# كيمياء العناصر الانتقالية

## الفرقة الاولى
## كلية التربية عام شعبة الكيمياء

د/ هبه نصار

## مقدمة في الكيمياء غير العضوية

## تصنيف العناصر في الجدول الدوري

يحتوي الجدول الدوري على ١١٧ عنصر، تقوم الإلكترونات بالدور الأكثر أهمية في تحديد الخواص الفيزيائية والكيميائية لهذه العناصر (بالأخص الإلكترونات الموجودة في مستويات الطاقة الخارجية التي تعرف بإلكترونات التكافؤ) ويعتمد تصنيف العناصر في هذا الجدول على هذه الخواص حيث:-

* تصنف هذه العناصر إلى (٧) صفوف تسمى دورات (ترتب فيها العناصر حسب ازدياد العدد الذري وكلها تمتلك عدد كم رئيسي n نفسه)، وإلى (١٨) عمود تسمى مجموعات (حيث أن العناصر في نفس الزمرة تحتوي على نفس العدد من الإلكترونات في غلاف التكافؤ الخارجي).
* كما صنفت العناصر من خلاله إلى **فلزات** (لها القدرة على فقدان إلكترونات بسهولة والتحول إلى أيونات موجبة $M^{+x}$)، وإلى **لافلزات** (لها القدرة على اكتساب إلكترونات والتحول إلى أيونات سالبة $M^{-x}$)، وإلى **أشباه فلزات** (لها خواص وسط بين الفلزات واللافلزات).

* كما يمكن تصنيف العناصر إلى أربعة تجمعات أو بلوكات (Blocks) تبعاً لنوع المستوى الثانوي الذي ينتهي به الترتيب الإلكتروني للعنصر (**s, p, d , f**)؛ حيث تقع عناصر **تجمع-s** في **أقصى يسار** الجدول الدوري وتضم الزمرتين IA و IIA والتي ينتهي ترتيبها الإلكتروني بمستوى الطاقة الثانوي s (عدا الهيليوم He يوضع مع العناصر النبيلة في أقصى اليمين).

وتقع عناصر **تجمع-p** في **أقصى يمين** الجدول الدوري والتي ينتهي ترتيبها الإلكتروني بمستوى الطاقة الثانوي p، وتشمل ستة مجموعات الخمسة الأولى منها هي (VIIA, VIA, VA, IVA, IIIA) والمجموعة الأخيرة التي تقع أقصى اليمين

(المجموعة VIIIA أو المجموعة صفر) فتسمى بمجموعة العناصر **النبيلة**. ويطلق على عناصر التجمعين (s, p) بعناصر **المجموعة A**.

وتسمى العناصر التي تكون ممتلئة جزئياً بالإلكترونات في الأغلفة الثانوية s و p وكذلك زمرة العناصر النبيلة بالعناصر **الممثلة** أو عناصر **المجموعة A**.

بينما تقع عناصر **تجمع-d** في **وسط** الجدول الدوري وهي عناصر فلزية ينتهي ترتيبها الإلكتروني بمستويي الطاقة الثانويين (s, d) ويطلق عليها العناصر **الانتقالية الرئيسية** (Main Transition elements) أو عناصر **المجموعة B**.

كما تقع عناصر **تجمع-f** في **أسفل** الجدول الدوري وينتهي ترتيبها الإلكتروني بمستوى الطاقة الثانوي (f) ويطلق عليها العناصر **الانتقالية الداخلية** (Inner-transition elements) وتضم (١٤) عمود وتنتمي إلى الدورتين السادسة والسابعة.

## بعض الخواص الدورية الهامة للعناصر:

### (١) نصف القطر الذري:

ويعرف نصف قطر ذرة ما بأنه نصف المسافة بين ذرتين متماثلتين في رابطة كيميائية، كما في جزيئات مثل ($I_2$, $Br_2$, $Cl_2$, $F_2$, $H_2$).

### (٢) طاقة التأين:

وتعرف بالقيمة الدنيا للطاقة اللازمة لانتزاع إلكترون واحد بصورة تامة من ذرة عنصر ما. حسب المعادلة

$$M \rightarrow M^+ + e^-$$

ويطلق على قيمة الطاقة اللازمة لانتزاع الإلكترون الأضعف ارتباطاً بذرة ما (طاقة التأين الأول) ويشار إلى قيمة الطاقة اللازمة لانتزاع إلكترون ثان من الأيون الحاصل $M^+$ بـ(طاقة التأين الثاني).

**(٣) الكهروسالبية:**

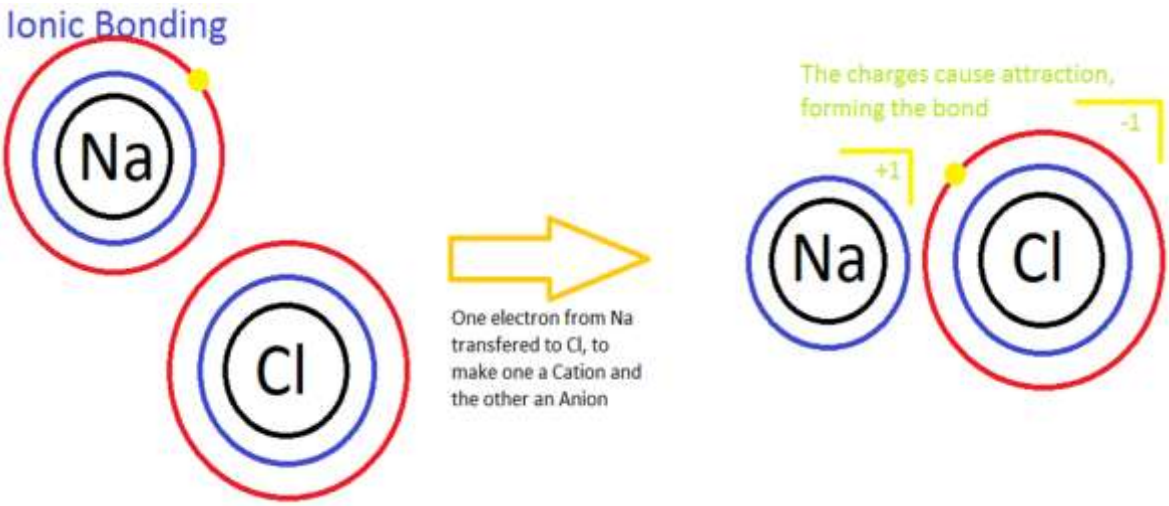
وهي عدد يوضح درجة جذب ذرة ما لألكترونات الرابطة في الجزئ؛ حيث تنزاح إلكترونات الربط في رابطة بين ذرتين محتلفتين إلى الذرة التي تتميز بميل أكبر لجذب الإلكترونات نحوها. ويعتبر بولينك (Pauling) أول من اقترح طريقة لتقييم كهروسالبية العناصر.

**الروابط الكيمياوية:**

إنَّ الخواص الفيزيائية والكيميائية للمركبات ترتكز على نوعية الروابط الموجودة فيها بالإضافة إلى نوعية العناصر المكونة لها. يمكن تواجد عدة أنواع من الروابط في نفس المركب مما يقتضي بعض التعقيد على موضوع الرابطة الكيميائية. فيمكن تقسيم الروابط الكيمياوية إلى قسمين:

(١) الروابط ذات **الطاقة الكبيرة** والتي تتكون **بين الذرات داخل الجزيئة** الواحدة وهي بدورها تنقسم إلى ثلاثة أنواع:-

أ- **الرابطة الأيونية**:- كالرابطة التي توجد في المركبات البلورية (CsF, NaCl)؛ حيث ينتقل الكترون واحد أو أكثر من الطبقة الخارجية لعنصر معين إلى الطبقة الخارجية لعنصر آخر وبذلك نحصل على ايون موجب للعنصر الأول (الواهب) وعلى ايون سالب للعنصر الثاني (المستقبل)، وتصبح لكل من الايونين طبقة إلكترونية خارجية مشبعة بالإلكترونات وينشأ بذلك تجاذب كهربائي بين الأيون الموجب والأيون السالب يسمى رابطة.




ب- **<u>الرابطة التساهمية</u>:-** وهي موجودة في المركبات العضوية وكثير من المركبات اللاعضوية؛ حيث ترتبط ذرتا العنصرين مع بعضهما وتنتج رابطة مكونة من زوج من الإلكترونات ساهمت فيه كل ذرة بإلكترون واحد، وهذا الزوج من الإلكترونات لا تختص به ذرة دون أخرى بل يعود إلى الجزئ ككل؛ ويرمز لهذه الرابطة بخط مستقيم.

وعلى هذا الأساس فإنَّ المبدأ في تشكيل الرابطة التساهمية هو عملية ازدواج الإلكترونات المفردة الموجودة في الطبقة الخارجية (أو التي تحتها) بغض النظر عن العدد، ويمكن ملاحظة ما يلي:

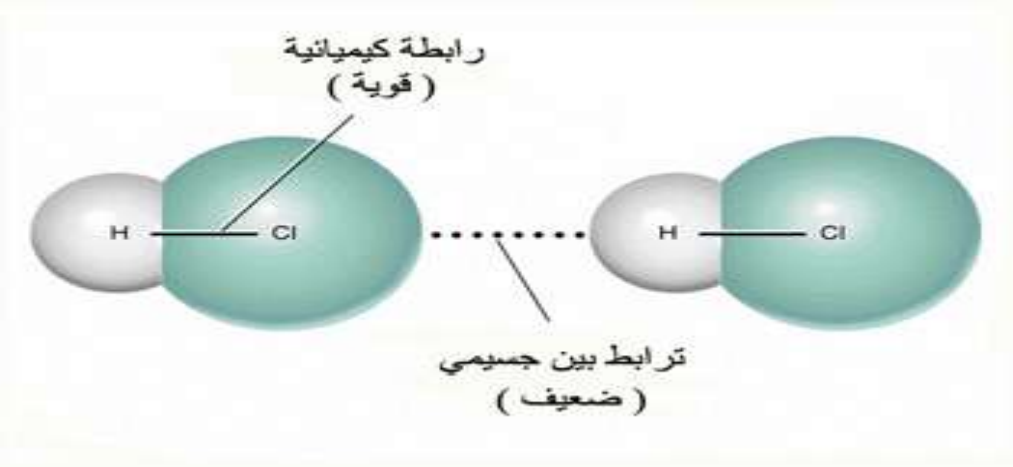
١- يمكن لعنصرين تكوين **أكثر** من رابطة تساهمية بينهما باستعمال أكثر من **زوج من الإلكترونات**، ففي حالة استعمال زوجين نحصل على رابطة ثنائية، وفي حالة استعمال ثلاثة أزواج تتكون الرابطة الثلاثية.

٢- في حالة تكوين رابطة تساهمية بين ذرتين مختلفتين في الكهروسالبية (مثل هيدروجين وكلور)، يميل الزوج الإلكتروني الرابط نحو الذرة التي لها كهروسالبية أكبر وينتج عن ذلك مركبات قطبية.

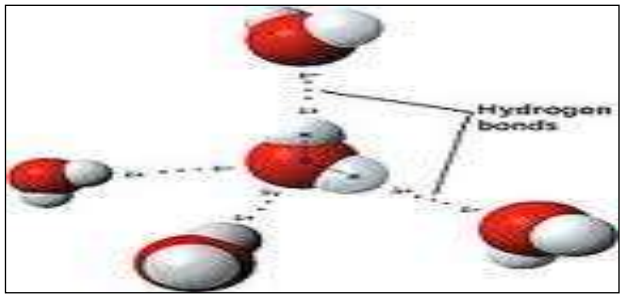
جـ- **الرابطة (التناسقية)**:- يحدث في بعض الأحيان أنَّ إحدى الذرتين تساهم بإلكترونين لتكوين الآصرة التي هي مشابهة تماما للرابطة التساهمية العادية؛ لكن يستوجب هنا أن تكون إحدى الذرات مانحة لزوج إلكتروني والأخرى مستقبلة لهذا الزوج، ويرمز لهذه الآصرة بسهم متجهاً من العنصر **المانح** إلى العنصر **المستقبل** في المركب.

د- **الرابطة المعدنية**:- وهي موجودة في المعادن والتي يتولد عنها التناسق الحاصل في هذا النوع من العناصر؛ حيث تتميز المعادن عن غيرها من العناصر الكيميائية لعدة خواص مثل نقل الحرارة وتوصيل الكهرباء...الخ، وتفسر هذه الخواص بوجود إلكترونات حرة التنقل بين ذرات المعدن يمكن اعتبارها غير منتمية إلى ذرة معينة بل هي تلعب دور عامل التحام بين ذرات المعدن وتكوِّن رابطة تدعى (المعدنية).

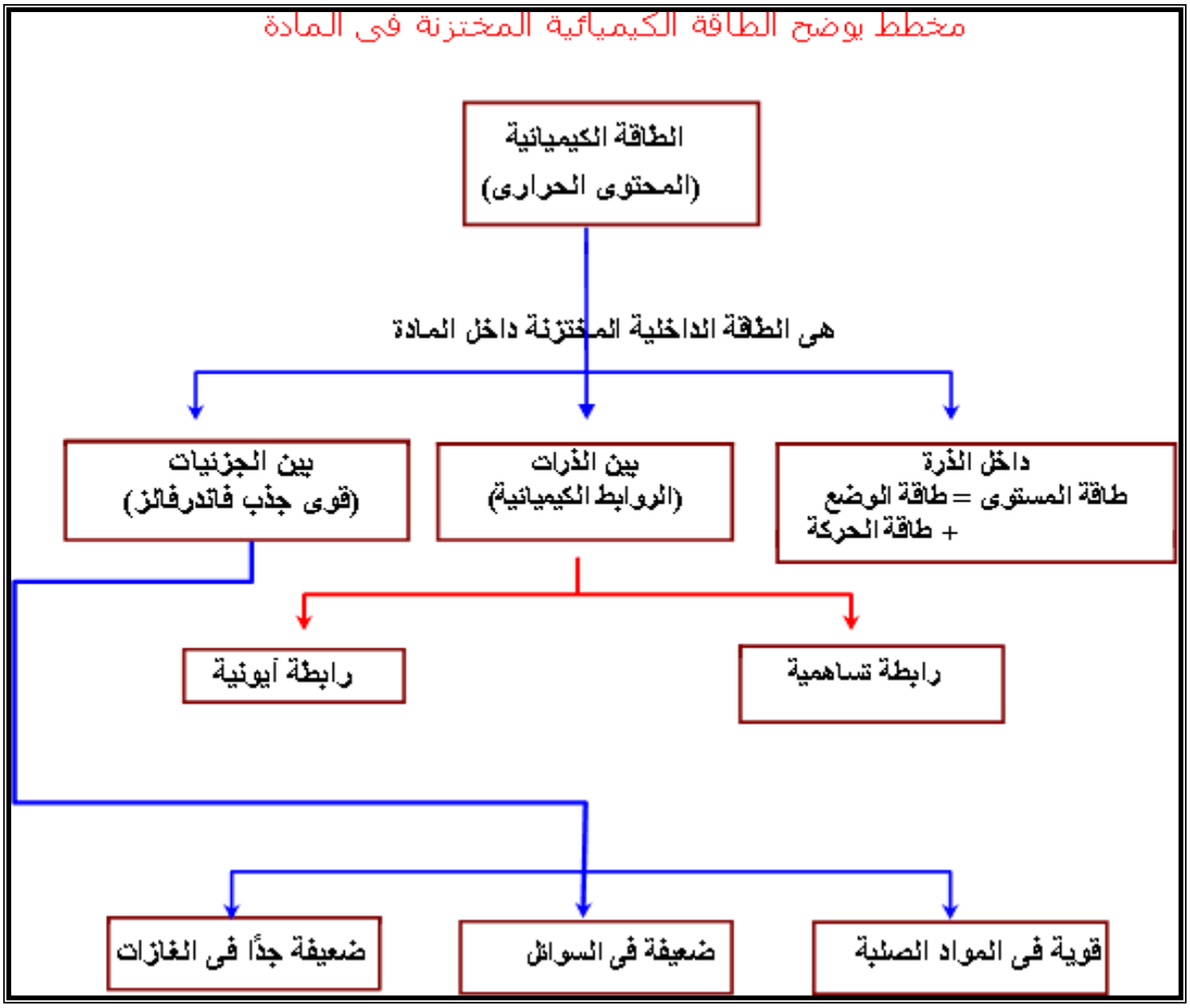
(٢) الروابط ذات **الطاقة الضعيفة** وتتكون **ما بين الجزيئات** وهي بدورها تنقسم إلى نوعان:-




أ- **الرابطة الهيدروجينية**:- الناتجة عن وجود جسور هيدروجين؛ فعندما يتحد الهيدروجين مع عنصر لا معدني شديد الكهروسالبية (Cl, F, O, N) تنتج رابطة تساهمية متميزة بقطبية عالية يميل فيها الزوج الإلكتروني إلى العنصر الكهروسالبي، مما يجعل ذرة (H) أقرب إلى أن تكون بروتوناً قادراً على جذب الطرف السالب لأحد الجزيئات المجاورة له، الأمر الذي يؤدي إلى تكوين ما يسمى بالرابطة (الهيدروجينية).



ب- رابطة فاندر فالس (Van der Vaals):- حيث هنالك نوع آخر من الروابط الضعيفة جدا بالطاقة بحدود (٥) كيلوجول/مول أو أقل والتي تؤثر ايضاً في صفات المادة، تعرف بروابط فان در فالز.



# العنـــاصـــــر الانتقـــاليـــة

**العنصر <u>الانتقالي</u>:** هو فلز (يفقد الإلكترونات بسهولة متحولاً إلى أيون موجب $M^{+x}$) يتميز بأنَّ ذرته أو أحد أيوناته تمتلك إلكترونات في أغلفة **d أو f** (الخارجية)؛ على أن يكون الغلاف الخارجي ممتلئ جزئياً أو نصف ممتلئ، أي هو عنصر ذرته أو أحد أيوناته لها الكترونات في غلاف d ويكون هذا الغلاف غير مشبع.

غير ان الزنك **<u>Zn</u>** والكادميوم **<u>Cd</u>** والزئبق **<u>Hg</u>** لا يمكن اعتبارها في بعض الاحيان عناصر انتقالية: (لأن أوربيتال d لها **ممتلئ كلياً في الحالة الذرية وفي ايوناتهما**). بينما هناك عناصر في نهاية السلاسل الانتقالية تكون أغلفة إلكترونية **d أو f** (الخارجية) لها **<u>مشبعة</u>** في الحالة **<u>الذرية</u>** إلا إنَّ هذه الأغلفة نفسها تكون **<u>مملؤة جزئياً</u>** في حالات تأكسدية أخرى (عندما تكون بشكل **<u>أيونات</u>**)، مثال ذلك عنصر **<u>النحاس</u>** ذو الترتيب الإلكتروني $Cu: [Ar]3d^{10}4s^{1}$؛ الذي يظهر خواص العنصر الانتقالي في الحالة التأكسدية (+٢) ذات الترتيب الإلكتروني $Cu^{+2}: [Ar]3d^{9}4s^{0}$، لذا أصبح من الضروري اعتباره (والفضة والذهب) عنصراً انتقالياً (لأن الخواص الكيميائية لمجموعة النحاس تشابه خواص العناصر الانتقالية). بينما **<u>السكانديوم</u>** ذو الترتيب الإلكتروني $Sc: [Ar]3d^{1}4s^{2}$ والذي يقع في بداية السلاسل الانتقالية؛ يكون عنصراً **<u>انتقالياً</u>** في الحالة **<u>الذرية</u>** لانه أوربيتال d ممتلأ جزئياً، بينما لا يكون كذلك عند حالة التأكسد (+٣) حيث يكون ترتيبه الإلكتروني فيها $Sc\ [Ar]3d^{1}4s^{2}$.

هناك <u>صنفان</u> من العناصر الانتقالية Transition elements او Transition metalsوهى مرتبة حسب تركيبها الإلكتروني:

١- <u>العناصر الانتقالية الأساسية</u>:

تمتاز بوجود عدد من الالكترونات لا يصل لحد التشبع في مستوى الطاقة الداخلي (d)وتنتهي بالتشكيل الالكتروني $(ns^{2}(n-1)\ d^{1-9})$ مع ملاحظة وجود إلكترونين في المدار ns غير ضرورياً ، وتسمى هذه المجموعة بعناصر "d-block elements" العناصر او ايوناتها التي تحتوي على غلاف d غير ممتلأ وبذلك يخرج من هذا

التعريف عناصر الخارصين والكادميوم والزئبق لان غلافها الخارجي d يكون ممتلأ في كلا الحالتين الذرة وايوناتها في نفس الوقت يمكن اعتبار هذه العناصر (الخارصين والكادميوم والزئبق) من العناصر الانتقالية وذلك لامتلاكها نفس خصائص العناصر الانتقالية

٢- العناصر الانتقالية الداخلية:

سميت بهذا الاسم لأنها تقع ضمن متسلسلات العناصر الانتقالية الأساسية ويطلق عليها أيضا العناصر الأرضية النادرة ، وتتميز بأن الغلاف (f) غير مشبع بالإضافة إلى الغلاف (d) أيضاً غير مشبع وتنقسم إلى مجموعتين:

أ- مجموعة اللانثانيدات وتحتوي على مدار 4f ممتلئ جزئيا أو كليا.

ب- مجموعة الاكتينيدات وتحتوي على مدار 5f ممتلئ جزئيا أو كليا.

ويطلق على هذه المجموعة بعناصر. "f-block elements"

## اولا :- العناصر الانتقالية الأساسية (Transition elements) والتي تسمى "d-block elements"

**تعريف العنصر الانتقالي:Definition of the transition element**

هو العنصر الذي يحتوي على المدار (d) أو (f) ممتلئ جزئيا بالالكترونات سواء في الحالة الذرية أو في أي حالة من حالات أكسدتها ، يعني ذلك أنه من الممكن معاملة فلزات العملة (Coinage metal) النحاس والفضة والذهب باعتبارها فلزات انتقالية ، فأيون النحاس الثنائي الموجب له الترتيب الإلكتروني $3d^9$ ويمتلك أيون الفضة الترتيب الإلكتروني $4d^9$ وكذلك يمتلك أيون الذهب الثلاثي الموجب الترتيب الإلكتروني $5d^8$، وبالرجوع إلى الجدول الدوري يمكن أن نتعرف على (٥٨) عنصر يمكن اعتبارها عناصر انتقالية ، وتنقسم العناصر الانتقالية إلى ثلاثة مجاميع رئيسية ( 3d) و (4d) و (5d)

عناصر الكتلة (d) السلاسل الانتقالية الأولى والثانية والثالثة:

العناصر الانتقالية الأساسية : وهى عناصر الفئة (d) وهذه العناصر جميع مستوياتها الرئيسية مكتملة ما عدا المستويين الرئيسيين الأخيرين وتشمل:

السلسلة الانتقالية الأولى (3d)

تحتوي عناصر هذه المجموعة على المدار (3d) ممتلئ جزئيا وتبدأ عناصر هذه المجموعة بعنصر السكانديوم ($Sc_{21}$) الذي له التوزيع الالكتروني ($4s^2\,3d^1$) ويعتبر هذا العنصر أخف عناصر هذه المجموعة وتحتوي العناصر التالية للسكانديوم على المدار (d) ممتلئ جزئيا ماعدا (عنصر النحاس أو أحد أيوناته وأيون السكانديوم) ، وتنتهي هذه المجموعة بعنصر الزنك ($Zn_{30}$) الذي له التوزيع الالكتروني ($4s^2\,3d^{10}$) ولا يحتوي هذا العنصر على المدار (d) ممتلئ جزئيا حتى أيوناته لا تحتوي على المدار (d) ممتلئ جزئيا.

السلسلة الانتقالية الثانية (4d)

تحتوي عناصر هذه المجموعة على المدار (4d) ممتلئ جزئيا ، عناصر هذه المجموعة هي (Y , Zr , Nb , Mo , Tc , Ru , Rh , Pd , Ag) تشمل هذه العناصر على المدار 4d ممتلئ جزئيا ما عدا (Cd) الكادميوم وأيون (Ag) الفضة ، كما تشمل أحد أيوناتها التنشيطية على المدار (4d) مملئ جزئيا (كلهم ما عدا اليتريوم) ، مرة أخرى نجد عناصر لا تحتوي على امتلاء جزيء في المدار (d) ، حتى نصل إلى عنصر اللانثانيوم ذو التركيب الالكتروني في المدار الأخير $6s^2$ $5d^1$، وبعد عنصر اللانثانيوم نلاحظ أن الإلكترونات لا تتجه لملئ المدار (5d) ولكننا نلاحظ أن الالكترونات تملى المدار (4f) حيث أنه أصبح أكثر استقرار من المدار 5d وتشتمل هذه المجموعة من العناصر عنصر السيريوم (Ce58) ($Xe54\ 6s^2\ 4f^1\ 5d^1$) حتى عنصر اللوتيتيوم ($Xe54\ 6s^2\ 4f^{14}\ 5d^1$) (Lu71) ونظرا لأنها تأتي بعد عنصر اللانثانيوم فقد سميت باللانثانيدات وتسمى أيضا بالعناصر الأرضية النادرة للأسباب الآتية:

١- خامات هذه العناصر توجد على صورة أكاسيد وكلمة أكسيد تعني أرض (earth) ولذلك سميت أرضية.

٢- خامات هذه العناصر توجد مختلطة مع بعضها البعض وقد وجد العلماء صعوبات عديدة لفصل كل عنصر بصورة نقية عن باقي العناصر المختلطة به ولذلك سميت نادرة.

ولكن تسميتها بأنها عناصر نادرة غير دقيقة للأسباب الآتية:

١- خامات هذه العناصر ليست نادرة لأنها توجد في الطبيعة بنسبة أكبر من وجود كثير من العناصر المتوفرة مثل اليود والبزموث.

٢- يمكن حاليا فصل عناصر اللانثانيدات عن بعضها بسهولة بواسطة المبادلات الأيونية ولها نشاط كيميائي ومتشابهة إلى حد كبير في خواصها الكيميائية وتشبه في تفاعلاتها عنصر الكالسيوم وغالبا ثلاثية التكافؤ لأن إلكترونات التكافؤ فيها جميعا هي $6s^2\ 5d^1$

السلسلة الانتقالية الثالثة 5d

تشتمل عناصر هذه المجموعة على المدار (٥ (dممتلئ جزئيا وتبدأ بعنصر الهافنيوم (Hf) له التركيب الالكتروني $6s^2\ 5d^2$ بعد ذلك يأتي , Ta , W , Re) Os , Ir , Pt , Au ) كل من هذه العناصر أو أحد أيوناتها يحتوى على المدار 5dممتلئ جزئيا في العنصر المتعادل أو أحد أيوناته ما عدا الذهب في العنصر المتعادل . ونلاحظ بعد عنصر الزئبق لا يمكن مشاهدة فراغات في المدار (d) وهكذا حتى نصل إلى عنصر الأكتنيوم ذو التركيب الالكتروني $7s^2\ 6d^1$حيث تبدأ الإلكترونات في ملء المدار 5f وتكوين مجموعة جديدة تحتوي على (١٤) عنصر تعرف بالاكتنيدات تبدأ بعنصر الثوريوم ($Rn86\ 7s^2\ 5f^1\ 6d^1$) (Th90) وتنتهي بعنصر اللورنسيوم ($Rn86\ 7s^2\ 5f^{14}\ 6d^1$) Lw (Lw103) ويلاحظ فيها ما يأتي

١-عدد عناصرها (١٤) عنصر.

٢-تسمى الاكتينيدات بالعناصر المشعة لأن أنويتها غير مستقرة.

٣-يوجد في الطبيعة منها ثلاث عناصر فقط هي الثوريوم (Th90) والبروتواكتنيوم (Pa91)اليورانيوم. (U92)

٤-باقي العناصر لا توجد في الطبيعة ولكنها تحضر صناعيا في المفاعلات الذرية ، ويمكن الحصول عليها بقذف أنوية العناصر الثقيلة بقذائف النيوترون أو بنويات عناصر خفيفة مثل الهليوم أو الكربون.

**الفرق بين عناصر الكتلة (d) وعناصر الكتلة (f)**

١-طاقة التأين:Ionization Energy

هي الطاقة اللازمة لنزع إلكترون من الذرة بحالتها الغازية ، وعند مقارنة قيم طاقات التأين الثلاث الأولى لكل من مجموعتي العناصر نلاحظ انخفاض هذه القيم لعناصر الكتلة (f) عن العناصر الانتقالية ، ويعزى هذا الانخفاض إلى أن فقد الإلكترون الثالث من الغلاف (f) الموجود بعمق الذرة المحجوب بإلكترونات كل من. (s , p)

٢-حرارة التذرية: Heat dissipation

هي الحرارة اللازمة لتحطيم البلورات وهي مقياس لقوة الربط ما بين الذرات كما أنها مؤشر لقسوة المعدن أو ليونته . وعند مقارنة قيم حرارات التذرية لمجموعتي العناصر نجد أن لعناصر الكتلة (f) حرارات تذرية أقل ولعل هذا يعزى لكون إليكترونات العناصر الانتقالية تقع في الغلاف (d) وهذا يجعلها أقسى من عناصر اللانثانيدات والاكتينيدات التي تقع إلكتروناتها في الغلاف. (f)

٣-تكوين المركبات المعقدة:Composition of complex compounds

لكل من المجموعتين القدرة على تكوين المركبات المعقدة ، لكن الملاحظ تكون المركبات المعقدة لعناصر الكتلة (f) بشحنات موجبة عالية عند مقارنتها بتلك التي تكونها العناصر الانتقالية ، وترتيب ميل الأيونات الرباعية والثلاثية والثنائية لعناصر الانثانيدات لتكون المركبات المعقدة هو:

$(Ln^{4+} > Ln^{3+} > Ln^{2+})$

والسبب هو أن أيون الانثانيوم يميل لجذب الليجاند بقوة إلكتروستاتيكية ومن أمثلة هذه المعقدات. $[Ln(H_2O)n]^{3+}$

٤-النشاط الكيميائي:Chemical activity

تزداد فعالية عناصر الكتلة (f) عن العناصر الانتقالية ، ويمكن اعتبار تفاعل عنصر الانثانيوم مع الماء وانطلاق الهيدروجين دلالة على ازدياد نشاط عناصر الكتلة (f) مقارنة بالعناصر الانتقالية:

وتزداد هذه الفعالية مع ازدياد الوزن الذري تماما كما هو الحال في عناصر. (s)

٥- الخواص المغناطيسية:Magnetic properties

تختلف الخواص المغناطيسية لأيونات عناصر الكتلة (f) عن أيونات العناصر الانتقالية (d) ويظهر هذا الاختلاف عند رسم العلاقة بين الاستجابة المغناطيسية وعدد الإليكترونات في كل من الغلافين (d) و (f) فأيونات العناصر الانتقالية تزداد استجابتها المغناطيسية بزيادة عدد الاليكترونات المفردة في الغلاف (d) أما استجابة عناصر الكتلة (f) فمرتبطة بكيفية تحرك الإلكترونات في المدارات الفرعية للغلاف (f)وبالحجب الحاصل لإلكترونات هذا الغلاف لوجوده في عمق الذرة مما أبعده عن المؤثرات الخارجية.

٦- الخواص الطيفية:Spectral properties

يتضح عند مقارنة أطياف الامتصاص للأيونات الثلاثية لكل من العناصر الانتقالية وعناصر الكتلة (f) أن هناك اختلافا في حدة الامتصاص بين هذه الأيونات ، والملاحظ أن أطياف الامتصاص لأيونات عناصر الكتلة (f) أكثر حدة من أطياف العناصر الانتقالية ولعل هذا يعزى إلى لحجب إلكترونات الغلاف (f) بإلكترونات. (s , p)

**الفرق بين عناصر السلسلة الانتقالية الأولى وعناصر كتلتي: (s , p)**

تسمى العناصر الانتقالية أو عناصر المجموعة (d) بذلك الاسم ، نظرا لموقعها المتوسط في الجدول الدوري بين عناصر المجموعة (s) وعناصر المجموعة (p) وكذلك لأن خواصها تعتبر انتقالية بين عناصر المجموعة (s) الفلزية وذات النشاط العالي والتي تكون مركبات من الطراز الأيوني وبين عناصر المجموعة (p) والتي تكون غالبيتها تساهمية ، وفي المجموعة (d) فإن الأغلفة الإليكترونية الداخلية تتمدد من ثمانية إلى ثمانية عشرة بإضافة إلكترونات. (d)

ونظرا لأن الأغلفة الإلكترونية الداخلية لجميع هذه العناصر تتمدد مما يؤدي إلى التنبؤ بأن كثير من خواصها الفيزيائية والكيميائية تكون متشابهة ، وهكذا فإن جميع العناصر الانتقالية عبارة عن فلزات.

١- انصاف الاقطار الذريةAtomic radius

يتناقص نصف القطر للعناصر من اليسار إلى اليمين خلال الدورة في سلسلة العناصر الانتقالية حتى قرب النهاية فنجد إن الحجم يزداد قليلا وذلك بسبب انه إذا اتجهنا من اليسار إلى اليمين فإن العدد الذري يزداد فإن الشحنات الموجبة المضافة توضع في النواة وبالتالي تضاف مدارات إلكترونية إضافية . وتحجب المدارات الإليكترونية بصورة غير كاملة شحنة النواة . حجب إلكترونات (d) أقل كفاءة عن إليكترونات (p) والتي بالتالي أقل من إلكترونات (s) ، ولذا فإن شحنة النواة تجذب الإلكترونات الخارجية أكثر ويحدث تقلص في الحجم.

وذرات العناصر الانتقالية أصغر حجما من عناصر المجموعة الأولى والثانية في نفس الدورة وهذا يعزى إلى أن قوة حجب المدار (d) و إلى إضافة الإليكترونات إلى الغلاف (d) الداخلي أكثر من إضافتها إلى الغلاف الخارجي للذرة.

وعند الهبوط خلال مجموعة من عناصر المجموعات الرئيسية (s , p) فإن حجم يزداد نظرا لوجود أغلفة إلكترونية إضافية اما العناصر الانتقالية فتظهر العناصر في المجموع الأولى من عناصر الركن )(d) العناصر الانتقالية ) الازدياد المتوقع في الحجم من (Sc Y La) ولكن في المجموعة الثانية فإنه يوجد زيادة في نصف القطر

بين العنصر الأول والثاني ، ولكن توجد زيادة ضئيلة بين العنصر الثاني والثالث . ويتوسط عنصر اللانثانيوم والهافنيوم أربعة عشر عنصرا حيث يعبأ الغلاف (4f) الثاني قبل الأخير ، ويوجد تناقض منتظم في الحجم لعناصر اللانثانيدات من السيزيوم إلى اللوتيتيوم والذي يطلق عليه الانكماش اللانثانيدي

( lanthanides contraction) وإن الانكماش اللانثانيدي يلغي بالضبط الزيادة العادية في الحجم ، عند الهبوط خلال المجموعة . ونظرا لأن العنصرين الثاني والثالث في المجموعة لهما نفس أنصاف الأقطار وأيضا لهما نفس الطاقات الشبكية ، وطاقات الذوبان وطاقات التأين ، فإن الفرق في الخواص بين العنصر الأول والثاني في مجموعة ما سيكون بالتالي أكبر من الفرق بين العنصرين الثاني والثالث ، وتأثير ظاهرة الانكماش اللانثانيدي تبدأ في التلاشي ، كلما اتجهنا يمينا في عناصر المجموعة. (d)

٢- الكثافة: Density

الأحجام الذرية للعناصر الانتقالية صغيرة ، بالمقارنة بعناصر المجموعة الأولى والثانية المجاورة ، نظرا لأن المدارات الداخلية تصبح ممثلة ولأن الزيادة في شحنة النواة تجذب الإلكترونات إلى الداخل . وبالتالي فإن كثافة العناصر الانتقالية تكون كبيرة ، وفي الحقيقة فإن كثافة الاسكانديوم تبلغ (٣.٥ جم / سم٣) في حين تبلغ (٤.٥ جم/سم٣) لكل من Ti و Y) وهذه العناصر هي الوحيدة التي لها كثافة أقل من (٥ جم / سم٣. )

٣- درجات الانصهار والغليان: Melting and boiling degrees

درجات الانصهار والغليان للعناصر الانتقالية عموما عالية جدا ، وتعتبر عناصر (Zn , Cd , Hg)مستثناة نظرا لامتلاء المدار (d) ، بصرف النظر عن هذه العناصر الثلاثة ، وعنصر اللانثانيوم والفضة والتي لها درجات انصهار تبلغ ( ٩٢٠- ٩٦١) على التوالي ، فإن جميع العناصر الأخرى تنصهر فوق (١٠٠٠) وهذا على نقيض عناصر المجموعة (s) والتي ينصهر فيها الليثيوم عند (١٨١) ، والسيزيوم عند درجة (٢٩).

٤- طاقات التأين: Ionization Energy

إن سهولة انتزاع إلكترون من ذرات العناصر الانتقالية (بمعنى جهد التأين) تكون وسيطة بين طاقات التأين لعناصر المجموعات (s , p) وتختلف قيم طاقات التأين الأولى على مدى واسع من (٥٤١) كيلو جول / مول لعنصر اللانثانيوم إلى (١٠٠٧) كيلو جول / مول في عنصر الزئبق ، وهذه القيم يمكن مقارنتها مع قيم الليثيوم والكربون على التوالي ، وهذا قد يوحي بأن العناصر الانتقالية أقل خاصية موجبة من عناصر المجموعة الأولى والثانية ، وقد تكون إما رابطة أيونية أو تساهمية معتمدة على الظروف ، وعموما فإن حالات التأكسد المنخفضة تكون أيونية ، وتكون حالات التأكسد المرتفعة تساهمية ، ويقل الميل لكي تكون ذات صفة أيونية كلما زاد حجم الذرة . بصورة عامة تزداد طاقة التاين ابتداء من Sc الى Ni يفسر هذا الازدياد على اساس ازدياد الشحنة المؤثرة للنواة بنفس الاتجاه ومعنى ذلك ازدياد القوة التي تمسك الالكترون المراد ازالة ابتداء من Sc الىNi

٥- اللون: Color

عادة ما تكون المركبات الأيونية والتساهمية للعناصر الانتقالية مميزة بألوانها وعلى النقيض من مركبات عناصر المجموعات (s , p) والتي تكون غالبيتها بيضاء . ويرتبط اللون بمقدرة الإليكترون على الانتقال من مستوى طاقة إلى مستوى طاقة آخر ، ويحصل على كمية الطاقة الملائمة لذلك من امتصاص الضوء ذي طول موجي مميز.

والمدارات (d) ليست كلها متساوية في الطاقة . وفي حالة العناصر الانتقالية والتي يكون فيها المدار (d) ممتلئا جزئيا فإنه من الممكن انتقال إلكترون ، خلال مستويات الطاقة للمدار . (d) وهذا الانتقال يقابل فرقا صغيرا في الطاقة ، وهكذا فإن الضوء سوف يمتص في المنطقة المرئية . ولو امتص الضوء الأحمر مثلا فإن الضوء المشع يحتوي على ألوان الطيف الأخرى ، وبالأخص الأزرق وعلى هذا فإن المركب يظهر ذا لون أزرق مثل . ($Cu^{2+}$) وتظهر بعض المركبات للعناصر الانتقالية بيضاء اللون مثل ($ZnSO_4$) و ($TiO_2$)

وفي هذه المركبات فإنه من المستحيل انتقال الإلكترونات خلال المدار (d) في أيون ($Zn^{2+}$)نظرا لأن مدار (d) ممتلئ ، في حين أن المدار (d) في ($Ti^{2+}$) يكون فارغ . ولا توجد انتقالات من النوع (d-d) في حال عناصر المجموعات (s , p) إذ إن الطاقة اللازمة لانتقال إلكترون من المدار (d) إلى مستوى طاقة أعلى أكبر بكثير ، وهذه تقابل تماما لطاقة الضوء الفوق البنفسجي

## السلسلة الانتقالية الأولى

| المجموعة | 3B | 4B | 5 B | 6B | 7B | 8 | | | 1B | 2B |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| العنصر | 21 Sc | 22 Ti | 23 V | 24 Cr | 25 Mn | 26 Fe | 27 Co | 28 Ni | 29 Cu | 30 Zn |

# الأهمية الاقتصادية لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى

| العنصر | أهم ما يميزه | استخداماته وأهم مركباته |
|---|---|---|
| السكانديوم | غير متوفر | ليس له استخدامات مهمة |
| التيتانيوم ثانى العناصر وفرة بعد الحديد | • أقوى من الصلب وأقل منه كثافة.<br>• مقاوم للتآكل.<br>• يحافظ على متانته فى درجات الحرارة المرتفعة عكس الألومنيوم | يفوق الألومنيوم فى صناعة:<br>الصواريخ.<br>الطائرات الأسرع من الصوت. |
| الفاناديوم | • مركباته لها ألوان متعددة وجميلة.<br>• قاسى يتحمل الصدمات | يستخدم فى صناعة الصلب.<br>أهم مركباته:-<br>خامس أكسيد الفاناديوم ويستخدم كعامل حفاز فى صناعة حمض الكبريتيك. |
| الكروم | • فلز رمادى اللون<br>• أيوناته ملونة.<br>• نشط كميائيا ولكنه يقاوم فعل العوامل الجوية لتكون طبقة من الأكسيد غير مسامية تمنع تفاعله مع أكسجين الهواء | طلاء المعادن.<br>سبيكة النيكل كروم التى تستخدم فى ملفات التسخين فى المكواة والدفايات الكهربية.<br>سبيكة الصلب المقاوم للصدأ. |
| المنجنيز | • الثالث فى العناصر الانتقالية من حيث الوفرة<br>• يشبه الحديد فى مظهره | يستخدم فى صناعة الصلب فى صورة سبيكة فرومنجنيز حيث يتفاعل مع الأكسجين ويمنع تكون فقاعات هوائية داخل الصلب أثناء تبريده.<br>أهم مركباته:-<br>ثانى أكسيد المنجنيز ويستخدم:-<br>عامل مؤكسد قوى.<br>صناعة العمود الجاف.<br>برمنجانات البوتاسيوم:- |

| العنصر | أهم ما يميزه | استخداماته وأهم مركباته |
|---|---|---|
| | | ويستخدم كمادة مؤكسدة ومطهرة. |
| الحديد | • أكثر العناصر الانتقالية وفرة | متعددة |
| الكوبلت | • له اثنا عشر نظيراً مشعاً أهمها كوبلت ٦٠<br>• ضرورى لبعض العمليات الحيوية التى تتم داخل جسم الإنسان.<br>• يدخل فى تركيب فيتامين ب ١٢ | يدخل فى تكوين سبائك عديدة.<br>تدخل مركباته فى تلوين الزجاج.<br>أهم مركباته:-<br>١- كلوريد الكوبلت المائى:-<br>لونه وردى فاتح ولا يظهر فى الكتابة وعند التسخين تظهر الكتابة باللون الأزرق الغامق ولذلك يستخدم فى صناعة الحبر السرى.<br>$CoCl_2.6H_2O \square CoCl_2 + 6H_2O$<br>أزرق غامق وردى فاتح<br>٢- كلوريد الكوبلت اللامائى (الأزرق):-<br>يستخدم فى التنبؤات الجوية حيث تطلى به أوراق خاصة وعندما يصبح لونها وردى فاتح يدل على ارتفاع نسبة الرطوبة واحتمال سقوط الأمطار. |
| النيكل | • مقاوم للصدأ.<br>• لا يتأثر بالقلويات أو الأحماض ولا بفلوريد الهيدروجين السائل. | يستخدم فى حفظ فلوريد الهيدروجين السائل.<br>يستخدم فى السبائك التى تتميز بالصلابة ومقاومة الصدأ والأحماض. |
| النحاس | • عنصر أحمر طرى.<br>• يتميز بتوصيل حرارى وكهربى عالى. | يستخدم فى كثير من الأدوات والأسلاك الكهربية.<br>يستخدم فى كثير من السبائك مثل النحاس الأصفر والبرونز والعملات المعدنية. |

# التركيب الإلكتروني وحالات التأكسد

| المجموعة | العنصر | التوزيع الإلكترونى | 3d | | | | | 4s | عدد التأكسد |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *IIIB* | $_{21}Sc$ | $[Ar]3d^1 4s^2$ | ↑ | | | | | ↑↓ | +٣ |
| IV B | $_{22}Ti$ | $[Ar]3d^2 4s^2$ | ↑ | ↑ | | | | ↑↓ | +٢، +٣، +٤ |
| V B | $_{23}V$ | $[Ar]3d^3 4s^2$ | ↑ | ↑ | ↑ | | | ↑↓ | +٢،+٣،+٤،+٥ |
| VI B | $_{24}Cr$ | $[Ar]3d^5 4s^1$ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | شاذ +٢،+٣،+٤،+٥،+٦ |
| VII B | $_{25}Mn$ | $[Ar]3d^5 4s^2$ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑↓ | +٢،+٣،+٤،+٥،+٦،+٧ |
| VIII | $_{26}Fe$ | $[Ar]3d^6 4s^2$ | ↑↓ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑↓ | +٢،+٣،+٤،+٥،+٦ |
| | $_{27}Co$ | $[Ar]3d^7 4s^2$ | ↑↓ | ↑↓ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑↓ | +٢،+٣،+٤،+٥ |
| | $_{28}Ni$ | $[Ar]3d^8 4s^2$ | ↑↓ | ↓↑ | ↑↓ | ↑ | ↑ | ↑↓ | +٢،+٣،+٤ |
| I B | $_{29}Cu$ | $[Ar]3d^{10} 4s^1$ | ↑↓ | ↓↑ | ↑↓ | ↓↑ | ↑↓ | ↑ | شاذ +١ ،+٢ |
| II B | $_{30}Zn$ | $[Ar]3d^{10} 4s^2$ | ↑↓ | ↑↓ | ↓↑ | ↑↓ | ↓↑ | ↑↓ | +٢ |

[١] تقع عناصر السلسة الإنتقالية الأولى بعد الكالسيوم $[_{18}Ar]4s^2$ $(_{20}Ca)$ :
حيث يتتابع فيها امتلاء أوربيتالات المستوى الفرعى (3d) الخمسة بالإلكترونات المفردة حتى نصل إلى المنجنيز $(3d^5)$ ثم يحدث إزدواج فى الإلكترونات حتى نصل إلى الزنك $(3d^{10})$

## يشذ التركيب المتوقع لكل من:-

(أ) الكروم $(_{24}Cr)$ يكون : $[Ar]3d^5 4s^1$

(ب) النحاس $(_{29}Cu)$ يكون : $[Ar]3d^{10} 4s^1$

حيث ينتقل إلكترون من (4s) إلى (3d) حتى يكون (3d) نصف ممتلئ فى الكروم وتام الامتلاء فى النحاس ويكون (s) نصف ممتلئ وبذلك تكون الذرة أكثر استقراراً.

[٢] الذرة تكون أقل طاقة وأكثر استقراراً عندما يكون المستوى الفرعى (d) فى إحدى الحالات الآتية:-

| خالى($d^0$) | نصف ممتلئ ($d^5$) | تام الامتلاء ($d^{10}$) |
|---|---|---|
| $Ti^{4+}$, $Sc^{3+}$ | $Mn^{2+}$, $Fe^{3+}$ | $Zn^{2+}$ |

[٣] يسهل أكسدة $Fe2+$ إلى $Fe3^+$

$Fe^{2+}$ ← فقد إلكترون (أكسدة) ← $Fe^{3+}$

**غير مستقر لوجود إلكترونين فى حالة ازدواج بينهما تنافر**

**نصف ممتلئ فيكون أكثر استقراراً ($3d^5$)**

[٤] يصعب أكسدة $Mn^{2+}$ إلى $Mn^{3+}$

$Mn^{2+}$ ← فقد إلكترون (أكسدة) ← $Mn^{3+}$

**نصف ممتلئ فيكون أكثر استقراراً ($3d^5$)**

**غير مستقر**

## حالات التأكسد:-

تتميز عناصر السلسة الإنتقالية الأولى بتعدد حالات تأكسدها عن الفلزات العادية وذلك لتقارب 3d, 4s فى الطاقة حيث يفقد إلكترونى (4s) أولاً لأنه أبعد عن النواة ثم يتتابع خروج الإلكترونات من (3d).

## ملاحظات على حالات التأكسد:-

[١] حيث تتضاعف جهود التأين كلما زادت حالة التأكسد بمقدار الوحدة ويشذ عن ذلك أيون $Sc^{4+}$ مما يدل على أنه لا يتكون بسهولة لأن ذلك يتسبب فى كسر مستوى طاقة مكتمل.

[٢] تعطى جميع عناصر السلسلة الانتقالية الأولى حالة التأكسد (+٢) ماعدا السكانديوم يعطى (+٣) لأن فى هذه الحالة يكون ($3d^0$) فارغاً تماماً من الإلكترونات فيكون أكثر استقراراً.

[٣] تعطى أقصى حالات التأكسد عندما تفقد الذرة جميع إلكترونات المستويين d, s.
$Mn^{7+}$, $Cr^{4+}$, $V^{5+}$, $Ti^{4+}$, $Sc^{3+}$

[٤] أعداد التأكسد لا تتعدى رقم المجموعة ماعدا المجموعة (1B) وتشمل عناصر العملة؛ النحاس والفضة والذهب (+٢).

[٥] عناصر العملة (النحاس – الفضة – الذهب):-

| النحاس $[_{29}Cu]$ | الفضة $[_{47}Ag]$ | الذهب $[_{79}Au]$ |
|---|---|---|
| $[_{18}Ar]\ 3d^{10}, 4s^1$ | $[_{36}Kr]\ 4d^{10}, 5s^1$ | $[_{54}X]\ 4f^{14}, 5d^{10}, 6s^1$ |

## تعتبر عناصر انتقالية لأنها

عند التفاعل تفقد الإلكترون العاشر من (d) المنقول إليها أصلاً من (s) فيصبح (d) غير ممتلئ بعد التفاعل أى فى حالة التأكسد (+٢) أو (+٣)

[٦] عناصر المجموعة (IIB) (الخارصين – الكادميوم – الزئبق):-

## لا تعتبر عناصر انتقالية لأن

المستوى الفرعى ($d^{10}$) تام الامتلاء سواء فى الحالة الذرية أو فى أى حالة من حالات التأكسد.

# الخواص العامة للعناصر الانتقالية

## [١] عناصر السلسة الإنتقالية الأولى فلزات نموذجية:- لانها

١- قابلة للطرق والسحب.

٢- لها بريق ولمعان معدنى.

٣- جيدة التوصيل للحرارة والكهرباء.

٤- تتميز بدرجات انصهار وغليان مرتفعة.

٥- ذات كثافة عالية وحجوم صغيرة.

٦- تكون مع بعضها أو مع فلزات غير انتقالية سبائك.

## [٢] الحجم الذرى:-

بزيادة العدد الذرى يحدث تناقص بسيط فى نصف قطر الذرة حتى أن أنصاف أقطارها تكاد تكون متقاربة فالعناصر من الكروم إلى النحاس تكون أنصاف أقطارها متشابهة

ويرجع ذلك إلى عاملين متضادين هما:-

[أ] العامل الأول:-

يعمل على نقص نصف قطر الذرة؛ وهو زيادة شحنة النواة من عنصر إلى عنصر مما يسبب نقص الحجم الذرى.

[ب] العامل الثانى:-

يعمل على زيادة نصف قطر الذرة؛ وهو زيادة عدد الإلكترونات فى المستوى الفرعى (3d) والذى يؤدى إلى زيادة قوة التنافر مما يسبب زيادة حجم الذرة.

ملاحظات:-

تزداد طاقة التأين بنقص نصف القطر وبالتالى يكون من الصعب تأكسد العناصر كلما اتجهنا من اليسار إلى اليمين.

عندما تتماثل أنصاف الأقطار الذرية تتشابه العناصر فى الخواص كما فى ثلاثية (الحديد – الكوبلت – النيكل)

## [٣] الكثافة:-

$$\text{الكثافة} = \frac{\text{الكتلة}}{\text{الحجم}}$$

تزداد بزيادة العدد الذرى

وحيث أن الحجم الذرى لذرات العناصر الانتقالية تقريباً ثابت فإن الكثافة تزداد بزيادة الكتلة الذرية.

## [٤] درجة الانصهار والغليان:-

تتميز بارتفاع درجة الانصهار والغليان لوجود إلكترونات مفردة فى (3d, 4s) والتى تكون روابط فلزية تزيد من قوة التجاذب فى الشبكة البلورية للفلز فتحتاج إلى طاقة كبيرة لإبعادها أثناء الانصهار أو الغليان.

## [٥] الخواص المغناطيسية:-

العناصر الانتقالية وكثير من مركباتها تتجاذب مع المجال المغناطيسى الخارجى ويرجع ذلك لوجود إلكترونات مفردة فى (3d) وينتج عن حركتها مجالات مغناطيسية تتجاذب مع المجال الخارجى.

تنقسم العناصر الانتقالية من حيث الخواص المغناطيسية إلى:-

[١] مواد بارامغناطيسية.  [٢] مواد دايامغناطيسية.

| المقارنة | المواد البارامغناطيسية | المواد الدايامغناطيسية |
|---|---|---|
| التعريف | مواد تتجاذب مع المجال المغناطيسى الخارجى ويرجع ذلك إلى وجود الإلكترونات المفردة فى أوربيتالات (3d). | مواد تتنافر مع المجال المغناطيسى الخارجى ويرجع ذلك إلى ازدواج الإلكترونات فى أوربيتالات (3d). |
| العزم المغناطيسى | يساوى عدد الإلكترونات المفردة فى أوربيتالات (3d) | يساوى صفر |
| مثال | $_{26}Fe : [_{18}Ar]\ 4s^2\ 3d^6$<br>3d ↓↑ ↑ ↑ ↑ ↑<br>العزم = ٤ | $_{30}Zn : [_{18}Ar]\ 4s^2\ 3d^{10}$<br>3d ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑<br>العزم = صفر |

## [٦] تنوع الألوان:-

- تتميز العناصر الانتقالية بأن أيوناتها أو ذراتها ملونة والسبب فى ذلك:-

أن العناصر الانتقالية تحتوى على إلكترونات مفردة فى (3d) سهلة الإثارة حيث تكفى طاقة الضوء المرئى (ألوان الطيف) إلى إثارتها عن طريق امتصاص المادة لبعض هذه الألوان والتى طاقتها تساوى الطاقة اللازمة لهذا المادة

مركبات هذه الفلزات ملونة غالبا ويرجع ذلك إلى الانتقال الداخلي للإلكترونات داخل المدار (d) ، حيث أن هذا الانتقال يحتاج إلى طاقة بسيطة يمتصها من الضوء المرئي كما الحال في أملاح النحاس حيث أن هذه الأملاح تبدو زرقاء لأن الانتقال (d-d) يحتاج إلى طاقة بسيطة يستمدها من امتصاص اللون الأحمر وبالتالي الضوء المنتقل يحتوي على كمية أكبر من الألوان الأخرى غالبيتها الأزرق وبالتالي تبدو أملاح النحاس ملونة باللون الأزرق ، هذه الظاهرة لا تحدث في أملاح العناصر (s , p)حيث أن الالكترونات في هذه الأملاح لا تنتقل انتقالا داخليا أي (s-s)، (p-p)إنما تنتقل إلى المدارات الخارجية وهذا يحتاج كمية طاقة

كبيرة تمتص من المنطقة الفوق البنفسجية وهذه المنطقة غير ملونة وبالتالي فإن أملاح الـ (s , p) غير ملونة

## ملحوظات

- اللون الذى لا يمتص يسمى اللون المتمم والذى ينعكس فتراه العين.

| اللون الممتص | ⟷ | اللون المتمم |
|---|---|---|
| برتقالى | ⟷ | أزرق |
| أصفر | ⟷ | بنفسجى |
| أحمر | ⟷ | أزرق مخضر |
| أخضر | ⟷ | بنفسجى محمر |

إذا امتصت المادة اللون الأبيض فإن العين ترى هذا المادة سوداء.

إذا لم تمتص المادة أى لون من ألوان الطيف فإن العين ترى هذه المادة بيضاء.

إذا امتصت المادة لون معين من ألوان الطيف ترى هذه المادة باللون المتمم له.

أمثلة:-

مركبات الكوبلت (II):- تمتص اللون الأحمر وتترك اللون المتمم له وهو الأزرق المخضر فترى العين هذه المركبات زرقاء مخضرة.

مركبات النحاس (II):-

تمتص اللون البرتقالى وتترك اللون المتمم له وهو الأزرق.

## المركبات تكون عديم اللون فى الحالات الآتية:-

١- جميع إلكترونات ($d^{10}$) مزدوجة.

٢- ($d^0$) فارغة من الإلكترونات.

٣- الإلكترونات المفردة تكون فى مستويات (s) أو (p) فتحتاج لإثارتها طاقة أعلى من طاقة الضوء المرئى.

## [٧] النشاط الحفزى:- (دور العامل الحفاز فى الصناعة)

تعتبر العناصر الانتقالية عوامل حفز مثالية لأنها تحتوى على إلكترونات مفردة فى المستوى الفرعى(d) تكون روابط مع جزيئات المتفاعلات مما يؤدى إلى:-

تركيز هذه المتفاعلات على سطح الحافز، فتزيد من سرعة التفاعل مما يؤدى إلى زيادة الإنتاج.

## أمثلة:- لدور العامل الحفاز في الصناعة:

(١) خامس أكسيد الفانديوم أو أكاسيد الحديد أو أكسيد الكرروم أو البلاتين الغروى المرسب على الاسبستس فى تحضير حمض الكبريتيك.

(٢) مركبات التيتانيوم فى تحويل الإيثيلين إلى بولى إيثيلين (البلاستيك)

(٣) الحديد أو المولبنديوم فى تحضير النشادر.

## [٨] تعدد حالات الأكسدة Multiple oxidation cases

إحدى الصفات المميزة للعناصر الانتقالية الأساسية هي قابليتها على إظهار عدة حالات تأكسد وتعتمد كل حالة على طبيعة العناصر المتحدة مع هذه الفلزات فتظهر أعلى حال تأكسد عندما تتفاعل هذه الفلزات مع الفلور أو الأكسجين أو مع كليهما لأن هذان العنصران هما أكثر العناصر كهروسالبيه ويمكن إعطاء تفسير لذلك على أساس قاعدة تعادل الشحن الكهربية فتكون اصرة بين فلز يحمل شحنة موجبة عالية وبين أيون الأكسيد أو الفلوريد السالب يساعد على التقليل من شحنة الفلز أما إذا تم انتقال كلي لإليكترون واحد من اللافلز $O^{2-}$ ، $F^{-}$ إلى أيون الفلز فإن الفلز سيعاني اختزالا بينما يعاني اللافلز تأكسدا وعليه فلا يمكن لغير العناصر ذات الكهروسالبيه العالية الاتحاد مع الفلز والمحافظة على حالة تأكسده العالية ، ونلاحظ أن حالات التأكسد تزيد كلما اتجهنا من أعلى إلى أسفل في المجموعة الواحدة وتكون أكثر استقرار فعلى سبيل المثال في السلسلة الاولى يمتلك المنغنيز حالات اكسدة شائعة وهي +٢ في $Mn^{+2}$ و+ ٤ في $MnO_2$ و +٧ في $MnO_4^{-1}$ويمكن ان تكون حالات اخرى غير شائعة منها ( +٣، +٥، +٦) اما في الحديد فبالإمكان ملاحظة حالات الأكسدة ( +٢ و+٣) حيث تكون اكثر شيوعا بينما تكون + ٤ نادرة ، وبصفة عامة نجد أن حالات التأكسد

العالية (+٤) فصاعد تكون أكثر ثباتاً في العناصر الانتقالية للمتسلسلات الثانية والثالثة عنها في المتسلسلة الأولى وهذا يرجع إلى زيادة حجم الذرات كلما اتجهنا إلى أسفل ، فإذا قارنا طاقات التأين لتكافؤات النيكل والبلاتين نجد أن الطاقة اللازمة لتكوين ($Ni^{2+}$) أقل من تلك اللازمة لتكوين ($Pt^{2+}$) وتلك اللازمة لتكوين ($Ni^{4+}$) أكبر من تلك اللازمة لتكوين ($Pt^{4+}$) وعلى ذلك فإن مركبات ($Ni^{2+}$) من الناحية الثرموديناميكية أكثر ثباتاً من مركبات ($Pt^{2+}$)بينما مركبات ($Pt^{4+}$) تكون أكثر ثباتاً من مركبات($Ni^{4+}$)

تبدأ عناصر السلسلة الاولى بفقدان الكترونات ns ثم يتبعه فقدان من (n-1)d ويتم تسجيل اعلى حالة اكسدة +٧ كما ذكرنا سابقا في $MnO_4^{-1}$ والكروم +٦ في $CrO_4^{-2}$ وبعد المنجنيز يتوقف هذا النسق كما في الشكل حالات الاكسدة العالية مثل البرمنجنات $MnO_4^{-1}$ و الدايكرومات $CrO_4^{-2}$ في المحيط الحامضي تمتلك صفة العوامل المؤكسدة القوية.

تكون المركبات الحاوية على ايونات العناصر الانتقالية ذات الاعداد التاكسدية الواطئة مركبات ايونية مثلا $MnCl_2$ بينما تعتبر مركبات العناصر ذات اعداد التاكسدية العالية مثل $MnO_4^{-1}$ مركبات ذات روابط تساهمية Mn-O

ايونات العناصر الانتقالية ذات الغلاف d غير الممتلئ ممكن ان تمنح او تكتسب الكترونات وهذه الخاصية تعتبر هي الاساس في فعالية العوامل المساعدة

## [٨] - تكوين المعقدات Complexity of Complexities

تكون العناصر الانتقالية مركبات تناسقية عديدة وهذا على النقيض لعناصر المجموعة (s) والمجموعة (p) وهذا يرجع إلى صغر حجم الأيونات ، وارتفاع شحنتها ، وكذلك تحتوي على مدارات فارغة لها طاقة مناسبة تستقبل الاليكترونات من الليجندات المجموعات المعطية

## مجموعات أو طوائف العناصر الانتقالية :-

تنقسم العناصر الانتقالية الي عدة مجموعات تختلف عن بعضها البعض في خواصها الكيمائية و الفيزيائية و عددها و مدي وجودها في الطبيعة و كيفية تفاعلها مع غيرها من العناصر و طرق تحضيرها و الحصول عليها.

## مجموعة الاسكانديوم • Scanduim Grup "

تتكون هذه المجموعة من العناصر الاتية :-

| | |
|---|---|
| أ- | الاسكانديوم |
| ب- | اليتريوم |
| ت- | اللانثانوم |
| ث- | اللانثيدات |

من الصفات المميزة لمجموعة الاسكانديوم أنها تشبه بعضها البعض

فمثلاً عنصر اليتريوم يشبه عنصر الاسكانديوم و هو عنصر فلزي شديد النشاط و يسبب هذا التشابه ووجود هذه العناصر مع بعضها البعض يصعب فصلها عن بعضها و الانثيدات تحتوي علي اربعة عشر عناصر تختلف عن بعض في العديد من الصفات .

تجاوزت هذه العناصر في الجدول الدوري المعادن القلوية الترابية و هي لا تختلف عنها و تكون إيونات كأيونات المعادن القلوية الترابية و تتمتع هذه العناصر بخواص معدنية و لكن أضعف مما في حالة المعادن القلوية الترابية ، و تشكل مركبات ذات خواص ملحية واضحة .

و تزداد كهروجابيها مع نشاطها الكميائي بالترتيب من عنصر الاسكانديوم حتي عنصر اللانتانوم

## وجودها في الطبيعة و استعمالها :-

يعتبر وجودها في الطبيعة نادر و توجد في الطبيعة مترافقة مع بعضها البعض و مع عناصر مجموعة التيتانيوم و تنقسم أكاسيد هذه العناصر الموجودة في الطبيعة و المعروفة بالاتربة النادرة الي مجموعتين هما مجموعة الايتربيت و هو يحوي من بين العناصر النادرة الايتربيوم و السكانديوم أما المجموعة الثانية هي مجموعة الاتربة السيريوم و ينتمي اليها أكسيد اللانتانوم.

و لم يتم العثور علي عناصر هذه المجموعة في الصورة أو الحالة المعدنية الحرة النقية الا باستثناء اللانتانوم الذي فصل من كلوريده المصهور $LacL_4$ و يستعمل أوكسيد اللانتانوم في صناعة الزجاج المقاوم للكسر أما معدن الايتريوم يستعمل في ميدان صناعة الطائرات و ذلك لخفهُ كما يستخدم أوكسيدهُ في الالات الحاسبة و الادمغة الالكترونية .

## الصفات الكميائية العامة لهذه المجموعة :-

تتفاعل عناصر الاتربة النادرة مع الاكسجين بالتسخين غير أن عنصر اللانتانوم يتفاعل معهُ في درجة الحرارة العادية و تحترق عناصر مجموعة السكانديوم بالتسخين مع الهالوجينات مكنة الهاليدات

و تتفاعل عناصر الاتربة النادرة مع الكربون بالتسخين مكونة كربيدات صيغتها العامة $M C_3$

تكون كلوريدات و نترات و خلات السكانديوم و الايتريوم و اللانتانوم أملاح جيدة الانحلال في الماء و في حين تكون فلوريداتها و كربوناتها و فوسفاتها و حماضاتها صعبة الانحلال الكبريتات فيتناقص من عنصر السكانديوم حتي الانتانوم .

و تشكل معظم أملاح هذه المجموعة أملاحاً مضاعفة أو معقدة بتفاعلها مع املاح المعادن القلوية ، كما تشكل أملاح عنصر السكانديوم بلورات مميهة بتفاعلها مع الماء و تكون نسبة الماء في هذه البلورات عالية .

و يمكن تعيين عناصر مجموعة السكانديوم كمياً بترسيبها بشكل حوامض و يعين السكانديوم معملياً بفصله من عناصر مجموعتهُ بترسيبه بالثيوكبريتات أو بأ نحلالهُ علي هيئة فلوريد الامونيوم .

أما عناصر الاتربة النادرة فيمكن فصلها بعدة طرق منها طريقة الاستخلاص و طريقة الكروما توغرافيا بأشكالها المختلفة

## **مجموعة التيتانيوم** : Titanium Group

تحتوي هذه المجموعة علي عناصر
أ- التيتانيوم Ti

ب- الزركونيوم Zr

ت- الهافنيوم Hf

| الصفـــــــة | التيتانيوم | الهافنيوم | الزركونيوم |
|---|---|---|---|
| طاقة التأين | ١٥٨ | ١٥٩ | ١٥٨ |
| درجة الانصهار | ١٩٥٠ | ٢٧٧٠ | ٢١٢٥ |
| درجة الغليان | ٣٥٥٠ | ٤٩٠٠ | ٤٧٠٠ |
| توزيع الالكتروني | $3d^3\ 4S^2$ | $4f^{14}\ 5d^2\ 6S^2$ | $4d^2\ 5S^2$ |

و لها صفات موضحة في هذا الجدول :-

الزركونيـوم و الهـافنيوم عنصـران متشـابهان بدرجـة كبيـرة كيميائيـاً و فيزيائيـاً و اهـم مركباتهمـا المعروفـة هـي الزكوتيـوم يسـتخدم ككبسـولات للوقـود النـووي فـي المفـاعلات النوويـة وذلـك بسـبب أنـه يقـاوم التآكـل و لـه درجـة انصـهار عاليـة أما الهافنيوم يستعمل كقضبان تحكم في المفاعلات النووية .

أمـا التيتـانيوم يمكـن تحضـيره فـي المعمـل بواسـطة التفكيـك الحـراري ليوديـد المتطـاير علـي سـلك النحـاس و التيتـانيوم مهـم تجاريـاً فيسـتخدم كصـبغة بيضـاء كمـا يسـتخدم فـي هياكـل الغواصـات و الطـائرات وذلـك لصـلابته و قوتـه و كثافتـه الصـغيرة و التيتـانيوم عنصـر انتقـالي نمـوذجي . تشـبه عناصـر هـذه المجموعـة عناصـر مجموعـة السـكانديوم بعـدد مـن الخـواص منهـا صـعوبة انصهار أكاسيدها و تكون هيدريدات ذات تركيب غير محدد.

كما ترافق عناصر هذه المجموعة عناصر مجموعة السكانديوم في كثير من الفلزات

ويمكن تحضير كميات صغيرة من Ti في المعمل بواسطة التفكك الحراري ليوديد المتطاير علي سلك النحاس و يكون التفاعل كالأتي :-

$$Ti\,I_4 \xrightarrow{\blacktriangle} Ti + 2I_2$$

غاز "صلب" "غاز"

و ناتج يكون تيتانيوم نقي .

كما يحضر التيتانيوم تجارياً بتحويل ثاني أكسيد التيتانيوم لرباعي كلوريد التيتانيوم و منهُ يعطي تيتانيوم بتفاعل الاتي :-

$$Ti\,O_2 \xrightarrow{CL_2} Ti\,CL_4 \xrightarrow{CL_2} Ti$$

## وجودها في الطبيعة و استعمالها :-

عنصر التيتانيوم واسع الانتشار في الطبيعة أما عنصر الزركونيوم يكون أقل أنتشار من عنصر التيتانيوم و يوجد عنصر الهافنيوم غالباً في فلزات عنصر الزوكونيوم ذلك بسبب التشابه الكيميائي لهذان العنصران و لجميع عناصر المجموعة مظهر الفولاذ و لذلك هي قابلة لطرق و السحب و يمكن الحصول علي عناصر هذه المجموعة في الحالة المعدنية الحرة و ذلك بإرجاعها من كلوريدها بالصوديوم أو بالماغنيسيوم .

و عنصر التيتانيوم يستعمل في صناعة هياكل الغواصات و الطائرات و ذلك لصلابته و قوتهُ و كثافته الصغيرة و لان عنصر الزركونيوم يقاوم التأكل و له درجة انصهار عالية و قليل الامتصاص للنيوترونات فهو يستعمل ككبسولات للوقود النووي كما أن عنصر الهافنيوم يستعمل كقضبان تحكم في المفاعلات النووية .

و يستخدم أكسيد التيتانيوم في صناعة الدهانات أما أوكسيد الهافنيوم يستخدم في صناعة الزجاج .

أهم فلزات هذه المجموعة :-

أهـم فلـزات عنصـر التيتـانيوم هـي فلـز الروتيـل $Tio_2$ و فلـز الاولمينيـت $FeTio_3$ و فلـز التيتانيـت $CaTiSio_5$ أمـا عنصـر الزركونيـوم فـأهم فلزاتـهُ هي فلز الزركون $Zrsio_4$ و فلز البادليت $Zro_2$ .

**الصفات الكميائية العامة لهذه المجموعة** :-

تـزداد الكهـرو أجابيـه للعناصـر مجموعـة التيتـانيوم حتـى عنصـر الهـافنيوم و بـذلك تـزداد خاصـية تكـوين الاكاسـيد مـع تنـاقص فـي خاصـية تكـوين الاحمـاض و درجـة الاكسـدة الاكثـر ثباتـاً لهـه العاصـر هـي (( ٤ + ))أمـا مركباتهـا تتأكسـد بـدرجات الاكسـدة الاخـري هـي (+٢ و+ ٣) و تعتبـر عناصـر مجموعـة التيتـانيوم خاملـة كيميائيـاً فـي درجـة الحـرارة العاديـة و تكـون نشـطة كيميائيـاً فـي درجـات الحـرارة المرتفعـة و تختـرق عناصـر المجموعـة فـي جـو مـن الاكسـجين عنـد تسـخينها الـي درجـة التـوهج (فـوق ٦٠٠ مْ ) و أكاسـيد هـذه المجموعـة هـي عبـارة عـن مـواد بيضـاء صـعبة الانصـهار و الانحـلال فـي المـاء و الاحمـاض و لكـن ينحـل بـبطء كـل مـن $Tio_2$ و $Zro_2$ فـي حمـض $H_2SO_4$ المركـز و تنحـل بسـهولة أكاسـد هـذه المجموعـة فـي القلويـات المصـهورة و تتحـد عناصـر هـذه المجموعـة مـع فـوق أكسـيد الهيـدروجين مكونـة فـوق أكاسـيد و مركبـات بيروكسـي و يكـون كـل مـن $Ti^{4+}$ و $Zr^{4+}$ أمـلاح أيونية عديمة اللون

و يمكـن الحصـول علـي التيتانـات و الزركونـات بصـهر $Tio_2$ و $Zro_2$ مـع اكاسـيد المعـادن أو القلويـات و تكـون صـيغة المركبـات الناتجـة هـي $A_4MO_4$ و

$A_2Mo_2$ و معظم التيتانات و الزركونات صعبة الانحلال في الماء و يكون عنصر التيتانيوم أيضاً التيتانات $A_2\ Ti_2\ o_5$

أما هاليدات عناصر مجموعة التيتانيوم يمكن الحصول عليها بحرق مزيج من الاكسيد الموافق للمعدن مع الكربون في وجود الهالوجين و يحدث هذا التفاعل كما يلي بصيغة عامة :-

$MO_2+2CX_2 \rightarrow 2CO+MX_4$ و تختلف خواص هذه الهاليدات من عنصر التيتانيوم حتى عنصر الهافنيوم عن بعضها أختلافاً كبيراً و تعطي جميع الهاليدات $MX_4$ معقدات صيغتها العامة $A_2[MX_6]$ حيث A معدن احادي التكافؤ و تكون هذه المعقدات عديمة اللون تقريباً في كل من عنصر الزوركونيوم و الهافنيوم و التيتانيوم و من المعقدات الهاليدية $H_2[TiX_6]$ و معقد الهاليدي و معقد الهاليدي $A_2\ [ZrX_6]$ .

و تتحد عناصر مجموعة التيتانيوم مع الكوبون في درجة حرارة عالية مكونة الكربيدات ذات الصيغة MC و ايضاً تتحد مع السيليسيوم مكونة مركبات ذات الصيغة العامة $MSi_2$ كما تتحد مع الازوت مكونة مركبات mn و تتم هذه التفاعلات بوجود كمية كبيرة من الحرارة

## أهم مركبات عناصر مجموعة التيتانيوم :-

١- مركبات التيتانيوم تنائي التكافؤ و من أمثلتها كلوريد التيتانيوم $TiCL_2$ و هو مسحوق أسود يحضر بأرجاع $TiCL_4$ بتيار من الهيدروجين في درجة حرارة (٧٠٠ مْ ) و ذلك بطريقة الجافة أو بالطريقة الرطبة .

٢- مركبات التيتانيوم رباعي التكافؤ و من اهمها الاوكسيد الابيض $TiO_2$ و الإماءات الهلامية البيضاء $Ti\ (OH_4)$ و الهاليدات $Tix_4$ و معداتها .

٣- مركبـات الزركونيـوم ربـاعي التكـافؤ و مـن اهمهـا أكسـيد $ZrO_2$ و مـاءات $Zr(OH_4)$ و الزركونات.

**مجموعة الفانديوم** :- « Vanadium Group»

تتكون هذه المجموعة من عناصر

أ- الفانديوم . V

ب- النيوبيوم . Nb

ت- التنتالم . Ta

و الجدول الاتي يوضح بعض صفات هذه المجموعة .

| الصفة | فانديوم | النتوبيوم | التنتالم |
|---|---|---|---|
| طاقة التأين | ١٥٥ | ١٥٩ | ١٨٢ |
| درجة الانصهار | ٢١٩٠ | ٢٧٧٠ | ٣٢٧٠ |
| درجة الغليان | ٣٦٥٠ | ٤٩٠٠ | ٥٦٠٠ |
| توزيع الالكتروني | $3d^3\ 4S^2$ | $4d^5\ 5S^{-1}$ | $5d^3\ 6S^2$ |

عنصر الفانديوم النقي يصعب تحضيره بأختزال $V_2o_5$ بواسطة ال Ca و اهم مركبات الفانديوم هو $V_2o_5$ الذي يستعمل كعامل مخفرْ ، و الاستعمال الرئيسي للفانديوم هو إنتاج سبيكة الفيروفانديوم و التي تستعمل في النوابض و تحضر هذه السبيكة بتحسين $V_2O_5$ مع الحديد في وجود عامل مختزل مثل C ، AL .

و تكون سبائك الفانديوم قابلة لسحب و طرق و قوة الشد ؛ تكون حالات تأكسد هذه المجموعة مختلفة من $^{+}$٢ الي $^{+}$٥ .

## وجودها في الطبيعة و استعمالتها:-

يوجد عنصر الفانديومفي القشرة الارضية بنسبة٠.٠٢% وزناً أما عنصر النيوبيوم فتبلغ كميته في القشرة الارضية حوالي ٠.٠٠٢% وزناً بينما لا تتجاوز كمية عنصر التنتالوم خمس هذه القيمة و يوجد كل من عنصر التنتالوم و عنصر النيوبيوم مرتبطان مع بعضهما البعض و ذلك لتشابهما كيميائياً و يمكن الحصول علي هذه العناصر بالتحليل الكهربائي لأحد أملاحها و نحصل علي عنصر الفانديوم النقي بتفكك يوديدهُ بحرارة و تكون عناصر مجموعة الفانديوم النقي بيضاء اللون ذات بريق فولاذي و تكون قابلة لطرق و السحب و يمتاز الفانديوم بقساوته و يعتبر عنصر الفانديوم من اهم عناصر مجموعته من حيث أستعمالهُ المعملي فهو يدخل في تركيب الفولاذ فيزيد من مقاومتهُ للتأكل تماسكهُ و يستخدم الفانديوم في صناعة الطائرات البرمائية و ذلك لخفتهُ و يستخدم عنصر النيوبيوم جراحة العظام و يستخدم أوكسيد الفانديوم $V_2O_5$ وسيطها في صناعة حمض الكبريت

## أهم فلزات مجموعة الفانديوم :-

من اهم فلزات الفانديوم عنصر الفانديوم هو فلز الكارنوتيت $K_2(VO_4)_2.3H_2O$ و فلز البانروتيت $Pb_5(VO_4)_3Cl$ و اهم فلزات عنصران النيوبيوم و التنتالوم هي فلز الكولومبيت $Fe(NbO_3)_2$ للنيوبيوم و فلز التنتاليت $Fe(TaO_3)_2$ للتنتالوم .

## الصفات الكميائية العامة للمجموعة الفانديوم :-

تتفاعل عناصر مجموعة الفانديوم في درجات الحرارة المرتفعة مع الاوكسجين و الهالوجينات و الكبريت و الازوت و الكربون و تمتص عناصر هذه المجموعة الهيدروجين بدرجة كبيرة دون أن تكون مركبات هيدروجينية

و هـذه العناصـر لا تتـأثر بالمحاليـل القلويـة و تكـون عناصـر هـذه المجموعـة عـدد مـن المركبـات المعدنيـة العضـوية ذات الـروابط «Tl»و بتسـخين عناصـر هـذه المجموعـة الـي درجـة التـوهج فـي تيـار مـن الاكسـجين نحصـل علـي أوكسـيد $M_2O_5$ حيـث M هـي عبـارة عـن (V,Nb,Ta) و يكـون أوكسـيد الفانـديوم $V_2O_5$ ذو صـفات حمضـية أمـا أوكسـيدان $Nb_2O_5$ و $Ta_2O_5$ فتكـون خواصـها الحمضـية ضـعيفة جـداً و يكونـان كـل عنصـران النيوبيـوم و التنتـالوم مـع الهـالوجين مركبـات صـيغتها العامـة $Mx_5$ أمـا عتصـر الفانـديوم فهـو يعـرف با $VF_5$ في المركبات الهالوجنية .

و تتكون النيوبات و التنتالات بصهر الاكسيد الموافق مع القلوي .

## أهم مركبات عناصر مجموعة الفانديوم :-

١- مركبـات الفانـديوم ربـاعي التكـافؤ و مـن اهـم هـذه المركبـات هـو تـاني أكسـيد الفانـديوم $VO_2$ و هـو مـادة بلوريـة زرقـاء اللـون يحضـر $VO_2$ بإرجـاع $V_2O_5$ بـالفحم و ذلـك بالتسـخين مـن درجـة حـرارة ٤٠٠ مْ الـي درجـة حرارة ٧٠٠ مْ .

٢- مركبـات الفانـديوم ثلاثـي التكـافؤ و مـن أهمهـا أوكسـيد الفانـديوم $V_2O_3$ و هـو مسـحوق اسـود و يمكـن تحضـيره بأرجـاع $V_2O_5$ بالهيـدروجين فـي درجة حرارة ٧٠٠مْ .

٣- مركبـات النيوبيـوم خماسـي التكـافؤ مـن هـذه مركبـات أوكسـيد $Nb_2O_5$ و يـتم تحضـيرهُ بتفاعـل النيوبيـوم مـع الاكسـجين مباشـرةً فـي درجـة حـرارة عالية .

**مجموعة الكروم** :«Chromium Group“
و تشمل هذه المجموعة عناصر الاتية

أ- الكروم Cr

ب- المدلبيدنمMo

ج- التنجستن W

و يمكن معرفة صفات هذه المجموعة من الجدول الاتي :-

| الصفة | الكروم | المدلبيدنم | التنجستن |
|---|---|---|---|
| طاقة التأين | ١٥٦ | ١٦٤ | ١٨٤ |
| درجة الانصهار | ٢١٧٦ | ٢٨٩٠ | ٣٦٥٠ |
| درجة الغليان | ٢٩٠٠ | ٤٩٠٠ | ٥٩٠٠ |
| توزيع الالكتروني | $3d^5\ 4S^1$ | $4d^5\ 5S^1$ | $5d^4\ 6S^2$ |

العناصر الثلاثة قاسية و تقاوم التآكل و لها درجات انصهار و غليان مرتفعة كما لها استعمالات تجارية كفلزات نقية أو كسبائك

و عنصر الكروم يستعمل في الطلاء ليحمي من التآكل الفلزات لأنه خامل بدرجة كبيرة و يستعمل للزينة لأنه لامع و ناصع و براق و أهم خامات الكروم هو خام الكر وميت و يحضر الكروم النقي بصهر خام الكر وميت مع NaoH .

و يوجد التنجستن في الطبيعة في صورة تنجستات.

## وجودها في الطبيعة و استعمالها :-

يشكل عنصر الكروم حوالي ٠.٠٢% و زناً من القشرة الارضية أما عنصر المولبيدنوم فيكون حوالي ٠.٠٠١ % من القشرة الارضية و عنصر التنجستن فيشك حوالي ٠.٠٠٧% من القشرة الارضية و لا توجد هذه

العناصر حرة في الطبيعة أنما توجد في صورة مركبات و يتم الحصول علي الكروم النقي بالتحليل الكهربائي أملاحهُ و تكون عناصر مجموعة الكروم قابلة للطرق و السحب عندما تكون نقية و تكون هشة قابلة للكسر في حالة وجود شوائب بها .

و يعتبر عنصر الكروم أقسى عناصر المجموعة . و يستعمل عنصر التنجستن في صناعة كالمصابيح و تستعمل عناصر مجموعة الكروم في صناعة مختلف الاجهزة و أجزاء الآلات و الاسلحة عنصر الكروم في طلاء السيارات و ذلك لمقاومته للمؤثرات الكيميائية كما تستعمل أملاح الكروم في دباغة الجلود و صناعة الدهانات و يدخل عنصر المولبيدينوم في صناعة الطائرات و السيارات .

## و اهم فلزات مجموعة الكروم :-

و اهم فلز لعنصر الكروم هو فلز الكروميت $Cr_2O_3.FeO$ و للعنصر الموليدينوم هو فلز المولبيدينيت و للعنصر التنجستن فلز الفولفراميت .

## الصفات الكيميائية العامة المجموعة الكروم :-

تتميز هذه العناصر بتكوين مركبات مع أول أكسيد الكربون المتكونة $M(Co)_6$ و لا تتفاعل عناصر المجموعة الثلاثة مع الاكسجين و اللامعادن مثل الكبريت و الازوت و الكربون الا في درجات الحرارة العالية و في درجة الحرارة العادية لا تتأثر بالماء و الهواء

## **مجموعة النحاس** Copper GROUP "

تتكون هذه المجموعة من العناصر الاتية :-

١- النحاس CU

٢- الفضة Ag

٣- الذهب Au

و نتعرف علي بعض صفات هذه المجموعة من الجدول الاتي :-

| الصفة | النحاس | الفضة | الذهب |
|---|---|---|---|
| طاقة التأين | ١٧٨ | ١٧٤ | ٢١٣ |
| درجة الانصهار | ١٣٦٥ | ١٢٣٤ | ٣٣٦ |
| درجة الغليان | ٢٨٥٥ | ٢٤٥٠ | ٣٠٨٠ |
| توزيع الالكتروني | $3d^{10}\ 4S^{1}$ | $4d^{10}\ 5S^{1}$ | $5d^{10}\ 6S^{1}$ |

نلاحظ في هذه المجموعة أن عناصرها هي عبارة عن عناصر لينة نسبياً و قابلة للسحب و الطرق بدرجة كبيرة خاصة للذهب و هذه العناصر موصلة جيدة للكهرباء و لها درجات غليان و انصهار عالية و هي عناصر خاملة الي حد ما و يمكن إختزال مركباتها بسهلة لتعطي فلز و توجد في الطبيعة صورة الكبريتد و بيريت النحاس و في صورة كربونات

و تستعمل مركبات النحاس في مجال الزراعة للوقاية من الامراض النباتية التي يكون سببها الفطريات أما الذهب فهو غالي الثمن و يستخدم في صناعة سبائك الذهبية و يذوب الذهب في حامض النيتريك في وجود أيون الكلور .

١- متراكبات العناصر الانتقالية :-

يمكن تعريف المتراكبات التي يمكن أن تكون متعادلة أو متراكبات أيونية علي انها «مركبات تحتوي علي ذرة مركزة إد أيون مركزي محاط بجموعة من الايونات الاخري التي تسمي المرتبطات .

و ترتبط المرتبطات مع الذرة المركزية بواسطة روابط تسمي روابط تناسقية و عدد المرتبطات الاقرب لذرة المركزية يسمي رقم التناسق و عدد الذرات الاقرب للذرة المركزية يسمي دائرة التناسق الداخلية .

و يمكن تميز المتراكبات عن المركبات الكيميائية بأنها كلا من الذرة المركزية و المرتبطات لها القدرة علي التواجد مستقلة و مستقرة . و يكون للمتركبات أرقام تناسق مختلفة و رقم التناسق ٦ هو الاكثر شيوعاً و رقم ٢ يتواجد فقط مع المتراكبات أيونات Au ، Ag ، Cu ... و رقم التناسق في المتركب يعتمد علي عوامل منها نسبة نصف قطر الذرة المركزية الي نصف قطر المرتبطات.

## مجموعة الخارصين • "Zinc Group"

تشمل هذه المجموعة عناصر :-

٢- الخارصين . Zn

٣- الكادميوم . Cd

٤- الزئبق . Hg

يمكن معرفة صفات هذه المجموعة من الجداول الاتي :-

| الصفة | الخارصين | الكادميوم | الزئبق |
|---|---|---|---|
| طاقة التأين | ٢١٧ | ٢٠٧ | ٢٤٠ |
| درجة الانصهار | ٦٩٣ | ٥٩٤ | ٢٣٤ |
| درجة الغليان | ١١٨١ | ١٠٤٠ | ٦٣٠ |
| توزيع الالكتروني | $3d^{10}\ 4S^2$ | $4d^{10}\ 5S^2$ | $5d^{10}\ 6S^2$ |

و عناصر هذه المجموعة بصفة عامة لها درجات انصهار و غليان منخفضة و كما من الخارصين و الكادميوم هي عبارة عن فلزات كهرو إيجابية بينما الزئبق لا يذوب في الاحماض و هو عنصر خامل .

و يظهر الخارصين مثل بلند الخارصين «zns» و خام الزنكيت «zno » و يلاحظ وجود الكادميوم مصاحباً للخارصين في الخامات حيث يفصل الكادميوم و الخارصين في هذا الخليط بالتقطير ويستعمل الخارصين لطلاء الحديد ليمنع عملية الصداء كما يستعمل في صناعة كل من السبائك و البطاريات الجافة كقطب سالب .

أما الزئبق فهو نادر و مصدر الحصول عليه هو خام السينبار «Hgs ».

المراجع:

١-كتاب اساسيات الكيمياء غير العضوية

٢- كتاب اسس كيمياء العناصر الانتقالية

٣- كتاب الكيمياء الانتقالية