

الباب الثاني المجموعة الأولى

الباب الثاني

" للمجموعة الأولى "

عناصر المجموعة الأولى

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

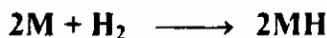
الخواص العامة :

تحتوي عناصر هذه المجموعة علي إلكترون واحد في المدار الخارجي. وتتميز هذه العناصر بشدة تفاعلها وتكافؤها الأحادي وتكوينها مركبات أيونية عديمة اللون، كما يلاحظ أن أيوناتها كبيرة جداً ويزداد الحجم من عنصر الليثيوم إلي السيزيوم وبناءً علي ذلك فإن كثافة هذه العناصر تكون قليلة، كما أن جهد التأين لها يكون قليلاً . لأنه كلما زاد حجم الذرة فإن الكترونات التكافؤ تبعد عن النواة وتصبح أقل ارتباطاً . وبالتالي فإن قوة التآفر بين الكترونات غير المرتبطة سوف تزداد وعليه فإن طاقة التماسك تقل وتزداد ليونة العنصر. وينعكس ذلك علي القسيم الضئيلة جداً لدرجات الانصهار والغليان والتي تقل بزيادة الحجم .

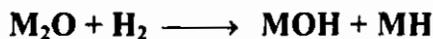
مركبات الفلزات القلوية :

1- الهيدريدات

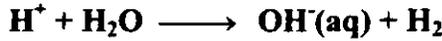
الفلزات القلوية تكون هيدريدات أيونية M^+H^- متميزة. وكلها مواد صلبة بيضاء وتحضر كما يلي :



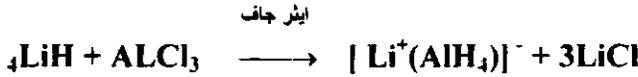
كما يمكن تحضير الهيدريدات بتسخين أول أوكسيد العنصر في تيار من الهيدروجين كما يلي :



وتتحلل جميعها بواسطة الماء إلي الهيدروكسيد وينطلق الهيدروجين كما يلي :

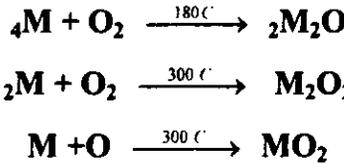


ويتم الحصول علي أهم العوامل المختزنة في الكيمياء العضوية وهو الليثيوم ألومونيوم هاينريد ، وذلك بمعامنة هاينريد الليثيوم مع كلوريد الألومنيوم في محلول الأيثر الجاف . كما يلي :

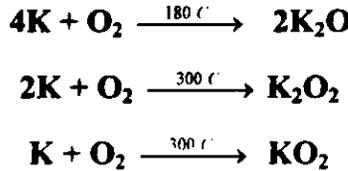


2- الأوكسييدات :

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



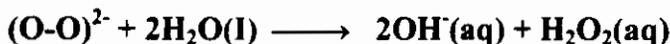
مثال علي ذلك تفاعل البوتاسيوم مع الأوكسجين لتكوين ثلاثة أكاسيد كما يلي :



وبالنسبة لحالة الليثيوم الذي يكون فقط أول أوكسيد. وأول الأوكسييدات $(\text{M}^+)_2\text{O}^{2-}$ هي مركبات أيونية وعديمة اللون. والبيروكسييدات $(\text{M}^+)_2(\text{O}-\text{O})^{2-}$ ، ذات لون ضعيف ، وبيروكسيد الصوديوم ذو لون أصفر شاحب عادة ، وفوق الأوكسييدات $\text{M}^+(\text{O}-\text{O})^-$ التي تحتوي علي عدد فردي من الإلكترونات

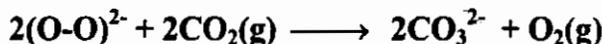
ورابطة من ثلاث الكترولونات ، هي مركبات بارامغناطيسية وملونة. فالمركبات NaO_2 و KO_2 ذو لون أصفر والمركب RbO_2 ذو لون برتقالي ، والمركب CsO_2 ذو لون أحمر.

وجميع الأوكسيدات تتفاعل بشدة مع الماء لتكون الهيدروكسيدات كما يلي :



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 :



3- الهيدروكسيدات :

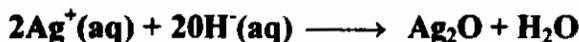
جميعها لؤلؤية بيضاء، متميعة، ومواد بلورية صلبة ، وهي باستثناء هيدروكسيد الليثيوم قليل الذوبان، تنوب بسهولة في الماء مكونة أقوى القواعد المعروفة وهي القلويات . ومن أهمها هيدروكسيد الصوديوم وهيدروكسيد

البوتاسيوم ، وهذان يشكلان مصدراً مفيداً لأيونات الهيدروكسجين لأغراض التحليل الوصفي والكمي، وكذلك في الأعمال التحضيرية. وبسبب قابليتها علي إحداث حروق مؤلمة في الجسم، فهي تسمى غالباً بالقلويات الكوية. وباستثناء هيدروكسيد الليثيوم ، الذي يتجزأ إلي الأوكسيد ، فإنها جميعاً مستقرة نحو الحرارة مما يشير إلي الصفة الكهروموجيية 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 :

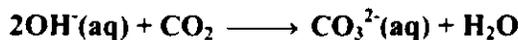


وإذا أضيف هيدروكسيد الصوديوم إلي محلول مائي لملح فضة ، يترسب الأوكسيد المتميئ كراسب بني بدلاً من الهيدروكسيد غير القابل للذوبان كما يلي :

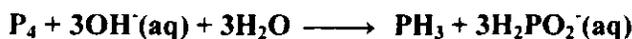


وعند فصله وتجفيفه فوق درجة حرارة 80 مئوية يحصل علي الأوكسيد كمادة صلبة بيضاء لامائية .

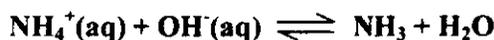
وتتفاعل الأوكسيدات الحامضية مع القلويات لتكوين أملاح كما يلي :



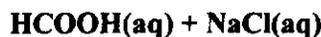
وتتفاعل اللافلزات بطرق مختلفة كما يلي :



كما تتفاعل أملاح الأمونيا لتكوين الأمونيا وهذا يشكل فحصاً وصفيماً بسيطاً وملانماً لايون الامونيوم كما يلي :



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

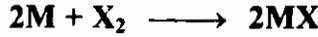


ويجد هيدروكسيد الصوديوم تطبيقاً واسعاً في الكيمياء العضوية، والأمثلة تشمل الصونية (التحلل المائي للاسترات) ، واستخلاص الفينولات والمنثيل فينولات (الكريزولات) وقطران الفحم .

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 بالهجنة المباشرة، ولكن بسبب كثرة انتشار أغلب الهاليدات المستعملة ، فلا تستخدم هذه الطريقة إلا نادراً للأغراض التحضيرية أي أن .



ووجد إن الانتالبي 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 انتالبي التسامي وطاقة التأيّن الأول عند النزول في المجموعة فيتعادل بكثير أو قليل بواسطة انتالبي الشبكية الباعث الأكبر للحرارة .

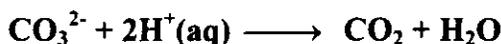
وفي حالة الكلوريدات ، هنالك تبدل تدريجي في التركيب البلوري من التركيب المكعبي ذي الوجه المركزي إلي التركيب المكعبي البسيط وذلك بازدياد حجم أيون الفلز .

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

5- الكربونات :

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

الاستقرار الحراري إلى 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 أكسيد الكربون كما يلي :



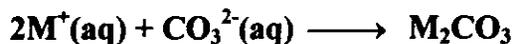
وتتحلل مائياً في المحلول المائي مكونة محلولاً قاعدياً كما يلي :



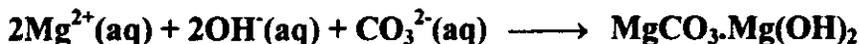
وأكثر الكربونات أهمية هي كربونات الصوديوم والبوتاسيوم ، فبالإضافة إلى الهيئة اللامائية ، يوجد عدد من الكربونات المائية، وأكثرها شيوعاً هي $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (صودا الغسيل) والتي توجد بهيئة بلورات عديمة اللون . وعند تعرضها للجو تتزهر الي الكربونات أحادية ماء التبلور :



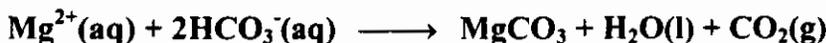
وغالباً ما تستعمل كربونات الصوديوم وكربونات البوتاسيوم بمستوي أولي في التحليل الحجمي لمعايرة الأحماض، وفي التحليل الوصفي لترسيب الكربونات غير القابلة للذوبان. وأغلب هذه التفاعلات تتم وفقاً للمعادلة :



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



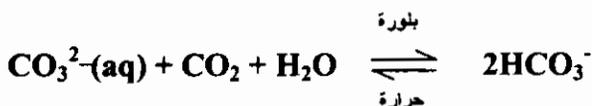
ويمكن تجنب تكوين الكربونات القاعدية باستعمال محلول مائي من كربونات الصوديوم الحامضية . مثل ما يلي :



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

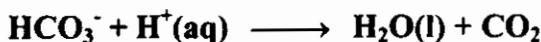
6- الكربونات الحامضية :

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



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

ويتصاعد ثاني اوكسيد الكربون بتفاعلها مع الأحماض المخففة كما يلي :

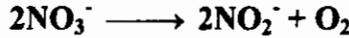


وتتحلل مائياً بواسطة الماء لتعطي محلولاً قاعدياً ضعيفاً كما يلي :



7- النترات :

إن نترات الفلزات القلوية ابتداءً من NaNO_3 إلى CsNO_3 تتجزأ عند التسخين لتعطي النتريت والأوكسجين كما يلي :



ومن ناحية أخرى فإن نترات الليثيوم تتجزأ إلى الأوكسيد، مظهرة تشابهاً آخر مع الفلزات الأقل كهروموجبية للمجموعة II مثل ما يلي :



وسهولة التحلل الحراري للنترات تتناقص عند النزول في المجموعة، من LiNO_3 إلى CsNO_3 بانفاق مع ازدياد الطبيعة الكهروموجبية للفلز. وإن كلا نترات الليثيوم والصوديوم يتميعان، لكن نترات الليثيوم هي النترات الوحيدة في المجموعة التي تتبلور إلى المركب المائي $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

8- الكبريتات :

إن كبريتات البوتاسيوم والروبيديوم والسييزيوم جميعها لامائية بينما كبريتات الليثيوم وكبريتات الصوديوم يوجدان أيضاً بالشكل المائي $\text{LiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ و $\text{NaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (ملح كلوبر) . كما إن قابلية نوبان كبريتات الصوديوم هي ذات أهمية خاصة، وتصل إلى حد أقصى عند درجة 32.4 مئوية وعندها تبدأ قابلية النوبان بالتناقص وبعدها ينفصل الملح اللامائي كبلورات دقيقة .

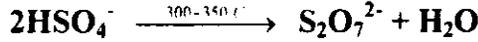
9- الكبريتات الحامضية :

يمكن فصلها في الحالة الصلبة ، حيث تتبلور كبريتات الصوديوم الحامضية بشكل مركب أحادي ماء التبلور، $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. وفي المحلول المائي تظهر

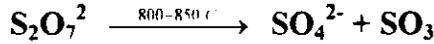
الكبريتات الحامضية لهذه الفلزات صفات حامضية ضعيفة تعزي إلى التحلن المائي كما يلي :



كما إن ملحي الكبريتات الحامضية الصلبة لعنصري الصوديوم والبوتاسيوم يتجزآن عند 300-350 درجة مئوية ليعطيا ثنائي الكبريتات (البيروكبريتات) ، $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ كما يلي :



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



" الأسئلة "

- 1- تكلم بصورة عامة عن عناصر المجموعة الأولى 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.
 - هـ- المقارنة بين قيم السالبية الكهربية.
- 2- اكتب بالتفصيل عن الهيدريدات كنوع من مركبات الفلزات القلوية.
- 3- وضح بالمعادلات مركبات الأكاسيد في المجموعة الأولى.
- 4- وضح بالتفصيل كيفية تكوين الهيدروكسيدات لعناصر الرصاص والزنك والألمنيوم.
- 5- تكلم عن هاليدات المجموعة الأولى .
- 6- اكتب مذكرات عن ما يلي :
 - أ- كربونات المجموعة الأولى.
 - ب- الكربونات الحامضية للفلزات القلوية.
 - ج- النترات للفلزات القلوية.
 - د - الكبريتات للفلزات القلوية.
 - هـ- الكبريتات الحامضية للمجموعة الأولى .