كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الاولى**

المادة :كيمياء عامة٢

المحاضرة : الثامنة/نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

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

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

الفصل الثامن

عناصر المجموعة الرئيسة الأولى

المعادن القلوية

Alkaline Metals

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 بكربونات الصوديوم، وكربونات البوتاسيوم ذات الصفات الأساسية أو القلوية الذوابة.

تحوي ذرات هذه العناصر إلكتروناً 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 بكهرجابية عالية، وفعالية عالية أيضا، 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 (8-1) أهم خواص المعادن القلوية.

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

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

يظهر لنا من الجدول السابق أنه ثمة تدرج ملحوظ لخواص عناصر هذه المجموعة من الليثيوم نحو أسفل المجموعة؛ إذ يزداد 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 التشرد الأول من الليثيوم نحو أسفل المجموعة، وتزايد الكهرجابية بالاتجاه نفسه.

إن خواص عناصر هذه المجموعة تجعلها من أقوى العناصر المرجعة، وتزداد القدرة الإرجاعية لها بالاتجاه من أعلى المجموعة إلى أسفلها (Li ← Cs)، ونتيجة فعاليتها الشديدة، وشراهيتها 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 والتصفيح، وهي لا توجد حرة في الطبيعة، وذلك بسبب فعاليتها الشديدة، والناتجة عن كون كمونات تشردها الأخفض في القيمة مقارنة بعناصر الجدول الدوري، وكون كموناتها الإرجاعية الأعلى قيمة (بالقيمة السلبية) في الجدول الدوري.

مكتبة A 2 Z
قرطاسية . محاضرات كلية العلوم
طرطوس . جانب كلية السياحة
0931497960-0935078669

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 انتشارا فهي نترات البوتاسيوم KNO_3، والكرناليت $KCl.MgCl_2.6H_2O$. 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 لأملاحها 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 تحرر مصهور المعدن:

$$2M^+ + 2e^- \longrightarrow 2M$$

2. على المصعد يتحرر غاز الكلور:

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$$

أما تحضير الروبيديوم والسيزيوم فيتم بالطريقة الثانية، وذلك بسبب فعاليتهما الشديدة، لذلك نلجأ إلى إرجاع مركباتهما (أكسيد أوهيدروكسيد أو كربونات أو نتيرات أو هاليدات) بوساطة 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:

$$^{227}_{89}Ac \longrightarrow {}^{223}_{87}Fr + {}^{4}_{2}He$$

8 – 4 الخواص الكيميائية للمعادن القلوية

تتمتع المعادن القلوية في حالتها الحرة بمعزل عن الهواء ببريق أبيض فضي، وتمتاز بخفتها، وسهولة انصهارها، وغليانها، 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 400-300 °C، لإعطاء الهيدريد، ويتم التفاعل وفق المعادلة الآتية:

$$2M + H_2 \xrightarrow{\Delta} 2MH$$

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:

$$4Li + O_2 \longrightarrow 2Li_2O$$

ومع الصوديوم يتشكل أكسيد الصوديوم، وفوق أكسيد الصوديوم:

$$2Na + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow Na_2O \xrightarrow{\frac{1}{2}O_2} Na_2O_2$$

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

$$2M + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow M_2O \xrightarrow{\frac{1}{2}O_2} M_2O_2 \xrightarrow{\frac{1}{2}O_2} 2MO_2$$

والمركبات الناتجة جميعها شاردية تنحل في الماء:

$$Li_2O + H_2O \longrightarrow 2LiOH$$

$$Na_2O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2O_2$$

$$2KO_2 + 2H_2O \longrightarrow 2KOH + H_2O_2 + O_2$$

8 – 4 – 3 تفاعلها مع الماء

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

$$2Na + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2$$

8 – 4 – 4 تفاعلها مع اللامعادن

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

$$2Na + S \longrightarrow Na_2S$$

أما مع الكربون فتتشكل الأسيتليدات ($MC \equiv CM$) في درجات الحرارة العالية، بينما تتشكل الكربيدات 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:

$$2Na + Cl_2 \xrightarrow{\Delta} 2NaCl$$

8 – 4 – 6 القدرة الإرجاعية

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

$$2Na + 2C_2H_5OH \longrightarrow 2\ C_2H_5ONa + H_2$$

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

$$\begin{cases} ZnO + 2Na \longrightarrow Na_2O + Zn \\ AlCl_3 + 3Na \longrightarrow 3NaCl + Al \end{cases}$$

8 – 4 – 7 تفاعلها مع النشادر

تنحل هذه العناصر في النشادر السائل، وتشكل الأميدات:

$$2Na + 2NH_3 \longrightarrow 2\ NaNH_2 + H_2$$

8 – 4 – 8 تفاعلها مع الحموض

تتفاعل هذه العناصر مع الحموض الممددة؛ إذ تنحل فيها وتطلق غاز الهيدروجين:

$$2Na + 2HCl \xrightarrow{\Delta} 2NaCl + H_2$$

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:

$$X_2 + 2M \longrightarrow 2MX$$

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، خاصةً 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:

$$NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^-$$

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

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$$

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

مكتبة A 2 Z قرطاسية - محاضرات كلية العلوم طرطوس - جانب كلية السياحة 0935078669-0931497960

$$Na^+ + e^- \xrightarrow{Hg} Na(Hg)$$

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

$$Na(Hg) + H_2O \longrightarrow NaOH + \tfrac{1}{2}H_2 + Hg$$

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:

$$Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 \xrightarrow{\Delta} 2NaOH + CaCO_3$$

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:

$$NaOH + HCl \longrightarrow NaCl + H_2O$$

2. تفاعلها مع الأملاح: يتفاعل هيدروكسيد المعدن القلوي مع كلوريد النحاس على سبيل المثال، وفقاً للتفاعل الآتي:

$$2NaOH + CuCl_2 \longrightarrow Cu(OH)_2 + 2NaCl$$

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

$$2NaOH + 2Al + 6H_2O \longrightarrow 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2$$
$$2NaOH + ZnO + H_2O \longrightarrow Na_2[Zn(OH)_4]$$

4. تفاعلها مع الهالوجينات: تتعلق نواتج التفاعل بدرجة الحرارة لإعطاء نوعين من النواتج الهيبوهاليت، والهالات:

$$2NaOH + Cl_2 \xrightarrow{\text{البارد}} NaOCl + NaCl + H_2O$$

$$6NaOH + 3Cl_2 \xrightarrow{\text{الساخن}} NaClO_3 + 5NaCl + 3H_2O$$

مكتبة A2Z
طرطوس - جانب كلية العلوم
طرطوس، محاضرات كلية العلوم
0931497960-0935078669

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

$$3NaOH + 4P + 3H_2O \longrightarrow PH_3 + 3NaH_2PO_2$$
$$2NaOH + Si + H_2O \longrightarrow Na_2SiO_3 + 2H_2$$
$$2NaOH + 2B + 2H_2O \longrightarrow 2NaBO_2 + 3H_2$$

8 – 5 – 3 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:

$$NH_4OH + CO_2 \longrightarrow NH_4HCO_3$$

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

$$NH_4HCO_3 + NaCl \longrightarrow NH_4Cl + NaHCO_3$$

4. تكلس البيكربونات للحصول على الكربونات:

$$2NaHCO_3 \xrightarrow{\Delta} Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

ب. طريقة لوبلان: يمكن تحضير كربونات الصوديوم بطريقة لوبلان من تفاعل NaCl مع حمض الكبريت H_2SO_4 حسب التفاعل الآتي:

$$2NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2HCl$$

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

مكتبة A Z Z
قرطاسية. محاضرات كلية العلوم
طرطوس - جانب كلية الصيدلة
0931497960-0935078669

$$Na_2SO_4 + 2C \xrightarrow{\Delta} Na_2S + 2CO_2$$

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

$$Na_2S + CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} Na_2CO_3 + CaS$$

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 الكهرضوئية، وطبعا 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 A to Z