



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الاولى

المادة : كيمياء عامة ٢
المحاضرة : الثامنة / نظري

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية ، تكنولوجيا المعلومات والاتصالات

6

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

الفصل الثامن

عناصر المجموعة الرئيسية الأولى

المعادن القلوية

Alkaline Metals

المحاضرة
الرابعة

Li
Na
K
Rb
Cs

الفرشيم Fr آخر عناصر المجموعة
وهو مشع

8 - 1 خواص عناصر المعادن القلوية

تحتل هذه المجموعة العمود الأول من الجدول الدوري، وتتألف من العناصر الآتية: الليثيوم (Li)، والصوديوم (Na)، والبوتاسيوم (K)، والروبيديوم (Rb)، والسيزيوم (Cs). لقد تمت تسمية عناصر هذه المجموعة بالعناصر القلوية نسبة إلى نبات بري غني بـكربونات الصوديوم، وكربونات البوتاسيوم ذات الصفات الأساسية أو القلوية الذوابة.

تحتوي ذرات هذه العناصر إلكترونات واحداً سطحياً في المدار الخارجي ns^1 ، بينما تكون المدارات الداخلية مشبعة كبنية الغاز الخامل، مما يجعل خسارة الإلكترون السطحي سهلة بسبب ضعف ارتباطه مع النواة، وبذلك تكون قيمة التشرد الأول منخفضة، فتتحول بسهولة إلى الشاردة M^+ . ولذلك تتمتع عناصر هذه المجموعة بكهرجائية عالية، وفعالية عالية أيضاً، أما كمون التشرد الثاني فكبير جداً بشكل لا يمكن حدوثه من تفاعل كيميائي، لذلك لا تشكل هذه العناصر إلا الشاردة M^+ ، وبذلك لا يمكن أن تأخذ إلا رقم أكسدة وحيد (+1) في مركباتها عندما تتحد مع العناصر الأخرى أو الجذور، وهي تشكل هيدروكسيدات ذات خواص قلوية شديدة. يبين الجدول

(1-8) أهم خواص المعادن القلوية.

الجدول (1-8): أهم الخواص الفيزيائية لعناصر المجموعة الثانية.

Fr	Cs	Rb	K	Na	Li	المعادن القلوية
87	55	37	19	11	3	العدد الذري
7s ¹	6s ¹	5s ¹	4s ¹	3s ¹	2s ¹	التركيب الإلكتروني
223	192.9	85.47	39.10	22.99	6.94	الوزن الذري
-	2.67	2.48	2.35	1.90	1.55	نصف القطر الذري (Å)
-	1.69	1.48	1.33	0.95	0.60	نصف القطر الشاردي (Å)
20.19	28.7	38.9	63.7	97.8	180.5	درجة الانصهار (°C)
620	690	688	760	892	1330	درجة الغليان (°C)

يظهر لنا من الجدول السابق أنه ثمة تدرج ملحوظ لخواص عناصر هذه المجموعة من الليثيوم نحو أسفل المجموعة؛ إذ ^{تزداد} نصف القطر الذري، ونصف القطر الشاردي مع ازدياد العدد الذري، أي بزيادة الطبقات الإلكترونية، وهذا ما يؤدي إلى تناقص ارتباط الإلكترونات بالنواة بسبب ازدياد البعد عنها، مما يجعل خسارة الإلكترون السطحي أسهل. وما يؤكد هذا تناقص قيمة كمون التشرّد الأول من الليثيوم نحو أسفل المجموعة، وتزايد الكهربية بالاتجاه نفسه.

إن خواص عناصر هذه المجموعة تجعلها من أقوى العناصر المرجعة، وتزداد القدرة الإرجاعية لها بالاتجاه من أعلى المجموعة إلى أسفلها (Cs ← Li)، ونتيجة لفعاليتها الشديدة، وشرائيتها للماء تحفظ في الكيروسين.

أما درجات الانصهار والغليان، فإنها تتناقص مع ازدياد العدد الذري للعنصر، ونلاحظ أنها مرتفعة بسبب قوة الارتباط بين ذرات المعدن التي تؤدي إلى صعوبة انفصال الذرات عن الشبكة المعدنية القلوية.

تتميز عناصر المعادن القلوية بليونتها، وقابليتها للطرق والتصفّيح، وهي لا توجد حرة في الطبيعة، وذلك بسبب فعاليتها الشديدة، والنتيجة عن كون كمونات تشردها الأخفض في القيمة مقارنة بعناصر الجدول الدوري، وكون كموناتها الإرجاعية الأعلى قيمة (بالقيمة السلبية) في الجدول الدوري.

8 - 2 وجودها في الطبيعة

ذكرنا أن عناصر هذه المجموعة لا توجد حرة في الطبيعة بسبب فعاليتها الشديدة، وإنما توجد على شكل مركبات بشكل واسع في القشرة الأرضية (في الصخور)؛ إذ يشكل الصوديوم 2.6% من القشرة الأرضية، ويشكل الكالسيوم 2.4% منها كذلك. ينتشر الصوديوم والبوتاسيوم في مياه البحر بنسبة 1.14%، و 0.04% على الترتيب، فهما المعدنان القلويان الأكثر انتشاراً، ومركباته واسعة الانتشار، ومن أهمها: كلوريد الصوديوم NaCl ، ونترات الصوديوم NaNO_3 (نترات شيلي)، والكريوليت Na_3AlF_6 ، ومعظم مركبات الصوديوم منحلة في الماء.

أما أهم مركبات البوتاسيوم انتشاراً فهي نترات البوتاسيوم KNO_3 ، والكرناليت $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. أما مركبات الليثيوم، والروبيديوم، والسيزيوم فقليلة الانتشار، بينما يوجد الفرانسيوم بكميات ضئيلة ناتجة عن التفكك الإشعاعي لخامات اليورانيوم.

8 - 3 تحضير العناصر القلوية

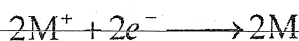
يتم تحضير المعادن القلوية وفق طريقتين أساسيتين:

أ- التحليل الكهربائي لأملحها المصهورة (الكلوريدات)، وتستخدم هذه الطريقة لتحضير الليثيوم والصوديوم.

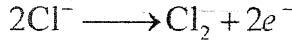
ب- إرجاع أملاح المعادن القلوية بمعدن مرجع قوي، وتستخدم هذه الطريقة للحصول على البوتاسيوم والروبيديوم، والسيزيوم.

وبشكل عام يتم تحضير هذه العناصر من التحليل الكهربائي لمصهور كلوريدات أو هيدروكسيدات هذه العناصر، مع ملح مناسب، مثل كلوريد البوتاسيوم الذي يخفض درجة انصهار المزيج من 800°C إلى 500°C ، وباستخدام خلية خاصة تسمى خلية **داونز** مصنوعة من الفولاذ المبطن بالآجر الناري، ويكون المصعد فيها من الغرافيت، والمهبط من الفولاذ، وتتم عملية التحليل الكهربائي وفق التفاعلين:

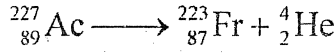
1. على المهبط يتم تحرير مصهور المعدن:



2. على المصعد يتحرر غاز الكلور:



أما تحضير الروبيديوم والسيزيوم فيتم بالطريقة الثانية، وذلك بسبب فعاليتهم الشديدة، لذلك نلجأ إلى إرجاع مركباتهما (أكسيد أو هيدروكسيد أو كربونات أو نتبرات أو هاليدات) بواسطة معدن مرجع قوي (مثل الكالسيوم أو المغنيزيوم أو الألمنيوم)، وتتم عملية الإرجاع في درجات حرارة عالية. ينتج الفرانسيوم عن التفكك الإشعاعي α لعنصر الأكتينيوم 227؛ إذ يتحول نتيجة لذلك إلى النظير 223:

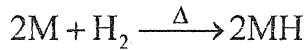


8 - 4 الفواص الكيميائية للمعادن القلوية

تتمتع المعادن القلوية في حالتها الحرة بمعزل عن الهواء ببريق أبيض فضي، وتمتاز بخفتها، وسهولة انصهارها، وغلانها، وتتمتع بناقلية جيدة للكهرباء، كما تتميز بفعالية كيميائية عالية تزداد مع زيادة العدد الذري للمعدن.

8 - 4 - 1 التفاعل مع الهيدروجين

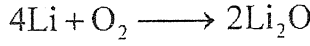
تتفاعل المعادن القلوية مع الهيدروجين، وتشكل مركبات تسمى الهيدريدات، مثل هيدريد الليثيوم LiH الناتج من تفاعل الهيدروجين مع الليثيوم في درجة حرارة 600°C . أما بقية العناصر فتتفاعل مع الهيدروجين في الدرجة $300-400^\circ\text{C}$ ، لإعطاء الهيدريد، ويتم التفاعل وفق المعادلة الآتية:



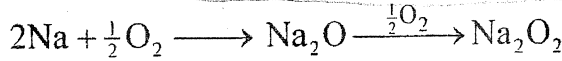
والمركبات الناتجة غير ثابتة؛ لأنها تتفكك في درجات الحرارة المرتفعة، ويجب حفظها في معزل عن الهواء، والأكسجين، لأنها حساسة للأكسجين، والرطوبة، كما أنها تتمتع بقدرة إرجاعية عالية تفوق القوة الإرجاعية للمعدن نفسه.

8-4-2 تفاعلها مع الأكسجين

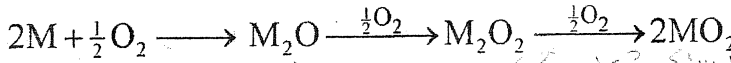
تتأثر جميعها بالأكسجين لإعطاء الأكاسيد، وفوق الأكاسيد، وأعلى الأكاسيد.
فمع الليثيوم يتشكل أكسيد الليثيوم:



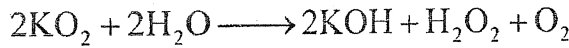
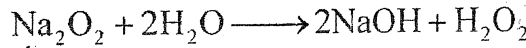
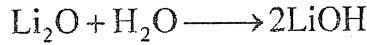
ومع الصوديوم يتشكل أكسيد الصوديوم، وفوق أكسيد الصوديوم:



بينما يتشكل مزيج من الأكاسيد، وفوق الأكاسيد، وأعلى الأكاسيد من تفاعل كل من البوتاسيوم، والروبيديوم، والسيزيوم مع الأكسجين:

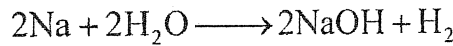


والمركبات الناتجة جميعها شاردية تتحلل في الماء:



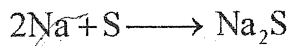
8-4-3 تفاعلها مع الماء

تردد شدة تفاعل المعدن القلوي مع الماء كلما اتجهنا من أعلى المجموعة إلى أسفلها؛ إذ يكون التفاعل بطيئاً مع الليثيوم، ليصبح قوياً جداً مع السيزيوم، وينطلق الهيدروجين من هذه التفاعلات مع انتشار حرارة:



8-4-4 تفاعلها مع اللامعادن

تتفاعل العناصر القلوية مع اللامعادن كالكبريت، والكربون، والأزوت، عندما تكون ساخنة. فمع الكبريت يتم صهر الكبريت مع المعدن:

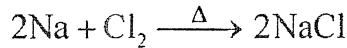


أما مع الكربون فتتشكل الأسيتليدات ($MC \equiv CM$) في درجات الحرارة العالية، بينما تتشكل الكريبيدات البينية مع البوتاسيوم، والروبيديوم، والسيزيوم؛ إذ تدخل ذرات المعدن بين طبقات الغرافيت.

يتفاعل فقط الليثيوم مع الآزوت في الدرجات العادية من الحرارة، لإعطاء Li_3N ، بينما باقي العناصر فتحتاج إلى درجات حرارة مرتفعة لإعطاء النتريد M_3N .

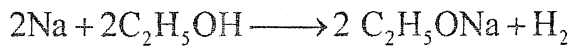
8-4-5 تفاعلها مع الهالوجينات

تتفاعل المعادن القلوية مع الهالوجينات عندما تكون ساخنة:

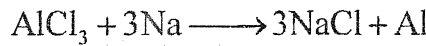
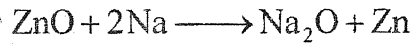


8-4-6 القدرة الإرجاعية

تزداد القدرة الإرجاعية للعناصر القلوية مع ازدياد العدد الذري؛ إذ تحرر الهيدروجين من مركباتها، مثل الكحول:

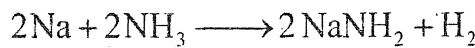


وكذلك تستطيع هذه العناصر أن ترجع أكاسيد، وهاليدات المعادن الأخرى:



8-4-7 تفاعلها مع النشادر

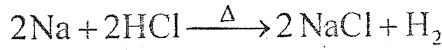
تتحل هذه العناصر في النشادر السائل، وتشكل الأميدات:



8-4-8 تفاعلها مع الحموض

تتفاعل هذه العناصر مع الحموض الممددة؛ إذ تتحلل فيها وتطلق غاز

الهيدروجين:



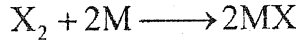
8 - 5 مركبات المعادن القلوية

تشكل هذه العناصر عدة مركبات ذات أهمية كبيرة في الصناعة، وأهم هذه المركبات: الهاليدات، والهيدروكسيدات، والكربونات.

8 - 5 - 1 هاليدات المعادن القلوية

تمثل مركبات بلورية شاردية سهلة الانحلال في الماء، باستثناء LiF العديم الانحلال. كذلك تمتص هاليدات باقي العناصر الرطوبة، وتتميع. لذلك يجب حفظها بمعزل عن الرطوبة.

توجد هذه الهاليدات، مثل كلوريد الصوديوم، وكلوريد البوتاسيوم في الطبيعة، كما يمكن تحضيرها بالتفاعل المباشر بين المعدن والهالوجين:

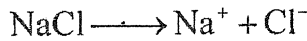


8 - 5 - 2 هيدروكسيدات المعادن القلوية

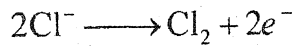
تعد هيدروكسيدات المعادن القلوية من أهم مركبات هذه المعادن؛ لأنها تمثل الأساس في تحضير أملاح هذه المجموعة، كما أنها الأساس في صناعة الكثير من المركبات الكيميائية التجارية والصناعية، خاصة في صناعة المنظفات.

يتم تحضير هذه الهيدروكسيدات بطريقتين:

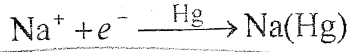
أ. التحليل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم: ويتم ذلك باستخدام خلية خاصة، يمثل فيها الزئبق المهبط، والغرافيت المصعد؛ إذ تتم فيها التفاعلات النصفية الآتية:



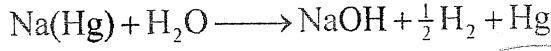
تتجه شوارد الكلوريد نحو المصعد، وتُخسر الإلكترونات، فينطلق غاز الكلور عند المصعد:



بينما تتجه شوارد الصوديوم نحو المهبط، وتتشكل الملمغة Na(Hg):



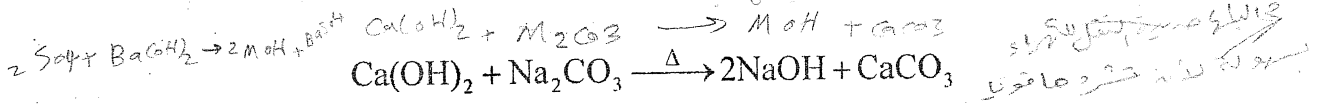
ونتيجة لتماس هذه الملعمة بالماء الموجود في الخلية يحصل التفاعل الآتي:



ويعد NaOH الناتج مركباً نقياً تماماً.

ب. نتيجة لتفاعل كيميائي: يمكن الحصول على ماءات الصوديوم من تفاعل هيدروكسيد الكالسيوم مع كربونات الصوديوم أو كبريتات الصوديوم بالتسخين حسب

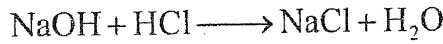
التفاعل:



ولكن يعد الهيدروكسيد الناتج أقل نقاوة من الطريقة الأولى.

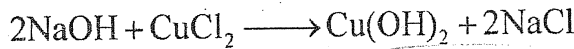
فيما يلي أهم الخواص الكيميائية لهيدروكسيدات المعادن القلوية:

1. تفاعلها مع الحموض: يحصل تفاعل تعديل بين الحمض والهيدروكسيد:

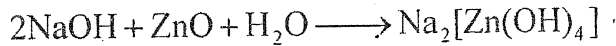
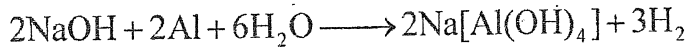


2. تفاعلها مع الأملاح: يتفاعل هيدروكسيد المعدن القلوي مع كلوريد النحاس

على سبيل المثال، وفقاً للتفاعل الآتي:

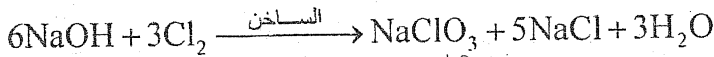
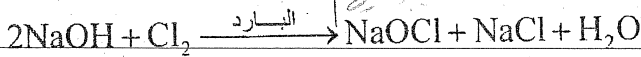


3. تفاعلها مع المعادن المذبذبة وأكاسيدها: يتحرر الهيدروجين مع المعادن، وتتشكل الأملاح الموافقة:

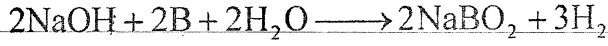
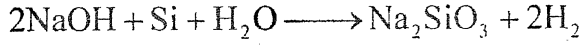
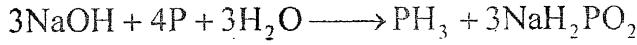


4. تفاعلها مع الهالوجينات: تتعلق نواتج التفاعل بدرجة الحرارة لإعطاء نوعين

من النواتج الهيبوهاليت، والهالات:



5. تفاعلها مع بعض اللامعادن، وأشبه المعادن: تتفاعل مع ماءات الصوديوم مع الفوسفور، والبور، والسيليكون حسب المعادلات الآتية:

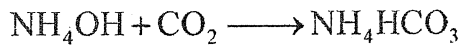


3 - 5 - 8 كربونات وبيكربونات الصوديوم

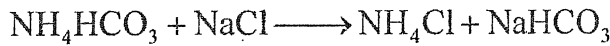
تتجلى أهمية هذه المركبات في تطبيقاتها التجارية والصناعية، وفي استخداماتها الكثيرة في الصناعات الكيميائية، مثل الورق، والصابون، والزجاج، ومواد التنظيف. يتم تحضيرها بإحدى الطريقتين:

أ. طريقة صولفي: وهي الطريقة المتبعة صناعياً انطلاقاً من المواد، NaCl ، و CaCO_3 ، و NH_4OH ؛ إذ يتم التصنيع على مراحل: 1. تكليس CaCO_3 للحصول على CO_2 .

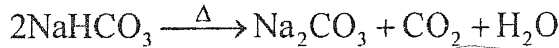
2. يمرر CO_2 في محلول ماءات الأمونيوم فيتشكل بيكربونات الأمونيوم المنحلة:



3. يضاف إلى المحلول كلوريد الصوديوم، فيترسب بيكربونات الصوديوم غير المنحلة:

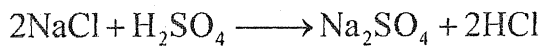


4. تكلس البيكربونات للحصول على الكربونات:

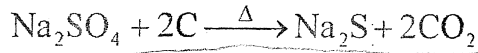


ب. طريقة لوبلان: يمكن تحضير كربونات الصوديوم بطريقة لوبلان من تفاعل

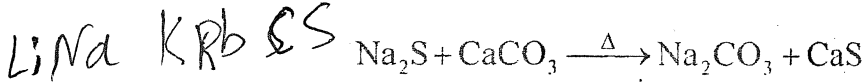
NaCl مع حمض الكبريت H_2SO_4 حسب التفاعل الآتي:



يتم إرجاع الكبريتات إلى كبريتيد بتسخين الناتج مع الكربون حسب التفاعل:



ثم نحصل على كربونات الصوديوم بتسخين الناتج مع كربونات الكالسيوم حسب المعادلة:



وتتميز الكربونات الناتجة بثباتها، وهي أكثر ثباتاً من البيكربونات.

8-6 استخدامات العناصر القلوية

تتميز مجموعة العناصر القلوية بأهمية أملاحها التي تستخدم بشكل واسع في صناعة الأدوية المضادة للحموضة، وفي مجال الأسمدة، مثل أسمدة بوتاسية للتربة، ويتمتع كذلك عنصر السيزيوم بالخاصة الكهربائية بتأثير الضوء، لذلك يستخدم في صناعة الخلايا الكهروضوئية، وطبعاً تستخدم مركبات هذه العناصر في مجال صناعة المنظفات، والزجاج، والعديد من الصناعات الأخرى.

أسئلة وتمارين

1. لماذا لا تأخذ عناصر المعادن القلوية أعداد أكسدة أكبر من +1؟
2. اكتب معادلات تفاعل الصوديوم مع كل من Cl_2 ، و S ، و P .
3. ادرس تأثير القلويات في كل من التوتياء، والألمنيوم.
4. اشرح طريقة صولفي لتحضير كربونات الصوديوم.
5. اشرح طريقة التحليل الكهربائي لتحضير هيدروكسيد الصوديوم.
6. عدد استعمالات العناصر القلوية.



مكتبة أ إلى ز