

## الكيمياء اللاعضوية المرحلة الثانية / الفصل الثاني

د. محمد حامد سعيد

٢٠٢٠ / ٢٠١٩

المحاضرة السادسة

### Alkali Metals and their Compounds

### الفلزات القلوية ومركباتها :-

فلزات المجموعة الاولى (AI) عدا الهيدروجين تسمى بالفلزات القلوية وذلك بسبب ان هذه الفلزات عندما تتفاعل مع الماء تنتج محلول مائي قاعدي ،تحتل الفلزات القلوية مكانا في بداية كل دورة من دورات الجدول الدوري باستثناء الدورة الاولى التي تبدأ بالهيدروجين ، تعتبر هذه المجموعة الاكثر تجانسا من بين كل مجموعات الجدول الدوري حيث تظهر تشابها ملحوظا في تدرج خصائصها مع زيادة العدد الذري حيث يعطي التوزيع الالكتروني لذرات الفلزات القلوية بعض المعلومات عن خواصها الكيميائية وكذلك خواص المركبات التي تكونها ، حيث تمتلك هذه العناصر الترتيب الالكتروني للغاز النبيل مضاف له الكترون واحد في اوربتال من نوع s ، تكون طاقات التأين الاولى لعناصر هذه المجموعة واطنة وهي اوطأ مما هي عليه في جميع الذرات الاخرى، وتكون طاقة التأين الثانية اعلى كثيرا من الاولى وهكذا ، يعد فقدان الالكترون الاول عملية سهلة جدا ولما كان الايون الناتج يمتلك بنية الغاز النبيل الاكثر استقرارا لذا فإن هذه العملية تكون هي السائدة على كيمياء تفاعلات هذه العناصر وباستثناء بعض المركبات التي تظهر فيها الفلزات القلوية مرتبطة باصرة تساهمية فان معظم مركبات عناصر هذه المجموعة مركبات ايونية . وبسبب امتلاك ذرات وايونات الفلزات القلوية ابسط التوزيعات الالكترونية فليس غريبا ان تظهر تأثيرات الحجم والكتلة على خواصها الكيميائية والفيزيائية بصورة واضحة . وبسبب هذا التشابه في التوزيع الالكتروني للغلاف الخارجي وكذلك في التكافؤ لذا تشترك هذه العناصر في الكثير من الخواص الكيميائية. منها سلوكها كعوامل مختزله قوية جدا وتأكسدها عند تعرضها للهواء بشدة ، كما انها لا توجد بصورة منفردة في الطبيعة بسبب نشاطها الكيميائي وقدرتها على تكوين المركبات.

استمدت كلمة (alkali) قاعدي من الكلمة العربية Alquili وتعني (رماد النباتات) . الفلزات القلوية هي الأكثر تفاعلاً بين جميع الفلزات تتفاعل بسهولة مع الماء والهواء. لا توجد الفلزات القلوية حرة في طبيعتها لكنها توجد بصيغة املاح ، كونها تتفاعل بسرعة . وبسبب فعاليتها العالية يجب تخزينها في النفط هذا يمنع تفاعل الفلزات القلوية مع الأكسجين وبخار الماء في الهواء .

العدد الذري	الاسم	الرمز الكيميائي
3	Lithium	Li
11	Sodium	Na
19	Potassium	K
37	Rubidium	Rb
55	Cesium	Cs
87	Francium	Fr

### وجودها في الطبيعة :-

كما قلنا سابقا لا توجد العناصر الفلزية في الطبيعة بصورة حرة ، بسبب فرط نشاطها الكيميائي ، حيث تتواجد على شكل مركباتها الهالوجينية. فعنصر الصوديوم والبوتاسيوم يوجد على هيئة املاح من ترسبات الكلوريد والكبريتات ويمكن ان يوجد الصوديوم على هيئة بورات الصوديوم ( البوراكس )

(Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O) وأيضا على شكل كربونات الصوديوم (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) يعتبر كل من الصوديوم، والبوتاسيوم، من أكثر العناصر القلوية انتشاراً في القشرة الأرضية فهما العنصران السابع والثامن الأكثر وفرة بالقشرة الأرضية فمركباتهما شائعة جدا وقد عرفت واستخدمت منذ وقت طويل أما الليثيوم، والروبيديوم، والسيزيوم تكون ضعيفة الانتشار، وتبلغ نسبتها الوزنية المئوية، حوالي 2.6 للصوديوم، و2.4 للبوتاسيوم، و4×10<sup>-5</sup> لليثيوم، و10<sup>-6</sup> للروبيديوم وللـسيزيوم 10<sup>-7</sup> ، وتتواجد المعادن القلوية في الألومنيوم سيليكات، التي تحوي على الايونات القلوية متحدة مع السيلكون (Si) والأكسجين (O) والألمونيوم (Al) على شكل مركبات غير ذائبة، ومعقدة التركيب فعنصر الروبيديوم يمكن الحصول عليه كنتاج عرضي من عملية استخراج الليثيوم من خام الليبودايت (K<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>21</sub>(OH.F)<sub>3</sub>) اما عنصر السيزيوم فيوجد في معدن يسمى البولوسايت (2Cs<sub>2</sub>O·2Al<sub>4</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O) أي ان الروبيديوم والسيزيوم توجد على شكل شوائب فقط في فلزات المعادن القلوية، بينما يوجد الليثيوم في بعض الفلزات الطبيعية. العنصر الاخير هو الفرنسيوم ( عنصر مشع) فترة عمر النصف صغيرة جدا ٢١ دقيقة وبالتالي لايعرف الكثير عن هذا العنصر وينتج ومن خلال الانحلال الاشعاعي لنظير الاكتينيوم <sup>227</sup>AC<sub>89</sub> بواسطة اشعة الفا يتواجد الفرنسيوم في الطبيعة في مركبات المعادن المشعة الطبيعية فقط.



يوضح الجدول التالي النسبة المئوية والوفرة النسبية للفلزات القلوية في القشرة الأرضية بالوزن

Element العناصر	Percentage النسبة المئوية	Relative abundance الوفرة النسبية
Li	0.0018	35
Na	2.27	7
K	1.84	8
Rb	0.0078	23
Cs	0.00026	46

### التوزيع الإلكتروني :- Electronic Configuration

الجدول التالي يبين التوزيع الإلكتروني للأغلفة الداخلية والخارجية للفلزات القلوية

Element	At. No.	Electronic configuration	Configuration of the valency shell
Li	3	1s <sup>2</sup> , 2s <sup>1</sup>	2s <sup>1</sup>
Na	11	1s <sup>2</sup> , 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> , 3s <sup>1</sup>	3s <sup>1</sup>
K	19	1s <sup>2</sup> , 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> , 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> , 4s <sup>1</sup>	4s <sup>1</sup>
Rb	37	1s <sup>2</sup> , 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> , 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup> , 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> , 5s <sup>1</sup>	5s <sup>1</sup>
Cs	55	1s <sup>2</sup> , 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> , 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup> , 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>10</sup> , 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> , 6s <sup>1</sup>	6s <sup>1</sup>
Fr	87	1s <sup>2</sup> , 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> , 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup> , 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>10</sup> 4f <sup>14</sup> , 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>10</sup> , 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> , 7s <sup>1</sup>	7s <sup>1</sup>

تحتوي الاغلفة الخارجية ( الاوربنالات الخارجية ) لهذه العناصر على إلكترون واحد وتحتوي الاوربنالات قبل الأخيرة (التي تلي الأبعد) على ٨ إلكترونات إلا في أول عضو ، وهو الليثيوم ، الذي يحتوي على إلكترونين ،

وهو العدد الذري للهيليوم. وبما ان آخر إلكترون يوجد في (ns-orbital)، تسمى هذه العناصر بعناصر (الركن S) s-block. يظهر الليثيوم خصائص غير طبيعية إلى حد ما حيث أن تكوينه الإلكتروني مختلف قليلاً عن باقي الأعضاء. بسبب تشابهها في التكوين الإلكتروني، يتم وضعها في نفس المجموعة في الجدول الدوري.

### الخواص الفيزيائية :- Physical Properties

العناصر القلوية معتدلة الصلابة لينة يمكن قطعها بالسكين باستثناء الليثيوم الذي يعد صلب جدا ويرجع ذلك إلى قلة الحجم وزيادة السالبية الكهربائية مما يؤدي إلى زيادة قوة الرابطة بين الذرات. عناصر الفلزات القلوية بيضاء ذات بريق فضي يتلاشى بريقها عند قطعها بالسكين بسبب الأكسدة السطحية حيث يرجع المعان لهذه العناصر إلى وجود الكترولونات متحركة في الشبكة الفلزية وهو نفس السبب الذي يجعل هذه المعادن ناعمة وتزداد هذه النعومة مع زيادة العدد الذري بسبب نقصان المستمر في قوة الترابط بين ذرات الفلز.

تعد ذرات عناصر مجموعة الفلزات القلوية الأكبر بالمقارنة مع ذرات الدورات الأفقية في الجدول الدوري، وينخفض الحجم بشكل كبير عند فقدان الكترولون من الغلاف الخارجي ويتحول العنصر إلى أيون موجب أحادي الشحنة  $M^+$  وهذا يرجع لسببين أساسيين الأول هو أنه تم إزالة غلاف خارجي لذرات ثانياً ان الشحنة الموجبة للنواة سوف تعمل على عدد أقل من الكترولونات وبذلك يكون الربط أقوى وبالتالي يتقلص الحجم. بشكل عام يزداد الحجم الذري وكذلك الأيوني من الليثيوم إلى الفرانسيوم وذلك لزيادة عدد الاغلفة التي تحيط بالنواة.

كل عناصر المجموعة هي معادن خفيفة، كثافتها واطئة حيث يطفو الليثيوم والصوديوم والبوتاسيوم على الماء، تزداد الكثافة بزيادة العدد الذري باستثناء البوتاسيوم الذي يكون أخف من الصوديوم، ويعود سبب في الكثافة الواطئة لهذه العناصر إلى امتلاكها حجم ذري كبير كما ان شذوذ في كثافة البوتاسيوم يعزى أيضاً إلى زيادة الحجم الذري مقارنة مع الصوديوم.

طاقة الشبكية البلورية لعناصر هذه المجموعة تكون منخفضة نسبياً بسبب وجود الكترولون واحد في غلاف التكافؤ وبالتالي فإن هذه العناصر تمتلك درجة انصهار ودرجة غليان واطئة، ويزداد هذا الانخفاض مع زيادة العدد الذري لعناصر هذه المجموعة.

تمتلك هذه العناصر طاقات تأين واطئة وذلك لبعد الكترولون التكافؤ عن النواة وبهذا يكون لها ميل كبير لفقدان الكترولون التكافؤ وهذه الطاقة تقل مع زيادة العدد الذري في حين تكون طاقة التأين الثانية أكبر بكثير مقارنة مع طاقة التأين الأولى أما بما يخص السالبية الكهربائية فإن هذه المعادن تمتلك سالبية كهربائية واطئة تقل مع زيادة العدد الذري لعناصر هذه المجموعة.

تعد هذه العناصر موصلة جيدة للحرارة والكهرباء ويعود ذلك إلى وجود الكترولون في غلاف التكافؤ حر الحركة ضمن بيئة ذرات عناصر هذه المجموعة حيث تمتلك الذرات بنية بلورية للمكعب مركزي الجسم

الكثافة Density (g/ml)	درجة الغليان Boiling Point (K)	درجة الانصهار Melting Point (K)	نصف القطر الذري Metallic radii (ppm)	نصف القطر الايوني Ionic radii (ppm)	السالبية الكهربائية Electron egativity	طاقة التأين Ionization Energies		العنصر Element
						II	I	
0.540	1615	454	152	76	1.0	75.6	5.39	Li
0.972	1156	371	186	102	0.9	47.3	5.14	Na
0.859	1032	336	227	138	0.8	31.8	4.34	K
1.525	961	312	248	152	0.8	27.4	4.18	Rb
1.903	944	302	265	167	0.7	23.4	3.89	Cs

لعناصر هذه المجموعة طبيعة اختزالية واضحة ، وكما نعلم بان العنصر الذي يعمل كعامل مختزل يمتلك طاقة تأين واطئة وبما ان عناصر هذه المجموعة تمتلك طاقات تايين واطئة فانها تسلك سلوك عوامل مختزلة قوية ، وبما ان طاقات التأين تقل مع زيادة العدد الذري لعناصر هذه المجموعة فان الخاصية الاختزالية تزداد مع زيادة العدد الذري فيكون Li اقلها و Cs اكبرها قوة اختزالية

## الخواص الكيميائية :- Chemical properties

الفلزات القلوية تكون اكثر الفلزات فاعلية ويعو السبب في ذلك الى

- ١- تمتلك طاقة تايين واطئة حيث تفقد الكترون تكافؤ بسرعة لتكون الايون الموجب الاحادي  $M^+$
- ٢- تمتلك حرارة تبخر واطئة وسهولة تحولها الى طور البخار
- ٣- تمتلك طاقة تميؤ عالية

تتفاعل الفلزات القلوية بدرجات متفاوتة مع الاوكسجين والهيدروجين والهالوجينات . ففي حالة الاوكسجين تعتمد طبيعة الناتج على الفلز القلوي وهكذا ، لايتفاعل الليثيوم عند درجة حرارة اقل من ١٠٠م° وعند درجة حرارة ٢٠٠م° يتكون اوكسيد الليثيوم  $Li_2O$ ، كما يعطي الصوديوم مزيجا من الاكاسيد والبيروكسيد  $Na_2O_2$  ويعطي البوتاسيوم  $KO_2$  عند درجة ٢٠٠م° و  $K_2O_2$  عند درجات الحرارة الاعلى وتحت ظروف خاصة يعطي السيزيوم اي من الاكاسيد الثانوية في السلسلة  $Os_3$  و  $Cs_7O_2$  و  $Cs_4O$  و  $Cs_7O$  . يعطي تسخين الفلزات القلوية مع الهيدروجين والهالوجينات ---- الهيدريدات والهاليدات على التوالي



بصورة عامة تزداد الفعالية للفلز القلوي مع زيادة العدد الذري فمثلا يتفاعل الليثيوم بشكل طبيعي مع سائل البروم لكن البوتاسيوم يتفجر كما يتفاعل الليثيوم بسهولة مع غاز النتروجين ويكوين النتريد



في حين لا يحدث هذا التفاعل مع الفلزات القلوية الاخرى

تتفاعل جميع الفلزات القلوية مع الهواء حيث يتكون الهيدروجين في هذه العملية وندرج أدناه بعض التفاعلات العامة لفلزات الترابية القلوية



## 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 تنج 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- كاربونات الليثيوم  $Li_2CO_3$  اقل استقرار ، وتتفكك بالحرارة



بينما لا تتفكك باقي كاربونات 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 المناظرة لباقي عناصر الفلزات القلوية قابلة للذوبان في الماء