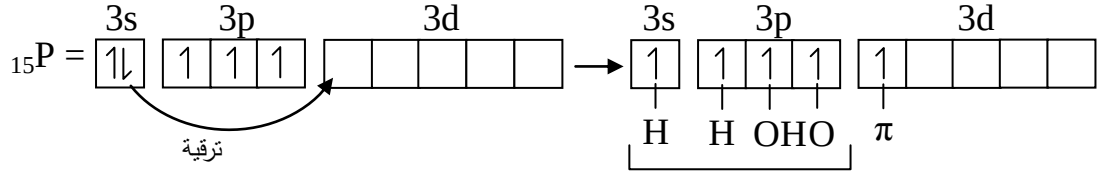
$$Ba(H_2PO_2)_2 + dil.\ H_2SO_4 \rightarrow 2H[H_2PO_2] + BaSO_4$$

صفات H_3PO_2

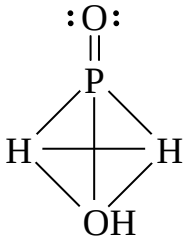
(١) وهو بلورات عديمة اللون ينصهر بدرجة ٢٦.٥ °م، ويمثل الحامض وأملاحه عوامل مختزلة قوية إذ يحول النحاس إلى هيدريدات النحاس.

(٢) وللتعرف على الصيغة التركيبية للحامض:

$_{15}P = {}_{10}[Ne]\ 3s^2\ 3p^3$



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



(٣) ويستدل من خلال دراسة N.M.R. على أن ذرتين من الهيدروجين مرتبطة مباشرة مع ذرة الفسفور مع وجود مجموعة هيدروكسيل مرتبطة مع الفسفور أي يمكن أن يفقد ذرة الهيدروجين المتصلة بالأوكسجين فقط على هيئة بروتون مكونة الآيون السالب $[H_2PO_2]^-$ فهو حامض أحادي القاعدة.

$$H_3PO_2 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_2^-$$

ب) حامض الفوسفوروز (Phosphorous acid) H_3PO_3

(١) ويحضر من تفاعل P_4O_6 مع الماء البارد كما يلي:

$$P_4O_6 + 6H_2O \rightarrow H_2PO_3$$

(٢) من التحلل المائي لثالث كلوريد الفسفور كما يلي:

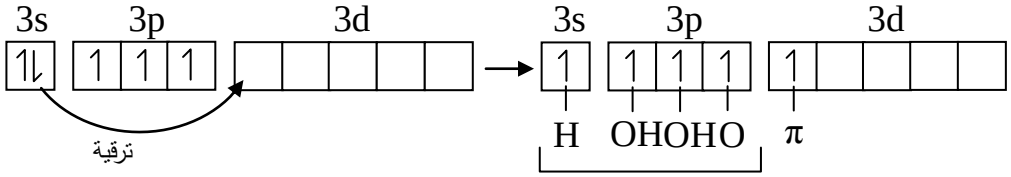
$$PCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HCl$$

صفات H_3PO_3

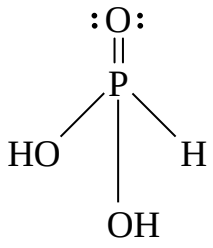
(١) وهو مادة بلورية بيضاء متميعة ينصهر بدرجة ٧٠ °م ويتفكك عند تسخين الحامض إلى الفوسفين وحامض الفوسفوريك كما يلي:

(٢) للتعرف على الصيغة التركيبية للحامض:

$_{15}P = {}_{10}[Ne]\ 3s^2\ 3p^3$



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



(٣) من دراسة أطياف N.M.R. للحامض وأملاحه وجد أن ذرة هيدروجين واحدة مرتبطة مباشرة مع ذرة الفسفور مع وجود مجموعتين من الهيدروكسيل مرتبطة بذرة الفسفور لذلك يمكن أن يفقد اثنين من ذرات الهيدروجين مكوناً الآيونين السالبين $H_2PO_3^-$ و $HPO_3^=$ أي ثنائي القاعدة:

$$H_3PO_3 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_3^- \qquad k_1 = 1.6 \times 10^{-2}$$
$$H_2PO_3^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_3^= \qquad k_2 = 7 \times 10^{-7}$$

ويمثل الحامض وأملاحه عوامل مختزلة قوية.

جـ) حامض الفوسفوريك أو أورثوفوسفوريك (Orthophosphouric acid) H_3PO_4

(١) يحضر من تفاعل حامض الكبريتيك المركز مع صخور الفوسفات المسحوقة (فوسفات الكالسيوم).

(٢) من إذابة P_4O_{10} مع الماء كما يلي:

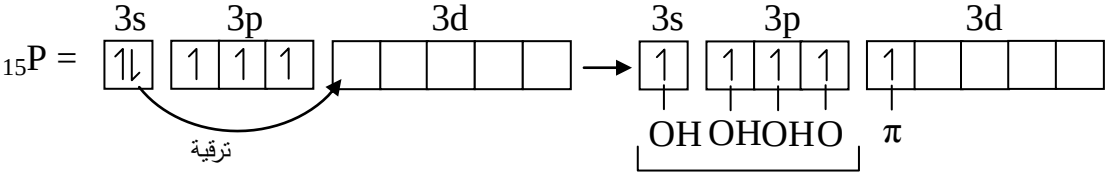
$$P_4O_{10} + 6H_2O \rightarrow 4H_3PO_4$$

صفات H_3PO_4

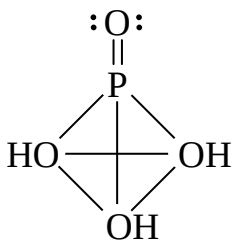
(١) مركب بلوري عديم اللون له درجة انصهار ٤٢ °م وذو قوة حامضية تشابه قوة حامضية حامض الفوسفوروز.

(٢) للتعرف على الصيغة التركيبية للحامض كما يلي:

$_{15}P = {}_{10}[Ne]\ 3s^2\ 3p^3$



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



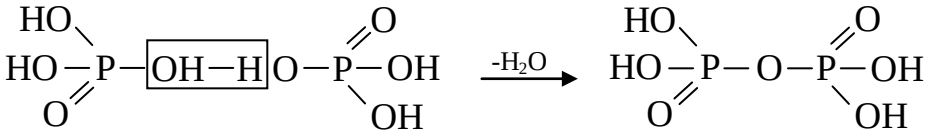
(٣) يمكن أن يفقد ثلاث ذرات هـ يدروجين المرتبطة مع ذرات الأوكسجين أي يمر بثلاث مراحل للحصول على PO_4^{-3} في المرحلة الأخيرة أي أن الحامض هو ثلاثي القاعدة:

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \qquad k_1 = 7.5 \times 10^{-3}$$
$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{=} \qquad k_2 = 6.2 \times 10^{-8}$$
$$H_2PO_4^{=} + H_2O \rightleftharpoons H^+ + PO_3^{\equiv} \qquad k_3 = 1.1 \times 10^{-12}$$

د) حامض البايرفوسفوريك (Pyrophosphouric acid) $H_4P_2O_7$

(١) يحضر من تسخين الأورثوفوسفوريك عند درجة ٢٤٠ °م أي عملية فقدان جزيئة ماء كما يلي:

$$2H_3PO_4 \rightarrow H_4P_2O_7 + H_2O$$



(٢) من تسخين الأورثوفوسفوريك مع أوكسجين كلوريد الفوسفوروز كما يلي:

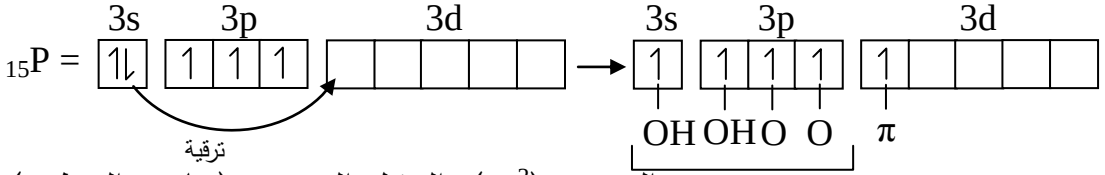
$$5H_3PO_4 + POCl_3 \rightarrow 3H_4P_2O_7 + 3HCl$$

صفات $H_4P_2O_7$

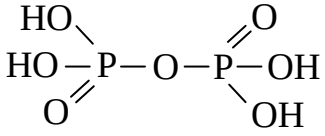
(١) ينصهر بدرجة ٦١ °م وهو أقوى حامضية من الأورثوفوسفوريك ويتحلل الآيون $P_2O_7^{-4}$ بالمحلول المائي ببطء شديد إلى الأورثوفوسفوريك.

(٢) للتعرف على الصيغة التركيبية للحامض كما يلي:

$$_{15}P = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3$$



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



(٣) وهو حامض رباعي القاعدة $P_2O_7^{-4}$ وتعرف أملاحه بصورة جيدة مثل بايرفوسفات الصوديوم ($Na_4P_2O_7$).

الزمرة السادسة

زمرة الأوكسجين (VIA)

جدول يبين التركيب الإلكتروني وحالات الأكسدة لعناصر الزمرة السادسة.

Elements	Electronic Structure	Oxidation States
Oxygen (O)	$_{2}[He]\ 2s^2\ 2p^4$	-2, -1
Sulfur (S)	$_{10}[Ne]\ 3s^2\ 3p^4$	-2, +2, +4, +6
Selenium (Se)	$_{18}[Ar]\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^4$	-2, +2, +4, +6
Tellurium (Te)	$_{36}[Kr]\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^4$	+2, +4, +6
Polonium (Po)	$_{54}[Xe]\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^4$	+2, +4

الخواص العامة لعناصر الزمرة السادسة

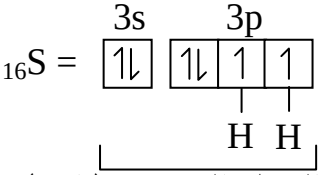
١. الترتيب الإلكتروني لأفراد الزمرة السادسة يقل بإلكترونين عن الترتيب الإلكتروني للغاز النبيل ($ns^2\ np^4$) أي يتشبع بـ ٨ إلكترونات وعليه لكي يكتمل الترتيب الإلكتروني بحيث يأخذ الغلاف المغلق (الغاز النبيل) بإحدى الطرائق الآتية:

أ. اكتساب الإلكترونين لتكوين الأوكسيد O^{-2} وكبريتيد S^{-2} وتلينيد Te^{-2} وسيلينيد Se^{-2}، إلا أن هذه الآيونات لا توجد إلا في مركباتها مع العناصر ذات الإيجابية العالية (القلوية والقلوية الترابية) مثل كبريتيد الصوديوم Na_2S.

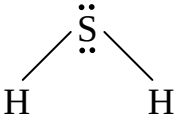
ب. تكوين آصرتين تساهميتين منفردتين (أحاديتين) مثل جزيئة H_2O و H_2S و $(CH_3)_2S$ و ... الخ.

H_2S

$_{16}S = {}_{10}[Ne]\ 3s^2\ 3p^4$

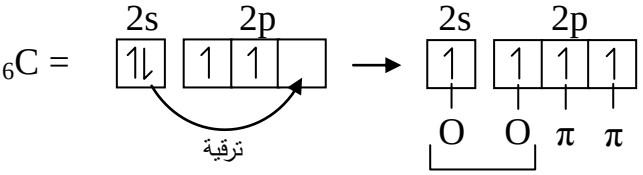


التهجين (sp^3) والشكل الهندسي (زاوي)

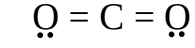


أو آصرة مزدوجة مثل CO_2

$_{6}C = 1s^2\ 2s^2\ 2p^2$



التهجين (sp) والشكل الهندسي (مستقيم)



جـ. تكوين فصائل (أنواع) آيونية ذات آصرة تساهمية واحدة (أحادية) وشحنة سالبة واحدة من اكتساب إلكترون واحد مثل RS^- و OH^-.

$_{16}S = {}_{10}[Ne]\ 3s^2\ 3p^4$