

GRUPO 15

<i>Elemento</i>	<i>símbolo</i>	<i>configuración electrónica</i>
<i>nitrógeno</i>	N	$[\text{He}]2s^2 2p^3$
<i>fósforo</i>	P	$[\text{Ne}]3s^2 3p^3$
<i>arsénico</i>	As	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^3$
<i>antimonio</i>	Sb	$[\text{Kr}]4d^{10} 5s^2 5p^3$
<i>bismuto</i>	Bi	$[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$

Las propiedades de los elementos del grupo son variadas y difíciles de racionalizar, especialmente debido al amplio rango de estados de oxidación que presentan. El Bi es el elemento más pesado con un isótopo estable. En la figura 1 se observa el diagrama de Frost para los elementos del grupo en medio ácido. La tendencia a incrementar el carácter metálico al descender en el grupo no es tan clara, dado que las conductividades eléctricas decrecen del As al Bi, lo cual sugiere que debe existir un carácter molecular más marcado en el estado sólido.

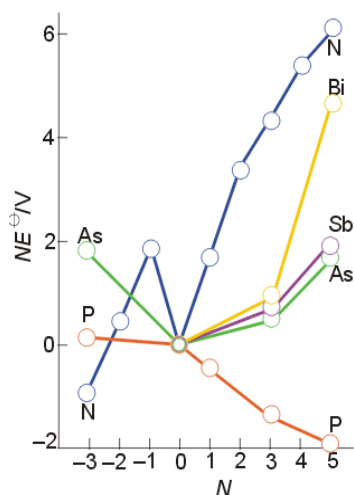


Figura 1. Diagrama de Frost para los elementos del grupo 15 en medio ácido.

Obtención y usos

El nitrógeno existe en la atmósfera (un 78% en volumen del aire, tabla 1), se obtiene por destilación de aire líquido o en pequeña escala empleando membranas permeables al oxígeno (figura 2).

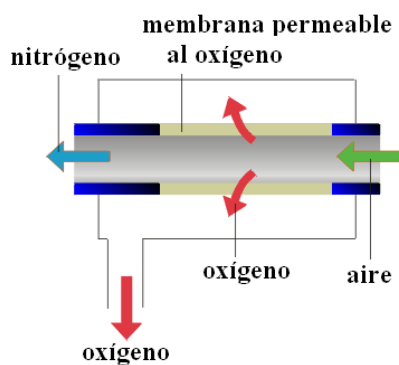
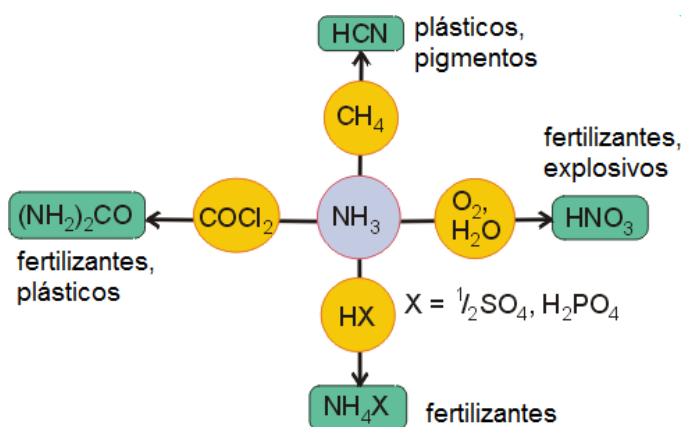


Figura 2. Esquema de un separador de membrana para nitrógeno y oxígeno.

Tabla 1. Composición del aire limpio y seco a nivel del mar

componente	fracción molar
N ₂	0,7808
O ₂	0,2095
Ar	0,00934
CO ₂	0,00033
Ne	1,82x10 ⁻⁵
He	5,24x10 ⁻⁶
CH ₄	2x10 ⁻⁶
Kr	1,14x10 ⁻⁶
H ₂	5x10 ⁻⁷
N ₂ O	5x10 ⁻⁷
Xe	8,7x10 ⁻⁸
SO ₂	<1x10 ⁻⁶
O ₃	<1x10 ⁻⁷
NO ₂	<2x10 ⁻⁸
NO	<1x10 ⁻⁸
CO	<1x10 ⁻⁸

El N₂ se utiliza como gas inerte y para producir amoníaco (mediante el proceso Haber) y para su conversión ácido nítrico mediante el proceso Ostwald. El nitrógeno líquido (p. e. -196 °C) se emplea como refrigerante. El amoníaco tiene muchas aplicaciones como se observa en la figura 3.

**Figura 3.** Usos industriales del amoníaco.

El fósforo no existe libre en la naturaleza, pero es abundante en minerales, principalmente en la forma de fosfatos. El P se emplea en pirotecnia, bombas de humo, los fosfatos se emplean como agentes limpiadores y ablandadores de agua. Al tratar fluoroapatita (Ca₅(PO₄)₃F) o hidroxiapatita (Ca₅(PO₄)₃OH) con ácido sulfúrico se obtiene ácido fosfórico, que es convertido principalmente en fertilizantes. Los otros elementos se encuentran en menas sulfuradas. El As se emplea como dopante en electrónica, aunque es un conocido veneno, es esencial para algunas especies. El Sb se emplea en semiconductores y en aleaciones. Los compuestos de Bi(V) se emplean como agentes oxidantes y sus sales tienen aplicaciones en medicina.

Propiedades

El nitrógeno es un gas incoloro e inodoro. Los otros elementos son sólidos que existen en diversas formas alotrópicas:

- ✓ el fósforo que existe como **fósforo blanco** (sólido con apariencia cerosa formada por moléculas tetraédricas de P_4 (figura 4a), es muy reactivo y arde al aire), **fósforo rojo** (sólido amorfo que no arde al aire) y **fósforo negro** (es la forma termodinámicamente estable, y presenta varias estructuras polimorfas, una de ellas consta de capas plegadas como las de la figura 4b compuestas de átomos de P piramidales tricoordinados). El **P blanco** es la fase de **referencia** para cálculos, a pesar de no ser el más estable, por estar mejor caracterizado.
- ✓ el arsénico se encuentra en las formas sólidas **amarilla** (formado por moléculas As_4) y **gris**. (As metálico, la estructura más estable consta de capas hexagonales plegadas en las que cada átomo tiene tres átomos vecinos, como en la figura 4b).
- ✓ el antimonio se encuentra en una forma metálica (figura 4b) o una forma amorfa gris.
- ✓ el bismuto es un metal plateado cuya estructura puede observarse en la figura 4b, se observa que las capas se acomodan en una forma tal que se tienen tres vecinos distantes adicionales en la red adyacente.

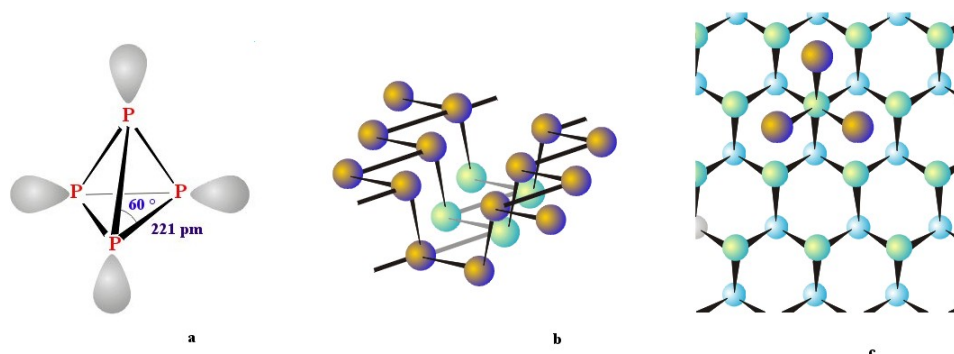
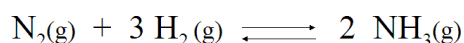


Figura 4. Estructura del fósforo blanco (a), fósforo negro (b) y del bismuto (c).

- ✓ el nitrógeno es prácticamente inerte, siendo el Li el único elemento que reacciona directamente con el mismo a temperatura ambiente. Por ser la molécula N_2 cinéticamente inerte, las reacciones redox que consumen o generan N_2 . Algunos microorganismos, sin embargo han desarrollado un mecanismo de reacción directa con el N_2 , llamado *fijación* y es un paso fundamental en la cadena alimenticia de los organismos vivos.
- ✓ la reactividad aumenta con el número atómico en el grupo. En general, forman compuestos con números de oxidación +3 y +5 (el N forma compuestos con estados de oxidación entre -3 y +5).

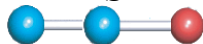
Compuestos

- ✓ **hidruros**: forman compuestos tóxicos de fórmula EH_3 , además el N forma un hidruro, la hidrazina N_2H_4 , en forma de cadenas. El amoníaco, un gas incoloro de olor picante, es un disolvente no acuoso útil para disolver alcoholes, aminas, cianuros, metales del grupo 1. Las sales de amonio se descomponen por calentamiento, son solubles en agua y las soluciones de los ácidos fuertes son ácidas. El NH_3 se produce mediante el proceso Haber, en el cual el nitrógeno y el hidrógeno se combinan a altas temperaturas ($400-450^\circ C$) y presiones (100-200 atm) sobre un catalizador de hierro mezclado con promotores como SiO_2 , MgO y otros óxidos:



- ✓ **óxidos**: el N forma óxidos presentes en la atmósfera, biosfera, la industria y laboratorios, con los estados de oxidación:

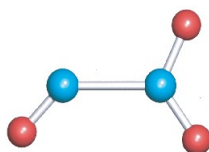
- ✓ **+1: N_2O** (óxido nitroso) gas incoloro no muy reactivo y neutro, usado como gas propulsor en cremas batidas y como analgésico suave (*gas de la risa*).



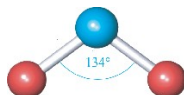
- ✓ **+2: NO** (óxido nítrico) gas, la molécula posee un número impar de electrones, es un fuerte ligando, un contaminante problemático en las ciudades y actúa como neurotransmisor.



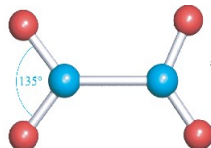
- ✓ **+3: N_2O_3** (trióxido de dinitrógeno) es una molécula plana, es un sólido azul que funde por encima de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ dando un líquido azul que se disocia para generar NO y NO_2 en fase gaseosa. Es un óxido ácido (anhídrido del ácido nitroso).



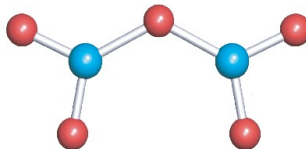
- ✓ **+4: NO_2** (dióxido de nitrógeno) gas color café, reactivo y paramagnético, tiende a dimerizar. Es un agente oxidante, venenoso, presente en el **smog** fotoquímico. Se desproporciona en solución acuosa.



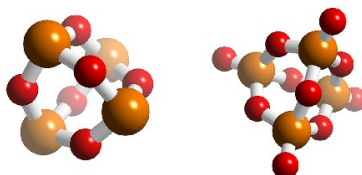
- ✓ **+4: N_2O_4** (tetraóxido de dinitrógeno) es una molécula plana, un gas incoloro en equilibrio con el dióxido en fase gaseosa.



- ✓ **+5: N_2O_5** (pentóxido de dinitrógeno) es una molécula planar, un sólido incoloro e iónico de fórmula $[NO_2^+][NO_3^-]$, oxidante fuerte e inestable. Es un óxido ácido (anhídrido del ácido nítrico).

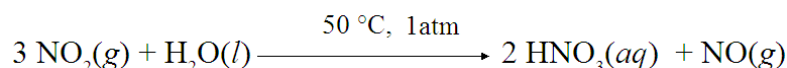
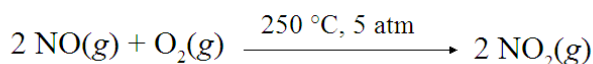
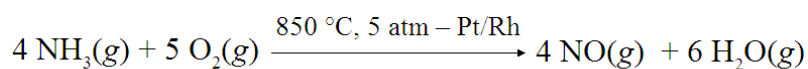


- ✓ **P_4O_6 y P_4O_{10}** (sólidos de estructura jaula) anhídridos del ácido fosfónico y fosfórico.

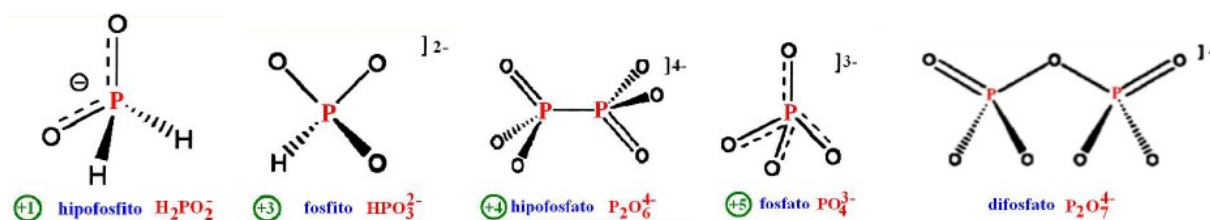


- ✓ As, Sb y Bi forman los óxidos E_2O_3 y E_2O_5 , (el Bi_2O_5 es inestable).
- ✓ **oxoaniones** del N: N forma dos oxácidos importantes el ácido nitroso (**HNO_2**) y el nítrico (**HNO_3**). También forma el ácido hiponitroso (**$H_2N_2O_2$**) con estado de oxidación +1. El anión nitrito es una base débil, actúa como agente oxidante y reductor, el ácido nitroso se desproporciona. El anión nitrato es un agente oxidante, pero lento a temperatura ambiente.

El ácido nítrico es un ácido fuerte, oxidante que se descompone por acción de la luz y el calor. Se obtiene por versiones del proceso Ostwald:



- ✓ **oxoaniones** del P: forma varios oxácidos y oxoaniones, se destacan por poseer enlaces P-H y por el carácter reductor de los dos estados de oxidación menores. Son importantes el ácido hipofosforoso (H_3PO_2), el ácido fosfónico (H_3PO_3) y el ácido fosfórico (H_3PO_4) y los aniones:



- ✓ **halogenuros**: se conocen los EX_3 , pentafluoruros para P, As, Sb y Bi, pentacloruros para P, As y Sb y el pentabromuro sólo para el P. El N forma halogenuros de nitrosilo NOX y de nitrilo NO_2X .
- ✓ **nitruros**: son compuestos binarios de N con casi todos los elementos, pueden ser **salinos** (como Li_3N), **intersticiales** (de fórmula MN , M_2N o M_4N , duros e inertes, con conductividad metálica usado como materiales refractarios), **covalentes** (como BN , CN).
- ✓ **fosfuros**: pueden ser ricos en un metal o en fósforo, con fórmulas que van de M_4P a MP_{15} .
- ✓ **arsenuros, antimonuros y bismuturos**: los arsenuros y antimonuros de indio y galio son semiconductores.
- ✓ **azidas**: son compuestos inestables que se utilizan como detonadores en explosivos, contienen el ion N_3^- con número de oxidación promedio de $-\frac{1}{3}$.
- ✓ **compuestos organometálicos**: los estados de oxidación +3 y +5 se encuentran en muchos compuestos organometálicos de As, Sb y Bi. Los compuestos organoarseniales (como $\text{As}(\text{CH}_3)_3$) se usaron para tratar infecciones bacterianas, como herbicidas y fungicidas, pero se han dejado de usar por su elevada toxicidad.

SMOG FOTOQUÍMICO

Se forma en la atmósfera de algunas ciudades. Produce diversos daños:

- ✓ Daño biológico
- ✓ Resquebrajamiento de llantas
- ✓ Formación de agentes lacrimógenos por la presencia de: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{O}-\text{NO}_2$
peroxiacilnitratos (PAN)

El smog se produce por una serie de reacciones (en la figura 5 se observa la variación de la concentración de las distintas especies en función de la hora):

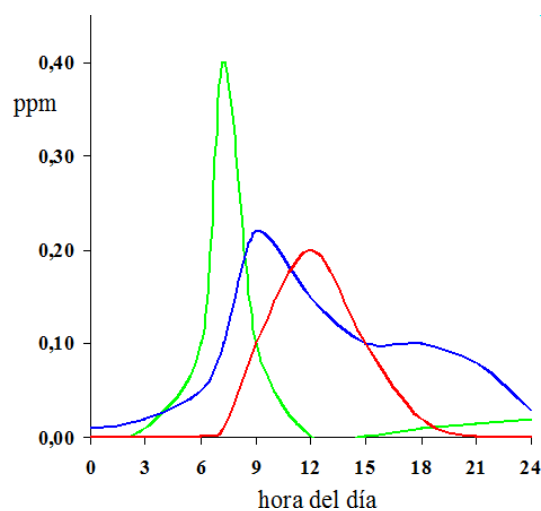
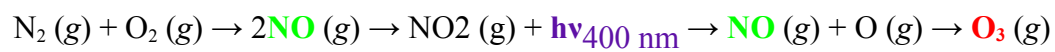


Figura 5. Variación de la concentración de NO, NO₂ y O₃ con el tiempo.