الزمرة الأولى

زمرة القلويات (IA)

جدول يبين التركيب الإلكتروني وحالات الأكسدة لعناصر الزمرة الأولى

Elements	Electronic configuration	Oxidation states
Lithium (Li)	$_{2}[He]_{2}s^{1}$	+1
Sodium (Na)	$_{10}[Ne]_{3}s^{1}$	+1
Potassium (K)	$_{18}[Ar]_{4}s^{1}$	+1
Robdium (Rb)	$_{36}[Kr]_{5}s^{1}$	+1
Cesium (Cs)	$_{54}[Xe]_{6}s^{1}$	+1
Fransium (Fr)	$_{86}[Rn]_{7}s^{1}$	+1

ومن ملاحظة الجدول فإن عناصر الزمرة الأولى لها حالة أكسدة واحدة هي (1+) للوصول إلى الترتيب الإلكتروني المشابه للغازات النبيلة أو أقرب غاز نبيل لها.

وجود عناصر زمرة القلويات

1. يتوفر كل من فلز Na و K في الطبيعة بشكل جيد بحيث يتواجد Na في القشرة الأرضية بنسبة 2.83% بينما K بنسبة أقل حوالي 2.53%. ويعتبر فلز Na هو المصدر الرئيسي لملح الطعام المتواجد في مياه البحار الذي يستخلص بوساطة عملية التبخير بينما يكون كلوريد البوتاسيوم (KCl) أقل ذوباناً من NaCl لذلك يتم فصله بوساطة البلورة الجزيئية.

2. يتواجد بقية عناصر زمرة القلويات بنسب أقل (أقل تواجداً) مقارنة مع كل من Na و K. أي وجد أن Li و Rb و Cs كان تواجدهم قليل نسبياً في العديد من خامات السليكا. فتواجد الليثيوم في خام $LiAlSi_2O_6$ الذي يسخن مع كمية محسوبة من أوكسيد الكالسيوم (CaO) ويستخلص هيدروكسيد الليثيوم المتكون بوساطة الماء. وتكون نسبته بالطبيعة 6.5×10^{-30}%. وإن ($LiAlSi_2O_6$) هي سلاسل لا نهائية من الأيونات السالبة للسليكات تدعى البيروكسينات (Pyroxenes).

3. أما Cs فيوجد في معدنين متميزين هم البولوسايت (Pollucite) وهي سليكات الألمنيوم السيزيوم المتميئة ومعدن الرودزايت وهي بورات الألمنيوم والبريليوم والصوديوم والسيزيوم المتميئة ونسبته بالطبيعة 7×10^{-40}%.

4. بينما Rb لا يوجد على هيئة ملح نقي، وقد وجد ممزوجاً مع السيزيوم ونسبته بالطبيعة 3.1×10^{-20}%.

5. يحضر Fr بكميات ضئيلة نتيجة التحلل الإشعاعي لبعض النظائر المشعة.

صفات عناصر زمرة القلويات

1. تكون فلزاتها ذات لون أبيض-فضي بينما Cs ذات لون أصفر-ذهبي.

2. جميع فلزاتها لينة ما عدا Li يكون أقل ليونة بسبب درجة انصهاره العالية وتحفظ فلزاتها في مذيبات هيدروكاربونية مثل النفط أو البارافين وذلك لكونها شديدة الفعالية مع الماء بحيث تزداد فعاليتها بزيادة العدد الذري لعناصر هذه الزمرة محررة غاز الهيدروجين كما في المعادلة الآتية:

$$M + H_2O \rightarrow MOH + \frac{1}{2}H_2\uparrow$$

عناصر الزمرة الأولى = M

3. تكون مركباتها أيونية في الغالب إلا أن عناصرها تكون مركبات عضوية فلزية (Organometallic Components) بحيث ترتبط الليكاندات الأحادية أو الكيليتية لهذه الفلزات مكونة أواصر ذات صفة تساهمية ولكن بنسب ضئيلة جداً.

4. تتفاعل جميع الفلزات مع الهالوجينات مكونة هاليدات الفلزات

$$2M + X_2 \rightarrow 2MX \qquad (M = \text{عناصر الزمرة الأولى})$$

5. تتشابه في خواصها الكيميائية بسبب التشابه في تركيبها الإلكتروني الخارجي بزيادة العدد الذري لعناصر الزمرة الأولى.

الفائدة من عناصر الزمرة الأولى

عنصر الليثيوم Li

1. يستعمل كعامل مخفف وفي تنقية الفلزات.

2. يستعمل كاربونات الليثيوم (Li_2CO_3) في معالجة بعض الحالات التنفسية غير أن الكمية الكبيرة منه تؤدي إلى حدوث ضرر بالغ في الجهاز العصبي المركزي.

3. تدخل مركباته في صناعة الزجاج وطلائه وصناعة المواد الخزفية.

عنصر الصوديوم Na

1. يعتبر Na كمصدر مهم وعلى نطاق واسع المستخدم بشكل NaCl كمادة حافظة وكمصدر لبقية أملاح الصوديوم.

2. يذوب فلز الصوديوم في الزئبق مكوناً ملغم الصوديوم (Hg-Na) الذي يكون سائلاً عند احتوائه على نسبة قليلة من Na وكذلك يعتبر كعامل مختزل جيد في الكيمياء العضوية واللاعضوية.

3. يستخدم سائل Na في عملية التبادل الحراري لبعض المفاعلات النووية.

4. يدخل فلز Na في تحضير مشتقات الكيل الرصاص بشكل سبيكة Pb-Na لغرض استخدامه كمادة مانعة حدوث الفرقعة في بنزين المحركات ذات الاحتراق الداخلي.

5. يدخل Na لأغراض تحضيرية عديدة في الكيمياء العضوية كالأصباغ والعقاقير والصابون والورق و... الخ.

عنصر البوتاسيوم K

1. هو أحد الأغذية الرئيسية للنباتات لكون مركبات البوتاسيوم مهمة بالأسمدة.

2. يعتبر أيون البوتاسيوم من المكونات الأساسية للتركيب الداخلي للخلايا الحية وكذلك يعتبر K^+ كعامل مؤكسد في اشتعال البارود.

طرائق تحضير عناصر الزمرة الأولى

1. فلز الليثيوم (Li)

يحضر بوساطة التحلل الكهربائي لمزيج من كلوريدات الليثيوم والبوتاسيوم.

2. فلز الصوديوم (Na)

يحضر من التحلل الكهربائي لمنصهرات أملاحها أو لمنصهر مزيج ملحي ذي درجة انصهار واطئة مثل منصهر (60% $CaCl_2$ - 40% NaCl) حيث ينصهر عند درجة 505 °م وهذه الدرجة تكون أقل من درجة انصهار NaCl النقي أي أقل بحوالي 300 °م، ويكون القطب الموجب من الكاربون والقطب السالب من الحديد وعند هذه الظروف يكون جهد تفريغ الصوديوم أقل من الكالسيوم إضافة إلى الكميات القليلة من الكالسيوم المتحررة تكون غير ذائبة في منصهر الصوديوم ويمكن عزلها بسهولة.

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

($Na^+ + e^- \rightarrow Na$ صوديوم نقي)

3. فلز البوتاسيوم (K)

وتحضيره بوساطة التحلل الكهربائي يكون صعباً وذلك

(1) درجة انصهاره واطئة.

(2) تطاير الفلز.

(3) عند التحلل الكهربائي لمزيج من منصهرات أملاح البوتاسيوم يكون تفريغ البوتاسيوم آخرها.

وبذلك فإن الطريقة الحديثة لتحضير البوتاسيوم تتم بفصل بخار الصوديوم مع منصهر كلوريد البوتاسيوم في برج التجزئة حيث تتكون سبيكة (K-Na) ويمكن فصلها إلى مكوناتها بالتقطير.

$$KCl + Na \rightarrow NaCl + K^+$$

(منصهر) (بخار)

($K^+ + e^- \rightarrow K$ فلز البوتاسيوم النقي)

4. فلز الروبيديوم (Rb) وفلز السيزيوم (Cs)

يحضران باختزال كلوريدات هذه الفلزات بوساطة الكالسيوم عند 800 °م وتحت ضغط مخلخل.

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

$$2CsCl + Ca \rightarrow CaCl_2 + 2Cs$$

5. فلز الفرانسيوم (Fr)

يحضر بتفاعلات نووية من إشعاع عنصر الأكتينيوم (Ac) لدقائق أشعة-X بحيث يتكون Fr ذي عمر النصف ($t_{1/2}$) يساوي 22 دقيقة يطلق أشعة β ليعطي عنصر الراديوم (Ra) المشع.

$$\rightarrow {}^{223}_{87}Fr + {}^{4}_{2}He\ {}^{227}_{89}Ac$$

$$\xrightarrow{22\ min} {}^{223}_{88}Ra + \beta^{-}\ {}^{223}_{87}Fr$$

شذوذ الليثيوم عن باقي أفراد زمرة القلويات

1. يعود شذوذ الليثيوم عن باقي أفراد زمرته إلى قوة استقطابه العالية

$$\text{قوة الاستقطاب} = \frac{\text{الشحنة الأيونية}}{\text{نق}^2}$$

والاستقطاب: هو تشوه اعتيادي يحدث بين آيونين لأي مزدوج آيوني A^+B^-.

وإن قوة استقطاب الليثيوم أكبر من باقي أفراد زمرة القلويات بسبب صغر حجمه وتركيز الشحنة الموجبة عليه كبيرة لذلك ستزداد قابلية الأيون على الاستقطاب لتكوين آصرة تساهمية مستقطبة.

$$\rightarrow Cl^{\delta^-}\ Li^{\delta^+}$$

)آصرة تساهمية مستقطبة(

والمشابه للآصرة $\rightarrow H^{\delta^+}\ F^{\delta^-}$

2. لا تكون كبريتات الليثيوم أملاح مزدوجة بينما باقي أفراد زمرته تكون أملاح مزدوجة وهذا يعود لكون أن أملاح باقي عناصر زمرته تتكون من آواصر آيونية بينما أملاح الليثيوم تكون أواصر تساهمية.

3. يكون الليثيوم أكثر صلابة عن باقي أفراد زمرته بسبب قوة استقطابه العالية وفعاليته العالية وكثافة الشحنة الموجبة العالية.

4. تذوب هاليدات وألكيلات الليثيوم بالمذيبات العضوية مثل ايثر - ايثانول نظراً لطبيعتها التساهمية بينما باقي عناصر زمرته لا تذوب بالمذيبات العضوية لاحتوائها على آصرة آيونية فعند المقارنة بين LiCl و NaCl بحيث أن LiCl تذوب بالمذيبات العضوية بينما NaCl لا تذوب بالمذيبات العضوية.

محاليل الفلزات القلوية في سائل الأمونيا

1. تذوب الفلزات القلوية في سائل الأمونيا مكوناً محلولاً مخفف ذو لون أزرق.

$$Na + NH_{3(aq.)} = NaNH_2 + ½H_2$$

2. يكون هذا المحلول موصل جيد للتيار الكهربائي وذو صفة بارامغناطيسية بسبب وجود إلكترونات منفردة في المحلول.

$$\rightleftharpoons \quad Na_{(s)} + \ddot{N}H_3 \quad \rightleftharpoons Na\ (Solution) \qquad Na^+ + e^-$$

3. تقل صفة البارامغناطيسية كلما زاد تركيز المحلول ويعزى ذلك إلى إمكانية تجمع الإلكترونات لتكوين أزواج إلكترونية، وقد أوضحت ذلك دراسات طيف الرنين المغناطيسي (n.m.r) والإلكتروني على وجود إلكترونات معزولة (Individual Electrons) $2e \qquad e_2 \rightarrow$

4. تمتلك محاليل الفلزات في سائل الأمونيا كثافات أقل من كثافة المذيب النقي (سائل الأمونيا) وذلك بسبب التنافر الذي يحصل بين الإلكترونات المنفردة المنتشرة بالمحلول وبين إلكترونات المزدوج الإلكتروني غير المتآصر في جزيئة الأمونيا مما يؤدي إلى حدوث فجوات في المحلول على أساس أن الكثافة = الكتلة\الحجم فيزداد الحجم بزيادة الفجوات وبذلك تقل الكثافة.

5. عند زيادة تركيز المحلول للفلز القلوي في سائل الأمونيا تتكون عناقيد من الأيونات الفلزية (Metalion clusters)، وعندما يكون التركيز أكثر من (3M) يتلون المحلول بلون نحاسي براق.

مركبات العناصر القلوية

1. الهاليدات

وتقسم إلى:

(أ) الهاليدات الأحادية. (ب) متعدد الهاليدات للعناصر القلوية.

(أ) الهاليدات الأحادية

1) جميع هاليدات العناصر القلوية (ما عدا CsCl و CsBr و CsI) تكون ذات بنية مكعبة مثل كلوريد الصوديوم حيث كل آيون صوديوم يكون محاط بستة آيونات كلوريد وكل آيون كلوريد محاط بستة أيونات صوديوم.

2. تكون الهاليدات المتبلورة عموماً آيونية ما عدا KI يكون تساهمي إلى حد ما.

3. تكون هاليدات الليثيوم أكثر ذوبانية في الكحول والإيثر من بقية مركبات أفراد زمرتها المتشابهة وذلك بسبب الخواص التساهمية.

(ب) متعدد الهاليدات للعناصر القلوية

متعدد الهاليدات قد تكون متشابهة مثل آيون ثلاثي اليوديد (I_3^-) أو متعدد الهاليدات المختلطة مثل (ICl_2^-).

إن كل من Li و Na لا يكونان مركبات مع I_3^- بينما K يكون مركب أحادي الماء بصيغة ($KI_3.H_2O$) ومع Rb و Cs يكونان مركبات لا مائية متبلورة مثل RbI_3 و CsI_3 وكذلك $RbBr_3$ و $CsBr_3$، ويمكن أن يكونان مركبات مع هاليدات مختلطة مثل ICl_2^-.

ففي حالة Li و Na لا يكونان مركبات مع I_3^- بسبب الحجم الصغير وتركيز الشحنة الموجبة تكون عالية مما يؤدي إلى تحديد انتشار ومنح الشحنة السالبة لأيون اليود (I^-) إلى جزيئة اليود (I_2) لتكوين (I_3^-).

$$I^- + I_2 \rightleftharpoons I_3^- \qquad (I{-}I{-}I)^-$$

بينما كل من K و Rb و Cs يكون حجمها أكبر وتركيز الشحنة الموجبة قليل مما يسمح بانتشار الشحنة السالبة مع تكوين أيون ثلاثي اليوديد.