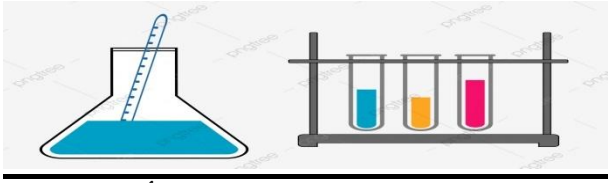
المحاضرة الرابعة

العناصر الانتقالية



هي العناصر التي يكون فيها المدار d , f مملوء جزئيا في حالة من حالات أكسدتها .

★ موقعها في الجدول الدوري :

تقع في وسط الجدول الدوري وتنقسم إلى :

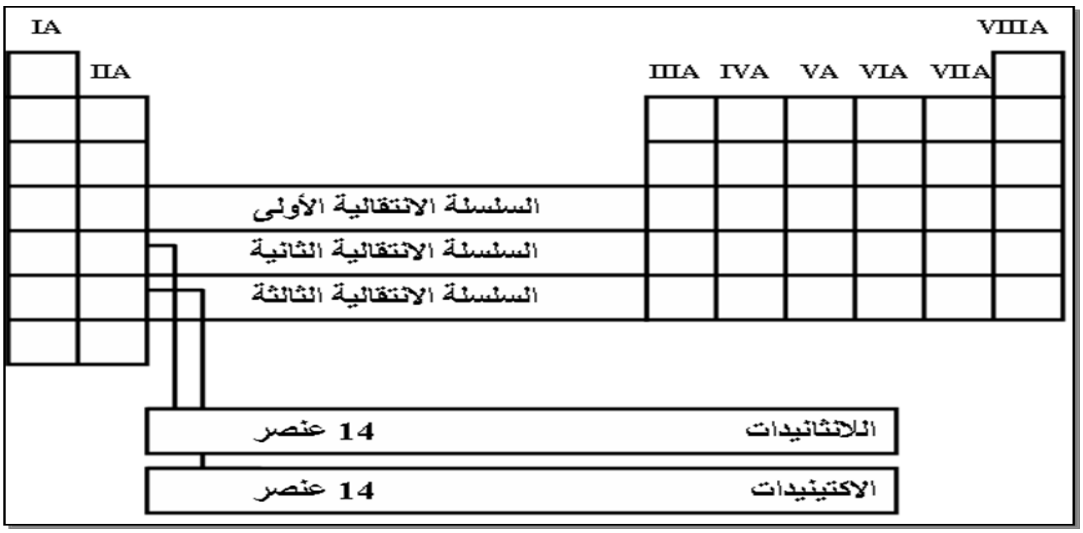
1 ـ العناصر الانتقالية الرئيسية :

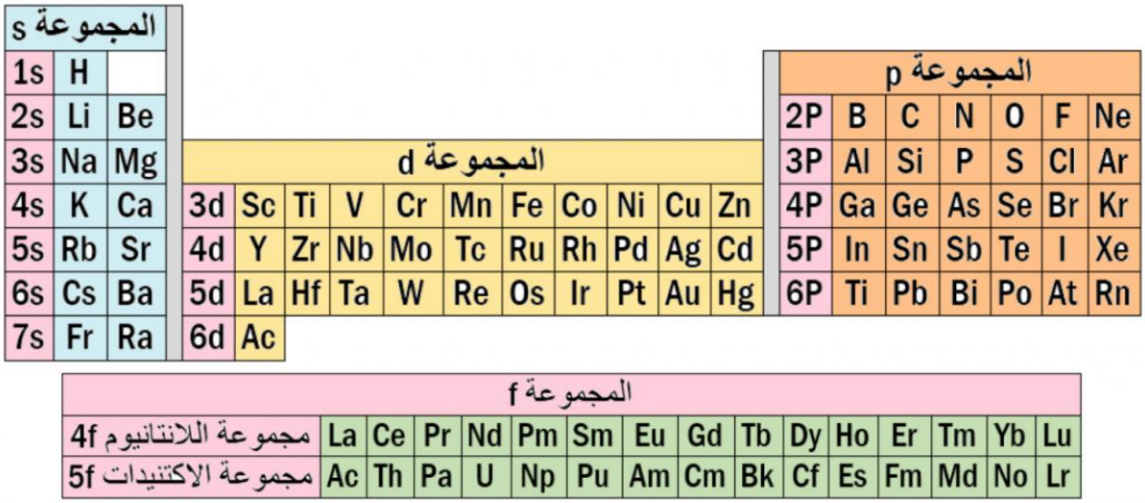
هي مجموعة من العناصر التي ينتهي تركيبها الإلكتروني لمجال التكافؤ s,d وتتوزع في { ثلاث متسلسلات } يحتوي كل منها على { عشرة } عناصر .

2 ـ العناصر الانتقالية الداخلية :

هي مجموعة من العناصر التي ينتهي تركيبها الإلكتروني لمجال التكافؤ d,f وتشمل سلسلتين تقع في الجزء السفلي من الجدول الدوري وتحوي كل منها على { أربعة عشر } عنصرا تعرف بمتسلسلة الأنثانيدات ومتسلسلة الأكتينيدات .

استعمل مفهوم عنصر انتقالي في البداية للإشارة إلى المجاميع الثلاث للعناصر في المجموعة الثانية { 8 ب - 8B } [Fe , Co , Ni] من جدول مند ليف وهذه العناصر تمثل انتقال بين القطاعين p,s من الجدول الدوري ولكن هذا المفهوم يستعمل الآن بشكل واسع ليشمل القطاعين f ,d من الجدول الدوري كما في الشكل :





التوزيع الإلكتروني للعناصر الانتقالية

★تعتمد الخواص الفيزيائية والكيميائية لعناصر المتسلسلات الانتقالية على التوزيع الإلكتروني للمجالين{ n s , (n – 1) d }حيث n تمثل العدد الكمي الرئيسي يأخذ القيمة من { 1-7 }.

فالتوزيع الإلكتروني لعناصر المتسلسلة الانتقالية الأولى مثلا :

$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^m$$

وتمثل m القيمة من { 1 – 10 } .

★ باعتماد التوزيع الإلكتروني للغازات النادرة :

الأرغون ^{18}[Ar] , الكر يبتون ^{36}[Kr] , الزينون ^{54}[Xe]والواقعة في نهاية الدورات الثالثة والرابعة والخامسة على التوالي , يمكن كتابة التوزيع الإلكتروني المختصر للمتسلسلات الثلاث كما يلي :

المتسلسلة	التوزيع الإلكتروني
المتسلسلة الانتقالية الأولى	$[Ar]^{18}\ 4s^2\ 3d^m$
المتسلسلة الانتقالية الثانية	$[\ Kr\ ]^{36}\ 5s^2\ 4d^m$
المتسلسلة الانتقالية الثالثة	$[Xe]^{54}\ 6s^2\ 5d^m$

★ومن الجدير بالذكر أن مجال d يكون أكثر استقرارا وهو ممتلئ أو نصف ممتلئ بالإلكترونـات أي عندما يحتوي على { **10** } إلكترونات كما فـي حالـة الخارصين أو { **5** } إلكترونات كما في حالة المنجنيز .

المجموعة	التوزيع الإلكتروني	العنصر
3 B	$[Ar]^{18}\ 4s^2\ 3d^1$	Sc_{21}
4 B	$[Ar]^{18}\ 4s^2\ 3d^2$	Ti_{22}

V_{23}	$[Ar]^{18}\ 4s^2\ 3d^3$	5 B
Cr_{24}	$[Ar]^{18}\ 4s^1\ 3d^5$	6 B
Mn_{25}	$[Ar]^{18}\ 4s^2\ 3d^5$	7 B
Fe_{26}	$[Ar]^{18}\ 4s^2\ 3d^6$	8 B
Co_{27}	$[Ar]^{18}\ 4s^2\ 3d^7$	
Ni_{28}	$[Ar]^{18}\ 4s^2\ 3d^8$	
Cu_{29}	$[Ar]^{18}\ 4s^1\ 3d^{10}$	1 B
Zn_{30}	$[Ar]^{18}\ 4s^2\ 3d^{10}$	2 B

عند دراسة التركيب الإلكتروني لعناصر المتسلسلة الانتقالية الثانية نجد أن الكثير من التركيبات الإلكترونية تقترب من إكمال المجال d لذلك نلاحظ :

➢ **البلاديوم :**

$$Pd_{46} : [\ Kr\ ]^{36}\ 4d^{10}$$

وليس $\times$ $[\ Kr\ ]^{36}\ 5s^2\ 4d^8$

➢ **الفضة :**

$$Ag_{47} : [\ Kr\ ]^{36}\ 5s^1\ 4d^{10}$$

وليس $\times$ $[\ Kr\ ]^{36}\ 5s^2\ 4d^9$

★ وكذلك عند دراسة التوزيع الإلكتروني لعناصر المتسلسلة الانتقالية الثالثة **كالذهب Au** هو :

$$Au_{79} : [\ Xe\ ]^{54}\ 6s^1\ 4f^{14}\ 5d^{10}$$

وليس : $[\ Xe\ ]^{54}\ 6s^2\ 4f^{14}\ 5d^9$

★ وعلى الرغم من أن المجال الفرعي { 4s } يبدو أقل طاقة من المجال { 3d } إلا أننا عندما نؤين ذرة عنصر انتقالي فإننا نفصل إلكتروناً من المجال الفرعي { 4s } لا من المجال الفرعي { 3d } , وبتعبير أدق عند إيجاد التوزيع الإلكتروني لأيون موجب بأي عنصر انتقالي نبدأ بنزع إلكترون من المجال { 4s } قبل المجال { 3d } فمثلاً التوزيع الإلكتروني للأيون Cr^{++} هو :

$$Cr^{++}_{24\rightarrow 22} : [Ar]^{18} 3d^4$$

وللأيون Zn^{++} :

$$Zn^{++}_{30\rightarrow 28} : [Ar]^{18} 3d^{10}$$

★ أسئـــــــــــــــلة :

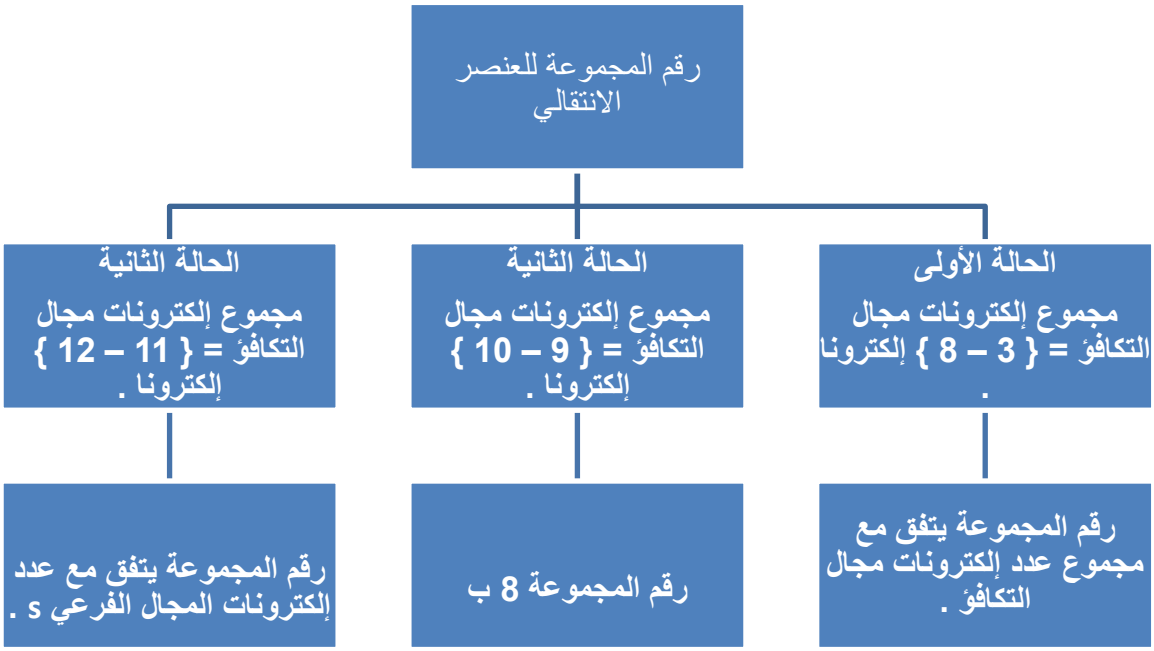
السؤال الأول :
اكتب التوزيع الإلكتروني للأيونات التالية :
Fe^{+++} , Mn^{++} , Cu^{++}

السؤال الثاني :
حدد رقم الدورة والمجموعة للعناصر التالية :
1 - عنصر عدده الذري 26 ؟
2 - عنصر عدده الذري 47 ؟
3 - عنصر عدده الذري 29 ؟

تحديد موقع العنصر الانتقالي من التوزيع الإلكتروني

★ لتحديد موقع عنصر انتقالي نتبع ما يلي :

1. يتفق رقم الدورة مع أكبر عدد كمي رئيسي في التوزيع الإلكتروني .
2. يمكن حساب رقم المجموعة للعنصر الانتقالي وذلك بمعرفة عدد الكترونات مجال التكافؤ ويوجد { ثلاث حالات } يمكن بيانها من الشكل التالي :



✦ **سؤال:**

اكتب التوزيع الإلكتروني لعنصر Mn_{25} وحدد رقم الدورة والمجموعة ؟

الجواب :

$Mn_{25} : [\ Ar\ ]^{18}\ 4s^2\ 3d^5$

رقم المجموعة [7ب]

رقم الدورة [الرابعة]

الخواص المميزة للعناصر الانتقالية

❶- جميع العناصر الانتقالية من الفلزات الصلبة باستثناء الزئبق السائل .
❷- موصلة جيدة للحرارة والكهرباء .
❸- درجات انصهارها وغليانها عالية .
❹- معظم مركباتها ملونة .
❺- جهد تأينها وألفتها الإلكترونية منخفضة نسبياً , حيث تتفاعل بفقد إلكترون أو أكثر من إلكترونات مجال التكافؤ [المجال الخارجي] .
❻- جهد التأين الثاني لها منخفض نسبياً مما سيجعل عدد الأكسدة [+2] للعناصر الانتقالية مألوفاً .
❼- أحجامها الذرية لا تتغير إلا بقد ضئيل وتقل بزيادة العدد الذري .
❽- لها خواص مغناطيسية وبشكل خاص بارا مغناطيسية ويرجع ذلك إلى وجود مدارات الـ f , d غير ممتلئة بالإلكترونات مما يؤدي إلى وجود إلكترونات مفردة .
❾- يذوب معظمها في الأحماض المعدنية المخففة{ $HCl–H_2SO_4–HNO_3$} إلا أن بعضها لا يتأثر بهذه الأحماض مثل الذهب والبلاتين .
❿- تميل هذه العناصر إلى تكوين مركبات تناسقية .

تتميز المركبات الانتقالية بألوانها ويرجع سبب تلون مركباتها في المحاليل المائية إلى قدرة أيونات العناصر الانتقالية على تكوين أيونات معقدة مع جزيئات الماء .

فمثلاً لون محلول كلوريد الكوبالت الثنائي المائي $\mathbf{CoCl_2 \cdot 6H_2O}$ وردي فاتح بسبب تكوين الأيون المعقد $\mathbf{[Co(H_2O)_6]Cl_2}$ والذي لا يظهر لونه عند

الكتابة ولكن بالتسخين تتبخر جزيئات الماء ويحل Cl_2 محل H_2O فيصبح اللون أزرق [$Co(H_2O)_4Cl_2$] وقد استخدمت هذه الظاهرة في السابق في صناعة الحبر السري .

★ أسئـــــــــلة :

➢ **سؤال :**

لماذا يستخدم كلوريد الكوبالت لصناعة الحبر السري ؟

دراسة للمجموعة الفرعية الأولى { IB } [فلزات العملة]

وتشمل النحاس والفضة والذهب .

[Cu – Ag – Au]

★ **الخواص العامة لفلزات العملة :**

1. تمتاز عن الفلزات الأخرى بمقاومتها للتآكل بفعل الجو , وقابليتها للسحب والطرق .
2. جيدة التوصيل للحرارة والكهرباء .
3. تنصهر عند درجة حرارة منخفضة نسبياً .
4. لا يتأثر الفضة والذهب بالأوكسجين .
5. تركيبها الإلكتروني الخارجي $(n-1)d^{10}$ ns^1 ولذلك تتخذ هذه العناصر في بعض مركباتها عدد الأكسدة [+1] لسهولة فقد الإلكترون من المجال الخارجي [ns^1] .
6. نظرا لأن عنصري الذهب والفضة من العناصر الثقيلة فإن الشحنة الموجبة في نواتيهما عالية لذلك فإنهما يميلان إلى الإتحاد مع العناصر الأخرى بواسطة روابط تساهمية لا أيونية وأيضا لهما قابلية عالية للدخول في تفاعلات تؤدي إلى تكوين مركبات وأيونات معقدة .
7. على الرغم من التشابه الكبير في خواص تلك العناصر إلا أن هناك اختلافات واضحة في بعض الخواص الكيميائية حيث يكون عدد أكسدة النحاس في معظم مركباته [+2] , والفضة [+1] والذهب [+3] .

النحاس [**Cu**]

★وجوده في الطبيعة :

يوجد على شكل فلز أو متحداً على هيئة مركبات تعرف بخامات النحاس ومن أهمها :

1. الثالكوسايت [كبريتيد النحاس Cu_2S]
2. الكوبرايت [أكسيد النحاس الأحادي Cu_2O]

★ استخلاص النحاس :

بصهر المواد الخام في أفران الحرق الذاتي للتخلص من أكبر كمية ممكنة من الكبريت وتخلط مع الفحم والسيليكا وعند رفع درجة الحرارة إلى أكبر من 450° ينفصل النحاس حسب المعادلة التالية :

$$Cu_2S + 2Cu_2O \xrightarrow{450c} 6Cu + SO_2$$

النحاس الناتج غير نقي ولإزالة الشوائب منه والحصول على الفلز النقي بعملية التحليل الكهربائي حيث يترسب النحاس النقي على القطب السالب [المهبط] في خلية التحليل الكهربائي وتبلغ درجة نقاوته حوالي 99% .

★خواص النحاس الفيزيائية :

1. فلز معدني لونه أحمر في صورته النقية وسبائكه لها ألوان جذابة .
2. ينصهر عند 1083°ويغلي عند 2595° .
3. يمتاز بقابليته العالية للتوصيل الحراري والكهربائي .

★خواص النحاس الكيميائية :

1. يتفاعل مع الهالوجينات مكوناً هاليدات النحاس [$CuCl_2$, CuF_2] .
2. يتفاعل مع الكبريت منتجا كبريتيد النحاس .
3. لا يؤثر الهواء الجاف في النحاس في درجة الحرارة العادية ولكنه يتأكسد إذا استخدم في الهواء أو الأوكسجين وتتكون على سطحه طبقة حمراء من أكسيد النحاس الأحادي [Cu_2O] وباستمرار التسخين تتحول إلى طبقة سوداء من أكسيد النحاس الثنائي [CuO] .
   أما بتسخين النحاس في الهواء فيتحول إلى أكسيد النحاس الأحادي وأكسيد النحاس الثنائي .

$$3Cu + O_2 \longrightarrow CuO + Cu_2O$$

4. يتفاعل النحاس مع الأحماض فيؤثر حمض النيتريك على فلز النحاس فيتصاعد غاز NO_2 { بني محمر } ويتكون نترات النحاس .

$$4HNO_3 + Cu \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + 2H_2O + 2NO_2 \uparrow$$

السلسلة الانتقالية الأولى

★ موقعها :

تقع في الدورة الرابعة .

★ عددها :

عشرة عناصر تبدأ بالسكانديوم وتنتهي بالخارصين ويوضح الجدول التالي أسماء هذه العناصر ورموزها والنسبة الوزنية لها في القشرة الأرضية .

المجموعة الموجود بها العنصر	أسم العنصر	رمزه	النسبة المئوية بالوزن
III B	سكانديوم	Sc_{21}	0.0005
IV B	تيتانيوم	Ti_{22}	0.6
V B	فاناديوم	V_{23}	0.02
VI B	كروم	Cr_{24}	0.04
VII B	منجنيز	Mn_{25}	0.1
VIII B	حديد	Fe_{26}	5.1
	كوبالت	Co_{27}	0.002
	نيكل	Ni_{28}	0.008
I B	نحاس	Cu_{29}	0.007
II B	خارصين	Zn_{30}	0.0001

★ ملحوظة :

بالرغم من أن عناصر السلسلة الانتقالية الأولى مجتمعة تكون أقل من 7% من وزن القشرة الأرضية إلا أنها تتميز بأهميتها الأقتصادية الكبيرة التي تتضح فيما يلي :

✸ السكانديوم **Sc** :

عنصر غير متوفر في القشرة الأرضية ولا توجد له استخدامات مهمة .

✸ التيتانيوم **Ti** :

يعتبر العنصر الثاني بعد الحديد وفرة في القشرة الأرضية .

أهم صفاته :

1 ـ فلز رمادي اللون .
2 ـ مقاوم للتآكل .
3 ـ أقوى من الصلب وأقل منه كثافة .
4 ـ يفوق الألومينيوم في متانته عند درجات الحرارة العالية .

استخداماته :

1 ـ في صناعة الصواريخ .
2 ـ صناعة الطائرات سابقات الصوت .

✸ الفانديوم V :

أهم صفاته :

1 ـ فلز رمادي إلى فضي اللون . 2 ـ مركباته متعددة الألوان .

استخداماته :

1ـ في صناعة الصلب حيث يعطي الصلب القساوة العالية والقدرة على مقاومة التآكل .
2 ـ في صناعة زنبركات السيارات .

من مركباته :

خامس أكسيد الفانديوم الذي يستخدم كعامل حافز في صناعة حمض الكبريتيك .

$$S + O_2 \xrightarrow{\Delta} SO_2 \xrightarrow{+O_2 / V_2O_5} SO_3 \xrightarrow{H_2O} H_2SO_4$$

✸ الكروم Cr :

أهم صفاته :

1 ـ فلز رمادي إلى فضي اللون .
2 ـ تتميز أيوناته بتعدد ألوانها في جميع حالات تأكسدها .
3 ـ على درجة عالية من النشاط الكيميائي ولكنه يقاوم فعل العوامل الجوية ويرجع ذلك إلى تكون طبقة سميكة من الأكسيد على سطح الفلز مما يعطي سطحا متماسكاً غير مسامي من طبقة الأكسيد يمنع استمرار تفاعل الكروم مع الأكسجين الجوي .

$$Cr + O_2 \longrightarrow Cr_2O_3$$

استخداماته :

1 ـ طلاء المعادن .
2 ـ يدخل بنسبة 12% في تكوين الصلب المقاوم للصدأ .
3 ـ يدخل بنسبة 15% في سبائك النيكل كروم المستخدمة في ملفات التسخين .

أهم مركباته :

1 ـ أكسيد الكروم [Cr_2O_3] ويستخدم في عمل الأصباغ .
2 ـ ثاني كرومات البوتاسيوم [$K_2Cr_2O_7$] وتستخدم كمادة مؤكسدة .
3 ـ كرومات البوتاسيوم وتستخدم ككاشف في المختبرات .

4 ـ شب الكروم البوتاسي [$K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$] ويستخدم في تثبيت الأصباغ على الأقمشة .

✸ المنجنيز **Mn** :

ـ يعتبر العنصر الثالث بعد الحديد والتيتانيوم وفرة في القشرة الأرضية .

صفاته :

يشبه الحديد في مظهره .

استخداماته :

يستخدم في صناعة الصلب حيث يتفاعل مع الأكسجين أثناء عملية الإنتاج ويمنع تكون فقاعات غازية عند تبريد الصلب وتصلبه .

أهم مركباته :

1 ـ ثاني أكسيد المنجنيز [MnO_2] وهو عامل مؤكسد قوي يستخدم في صناعة العمود الجاف في البطاريات .

2 ـ برمنجنات البوتاسيوم [$KMnO_4$] تستخدم كماده مؤكسدة ومطهرة .

✸ الحديد **Fe** :

أكثر العناصر الانتقالية وفرة في القشرة الأرضية وأكثرها استخداماً وسنتكلم عنه بالتفصيل .

✸ الكوبالت **Co** :

عنصر ضروري لبعض العمليات الحيوية في جسم الإنسان .

استخداماته :

1 ـ يدخل في تركيب فيتامين ب12 .

2 ـ يستخدم في تكوين سبائك عديدة .

3 ـ له 12 نظيراً مشعاً أهمها الكوبالت 60 [Co^{60}] .

➢أهمية أشعة الكوبالت 60 :

تمتاز أشعة كوبالت 60 بقدرتها العالية على النفاذ لذا تستخدم في التصوير بأشعة جاما:

أ ـ لفحص جودة المنتجات [الكشف عن موقع الشقوق ولحام الوصلات] .

ب ـ دراسة رطوبة التربة وتعيين مخزون الماء بها .

ج ـ في الطب للكشف عن الأورام الخبيثة وعلاجها .

د ـ في عمليات التعقيم .