كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : كيمياء لا عضوية٤

المحاضرة : الاولى/نظري/د.تمارة

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

2026

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

لطلاب السنة الرابعة

قسم الكيمياء

المحاضرة الأولى

مدرس المقرر
د. تمارة شهرلي

للعام الدراسي
٢٠٢٥/٢٠٢٦

كيمياء العناصر الانتقالية

مقدمة

تُعرف العناصر الانتقالية بأنها العناصر التي تتميز دراستها بالطبقات " المدارات " d أو f المشبعة جزئياً في أية حالة من حالات أكسدتها .

ويمكن تقسيم العناصر الانتقالية إلى ثلاثة أقسام

أ- العناصر الانتقالية الرئيسة أو عناصر المدارات d .

ب- اللانتانيدات أو عناصر المدار 4 f .

جـ - الاكتينيدات أو عناصر المدار 5 f .

تبدأ العناصر الانتقالية الرئيسة 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 d 3 و S 4 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 $4\,d^1\,5\,S^2$ وحتى عنصر الكادميوم وفيها تكون المدارات d 4 مملوءة جزئياً في الحالة الذرية الحرة ما عدا الفضة والكادميوم و البلاديوم .

توزع الإلكترونات المدارات d 4 و S 3 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

Tartous University - Faculty of Science

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

العنصر	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
5 d	1	2	3	4	5	6	7	9	10	10
6 S	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 $4 f' 5 d' 6 S^2$ وحتى عنصر اللوتيسيوم ذي العدد الذري 71 . فتدعى بزمرة اللانتانيوم أو اللانتانيدات وفيها يتم إملاء المدارات 4 f بالإلكترونات .

تبدأ زمرة الأكتينيدات بعنصر الأكتينيوم ذي العدد الذري 89 والتركيب الإلكتروني $6 d' 7 S^2$ ويختلف هنا التركيب الإلكتروني عما كان في زمرة اللانتانيدات وذلك لعدم وجود فرق كبير في الطاقة بين مدارات 5f و 6d إلا بعد أربعة أو خمسة عناصر ولذلك ففي العناصرالتي تأتي بعد الأكتينيوم مباشرة قد تكون الإلكترونات في مدارات 5f أو 6 S 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 سوية.

ينتقل في بعض العناصر إلكترون واحد من المدارات الخارجية – S إلى المدارات ما قبل الخارجية d بحيث يصبح التوزع الجديد للإلكترونات أكثر استقراراً كما في العناصر :

Au , P t , 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 .

Tartous University - Faculty of Science

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 تتشرد عادة بخسارة إلكترونات S أولاً فمثلاً التركيب الذري للمنغنيز $3d^5\ 4S^2$ 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 وبالآتي تتصف غالبية العناصر الانتقالية بدرجات أكسدة متعددة ومتغيرة .

٣ – تتميز العناصر الانتقالية بدرجات أكسدة مختلفة ما عدا الفئات III B ، II B، IB فتشكل معادن الفئات IV B , V B , VI B , VII B 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 بتشكل روابط مشتركة .

٥ – تشكل العناصر الانتقالية الحاوية على إلكترونات غير متزاوجة عدداً كبيراً من الشوارد الملونة والبارا مغناطيسية .

Tartous University - Faculty of Science

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 A°	0,62 A°	0,66 A°	0,64 A°	0,63 A°

وتظهر هذه التشابهات بوضوح أكبر بين عناصر المجموعة الثامنة والمعروفة بالثلاثيات ، فعناصر الحديد والكوبالت والنيكل تتصف بخواص فيزيائية متشابهة. أما عناصر الثلاثيتين 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 اللانتانيدي (Lanthanide contraction) .

التقلص اللانتانيدي : Lanthanide contraction " الانضغاط اللانتانيدي "

يُعرف التقلص اللانتانيدي بأنه التناقص الثابت المهم في حجم الذرات والشوارد بازدياد العدد الذري في اللانتانيدات وذلك من اللانتانيوم (La) حتى اللاتسيوم (Lu). مثلاً يتناقص نصف القطر الشاردي من 1,061A للشاردة La^{3+} إلى 0,848A° للشاردة Lu^{3+} وبالآتي مجموع ما يبلغه التقلص اللانتانيدي في السلسلة كلها حوالي 0,21 A .

ماذا ينتج عن التقلص اللانتانيدي :

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 A° V^{5+} : 0,59 A° Cr^{6+} : 0,52 A°

Tartous University - Faculty of Science

Zn^{4+} : 0,74 A° Nb^{5+} : 0,70 A° Mo^{6+} : 0,62 A°

Hf^{4+} : 0,75 A° Ta^{5+} : 0,73 A° W^{6+} : 0,65 A°

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 ، وباستثناء Ti تشكل جميعها شوارد مميهة $[M (H_2O)_6]^{2+}$.

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 $Ti^{(IV)}$ إلى $Mn^{(VII)}$.

وبعد المنغنيز أي Fe , Co , Ni يُصعب الحصول على حالة الأكسدة العليا .

٤ – تحاط الذرة المركزية في الشارسبات 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 للحلمهة في الماء .

Tartous University - Faculty of Science

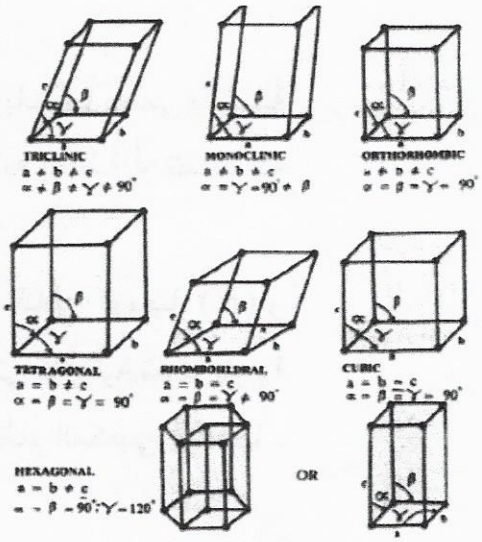
البنية البلورية :

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 بينهما

النظام	طول الوحدة	الزوايا	أمثلة
المكعب Cubic	a = b = c	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	NaCl
الرباعية tetragonal	a = b ≠ c	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	TiO_2
المداسية Hexagonal	a = b ≠ c	$\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$	Mg
المعينية Rhombohedral	a = b = c	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Bi
المعينية القائمة orthorhombic	a ≠ b ≠ c	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Br_2
أحادية الميل Monoclinic	a ≠ b ≠ c	$\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta \neq 90^\circ$	$Na_2SO_4 . 10\ H_2O$
ثلاثي الميل triclinic	a ≠ b ≠ c	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$Cu\ SO_4 . 5\ H_2O$

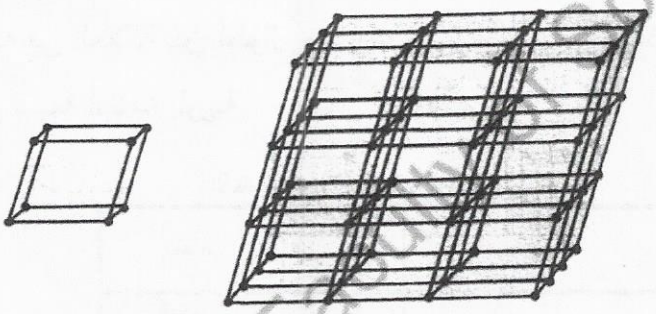


Tartous University - Faculty of Science

البلورات والشبكة البلورية :

البلـورات : 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 بالذروات " الرؤوس " أو الزوايا البلورية .

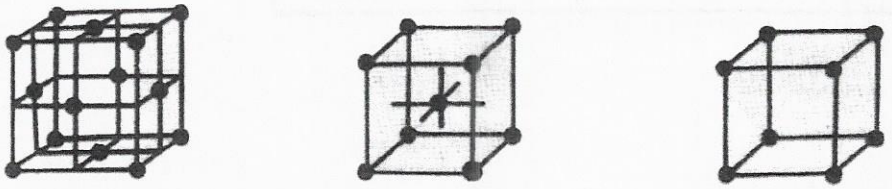
تمثّل البلورات بشبكات دورية ندعوها بالشبكات البلورية وفي كل عقدة من عقد الشبكة البلورية تتوضع ذرة أو مجموعة من الذرات .



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) وبالآتي فإن أية شبكة بلورية ستكون مثالاً لأحد الأنظمة السبعة المذكورة سابقاً ، والتي يُعد النظام المكعبي أبسطها . ويبين الشكل وجود ثلاثة أنواع مختلفة من الخلايا المكعبة .



المكعب البسيط — المكعب جسمي المركز — المكعب وجهي المركز

الأنواع المختلفة للخلايا المكعبة

Tartous University Faculty of Science

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 الشاردية : 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 (CO_2 مثلاً) 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 وتترابط الجزيئات في هذا النوع من البلورات بروابط فيزيائية من نوع روابط فاندرفالس أو الروابط الهيدروجينية .

جـ- 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 تترابط ذرات الكربون بروابط مشتركة وتكون بلورات مكعبة متمركزة الوجوه ، أي إنّ الخلية الوحدة تمثل ثماني 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 التزييت .

Tartous University - Faculty of Science

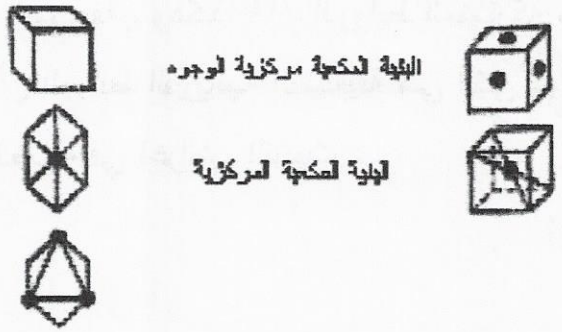
د- *البلورات المعدنية* : تشغل نقاط الشبكة في هذه الحالة شوارد موجبة ، بحيث تكون الشوارد الموجبة المرتبة مغمورة ضمن سحابة من الإلكترونات الشديدة التحرك ناتجة عن الطبقات الذرية الخارجية ، ففي عناصر مثل الصوديوم والنحاس يوجد إلكترون تكافؤي واحد S ، لذلك تكون في بلوراتها المنطقة التكافؤية المبنية من المدارات 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 رئيسة

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

٣- **البنية السداسية المتراصة** : ويظهر هذا الشكل في عدد من العناصر مثل المغنيزيوم والكادميوم ففي هذا الشكل تلامس كل ذرة معدن اثنتي عشرة ذرة معدنية أخرى " العدد التساندي ١٢ " .



البنى البلورية للمعادن

انتهت المحاضرة

Tartous University - Faculty of Science

مكتبة A to Z