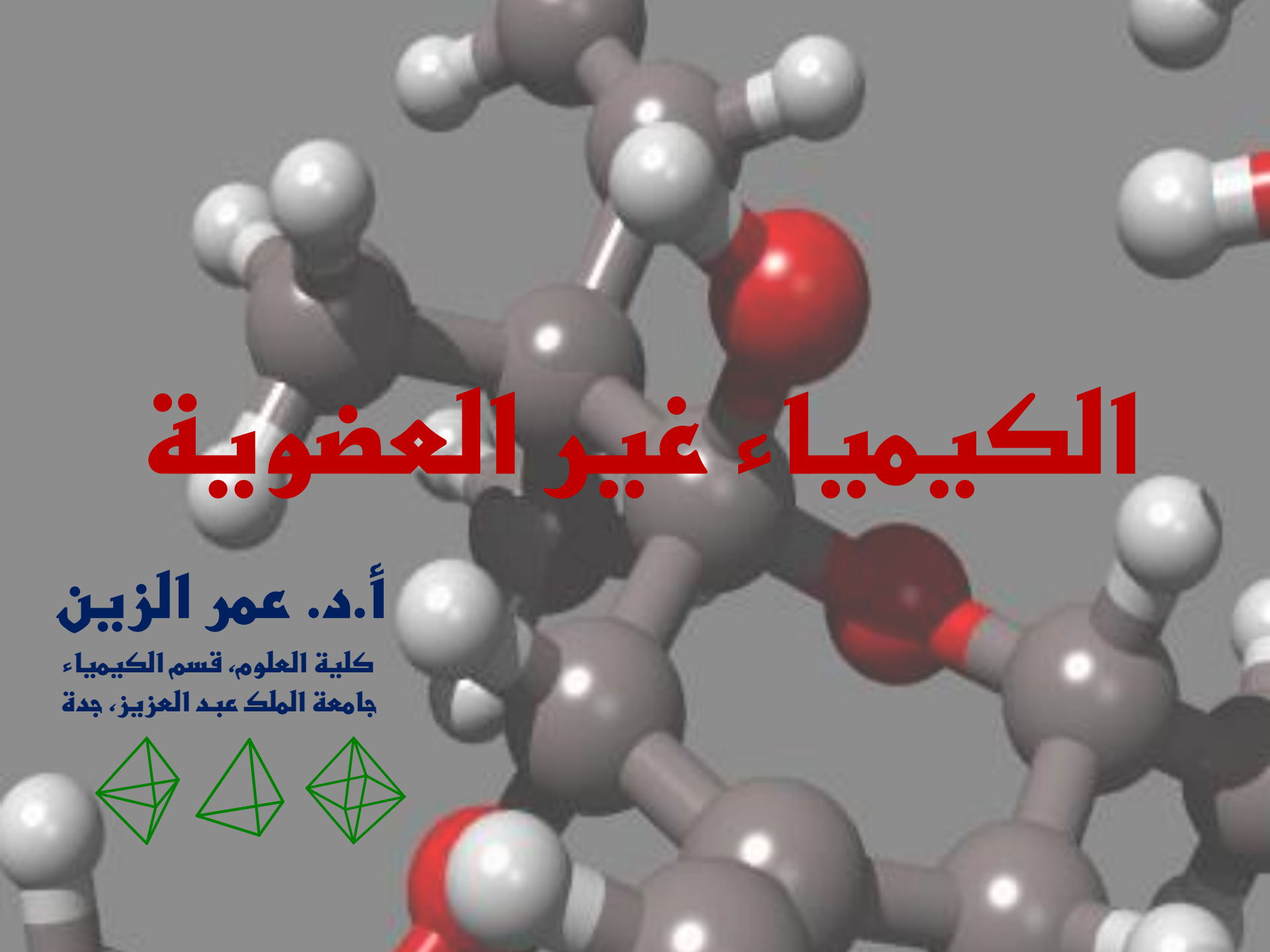
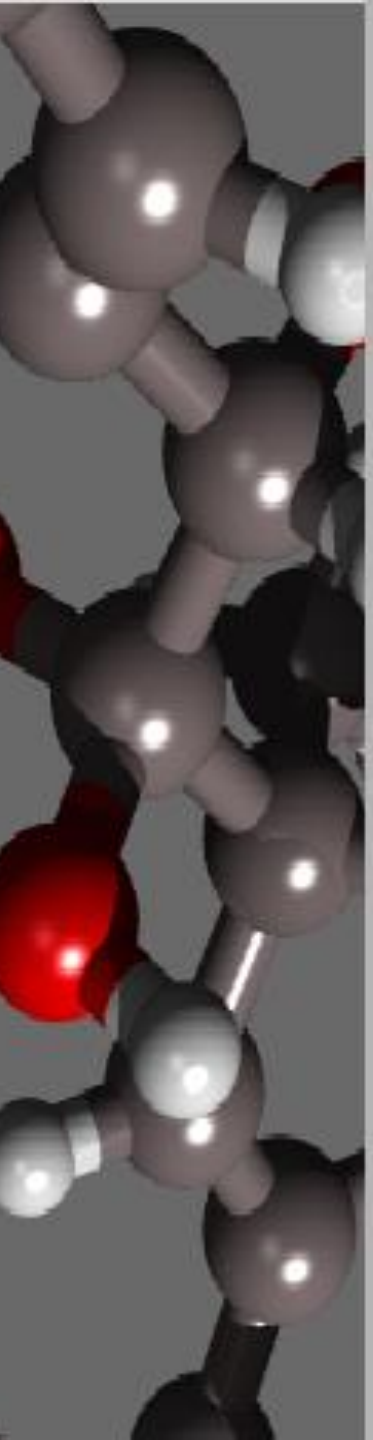


الكيمياء غير العضوية

أ.د. عمر الزين

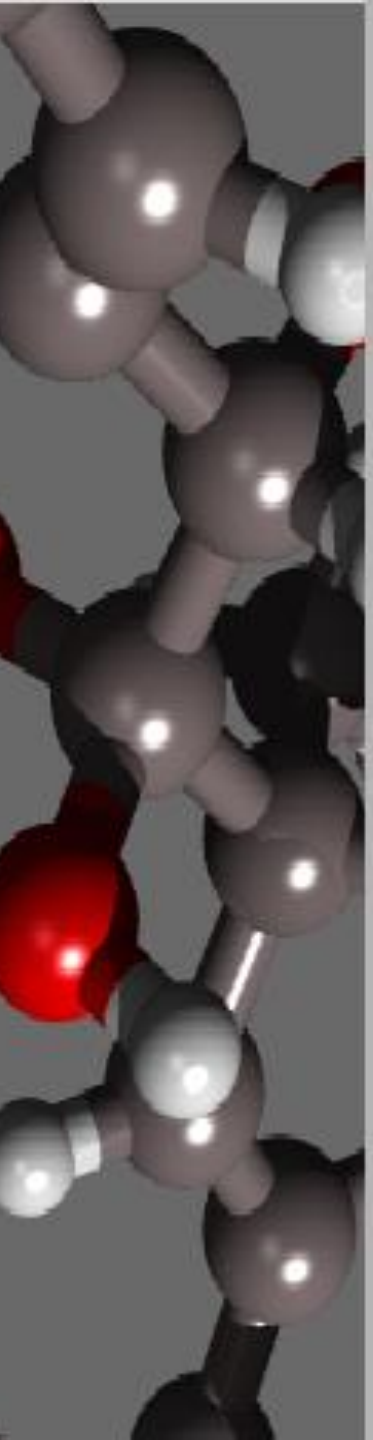
كلية العلوم، قسم الكيمياء

جامعة الملك عبد العزيز، جدة



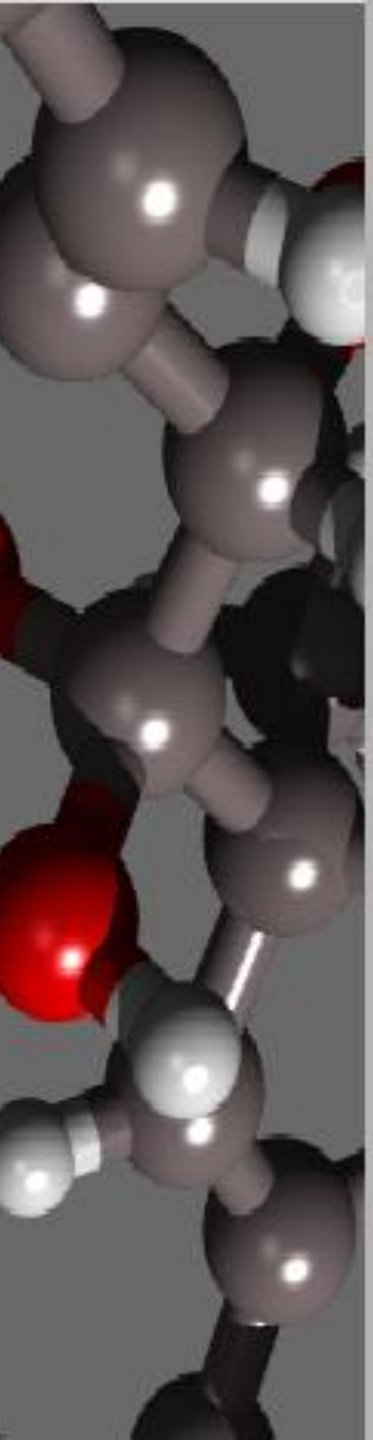
الباب العاشر

المجموعة الخامسة عشرة
(النيتروجين)



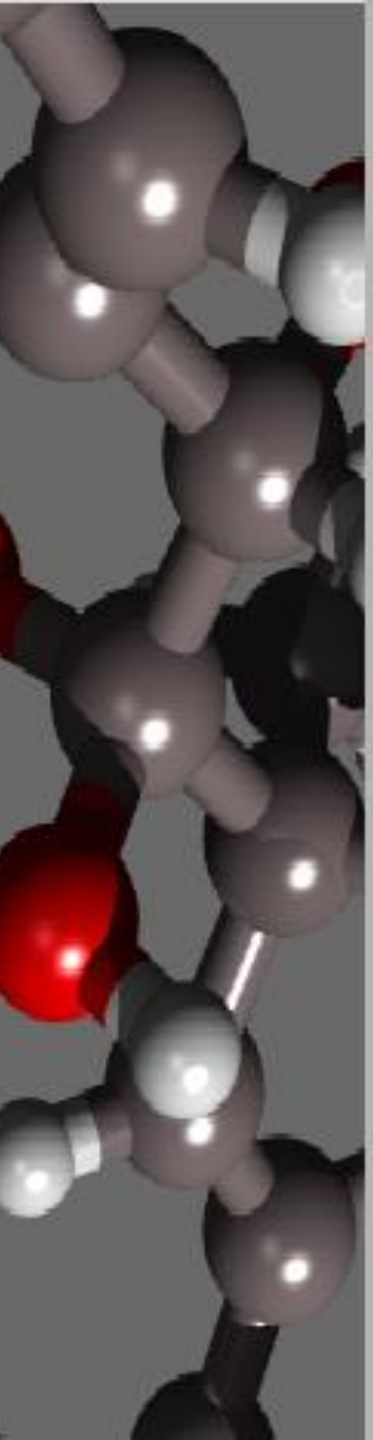
نتحدث اليوم عن

- مقدمة
- الخواص الطبيعية Physical properties
- الخواص الكيميائية Chemical properties
- الدور الحيوي Biological role



المجموعة الخامسة عشرة

- عناصر المجموعة الخامسة عشرة تنقسم إلى ثلاثة أقسام:
  1) لا فلز: وهو النيتروجين والفسفور
  2) أشباه فلزات: ويشمل الزرنيخ والإثمد Antimony
  3) فلزي: وهو عنصر البزموث

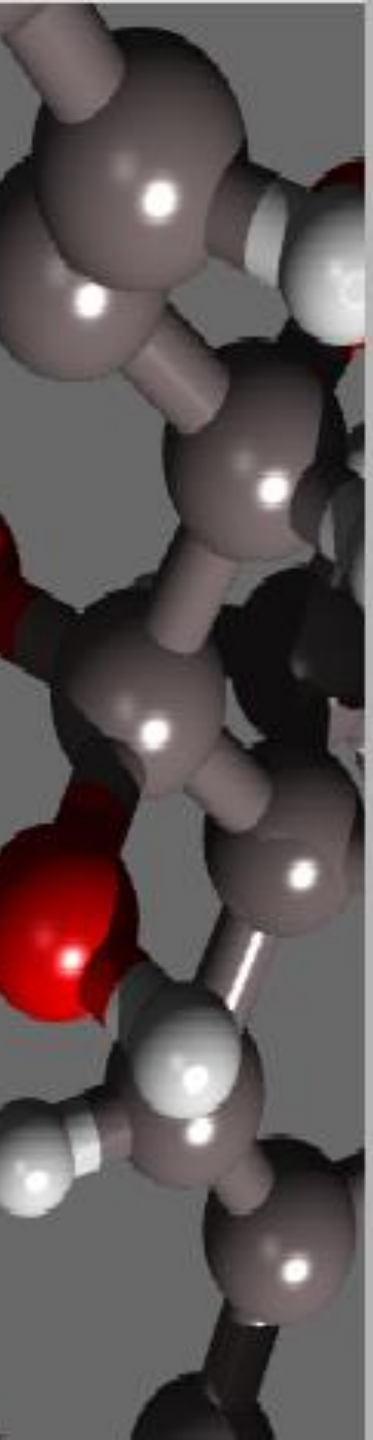


النيتروجين
Nitrogen

- النيتروجين أكثر العناصر المعروفة انتشارا في الغلاف الجوي (1، 78 % حجما)
- أول من حَضَّرَهُ رذرفورد وكارفندش وإسكيل

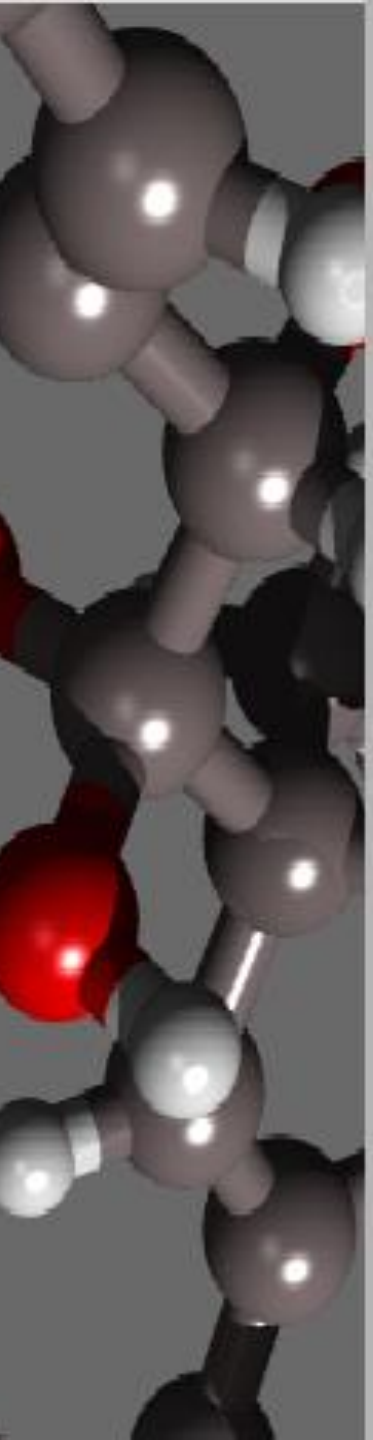
Rutherford, Carvendish, and Scheel

وذلك بفصله من الهواء عام 1772م



الفسفور
Phosphorus

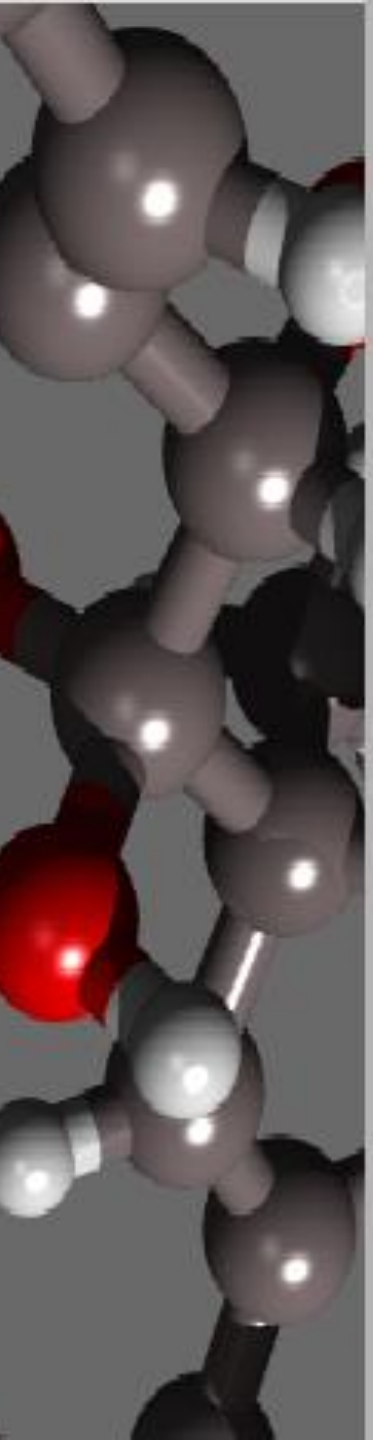
- الفسفور فقد قام بفصله برانت H.Brant عام 1669م من البولة Urea
- لقد اشتق اسم العنصر من خاصيته حيث أن:
  - الكلمة Phos تعني باليونانية ضوء
  - Phoros تعنى يُحدِّث
- أو بمعنى آخر مُحْدِثُ الضوء وذلك لأن العنصر تألَّقَ إضاءة في الظلام عندما عُرِّضَ للهواء



الخواص الطبيعية

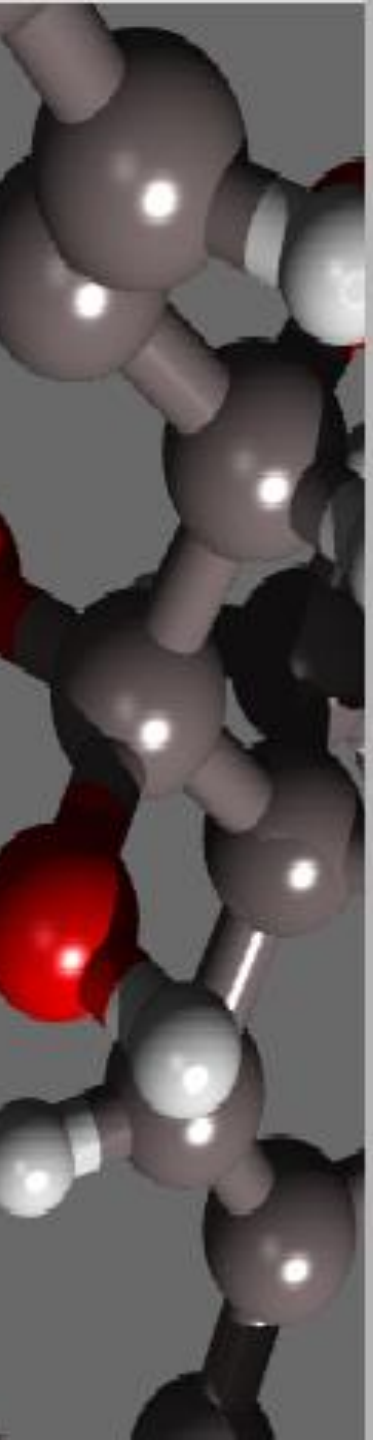
Physical Properties

أ.د. عمر الزين



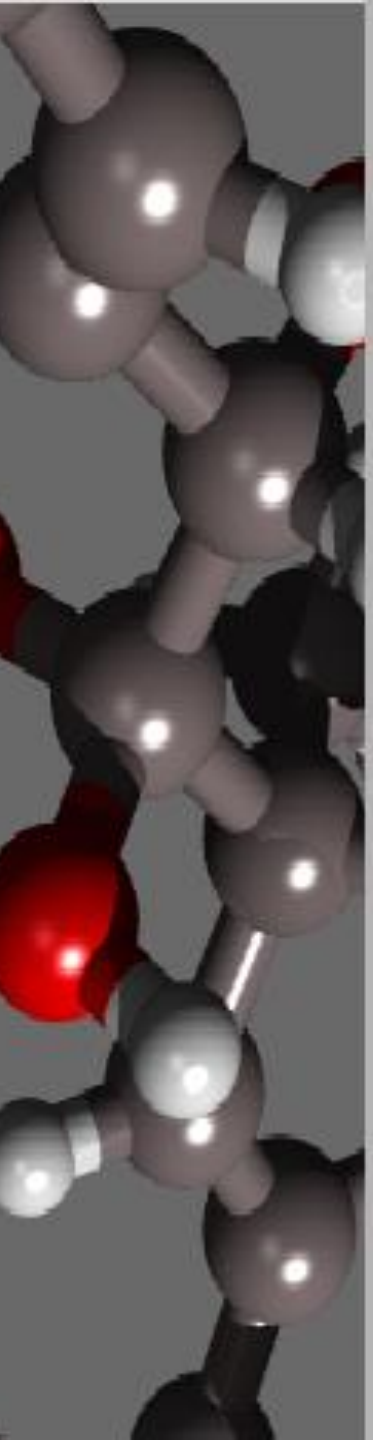
النيتروجين
Nitrogen

- النيتروجين عبارة عن غاز عديم اللون ثنائي الذرات
- تربط بين ذرتيه رابطة ثلاثية عالية الثبات (طاقة كسر الرابطة 255.14 كيلو سعر/ جزيء)، تعتبر المسئولة عن عدم نشاطه الكيميائي
- بسبب عدم نشاطه الكيميائي فإنه يستخدم دوما لعمل مظلة غازية غير متفاعلة تجرى تحتها التجارب الكيميائية الحساسة للأكسجين أو الرطوبة أو كليهما معا



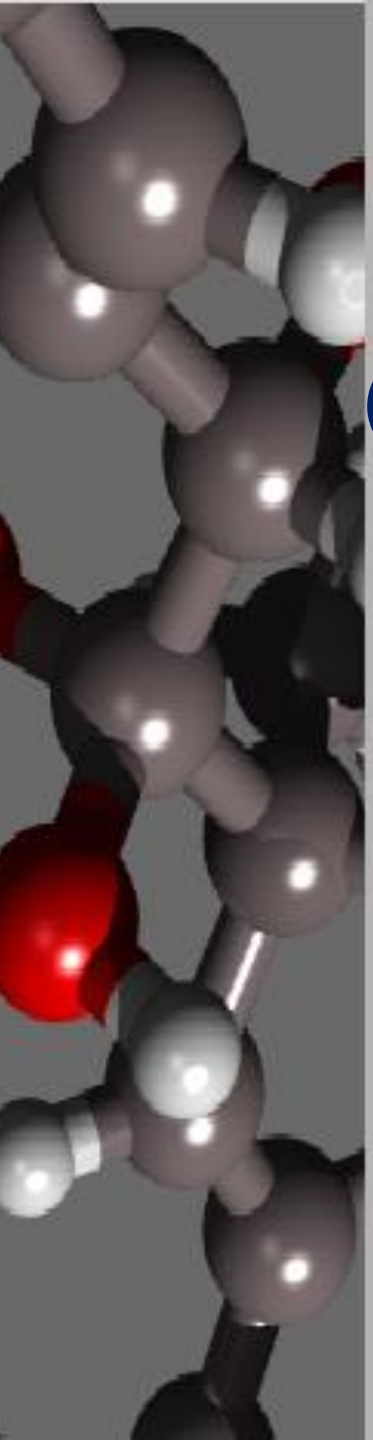
النيتروجين
Nitrogen

- تجرى التجارب داخل جهاز يسمى بالصندوق الجاف Dry Box
- يستخدم النيتروجين السائل بالمعامل الكيميائية لأَسْرْ (أواصطياد) أبخرة المذيبات منخفضة درجة الغليان
- كما يستخدم لتبريد أقطاب المغناطيس فائقة التوصيل وذلك لانخفاض سعره وارتفاع سعر الهليوم السائل



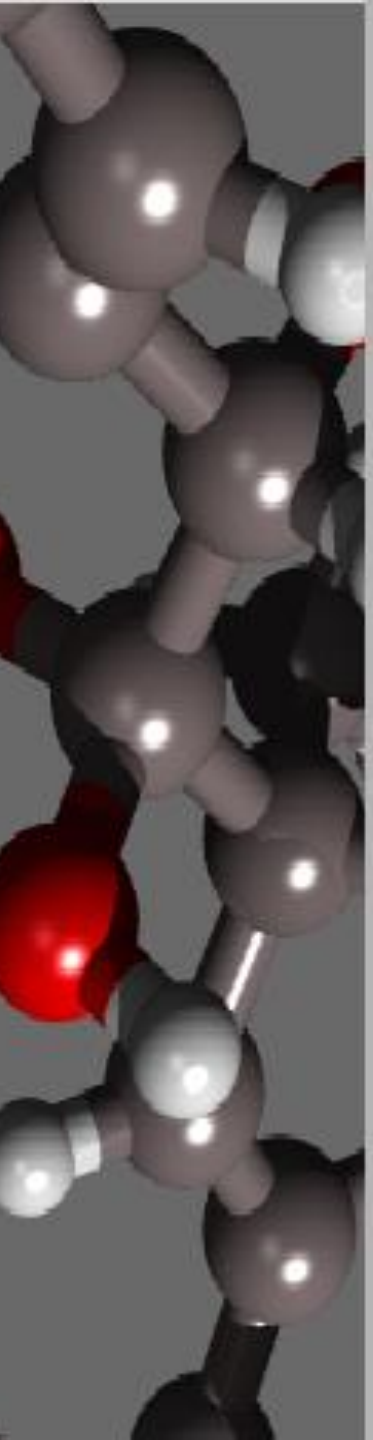
الفسفور
Phosphorus

- للفسفور ثلاثة أشكال تآصرية:
  - الأبيض
  - الأحمر
  - الأسود



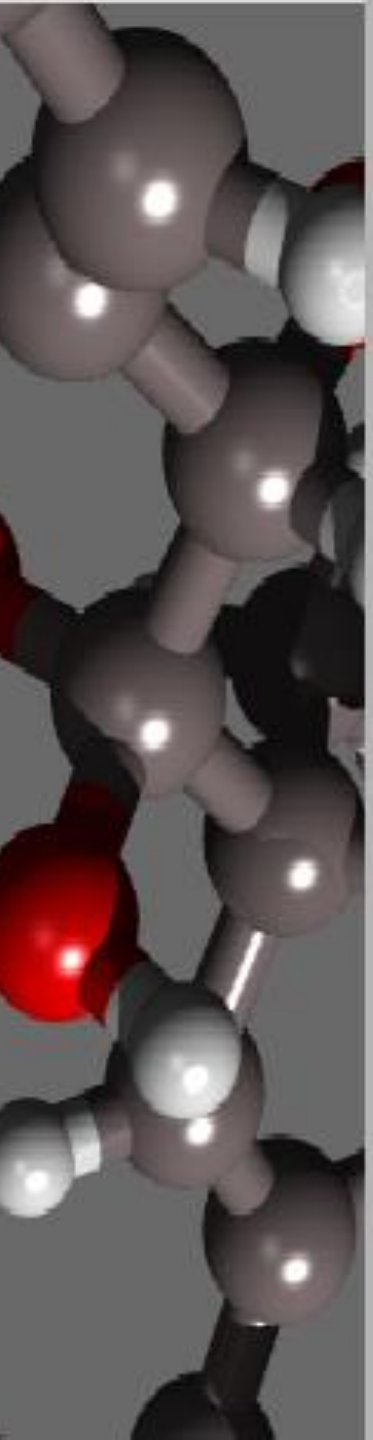
الفسفور
Phosphorus

- الفسفور الأبيض يتخذ الشكل رباعي الوجوه (فو$_4$، P_4)
- يتخذ هيئتين:
  - الهيئة الأولى ألفا - فو$_4$ ، $\alpha - P_4$
    - كثافتها 1,8232 جم / سم^3
    - بلوراتها مكعبية الشكل Cubic
    - ويفترض أن هجينه من نوع س ب^3 sp^3



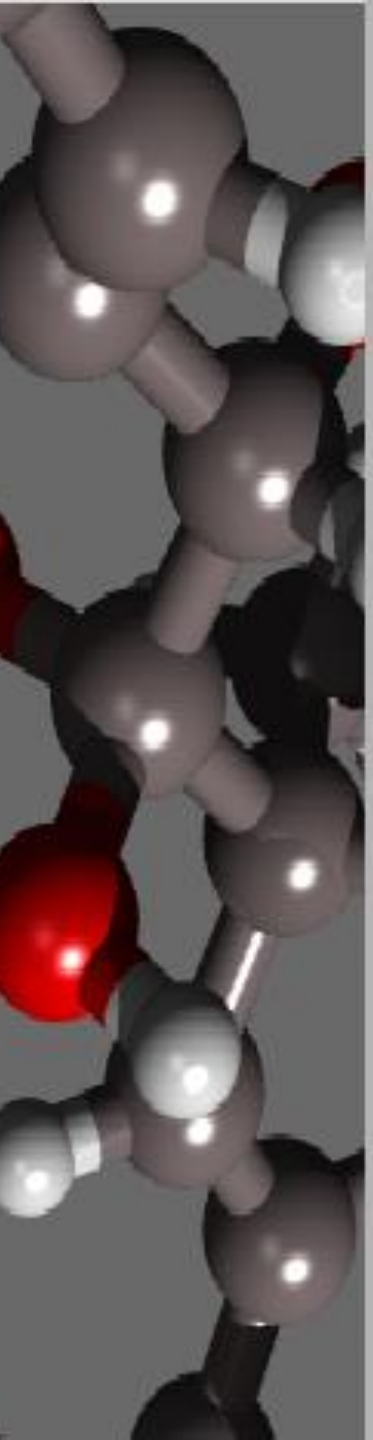
الفسفور
Phosphorus

- الهيئة الثانية بيتا - فو$_4$ ، $\beta - P_4$
  - كثافتها 1,88 جم / سم^3
  - بلوراتها سداسية الشكل Hexagonal
  - ويمكن تحضيرها بتسخين ألفا - فو$_4$ ، $\alpha - P_4$ تحت ضغط جوي واحد و درجة حرارة 76,9مْ، فيتأكسد ألفا - فو$_4$، $\alpha - P_4$ في الهواء ببطء ويتحول إلى بيتا - فو$_4$ ، $\beta - P_4$

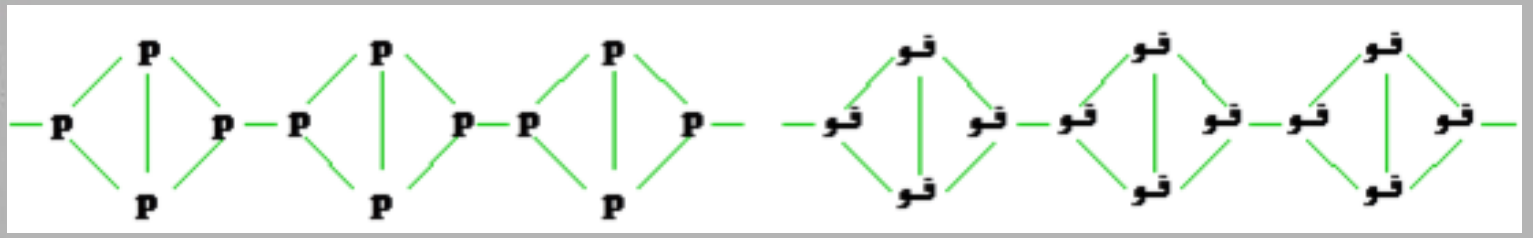


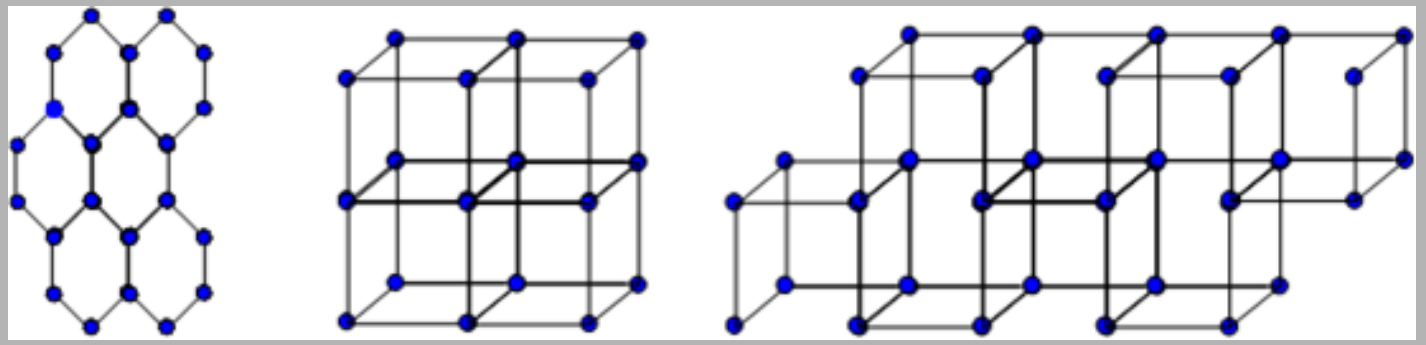
الفسفور
Phosphorus

- الفسفور الأحمر:
  - يحضر غير المتبلور بتسخين الفسفور الأبيض
  - مقدار كثافته 2,35 جم / سم^3
  - درجة انصهاره أعلا من 600 مْ
  - وهو كيميائيا أقل نشاطا من الأبيض

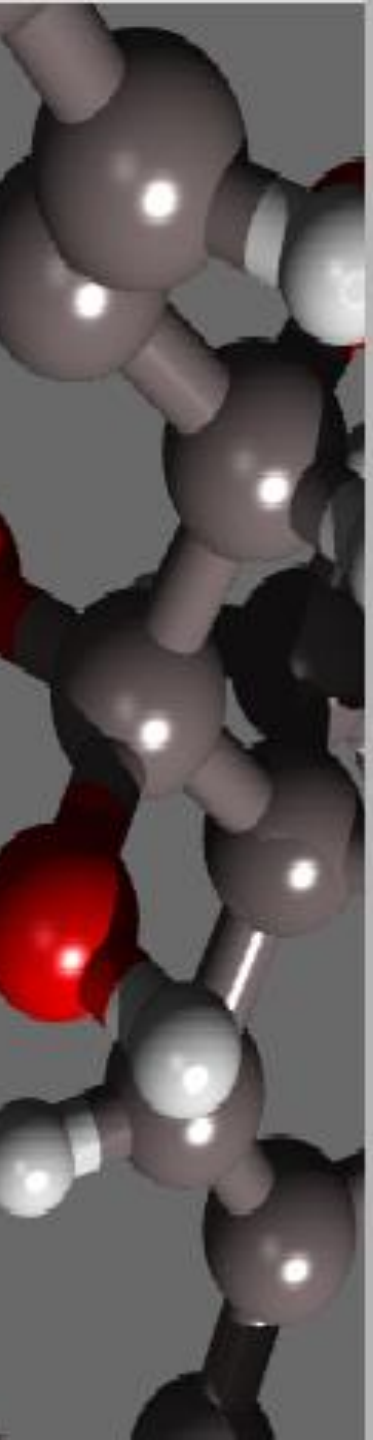


الفسفور
Phosphorus



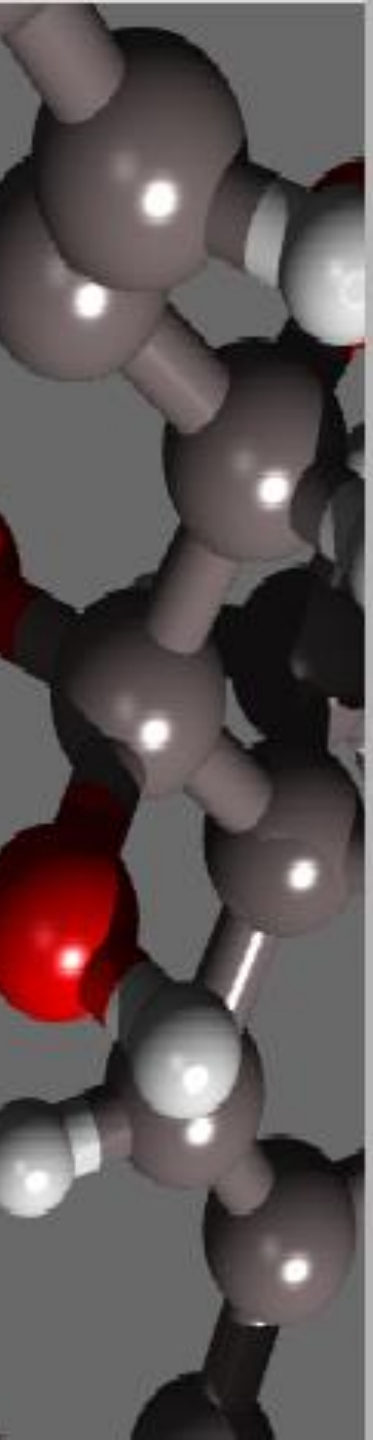


أ.د. عمر الزين



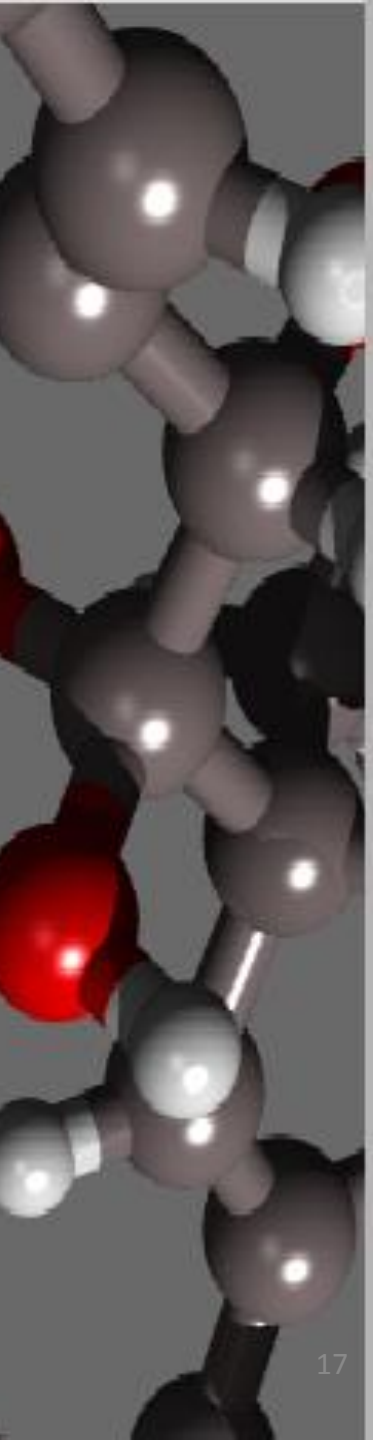
بقية عناصر المجموعة

- وهي الزرنيخ والإثمد والبزموث لها تآصلات عدة
- أثبتها الشكل ألفا - α والذي يشابه الموشور السداسي للفسفور Rhombohedral
- جميعها لها التركيب رباعي الوجوه في الحالة الغازية مثل: Z_4 ، As_4
- لها المظهر الفلزي ولكنها هشة Brittle



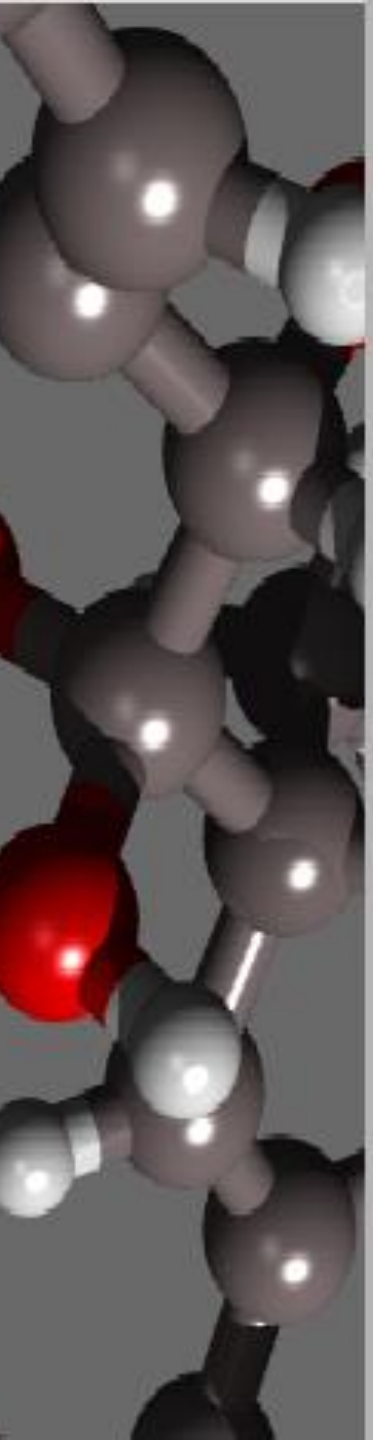
بقية عناصر المجموعة

- توصيلها الكهربي غير عال
- يعتبر البزموث (وهو أثقل عنصر فى هذه المجموعة)
- ثابت من الناحية الإشعاعية فنواته غير مشعة Nonradioactive nucleus



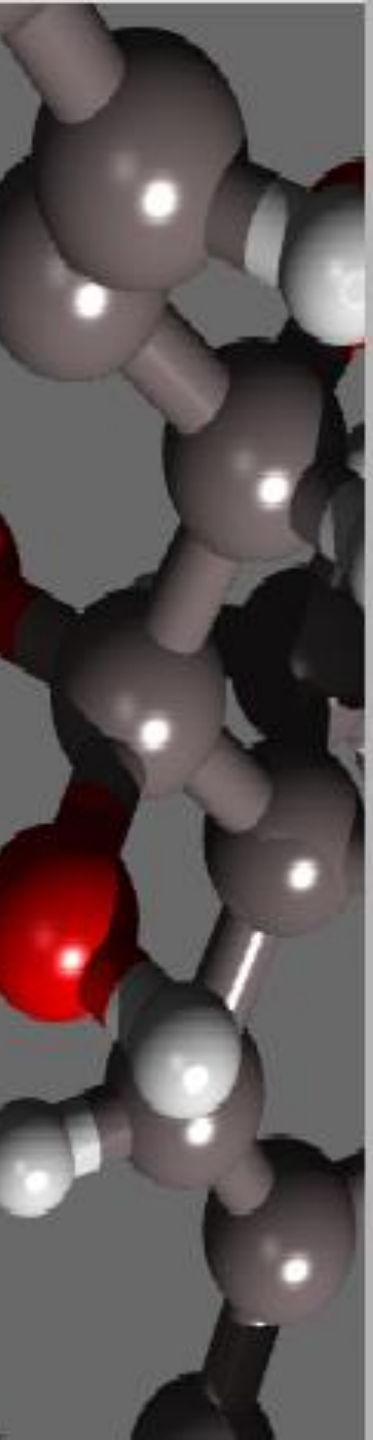
الخواص الكيميائية
Chemical Properties

أ.د. عمر الزين



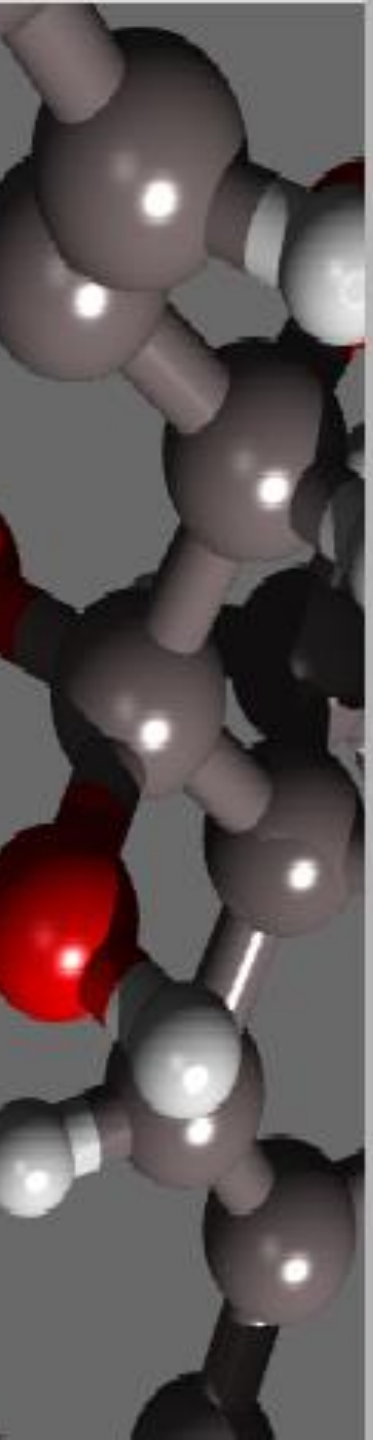
الخواص الكيميائية
Chemical Properties

- **التوزيع الكهيربي للأفلاك الخارجية (التكافؤية) للمجموعة الخامسة عشرة (ن س^2 ن ب^1 ن ب^1 ن ب^1 ، $ns^2\ np^1\ np^1\ np^1$)**
- **هذا معناه أن عناصر هذه المجموعة يمكن لها أن تحقق حالات الأكسدة +3 ، +5 ، −3**



الخواص الكيميائية
Chemical Properties

- **بالنسبة للإثمد والبزموث يمكن لكل منهما تكوين الدالف الموجب للفلز** Cation **(ترابط كهربي** Ionic bond**)**
- **يرجع ترابط إث ، بز** Sb and Bi **بدرجة عالية من الكهربية إلى سببين:**
  1) **جهد الإبعاد والذي يقل كلما اتجهنا إلى أسفل المجموعة يمكن تعويضه بالطاقة الشبكية (دورة بون–هيبر أو طاقة التميه ،** Hydrogen Energy**)**
  2) **الدالف الموجب** Cation **الناتج كبير الحجم أي أن قدرته على الاستقطاب بسيطة**

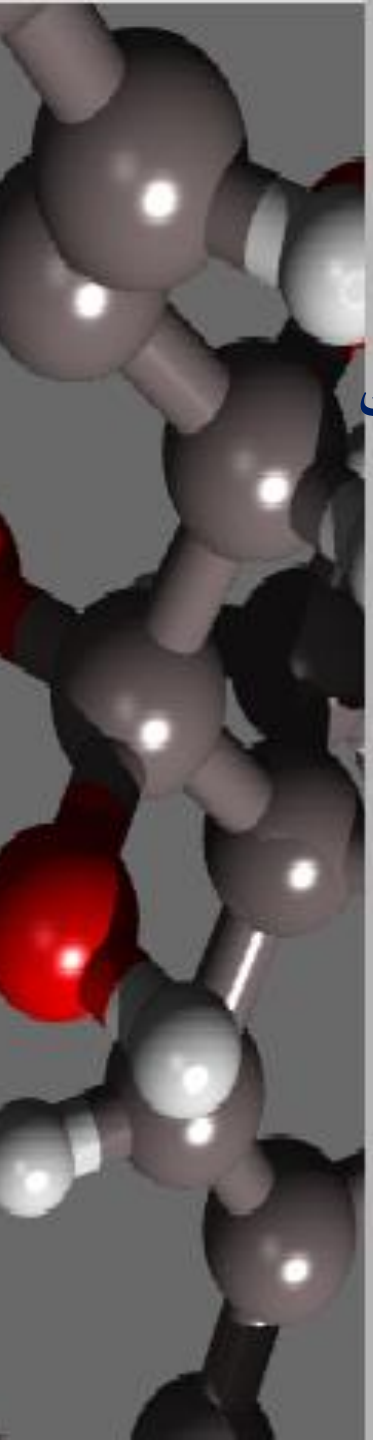


الخواص الكيميائية
Chemical Properties

- لأول مرة خلال رحلتنا المبتدئة من المجموعة الأولى نواجه في المجموعة الخامسة عشرة دالفاً مستقلا يحمل شحنة سالبة ويكون من ناحية التحريك الحراري Thermodynamic ثابتا ومقبولا
- ولقد وُجِدَتْ هذه الحالة في عنصر النيتروجين فقط ومَرَدُّ ذلك إلى سببين:

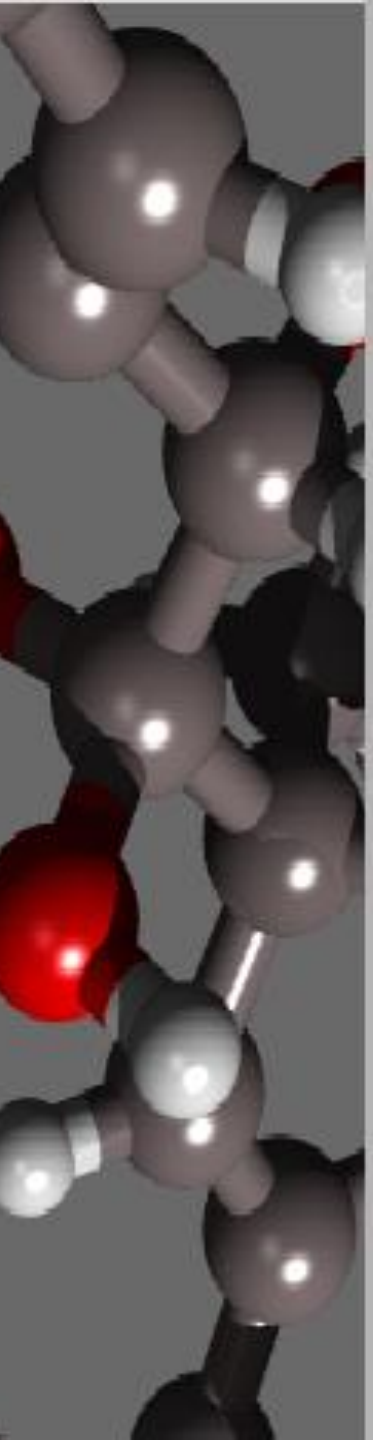
النيتروجين
Nitrogen

1) السالبية الكهربية تزداد من الشمال إلى اليمين داخل الدورة وتقل من أعلا إلى أسفل داخل المجموعة وعليه فإن النيتروجين أعلا هذه المجموعة سالبية (3,04 حسب مقياس بولنج)
2) و الدالف ن$^{-3}$، N^{3} حجمه صغير جدا وذو شحنة عالية وبالتالي فإن الطاقة الشبكية ستكون عالية جدا



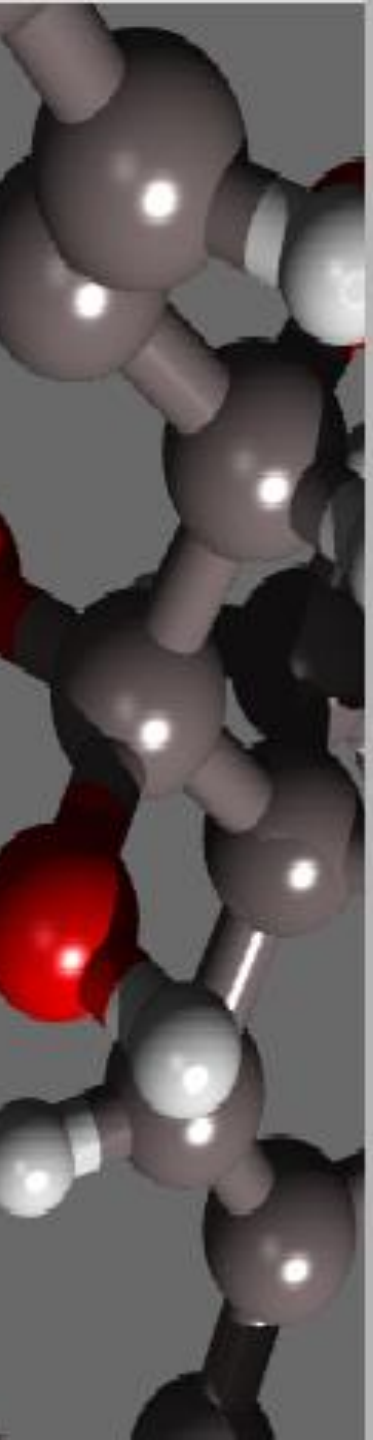
النيتروجين
Nitrogen

- يتطلب ترقية أحد كهيربات الفلك 2س ، 2s إلى الفلك 3س ، 3s قدرا كبيرا من الطاقة لأنه يتطلب انتقال الكهيرب من الغلاف الثاني إلى الغلاف الثالث
- هذا القدر من الطاقة المطلوبة لا يمكن أن تعوضه الطاقة المنطلقة
- حجم النيتروجين صغير ولا يستطيع الوصول بعدده التناسقي لأكثر من أربعة



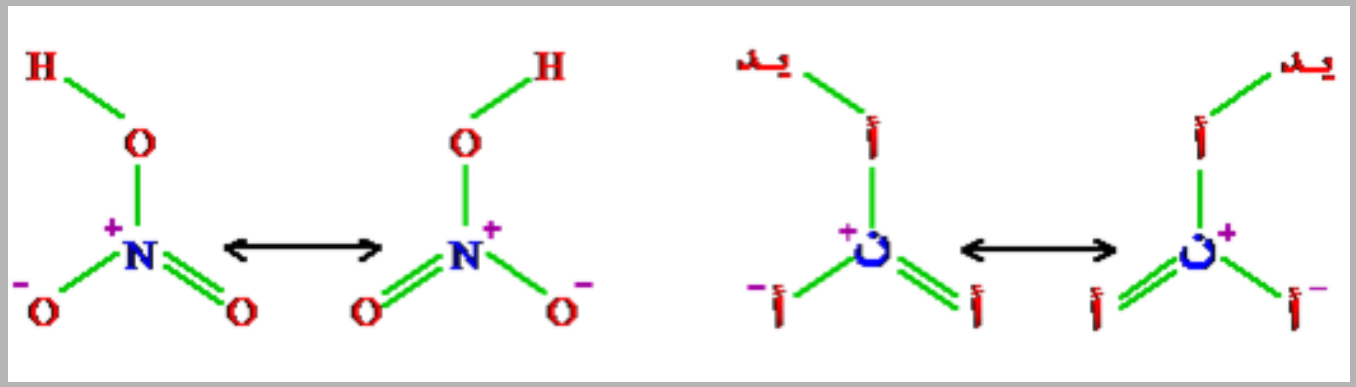
النيتروجين
Nitrogen

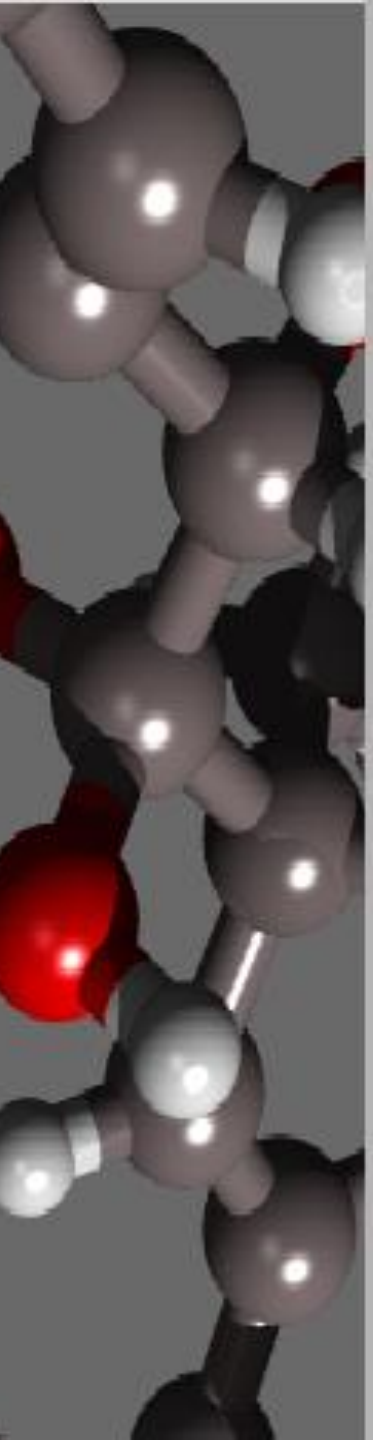
- ولكن مع ذلك وفي حالات خاصة يمكن للنيتروجين الوصول إلى حالة الأكسدة +5 كما في حالة يد ن أ $_3$ HNO_3
- ولكن هذا دوما يتطلب وجود الرابطة باي π وعليه يمكن الإبقاء على العدد التناسقي أربعة
- عدم وجود الفلك د d فإن حالة التردد الجزيئي يصبح أمرا لا مفر منه



النيتروجين
Nitrogen

الحالات الترددية





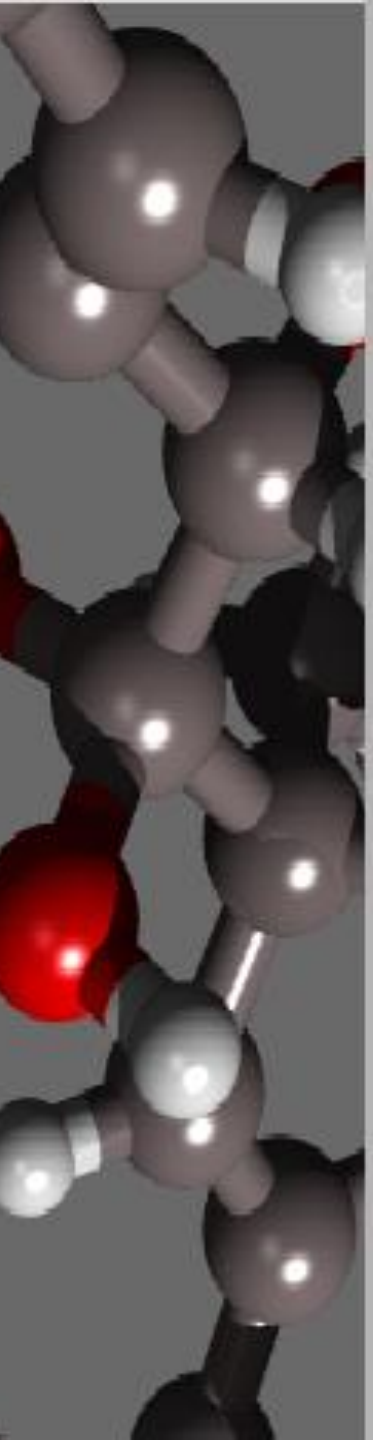
الخواص الكيميائية
Chemical Properties

- النيتروجين أعلا المجموعة في السالبية الكهربية ثم تقل السالبية شيئا فشيئا إلى أسفل المجموعة
- بصفة عامة فإن قوة قاعدة لويس للمجموعة الخامسة عشرة تتخذ الترتيب:

N >> P > As > Sb > Bi بز < إث < ز < فو << ن

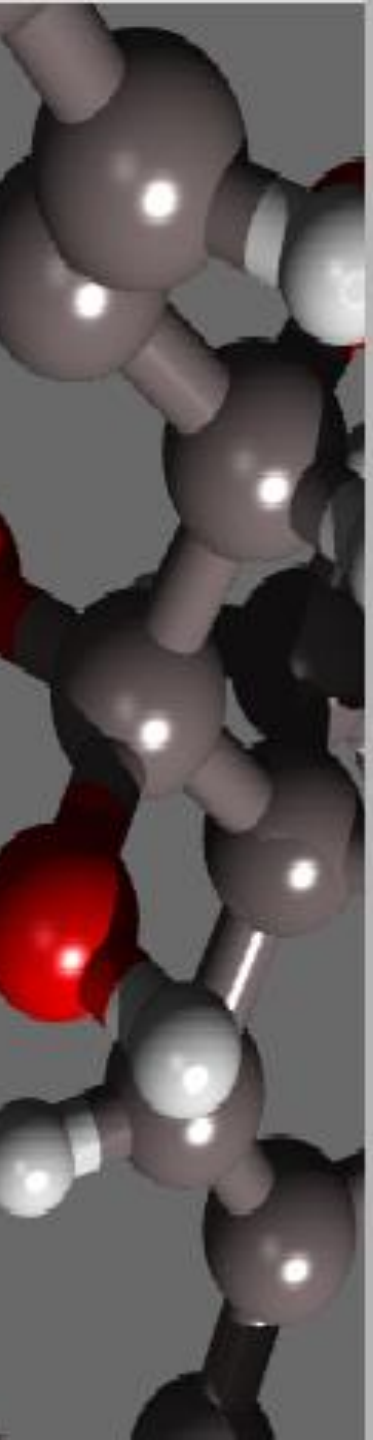
- وذلك عند تفاعلها مع دوالف الفلزات القوية

Hard Metal Ions



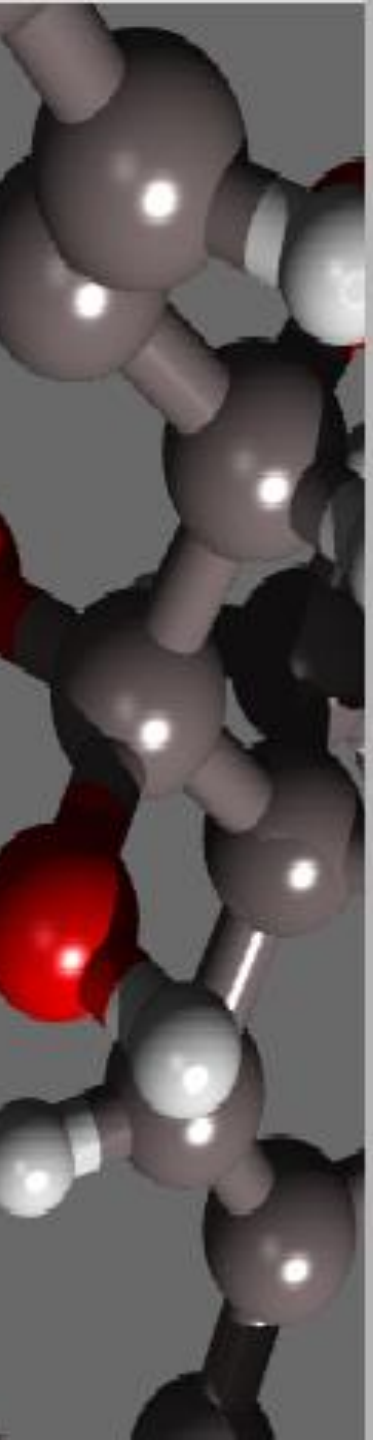
الخواص الكيميائية
Chemical Properties

- بصفة عامة فإن قوة قاعدة لويس للمجموعة الخامسة عشرة تتخذ الترتيب:
  - ن >> فو> ز> إث> بز N >> P > As > Sb > Bi
    وذلك عند تفاعلها مع دوالف الفلزات القوية
    Hard Metal Ions
  - ن << فو > ز > إث > بز N << P > As > Sb > Bi
    وذلك عند تفاعلها مع دوالف الفلزات الضعيفة
    Soft Metal Ions



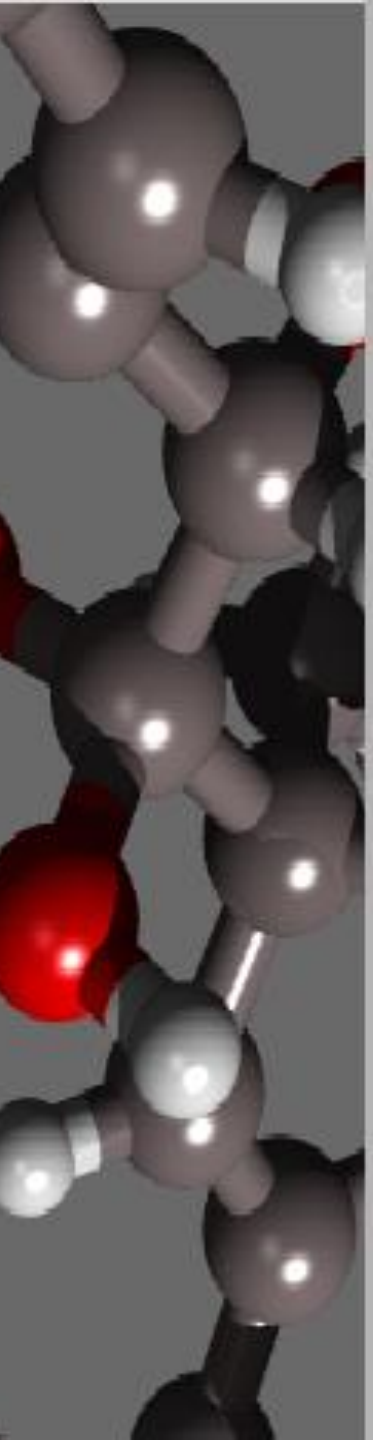
الخواص الكيميائية
Chemical Properties

- قوة أو ضعف قاعدة لويس يرتكز على مرتكزين أساسيين:
  - كلما زادت السالبية الكهربية:
    - كلما كان جذب النواة للأزواج الحرة من الكهيربات أكبر
    - وكلما كان تمسك الذرة بها أقوى
    - من هذا المنطلق نجد أن استعداد ذرات العناصر في إعطاء أزواجها الحرة من الكهيربات يزداد كلما اتجهنا إلى أسفل المجموعة
    - وهو الاتجاه الطبيعي لتناقص السالبية الكهربية



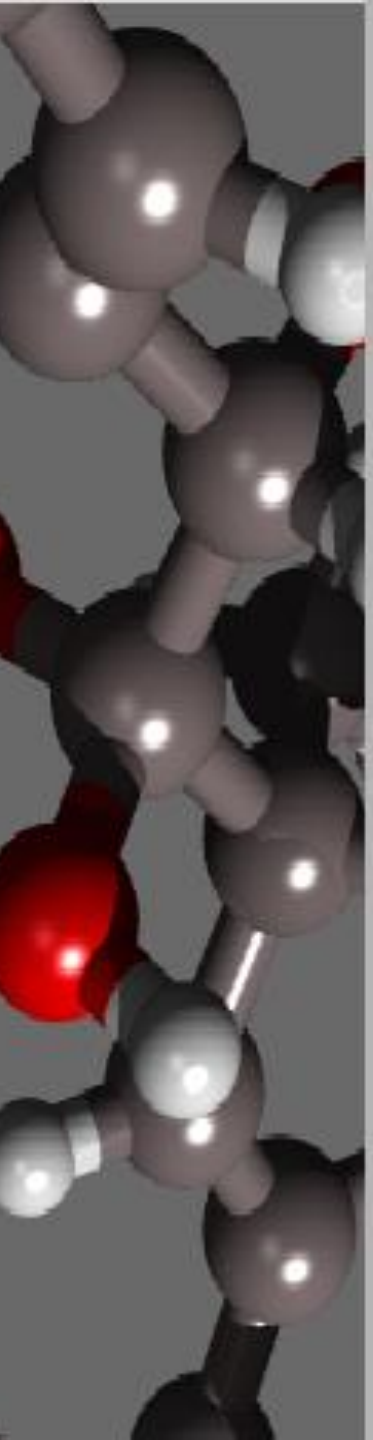
الخواص الكيميائية
Chemical Properties

- قابلية العنصر في تكوين رابطة إعطائية قوية مع عنصر آخر:
  - يعتمد اعتمادا مباشرا عن مدى انتشار الفلك الذي يحوي ذلك الزوجين من الكهيربات الحرة
  - فكلما كبر حجم الفلك كلما ابتعد عن النواة كلما قل تجاذبه إليها
  - وكلما كان انتشاره أكبر كلما كانت قدرته على تكوين رابطة قوية أقل وأضعف
  - بناء على هذا نجد أن القدرة على إنشاء رابطة إعطائية قوية مع العناصر الأخرى تقل كلما اتجهنا إلى أسفل المجموعة



الخواص الكيميائية
Chemical Properties

- جميع عناصر المجموعة الخامسة عشر يمكن لها أن تتصرف كأحماض لويس وذلك لوجود الفلك د d شاغرا ومنخفض الطاقة ما عدا النيتروجين وذلك لعدم توفر الفلك د d به



التفاعلات الكيميائية
Chemical Reactions

- **فوبر$_3$ + بر$^-$ ← فوبر$_4^-$**

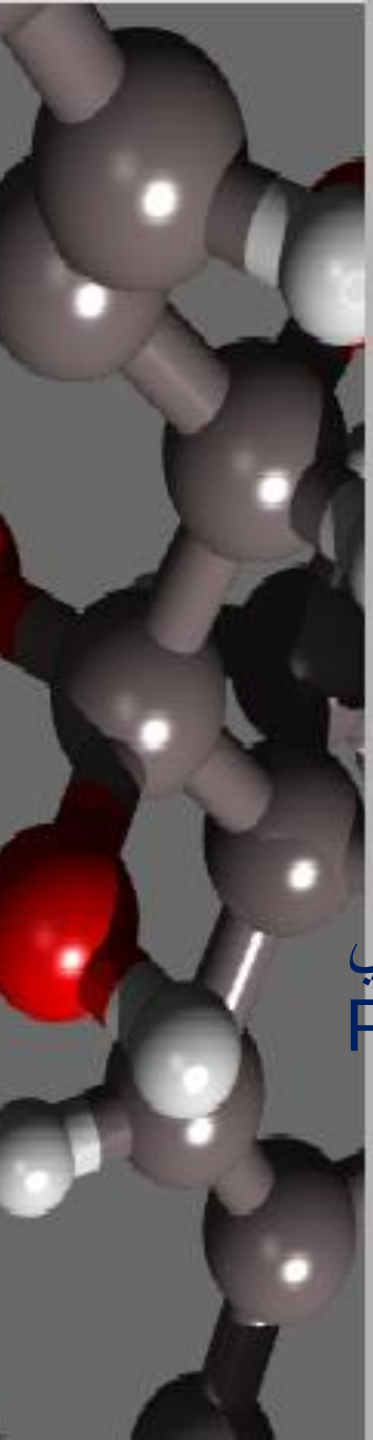
$$PBr_3 + Br^- \rightarrow PBr_4^-$$

- **فوفل$_5$ + فل$^-$ ← فوفل$_6^-$**

$$PF_5 + F^- \rightarrow PF_6^-$$

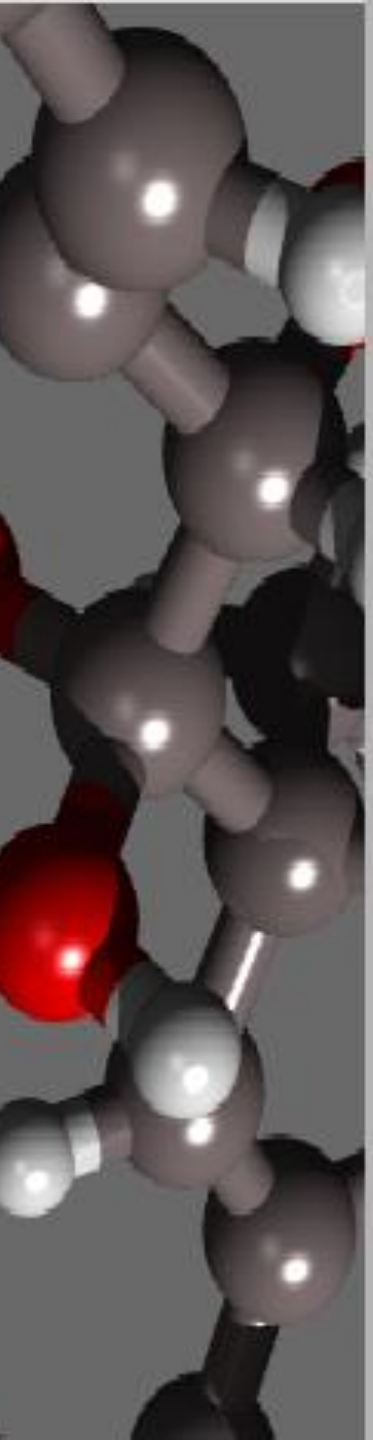
- **إثفل$_5$ + فل$^-$ ← إثفل$_6^-$**

$$SbF_5 + F^- \rightarrow SbF_6^-$$



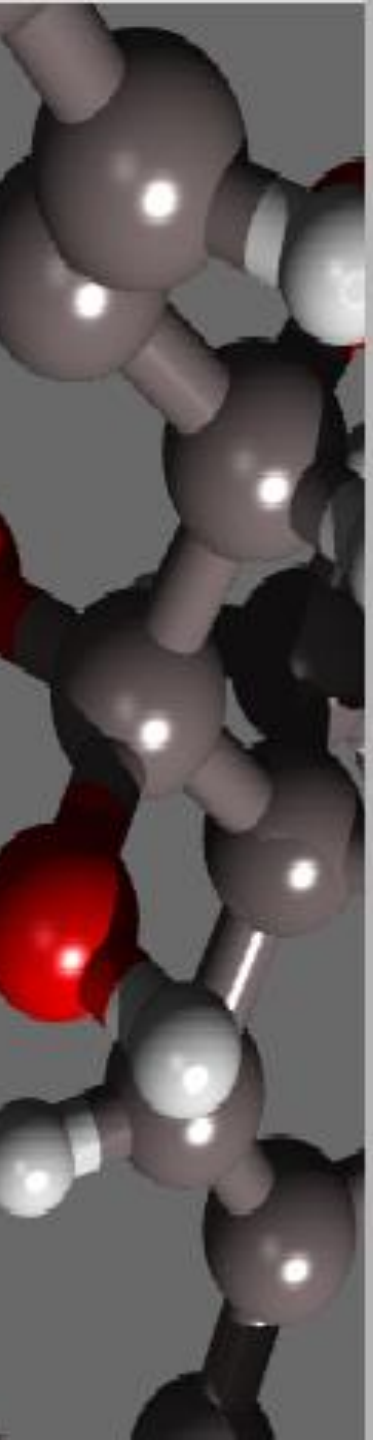
الخواص الكيميائية
Chemical Properties

- أكاسيد النيتروجين جميعها غازات ولها دور كبير فيما إذا انطلقت إلى الغلاف الجوي بكميات كبيرة:
  - تؤثر على الصحة
  - زيادتها يسبب ضيقا في التنفس وصداعا وقد يؤدي إلى الإغماء
  - وجودها مع ملوثات هوائية أخرى مثل الأوزون والفحميات الهيدروجينية Hydrocarbons يجعل من الغلاف الجوي بوتقه تفاعل يعرف بالكيمياء الضوئية Photochemical Reactions
  - يؤثر على العينين ويحجب شيئا من الرؤيا

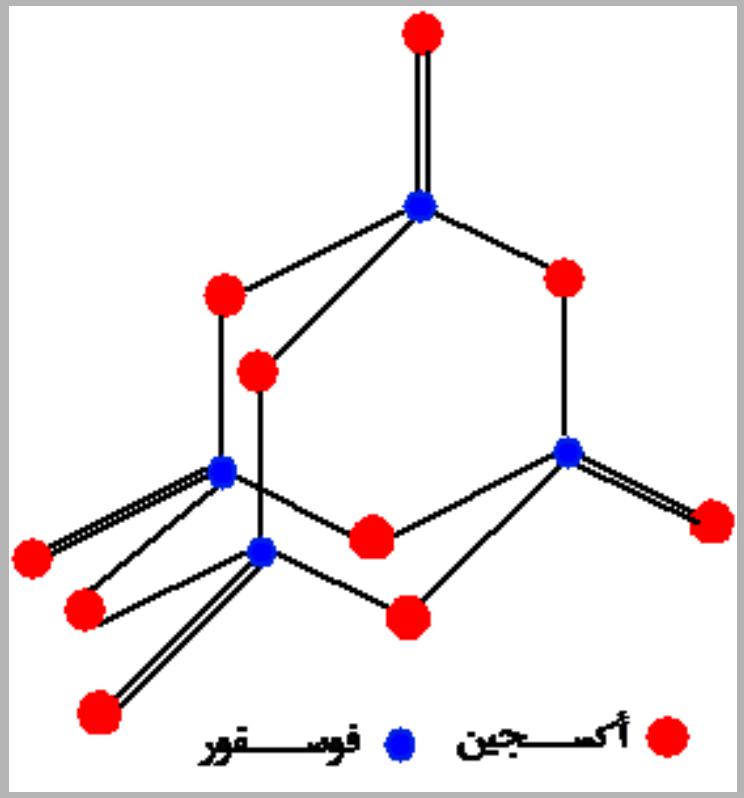


الخواص الكيميائية
Chemical Properties

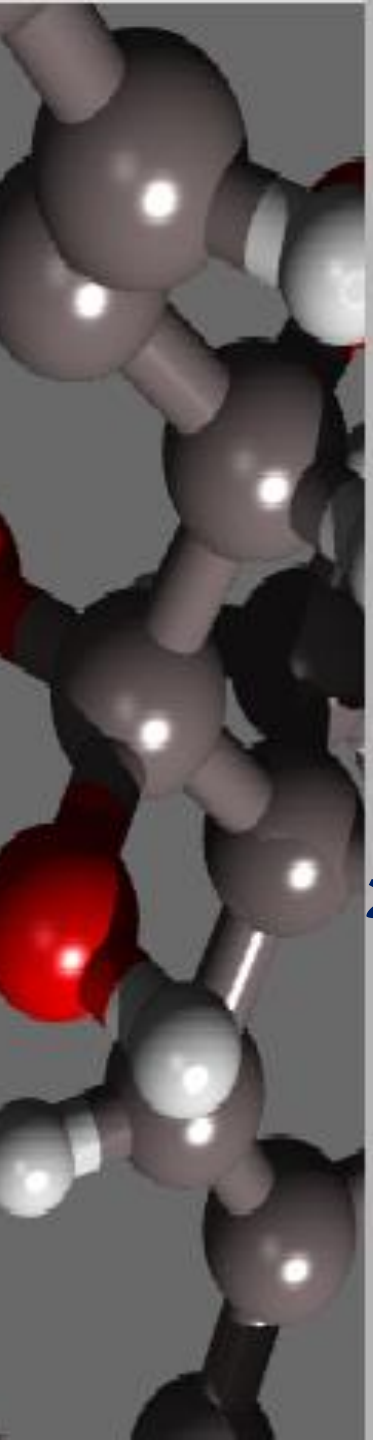
- أكاسيد الفسفور صلبة مَثَلُها في ذلك مَثَلُ أكاسيد السليكون
- ولكن تختلف عنه في قدرتها على وجودها في وحدات جزيئية مستقلة Molecular units مثل:
  - فو P_4O_{10} أ $_4$ $_{10}$
  - يكتب بعض الأحيان تجاوزا فو P_2O_5 أ $_2$ $_5$



الفسفور
Phosphorus



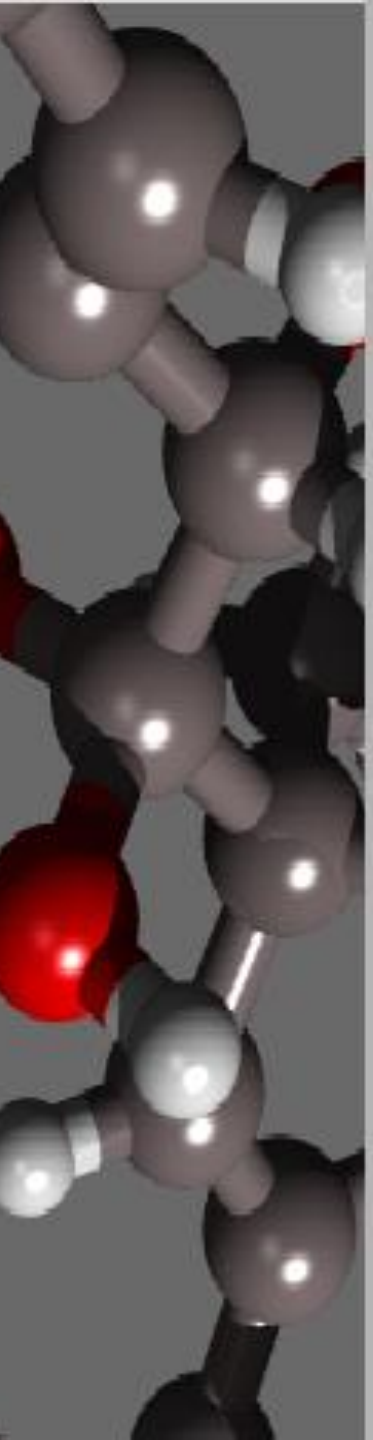
أ.د. عمر الزين



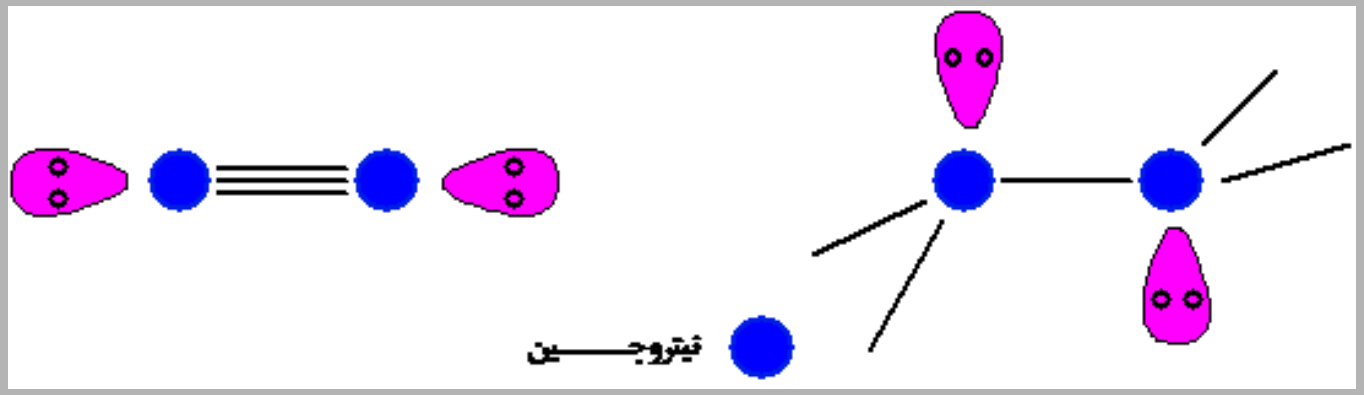
الخواص الكيميائية
Chemical Properties

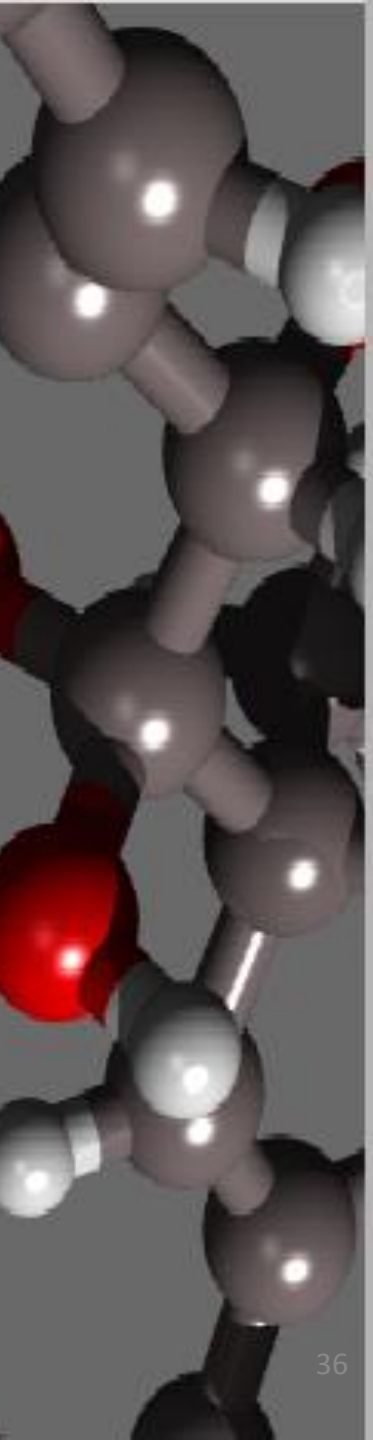
- امتدادا للمجموعتين الثالثة والرابعة عشرة فإن ظاهرة التسلسل Catenation تتكرر ولكن بترتيب مختلف عن المجموعة الرابعة عشرة
- ن < فو > ز > إث > بز

  N < P > As > Sb > Bi
- فقدرة النيتروجين على الدخول في عمل سلاسل ضعيفة وذلك لأن الرابطة النيتروجينية الأحادية ن–ن N-N ضعيفة جدا (38,2 كيلو سعر/جزيء) ومَرَدُّ ذلك إلى التنافر ما بين الأزواج الحرة

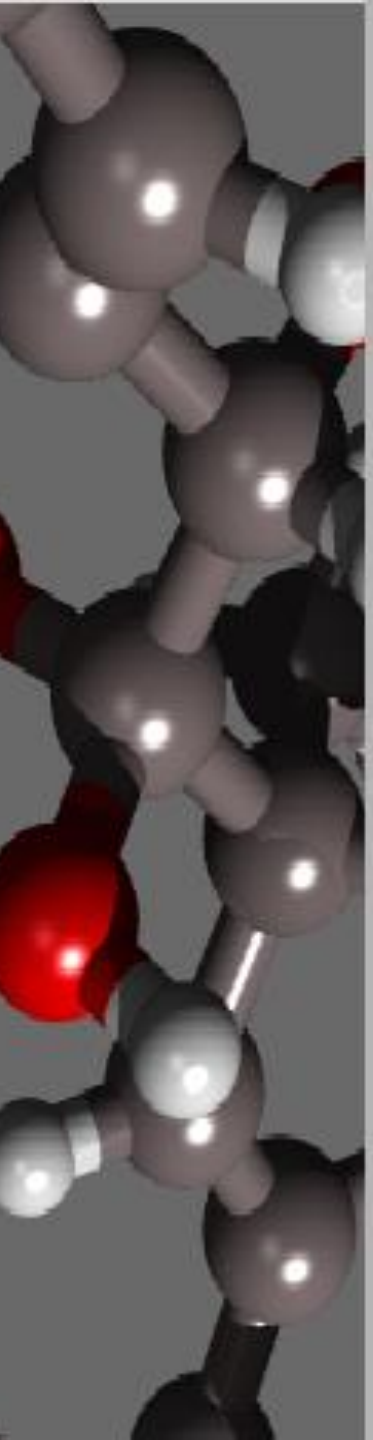


الخواص الكيميائية
Chemical Properties



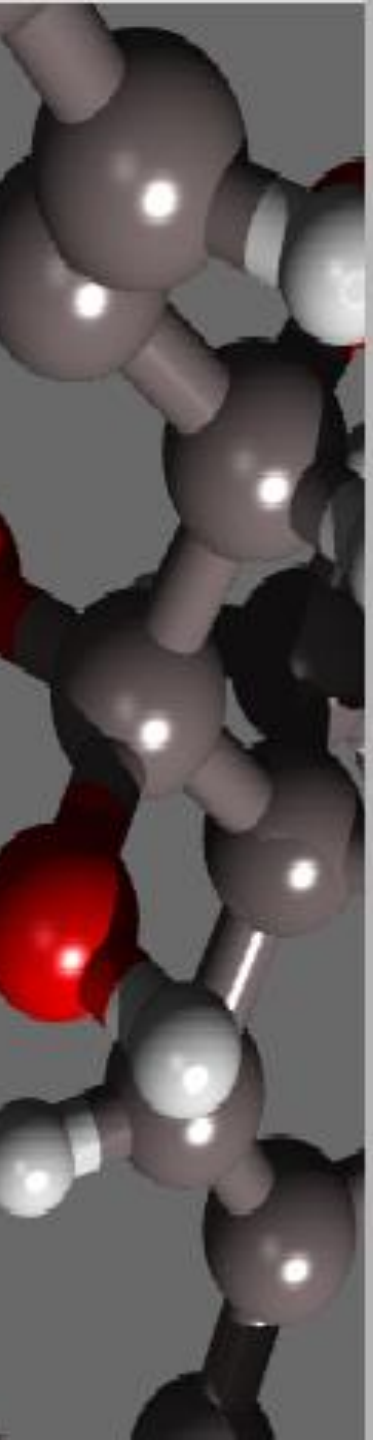


الدور الحيوي
Biological Role



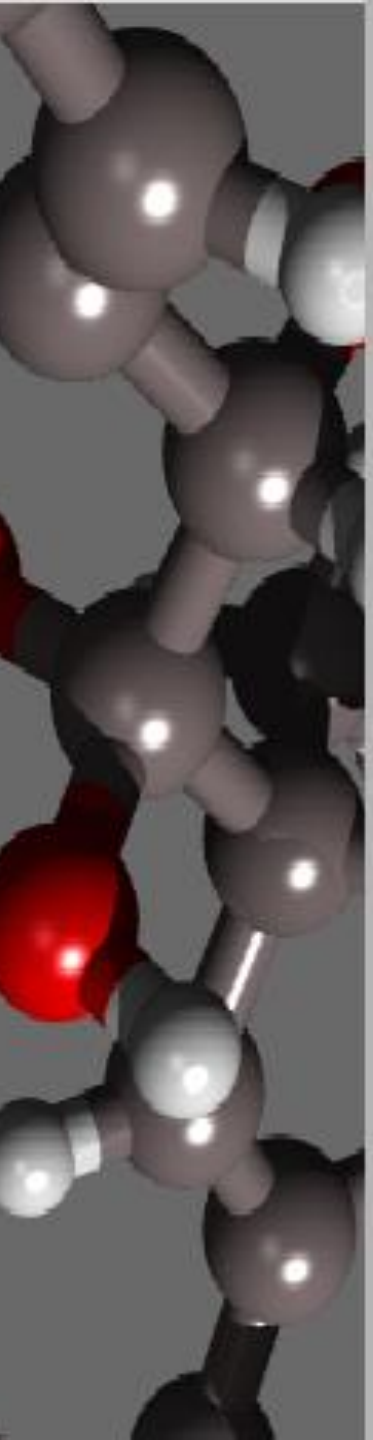
الدور الحيوي
Biological Role

- يتصدر هذه المجموعة عنصران من أهم العناصر للكائن الحي (إنسان، حيوان، نبات) هما:
  1) النيتروجين
  2) الفسفور



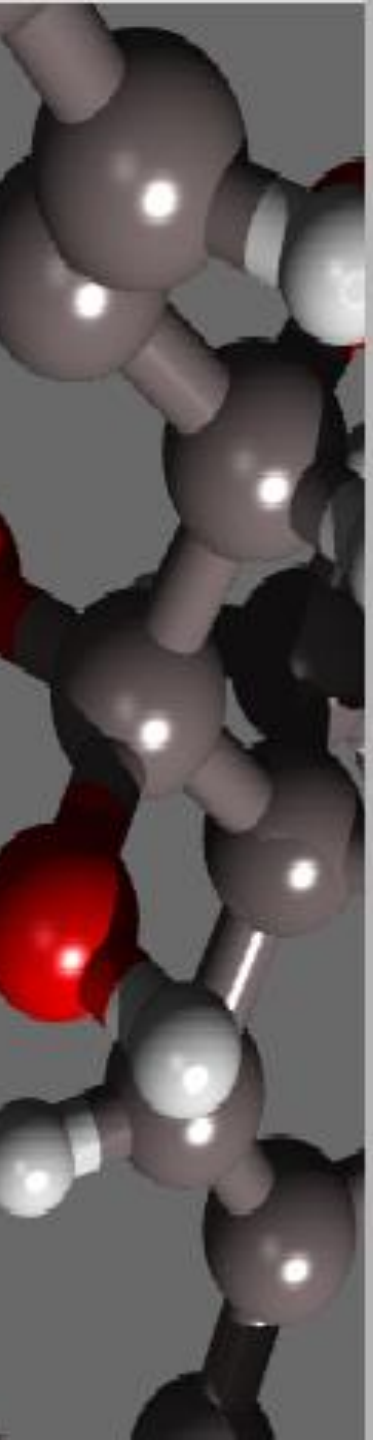
النيتروجين
Nitrogen

- من أهم العناصر المكونة ل:
  - لحمض النووي DNA
  - الأحماض الأمينية
  - البروتينات
- تعتبر المركبات النيتروجينية أحد المغذيات الهامة:
  - للنبات
  - الإثمار
- النيتروجين كغاز ليست له سمية إلا إذا حل محل الأكسجين بالرئتين فإنه بالطبع يكون خانقا



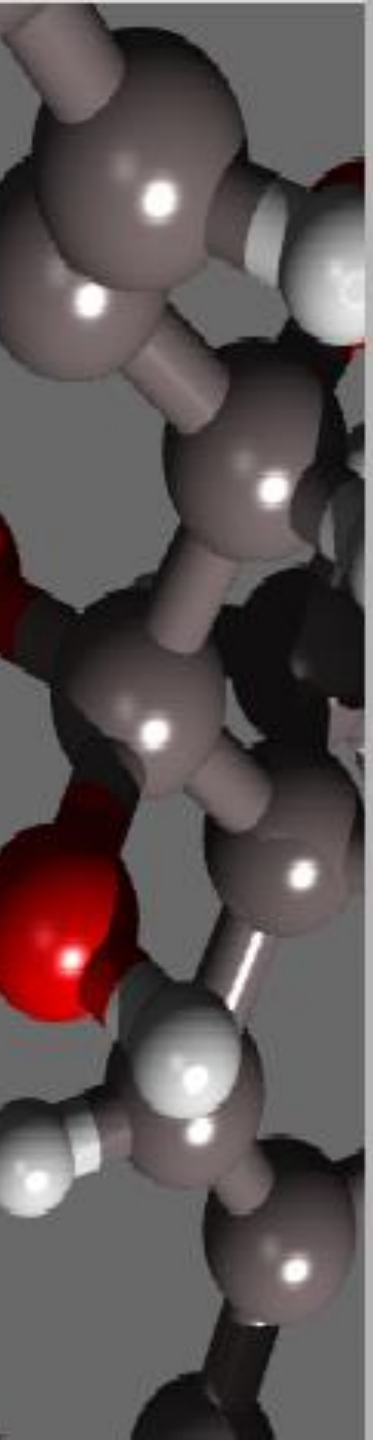
النيتروجين
Nitrogen

- لبعض مركبات النيتروجين سمية واضحة مثل أكاسيد النيتروجين
- قد تتحول إلى حمض إذا كانت الظروف الجوية ملائمة من حرارة ورطوبة وتسقط حينئذ على هيئة رذاذ أو ترافق هطول المطر وتسمى حينئذ "الأمطار الحمضية"
- لقد احترقت غابات في ألمانيا بسبب هذه الأمطار الحمضية



النيتروجين
Nitrogen

- كذلك حمض السيانيد (يد ك ن ، HCN) فإنه سام جدا
- أما النشادر:
  - فقليل جدا منها يفيق من الإغماء
  - وبعض منها قد يؤدي إلى غيبوبة
- ودورة النيتروجين من أهم الدورات في الطبيعة



الفسفور
Phosphorus

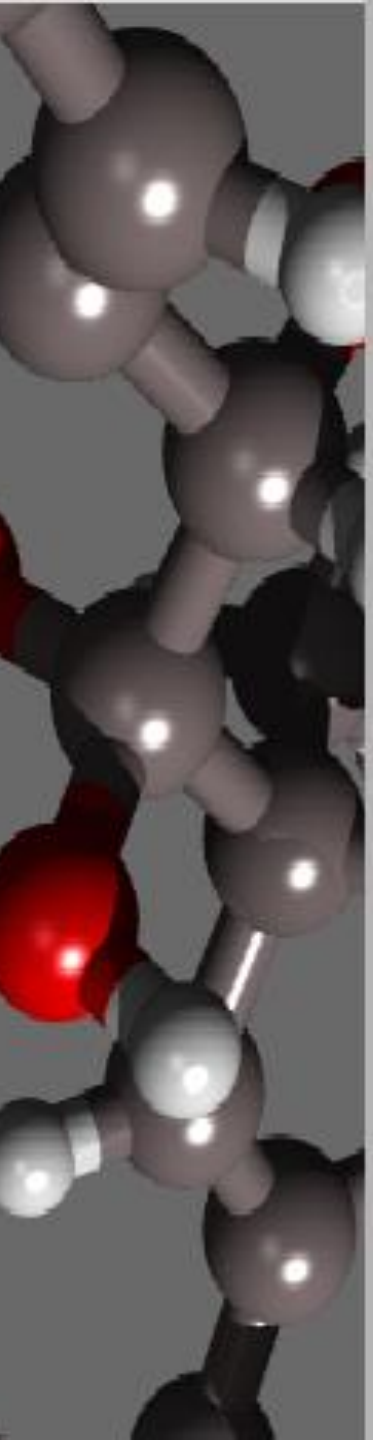
- دور الفسفور الحيوي لا يقل عن دور النيتروجين بأي حال من الأحوال فهو:
  - أحد المكونات الأساسية للحمض النووي DNA
  - الأدينوسين ثلاثي الفوسفات أ ث ف

    Adenosine Triphosphate ATP

    والذي يعتبر من أهم مصادر الطاقة في الكائن الحي
  - إضافة إلى أدوار حيوية أخرى يقوم بها

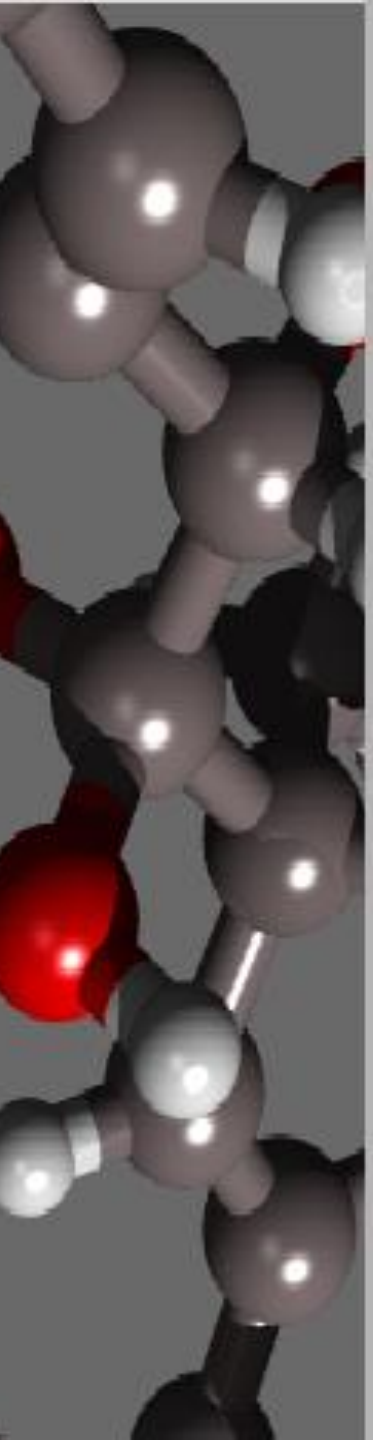
الفسفور
Phosphorus

- يوصي أخصائيوا التغذية بتناول لحوم الأسماك مرة على الأقل في الأسبوع وذلك لغناها بالمركبات الفسفورية
- تدخل مركبات الفسفور في تغذية النبات وأهميتها لا تقل عن أهمية النيتروجين



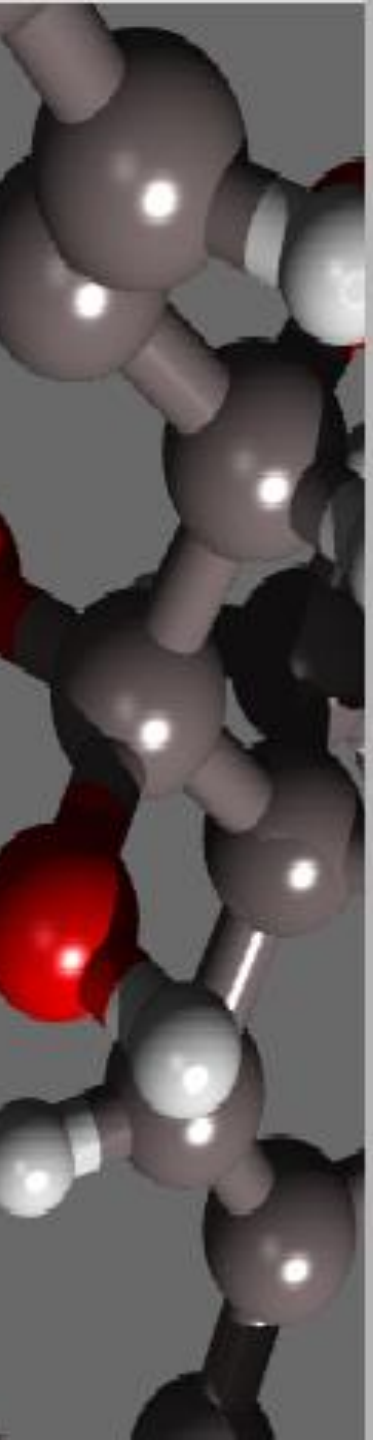
الفسفور
Phosphorus

- أما عن سميته فإن الفسفور الأبيض سام جدا وتناول 50 ملجم منه قاتلة تماما
- قد يصاب العمال الذين يتعاملون مع الفسفور الأبيض بدون استخدام الأقنعة الواقية إلى تسمم مزمن قد يؤدي إلى موت خلايا ونسيج الفك بالفم
- للفسفور دورة هامة جدا في الطبيعة مَثَلُهُ فى ذلك مَثَلُ النيتروجين



الزرنيخ
Arsenic

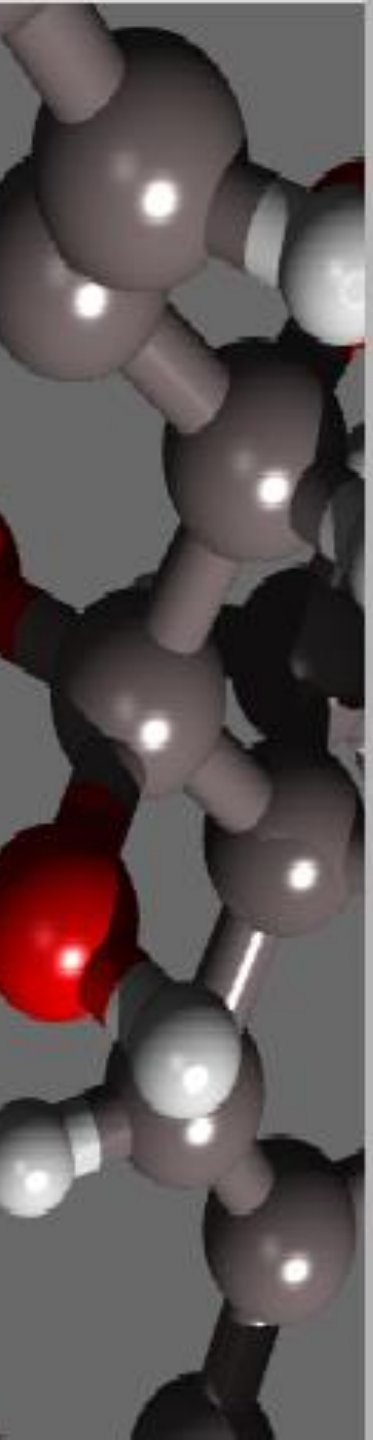
- له دور حيوي هام حيث أنه يُنَشِّطْ عملية الأيض Metabolism
- سام جدا إذا وصل منه 5–50 ملجم إلى الجوف، أما إذا زاد عن ذلك فهو مُمِيتْ وقاتل
- قد تُسَبِّبْ الجرعة المتوسطة منه داء السرطان
- بالنسبة للنساء الحوامل فقد يَتَسَبَّبُ في تشوه الجنين Teratogenic



الإثمد

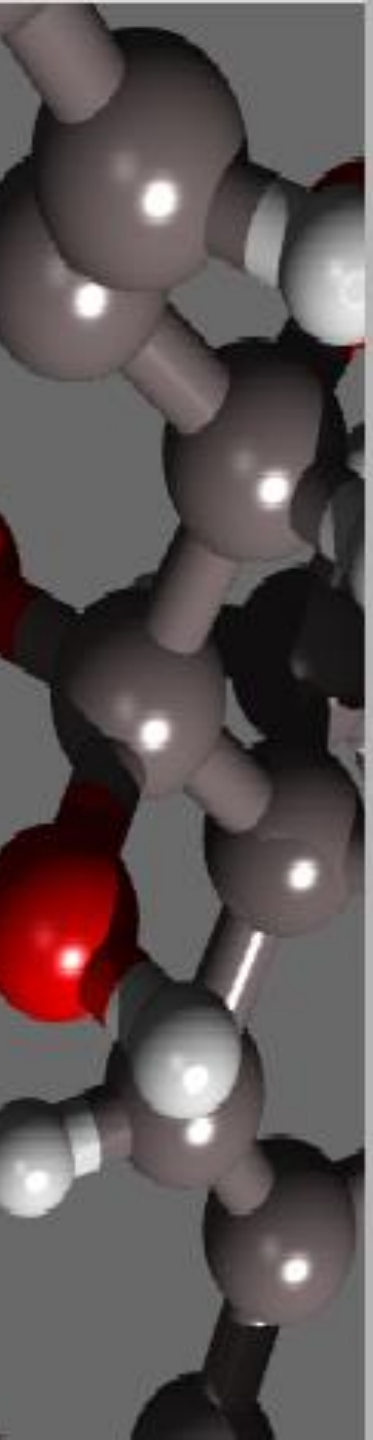
Antimony

- ورد ذكر الإثمد في أحاديث كثيرة (في سنن الترمذي والنسائي وأبي داوود وابن ماجة ومسند أحمد) كلها تدل على فائدته العظيمة لمن اكتحل به
- لا يعرف علماء الكيمياء له دورا حيويا رغم أنه كان يوصف طبيا بجرعات قد تصل في بعض الأحيان إلى الجرعة السامة (حوالي 100 ملجم) وذلك لإثارة الغثيان والاستفراغ لدي المريض



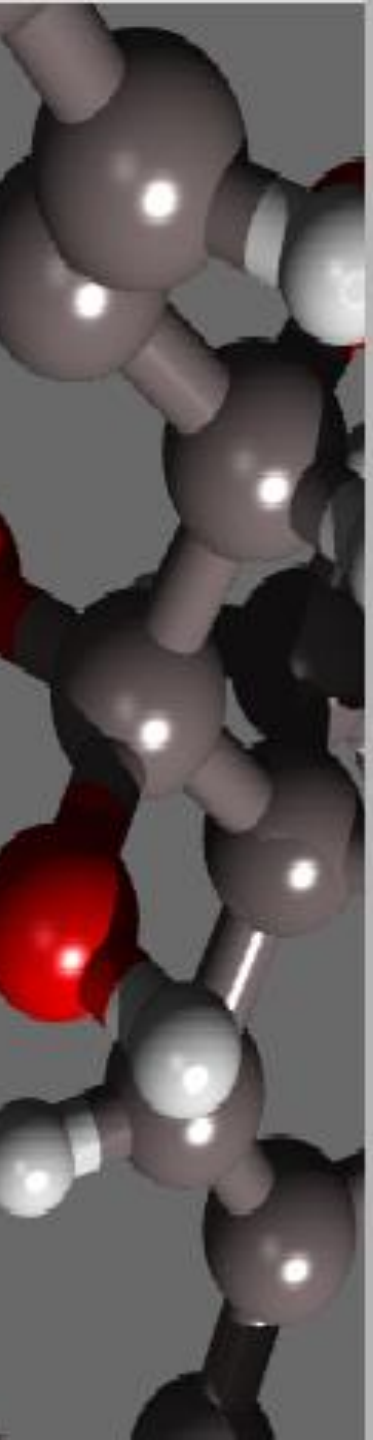
البزمث
Bismuth

- يعتبر أقل العناصر الثقيلة سمية
- لم تسجل سوى حالة وفاة واحدة عند ابتلاع الشخص 15 جم منه
- ليس له أي دور حيوي معروف ولكنه يستخدم كعلاج لاضطراب المعدة
- لوحظ أن زيادة استخدام البزمث للأغراض الصحية قد يؤذي الكلية



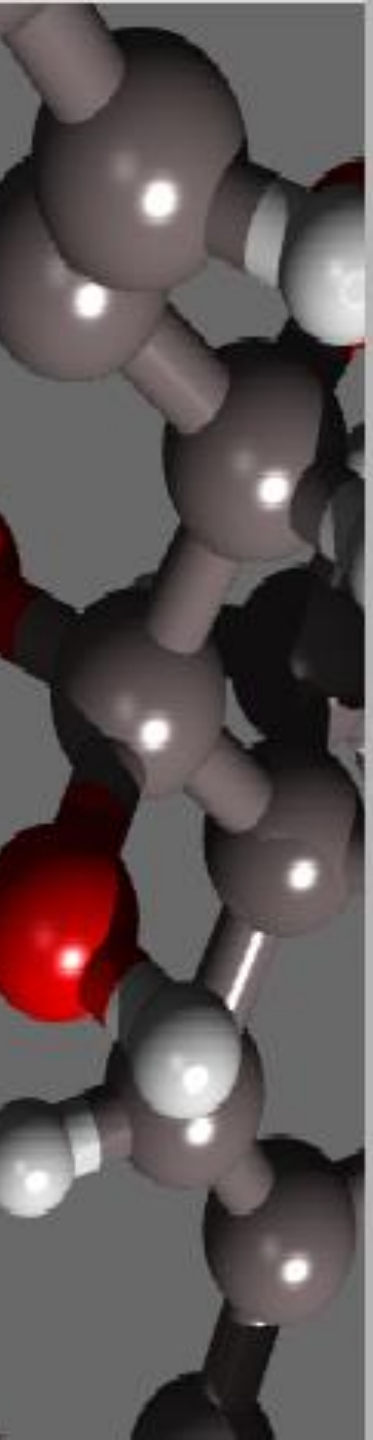
ملخص الباب العاشر
عن
المجموعة الخامسة عشرة

أ.د. عمر الزين



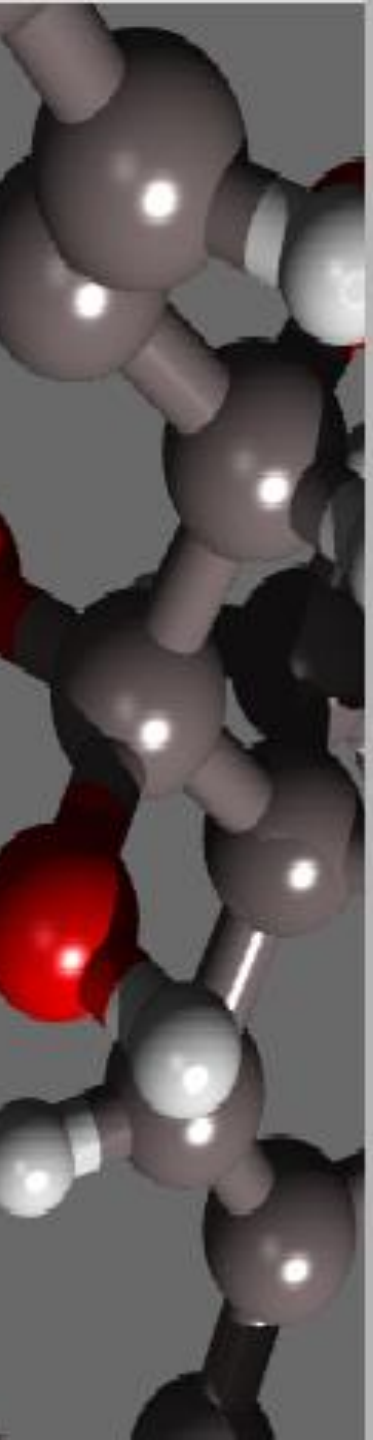
ملخص الباب العاشر

- تنقسم عناصر هذه المجموعة إلى أربعة أقسام:
  1) النيتروجين: غاز ثنائي الذرات
  2) الفسفور: صلب تساهمي الترابط
  3) الزرنيخ والإثمد: أشباه فلزات وأشباه موصلات
  4) البزمث: فلز



ملخص الباب العاشر

- حالة الأكسدة +5 غير معروفة كدالف مستقل Discrete ion لهذه المجموعة
- بينما حالة الأكسدة +3 معروفة ل البزمث والإثمد فقط
- ثبات حالة الأكسدة +3 مقارنة +5 يزداد كلما اتجهنا إلى أسفل المجموعة

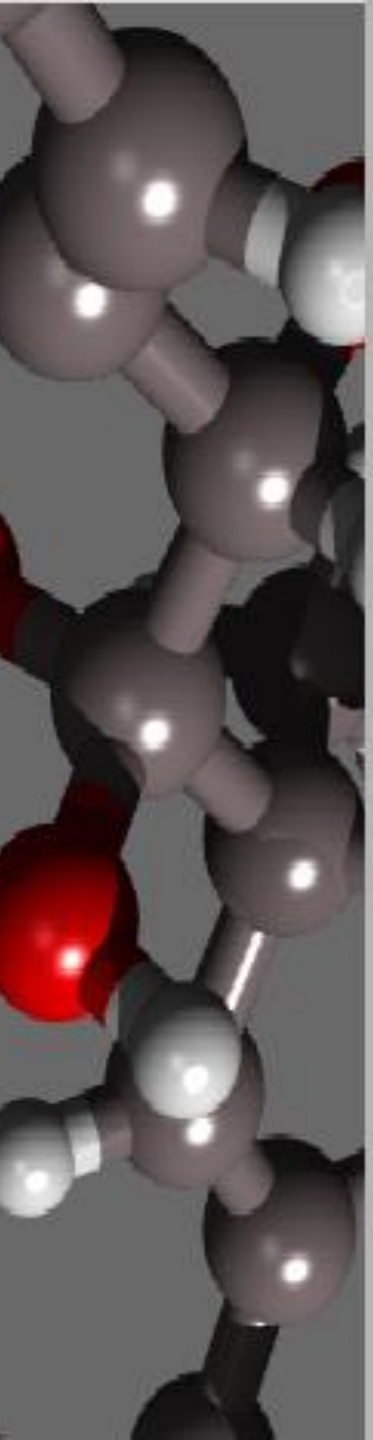


ملخص الباب العاشر

- العدد التناسقي خمسة معروف لجميع عناصر هذه المجموعة عدا النيتروجين
- قاعدة لويس تتبع الترتيب:

ن < فو > ز > إث > بز

N < P > As > Sb > Bi



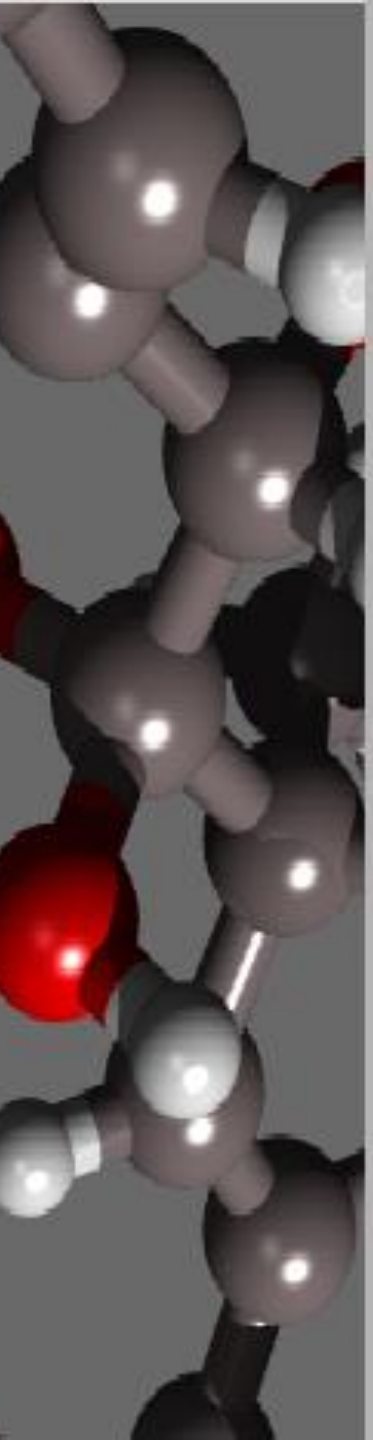
ملخص الباب العاشر

- القدرة على عملية التسلسل (تشكيل سلاسل) لهذه المجموعة يأخذ نفس ترتيب قاعدة لويس
- نقطة غليان هيدريدات هذه المجموعة تتبع الترتيب:

ن يد$_3$ >> فو يد$_3$ < ز يد$_3$ < إن يد$_3$ < بز يد$_3$

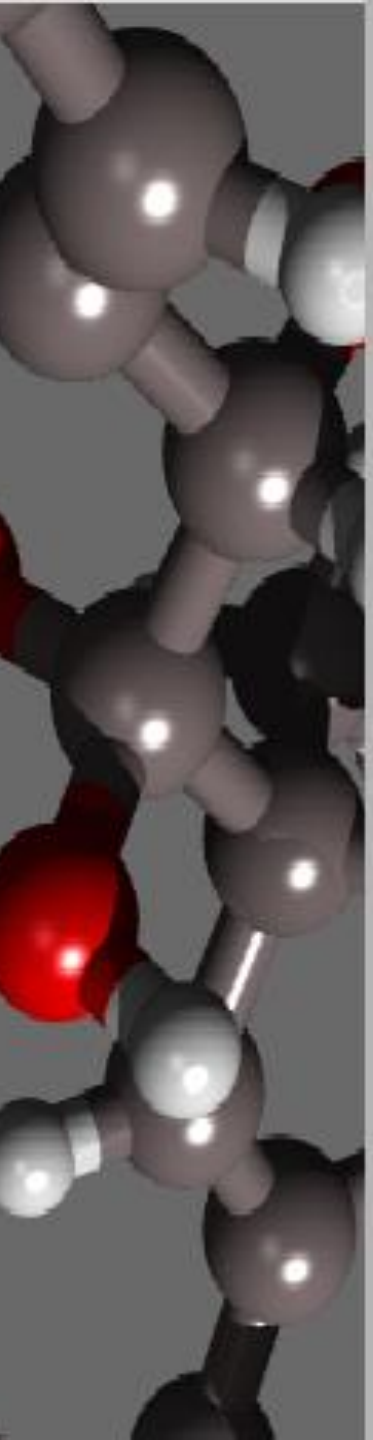
$NH_3 >> PH_3 < AsH_3 < SbH_3 < BiH_3$

- وذلك بسبب قوة الرابطة الهيدروجينية للنشادر



ملخص الباب العاشر

- النيتروجين والفسفور لهما دور حيوي كبير وأساسي
- الزرنيخ له دور حيوي محصور ومهم وله سمية بالغة
- أما الإثمد فقد أوصانا حبيبنا المصطفى بالاكتحال به ويوصف طبيا لإثارة الاستفراغ
- أما البزمث فليس له دور حيوي ولا تعرف له سمية واضحة



أي سؤال؟