

وفي نفس الوقت يمكن اعتبار هذه العناصر (اي مجموعة الخارصين) □ من مجموعة الانتقالية وذلك لامتلاكها نفس خصائص العناصر الانتقالية ، كما واعتبرها البعض الاخر انها تسلك سلوك الواصلة او الجسر بين العناصر الانتقالية والعناصر الممثلة (مجموعة العناصر الرئيسية في الزمر الثمانية والتي تكون □ من الغلاف S) and P.

تصنف العناصر الانتقالية الى ثلاث سلاسل وهي الاولى والثانية والثالثة وكما مبين في الجدول ادناه:

FIRST SERIES		(3d series)								
Element	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Atomic No.	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
SECOND SERIES		(4d series)								
Element	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Atomic No.	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
THIRD SERIES		(5d series)								
Element	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Atomic No.	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80

لاحظ الفرق في العدد الذري بين السلسلة الاولى والثانية يساوي 18 وبين الثانية والثالثة 32 (باستثناء اللانثانوم La)

من الضروري جدا معرفة عناصر كل مجموعة

صفات العناصر الانتقالية

بسبب وجود غلاف d غير الممتلأفي هذه العناصر فان ذلك ادى الى ظهور صفات معينة ميزت العناصر الانتقالية والتي يمكن تصنيفها كما يلي:

1- التشابه في الصفات الكيميائية والفيزيائية وعلى مدى افقي في السلسلة وليس كما هو الحال في العناصر الممثلة التي تتشابه صفاتها بشكل عمودي في الزمرة الواحدة.

2- تتميز بارتفاع درجات الغليان boiling point ودرجات الانصهار melting point بسبب صلابتها مما يؤدي الى قوة اواصرها (فلز- فلز) وبالتالي يؤدي الى ترتيبها في تراكيب او اشكال من نوع الرص المحكم لذلك تكون موصلة جيدة للحرارة.

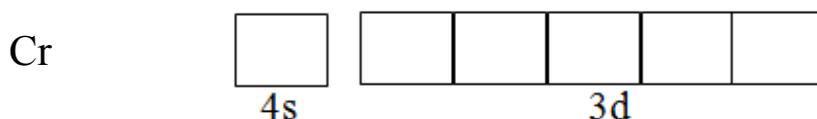
- 3- هناك فرق قليل في الطاقة بين الكترونات غلاف ns وغلاف d(n-1) وبإمكان اي الكترون من هذين المستويين الاشتراك في التاصرات، وكنتيجة لذلك فان العناصر الانتقالية تمتلك حالات تاكسدية متغيرة ومختلفة في مركباتها وهناك بعض الاستثناءات لهذه القاعدة ومثال على ذلك عناصر الزنك والكاديوم.
- 4- جميعها تكون فلزات وتتراوح بين الكهروموجبية الى الغازات النبيلة (لاحظ في حالة اللافلزات تكون صفة الكهروسالبية هي الغالبة) .
- 5- بخلطها او مزجها مع بعضها (اي العناصر الانتقالية) يمكن انتاج سبائك قوية ذات استخدامات صناعية مهمة مثل سبيكة الحديد المقاوم للصدأ وتسمى stainless steel والتي هي خليط من الكروم والحديد.
- 6- ايونات العناصر الانتقالية بشكل عام تحتوي على الكترونات منفردة unpaired electron مما يجعلها تتصف بالبارامغناطسية وتكون معقداتها ملونة.
- 7- تتصف بقبالية ايوناتها على تكوين معقدات عالية الاستقرار وذلك لصغر حجم ايوناتها وشحنتها العالية □ افة الى امتلاكها أوربيتالات فارغة تستوعب من خلالها المزدوجات الالكترونية المتاحة على الليكاندات، وبالمقارنة في تكوين المعقدات بين العناصر الانتقالية والليكاندات مع تلك التي تتكون بين العناصر الممثلة والليكاندات يلاحظ الاستقرارية العالية للمعقدات في حالة العناصر الانتقالية بسبب وجود الغلاف d والذي يعتبر ذات عامل حجب □ عيف مما يؤدي الى امتلاكه (اي الايون الانتقالي) لشحنة نووية عالية تمكنه من سحب الليكاند بقوه تجاهه مما يزيد قوة التاصر بينهما ويكون عالي الاستقرارية.
- 8- تستخدم كعوامل مساعدة في الفعاليات المختبرية او الصناعية ومثال على ذلك في عمليات الهدرجة وتستخدم عناصر النيكل Ni والبلاديوم Pd ، وكذلك عمليات الاكسدة وباستخدام كل من البلاتين Pt وخامس اوكسيد الفناديوم V_2O_5 .

وعلى الرغم من الفوائد الكثيرة للعناصر الانتقالية في الصناعة والطب الا ان البعض منها ذات اثار مسرطنة شديدة كما هو الكروم السداسي والبعض الاخر مثل الزئبق ذات سمية عالية لجسم الانسان بسبب بقائه في الجسم حتى بعد عمليات الهضم ، فلو ان بعض الاسماك تناولت مواد حاوية على الزئبق ثم تناول الانسان هذه الاسماك فسوف تتراكم هذه الكميات في الجسم وتعمل بميكانيكة خاصة تؤدي □ طراب عمل البروتينات (وفق الية ستذكر لاحقا) وقد تؤدي الى الوفاة.

الترتيب الإلكتروني The electronic structures

تترتب الكترونات عناصر الركن d وفق مامبين ادناه ، حيث تمتلأ في البداية الكترونات ns ثم تبدأ تتوزع في الغلاف (n-1)d وحسب قاعدة Aufbau في التوزيع الإلكتروني مع بعض الاستثناءات وتحديدا في الكروم والنحاس وذلك لميلها لان يكون غلاف d نصف مشبع (في حالة الكروم) ومشعب (في حالة النحاس) الاكثر استقرارا.

الكروم عدده الذري 24 ، تترتب الكترونات كما ميبين في ادناه استثناء من قاعدة Aufbau كونه يميل الى ترتيب الكترونات باغلفة نصف مشبعة والاكثر استقرارا.



على □ وء ماتقدم هل يمكن اعتبار عناصر مجموعة النحاس التي تنتهي بغلاف d ممتلأ من العناصر الانتقالية والجواب نعم لان ايوناتها الثنائية والثلاثية تحتوي على غلاف d غير ممتلأ وبذلك تكون □ من تصنيف العناصر الانتقالية

Exercise: which of the following can be considered as transition elements : Au^{+3} , Cu , Zn^{+2} .

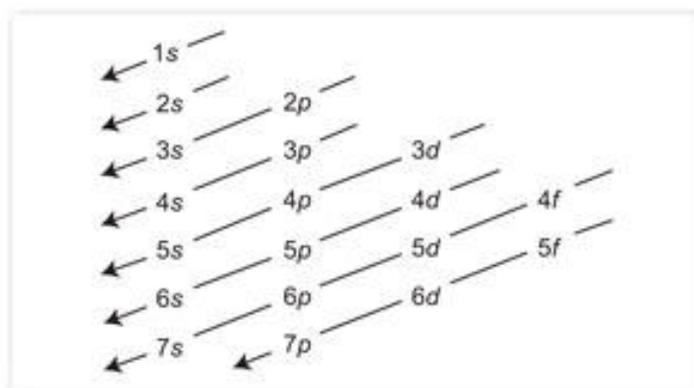
Solution : both Au^{+3} and Cu are transition elements but Zn^{+2} is out of this classification

السلسلة الانتقالية الاولى:

21	Sc	$3d^14s^2$
22	Ti	$3d^24s^2$
23	V	$3d^34s^2$
24	Cr	$3d^54s^1$
25	Mn	$3d^54s^2$

26	Fe	$3d^6 4s^2$
27	Co	$3d^7 4s^2$
28	Ni	$3d^8 4s^2$
Cu	29	$3d^{10} 4s^1$
Zn	30	$3d^{10} 4s^2$

للتذكير لاحظ مخطط Aufbau



حالات الاكسدة

باستثناء مجموعة السكنديوم +3 ومجموعة الخارصين +2 فان العناصر الانتقالية تمتلك مدى واسع من حالات الاكسدة ، والشكل ادناه يبين هذا المدى في عناصر السلسلة الاولى ، والمنغنيز مثال على ذلك حيث يمتلك حالات اكسدة شائعة وهي +2 في Mn^{+2} و +4 في MnO_2 و +7 في MnO_4^- وممكن ان تكون ايضا حالات اكسدة اخرى غير شائعة مثل +6 , +5 , +3 اما في الحديد فبالامكان ملاحظة حالات +3 , +2 وهي الاكثر شيوعا بينما تكون الحالة +4 نادرة .

تبدأ عناصر السلسلة الاولى بفقدان الكترونات ns ثم يتبعه فقدان من (n-1)d ويتم تسجيل اعلى حالات الاكسدة بفقدان جميع الالكترونات في هذين المستويين اعتبارا من Sc الى Mn وهذا يعني ان المنغنيز تكون له اعلى حالة اكسدة +7 في (MnO_4^-) والكروم +6 في $(CrO_4^{=})$ وبعد المنغنيز يتوقف

هذا النسق حيث تكون في الحديد والنيكل اعلى حالة هي +3 ثم بعدها تكون في حالي النحاس والخرصين +2 ، انظر الشكل التالي:

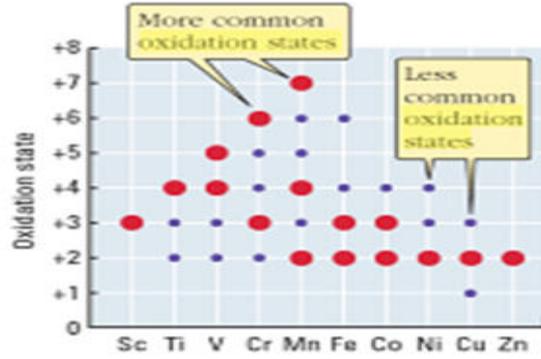


Figure 22.4 Oxidation states of first transition series elements. Note that the greatest number of oxidation states occurs with elements in the middle of the first transition series.

حالات الاكسدة العالية مثل البرمنكنات MnO_4^- والدايكرومات $Cr_2O_7^{2-}$ (فيالمحيط الحامضي) تمتلك صفة العوامل المؤكسدة القوية.

تكون المركبات الحاوية على ايونات العناصر الانتقالية ذات الاعداد التاكسدية الواطئة مركبات ايونية مثل $MnCl_2$ بينما تعتبر مركبات العناصر ذات اعداد التأكسد العالية مثل MnO_4^- مركبات ذات اواصر تساهمية Mn-O .
ايونات العناصر الانتقالية ذات غلاف d غير الممتلأ ممكن ان تمنح او تكتسب الكترونات وهذه الخاصية تعتبر هي الاساس في فعالية العوامل المساعدة. مثال على ذلك ، الايون الحديد الثنائي (في صيغته المختزلة) والحديد الثلاثي (في صيغته المؤكسدة) كلاهما يشترك في عملية تحفيز تفاعلات الانتقالات الالكترونية

Exercise

Determine the oxidation state of:

- $Na_2V_4O_{11}$.
- $KAgF_4$.
- $MnAl_2O_4$.

انصاف الاقطار الذرية atomic radius

الجدول التالي يبين مواصفات السلسلة الانتقالية الاولى ، وأحد هذه الصفات هي نصف القطر التساهمي:

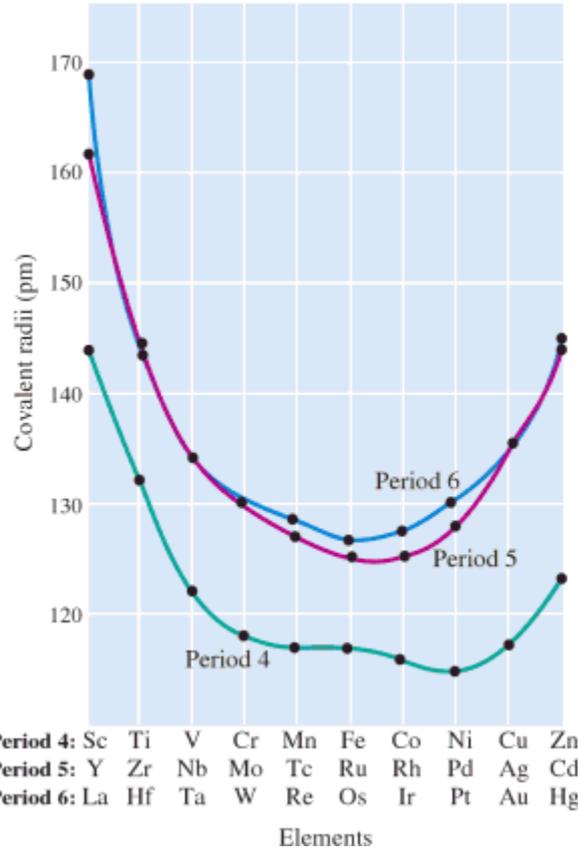
Table 23.1

Properties of the Fourth-Period Transition Elements

Property	Scandium	Titanium	Vanadium	Chromium	Manganese
Electron configuration	[Ar]3d ¹ 4s ²	[Ar]3d ² 4s ²	[Ar]3d ³ 4s ²	[Ar]3d ⁵ 4s ¹	[Ar]3d ⁵ 4s ²
Melting point, °C	1541	1660	1890	1857	1244
Boiling point, °C	2831	3287	3380	2672	1962
Density, g/cm ³	3.0	4.5	6.0	7.2	7.2
Electronegativity (Pauling scale)	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5
Covalent radius, pm	144	132	122	118	117
Ionic radius (for M ²⁺), pm	—	100	93	87	81
Property	Iron	Cobalt	Nickel	Copper	Zinc
Electron configuration	[Ar]3d ⁶ 4s ²	[Ar]3d ⁷ 4s ²	[Ar]3d ⁸ 4s ²	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²
Melting point, °C	1535	1495	1453	1083	420
Boiling point, °C	2750	2870	2732	2567	907
Density, g/cm ³	7.9	8.9	8.9	8.9	7.1
Electronegativity (Pauling scale)	1.8	1.8	1.8	1.9	1.6
Covalent radius, pm	117	116	115	117	125
Ionic radius (for M ²⁺), pm	75	79	83	87	88

تتناقصانصاف الاقطار للذرات في السلسلة الانتقالية الواحدة من اليسار الى اليمين بفعل زيادة عدد البروتونات نتيجة تصاعد العدد الذري بشكل منتظم وبمقدار 1 مما يؤدي الى زيادة عدد البروتونات وبالتالي زيادة الشحنة النووية للذرة مما يؤدي الى سحب قوي للكترونات الغلاف الخارجي وبالتالي تقلص الذرة ونقصان نصف القطر الذري (نقصان نصف قطر الذرة) وهناك في نفس الوقت عامل اخر يؤثر في الحجم الذري □ افة الى الشحنة النووية وهو تنافر الكترون الكترون ، لاحظ نقصان كبير في نصف القطر الذري بالانتقال من السكانديوم الى التيتانيوم الى الفناديوم ثم بعدها في الكروم والمنغنيز يكون مستوى الانخفاض واطيء وربما يكون متساوي لحين الوصول الى النحاس والخرصين تبدأ الصورة تتغير ويكون هناك تصاعد في نصف القطر الذري والسبب في ذلك هو انه في يسار السلسلة يكون مفهوم الشحنة النووية هي الغالبة وفي يميناالسلسلة تكون صفة تنافر الكترون-الالكترون هي الغالبة ، ومابينهما (اي في وسط الدورة) تكون هناك اشبه بالمساواة بين الصفتين لذلك تكون انصاف اقطارها الذرية متساوية تقريبا ، وقد فسر بعض الباحثين التشابه في خصائص كل من الحديد والكوبلت والنيكل الى هذه الظاهرة.

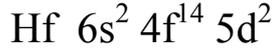
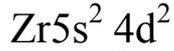
في المجموعة الواحدة وعند الانتقال من السلسلة الانتقالية الاولى (اي في الدورة الرابعة من الجدول الذري) الى الثانية (اي في الدورة الخامسة من الجدول الدوري) نلاحظ هناك زيادة كبيرة في الحجم الذري وكما مبين في الشكل التالي:



والسبب هو الزيادة في المدارات الالكترونية والذي بدوره يؤدي الى زيادة الحجب عن النواة وبالتالي زيادة نصف القطر الذري وبدرجة كبيرة ، وعند الانتقال من السلسلة الثانية الى الثالثة يكون لظاهرة (lanthanides contraction) دورها الفعال في الفرق القليل بين الحجوم الذرية للمجموعة الواحدة وتفسير هذه الظاهرة يمكن توخيه في الشكل التالي والسابق:

21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.88	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.933	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.39				
39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium 98.907	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.411				
7 La Lanthanum 138.905	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.85	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.22	78 Pt Platinum 195.08	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.59				
8 Ac Actinium [261]	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [266]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [269]	109 Mt Meitnerium [268]	110 Ds Darmstadtium [269]	111 Rg Roentgenium [272]	112 Cn Copernicium [277]				
58 Ce Cerium 140.115	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.24	61 Pm Promethium [144.913]	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.966	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.50	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.26	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.04	71 Lu Lutetium 174.967
90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.039	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium 237.048	94 Pu Plutonium 244.064	95 Am Americium 243.061	96 Cm Curium 247.070	97 Bk Berkelium 247.070	98 Cf Californium 251.080	99 Es Einsteinium [254]	100 Fm Fermium 257.095	101 Md Mendelevium 258.1	102 No Nobelium 259.101	103 Lr Lawrencium [262]

في حالة الانتقال من Ti الى Zr هناك زيادة في نصف القطر الذري بمقدار كبير ولكن بين Zr و Hf تكون انصاف الاقطار متساوية تقريبا والسبب في ذلك هو ان بين هذين المجموعتين اي 4d و 5d تدخل سلسلة اللانثيدات اي يكون الترتيب :



وان دخول الغلاف f ذات الحجب الضعيف (الف من حجب الغلاف d) ادى الى شد اكبر للالكترونون في الغلاف الخارجي وبالتالي نقصان نصف القطر وبذلك تكون النتيجة النهائية تساوي انصاف الاقطار ، أي ان زيادة المدارات التي تنتج زيادة في الحجم يعادلها الف حجب فتكون النتيجة التساوي في انصاف الاقطار وهذه الظاهرة تسمى lanthanides contraction

Exercise :

Compare between the following according to atomic radius?

1-



2-



في الحالة الاولى يكون هناك ازدياد بشكل تدريجي في انصاف الاقطار بينما في الثاني يكون هناك زيادة في نصف القطر بين الاول والثاني بينما يكون هناك تشابه في نصف القطر بين الثاني والثالث يفسر على اساس lanthanides contraction

كيفية تحديد electron configuration لجميع عناصر الجدول الدوري
 لاحظ مجموعة الغازات النبيلة في الجدول التالي (مطلوب من الطالب حفظ تسلسل
 ورموز واسماء والاعداد الذرية لهذه المجموعة)

2	He Helium 4.003
10	Ne Neon 20.180
18	Ar Argon 39.948
36	Kr Krypton 84.80
54	Xe Xenon 131.29
86	Rn Radon 222.018

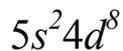
عندما يراد تحديد الترتيب الالكتروني لعنصر معين وليكن ^{46}Pd
 يكون الجواب كالتالي:

العدد الذري للبلاتين هو 46 اذن هو بين الدورة الرابعة والدورة الخامسة اي يكون
 □ من الدورة الخامسة والدورة الخامسة تترتب كالتالي



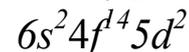
وبمان ان عدده الذري يفوق بمقدار 10 عن الكريبتون (الدورة التي قبلها) لذلك
 سيكون

ترتيبه الالكتروني هو التالي:



مثال: ماهو الترتيب الالكتروني ^{72}Hf

الحل :



ناقش فكرة الحل

References:

- 1- M. Satake & Y. Mido , Chemistry Of Transition Elements
- 2 John M. ، Conrad S. ، Peter J. , Chemistry: The Molecular Science, 2011
- 3- Mary-Lane K. , The Transition Elements , 2010.