

هیدروژن

هیدروژن تنها عنصری است که در هیچ یک از گروه‌های جدول تناوبی عنصرها، محل مناسبی برای آن وجود ندارد. هیدروژن از بعضی جهات به فلزهای قلیایی و از جهاتی هم به هالوژنها شباهت دارد، ولی تفاوت آن با عنصرهای این دو گروه به قدری است که می‌توان گفت هیدروژن در جدول تناوبی عنصرها برای خود موقعیتی منحصر به فرد دارد. تشکیل یونهای مثبت و منفی از هیدروژن در مقایسه با فلزهای قلیایی و هالوژنها مشکلتر است. هیدروژن در بسیاری از موارد، با تشکیل پیوند کوالانسی ساده به عنصرهای دیگر می‌پیوندد. هیدروژن فراوانترین عنصر در کره زمین است. آب که $11/19$ درصد وزنی آن هیدروژن و $88/81$ درصد وزنی آن اکسیژن است، 70 درصد سطح زمین را به صورت اقیانوسها، رودخانه‌ها، دریاچه‌ها و سایر منابع آبی می‌پوشاند. مقدار هیدروژن، H_2 ، در جو زمین بسیار اندک است. هیدروژن در زمین به صورت ترکیب با سایر عنصرها یافت می‌شود. علاوه بر آب موجود در هیدروسفر (آب‌کره)، در گیاهان و جانوران نیز مقدار قابل توجهی آب وجود دارد. همچنین، در گیاهان و جانوران مقداری هیدروژن به صورت ترکیب در پروتئینها، چربیها و قندها یافت می‌شود. هیدروژن یکی از عنصرهای سازنده سوخته‌های فسیلی نیز به شمار می‌رود.



خواص هیدروژن

هیدروژن سبکترین عنصر است و مولکول آن گازی بی‌رنگ، بی‌بو و بی‌طعم است. خواص

هیدروژن در جدول زیر خلاصه شده است. دمای جوش و دمای ذوب بسیار کم هیدروژن نشانه‌ای از

ضعیف بودن نیروهای جاذبه بین مولکولی در حالت‌های مایع و جامد آن است. چگالی هیدروژن در حدود

$\frac{1}{14}$ چگالی هواست و انحلالپذیری آن در آب بسیار کم است.

جدول خواص هیدروژن

خواص مولکولی	خواص اتمی
دمای ذوب ($^{\circ}C$)	-259/2
انرژی یونش (kJ/mol)	1312/5
دمای جوش ($^{\circ}C$)	-252/8
الکترونخواهی (kJ/mol)	72/7
چگالی (gr/cm^3)	$8/99 \times 10^{-5}$
الکترونگاتیوی (مقیاس پائولینگ)	2/1
طول پیوند (\AA)	0/742
شعاع اتمی (\AA)	0/37
انرژی تفکیک پیوند (kJ/mol)	436
شعاع یونی H^{-} (\AA)	2/1

هیدروژن گازی آتشگیر است و با آن باید با احتیاط کار کرد. هیدروژن در دمای زیاد یا بر اثر

جرقه الکتریکی با اکسیژن ترکیب شده، آب می‌دهد. هوایی که حداقل 4/1 درصد تا حداکثر 74/2

درصد حجمی هیدروژن داشته باشد، بالقوه منفجر شونده است.

انرژی تفکیک پیوند هیدروژن - هیدروژن نسبتاً زیاد است و از این رو، مولکول هیدروژن بسیار پایدار است.



چون مقدار زیادی انرژی برای گسستن پیوند $H-H$ لازم است، فعالیت شیمیایی این مولکول زیاد نیست و بسیاری از واکنشهای آن کند است. از این رو، انجام یک واکنش رضایتبخش با مولکول H_2 به دمای زیاد یا کاتالیزگر نیاز دارد. این کاتالیزگرها در بسیاری از موارد مولکول را شکسته، به اتم تبدیل می‌کنند. اتمهای هیدروژن از نظر شیمیایی بسیار فعالند.

یون H^+ صرفاً یک پروتون است و هیچ یون مثبت دیگری که دارای بار $+1$ باشد به کوچکی یون هیدروژن و چگالی بار هیچ یونی به بزرگی چگالی بار یون H^+ نیست، زیرا در یون هیدروژن، بار مثبت پروتون کاملاً بدون حفاظ است. اگرچه H^+ در منطقه بالای جو وجود دارد، ولی معمولاً با یک یا تعداد بیشتری مولکول آب همراه است. یون H^+ را در محلول آبی به صورت یون هیدرونیوم، H_3O^+ ، نشان می‌دهند.

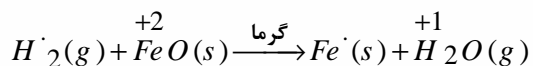
آرایش الکترونی هیدروژن به صورت $1s^1$ است و به دو طریق می‌تواند به آرایش گاز نجیب بعدی یعنی، هلیم ($1s^2$) برسد: (1) با اضافه شدن یک الکترون به آن و تشکیل یون هیدرید، H^- ، یا (2) توسط اشتراک الکترون با اتم دیگر در یک پیوند کوالانسی. هیدروژن در بیشتر ترکیبهای خود پیوند کوالانسی دارد. مولکول هیدروژن که دو پروتون و دو الکترون دارد، سبکترین و ساده‌ترین مولکول است. تشکیل پیوند هیدروژنی یکی از خواص ویژه هیدروژنی است که به وسیله پیوند کوالانسی به یک اتم کوچک و کاملاً الکترون‌گاتیو (مثل فلئور، اکسیژن یا نیتروژن) متصل شده است. یون هیدرید فقط از

ترکیب هیدروژن با فلزهایی که به آسانی الکترون از دست می‌دهند، تشکیل می‌شود. مانند سدیم

هیدرید، NaH .

اغلب، مولکول هیدروژن به صورت یک عامل کاهنده عمل می‌کند و عدد اکسایش آن از صفر به

یک تغییر می‌کند؛ مانند کاهش آهن (II) اکسید به آهن فلزی



در کلیه واکنشهایی، جز در مورد تشکیل هیدرید فلزها، مولکول هیدروژن یک عامل کاهنده

است و در محصولاتی که بدست می‌آید، هیدروژن عدد اکسایش +1 دارد و به وسیله پیوند کووالانسی به

عنصری با الکترون‌گاتیوی بیشتر متصل شده است. در هیدرید فلزها، عدد اکسایش هیدروژن -1 است.

ایزوتوپهای هیدروژن

هیدروژن سه ایزوتوپ دارد که فراوانترین آنها هیدروژن معمولی (پروتیم) با عدد جرمی یک است

و در هسته خود یک پروتون دارد و با علامت 1_1H نشان داده می‌شود. دو ایزوتوپ دیگر هیدروژن عدد

جرمی 2 و 3 دارند. ایزوتوپی که دارای عدد جرمی دو است در هسته خود یک پروتون و یک نوترون دارد

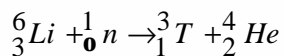
و آن را دوتریم یا هیدروژن سنگین می‌نامند و آن را با علامت 2_1H یا D مشخص می‌کنند. هیدروژنی

که دارای عدد جرمی سه است، در هسته خود یک پروتون و دو نوترون دارد و تربیم خوانده می‌شود و

آن را با علامت 3_1H یا T مشخص می‌کنند. تربیم برخلاف هیدروژن معمولی و دوتریم که هسته پایدار

دارند، پرتوزا است. مقدار تربیم در طبیعت فوق‌العاده کم است و آن را معمولاً از طریق واکنش هسته‌ای

بین لیتیم و نوترون بدست می‌آورند.



در یک واکنش معین، نسبت اجزای سازنده محصول بدست آمده توسط هر یک از این سه

ایزوتوپ یکسان است، زیرا آرایش الکترونی هر سه ایزوتوپ به صورت $1s^1$ است. مثلاً، در واکنش کلر با

هیدروژن معمولی، دو تریتم و تریتیم به ترتیب HCl ، DCl و TCl تشکیل می‌شود. تنها تفاوت این

واکنشها در سرعت آنهاست که برای هیدروژن معمولی از همه بیشتر و برای تریتیم از همه کمتر است.

خواص فیزیکی D_2 ، H_2 و همچنین D_2O ، H_2O (آب سنگین) در جدول با هم مقایسه شده است.

توجه کنید که ایزوتوپهای هیدروژن از نظر خواص شیمیایی یکسانند.

مقایسه خواص فیزیکی D_2 ، H_2 و همچنین D_2O ، H_2O

D_2O	H_2O	D_2	H_2
3/8	0/0	-254/4	-259/2
	دمای ذوب ($^{\circ}C$)		دمای ذوب ($^{\circ}C$)
100/0	101/4	-249/5	-252/8
	دمای جوش ($^{\circ}C$)		دمای جوش ($^{\circ}C$)
1/10	0/997	0/742	0/742
	چگالی (gr/cm^3)		طول پیوند (Å)
	(در دمای $25^{\circ}C$)	441	436
	انرژی تفکیک پیوند (kJ/mol)		انرژی تفکیک پیوند (kJ/mol)
6/002	0/196	0/117	6/270
	گرمای ذوب (kJ/mol)		گرمای ذوب (kJ/mol)
40/6	1/225	0/903	41/6
	گرمای تبخیر (kJ/mol)		گرمای تبخیر (kJ/mol)

خواص هیدروژنهای اورتو و پارا

همه مولکولهای دو اتمی جور هسته که اسپین هسته آنها صفر نباشد، دارای ایزومرهای اسپین هسته‌ای هستند. این اثر ابتدا در مولکول دو اتمی دی‌هیدروژن که بسیار قابل توجه است و سپس در مورد مولکولهای D_2 , T_2 , $^{14}N_2$, $^{15}N_2$, $^{17}O_2$ و ... مشاهده و آشکار شد. هرگاه، دو اسپین هسته‌ای هم جهت (موازی) باشند (هیدروژن اورتو) عدد کوانتومی اسپین هسته‌ای حاصل برابر $(+ \frac{1}{2}, + \frac{1}{2})$ یعنی $(+ \frac{1}{2}, + \frac{1}{2})$ و همترازی اسپین $(2s+1)$ برابر 3 است. هرگاه، دو اسپین هسته‌ای در خلاف جهت یکدیگر (ضد موازی) باشند (هیدروژن پارا)، اسپین هسته‌ای حاصل صفر و چندگانگی اسپین 1 است.

تبدیل این دو حالت به یکدیگر، مستلزم یک جهش غیرمجاز از یک حالت سه‌تایی به یک حالت یکتایی بوده و معمولاً کند است، مگر آنکه یک ماده جامد یا گونه پارامغناطیس بکار برده شود که در آن صورت پیوند $H-H$ را ضعیف یا گسسته می‌کند و یا سبب بهم خوردن نظم مغناطیسی آن می‌شود.

نمونه‌های بارز این کاتالیزورها عبارتند از پالادیم، پلاتین، Fe_2O_3 فعال شده و NO .

هیدروژن پارا انرژی پایینتری دارد و در دماهای پایینتر بیشتر تشکیل می‌شود. در بالاتر از

دمای $0 K$ مولکول دی‌هیدروژن 100٪ به صورت پارا وجود دارد و با افزایش دما غلظت تعادلی

هیدروژن اورتو به تدریج افزایش می‌یابد و در بالاتر از دمای معمولی به نسبت 3 مولکول هیدروژن اورتو

به 1 مولکول هیدروژن پارا می‌رسد. درصد هیدروژن پارا در چند دما عبارتند از:

دما	20K	60K	100K	210K	273K
-----	-----	-----	------	------	------

25/1 25/7 38/5 65/4 99/8 درصد

یعنی، اگرچه اساساً می‌توان هیدروژن پارای خالص بدست آورد، اما هیچگاه نمی‌توان یک نمونه

هیدروژن که شامل بیش از 25/1 درصد هیدروژن اورتو باشد، بدست آورد.

از لحاظ خواص فیزیکی، این دو نوع هیدروژن، تفاوت ناچیزی با یکدیگر دارند. برای مثال، دمای

ذوب هیدروژن پارا اندکی از دمای ذوب هیدروژن اورتو پایینتر است و به روش کروماتوگرافی گازی در

دمای پایین می‌توان آن دو را از یکدیگر جدا کرد.

واکنشهای هیدروژن

در این بخش به بررسی واکنشهای هیدروژن می‌پردازیم.

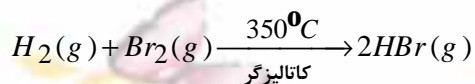
الف. واکنش با عنصرها:

مولکول هیدروژن با بسیاری از عنصرها به طور مستقیم ترکیب می‌شود. واکنش هیدروژن با

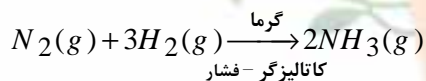
نافلزها در دمای زیاد صورت می‌گیرد و در این واکنشها، ترکیبهایی با پیوند کوالانسی تشکیل می‌شود.

مثلاً، هیدروژن با تمام هالوژنها ترکیب می‌شود و هیدروژن هالیدها را بوجود می‌آورد. هیدروژن برمید را

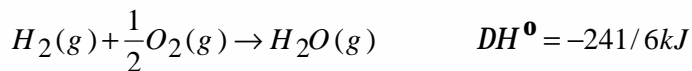
می‌توان در آزمایشگاه با عبور دادن مخلوط هیدروژن و برم از روی کاتالیزگر در دمای 350°C تهیه کرد.



آمونیاک را در صنعت از ترکیب مستقیم هیدروژن و نیتروژن بدست می‌آورند.



ترکیب هیدروژن با اکسیژن جهت تولید آب، اگر چه یک واکنش گرماده است، ولی در دمای معمولی بسیار کند است.



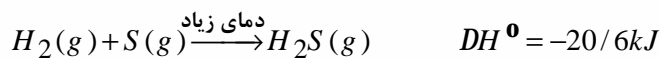
انجام این واکنش در دمای $400^{\circ}C$ در مجاورت کاتالیزگر به کندی صورت می‌گیرد، ولی در دمای

$700^{\circ}C$ با انفجار شدید همراه است. از این واکنش در مشعلی که سوخت آن اکسیژن و هیدروژن است،

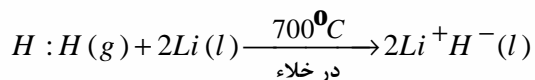
برای رسیدن به دمایی در حدود $2800^{\circ}C$ استفاده می‌شود.

مولکول هیدروژن در دمای زیاد با بخار گوگرد ترکیب می‌شود و هیدروژن سولفید می‌دهد. این

واکنش چندان گرماده نیست.



هیدروژن با فلزهای فعال، هیدریدهای نمک مانند می‌دهد. مثلاً،

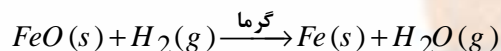
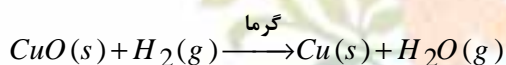


لیتیم هیدرید جامدی است متبلور و سفید رنگ و در دمای $680^{\circ}C$ ذوب می‌شود.

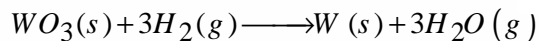
ب. واکنش با اکسید فلزها:

مولکول هیدروژن با اکسید بعضی از فلزها (آنهایی که در سری الکتروشیمیایی زیر Fe قرار

گرفته‌اند) ترکیب می‌شود و فلز را آزاد می‌کند.



گرما



این نوع واکنش در مقایسه با بیشتر فرایندهای صنعتی گران است، ولی از آن برای بدست آوردن

فلزهای گرانبه نظیر تنگستن و طلا استفاده می‌شود.

ج. هیدروژندار کردن:

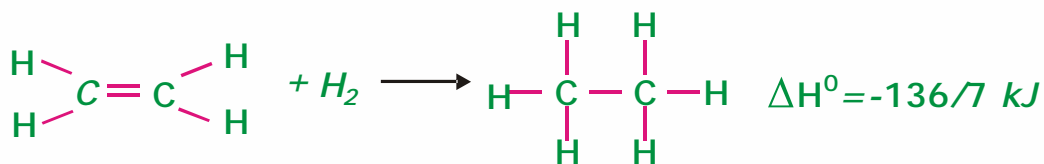
منظور از هیدروژندار کردن، اضافه کردن دو اتم هیدروژن مربوط به مولکول H_2 به یک ترکیب

سیر نشده است. برای انجام این واکنش غالباً از کاتالیزگر استفاده می‌کنند. واکنش هیدروژندار کردن

معمولاً در فشار زیاد صورت می‌گیرد.

در بیشتر موارد، هدف از هیدروژندار کردن، اضافه کردن هیدروژن به پیوند دوگانه کربن-کربن در

یک ترکیب آلی یا مخلوطی از ترکیبهای آلی است. یک مثال ساده، هیدروژندار کردن اتیلن است.



روغنهای نباتی مایع حاصل از لوبیای سویا، پنبه دانه و نارگیل را توسط هیدروژندار کردن به

چربیهای جامد تبدیل می‌کنند. در سالهای اخیر، توجه زیادی به مایع کردن زغال سنگ مبذول شده

است. در این فرایند، مولکولهای سیر نشده در زغال سنگ هیدروژندار می‌شود و پیوند هیدروژندار شده

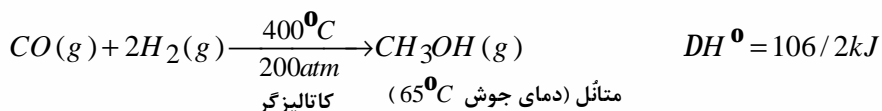
کربن-کربن تحت فشار و دمای زیاد شکسته می‌شود و بدین ترتیب، مولکولهای بزرگتر به مولکولهای

کوچکتر با جرم مولی کمتر تبدیل می‌شوند. افزودن 2 الی 3 درصد وزنی هیدروژن به زغال سنگ، روغن

سنگینی می دهد که می توان از آن در نیروگاهها به عنوان سوخت استفاده کرد. با افزودن 6 درصد یا بیشتر هیدروژن به زغال سنگ، مخلوط قابل تقطیری از روغنهای سبک بدست می آید. جستجو برای یافتن راهی که بتوان زغال سنگ را تا مرحله تولید متان، هیدروژندار کرد، ادامه دارد، زیرا از متان تولید شده می توان به جای گاز طبیعی به عنوان سوخت استفاده کرد.

فرایند دیگری که از نظر صنعتی حائز اهمیت است، هیدروژندار کردن کربن مونوکسید و تبدیل

آن به متانل (متیل الکل یا الکل چوب) است



90 درصد متانل تولیدی به عنوان حدواسط (ترکیب میانی) برای تولید سایر مواد شیمیایی به کار

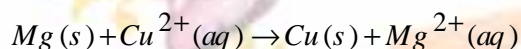
می رود و از 10 درصد بقیه هم به عنوان حلال استفاده می شود.

هیدروژن و سری الکتروشیمیایی

سری الکتروشیمیایی فهرستی از عنصرها (معمولاً فلزها) است که برحسب کاهش تمایل این

عنصرها به از دست دادن الکترون در محلول آبی تنظیم شده است. در این سری، یک فلز آزاد می تواند

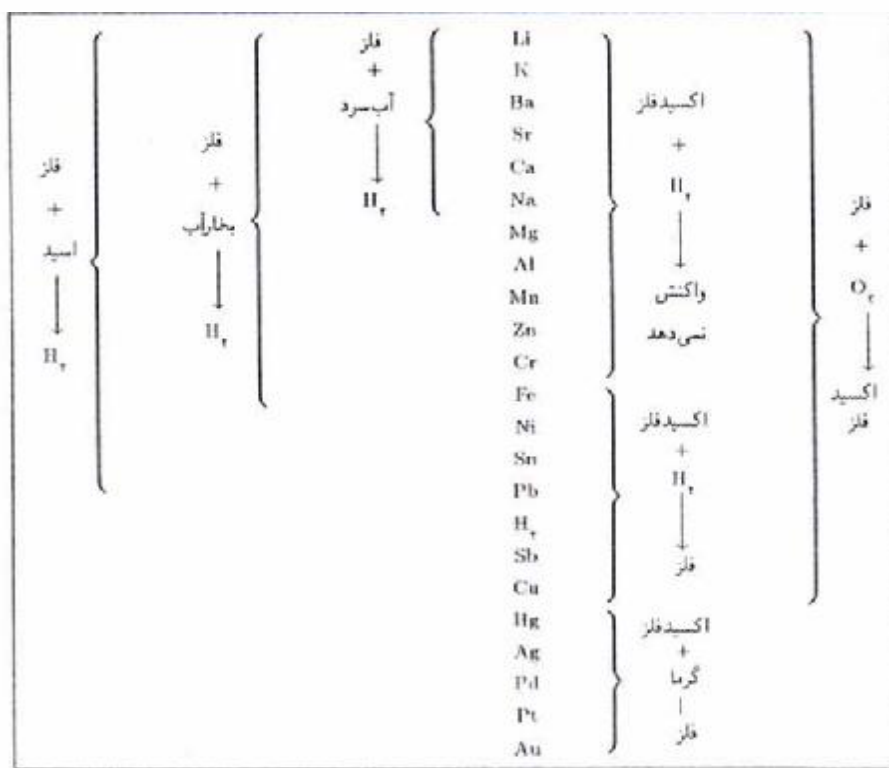
از محلول آبی یون فلزی که در زیر آن قرار گرفته است، فلز مربوط را آزاد کند. مثلاً،



در این واکنش، فلز منیزیم اکسید و یون مس (II) کاهش یافته شده است.

هیدروژن در این فهرست به عنوان یک نقطه مرجع است. فلزهایی که در این سری بالای هیدروژن قرار گرفته‌اند، از محلول یک اسید هیدروژن آزاد می‌کنند و آنهایی که زیر هیدروژن قرار گرفته‌اند، نمی‌توانند از محلول اسید هیدروژن را جابجا کنند. درجه سهولت تشکیل و کاهش اکسید فلز نیز با موقعیت آن در این سری ارتباط دارد. فلزهایی که فعالیت شیمیایی آنها از همه کمتر است - یعنی، فلزهایی که در پایین این سری قرار گرفته‌اند - به احتمال زیاد در طبیعت به حالت آزاد یافت می‌شوند و اکسید آنها (که از راه مستقیم بدست نمی‌آید) به آسانی کاهیده می‌شود.

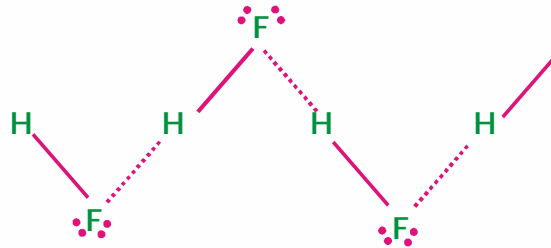
سری الکتروشیمیایی فلزها *



* فلزهایی که فعالیت شیمیایی آنها زیاد است، بالای این سری قرار گرفته‌اند. این فلزها به آسانی اکسید شده، تشکیل یون می‌دهند. فعالیت شیمیایی فلزها در این سری از بالا به پایین کاهش می‌یابد.

پیوند هیدروژنی

وقتی اتم هیدروژن با یک اتم الکترونگاتیو پیوند کوالانسی تشکیل می‌دهد، چگالی الکترون در اطراف اتم کوچک هیدروژن کم می‌شود، زیرا اتم الکترونگاتیو زوج الکترون پیوندی را به شدت به سوی خود جلب می‌کند. در چنین شرایطی، اتم هیدروژن می‌تواند با اتم الکترونگاتیو دیگر پیوند دهد. این نوع پیوند را پیوند هیدروژنی می‌نامند و تشکیل آن نتیجه پیدایش نیروی جاذبه الکتروستاتیک است. قویترین پیوند هیدروژنی بین اتم H و اتمهای الکترونگاتیو F ، N و O تشکیل می‌شود. مثلاً، بلور هیدروژن فلئورید دارای زنجیرهای بلند نامتناهی است که در آنها هر اتم هیدروژن با یک اتم فلئورید پیوند کوالانسی و با اتم فلئورید دیگر پیوند هیدروژنی دارد. این زنجیر به علت وجود جفت الکترونهاى تنها روی اتمهای فلئورید به صورت زیگزاگ است (مطابق شکل زیر).



نمایش پیوند هیدروژنی در بلور هیدروژن فلئورید

استحکام پیوند هیدروژنی در HF به اندازه کافی زیاد است، به طوری که در حالت مایع هم دوام پیدا می‌کند، اما در این حالت، طول زنجیرها کوتاهتر و متغیر است. پیوند هیدروژنی در HF گازی هم وجود دارد، ولی در این حالت، طول زنجیر باز هم کمتر می‌شود. در HF گازی گونه‌های $(HF)_2$ تا $(HF)_6$ شناخته شده‌اند.

اثر تشکیل پیوند هیدروژنی بر خواص ترکیبها را می توان به خوبی در هیدرید نافلزها مشاهده کرد (جدول). فراریت سیلان، SiH_4 ، با توجه به بیشتر بودن جرم مولی آن نسبت به CH_4 از متان کمتر است. دمای جوش SiH_4 از CH_4 بیشتر است، ولی برای هر یک از زوجهای $NH_3 - PH_3$ ، $H_2O - H_2S$ و $HF - HCl$ ترکیبی که جرم مولی کمتر دارد (H_2O, NH_3 و HF) به سبب وجود پیوند هیدروژنی و انرژی بیشتری که برای شکستن پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی لازم است، دمای ذوب و دمای جوش بیشتری دارد.

خواص تعدادی از هیدرید نافلزها

خواص			هیدرید نافلز	
دمای جوش ($^{\circ}C$)	دمای آب ($^{\circ}C$)	جرم مولی (amu)	حالت فیزیکی	
-161/49	-182/48	16/042	گاز بیرنگ	متان، CH_4 (غیرقطبی)
-111/2	-185/0	32/092	گاز بیرنگ	سیلان، SiH_4 (غیرقطبی)
-33/4	-77/7	17/030	گاز بیرنگ	آمونیاک، NH_3 (قطبی، پیوند هیدروژنی)
-87/78	-133/81	33/998	گاز بیرنگ	فسفین، PH_3 (قطبی)
100/00	0/00	18/015	مایع بیرنگ	آب، H_2O (قطبی، پیوند هیدروژنی)
-60/75	-85/60	34/076	گاز بیرنگ	هیدروژن سولفید، H_2S (قطبی)
19/54	-83/04	20/006	مایع بیرنگ	هیدروژن فلئورید، HF (قطبی، پیوند هیدروژنی)
-84/9	-114/2	36/461	گاز بیرنگ	هیدروژن کلرید، HCl (قطبی)

طرز تهیه و کاربردهای هیدروژن

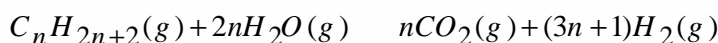
هیدروژن را به راههای گوناگون می توان تهیه کرد.

الف. طرز تهیه هیدروژن در صنعت هیدروژن در صنعت به طور عمده از واکنش آب و هیدروکربنها

به دست می آید. هیدروکربنها در حضور بخار آب به هیدروژن و کربن دی اکسید یا کربن مونوکسید

تبدیل می شوند. با استفاده از فرمول عمومی C_nH_{2n+2} برای هیدروکربنهای سیرشده که در آن n

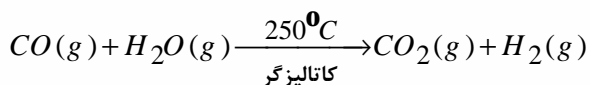
عدد صحیح است، واکنش اصلی به صورت زیر می باشد:



در این واکنش، بخار هیدروکربن با بخار آب از روی کاتالیزگر نیکل در دمایی

بین $600^{\circ}C$ تا $1000^{\circ}C$ ، تحت فشار معمولی عبور داده می شود. برای بدست آوردن هیدروژن خالص،

ابتدا مخلوط گازی حاصل را با بخار آب از روی کاتالیزگر عبور می دهند تا CO به CO_2 تبدیل شود

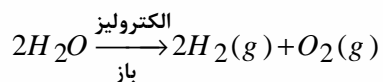


سپس با وارد کردن این گازها تحت فشار در آب سرد یا در محلول یک آمین، کربن دی اکسید حل

می شود و به آسانی از هیدروژن که نامحلول است، جدا می شود.

هیدروژن دارای درجه خلوص زیاد را می توان از الکترولیز آب در مجاورت یک باز نظیر $NaOH$

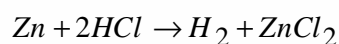
تهیه کرد. وجود باز برای بالا بردن رسانایی الکتریکی است.



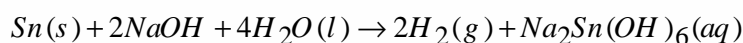
این روش پُر خرج است، زیرا مقدار زیادی الکتریسیته مصرف می‌کند.

هیدروژن به عنوان یک محصول فرعی در هنگام تهیه بنزین نیز بدست می‌آید. برای تهیه بنزین، هیدروکربنهای دارای جرم مولی زیاد را از روی کاتالیزگر در دمای زیاد عبور می‌دهند تا این هیدروکربنها بر اثر تجزیه شدن به هیدروژن و مخلوطی از ترکیبهایی با جرم مولی کمتر که برای بنزین مناسب هستند، تبدیل شوند.

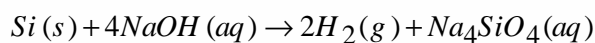
ب. طرز تهیه هیدروژن در آزمایشگاه برای تهیه هیدروژن در آزمایشگاه می‌توان از اثر فلز روی بر اسیدهای معدنی رقیق استفاده کرد. مثلاً،



تعدادی از فلزها نظیر قلع، آلومینیم، روی و سیلیسیم (که یک نیم‌رساناست) از محلول آبی یک باز قوی مثل سدیم هیدروکسید، هیدروژن آزاد می‌کنند



سدیم استانات



سدیم سیلیکات

تمرین. واکنش فلزهای روی و آلومینیم را با یک باز بنویسید.

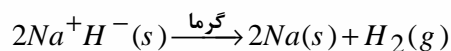
هیدروژن به طور عمده برای تولید آمونیاک و هیدروژندار کردن محصولات نفتی، روغنهای نباتی مایع و CO (برای تولید متانل) و همچنین، به عنوان سوخت (از جمله سوخت موشک) و برای کاهیدن کانیهای حاوی اکسید برخی از فلزها به کار می‌رود.

ترکیبهای دوتایی هیدروژن

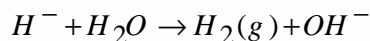
ترکیبهای دوتایی هیدروژن با عنصرهای گروههای اصلی جدول تناوبی از همه بهتر شناخته شده‌اند. بیشتر این ترکیبها فرمولهای شیمیایی ساده دارند و می‌توان فرمول شیمیایی آنها را از روی آرایش الکترونی اتمهای عنصرهایی که هیدروژن به آنها متصل است، نتیجه گرفت.

الف. هیدریدهای نمک مانند

هیدروژن با فلزهای گروه IA و با کلسیم، استرانسیم و باریم از گروه IIA که همگی به آسانی یون مثبت می‌دهند، ترکیبهای یونی دارای یون هیدرید، H^{-} ، تولید می‌کند. این ترکیبها هیدریدهای نمک مانند خوانده می‌شوند و بر اثر حرارت به فلز و هیدروژن تجزیه می‌شوند



ویژگی دیگر این هیدریدها این است که به محض تماس با آب تجزیه می‌شوند و هیدروژن آزاد می‌شود



از کلسیم هیدرید، CaH_2 ، غالباً به عنوان عامل خشک‌کننده برای حذف H_2O از مایعات آلی استفاده می‌شود.

ب. هیدریدهای کوالانسی

هیدروژن با عنصرهای گروههای IVA تا $VIIA$ که بیشتر آنها نافلز هستند، ترکیبهای دوتایی کوالانسی مانند H_2O, NH_3, CH_4 و HF می‌دهند.

بیشتر هیدریدهای کوالانسی در دمای معمولی گازی شکل هستند. این ترکیبها بجز چند مورد، وقتی به حالت‌های مایع و جامد سرد شوند، به صورت مولکولهای تنها (غیر مجتمع) وجود دارند، اما هیدروژن فلئوئورید، آب و آمونیاک به دلیل وجود پیوند هیدروژنی به حالت مولکولهای چندتایی (مجتمع) وجود دارند.

در هر یک از گروهها، پایداری حرارتی هیدریدهای کوالانسی با افزایش عدد اتمی و شعاع اتمی عنصری که به هیدروژن متصل است، کم می‌شود. مثلاً، تجزیه حرارتی آمونیاک، NH_3 ، مشکلتر از فسفین، PH_3 ، است و فسفین هم به نوبه خود از لحاظ حرارتی خیلی پایدارتر از ارسین، AsH_3 ، است. این ترتیب کم شدن پایداری حرارتی با ترتیب کاهش قدرت پیوند کوالانسی بین هیدروژن و اتمی که به آن متصل است، هماهنگی دارد و به خوبی در مقدار گرمای تشکیل استاندارد این ترکیبها منعکس است

	NH_3	PH_3	AsH_3
$DH_f^0 (kJ / mol)$	-46/06	0/4	66/4

آمونیاک در آب به صورت باز و هیدروژن فلئوئورید در آب به صورت اسید عمل می‌کند. آب می‌تواند هم نقش اسید و هم نقش باز را ایفا کند. همانگونه که ملاحظه می‌شود، با افزایش شماره گروه یا به عبارت دیگر، با افزایش الکترون‌گاتیوی عنصری که به هیدروژن متصل است، قطبیت پیوند کوالانسی بین هیدروژن و عنصر مورد نظر افزایش می‌یابد و در نتیجه، هیدرید آن بیشتر به صورت اسید عمل می‌کند. نظام مشابهی را در سریهای دیگر نیز مشاهده می‌کنیم. مثلاً، در میان H_2S , PH_3 و HCl ، قطبیت پیوند در HCl بیشتر از H_2S و در H_2S بیشتر از PH_3 است.

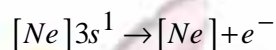
تمرین. هیدریدهای AsH_3 , H_2Se و HBr را بر حسب افزایش قدرت اسیدی آنها مرتب کنید.

عنصرهای گروه IA

فلزهای قلیایی، عنصرهای گروههای اول اصلی (IA) را در جدول تناوبی تشکیل می‌دهند. فلزهای قلیایی شامل لیتیم، سدیم، پتاسیم، روبیدیم، سزیم و فرانسیم است. فرانسیم یک عنصر پرتوزا (رادیواکتیو) است و توسط واکنشهای هسته‌ای بوجود می‌آید. فلزهای گروه IA را از آن جهت فلزهای قلیایی می‌نامند که تمام آنها هیدروکسید می‌دهند (مانند $NaOH$, $LiOH$) و در گذشته این هیدروکسیدها را به عنوان قلیا می‌شناختند.

آرایش الکترونی

فلزهای گروه IA در بیرونی‌ترین لایه الکترونی خود یک الکترون s دارند. الکترون(های) ظرفیت در این عنصرها نیز مانند تمام عنصرها نسبت به سایر الکترونها در فاصله دورتری از هسته قرار دارند و از این رو، اتصال آنها به هسته اتم به طور نسبی ضعیف است. در نتیجه، اتمهای عنصرهای گروه IA تنها الکترون ظرفیت خود را در واکنشهای شیمیایی به راحتی از دست داده، یونهای پایدار با آرایش الکترونی یک گاز نجیب تشکیل می‌دهند. مثلاً،



عدد اکسایش

پاره‌ای از خواص فیزیکی عنصرهای گروه‌های IA در جدولهای زیر داده شده است:

پاره‌ای از خواص فیزیکی عنصرهای گروه IA

Cs	Rb	K	Na	Li	
37	19	11	3		عدد اتمی
55					
$[Xe]6s^1$	$[Kr]5s^1$	$[Ar]4s^1$	$[Ne]3s^1$	$[He]2s^1$	آرایش الکترونی
376	403	419	496	520	انرژی نخستین یونش (kJ/mol)
					$M(g) \rightarrow M^+(g) + e^-$
2632	3151	4562	7298		انرژی دومین یونش (kJ/mol)
2420					
					$M^+(g) \rightarrow M^{2+}(g) + e^-$
0/82	0/82	0/93	0/98		الکترونگاتیوی (مقیاس پائولینگ)
0/79					
2/65	2/48	2/27	1/86	1/52	شعاع اتمی (Å)
1/48	1/33	0/95	0/6		شعاع یونی (Å) M^+
1/69					
29	39	64	98	186	دمای ذوب ($^{\circ}C$)

690	688	774	889	1326	دمای جوش ($^{\circ}C$)
1/53	0/86	0/97	0/53		چگالی (gr/cm^3)
1/90					
-2/93	-2/93	-2/71	-3/05	$(V)E^0$	پتانسیل الکترودی استاندارد
				$M^+(aq) + e^-$	$M(s)$
-2/92					

انرژیهای نخستین و دومین یونش اتمهای عنصرهای گروه IA را در نظر بگیرید. ملاحظه می‌کنید

که انرژی نخستین یونش در این عنصرها خیلی کمتر از انرژی دومین یونش است، زیرا اولین الکترون که در بیرونی‌ترین لایه الکترونی در یک اوربیتال s قرار دارد به راحتی جدا می‌شود، اما الکترون دوم را باید از یک یون مثبت (M^+) جدا کرد که آرایش الکترونی آن مانند آرایش الکترونی پایدار یک گاز نجیب است و از این رو، جدا کردن الکترون دوم انرژی بیشتری می‌خواهد. بنابراین، عنصرهای گروه IA در واکنشهای شیمیایی فقط یون یک بار مثبت (M^+) تشکیل می‌دهند و این تنها عدد اکسایش شناخته شده برای این عنصرهاست.

خواص فیزیکی

به طوری که از جدول ملاحظه می‌کنید، شعاع اتمی (اندازه اتمها) با افزایش عدد اتمی از بالا به پایین افزایش می‌یابد. و اگر چه از بالا به پایین عدد اتمی (بار هسته) زیاد می‌شود، اما از طرف دیگر یک لایه به لایه‌های الکترونی اضافه می‌شود و این امر اثر افزایش بار هسته را خنثی می‌کند و در مجموع، اندازه اتم بزرگ می‌شود.

در یک دوره از جدول تناوبی، با توجه به اینکه انرژی نخستین یونش یک فلز قلیایی کمتر از انرژی نخستین یونش فلز قلیایی خاکی هم دوره آن است (مثلاً، $IE_1 Na$ برابر با 496 kJ.mol^{-1} و $IE_1 Mg$ برابر با 738 kJ.mol^{-1} است)، می توان نتیجه گرفت که در عنصر قلیایی خاکی، به علت افزایش عدد اتمی (بار هسته) فاصله الکترون ظرفیت نسبت به هسته در مقایسه با عنصر قلیایی کمتر است. بنابراین، شعاع اتمی عنصرهای قلیایی خاکی کوچکتر از شعاع اتمی عنصرهای قلیایی در تناوب مربوط است. با توجه به اینکه نیروی جاذبه هسته روی الکترونها لایه بیرونی که متحرکند و در بلور فلز میان اتمها مشترک هستند با زیاد شدن فاصله کاهش می یابد، نیروی میان اتمهای مجاور ضعیفتر می شود و در نتیجه، دمای ذوب یک فلز قلیایی از دمای ذوب فلز قلیایی خاکی هم دوره آن کمتر خواهد بود. به طور کلی، دمای ذوب عنصرهای گروه IA و IIA در مقایسه با سایر فلزها به طور نسبی کم است. دمای ذوب عنصرهای گروه IIA بجز بریلیم از $840^\circ C$ و عنصرهای گروه IA از $200^\circ C$ کمتر است، در حالی که دمای ذوب اکثر فلزهای واسطه از $1000^\circ C$ بیشتر است.

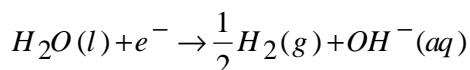
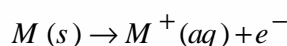
به علت ضعیف بودن نیروی میان اتمها در بلور فلزهای گروه IA ، این فلزها نسبتاً نرم هستند و می توان آنها را با چاقو برید. اگرچه فلزهای گروه IIA به علت بیشتر بودن بار هسته آنها و تعداد الکترونها که در پیوند فلزی شرکت می دهند از فلزهای قلیایی هم دوره خود سخت ترند، اما در مقایسه با فلزهای واسطه به میزان قابل توجهی نرم تر هستند.

چگالی فلزهای دسته s نسبتاً کم است و از بین ده عنصر قلیایی و قلیایی خاکی، تنها چگالی باریم از آلومینیم که آن را به عنوان فلزی سبک می شناسیم، بیشتر است. چگالی عنصرهای این دو گروه

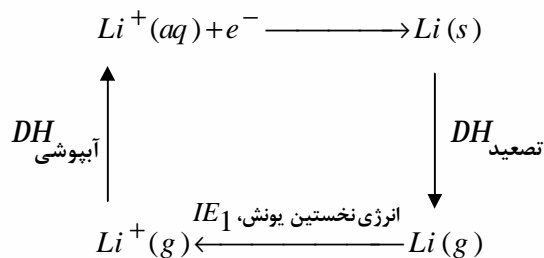
از حدود 0.5 gr/cm^3 برای لیتیم تا 3.5 gr/cm^3 برای باریم تغییر می‌کند، در حالی که چگالی اکثر فلزهای واسطه از 7 gr/cm^3 بیشتر است.

خواص شیمیایی

تمام فلزهای گروه IA و IIA از واکنش پذیری شیمیایی زیادی برخوردارند. پتانسیل الکترودی استاندارد نشان می‌دهد که این فلزها عوامل کاهنده مناسبی هستند. این فلزها به شدت با آب واکنش می‌دهند و هیدروژن آزاد می‌کنند



مقدار E^0 زوج Li^+/Li در جدول در مقایسه با سایر فلزهای قلیایی غیرعادی به نظر می‌رسد. با در نظر گرفتن چرخه زیر ملاحظه می‌شود که در تعیین مقدار پتانسیل الکترودی، انرژی آبیوشی یون فلز و انرژی شبکه بلور فلز نیز دخالت دارند. اندازه کوچک یون لیتیم در مقایسه با سایر یونهای قلیایی سبب می‌شود که برهمکنش الکتروستاتیک بین این یون و دو قطبیهای مولکولهای آب که یک یون لیتیم را احاطه می‌کنند، بیشتر و شعاع اثر این نیروها نیز زیادتر باشد که هر دو عامل به آزاد شدن انرژی کمک می‌کنند. پس غیرعادی بودن مقدار پتانسیل الکترودی لیتیم نتیجه بیشتر بودن انرژی آبیوشی یون کوچک لیتیم در مقایسه با یونهای دیگر همگروه خود است. گرمای تصعید فلزهای قلیایی و انرژی آبیوشی یونهای قلیایی در جدول زیر داده شده است.



انرژی آبپوشی یونهای قلیایی و گرمای تصعید فلزهای قلیایی

Cs^+	Rb^+	K^+	Na^+	Li^+	
1/48	1/33	0/95	0/6		شعاع یونی (Å) ⁰
1/69					
2/28	2/28	2/32	2/76	3/40	شعاع آبپوشیده تقریبی (Å) ⁰
263	293	322	405	518	انرژی آبپوشی (kJ/mol)
Cs	Rb	K	Na	Li	
81	89	107	159		گرمای تصعید (kJ/mol)
76					

واکنش لیتیم با آب از واکنش سایر فلزهای قلیایی کندتر است، اما سدیم به شدت واکنش

می‌دهد و با صدای فش و فش در سطح آب به این طرف و آن طرف حرکت می‌کند. واکنش پتاسیم با آب

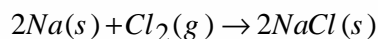
حتی شدیدتر از واکنش سدیم است و با صدای انفجار و اشتعال هیدروژن همراه است. روبیدیم و سزیم با

آب به شدت منفجر می‌شوند.

تمرین. علت کند بودن واکنش لیتیم با آب چیست؟

عنصرهای گروه IA با هالوژنها، هیدروژن، نیتروژن و اکسیژن ترکیب می‌شوند. مثلاً، از واکنش فلز

سدیم با گاز کلر، سدیم کلرید حاصل می‌شود



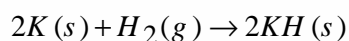
به عنوان مثالی از واکنش یک فلز قلیایی با هیدروژن، واکنش فلز پتاسیم با گاز هیدروژن را در

نظر می‌گیریم که به تشکیل پتاسیم هیدرید منتهی می‌شود. در این واکنش، با توجه به انرژی نخستین

یونش پتاسیم (419kJ/mol) و هیدروژن (1312kJ/mol)، الکترون موجود در اوربیتال $4s$ پتاسیم به

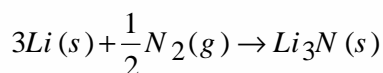
اوربیتال $1s$ هیدروژن انتقال می‌یابد و یون پتاسیم با آرایش الکترونی آرگون و یون هیدرید با آرایش

الکترونی هلیم تشکیل می‌شود



مولکول N_2 که پایدار است و از نظر شیمیایی تقریباً بی‌اثر است با فعالترین فلزها واکنش می‌دهد و به

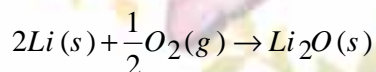
نیتريد تبدیل می‌شود. مثلاً، از واکنش نیتروژن با لیتیم، لیتیم نیتريد به وجود می‌آید



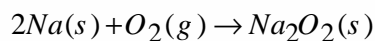
تمرین. واکنش فلزهای سدیم، سزیم و لیتیم را به ترتیب با فسفر (P_4)، هیدروژن و اکسیژن

بنویسید و آرایش الکترونی یونهای حاصل را نشان دهید.

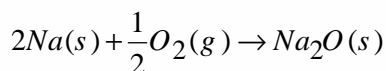
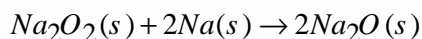
در واکنش فلز لیتیم با اکسیژن، لیتیم اکسید، Li_2O ، تشکیل می‌شود



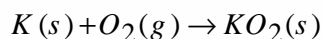
اکسیژن با فلز سدیم که واکنش پذیری بیشتری دارد، در شرایط عادی سدیم پروکسید، Na_2O_2 ، تشکیل می‌دهد که از نظر اکسیژن غنی‌تر از اکسید فلز است



در این واکنش، چنانچه مقدار فلز سدیم زیاد یا مقدار اکسیژن کم باشد، اکسید فلز تشکیل می‌شود



با توجه به اینکه فلزهای قلیایی در ترکیبهای خود تنها عدد اکسایش 1+ را اختیار می‌کنند، در لیتیم اکسید که شامل دو یون Li^+ است، یون اکسید بار 2- دارد، حال آنکه در سدیم پروکسید که شامل دو یون Na^+ است، یک یون O_2^{2-} وجود دارد که آن را یون پروکسید می‌نامیم. فلزهای پتاسیم، روییدیم و سزیم که واکنش‌پذیری آنها بیشتر از سدیم است، در واکنش با اکسیژن، سوپروکسید می‌دهند که از نظر اکسیژن غنی‌تر از پروکسید است. مثلاً، فلز پتاسیم با اکسیژن پتاسیم سوپروکسید، KO_2 ، می‌دهد که دارای یونهای K^+ ، O_2^- است.



پایداری نمکهای عنصرهای IA و IIA

پایداری یک ترکیب یونی به اندازه و بار یونهای آن بستگی دارد. هر اندازه چگالی بار (نسبت بار به شعاع) یونها بیشتر باشد، نیروی جاذبه میان یونها قویتر خواهد بود و آن ترکیب یونی پایدارتر است.

بر اساس قانون کولن، این نیروی جاذبه با حاصلضرب بار یونها q_1, q_2 نسبت مستقیم و با مجذور فاصله

میان آنها نسبت معکوس دارد

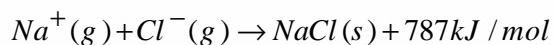
$$\text{نیروی جاذبه} = \frac{q_1 \times q_2}{r^2}$$

انرژی شبکه معیاری برای قدرت پیوند میان یونها در یک ترکیب یونی است. هر اندازه انرژی

شبکه بیشتر باشد، پایداری ترکیب یونی بیشتر خواهد بود. انرژی شبکه مطابق تعریف، انرژی آزاد شده

به هنگام نزدیک شدن یونهای گازی برای تشکیل یک جامد یونی است. مثلاً، انرژی شبکه سدیم کلرید

787 کیلوژول بر مول است



چنانچه یونها کوچک باشند، پیوند بین آنها قویتر است، زیرا یونهای کوچکتر به یکدیگر

نزدیکترند. از این رو، انرژی شبکه مربوط به هالیدهای فلزهای قلیایی در مورد LiF از همه بیشتر و در

مورد CsI از همه کمتر است. انرژی شبکه هالیدهای فلزهای قلیایی در جدول نشان داده شده است.

داده‌های جدول بعدی نیز نشان می‌دهد که انرژی شبکه با افزایش بار یونها زیاد می‌شود.

انرژی شبکه هالیدهای فلزهای قلیایی (kJ/mol)

یون هالید				
یون فلز قلیایی	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
Li^+	1036	853	807	757
Na^+	923	787	747	704
		715	682	649

K^+				821
Rb^+	785	689	660	630
Cs^+		659	631	604
				740



انرژی شبکه نمکهای یونهای O^{2-} , F^{-} (kJ/mol)

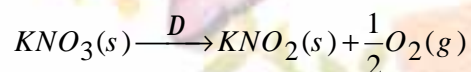
کاتیون \ آیون	F^{-}	O^{2-}
	Na^{+}	923
Mg^{2+}	2957	3791
Al^{3+}	5492	15916

با توجه به نکات بالا، وقتی آنیون بزرگی نظیر کربنات، CO_3^{2-} ، در یک ترکیب یونی بر اثر گرم کردن تجزیه شده، آنیون کوچکتر O^{2-} را می‌دهد، نمکی که یون اخیر را در بردارد، به طور کلی پایدارتر است، زیرا چگالی بار روی یون کوچکتر O^{2-} بیشتر از چگالی بار روی یون بزرگتر CO_3^{2-} است و یون O^{2-} با نیروی جاذبه بیشتری به سمت کاتیون کشیده می‌شود. توجه به این نکته در بحث راجع به پایداری گرمایی نیتراتها، کربناتها و هیدروکسیدهای عنصرهای دسته s حائز اهمیت است.

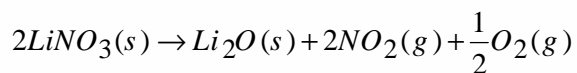
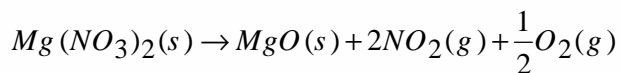
الف. نیتراتها.

نیتراتهای گروه IA (بجز $LiNO_3$) بر اثر گرم کردن تجزیه شده، به نیتريت تبدیل می‌شوند که

پایدار است. مثلاً،



اما نیتراتهای گروه IIA و همچنین $LiNO_3$ بر اثر گرم کردن به اکسید فلز مربوط تجزیه می‌شوند



به طوری که ملاحظه می‌شود، نیتراهای گروه IA با تشکیل نیتريت (که اندازه آن نسبت به نیترات کوچکتر است) به پایداری می‌رسند، در حالی که نیتراهای گروه IIA با تجزیه شدن تا مرحله تشکیل اکسید که یون کوچکتری را در بردارد، به پایداری می‌رسند.

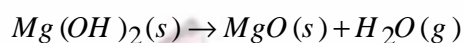
ب. کربناتها:

الگوی پایداری کربناتها خیلی شبیه به نیتراهاست. کربناتها گروه IA (بجز Li_2CO_3) بر اثر گرم کردن پایداری دارند، اما کربناتها گروه IIA بر اثر گرم کردن تجزیه شده، اکسید فلز مربوط را می‌دهند. مثلاً،



ج. هیدروکسیدها:

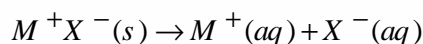
الگوی بالا برای هیدروکسیدها نیز تکرار می‌شود. هیدروکسیدهای گروه IA (بجز $LiOH$) پایداری دارند، اما هیدروکسیدهای گروه IIA بر اثر گرم کردن تجزیه می‌شوند



انحلالپذیری نمکهای عنصرهای IA و IIA در آب

برای انحلال یک نمک یونی در آب (مثلاً هالید یک فلز قلیایی، M^+X^-) لازم است کاتیون و

آنیون نمک توسط مولکولهای آب آبیوشی شوند



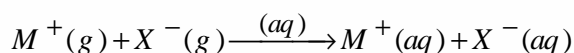
این فرایند را می‌توان از نظر انرژی به این صورت مجسم کرد که در مرحله نخست، با صرف

مقداری انرژی که برابر با انرژی شبکه نمک مزبور است، عکس فرایند تشکیل شبکه بلور صورت گرفته،

یونهای گازی مربوط به کاتیون و آنیون به وجود می‌آیند. در مرحله دوم، این یونهای گازی توسط

مولکولهای آب به صورت آبیوشیده در می‌آیند و این مرحله با آزاد شدن انرژی که همان انرژی آبیوشی

کاتیون و آنیون است، همراه می‌باشد



البته با افزایش شعاع یونهای M^+ ، X^- انرژی آبیوشی یونها کاهش می‌یابد و انرژی شبکه بلور نیز که

به اندازه یونها بستگی دارد، کم می‌شود. اگرچه در این مورد برای تفکیک یونها در شبکه بلور و تشکیل

یونهای گازی که عکس فرایند تشکیل شبکه بلور است به انرژی کمتری نیاز خواهد بود، اما معلوم نیست

که آیا با کاهش میزان گرمادهی واکنش آبیوشی یونها، این مقدار انرژی برای فرو ریختن شبکه بلور و

انحلال آنها در آب کافی باشد. از این رو، پیش‌بینی تغییرات انحلالپذیری نمکها در آب از روی تغییر اندازه

یونها تا حدودی دشوار است. در هر حال، در مورد انحلالپذیری نمکهای کاتیونهای گروههای IA و IIA

می‌توان به نظامهای زیر اشاره کرد:

1. تمام نمکهای متداول عنصرهای گروه *IA* (بجز لیتیم که انحلالپذیری نمکهای آن بیشتر

به نمکهای منیزیم شباهت دارد) انحلالپذیرند.

2. نمکهای کاتیونهای گروه *IIA* که آنیون آنها بار 1- دارند مثلاً کلرید و نیترات عموماً

انحلالپذیرند (به استثنای هیدروکسیدها). انحلالپذیری چند نمک منیزیم که در تمام

آنها بار آنیون 1- است، در جدول زیر داده شده است.

انحلالپذیری چند نمک منیزیم که در آنها بار آنیون 1- است.

ترکیب	انحلالپذیری (برحسب مول در 100 gr آب در دمای 25°C)
$MgCl_2$	$5/6 \times 10^{-1}$
$MgBr_2$	$5/5 \times 10^{-1}$
$Mg(OH)_2$	$2/0 \times 10^{-5}$
$Mg(CH_3CO_2)_2$	$5/6 \times 10^{-1}$
$Mg(NO_3)_2$	$4/9 \times 10^{-1}$

تمرین. چرا انحلالپذیری نمکها در جدول بالا به جای گرم در 100gr آب برحسب مول در 100gr

آب داده شده است؟

3. نمکهای کاتیونهای گروه *IIA* که آنیون آنها بار 2- دارند (مثلاً، سولفات و کربنات) عموماً

انحلال ناپذیرند. بجز تعدادی از نمکهای منیزیم و تعداد کمی از نمکهای کلسیم.

همچنین، انحلالپذیری با افزایش عدد اتمی فلز در یک گروه کاهش می‌یابد. مثلاً،

سولفاتهای برلییم و منیزیم در آب انحلالپذیرند، کلسیم سولفات کم حل می‌شود، اما

استرانسیم سولفات و باریم سولفات عملاً انحلال ناپذیرند. انحلال‌پذیری تعدادی از

ترکیبهای فلزهای گروه IIA در جدول آمده است.

انحلالپذیری پاره‌ای از ترکیبهای فلزهای گروه IIA (برحسب مول در 100gr آب در دمای $25^{\circ}C$)

	سولفات	کربنات	هیدروکسید	نیترات
Mg^{2+}	3600×10^{-4}	$1/3 \times 10^{-4}$	$0/2 \times 10^{-4}$	$4/9 \times 10^{-1}$
Ca^{2+}	11×10^{-4}	$0/13 \times 10^{-4}$	16×10^{-4}	$7/7 \times 10^{-1}$
Sr^{2+}	$0/62 \times 10^{-4}$	$0/07 \times 10^{-4}$	330×10^{-4}	$3/4 \times 10^{-1}$
Ba^{2+}	$0/009 \times 10^{-4}$	$0/09 \times 10^{-4}$	240×10^{-4}	$0/35 \times 10^{-1}$

تمرین. به طور کلی، انحلالپذیری هیدروکسیدهای فلزهای قلیایی خاکی با زیاد شدن عدد اتمی

فلز افزایش می‌یابد. علت را توضیح دهید.

وجود در طبیعت

فلزهای قلیایی فقط به صورت کاتیون $1+$ در طبیعت یافت می‌شوند. از میان یونهای فلزهای گروه

IA، فراوانی یونهای سدیم و پتاسیم از همه بیشتر است. درصد وزنی عنصرهایی که در پوسته زمین از

بقیه عنصرها متداولترند، در جدول زیر آمده است.

درصد وزنی عنصرهایی که در پوسته زمین بیش از سایر عنصرها وجود دارند

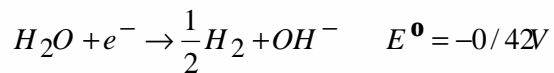
2/83	سدیم	46/60	اکسیژن
2/59	پتاسیم	27/72	سیلیسیم
2/09	منیزیم	8/13	آلومینیم
0/44	تیتانیوم	5/00	آهن
		3/63	کلسیم

لیتیم به مقدار کم در کانیهای سیلیکات یافت می‌شود، اما روبیدیم و سزیم بسیار کمیابند. فرانسیم آخرین عنصر گروه IA به طور طبیعی وجود ندارد و به مقدار کم توسط واکنشهای هسته‌ای به دست می‌آید. این مقدار کم هم به سرعت ناپدید می‌شود، زیرا این عنصر پرتوزاست و بر اثر واپاشی هسته‌ای به عنصرهای پایدارتر تبدیل می‌شود. با توجه به انحلالپذیر بودن بسیاری از ترکیبهای فلزهای قلیایی، این ترکیبها به مقدار نسبتاً زیاد در آب دریا یافت می‌شوند. همچنین، یونهای فلزهای قلیایی به صورت سیلیکات و آلومینات در بسیاری از خاکهای رسی انحلال‌ناپذیر وجود دارند.

تهیه عنصرهای دسته S

برای استخراج عنصرهای دسته S از نمکهای آنها لازم است که این یونهای مثبت را کاهش دهیم. کاهش این یونها از راه شیمیایی تقریباً ناممکن است، زیرا برای انجام این کار به عوامل کاهنده‌ای قویتر از فلزهای قلیایی و قلیایی خاکی نیاز داریم. از این رو، فلزهای قلیایی و قلیایی خاکی را معمولاً توسط الکترولیز نمکهای مذاب آنها تهیه می‌کنند، زیرا اگر الکترولیز را در محلول آبی نمک مربوط انجام دهیم،

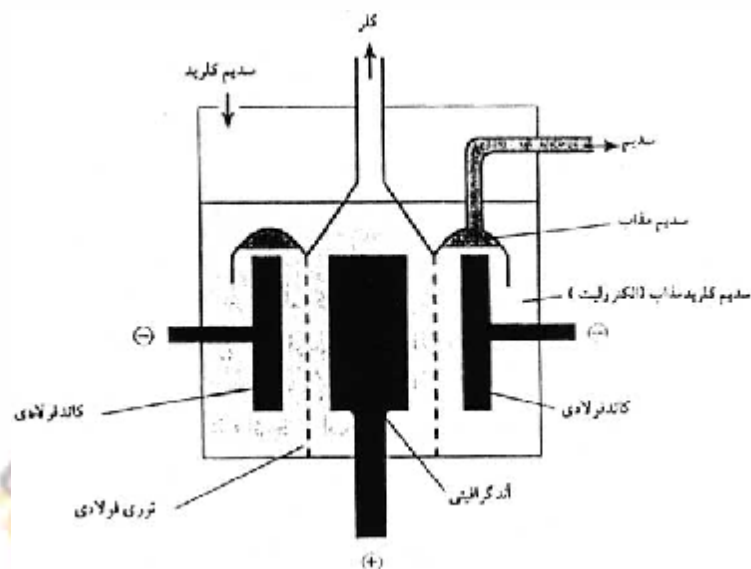
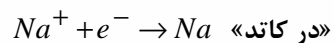
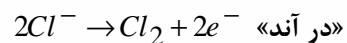
در کاتد به جای یون دسته S ترجیحاً آب کاهش می یابد که این فرایند نامطلوب است. مثلاً، دو نیم-واکنش زیر را در نظر بگیرید.



انجام نیم-واکنش دوم آسانتر از نیم-واکنش اول است. بنابراین، فلز به دست نخواهد آمد.

قسمت عمده سدیم از راه الکترولیز به روش داونز (Downs) بدست می آید. سلول داونز در شکل

زیر نشان داده شده است. نیم-واکنش مربوط به هر یک از الکترودها در این سلول عبارتند از



سلول داونز برای تولید سدیم

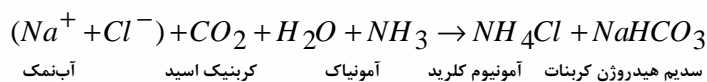
مشاهده می‌کنید که گاز کلر در آند و فلز سدیم در کاتد آزاد می‌شود. از آنجا که میل ترکیبی گاز کلر با فلز سدیم زیاد است، محفظه کاتد و آند را در این سلول با یک توری فلزی از یکدیگر جدا می‌کنند. در این روش مخلوط مذاب $NaCl$ 40٪ و $CaCl_2$ 60٪ را در دمای $580^{\circ}C$ الکترولیز می‌کنند. کلسیم کلرید نسبت به سدیم کلرید دمای ذوب کمتری دارد؛ از این رو، افزایش آن به سدیم کلرید سبب می‌شود که مخلوط این دو در دمای کمتری به حالت مذاب درآید و در مصرف برق صرفه‌جویی شود. در پایان، با توجه به تفاوت دمای جوش دو فلز کلسیم و سدیم، آنها را به وسیله تقطیر از یکدیگر جدا می‌کنند.

کاربرد عنصرهای دسته s و ترکیبهای آنها

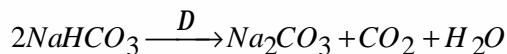
با وجود واکنش‌پذیر بودن فلزهای گروههای IA و IIA ، این عناصرها به ویژه سدیم و منیزیم کاربردهای مهمی دارند. مهمترین کاربرد سدیم احتمالاً به عنوان مایع خنک‌کننده در واکنشگاههای هسته‌ای است. بعضی از واکنشگاههای هسته‌ای در دمایی حدود $600^{\circ}C$ کار می‌کنند. از این رو، آب که در دمای $100^{\circ}C$ می‌جوشد برای خنک کردن این واکنشگاهها مناسب نیست، اما سدیم که در دمای $98^{\circ}C$ ذوب می‌شود و در دمای $889^{\circ}C$ می‌جوشد، برای این منظور مناسب است. مشکل اصلی در کاربرد سدیم، غیر از واکنش آن با رطوبت و هوا، این است که فلزهای مختلفی را در خود حل می‌کند، اما چون آهن و دیگر فلزهای واسطه عملاً در سدیم مایع حل نمی‌شوند، از آنها در ساخت واکنشگاه و لوله‌های خنک‌کننده استفاده می‌شود. لامپ بخار سدیم که نور زردرنگی دارد، برای چراغهای روشنایی در بزرگراهها مورد استفاده قرار می‌گیرد.

سدیم هیدروکسید ارزانترین باز صنعتی است و هزارها تن از این ماده را سالیانه در ساخت ریون (سلولز استات)، کاغذ و صابون به کار می‌برند. سدیم پلی فسفات، $Na_6P_6O_{18}$ ، برای نرم کردن آب و سدیم نیتريت، $NaNO_2$ ، برای جلوگیری از فاسد شدن مواد غذایی به کار برده می‌شود.

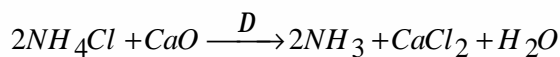
سدیم کربنات یکی دیگر از ترکیبهای سدیم است که به طور عمده در ساخت شیشه، برای نرم کردن آب و در شوینده‌ها مصرف می‌شود. برای تهیه سدیم کربنات به روش سلوی، آب نمک، کربن دی اکسید و آمونیاک را به عنوان واکنش دهنده به کار می‌برند و از این راه آمونیوم کلرید و سدیم هیدروژن کربنات به دست می‌آید



سدیم هیدروژن کربنات را در کوره حرارت می‌دهند و آن را به سدیم کربنات تبدیل می‌کنند



آمونیوم کلرید را که محصول فرعی این فرایند است با آهک حرارت می‌دهند و از این راه مقداری از آمونیاک مورد نیاز واکنش را بدست می‌آورند

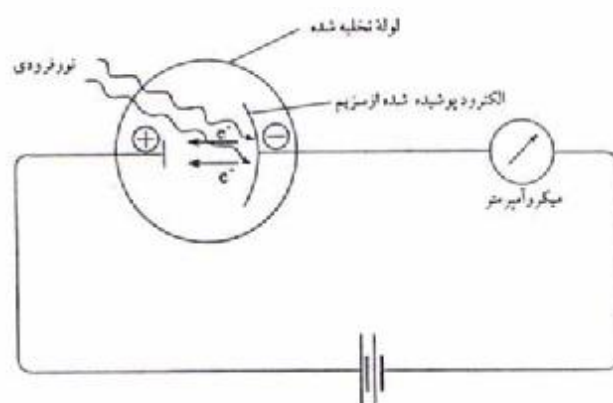


کربن دی اکسید و آمونیاک باز یابی شده از دو واکنش اخیر را مجدداً به عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار می‌دهند.

از پتاسیم در تهیه سوپروکسید، KO_2 ، استفاده می‌شود. این جسم در واکنش با آب و با کربن دی اکسید اکسیژن آزاد می‌کند. از این رو، از پتاسیم سوپروکسید به عنوان منبع اضطراری

اکسیژن در معدنها و زیردریایی‌ها استفاده می‌شود. پتاسیم کلرید، KCl ، به عنوان کودشیمیایی مصرف می‌شود و پتاسیم نیترات سازنده اصلی باروت است.

از سزیم به علت کم بودن انرژی نخستین یونش آن در فتو سلها به عنوان سطح حساس به نور استفاده می‌کنند. به این ترتیب، پیامهای نوری به پیامهای الکتریکی تبدیل می‌شود. در شکل، نمودار ساده‌ای از مدار یک فتو سل نشان داده شده است. لوله تخلیه شده دارای دو الکترود است که یکی از آنها به وسیله سزیم یا آلیاژی از سزیم، انتیموان و نقره پوشیده شده است. در غیاب نور از فتو سل جریان الکتریسیته عبور نمی‌کند، اما به محض برخورد نور با سطح سزیم، از آن الکترون خارج شده، به سمت الکترود مثبت جذب می‌شود و بدین ترتیب، جریان در مدار برقرار می‌شود.



نمایش مدار ساده یک فتو سل



شناسایی فلزهای قلیایی و ترکیبهای آنها براساس رنگ شعله

همه فلزهای قلیایی رنگ متمایزی در شعله ایجاد می‌کنند که به سهولت برانگیختگی الکترون لایه خارجی اتم آنها مربوط است و اساس تشخیص و تعیین مقدار آنها را به روش نور شعله سنجی (فیلم فتومتری) و طیف نمایی جذب اتمی تشکیل می‌دهند. رنگها و طول موجهای نشر (یا جذب) اصلی مربوط به فلزهای قلیایی در جدول زیر داده شده است. باید توجه داشت که همه این خطهای طیفی به یک جهش الکترونی مربوط نیست. برای مثال، خط D دوتایی سدیم در $589/0$ و $589/6$ نانومتر از جهش $3p^1 \rightarrow 3s^1$ در اتمهای سدیم ناشی می‌شود و بر اثر کاهش Na^+ در شعله تشکیل می‌شود. در صورتی که خط قرمز لیتیم به تشکیل گونه $LiOH$ که عمر کوتاهی دارد، مربوط است.

رنگ فلزهای قلیایی در شعله

عنصر	لیتیم	سدیم	پتاسیم	روبییدیم	سزیم
رنگ	قرمز تند	زرد	بنفش	قرمز متمایل به بنفش	آبی
$\lambda (nm)$	670/8	589/2	766/5	780/0	455/5

