Transition Elements العناصر الانتقالية

العنصر الانتقالي : هو العنصر الذي يحتوي على الغلاف الثانوي d او f غير تامة الامتلاء اي غير مشبعة ، يكون فيه d^{1-9} و f^{1-13} في ذرة العنصر أو احدى حالات الأكسدة المستقرة للعنصر .

$$_{26}Fe = [Ar]_{18}\, 3d^{6}\, 4s^{2}$$

$$_{58}Ce = [Xe]_{54}\, 4f^{2}\, 6s^{2}$$

* ان عناصر الزمرة IIb تكون غير انتقالية لأن (d^{10}) وحتى Zn^{+2} يبقى d^{10}

IIb

$_{30}Zn \quad _{30}Zn = [Ar]_{18}\, 3d^{10}\, 4s^{2}$

$_{48}Cd$

$_{80}Hg \quad _{30}Zn^{+2} = [Ar]_{18}\, 3d^{10}\, 4s^{0}$

أما عناصر الزمرة Ib ($_{29}Cu$ ، $_{47}Ag$ ، $_{79}Au$) فانه من الممكن اعتبارها انتقالية عندما تفقد الالكترونات وتدعى بعناصر العملة ،

$_{29}Cu = [Ar]_{18}\, 3d^{10}\, 4s$ غير انتقالي

$_{29}Cu^{+2} = [Ar]_{18}\, 3d^{9}\, 4s^{0}$ انتقالي

ملاحظة عند ما يفقد العنصر الانتقالي الكترونات فإنه يفقد من s ثم d ثم f

$_{26}Fe = [Ar]_{18}\ 3d^6\ 4s^2$

$_{26}Fe^{+3} = [Ar]_{18}\ 3d^5\ 4s^0$

الصفات العامة للعناصر الانتقالية

١) جميعها فلزات.

٢) لها قابلية توصيل كهربائي وحراري عالية.

٣) تكون سبائك مع بعضها البعض ومع فلزات أخرى.

٤) فلزات صلبة وقوية ولها درجات انصهار وغليان عالية.

٥) معظمها عناصر كهروموجبة Electro Positive Elements. تتواجد في الحواف العددية.

٦) لأكثرها حالة تأكسد متعددة، وتكون محاليل ملونة في احدى حالات التأكسد أو أكثر.

٧) تكون بعض المركبات اليارامغناطيسية بسبب الإشغال الجزئي لأوربيتالات d أو f.

تصنيف العناصر الانتقالية:

١) عناصر القطاع (d): وتدعى العناصر الانتقالية الرئيسية وتشمل:

أ) السلسلة الانتقالية الأولى (تقع ضمن الدورة الرابعة) وتدعى بسلسلة (3d) الانتقالية وتشمل العناصر ذي الأعداد الذرية $_{21}Sc \longrightarrow _{30}Zn$ ، $21 \leftarrow 30$

ب) السلسلة الانتقالية الثانية (تقع ضمن الدورة الخامسة) وتدعى بسلسلة (4d) وتشمل العناصر ذي الأعداد الذرية $_{39}Y \longrightarrow _{48}Cd$ ، $39 \leftarrow 48$

ج) السلسلة الانتقالية الثالثة (تقع ضمن الدورة السادسة) وتدعى سلسلة 5d وتشمل العناصر ذي الأعداد الذرية $_{71}Lu \longrightarrow _{80}Hg$ ، $71 \leftarrow 80$

٢) عناصر قطاع (f): وتدعى العناصر الانتقالية الداخلية وتشمل اللانثانات والاكتينات وتقع ضمن الدورة السابعة بالنسبة للاكتينات والدورة السادسة للانثانات.

* في عناصر قطاع d يكون ممتلئ جزئياً d^{1-9} باستثناء Hg ، Cd ، Zn

في عناصر اللانثانات يكون 4f ممتلئ جزئياً $4f^{1-13}$

، ، الاكتينات ، $5f^{1-13}$ ، ، ، 5f

هناك فرق مهم بين هذه الأطياف الذرية في العناصر الانتقالية (عناصر قطاع d، السلسلة الأولى) يعمل على الترتيب الإلكتروني (n) في سلسلة قطاع (d) تكون أوربيتالات الفلزات d سواء كانت (d_{xy}، d_{yz}، d_{xz}) قريبة جداً من السطح الخارجي للذرات أو الأيونات بحيث أن إلكترونات الفلزات (d) تتأثر وتؤثر بشدة في المحيط الذي يوجد فيه الأيون أو الذرة وهذا فإن كثير من الخواص لأيون يحتوي أوربتال (d) ممتلئ جزئياً تكون حساسة لدرجة كبيرة بعدد وترتيب الإلكترونات في الأوربتال d. وبالعكس فإن الأوربتال (d_{z^2}) في عناصر السلسلات يكون مغمور بعمق في الذرات أو الأيونات لذلك فإن إلكترونات الفلزات (d_{z^2}) تكون محجوبة (بعيدة) عن المحيط بواسطة الإلكترونات التي تقع فوقها وهذا فإن تأثير الإلكترونات (d_{z^2}) في الوسط الموجود فيه الذرة أو الأيون يكون ضئيل جداً من الناحية الكيميائية لهذا فإن كيمياء جميع عناصر السلسلات تكون متقاربة.

التوزيع الالكتروني للعناصر الانتقالية :-

يكون التوزيع الالكتروني بالشكل الاتي :-

سلسلة 3d

حسب تسلسل الأعداد $[Ar]_{18}\ 3d^{x}\ 4S^{2}$

حسب تسلسل الطاقة $[Ar]_{18}\ 4S^{2}\ 3d^{x}$

سلسلة 4d

حسب تسلسل الأعداد $[Kr]_{36}\ 4d^{x}\ 5S^{2}$

حسب تسلسل الطاقة $[Kr]_{36}\ 5S^{2}\ 4d^{x}$

سلسلة 5d

حسب تسلسل الأعداد $[Xe]_{54}\ 4f^{14}\ 5d^{x}\ 6S^{2}$

حسب تسلسل الطاقة $[Xe]_{54}\ 6S^{2}\ 4f^{14}\ 5d^{x}$

أما سلسلة الاكتنايدات فلها التوزيع الالكتروني ($4f^{x}\ 6S^{2}$)

وسلسلة الأكتينايدات = ($5f^{x}\ 6d^{y}\ 7S^{2}$)

إن طاقة الاوربيتالين nS ، $(n-1)d$ متقاربة جداً ولهذا قد يختلف التوزيع الالكتروني عن التوزيع المتوقع فنجد شذوذ في التوزيع الالكتروني ولا نراه في حالة الاستقرار تكون الأعداد المتماثلة وشبه المتماثلة أكثر استقراراً .

مكتبة الاماني
النسخة الاصلية

$$_{29}Cu = [Ar]_{18}\ 3d^{9}\ 4s^{2}$$

$$= [Ar]_{18}\ 3d^{10}\ 4s^{1}$$ حيث

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

كذلك W ، Mo ، Au ، Ag

ومن سلسلة الانثانات عنصر الكادوليثيوم Gd

$$_{64}Gd = [Xe]_{54}\ 4f^{7}\ 5d^{1}\ 6s^{2}$$

وقد وجد أن قوى التنافر بين الالكترونات وقوى التجاذب بين الالكترونات والنواة تلعب دوراً كبيراً في الترتيب الالكتروني للذرة ، لذا نلاحظ شذوذاً في الترتيب الالكتروني لبعض عناصر الأكتينات نظرياً.

$$_{89}Ac = [Rn]_{86}\ 5f\ 6d^{1}\ 7s^{2}$$ حيث

$$_{90}Th = [Rn]_{86}\ 5f\ 6d^{2}\ 7s^{2}$$ =

$$_{91}Pa = [Rn]_{86}\ 5f^{2}\ 6d^{1}\ 7s^{2}$$ /

وهناك شذوذ في الترتيب الالكتروني يوجد نفير كما في عنصر النيوبيوم Nb

$$_{41}Nb = [Kr]_{36}\ 4d^{4}\ 5s^{1}$$

أما العنصر الذي يقع قبله وهو (Zr) فلا يعاني شذوذاً

مكتبة الاماني
النسخة الاصلية

أنصاف الأقطار الذرية للعناصر الانتقالية:

في الدورة الواحدة يتناقص نصف القطر بازدياد العدد الذري وهذا ما ينطبق أيضاً على العناصر الانتقالية لذلك فإن أنصاف أقطار الأيونات متساوية الشحنة مثل M^{+2} أو أنصاف الأقطار الذرية تتناقص لعناصر السلسلة الانتقالية الواحدة مثل (3d، 4d، 5d) بازدياد العدد الذري وذلك لزيادة الشحنة الموجبة للنواة وقلة الحجب ويزداد جذب النواة للإلكترونات الموجودة عند الغلاف الخارجي (A).

$_{21}Sc$ ——— $_{30}Zn$ سلسلة 3d

$_{39}Y$ ——— $_{48}Cd$ سلسلة 4d

$_{71}Lu$ ——— $_{80}Hg$ سلسلة 5d

أما في الزمرة الانتقالية الواحدة فإن نصف القطر الذري أو الأيوني يزداد عندما تنتقل من السلسلة الأولى (3d) إلى السلسلة الثانية (4d) وذلك لتعدد الأغلفة وابتعاد الإلكترونات عن النواة وزيادة الحجب وقلة الشحنة الموجبة للنواة Z^*.

$_{39}Y$ > $_{21}Sc$

IIIA IIIA

أما في حالة السلسلة الثانية والطويلة (4d, 5d) فإن أنصاف الأقطار الذرية أو الأيونية لعنصرين في نفس الزمرة تكون متقاربة بسبب الانكماش الثاني والذي يعني وقوع الإلكترونات في الغلاف الثاني (4f) لعناصر سلسلة (5d) الانتقالية وهذا الغلاف الثاني 4f ذو قدرة ضعيفة على الحجب ولهذا فإن شحنة النواة الموثرة Z^* سوف تزداد مما يؤدي الى تقليص حجم الذرة أي يحط نقص في نصف القطر. وهذا النقص في نصف القطر يعادل الزيادة في نصف القطر الذري أو الأيوني الناتجة عن زيادة عدد الكم الرئيسي من (n=4) لعناصر سلسلة (4d) الى (n=5) لعناصر سلسلة (5d).

Ni 3d

Pd 4d Ni < Pd

Pt 5d

وكذلك Pt ≈ Pd بسبب الانكماش الثاني

الغلاف الخارجي له 6 ربة 5S

الغلاف الخارجي له 6 ربة 5S

حالات الأكسدة للعناصر الانتقالية

عندما يفقد العنصر الانتقالي قطاع (d) الإلكترونات فانه يفقد من S ثم من d أما العناصر الانتقالية (قطاع f) فانها تفقد من S ثم d ثم f.

$$_{26}Fe = [Ar]_{18}\ 3d^6\ 4S^2 \quad , \quad Fe^{+2} = [Ar]_{18}\ 3d^6\ 4S^0$$

$$Fe^{+3} = [Ar]_{18}\ 3d^5\ 4S^0$$

$$_{62}Sm = [Xe]_{54}\ 4f^6\ 6S^2 \quad , \quad Sm^{+3} = [Xe]_{54}\ 4f^5\ 6S^0$$

$$_{92}U = [Rn]_{86}\ 5f^3\ 6d^1\ 7S^2 \quad , \quad U^{+2} = 5f^3\ 6d^1\ 7S^0$$

$$U^{+4} = [Rn]_{86}\ 5f^2\ 6d^0\ 7S^0$$

ان احدى الصفات المميزة للعناصر الانتقالية هي قابليتها على اظهار عدة حالات اكسدة وهناك عوامل تتحكم باستقرارية حالة الاكسدة.

1) حجم الذرة أو الأيون ② الترتيب الالكتروني للذرة

③ حجم التأين

وفيما عدا فلزات العملة Cu^{+1} ، Ag^{+1} ، Au^{+1} حيث التوصل الى حالات تأكسد واطئة مثل (+1 ، 0) وقلما من الصفر عند اجراء تفاعلات بمعزل عن الهواء.

لعناصر السلسلة الانتقالية الاولى لـ d ، اعلى حالة تكسد من Ti الى Mn تساوي رقم الزمرة اي ان اعلى حالة تكسد تساوي مجموع الالكترونات S و d.

$_{22}Ti$ $3d^2 4S^2$ ، Ti^{+4} $3d^0 4S^0$

$_{25}Mn$ $3d^5 4S^2$ ، Mn^{+7} $3d^0 4S^0$

أما الفلزات التي تأتي بعد Mn فأن اعلى حالة تكسد مستقرة هي +3 مثل Fe^{+3}.

ولعناصر السلسلتين 4d ، 5d الانتقاليتين فأن حالة التأكسد القصوى تتفق مع مجموع الالكترونات S ، d كما في الزمرة VIIIA مثل Os^{+8} ، Ru^{+8}

بعدها تتناقص حالة التكسد التي يستطيع ان يظهرها الفلز

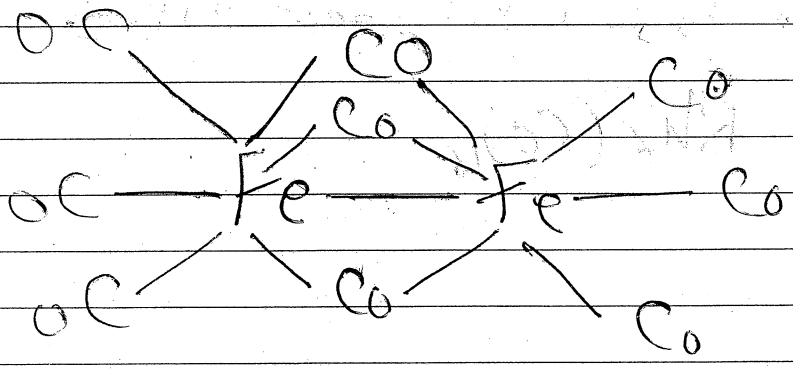
مكتبة الاماني
النسخة الاصلية

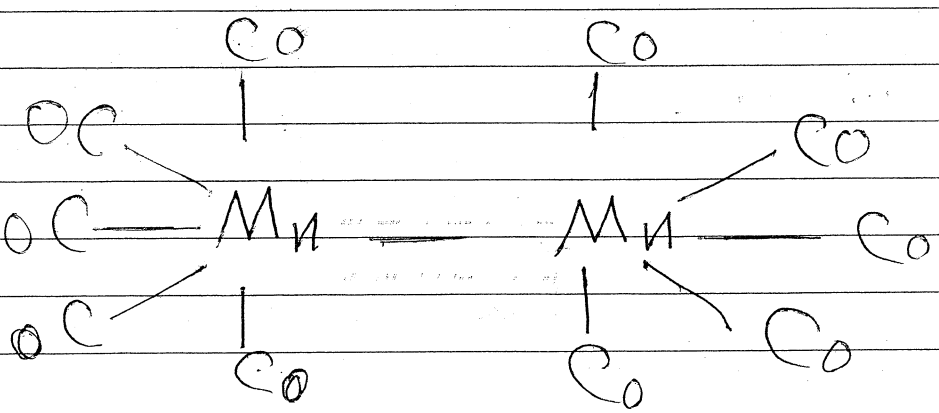
الأواصر الفلزية بين ذرات الفلز الانتقالي

لقد اعتبر الأيون Hg_2^{+2} بأنه فريد من نوعه كما ويرمز لمركبات $Cu(I)$ بالصيغة Cu_2X_2 أحياناً. ومنذ مدة طويلة عرف المركب $K_3W_3Cl_9$ بأنه يحتوي أيونات $W_3Cl_9^{-3}$ بتركيب ثماني السطوح. إذ حقيقة المسافات $W-W$ في هذا الأيون أقصر من المسافات بين ذرات W الفلزية مما يدل أن الصيغة $W-W$ في الأيون المذكور ثنوية هذا.

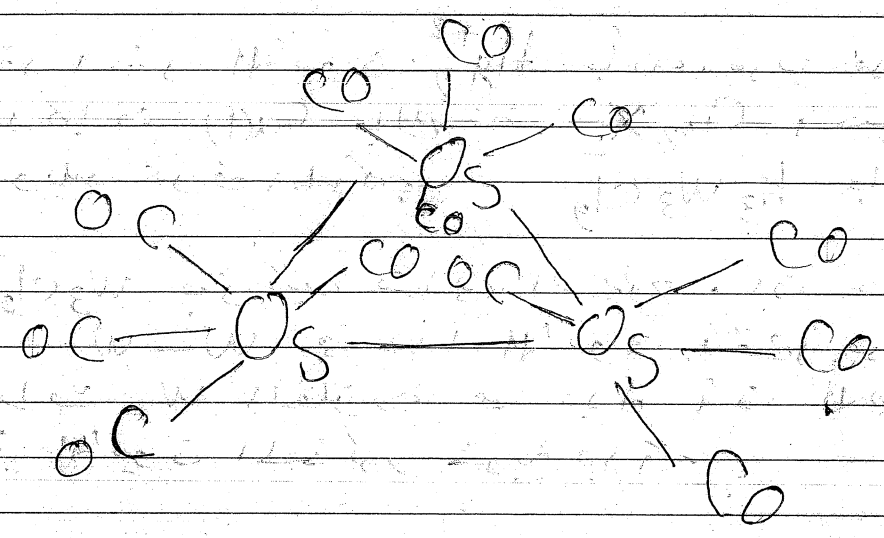
كما وتوجد الصيغة الفلزية بين ذرات الفلزات في مركبات الكاربونيلات.

$Fe_2(CO)_9$ $\quad$ $Mn_2(CO)_{10}$





كما توجد مركبات رباعية عنقودية Clusters تحتوي كذلك ذرات من الفلز الانتقالي.



$Os_3(CO)_{12}$

وبذلك هذا المركب كذلك المولد Trimer والجزئ الواحد له $Os(CO)_4$ يدعى مونومر Monomer له تركيب رباعي السطوح.

ومثلاً عنقوديات أخرى مثل

$Co_4(CO)_{12}$ ، $Rh_6(CO)_{16}$

$Fe_3(CO)_{12}$

Coordination Chemistry الكيمياء التناسقية

Coordination Compound (Complex) المركب التناسقي (المعقد)

هو المركب الذي يتكون من أيون فلزي مركزي موجب (M^+) محاط بعدد من الأيونات السالبة أو الجزيئات المتعادلة يطلق عليها لكاندات Ligand تتصل بالأيون الموجب بأواصر تناسقية تختلف حسب نوع المعقد وتمثل عدد الأواصر التناسقية التي تتصل بالأيون الموجب وهذه الأواصر تمثل العدد التناسقي Coordination number (C.N) ويأخذ العدد من 2 إلى 9.

$[PtCl_6]^{-2}$ ، $[CoF_6]^{-3}$

Cl^- ، $F^- = L$ ، Pt^{+4} ، $Co^{+3} = M$ حيث

والكيمياء التناسقية جزء من الكيمياء اللاعضوية تُعنى بدراسة المعقدات من حيث تحضيرها ودراسة صفاتها وتفاعلاتها وتراكيبها الهندسية. ومن الجدير بالذكر هو كيفية وجود عدد هائل لهذه المركبات التناسقية والتساهمية من جهة وكذلك هذه المركبات التناسقية والأيونية من جهة أخرى.

CH_4 مركب تساهمي SF_6 مركب تساهمي

BH_4^- ← تناسقي

ALF_6^{-3} مركب تناسقي

مكتبة الأماني
النسخة الأصلية

اكتشاف الكيمياء التناسقية

من الصعب تحديد بالضبط متى تم اكتشاف اول معقد فلزي (معقد تناسقي) وربما كان الحول هو ازرق بروسيا أو تاسيا ازرق بروسيا (الحولية) الذي حصل عليه العالم ديسباخ $K^{+1}Fe^{+3}[Fe^{+2}(CN)_6]XH_2O$ لكن التاريخ الذي يستشهد به هو الخاص بتحضير داي امين الكوبالت III $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ من قبل العالم فاسوري Tasart عام 1798 وهذا التحضير يعتبر بداية الحقيقة الكيميائي التناسقية ولو أن تحضير المعقد $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ من قبل Tasart كان بطريقة الصدفة ولكنه كان يعلم أنه اوجد شيئاً جديداً مختلفاً.

ومن النظريات التي تفسر كيفية التآصر في الكيمياء التناسقية

1) نظرية السلسلة Chain theory

2) نظرية فرتر التناسقية Werner's theory