

الكيمياء اللاعضوية
المرحلة الثانية / الفصل الاول

د. محمد حامد سعيد

٢٠١٨ / ٢٠١٩

المحاضرة السابعة

الشذوذ في سلوك الليثيوم **Abnormal Behavior of Lithium**

الليثيوم هو العنصر الاول في مجموعة الفلزات القلوية يتشارك معها في العديد من الصفات لكنة في نفس الوقت يشذ عن عناصر المجموعة في العديد من النواحي . ان السبب وراء سلوك الليثيوم الشاذ يعود الى

١- تمتلك ذرة الليثيوم وايونها حجم صغير جدا . ايون الليثيوم (Li^+) بسبب حجمة الصغير جدا يكون له تأثير استقطابي عالي على الايونات السالبة في مركباتها مما ينتج عنه زيادة في الصفة التساهمية لهذه المركبات

٢- تمتلك ذرة الليثيوم اعلى طاقة تأين و اقل خواص موجبيه كهربائية بين العناصر القلوية

٣- عدم احتواء غلاف التكافؤ على اوربتال من نوع (d)

٤- يمتلك الليثيوم اصرة فلزية قوية تكون مسؤولة عن انخفاض فعالية الى حد ما

يختلف الليثيوم عن باقي عناصر المجموعة (الفلزات القلوية) في النقاط التالية

١- اكثر صلابة واخف من باقي العناصر

٢- لا يتأثر بالهواء بسهولة ولا يفقد بريقة حتى عندما يتم صهرة

٣- يتفاعل ببط مع الماء ويحرر الهيدروجين

٤- لا يتفاعل مع الاوكسجين بسهولة بدرجات حرارة تحت ($0^{\circ}C$) عندما يحرق مع الهواء او الاوكسجين ، وينتج فقط احادي الاوكسيد Li_2O بينما باقي الفلزات تتج الاوكسيد او فوق الاوكسيد

٥- الليثيوم هو العنصر الوحيد في الفلزات القلوية الذي يتفاعل بشكل مباشر مع النتروجين وينتج Li_3N

٦- يتفكك هيدروكسيد الليثيوم في الحرارة لينتج Li_2O بينما هيدروكسيدات باقي العناصر لا تتفكك

٧- لا توجد بيكاربونات الليثيوم ($LiHCO_3$) في الحالة الصلبة (توجد فقط في الطور السائل) وذلك عكس بيكاربونات باقي العناصر التي توجد في الحالة الصلبة

٨- كربونات الليثيوم Li_2CO_3 اقل استقرار ، وتتفكك بالحرارة



بينما لا تتفكك باقي كربونات العناصر

٩- نترات الليثيوم ($LiNO_3$) بالتسخين تعطي مزيج من NO_2 و O_2 بينما نترات باقي العناصر الفلزية تعطي الاوكسجين فقط



١٠- يتفاعل الليثيوم مع البروم ببطء شديد بينما باقي العناصر بشدة مع البروم

١١- هيدروكسيد الليثيوم $LiOH$ اقل قاعدية مقارنة مع $NaOH$ و KOH

١٢- (LiF , Li_3PO_4 , $Li_2C_2O_4$, Li_2CO_3) شحيحة الذوبان في الماء بينما الاملاح المناضرة لباقي عناصر الفلزات القلوية قابلة للذوبان في الماء

طرق تحضير العناصر القلوية :-

بسبب كون هذه الفلزات عوامل مختزلة لذا تحتاج عملية تحضير هذه الفلزات من مركباتها الى استعمال عوامل مختزلة قوية جدا ، تمثل عمليات التحلل الكهربائي من افضل الطرق المعروفة لتحضير هذه الفلزات . اذا ينتج عن التحلل الكهربائي للمحاليل المائية لأملاح الفلزات القلوية غاز الهيدروجين عند القطب السالب الصلب ، لكن باستعمال قطب سالب من الزئبق يحدث اختزال ايونات الفلزات القلوية ، يكون الفلز الحر سبيكة مع الزئبق (تعرف بالملغم) حيث تختزل فعالية بدرجة كبيرة لكن من الصعب فصل الفلز القلوي عن الزئبق ولهذا لا يوجد استعمال واسع لهذه الطريقة.

يعطي الاختزال بالتحلل الكهربائي لأملاح الفلزات القلوية المنصهرة او محاليلها غير المائية الفلزات الحرة النقية عند القطب السالب . وتسمح قابلية التبخر العالية للفلزات القلوية وحرارات التكوين الواطئة لبعض من مركباتها بتحضر هذه الفلزات بالاختزال الحراري فمثلا عند درجات الحرارة العالية يمكن اختزال كلوريدات الفلز مع الكالسيوم



واختزال الكربونات مع الكربون



ويتم تقطير الفلزات القلوية من مزيج التفاعل ثم تكثف لتعطي النواتج النقية . وتكون المواد المتفاعلة والنواتج الباقية مواد طيارة او غازات تحت ظروف هذه التفاعلات . تعد هذه الطرق مفيدة في تحضير كميات قليلة نسبيا من الفلزات ويعتبر التفكك الحراري (اعلى من ٣٠٠ م) لازيدات الفلزات (metal azides) افضل الطرق للحصول على هذه الفلزات



في هذه الطريقة يسهل تنقية المواد الاولية ، كما انها ليست متفجرة وتعد هذه الطريقة مثالية لتحضير الكميات المطلوبة من الفلزات القلوية ولما كان الليثيوم يتفاعل بسهولة مع النتروجين فلا يمكن استعمال هذه الطريقة لتحضيره.

مركبات الفلزات القلوية :-

تشير قيم السالبية الكهربائية الواطئة الى تكوين الفلزات القلوية للمركبات الايونية يمكن تحضير العديد من المركبات الثنائية (binary compounds) البسيطة بالاتحاد المباشر كما في المعادلات التالية التي سبق ذكرها



ويمكن تحضير كل من المركبات الثنائية والمركبات الحاوية على ايونات سالبة معقدة عن طريق تفاعلات حامض - قاعدة المناسبة .



وكما هو متوقع للمركبات الايونية تكون املاح الفلزات القلوية قابلة للذوبان في الماء والمذيبات المستقطبة الاخرى . لانتمياً ايونات الفلزات القلوية بدرجة كبيرة في المحلول المائي باستثناء الليثيوم المعروف عنه تكوين مائيات مستقرة مثل (LiI₃.3H₂O , LiClO₄.3H₂O) .

تتفاعل الفلزات القلوية مع الاوكسجين مكونة الاكاسيد (Na₂O) والبيروكسيدات (Na₂O₂) وفوق الاكاسيد (MO₂) حيث M هنا تمثل كل الفلزات القلوية باستثناء الليثيوم حيث لا يكون فوق الاوكسيد تكون العناصر القلوية كبريتيدات هيدروجينية تمتلك الصيغة العامة (MHS) وتكون ايضا كبريتيدات احادية (M₂S) وتكون ايضا مركبات متعددة الكبريتيد (M₂S_x) .

تتجزأ كربونات الفلزات القلوية الى الاكاسيد عند تسخينها في جو من الاوكسجين وبدرجة حرارة (٨٠٠ م°)



يمكن تحضير الكربونات (مثل كربونات الصوديوم) بطريقة تسمى (Solvay) وبالتالي يتم فيها مزج ثاني اوكسيد الكربون مع محلول الامونيا في ابراج خاصة والتي يحدث فيها التفاعل التالي



يتم تسخين بيكربونات الصوديوم (قليليه الذوبان) بدرجة حرارية عالية للحصول على كربونات الصوديوم اما كربونات البوتاسيوم فتحضر صناعيا من تفاعل هيدروكسيد البوتاسيوم مع ثنائي اوكسيد الكربون. يكون عنصر الليثيوم مركبات نايتروجينية اكثر استقرارا من بقية عناصر الزمرة ومن بين المركبات النيتروجينية التي يكونها هي املاح النترات التي يمكن تحضيرها من معادلة حامض النتريك مع هايدروكسيد الفلز القلوي او احد كربوناته ، كما يمكن ان تتجزأ النترات بالحرارة مكونة الاكاسيد مثلا



اما باقي نترات العناصر الاخرى فتحرر الاوكسجين فقط عند التجزأ الحراري كما في تفاعل نترات الصوديوم

التالي



وتحضر باقي نترات الفلزات من تفاعل اوكسيد النتريت مع هيدروكسيد الفلز القلوي



المركبات العضوية الفلزية Organometallic Compounds

يمكننا ملاحظة الاختلاف في طبيعة خواص المركبات التي تكونها الفلزات القلوية مع المشتقات العضوية من خلال خواص هذه المركبات الناتجة ، يوجد الكثير من الطرق لتحضير هذه المركبات منها . تفاعل الهيدروكربونات التي تمتلك ذرات هيدروجين حامضية (مثل الاستلين و ثلاثي فنيل الميثان) مع الفلزات القلوية لتعطي المشتقات العضوية الفلزية .



تحدث مثل هذه التفاعلات في محاليل سائل الامونيا او في الايثرات مثل رباعي هيدروفوران وثنائي ميثوكسي ايثان الحاوية على فلز القلوي بشكل قطع صغيرة جدا وبعض التفاعلات تحدث بسهولة في بعض الايثرات . كما حضرت ايضا مشتقات العضوية الفلزية بتفاعلات الازاحة المشتملة على الهاليدات العضوية



يستعمل بيوتيل الليثيوم بشكل واسع كمركب وسطي في تحضير مركبات الليثيوم العضوية الاخرى بعملية تبادل

هالوجين – فلز



تمتلك مركبات الليثيوم العضوية الفلزية بعض خواص المركبات التساهمية في حين تكون المشتقات العضوية الفلزية لباقي عناصر المجموعة (الصوديوم ، البوتاسيوم ، الراديوم ، السيزيوم) ايونية . تكون جميع الالكيلات البسيطة ومشتقات فنيل الصوديوم والبوتاسيوم و الراديوم والسيزيوم فعالة جدا عديمة اللون غير طيارة وغير قابلة للذوبان في المذيبات العضوية التي لا تتفاعل معها ، تعطي محاولة صهر هذه المواد نواتج تفكك معقدة مثلا تفكك مثيل الصوديوم كما في المعادلة



تكون مركبات الليثيوم قابلة للذوبان في الإيثرن والهيدروكربونات الاليفاتية والبنزين باستثناء CH_3Li وتكون مشتقات الليثيوم العضوية مواد طيارة ذات درجات انصهار واطئة .

المركبات التناسقية (معقدات العناصر القلوية)

وهي مركبات لا تحتوي على تأصر مباشر ما بين الكاربون وعنصر اخر له سالييه كهربائية اقل من الكاربون ، تتحكم قواعد نسبة نصف القطر على الاعداد التناسقية للفلزات القلوية في مركباتها الايونية اذا تعطي الايونات الصغيرة (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+) بنيات ثماني السطوح في حين يأخذ الايون الكبير Cs^+ عدد تناسقيا ثمانيا في بعض مركباته وبصورة عامة لا تكون ايونات الفلزات القلوية مركبات تناسقية مستقرة .

استخدامات العناصر القلوية

يستخدم الصوديوم السائل للنقل الحراري في محطات الطاقة النووية، كما يستخدم لاستحصال بعض العناصر، مثل الثيتانيوم المستخدم في صناعة السبائك والبطاريات. يستخدم البوتاسيوم في صناعة أكسيد البوتاسيوم (KO_2)، بهدف الحصول على الأكسجين. تستخدم مركبات الليثيوم في صناعة الزجاج، وفي صناعة البطاريات الصغيرة طويلة العمر، المستعملة في الساعات الرقمية، وفي الآلات الحاسبة. يستخدم الروبيديوم والسيزيوم في صناعة الخلايا الضوئية، بسبب سهولة فقدان إلكترون المدار الأخير

SODIUM

الصوديوم

فلز لين فضي اكثر الفلزات القلوية وفرة يمكن تقطيعه بسهولة بسكين حاد يشكل (2.27%) من القشرة الارضية تم عزلة من قبل همفري ديفي سنة 1807م من التحليل الكهربائي لمنصهر لهيدروكسيد الصوديوم وبسبب فعالية العالية لا يوجد حر في الطبيعة ، اهم مركبات الصوديوم الموجود في الطبيعة هو ملح كلوريد الصوديوم (NaCl) والمعروف بملح البحر او الملح الصخري او ملح الطعام ، يحتوي ماء البحر على (2.0-2.9%) من كلوريد الصوديوم . فلز الصوديوم وباقي املاح الصوديوم يمكن تحضيرها من كلوريد الصوديوم . املاح الصوديوم الاخرى الموجودة في الطبيعة هي (NaNO_3 , $\text{NaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 , $\text{NaHCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_3AlF_6)

يحضر الصوديوم صناعيا بواسطة طريقتين هما

- 1- Castner's process
- 2- Down's process

الخواص الفيزيائية Physical Properties

١- الصوديوم معدن ابيض فضي بحالة الطبيعية لكن سطحه يتعرض للتشوة بسهولة بعد قطعة بوقت بسيط ، اكثر نظائره استقرارا هو (^{23}Na) ، كما يوجد للصوديوم العديد من النظائر المشعة معروفة مثلا (^{20}Na) ، (^{21}Na , ^{22}Na , ^{24}Na , ^{25}Na) يمتلك النظير (^{24}Na) اقصر عمر نصف (0.02 Second) من بين النظائر السابقة.

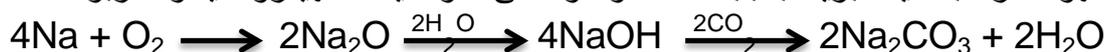
٢- للصوديوم ملمس ناعم وهو اخف وزنا من الماء

- ٣- طيع وقابل للطرق
٤- موصل جيد للحرارة والكهرباء
٥- للصوديوم نقطة انصهار منخفضة . ينصهر عند 371 K ($97.8\text{ }^{\circ}\text{C}$) اي اقل بقليل من نقطة غليان الماء ودرجة غليانه هي 1156 K
٦- يذوب في الامونيا وينتج محلول ازرق اللون
٧- يعطي الصوديوم خطي طيف الاول عند (589.2nm) والثاني عند (590.4nm) في المنطقة الصفراء من الطيف

الخواص الكيميائية Chemical Properties

١- الفاعلية تجاه الهواء Reactivity towards air

عندما يترك في الهواء الرطب ، يفقد بريقة بسبب تأكسده وتحوله الى الاوكسيد ، الهيدروكسيد والكاربونات



ولذلك يتم الاحتفاظ به في النفط دائما لأنه تأكسد بسرعة بسبب تفاعله مع بخار الماء في الهواء . عند تسخينه في الهواء او الاوكسجين فانه ينتج مزيج من اوكسيد وبيروكسيد الصوديوم وفوق الاوكسيد الذي يعرف صناعيا بالايوكسين (oxone) .

٢- الفاعلية تجاه الماء Reactivity toward Water

يتفاعل مع الماء بشدة ويحرر الهيدروجين وكمية من الحرارة . احيانا يستخدم الصوديوم في اخماد الحرائق

٣- تفاعله مع الحوامض Reactivity toward acids

يمتلك الصوديوم خواص كهروموجبية عالية عادتا ، فهو يفقد الكترون التكافؤ بسهولة ويتحول الى ايون الصوديوم الموجب احادي الشحنة (Na^+) ، وبذلك فانه يزيل الهيدروجين بسهولة من الحوامض ويحرر الهيدروجين والملح المقابل



٣- الالفة تجاه اللافلزات Affinity for non-metals

للسوديوم الافة عالية تجاه اللافلزات باستثناء الكربون والنتروجين ، فهو يتفاعل بشكل مباشر مع الهيدروجين ، الهالوجينات ، الكبريت ، الفسفور الخ لتشكيل المركبات المقابلة وذلك مع التسخين

٤- تفاعله كعامل مختزل Reducing agent

بسبب انخفاض قيمة طاقة التاين وامكانية الاكسدة العالية فيعمل الصوديوم كعامل مختزل قوي

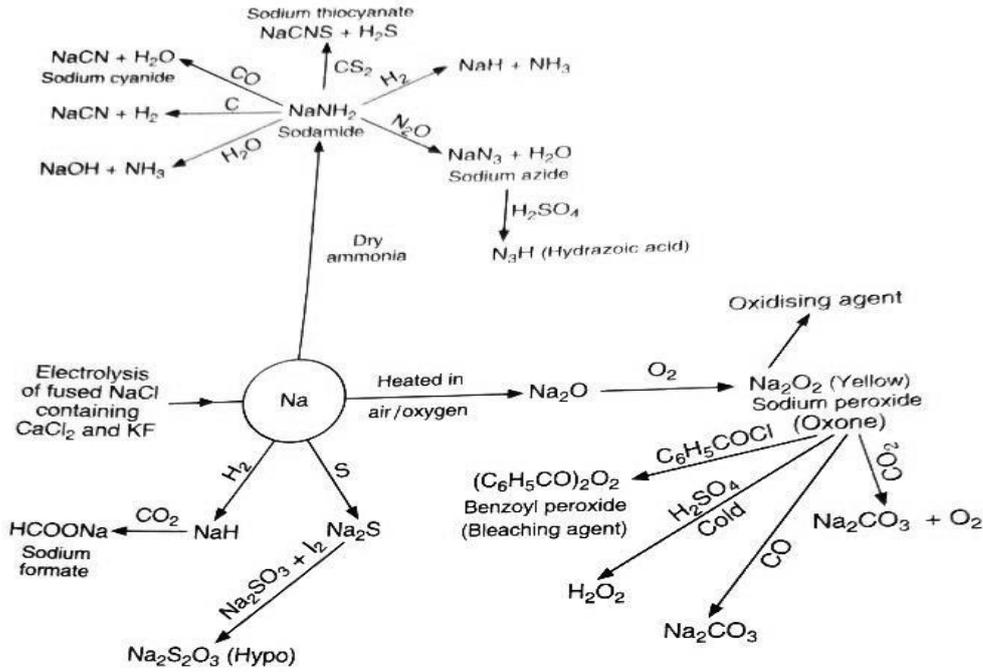


٥- فاعلية تجاه الامونيا Reactivity towards ammonia

عند امرار الامونيا على الصوديوم بدرجة ($300-400\text{ }^{\circ}\text{C}$) بعدم وجود الهواء ينتج اميد الصوديوم مع تحرر الهيدروجين



المخطط التالي يوضح اهم تحضير الصوديوم وتحضير اهم مركباته بشكل عام



Flowsheet diagram of properties of sodium and preparation of some important compounds

الاستخدامات Uses

يستخدم الصوديوم

- ١- في تصنيع مواد كيميائية مختلفة مثل (Na₂CO₃ , NaNH₂ , NaCN) وغيرها
- ٢- في صنع رباعي ايثلات الرصاص (المستخدم في رفع الرقم الاوكتاني للبنزين)
- ٣- في صناعة ملغم الصوديوم (يستخدم كعامل مختزل)
- ٤- يستخدم منصهر الصوديوم في المفاعلات النووية كوسط لنقل الحرارة
- ٥- في مصابيح بخار الصوديوم التي تنتج الضوء الاصفر
- ٦- ككاشف مختبري في التحليلات العضوية
- ٧- تستخدم سبيكة الصوديوم بوتاسيوم كمحرار (متحسس حراري) بدرجات الحرارة العالية
- ٨- يستخدم كعامل مختزل في صناعة المطاط الصناعي والاصباغ والادوية.....الخ
- ٩- كمبرد سائل في محطات الطاقة
- ١٠- يستخدم منصهر الصوديوم في انتاج الزركونيوم والتيتانيوم من كلوريداتهما

