كيمياء العناصر الانتقالية

- **تعريف العنصر الانتقالي** : هو العنصر الذي تكون فيه اوربيتالات **d** او **f** مشغولة بالالكترونات ولكنها
- **غير ممتلئة** سواء في الحالة الذرية او في اي حالة من حالات تأكسده .

- **لماذا سميت العناصر الانتقالية بهذا الاسم ؟** لانها تحتل المنطقة الوسطى من الجدول الدوري (انظر الجدول الدوري) بين عناصر مجموعة **s** الفلزية النشطة ذات المركبات **الايونية** وبين عناصر مجموعة **p** التي تكون غالبية مركباتها **تساهمية** وبذلك تكون :
- خواصها **انتقالية** بين عناصر مجموعة **s** وبين عناصر مجموعة **p**
- **العناصر الانتقالية** تضم أكثر من **60** عنصر كيميائي أي أكثر من نصف عدد العناصر المعروفة وان عناصر مجموعات (3-12) تقع ضمن القطاع **d**

- تنقسم العناصر **الانتقالية** الى **قسمين رئيسيين** :
- 1) **العناصر الانتقالية الرئيسية** : تقع **وسط الجدول الدوري** وتعرف بعناصر قطاع **d**
  - **وهي العناصر التي يتتابع فيها امتلاء اوربيتالات d بالالكترونات**
- 2) **العناصر الانتقالية الداخلية** : تقع **اسفل الجدول الدوري** وتعرف بعناصر قطاع **f** (عناصر **اللانثانيدات والاكتينيدات**)(**العناصر التي يتتابع فيها امتلاء اوربيتالات f بالالكترونات**)

العناصر الانتقالية الرئيسية : (عناصر قطاع d)

- تتكون العناصر الانتقالية الرئيسية من **عشرة أعمدة:** لان يتتابع فيها امتلاء اوربيتالات **d** بالالكترونات حيث ان اوربيتالات **d** تتسع ل **عشرة الكترونات** (لهذا السبب تتكون من **عشرة** أعمدة) .
- تقسم العناصر **الانتقالية الرئيسية** الى **اربعة** سلاسل وكما يأتي :
- ا) السلسلة الانتقالية **الاولى** : تقع في الدورة الرابعة من الجدول الدوري وتنتهي باوربيتالات **3d**
- (اذا انتهى الترتيب الالكتروني للعنصر ب **3d** يكون من عناصر سلسلة انتقالية رئيسية اولى)
- وتشمل العناصر من السكانديوم $_{21}Sc$ حتى الخارصين $_{30}Zn$
- ب) السلسلة الانتقالية **الثانية** : تقع في الدورة الخامسة من الجدول الدوري وتنتهي باوربيتالات **4d**
- (اذا انتهى الترتيب الالكتروني للعنصر ب **4d** يكون من عناصر سلسلة انتقالية رئيسية ثانية)
- وتشمل العناصر من اليتيريوم $_{39}Y$ حتى الكادميوم $_{48}Cd$
- ج) السلسلة الانتقالية **الثالثة** : تقع في الدورة السادسة من الجدول الدوري وتنتهي باوربيتالات **5d**
- (اذا انتهى الترتيب الالكتروني للعنصر ب **5d** يكون من عناصر سلسلة انتقالية رئيسية ثالثة)
- وتشمل العناصر من اللانثانوم $_{57}La$ حتى الزئبق $_{80}Hg$
- د) السلسلة الانتقالية **الرابعة** : تقع في الدورة السابعة من الجدول الدوري وتنتهي باوربيتالات **6d** وتشمل العناصر من الاكتينوم $_{89}Ac$ حتى كوبرنيسيوم $_{112}Cn$(اذا انتهى الترتيب الالكتروني للعنصر ب **6d** يكون من عناصر سلسلة انتقالية رئيسية رابعة)

السلسلة الانتقالية الاولى

- تحتوي السلسلة **الانتقالية** الاولى على **عشرة عناصر** لان : **اوربيتالات 3d تتسع لعشرة الكترونات وكل الكترون يمثل عنصر كيميائي** والعناصر هي :
  - $_{21}Sc$ $_{22}Ti$ $_{23}V$ $_{24}Cr$ $_{25}Mn$ $_{26}Fe$ $_{27}Co$ $_{28}Ni$ $_{29}Cu$ $_{30}Zn$
- **ملاحظة** : عناصر السلسلة **الانتقالية** الاولى مجتمعة تشكّل حوالي **7%** من وزن القشرة الارضية .
- **الاهمية الاقتصادية لعناصر السلسلة الانتقالية الاولى:**
- **السكانديوم $_{21}Sc$** : يوجد بكميات صغيرة جدا موزعة على نطاق واسع من القشرة الارضية .
- يضاف **السكانديوم** بنسبة ضئيلة الى الالمنيوم حيث تتكون سبيكة (**سكانديوم – المنيوم**) تستخدم هذه السبيكة في صناعة الطائرات الحربية والسبب في ذلك : **تمتاز بخفتها وشدة صلابتها.**
- يضاف **السكانديوم** الى مصابيح أبخرة الزئبق المستخدمة في التصوير التلفزيوني اثناء الليل والسبب : **لانتاج ضوء عالي الكفاءة يشبه ضوء الشمس** .
- **السكانديوم 46** (^{46}Sc) هو **نظير مشع** والذي يمكن استخدامه: للكشف عن تسرب في الانابيب تحت الارض

التيتانيوم $_{22}Ti$

- عنصر **التيتانيوم** شديد الصلابة كالفولاذ **(steel)** ولكنه أقل من الفولاذ كثافة .يتم الحصول على **Ti** صناعيا
- بطريقة **الاختزال الحراري** لمركب **TiCl4** بأستخدام المغنيسيوم
- **أهم استخداماته :** يستخدم في عمليات زراعة الاسنان والمفاصل الصناعية لان : **الجسم لايلفظه ولايسبب اي نوع من التسمم**
- **كما يستخدم التيتانيوم في رؤوس معدات الحفر لانه : متين جدا**
- تستخدم سبيكة (**تيتانيوم – المنيوم**) في صناعة الطائرات والمركبات الفضائية والسبب في ذلك : **لان هذه السبيكة تحافظ على متانتها في درجات الحرارة المرتفعة في الوقت الذي تنخفض فيه متانة الالمنيوم** .
- اشهر مركبات **التيتانيوم** : **ثاني اوكسيد التيتانيوم TiO_2** حيث يدخل هذا المركب في تركيب مستحضرات الحماية من اشعة الشمس لان : **دقائقه النانويه تعمل على منع وصول الاشعة فوق البنفسجية للجلد .**
- العديد من اجزاء محطة الفضاء الدولية هي من **التيتانيوم** وهي قوية وخفيفة ومتكاملة في درجات الحرارة القصوى
- ==========

الفناديوم $_{23}V$

يستخدم **الفناديوم** في صناعة زنبركات السيارات لان : **عند اضافة الفناديوم بنسبة ضئيلة الى الصلب تتكون سبيكة تتميز بقساوة عالية وقدرة كبيرة على مقاومة التاكل .**

- اشهر مركبات **الفناديوم** هو المركب : **خامس اوكسيد الفناديوم V_2O_5** حيث يستخدم هذا المركب :
- 1) كعامل حفّاز في صناعة حامض الكبريتيك 2) كصبغة في صناعة السيراميك والزجاج

يحتوي **خيار البحر** على دم **اصفر** حيث يرجع اللون **الاصفر** الى : **التركيز العالي للصبغة الصفراء** الموجودة في دمه والتي تدعى الفانابين (صبغة تحتوي على **الفناديوم**)

الكروم $_{24}Cr$

: عنصر على درجة عالية من النشاط لكنه يقاوم فعل العوامل الجوية بسبب : **تكوّن طبقة من الاوكسيد (اي اوكسيد الكروم) على سطح عنصر الكروم** حيث يكون حجم جزيئات هذا الاوكسيد **أكبر** من حجم ذرات عنصر الكروم نفسه مما يعطي سطحا **غير مساميا** من طبقة **الاوكسيد** تمنع استمرار التفاعل مع **اوكسجين** الهواء لذلك لايتأثر عنصر الكروم بالعوامل الجوية .

- من استخدامات **الكروم** : 1) طلاء المعادن : **لتزيين المعادن وحمايتها من التاكل**
- 2) دباغة الجلود
- 3) صناعة المسامير الفولاذية وسدادات العبوات لان
- **لان الكروم له مقاومة ممتازة ضد التاكل**

- أشهر مركبات **الكروم** هما : 1) **اوكسيد الكروم الثلاثي** Cr_2O_3 يستخدم في عمل الاصباغ
- 2) **ثنائي كرومات البوتاسيوم** $K_2Cr_2O_7$ يستخدم **كمادة مؤكسدة**

ملاحظة: شوائب **الكروم** هي المسؤولة عن اللون **الاحمر** في الياقوت

المنغنيز $_{25}Mn$

- ليس للمنغنيز استخدامات وهو في الحالة النقية والسبب في ذلك : **لهشاشته الشديدة وهو في حالته النقيه** . ..... لذلك يستخدم المنغنيز دائما في صورة سبائك او مركبات .
  - تستخدم سبيكة (**حديد – منغنيز**) في خطوط السكك الحديدية وقضبان السجن والخزانات لانها :
    - **اصلب من الفولاذ**
- تستخدم سبيكة (**المنيوم – منغنيز**) في صناعة عبوات المشروبات الغازية : **لمقاومتها للتآكل** .
- اشهر مركبات المنغنيز : 1) **ثنائي اوكسيد المنغنيز** (MnO_2) وهي مادة **مؤكسدة قوية** وتستخدم في صناعة العمود الجاف .
- 2) **برمنكنات البوتاسيوم** ($KMnO_4$) وهي **مادة مؤكسدة** ومطهرة .
- 3) **كبريتات المنغنيز** ($MnSO_4$) يستخدم **كمبيد للفطريات**
- **ملاحظة** : ان المنغنيز مسؤول عن أكسدة الماء الى اوكسجين في العمليات البايولوجية .
- كما ان المنغنيز ضروري للكائنات الحية , وهو **ضروري لقوة العظام** , والعديد من الانزيمات تحتوي على المنغنيز ايضا .

الحديد $_{26}Fe$

هنالك اربعة انواع من **الحديد** وهي :

1) **حديد الغفل** ..... نسبة الحديد فيه **95 %**

2) **حديد الزهر** ..... نسبة الحديد **96%**

3) **حديد الصلب (الفولاذ)** نسبة الحديد **99 %**

4) **حديد المطاوع (النقي)** نسبة الحديد **100%**

أهمية الحديد:

تكون الحاجة للحديد بشكل خاص بالقيام بالعديد من الوظائف الهامة , واهمها: انتاج كميات كافية من **خلايا الدم الحمراء** يوميا والتي تتكفل بحمل **الاوكسجين** الى كافة اجزاء الجسم.

نقص **الحديد** في جسم الانسان يؤدي الي : **أنيميا نقص الحديد** حيث **يقل تركيز الهيموكلوبين** في الدم و**تقل كثافة الهيموكلوبين** في **كريات الدم الحمراء** .

عموما يستخدم **الحديد** في : الخرسانات المسلحة .... ابراج الكهرباء .... السكاكين....مواسير البنادق والمدافع .... والأدوات الجراحية

يستخدم **الحديد** ايضا كعامل **حفاز** في **صناعة الامونيا** بطريقة (هاير – بوش)

يستخدم **الحديد** كذلك كعامل **حفاز** في تحويل **الغاز المائي** الى **وقود سائل** بطريقة (فيشر-تروبش)

ملاحظة: الغاز المائي هو خليط من(**اول اوكسيد الكاربون** و**الهيدروجين**)

ظاهرة الخمول

- هي تلك الظاهرة التي تحدث عند اضافة **حامض النتريك المركز** ($conc.HNO_3$)على سطح **الحديد** فيتكون طبقة **غير مسامية** من **الاوكسيد** تحميه من استمرار التفاعل .
- **سؤال : كيف يمكنك ان تفرّق مابين حامض النتريك المخفف وحامض النتريك المركّز ؟**

- **الجواب:** بأضافة **برادة الحديد** الى كل منهما على حدا فأذا : تكوّنت **ابخرة حمراء** (نتيجة تكوّن **NO**) يكون **الحامض مخفف** كما في المعادلة الاتية :

- $Fe + 4\ HNO_3 \longrightarrow Fe(NO_3)_3 + NO + 2\ H_2O$

- اما اذا **توقّف التفاعل بسرعة** (بسبب تكوّن طبقة **غير مسامية** من **الاوكسيد**) يكون
- **الحامض مركز**

- **ملاحظة** : ان **80-85 %** من لب الارض يكون من **الحديد** .. وأن حركة **الحديد** المنصهر
- في اللب الخارجي هو الذي يولد **المجال المغناطيسي**

- يظهر سطح المريخ باللون **الاحمر** بسبب : **اوكسيد الحديد**

- **اللون الاحمر** للدم هو من **الحديد** في **الهيموكلوبين** , مما يساعد على نقل **الاوكسجين** من الرئتين
- الى الخلايا

الكوبلت $_{27}Co$

يستخدم الكوبلت في البطاريات لضمان عدم ارتفاع درجة حرارة او اشتعال الكاثود في البطارية لذلك يساعد الكوبلت على اطالة عمر البطارية من 8 – 10 سنة.

الكوبلت احد مكونات فيتامين B_{12}

للكوبلت اثنا عشر نظيرا مشعا اهمها (**الكوبلت 60**) حيث يستخدم الكوبلت 60 في :

1) عمليات حفظ المواد الغذائية.
2) التأكد من جودة المنتجات حيث يكشف عن العيوب الصناعية كالشقوق في اماكن اللحامات .
3) في الطب يستخدم نظير الكوبلت 60 المشع في الكشف عن الاورام الخبيثة وعلاجها بسبب :

انه يصدر اشعة كاما المتميزة بقدرتها العالية على النفاذ

واجب بيتي؟ ماعدد البروتونات وماعدد الالكترونات وماعدد النيوترونات الموجودة في نظير الكوبلت 60 (^{60}Co) ؟ اذا علمت ان العدد الذري للكوبلت = 27

اشهر مركبات الكوبلت :

- **بلورات** كلوريد الكوبلت سداسي الماء : $CoCl_2.6H_2O$
- تستخدم هذه البلورات في **الحبر السري** حيث محلول كلوريد الكوبلت سداسي الماء المخفف جدا لونه وردي فاتح جدا وعند استخدامه في الكتابة لايظهر ..... وعند التسخين يتحول الى :
- كلوريد الكوبلت اللامائي $CoCl_2$ ذو اللون الازرق القاتم فتظهر الكتابة .

$$CoCl_2.6H_2O \xrightarrow{\text{تسخين}} CoCl_2 + 6H_2O$$

وردي فاتح جدا — ازرق قاتم

كذلك تستخدم بلورات $CoCl_2$ ا للامائية ذو اللون الازرق القاتم في التنبؤات الجوية حيث يطلى بها اوراق خاصة فاذا تغير لون الاوراق من الازرق القاتم الى اللون الوردي الفاتح جدا دلّ ذلك على :**ارتفاع نسبة الرطوبة في الجو واحتمال تساقط الامطار**

==========

النيكل $_{28}Ni$

يستخدم النيكل في طلاء المعادن : **ليحميها من الاكسدة والتاكل ويعطي المعدن شكلا افضل**. حيث يتم تطبيق طبقة من النيكل على سطح المعدن لتوفير طبقة قوية ومقاومة للماء ومقاومة للتاكل ايضا او لانقاذ الاجزاء البالية من الالات .

يستخدم **النيكل** في عمليات هدرجة الزيوت (كعامل حفاز)

- كذلك يستخدم **النيكل** في صناعة بطارية **نيكل-كادميوم** وهي من البطاريات القابلة لاعادة الشحن .
- تستخدم **سبيكة (نيكل – كروم)** في ملفات التسخين وفي الافران الكهربائية والسبب في ذلك : **لانها تقاوم التاكل حتى وهي مسخّنه لدرجة الاحمرار**
- تستخدم أوعية من **النيكل** في حفظ الاحماض (مثل حامض **HF**) لان :**هذه الاوعية تتميز بالصلابة ومقاومة الصدأ ومقاومة الاحماض**
- تحتوي العملات المعدنية المستخدمة في العديد من البلدان على **النيكل** المخلوط بمعادن اخرى
- مثل **النحاس**
- **النحاس $_{29}Cu$:** يعتبر **النحاس** **اول فلز** عرفه الانسان تاريخيا .
- تعرف **سبيكة (نحاس – قصدير)** بأسم **البرونز**
- يستخدم **النحاس** في صناعة سبائك العملات المعدنية ، كذلك يستخدم **النحاس** في صناعة **الاسلاك والخطوط الكهربائية** والسبب في ذلك لان : **النحاس له القدرة على نقل الالكترونات بدرجة مرتفعة .**
- أهم مركبات **النحاس** الشهيرة هما : 1) **كبريتات النحاسيك** $CuSO_4$ يستخدم كمبيد حشري وكمبيد للفطريات في عملية تنقية مياه الشرب .

2) **محلول فهلنك :** وهو من مركبات **النحاس** حيث يستخدم في **الكشف** عن **سكر الكلوكوز** لان لون المحلول يتحول من اللون **الازرق** الى اللون **البرتقالي** مع **سكر الكلوكوز**

- **الاهمية الحيوية للنحاس :** 1) ان كمية **النحاس** في جسم الانسان تساعد في الوقاية من : **فقر الدم** (الذي يسمى ب **الانيميا**) بمشاركة **الحديد** وفيتامين **B12**
  2)تكوين **الهيموكلوبين** (والذي يحمل **الاوكسجين** الى خلايا الجسم) يحتاج الى **النحاس** بالاضافة الى **الحديد**

الخارصين : $_{30}Zn$

الخارصين فلز اساسي يشكل مكونا لاكثر من **300 انزيم** في الجسم وله وظائف تشمل التئام الجروح , وظيفة الجهاز المناعي , بناء البروتينات والحامض النووي DNA , النمو عند الاطفال وضروري للحفاظ على حاستي الشم والتذوق

وتتركز معظم استخدامات الخارصين في **جلفنة** باقي الفلزات والسبب في ذلك :

لحمايتها من الصدأ والتأكل

ماهي الجلفنة ؟ Galvanization

هي عملية وضع طبقة واقية من **الخارصين** الى الفلز المراد حمايته من الصدأ والتاكل مثل **الحديد** .

الاسلوب الاكثر شيوعا هو **الجلفنة بالغمس الساخن** حيث يتم غمر اجزاء من **الحديد** في حمام **الخارصين** المنصهر .

عملية **الجلفنة** تحمي **الحديد** وذلك :

- بتشكيل طبقة **خارصينية** مقاومة للتاكل حيث تقوم هذه الطبقة بمنع المواد المسببة للتاكل من الوصول الى جزء حساس من الفلز المراد حمايته او المعدن المراد حمايته مثل **الحديد**.
- يستخدم **الفولاذ المجلفن** في السيارات واضواء الشوارع
- اشهر مركبات **الخارصين** :
- 1) **اوكسيد الخارصين** : **ZnO**
- يكون على شكل مسحوق ابيض غير ذائب تقريبا في الماء.يستخدم على نحو واسع كمادة مضافة الى العديد من المنتجات بما فيها اللدائن , السيراميك , الزجاج , الاسمنت والمطاط (اطارات السيارات) وكذلك الاصباغ ومستحضرات التجميل وحتى الاغذية (كمصدر للتغذية بعنصر **الخارصين**).
- تستخدم تراكيب **اوكسيد الخارصين** النانوية في الدوائر الالكترونية وكمتحسس للغازات .
- 2) **كبريتيد الخارصين** **ZnS**
- يستخدم في صناعة الطلاءات المضيئة وشاشات الاشعة السينية .
- 3) **خلات الخارصين** : $Zn(CH_3COO)_2$ تشير الابحاث الى ان خلات **الخارصين** يمكن ان تقلل من فترة اعراض نزلات البرد بنسبة تصل الى 40 %

الخواص العامة للعناصر الانتقالية

- سيتم التركيز على السلسلة **الانتقالية** الاولى بصورة رئيسية :

- أولا : **الترتيب الالكتروني**

- **1)** تعتمد الخواص الفيزيائية والكيميائية لعناصر السلسلة **الانتقالية** الاولى على **الترتيب الالكتروني** لاغلفة تكافؤها.

- **2)** نجد ان **الترتيب الالكتروني** لاوربيتالات **3d** و **4s** (وهي الكترونات التكافؤ) هو الذي يحدد خواص هذه المجموعة من العناصر . ادناه **الترتيب الالكتروني** لعناصر السلسلة **الانتقالية** الاولى :

- $_{21}Sc$ $_{18}[Ar]\ 4s^2\ 3d^1$
- $_{22}Ti$ $_{18}[Ar]\ 4s^2\ 3d^2$
- $_{23}V$ $_{18}[Ar]\ 4s^2\ 3d^3$
- $_{24}Cr$ $_{18}[Ar]\ 4s^1\ 3d^5$
- $_{25}Mn$ $_{18}[Ar]\ 4s^2\ 3d^5$
- $_{26}Fe$ $_{18}[Ar]\ 4s^2\ 3d^6$

$_{27}Co$ $_{18}[Ar]$ $4s^2\ 3d^7$

- $_{28}Ni$ $_{18}[Ar]$ $4s^2\ 3d^8$
- $_{29}Cu$ $_{18}[Ar]$ $4s^1\ 3d^{10}$
- $_{30}Zn$ $_{18}[Ar]$ $4s^2\ 3d^{10}$

- يشذ الترتيب الالكتروني لكل من الكروم (Cr) والنحاس (Cu) عن باقي عناصر السلسلة الانتقالية الاولى كما هو مبين اعلاه , حيث من المفترض ان يكون الترتيب الالكتروني للكروم هو : $_{18}[Ar]4s^2\ 3d^4$

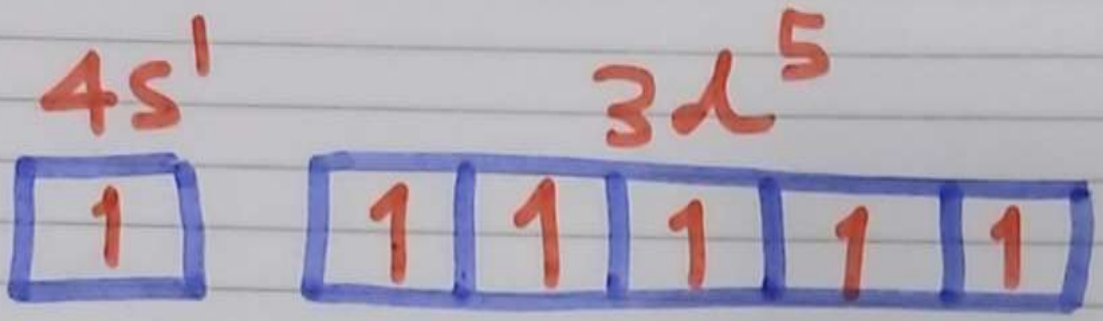
- ولكن وجد ان حقيقة الترتيب هو :

- $_{24}Cr = {}_{18}[Ar]\ 4s^1\ 3d^5$

- ويرجع سبب ذلك الى ان : عنصر الكروم يكون اكثر استقرارا وثباتا عندما تكون اوربيتالات 3d نصف ممتلئة ..... انظر الورقة الاتية كيفية التوزيع الالكتروني للالكترونات في اوربيتال 4s واوربيتالات 3d لذرة الكروم

Cr [Ar] $4s^1$ $3d^5$

24 18

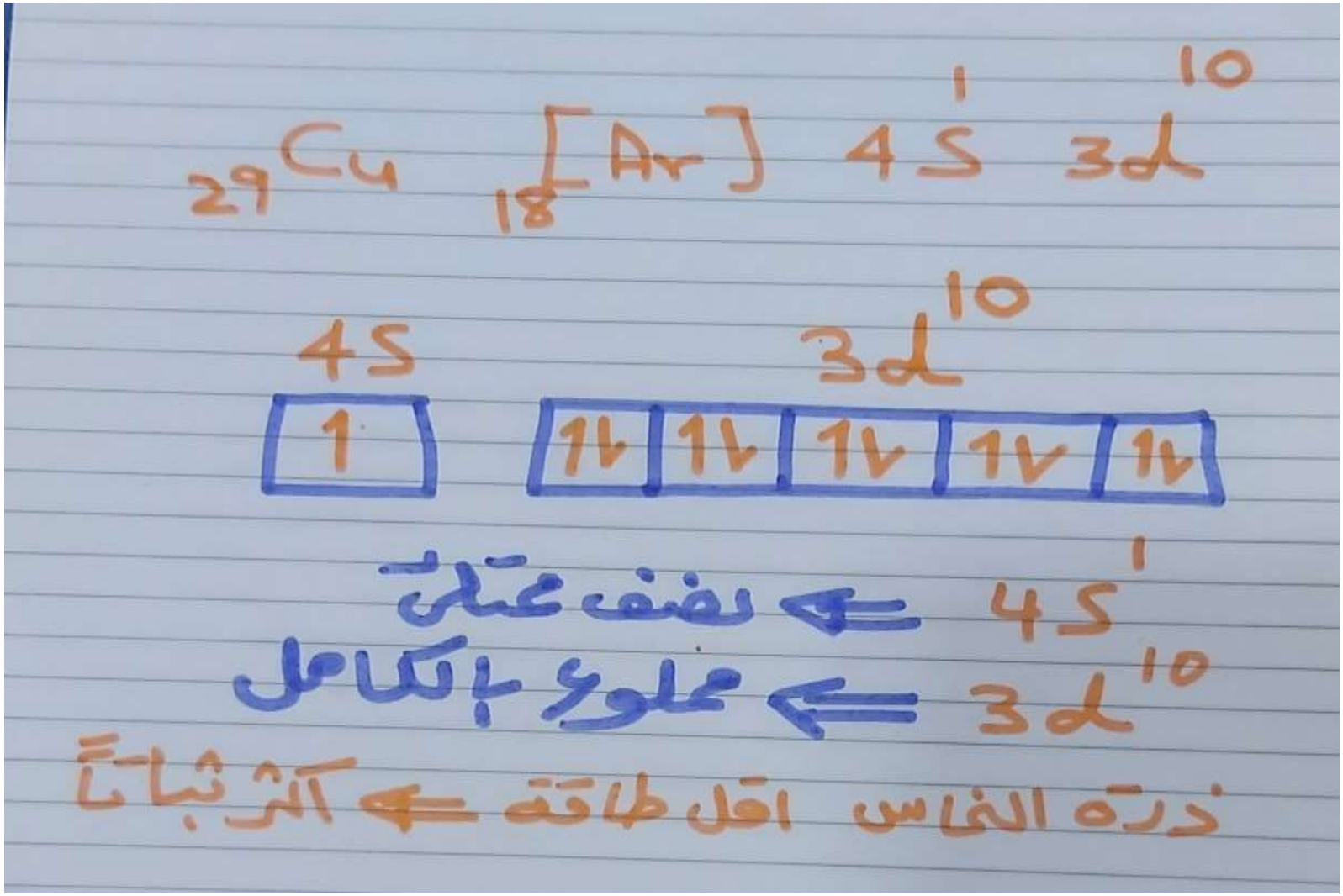


$4s^1$ نصف ممتلئ

$3d^5$ نصف ممتلئ

ذرة الكروم اقل طاقة ← أكثر ثباتاً

اما النحاس ($_{29}Cu$)فمن المفترض ان يكون ترتيبه الالكتروني $_{18}[Ar]\ 4s^2\ 3d^9$ ولكن وجد ان حقيقة ترتيبه هو $_{18}[Ar]\ 4s^1\ 3d^{10}$ حيث تكون ذرة **النحاس** اكثر استقرار ا وثباتا عندما تكون اوربيتالات **3d** مملوءة بالكامل .انظر ادناه **التوزيع الالكتروني** في اوربيتالات **4s** و **3d** لل**نحاس**



ثانيا : الخواص المميزة للعناصر الانتقالية (الخواص الدورية)

- 1) جميع العناصر الانتقالية هي فلزات صلبة بأستثناء الزئبق فأنه سائل ولهذه العناصر خواص فلزية .

- 2) تكون درجات انصهار وغليان العناصر الانتقالية **مرتفعة** والسبب في ذلك : **الترابط القوي بين ذراتها والذي يتضمن اشتراك الكترونات اوربيتالات (s) و (d) في هذا الترابط (بمعنى تكوين روابط فلزية) فتكون أكثر صلابة وتماسك لذلك ترتفع درجتا الانصهار والغليان . ...**
- **مثال** ذلك العنصر الانتقالي التنكستن (**W**) يمتلك درجة انصهار عالية لذلك يستخدم في صناعة المصابيح الكهربائية .
- 3) يذوب معظمها في الاحماض المخففة مثل الاحماض **HNO_3** **H_2SO_4**.....
- و **HCl** الا ان بعضها لايتأثر بهذه الاحماض مثل : العناصر الانتقالية **الذهب** و**البلاتين**.
- 4) تميل العناصر الانتقالية الى تكوين معقدات تناسقية (complexes) ويرجع السبب في ذلك الى ان هذه العناصر الانتقاليه :
- ا) نصف قطرها صغير ب) شحنتها الموجبة عالية

ج) تمتلك اوربيتالات 3d فارغة ذات طاقة مناسبة لكي تستقبل ازواج الالكترونات من الليكاندات

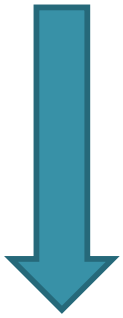
- 5) ان **نصف قطر** ايون العنصر الانتقالي لنفس عدد التأكسد **يقل** مع زيادة **العدد الذري** كما في الجدول ادناه:

ايون العنصر الانتقالي عدد التأكسد له +2	العدد الذري	نصف قطر الايون (وحدة بيكومتر pm)
Ti^{2+}	22	90
V^{2+}	23	88
Cr^{2+}	24	84
Mn^{2+}	25	80
Fe^{2+}	26	76
Co^{2+}	27	74
Ni^{2+}	28	72
Cu^{2+}	29	69

ان **زيادة العدد الذري** يؤدي الى **زيادة عدد البروتونات الموجبة داخل النواة** , اي بمعنى **ازدياد** الشحنة الموجبة للنواة ف**يزداد** جذب النواة للالكترونات الخارجية **فيقل نصف القطر**

- **سؤال حسابي** : اذا علمت ان **نصف قطر** ايون ال**منغنيز** الثنائي Mn^{2+} = 80 بيكومتر ..... اوجد **نصف قطر** ايون **النحاس** الثنائي Cu^{2+} ... علما ان
- **العدد الذري** ل**منغنيز** = **25** و**العدد الذري** ل**نحاس** = **29** ؟

- انظر الحل الورقة اللاحقة .....



الحل: بما ان نصف قطر ايون العنصر الانتقالي لنفس عدد التأكسد يقل مع زيادة العدد الذري

بما ان نصف قطر الايون تتناسب تناسباً عكسياً مع العدد الذري اي ان:

نصف قطر الايون $\propto \frac{1}{\text{العدد الذري}}$ [تناسب عكسي]

عليه: $\frac{\text{نصف قطر ايون } Mn^{2+}}{\text{نصف قطر ايون } Cu^{2+}} = \frac{\text{العدد الذري للنحاس}}{\text{العدد الذري للمنغنيز}}$

إذاً: $\frac{29}{25} = \frac{80}{\text{نصف قطر ايون } Cu^{2+}}$

نصف قطر ايون $Cu^{2+} = \frac{25 * 80}{29} = 69$ بيكومتر

وهذا ينطبق تماماً مع: نقصان نصف القطر للايون بزيادة العدد الذري

عندما تكون **الاعداد التأكسدية مختلفة** فأن :

نصف القطر الايوني يقل بزيادة **العدد التأكسدي**

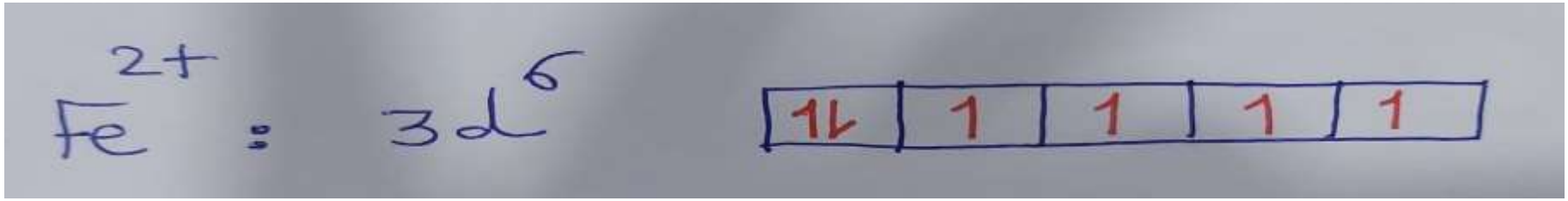
- **مثال :** ان ايون التيتانيوم مع **اعداد تأكسدية مختلفة** يكون ترتيب زيادة **نصف القطر** الايوني له كما يأتي : حيث Ti^{2+} يمتلك اكبر **نصف قطر** لان **العدد التأكسدي** له **2+** ولكن عندما يزداد **العدد التأكسدي** ليصبح **4+** سيقل **نصف القطر الايوني** كما هو الحال مع Ti^{4+}

$$Ti^{2+} > Ti^{3+} > Ti^{4+}$$

اتجاه ازدياد نصف القطر الايوني

6) الخواص المغناطيسية : تنقسم مركبات العناصر **الانتقالية** الى

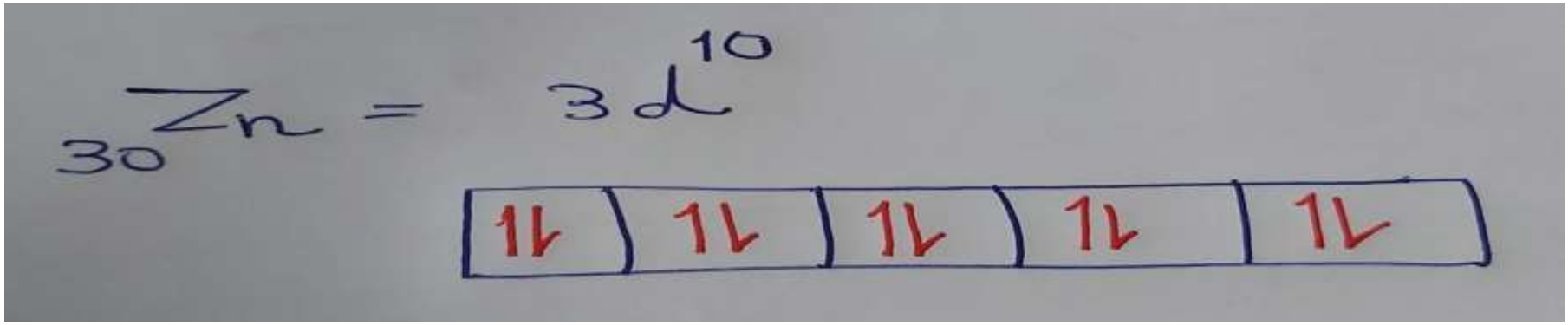
- ا) **مواد بارامغناطيسية** : وهي المواد التي **تتجاذب** مع المجال المغناطيسي الخارجي نتيجة **وجود الكترونات منفردة في اوربيتالات d**
- **الخاصية البارامغناطيسية ؛** خاصية تظهر في الايونات او الذرات او الجزيئات التي تكون فيها اوربيتالات **d** مشغولة ب**الكترونات منفردة(مثال: ذرة الكروم تمتلك خاصية بارامغناطيسية لان ذرة الكروم تمتلك 6 الكترونات منفردة)**
- **مثال :** ايون Fe^{2+} ذو خاصية **بارامغناطيسية** ينجذب للمغناطيس الخارجي وذلك :
- لوجود **اربعة** **الكترونات منفردة** في اوربيتالات (**3d**) وكما يأتي:



ب) **مواد دايامغناطيسية :** هي المواد التي **تتنافر** مع المجال المغناطيسي الخارجي نتيجة **: ازدواج جميع الكترونات d ويصبح العزم المغناطيسي = صفر**

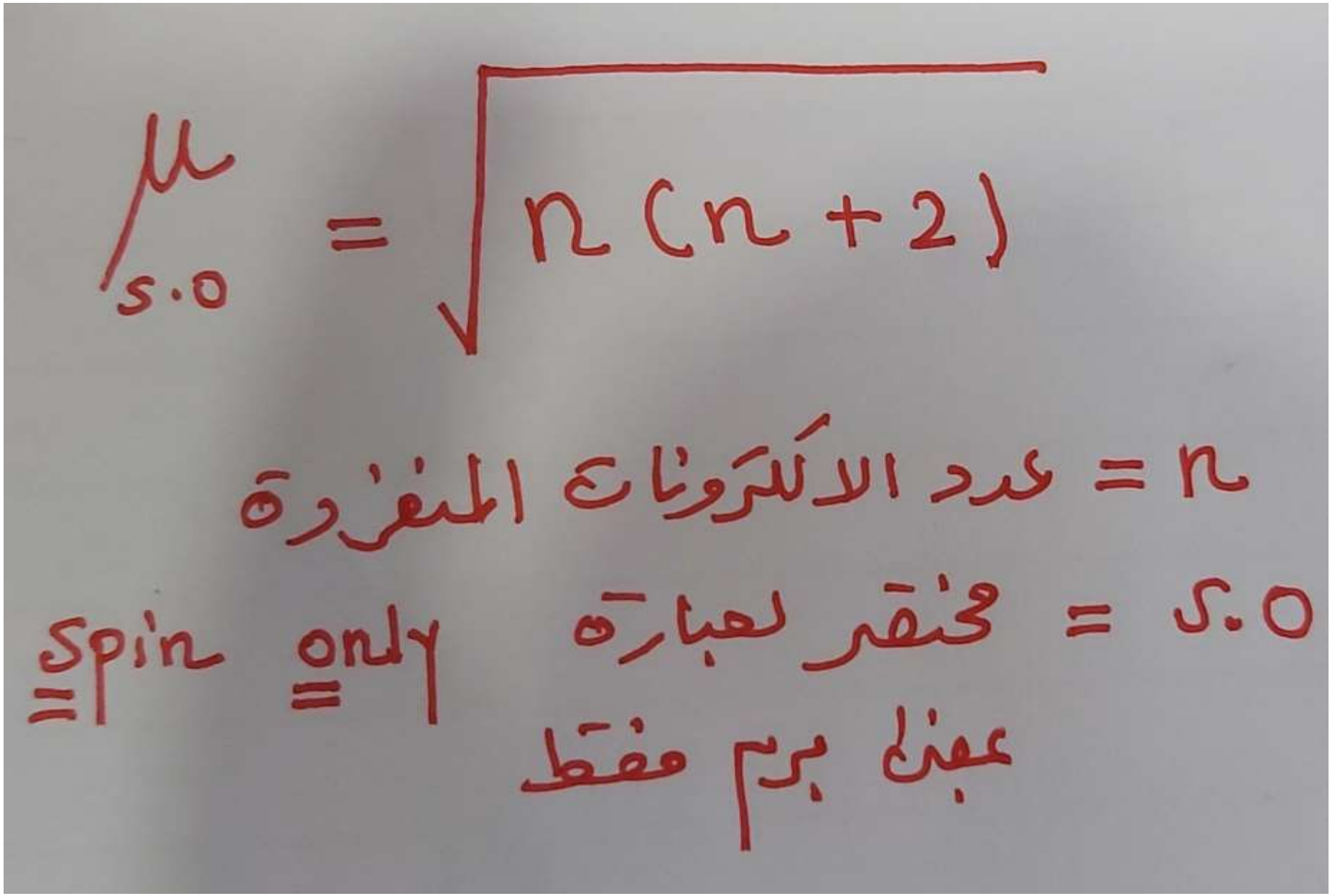
الخاصية الدايامغناطيسية : خاصية تنشأ في المواد التي تكون الالكترونات في جميع اوربيتالاتها في حالة **ازدواج** ويكون **عزمها المغناطيسي = صفر**

- **مثال :** يمتلك **الخارصين (Zn)** الترتيب الالكتروني **($3d^{10}$)** لذلك **العزم المغناطيسي له = صفر**



اذا الخارصين ذو خاصية **دايامغناطيسية لامتلاكه الكترونات في حالة ازدواج ولايمتلك اي الكترون منفرد**

يتم حساب **العزم المغناطيسي** ورمزه μ من المعادلة الاتية :



سؤال حسابي: أحسب العزم المغناطيسي لمركب $NiCl_2 \cdot 6H_2O$

اذا علمت ان العدد الذري لـ Ni = 28 !!

الحل: نجد اولاً العدد التأكسدي لايون النيكل في هذا المركب حيث يكون $(2+)$ بعض ان الترتيب الالكتروني يكون كما يأتي:

$$Ni^{2+} = {}_{18}[Ar]\ 4s^0\ 3d^8$$

$$3d^8 = \boxed{\uparrow\downarrow}\ \boxed{\uparrow\downarrow}\ \boxed{\uparrow\downarrow}\ \boxed{\uparrow}\ \boxed{\uparrow}$$

اذاً: عدد الالكترونات المنفردة = 2

بعض ان $n = 2$

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{2(2+2)} = \sqrt{8} = 2.83\ B.M.$$

ملاحظات هامة

- 1) العناصر الانتقالية تمتلك عزم مغناطيسي بسبب :
  - الحركة البرمية والمدارية للالكترونات
- 2) الالكترون المنفرد يعتبر مغناطيس صغير : لانه ينشأ عن حركة الالكترون المنفرد حول محوره مجال مغناطيسي يتجاذب مع المجال المغناطيسي الخارجي
- 3) العناصر الانتقالية تتجاذب مع المجال المغناطيسي الخارجي :
- بسبب وجود الكترونات منفردة في اوربيتالات d والتي تنتج مجال مغناطيسي يتجاذب مع المجال المغناطيسي الخارجي
- 4) العزم المغناطيسي للمنغنيز اكبر من العزم المغناطيسي للحديد ؟
- لان المنغنيز يمتلك 5 الكترونات منفردة في اوربيتالات 3d بينما الحديد يمتلك 4 الكترونات منفردة فقط .
- 5) العزم المغناطيسي في المادة الدايامغناطيسية يساوي صفر ؟
- لأن كل الكترونين مزدوجين يعملان في اتجاهين متضادين

س) احسب العزم المغناطيسي للمركب $TiCl_3$ اذا علمت ان العدد الذري للتيتانيوم = 22

Answer :

$Ti^{3+} = {}_{18}[Ar]\ 4s^0\ 3d^1$

$3d^1$

↑				

n= 1

$\mu_{s.o} = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{1(1+2)} = \sqrt{1*3} = \sqrt{3} = 1.73$

س) احسب العزم المغناطيسي للمركب VCl_3 (العدد الذري V= 23)

Answer :

$V^{3+} = {}_{18}[Ar]\ 4s^0\ 3d^2$

$3d^2$

↑	↑			

n= 2

$\mu_{s.o} = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{2(2+2)} = \sqrt{2*4} = \sqrt{8} = 2.83$ B.M

س) احسب العزم المغناطيسي للمركب $CrCl_3$ (العدد الذري Cr = 24)

Answer :

$Cr^{3+} = {}_{18}[Ar]\ 4s^0\ 3d^3$

$3d^3$

↑	↑	↑		

n= 3

$\mu_{s.o} = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{3(3+2)} = \sqrt{3*5} = \sqrt{15} = 3.87$ B.M

س) احسب العزم المغناطيسي للمركب $CuCl_2$ (العدد الذري Cu= 29)

Answer : $Cu^{2+} = {}_{18}[Ar]\ 4s^0\ 3d^9$

$3d^9$

↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑

n= 1

$\mu_{s.o} = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{1(1+2)} = \sqrt{1*3} = \sqrt{3} = 1.73$ B.M

س) أحسب العزم المغناطيسي(μ) لكل مما يأتي:

K_2MnO_4

$K_2[NiCl_4]$

$FeSO_4.6H_2O$

$ScCl_3$

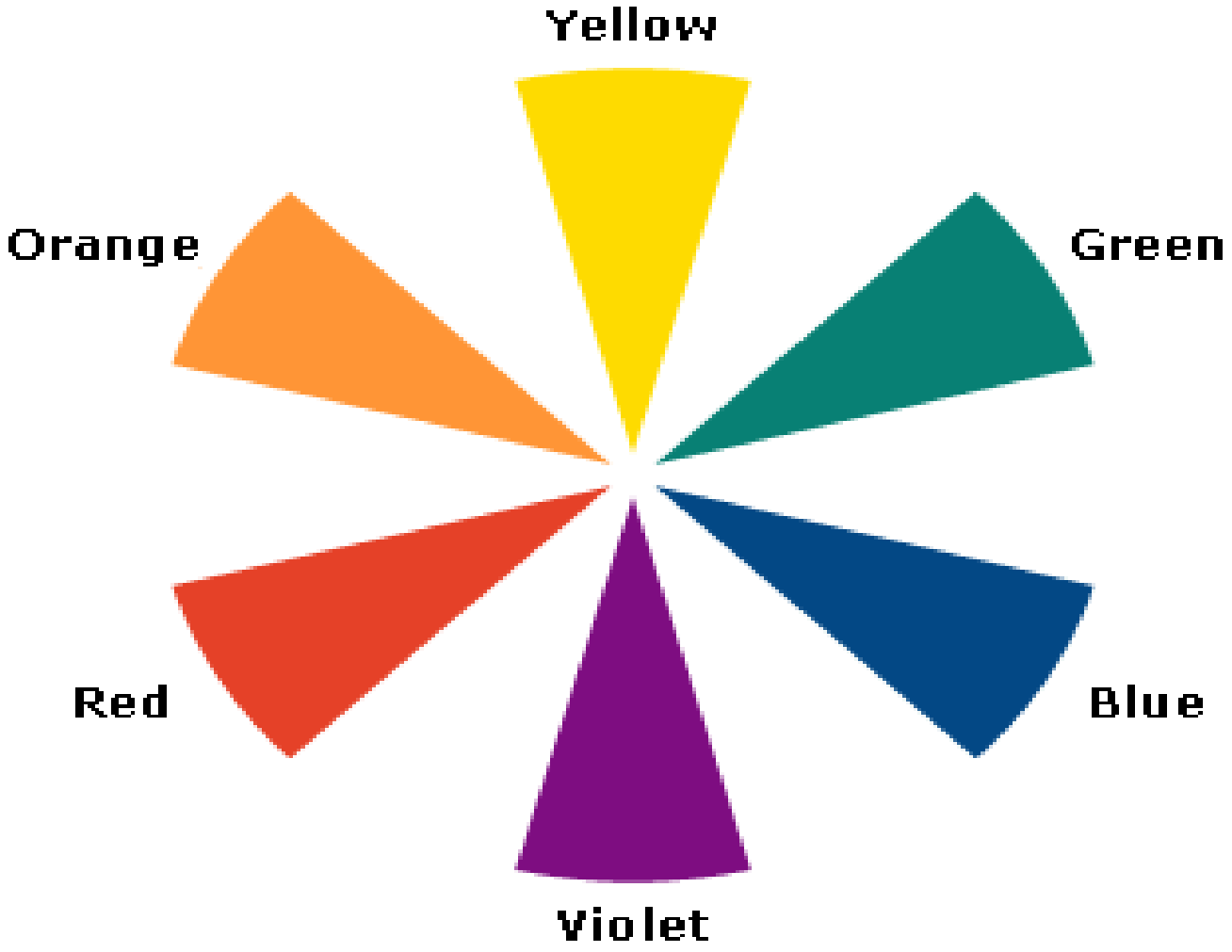
$TiCl_4$

Zn^{2+}

7) تنوع الالوان (الايونات الملوّنة)

- معظم مركبات العناصر الانتقالية والمحاليل المائية لهذه المركبات تكون **ملوّنة**
- عند سقوط **الضوء الابيض** المتكون من الوان الطيف السبعة المرئية على تنظيم الذرات او الجزيئات مثل مركبات العناصر الانتقالية فأنها : تمتص منه بعض الالوان وترتد للعين الالوان التي لم تمتص وتسبب الاحساس بلون هذه المادة .
- يسمى **اللون الذي لم تمتصه المادة ويرتد الى العين فتحس به** ب :
  - **اللون المتمم .....(اللون المنعكس)**
- **تعريف اللون المتمم** : هو اللون الذي تراه العين وهو محصلة مخلوط الالوان المتبقية **(المنعكسة)** بعد امتصاص المادة لبعض فوتونات الضوء .
- **ملاحظات مهمة :** 1) اذا امتصت المادة جميع الوان الضوء المرئي (الابيض) يظهر لون المادة للعين بلون .... **اسود**
- 2)اذا لم تمتص المادة اي لون سوف يظهر لون المادة للعين بلون ..... ابيض
- 3) عندما تمتص المادة لون معين .. يظهر لون المادة ب..... **اللون المتمم** حيث يمكن معرفة الالوان المتممة بأستخدام **عجلة الالوان**

عجلة الالوان



اللون الممتص	اللون المتمم
احمر	اخضر Cr_2O_3
برتقالي	ازرق مثال : كبريتات النحاسيك خماسي الماء
بنفسجي	اصفر مثال : $NiCl_2$
اخضر	احمر مثال 1 : نترات الكوبلت مثال 2: CrO_3
ازرق	برتقالي
اصفر	بنفسجي

س// لماذا تظهر مركبات الكروم الثلاثي (بمعنى العدد التأكسدي للكروم = 3) باللون الاخضر ؟

الجواب : لان مركبات الكروم الثلاثي تمتص اللون الاحمر من الضوء المرئي وتترك اللون المتمم له وهو الاخضر فنراها بالعين مركبات ذات لون اخضر

- **س: لماذا تظهر مركبات النحاس (II) باللون الازرق ؟؟؟**
- اذا نستنتج بأن مركبات العناصر الانتقالية تكون **ملوّنة** والسبب في ذلك :
- **لوجود الكترونات منفردة في اوربيتالات d** ..... حيث الطاقة اللازمة لأثارة هذه **الالكترونات المنفردة** تساوي طاقة الضوء المرئي فتمتص جزء منه اللازم لاثارة الكتروناتها وتظهر ب **اللون المتمم**... بمعنى اخر تكون مركبات العناصر الانتقالية الرئيسية **ملوّنة** بسبب :
- **انتقالات d ----- d**
- **س// متى يكون المركّب عديم اللون ؟**
- يكون المركب عديم اللون عندما :
- **I)** تكون اوربيتالات **d تامة الامتلاء** (بمعنى **مملوءة بالالكترونات بالكامل**) ... اي ان جميع الكترونات (d)في **حالة ازدواج**

مثال : مركب **كلوريد الخارصين** $ZnCl_2$ .... حيث الحالة التأكسدية لل**خارصين** في هذا المركب هي **+2** حيث ان Zn^{2+} يمتلك الترتيب الالكتروني $3d^{10}$ اي ان جميع الكترونات اوربيتالات **3d** في **حالة ازدواج** ... عليه سيكون المركب **عديم اللون**

- **مثال اخر** : مركب **CuCl كلوريد النحاسوز** ...حيث الحالة التأكسدية لل**نحاس** في هذا المركب هي **+1** حيث ان Cu^{1+} يمتلك الترتيب الالكتروني $3d^{10}$ اي ان جميع الكترونات اوربيتالات **3d** في **حالة ازدواج** ... عليه سيكون المركب **عديم اللون**
- **2)** يكون المركب عديم اللون عندما **لاتوجد الكترونات** في اوربيتالات **3d** بمعنى :
- **فارغة من الالكترونات**
- **مثال** : **ثلاثي كلوريد السكانديوم** $ScCl_3$.... حيث الحالة التأكسدية للسكانديوم في هذا المركب هي **+3**
- حيث ان Sc^{3+} يمتلك الترتيب الالكتروني $3d^0$ اي ان اوربيتالات **3d** تكون فارغة تماما من الالكترونات.وبذلك لايوجد **انتقالات d----d** عليه سيكون المركب **عديم اللون**

- **س) : هل المركب $TiCl_4$ ملون ام غير ملون ؟ ولماذا؟**

انتقال نقل الشحنة

- هنالك مركبات لعناصر انتقالية تكون ملوّنة بالرغم من ان اوربيتالات **3d** لها تكون خالية من الالكترونات (فارغة) بسبب :
- **انتقال نقل الشحنة من الليكاند (L) الى الفلز (M)** ويعبر عنها
- **انتقال نقل الشحنة (L ⟵ M)**
- **مثال :** مركب **برمنكنات البوتاسيوم** **$KMnO_4$** حيث ايون المنغنيز الحالة التأكسدية له في هذا المركب +7 ..... **Mn^{7+}** ..... بمعنى ان اوربيتالات 3d لايون المنغنيز +7 تكون فارغة ... **$3d^0$**..... ولكن **يحدث انتقال الكترونات من اوربيتالات الاوكسجين (يمثل الليكاند)الى اوربيتالات ايون المنغنيز السباعي(يمثل الفلز) الفارغة تماما من الالكترونات ... تعطي هذه الانتقالات حزمة شديدة الامتصاص وتقع غالبا في المنطقة فوق البنفسجية ونهايتها في المنطقة المرئية تدعى :**
- **حزمة انتقال نقل الشحنة من الليكاند الى الفلز بسببها**

يكون مركب برمنكنات البوتاسيوم ملوّن

- **س: ماهو سبب ان اوكسيد النحاسوز Cu_2O يكون ذو لون احمر ؟؟؟**
- **انتقال نقل الشحنة (L ⟵ M)**

8)النشاط الحفّازي

- تعتبر عناصر السلسلة الانتقالية الاولى عوامل حفّازية مثالية والسبب : لان الكترونات 3d و 4s للعنصر الانتقالي تدخل في تكوين روابط بين :
- **(جزيئات المواد المتفاعلة) و (ذرات سطح الفلز الانتقالي)**
- مما يؤدي الى تركيز **المتفاعلات** على **سطح الحافز** واضعاف الروابط في **جزيئات المواد المتفاعلة** , مما **يقلل من طاقة التنشيط ويزيد من سرعة التفاعل الكيميائي**.
- **امثلة على بعض العوامل الحفّازة :** يستخدم النيكل (Ni) كعامل حفّاز في عمليات هدرجة الزيوت
- **مثال اخر:** يسلك خامس اوكسيد الفناديوم (V_2O_5) كعامل حفّاز عند تحضير حامض الكبريتيك وبالتحديد عند خطوة أكسدة **ثاني اوكسيد الكبريت** (SO_2) كما في المعادلات الاتية :