الفصل الأول كيمياء العناصر الانتقالية

1-Chemistry of Transition Metals

المقدمة Introduction :

(1-1) تعريف العنصر الانتقالي:"هو العنصر الذي تكون فيه اوربيتالات (d) أو(f) مشغولة بالالكترونات ولكنها غير ممتلئة سواء فى الحالة الذرية او فى اي حالة من حالات تاكسده"

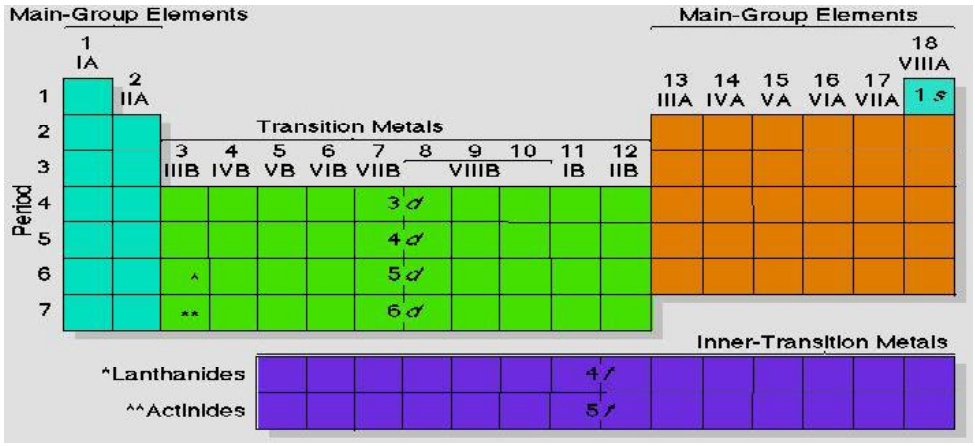
(1-2) موقع العناصر الانتقالية في الجدول الدوري:

تحتل العناصر الانتقالية المنطقة الوسطى من الجدول الدوري الجدول (1) يبين عناصر تحت المستوى s وعناصر تحت المستوى (p) و تعد من أكثر العناصر استعمالا في حياتنا اليومية .في ذرات هذه العناصر يتتابع مع زيادة العدد الذري امتلاء تحت المستوى (d) الذي يتسع إلى عشرة الكترونات لذا فهي تقع في المنطقة الوسطى وتشتمل على 30 عنصر مرتبه على 3 متسلسلات (3دورات)

الدورة الرابعة – الدورة الخامسة – الدورة السادسة

تتكون من عشرة صفوف رأسية يبدأ الصف الأول بعناصر يكون تركيبها الالكتروني $(n-1)d^1\ ns^2$ ثم يتتابع امتلاء تحت المستوى d حتى نصل إلى الصف الأخير و هذه الصفوف من يسار الى يمين الجدول الدوري هي عبارة عن المجموعات IIIB ,IVB ,VB,VIB,VIIB و بجانب المجموعة الثامنة VIII التي تشمل على ثلاث صفوف راسية ولا تأخذ الحرف B لأنه لايوجد ما يشابهها في عناصرالمجموعة A و تختلف المجموعة الثامنة عن بقية عناصر المجموعات B في وجود تشابه بين عناصرها الأفقية أكثر من التشابه بين العناصر الرأسية لذا تنقسم إلى ثلاث ثلاثيات أفقية و هي ثلاثيات الحديد ثلاثيات البلاديوم و ثلاثيات البلاتين ثم يلي المجموعة الثامنة المجموعة IB IIB,و التي تعرف بالعناصر ما بعد الانتقالية

الجدول (1-1) : موقع العناصر الانتقالية في الجدول الدوري



و تنقسم العناصر الانتقالية إلى قسمين رئيسيين

1- العناصر الانتقالية الرئيسة transition elements

2- العناصر الانتقالية الداخلية inner transition elements

و كما امكن تقسيم عناصر تحت المستوى d (d block elements) الى مجموعات رأسية امكن ايضا تقسيمها الى ثلاث سلاسل كما مبين في الجدول (1-2):

الجدول (1- 2) الترتيب الاكتروني للسلاسل الثلاثة للعناصر الانتقالية لالكترونات التكافؤ

1st series	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$	$3d^{10} 4s^2$
2nd series	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
	$4d^1 5s^2$	$4d^2 5s^2$	$4d^4 5s^1$	$4d^5 5s^1$	$4d^5 5s^2$	$4d^7 5s^1$	$4d^8 5s^1$	$4d^{10} 5s^0$	$4d^{10} 5s^1$	$4d^{10} 5s^2$
3rd series	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
	$5d^1 6s^2$	$5d^2 6s^2$	$5d^3 6s^2$	$5d^4 6s^2$	$5d^5 6s^2$	$5d^6 6s^2$	$5d^7 6s^2$	$5d^9 6s^1$	$5d^{10} 6s^1$	$5d^{10} 6s^2$

باعتماد التوزيع الإلكتروني للغازات النادرة :
الأركون $[Ar]_{18}$ ، الكربتون $[Kr]_{36}$ ، الزينون $[Xe]_{54}$ والواقعة في نهاية الدورات الثالثة والرابعة والخامسة على التوالي ، يمكن كتابة التوزيع الإلكتروني المختصر للسلاسل الثلاث كما في الجدول (1-3).

الجدول (1-3) التوزيع الإلكتروني المختصر للمتسلسلات الثلاث (3d، 4d، 5d)

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

عند دراسة الترتيب الإلكتروني لعناصر السلسلة الانتقالية الثانية نجد أن الكثير من الترتيبات d الإلكترونية تقترب من إكمال المدار لذلك نلاحظ:

البلاديوم : $Pd_{46} : [\ Kr\ ]_{36}\ 4s^1\ 3d^{10}$

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

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

عند إيجاد التوزيع الإلكتروني لأيون موجب لأي عنصر انتقالي نبدأ بنزع إلكترون من المدار 4s قبل المدار 3d.

الجدول(1- 4) الترتيب الالكتروني للذرات والايونات للسلسلة الانتقالية الأولى

التركيب الإلكتروني للذرة	التركيب الإلكتروني للأيون
$_{21}Sc : [Ar]\ 3d^1\ 4s^2$	$(_{21}Sc)^{+3} : [Ar]$
$_{24}Cr : [Ar]\ 3d^5\ 4s^1$	$(_{26}Cr)^{+3} : [Ar]\ 3d^3$
$_{26}Fe : [Ar]\ 3d^6\ 4s^2$	$(_{26}Fe)^{+3} : [Ar]\ 3d^5$
$_{29}Cu : [Ar]\ 3d^{10}\ 4s^1$	$(_{29}Cu)^{+2} : [Ar]\ 3d^9$
$_{48}Cd : [Kr]\ 4d^{10}\ 5s^2$	$(48\ Cd)^{+2} : [Kr]\ 4d^{10}$

عناصر الانتقالية الداخلية inner transition elements أو عناصر تحت المستوى بزيادة العدد الذري يتابع فيها امتلاء تحت المستوى 5f,4f الذي يتسع كل منهما لأربعة عشر إلكترونا و على ذلك تتكون من سلسلتين أفقيتين تتكون كل منهما من أربعة عشر عنصرا و تفصلان عادة أسفل الجدول الدوري لأن خواصها لا تتفق مع خواص العناصر الانتقالية ، وهاتان السلسلتان هما

1 - سلسلة اللانثانيدات : lanthanides **2- سلسلة الاكتينيدات: Actinides**

سلسلة اللانثانيدات :lanthanides

بزيادة العدد الذري يتتابع فيها امتلاء تحت المستوى 4f و تقع في الدورة السادسة بعد اللانثانوم و تبدأ بالسيريوم و تنتهي باللوتيتيوم الجدول (1-5) وتسمى أيضا بالعناصر الأرضية (الأتربة) النادرة ، وهذه التسمية تسمية تاريخية و تعد حاليا غير دقيقة لأنها ترجمت عن اللاتينية اذ كان يطلق على الاكاسيد اسم تراب فتكون الترجمة هي الاكاسيد النادرة و ذلك لأنها توجد في خاماتها غالبا على هيئة اكاسيد إلا أنها ليست نادرة فأقلها وفرة يماثل في وفرته عنصر البزموث و قد أطلق تعبير نادرة للصعوبة الفائقة التي عاناها الكيميائيون القدماء في فصل هذه العناصر عن بعضها من خاماتها الطبيعية لأن هذه الخامات توجد مختلطة مع بعضها وتحتاج العديد من العمليات الكيميائية لفصل كل عنصر عن بقية العناصر المختلطة معه بصورة نقية و حاليا يمكن فصل اللانثانيدات عن بعضها بسهولة باستخدام المبادلات الأيونية. وتتميز اللانثانيدات بتشابه خواصها فجميعها ذات نشاط كيميائي مماثل لنشاط الكالسيوم مثل تتفاعل مع الماء وتطلق غاز الهيدروجين كما تذوب هيدروكسيداتها في الاحماض معطية ملحا و ماء.

الجدول (1-5) الترتيب الإلكتروني للانثانيدات

العنصر		الرمز	العدد	الترتيب الإلكتروني					عدد الإلكترونات الموجودة في الغلاف f للأيون الثلاثي Ln(III)
				المثالي			المحتمل		
Lanthanum	لانثانوم	La	57	$6s^2$	$5d^1$		$6s^2$	$5d^1$	[Xe]
Cerium	سيريوم	Ce	58	$6s^2$	$5d^1$	$4f^1$	$6s^2$	$4f^2$	$4f^1$
Praseodymium	براسيوديميوم	Pr	59	$6s^2$	$5d^1$	$4f^2$	$6s^2$	$4f^3$	$4f^2$
Neodymium	نيوديميوم	Nd	60	$6s^2$	$5d^1$	$4f^3$	$6s^2$	$4f^4$	$4f^3$
Promethium	بروميثيوم	Pm	61	$6s^2$	$5d^1$	$4f^4$	$6s^2$	$4f^5$	$4f^4$
Samarium	ساماريوم	Sm	62	$6s^2$	$5d^1$	$4f^5$	$6s^2$	$4f^6$	$4f^5$
Europium	يربيوم	Eu	63	$6s^2$	$5d^1$	$4f^6$	$6s^2$	$4f^7$	$4f^6$
Gadolinium	كادوليتيوم	Gd	64	$6s^2$	$5d^1$	$4f^7$	$6s^2$	$4f^7$	$4f^7$
Terbium	تربيوم	Tb	65	$6s^2$	$5d^1$	$4f^8$	$6s^2$	$4f^9$	$4f^8$
Dysprosium	ديسبريسيوم	Dy	66	$6s^2$	$5d^1$	$4f^9$	$6s^2$	$4f^{10}$	$4f^9$
Holmium	هوليوم	Ho	67	$6s^2$	$5d^1$	$4f^{10}$	$6s^2$	$4f^{11}$	$4f^{10}$
Erbium	اربيوم	Er	68	$6s^2$	$5d^1$	$4f^{11}$	$6s^2$	$4f^{12}$	$4f^{11}$
Thulium	ثوليوم	Tm	69	$6s^2$	$5d^1$	$4f^{12}$	$6s^2$	$4f^{13}$	$4f^{12}$
Ytterbium	يتيربيوم	Yb	70	$6s^2$	$5d^1$	$4f^{13}$	$6s^2$	$4f^{14}$	$4f^{13}$
Lutetium	لوتيتيوم	Lu	71	$6s^2$	$5d^1$	$4f^{14}$	$6s^2$	$4f^{14}$	$4f^{14}$

سلسلة الاكتينيدات: Actinides

بزيادة العدد الذري يتتابع فيها امتلاء تحت المستوى 5f وهي تقع في الدورة السابعة بعد الاكتينيوم و تبدأ بالثوريوم و تنتهي بعنصر النوبليوم و تسمى الاكتينيدات أيضا بالعناصر المشعة لأن جميعها يتميز بالنشاط الإشعاعي نتيجة لعدم ثبوت انويتها و لا يوجد في الطبيعة من الاكتينيدات سوى عنصر الثوريوم و البروتواكتينيوم و اليورانيوم امابقية العناصر التي بعد اليورانيوم فهي عناصر مصنعة تم انتاجها في المفاعلات النووية و ذلك بقذف انوية العناصر الثقيلة بنيوترونات او بروتونات عناصر خفيفة مثل الهيليوم او الكاربون . وهي لها خواص تشبه لعناصر سلسة اللانثانيدات . الأكتينيدات ذات الأرقام الذرية العالية لا توجد في الطبيعة ولها فترة عمر نصف صغيرة ويتم وضع سلسة الأكتينيدات تحت الجدول الدوري كما لو كانت تذييل له . بينما يوضح الجدول الدوري الطويل المكان الفعلى لمجموعة اللانثينيدات .والجدول (1- 6) أسماء **الاكتينيدات** وأعدادها الذرية

الجدول (1- 6) أسماء **الاكتينيدات** وأعدادها الذرية

الرمز	الإسم	الرقم الذري
Ac	**آكتينيوم**	**89**
Th	**ثوريوم**	**90**
Pa	**بروتكتينيوم**	**91**
U	**يورانيوم**	**92**
Np	**نبتونيوم**	**93**
Pu	**بلوتونيوم**	**94**
Am	**أمريكيوم**	**95**
Cm	**كوريوم**	**96**
Bk	**بركليوم**	**97**
Cf	**كاليفورنيوم**	**98**
Es	**أينشتينيوم**	**99**
Fm	**فرميوم**	**100**
Md	**مندليفيوم**	**101**
No	**نوبليوم**	**102**
Lu	**لوتيتيوم**	**103**

(3-1) الخواص العامة للعناصر الانتقالية General Properties Of Transition Metals

سيتم التركيز على السلسلة الأولى بصورة رئيسة

أولا : الترتيب الالكتروني

1 ـ تعتمد الخواص الفيزيائية والكيميائية لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى على االترتيب الإلكتروني لأغلفة تكافؤ ها .

2 ـ نجد أن االترتيب الإلكتروني للمستويين الفرعيين [4s , 3d](الكترونات التكافؤ) هو الذي يحدد خواص هذه المجموعة من العناصر ويوضح الجدول التالي االترتيب الإلكتروني لتلك العناصر .

الجدول (1- 7) الترتيب الإلكتروني والكترونات التكافؤ لعنصر السلسلة الانتقالية الأولى

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

يشذ الترتيب الالكتروني لكل من الكروم والنحاس عن باقي عناصر السلسلة الانتقالية كما هو مبين ،من المفترض ان يكون االترتيب الالكترونى للكروم $_{24}Cr$: $\{Ar\}\ 4s^2.\ 3d^4$ ولكن وجد أن حقيقة الترتيب هو : $\{Ar\}\ 4s^1\ .\ 3d^5$ ويرجع سبب ذلك إلى أن الذرة تكون أكثر استقرارا عندما يكون المستوى الفرعي 3d نصف ممتلئ .أما النحاس فمن المفترض أن يكون تركيبه الالكتروني $\{Ar\}\ 4s^2\ 3d^9$ ولكن وجد أن حقيقة تركيبه الالكتروني وهو $\{Ar\}\ 4s^1\ 3d^{10}$ حيث تكون الذرة أكثر استقرار عندما يكون المستوى الفرعي 3d تام امتلاء .

يتم تحديد الدورة والمجموعة للعناصر الانتقالية من خلال التوزيع الإلكتروني:

أولا : يمكن تحديد الدورة من خلال أكبر عدد كم رئيسي أثناء التوزيع الإلكتروني.

ثانيا: يمكن تحديد المجموعة (الزمرة) من خلال مجموع إلكترونات s + d كالآتي:

1-إذا كان مجموع إلكترونات (s+d) يساوي 3 أو 4 أو 5 أو 6 أو 7 فإن العنصر يقع في المجموعة المساوية لمجموع الإلكترونات.

أي إذا كان مجموع إلكترونات s+d يساوي 3 فإن العنصر يقع في المجموعة 3. B وهكذا

2- إذا كان مجموع إلكترونات s+d يساوي 8 أو 9 أو 10 فإن العنصر يقع في المجموعة 8 B

3-إذا كان مجموع إلكترونات s+d يساوي 11 فإن العنصر يقع في المجموعة 1 B

4-إذا كان مجموع إلكترونات s+d يساوي 12 فإن العنصر يقع في المجموعة 2 B

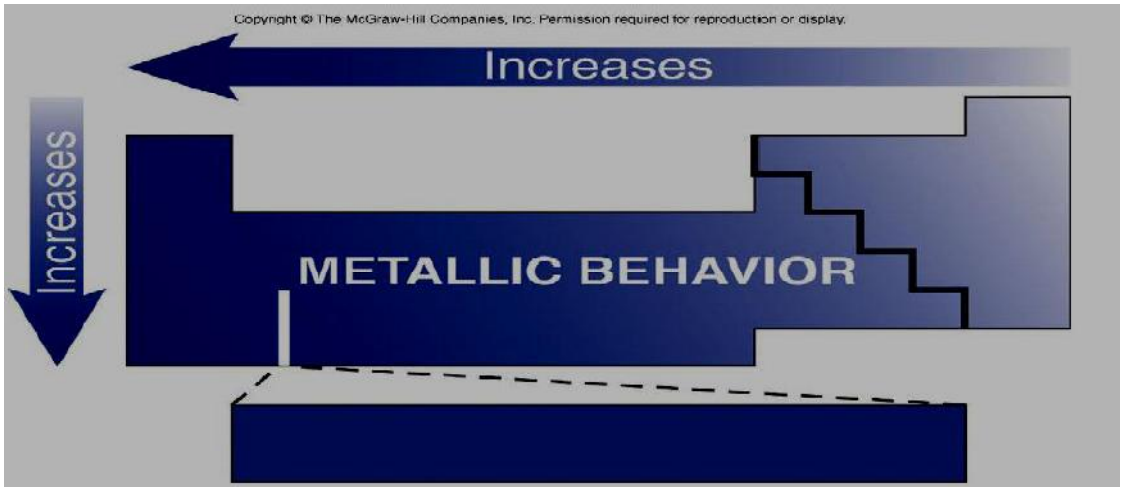
تمرين (1): اكتب الترتيب الالكتروني للحديد والذهب بالطريقة الاعتيادية وبطريقة الغازات النبيلة

Fe: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ or $[Ar]3d^6 4s^2$

Au: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^1$ or $[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^1$

ثانياً- الخواص المميزة للعناصر الانتقالية (الخواص الدورية)

1- جميع العناصر الانتقالية من الفلزات الصلبة باستثناء الزئبق السائل.ولها خواص فلزية Metallic behavior



2- عند الاتجاه خلال السلسلة الانتقالية الأولى من السكانديوم إلى النحاس يحدث نقص تدريجي بسيط في نصف قطر الذرة أي [الحجم يقل] وكان من المتوقع أن يكون النقص في حجم الذرة محسوساً لزيادة شحنة النواة من عنصر إلى عنصر ،مما يسبب انكماشاً للذرة .

3 -ولكن تنافر الالكترونات التي تضاف إلى الأوربيتال [d] يؤدي إلى تعويض هذا الانكماش ، ولذا فإن النقص في الحجم لا يكون كبيرا أحجامها الذرية لا تتغير إلا بقدر ضئيل وتقل بزيادة العدد الذري .والدليل على ذلك وجود حجوم متماثلة جداً كما في الجدول (1- 8).

الجدول : (1- 8) الخواص الدورية للسلسلة الانتقالية الأولى

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Atomic number	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Electron configuration[a]	$3d^14s^2$	$3d^24s^2$	$3d^34s^2$	$3d^54s^1$	$3d^54s^2$	$3d^64s^2$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$	$3d^{10}4s^1$	$3d^{10}4s^2$
Electronegativity	1.4	1.5	1.6	1.7	1.6	1.8	1.9	1.9	1.9	1.7
Common cations	3+	2+, 3+	2+, 3+	2+, 3+	2+, 3+	2+, 3+	2+, 3+	2+	1+, 2+	2+
Common positive oxidation numbers[b]	3	2, 3, 4	2, 3, 4 5	2, 3, 6	2, 3, 4 6, 7	2, 3, 6	2, 3	2, 3	1, 2	2
Atomic radius, pm	161	145	132	125	124	124	125	125	128	133
E°, V[c]	−2.03	−1.63	−1.13	−0.90	−1.18	−0.440	−0.277	−0.257	+0.340	−0.763
Melting point, °C	1397	1672	1710	1900	1244	1530	1495	1455	1083	420
Density, g/cm^3	3.00	4.50	6.11	7.14	7.43	7.87	8.90	8.91	8.95	7.14
Electrical conductivity[d]	3	4	6	12	1	16	25	23	95	27
Thermal conductivity[d]	4	5	7	22	2	19	23	21	93	27

[a] Each atom has an argon core configuration.

[b] The most important oxidation numbers are printed in red.

[c] For the reduction $M^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow M(s)$ [except for Sc, where the ion is $Sc^{3+}(aq)$].

[d] Electrical and thermal conductivities are on an arbitrary scale relative to 100 for silver, the best metallic conductor.

Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

العنصر	درجة الانصهار	درجة الغليان	الكثافة غم / سم^3	نصف قطر الذرة	نصف قطر الأيون +2	نصف قطر الأيون +3	طاقة التأين
Sc	**1810°**	**3000°**	**3**	**1.44**	**-**	**-**	**6.24**
Ti	**1950°**	**3530°**	**4.5**	**1.32**	**0.9**	**0.76**	**6.82**
V	**2160°**	**3270°**	**6**	**1.22**	**0.88**	**0.74**	**6.74**
Cr	**2160°**	**3750°**	**7.2**	**1.17**	**0.84**	**0.69**	**6.76**
Mn	**1520°**	**2370°**	**7.2**	**1.17**	**0.8**	**0.66**	**7.42**
Fe	**1810°**	**3270°**	**7.9**	**1.16**	**0.76**	**0.64**	**7.6**
Co	**1760°**	**3170°**	**8.6**	**1.16**	**0.74**	**0.63**	**7.86**
Ni	**1720°**	**3010°**	**8.9**	**1.15**	**0.72**	**0.62**	**7.93**
Cu	**1365°**	**2868°**	**8.6**	**1.17**	**0.72**	**-**	**7.73**

يتضح من الجداول والإشكال المبينة أعلاه:

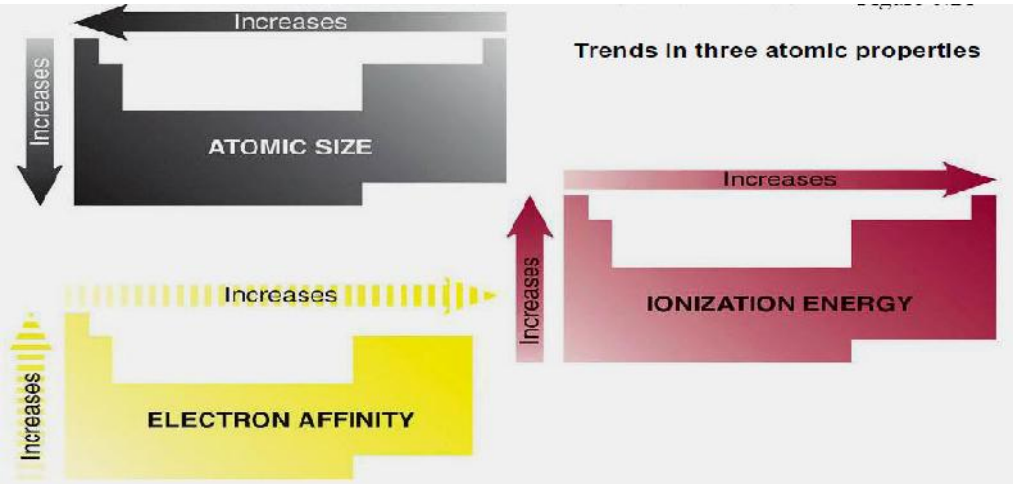
1 - الحجم الذرى: يحدث تناقص تدريجي بسيط فى نصف قطر الذرة (أي أن حجم الذرة يقل) ولكن رغم التناقص البسيط فى الحجم الا ان له تاثيرات على طاقة هذه العناصر فكلما نقص نصف قطر الذرة زادت طاقة التاين ولذا كلما اتجهنا من اليسار الى اليمين فى الجدول صعب تأكسد العناصر.

2- زيادة كثافة الفلزات عبر السلسلة الانتقالية الأولى لأن الكتلة الذرية تزداد من السكانديوم حتى النحاس . بينما نصف القطر[الحجم الذري] يتغير تغير بسيط (لأنه الكثافة = الكتلة / الحجم)

نظرا لزيادة الكتلة من السكانديوم الى النحاس بينما نصف القطر (الحجم) يتغير تغير بسيط لذا تزداد الكثافة من السكانديوم الى النحاس .

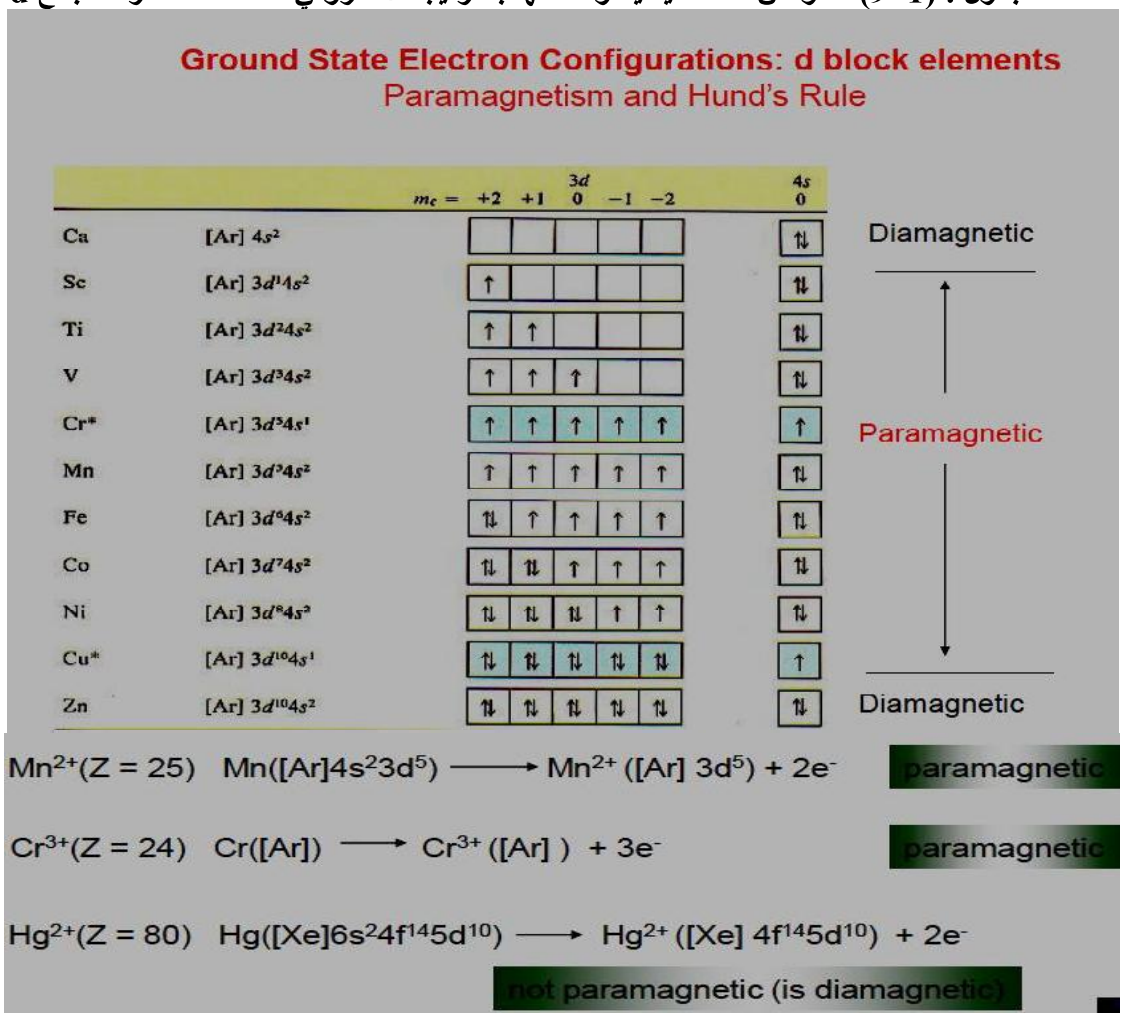
3- زيادة درجة الغليان والانصهار للفلزات عبر السلسلة الانتقالية الأولى وذلك لان الكترونات المستوينS,p تدخل في تكوين أواصر ذرات الفلز لذا تزداد قوة الآصرة الفلزية فتكون أكثر صلابة وتماسك لذا ترتفع درجتا الانصهار والغليان.

4- جهد تأينهاوألفتها الإلكترونية منخفضة نسبياً ، حيث تتفاعل بفقد إلكترون أو أكثر من إلكترونات مجال التكافؤ [االمدار الخارجي] .جهد التأين الثاني لها منخفض نسبياً مما سيجعل عدد الأكسدة (+2)مألوفاً للعناصر الانتقالية .



5- لها خواص مغناطيسية وبشكل خاص بارا مغناطيسية ويرجع ذلك إلى وجود اوربتالات الـ d غير ممتلئة بالإلكترونات مما يؤدي إلى وجود إلكترونات مفردة مسببه صفة البارامغناطيسية.وكما مبين في الجدول (1- 9).

الجدول : (1- 9) الخواص المغناطيسية وعلاقتها بالترتيب الالكتروني للحالة المستقرة لمجمع d



نستنتج في حالة وجود الكترونات غير مزدوجةunpaired electrons تكون الصفة بارامغناطيسية paramagnetic وفي حالة وجود الكترونات مزدوجة paired electrons كما في حالة ايون الزئبق تكون الصفة دايامغناطيسية diamagnetic.

6- يذوب معظمها في الأحماض المعدنية المخففة[$HCl–H_2SO_4–HNO_3$]إلا أن بعضها لا يتأثر بهذه الأحماض مثل الذهب والبلاتين .

7- تميل هذه العناصر إلى تكوين مركبات تناسقية .

ثالثا - حالات التأكسد

حالات التأكسد :بصورة عامة يلاحظ أولا أن تظهر عدة حالات أكسدة لوجود الكترونات التكافؤ في االمدارين [s] d ,في عناصر السلسلة الانتقالية الأولى يتساوى المستويين الفرعيين [4s , 3d] تقريبا في الطاقة .

ولكن المستوى الفرعي [4s] هو المستوى الخارجي الأبعد عن النواة لذلك الملاحظ عند تحول هذه العناصر إلى أيونات أن أول ما تفقده هو إلكتروني (أو إلكترون) الاوربتال (s) وبعد ذلك يمكن أن تفقد واحدا أو أكثر من

إلكترونات اوربتالات المستوى (d) مثلا: عدد تأكسد الكادميوم (2+) وهو الوحيد ولا يعرف له في مركباته أي عدد تأكسد آخر (يذكرنا هذا بالخارصين الذي ينتمي لنفس المجموعة كما مبين في الجدول (1-10)

الجدول (1-10) أعداد الأكسدة للعناصر الانتقالية السلسلة الاولى

Zn	Cu	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	Sc	العناصر / أعداد الأكسدة
	1+									1
2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+		2
		3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3
		4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+		4
			5+	5+	5+	5+	5+			5
				6+	6+	6+				6
					7+					7

عندما تتحول الذرات الى ايونات فى المحلول فأنها تفقد أولا الكترونات المستوى الفرعى الذى له عدد كم اعلى أي الكتروني 4s ثم تفقد بعد ذلك الكترونات المستوى الفرعي الذي له عدد كم اقل 3d والجدول (1- 11) يبين أعداد الأكسدة للسلاسل الانتقالية الثلاثة .وهكذا لبقية العناصر وكما مبين بالجدول (1- 10).

عدد التأكسد المظلل يمثل عدد الأكسدة الأكثراستقراراً .

من دراسة حالات التأكسد بالجدول السابق يكون العنصر الانتقالي بدرجات أكسدة متعددة ومتغيرة ويمكن التوصل إلى الحقائق الآتية :

1 ـ جميع عناصر السلسلة الانتقالية الأولى تعطي حالات التأكسد [2+] ما عدا السكانديوم فيعطي حالات تأكسد [3+] فقط لكونها أكثر ثباتاً [$3d^0$] .

2 ـ حالة التأكسد [2+] تنتج عن فقد إلكتروني المستوى الفرعي 4s .

3 ـ لكي يعطي العنصر أقصى حالة تأكسد موجبة :

فإنه يفقد جميع إلكترونات المستويين الفرعيين [4s , 3d] ويلاحظ ذلك في الحالات :

$$[\ Mn^{+7} , Cr^{+6} , V^{+5} , Ti^{+4} , Sc^{+3}\ ]$$

الجدول (1-11) يبين أعداد الأكسدة للسلاسل الانتقالية الثلاثة .

G.No.	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
n = 4	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	(Zn)
+VIII										
+VII					•					
+VI				•	o	o				
+V			•		•					
+IV		•	o		o		?	o		
+III	•	o	o	•	o	•	•		?	
+II		o	o	o	•	•	•	•	•	•
+I									•	
n = 5	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	(Cd)
+VIII						o				
+VII					•					
+VI				•	o	o				
+V			•	o						
+IV		•	o	o	o	•	o	o		
+III	•	o	o	o	o	o	•			
+II			o	o		o	o	•		•
+I						o	o		•	
n = 6	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	(Hg)
+VIII						•				
+VII					•					
+VI				•	o	•				
+V			•	o	o					
+IV		•	o	o	o	o	•	•		
+III	•		o	o	o		•		•	
+II			o	o				•		•
+I									o	•

oxidation states of d-block metals
(under anvient pressure)

valence electron configuration:
$ns^2(n-1)d^x$
(x = Group No. – 2)

• : most stable
o : possible

4 ـ تتميز العناصر الانتقالية بتعدد حالات تأكسدها وذلك لتقارب طاقة المستويين الفرعيين [4s,3d] فعند التفاعل تخرج إلكترونات المستوى الفرعي [4s] أولاً ثم يتتابع خروج الإلكترونات من المستوى الفرعي [3d] عند تأكسد الذرة لتعطي حالات تأكسد متعددة .مثال ذلك معقدات الحد يد المبينة في الجدول (1- 12)-والمحصورة مابين - 2 الى 6+.ويظهر ذلك من التدرج الواضح في جهود التأين في حالات التأكسد المتتالية الكيلو جول/ مول .

$$Sc \xrightarrow{631/-e} Sc^{+} \xrightarrow{1235/-e} Sc^{+2} \xrightarrow{2389/-e} Sc^{+3} \xrightarrow{7130/-e} Sc^{+4}$$

$$Ti \xrightarrow{656/-e} Ti^{+} \xrightarrow{1309/-e} Ti^{+2} \xrightarrow{2560/-e} Ti^{+3} \xrightarrow{4173/-e} Ti^{+4}$$

$$V \xrightarrow{650/-e} V^{+} \xrightarrow{1414/-e} V^{+2} \xrightarrow{2828/-e} V^{+3} \xrightarrow{4600/-e} V^{+4}$$

5ـ يلاحظ أن جهود التأين تتضاعف تقريباً كلما زادت حالة التأكسد بمقدار الوحدة التي حتى جهد التأين الرابع:
أ ـ يشذ عن ذلك أيون Sc^{+4} مما يدل على عدم تكونه بسهولة ؟وذلك لأنه يتسبب في كسر مستوى طاقة مكتمل
ب ـ تعدد حالات التأكسد في الفلزات العادية [التي يكون لها حالة تأكسد واحدة أو اثنتان على الأكثر] غير موجودة ؟ وذلك لخروج الإلكترونات غالباً من المستوى الفرعي S فقط .

6 ـ حالات التأكسد تزداد من عنصر السكانديوم حتى تصل إلى أقصى قيمة لها في عنصر المنجنيز [Mn^{+7}] الذي يقع في المجموعة السابعة B [VII B] ثم تبدأ بعد ذلك في التناقص حتى تصل إلى حالة التأكسد [+2] في عنصر الزنك الذي يقع في المجموعة [IIB] .

7 ـ من ذلك يتضح أن أعلى تأكسد لأي عنصر لا يتعدى رقم المجموعة التي ينتمي إليها .مثال ذلك لاعداد اكسدة متعددة للحديد ومبينه في الجدول(1- 12)

الجدول(1- 12) أمثلة لإعداد أكسدة متعددة للحديد في مركباته

Compound	Ox. State	Compound	Ox. State
$Fe(CO)_4^{2-}$	–II	Common	+ II
$Fe(bipy)_3^{-}$	–I	Common	+ III
$Fe(CO)_5$	0	FeO_4^{4-}	+ IV
$[Fe(H_2O)_5NO]^{2+}$ (NO^+)	+I	FeO_4^{3-}	+ V
		FeO_4^{2-}	+ VI

8 ـ يشذ عن ذلك عناصر المجموعة I B [فلزات العملة : 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 $(n-1)d^{10}\ n\ s^1$ ولذلك تتخذ هذه العناصر في بعض مركباتها عدد الأكسدة [+1] لسهولة فقد الإلكترون من االمدار الخارجي [$n\ s^1$] .
6. نظرا لأن عنصري الذهب والفضة من العناصر الثقيلة فإن الشحنة الموجبة في نواتيهما عالية لذلك فإنهما يميلان إلى الإتحاد مع العناصر الأخرى بواسطة أواصر 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 يكون عدد أكسدة النحاس في معظم مركباته [2+]، والفضة [1+] والذهب [3+]

وعناصر الزمرة الانتقالية الداخلية – على وجة العموم- عدد أكسدة 3+ في مجموعة اللانثانيدات ، ومن 3+ إلى 6+ في مجموعة الاكتنيدات . وتغلب على هذه العناصر في مركباتها حالة الأكسدة +3، وتظهر في بعضها الحالتان +2 و + 4. وتعد الحالة +3 الحالة الوحيدة الأكثر شيوعا في مركبات اللانثانيوم والكادولينيوم .

مما سبق يمكننا أن نصل إلى تعريف عام للعنصر الانتقالي كما يلي :

العنصر الانتقالي : هو العنصر الذي تكون فيه أوربيتالات [اوربتالات d و f] المستويات الفرعية مشغولة ولكن غير ممتلئة سواء في الحالة الذرية أو في أي حالة من حالات تأكسده .

تمرين (2): لحساب أعداد الأكسدة للعناصر(Mn_{25} وCr_{24})

أ-المنغنيز في ايونات البرمنكنات MnO_4^{1-}

Mn + 4 O = -1
Mn + 4(-2) = -1
Mn - 8 = -1
Mn = +8-1 = +7

ب- الكروم في جذر الدايكرومات $Cr_2O_7^{2-}$

2 Cr + 7 O = -2
2 Cr + 7(-2) = -2
2 Cr -14 = -2
2 Cr = +14 – 2 2 Cr = +12
Cr = + 6

تمرين (3) : بين أمثلة لأعداد ألأكسدة المختلفة للمنغنيز.

الجواب :2+ في MnO ، 3+ في Mn_2O_3 ،4+ في MnO_2 ،6+ في MnO_4^{2-} و7+ في MnO_4^-

أسئلة محلولة

س1 – اكتب الترتيب الالكتروني للحالة المستقرة للانثانات وبين حالات الأكسدة الشائعة لها :

الجواب : في الجدول (1- 13)

الجدول(1- 13) أعداد الأكسدة الشائعة للانثانيدات

Electronic configurations and oxidation states of lanthanoids

Z	Element	Electronic configuration	Oxidation states
57	Lanthanum (La)	$4f^0 5d^1 6s^2$	+III
58	Cerium (Ce)	$4f^1 5d^1 6s^2$	+III, +IV
59	Praseodymium (Pr)	$4f^2 5d^1 6s^2$	+III
60	Neodymium (Nd)	$4f^3 5d^1 6s^2$	+III
61	Promethium (Pm)	$4f^4 5d^1 6s^2$	+III
62	Samarium (Sm)	$4f^5 5d^1 6s^2$	+III
63	Europium (Eu)	$4f^7 5d^0 6s^2$	+II, +III
64	Gadolinium (Gd)	$4f^7 5d^1 6s^2$	+III
65	Terbium (Tb)	$4f^7 5d^2 6s^2$	+III, +IV
66	Dysprosium (Dy)	$4f^9 5d^1 6s^2$	+III
67	Holmium (Ho)	$4f^{10} 5d^1 6s^2$	+III
68	Erbium (Er)	$4f^{11} 5d^1 6s^2$	+III
69	Thulium (Tm)	$4f^{12} 5d^1 6s^2$	+III
70	Ytterbium (Yb)	$4f^{14} 5d^0 6s^2$	+II, +III
71	Lutetium (Lu)	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	+III

س2 - اكتب التوزيع الالكتروني : Fe^{+3} , Fe^{+2} علما بان العدد الذرى للحديد 26

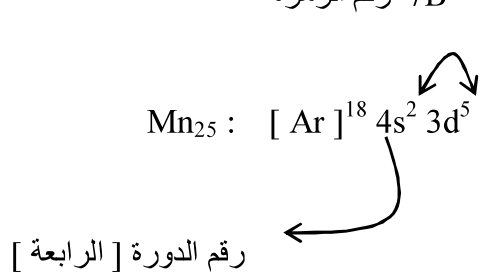
الجواب :

يعطى العنصر أعلى حالة تأكسد موجب بفقده جميع الكترونات المستويين الفرعيين (4s 3d) كما في حالة Mn^{+7} Cr^{+6} V^{+5} Ti^{+4} Sc^{+3} ويصعب الحصول على Ti^{+5} Sc^{+4} لأنه يحتاج إلى كسر مستوى طاقة مكتمل بالالكترونات تعد فلزات العملة عناصر انتقالية علما بان الترتيب الالكتروني لاوربيتالاتها الخارجية هو $_{29}Cu : 3d^{10}\ 4s^1$ $_{47}Ag : 4d^{10}\ 5s^1$ $_{79}Au: 5d^{10}\ 6s^1$

لان المستوى الفرعي (3d) غير ممتلىء فى حالة التاكسد +2 و +3 حتى وان كان ممتلئ في الحالة الذرية لا تعد فلزات الخارصين والكادميوم والزئبق عناصر انتقالية .

س3 - اكتب التوزيع الإلكتروني لعنصر Mn_{25} وحدد رقم الدورة والزمرة ؟

الجواب :

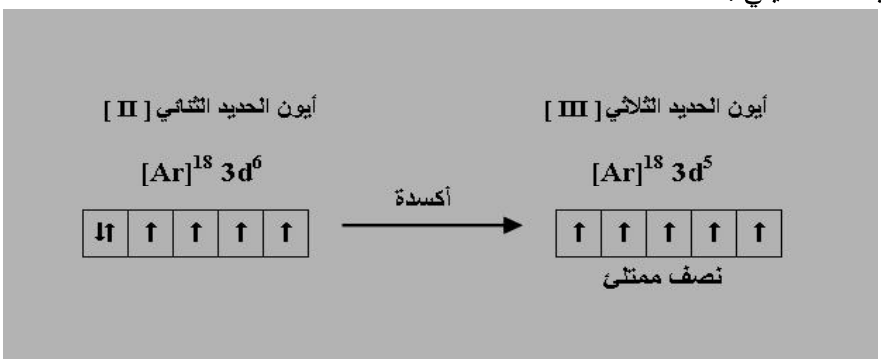


س 4- في ضوء التركيب الإلكتروني لذرة الحديد كيف تفسر سهولة أكسدة أيون الحديد [II] Fe^{++} إلى أيون الحديد الثلاثي [III] Fe^{+++} ؟

الجواب :

التركيب الإلكتروني لذرة الحديد Fe_{26} هو : $[Ar]^{18}\ 4s^2\ 3d^6$.

وعند الأكسدة يلاحظ ما يلي :



إذا أيون الحديد الثلاثي أكثر استقرارا من أيون الحديد الثنائي لذا يسهل أكسدة الحديد [II] إلى الحديد [III] .

س 5- هل تعد فلزات المجموعة II B عناصر انتقالية حقيقية ؟
الجواب :
فلزات المجموعة II B العناصر بعد الانتقالية وهي [Zn , Cd , Hg] لها تركيب الإلكتروني العام التالي :

Zn_{30}: $[Ar]_{18}\ 4s^2\ 3d^{10}$
Cd_{48} : $[\ Kr\ ]_{36}\ 5s^2\ 4d^{10}$
Hg_{80} : $[\ Xe\ ]_{54}\ 6s^2\ 4f^{14}\ \ 5d^{10}$

لا تعد عناصر انتقالية حقيقية و ذلك للأسباب الآتية :
أ - المستويين الفرعيين d , s للفلزات الثلاثية يكونان ممتلئان بالإلكترونات في الحالة الذرية.
ب - في حالة التأكسد 2+ يكون المستوى الفرعي d ممتلئ بعشرة إلكترونات .
حيث أن الإلكترونين المفقودين يخرجان من المستوى الفرعي s ويظل المستوى الفرعي d ممتلئاً بعشرة إلكترونات .

س 6 - أي المواد التالية بارا مغناطيسي و أيها دايا مغناطيسي ثم رتب قيم العزم لهذه المواد التالية : ذرة الزنك Zn [d^{10}] و أيون النحاس II [d^9] Cu^{++} و كلوريد الحديدوز [d^6]
الجواب كما مبين أدناه :

التوزيع الالكتروني للأوربيتيلات d	عدد الالكترونات المفردة	العزم	الخاصية المغناطيسية
$Zn\ [d^{10}]$ ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ ⇅	صفر	صفر	دايا مغناطيسية
$Cu^{+2}\ [d^9]$ ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ ↑	1	1	بارا مغناطيسية
$Fe^{+2}\ [d^6]$ ⇅ ↑ ↑ ↑ ↑	4	4	بارا مغناطيسية

$$Fe^{++} > Cu^{++} > Zn$$

س 7- ارسم الجدول الدوري مبينا الترتيب حسب الاوربتالات الخارجية :

الجواب :

يمكن تقسيم الجدول الدوري حسب الاوربتالات الخارجية (S ,P, d, F) وكما مبين في الرسم الأتي: