

Gruppo 15

The image shows a periodic table with the following elements highlighted:

- Group 1: Li, Be
- Group 13: B, Al, Ga, In, Tl, Nh
- Group 14: C, Si, Ge, Sn, Pb, Fl
- Group 15: N, P, As, Sb, Bi, Mc
- Group 16: O, S, Se, Te, Po, Lv
- Group 17: F, Cl, Br, I, At, Ts
- Group 18: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, Og

The elements in Group 15 (N, P, As, Sb, Bi, Mc) are highlighted with a red border. The elements in Group 1 (Li, Be) are highlighted with a blue border. The elements in Groups 13, 14, 16, 17, and 18 are highlighted with a yellow border. The element H is highlighted with a blue border. The element He is highlighted with a yellow border. The element He is connected to H by a blue line.

Gli elementi del Gruppo 15 **differiscono notevolmente l'uno dall'altro per le proprietà chimiche**. Gli andamenti semplici dei Gruppi 13 e 14 sono ancora visibili, ma più difficili da razionalizzare in termini di raggio atomico e configurazione elettronica poiché gli elementi presentano una vasta gamma di stati di ossidazione.

L'azoto differisce notevolmente dai suoi congeneri. Il suo numero di coordinazione è più basso ed è l'unico che, in condizioni normali, esiste come molecola biatomica gassosa.

Gli elementi più pesanti del gruppo sono tutti solidi e presentano numerose forme allotropiche. Gli elementi del Periodo 3 (e successivi) formano dei legami π più deboli di quelli del Periodo 2 (perciò l'allotropo P_2 è molto meno favorito di N_2).

	N	P	As	Sb	Bi
Punto di fusione /°C	-210	44 (bianco), 590 (rosso)	613 (sublima)	630	271
Raggio atomico/pm	74	110	121	141	170
Energia di prima ionizzazione/kJ mol ⁻¹	1402	1011	947	833	704
Elettronegatività di Pauling	3,0	2,2	2,2	2,0	2,0
Affinità elettronica/kJ mol ⁻¹	-8	72	78	103	105
$B(E-H)/kJ mol^{-1}$	390	322	297	254	

Contrariamente a quanto visto finora nel blocco p, **la conducibilità elettrica degli elementi più pesanti diminuisce da As a Bi**, suggerendo che lo stato solido deve presentare un carattere molecolare più marcato (meno metallico).

Entalpie di legame

TABELLA 2.7 Entalpie medie di legame, $B/(kJ\ mol^{-1})$.*

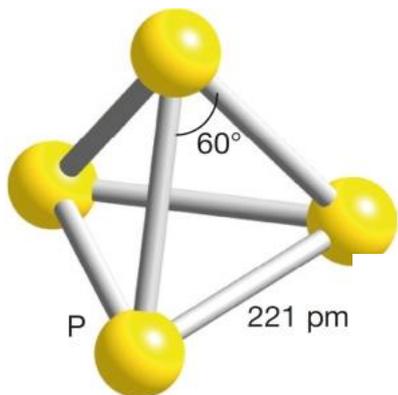
	H	C	N	O	F	Cl	Br	I	S	P	Si
H	436										
C	412	348 (1)									
		612 (2)									
		837 (3)									
		518 (a)									
N	388	305 (1)	163 (1)								
		613 (2)	409 (2)								
		890 (3)	946 (3)								
O	463	360 (1)	157	146 (1)							
		743 (2)		497 (2)							
F	565	484	270	185	155						
Cl	431	338	200	203	254	242					
Br	366	276				219	193				
I	299	238				210	178	151			
S	338	259	464	523	343	250	212		264		
P	322 (1)			407							201
				560 (2)							480 (3)
Si	318			466							226

L'entalpia della reazione $P_4(g) \rightarrow 2 P_2(g)$ è $+217\ kJ\ mol^{-1}$.

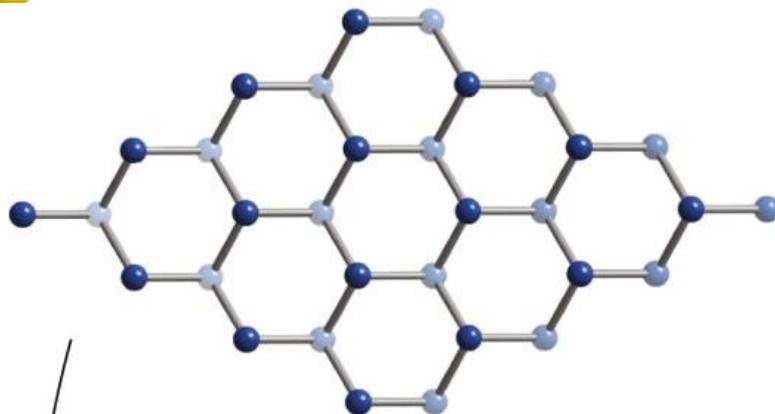
Legame triplo

* I valori si intendono per legami singoli tranne quando diversamente specificato (in parentesi l'ordine di legame); (a) sistema aromatico.

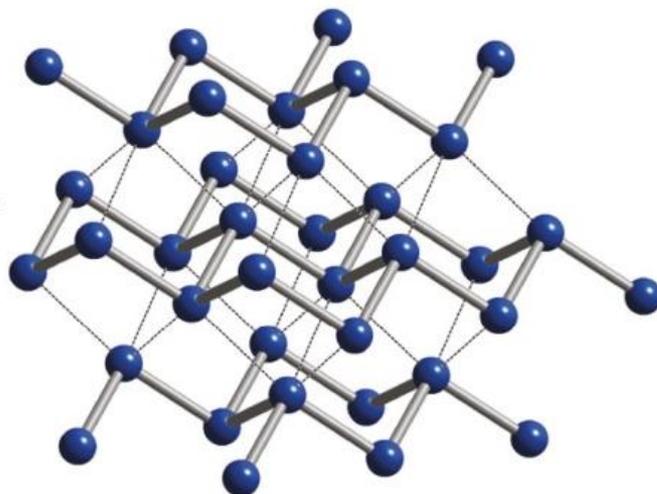
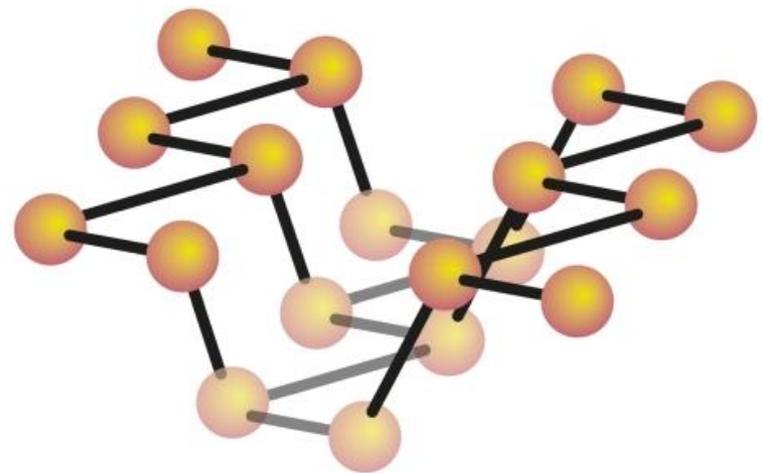
Allotropia



P bianco



P nero



As grigio o metallico (e Sb, Bi) con 3 atomi primi-vicini e altri 3 a distanze marcatamente maggiori

Gli elementi del Gruppo 15 hanno configurazione elettronica di valenza ns^2np^3 .

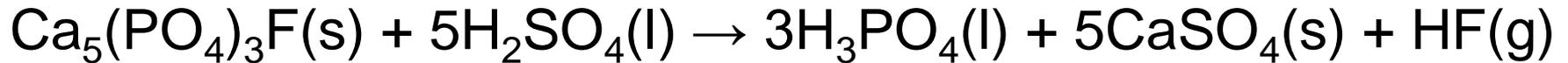
La peculiare natura di N è in larga parte dovuta alla sua elevata elettronegatività, piccolo raggio atomico e assenza di orbitali d accessibili. Perciò N presenta raramente numero di coordinazione maggiore di 4 in composti molecolari semplici.

L'azoto possiede numeri di ossidazione positivi solo con O e F, e raggiunge lo stato di ossidazione del gruppo +5 solo se sottoposto a condizioni ossidanti molto più forti rispetto ai suoi congeneri.

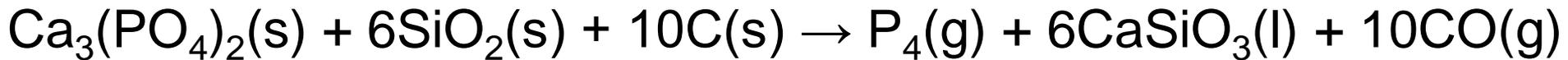
Lo stato di ossidazione +5 è comune per P, As e Sb, ma è raro per Bi, per il quale lo stato +3 è il più stabile (*effetto della coppia inerte*).

Produzione del fosforo

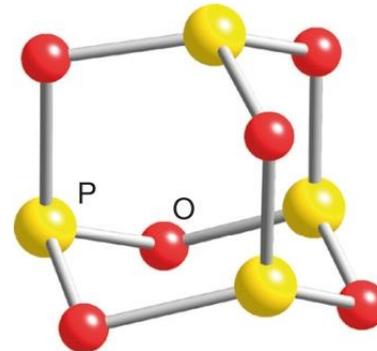
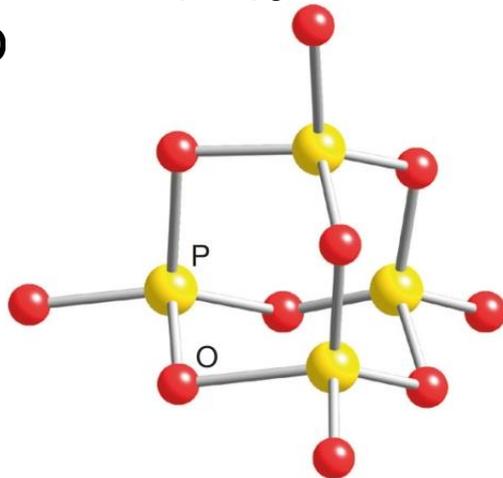
Trattamento di **fluoroapatite** con acido solforico concentrato:



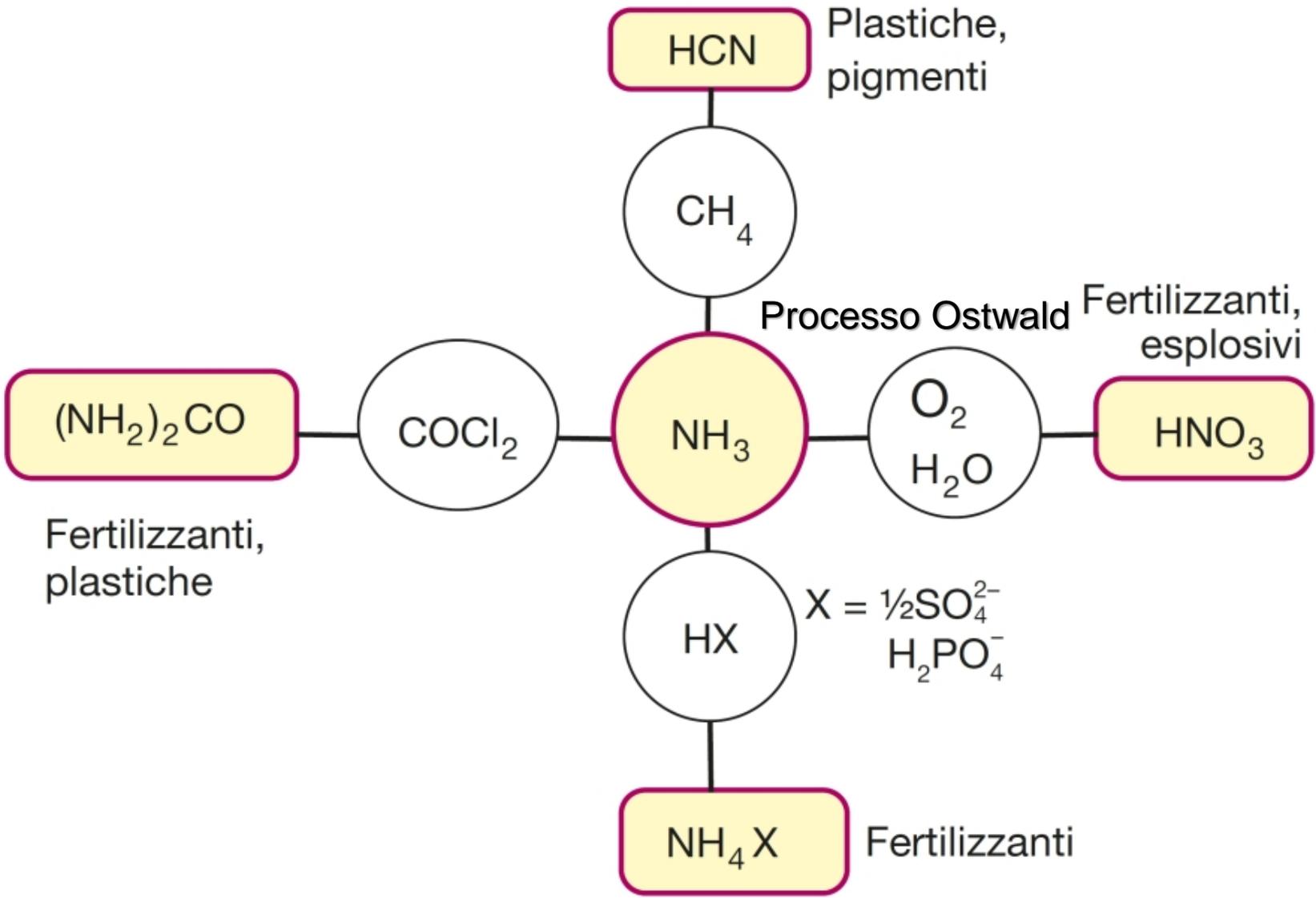
Produzione del fosforo elementare per riduzione del fosfato di calcio con carbone in fornace ad arco elettrico a 1500 °C:



La maggior parte del fosforo prodotto in questo modo viene bruciata per dare P_4O_{10} , che viene poi idratato generando acido fosforico puro



Il principale utilizzo industriale dell'azoto e nella produzione di ammoniaca tramite il *processo Haber-Bosch*



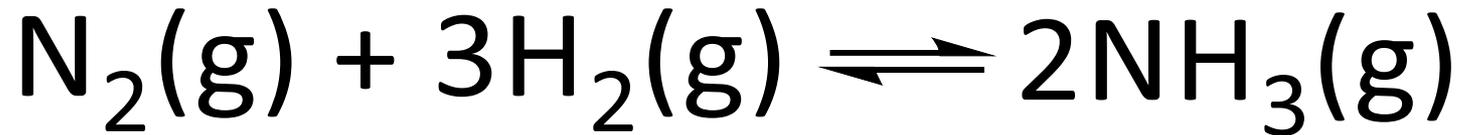
Riduzione di N₂

Solo pochi agenti fortemente riducenti sono in grado di trasferire elettroni alla molecola di N₂ a temperatura ambiente, portando alla rottura del legame N–N, ma usualmente la reazione richiede un agente riducente molto forte e condizioni drastiche.

Fra i motivi, oltre alla grande forza del triplo legame (950 kJ mol⁻¹) e alla scarsa polarizzabilità di N₂, c'è anche l'ampiezza relativamente grande dell'intervallo di energia fra HOMO e LUMO in N₂, che rende la molecola resistente ai semplici processi redox di trasferimento di elettroni.

Nel processo Haber-Bosch N₂ e H₂ si combinano direttamente in condizioni di alta temperatura (450 °C) e pressione (100 atm) su un catalizzatore a base di Fe e promotori che aumentano l'attività del catalizzatore, come SiO₂, MgO e altri ossidi. L'elevata pressione è necessaria per controbilanciare l'effetto termodinamico della costante di equilibrio sfavorevole alla temperatura di esercizio.

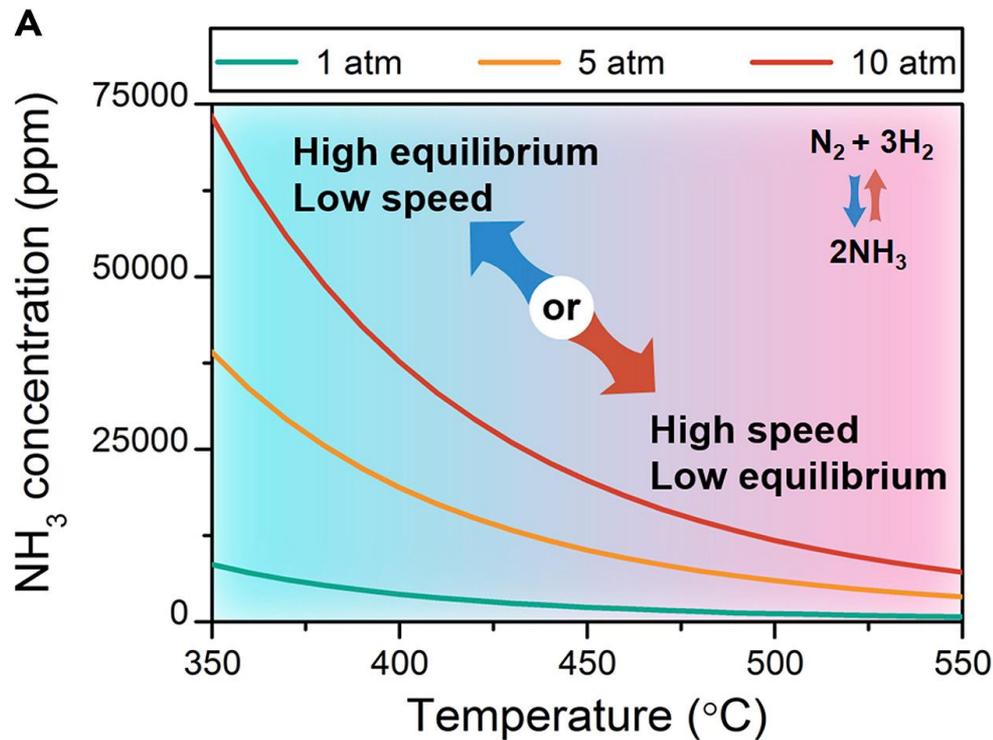
$$\Delta H = -94.4 \text{ kJ/mol}$$



*La reazione è favorevole dal punto di vista **termodinamico**, ma è molto lenta, cioè è sfavorita dal punto di vista **cinetico***

I catalizzatori per questa reazione funzionano bene ad alte temperature (e non funzionano affatto a temperature basse)

Termodinamica vs cinetica: entra in gioco la pressione



$$K_P = \frac{P_{(\text{NH}_3)}^2}{P_{(\text{N}_2)} P_{(\text{H}_2)}^3}$$

Percentuale di ammoniaca all'equilibrio in funzione di temperatura e pressione

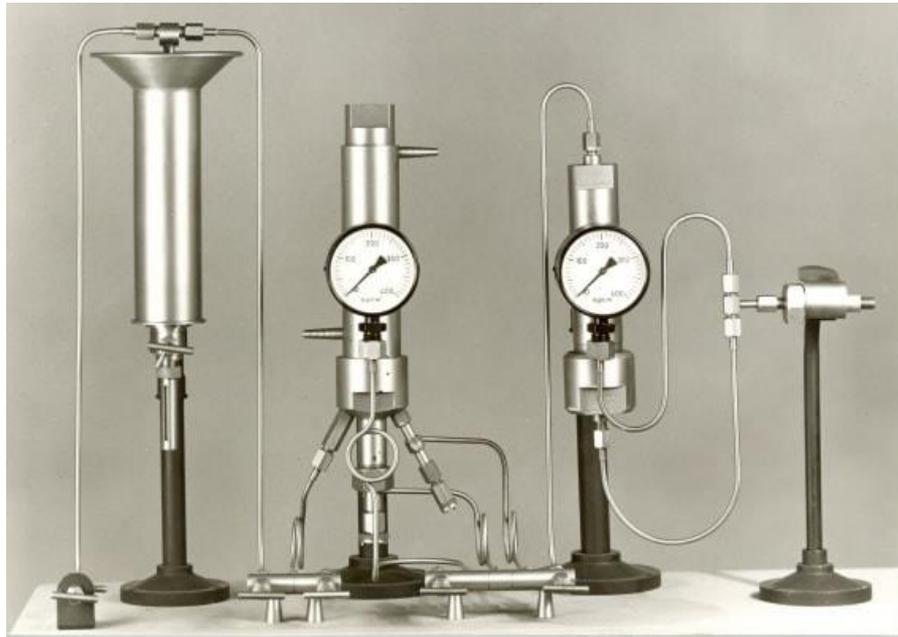
T (°C)	1 atm	30 atm	100 atm	200 atm
200	15,3	67,6	80,6	85,8
300	2,18	31,8	42,1	62,8
500	0,129	3,62	10,4	17,6
600	0,049	1,43	4,47	8,25

F. Haber, R. Le Rossignol *Zeitschrift für Elektrochemie* **1907**, 14, 513-514.



Karlsruhe, 2 luglio 1909

Altezza = 75 cm
100 g NH₃/h



ca. 10% NH₃
100 atm
500 °C

Catalizzatore a base di osmio o uranio

Il primo reattore per la sintesi industriale di ammoniaca

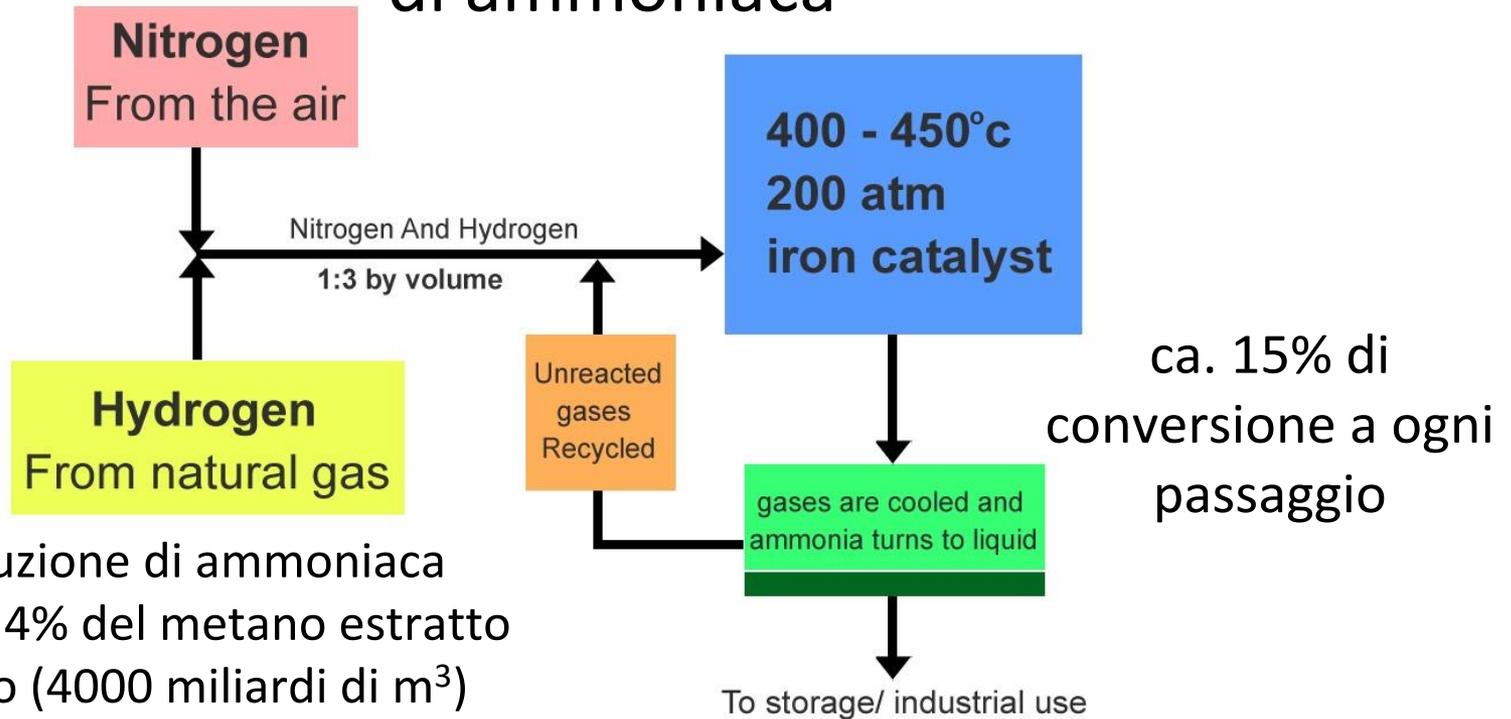
Altezza = 8 m
200 kg NH₃/h





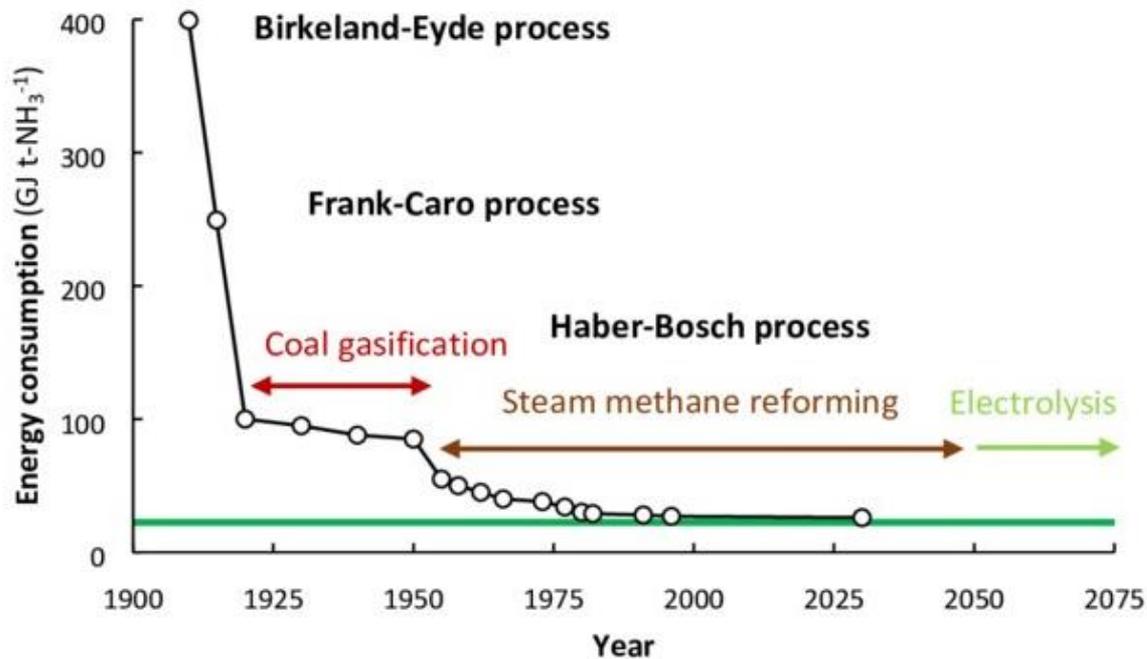
Moderno *converter* per produrre ammoniaca, **3m di diametro, 21.5 m di altezza, ca. 460 tonnellate**, parete singola (spessore di **190 mm**) di acciaio al cromo-molibdeno

Schema di un tipico impianto moderno per la produzione di ammoniaca



La produzione di ammoniaca consuma il 4% del metano estratto ogni anno (4000 miliardi di m³)

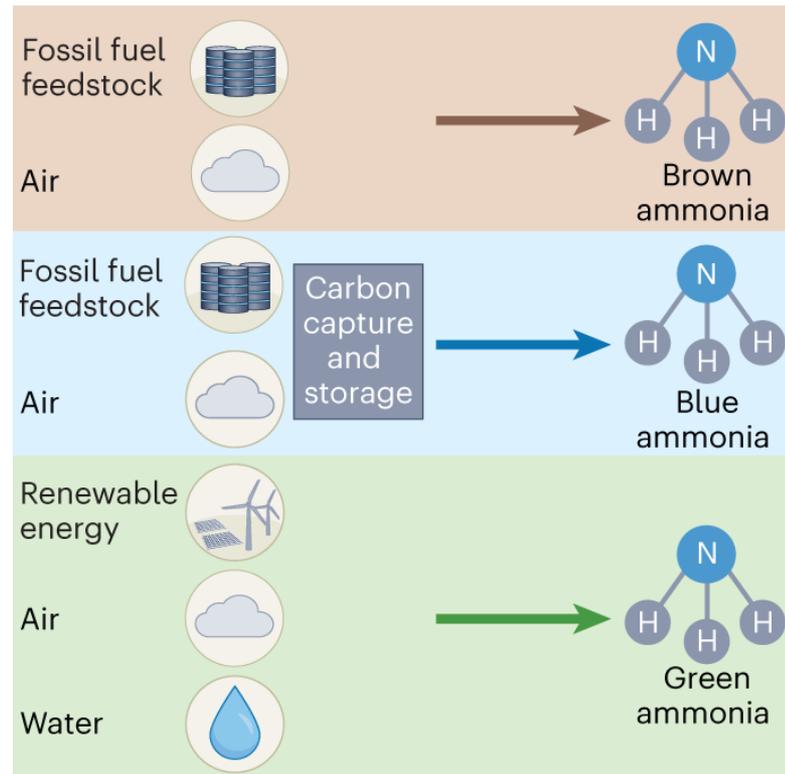
Miglioramento dell'efficienza energetica



Il 90 – 95% del consumo di energia serve per la produzione di H₂

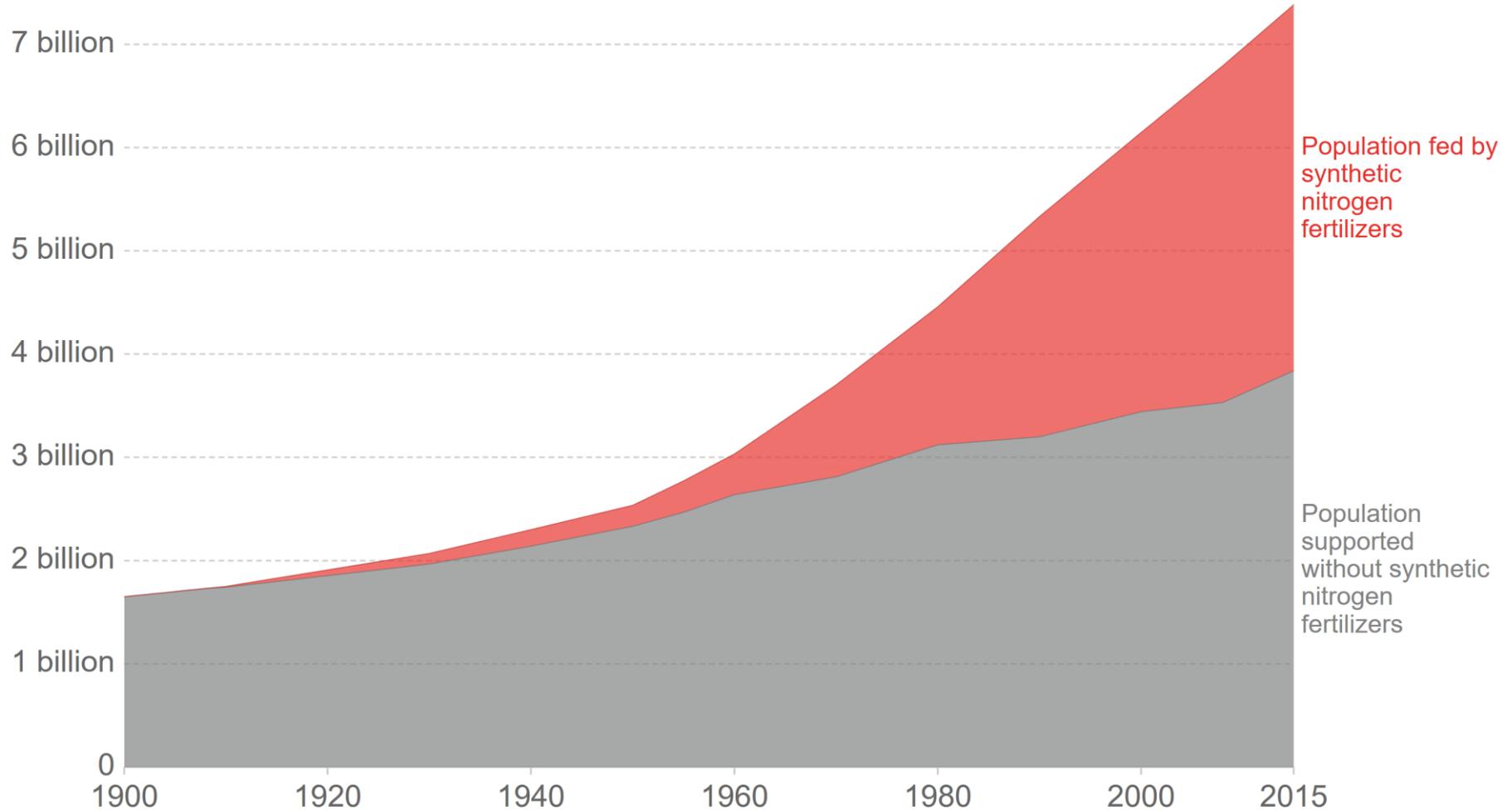
Limite termodinamico
18.6 GJ per t di NH₃

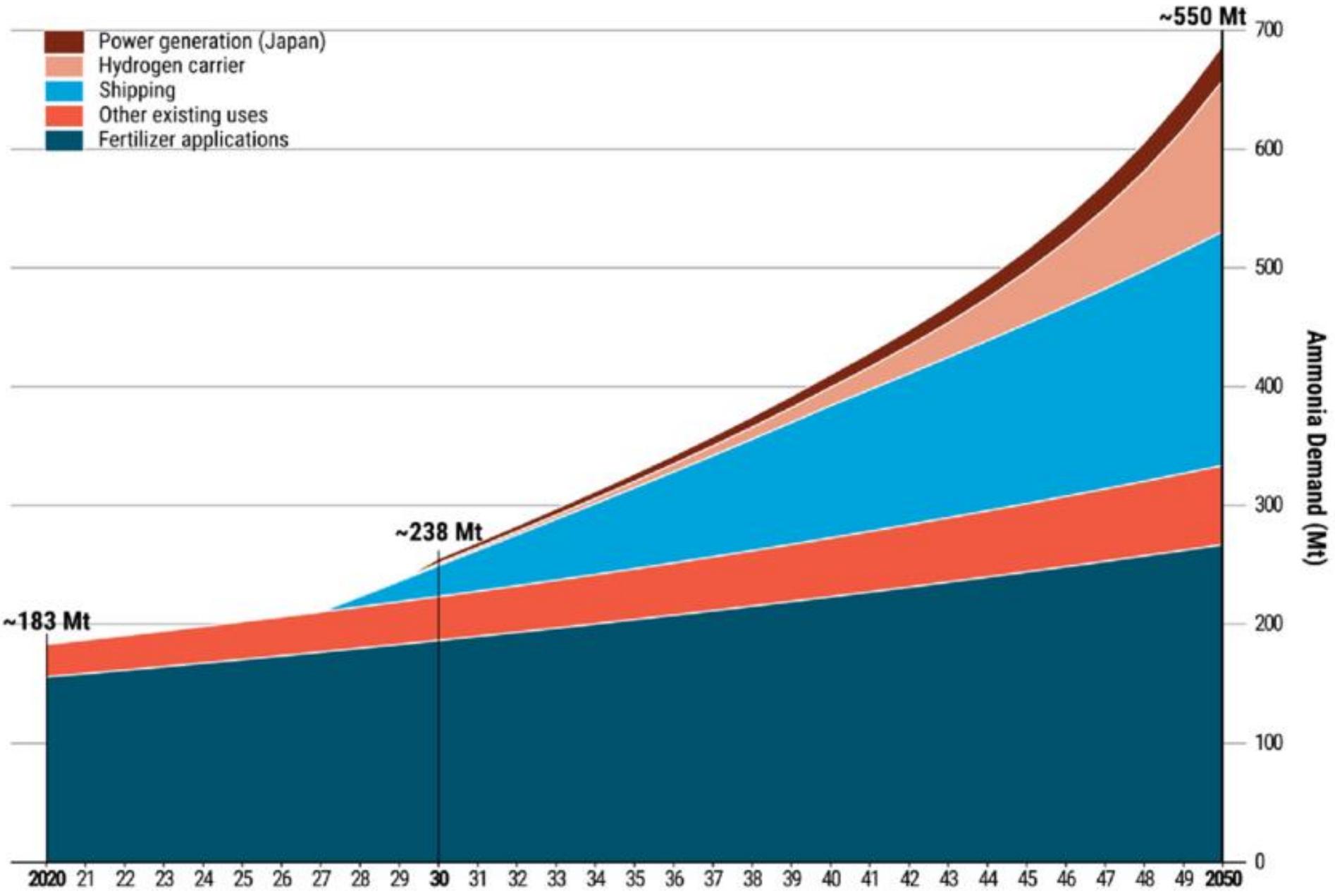
I colori dell'ammoniaca



World population supported by synthetic nitrogen fertilizers

Estimates of the share of the global population which could be supported with and without the production of synthetic nitrogen fertilizers (via the Haber-Bosch process) for food production. Best estimates project that just over half of the global population could be sustained without reactive nitrogen fertilizer derived from the Haber-Bosch process.





Ammoniaca



Idrazina



Idrossilamina



Fosfina, arsano e stibano

La fosfina si ottiene commercialmente dalla disproporzione del fosforo bianco in soluzione basica, che genera anche ipofosfito:



Tutti gli idruri del Gruppo 15, tutti endorganici tranne NH_3 , hanno geometria piramidale, ma l'angolo di legame diminuisce spostandosi verso il basso nel gruppo:



Per N gli orbitali atomici s e p sono vicini in energia. Tuttavia, scendendo lungo il gruppo, la differenza di energia tra orbitali s e p del guscio di valenza aumenta, il loro mescolamento diventa meno efficiente e gli angoli di legame si allontanano dal valore tetraedrico ideale.

Nitruri

I composti binari dell'azoto con altri elementi sono i **nitruri**, che possono essere classificati come salini, covalenti o interstiziali.

- I **nitruri salini**, con Li e gli elementi del Gruppo 2, contengono lo **ione nitruro**, N^{3-} , fortemente polarizzabile.
- I **nitruri covalenti**, nei quali il legame E–N è covalente (e.g. BN, $(\text{CN})_2$, S_4N_4 , S_2N_2 , P_3N_5), presentano una vasta gamma di proprietà a seconda dell'elemento al quale N è legato.
- I **nitruri interstiziali** degli elementi del blocco d, con formule MN, M_2N , o M_4N , sono la categoria più ampia di nitruri. L'atomo N occupa completamente o in parte gli interstizi ottaedrici nel reticolo ccp o hcp formato dagli ioni metallici. Sono duri e inerti, e ampiamente utilizzati come materiali refrattari.

Alogenuri

Tutti gli elementi formano un **trialogenuro** con almeno un alogeno. Fosforo, arsenico e antimonio formano **pentaalogenuri** stabili.

Il trifluoruro di azoto, NF_3 , è l'unico composto binario dell'azoto con gli alogeni a essere esoergonico; NCl_3 , NBr_3 (liquidi) e NI_3 (solido) sono tutti endoergonici ed esplosivi. La decomposizione esplosiva di NI_3 ha un'energia di attivazione molto bassa a causa dello *strain* sterico dei 3 grossi atomi di iodio costretti a stare a breve distanza l'uno dall'altro intorno al piccolo atomo N.

https://en.wikipedia.org/wiki/File:Detonating_Nitrogen_triiodide.webm

Trialogenuri e pentaalogenuri di P, As Sb e Bi sono degli utili prodotti di partenza per la sintesi di derivati tramite sostituzione (metatesi) degli alogeni. SbF_5 è un acido di Lewis molto forte.

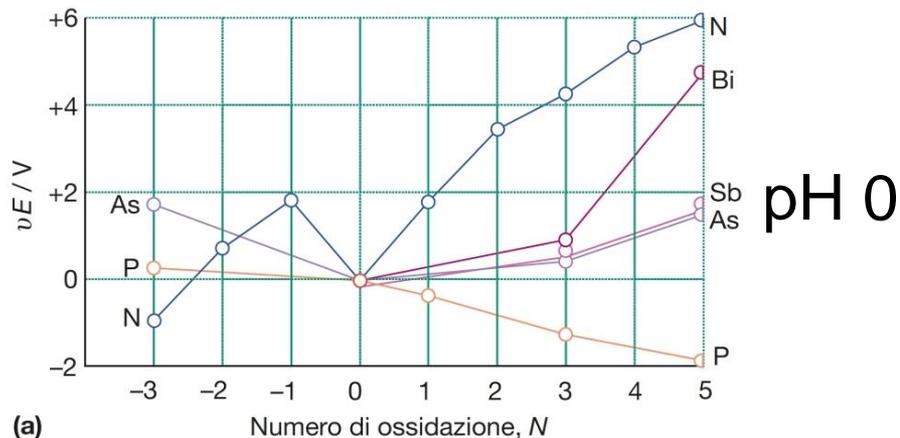
Effetto di alternanza

Tra i pentacloruri, PCl_5 e SbCl_5 sono stabili, mentre AsCl_5 è molto instabile. Si ritiene che questa differenza sia una manifestazione dell'**effetto di alternanza**.

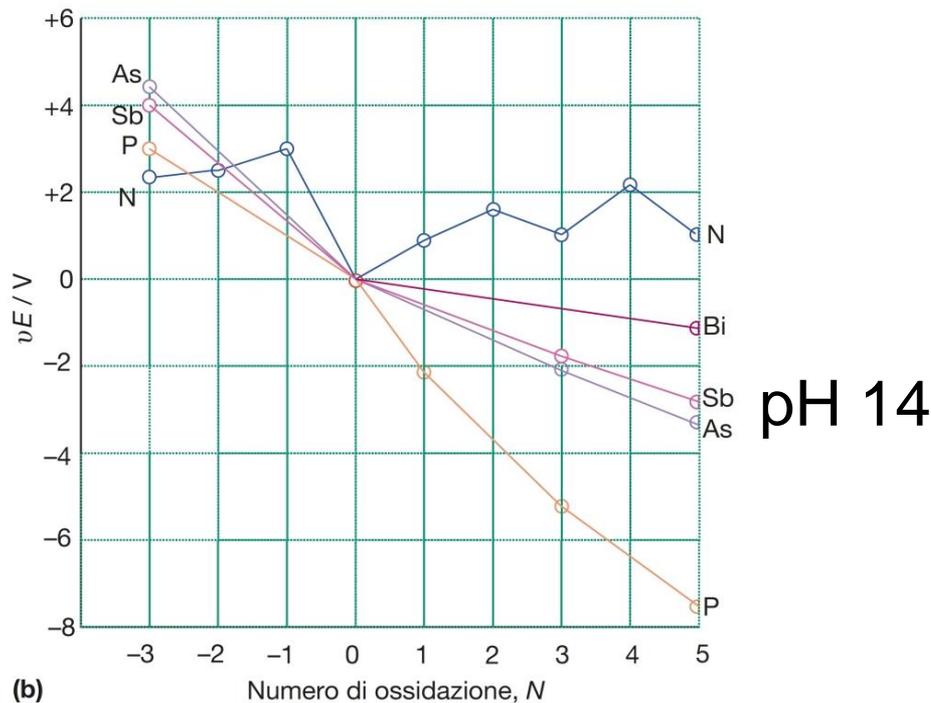
L'instabilità di AsCl_5 è attribuita all'aumento della carica nucleare effettiva di As, causata dalla poco efficiente schermatura operata dagli elettroni 3d, che porta alla "contrazione del blocco d" e ad un abbassamento dell'energia degli orbitali 4s. Di conseguenza, è più difficile promuovere un elettrone 4s per formare AsCl_5 .

NF_5	NCl_5	NBr_5
PF_5	PCl_5	PBr_5
AsF_5	AsCl_5	AsBr_5
SbF_5	SbCl_5	SbBr_5
BiF_5	BiCl_5	BiBr_5

Ossidi e ossiacidi

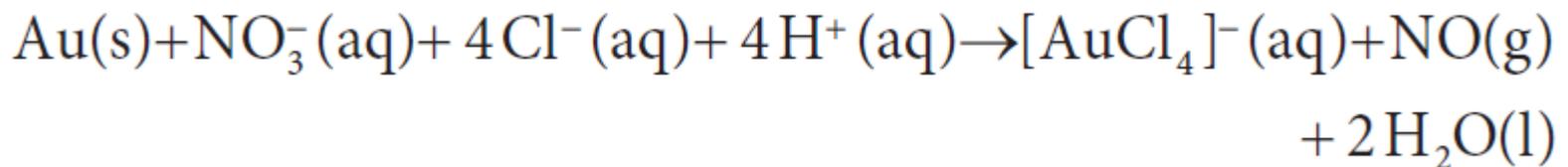
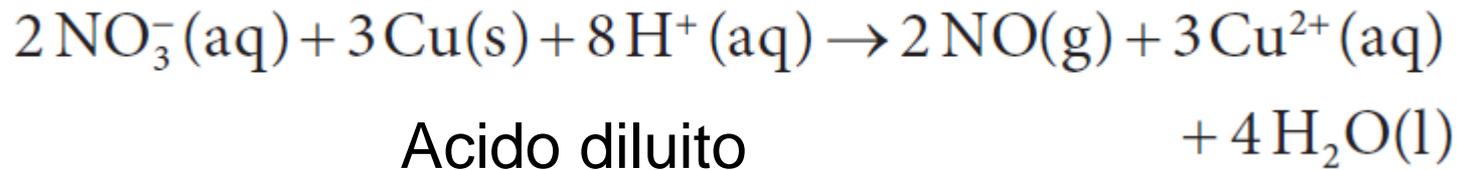
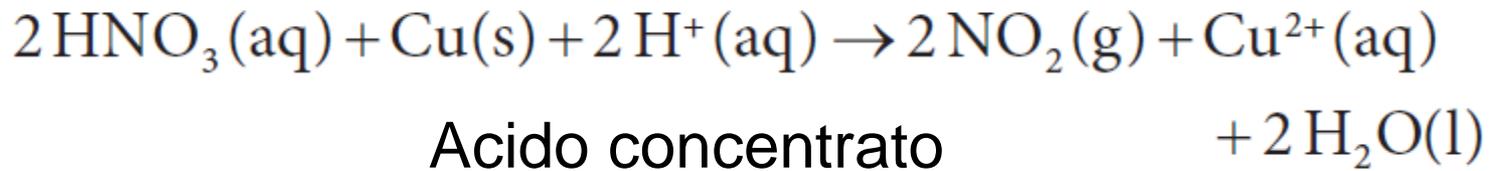
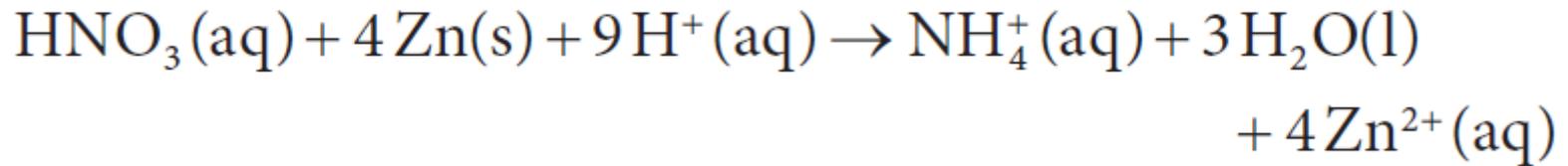


Si possono dedurre le proprietà redox dei composti degli elementi del Gruppo 15 in soluzione acquosa dai diagrammi di Frost



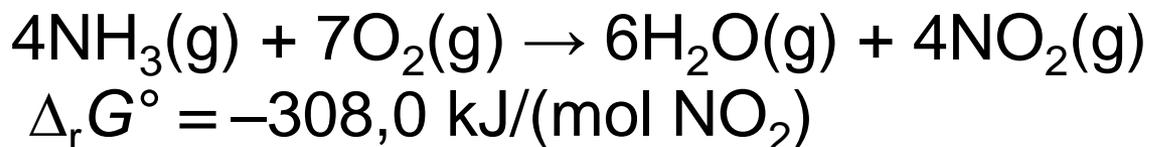
Lo ione nitrato è un agente ossidante forte ma lento a temperatura ambiente; la reazione è accelerata da condizioni fortemente acide

Il prodotto della riduzione dell'acido nitrico dipende dalla forza del riducente

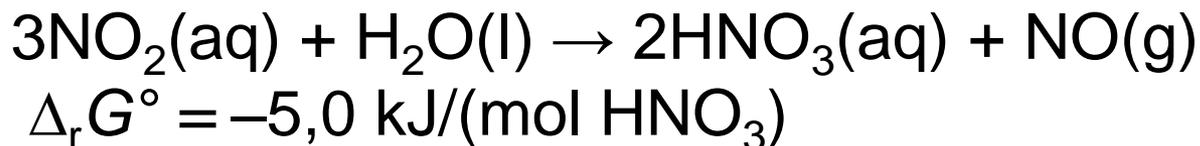


Acido nitrico

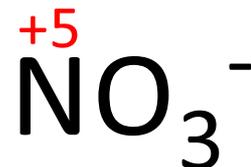
Poiché l'ossidazione diretta di N_2 a NO_2 è termodinamicamente sfavorita ($\Delta_r G^\circ = +51 \text{ kJ mol}^{-1}$), per ottenere HNO_3 si utilizza una **via indiretta** che parte dal composto completamente ridotto NH_3 (**processo Ostwald**):



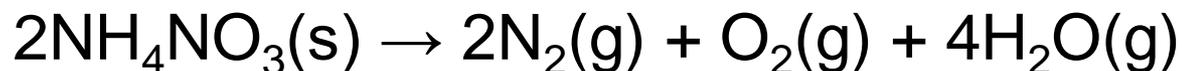
Gli stati di ossidazione intermedi dell'azoto sono spesso soggetti a disproporzione. In acqua a caldo NO_2 disproporciona a N(II) e N(V).



NO viene ossidato a NO_2 con O_2 e rimesso in circolo.



Se il nitrato d'ammonio viene riscaldato fortemente o fatto detonare, 2 moli di NH_4NO_3 si decompongono secondo la reazione:



producendo cioè 7 moli di prodotti gassosi e facendo aumentare il volume da circa 200 cm^3 a circa 140 dm^3 , cioè di un **fattore 700**.



Beirut, 4 agosto 2020
Esplodono ca. 3000 t di NH_4NO_3



Esplosione di 4500 t di una miscela di solfato e nitrato di ammonio in un silos del primo impianto BASF di produzione industriale di ammoniaca: almeno 500 morti.

Numero di
ossidazione

Ione

Molecola

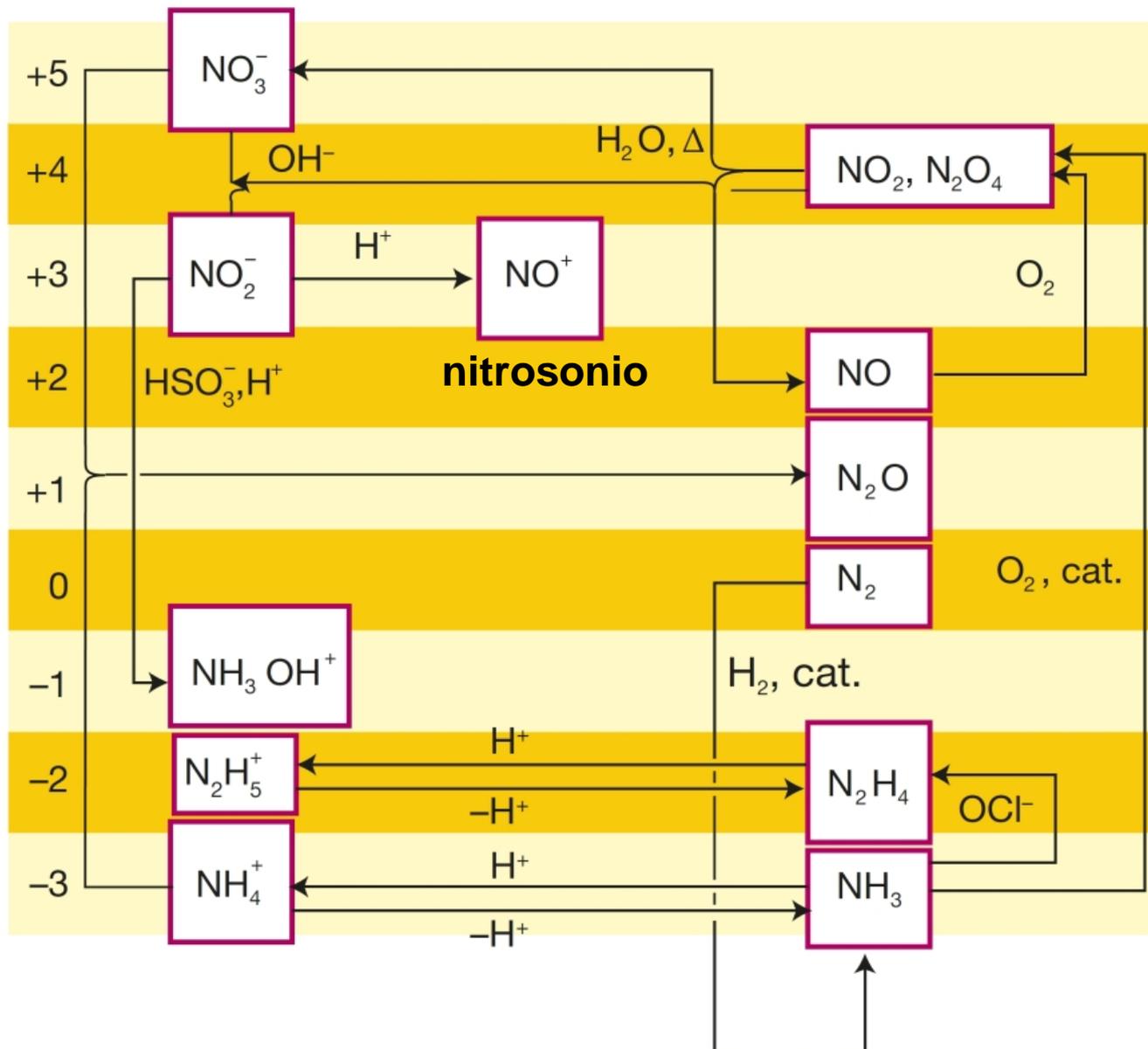


TABELLA 15.2 Ossidi dell'azoto.

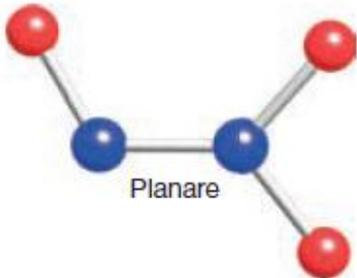
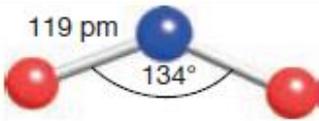
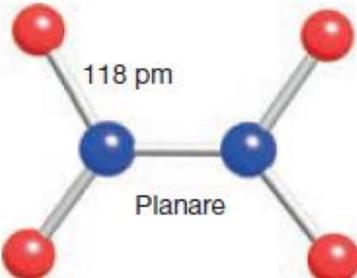
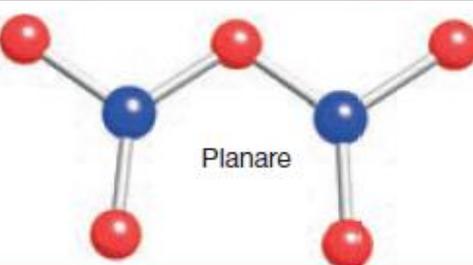
Numero di ossidazione	Formula	Nome	Struttura (in fase gassosa)	Commenti
+1	N_2O	Ossido nitroso (ossido di diazoto)		Gas incolore, non molto reattivo
+2	NO	Ossido nitrico (monossido di azoto)		Gas incolore, reattivo, paramagnetico
+3	N_2O_3	Triossido di diazoto		Solido blu (p.f. 101 °C); in fase gassosa si dissocia in NO e NO ₂
+4	NO_2	Diossido di azoto		Gas rosso-bruno, reattivo e paramagnetico
+4	N_2O_4	Tetrossido di diazoto		Liquido incolore (p.f. -11 °C); in fase gassosa è in equilibrio con NO ₂
+5	N_2O_5	Pentossido di diazoto		Cristallizza come solido ionico [NO ₂][NO ₃] incolore, instabile

TABELLA 15.3 Ioni azoto-ossigeno.

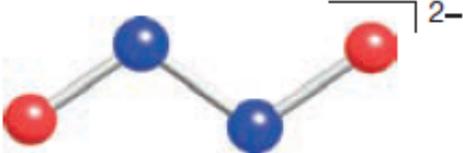
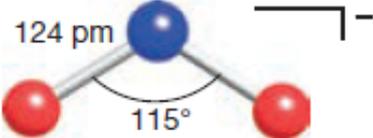
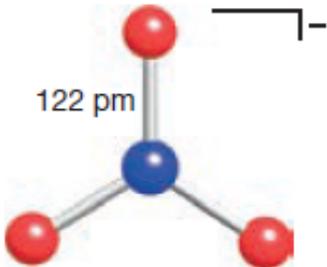
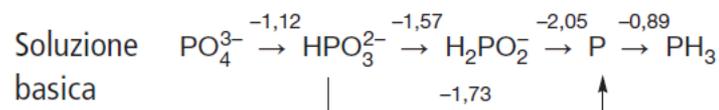
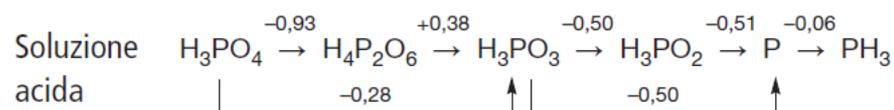
Numero di ossidazione	Formula	Nome	Struttura	Commenti
+1	$\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$	Iponitrito		Di solito si comporta da agente riducente
+3	NO_2^-	Nitrito		Base debole; si può comportare sia come agente ossidante sia come agente riducente
+3	NO^+	Nitrosonio (catione nitrosile)		Agente ossidante e acido di Lewis; legante π -accettore
+5	NO_3^-	Nitrato		Base molto debole; agente ossidante
+5	NO_2^+	Nitronio (catione nitrile)		Agente ossidante, agente nitrante, acido di Lewis

TABELLA 15.5 Alcuni ossoanioni del fosforo.

Numero di ossidazione	Formula	Nome	Struttura (in fase gassosa)	Commenti
+1	H_2PO_2^-	Ipfosfito (diidrodiossifosfato)		Buon agente riducente
+3	HPO_3^{2-}	Fosfito		Buon agente riducente
+4	$\text{P}_2\text{O}_6^{4-}$	Ipfosfato		Basico
+5	PO_4^{3-}	Fosfato		Fortemente basico
+5	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	Difosfato		Basico; forma anche catene più lunghe

Acido fosforoso (fosfonico)

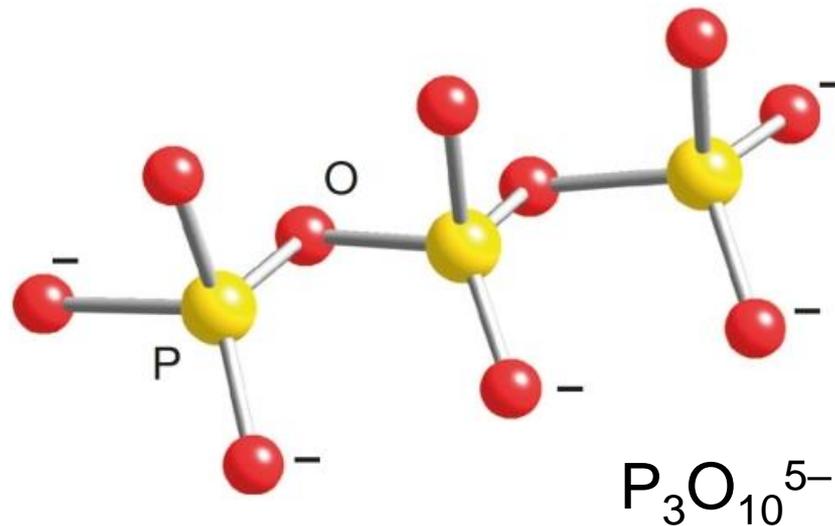
TABELLA 15.4 Diagrammi di Latimer per il fosforo.



Il fosforo elementare e la gran parte dei suoi composti sono dei buoni agenti riducenti. Le riduzioni che utilizzano H_2PO_2^- e HPO_3^{2-} sono di solito veloci.

Polifosfati

Quando l'acido fosforico viene riscaldato oltre 200 °C si ha la condensazione che porta alla formazione di ponti P–O–P fra due unità PO_4^{3-} adiacenti. Il grado di questa condensazione dipende dalla temperatura e dalla durata del riscaldamento, con formazione di strutture polimeriche a catena aperta o ad anello che possono contenere molte unità PO_4 .

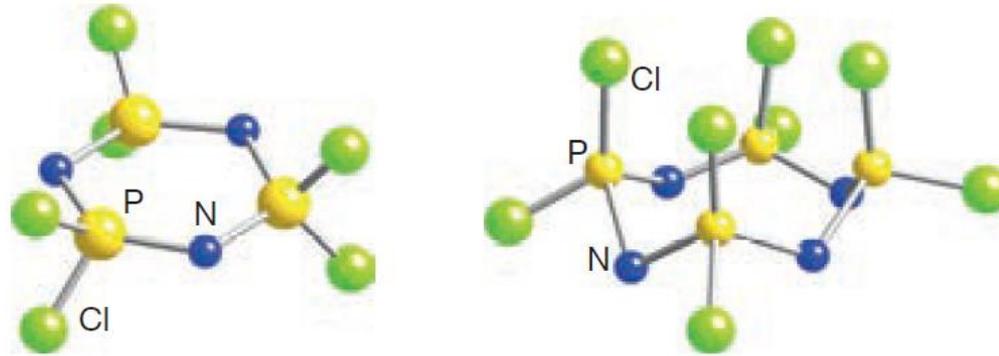


Fosfazeni, $(X_2PN)_n$

Il frammento PN è strutturalmente equivalente a SiO.

I fosfazeni, che sono polimeri ciclici o a catena aperta contenenti unità X_2PN , sono analoghi ai silossani e alle loro unità X_2SiO (e quindi molto flessibili).

I diclorofosfazeni ciclici, $(Cl_2PN)_n$, $n = 3$ o 4 , sono dei buoni prodotti di partenza per la preparazione dei fosfazeni più elaborati.



I polifosfazeni polimerici sono materiali molto utili per applicazioni biomediche poiché si degradano a sottoprodotti innocui e le loro proprietà fisiche, inclusa la velocità di degradazione, possono venire modulate modificando i sostituenti sugli atomi di fosforo.