



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : كيمياء لاعضوية ٤

المحاضرة : الاولى / نظري / د. تمارة شهري

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960



جامعة طرطوس

كلية العلوم

قسم الكيمياء

الكيمياء اللاعضوية 4

القسم النظري

طلاب السنة الرابعة

قسم الكيمياء

المحاضرة الأولى

مدرس المقرر

د. تمارة شهرلي

للعام الدراسي

2024 - 2025

كيمياء العناصر الانتقالية

مقدمة

- تُعرف العناصر الانتقالية بأنها العناصر التي تتميز دراستها بالطبقات " المدارات " d أو f المشبعة جزئياً في أية حالة من حالات أكسنتها .
ويمكن تقسيم العناصر الانتقالية إلى ثلاثة أقسام
أ- العناصر الانتقالية الرئيسية أو عناصر المدارات d .
ب- اللانثانيدات أو عناصر المدار 4 f .
ج - الاكتينيدات أو عناصر المدار 5 f .

تبدأ العناصر الانتقالية الرئيسية اعتباراً من الدور الرابع بالسكانديوم ذي التركيب الإلكتروني $3d^1 4s^2$ وحتى الزنك Zn وتشكل هذه العناصر ما يسمى بالسلسلة الانتقالية الأولى وتكون المدارات 3d ممتلئة جزئياً في الحالة الذرية الحرة باستثناء النحاس والتوتياء وتوزع إلكترونات المدارات 3 d و 4 S لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى كما يأتي :

العنصر	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
3 d	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10
4 S	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2

تبدأ السلسلة الانتقالية الثانية بعنصر الإيتريوم (Y) ذي التركيب الإلكتروني $4d^1 5s^2$ وحتى عنصر الكاديوم وفيها تكون المدارات 4 d مملوءة جزئياً في الحالة الذرية الحرة ما عدا الفضة والكاديوم و البلاديوم .

توزع الإلكترونات المدارات 4 d و 3 S لعناصر السلسلة الانتقالية الثانية كما يأتي :

العنصر	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
4 d	1	2	4	5	6	7	8	10	10	10
5 S	2	2	1	1	1	1	1	0	1	2

تختلف السلسلة الثالثة عن السلسلتين الأولى والثانية حيث تبدأ بعنصر اللانثانيوم ذي العدد الذري 57 والتركيب الإلكتروني $5d^1 6s^2$ وتستمر في عنصر الهافنيوم ذي العدد الذري 72 والتركيب الإلكتروني $4f^4 5d^2 6s^2$ وحتى الزئبق . توزع الإلكترونات للمدارات $5d$, $6s$ كما يأتي :

العنصر	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
5d	1	2	3	4	5	6	7	9	10	10
6s	2	2	2	2	2	2	2	1	1	2

أما العائلة المجموعة المؤلفة من (١٤) عنصراً والتي تبدأ من عنصر السيريوم ذي العدد الذري 58 والتركيب الإلكتروني $4f^1 5d^1 6s^2$ وحتى عنصر اللوتيسيوم ذي العدد الذري 71 . فتدعى بزمرة اللانثانيوم أو اللانثانيدات وفيها يتم إملء المدارات $4f$ بالإلكترونات .

تبدأ زمرة الأكتينيدات بعنصر الأكتينيوم ذي العدد الذري 89 والتركيب الإلكتروني $6d^1 7s^2$ ويختلف هنا التركيب الإلكتروني عما كان في زمرة اللانثانيدات وذلك لعدم وجود فرق كبير في الطاقة بين مدارات $5f$ و $6d$ إلا بعد أربعة أو خمسة عناصر ولذلك ففي العناصر التي تأتي بعد الأكتينيوم مباشرة قد تكون الإلكترونات في مدارات $5f$ أو $6s$ أو في كليهما ، وبعد ذلك تصبح مدارات $5f$ أكثر ثباتاً من مدارات $6d$ وبما أن العناصر اعتباراً من الأمريسيوم (Am) وما بعد تُظهر تشابهاً كيميائياً مقبولاً فقد جرت العادة على تسمية هذه العناصر الخمسة عشر بدءاً من Ac بزمرة الاكتينيدات وتدرس سوياً.

ينتقل في بعض العناصر إلكترون واحد من المدارات الخارجية - S إلى المدارات ما قبل الخارجية d بحيث يصبح التوزيع الجديد للإلكترونات أكثر استقراراً كما في العناصر : Au , Pt , Ag , Rh , Rn , Mo , Nb , Cu , Cr
يتم انتقال إلكترون واحد من المدارات الخارجية (S) إلى المدارات ما قبل الخارجية d دون تغير كبير في الطاقة ، لأن الاختلاف بالطاقة بينهما ليس كبيراً وتشارك إلكترونات المدارات d في التفاعلات الكيميائية ، بعد أن تُظهر إلكترونات المدارات S الخارجية مشاركتها .

يمكن لجميع إلكترونات المدارات d أو قسم منها ، المشاركة في تشكيل المركبات الكيميائية الموافقة لدرجات الأكسدة المختلفة لتلك العناصر .
 إن المدارات d ($n - 1$) في أغلب عناصر السلاسل الانتقالية الثلاث أخفض طاقياً من المدارات ns وهي تنتشر عادة بخسارة إلكترونات S أولاً فمثلاً التركيب الذري للمغنيز $3d^5 4s^2$ وللشاردة Mn^{2+} التركيب $3d^5$.

خصائص مميزة للعناصر الانتقالية :

تتصف العناصر الانتقالية بما يأتي :

- ١- جميعها معادن ، تتبلور وفق الشبكات البلورية المكعبة البسيطة ، المكعبة المركزية والمكعبة مركزية الوجوه ، والسداسية المركزية وهي صفات معادن نموذجية ، وهي عملياً وبشكل عام قاسية ولها درجات انصهار وغليان مرتفعة ، ناقلة جيدة للكهرباء والحرارة وتقبل بوجه عام السحب والطرق .
- ٢- لما كان الفرق في الطاقة بين إلكترونات d ($n - 1$) وإلكترونات ns صغير فإن إلكترونات كلا المدارين يدخل في التفاعلات الكيميائية وبالتالي تتصف غالبية العناصر الانتقالية بدرجات أكسدة متعددة ومتغيرة .
- ٣- تتميز العناصر الانتقالية بدرجات أكسدة مختلفة ما عدا الفئات B ، III ، II ، I ، فتشكل معادن الفئات B ، IV ، V ، VI ، VII مركبات بدرجات أكسدة عليا موافقة لرقم الفئة ومركبات بدرجات أكسدة دنيا .
- ٤- تشكل المعادن ذات درجات الأكسدة المتغيرة والمتعددة مركبات شاردية في درجات الأكسدة الدنيا أحادية ، وثنائية ، وثلاثية (ذات صفات قلوية ، ومرجعة).
- أما درجات الأكسدة العليا : الرباعية والخماسية والسداسية والسباعية فإنها تشكل مركبات مشتركة (مع صفات حمضية ، أجسام مؤكسدة) ، لأن الشاردة الموجبة ذات الشحنة الكبيرة والحجم الصغير تستقطب الشاردة السالبة مشروطة بتشكيل روابط مشتركة .
- ٥- تشكل العناصر الانتقالية الحاوية على إلكترونات غير متزاوجة عدداً كبيراً من الشوارد الملونة والبارا مغناطيسية .

- ٦- تميل العناصر الانتقالية " d " لتشكيل شوارد معقدة ثابتة ، وذلك بسبب الارتفاع في شحنة أغلب الشوارد ووجود مدارات d فارغة لدخول الأزواج الإلكترونية للمرتبطات .
- ٧- تتشابه العناصر الانتقالية فيما بينها أفقياً وعمودياً ويكون التشابه الأفقي أكثر وضوحاً في العناصر المتجاورة عندما يكون لها عدد الأكسدة نفسه ويُعزى هذا التشابه إلى التغيرات الصغيرة جداً لأنصاف الأقطار خلال سلسلة الشوارد المتماثلة الشحنة .

V^{3+}	Cr^{3+}	Mn^{3+}	Fe^{3+}	Co^{3+}
0,69 Å	0,62 Å	0,66 Å	0,64 Å	0,63 Å

وتظهر هذه التشابهات بوضوح أكبر بين عناصر المجموعة الثامنة والمعروفة بالثلاثيات ، فعناصر الحديد والكوبالت والنيكل تتصف بخواص فيزيائية متشابهة. أما عناصر الثلاثين الثانية والثالثة (Ru , Rh , Pd , Os , Ir , Pt) فإنها متشابهة بخواصها الكيميائية عمودياً وأفقياً لذلك تصنف باسم المعادن البلاتينية ويعود سبب التشابه العمودي بين أزواج المعادن البلاتينية إلى ظاهرة ما يسمى بالتقلص اللانثاندي (Lanthanide contraction) .

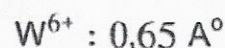
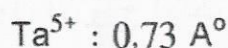
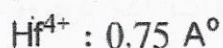
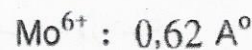
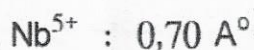
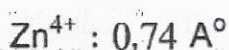
التقلص اللانثاندي : Lanthanide contraction " الانضغاط اللانثاندي "

يُعرف التقلص اللانثاندي بأنه التناقص الثابت المهم في حجم الذرات والشوارد بازدياد العدد الذري في اللانثانيدات وذلك من اللانثانيوم (La) حتى اللانسيوم (Lu) . مثلاً يتناقص نصف القطر الشاردي من 1,061 Å للشاردة La^{3+} إلى 0,848 Å للشاردة Lu^{3+} وبالاتي مجموع ما يبلغه التقلص اللانثاندي في السلسلة كلها حوالي 0,21 Å .

ماذا ينتج عن التقلص اللانثاندي :

في إحدى المجموعات يزداد حجم الذرة أو الشاردة عند الانتقال من العنصر الأول " السلسلة الانتقالية الأولية " إلى الثانية " السلسلة الانتقالية الثانية " ثم يبقى دون تغير تقريباً عند الانتقال إلى العنصر الثالث كما يظهر من شوارد المجموعات الآتية :

$Ti^{4+} : 0,68 \text{ Å}$	$V^{5+} : 0,59 \text{ Å}$	$Cr^{6+} : 0,52 \text{ Å}$
----------------------------	---------------------------	----------------------------



ونتيجة لذلك التشابه الكيميائي بين العنصر الثاني والثالث في كل مجموعة أوضح بكثير من التشابه بين العنصر الأول وهذين العنصرين .

خصائص مميزة لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى :

١- تشكل جميع عناصر السلسلة الانتقالية الأولى مركبات ثنائية العنصر في حال الأكسدة (II) مثل الأكاسيد MO والتي تملك صفات أساسية ، والهاليدات وهي شاردية على الأغلب ، وبالنسبة لـ Ti تشكل جميعها شوارد مميّهة $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

ولابد من الإشارة إلى أن شوارد V^{2+} ، Cr^{2+} ، Fe^{2+} تتأكسد بوساطة أكسجين الهواء في المحاليل الحمضية .

٢- في حالتي الأكسدة (III) و (II) تكون المعقدات في المحلول المائي أو من البلورات إما رباعية التساند أو سداسية التساند .

٣- تصادف حالة الأكسدة العليا للعنصر من Ti وحتى Mn والتي تساوي مجموعة إلكترونات S الخارجية و d ما قبل الخارجية . فقط في المركبات الأكسجينية أو الكلوريدات أو الفلوريدات ، ويتناقص ثبات أعلى حالة أكسدة من $\text{Ti}^{(IV)}$ إلى $\text{Mn}^{(VII)}$. وبعد المنغنيز أي Fe ، Co ، Ni يصعب الحصول على حالة الأكسدة العليا .

٤- تحاط الذرة المركزية في الشاربات الأكسجينية لحالات الأكسدة من (IV) حتى (VIII) بذرات الأكسجين في نظام رباعي الوجوه ، بينما في حالات الأكسدة حتى (IV) تتساند عادة الذرات في نظام ثماني الوجوه .

٥- تزداد الصفة الحامضية للأكاسيد بازدياد حالة الأكسدة وتزداد الصفة المشتركة في الهاليدات وتصبح أكثر قابلية للحلمة في الماء .

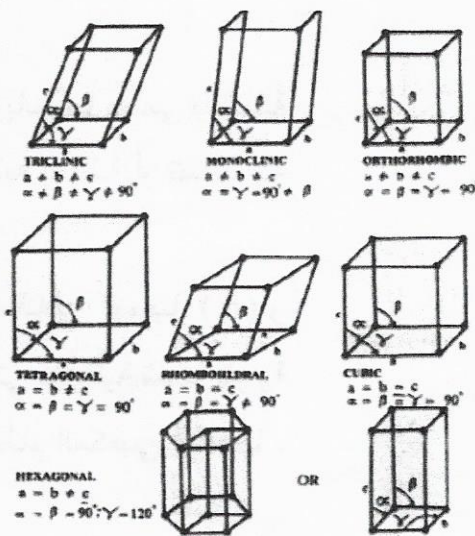
البنية البلورية :

الأنظمة البلورية :

تجمد المادة الصلبة وتحولها إلى بلورات بطريقة منتظمة ودقيقة تسمى بالتبلور حيث تنتظم جسيمات المادة الصلبة في أوضاع محددة في الفراغ ذات علاقة ثابتة ببعضها البعض ، ولا تختلف للمادة نفسها مهما كانت طريقة التبلور ولكنها تختلف من مادة لأخرى . ولقد وجد أن عدد الأشكال البلورية حوالي ٢٣٠ شكلاً ، إلا أن كل مجموعة من هذه الأشكال تتشابه في تماثلها بحيث أرجعت إلى ٣٢ / قسماً ، ولقد وجد أن كل مجموعة من هذه الأقسام تتشابه في العلاقة بين أطوال محاورها وفي الزوايا الموجودة بين هذه المحاور بحيث ترجع إلى سبعة أنظمة بلورية

الأنظمة البلورية السبعة والفرق بينها

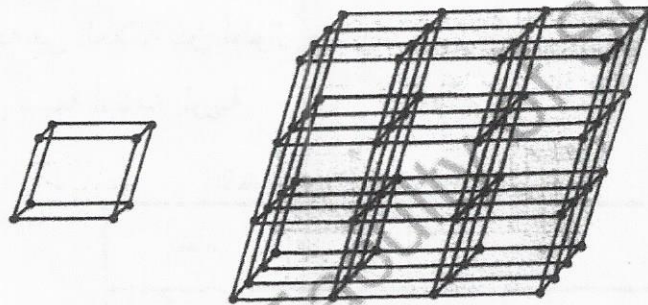
النظام	طول الوحدة	الزوايا	أمثلة
المكعب Cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	NaCl
الرباعية tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	TiO ₂
السداسية Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$	Mg
المعينية Rhomboidal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Bi
المعينية القائمة orthorhombic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Br ₂
أحادية الميل Monoclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ ; \beta \neq 90^\circ$	Na ₂ SO ₄ . 10 H ₂ O
ثلاثي الميل triclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Cu SO ₄ . 5 H ₂ O



البلورات والشبكة البلورية :

البلورات : بإمكاننا تعريف البلورة بأنها عبارة عن جسم صلب له شكل هندسي معين . هذه الأشكال محددة أو محاطة بسطوح تدعى بالوجوه والوجوه تتقاطع حسب خطوط مستقيمة تدعى بالأضلاع أما تقاطع الأضلاع فيكون في نقاط بالذرات " الرؤوس " أو الزوايا البلورية .

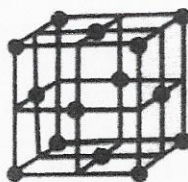
تمثل البلورات بشبكات دورية ندعوها بالشبكات البلورية وفي كل عقدة من عقد الشبكة البلورية تتوضع ذرة أو مجموعة من الذرات .



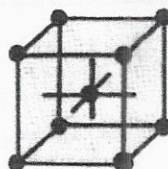
ايضاح لوحدة الخلية والشبكة البلورية

إن الشكل المتكرر هو وحدة خلية في حين أن نقاط تقاطع المستويات ما يسمى بالشبكة البلورية . وتمتاز كل نقطة من نقاط الشبكة بأنها ذات إحاطة تشابه إحاطة أو تساند أية نقطة أخرى من نقاط الشبكة .

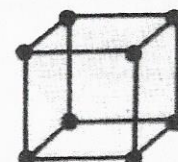
إن الشبكة البلورية لأي مركب صلب متبلور تتحدد حسب مقادير الزوايا (α) و (β) و (γ) وحسب الأبعاد (a) و (b) و (c) وبالاتي فإن أية شبكة بلورية ستكون مثلاً لأحد الأنظمة السبعة المذكورة سابقاً ، والتي يُعد النظام المكعبي أبسطها . ويبين الشكل وجود ثلاثة أنواع مختلفة من الخلايا المكعبة .



المكعب وجهي المركز



المكعب جسمي المركز



المكعب البسيط

الأنواع المختلفة للخلايا المكعبة

أنواع المواد الصلبة البلورية :

تختلف المواد الصلبة البلورية عن بعضها البعض من ناحية التركيب البلوري والخواص حسب نوعية الجسيمات المؤلفة للبلورة بحيث يمكن تمييز أربعة أنواع مختلفة :

أ- **البلورات الشاربية** : وهي التي تتكون من انتظام الشوارد الموجبة والسالبة وفق أحد الأشكال البلورية المعروفة . وبما أن التجاذب يتم بين الشوارد فإن الطاقة الناتجة من ذلك ستكون عالية وتدعى بطاقة التبلور وعكسها هي الطاقة اللازمة لتفكيك البلورة إلى شواردها وتسمى بطاقة الشبكة البلورية وهذه الطاقة عبارة عن مقياس لاستقرار هذا النوع من المركبات فكلما كانت كبيرة كان المركب أكثر استقراراً .

ب- **البلورات الجزيئية** : وفيها تشغل الجزيئات (مثل CO_2) المراكز الأساسية في التركيب البلوري . وفي هذا النوع يكون الارتباط داخل جزيء من النوع المشترك وهو عموماً أقوى بكثير من ارتباط الجزيئات فيما بينها ، حيث تتماسك وتتربط الجزيئات في هذا النوع من البلورات بروابط فيزيائية من نوع روابط فاندرفالس أو الروابط الهيدروجينية .

ج- **البلورات المشتركة** : تكون الروابط بين الذرات في هذا النوع من البلورات من النوع المشتركة . ويُعد الألماس والغرافيت من أهم الأمثلة على هذا النوع من البلورات . ففي الألماس تتربط ذرات الكربون بروابط مشتركة وتكون بلورات مكعبة متمركزة الوجوه ، أي إنّ الخلية الوحيدة تمثل ثمانى ذرات كربون ولهذا يمتاز الألماس بصلابة عالية لا تتفوق عليه أية مادة معروفة ، أما الغرافيت فهو عبارة عن صفائح من ذرات الكربون المنتظمة في حلقات سداسية وهذه الذرات مترابطة بروابط مشتركة ، أما الصفائح فهي مترابطة بروابط جزيئية من نوع روابط فاندرفالس الضعيفة . وهكذا فإن الروابط المشتركة هي المسؤولة عن صلابة الغرافيت في حين أن الروابط الفيزيائية الضعيفة هي التي تجعله ناعم الملمس سهل الانزلاق مما يسمح باستعماله في اغراض التزيت .

د- البلورات المعدنية : تشغل نقاط الشبكة في هذه الحالة شوارد موجبة ، بحيث تكون الشوارد الموجبة المرتبة مغمورة ضمن سحابة من الإلكترونات الشديدة التحرك ناتجة عن الطبقات الذرية الخارجية ، ففي عناصر مثل الصوديوم والنحاس يوجد إلكترون تكافؤ واحد S ، لذلك تكون في بلوراتها المنطقة التكافؤية المبنية من المدارات S الذرية مملوءة حتى نصفها فقط وهذا يعني إثارة خفيفة للإلكترون تجعل حالته الطاقية تتغير في حدود المنطقة الطاقية كلها. ويتحقق هذا الوضع مثلاً ، عند تطبيق مجال كهربائي على المعدن. وبوجه عام يمكن القول: إن البلورات المعدنية تتكون من العناصر التي يكون فيها عدد الإلكترونات التكافؤية أقل من عدد المدارات التكافؤية المتقاربة طاقياً من بعضها البعض . ونتيجة لذلك تكون الرابطة الكيميائية في البلورات المعدنية غير متمركزة .

أغلب البنى البلورية للمعادن يمكن تصنيفها في ثلاثة أشكال بلورية رئيسية

١- **البنية المكعبة مركزية الوجوه :** يأخذ هذا الشكل مجموعة من العناصر مثل

الكالسيوم والنيكل والنحاس والفضة والذهب وفيها تلامس كل ذرة معدن اثنتي عشرة ذرة معدنية أخرى " العدد التساندي ١٢ " .

٢- **البنية المكعبة المركزية :** يأخذ هذا الشكل مجموعة من العناصر القلوية

ومجموعتي الكروم والفانديوم والباريوم والحديد . وبهذا الشكل تلامس كل ذرة معدن ثماني ذرات معدنية أخرى " العدد التساندي ٨ " .

٣- **البنية السداسية المتراسة :** ويظهر هذا الشكل في عدد من العناصر مثل

المغنيزيوم والكاديوم ففي هذا الشكل تلامس كل ذرة معدن اثنتي عشرة ذرة معدنية أخرى " العدد التساندي ١٢ " .

البنية المكعبة البسيطة



البنية المكعبة مركزية الوجوه



البنية السداسية المتراسة



البنية المكعبة المركزية



البنية السداسية



البنى البلورية للمعادن

انتهت المحاضرة



مكتبة
A to Z