الباب الثاني
المجموعة الأولي

الباب الثاني

" المجموعة الأولي "

عناصر المجموعة الأولي

	الليثيوم	الصوديوم	البوتاسيوم	الروبيديوم	السيزيوم
الرمز	Li	Na	K	Rb	Cs
المدار الخارجي	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$
حالة التأكسد	1+	1+	1+	1+	1+
نصف قطر الذرة(nm)	0.123	0.157	0.203	0.216	0.235
نصف قطر الأيون (nm)	0.060	0.095	0.133	0.148	0.169
الكثافة جم / سم^3	0.53	0.97	0.86	1.53	1.90
طاقة التأين	+525	+500	+424	+408	+380
انثالبي التميؤ (M^+)	−519	−406	−322	−301	−276
درجة الانصهار	180	98	64	39	29
درجة الغليان	1330	890	774	688	690
السالبية الكهربية	1.0	0.9	0.8	0.8	0.7

الخـــواص العامـــــة :

تحتوي عناصر هـــذه المجموعـــة علـــي إلكتـــرون واحـــد فـــي المـــدار الخارجي. وتتميز هذه العناصر بشـــدة تفاعلهـــا وتكافؤهـــا الأحـــادي وتكوينهـــا مركبات أيونية عديمة اللون، كما يلاحظ أن أيوناتها كبيرة جـــداً ويـــزداد الحجـــم من عنصر الليثيوم إلي السيزيوم وبناءاً علي ذلك فإن كثافة هذه العناصـــر تكـــون قليلة، كما أن جهد التأين لها يكون قلـــيلاً . لأنـــه كلمـــا زاد حجـــم الـــذرة فـــإن الكترونات التكافؤ تبعد عن النواة وتصبح أقل إرتباطاً . وبالتالي فإن قـــوة التنـــافر بين الكترونات غير المرتبطة سوف تزداد وعليه فإن طاقة التماسك تقـــل وتـــزداد ليونة العنصر. وينعكس ذلك علـــي القـــيم الضـــئيلة جـــداً لـــدرجات الانصـــهار والغليان والتي تقل بزيادة الحجم .

مركبـــات الفلـــزات القلويـــة :

1- الهيدريـــدات

الفلزات القلوية تكون هيدريدات أيونية M^+H^- متميزة. وكلها مواد صـــلبة بيضاء وتحضر كما يلي :

$$2M + H_2 \longrightarrow 2MH$$

كما يمكن تحضير الهيدريدات بتسخين أول أوكسيد العنصر في تيار مـــن الهيدروجين كما يلي :

$$M_2O + H_2 \longrightarrow MOH + MH$$

وتتحلل جميعها بواسطة الماء إلي الهيدروكسيد وينطلق الهيدروجين كما يلي :

$$H^+ + H_2O \longrightarrow OH^-(aq) + H_2$$

ويتم الحصول علي أهم العوامل المختزلة في الكيميـــاء العضـــوية وهـــو الليثيوم ألومونيوم هايدريد ، وذلك بمعاملة هايدريد الليثيوم مع كلوريد الألومنيوم في محلول الأيثر الجاف . كما يلي :

$$_4LiH + ALCl_3 \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} [\,Li^+(AlH_4)]^- + 3LiCl$$

2- الأوكسيـــدات :

جميع العناصر تكون ثلاثة أنواع من الأكاسيد الأيونية ما عدا الليثيوم الذي يكون أول أوكسيد فقط كما يلي :

$$_4M + O_2 \xrightarrow{180\,C} {}_2M_2O$$

$$_2M + O_2 \xrightarrow{300\,C} M_2O_2$$

$$M + O \xrightarrow{300\,C} MO_2$$

مثال علي ذلك تفاعل البوتاسيوم مع الأوكسجين لتكوين ثلاثة أكاسيد كما يلي :

$$4K + O_2 \xrightarrow{180\,C} 2K_2O$$

$$2K + O_2 \xrightarrow{300\,C} K_2O_2$$

$$K + O_2 \xrightarrow{300\,C} KO_2$$

وبالنسبة لحالة الليثيوم الذي يكون فقط أول أوكســـيد. وأول الأوكســـيدات $(M^+)_2O^{-2}$ هي مركبات أيونية وعديمة اللون. والبيروكســـيدات $(M^+)_2(O\text{-}O)^{-2}$ ، ذات لون ضعيف ، وبيروكســـيد الصـــوديم ذو لـــون أصـــفر شـــاحب عـــادة ، وفوق الأوكسيدات $M^+(O\text{-}O)^-$ التي تحتوي علي عدد فـــردي مـــن الإلكترونـــات

ورابطة من ثلاث الكترونات ، هي مركبات بارامغناطيسية وملونة. فالمركبات NaO_2 و KO_2 ذو لون أصفر والمركب RbO_2 ذو لون برتقالي ، والمركب CsO_2 ذو لون أحمر.

وجميع الأوكسيدات تتفاعل بشدة مع الماء لتكون الهيدروكسيدات كما يلي :

$$O^{2-} + H_2O(l) \longrightarrow 2OH^-(aq)$$

$$(O\text{-}O)^{2-} + 2H_2O(l) \longrightarrow 2OH^-(aq) + H_2O_2(aq)$$

$$2(O=O)^- + 2H_2O(l) \longrightarrow 2OH^-(aq) + H_2O_2(aq) + O_2(g)$$

أما البيروكسيدات وفوق الأوكسيدات عوامل مؤكسدة خارقة وتفاعلها مع الماء لتعطي بيروكسيد الهيدروجين إشارة إلي ذلك. وهي مفيدة في كلا التحليلين الوصفي والكمي. مثل أكسدة أملاح الكروم(III) الخضراء إلي أيون الكرومات CrO_4^{-2} الصفراء.

وتتفاعل البيروكسيدات مع ثاني أوكسيد الكربون وتحرر الأوكسجين كما يلي :

$$2(O\text{-}O)^{2-} + 2CO_2(g) \longrightarrow 2CO_3^{2-} + O_2(g)$$

3- الهيدروكسيدات :

جميعها لؤلؤية بيضاء، متميعة، ومواد بلورية صلبة ، وهي باستثناء هيدروكسيد الليثيوم قليل الذوبان، تذوب بسهولة في الماء مكونة أقوي القواعد المعروفة وهي القلويات . ومن أهمها هيدروكسيد الصوديم وهيدروكسيد

البوتاسيوم ، وهذان يشكلان مصدراً مفيداً لأيونات الهيدروكسيل لأغراض التحليل الوصفي والكمي، وكذلك في الأعمال التحضيرية. وبسبب قابليتها علي إحداث حروق مؤلمة في الجسم، فهي تسمي غالباً بالقلويات الكاوية. وباستثناء هيدروكسيد الليثيوم ، الذي يتجزأ إلي الأوكسيد ، فإنها جميعاً مستقرة نحو الحرارة مما يشير إلي الصفة الكهروموجبية القوية للعناصر القلوية .

وتتفاعل غالبية الأيونات الفلزية مع القلويات مرسبة الهيدروكسيد غير القابل للذوبان. ولكن، مع عناصر فلزية معينة، تمتلك بعض درجة الصفة الامفوتيرية، يذوب الهيدروكسيد غير القابل للذوبان في مزيد من القلوي ليكون الأملاح، وهذا مظهر آخر للقوة القاعدية الكبيرة لهذه المركبات. والأمثلة علي ذلك كما يلي :

$$Pb^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \longrightarrow Pb(OH)_2 \xrightarrow{4OH^-(aq)} [Pb(OH)_6]^{4-}(aq)$$

$$Zn^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \longrightarrow Zn(OH)_2 \xrightarrow{2OH^-(aq)} [Zn(OH)_4]^{2-}(aq)$$

$$Al^{3+}(aq) + 3OH^-(aq) \longrightarrow Al(OH)_3 \xrightarrow{OH^-(aq)} [Al(OH)_4]^-(aq)$$

وإذا أضيف هيدروكسيد الصوديوم إلي محلول مائي لملح فضة ، يترسب الأوكسيد المتميئ كراسب بني بدلاً من الهيدروكسيد غير القابل للذوبان كما يلي :

$$2Ag^+(aq) + 2OH^-(aq) \longrightarrow Ag_2O + H_2O$$

وعند فصله وتجفيفه فوق درجة حرارة 80 مئوية يحصل علي الأوكسيد كمادة صلبة بيضاء لامائية .

وتتفاعل الأوكسيدات الحامضية مع القلويات لتكوين أملاح كما يلي :

$$2OH^-(aq) + CO_2 \longrightarrow CO_3^{2-}(aq) + H_2O$$
$$2OH^-(aq) + SO_2 \longrightarrow SO_3^{2-}(aq) + H_2O$$

وتتفاعل اللافلزات بطرق مختلفة كما يلي :

$$P_4 + 3OH^-(aq) + 3H_2O \longrightarrow PH_3 + 3H_2PO_2^-(aq)$$

كما تتفاعل أملاح الأمونيا لتكوين الأمونيا وهذا يشكل فحصاً وصفياً بسيطاً وملائماً لايون الامونيوم كما يلي :

$$NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$$

ويستعمل التفاعل بين أول أوكسيد الكربون والصهيرة المركزية لهيدروكسيد الصوديم ، يستعمل تجارياً لإنتاج حامض الفورميك :

$$CO + NaOH(aq) \xrightarrow{200\,C^\circ} HCOO^-Na^+(aq) \xrightarrow{dil\ HCl}$$
$$HCOOH(aq) + NaCl(aq)$$

ويجد هيدروكسيد الصوديوم تطبيقاً واسعاً في الكيمياء العضوية، والأمثلة تشمل الصوبنة (التحلل المائي للاسترات) ، واستخلاص الفينولات والمثيل فينولات (الكريزولات) وقطران الفحم .

4- الهاليدات :

جميع الهاليدات مركبات صلبة متبلورة أيونية بيضاء. ودرجات انصهارها عالية بشكل مميز ، رغم عدم وجود علاقة مباشرة بين قيم درجات الانصهار

ودرجة الطبيعة الأيونية للروابط التي تزداد نزولاً في المجموعة. ويمكن تحضيرها بالهلجنة المباشرة، ولكن بسبب كثرة انتشار أغلب الهاليدات المستعملة ، فلا تستخدم هذه الطريقة إلا نادراً للأغراض التحضيرية أي أن .

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

ووجد إن الانثالبي القياسي لتكوين كلوريدات الفلزات القلوية، الذي يحصل عليه استناداً إلي دورة بورن-هابر من عناصر هذه الكلوريدات وهي في حالاتها القياسية، هو ثابت تقريبياً. أما نقصان انثالبي التسامي وطاقة التأين الأول عند النزول في المجموعة فيتعادل بكثير أو قليل بواسطة انثالبي الشبكية الباعث الأكبر للحرارة .

وفي حالة الكلوريدات ، هنالك تبدل تدريجي في التركيب البلوري من التركيب المكعبي ذي الوجه المركزي إلي التركيب المكعبي البسيط وذلك بازدياد حجم أيون الفلز .

كما تمتلك هاليدات الليثيوم صفات شاذة خاصة. فكلوريد الليثيوم . يكون ملحاً ثنائي ماء التبلور $LiCl.2H_2O$ ، بينما كلوريدا الصوديوم والبوتاسيوم ملحان لامائيان دائماً. وهذا يتحلل مائياً بدرجة قليلة وذلك بواسطة الحار وهو يتمتع أيضاً، بينما كلوريدا الصوديوم والبوتاسيوم لا يتحللان مائياً وليسا متميعين .

5- الكربونات :

إن جميع الكربونات في هيئاتها اللامائية ، مواد صلبة بيضاء، وباستثناء كربونات الليثيوم ، فهي قابلة للذوبان في الماء ومستقرة نحو الحرارة. ويعزي

الاستقرار الحراري إلي الصفة الكهروموجبية العالية للفلزات. وبهذا الصدد فإن عدم استقرار كربونات الليثيوم تشبه عدم استقرار المركب الموجود بترتيب قطري وهو كربونات المغنيسيوم . وتتفاعل الكربونات مع الأحماض المخففة ويتصاعد ثاني أوكسيد الكربون كما يلي :

$$CO_3^{2-} + 2H^+(aq) \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

وتتحلل مائياً في المحلول المائي مكونة محلولاً قاعدياً كما يلي :

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + OH^-(aq)$$

وأكثر الكربونات أهمية هي كربونات الصوديم والبوتاسيوم ، فبالإضافة إلي الهيئة اللامائية ، يوجد عدد من الكربونات المائية، وأكثرها شيوعاً هي $Na_2Co_3.10H_2O$ (صودا الغسيل) والتي توجد بهيئة بلورات عديمة اللون . وعند تعرضها للجو تتزهر الي الكربونات أحادية ماء التبلور :

$$Na_2CO_3 . 10H_2O \longrightarrow Na_2CO_3 . H_2O + 9H_2O(I)$$

وغالباً ما تستعمل كربونات الصوديوم وكربونات البوتاسيوم بمستوي أولي في التحليل الحجمي لمعايرة الأحماض، وفي التحليل الوصفي لترسيب الكربونات غير القابلة للذوبان. وأغلب هذه التفاعلات تتم وفقاً للمعادلة :

$$2M^+(aq) + CO_3^{2-}(aq) \longrightarrow M_2CO_3$$

ولكن في حالات معينة ترسب الكربونات القاعدية، وعلي الأخص كربونات المغنسيوم والنحاس والزنك والرصاص . مثل ما يلي :

$$2Mg^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) + CO_3^{2-}(aq) \longrightarrow MgCO_3.Mg(OH)_2$$

ويمكن تجنب تكوين الكربونات القاعدية باستعمال محلول مائي من كربونات الصوديم الحامضية . مثل ما يلي :

$$Mg^{2+}(aq) + 2HCO_3^-(aq) \longrightarrow MgCO_3 + H_2O(l) + CO_2(g)$$

وتستعمل كربونات الصوديم أيضاً في التحليل الوصفي لتحويل أملاح غير قابلة للذوبان ، مثل كبريتات الباريوم ، إلي ملح الصوديم المتفق القابل للذوبان قبل الفحص عن وجود الايون السالب .

6- الكربونات الحامضية :

تبين انه باستثناء الليثيوم ، فإن الفلزات القلوية هي العناصر الوحيدة القادرة علي تكوين كربونات حامضية صلبة مستقرة. ويحصل عليها في المعمل بواسطة امرار ثاني أوكسيد الكربون خلال محلول للكربونات ثم بلورتها، ويمكن عكس هذه العملية بواسطة التسخين الهادئ كما يلي :

$$CO_3^{2-}(aq) + CO_2 + H_2O \underset{\text{حرارة}}{\overset{\text{بلورة}}{\rightleftharpoons}} 2HCO_3^-$$

ويلعب الترابط الهيدروجيني بين ايونات الكربونات الحامضية دوراً مهماً في ربط الايونات ضمن الشبكية البلورية .

ويتصاعد ثاني اوكسيد الكربون بتفاعلها مع الأحماض المخففة كما يلي :

$$HCO_3^- + H^+(aq) \longrightarrow H_2O(l) + CO_2$$

وتتحلل مائياً بواسطة الماء لتعطي محلولاً قاعدياً ضعيفاً كما يلي :

$$HCO_3^- + H_2O \longrightarrow H_2CO_3(aq) + OH^-(aq)$$

7- النتـــــرات :

إن نترات الفلزات القلوية ابتداء من $NaNO_3$ إلي $CsNO_3$ تتجــزأ عنــد التسخين لتعطي النتريت والأوكسجين كما يلي :

$$2NO_3^- \longrightarrow 2NO_2^- + O_2$$

ومن ناحية أخري فإن نترات الليثيوم تتجزأ إلي الاوكسيد، مظهرة تشــابهاً آخر مع الفلزات الأقل كهروموجبية للمجموعة II مثل ما يلي :

$$4LiNO_3 \longrightarrow 2Li_2O + 2N_2O_4(g) + O_2$$

وسهولة التحلل الحراري للنترات تتناقص عند النزول في المجموعة، مــن $LiNO_3$ إلي $CsNO_3$ باتفاق مع ازدياد الطبيعة الكهروموجبية للفلــز. وإن كــلا نترات الليثيوم والصوديم يتميعان، لكن نترات الليثيوم هي النترات الوحيــدة فــي المجموعة التي تتبلور إلي المركب المائي $LiNO_3.3H_2O$.

8- الكبريتـــــات :

إن كبريتات البوتاسيوم والروبيديوم والســيزيوم جميعهــا لامائيــة بينمــا كبريتات الليثيوم وكبريتات الصوديوم يوجدان أيضاً بالشكل المائي $LiSO_4.H_2O$ و $NaSO_4.10H_2O$ (ملح كلوبر) . كما إن قابلية ذوبان كبريتات الصوديوم هــي ذات أهمية خاصة، وتصل إلي حد أقصي عند درجة 32.4 مئوية وعندها تبدأ قابلية الذوبان بالتناقص وبعدها ينفصل الملح اللامائي كبلورات دقيقة .

9- الكبريتات الحامضية :

يمكن فصلها في الحالة الصلبة ، حيث تتبلور كبريتات الصوديوم الحامضية بشكل مركب أحادي ماء التبلور، $NaHSO_4.H_2O$. وفي المحلول المائي تظهــر

الكبريتات الحامضية لهذه الفلزات صفات حامضية ضعيفة تعزي إلي التحلل المائي كما يلي :

$$HSO_4^- + H_2 \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

كما إن ملحي الكبريتات الحامضية الصلبة لعنصري الصوديوم والبوتاسيوم يتجزآن عند **300-350** درجة مئوية ليعطيا ثنائي الكبريتات (البيروكبريتات) ، $S_2O_7^{-2}$ كما يلي :

$$2HSO_4^- \xrightarrow{300-350\,^\circ C} S_2O_7^{2-} + H_2O$$

وعند درجة الحرارة المرتفعة **800-850** مئوية يحدث تجزؤ آخر ليعطي الكبريتات وثالث اوكسيد الكبريت كما يلي :

$$S_2O_7^{2} \xrightarrow{800-850\,^\circ C} SO_4^{2-} + SO_3$$

" الأسئلـــــة "

1- تكلم بصورة عامة عن عناصر المجموعة الأولي من حيث :

أ- المقارنة بين قيم نصف قطر الذرة.

ب- المقارنة بين قيم نصف قطر الايون.

ج- المقارنة بين قيم درجات الانصهار.

د- المقارنة بين قيم درجات الغليان.

هـــ- المقارنة بين قيم السالبية الكهربية.

2- اكتب بالتفصيل عن الهيدريدات كنوع من مركبات الفلزات القلوية.

3- وضح بالمعادلات مركبات الأكاسيد في المجموعة الأولي.

4- وضح بالتفصيل كيفية تكوين الهيدروكسيدات لعناصر الرصاص والزنـــك والألومنيوم.

5- تكلم عن هاليدات المجموعة الأولي .

6- اكتب مذكرات عن ما يلي :

أ- كربونات المجموعة الأولي.

ب- الكربونات الحامضية للفلزات القلوية.

جـــ- النترات للفلزات القلوية.

د - الكبريتات للفلزات القلوية.

هـــ- الكبريتات الحامضية للمجموعة الأولي .