تقسم الكيمياء اللاعضوية الى :

كيمياء العناصر الممثلة

كيمياء العناصر الانتقالية

كيمياء المركبات العضوية الفلزية

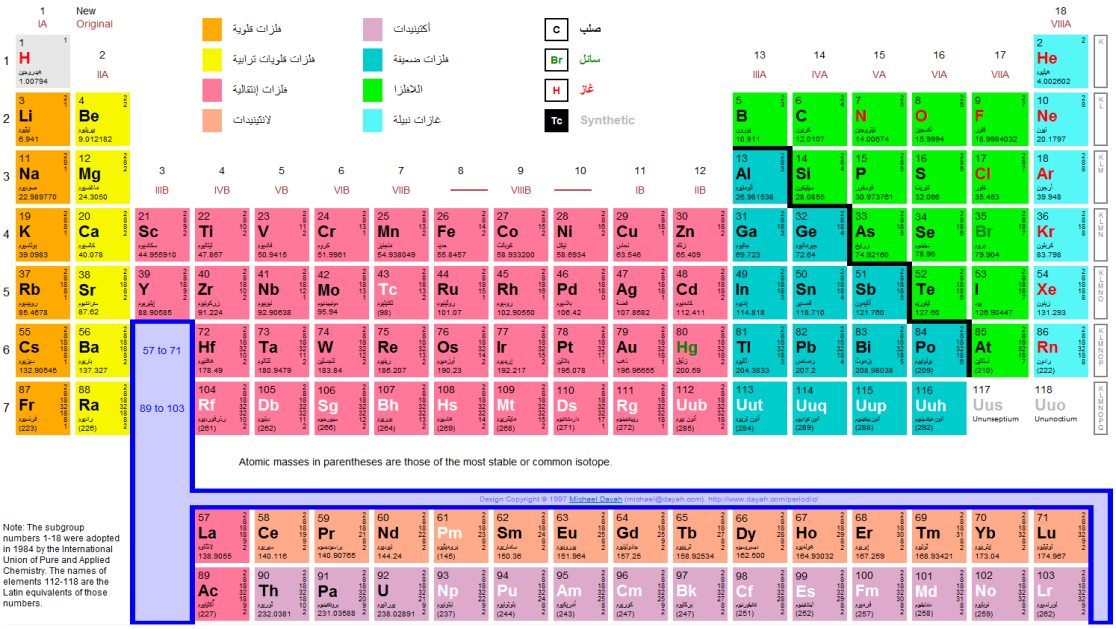
كيمياء اللاعضوية الحياتية

كيمياء اللاعضوية الفيزيائية

تطبيقاتها

- ١. صيدلانية اشعاعية
- - تشخيصية
- - علاجية
- ٢. صيدلانية
- - علاج بكتريا
- - علاج فطريات
- - علاج سرطان ...استخدم العناصر المشعة وايصالها للكائنات.
- عوامل مساعدة في الصناعة.
- الاهمية العلمية البحثية ٧٠% من مفردات بحوث دوريات اللاعضوية هي مركبات تناسقية.

الجدول الدوري للعناصر الكيميائية



العناصر الانتقالية :هي تلك العناصر التي يكون فيها الاغلفه الثانوية من نوع d او f (ممتلئ جزئيا) غير مشبع ويشمل التراتيب d^{9-1} ، f^{13-1} لذرة العنصر او لأحدى حالات الاكسدة المستقرة للعنصر. بعض العناصر تعتبر انتقالية لان في احد حالات الاكسدة الشائعة لها يكون اوربيتالات d ممتلئة جزئيا

ومن العناصر التي تعتبر انتقالية لان احدى حالات الاكسدة الشائعة لها يكون اوربيتال d ممتلئ جزئيا (حالة الفلز الحر) مثل فلزات العملة

Cu^{+2} , Ag^{+} , Au^{+3}

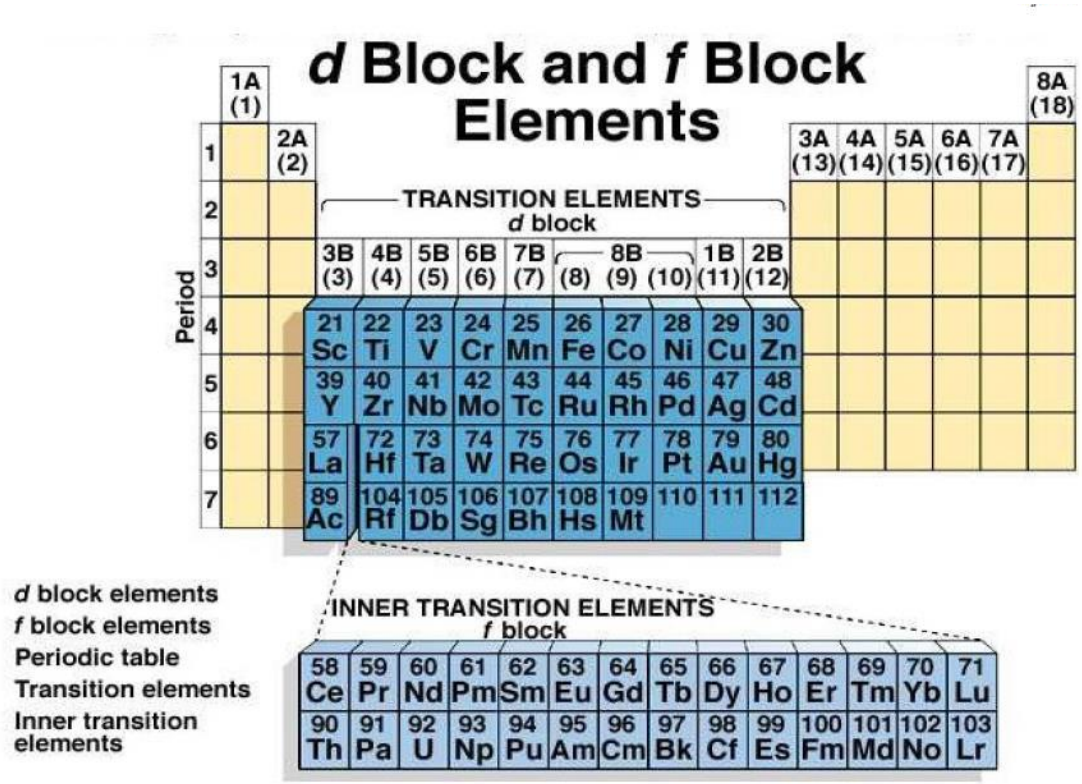
$3d^9$ $4d^9$ $5d^8$ •

كما ان سلوكها يشبه سلوك العناصر الانتقالية

عددها ٥٦ من مجموع عناصر الجدول ١١٨

الصفات العامة للعناصر الانتقالية

- عناصرها فلزية
- تكون سبائك
- صفاتها مغناطيسية (بارا، دايا)
- درجات انصهارها عالية
- لها قابلية توصيل كهربائية عالية
- صلده وقوية
- لها حالات تأكسد وتكافؤات متعددة في Pb, Sn لكن هي اكثر شيوعا في العناصر الانتقالية
- محاليلها المائية ملونة
- جميعها عناصر كهروموجبية Electropositive



تصنيف العناصر الانتقالية

تقسم الى :

أ/العناصر الانتقالية الرئيسية Main transition elements وتسمى كذألك

بـ (d-block) حيث تحتوي العناصر التي فيها الغلاف الثانوي nd غير ممتلئة تماما (ممتلئ جزئيا) ويقسم هذا الصنف الى :

السلسلة الانتقالية الاولى : وتبدأ بعنصر Sc ($3d^1 4s^2$) ثم العناصر التي تليها في الدورة الى النحاس (Cu^{+2}) ولا يدخل ضمن هذا التعريف Zn (لأنه وأيونه Zn^{+2} يحتوي على (d^{10})

- Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu تسعة عناصر

السلسة الانتقالية الثانية : وتبدأ ب yatirium (Y_{39}) $4d^1 5S^2$ وهي تسعة ايضا

- Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd and Ag_{47}

السلسلة الانتقالية الثالثة : وتبدأ بالهافانيوم Hf_{72} وترتيبه الالكتروني هو $5d^2 6S^2$

($5d^2$ وليس $5d^1$ لأنه الاخير في اللانثانات)

- Hf_{72}, Ta, w, Re, Os, Ir, Pt, Au_{79}

$_{19}K \quad [Ar]_{18}\ 4S^1$

$_{28}Ni \quad [Ar]_{18}\ 4S^2 \quad 3d^8$

ns (n-1)d

$_{46}Pd \quad [Kr]_{36}\ 5S^2 \quad 4d^8$

ns (n-1)d

$_{78}Pt \quad [Xe]_{54}\ 6S^2 \quad 4f^{14}\ 5d^8$

ns (n-2)f (n-1)d

$_{62}Sm \quad [Xe]_{54}\ 6S^2 \quad 4f^6$

d- block

f- block

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

لتقارب مستويات 5dمع 6S

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

$_{48}Cd \quad [Kr]_{36}\ 5S^2 \quad 4d^{10}$

$_{80}Hg \quad [Xe]_{54}\ 6S^2 \quad 4f^{14}\ 5d^{10}$

اوربيتال d تام الامتلاء لذلك تعتبر عناصر غير انتقالية

اما عناصر العملة فتعتبر عناصر انتقالية

$_{29}Cu \ [Ar]_{18}\ 4S^2 \ 3d^9 \longrightarrow 4S^1 \ 3d^{10}$

$_{47}Ag \ [Kr]_{36}\ 5S^2 \ 4d^9 \longrightarrow 5S^1 \ 4d^{10}$

$_{79}Au \ [Xe]_{54}\ 6S^2 \ 4f^{14}\ 5d^9 \longrightarrow 6S^1 \ 4f^{14}\ 5d^{10}$

س/ لماذا لا يأتي العنصر $_{58}Ce$ بعد العنصر $_{57}La$ حيث يظهر العنصر $_{72}Hf$ ؟

وذلك لان الغلاف 4f يصبح اكثر استقرارا من 5d و في عناصر اللانثانات تدخل الالكترونات في 4f حيث يمتلئ كليا في عنصر $_{71}Lu$ والذي له الترتيب الالكتروني:

$$Lu\ [Xe]^{54}\ 6S^{2}\ 4f^{14}\ 5d^{1}$$

تتدرج خواص عناصر قطاع d ضمن السلسلة الواحدة بسبب زيادة العدد الذري .

هنالك فرق بين الاصناف الثلاثة للعناصر الانتقالية d واللانثانات والاكتينات ؟

وذلك بسبب الترتيب الالكتروني لها ففي سلاسل قطاع **d** تكون اوربيتالات **d** قريبة جدا من السطح الخارجي للذرة او للايون حيث ان الالكترونات الموجودة تتأثر وتؤثر بالمحيط المتواجدة فيه ولهذا فان كثيرا من خواصها والذي يكون فيه **d** جزئي الامتلاء يكون حساسا بدرجة كبيرة بعدد وترتيب الالكترونات في **d**. اما اوربيتالات **4f** في عناصر اللانثانات فان اوربيتالات **4f** تكون مغمورة بعمق في الذرة او الايون لذلك فان الالكترونات في اوربيتالات **4f** تكون محجوبة عن المحيط بواسطة الالكترونات التي فوقها او خارجها لذلك فان تأثير الكترونات **4f** في المحيط او تأثرها به يكون ضئيل جدا، لذلك فان كيمياء عناصر اللانثانات تكون متقاربة او متشابهة جدا بينما هنالك اختلاف كبير في الخواص الكيميائية لعناصر قطاع **d**.

اللانثانات و الاكيتنات

حين نصل الى Ag^{47} (السلسلة الثانية) تأتي بعد مجموعة العناصر الممثلة (S, P)
Cd, In, Sn, Sb

حتى نصل الى Xe_{54} ثم في الدورة التي بعدها Cs , Ba حينها نصل الى La (Z=57) بالترتيب الالكتروني $5d^{1}\ 6S^{2}$ بعده المفروض $5d^{2}\ 6S^{2}$ لكن ما يحصل هو ان وجود 4f الذي هو اقل طاقة من 5d واكثر استقرار منه فيبدأ امتلاء f ولأربعة عشر عنصرا وبعد امتلاء الاوربيتال f نرجع الى 5d وتسمى هذه مجموعة (n-2)f (n-1)d nS حيث وصلنا (6S) n=6 الى ان نصل من La الى Lu لوتيتيوم حيث له ترتيب الالكتروني $4f^{14}\ 5d^{1}\ 6s^{2}$

La_{57}, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Cd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yd and Lu_{71}

بنفس الطريقة تتكون سلسلة الاكتينات بعد السلسة الانتقالية الثالثة بعد عنصر الذهب Au حيث تأتي مجموعة S, p بعدها يأتي عنصر الاكتينيوم

- $Ac_{89} = 6d^{1}\ 7S^{2}$

وسبب اوربيتال 5f يأتي بعده الترتيب $(n-2f)5f^{1}\ 6d^{1}\ 7S^{2}$ المفروض ان تستمر كذألك ١٤ عنصر الى ان تمتلئ 5f لكن ما يحدث ان في هذا المستوي يبدأ التداخل ويصبح الفرق الطاقي بين 5f و 6d ليس كبيرا فيحدث عدم انتظام في ملئ الاوربيتالات للعناصر لوراسنيوم Lr_{103} Ac,Th,Pa,U,Np,Pu,Am,Cm,Br,Cf, Es, Fm, Md, No and

الترتيب الالكتروني للعناصر الانتقالية

عادة يكون لها الترتيب الالكتروني التالي $^{(n-1)dx\ ns2}$ حيث

X=1-9 ولكون الفرق الطاقي بين الاوربيتالات قليل لذلك يمكن وجود صيغ اخرى للترتيب الالكتروني لوجود عاملين مهمين هما :

. طاقة الازدواج

. طاقة التبادل تكونه اكبر ما يمكن في النصف ممثلة لذلك اكثر استقراريه

من النقطتين اعلاه ينتج قوة دافعة لحركة الالكترونات

Cr = [Ar] $_{18}$ $3d^5$ $4S^1$ **نصف ممتلئ**

Cu= [Ar] $_{18}$ $3d^9$ $4S^2$ **$3d^{10}$ $4S^1$** **ممتلئ**

انصاف الأقطار الذرية الأيونية

في السلسلة الواحدة تتناقص انصاف الاقطار بزيادة العدد الذري بسبب ثبات البعد عن النواة وزيادة شحنة النواة المؤثرة بزيادة الشحنة الموجبة وضعف حجب الكترون d (حيث تحس الكترونات التكافؤ بقوة شحنة النواة) وعادة النقصان في (r) يكون بسيطا عند الانتقال في الزمرة الواحدة من n n اكبر يزداد r الا عند الانتقال من n_5 الى n_6 بسبب ان الزيادة المتتابعة من زيادة n تختزل بواسطة الانكماش اللانثاني.

الانكماش اللانثاني Lanthanide contraction

يحدث الانكماش بسبب دخول الالكترونات في اوربيتال 4f ذ و القابلية الضعيفة على حجب الالكترونات (تتأثر الكترونات التكافؤ بالشحنة القوية للنواة لذألك تظهر انصاف اقطار السلسلة الثالثة متشابهة للسلسة الثانية في نفس الزمرة .

حالات الاكسدة Oxidation state

من الصفات المميزة للعناصر الانتقالية هو إظهارها لعدة حالات اكسدة اعتمادا على طبيعة العناصر المتصلة بالفلز حيث نلاحظ ان اعلاها هو عند اتحادها مع F, O لا نها الاعلى سالبيه كهربائية حيث يتم معادلة الشحنة العالية الموجبة للفلز بواسطة الـ F,O (تعادل كهربائي)

وتعتمد استقراريه اي حالة أكسدة على عدة عوامل مثل

- . الحجم ٢. الترتيب الالكتروني ٣. طاقة التمئيه ٤. جهد التأين ٥. انثالبي الشبكية

- توجد عناصر ممثلة لها حالات اكسدة متعددة (ممثلة من Sb, Sn ، و Pb, لكنها تبقى صفة مميزة للعناصر الانتقالية اكثر من غيرها .

الليكاند: **Ligand**

هو عبارة عن مجموعة من الآيونات السالبة او الجزيئات المتعادلة التي تحيط بالآيون المركزي (قاعدة لويس) في المركب التناسقي وتهب ازواج الكترونية للفلز وهو (حامض لويس) .

المعقدات: **complexes**

عبارة عن جزيئات حاوية على ذرة فلز مركزية او مجموعة ذرات مرتبطة بأجزاء (او) غير عضوية (الليكاندات)

الذرة المانحة: **Donating atom**

هي ذرة (في جزيئة الليكاند) المتصلة مباشرة بالفلز

كرة التناسق : **Coordination Sphere**

عادة يحصر الليكاندات والفلز داخل قوسين في الصيغة العامة للمركب التناسقي وهو ما تطلق علية بكرة التناسق

عدد التناسق **Coordination number (C.N)**

وهو يمثل عدد الأواصر التناسقية او عدد الليكاندات داخل كرة التناسق (عدا حالة الليكاندات المتعددة المخالب) أو هو عدد المزدوجات الالكترونية التي يجذبها الفلز.

$[Fe(CN)_6]^{-3}$ $[Cr(en)_3]$

C.N=6

عدد التناسق يحدد (C.N)

حجم اليكاند

طبيعة اليكاند (عدد المخالب)

حجم الذرة المركزية (الفلز)

طبيعتها

حالة الأكسدة للفلز

شحنة المعقدة : **Complex charge**

تظهر على المعقد شحنة تكون محصلة لشحنة الفلز ومجموع لشحنات الليكاندات المحيطة به

$[Co(NH_3)_6]^{3+}Cl_3$, $K_2[PdCl_4]$, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$

انواع الليكاندات

يمكن ان تصنف حسب الشحنة الى

أ/ سالبة (anionic ligands) Cl^- , PF_6^- , $(BF_4)^-$, Br^-

ب/متعادلة وهي جزيئات تحمل زوج او اكثر من الالكترونات neutral ligands

يمكن ان تصنف الليكاندات حسب عدد الذرات المانحة (عدد السن) (عدد المخالب Chelate) الى

أ/احادية السن **(monodentate) ligand**

RCN, NO, OH, $:NH_3$, CN^-, SCN^-, H_2O

ب/ ليكاندات ثنائية السن (Didentate) ligand

تحتوي على ذرتين قادرتين على منح مزدوج الكتروني الى الفلز (الآيون المركزي الموجب) وتسمى عادة بالمركبات المخلبية الكيليتية Chelat Compound

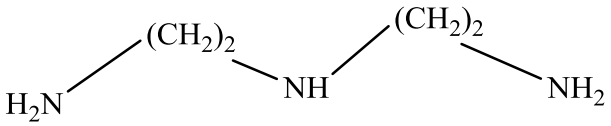
مثال :

$:NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$: (ethylene diamine)

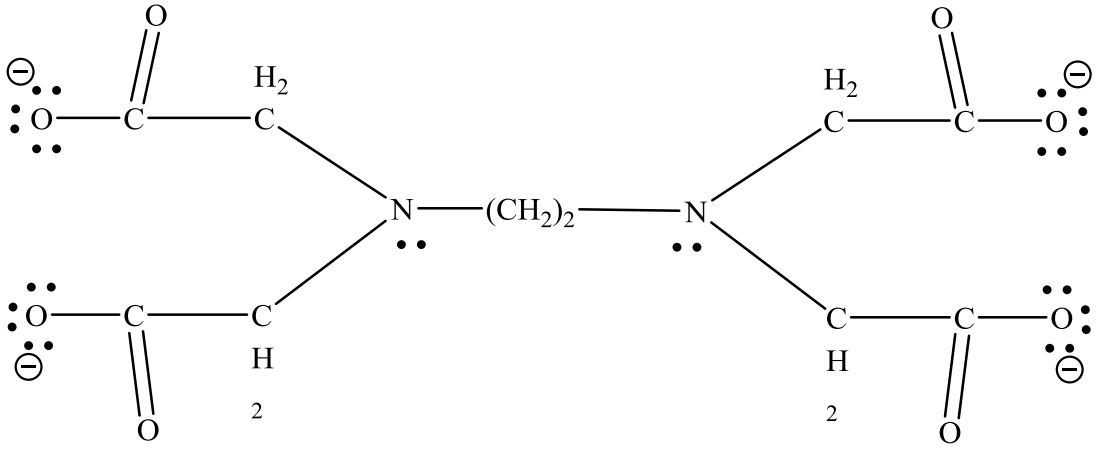
ليكاندات متعددة السن Polydentate ligands

هي كل جزيئة تحتوي على اكثر من ذرتين مانحتين للزوج الالكتروني مثال :

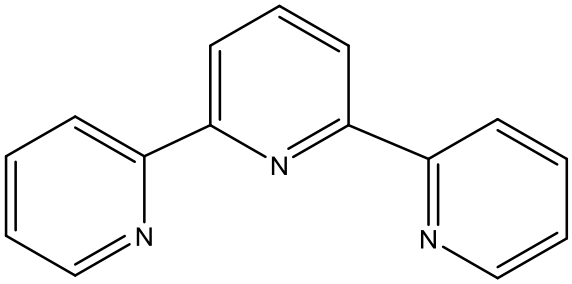
(three dentate atoms)



diethylenetriamine



(Six coordinating atoms) Ethylendiaminetetraacetate



Tridentate

Tripyridyl