

بررسی گروهی عناصرها

۱-۳ گروه اصلی IA (فلزهای قلیایی)

۱-۱-۳ (بررسی کلی و جدول ویژگیهای فیزیکی: فلزهای قلیایی نخستین گروه از

عناصرهای اصلی جدول تناوبی هستند که شامل لیتیم، سدیم، پتاسیم، روبیدیم، سزیم و فرانسیم است^۱. این فلزها در لایه ظرفیت خود یک الکترون در اوربیتال s دارند، و واکنش پذیری آنها از همه فلزها بیشتر است. اتمهای این عناصرها به آسانی الکترون ظرفیت خود را از دست می دهند و در نتیجه، یونهای یک بار مثبت مانند Na^+ و K^+ را پدید می آورند. به همین دلیل گاهی این عناصرها را فلزهای الکتروپوزیتیو قوی می گویند^۲. هیچ یک از این فلزها در طبیعت به حالت آزاد وجود ندارند (چرا؟) ولی ترکیبهای آنها به فراوانی یافت می شوند. از این میان سدیم هفتمین و پتاسیم هشتمین عنصر فراوان در پوسته زمین است در حالی که بقیه فلزهای این گروه کمیابند. فرانسیم (Fr) که در پایین این گروه و در آغاز تناوب هفتم جدول قرار دارد، عنصری است پرتوزا که از برخی واکنشهای هسته ای طبیعی پدید می آید، کوتاه عمر و بسیار کمیاب است، به همین دلیل شیمی آن در این برنامه مورد توجه قرار نمی گیرد. فلزهای قلیایی نرم هستند و همه آنها به جز لیتیم به آسانی بریده می شوند (شکل ۱-۳) و سطح تازه بریده شده فلز، جلای فلزی دارد ولی در معرض هوا خیلی زود تیره و کدر می شود. (

جدول ۳ - (برخی ویژگیهای فلزهای قلیایی)

Cs	Rb	K	Na	Li	ویژگی
۵۵	۳۷	۱۹	۱۱	۳	عدد اتمی
[Xe]۶s ^۱	[Kr]۵s ^۱	[Ar]۴s ^۱	[Ne]۳s ^۱	[He]۲s ^۱	آرایش الکترونی
۲۶۵	۲۴۸	۲۳۱	۱۸۶	۱۵۲	شعاع اتمی (pm)
۱۶۹	۱۴۸	۱۳۳	۹۵	۶۰	شعاع یونی M ⁺ (pm)
۱/۸۷	۱/۵۳	۰/۸۶	۰/۹۷	۰/۵۳	چگالی در حالت جامد (g/cm ^۳)
					انرژیهای یونش (kJ/mol) :
۳۷۷	۴۰۲	۴۱۸	۴۹۸	۵۱۹	نخستین یونش E _۱ : M(g) → M ⁺ (g) + e ⁻
۲۴۴۰	۲۶۳۲	۳۰۵۱	۴۵۶۲	۷۲۹۸	دومین یونش E _۲ : M ⁺ (g) → M ^{۲+} (g) + e ⁻
۰/۷۹	۰/۸۲	۰/۸۲	۰/۹۳	۰/۹۸	الکترونگاتیوی (مقیاس پولینگ)
۲۸/۵	۳۸/۹	۶۳/۶	۹۷/۵	۱۸۶	دمای ذوب (°C)
۶۹۰	۶۸۸	۷۷۴	۸۸۹	۱۳۲۶	دمای جوش (°C)
					پتانسیل الکترودی استاندارد، E ^۰ ، (V) :
-۲/۹۲	-۲/۹۳	-۲/۹۲	-۲/۷۱	-۳/۰۵	M ⁺ (aq) + e ⁻ → M(s)

۲-۲ (گروه اصلی IIA) فلزهای قلیایی خاکی

۱-۲-۳ بررسی کلی و جدول ویژگیهای فیزیکی: فلزهای قلیایی خاکی دومین گروه از عنصرهای اصلی جدول تناوبی هستند که شامل فلزهای برلییم، منیزیم، کلسیم، استرنسیم، باریم و رادیم اند. همه آنها ۲ الکترون در لایه ظرفیت خود دارند و با از دست دادن این ۲ الکترون ترکیبهای یونی پدید می آورند، که عدد اکسایش کاتیون در آنها +۲ است. برلییم که نخستین عنصر این گروه است، مانند لیتیم که اولین عنصر گروه اول است، برخی خواص استثنایی دارد. برای مثال، ترکیبهای برلییم خصلت کووالانسی قابل ملاحظه ای از خود نشان می دهند (در فصل ۲ و در مبحث هیبرید شدن

جدول ۳-۳) برخی ویژگیهای فلزهای قلیایی خاکی

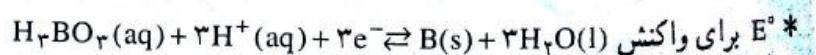
عدد اتمی	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
آرایش الکترونی	[He]2s ²	[Ne]3s ²	[Ar]4s ²	[Kr]4s ²	[Xe]6s ²
شعاع اتمی (pm)	۱۱۱	۱۶۰	۱۹۷	۲۱۵	۲۱۷
شعاع یونی M ²⁺ (pm)	۳۱	۶۵	۹۹	۱۱۳	۱۳۵
چگالی در حالت جامد (g/cm ³)	۱/۸۵	۱/۷۴	۱/۵۵	۲/۶۰	۳/۵۱
انرژیهای یونش (kJ/mol)	۹۰۰	۷۳۶	۵۹۰	۵۴۸	۵۰۲
انرژی نخستین یونش (E ₁)	۱۷۵۷	۱۴۵۱	۱۱۴۵	۱۰۶۴	۱۶۵
انرژی دومین یونش (E ₂)	۱۴۸۴۸	۷۷۳۳	۴۹۱۱	۴۱۱۰	۲۴۷۰
انرژی سومین یونش (E ₃)	۱/۵	۱/۲	۱/۰	۱/۰	۱/۰
الکترونگاتیوی (مقیاس پولینگ)	۱۲۸۳	۶۵۰	۸۴۵	۷۷۰	۷۲۵
دمای ذوب (°C)	۲۹۷۰	۱۱۲۰	۱۴۲۰	۱۳۸۰	۱۶۴۰
دمای جوش (°C)					
پتانسیل الکترودی استاندارد، (V)E°	-۱/۸۵	-۲/۳۷	-۲/۸۷	-۲/۸۹	-۲/۹۰
آنتالپی آبیوشی (kJmol ⁻¹ ، آبیونی ΔH°)	—	-۱۹۲۵	-۱۶۵۰	-۱۴۸۵	-۱۲۷۶
حاصلضرب حلالیت هیدروکسید فلز، K _{sp}	۱/۶ × ۱۰ ^{-۲۶}	۱/۵ × ۱۰ ^{-۱۱}	۱/۳ × ۱۰ ^{-۶}	۳/۲ × ۱۰ ^{-۴}	۵ × ۱۰ ^{-۲}

۳-۳ گروه اصلی IIIA

۳-۳-۱ بررسی کلی و جدول ویژگیهای فیزیکی: عنصرهای این گروه بور، آلومینیم، گالیم، ایندیم و تالیوم هستند. بور عنصری نافلز است و همان طوری که گفتیم خواصی شبیه سیلیسیم دارد (تشابه قطری). در واقع این نافلز تمایل زیادی به تشکیل ترکیبهای کووالانسی از خود نشان می دهد. دیگر عنصرهای این گروه خواص فلزی دارند و غیر از آلومینیم که تنها یون $+3$ تولید می کند، بقیه عنصرها می توانند در ترکیبهای خود یونهای $+1$ و $+3$ تشکیل دهند. پایداری یون $+1$ در حالت محلول از بالا به پایین در این گروه افزایش می یابد. به هر حال، خواص فلزی اعضای این گروه از عنصرهای گروه اصلی IIA (فلزهای قلیایی خاکی) کمتر است. برخی از ویژگیهای این عنصرها در جدول ۳-۴ آمده است.

جدول ۳-۴ برخی ویژگیهای عنصرهای گروه اصلی IIIA

Tl	In	Ga	Al	B	خواص عنصر
۸۱	۴۹	۳۱	۱۳	۵	عدد اتمی
$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$	$[Kr]4d^{10}5s^25p^1$	$[Ar]3d^{10}4s^24p^1$	$[Ne]3s^23p^1$	$[He]2s^22p^1$	آرایش الکترونی
۳۰۳/۵	۱۵۶/۶	۲۹/۸	۶۶۰	۲۳۰۰	دمای ذوب ($^{\circ}C$)
۱۴۵۷	۲۰۰۰	۲۴۰۳	۲۳۲۷	۲۵۵۰	دمای جوش ($^{\circ}C$)
۱۱/۸۵	۷/۳۱	۵/۹۱	۲/۷۰	۲/۳۴	چگالی (g/cm^3)
۱۷۱	۱۶۲	۱۲۲	۱۴۳	۸۸	شعاع اتمی (pm)
۹۵	۸۱	۶۲	۵۰	-	شعاع یونی، M^{3+} (pm)
۵۸۹	۵۶۰	۵۷۹	۵۷۷	۸۰۱	انرژی یونش، $(E_1), (kJmol^{-1})$
۱۹۷۰/۵	۱۸۲۰/۲	۱۹۷۸/۸	۱۸۱۶/۱	۲۴۲۶/۵	(E_T)
۲۸۷۷/۴	۲۷۰۴/۰	۲۹۶۲/۳	۲۷۴۴/۱	۳۶۵۸/۷	(E_T)
۰/۷۲	-۰/۳۴	-۰/۵۶	-۱/۶۶	-۰/۹۰*	پتانسیل الکترودی، (V)
					$M^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons M(s)$

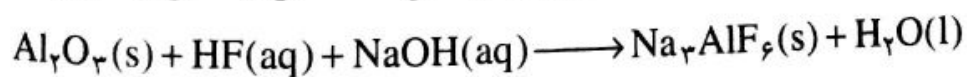


پرسش ۲-۱۱ در بین عنصرهای زیر

(۳-۲-۳ استخراج، اهمیت و برخی ویژگیهای آلومینیم: آلومینیم فراوانترین فلز و سومین عنصر فراوان در پوسته زمین است. این فلز کاربردهای فراوان در صنعت و زندگی دارد. آلومینیم به صورت ترکیب با اکسیژن و سیلیسیم، خاک رس را تشکیل می دهد. در دوران باستان، یونانیها زاج^۱ که یکی از فراوانترین کانیهای آلومینیم است را می شناختند و از آن به عنوان داروی قابض در پزشکی و به عنوان ثابت کننده رنگ در رنگرزی استفاده می کردند. با این همه، از شناختن آلومینیم فلزی یکصد و هفتاد سال (۱۸۲۷) پیش نمی گذرد. نخستین فرآیند صنعتی - تجاری بسیار موفق برای تولید آلومینیم که اساس آن استخراج آلومینیم از Al_2O_3 طی یک فرآیند الکتروشیمیایی بود را چارلز مارتین هال در سال ۱۸۸۶ کشف کرد. در این روش همچنانکه در مجتمع استخراج آلومینیم در شهر اراک انجام می گیرد، آلومین^۲ یا اکسید آلومینیم ناخالص را از کانی بوکسیت^۳ که با ناخالصیهایی مانند سیلیس (SiO_2)، اکسیدهای آهن و اکسیدتیتانیم (TiO_2) همراه است، تهیه می کنند. از آنجایی که دمای ذوب آلومین بسیار بالا ($2050^\circ C$) است، الکترولیز مذاب آن در این شرایط ممکن نیست. هال برای غلبه بر این مشکل آلومین را در کریولیت^۴ مذاب حل کرد و به این ترتیب مخلوطی به دست آورد که دمای ذوب مناسب تری (حدود $960^\circ C$ تا $980^\circ C$) برای الکترولیز داشت.

الکترولیز این مخلوط مذاب در سلولهایی با الکترودهای زغالی انجام می گیرد. اکسیژن آلومین در آند زغالی آزاد می شود و مقداری از آن در دمای بالا با زغال ترکیب شده دی اکسیدکربن و مونواکسیدکربن تشکیل می دهند که به صورت گاز از سلول خارج می شوند. یون Al^{3+} روانه کاتد شده و در آنجا کاهش می یابد. ولی آلومینیم مذاب از الکترولیت موجود در سلول سنگینتر است و روی پوشش زغالی (کاتد) سلول الکترولیز جمع می شود. آلومینیم تولید شده را پی در پی از سلول بیرون می کشند و به صورت قطعه هایی بزرگ از فلز آلومینیم درمی آورند (شکل ۳-۳). خلوص آلومینیم تولید شده از این روش ۹۹/۵ درصد است.

پرسش ۳-۲۲ کریولیت را مطابق واکنش زیر تهیه می کنند. این واکنش را موازنه کنید:



۱- سولفات آلومینیم یا سولفات دوگانه آلومینیم با آمونیوم یا پتاسیم, alum

۲- alumina

۳- bauxite, $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$

۴- cryolite, Na_3AlF_6

۳-۴ (گروه اصلی VIIA) هالوژنها
۳-۴-۱ معرفی کلی و اهمیت : این گروه از عناصر شامل فلوئور (F)، کلر (Cl)، برم (Br)، ید (I) و استاتین (At) است که گروه VIIA را در جدول تناوبی تشکیل می دهند، و به طور کلی آنها را هالوژنها (نمک زها) می نامند. همگی نافلزهایی هستند که به علت واکنش پذیری زیاد در

۱- thermite

جدول ۳-۵) برخی ویژگیهای هالوژنها

Fr	Br ₂	Cl ₂	F ₂	فرمول مولکولی	ویژگی
۵۲	۲۵	۱۷	۹		عدد اتمی
۱۲۷	۸۰	۳۵/۵	۱۹		جرم اتمی
بنفش	قرمز قهوه‌ای	زرد مایل به سبز	زرد		رنگ در حالت گازی
جامد	مایع	گاز	گاز		حالت فیزیکی در دمای اتاق
۵s ^۲ ۵p ^۵	۴s ^۲ ۴p ^۵	۳s ^۲ ۳p ^۵	۲s ^۲ ۲p ^۵		آرایش الکترونی لایه ظرفیت
۱۳۳	۱۱۴	۹۹	۶۴		شعاع کووالانسی (pm)
۲۱۶	۱۹۵	۱۸۱	۱۳۶		شعاع یونی (pm)
۱۱۱۳	۱۱۳۹	۱۲۵۴	۱۶۸۰		انرژی یونش E _۱ (kJmol ^{-۱}) X(g) → X ⁺ (g) + e ⁻
-۲۹۵	-۳۲۵	-۳۴۹	-۳۲۸		انرژی الکترون خواهی (kJmol ^{-۱}) X(g) + e ⁻ → X ⁻ (g)
۱۱۴	-۷/۳	-۱۰۱	-۲۲۰		دمای ذوب (°C)
۱۸۴	۵۸/۸	-۳۴	-۱۸۸		دمای جوش (°C)
					پتانسیل الکترودی استاندارد، E°، (V)
۰/۶۲	۱/۰۷	۱/۳۶	۲/۸۷		X _۲ + ۲e ⁻ ⇌ ۲X ⁻ (aq)
					انرژی تفکیک پیوند برای یک مول X-X (kJmol ^{-۱}) X _۲ (g) → ۲X(g)
۱۵۰	۱۹۵	۲۴۰	۱۶۰		

۴-۲) کربن و سیلیسیم

ناکون با عنصرهای گروههای اصلی ۱، ۲، ۳ و ۷ جدول تناوبی آشنا شدید. در این مبحث با دو عنصر C و Si از گروه اصلی ۴، و در بحثهای بعدی به ترتیب با عنصرهای N و P از گروه اصلی ۵ و عنصر S از گروه اصلی ۶ آشنا می‌شوید.

اگرچه کربن در طبیعت به حالت آزاد به دو شکل الماس و گرافیت یافت می‌شود، اما ترکیبهای این عنصر از گوناگونی بیشتری برخوردارند. این ترکیبها را می‌توان در هوا (به صورت CO_2)، زغال‌سنگ، گاز طبیعی، نفت، در سنگ آهک و دیگر کربناتها و همچنین در جانداران پیدا کرد.

سیلیسیم پس از اکسیژن فراوانترین عنصر در پوسته زمین است و اغلب به صورت سیلیس (SiO_2) و سیلیکاتها در طبیعت یافت می‌شوند. از آن به عنوان نیم‌رسانا در ساختن سلولهای خورشیدی و ترازیستورها استفاده می‌کنند و مانند کربن از جمله مهمترین عنصر روی زمین است. در جدول ۴-۷ برخی ویژگیهای این دو عنصر را می‌بینید.

جدول ۴-۷ برخی ویژگیهای کربن و سیلیسیم

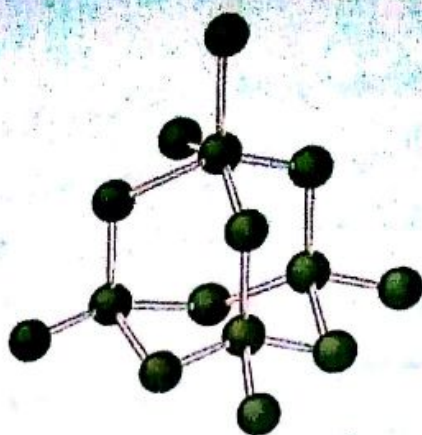
عنصر	عدد اتمی	شعاع کووالانسی (pm)	الکترونگاتیوی	چگالی (g/cm ³)	رسانایی الکتریکی	انرژی پیوند		انرژی نخستین یونش kJ/mol
						X-X	X-H	
C	۶	۷۷	۲/۵	گرافیت ۲/۲۷ الماس ۳/۵۱	گرافیت: نسبتاً خوب الماس: نارسانا	۳۵۰	۴۱۵	۱۰۸۶
Si	۱۴	۱۱۷	۱/۸	۲/۳۳	نیم‌رسانا	۲۲۵	۳۲۰	۷۸۷

۴-۲-۱) ساختار الماس و گرافیت: الماس یک جامد کووالانسی است و ساختاری سه بعدی دارد. در الماس، هر اتم کربن با به کار بردن اوربیتالهای هیبریدی sp^3 ، چهار الکترون لایه ظرفیت خود را با اتمهای کربن مجاور در یک آرایش چهاروجهی به اشتراک گذاشته، چهار پیوند کووالانسی یگانه تشکیل می دهد (شکل ۴-۶). ساختار بلور سیلیسیم و کریید سیلیسیم (SiC) شبیه الماس است. با وجود پیوندهای قوی حاصل از جفت الکترونهاي مستقر در سراسر شبکه سه بعدی بلور این اجسام، تغییر شکل چنین شبکه ای بسیار مشکل بوده، مستلزم شکسته شدن پیوندهاست. در نتیجه الماس و کریید سیلیسیم سخت و شکننده هستند و دمای ذوب و جوش آنها بالاست. این اجسام رسانای جریان برق نیستند.

بیشتر کاربردهای صنعتی الماس و کریید سیلیسیم به سختی آنها مربوط می شود الماس یکی از سخت ترین اجسام طبیعی است. الماسی که مناسب جواهرسازی نباشد، در نوک مته ها برای سوراخ کردن، بریدن شیشه و همچنین در ساختن سنباده به کار برده می شود.

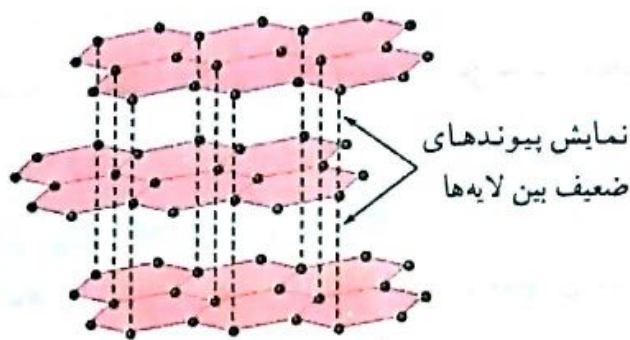
پرسش ۴-۳۵ با اینکه الماس جریان برق را هدایت نمی کند اما هدایت گرمایی آن پنج برابر مس است. با توجه به ساختار به هم پیوسته الماس علت را چگونه توجیه می کنید؟

در گرافیت اتمهای کربن به صورت لایه های تخت و موازی یکدیگر آرایش یافته اند و هر لایه از میلیونها میلیون اتم کربن تشکیل شده است که به صورت شش گوشه ای منتظم در کنار یکدیگر قرار گرفته اند (شکل ۴-۷). در هر لایه هر اتم کربن با به کار بردن اوربیتالهای هیبریدی sp^2 با سه اتم کربن دیگر پیوند کووالانسی تشکیل داده است به طوری که هر لایه را می توان به صورت یک پلیمر دوبعدی تصور کرد. طول پیوند کربن - کربن در هر لایه 142 pm است که این مقدار حد واسط بین طول پیوندهای یگانه و دوگانه کربن - کربن است و حاکی از وجود مقداری خصلت پیوند دوگانه در این پیوند است. دمای ذوب بسیار بالای گرافیت را به وجود پیوندهای کووالانسی قوی در هر لایه



شکل ۴ - ۶ ساختار الماس

نسبت می دهند. از گرافیت به علت بالا بودن دمای ذوب آن برای ساختن بوته جهت ریخته گری فلزهای مذاب استفاده می شود.



شکل ۴ - ۷ ساختار گرافیت

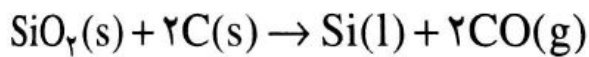
فاصله بین لایه ها در گرافیت 335pm و خیلی بلندتر از طول پیوند یگانه کربن - کربن است. بنابراین نیروی موجود بین لایه ها در گرافیت ضعیف بوده و امکان می دهد که لایه ها به آسانی روی یکدیگر بلغزند به این ترتیب نرمی گرافیت و کاربرد آن به عنوان روان کننده قابل توجیه است. در هر لایه برای هر اتم کربن یک الکترون ظرفیتی باقی می ماند. این الکترون در اوربیتال خالص p هر اتم کربن که بر لایه اتمهای کربن عمود است، وجود دارد. این الکترون غیرمستقر است و عدم استقرار آن شبیه به وضعی است که الکترونها در فلزها دارند. در نتیجه گرافیت رسانای برق است و ظاهری درخشان دارد. از گرافیت همراه با خاک رس در ساختن مغز مداد، به عنوان الکتروود در کوره های برقی و در الکترولیز (برای مثال الکترولیز آلومین در کریولیت مذاب برای تولید آلومینیم) استفاده می شود.

افزون بر گرافیت و الماس چند نوع دیگر از کربن مانند زغال چوب، زغال کک و دوده نیز وجود دارند. زغال چوب از گرما دادن چوب در غیاب هوا به دست می آید. زغال چوب را با بخار آب تا حدود 1000°C گرما می دهند تا اینکه مواد فرار از خلل و فرج آن بیرون روند. ماده جامد حاصل را زغال چوب فعال شده می نامند. این ماده جاذب بسیار خوبی برای برطرف کردن بخارهای بدبو یا خطرناک از هوا و همچنین برای جذب ناخالصیهای رنگی یا بدمزه از آب یا مایعات دیگر به شمار می رود. دوده که از تجزیه گرمایی هیدروکربنها به دست می آید، به عنوان رنگدانه در رنگها مانند مرکب

جواب و برای رنگ کردن و تقویت لاستیک به کار برده می شود. زغال کک ماده جامدی است که
تقطیر زغال سنگ در ظرفهای سر بسته بر جای می ماند و مصرف عمده آن برای کاهیدن اکسید برخی
فلزها و استخراج آن فلز است (به بخش ۵ - ۲ - ۱ مراجعه کنید).

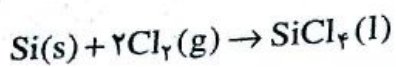
۳-۲-۴) مروری بر سیلیسیم و ترکیبهای آن: سیلیسیم تقریباً $\frac{1}{4}$ جرم پوسته زمین را تشکیل می‌دهد. شن و ماسه، سنگهای آتشفزنی، خاک رس، گرانیت و بسیاری از مواد سازنده پوسته زمین، همچنین شیشه، سرامیک، سیمان و آجر از جمله مهمترین ترکیبهای آشنای سیلیسیم‌دار هستند.

برای تهیه سیلیسیم خالص جهت مصرف در صنایع الکترونیک، اکسید سیلیسیم (IV) را با کک تا حدود 3000°C در کوره الکتریکی گرما می‌دهند تا سیلیسیم آزاد شود.

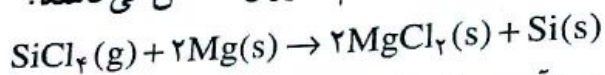


سیلیسیم حاصل را در غیاب رطوبت با گاز کلر وارد واکنش می‌کنند تا تتراکلریدسیلیسیم

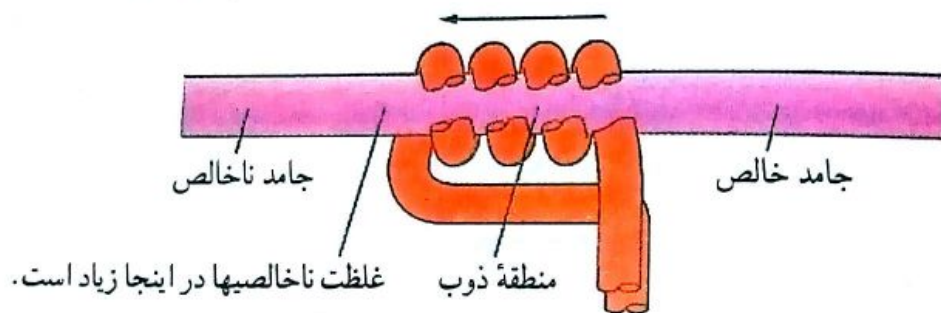
شکل نمود. تراکلرید سیلیسیم به حالت مایع است (دمای جوش $57/6^{\circ}\text{C}$) و نسبت به رطوبت بسیار حساس بوده، به سرعت آبکافت می شود.



پس از خالص سازی تراکلرید سیلیسیم آن را با فلز منیزیم یا روی خالص می کاهند.



کلرید منیزیم را به وسیله شستشو دادن با آب جدا می کنند و پس از ذوب مجدد سیلیسیم آن را به صورت میله منجمد می سازند. برای تهیه سیلیسیم بسیار خالص، میله سیلیسیم را در کوره لوله ای مخصوص قرار می دهند و با حرکت دادن تدریجی گرم کن کوره آن را به طور موضعی ذوب کرده و منطقه مذاب را به تدریج در طول میله به پیش می برند. از آنجا که ناخالصیها در شبکه بلور خالص جای نمی گیرند در منطقه مذاب وارد شده و سرانجام در انتهای میله جمع می شوند.



شکل ۴-۸ - خالص سازی سیلیسیم با روش ذوب منطقه ای

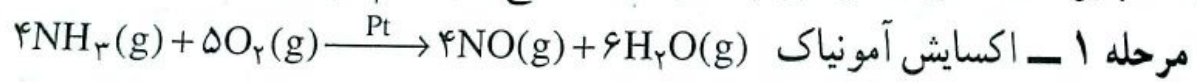
۱-۲-۴) وجود در طبیعت و برخی کاربردهای مهم: نیتروژن و فسفر در طبیعت به فراوانی یافت می‌شوند. گاز نیتروژن به صورت مولکولهای دواتمی (N_2) در حدود ۷۸٪ کل حجم هوا را تشکیل می‌دهد و یکی از اجزای اصلی سازنده پروتئینها در سلولهای جانوری و گیاهی است. فسفر نیز مانند نیتروژن از سازنده‌های سلولهای زنده است. ترکیبهای معدنی مهم آن شامل یون فسفات PO_4^{3-} است. برای مثال، فسفات کلسیم از اجزای اصلی و استحکام بخش استخوان است. این ماده در پوسته زمین به صورت سنگهای معدنی فسفات دار نیز به فراوانی یافت می‌شود.

مهمترین منبع نیتروژن و ترکیبهای آن در مقیاس تجاری هواست. هم‌اکنون سالانه در حدود ۲۵ میلیون تن نیتروژن مایع از تقطیر هوای مایع شده تهیه می‌شود که بخش اعظم آن به روش هابر برای تولید آمونیاک مورد نیاز برای ساختن کودهای شیمیایی نیتروژن دار، اسید نیتریک، نتراتها و مواد منفجره مصرف می‌شود. از گاز نیتروژن نیز به عنوان محیط شیمیایی بی‌اثر در کوره کاهش مستقیم آهن، جوشکاری فولاد و نگهداری مواد غذایی استفاده می‌شود. کاربرد فسفر در درجه اول برای تهیه کودهای فسفردار و سپس در برخی موارد همچون کبریت سازی، آتش بازی و بمبهای آتش‌زاست.

۲-۳-۴ مروری بر نیتروژن و ترکیبهای آن (نیتروژن گازی است بی رنگ، بی بو، غیر سمی و انحلال پذیری آن در آب از اکسیژن کمتر است. در دماهای معمولی، N_2 از نظر شیمیایی تقریباً بی اثر است) علت پایداری زیاد مولکول نیتروژن آن است که اتمهای N در آن، از طریق تشکیل سه پیوند کووالانسی به یکدیگر می پیوندند و انرژی بسیار زیاد آزاد می کنند. به انرژی تفکیک پیوند در مولکول N_2 توجه کنید.

∴ ∴

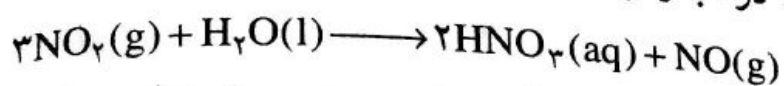
واکنش اکسایش آمونیاک و تبدیل آن به اسید نیتریک در مقیاس صنعتی نیز به کمک کاتالیزگر پلاتین امکانپذیر است. این تبدیل طی چند مرحله، به شرح زیر انجام می‌گیرد:



۱ - nitrogen fixation

.....

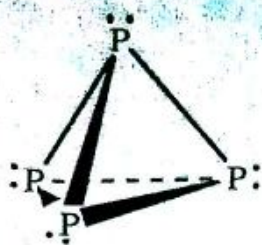
مرحله ۳- حل شدن NO_2 در آب و تولید اسید نیتریک



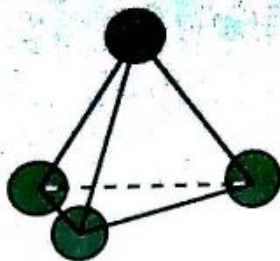
اسید نیتریک حاصل به صورت محلول غلیظ تولید می شود و به مصرف تولید تجاری میلیونها تن نایلون، مواد منفجره (مانند TNT) و مواد آلی نیتروژن دار گوناگون می رسد. لازم به یادآوری است که اسید نیتریک در مقیاس تجاری، به نسبت کمتری از واکنش سنگ معدن نیترات سدیم با اسید سولفوریک گرم و غلیظ نیز قابل تهیه است.



وسپناه. شکل ۴-۱۱ الف دو الوتروپ سفید و سرسبز - - - - -
(فسفر سفید : جامدی مومی شکل است. بلورهای آن از تجمع مولکولهای P_4 تشکیل شده است اما در حالت بخار یا محلول به صورت مولکولهای مجزا وجود دارند. در مولکول P_4 ، بین هر اتم فسفر با سه اتم فسفر دیگر پیوند کووالانسی برقرار می شود و به این وسیله به آرایش الکترونی هشت تایی می رسد (شکل ۴-۱۱ ب). نتیجه آن که هر اتم فسفر در رأس یک چهاروجهی منتظم قرار می گیرد.



(ب)



(الف)



شکل ۴-۱۱- الف - فسفر سفید زیر آب و فسفر قرمز در ظرف سرباز، ب - ساختار چهاروجهی مولکول فسفر سفید
 فسفر سفید خیلی فعال است و در هوا دود می‌کند، آتش می‌گیرد و به مقدار بیشتر به P_4O_6 (اکسید فسفر (V)) تبدیل می‌شود. به همین دلیل آن را در آب نگه می‌دارند، زیرا در آب حل نمی‌شود
 و از تماس با هوا مصون می‌ماند. فسفر سفید در حلالهای غیرقطبی نظیر دی‌سولفید کربن CS_2 حل
 می‌شود)

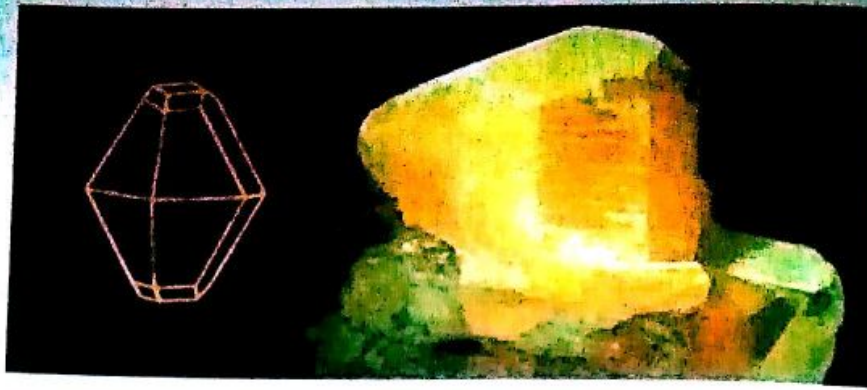
(۴-۴) گوگرد

گوگرد دومین عنصر گروه اصلی VIA و در تناوب سوم در زیر عنصر اکسیژن قرار دارد. آشنایی انسان با گوگرد قدمت تاریخی دارد. انسان جنگجو از قدیم مخلوط این عنصر را با زغال و شوره (نترات پتاسیم) برای ساختن باروت به کار می برد. گوگرد نافلزی جامد، ترد و به رنگ زرد روشن است که در طبیعت به طور آزاد یافت می شود. این عنصر مانند فسفر دارای آلوتروپهای متعدد است. سه آلوتروپ معروف آن اورتورومبیک^۱، مونوکلینیک^۲ و بی شکل^۳ است که دوتای اول متبلور (شکلهای ۴-۱۲ الف و ب) و سومی غیر متبلور است. گوگرد اورتورومبیک پایدارترین شکل آن در دمای اتاق است. در صورتی که گوگرد مونوکلینیک در گستره دمایی 96°C تا 119°C پایدار

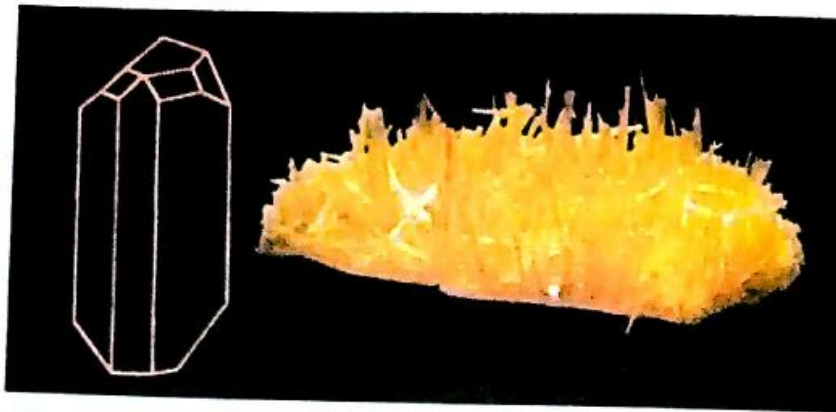
۱ - orthorhombic

۲ - monoclinic

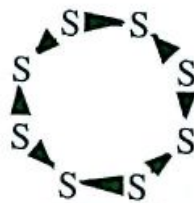
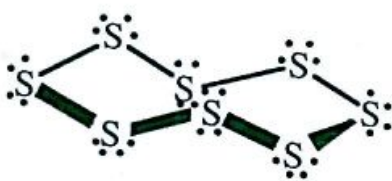
۳ - amorphous



شکل ۴-۱۲- الف - بلورهای گوگرد اورتورومبیک



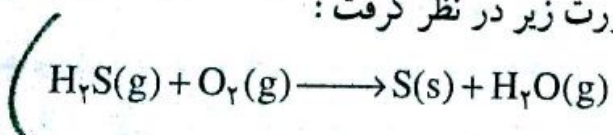
شکل ۴-۱۲- ب - بلورهای گوگرد مونوکلینیک



شکل ۴-۱۳ - مولکول ۸ اتمی گوگرد

است و در دماهای پایین تر به سرعت به گوگرد اورتورومبیک تبدیل می شود. در واقع این دو شکل متبلور از نظر واحدهای ساختاری خود که به صورت مولکولهای حلقوی S_8 هستند (شکل ۴-۱۳) تفاوتی ندارند، اما در چگونگی آرایش این مولکولها در کنار یکدیگر در بلور متفاوتند.

گوگرد به حالت آزاد از برخی منابع زیرزمینی استخراج می شود. در ایران و سایر کشورهای نفت خیز، سالانه میلیونها تن گوگرد از گازهای حاصل از پالایش نفت خام و از چاههای نفتی به دست می آید. در این مورد گاز بدبوی سولفید هیدروژن (H_2S) و سایر ترکیبهای گوگرددار موجود در گاز طبیعی و نفت خام را می توان برای بازیابی گوگرد به کار گرفت. گرچه روش کار پیچیده است، اما می توان خلاصه عملیات انجام یافته را به صورت زیر در نظر گرفت:



۱۴-۴) آلوتروپهای گوگرد و اثر گرما بر آنها: هرگاه گوگرد معمولی را در حلال مناسبی مانند دی سولفیدکربن (CS_2) حل کنیم و بگذاریم تا حلال به تدریج بخار شود، بلورهای زرد روشن و نسبتاً درستی از گوگرد اورتورومبیک پدید می‌آید. هرگاه گوگرد اورتورومبیک یادشده را تا دمای $96^\circ C$ گرم کنیم به کندی به بلورهای مونوکلینیک تبدیل می‌شود. راه آسانتر و سریعتر به دست آوردن گوگرد مونوکلینیک، ذوب کردن گوگرد و سرد شدن آهسته آن در دمای اتاق است. با سرد شدن تدریجی گوگرد مذاب، بلورهای مونوکلینیک به صورت سوزنهای بلند از گوگرد مذاب جدا می‌شود (شکل ۱۲-۴-ب). همان‌طور که گفته شد این بلورها در دمای اتاق پایدار نبوده و به تدریج به شکل پایدار اورتورومبیک برمی‌گردند.

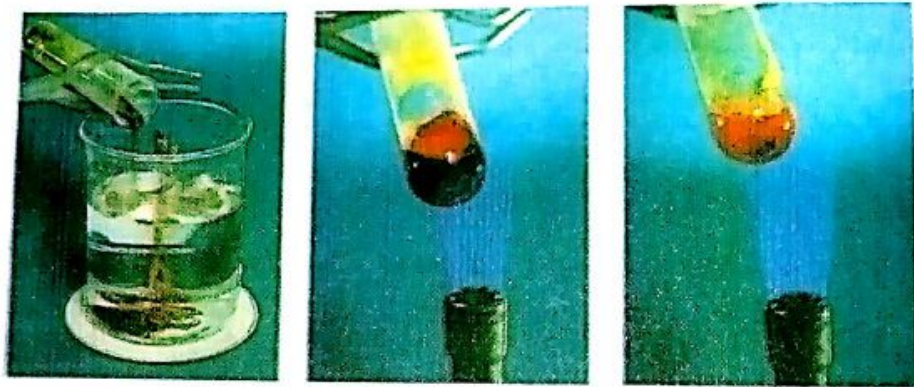
تغییرهایی که در گوگرد در اثر ذوب شدن و گرم کردن گوگرد مذاب رخ می‌دهد پیچیده و در عین حال، جالب است. هنگامی که به گوگرد جامد گرما داده می‌شود، در دمای $119^\circ C$ ذوب شده به مایع سیال زرد رنگی تبدیل می‌شود. در اینجا انرژی جنبشی مولکولهای S_8 با افزایش دما آن قدر زیاد می‌شود تا بر نیروهای جاذبه وان دروالسی میان مولکولها غلبه کند. به این ترتیب ساختار بلوری در هم می‌ریزد و این مولکولها آزادی حرکت پیدا می‌کنند. با بالا بردن تدریجی دما و رسیدن آن به حدود $160^\circ C$ ، مایع به تدریج قهوه‌ای رنگ شده، از روانروی آن کاسته می‌شود، به طوری که با برگرداندن ظرف، به کندی از آن می‌ریزد (شکل ۱۴-۴).

علت آن است که در اینجا برخی پیوندهای $S:S$ در حلقه‌های S_8 می‌شکنند و حلقه‌ها باز می‌شوند تا زنجیرهای ۸ اتمی پدید آورند. از آنجا که دو اتم گوگرد موجود در دو سر زنجیر ۷ الکترون در لایه ظرفیت خود دارند، بنابراین تمایل دارند که مطابق شکل ۴-۱۵ با یکدیگر پیوندهای کووالانسی جدید $S:S$ تشکیل دهند. با پیوند یافتن یک زنجیر S_8 با یک زنجیر S_8 دیگر که تازه گسسته است، یک زنجیر بلند ۱۶ اتمی پدید می‌آید. با ادامه این فرآیند ممکن است زنجیرهای بسیار بلند چند هزار اتمی تشکیل شود. کاهش روانروی (افزایش گرانروی) مایع به خاطر تشکیل این زنجیرهای طویل از اتمهای گوگرد است که در هم می‌روند و به هم گره می‌خورند. جالب اینکه با افزایش دما تا بالاتر از

۲۰۰°C به تدریج بر روانروی مایع غلیظ افزوده شده، به طوری که گوگرد در دمای جوش خود در ۴۴۳°C دوباره به مایع روانی تبدیل می شود! افزوده شدن روانروی (کاسته شدن گرانروی) در دمای بالاتر ممکن است به خاطر افزایش انرژی جنبشی و شکسته شدن دوباره زنجیرهای بلند گوگرد باشد. گوگرد در دمای جوش خود به طور معمول به صورت مولکولهای حلقوی S_۸ تبخیر می شود. با افزایش دمای بخار گوگرد، از تعداد اتمهای سازنده مولکول کاسته می شود، به طوری که در دمای بالاتر از ۷۰۰°C به مولکولهای دو اتمی S_۲ تبدیل می شود.

چنانچه گوگرد مایع و روان ۲۰۰°C را با ریختن در آب سرد به سرعت سرد کنیم، ماده ای نرم و لاستیکی به نام گوگرد کشسان تشکیل می شود (شکل ۴-۱۴).

در اینجا زنجیرهای بلند درهم رفته و فرصت نوآرایی و رسیدن به حلقه های S_۸ را پیدا نمی کنند. بنابراین، این شکل از گوگرد غیر متبلور بوده و آرایش اتمهای گوگرد در آن، شکل منظم یک بلور جامد را ندارد. این شکل از گوگرد که دارای زنجیرهای بلند و درهم رفته است، ناپایدار بوده و به تدریج به گوگرد اورتورومبیک تبدیل می شود.

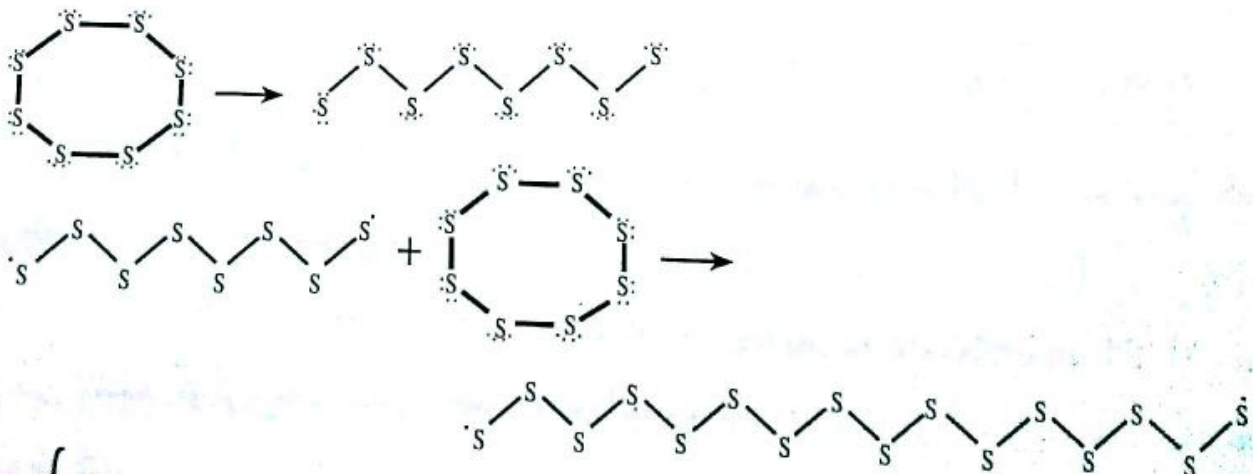


شکل ۴-۱۴ اثر گرما بر گوگرد و تهیه گوگرد کشسان (گوگرد بی شکل)

الف - گوگرد را گرما می دهند تا به مایعی روان به رنگ زرد نارنجی تبدیل شود.

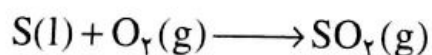
ب - با گرم کردن بیشتر به مایع قهوه ای رنگ و چسبنده تبدیل می شود.

پ - با سرد کردن ناگهانی مایع یک جسم کشسان پدید می آید که شبیه به لاستیک است.




شکل ۴-۱۵ نمایش چگونگی تشکیل مولکولهای زنجیره ای گوگرد از حلقه های هشت اتمی S_۸

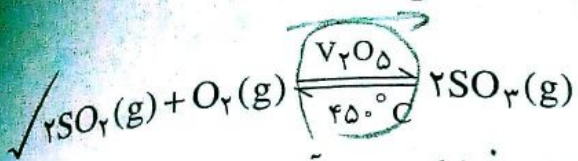
ت - اسید سولفوریک H_2SO_4 : اسید سولفوریک پر مصرف ترین ماده شیمیایی است که در انواع گوناگون صنایع شیمیایی کاربرد دارد. گاهی مصرف سالانه این اسید را شاخصی برای ارزیابی میزان رشد و پیشرفت صنعتی یک کشور در نظر می گیرند. در ایران، تهیه اسید سولفوریک در مجتمع های گوناگون صنعتی به روش مجاورت^۱ انجام می گیرد. مراحل تهیه اسید سولفوریک از گوگرد به روش یادشده به قرار زیر است :



۱- سوختن گوگرد در هوا و تولید SO_2

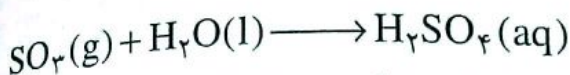
 - contact process

۲- واکنش مولکولهای SO_2 با O_2 در مجاورت سطح کاتالیزگر



شکل ۴-۱۷ - الف کاتالیزگر پنتا اکسید وانادیم را که روی آلومین (Al_2O_3) متراکم شده

است، نشان می دهد.



۳- واکنش SO_3 با H_2O

گرچه انجام مرحله سوم از واکنش تری اکسید گوگرد با آب انجام پذیر است، اما در عمل و در مقیاس صنعتی این دو ماده را با یکدیگر نمی آمیزند. زیرا واکنش آنها به شدت گرماده است و انجام آن موجب می شود که مه اسید سولفوریک که شامل بخار آب و قطره های ریز اسید سولفوریک است تمام فضای کارخانه را فرا بگیرد. از این رو ابتدا هر یک مول SO_3 را با یک مول H_2SO_4 که از پیش فراهم شده است، واکنش می دهند تا اسید پیرو سولفوریک^۱ پدید آید. این اسید را اسید سولفوریک دود کننده یا اولتوم^۲ نیز می نامند.

