

7. Петта А група елементи

(4 часа)

VA грѹпа елементи

азот (N)

фосфор (P)

арсен (As)

антимон (Sb)

бизмут (Bi)

□ N и P - *неметали*

□ As и Sb - *семиметали*

□ Bi - *метал*

□ Заедничка електронска конфигурација на валентните електрони:



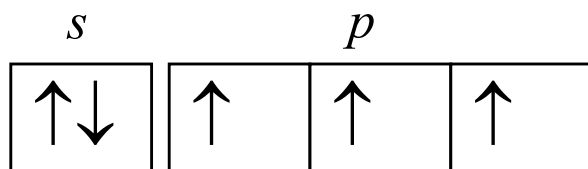
N: [He] $2s^2 2p^3$

P: [Ne] $3s^2 3p^3$

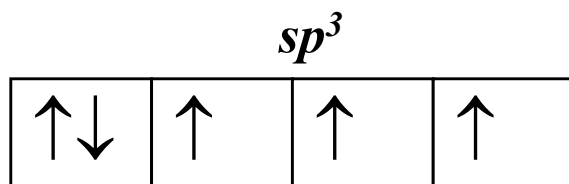
As: [Ar] $4s^2 4p^3$

Sb: [Kr] $5s^2 5p^3$

Bi: [Xe] $6s^2 6p^3$



Шематски приказ на електронската конфигурација на валентните електрони на изолиран атом.



Со доведување на енергија (при образување на хемиски врски) може да дојде до формирање на четири еквивалентни sp^3 орбитали. ***Една sp^3 орбитала е поополнета со електронски пар.***

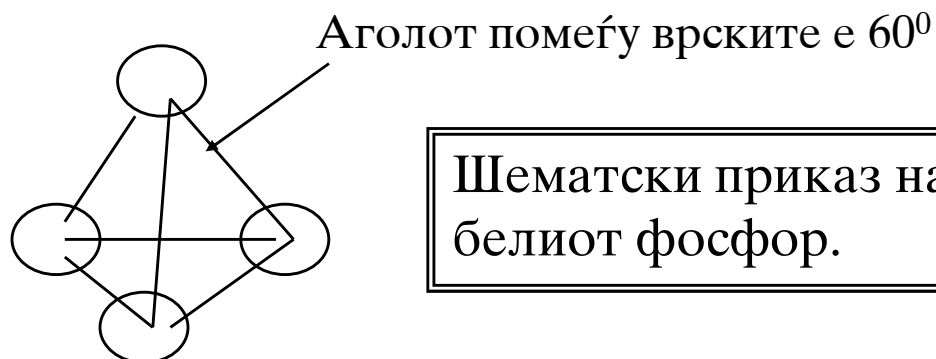
При обични услови, молекулата на азотот се состои од два атоми, поврзани со помош на трите неспарени валентни p електрони. При тоа се формира една σ и две π врски. ***Малиот атомски радиус на азотот овозможува формирање на повеќекрайни врски.***

Кај другите елементи, при обични услови, не се среќаваат двоатомски молекули, заради порастот на атомскиот радиус. P_2 молекула постои при 800 °C, а кај другите елементи, двоатомски молекули постојат при уште повисоки температури.

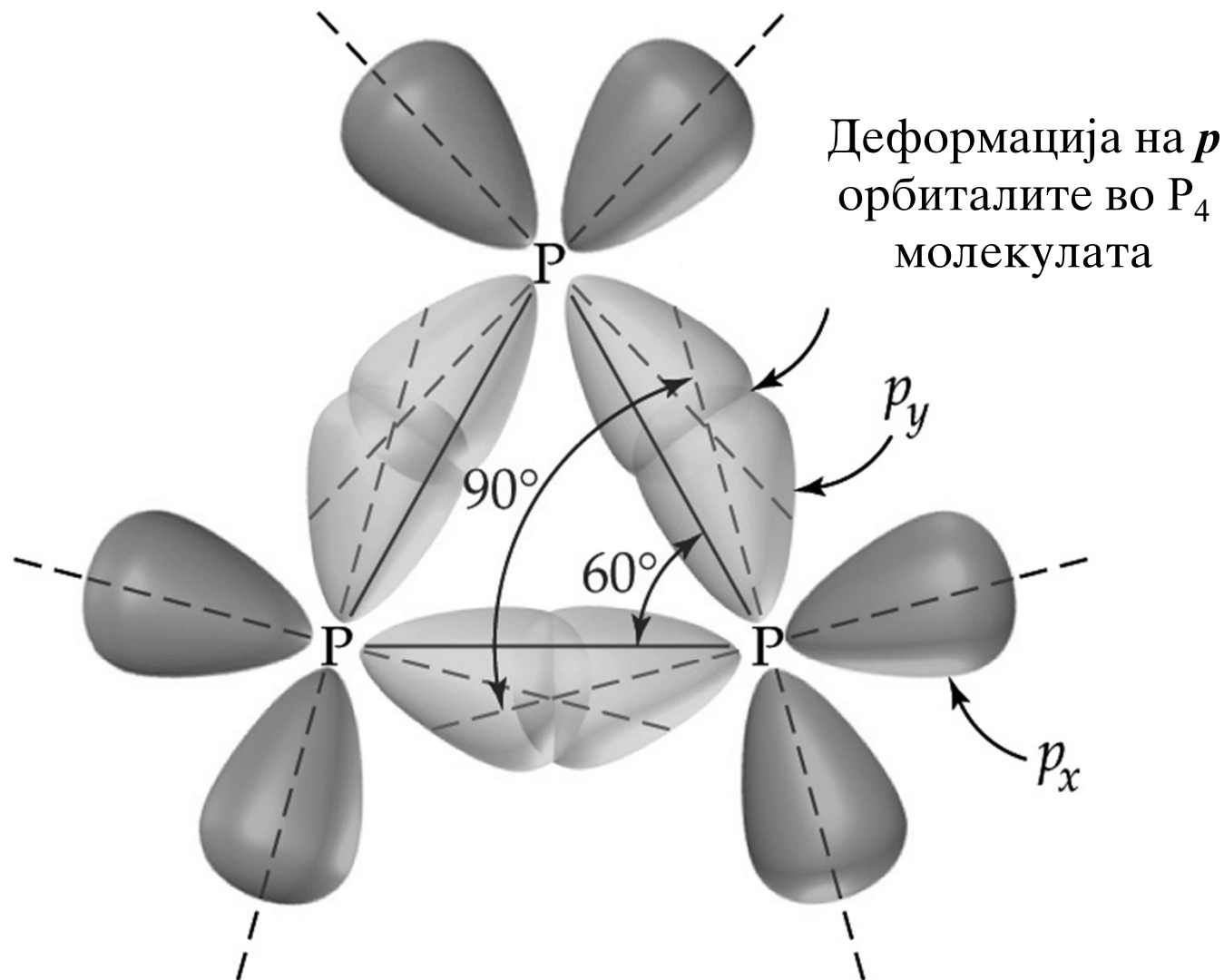
**Некои карактеристики на атомите и елементарните
соединенија на елементите на VB група**

Симбол	Атомски број	Ковалентен радиус / nm	Јонски радиус X^{3+} / nm	Точка на топење / $^{\circ}C$	Точка на вриење / $^{\circ}C$
N	7	0,074	-	-210	-195
P	15	0,11	-	44,1	280
As	33	0,121	0,069	сублимира	сублимира (638)
Sb	51	0,141	0,090	631	1380
Bi	83	0,152	0,104	271	1500

Фосфорот има четири алотропски модификации: бел, **црвен**, црн и **виолетов**. Во белиот фосфор се среќаваат P_4 молекули со тетраедарски распоред на атомите.



Шематски приказ на молекулската структура на белиот фосфор.



Поглед одозгора на тетраедарската молекула P_4 на белиот фосфор, во која се гледа деформација на аголот помеѓу p орбиталите со чие препокривање се образуваат ковалентните врски. Аголот се намалува од неговата оригинална вредност на 90° на 60°, што доведува до зголемување на електрон-електрон одбивните интеракции. Ова е причина за огромната хемиска реактивност на белиот фосфор.

- Арсенот, слично на фосфорот, гради тетраедарски As_4 молекули.
- За антимонот се верува дека гради тетраедарски молекули но тоа не е со сигурност утврдено. За него е покарактеристична слоевата структура, во која покрај ковалентниот карактер, врските имаат и значителен метален карактер.
- Бизмутот не гради тетраедарски четириатомски молекули. Неговата структура има главно метален карактер. Сепак, изненадувачки факт е неговата **ниска елекџрична ѓроводливосѓ**, што укажува дека електроните се доста ограничени во нивното движење.

Енергија на јонизација, коефициент на електронегативност и стандарден редокс потенцијал на елементите од VB група

Симбол	Енергија на јонизација / eV					Коефициент на електро-негативноста	Стандарден редокс потенцијал E^0 / V
	I	II	III	IV	V		
N	14,5	29,6	47,4	77,4	97,8	3,0	NO_3^-/N_2 +1,25
P	11,0	19,7	30,2	51,4	65,0	2,1	$\text{H}_3\text{PO}_3/\text{P}$ -0,5
As	10,0	18,6	28,3	50,1	62,6	2,0	$\text{As}_4\text{O}_6/\text{As}$ +0,23
Sb	8,6	16,5	25,3	44,1	56,0	1,9	$\text{Sb}(\text{OH})_2^+/\text{Sb}$ +0,21
Bi	8,0	16,7	25,6	45,3	56,0	1,9	$\text{Bi}(\text{OH})_2^+/\text{Bi}$ +0,32

Енергијата на јонизација опаѓа долж групата. **За азотот и фосфорот не е карактеристично постоење на позитивни јони.** Иако As, Sb и Bi можат да градат M^{3+} јони, сепак најголем дел од нивните соединенија имаат **прејужно ковалентен карактер**. Ова особено се однесува на As.

- Важно е да се потенцира **високата електронегативност на азотот**, што диктира различно хемиско однесување на овој елемент во споредба со останатите елементи во групата. **Сепак постоењето на N^{3-} јони е доста ограничено и се среќава само во соединенијата наречени нитриди.** Овој јон не постои во водни раствори.
- Фосфорот исто така гради P^{3-} јон во алкалните **фосфиди**.
- Другите елементи во групата не формираат моноатомски анјони.
- Редокс потенцијалот покажува дека не се работи за особено активни елементи.
- **Азотот се карактеризира со висока хемиска инерентност која произлегува главно од јачината на тројната врска.** Во овој контекст, интересно е да се спореди јачината на единечната, двојната и тројната врска помеѓу атомите на јаглеродот и помеѓу атомите на азотот.

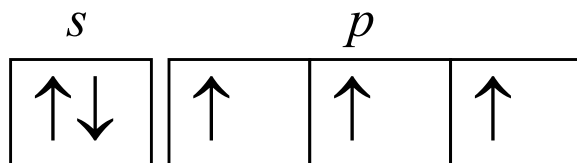
Вид на хемиска врска	Енерџија на врскајќа kJ mol ⁻¹	Јачина на врскајќа во однос на единечнајќа врска	Вид на хемиска врска	Енерџија на врскајќа kJ mol ⁻¹	Јачина на врскајќа во однос на единечнајќа врска
C - C	334	1	N - N	159	1
C = C	615	1,84	N = N	408	2,57
C ≡ C	841	2,52	N ≡ N	946	5,95

- *Тројнајќа врска кај азојќа е многу крајно љубава отколку единечнајќа, за разлика од двојнајќа врска кај јаглеродојќа, која не е нијќу двојнајќа љубава од единечнајќа.* Причината веројатно лежи во помалиот атомски радиус на азотот во однос на јаглеродот. Малите атоми на азот можат да дојдат на доволно блиско растојание, при што доаѓа до значително препокривање на *p* орбиталите; многу поголемо отколку препокривањето кај јаглеродот.

Меѓутоа, ова не може да биде единствена причина. Веројатно, *важна улога игра и фактојќа што кај јаглеродојќа останува еден несвободен електрон кој љубава учествува во ковалентно сврзување со други атоми.* Кај азотот, после формирањето на тројна врска останува електронски пар во пополнетата *s* орбитала кој не учествува во градење на друга ковалентна врска.

Преглед на соединенијата на елементите на VB група

- Возможни оксидациони состојби: *од -3 до +5*
- Хемиското однесување на азотот се разликува од останатите елементи во групата. Повеќе фактори се причина за различното хемиско однесување на азотот. Пред се, **валентните електрони на азотот се наоѓаат во вториот електронски слој, којшто освен s и p, не содржи други орбитали.** Атомите на другите елементи во групата имаат и d орбитали. Азотот може да гради **само три ковалентни врски.**



- Електронскиот пар во пополнетата s орбитала може да биде искористен за образување на **четврта ковалентна врска од координативен вид.**
- Азотот може да **образува повеќекратни ковалентни врски заради малиот атомски радиус**, што не е типично за останатите елементи во групата.

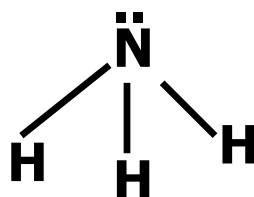
Соединенија со негaтивен оксидациски број

- Ова се соединенија со елементите што имаат помал коефициент на електронегативноста отколку елементите на петтата група. Помеѓу нив, најважни се соединенијата со водородот. Тоа се:

NH_3 (амонијак), PH_3 (фосфин), AsH_3 (арсин), SbH_3 (сџибин),
 BiH_3 (бизмуџин)

Сџабилносџа на овие соединенија оџаѓа долж џруџаџа, како што опаѓа разликаџа во елекџронегaтивносџа џомеѓу елементџоџ и водородџ. NH_3 е стабилно соединение заради големата електронегативност на азотот.

Сите соединенија со водородот се гасови со пирамидална молекулска структура.



Шематски приказ на молекулската структура на амонијакот

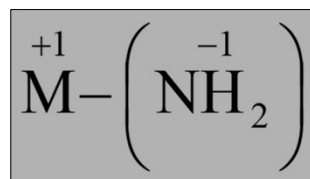
Во течна состојба, *молекулиите на NH_3 се асоцирани (поврзани) со водородни врски*. Водородната асоцијација делумно постои и во гасовита состојба. Амонијакот е *многу поларно соединение, па затоа е многу растворлив во вода*.

Поларноста на аналогните соединенија опаѓа долж групата заради опаѓање на електронегативноста на елементите. *Затоа фосфиноидот е 2 600 пати помалку растворлив во вода од амонијакот*.

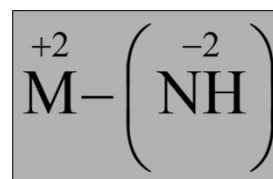
- Амонијакот може да прими еден протон, па затоа неговите водни раствори имаат *базен карактер*. Јачината на базните својства опаѓа долж групата кај аналогните соединенија.

- Амонијакот, покрај базен карактер, има делумно и **кисел карактер**. Ова својство е слабо изразено, но сепак постои. Од амонијакот, третиран како киселина, се изведуваат следниве соли:

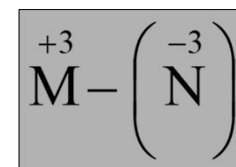
амиди



ими́ди



ниѝриди



NH₃ и други̃и̃е аналõгн̃и соединени̃ја не можай̃ да делуваа̃й како оксида̃циски средс̃тва, од ѝричина ш̃то не можай̃ да се реду̃цираа̃й до ѝонизок оксида̃циски с̃те̃е̃ен од -3.

Тие делуваат како редукциски средства при што самите се оксидираат до елементарна состојба. Бидејќи амонијакот е најстабилен од сите останати аналогни соединенија, тој најтешко се оксидира до елементарен азот и е најслабо редукциско средство.

Соединенија со позитивен оксидациски број

- Во овој вид на соединенија, главно спаѓаат соединенијата со кислородот, сулфурот и хлорот. Азотот не гради вакви соединенија со сулфурот, од причина што е поелектронегативен од него.

Степен на оксидација +1

Пример: N_2O - диазот оксид

P_2O не е познато соединение. Во него неопходно е да се формира повеќекратна врска помеѓу атомите на фосфорот. Тоа, како што веќе беше спомнато, не е возможно заради големиот атомски радиус на фосфорот.

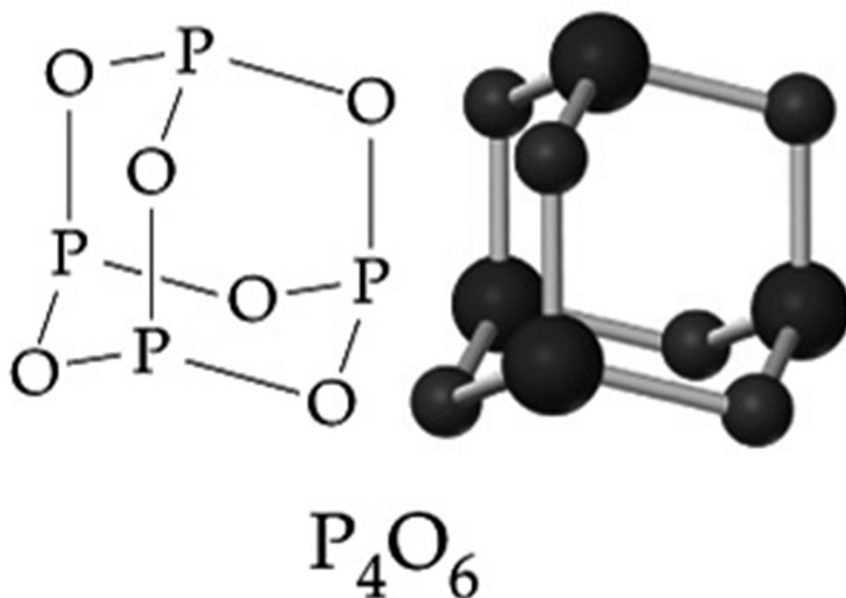
Другите елементи не градат соединенија со оксидациски број +1.

Степен на оксидација +3

Пример: N_2O_3 - диазот триоксид; нестабилно соединение; постои само при ниска температура како кристална супстанца со сина боја. На температура повисока од $-102\text{ }^{\circ}\text{C}$ се диспропорционира на азот диоксид и азот моноксид: $2\text{N}_2\text{O}_3 = 2\text{NO}_2 + 2\text{NO}$. *Со растворување на N_2O_3 во вода се добива слаба и нестабилна азотесна киселина, HNO_2 .*

Другиите елементи градаат сѐабилни оксиди од овој вид.

*Примери: P_2O_3 -дифосфор триоксид (или често среќаван како фосфор(III) оксид). As_2O_3 - арсен(III) оксид, Sb_2O_3 - антимон(III) оксид и Bi_2O_3 - бизмот(III) оксид. **Оксидите на фосфор, арсен и антимон, заради нивната структура, правилно е да се пишуваат како: P_4O_6 , As_4O_6 и Sb_4O_6 .***



Шематски приказ на молекулската структура на тетрафосфор хексаоксидот или (фосфор(III) оксидот).

- P_4O_6 има типично кисели својства; As_4O_6 има кисели, но и слабо изразени базни својства; ***Sb_4O_6 има базни, но и кисели својства (типичен амфотерен оксид)***; Bi_2O_3 има изразито базни својства.



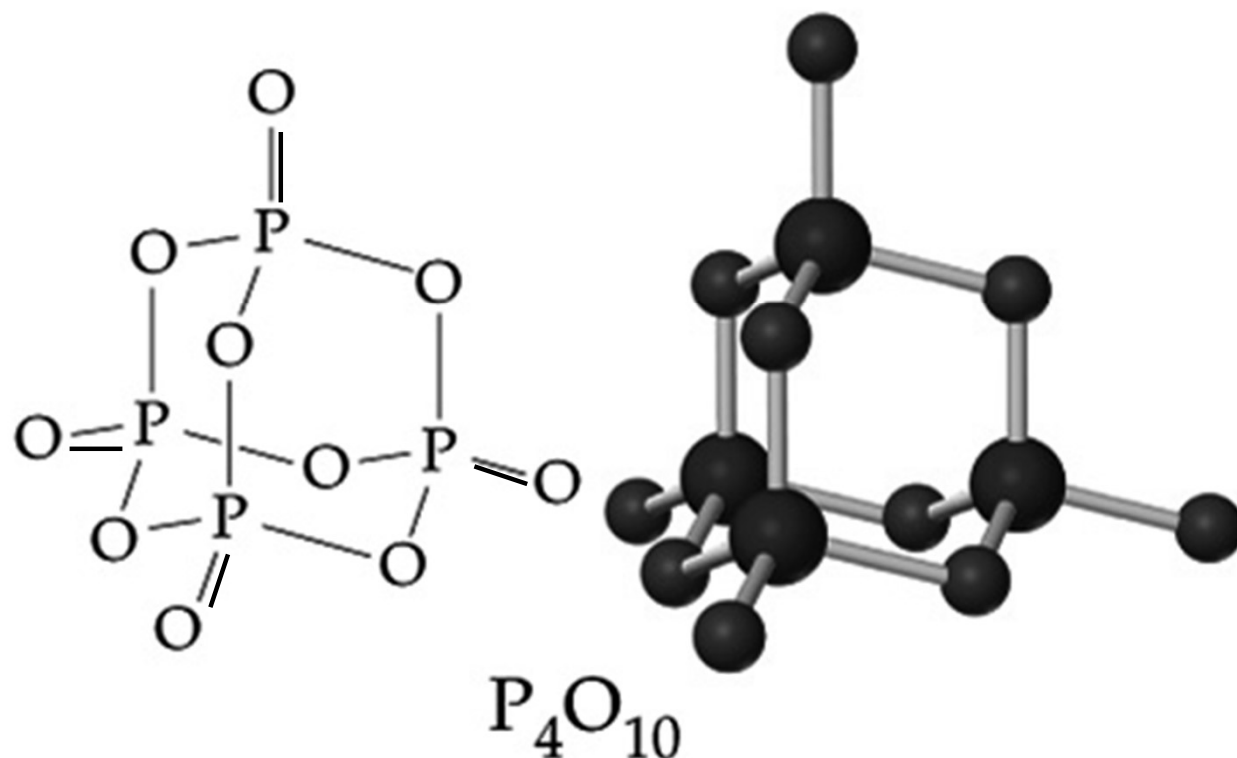
H_2PO_3 - фосфореста киселина (***дипропонска киселина***).

Забелешка: Стариот начин на пишување на фосфорестата киселина H_3PO_3 треба да се напушти!

- Киселината на арсенот, H_3AsO_3 - (арсенеста киселина) е многу слаба киселина. Но, во присуство на силни киселини таа се однесува како база, односно $As(OH)_3$ - арсен(III) хидроксид.
- Пример за сол формирана од базата $As(OH)_3$ е As_2S_3 - арсен(III) сулфид. Меѓутоа, ***постоењето на слободен As^{3+} јон не е со сигурност утврдено.***

Сѹейен на оксидација +5

- Примери за ваков вид на соединенија се ***ѵенѹахалоѹенидиѹе***. Интересно е да се напомене дека ***азоѹоѹ не ѹради ѵенѹахалоѹениди***, од причина што не може да образува повеќе од три (односно четири) ковалентни врски.
- Меѓутоа останатите елементи на групата градат пентахалогениди. На пример, познати се сите пентахалогениди на фосфорот кои се ковалентни соединенија со ***сѹрукѹура на ѹриѹонална бѹѹирамида***. ***Сѹрукѹураѹа на ѹриѹонална бѹѹирамида е каракѹерисѹична за sp^3d хибридизацијаѹа***. Азотот нема *d* орбитали, па затоа и не може да образува ваков вид на хибридни орбитали. Фосфорот, чии валентни електрони се сместени во третиот електронски слој, може по потреба да ги користи ***3d*** орбиталите, иако во основната состојба атомот нема електрони сместени во *d* орбиталите. Останатите елементи веќе ги имаат пополнето ***3d*** орбиталите, но по потреба тие може да ги користат *d* орбиталите од повисоките електронски слоеви.
- ***Сиѹе елеменѹи во ѹруѹаѹа ѹрадаѹ соодвеѹни оксиди со оксидациски број +5.***

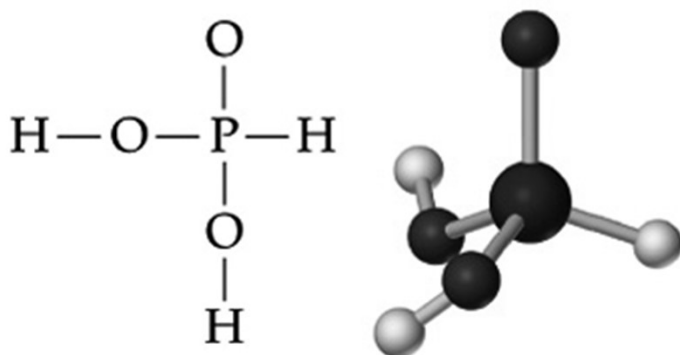


Шематски приказ на молекулската структура на тетрафосфор декаоксидот или (фосфор(V) оксидот).

Забелешка: P_4O_{10} е вистинската (или молекулската) формула на овој оксид. Во литературата, овој оксид често е прикажан со неговата емпириска (или најпроста) формула, односно P_2O_5 .

- **Киселини:** HNO_3 - азотна, H_3PO_4 - фосфорна, H_3AsO_4 - арсенова киселина.

Покрај основната киселина на фосфорот, H_3PO_4 , постојат и фосфореста H_2PHO_4 (види стр. 164) и хипофосфореста, HPH_2O_4 , киселина.

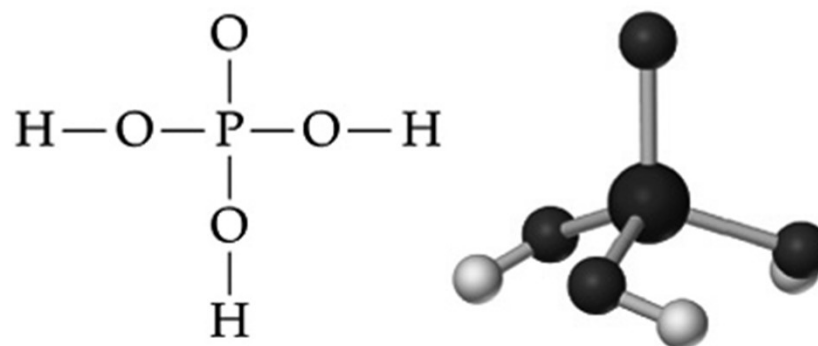


фосфорестата киселина

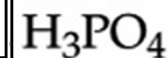


$$K_{a1} = 1.0 \times 10^{-2}$$

$$K_{a2} = 2.6 \times 10^{-7}$$



фосфорна киселина



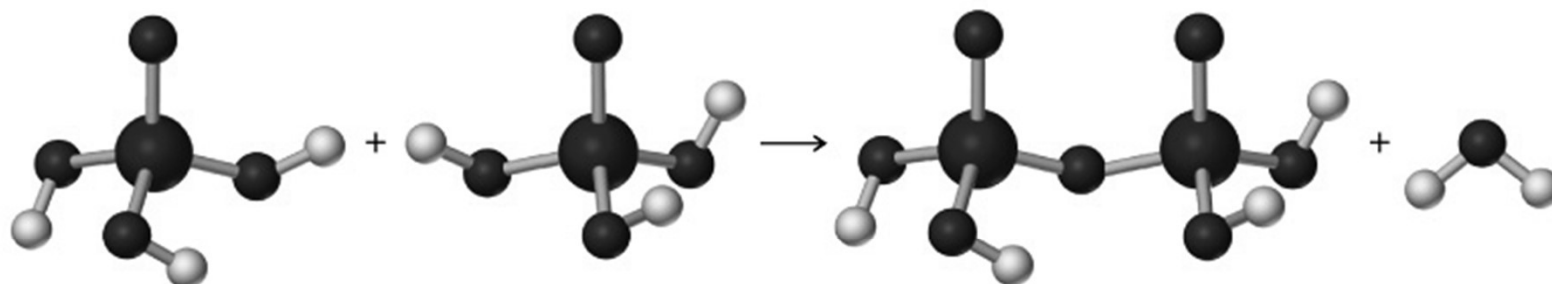
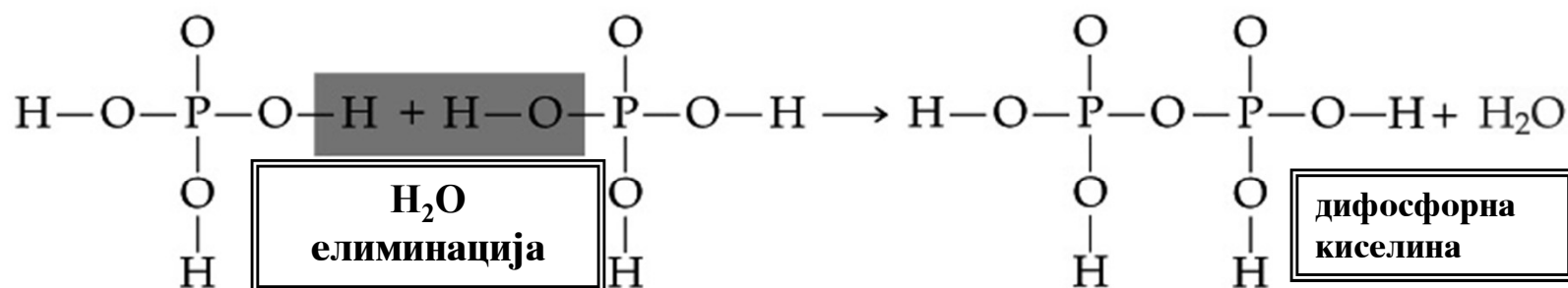
$$K_{a1} = 7.5 \times 10^{-3}$$

$$K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8}$$

$$K_{a3} = 4.8 \times 10^{-13}$$

Шематски приказ на молекулската структура на фосфорестата и фосфорната киселина.

Фосфорот може да образува и дифосфорна (или пиропосфорна) киселина.



ортофосфорна, H_3PO_4
(или фосфорна) киселина

Дифосфорна $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$
(или пиропосфорна) киселина

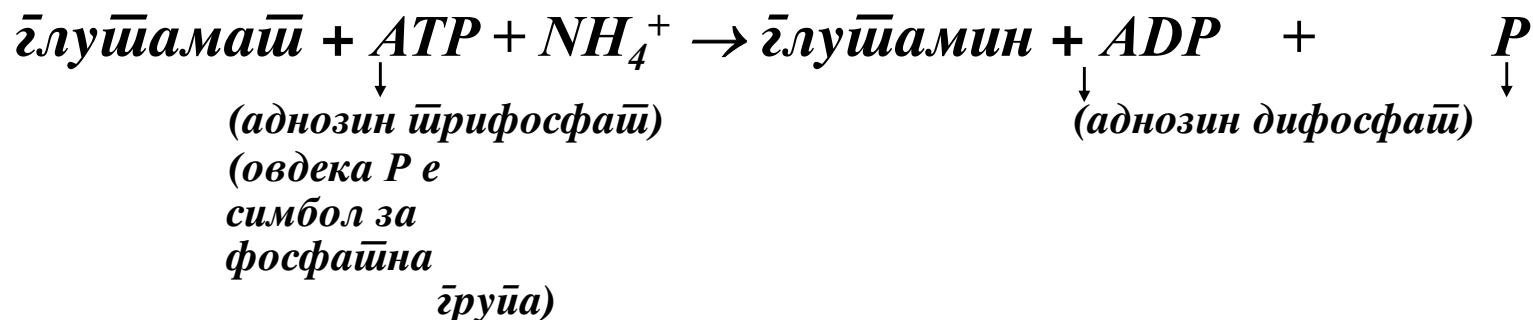
Шематски приказ на добивањето на дифосфорна (или пиропосфорна) киселина со поврзување на две молекули фосфорна киселина и ослободување на една молекула вода.

- Антимоновата киселина, што често ја пишуваме H_3SbO_4 , во суштина не постои. Ниту постои соодветниот анјон SbO_4^{3-} . Она што кај антимонот постои, а личи на киселина, од чија структура може да се изведат соли познати како антимонати е $HSb(OH)_6$ или хексахидроксоантимонат(V)-киселина. Комплексниот анјон $[Sb(OH)_6]^-$ може да гради соли, како на пример $Mg[Sb(OH)_6]_2$, магнезиум хексахидроксоантимонат(V), што често (но погрешно) се пишува како $Mg(SbO_3)_2 \cdot 12H_2O$.
- *Киселината на бизмутој не е позната заради неговото нагласен метален карактер.*
- На крајот, потребно е да се нагласи дека *азотната киселина е јако оксидациско средство*. Тенденцијата на азотот да преминува од оксидациона состојба +5 во состојба 0 се објаснува со *големото стабилност на состојбата со оксидациони број 0*, односно на молекулата на азотот.

Бихемиски аспекти на некои соединенија на елементите на VA група

Амонијак

- Амонијакот, односно NH_4^+ јонот е продукт на метаболизмот на протеините. Тој е отров за клетките и е потребно негово отстранување. Најчесто среќаван механизам за елиминација на амонијакот е :



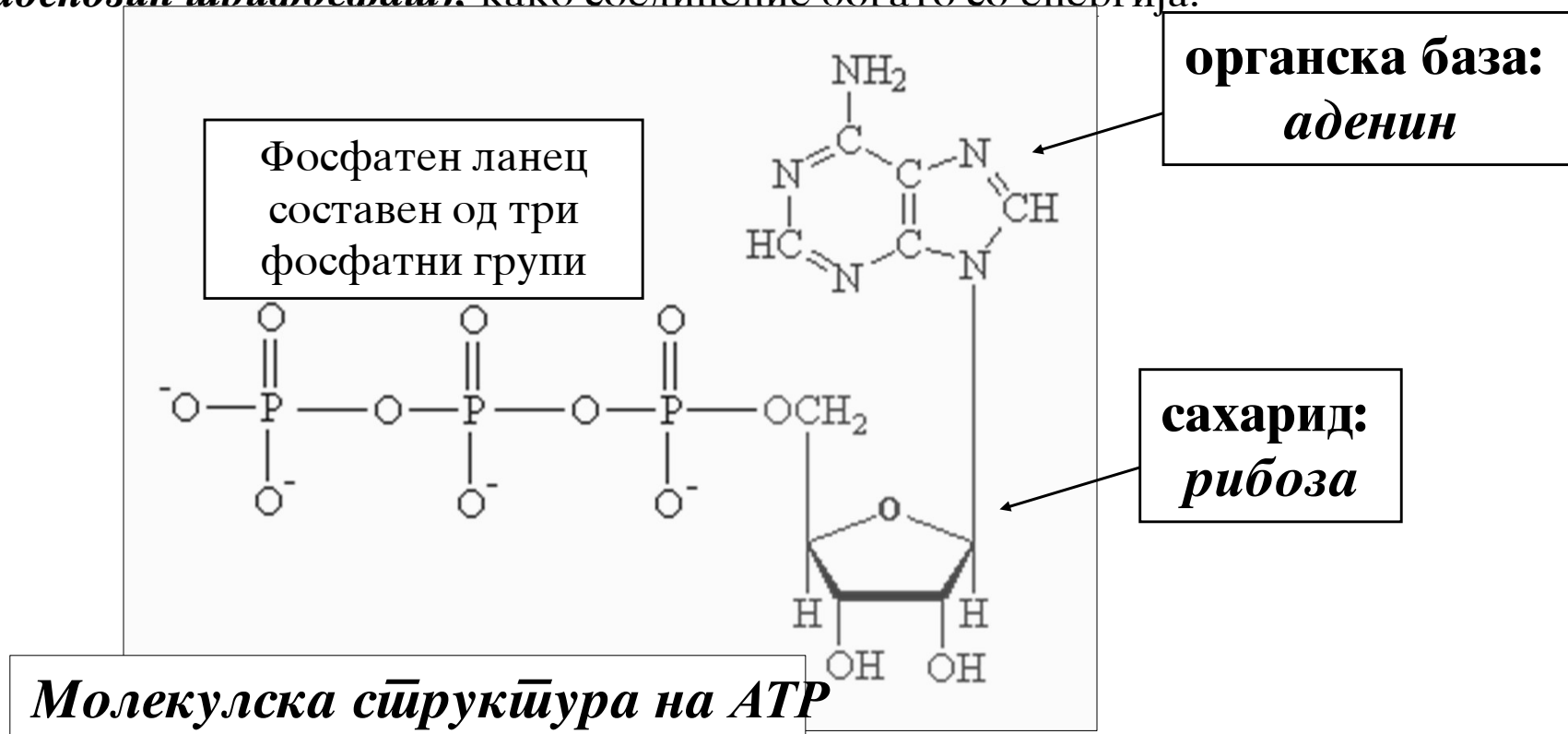
Глутамат - дикарбоксилна киселина, а глутаминот е аминокиселина

Оваа реакцијата е катализирана од **ензимот глютамин синтетаза**. Глутаминот служи како **донор на NH_2 -амино групата** за различни биосинтези.

- Глутаминот, во бубрезите се разложува повторно на глутамат и амонијак со помош на ензимот глутаминаза. **Амонијакот, односно амониум соли, се исфрлаат преку мокрачата.**
- **Покрај овој механизам, отстранувањето на NH_3 се врши и преку синтетата за уреа, односно карбамидот $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$.**

Фосфорна киселина

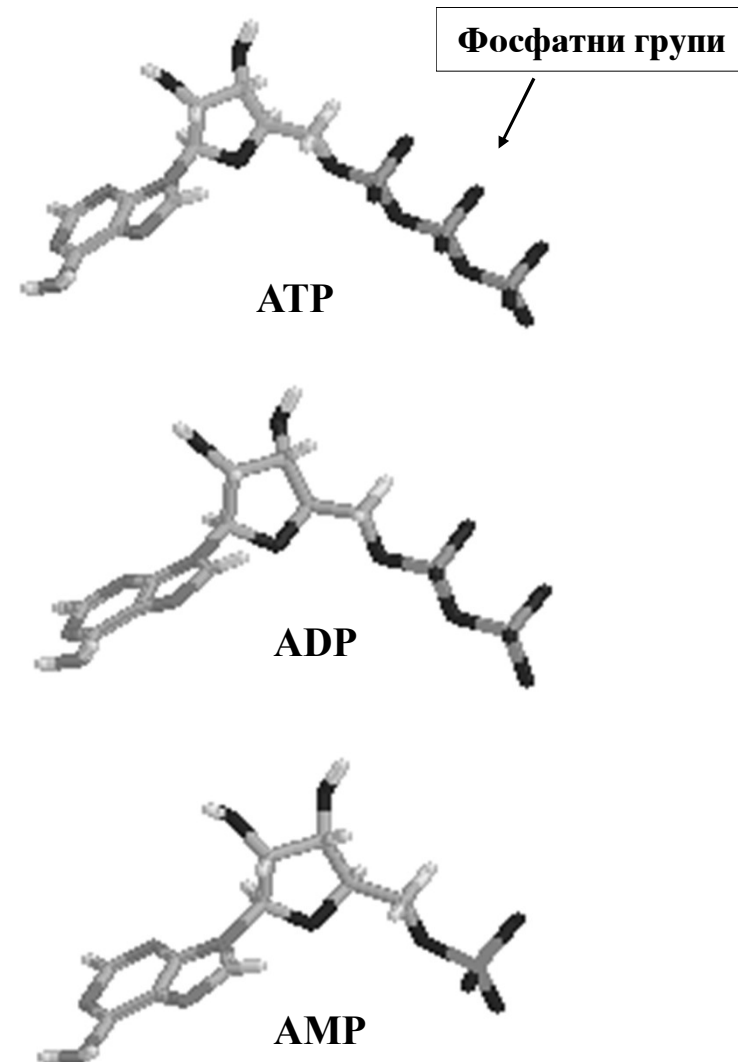
- При изучувањето на улогата на калциумот, беше спомнато дека најголема количина на калциум се наоѓа во коските во облик на сол на фосфорната киселина, односно во облик на фосфат.
- Фосфатната група е исклучително важна за многу метаболички процеси. Примерти за вакви процеси има многу, меѓу кои се *глицеролизата (разложување на гликозата) и метаболизмот на нуклеинските киселини*.
- За многу процеси во организмот, исклучителна важност игра системот *АТР (аденозин трифосфат)*, како соединение богато со енергија.





Разложувањето на АТР до АДП (аденозин дифосфат) ослободува значително количество енергија неопходна за одвивање на многу биохемиски реакции. АДП може да се разложи до АМФ со додатно ослободување на енергија.

АТР е енергетски резервоар на клетката. Преку синтезата на АТР, клетката складира енергија што се добива со согорување на хранливите продукти.



*Шемајски приказ на
молекулска структура на
АТР, АДП и АМФ*