(इकाई - 7)

P - ब्लाक के तत्व

परिचय - आवर्त सारणी में समूह 13 से 18 तक के तत्व P ब्लाक में रखे गये हैं। वे तत्व जिनके परमाणुओं के अन्तिम इलेक्ट्रान P उपकोश में स्थित होते हैं P ब्लाक के तत्व कहलाते हैं। P ब्लाक तत्वों के बाह्यतम कोश का सामान्य इलेक्ट्रानिक विन्यास $ns^2 np^{1-6}$ होता है। कक्षा XII में ब्लाक P के समूह 15 से 18 तक के तत्वों के रसायन का अध्ययन करेंगे।

वर्ग 15 के तत्व :- समूह 15 में पाँच तत्व हैं - N, P, As, Sb तथा Bi इन्हें नाइट्रोजन परिवार के तत्व कहते हैं। वायुमण्डल में नाइट्रोजन 78% (आयतनात्मक) है। संयुक्त अवस्था में यह सोडियम नाइट्रेट तथा पोटेशियम नाइट्रेट के रूप में पाया जाता है। जीवों तथा वनस्पतियों में यह प्रोटीन के रूप में पाया जाता है। फास्फोरस ऐपेटाइट वर्ग के खनिजों जैसे फ्लुओरोऐपेटाइट $Ca_9(PO_4)_6CaF_2$ में मिलता है। यह अस्थियों एवं अन्य जीवित कोशिकाओं में पाया जाता है। दूध तथा अण्डे में फास्फोप्रोटीन पाया जाता है।

वर्ग 15 के तत्वों के भौतिक गुण —

1. इलेक्ट्रानिक विन्यास - इन तत्वों का संयोजकता कोश इलेक्ट्रानिक विन्यास ns^2, np^3 है। s कक्षक पूर्ण एवं P कक्षक आधी भरी है जो इसके विन्यास को स्थायित्व प्रदान करते हैं।

$_7N = [He]\,2s^2, 2p^3$ $\quad$ $_{15}P = [Ne]\,3s^2, 3p^3$

2. परमाणु एवं आयनिक त्रिज्या - समूह में नीचे जाने पर सहसंयोजी तथा आयनिक त्रिज्या में वृद्धि होती है यह N से P तक अधिक तथा As से Bi तक कम वृद्धि दर्शाता है इसका कारण भारी तत्वों में d तथा f कक्षक का पूरा भरा होना है।

3. आयनन एन्थैल्पी → वर्ग में नीचे जाने पर परमाणु के आकार में वृद्धि के कारण आयनन एन्थैल्पी घटती है।

N की $\Delta_i H = 1402\ kJ\,mol^{-1}$ $\quad$ Bi की $\Delta_i H = 703$

4. विद्युत ऋणात्मकता → वर्ग में नीचे जाने पर परमाणु के आकार में वृद्धि के कारण विद्युत ऋणात्मकता का मान घटता है।

N = 3.0 $\quad$ P = 2.1 $\quad$ Bi = 1.9

इस समूह के तत्वों की सामान्यतः अवस्थाएँ −3, +3 तथा +5 हैं। परमाणु आकार में वृद्धि के साथ ही −3 अवस्थाकरण अवस्था घटने की प्रवृत्ति घटती है। वर्ग में नीचे जाने पर +5 आक्सीकरण अवस्था के स्थायित्व में कमी, तथा +3 अक्सीकरण अवस्था के स्थायित्व में वृद्धि होती है। ऐसा निष्क्रिय युग्म प्रभाव के कारण होता है।
नाइट्रोजन (−3) से (+5) के मध्य सभी अक्सीकरण अवस्थाएँ प्रदर्शित करते है।

यौगिक	NH_3	N_2H_4	NH_2OH	N_2	N_2O	NO	HNO_2	NO_2	HNO_3
आ० अवस्था	−3	−2	−1	0	+1	+2	+3	+4	+5

सह संयोजकता — इस समूह के तत्वों के बाह्य कोश का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास ns^2, np^3 है। P उपकोश में तीन अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति के कारण यह तीन सह संयोजी बन्ध बनाते है जैसे - NH_3, PH_3 आदि
N को छोड़कर अन्य तत्वों के संयोजी कोश में d कक्षक होते हैं ns^2 इलेक्ट्रॉन उत्तेजित होकर d कक्षक में पहुँच जाते हैं जिससे इन तत्वों में पाँच अयुग्मित इलेक्ट्रॉन हो जाते हैं। और ये पाँचों से आठ बनाते हैं।

नाइट्रोजन का असामान्य व्यवहार — नाइट्रोजन अपने समूह के अन्य सदस्यों से गुणों से भिन्नता निम्न कारणों से दर्शाता है।
i. छोटे आकार ii. उच्च विद्युत ऋणात्मकता iii. उच्च आयनन एन्थैल्पी iv. d कक्षकों की अनुपलब्धता v. उच्च बन्ध वियोजन ऊर्जा 945.4 KJ mol⁻¹ vi. हाइड्रोजन बन्ध बनाने की प्रवृत्ति

हाइड्राइड — समूह 15 के तत्व EH_3 प्रकार के हाइड्राइड बनाते हैं जहाँ E = N, P, As है।
जैसे - NH_3 (अमोनिया) PH_3 (फास्फीन) AsH_3 (आर्सीन)
हाइड्राइडों के गुण - समूह में नीचे जाने पर E—H बन्ध दूरी बढ़ती है तथा बन्धन ऊर्जा घटती है, अतः नीचे जाने पर हाइड्राइडों का तापीय स्थायित्व घटता है।

$$NH_3 > PH_3 > AsH_3 > BiH_3$$

क्षारीय गुण — इस समूह के हाइड्राइडों के केन्द्रीय परमाणु पर इलेक्ट्रॉन युग्म (Lone Pair) होने के कारण लुईस क्षार की तरह व्यवहार करते है NH_3 सबसे प्रबल क्षार है, नीचे जाने पर क्षारीय गुण घटते है।
अपचायक गुण — हाइड्राइडों की अपचयन क्षमता उनके स्थायित्व पर निर्भर करती है। E—H बन्ध के दुर्बल होने पर

डाइ नाइट्रोजन (N_2)

बनाने की विधियां :-

① प्रयोगशाला विधि → प्रयोगशाला में N_2, अमोनियम क्लोराइड तथा सोडियम नाइट्राइट के जलीय विलयन की अभिक्रिया से प्राप्त की जाती है।

$$NH_4Cl + NaNO_2 \longrightarrow NH_4NO_2 + NaCl$$

$$NH_4NO_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$$

(ii) अति शुद्ध N_2 गैस को सोडियम या बेरियम एजाइड के तापीय अपघटन से प्राप्त करते हैं।

$$2NaN_3 \xrightarrow{\Delta} 2Na + 3N_2$$

भौतिक गुण

गुण – (i) डाइ नाइट्रोजन रंगहीन, गंधहीन, स्वादहीन गैस है।
(ii) जल में अल्प विलेय है।

रासायनिक गुण → (i) डाइ नाइट्रोजन में $N \equiv N$ के मध्य त्रिबन्ध है। इसकी बन्ध वियोजन ऊर्जा उच्च 946 KJ/mol है। यह कमरे के ताप पर निष्क्रिय है।

(ii) धातुओं से क्रिया → उच्च ताप पर N_2 सक्रिय धातुओं से संयुक्त होकर नाइट्राइड बनाते हैं।

$$3Mg + N_2 \longrightarrow Mg_3N_2$$

(iii) N_2 उच्च ताप पर (2000 K) O_2 के साथ संयोग कर नाइट्रिक आक्साइड बनाती है।

$$N_{2(g)} + O_{2(g)} \underset{\text{ताप}}{\rightleftharpoons} 2NO_{(g)}$$

उपयोग → डाइ नाइट्रोजन का मुख्य उपयोग अमोनिया तथा कैल्सियम साइनेमाइड के निर्माण में है।

(i) $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$

(ii) $CaC_2 + N_2 \xrightarrow{1270K} CaCN_2 + C$
कैल्सियम साइनेमाइड

अमोनिया – (NH_3)

1. प्रयोगशाला विधि → प्रयोगशाला में अमोनिया को बुझे चूने की अमोनियम क्लोराइड से क्रिया कराकर बनाते हैं।

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \xrightarrow[\text{ताप}]{\Delta} 2NH_4OH + CaCl_2$$

$$2NH_4OH \xrightarrow{\Delta} 2NH_3 + 2H_2O$$

गुण –

भौतिक गुण – (i) यह रंगहीन तथा तीक्ष्ण गंध वाली गैस है।
(ii) जल के साथ हाइड्रोजन बन्ध बनाने के कारण जल में अत्यधिक विलेय है।
(iii) अमोनिया के अणु हाइड्रोजन बन्ध से बंधे होने कारण इनके गलनांक तथा क्वथनांक के मान उच्च हैं।

रासायनिक गुण – (i) जल से अभिक्रिया – अमोनिया जल में घुलकर अमोनियम हाइड्रॉक्साइड बनाती है। OH^- आयन बनने के कारण जलीय विलयन क्षारीय होता है

$$NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4OH$$
$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

(ii) क्षारीय गुण – यह अम्लों से क्रिया करके लवण बनाती है।

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl \text{ (लवण)}$$

(iii) संकुल यौगिक बनाना – NH_3 के अणु में नाइट्रोजन परमाणु पर एकाकी (lone) इलेक्ट्रॉन युग्म होने के कारण यह लुईस क्षारक की तरह कार्य करती है। इलेक्ट्रॉन युग्म दान करके धातु आयनों के साथ बंध बनाता है। ये संकुल यौगिकों का निर्माण करते हैं, तथा Cu^{++} तथा Ag^+ आयनों की पहचान में सहायता करते हैं।

$$CuSO_4 + 4NH_4OH \rightarrow [Cu(NH_3)_4]SO_4 + 4H_2O$$
कॉपर सल्फेट — टेट्राऐमीनकॉपर(II) सल्फेट (संकुल यौगिक)

$$AgCl + 2NH_4OH \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl + 2H_2O$$
डाईऐमीन सिल्वर(I) क्लोराइड

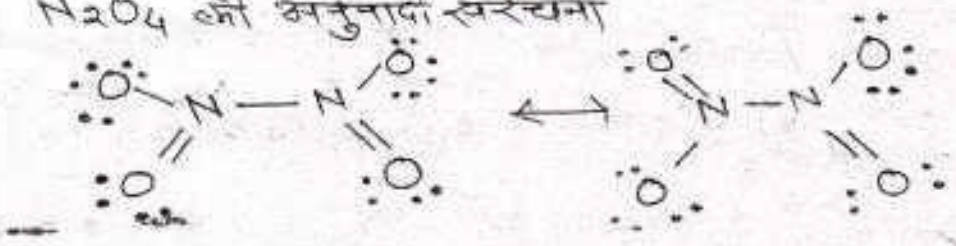
(i) N_2 बनाने का चित्र (ii) अमोनिया बनाने की हैबर विधि का प्रवाह चित्र

नाइट्रोजन के आक्साइड

नाइट्रोजन विभिन्न आक्सीकरण अवस्थाओं के कई आक्साइड बनाती है। कुछ प्रमुख आक्साइड निम्न हैं।

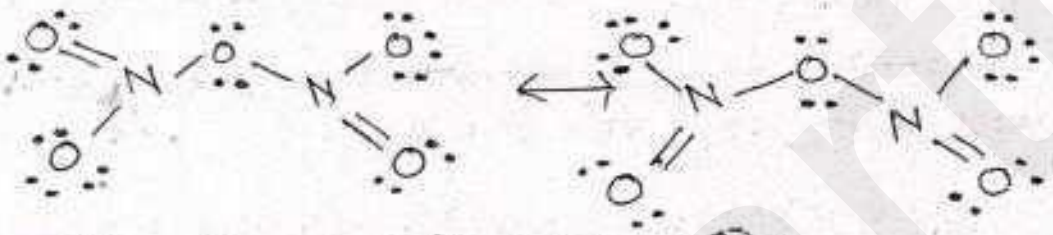
1. नाइट्रोजन डाई आक्साइड – (NO_2) में N की आक्सीकरण संख्या (+4) है। इसकी संयोजी कोश में 17 इलेक्ट्रॉन हैं। यह डायमर (N_2O_4) बनाती है।

N_2O_4 की अनुवादी संरचना



2. <u>डाइड्रोजन पेन्टाआक्साइड</u> → N_2O_5 में N की आक्सीकरण संख्या +5 है।

$$4HNO_3 + P_4O_{10} \longrightarrow 4HPO_3 + 2N_2O_5$$



इसमें N की सह संयोजकता 4 है।

<u>फास्फीन</u> → प्रयोगशाला में फास्फीन श्वेत फास्फोरस को CO_2 के अक्रिय वायुमण्डल में सान्द्र क्षारीय सोडा के साथ गर्म करके बनाई जाती है।

$$P_4 + 3NaOH + 3H_2O \longrightarrow PH_3 + 3NaH_2PO_2$$

(फास्फीन) (सोडियम हाइपो फास्फाइट)

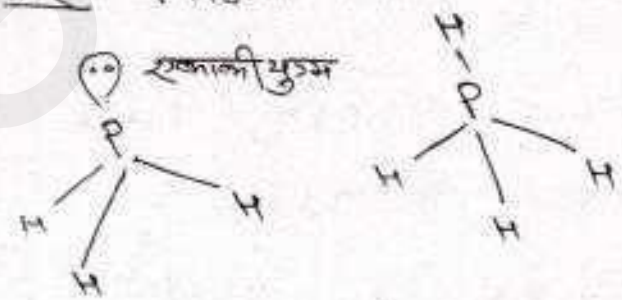
<u>गुण</u> - PH_3 दुर्बल क्षारकीय है, यह HI अम्ल से क्रियाक्रिया करके PH_4I बनता है।

$$PH_3 + HI \longrightarrow PH_4I$$

अम्ल यौगिक

<u>प्रश्न</u> - PH_3 से PH_4^+ का आबन्ध कोण अधिक होता है।

<u>उत्तर</u> - PH_3 तथा PH_4^+ में P परमाणु sp^3 संकरित होता है



PH_3 में तीन आबन्धी युग्म तथा एक एकाकी इलेक्ट्रान युग्म होता है $lp-bp$ में प्रतिकर्षण अधिक होने कारण बन्ध कोण कम होता है जबकि PH_4^+ में चार आबन्धी युग्म

फास्फोरस के हैलाइड्स – फास्फोरस दो प्रकार के हैलाइड्स बनाता है। PX_3 और PX_5
जैसे PCl_3 और PCl_5

फास्फोरस ट्राइक्लोराइड्स →

विरचन → यह श्वेत फास्फोरस पर शुष्क क्लोरीन प्रवाहित करने से प्राप्त होता है।

$$P_4 + 6Cl_2 \longrightarrow 4PCl_3$$

(ii) जब थायोनिल क्लोराइड की अभिक्रिया श्वेत फास्फोरस से कराते हैं तो PCl_3 प्राप्त होता है।

$$P_4 + 8SOCl_2 \longrightarrow 4PCl_3 + 4SO_2 + 2S_2Cl_2$$

गुण – नमी की उपस्थिति में जल अपघटित होकर HCl के धूम देता है।

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

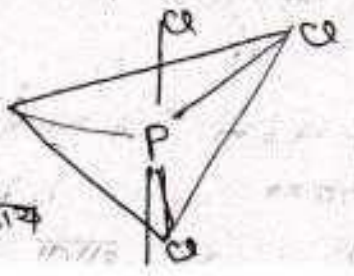
फास्फोरस पेन्टाक्लोराइड्स – फास्फोरस पेन्टाक्लोराइड्स श्वेत फास्फोरस को शुष्क क्लोरीन के आधिक्य में अभिक्रिया से बनता है।

$$P_4 + 10Cl_2 \longrightarrow 4PCl_5$$

गुण – नम वायु में यह जल अपघटित होकर $POCl_3$ देता है और बाद में फास्फोरिक अम्ल में परिवर्तित हो जाता है।

$$PCl_5 + H_2O \longrightarrow POCl_3 + 2HCl$$

$$POCl_3 + 3H_2O \longrightarrow H_3PO_4 + 3HCl$$



· इसकी संरचना त्रिसमनताक्ष द्विपिरैमिडी है। तीनों विषुवीय बन्ध समान लम्बाई के हैं। दो अक्षीय बन्धों की लम्बाई [illegible]

फास्फोरस के आक्सी अम्ल

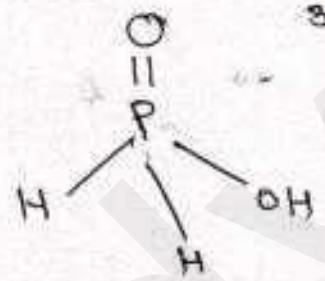
फास्फोरस दो प्रकार के आक्सी अम्ल बनाता है

1- फास्फोरस अम्ल इनमें P की आक्सीकरण अवस्था +1 या +3 होती है। फास्फोरस अम्ल अपचायक के रूप में काम करते हैं।

2- फास्फोरिक अम्ल इनमें P की आक्सीकरण अवस्था +4 या +5 होती है ये आक्सीकारक के रूप में कार्य करते हैं।

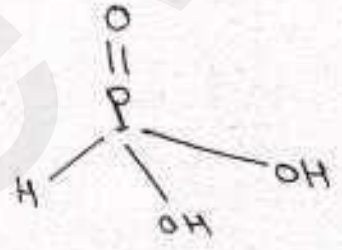
नोट - सभी अम्लों में कम से कम एक P=O तथा एक P—OH आबन्ध होता है। P—H आबन्ध H^+ नहीं देते से क्षारकता में कोई भूमिका नहीं निभाते। P—OH आबन्ध में O के जुड़े H परमाणु अम्ल की क्षारकता निर्धारित करते हैं।

उदाहरण - हाइपो फास्फोरस H_3PO_2 में P की आक्सीकरण अवस्था +1 है।



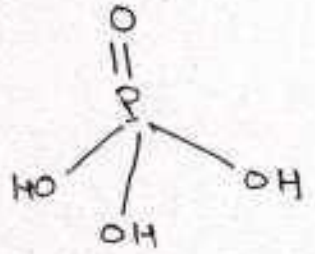
इसमें दो P—H आबन्ध है अतः यह प्रबल अपचायक है

आर्थो फास्फोरस
H_3PO_3
P की आ० सं० +3



दो (P—OH) द्विक्षारकीय

आर्थो फास्फोरिक
H_3PO_4
P की आ० सं० = +5



तीन (P—OH) त्रिक्षारकीय