

الفصل الرابع

عناصر القطاع s-

s-BLOCK ELEMENTS

عناصر القطاع s- هي العناصر التي يشغل إلكترونها الأخير مدار s تحت المستوى. تمثل تلك العناصر في الجدول الدوري القياسي أقصى عمودين ناحية اليسار. وبهذا التعريف، يكون على رأس هذين العمودين الهيدروجين والهليوم. ومع ذلك، يتحرك الهليوم في الجدول الدوري القياسي *standard periodic table* على رأس المجموعة ١٨، لأنه مشترك مع عناصر المجموعة ١٨ الأخرى في أنه غاز غير فعّال.*

إذا تجاهلنا الهيدروجين (انظر الفصل الثالث) والهليوم (انظر الفصل الخامس)، فجميع العناصر التي تكون إلكتروناتها الأبعد تحت المستوى s هي فلزات. كلا العمودين في القطاع s- يُشار إليه بأسماء خاصة. عناصر المجموعة الأولى تُعرف بالفلزات القاعدية *alkali metals*، بينما عناصر المجموعة الثانية الفلزات القلوية الأرضية *alkaline earth metals*. بعض البيانات الرئيسية يوضحها الجدول رقم (٤،١).

* في أشكال أخرى من الجدول الدوري مبنية بشكل صارم على الترتيبات الإلكترونية، يكون الهليوم في المجموعة ٢.

الجدول رقم (٤, ١). بعض البيانات عن عناصر القطع-s.

الفلزات القاعدية	الليثيوم	الصوديوم	البوتاسيوم	الروبيديوم	السيوم	الفرانسيوم
الترتيب الإلكتروني	[He] 2s ¹	[Ne] 3s ¹	[Ar] 4s ¹	[Kr] 5s ¹	[Xe] 6s ¹	[Rn] 7s ¹
نصف قطر الذرة/nm	0.156	0.191	0.235	0.248	0.267	0.270
نصف قطر الأيون/nm	0.060	0.095	0.133	0.148	0.169	0.176
طاقة التأين الأولى/kJ mol ⁻¹	519	494	418	402	376	381
طاقة التأين الثانية/kJ mol ⁻¹	7300	4560	3070	2650	2420	
طاقة التأين الثالثة/kJ mol ⁻¹	11800	6940	4600	3850	3300	
طاقة التذرية/kJ mol ⁻¹	159	107	89	81	76	
نقطة الانصهار/K	454	371	337	312	302	
نقطة الغليان/K	1615	1156	1032	961	941	
السالبية الكهربائية بولينج	0.98	0.93	0.82	0.82	0.79	0.7
H ⁺ (aq) → M(s) ل E ⁰ /V	-3.04	-2.71	-2.92	-2.92	-2.92	
الفلزات القلوية الأرضية	البريليوم	المغنيسيوم	الكالسيوم	الاسترانشيوم	الباريوم	الراديوم
الترتيب الإلكتروني	[He] 2s ²	[Ne] 3s ²	[Ar] 4s ²	[Kr] 5s ²	[Xe] 6s ²	[Rn] 7s ²
نصف قطر الذرة/nm	0.112	0.160	0.197	0.215	0.222	0.220
نصف قطر الأيون/nm	0.31	0.065	0.099	0.113	0.135	0.140
طاقة التأين الأولى/kJ mol ⁻¹	900	736	590	549	502	510
طاقة التأين الثانية/kJ mol ⁻¹	1760	1450	1150	1060	966	
طاقة التأين الثالثة/kJ mol ⁻¹	14800	7740	4940	4120	3390	
طاقة التذرية/kJ mol ⁻¹	324	146	178	164	182	159
نقطة الانصهار/K	1560	923	1115	1050	1000	973
نقطة الغليان/K	2742	1363	1757	1655	2143	2010
السالبية الكهربائية بولينج	1.57	1.31	1.00	0.95	0.89	0.9
M ²⁺ (aq) → M ⁺ (s) ل E ⁰ /V	-1.85	-2.38	-2.87	-2.89	-2.90	-2.92

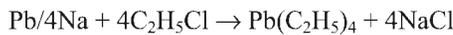
(٤, ١) الاستخدامات

Uses

يحتوي العديد من الأطعمة على تلك العناصر، والكثير من تلك المعادن ضروري للصحة. على سبيل المثال، نحتاج إلى أملاح الكالسيوم، وخاصة للأطفال، لتكوين العظام. يساعد توزيع أيونات الصوديوم والبوتاسيوم على تنظيم محتوى الماء للخلايا الحية. ومع ذلك، فإن الاستهلاك الزائد للصوديوم، على سبيل المثال باستخدام الملح الكثير جداً على الطعام، يمكن أن يؤدي إلى الارتفاع الخطير لضغط الدم. من المعروف منذ بداية التسعينات من القرن العشرين بأن مركبات الليثيوم تُظهر تأثيراً صيدلانياً. يمكن أن تساعد جرعات من كربونات الليثيوم، Li_2CO_3 ، في علاج اضطرابات الهوس الاكتئابي. من غير الواضح كيف يحدث ذلك، ولكن من المحتمل أن أيونات الليثيوم في الجسم تؤثر على توازن الصوديوم/البوتاسيوم بين الخلايا وما يحيط بها.

على الرغم من فعاليتها العالية، فإن فلزات القطاع-s لها استخدامات تجارية عديدة وهامة. الصوديوم والمغنيسيوم أوسعها استخداماً، ولكن كميات صغيرة من الفلزات الأخرى ضرورية للتطبيقات الخاصة. أكثر من ١٠٠ ٠٠٠ طن من الصوديوم تستخدم سنوياً، بشكل سبائك مع الرصاص، في تصنيع رباعي إيثيل الرصاص، $Pb(C_2H_5)_4$ ، "مانع للخبث" يُضاف للبنزين. ومع ذلك، بسبب الاعتبارات البيئية عن التلوث بالرصاص، تضاءل استخدام الصوديوم لهذا الغرض وانخفاض الطلب عليه مستمر.

(٤, ١)



التوصيل الحراري الممتاز ونقطة الانصهار المنخفضة لفلزات المجموعة الأولى جعلها مبردات فعالة جداً، على الرغم من الطرق الخاصة لتداولها واللازمة لإعطائها

فعاليتها العالية. تستخدم المفاعلات النووية "السريعة" في فرنسا الصوديوم المصهور الدائر لتحويل الطاقة الناتجة من باطنها إلى غلايات بخار. يستخدم المغنيسيوم بتوسع في السبائك منخفضة الكثافة؛ لأنه يمتلك قوة ممتازة وخواص مقاومة للحرارة. وتستخدم هذه في صناعة الطائرات والمركبات الفضائية وتزود بها صفائح الوقود في المفاعلات النووية "ماجnox كس". الليثيوم من مكونات السبائك الخاصة والبطاريات خفيفة الوزن دائمة الاستخدام والموجودة غالباً في الحاسبات الآلية والكاميرات والأجهزة التقنية الأخرى. العديد من مركبات عناصر القطاع-s لها أيضاً أهمية صناعية، وهناك كميات هائلة من الملح (كلوريد الصوديوم) والحجر الجيري (كربونات الكالسيوم) تستخدم مباشرة وفي تصنيع المواد الأخرى.

(٤, ٢) التواجد والاستخلاص

Occurrence and Extraction

على الرغم من أن الصوديوم والبوتاسيوم والمغنيسيوم والكالسيوم متوفرة تماماً في الطبيعة، إلا أنها لا توجد مطلقاً في الحالة الحرة كفلزات فعالة جداً. حيث إن العديد من مركبات القطاع-s وخاصة عناصر المجموعة الأولى، القابلة للذوبان في الماء، تميل إلى الانجراف نحو البحر. في المتوسط، يحتوي ماء البحر على حوالي ٣,٥٪ بالكتلة من الأملاح المذابة مع تركيب نموذجي موضح في الجدول رقم (٤, ٢). الوفرة النسبية للصوديوم والبوتاسيوم في القشرة الأرضية متماثلة، ولا تشبه الموجودة في ماء البحر، حيث يسود الصوديوم بقوة، وهذا مصحوب بالذوبان النسبي للأملاح الصوديوم والبوتاسيوم. أملاح الصوديوم أكثر ذوباناً؛ وبالتالي تنجرف بسهولة أكثر نحو البحر.

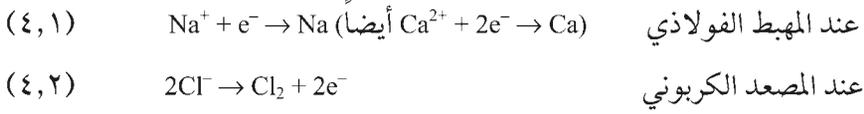
الجدول رقم (٤,٢). وفرة عناصر المجموعتين الأولى والثانية في ماء البحر.

الكاتيونات	% بالكتلة	الأيونات	% بالكتلة
Li ⁺	0.000018	F ⁻	0.0000130
Na ⁺	1.105	Cl ⁻	1.987
K ⁺	0.0416	Br ⁻	0.000673
Rb ⁺	0.000012	I ⁻	0.0000060
Cs ⁻	0.00000005	SO ₄ ²⁻	0.271
Be ²⁺	0.0000000006	CO ₃ ²⁻	0.014
Mg ²⁺	0.133		
Ca ²⁺	0.0422		
Sr ²⁺	0.081		
Ba ²⁺	0.000003		

قبل استخلاص الفلزات من البحر. ينبغي تبخير ماء البحر لتترك المادة الصلبة. وهذا غالي الثمن بمصطلحات الطاقة، وغالباً من المفضل تجارياً استخدام الترسبات للمعادن مثل الملح الصخري (NaCl) والذي يتكون بواسطة التبخير الطبيعي للبحار القديمة. بعض المصادر الرئيسية لتلك العناصر موضحة في الجدول رقم (٤,٣).

تُستخلص عادة فلزات القطاع-s الفعالة بالتحليل الكهربائي لكلوريداتها المصهورة. يُستخلص الصوديوم، على سبيل المثال، باستخدام خلية دونز Downs الموضحة في الشكل رقم (٤,١).

وللتحليل الكهربائي يلزمنا كلوريد صوديوم سائل. كلوريد الصوديوم له نقطة انصهار عالية وسوف يكون باهظاً بمصطلحات الطاقة أن نسيهه. ومع ذلك، فإن مخلوطاً من كلوريد الصوديوم (٤٠٪) وكلوريد الكالسيوم (٦٠٪) له نقطة انصهار أقل بكثير من كلوريد الصوديوم النقي؛ وبالتالي يساعد على خفض تكاليف الطاقة. يحدث التفاعل الموضح بالمعادلة رقم (٤,١) و (٤,٢) في الخلية عند ٥٨٠ م°.



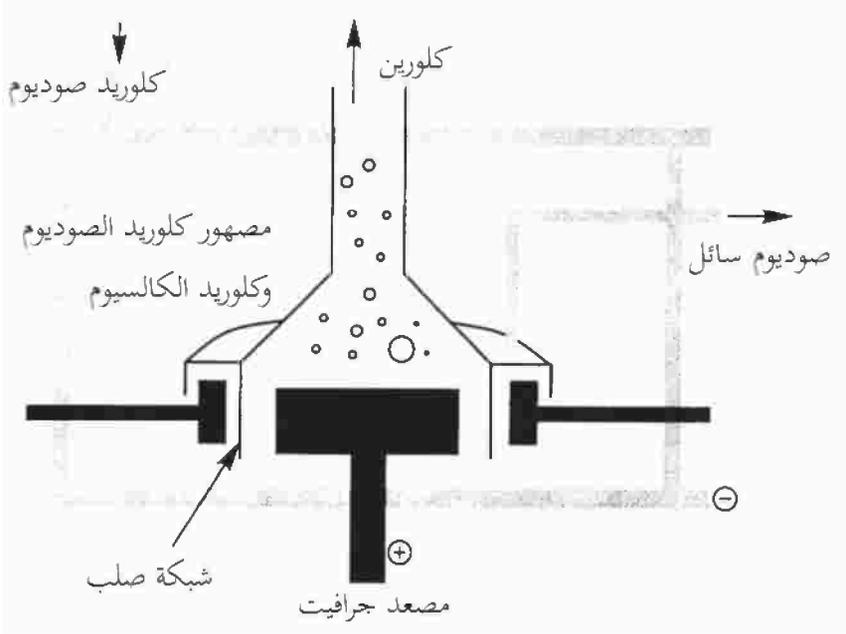
الجدول رقم (٤, ٣). معادن فلزات المجموعتين الأولى والثانية.

العنصر	مصادره الشائعة
الليثيوم	السبديومين (معدن من البروكسينات) ($LiAlSi_2O_6$)
الصوديوم	الملح الصخري ($NaCl$)، تروما (Na_2CO_3)، الملح الصخري ($NaNO_3$)
البوتاسيوم	السلفيت (KCl)، الكاملايت ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$)
الروبيديوم	شوائب في ليبيدوليت الليثيوم المعدني
البريليوم	البريل (حجر كريم) ($Be_3Al_2Si_2O_6$)
المغنيسيوم	المغنيسيت ($MgCO_3$)، الدولوميت ($MgCO_3/CaCO_3$)
الكالسيوم	الحجر الجيري ($CaCO_3$)، الجبس ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)، الفلوريت (CaF_2)
الاسترانشيوم	السيليسيت ($SrSO_4$)، الاسترونيانيت ($SrCO_3$)
الباريوم	الباريت ($BaSO_4$)

يتبلور معظم الكالسيوم في الناتج عند التبريد، وربما يفصل من مصهور الصوديوم. يعود الكالسيوم الصلب إلى خلية التحليل الكهربائي ويتفاعل مع كلوريد الصوديوم لإعادة توليد كلوريد الكالسيوم وتكوين صوديوم جديد (المعادلة رقم ٤, ٣).



لا نستطيع تكوين فلز البوتاسيوم بهذه الطريقة بسبب ذوبانيته العالية في المصهور وبسبب تطايره العالي. حقاً، اختزال مصهور كلوريد البوتاسيوم، KCl ، مع فلز الصوديوم عند $850^\circ C$ ينتج عنه تكوين بوتاسيوم فلزي في عملية متوازنة. هذه العملية تزيح التوازن لتسمح باستمرار التفاعل. تستخدم العمليات المشابهة لتصنيع الروبيوم والسيزيوم الفلزي.



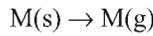
الشكل رقم (٤,١). تمثيل تخطيطي لخلية دونز.

(٤,٣) الشكل البنائي للعناصر

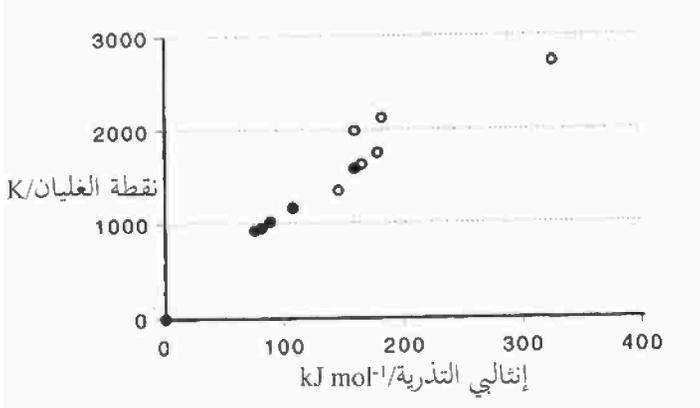
Structure of the Elements

تُعرَّف طاقة التذرية بأنها التغير في المحتوى الحراري عند إنتاج مول واحد من الذرات الغازية من العنصر في أكثر الحالات استقراراً عند ٢٥ م° وضغط جوي واحد. بالنسبة لفلزات القطاع-s، يمكن تمثيل ذلك بالمعادلة رقم (٤,٤).

(٤,٤)



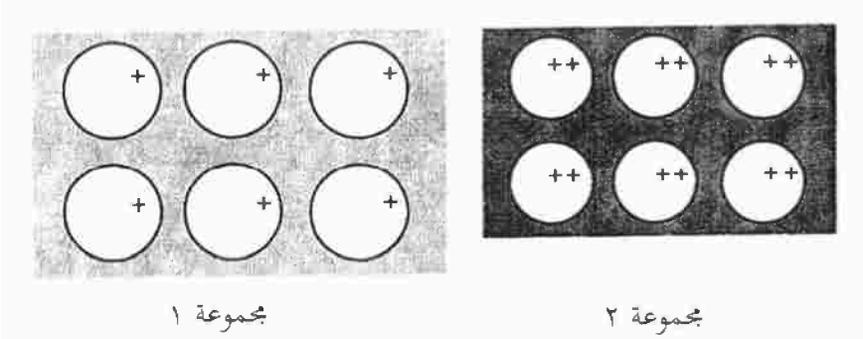
يُقاس كلٌّ من طاقة التذرية ونقطة الغليان (الجدول رقم ٤,١) الطاقة اللازمة للتغلب تماماً على قوى التجاذب التي تملك الجزيئات معاً في النظام الشبكي الفلزي. كما يبدو من الشكل رقم (٤,٢)، توجد علاقة جيدة بين تلك الخواص لعناصر القطاع-s. عموماً، يمكن متابعة التغير في نقطة الغليان بالميول في نقطة الانصهار لتلك العناصر.



الشكل رقم (٤,٢). العلاقة بين نقطة الغليان وطاقة التذرية لعناصر القطع-s. الدوائر المصمتة لعناصر المجموعة الأولى والدوائر المجوفة لعناصر المجموعة الثانية.

تتكون الفلزات من صفوف منتظمة من الذرات. في النظام الشبكي البلوري الفلزي تتداخل الإلكترونات الخارجية لذرات الفلز مع ذرات الفلز المجاورة. التداخل عبارة عن تجاذب بين تلك الإلكترونات، السالبة الشحنة، والأنوية المجاورة، الموجبة الشحنة. ويمكن التعبير عن ذلك بتداخل مدارات الإلكترون الخارجي مع مدارات الذرات المحيطة. طريقة واحدة لتوضيح ذلك بعدم تمركز الإلكترونات الخارجية كبحر متحرك تُعمر فيه كاتيونات الفلز (الشكل رقم ٤,٣).

يمكن اعتبار الربط الفلزي بمثابة التجاذب بين أنوية أيونات الفلز وبحر الإلكترونات غير المتمركز. تزداد قوة التجاذب مع كثافة البحر الإلكتروني وشحنة النواة، ولكنها تقل مع زيادة نصف قطر الأيون وعدد الإلكترونات الداخلية المحجوبة. تزداد طاقة التذرية ونقطة الغليان ونقطة الانصهار عند الانتقال خلال المجموعتين الأولى والثانية، ولكن تقل عموماً عند المرور لأسفل أي منهما. يُفسَّر الحيود عن هذا النموذج البسيط في المجموعة الثانية بالفروق في طريقة تعبئة ذرات الفلز



الشكل رقم (٣، ٤). يؤكد عمق التظليل في تلك الأشكال البنائية الفلزية الكثافة النسبية للإلكترونات غير المتمركزة.

معاً في النظام الشبكي الفلزي لهم. تُعبأ جميع عناصر المجموعة الأولى في نظام تشابكي على شكل مكعب. ومع ذلك، في المجموعة الثانية، البريليوم والمغنيسيوم معبأة بإحكام على شكل سداسي الأضلاع والزوايا، الكالسيوم والاسترانشيوم معبأة بإحكام على شكل مكعب، والباريوم على شكل مكعب مركزي الجسم.

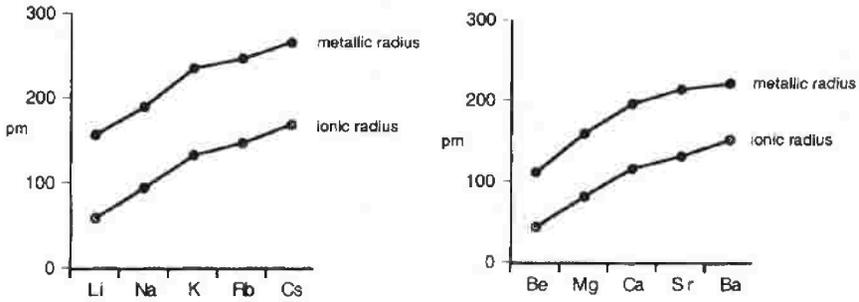
(٤، ٤) الميول الدورية أسفل عناصر القطاع-s

Periodic Trends Down the s-Block Elements

يُلخّص الجدول رقم (٤، ١) بعض الخواص الذرية والفيزيائية الرئيسية لعناصر القطاع-s. يتأثر الحجم الذري، المعطى هنا بواسطة نصف القطر الفلزي، بثلاثة عوامل رئيسية:

- الشحنة على النواة *the charge on the nucleus*: كلما تزداد الشحنة، تُرسم الإلكترونات أقرب للنواة، ولهذا تميل إلى تقليل حجم الذرة.
- عدد الأغلفة المحتوية على الإلكترونات *the number of inner electrons*: البدء بغلاف زائد يزيد من نصف القطر الذري.

- عدد الإلكترونات الداخلية *the number of inner electrons* التي تساعد على حجب *screen* الإلكترونات الخارجية من جذب النواة. كلما ازداد هذا الحجب سوف يزداد حجم الذرة. ويعود هذا التأثير إلى عدد أغلفة الإلكترونات في الذرة. عند الانتقال خلال الدورة، فإن التغير فقط في زيادة شحنة الذرة؛ ولهذا فإن ذرة المجموعة الثانية تكون دائماً أصغر من ذرة المجموعة الأولى (الشكل رقم ٤، ٤). هذا يسبب القابلية الزائدة للنواة لجذب الإلكترونات. عند الانتقال لأسفل أي من المجموعتين، فإن تأثير زيادة شحنة النواة يُرَجَّح بإضافة غلاف زائد مشغول وبالتالي يزداد عدد الإلكترونات الداخلية المحجوبة، وينتج عن ذلك زيادة في حجم الذرة.

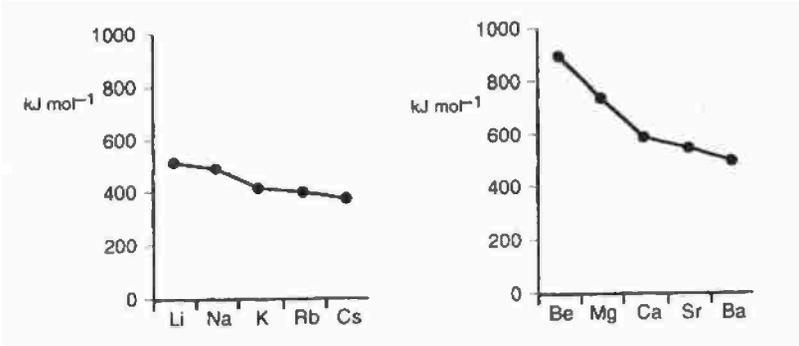


الشكل رقم (٤، ٤). نصف القطر الفلزي والأيوني لعناصر المجموعتين الأولى والثانية.

عند التفاعل، تُزال الإلكترونات في الغلاف الخارجي للعناصر من الكاتيونات. كلما ظلت شحنة النواة دون تغيير، يقل عدد الأغلفة الإلكترونية وعدد الإلكترونات المحجوبة، كاتيونات القطاع-s أصغر من ذراتها الأصلية. التغير في نصف قطر الذرة أو الأيون موضح بالرسم في الشكل رقم (٤، ٤). عموماً، الكاتيونات أصغر دائماً من الذرات الأصلية.

تتأثر معظم الخواص الأخرى لعناصر القطاع-s بنفس العوامل التي تحدد حجم الذرة. طاقة التأين الأولى (الشكل رقم ٤,٥) هي التغير في الطاقة عند إزالة إلكترون من الذرة في الحالة الغازية (المعادلة رقم ٤,٥). تتعين القيم عموماً من الطيف البصري. ينبغي التغلب على جذب النواة لأقرب إلكترون مرتبط بها. يزداد ذلك كلما ارتفعت شحنة النواة، ولكن يقل كلما ازداد كلٌّ من حجم الذرة وعدد الإلكترونات الداخلية المحجوبة. وبالتالي، فإن طاقة التأين الأولى للفلزات القلوية الأرضية (المجموعة الثانية) أكبر منها للفلزات القلوية (المجموعة الأولى) في نفس الدورة، ولكن تقل القيم عند المرور لأسفل أي من المجموعتين.

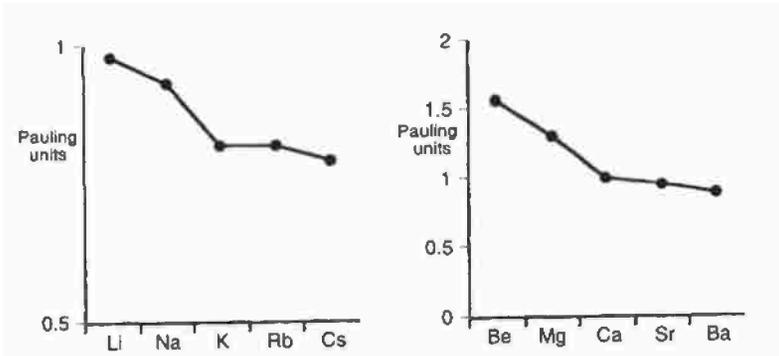
(٤,٥)



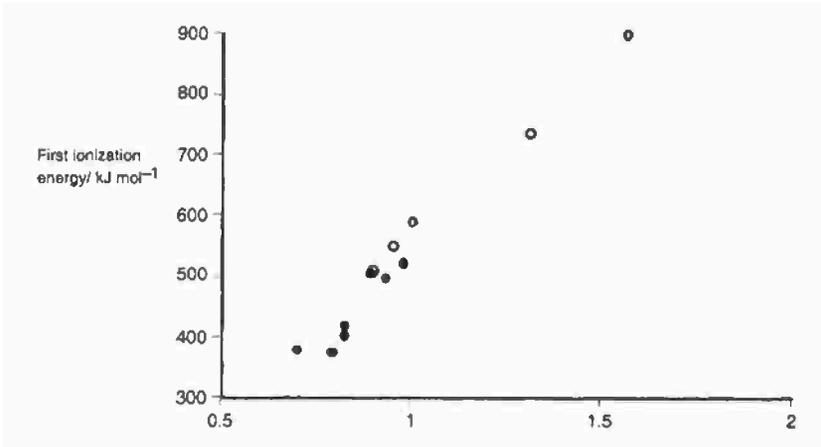
الشكل رقم (٤,٥). طاقات التأين الأولى لعناصر المجموعتين الأولى والثانية.

السالبية الكهربائية مقياس لجذب الذرة للإلكترونات في الرابطة التساهمية عندما تكون تلك الذرة في جزيء. عموماً، تقل السالبية الكهربائية لأسفل الجدول الدوري وتزداد من اليسار إلى اليمين عبر الجدول كما هو موضح في الشكل رقم (٤,٦). طاقة التأين مقياس أيضاً للميول إلى جذب الإلكترونات، ولو أنها في الذرات بدلاً من

الجزئيات. كما هو موضح في الشكل رقم (٤,٧)، هناك علاقة قوية جداً بين السالبية الكهربائية وطاقة التأين الأولى في القطاع-s.



الشكل رقم (٤,٦). ميول المجموعة في السالبية الكهربائية لعناصر المجموعتين الأولى والثانية.

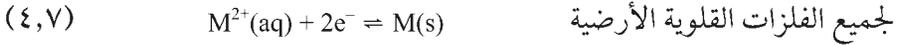


الشكل رقم (٤,٧). العلاقة بين السالبية الكهربائية وطاقة التأين الأولى. الدوائر المصمتة لعناصر المجموعة الأولى والدوائر المفرغة لعناصر المجموعة الثانية.

(٤,٥) جهد القطب القياسي

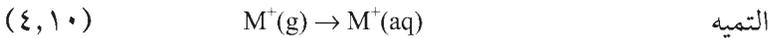
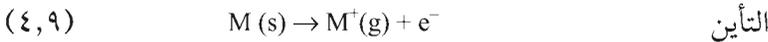
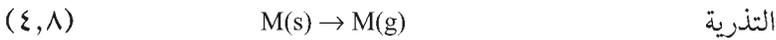
Standard Electrode Potential, E°

يُقاس جهد القطب القياسي ميول العنصر للتأين في المحلول تحت ظروف قياسية، على سبيل المثال، ١ ضغط جوي، ودرجة حرارة ٢٥ °م وتراكيز مائة 1 M. اعتبر المعادلة رقم (٤,٦) و (٤,٧).



للقيمة الأكثر سالبية من E° ، تقع التوازنات لتلك المعادلات غالباً ناحية اليسار، مفضلة الأيونات، حيث إن طاقة التأين الأولى تقل عند المرور لأسفل الدورة، سوف تُصبح قيم E° أكثر سالبية أيضاً. ويبقى ذلك حقيقياً للمجموعة الثانية (الجدول رقم (٤,١)). ومع ذلك، يُظهر الجدول رقم (٤,١) أيضاً أن الليثيوم عند قمة المجموعة الأولى له قيمة E° الأكثر سالبية للجميع.

ويقع تفسير ذلك في نطاق علم الطاقة بتكوين أيونات مائة من الفلز. بصرف النظر عن طاقة التأين الأولى، هناك تغيران آخران في المحتوى الحراري يتضمنان: التذرية *atomization* والتميه *hydration* (لعناصر المجموعة الأولى: المعادلة رقم ٤,٨ و ٤,٩ و (٤,١٠)). كما تُظهر البيانات في الجدول رقم (٤,٤)، الطاقة المنطلقة عند تميه أيون الليثيوم الصغير يجعل التغير الكلي في المحتوى الحراري لتكوين $Li^{+}(aq)$ من الفلز مفضلاً أكثر لأي من فلزات المجموعة الأخرى.



الجدول رقم (٤, ٤). بصرف النظر عن العمود الأخير، جميع القيم بوحدة الكيلو جول/مول.

العنصر	طاقة التذرية $M(s) \rightarrow M(g)$	طاقة التأين الأولى $M(g) \rightarrow M^+(g)$	طاقة التمييه $M^+(g) \rightarrow M^+(aq)$	التغير الكلي للمحتوى الحراري $M(s) \rightarrow M^+(aq)$	E° /فولت
Li	+159	+519	-519	+159	-3.04
Na	+107	+494	-406	+195	-2.71
K	+89	+418	-322	+185	-2.92
Rb	+81	+402	-301	+182	-2.92
Cs	+76	+376	-276	+176	-2.92

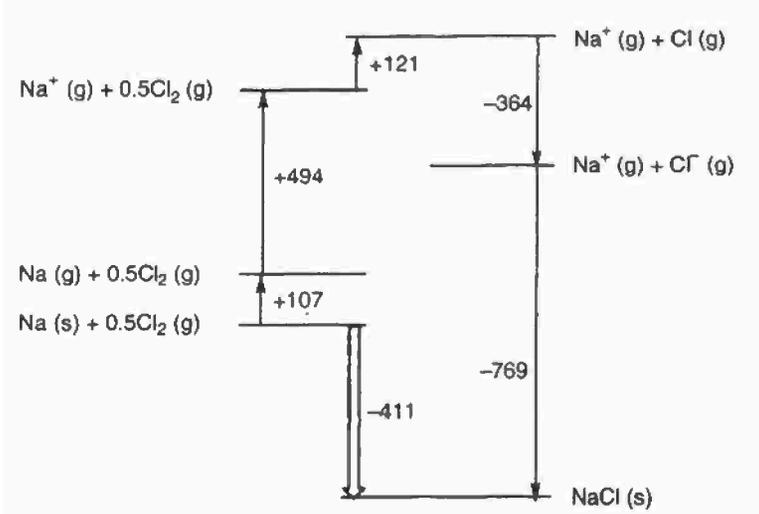
(٤, ٦) التفاعلات النموذجية

Typical Reactions

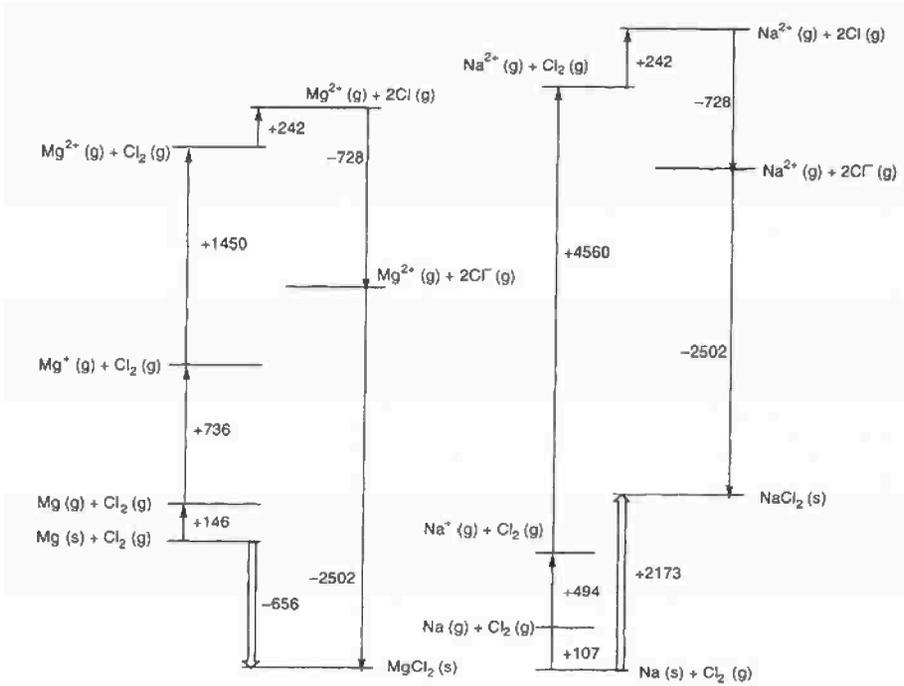
يتحكم في كيمياء العناصر ميولها لفقد الإلكترونات لتكوين M^+ في حالة عناصر المجموعة الأولى أو M^{2+} في حالة عناصر المجموعة الثانية. تتفاعل جميع فلزات القطاع-s مع اللافلزات سالبة الشحنة، مثل الهالوجينات؛ لتكوّن مركبات أيونية. مع الكلور، على سبيل المثال، تكوّن الفلزات القلوية مواداً صلبة متبلورة لها الصيغة العامة MCl. يتضمن التغير في المحتوى الحراري تكوين NaCl(s) من عناصره، موضح ذلك في دورة بورن-هابر في الشكل رقم (٤, ٨).

القوة المحركة الرئيسية لهذا التفاعل هي طاقة الترابط البلوري العالية لكلوريد الصوديوم، وهي الطاقة المنطلقة عند تكوين النظام الشبكي الأيوني الصلب من الأيونات الغازية المنفصلة، وهذا أكثر مما يعادل الطاقة اللازمة لتكوين الأيونات من العناصر.

تتفاعل الفلزات القلوية الأرضية أيضاً مع الكلور، ولكنها تكوّن مركبات أيونية صلبة لها الصيغة العامة MCl_2 . دورة بورن-هابر لتكوين $MgCl_2$ موضحة في الشكل رقم (٤, ٩). مرة أخرى، يعود ثبات هذا المركب بدرجة كبيرة إلى طاقة الترابط البلوري. طاقة الترابط البلوري أكبر بالنسبة إلى $MgCl_2$ عن NaCl، حيث إن أيونات Mg^{2+} تجذب أيونات Cl^- بقوة أكثر عن أيونات Na^+ .

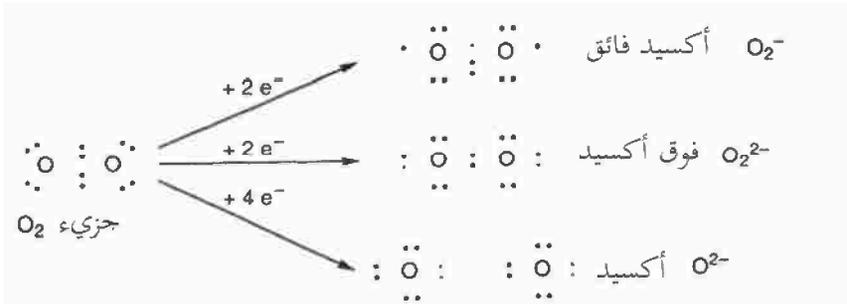


الشكل رقم (٨, ٤). دورة بورن-هابر لتكوين NaCl(s) (جميع القيم بوحدّة كيلو جول/مول).

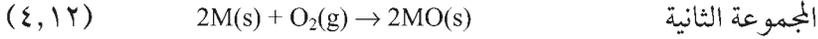
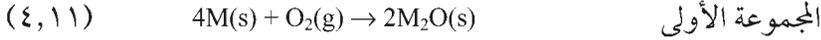


الشكل رقم (٩, ٤). دورة بورن-هابر لتكوين MgCl₂ (على اليسار) والمركب الافتراضي NaCl₂ (على اليمين) (جميع القيم بوحدّة كيلو جول/مول).

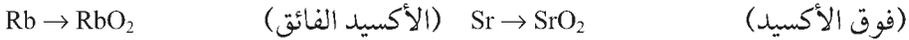
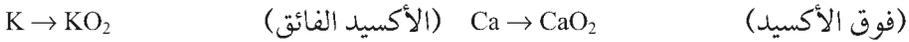
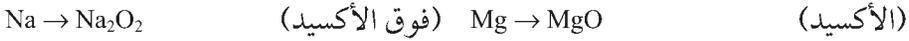
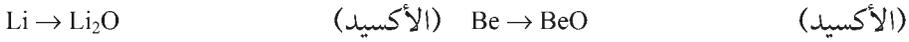
إذن، لماذا لا يتفاعل الصوديوم مع الكلور ليكون NaCl_2 ؟ إذا افترضنا أولاً أن المحتوى الحراري للترابط البلوري لهذا المركب سوف يكون مثل MgCl_2 ، ومن ثم تكون دورة بورن-هابر لتكوينه موضحة في الشكل رقم (٤،٩). يوضح ذلك أن NaCl_2 سوف يكون أقل ثباتاً من العناصر المكونة له. وهذا بسبب القيمة العالية جداً لطاقة التأين الثانية للصوديوم (الجدول رقم ٤،١). يتضمن ذلك إزالة إلكترون من تحت المستوى $2p$ الداخلي، المستوى الذي له جذب أكبر بكثير للنواة عن مستوى التكافؤ $3s$. ولهذا، تكون فلزات القطاع-s مركبات أيونية، حيث تفقد ذراتها إلكترونات s الخارجية فقط، حيث إن إزالة أي إلكترونات أخرى غير مفضل من ناحية علم الطاقة. على الرغم من أن جميع فلزات القطاع-s تتفاعل بطريقة مشابهة مع الكلور، إلا أنه من المحتمل أن ينتج أنواع مختلفة من المركبات عند التفاعل مع الأكسجين. تحت ظروف معينة، مثل تكوين أيونات الأكسيد، O^{2-} ، يمكن أن تقبل جزيئات الأكسجين وإلكترونات أو إلكترونين لتكوين أيونات الأكسيد الفائقة، O_2^- ، وفوق الأكسيد، O_2^{2-} ، على التوالي (الشكل رقم ٤،١٠). عند استخدام زيادة من الفلز، يتكون الأكسيد البسيط عادة (المعادلة رقم ٤،١١ و ٤،١٢).



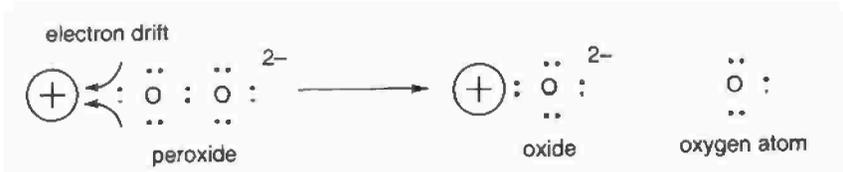
الشكل رقم (٤،١٠). تكوين الأكسيد الفائقة وفوق الأكسيد والأكسيد من جزيئات الأكسجين.



النواتج الرئيسية المتحصل عليها عند تسخين الفلزات في زيادة من الأكسجين عند الضغط الجوي هي :



يبدو أن مقدرة أي فلز من القطاع-s على تكوين فوق الأكسيد أو الأكسيد الفائق يعتمد على نصف قطر ذلك الكاتيون (الجدول رقم ٤, ١). الكاتيونات الأكبر فقط تكوّن الأكاسيد الفائقة، بينما أيونات الفلزات الأصغر قليلاً تكوّن فوق الأكاسيد، والكاتيونات الأصغر من Na^+ (95 pm) تكوّن فقط الأكاسيد العادية. ويكمن السبب في ضعف الرابطة التي تربط ذرات الأكسجين في O_2^- وعلى وجه الخصوص في O_2^{2-} . إذا جذبت نواة الكاتيون الإلكترونات بقوة كافية، فإن تلك الروابط تنكسر مطلقة غاز الأكسجين ومكونة الأكسيد العادي (الشكل رقم ٤, ١١).



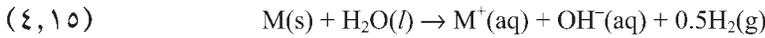
الشكل رقم (٤, ١١). تمثيل تخطيطي لكسر رابطة فوق الأكسيد.

يقبل جذب الكاتيون للإلكترونات عند المرور لأسفل القطاع-s حيث يزيد نصف قطر الأيون وعدد الإلكترونات المحجوبة الداخلية يفوق تأثير زيادة شحنة النواة. حيث إن كاتيونات المجموعة الثانية أصغر من نظيراتها في المجموعة الأولى، فإن تلك العناصر أقل تفضيلاً لتكوين فوق الأكاسيد والأكاسيد الفائقة.

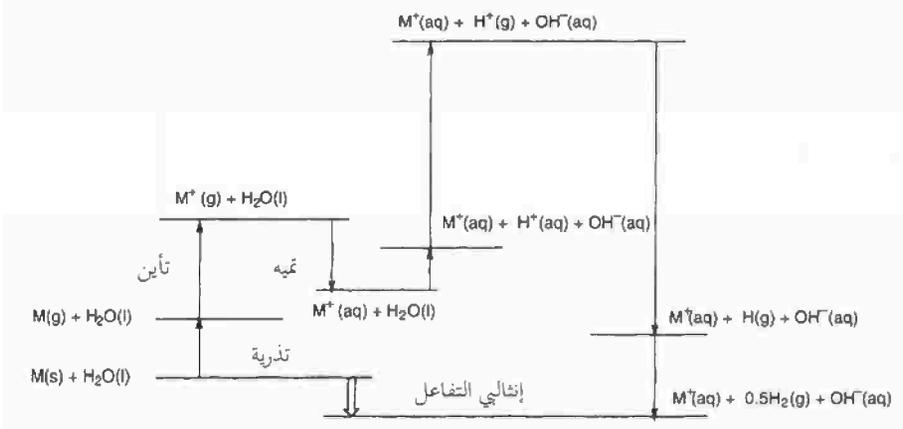
تستخدم فوق الأكاسيد والأكاسيد الفائقة لتحل محل الأكسجين وتزيل ثاني أكسيد الكربون في الغواصات والعربات الفضائية التي يقودها الإنسان، حيث إنه من غير العملي أن نحمل إمدادات كافية من الهواء النقي (المعادلة رقم ٤, ١٣ و ٤, ١٤).



تتفاعل جميع الفلزات القلوية مع الماء البارد لتكوين غاز الهيدروجين وهيدروكسيد الفلز المائي (المعادلة رقم ٤, ١٥). يزداد عنف هذا التفاعل بشكل مرضٍ أسفل المجموعة.



أي دورة طاقة لهذا التفاعل موضحة في الشكل رقم (٤, ١٢). ثلاثة فقط من تغيرات المحتوى الحراري تشمل الفلز: التذرية والتأين والتميه للأيون $\text{M}^+(\text{g})$ (لمعرفة القيم انظر الجدول رقم ٤, ٥). تتضمن تغيرات المحتوى الحراري المتبقية الماء فقط ونواتجه (الشكل رقم ٤, ١٣).

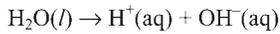


الشكل رقم (٤, ١٢). دورة الطاقة لتفاعل فلز قاعدي مع الماء.

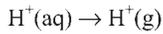
الجدول رقم (٤, ٥). المحتوى الحراري للتذرية والتأين والتميه للأيون $M^+(g)$.

Cs	Rb	K	Na	Li	$\Delta H/kJ mol^{-1}$
+76	+81	+89	+107	+159	التذرية، M
+376	+402	+418	+494	+519	التأين، M
-276	-301	-322	-406	-519	التميه، M^+
-380	-380	-380	-380	-380	(الماء)
-204	-203	-195	-1853	-221	الكلي

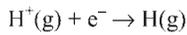
$\Delta H/kJ mol^{-1}$



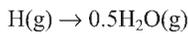
+57



+1091



-1310



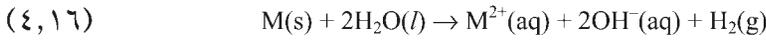
-218



-380

الشكل رقم (٤, ١٣). اختزال الماء بواسطة إلكترون.

التفاعل مع الماء يُصبح طارداً أكثر للحرارة وأشد قسوة عند المرور لأسفل المجموعة الأولى، ومن الكالسيوم لأسفل الفلزات القلوية الأرضية يتفاعل أيضاً مع الماء البارد، على الرغم من أنها أقل عنفاً من مثيلاتها فلزات المجموعة الأولى (المعادلة رقم ١٦، ٤).



(٤, ٧) المركبات

Compounds

معظم مركبات الفلزات والفلزات القلوية الأرضية لها خواص أيونية نموذجية. وبالتالي، فإنها مواد صلبة بلورية ذات نقاط انصهار عالية وتوصل الكهرباء عندما تكون مصهورة أو في محلول. ومع ذلك، ومثلما يحدث مع الفلزات، بعض التغيرات في خواص المركبات واضحة عند المرور لأسفل كل مجموعة. بيانات الذوبانية في الماء للكلوريدات والهيدروكسيدات والكبريتات والكربونات ملخصة في الجدول رقم (٤, ٦).

على الرغم من أن التعامل التام مع هذا الموضوع يتضمن الطاقة الحرة، يوضح ذلك الجدول، خلال أي سلسلة خاصة من المركبات، تزيد الذوبانية الجزيئية عموماً كلما أصبح المحتوى الحراري للمحلول طارداً أكثر للحرارة. يمكن اعتبار أن العملية الكلية للتذابوب تحدث في مراحل. ينبغي الإمداد بالطاقة لفصل الأيونات في النظام الشبكي، ولكنها تنطلق عند تميؤ الأيونات منفردة. كمثال، قارن هيدروكسيد الصوديوم مع هيدروكسيد المغنيسيوم. تتضمن التغيرات في المحتوى الحراري لكل مركب ما هو واضح في الشكل رقم (٤, ١٥) و (٤, ١٦).

الجدول رقم (٤, ٦). التراكيز المولية للمحاليل المائية المشبعة لبعض مركبات القطاع-s عند 293 K. المحتوى الحراري المولاري للمحلول بوحدة الكيلو جول موضحة بين الأقواس.

الكروونات	الكبريتات	الهيدروكسيد	الكلوريد	
0.2 (-18)	3.2 (-30)	5.3 (-21)	19.5 (-37)	الليثيوم
2.0 (-25)	1.4 (-2)	27.3 (-43)	6.2 (+4)	الصوديوم
8.1 (-33)	0.6 (+24)	20.0 (-55)	4.7 (+17)	الموتاسيوم
19.6 (-40)	1.8 (+24)	17.4 (-63)	7.6 (+17)	الروبيديوم
مرتفع (-53)	4.9 (+17)	22.2 (-71)	11.0 (+18)	السيريزيوم
(غير مستقر)	3.7	منخفض	مرتفع	البريليوم
منخفض (-25)	2.8 (-91)	منخفض (+6)	5.7 (-155)	المغنيسيوم
منخفض (-12)	منخفض (-18)	منخفض (-16)	6.7 (-83)	الكالسيوم
منخفض (-3)	منخفض (-9)	0.1 (-46)	3.4 (-52)	الاسترانشيوم
منخفض (+4)	منخفض (+19)	0.2 (-52)	1.7 (-13)	الباريوم

		$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
النظام الشبكي المتبخر	$\text{Na}^+\text{OH}^-(\text{s}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{OH}^-(\text{g})$	+823
أيونات الهيدرات	$\text{Na}^+(\text{g}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq})$	-406
	$\text{OH}^-(\text{g}) \rightarrow \text{OH}^-(\text{aq})$	-460
الكلي	$\text{Na}^+\text{OH}^-(\text{s}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$	-43

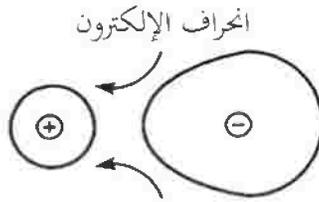
الشكل رقم (٤, ١٥). تفكك هيدروكسيد الصوديوم.

		$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
النظام الشبكي المتبخر	$\text{Mg}^{2+}(\text{OH})_2^-(\text{s}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{g})$	+2846
أيونات الهيدرات	$\text{Mg}^{2+}(\text{g}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq})$	-1920
	$2\text{OH}^-(\text{g}) \rightarrow 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-920
الكلي	$\text{Mg}^{2+}(\text{OH})_2^-(\text{s}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	+6

الشكل رقم (٤, ١٦). تفكك هيدروكسيد المغنيسيوم.

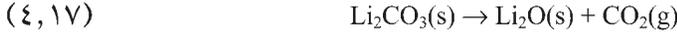
ليس فقط المحتوى الحراري للمحلول أقل تفضيلاً لهيدروكسيد المغنيسيوم، ولكن طاقة الترابط البلوري الأعلى تمثل طاقة تنشيط أكبر، وتمثل حاجز طاقة تنشيط أكبر للذوبان. لا تندهب أن هيدروكسيد الصوديوم يذوب بسهولة في الماء. بينما هيدروكسيد المغنيسيوم يذوب فقط بشكل طفيف.

كلوريد الليثيوم والبريليوم غير عاديين في القطاع-s، لكونهما يذوبان بدرجة ليست قليلة في المذيبات العضوية مثل الكحولات. يؤكد هذا السلوك الخاصة التساهمية المعتبرة في الربط. لجميع المركبات الأيونية، هناك ميول للكاتيون لجذب الإلكترونات من الأنيون. إذا كان التأثير كبيراً بدرجة كافية فإن ذلك يؤدي إلى مشاركة جزئية للإلكترونات من الأنيون بواسطة الكاتيون، وتلك هي الخاصة التساهمية. الأحجام الصغيرة للأيونين Li^+ و Be^{2+} ، وبالتالي كثافة الشحنة العالية، تجعلهما جاذبين بقوة للإلكترونات وقادرين على تشويه الأنيونات الكبيرة نسبياً مثل CF^- و Br^- و I^- (الشكل رقم ٤, ١٧).



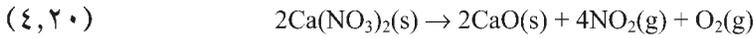
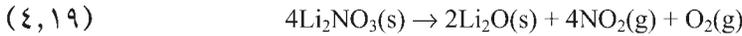
الشكل رقم (٤, ١٧). تشوه الأنيون بواسطة الكاتيون.

تتحلل كربونات و نترات عناصر القطاع-s عادة عند التسخين. عموماً، أملاح الفلزات القلوية أكثر ثباتاً من الفلزات القلوية الأرضية، ويزداد الثبات الحراري عند النزول لأسفل كل مجموعة. على سبيل المثال، كربونات الليثيوم وكربونات المجموعة الثانية تكون الأكسيد وثاني أكسيد الكربون عند التسخين بينما كربونات المجموعة الأخرى الأولى ثابتة حرارياً (المعادلة رقم ٤, ١٧ و ٤, ١٨).

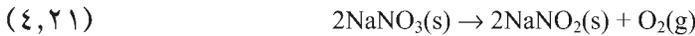


في الواقع ، مثل هذه التفاعلات تتضمن ببساطة كسر أيون الكربونات ، ويعزز ذلك بتأثير الاستقطاب على الكاتيون ، والذي يجذب الكثافة الإلكترونية من الأنيون. إذا كان الكاتيون صغيراً بدرجة كافية ، فإن كثافة الشحنة تسبب استقطاباً كافياً لكسر الروابط خلال أيون الكربونات.

يحدث تأثير مشابه لنترات القطاع-s. فقط نترات الليثيوم والفلزات القلوية الأرضية تتفكك تماماً عند التسخين لتعطي أكسيد الفلز (المعادلة رقم ٤, ١٩ و ٤, ٢٠).



تتفكك نترات الفلزات القلوية عند التسخين ، ولكن فقط إلى النيتريت والأكسجين (المعادلة رقم ٤, ٢١).



(٤, ٨) كلوريد الليثيوم: امتصاص الماء والحماية من الصدأ

Lithium Chloride: Water Absorption and Rust Protection

تكلفة حماية العوارض الصندوقية الفولاذية الداخلية التي تصنع القوس الشمالي لجسر هامبر الباهر في المملكة المتحدة بالدهان حوالي خمسة ملايين جنيه إسترليني تقريباً (سبعة ملايين ونصف المليون دولار أمريكي). ومع ذلك ، يمكن إيقاف التآكل عن لوحة جسر هامبر باستخدام مادة مخففة للرطوبة مبنية على كلوريد الليثيوم تتكلف فقط عشرة آلاف جنيه إسترليني (خمسة عشر ألف دولار أمريكي). هذا النظام

مستخدم بالفعل للتحكم في الهواء الجوي داخل غرف الخرسانة الثابتة التي تشتمل على الكابلات المعلقة عند أي من طرفي الجسر.

يُسحب الهواء الرطب من داخل الغرف خلال عملية تدور ببطء مشبعة بكلوريد الليثيوم. مثل معظم كلوريدات الفلزات القلوية، يمتص هذا المركب الرطوبة بسهولة من الهواء. تُزال هذه الرطوبة بنفخ الهواء الساخن خلال العجلة ومن ثم يُقذف خلال أنبوب إلى خارج الجسر. تقل الرطوبة النسبية داخل الحجرات إلى حوالي ٣٥٪، وهي كافية لإيقاف تآكل الكابلات.