جامعة تكريت
كلية التربية للبنات
قسم: الكيمياء
المرحلة: الثانية
المادة: الكيمياء اللاعضوية

عنوان المحاضرة: عناصر المجموعة الأولى (العناصر القلوية)

اسم التدريسي: م.د. دينا سعدي محمدصبحي

الايميل الجامعي: deena3@tu.edu.iq

عناصر المجموعة الأولى (العناصر القلوية)

ELEMENT	SYMBOL	ELECTRONIC STRUCTURE
LITHIUM	Li	(He) $2S^1$
SODIUM	Na	(Ne) $3S^1$
POTASSIUM	K	(Ar) $4S^1$
RUBIDIUM	Rb	(Kr) $5S^1$
CESIUM	Cs	(Xe) $6S^1$
FRANCIUM	Fr	(Ra) $7S^1$

التركيب الالكتروني :

تتمتع هذه العناصر بأنها أحادية التكافؤ وهي تفقد إلكترونها الخارجي بسهولة نظرا لبعده عن النواة ، كما أنها لا ترغب اكتساب إلكترونات إضافية وهذا ما يجعلها تتمتع بخواص فلزية مثالية حيث تزداد الخواص الفلزية كلما اتجهنا إلى أسفل الجدول الدوري ذلك بدءاً من الليثيوم Li الى الفرانسيوم Fr أي باتجاه ازدياد الحجم الذري نفسه حيث يسهل فقدان إلكترون التكافؤ (أي يقل جهد التأين)

الخواص العامة:

1)إن كثافة هذه العناصر صغيرة بما فيه انخفاض درجة الغليان ويجعلها متطايرة .

2)هي فعالة كيميائيا وكهربائيتها الموجبة أكبر من الكهربائية الموجبة لأي عنصر من عناصر الجدول الدوري ولا تقوم بتفاعلات تبادل مع العناصر الأخرى لا سيما العناصر الانتقالية .

3)تشكل روابط أيونية مع أيونات أشباه الفلزات للفصليتين السادسة والسابعة معطيه مركبات بيضاء قابلة للذوبان في المحاليل القطبية ولكنها لا تعطي روابط تساهمية إلا في المركبات العضوية .

4)لا تشكل هذه العناصر معقدات لأن أنصاف أقطارها كبيرة حيث إن تشكيل المعقد يحتاج إلى كثافة إلكترونية معينة حول ذرة الفلز ونظرا لان حجم أيونات الفلزات القلوية كبير وشحنتها صغيرة فإنها لا تشكل معقدات .

5)تتفاعل المعادن القلوية مع معظم اللامعادن وذلك لسهولة تأكسدها حيث تتفاعل مع جميع الهالوجينات F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 مكونة الأملاح المعروفة كما أن لها قابلية للتفاعل مع الأكسجين

$$Na_{(S)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow 2NaCl_{(S)}$$

$$Li_{(S)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2Li_2O$$

$$Na_{(S)} + O_{2(g)} \longrightarrow Na_2O_{2(S)}$$

طرق تحضير الفلزات القلوية

يحضر كل من الليثيوم والصوديوم بطريقة التحلل الكهربائي لمنصهرات املاحها او لمنصهر مزيج ملحي ذي درجة حرارة واطئة. أما البوتاسيوم والربيديوم تحضر بطريقة أختزال كلوريداتها وذلك لان منصهرات هذه العناصر ذات درجة واطئة لا يمكن تحضيرها بطريقة التحلل الكهربائي كما في التفاعلات الاتية:-

$$KCl + Na \longrightarrow NaCl + k$$

$$2RbCl + Ca \longrightarrow CaCl_2 + 2Rb$$

ويحضر السيزيوم بأختزال الومينات السيزيوم $CsAlO_2$

الهاليدات

أن هاليدات العناصر القلوية تعد مثالا للمركبات الأيونية فيما عدا يوديد الليثيوم الذي يكون تساهميا وذلك لان ايون الليثيوم يكون ذو قوة استقطابية عالية لانه أصغر ايون موجب في الفلزات القلوية كما ان ايون اليود هو اكبر ايون بسيط سالب واسهل استقطابا. ان جميع الهاليدات عدا فلوريد الليثيوم تذوب في الماء وذلك يعود الى كبر طاقة الشبكية البلورية Lattice energy الناتجة من اتحاد الايون الصغير الموجب لليثيوم وايونات الفلور الصغيرة .

أكاسيد الفلزات القلوية

أن عنصر الليثيوم هو الوحيد من بين العناصر القلوية الذي يتحد مباشرة مع الأوكسجين ليكون أوكسيد الليثيوم

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

وتحضر الاكاسيد المماثلة للصوديوم والبوتاسيوم من تسخين نترات هذه الفلزات او الاكاسيد الفوقية لها

$$2NaNO_3 + 10Na \longrightarrow 6Na_2O + N_2$$

$$NaNO_3 + 5NaN_3 \longrightarrow 3Na_2O + 8N_2$$

وعند تسخين الصوديوم في وفرة من الاوكسجين اوالهواء فأنه يعطي بيروكسيد الصوديومNa_2O_2 بينما يكوّن في حالة تسخين البوتاسيوم والربيديوم والسيزيوم فوق الأكاسيد Superoxides ذات القانون العام MO_2

ان البيروكسيدات K_2O_2 ,Rb_2O_2 ,Cs_2O_2 يمكن الحصول عليها من تجزؤ فوق الاكاسيد للفلزات المذكورة .وعلى سبيل المثال أمكن الحصول على Cs_2O_2 من تسخين CsO_2 الى حوالي 330C . أن فوق الاكاسيد تحرر الاوكسجين عند تفاعلها مع الماء

$$2MO_2 + 2H_2O \longrightarrow 2MOH + O_2 + H_2O_2$$

مركبات العناصر القلوية: -

1-هيدريدات الفلزات القلوية: وتحضـــر من تســـخين الفلزات مع غاز الهيدروجين لتكوين مركبات بلورية بيضاء اللون (MH).

ان قوة الفلزات الاختزالية تؤدي إلى اختزال الهيدروجين إلى (H^-) وتكوين هذه المركبات ذات الطبيعة الايونية والشبيه بالأملاح وتكون موصلة للتيار الكهربائي في حالتها المنصهرة حيث تحرر الهيدروجين على القطب الموجب ويترســب الفلز على القطب الســالب. ان الهيدريدات تعتبر عوامل مختزلة قوية حيث تتفاعل مع الماء وتحرر غاز الهيدروجين مع تكوين هيدروكسيد الفلز القلوي كما موضح:

$$MH + H_2O \longrightarrow M(OH) + H_2$$

2-النتريدات والمركبات النيتروجينية: يحضر نتريد الليثيوم (Li_3N) من تسخين الليثيوم مع غاز النتروجين ويعطي مســحوق احمر غامق وهو ذا صــفة ايونية وأكثر ثباتاً من بقية نتريدات الفلزات القلوية. أما بالنســبة لنتريد الصوديوم (Na_3N) فيحضر من اذابة الصوديوم مع ازيد الصوديوم (NaN_3) في سائل الامونيا وبعد ان يتبخر سائل الامونيا نحصل على نتريد الصوديوم مادة صلبة حمراء اللون كما موضح:

$$2Na + NaN_3 \xrightarrow{NH_3} Na_3N + N_2$$

علما ان نتريد الصـــوديوم يتجزأ عند درجة الحرارة ($150\ C^0$) ليعطي هيدريد الصـــوديوم والامونيا كما موضح:

$$Na_3N + 3N_2 \longrightarrow 3NaH + NH_3$$

3- اكاسيد الفلزات القلوية: ان عنصر الليثيوم هو العنصر الوحيد من بين العناصر القلوية الذي يتحد مباشرة مع الاوكسجين ليكون أوكسيد الليثيوم كما موضح:

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

في حين تحضر الاكاسيد المماثلة للصوديوم والبوتاسيوم من تسخين نترات هذه الفلزات كما موضح:

$$2NaNO_3 + 10Na \longrightarrow 6Na_2O + N_2$$

4- الهاليدات: ان هاليدات العناصـــر القلوية تعد مثالاً للمركبات الايونية عدا (LiI) و هذا ناتج من كون الهاليدات تتألف من العناصر القلوية ذات الموجبية العالية والهالوجينات ذات السالبية القوية ولكن (LiI) على عكس ذلك يعد تســاهمياً إلى حد ما أن ايون الليثيوم ذو قوة اســتقطابية عالية حيث يعد اصــغر ايون موجب في الفلزات القلوية كما ان اليود هو اكبر ايون ســالب واســهل اســتقطاباً. ان جميع الهاليدات تذوب في الماء ما عدا (LiF) ويعود ســبب ذلك الى كبر طاقة الشــبكية البلورية الناتجة من اتحاد الايون الموجب الصــغير لليثيوم وايونات الفلور الصغيرة.

5- المركبات العضوية الفلزية: ان المركبات العضوية الفلزية لعناصر الزمرة الأولى تشكل حقل مهم في هذا النوع من الكيمياء والتي تشمل مركبات تحتوي على تآصر مباشر بين الكاربون وعنصر اخر ذو سالبية اقل من الكاربون وبصورة عامة يمكن تصنيف المركبات العضوية الفلزية لعناصر الزمرة الأولى إلى ثلاثة أنواع وهي:

* الالكيلات والاريلات للفلزات القلوية وتكون ذات طبيعة تساهمية وغير ملونة.

* مركبات ايونية ملونة ومن امثلتها ($C_6H_5CH_2^-Na^+$).

* المركبات الايونية الغير الملونة مثل ($C_5H_4Na^+$).

ان مركبات الليثيوم والصوديوم هي أكثر هذه الأنواع أهمية من بين عناصر الزمرة. ومن بين الاستعمالات الهامة لعنصر الليثيوم في صناعة والتحضيرات الكيمياوية هو استعمالهُ في تحضير العديد من مركبات الليثيوم العضوية.

ان الكيلات واريلات الليثيوم تتشابه بصورة عامه مع كواشف كرينيارد رغم انها اكثؤ فعالية منها. ان افضل الطرق للحصول على هذا النوع من المركبات يتم باستعمال كلوريد الالكيل او الاريل في مذيب عضوي كالبنزين او الايثر البترولي، وفي التفاعلات التالية تبين طرق الحصول على عدد من مركبات الليثيوم العضوية التي يتم فيها تبادل الهيدروجين بالفلز او الهالوجين بالفلز او الفلز بالفلز كما موضح: