

المحاضرة الاولى

جدول دوري

الجدول الدوري للعناصر الكيميائية او (جدول مندلييف) وهو عرض جدولي للعناصر الكيميائية المعروفة. بالرغم من وجود جداول سبقت جدول مندلييف إلا أن بناء هذا الجدول يعزى بشكل عام إلى الكيميائي الروسي ديمتري مندلييف، حيث قام في عام 1869 بترتيب العناصر بالاعتماد على السلوك (الدوري) للخصائص الكيميائية للعناصر، ثم قام هنري موزلي عام 1911 بإعادة ترتيب العناصر بحسب العدد الذري، ومع مرور الوقت تم تعديل مخطط الجدول مرات عديدة، حيث أضيفت عناصر جديدة مكتشفة،



الكيميائي الروسي ديمتري مندلييف

أصبح الجدول الدوري في عصرنا هذا معتمداً في جميع النواحي الكيميائية، فقد وفر إطاراً مفيداً جداً لتصنيف وتنظيم ومقارنة جميع الأشكال المختلفة للخصائص الكيميائية للعناصر. للجدول الدوري تطبيقات عديدة في مختلف العلوم الصرفة والتطبيقية.

يحتوي الجدول الدوري الحالي على 117 عنصراً

↓ الدورة

1																	2	
1	H																	He
2	3	4											5	6	7	8	9	10
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	11	12											13	14	15	16	17	18
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	55	56	*	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
6	Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	87	88	**	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
7	Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

71	70	69	68	67	66	65	64	63	62	61	60	59	58	57
Lu	Yb	Tm	Er	Ho	Dy	Tb	Gd	Eu	Sm	Pm	Nd	Pr	Ce	La
103	102	101	100	99	98	97	96	95	94	93	92	91	90	89
Lr	No	Md	Fm	Es	Cf	Bk	Cm	Am	Pu	Np	U	Pa	Th	Ac

* لانثينيدات

** أكتينيدات

التصنيف

المجموعات

المجموعة هي العمود الرأسى في الجدول الدورى للعناصر. يوجد في الجدول الدورى 18 مجموعة العناصر الموجودة في كل مجموعة لها نفس تركيب غلاف التكافؤ من حيث عدد الإلكترونات، وهذا يعطى لهذه العناصر تشابها في الخواص.

أرقام المجموعات

- هناك ثلاثة أنظمة لترقيم المجموعات : الأول باستخدام الأرقام العربية، والثاني باستخدام الأرقام رومانية، والثالث عبارة عن مزج بين الأرقام الرومانية والحروف اللاتينية. وقد تم اختيار الترقيم العربي من قبل الاتحاد الدولي للكيمياء والكيمياء التطبيقية. وقد تم تطوير هذا النظام المقترح من IUPAC ليحل محل الأرقام الرومانية حيث أنها قد تسبب الالتباس نظرا لأنها تستخدم نفس الأسماء لمعان مختلفة.

الدورات أو الصفوف

وهي الصفوف العرضية في الجدول الدوري ، ويوجد في الجدول الدوري 7 دورات تترتب العناصر في كل دورة بحسب الزيادة في عددها الذري وتحتوي الدورات على أعداد مختلفة من العناصر بالاعتماد على قيمة مجموع عددي الكم الرئيسي والثانوي .

فلز انتقالي

لمصطلح فلز انتقالي في علم الكيمياء تفسيران:-

. بصفة عامة هو أي عنصر من عناصر المستوى الفرعي d في الجدول الدوري، بما في ذلك الزنك والسكانديوم. وهذا يطابق تماما مجموعات الجدول الدوري من 3 إلى 13.

. لتحديد أكثر يمكن أن ترجع للعناصر التي تكون على الأقل بها أيون شبه ممتلئ بالإلكترونات في التوزيع الإلكتروني لعناصر المستوى الفرعي d . وهذا يطابق تماما عناصر المستوى الفرعي d بدون الزنك والسكانديوم.

لكل تفسير استخداماته وما يثبتته. الأول بسيط وسهل التداول. بينما تتبع خواص العناصر الانتقالية كمجموعة من قدرتها على المساهمة بالإلكترونات تكافؤ المستوى الفرعي s قبل المستوى الفرعي d ، وهذه الخاصية تتبعها كل عناصر المستوى الفرعي d فيما عدا الزنك والسكانديوم، ولذا فإنه يفضل استخدام التفسير الأكثر دقة لما له من فائدة في كثير من المواقف. ويتم المساهمة بالإلكترونات الأوربيتال d بعد s لأنه بمجرد البدء في ملء الأوربيتال d بالإلكترونات فإنه يقترب من النواة، مما يجعل إلكترونات المستوى الفرعي s أبعد وبالتالي تكون الإلكترونات الخارجية.

الدورة السابعة	الدورة السادسة	الدورة الخامسة	الدورة الرابعة	Group
<u>Lr</u> 103	<u>Lu</u> 71	<u>Y</u> 39	<u>Sc</u> 21	3 (III B)
<u>Rf</u> 104	<u>Hf</u> 72	<u>Zr</u> 40	<u>Ti</u> 22	4 (IV B)
<u>Db</u> 105	<u>Ta</u> 73	<u>Nb</u> 41	<u>V</u> 23	5 (V B)
<u>Sg</u> 106	<u>W</u> 74	<u>Mo</u> 42	<u>Cr</u> 24	6 (VI B)
<u>Bh</u> 107	<u>Re</u> 75	<u>Tc</u> 43	<u>Mn</u> 25	7 (VII B)
<u>Hs</u> 108	<u>Os</u> 76	<u>Ru</u> 44	<u>Fe</u> 26	8 (VIII B)
<u>Mt</u> 109	<u>Ir</u> 77	<u>Rh</u> 45	<u>Co</u> 27	9 (VIII B)
<u>Ds</u> 110	<u>Pt</u> 78	<u>Pd</u> 46	<u>Ni</u> 28	10 (VIII B)
<u>Rg</u> 111	<u>Au</u> 79	<u>Ag</u> 47	<u>Cu</u> 29	11 (I B)
<u>Uub</u> 112	<u>Hg</u> 80	<u>Cd</u> 48	<u>Zn</u> 30	12 (II B)

الفلزات الانتقالية هي العناصر الكيميائية الأربعين من 21 إلى 30، من 39 إلى 48، ومن 71 إلى 80، ومن 103 إلى 112. وقد تم استخدام انتقالية من مكانها في الجدول الدوري. ففي كل دورة من الدورات الأربعة التي توجد فيها، تمثل هذه العناصر إضافة ناجحة للإلكترونات في المدار d في الذرة. وعلى هذا فإن الفلزات الانتقالية تمثل الحالة الانتقالية بين عناصر المجموعة الثانية وعناصر المجموعة الثالثة عشر.

تصنيف العناصر الانتقالية

تحتل العناصر الانتقالية المنطقة الوسطى في الجدول الدوري بين عناصر تحت المستوى s وعناصر تحت المستوى (p) وتعتبر العناصر الانتقالية من أكثر العناصر استخداماً في حياتنا اليومية.

و تنقسم العناصر الانتقالية إلى قسمين رئيسيين :

1-العناصر الانتقالية الرئيسية

2-العناصر الانتقالية الداخلية.

أولاً-العناصر الانتقالية الداخلية أو عناصر تحت المستوى (d)

في ذرات هذه العناصر يتتابع مع زيادة العدد الذري امتلاء تحت المستوى (d) الذي يتسع إلى عشرة إلكترونات لذا فهي تتكون من عشرة صفوف رأسية يبدأ الصف الأول بعناصر يكون تركيبها الإلكتروني $ns^2 (n-1)d^1$ ثم يتتابع امتلاء تحت المستوى d حتى نصل إلى الصف الأخير و هذه الصفوف من يسار اليمين الجدول الدوري هي عبارة عن

المجموعات $IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII$ و بجانب المجموعة الثامنة VIII التي تشمل على ثلاث صفوف راسية و لا تأخذ الحرف B لأنه لا يوجد ما يشابهها في عناصر المجموعة A

و تختلف المجموعة الثامنة عن بقية عناصر المجموعات B في وجود تشابه بين عناصرها الأفقية أكثر من التشابه بين العناصر الرأسية لذا تنقسم إلى ثلاث ثلاثيات أفقية و هي ثلاثيات الحديد ثلاثيات البلاديوم و ثلاثيات البلاتين ثم يلي المجموعة الثامنة المجموعة IB, IIB و التي تعرف بالعناصر ما بعد الانتقالية .

و كما يمكن تقسيم عناصر تحت المستوى d الى مجموعات رأسية يمكن ايضا تقسيمها الى ثلاث سلاسل :

1 -السلسلة الانتقالية الأولى :

بزيادة العدد الذري يتتابع فيها امتلاء تحت المستوى 3d و تقع في الدورة الرابعة بعد الكالسيوم و تشمل عشرة عناصر تبدأ بالسكانديوم و تنتهي بعنصر الخارصين .

2 -السلسلة الانتقالية الثانية :

بزيادة العدد الذري يتتابع فيها امتلاء تحت المستوى 4d و تقع بالدورة الخامسة و تشمل عشرة عناصر تبدأ بعنصر الأتريوم و تنتهي بعنصر الكاديوم .

3 -السلسلة الانتقالية الثالثة :

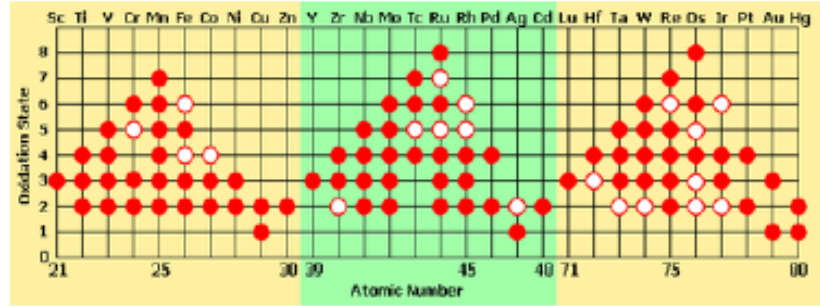
بزيادة العدد الذري يتتابع امتلاء تحت المستوى 5d و تقع بالدورة السادسة و تشمل عشرة عناصر تبدأ باللانثانم و تنتهي بالزئبق .

ثانيا -العناصر الانتقالية الداخلة أو عناصر تحت المستوى f

بزيادة العدد الذري يتتابع فيها امتلاء تحت المستوى $5f, 4f$ الذي يتسع كل منهما لأربعة عشر إلكترونات و على ذلك تتكون من سلسلتين أفقيتين تتكون كل منهما من أربعة عشر عنصرا و فصلان عادة أسفل الجدول الدوري لأن خواصها لا تتفق مع خواص العناصر الانتقالية ، وهاتان السلسلتان هما :

حالات التأكسد المختلفة

عند المقارنة مع عناصر المجموعة الثانية مثل الكالسيوم، فإن العناصر الانتقالية تكون أيونات بمدى واسع من حالات التأكسد. وتظهر حالات التأكسد العديدة للعناصر الانتقالية نظراً لأن حالة الامتلاء الجزئي في المستوى الفرعي d تمكن هذه العناصر من تقبل أو إعطاء الإلكترونات في التفاعلات الكيميائية. بينما يفقد أيون عنصر الكالسيوم أكثر من 2 إلكترون، بينما يمكن للعناصر الانتقالية أن تفقد حتى 9 إلكترونات. ويمكن الوصول لسبب هذا عن طريق دراسة المحتوى الحراري للتأين للمجموعتان. الطاقة اللازمة لتحريك إلكترون من الكالسيوم تكون قليلة حتى محاولة تحريك إلكترون من المستوى الفرعي التالي للمستوى s الخارجي والذي يحتوي 2 إلكترون. وفي الواقع فإن Ca^{+3} له محتوى حراري مرتفع لدرجة أنه يحدث بندرة شديدة طبيعياً. بينما أي عنصر انتقالي مثل الفانديوم له تقريباً زيادة خطية في المحتوى الحراري للتأين خلال إلكترونات المدارات d ، s ، نظراً لقرب الطاقة بين المدارات $3d$ و $4s$. وعلى هذا فإن العناصر الانتقالية غالباً ما توجد في حالات عالية.



يوضح هذا الجدول بعض حالات التأكسد في مركبات عناصر الفلزات الانتقالية.

*الأهمية الاقتصادية

- 1- النحاس جيد التوصيل للحرارة والكهرباء وقابل للطرق والسحب صناعة أواني الطهي و أسلاك الكهرباء
- 2- الحديد جيد في التوصيل للحرارة قابل للطرق والسحب والتشكيل و يدخل مع اظهي في سبيكة تصنع منها أواني الطهي ويستخدم في صناعة أسياخ الحديد التي تستخدم في تشييد المباني
- 3- التنجستين درجة انصهاره عالية ومقاومته الكهربائية كبيرة فيتوهج عند مرور التيار الكهربائي
- 4- للحديد والنحاس والمنجنيز أهمية في العمليات الحيوية التي تتم داخل الكائنات الحية
- 5- الذهب والبلاتين والفضة لها بريق ولمعان لقلّة نشاطها الكيميائي بذلك توجد في صورة مفردة في الطبيعة صناعة الحلبي
- 6- الزئبق -الفلز الوحيد الموجود في حالة سائلة في الظروف العادية وهو موصل جيد للحرارة فيتمدد وينكمش عند ارتفاع وانخفاض درجة الحرارة دون ان يلتصق بالجدار الزجاجي للترموتر (0 صناعة التيرموترات

المحاضرة الثانية

المعقدات

تكون الفلزات الانتقالية أو عناصر الركن (d) مركبات متعددة ذات خصائص طيفية ومغناطيسية مهمة . وكثير من هذه المركبات (أو المعقدات) مكونات ضرورية في الأنظمة البيولوجية . وفي تفسير السلوك الكيماوي للمركبات الثابتة وغير الثابتة والمواد المساعدة قد يتبادر للذهن إن كل مركب مكون من عدة عناصر يعتبر مركبا معقدا، مثل الشب وملح موهر، إلا أن هذه أملاح مزدوجة وليست مركبات معقدة. لذا يجب معرفة المركبات المعقدة لكي يتسنى دراستها بشكل صحيح

المعقدات والأملاح المزدوجة

إن المركبات التي تتكون بواسطة الاتحاد النسبي المقنن لمادتين مشبعتين ظاهريا أو أكثر، والتي لها القدرة على الوجود بصورة منفصلة عن بعضها تعرف بمركبات الإضافة أو بالمركبات الجزيئية. وهذه تقع في فئتين رئيسيتين.

الأملاح المزدوجة

وهي توجد فقط في هيئة بلورية وتعاني تجزؤا إلى مكوناتها عند إذابتها في الماء، مثل $K Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ، المنيوم بوتاسيوم كبريتات - 12- ماء (شب البوتاسيوم) و $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ، امونيوم حديد (II) كبريتات - 6- ماء . لكن الأملاح المزدوجة في أحيان كثيرة جدا تحتوي على ايونات معقدة قد توجد في أي جزء من الملح المزدوج. فمثلا أن المركب $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ يكتب بدقة اكبر بالشكل $K^+[Al(H_2O)_6]^{+3}(SO_4^{-2})_2 \cdot 6H_2O$ ، حيث أن الايون $[Al(H_2O)_6]^{+3}$ يوجد في كل من الحالة الصلبة وحالة المحلول المائي

المعقدات

وهي تحتفظ بهويتها في المحلول ويمكن استردادها منه. وعند الإذابة في الماء، تتحلل المعقدات إلى الأيون المعقد والأيون البسيط (عادة)، فمثلا بوتاسيوم سداسي سيانوحديدات $K_4[Fe(CN)_6]$ (II) عند ذوبانه في الماء لا يعطي أيون الحديد Fe^{+2} المجرد وأيون السيانيد CN^- ولكنه يعطي الأيون المعقد $[Fe(CN)_6]^{-4}$: كما أن المركب المعقد رابع أمين النحاس (II) $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ عند ذوبانها في الماء لا تعطي أيون النحاس (Cu^{+2}) ، بل تعطي الأيون المعقد $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$

التركيب الأساسي للمعقدات

يتألف المعقد من ذرة فلز مركزي أو أيون محاط بعدد من أيونات ذات شحنات معاكسة أو جزيئات متعادلة تمتلك أزواج منفردة من الإلكترونات القادرة على وهبها إلى الأوربيبتالات الفارغة لذرة الفلز أو الأيون. وتسمى مثل هذه المواد المعقدة بالليكندات (Ligands).

والعدد الكلي لليكندات الموجودة في معقد يتفق مع العدد ألتناسقي لذرة الفلز المركزي أو الأيون المركزي، مثل $K_3[Fe(CN)_6]$ بوتاسيوم سداسي سيانوحديدات (III) ففي هذا المعقد يحاط أيون الحديد (III) المركزي بست ليكندات من CN^- . يكتب المعقد الأيوني محصورا بين قوسين مستقيمين، أي $[Fe(CN)_6]^{-3}$ وفي المركب بوتاسيوم سداسي سيانو حديدات (III) ، تكون النسبة الجزيئية لايونات البوتاسيوم إلى أيونات $[Fe(CN)_6]^{-3}$ هي 3 : 1 وذلك لغرض بلوغ التعادل الكهربائي .

طبيعة التاصر في المعقدات الفلزية

لقد أصبح الآن معروفا أن المركبات المعقدة تشمل جميع المركبات التي يكون فيها عدد الأواصر المتصلة بالذرة المركزية أكبر من عدد تأكسدها. فالحديد في أيون سداسي سيانو حديدات $[Fe(CN)_6]^{-3}$ (III) ، مرتبط بست أيونات سيانيد (أي ست أواصر) في الوقت الذي يكون فيه تكافؤه ثلاثيا. ويرتبط النحاس بأربع جزيئات أمونيا في أيون رابع أمين النحاس (II) ، $[Cu(NH_3)_4]^{-2}$ في الوقت الذي يكون تكافؤه ثنائيا.

ومن أجل توضيح طبيعة التاصر في الايونات المعقدة والفارق بينهما وبين الأملاح من نوع الهيدرات $BaCl_2 \cdot H_2O$ والامونيات مثل $CaCl_2 \cdot 6NH_3$ ، نلاحظ أن المركبات الأخيرة تُلَفِظ الماء أو الامونيا بسهولة عند تسخينها بينما الايونات المعقدة المذكورة أعلاه لا تُلَفِظ الامونيا بسهولة عند التسخين.

وهذا يعزى إلى اختلاف طبيعة الارتباط في الحالتين. فالارتباط بين جزيئات الماء في الهيدرات (Hydrate) أو جزيئات الامونيا في الامونيات (Ammoniate) هو من نوع تجاذب الايون ثنائي القطب بينما يكون الارتباط بين جزيئات الامونيا والفلز في الايون المعقد من نوع الارتباط ألتعاضدي (ألتناسقي)، وهو ارتباط أقوى من تجاذب الايون - ثنائي القطب.

أن تكوين المركبات المعقدة يستلزم وجود فلز له عدد من الاوربيتالات الفارغة، ووجود ايونات سالبة أو جزيئات متعادلة لها زوج غير مشترك من الالكترونات قادرة على احتلال احد الاوربيتالات الفارغة للفلز. يعتبر الفلز مستقبلا للالكترونات، والايون السالب أو الجريئة المتعادلة واهب للالكترونات أما الأصرة الناتجة بين الفلز والمجموعة المعاضدة (الليكند) فهي تعاضديه. donor acceptor coordination comp.

فالامونيا تستطيع هبة زوج الالكترونات غير المشترك على ذرة النتروجين إلى ذرة البورون الناقصة زوجا من الالكترونات في BF_3 مكونا المركب $BF_3 : NH_3$ وبالنظر لهبة ذرة النتروجين للإلكترونين فإنها تكتسب شحنة جزئية موجبة، بينما تكتسب ذرة البورون شحنة جزئية سالبة، ويمكن التعبير عن هذه الإزاحة الالكترونية وظهور الشحنات الجزئية كما يلي:

وبما أن السالبية الكهربائية للنتروجين أعلى مما للبورون ينجذب الاوربيتال الجزئي نحو ذرة النتروجين مما يكسبها شحنة جزئية سالبة، بينما تكتسب ذرة البورون شحنة جزئية موجبة تستطيع العناصر من الهيدروجين حتى الفلور تكوين أربع أواصر تساهمية منفردة مستفيدة من اوربيتالات s و p أما العناصر التي لها أعداد ذرية أعلى فلها القدرة على تكوين خمس أو ست أواصر مستعملة اوربيتالات (d) بالإضافة إلى اوربيتالات s و p وفيما يلي بعض طرق تحضير الايونات المعقدة:

- 1- هبة زوج الكترولونات غير المشترك
 - 2- اتحاد الايون الفلزي مع جزيئة متعادلة أو أكثر.
 - 3- اتحاد ايون الفلز مع ايون سالب أو أكثر كما في اتحاد جزيئه متعادلة أو أكثر مع ذرة ناقصة الكترولونيا في مركب بسيط
- تعتبر الليكندات الواهبة لأزواج الالكترولونات إلى الذرة المركزية قواعد لويس
- مثال ذلك : $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{And}^{\ominus}$: (en)
- En = ethylene diamine
- كما أن هناك العديد من الايونات السالبة تسلك كليكندات منها:
- Cl^- Chloro
 CN^- Cyano
 (C_2O_4) Oxalato
 CO_3^{-2} Carbonato
 $(\text{EDTA})^{-4}$ Ethylendiaminetetracetato

استقرارية المعقدات الفلزية

أن مصطلح "مستقر" حينما يطبق على المركبات المعقدة يعني عادة أن المركب المعقد المعني يقاوم تفاعلات التعويض عن ليكنداته بليكندات أخرى. فعلى سبيل المثال يعد المعقد $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ مستقرا في المحلول المائي، وذلك لان جزيئات الماء لا يستطيع (أو لها ميل ضعيف جدا) ان تزيح ليكندات CN^- من كرة التناسق.

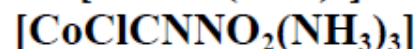
يعد موضوع استقرار المعقدات الفلزية واسعا ومتغيرا، وتعمل المتغيرات العديدة التي تصاحب ذرة الفلز المركزية، M، والليكند L، إضافة إلى المتغيرات الناتجة من اختلاف المذيب وشروط الشبكة الصلبة ودرجة الحرارة، على تعقيد دراسة هذا الموضوع لكن الطريقة المعقولة لدراسة الاستقرارية هي المحاولة في إبقاء أكثر ما يمكن من المتغيرات بشكل ثابت ومن ثم اختبار منطقة صغيرة من الموضوع الكلي. وفوق ذلك، ينبغي أن نعلم أن هناك نوعين مختلفين من الاستقرار: الاستقرار الديناميكي الحراري والاستقرار الحركي. أما النوع الأول فهو عبارة عن مقياس مدى تكون مركب معين أو مدى تحوله إلى مركب آخر عند ظروف معينة وفي حالة التوازن ومن المواضيع التي تتصل بهذه الاستقرارية نذكر طاقات الأصرة بين الفلز والليكند وثوابت الاستقرار ومتغيرات الديناميكية الحرارية المتعددة المشتقة منهما، أو مع جهود الأكسدة والاختزال التي تقيس استقرار حالة التكافؤ. وإما الاستقرار الحركي فهو يشير إلى سرعة بلوغ حالة التوازن أثناء تكون مركب معين أو تحوله إلى مركب آخر أو غيرهما من عمليات التحول الأخرى.

تسمية المركبات التناسقية :-

عدد من القواعد التي تم الاتفاق عليها من قبل الاتحاد الدولي (IUPAC) للكيمياء النظري والتطبيقية .

1- حينما تكتب صيغة المعقد يجب كتابة المعقد الأيوني بين قوسين مربعين [] حيث يكتب رمز الفلز أولاً ثم ترتيب المجموعات التناسقية كما يلي :

المجموعات السالبة تليها المجموعات المتعادلة ثم المجموعات الموجبة وعلى سبيل المثال



2- لتسمية المعقد يكتب اسم الايون الموجب أولاً ثم الأيون السالب كما هو في الأملاح البسيطة .
Cation anion

Na Cl Sodium Chloride

[Co(NH₃)₆] (NO₃)₃ Hexaammine cobalt (III)nitrate

k [PtCl₆] Potassium hexachloroplatinate

3- تسمية المجموعات التناسقية

أ- المجموعات المتعادلة تكتب مثل الجزيئات مثل ايثيلين ثنائي الأمين

$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$, $(\text{Ph})_3\text{P}$ ثلاثي فينيل فوسفين – بيريدين

(ب) المجموعات السالبة تنتهي بـ (o) ، (o) بالإنجليزية

(ج) المجموعات التناسقية الموجبة وهي نادرة جداً تنتهي بـ (يوم) وبالإنجليزية (ium) مثل

هيدرازينيوم $[\text{NH}_2\text{-NH}_3]^+$ hydrazinium .

(د) هناك بعض الاستثناءات لتسمية التناسقية في الحالات الآتية :

الصيغة الكيميائية	الاسم بالإنجليزي
NH ₃	Ammine
H ₂ O	Aqua
NO	Nitrosyl
CO	Carbonyl
O ₂	Dioxygen
N ₂	Dinitrogen

(4) ترتيب المجموعات التناسقية

تسمى حسب الترتيب التالي :

(1) المجموعة أو الذرة السالبة

(2) المتعادلة

(3) الموجبة

كما في الأمثلة التالية

الصيغة الكيميائية	الاسم
K ₄ [Ni(CN) ₆]	بوتاسيوم سداسي سيانو نيكليت (II)
[Co(NH ₃) ₄ SO ₄] ₂ NO ₃	سلفاتو رباعي أمين كوبالت (III) نترات
[Co(NH ₃) ₃ (NO ₂) ₃]	ثلاثي نيترو ثلاثي أمين كوبالت (III)

(5) الأرقام البادئة مثل

ثنائي	Di
ثلاثي	Tri
رباعي	Tetra
خماسي	Penta
سداسي	Hexa

وهي تضاف قبل أسماء المجموعات أو الأيونات ، أما بس (bis) اثنين ،
وتريس (tris) ، وتتراكس (tetrakis) ، وبنثاكيس (pentakis) ، وهيكسكس (hexakis)
فتستخدم قبل الأسماء المركبة للمجموعات مثل: كلوروبس (أثيلين ثنائي الأمين) كوبالت (3)
كبريتات $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}]\text{SO}_4$.

(6) أسماء العناصر التي تكون الذرة المركزية :
بالنسبة للمعقدات الأنيونية فاسم العنصر ينتهي بـ (ات) (ate) ، أما في المعقدات المتعادلة أو
الكاتيونية فيظل اسم العنصر كما هو بدون إضافة :

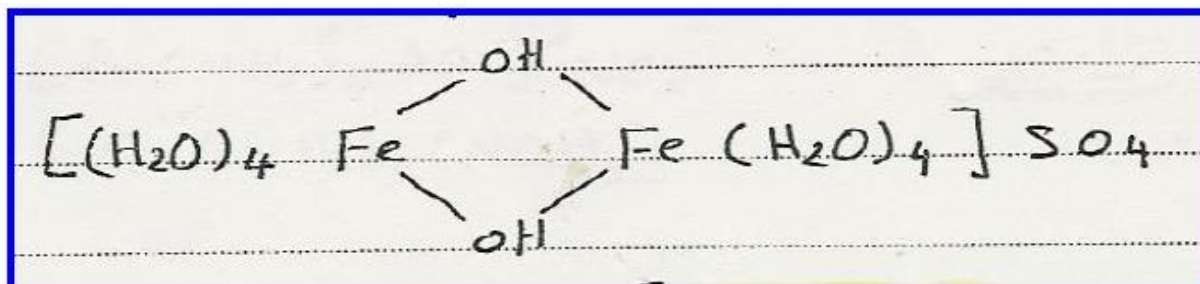
(7) حالات التأكسد

• يعبر عن حالات التأكسد لذرة العنصر المركزي بذكر الرقم اللاتيني المقابل لها في نهاية اسم
المعقد أو بعد اسم العنصر ويوضح هذا الرقم بين قوسين .

• بوتاسيوم ثلاثي أكسالاتو ألمونيت (III) $\text{K}_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$

(8) المجموعات التي تربط بين ذرتين مركزيتين :

• بعض المجموعات تقوم بالربط بين ذرتين مركزيتين في المعقدات متعدد المراكز وهذه
تسمى بإضافة الحرف اللاتيني ويعاد قبل أسماء المجموعات المختلفة التي تقوم بالربط إذا
تعددت هذه المجموعات مثل :



المحاضرة الرابعة

الكيمياء التناسقية

نظرية السلسلة (Chain Theory)

تأثر الكيميائيون بشكل واضح بمفهوم وجود أربعة أوامر للكربون وتكوين السلاسل كربون - كربون في المركبات العضوية لذلك قُدمت هذه النظرية في تفسير وجود المعقدات الفلزية ، ونظرا للاعتقاد السائد في ذلك الوقت عن وجود نوع واحد من التكافؤ فلقد أقترح بلومستراند و يورجنسن وجود ثلاث أوامر للكوبلت الثلاثي في معقداته باستخدام البنية التسلسلية في تفسير وجود جزيئات الأمونيا الست $\text{CoCl}_3.6\text{NH}_3$ كما مبين أدناه:

Compound	Chain Structure	Number of Cl precipices ions
$\text{CoCl}_3.6\text{NH}_3$	$\begin{array}{c} \text{NH}_3 - \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Co} - \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}_3 - \text{Cl} \end{array}$	3
$\text{CoCl}_3.5\text{NH}_3$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Co} - \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}_3 - \text{Cl} \end{array}$	2
$\text{CoCl}_3.4\text{NH}_3$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Co} - \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$	1
$\text{CoCl}_3.3\text{NH}_3$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Co} - \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$	0

فلقد وجد أن أيونات الكلوريد Cl^- الغير متصلة اتصالا مباشرا بالذرة المركزية تترسب بشكل AgCl عند إضافة زيادة من محلول نترات الفضة بحيث تتخذ الصيغ المبينة أعلاه ، ويمكن أن نتوقع بأن سلوك أيونات الكلوريد في $\text{CoCl}_3.3\text{NH}_3$ تكون مشابهة لتلك التي في المركب $\text{CoCl}_3.4\text{NH}_3$ لكنه وجد عمليا بأنه لا يعطي راسبا عند إضافة محلول نترات الفضة وهذا يبين ضعف نظرية السلسلة حيث أنها لم تستطع ان تفسر كافة النتائج العملية.

نظرية فرنر التناسقية: (Werner's Coordination Theory)

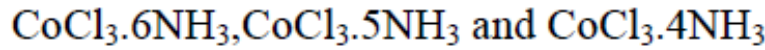
عرفت المركبات التناسقية في القرن الثامن عشر حيث قام العالم فيرنر بوضع العديد من التفسيرات.

للفلزات نوعين من التكافؤ وهي

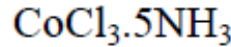
1- التكافؤ الاولي Primary valance

2- التكافؤ الثانوي Secondary valance

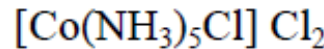
التكافؤ الاولي هو حصلة تأين الفلز الى الحالة الموجبة (اي فقدان الكترونات) والذي يستوجب معادلته بأيون سالب ، اما الثانوي والذي يساوي العدد التناسقي والذي يتم معادلته بالليكاندات والممثلة بالمجاميع السالبة او المتعادلة . كل فلز يتجه لمعادلة كلا التكافؤين حيث تتجه التكافؤات الثانوية نحو مواقع ثابتة في الفراغ حول ايون الفلز المركزي، فالمعقدات التالية:



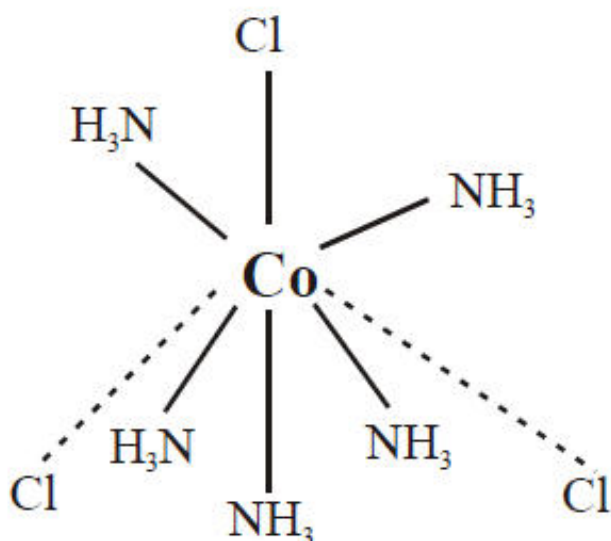
هناك ثلاث حالات تكافؤ اولي للكوبلت وهي الاحادي والثنائي والثلاثي ، ففي حالة المعقد $\text{CoCl}_3.6\text{NH}_3$ تكون الحالة التأكسدية للكوبلت هي +3.
والمركب:



ويكتب في الكيمياء التناسقية بالصيغة التالية:

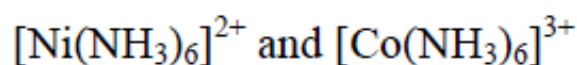


وهذا يعني الحالة التأكسدية للكوبلت هي +2 والممثلة بارتباط 2Cl^- كايونات خارج الكرة التناسقية ، اما في داخل الكرة التناسقية فهناك 6 ليكاندات خمسة منها امونيا NH_3 وليكاند واحد عبارة عن Cl^- وكما مبين في الشكل التالي

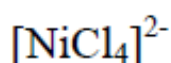


كذلك يمكن الاستدلال على بقية الحالات التأكسدية للكوبلت بنفس الطريقة (يتمرن الطالب على ذلك)

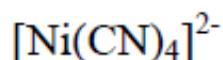
عندما يكون التكافؤ الثانوي (العدد التناسقي) يساوي 6 فان الشكل الهندسي للمعقد يدعى Octahedral مثل المعقدات:



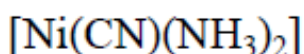
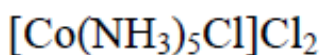
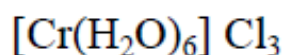
وعندما يكون 4 فان الشكل الهندسي اما ان يكون Tetrahedral مثل المعقد



او ان يكون square planar مثل المعقد:

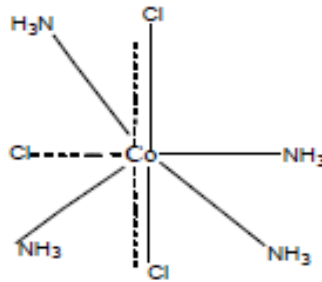


Question: What is the number of the primary and secondary valence in the following:



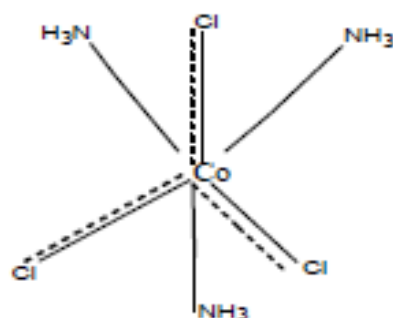
وفقا للفرضية الثانية التي تنص على وجوب تشبع كل التكافؤ الاولي والتكافؤ الثانوي . ففي هذا المركب تشبع أيونات الكلوريد الثلاثة التكافؤ الأولي للكوبالت ، ويلاحظ في هذا المعقد وجود خمسة جزيئات أمونيا فقط ، ولكن لأن العدد التناسقي للكوبالت هو 6 ، لذلك فإن أحد أيونات الكلوريد لا بد أن يشبع التكافؤ الثانوي الناقص ، بالإضافة لإشباع التكافؤ الأولي ، هذا الأنيون إذر يقوم بدور مزدوج ، ولذلك وبحسب فارنر فإنه يتصل بالكوبالت بواسطة خطان : احدهما متقطع كما انه يوجد في المجال التناسقي .

هذا الكلوريد لا يترسب مباشرة بإضافة محلول نترات الفضة ، كما إن المعقد الكاتيوني هذا $[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$ يحمل شحنة تساوي (+2) وذلك لان مجموع الشحنات في هذا الكاتيون هي $Co^{3+} + Cl^{-} = 3 + (-1) = 2+$ ، وتصبح صيغة المعقد هي $[CoCl(NH_3)_5] Cl_2$ إضافة نترات الفضة بالتالي على محلول هذا المعقد ترسب ايوني الكلوريد الموجودين خارج القوس ، أي في المجال الأيوني. ويمثل المركب $CoCl.4NH_3$ حسب هذه النظرية بالصيغة 7



(الصيغة 7)

حيث ايونا كلوريد يشبعان التكافؤ الأولي والتكافؤ الثانوي في الوقت نفسه ، ومن ثم فإنهما يوجدان في المجال التناسقي . هذا المترابك يتأين في المحلول إلى ايونين هما : ايون الكلوريد Cl^{-} والمعقد الكاتيوني $[Co(NH_3)_4Cl_2]^{+}$ وبالتالي فإن إضافة نترات الفضة إلى هذا المحلول ترسب كلوريد فضة ($AgCl$) يكافئ ايون كلوريد واحد فقط .
تظهر نقطة جوهرية في حالة المركب $CoCl.3NH_3$ الذي تمثله نظرية فرنر بالصيغة البنائية التالية (الصيغة 8)



وتكون صيغته الكيميائية هي $[CoCl_3(NH_3)_3]$ ، وهكذا فإنه من المتوقع ألا يعطي ايونات كلوريد في المحلول ، ومن ثم فإن إضافة نترات الفضة إلى المحلول لا ترسب أي كلوريد فضة ، وهذا بعكس نظرية السلسلة التي توقعت تآينة واعطاء ايون واحد من الكلوريد وقد ثبت ذلك من خلال النتائج العملية التي برهنت على عدم صحة نظرية السلسلة وعززت موقف نظرية التناسق

الجدول رقم (1) يلخص نتائج ابحاث فرنر

المركب	اللون	عدد الايونات	نسبة المترسب من الكلوريد	صيغة فرنر المقترحة
$CoCl_3(NH_3)_6$	برتقالي	4	%100	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$
$CoCl_3(NH_3)_5$	ارجواني	3	%66,5	$[Co(NH_3)_5 Cl]Cl_2$
$CoCl_3(NH_3)_4$	اخضر	2	%33,3	$[Co(NH_3)_4 Cl_2] Cl$
$CoCl_3(NH_3)_3$	ازرق مخضر	صفر	%00.0	$[Co(NH_3)_3 Cl_3]$

هذه النتائج تعطي دليلاً سلبياً وليس إثباتاً موجباً على أن التركيب السداسي المستوي وكذلك المنشور غير صحيحين كما أن فشل الحصول على شبيه ثالث ليس ضماناً بأن المعقدات سداسية التناسق ليس لها هذان التركيبان الفراغيان ، فقد يكون الشبيه الثالث قليل الثبات ، أو من الصعب فصله إلى آخره ؛ لذلك كان لا بد من إثبات تجريبي ، وقد أعطى فرنر هذا البرهان على أن هذين التركيبين غير صحيحين . لقد كان ذلك البرهان متضمناً في إثبات أن المعقدات من نوع $[M(AA)_3]$ نشط ضوئياً (Optically Active). غير ان النظرية التناسقية لم تتمكن من وصف طبيعة التكافؤ الثانوي بتعابير حديثة . وتستعمل الان ثلاث نظريات لوصف طبيعة التاصر في المعقدات الفلزية هي :-

Valence Bond) (V.B.T)	١ نظرية اصرة التكافؤ (Theory
(CFT or LFT)	٢ نظرية المجال البلوري (الليكاندي)
(Crystal Field Theory) (Ligand Molecular Orbital) (M.O.T)	3-نظرية الاوربتال الجزيئي (Theory

المحاضرة الخامسة

العدد الذري الفعال (EAN – Effective Atomic Number):

في حالة تكوين المعقد بين ايون الفلز والليكاندات ، فان المعقد يكون مستقرا اذا كانت حصيلة مجموع الالكترونات المشاركة من الفلز (او الايون) والمزدوجات الالكترونية الممنوحة للفلز من قبل الليكاندات مساويا لعدد الالكترونات نفسها الموجودة على الغاز الخامل التالي"

He:2

Ne:10

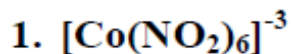
Ar:18

Kr: 36

Xe: 54

Rn: 86

ومن الامثلة على ذلك :



$$\text{Co}=27$$

$$\text{Co}^{3+} = 24 e$$

$$\underline{6\text{NO}_2^- = 12 e}$$

$$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-} = 36 e (\text{Kr})$$

2. $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

$$\text{Fe} = 26 e$$

$$\underline{5\text{CO} = 10 e}$$

$$[\text{Fe}(\text{CO})_5] = 36 e (\text{Kr})$$

3- $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]^+$

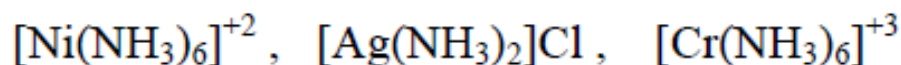
$$\text{Ag} = 47$$

$$\text{Ag}^+ = 46 e$$

$$\underline{4\text{NH}_3 = 8 e}$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]^+ = 54 e (\text{Xe})$$

وعلى الرغم ان هذه القاعدة يمكن تطبيقها على عدد كبير من المعقدات الا ان هناك معقدات كثيرة لا تنطبق عليها هذه القاعدة ومن الامثلة على تلك المعقدات:



لذلك لاتعتبر هذه القاعدة ذات قيمة كبيرة في تفسير ارتباط كثير من المعقدات ولهذا اعتبرت ضعيفة الى حد ما.

انواع الليكاندات:

في المركبات التناسقية ، يرتبط الليكاند مع الفلز من خلال أصرة تناسقية ، يسلك الليكاند فيها كقاعدة لويس تمنح مزدوجات الكترونية وتسمى electron donor بينما يسلك الفلز كحامض لويس يتقبل ازواج الكترونية وتسمى electron acceptor .

يتم تصنيف الليكاندات بالاعتماد على عدد الذرات المانحة في الليكاند.

عندما يكون الليكاند احادي المنح يدعى monodentate ومعنى ذلك يرتبط الفلز مع الليكاند باصرة تناسقية واحدة ، وعندما تكون الليكاندات مانحة من عدة مراكز فيصطلح عليها polydentate ويتم تصنيفها وفق التالي:

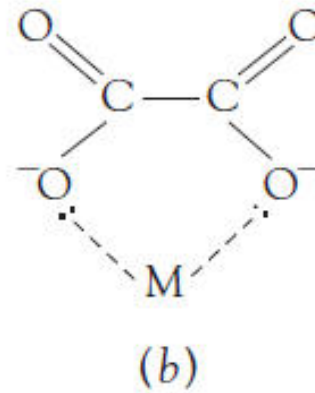
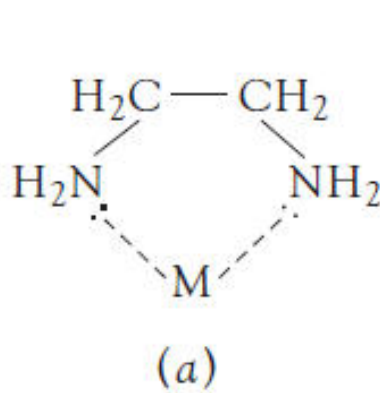
1- Bidentate

a- $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (called ethylenediamine)

and

b-the oxalate ion $\text{O}_2\text{C}-\text{CO}_2^-$

والاشكال التالية توضح طريقة الارتباط:



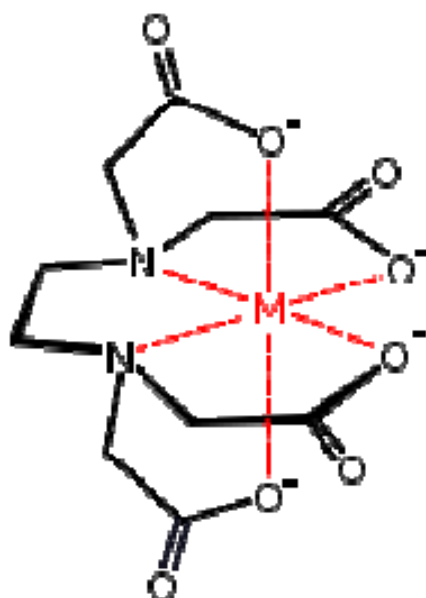
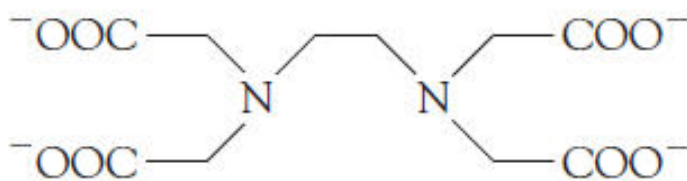
2- Tridentate

3- Tetradentate

4- Pentadentate

5- Hexadentate

The best-known hexadentate ligand is the ethylenediaminetetraacetate ion, (EDTA)⁴⁻

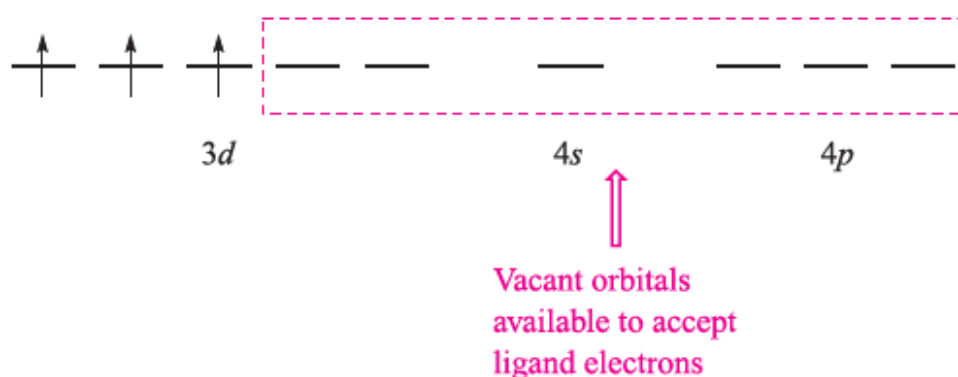


هناك بعض الليكاندات ترتبط بشكل جسر (bridge) بين ذرتي فلز كما هو الحال في CN^- , SCN^- , N_2 وكل هذه ترتبط من طرفي الجزيئة في أن واحد حيث يرتبط SCN^- كجسر واصل بين ذرتي فلز من خلال النتروجين والكبريت.

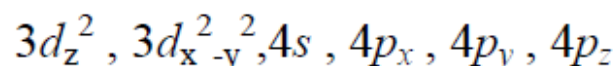
المحاضرة السادسة

نظرية أصرة التكافؤ Valence Bond Theory

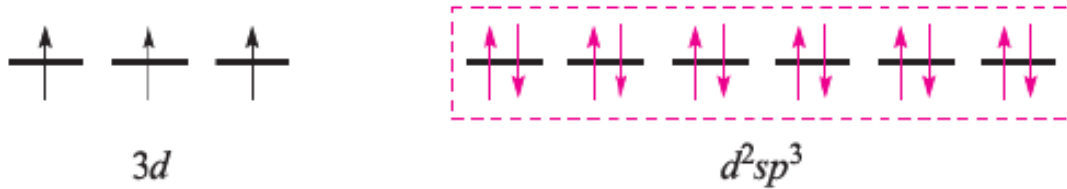
الفكرة الأساسية في هذه النظرية هو حصول عملية تهجين الأوربيبتالات الذرية الفارغة (أو الأيون) بينما تبقى الأوربيبتالات المشغولة بالإلكترونات كما هي بدون تهجين ، ولتوضيح ذلك لاحظ الشكل أدناه:



يفترض وجود ثلاث إلكترونات في أوربيبتالات أيون فلز معين ، وهذه الأوربيبتالات هي $3d_{xy}$ ، $3d_{xz}$ ، $3d_{yz}$ ولا يحصل فيها تهجين ، أما بقية الأوربيبتالات فيكون التهجين مرتبط بالشكل الهندسي للمعقد ، فان كان octahedral فيحتاج إلى ستة أوربيبتالات فارغة مهجنة متساوية الطاقة ، أي الأوربيبتالات حسب التسلسل:

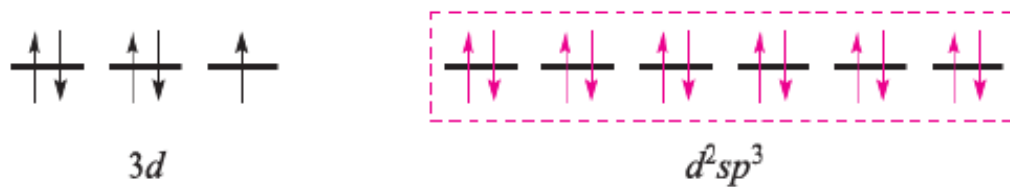


في حالة ارتباط الليكاندات مع الفلز بالنمط octahedral ، تتهجن اوربيتالات الفلز d^2sp^3 كما مبين في الشكل ادناه :

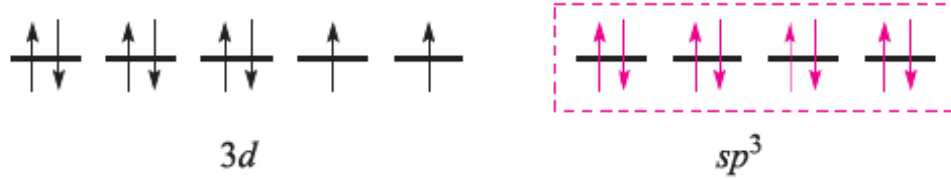


وهذا الشكل ينطبق على معقدات الكروم الثلاثي Cr(III) (العدد الذري للكروم 24 وعندما يفقد 3 الكترونات ، اثنان من 4s والكترون واحد من 3d ، بحيث يشغل اوربيتالات 3d ثلاث الكترونات).

من الامثلة على معقدات هذا النوع $[Fe(CN)_6]^{-3}$ حيثالترتيب الالكتروني هو Low spin octahedral) باعتبار ان في حالة CN^- يحصل التهجين بالنمط d^2sp^3 في حالة تكوين المعقد وبالشكل التالي:



في حالة معقدات النيكل tetrahedral يكون التهجين sp^3 وهناك الكترونات عدد 2 منفردة (بارا) كما في الشكل التالي:



وفي octahedral يكون الترتيب الالكتروني للفلز بنفس الطريقة السابقة ولكن يختلف بالتهجين حيث يكون sp^3d^2 ويكون بارا ايضا وكما في الشكل:



في حالة السلسلة الانتقالية الاولى ، عندما تدخل المزدوجات الالكترونية في الليكاندات الى الاوربيبتالات الفارغة في 3d فتدعى inner orbital complexes وتكون معقدات تساهمية ويكون البرم واطيء اي عدد الالكترونات المنفردة تكون قليلة ، وعندما يكون المنح باتجاه 4d فتكون هذه المعقدات ايونية وتسمى outer orbital complexes ويكون البرم عالي اي عدد الالكترونات المنفردة عالي.

ويمكن الربط بين هذه المفاهيم كما يلي:

- high-spin complex = ionic complex = outer orbital complex;
- low-spin complex = covalent complex = inner orbital complex.

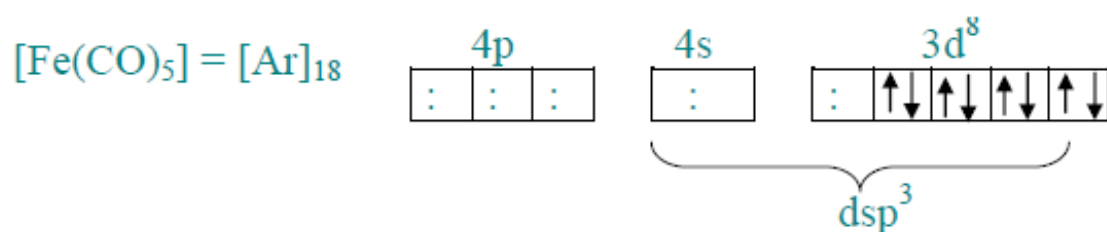
عوامل نجاح وفشل نظرية VBT

نجحت هذه النظرية في تفسير طريقة الربط في المعقدات التناسقية وكذلك في تحديد الصفات المغناطيسية للمعقدات وعلى مدى محدود وكذلك الشكل الهندسي للمعقد.

اما عوامل الفشل فان هذه النظرية لم تتمكن من تفسير الاطياف الالكترونية للمعقدات والتي لها الاهمية البالغة في اشتقاق العديد من الخصائص ،اضافة الى انها لم تستطع تفسير حالات low spin and high spin او الفرق بينهما.

المحاضرة السابعة

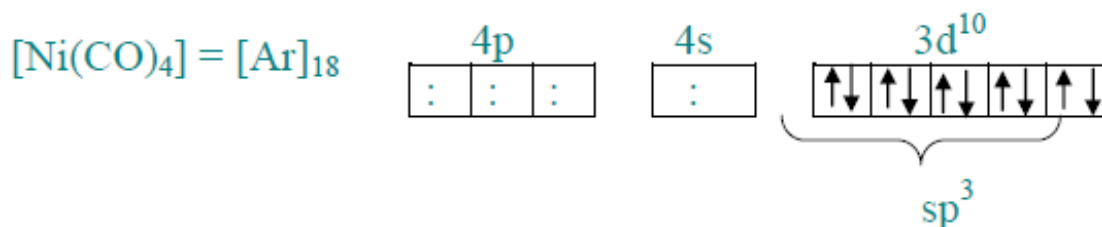
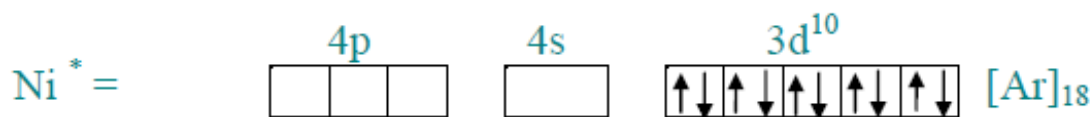
في حالة كاربونيلات الحديد $\text{Fe}(\text{CO})_5$ فتمثلة النظرية بالشكل التالي



- ١- عشرة الكترونات اتية من خمس ليكاندات CO
- ٢- نوع التهجين dsp^3
- ٣- شكل الجزيئة ثنائي الهرم المثلثي (Trigonal Bipyramed)
- ٤- المركب دايا مغناطيسي (Dimagnetic)

كما يمكن تمثيل رباعي كاربونيلات النيكل $\text{Ni}(\text{CO})_4$ كما يلي



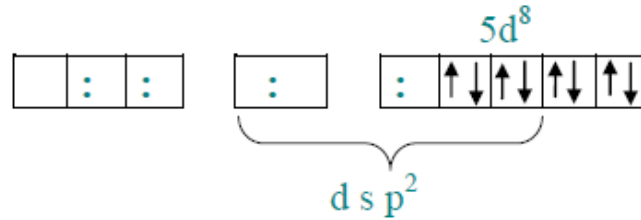
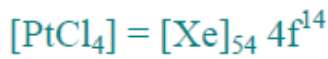
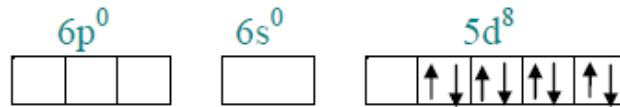
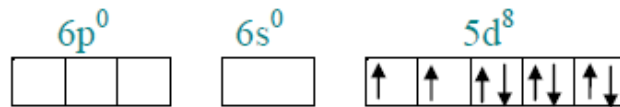
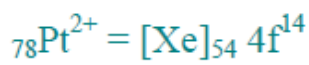
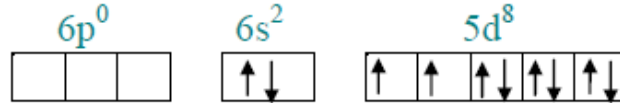


- ١ -ثمانية الكترونات اتية من اربع ليكاندات CO
- ٢ -نوع التهجين sp^3
- ٣ -شكل الجزيئة رباعي السطوح (Tetrahedral)
- ٤ -المركب دايا مغناطيسي (Dimagnetic)

بالنسبة للمركبات التناسقية لايحوز استعمال أي اوربتال ذري الا اذا كان فارغا كما مر في امثلة الكاربونيلات والاصرة المتكونة هي اصرة تناسقية ياتي المزدوج الالكتروني من جهة الليكاند

- ٢ - الذرة المركزية في المركبات التساهمية تكون فلز اما في المركبات التناسقية فتكون عنصر انتقالي
- ٣ - في المركبات التساهمية كلها تتمتع بخواص دايا مغناطيسية وكلها مركبات خارجية ولاتوجد مركبات داخلية فيها
- ٤ - في المركبات التساهمية الرباعية لايوجد تهجين من نوع (dsp^2) كلها من نوع (sp^3) ، اما المركبات الخماسية واكثر فيكون تهجينها من نوع (sp^3d) و (sp^3d^2) الخ...

تكون ايونات Ni^{2+} و Pd^{2+} و Pt^{2+} ذات الترتيب الالكتروني d^8 مركبات معقدة دايامغناطيسية رباعية التناسق وذات شكل مربع مستوي **Square Planer** وبما ان الحالة المستقرة لهذه الايونات تكون ذات صفات بارمغناطيسية ، اذا يظهر ان الليكاندات في مثل هذه المركبات المعقدة تؤثر على الالكترونات الموجودة في هذه الايونات البسيطة وتجعلها تزدوج مع بعضها **Peired up** حتى تصبح مثل هذه المركبات ذات صفات دايامغناطيسية . ولهذا السبب اقترح بولنك ان يكون التهجين عن طريق استعمال اوربتال واحد من اوربتالات (d) فمثلا المعقد $PtCl_4^{2-}$ يكون



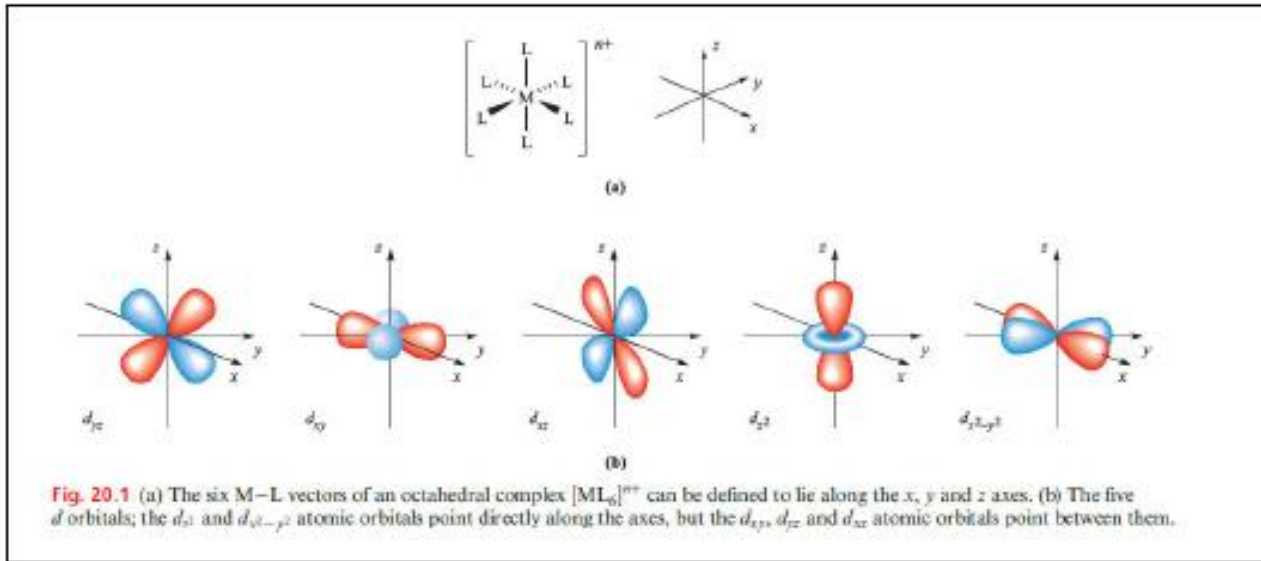
- ١ - ثمانية الكترونات اتية من اربع ليكاندات Cl^{1-}
- ٢ - نوع التهجين $d s p^2$
- ٣ - شكل الايون مربع مستوي **Square Planer**
- ٤ - الايون دايامغناطيسية **Diamagnetic**

المحاضرة الثامنة

نظرية المجال البلوري Crystal field theory

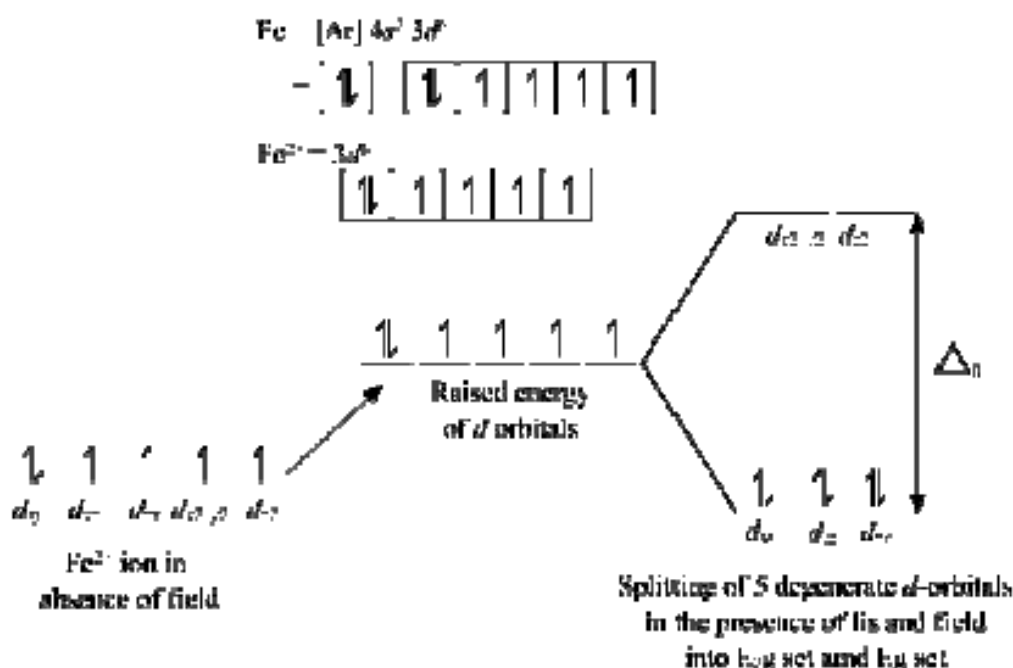
وتعتبر الافق التالي في تصور التأصر في معقدات الركن d وتتبنى هذه النظرية النمط الالكتروستاتيكي في التأثر بين الليكاندات والفلز المركزي حيث تعتبر ان الكترونات الليكاندات بإمكانها تكوين مجال كهربائي حول الفلز ويكون الليكاند مصدر الشحنات وبالتالي ليس هناك تأصر تساهمي بين الليكاند والفلز.

لتوضيح مجموعة الأفكار هذه ، انظر الى الشكل التالي والذي يمثل octahedral



حيث تتواجد خمسة اوربيبتالات ذرية نوع d في الفلز المركزي ، ثلاثة اوربيبتالات منها وهي (d_{yz}, d_{xy}, d_{xz}) تكون اتجاهاتها ما بين محاور (x,y,z) والاتتان الباقية $(d_x^2 - y^2 \text{ and } d_z^2)$ تكون اتجاهاتها بشكل مباشر وعلى طول المحاور ، عندما يحصل اقتراب لليكاندات الستة باتجاه الفلز فكل واحد من هذه الليكاندات يمتلك مركز لشحنة سالبة وتحصل حالة جذب الكترولوساتيكي بين ايون الفلز المركزي والليكاندات الستة. في نفس الوقت هناك ايضا قوى تنافر تحصل بين الالكترونات الموجودة اصلا في غلاف d للفلز والمراكز السالبة لليكاندات ، فلو كانت اتجاهات اوربيبتالات جميعها متجهة على امتداد المحاور (وليس بينها) فسيحصل تنافر قوي بين الليكاندات

المنجبهة على امتداد المحاور واوربيبتالات d وسترتفع طاقة جميع هذه الاوربيبتالات الى درجة واحدة ، ولكن واقع الحال ليس كذلك ، اذ ان وكما مبين اعلاه هناك ثلاث اوربيبتالات تكون اتجاهاتها اصلا بين المحاور لذلك ستكون حصيلة التنافر هو ارتفاع طاقة الاتتان التي تكون اتجاهاتها على امتداد المحاور وهي $d_x^2 - y^2 \text{ and } d_z^2$ بدرجة اكبر من الثلاثة الباقية (d_{yz}, d_{xy}, d_{xz}) وهذا الفرق يسمى انقسام المجال البلوري وقيمه ومقداره يعتمد على نوع الليكاندات وترتيبها حول الفلز ، انظر الشكل التوضيحي التالي:

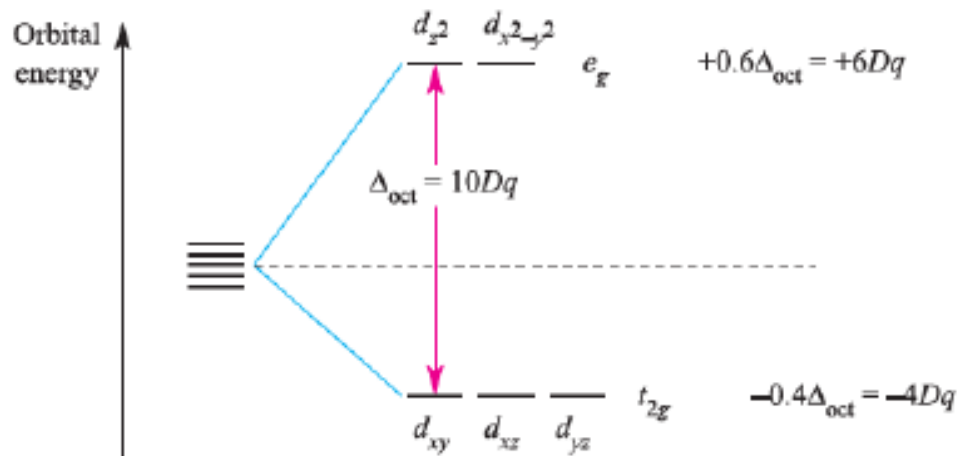


انقسام الشكل البلوري الى مستويين للطاقة الاعلى والاسفل له مسميات تناظرية ، فعندما يكون الشكل الهندسي للمعدن octahedral فان مستوى الطاقة الأعلى (أي الاوربيبتالات d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) يكون e_g ، اما مستوى الطاقة الاسفل (أي الاوربيبتالات d_{yz} , d_{xy} , d_{xz}) يكون t_{2g} .

ان مقدار الفرق في الطاقة بين المستويين الاعلى والاسفل فيرمز له Δ_{oct} أو $10Dq$ وان هناك مستوى يسمى barycenter يقاس عليه مقدار الارتفاع والانخفاض لكلا المستويين t_{2g} و e_g وكل واحد من اوربيبتالات e_g الاتنين ترتفع عن barycenter بمقدار $+0.6 \Delta_{oct}$ ، اما الثلاثة الباقية فتتخفض بالمقدار $-0.4\Delta_{oct}$ عن الخط المركزي (barycenter) وهذا يعني ان الحصيعة النهائية لارتفاع جميع اوربيبتالات e_g تعادل $+1.2 \Delta_{oct}$ بينما يكون حصيعة الانخفاض

للتلات اوربيبتالات في المستوى الاقل هي $-1.2 \Delta_{oct}$ اي بمعنى تعادل قيم الانخفاض والارتفاع في طاقة المستويين t_{2g} و e_g ولكن باشارة متعاكسة.

الشكل التالي يوضح هذه المفاهيم:

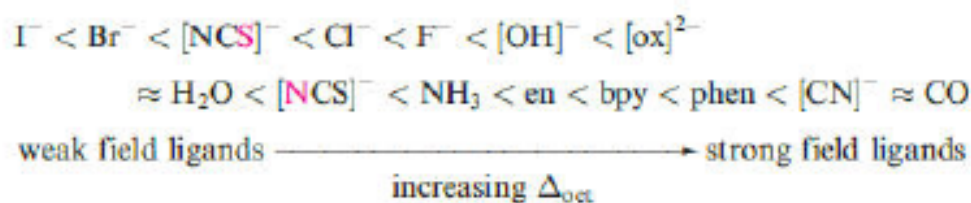


ان مقدار Δ_{oct} يتحدد بقوة المجال البلوري فاما ان يكون المجال ضعيفا (weak field) أو مجالا قويا (strong field) وتكون العلاقة بينهما هي:

$$\Delta_{oct}(\text{weak field}) < \Delta_{oct}(\text{strong field})$$

وقوة المجال البلوري تعتمد على:

أولاً- طبيعة الليكاند والتي يمكن تصنيف على اساس مايسمى السلسلة الطيفوكيميائية spectrochemical series والميينة ادناه:

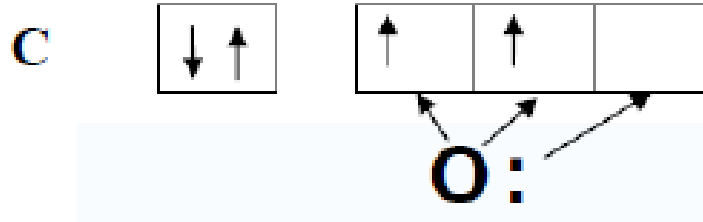


حيث تزداد قيمة Δ_{oct} من يسار السلسلة الى يمينها أي ان CO يكون هو الاعلى قيمة في طاقة الانقسام البلوري ويسمى الليكاند القوي 0 بينما يعتبر I^- هو الاضعف ليكاند .

لاحظ في السلسلة الفقرات التالية:

- 1- ان الهاليدات (ايونات الهالوجينات) تكون الاضعف في السلسلة وان اليوديد I^- في نهاية سلسلة الهالوجينات هو الاضعف كليكاند (من بين ذرات مجموعة الهالوجينات)
- 2- بعد الهالوجينات ، تكون الليكاندات الحاوية على الاوكسجين الأقوى.
- 3- تم تزداد قوة الليكاندات تدرجا عندما تكون الذرة المانحة هي النتروجين ، وللمقارنة بين هذه الليكاندات فان الامونيا هي الاضعف مقارنة بليكاندات اخرى .

4- أما الليكاند الأقوى بين كل هذه الليكاندات هي عندما يكون هناك مزدوج الكتروني غير مشارك على ذرة الكربون او شحنة سالبة على ذرة الكربون
ايضا مثل CN^- , CO
للتذكير : CO تحتوي على مزدوج الكتروني على ذرة الكربون وحسب
ماميين في الشكل التالي:



ويكون:



أما CN^- فيمكن للطالب تشخيص موقع الشحنة السالبة على الكربون على اعتبار ان النتروجين له ثلاث ارتباطات بينما الكربون له اربع ارتباطات.

5- تكرار $(\text{NCS})^-$ في السلسلة مرتين ، احداها قريبة من منطقة المجال الضعيف ، وهذه عندما يكون ارتباطها كليكاند من جهة ذرة الكبريت S ، والثانية عندما يكون الارتباط من جهة ذرة النتروجين وهذه تكون باتجاه المجال الأقوى والقريبة على الأمونيا.

ثانياً: تعتمد قوة المجال البلوري ايضاً على الحالة التأكسدية ، لفلز معين كلما زادت الحالة التأكسدية للأيون كلما زادت قيمة Δ_{oct} ، وهذا مرتبط بالحجم الأيوني ، فزيادة الحالة التأكسدية تعني نقصان الحجم الأيوني وهذا بدوره يزيد من قوة حامض لويس للأيون.

الجدول التالي يبين هذه المفاهيم:

Complex	Δ / cm^{-1}
$[\text{TiF}_6]^{3-}$	17 000
$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	20 300
$[\text{CrF}_6]^{3-}$	15 000
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	17 400
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	14 100
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	21 600

هناك عاملين مؤثرين على طاقة الازدواج " P " والتي تعرف بانها الطاقة اللازمة لانتقال الكترونيين منفردين في اوربيبتالين مختلفين الى الازدواج في اوربيبتال واحد ، هذي العاملين هما:

- 1- فقدان في الطاقة التبادلية الناتجة عن ازدواج الكترونيين.
- 2- التنافر بين الالكترونات نتيجة وجود الكترونيين (شحنتين سالبتين) في اوربيبتال واحد.

المحاضرة التاسعة

تأثير المجال الليكائدي للمعقدات الرباعية السطوح

Splitting of d orbitals in Tetrahedral Complexes

أحد الأشكال الهندسية التي تتخذها المعقدات ذات التناسق الرباعي هو شكل رباعي السطوح وفي هذا الترتيب تكون الليكائدات اقرب لاوربيبتالات t_2g منها لاوربيبتالات e_g هو بذلك فأن اوربيبتالات t_2g سوف تعاني تناقرا اشد مما تعانيه اوربيبتالات e_g هو بالتالي سترتفع الطاقة لاوربيبتالات t_2g على عكس ما هو عليه في حالة ثماني السطوح لوجود عدد أقل من الليكائدات فأن طاقة الانفصام في حالة رباعي السطوح تكون اقل مما هو عليه في حالة ثماني السطوح للأسباب التالية :

أولا : نظرا لوجود أربعة ليكائدات بدلا من ستة .

ثانيا : أن أوربيبتالات d لا تتكيف بصورة جيدة مع التناظر الرباعي السطوح.

و هكذا فإن الإنتقسام في رباعي الأوجه Δ_t سوف يساوي تقريبا $4/9$ الانقسام الموجود في ثماني الأوجه Δ_o وذلك عند ثبات بقية العوامل

$$\Delta_t = 4/9 \Delta_o$$

و نظرا لأن قيمة Δ_t في رباعي الأوجه دائما أصغر من Δ_o في ثماني الأوجه ، فالمعقدات رباعية الأوجه دائما ما تفضل عدم ازدواج الإلكترونات و يعطي برم عالي (High spin) مع جميع الليكائدات سواء كانت قوية أو ضعيفة ، حيث تكون طاقة الازدواج أكبر من قيمة طاقة المجال البلوري ($p > \Delta_o$).

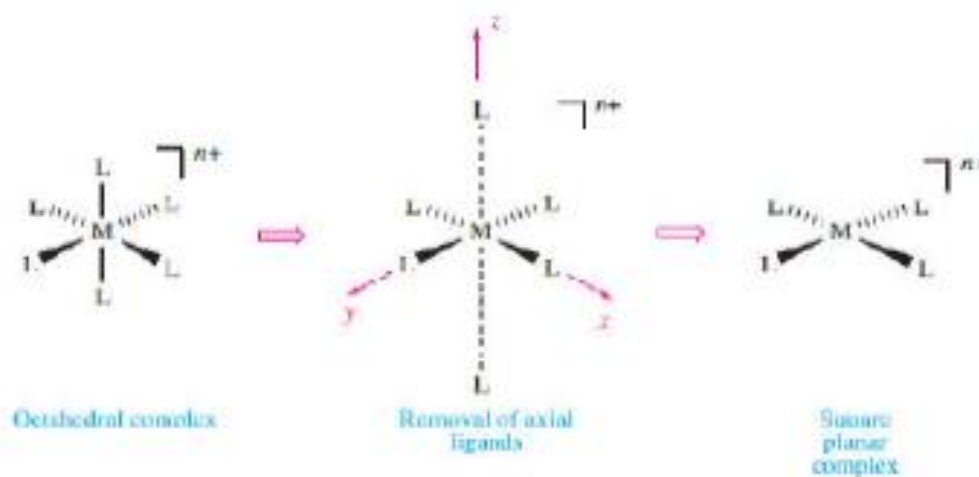
كما نجد أن قيمة CFSE في ثماني الأوجه سوف تكون أكبر من قيمة CFSE في رباعي الأوجه . ومن مقارنة قيم CFSE في كل من رباعي السطوح و ثماني السطوح في جدول أدناه ، فإنه يتبين بأن الترتيبات d^0 , d^5 , d^{10} سوف تساوي صفرا في كل من المعقدات رباعية السطوح و ثماني السطوح انظر الجدول التالي:

CFSE

D^n	High spin (HS)	Low spin (LS)	Tetrahedral
D	Octahedral	Octahedral	Complexes
d^1	-0.4	-0.4	-0.6
d^2	-0.8	-0.8	-1.2
d^3	-1.2	-1.2	-0.8
d^4	-0.6	-1.6	-0.4
d^5	0	-2.0	0
d^6	-0.4	-2.4	-0.6
d^7	-0.8	-1.8	-1.2
d^8	-1.2	-1.2	-0.8
d^9	-0.6	-0.6	-0.4
d^{10}	0	0	0

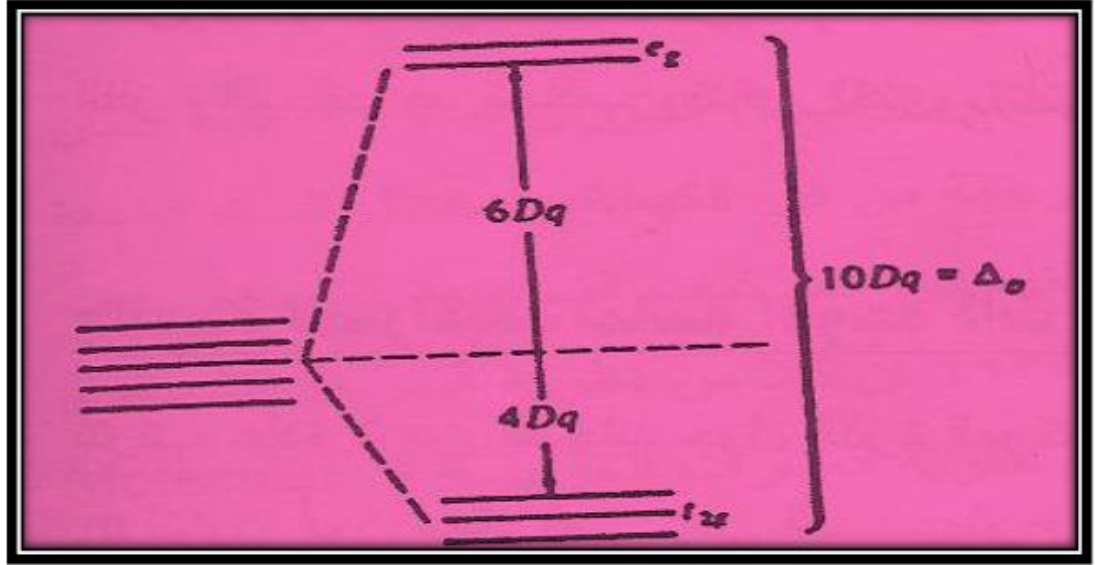
المربع المستوي The square planar

الترتيب المربع المستوي لليكند يمكن ان يشتق من (octahedral) وذلك بحذف ليكندين بوضع ترانس ، في حالة حذف الليكنادات على المحور Z ينتج عنه استقرار كبير للاوربيبتال d_{z^2} وانخفاض طاقات الاوربيبتالات d_{xz} , d_{yz}



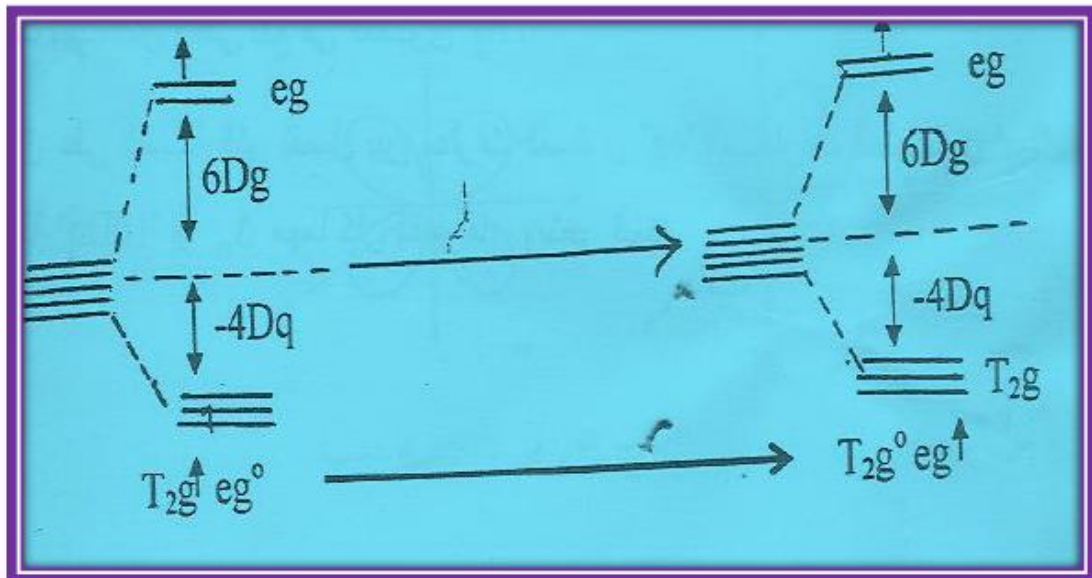
قياس مقدار (10 Dq) :

يمكن قياس قيمة المقدار (10 Dq) عن طريق معرفة الطاقة اللازمة لانتقال إلكترون من المستوى (t_{2g}) الحالة المستقرة إلى (e_g) الحالة المثارة ومن المعروف أن الإلكترونات تميل لأن تستقر في المدارات الأقل في الطاقة وأيضاً تميل بأن تكون طليقة ومنفردة حسب قاعدة هوند .



مثال :-

ففي حالة المترابك $[Ti (H_2O)]^{+3}$ فإن أيون التيتانيوم (Ti^{+3}) وتركيبه الإلكتروني (d^1) الذي يحتل فيه الإلكترون المستوى الأقل في الطاقة وذلك يكون في المستوى (t_{2g}) ، فنجد أن عملية انتقال الإلكترون من الحالة المستقرة الى الحالة المثارة نراها في هذا الشكل ، حيث يتحول لون المحلول (Ti^{+3}) للبنفسجي نتيجة هذا الانتقال الإلكتروني .

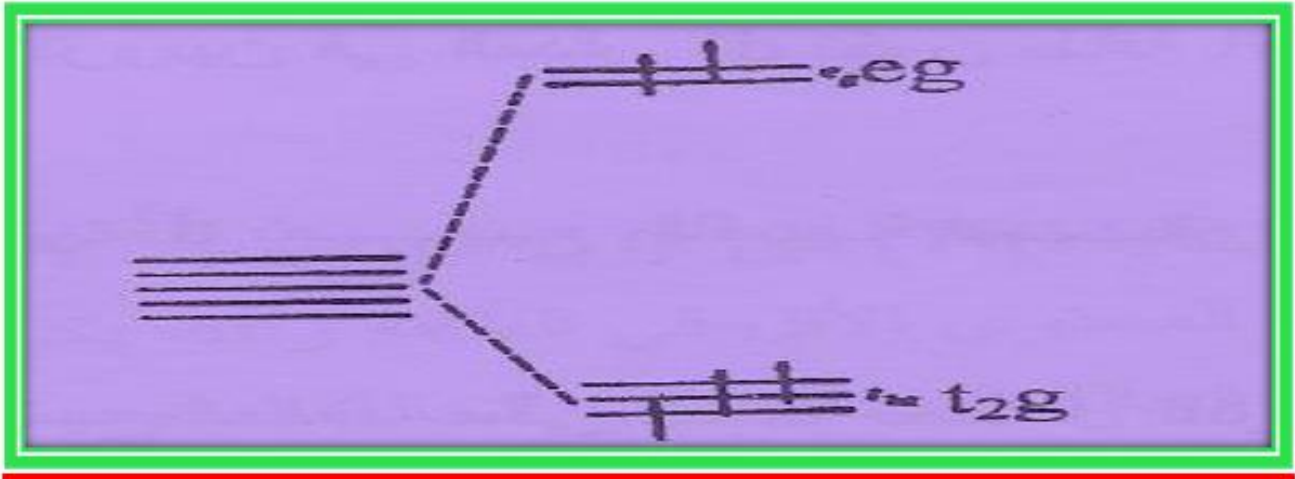


أولاً في حالة المجال الضعيف :

حيث الفرق بين طاقة المستويين (t_{2g}) ، (e_g) صغير إذا ما قورنت بطاقة ازدواج الإلكترونات (p) ، إذاً فالإلكترون الرابع سيدخل أحد المدارات الموجودة في المستوى (e_g) بدلاً من أن يزدوج في المدارات (t_{2g}) . وذلك يكون بفقد طاقة قليلة ما على شكل طاقة إستقرار بلوري عند دخول الإلكترون الرابع أحد مدارات المستوى (e_g) غير المستقر . وتكون طاقة الاستقرار للمجال الضعيف هي ($3x - 4Dq + 6Dq = -6Dq$) ويكون التوزيع الاليكتروني ($t_{2g}^3 e_g^1 = d^4$) .

مثال آخر:

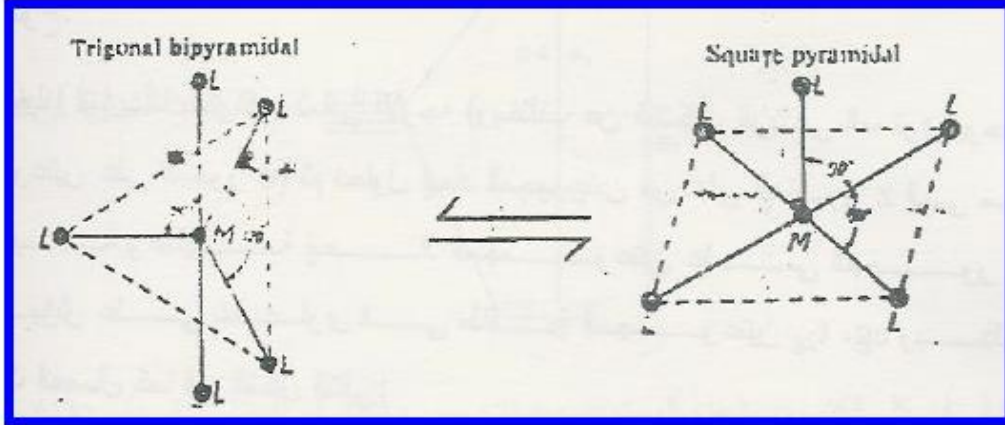
في حالة التوزيع الإلكتروني (d^5) يكون ($t_{2g}^3 e_g^2$) بذلك تصبح طاقة المجال البلوري = صفر . حيث وجود إلكترونين في مجال ضد الرابط يعادل عملية الإستقرار الناتجة من وجود ثلاث إلكترونات . طاقة المجال البلوري ($(3x-4Dq)+(2x6Dq)=0Dq$) .



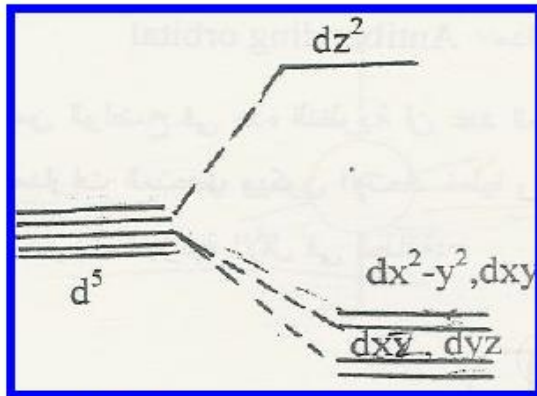
المحاضرة العاشرة

تطبيق نظرية المجال البلوري على نظام خماس التناسق :-

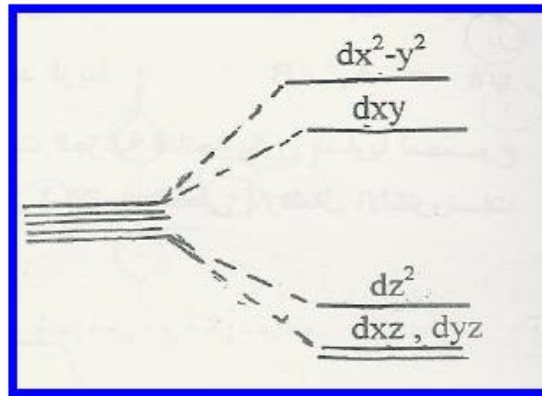
يمكن أن تترتب الخمس مجموعات التناسقية في شكل هرم ورباعي القاعدة (Squar Pyramidal) أو في تشكيل ثنائي الهرم الثلاثي القاعدة (Triagonal Bipyramidal) كما في الأشكال التالية :-



وهذا النوع من التناسق ليس شائع مثل 4 ، 6 ولا يختلف هذان الشكلان كثيرا في طاقتيهما ، ويمكن لأحدهما التحول للآخر . ومما يذكر أن المترابك $[Ni(CN)_5]^{3-}$ يوجد في بلورته هذين الشكلين .



انفصال مستويات الطاقة
حالة ثنائي الهرم مثلثي القاعدة



انفصال مستويات الطاقة
في حالة الهرم رباعي القاعدة

التشوه	توزيع الإلكترونات في مجموعة المدارات	نوع الغزل	التشكيل الإلكتروني
ضعيف	$t_{2g}^1 eg^0$	-	d^1
ضعيف	$t_{2g}^2 eg^0$	-	d^2
ضعيف	$t_{2g}^4 eg^0$	منخفض المغزل	d^4
قوي	$t_{2g}^3 eg^1$	عالي المغزل	d^4
ضعيف	$t_{2g}^5 eg^0$	منخفض المغزل	d^5
ضعيف	$t_{2g}^4 eg^2$	عالي المغزل	d^6
ضعيف	$t_{2g}^5 eg^2$	عالي المغزل	d^7
قوي	$t_{2g}^6 eg^1$	منخفض المغزل	d^7
قوي	$t_{2g}^6 eg^3$	-	d^9

وإذا قارنا معقد ثماني السطوح بمعقد رباعي السطوح وكانا يحتويان على الأيون الفلزّي نفسه والمجموعات التناسقية نفسها وكانت المسافة بين الفلز والمرتبطة في كل منهما متساوية فإنه يمكننا القول بأن :

$$\Delta_t = 4/9 \Delta_o$$

وتشير هذه العلاقة إلى أن انقسام المدارات (d) في معقد رباعي السطوح يساوي تقريبا نصف مقدار الانقسام الذي يحدث في حالة معقد ثماني السطوح .
ونلاحظ وضع (g) في ثماني السطوح بينما لا نضع في الرباعي السطوح (g) لأن (g) اختصار لكلمة ($gerade$) متماثل .

تأثير جان تيلر (Jan – teller effect) ودراسة تشوه المتراكبات :-

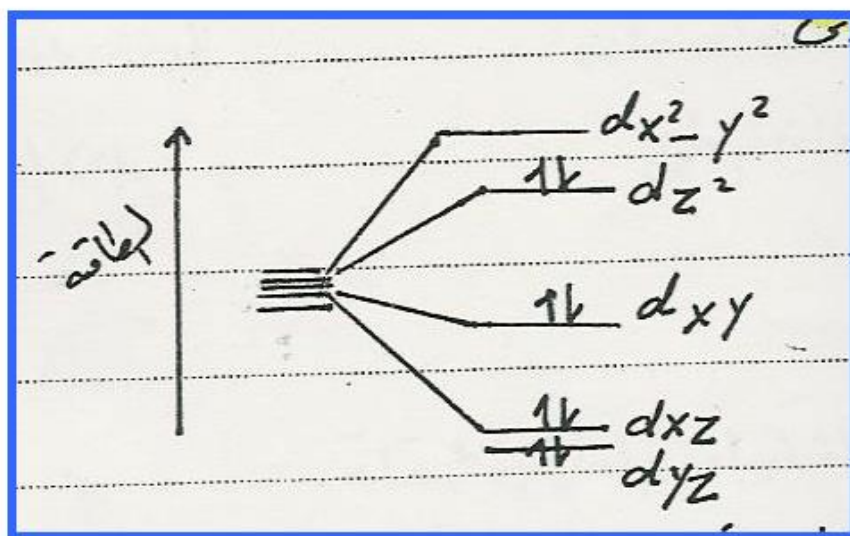
فمثلا متراكبات النحاس الثنائي نجد أن الإليكترونات الثلاثة في مجموعة تحت المدارات (eg) سوف تترتب على حسب إحدى الحالتين التاليتين وهما :

$$(dz^2)^1 (dx^2-y^2)^2 \qquad (dz^2)^2 (dx^2-y^2)^1$$

في الحالة الأولى سوف نتوقع قوة طرد أعلى بين اليكترونات أيون الفلز والمجموعة المعطية في اتجاه المحور (dz^2) أكثر منها في الاتجاه (dx^2-y^2) وعلى هذا ستكون الروابط في اتجاه (dz^2) أطول من الروابط الأربعة في الاتجاهات (dx^2-y^2). في الحالة الأخرى سيكون العكس تماما بمعنى رابطتين أقصر في الاتجاه (dz^2) وأربع روابط أطول في الاتجاه (dx^2-y^2). عمليا فإن النوع الأخير نادرا نتيجة لهذا فإن المجموعات (eg) و (t_2g) لا تظل لها نفس الطاقة (degenerate) ولكنها تنفصل كما في الشكل التالي:

تشوهات أو انحراف (distortion) عن الثماني أو رباعي السطوح هو ما يعرف بتأثير جان تيلر والتي تنص "إذا وجد تحت مدار (Subshell) (t_2g or eg) غير مشبع أو نصف مشبع أو فارغ فإن تشوهات (distortion) من الأنواع السابقة تحدث وينتج عن ذلك انفصال في المستويات التي لها نفس الطاقة. في الحالة السابقة كان اختلاف عدد الإليكترونات يتم في مجموعة (eg) أما إذا حدث اختلاف عدد الإليكترونات في مجموعة مدارات (t_2g) في التركيب ثماني الأوجه. يحدث تشوه بسيط وذلك لأن مدارات (dxz ، dyz ، dxy) المكونة لمجموعة (t_2g) تشير إلى ما بين المحاور أي لا تشير إلى المجموعات التناسقية مباشرة ولذلك فإن عدم التماثل في الكثافة الإليكترونية لهذه المدارات لن يؤثر كثيرا في التركيب الفراغي للمترابك. والجدول التالي يبين التشكيلات الإليكترونية التي تسبب تشوهات جان تيلر.

التشوه	توزيع الإلكترونات في مجموعة المدارات	نوع الغزل	التشكيل الإلكتروني
ضعيف	$t_{2g}^1 eg^0$	-	d^1
ضعيف	$t_{2g}^2 eg^0$	-	d^2
ضعيف	$t_{2g}^4 eg^0$	منخفض المغزل	d^4
قوي	$t_{2g}^3 eg^1$	عالي المغزل	d^4
ضعيف	$t_{2g}^5 eg^0$	منخفض المغزل	d^5
ضعيف	$t_{2g}^4 eg^2$	عالي المغزل	d^6
ضعيف	$t_{2g}^5 eg^2$	عالي المغزل	d^7
قوي	$t_{2g}^6 eg^1$	منخفض المغزل	d^7
قوي	$t_{2g}^6 eg^3$	-	d^9

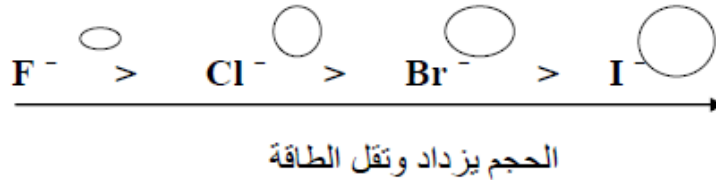


انفصال مدارات (d) في مترابك $(d^8) Ni(II)$ تحت تأثير مجموعتين تناسقيتين ضعيفتي المجال وأربع مجموعات تناسقية قوية المجال .

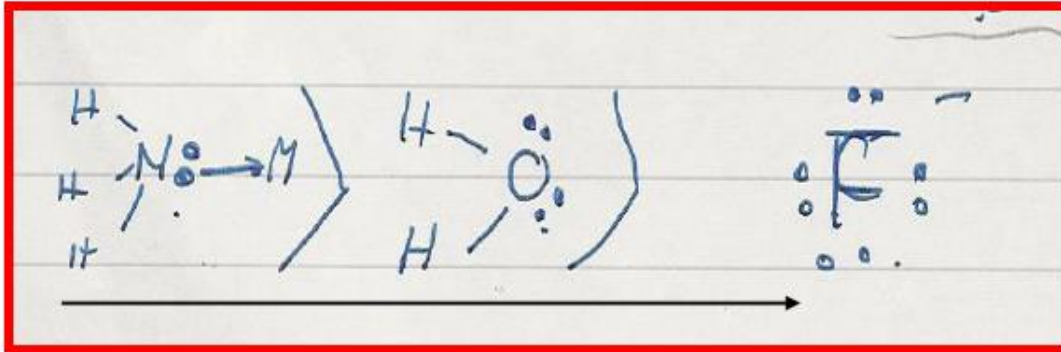
المحاضرة الحادية عشر

العوامل المؤثرة على قيمة الانفصال (Δ):
يوجد عدد من العوامل التي تؤثر على قيمة الانفصال بين المدارات (d) يعود بعضها إلى الأيون الفلزي المركزي والبعض الآخر إلى المجموعة التناسقية وهذه العوامل يمكن تلخيصها كما يلي:

1- حجم المرتبط :-
كلما زاد حجم المرتبط تقل قيمة (Δ) والعكس صحيح .



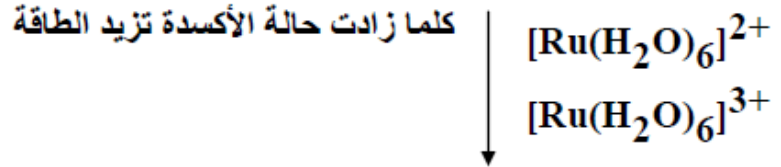
2- عدد الأزواج المفردة الموجودة :-
كلما زادت عدد الأزواج المفردة كلما زاد عدم التمرکز وقلت قيمة (Δ) والعكس صحيح .



كلما زاد عدد الأزواج المفردة تقل الطاقة

3- حالة تأكسد أيون الفلز المركزي :-

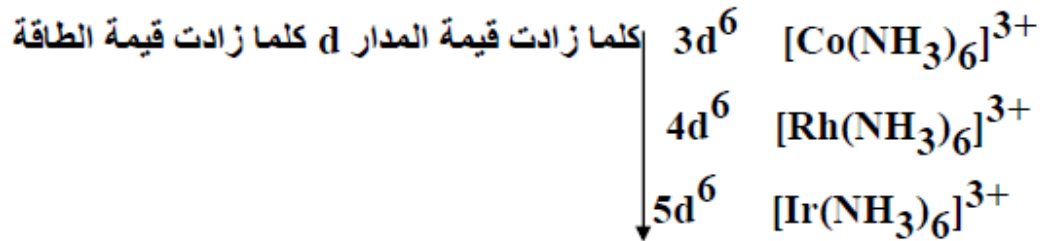
كلما زاد عدد التأكسد زادت الشحنة الموجبة ومن ثم تزيد قوة الجذب بين الأيون المركزي والمجموعات التناسقية وهذا يؤدي إلى زيادة قيمة (Δ) وعلى سبيل المثال (Δ_o) للمترابك $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ تساوي (19800 cm^{-1}) بينما (Δ_o) للمترابك $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ تساوي (28600 cm^{-1}) .



كلما زادت حالة الأكسدة كلما قل حجم الذرة المركزية وعليه فيقترب المرتبط إلى الذرة المركزية بصورة أكبر وبذلك تزداد قيمة (Δ).

4- طبيعة أيون الفلز المركزي (نوع المدار d المشترك) :-

إن طبيعة الأيون المركزي ومكانته في الجدول الدوري تؤثر على قيمة الانفصال (Δ). فقد لوحظ أن قيمة (Δ) تزيد في الاتجاه ($3d < 4d < 5d$) في حالة المترابكات المتشابهة والنتيجة المهمة لذلك هي أن مترابكات المتسلسلات الانتقالية الثانية والثالثة يكون لديها الرغبة في أن تكون من النوع منخفض المغزل أعلى بكثير من مترابكات عناصر المتسلسلة الأولى.



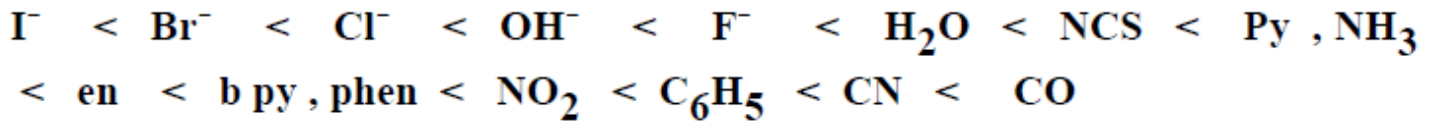
5- عدد المجموعات التناسقية وترتيبها الهندسي (التركيب الفراغي) :-

تبين من نظرية مجال المجموعات التناسقية أن قيمة (Δ) في حالة المترابك رباعي السطوح تقل بحوالي (50 %) عن قيمة (Δ) في حالة المترابك ثماني السطوح إذا تساوت جميع العوامل الأخرى .

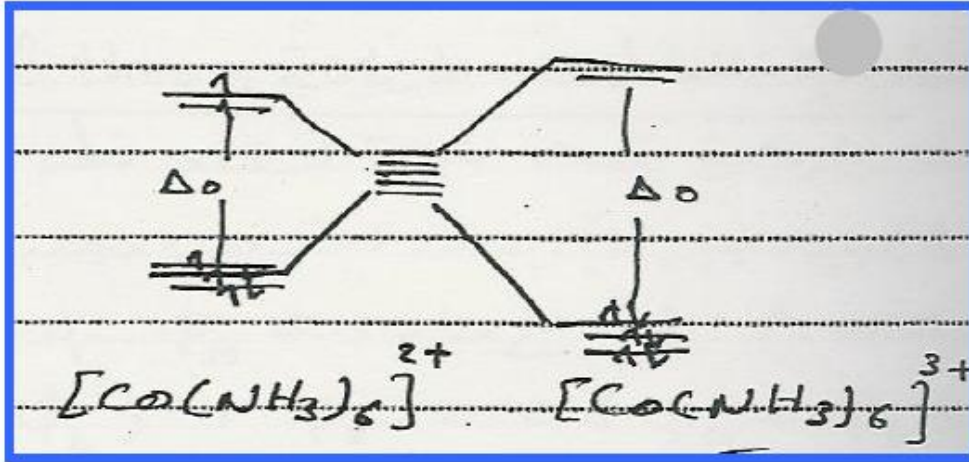
$$\Delta_t = 4/9 \Delta_o$$

6- طبيعة المجموعة التناسقية :-

على حسب قيمة (Δ) فإن التتابع التالي المعروف باسم المتسلسلة الطيفية الكيميائية قد استنتج من قياسات الطيف ويعطي تتابع قوة المجال الناشئ عن المجموعة المعطية (Ligands) :



المترابك $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ بارامغناطيسي بينما المترابك $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ديامغناطيسي .



Δ_o للمترابك Co(III) < Δ_o للمترابك Co(II) وذلك على أساس أن الليجاندات تستطيع الاقتراب بصورة أكثر إلى أيون الفلز الصغير ذي الشحنة العالية وبذلك يستطيع أن يتفاعل بشكل أقوى مع مدارات (d) .

نجحت نظرية المجال البلوري :

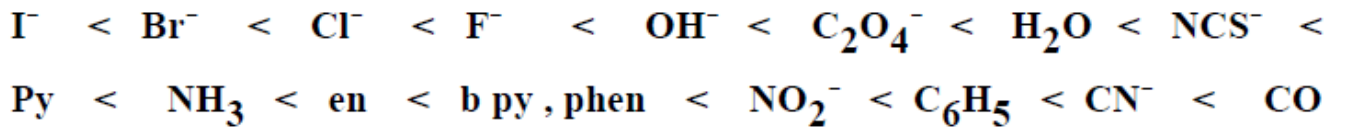
نجحت النظرية في تفسير الخواص المغناطيسية والطيفية ، واستطاعت تفسر ألوان مترابطات العناصر الانتقالية يُعزى إلى أن الفرق في الطاقة بين المدارات الغير متكافئة في مترابطات العناصر الانتقالية صغير نسبيا يصبح من الممكن إثارة الإلكترونات من المستويات المنخفضة إلى العالية بامتصاص الضوء المرئي وهذا هو سبب ظهور الألوان في المترابطات . فمثلا المحلول المائي للـ Ti (III) بنفسجي $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ يعود امتصاص الضوء المرئي إلى انتقال الإلكترونات من مجموعة (t_{2g}) إلى (eg) فهي تمتص الضوء الأصفر وتتمرر الأزرق والأحمر .

عيوب نظرية المجال البلوري :

فشلت في معرفة الرباط المتكون بين ايون الفلز المركزي وبين المجموعة المعطية .

السلسلة الكيميائية الطيفية (Spectrochemical Series) :

إن الدراسات التي أجريت على أطياف امتصاص عدد كبير من المعقدات قد ساعدت على ترتيب المترابطات المختلفة طبقا لقدرتها على الحث على انقسام المدارات (d) ، فكلما كانت المتربطة قوية كان المجال البلوري قوي أيضا . وقد أمكن ترتيب المترابطات في سلسلة تسمى السلسلة الكيميائية الطيفية التي تضم معظم المترابطات المعروفة :



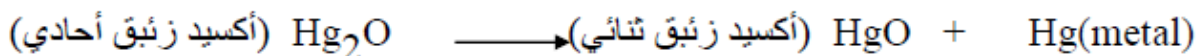
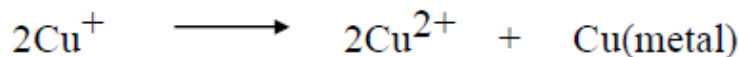
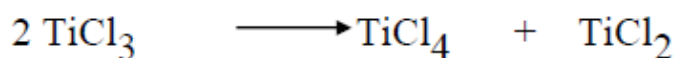
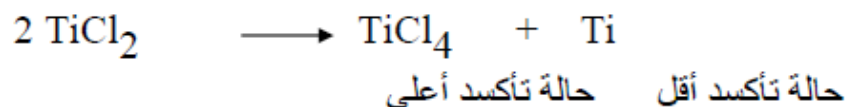
نستطيع بواسطة هذه السلسلة من المترابطات التنبؤ بقيم طاقة الانقسام (Δ_o) وكذلك قيم تردد حزم الامتصاص الإلكتروني لمعقدين متشابهين في أيون الفلز ومختلفين في المترابطات المتصلة به ، فيمكن التنبؤ على سبيل المثال بأن المعقد $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ يمتلك طاقة أكبر من الطاقة في المعقد $[CoF_6]^{3-}$ ، لكن لا نتوقع فارقاً

كبيرا في طاقة الانقسام الناتج عن مرتبطين متجاورتين في السلسلة الكيميائية الطيفية وبالتالي فإن تردد حزم الامتصاص يكون متقاربا في أطياف امتصاص معقدين $[FeCl_4]^-$ و $[FeBr_4]^-$ مثل للعنصر الانتقالي نفسه .

المحاضرة الثانية عشر

الاختزال والتأكسد الذاتي (disproportionation):

يمكن للعنصر أن يعاني تأكسداً أو اختزالاً ذاتياً إلى أيونات ذات حالة تأكسد أعلى وأقل ويحدث ذلك عندما تمتلك الأيونات صفات العوامل المختزلة الجيدة وصفات العوامل المؤكسدة الجيدة .
ويمكن تمييز الأيونات التي لها قابلية للتأكسد والاختزال الذاتي بسهولة باستخدام مخطط للقوى الدافعة الكهربائية كتلك المبينة للمنجنيز فالتصرف الطبيعي لعنصر ما أي عندما لا تتعقد الحالة بالاختزال والتأكسد الذاتي هو تناقض قيم القوة الدافعة الكهربائية بالتتابع من اليسار إلى اليمين حيث تكون العوامل المختزلة الجيدة على اليمين والعوامل المؤكسدة الجيدة على اليسار وعندما يتكسر هذا التغيير التدريجي من الأكثر موجبيه إلى الأقل سالبيه يحدث التأكسد والاختزال الذاتي .



جهد الأقطاب القياسية عند 25 C° بالإشارة الأوربية المصطلح عليها .

	فولت
Li^+/Li	- 3.05
K^+/K	- 2.93
Ca^{2+}/Ca	- 2.84
Al^{3+}/Al	- 1.66
Mn^{2+}/Mn	- 1.08
Zn^{2+}/Zn	- 0.76
Fe^{2+}/Fe	- 0.44
Cd^{2+}/Cd	- 0.40
Co^{2+}/Co	- 0.27
Ni^{2+}/Ni	- 0.23
Sn^{2+}/Sn	- 0.14
Pb^{2+}/Pb	- 0.13
H^+/H	0.00
Cu^{2+}/Cu	+ 0.35
Ag^+/Ag	+ 0.80
Au^{3+}/Au	+ 1.38

نظرية الاوربييتال الجزيئي (Molecular orbital theory)

بدأت نظرية الاوربييتال الجزيئي (MOT) بفرضية تداخل الاوربييتالات الذرية ، اذ اشتملت على جميع درجات التداخل بالإضافة الى الوضعية الالكتروستاتيكية . تعامل هذه النظرية التوزيع الالكتروني في الجزيئات بالطريقة نفسها تقريبا التي تعامل بها النظريات الذرية الحديثة توزيع الالكترونات في الذرات . وحالما يتم تعيين مواقع النويات تحدد الأوربييتالات المحيطة بها . وبالنظر لصعوبة حساب الاوربييتالات الجزيئية فان التقريب الاعتيادي هو اتباع طريقة الاتحاد الخطي للاوربييتالات الذرية **LCAO Linear Combination of Atomic Orbitals** لذلك من الشكل المعروف للاوربييتال الذري يمكن وضع شكل تقريبي للاوربييتال الجزيئي .

إن أول ما ينبغي معرفته عند تطبيق نظرية الأوربييتالات الجزيئية على نوع معين من المعقدات الفلزية " هو تحديد أي الأوربييتالات التي يمكنها أن تتداخل و أي المدارات التي لا يمكنها أن تتداخل "

بدايةً يتم شرح تداخل أوربييتالات الفلز و الليكاند التي تمتلك الخواص المتماثلة تداخلا خطيا (تأصر محوري) لتكوين أوربييتالات الترابط σ التساهمية (bonding molecular orbital) .

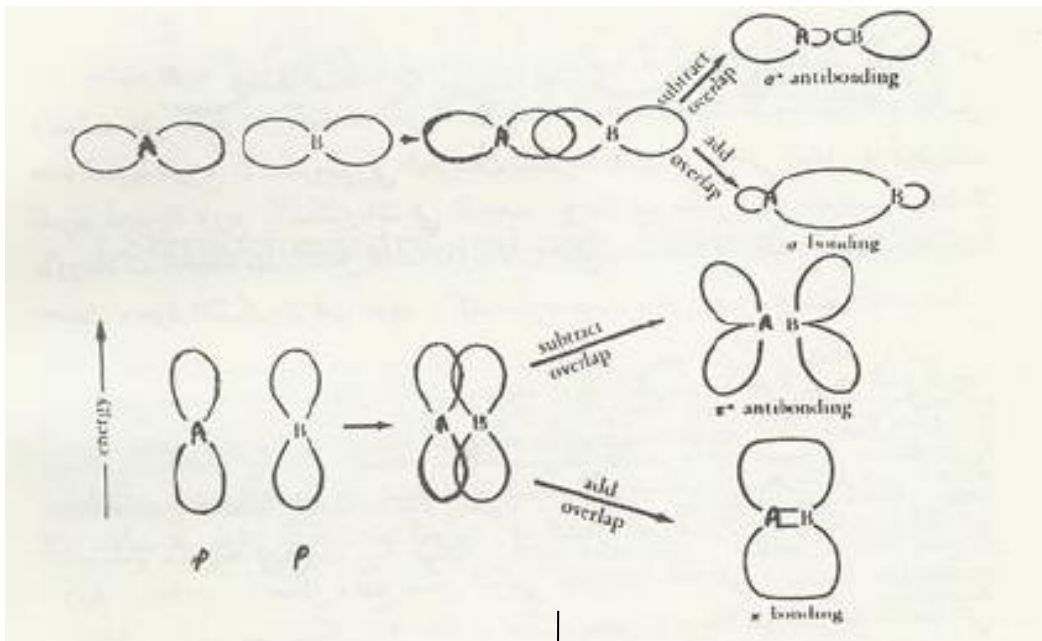
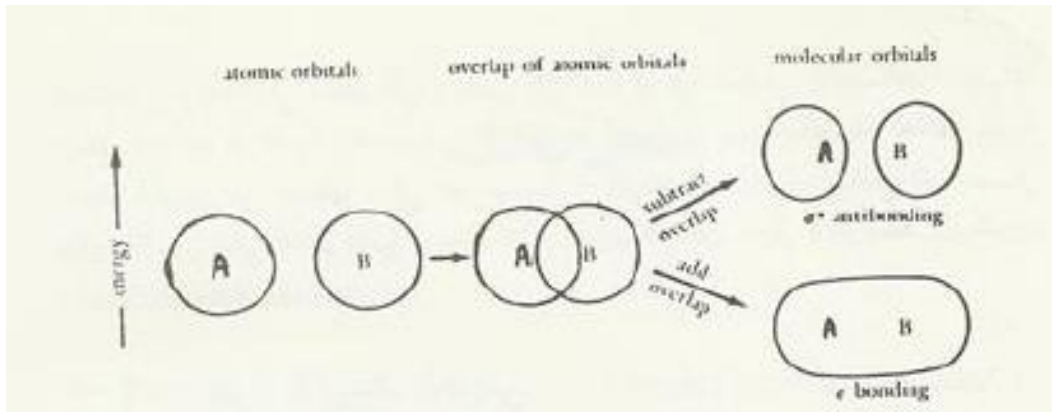
التأصر σ في المعقدات الثمانية السطوح:-

إذا اعتبرنا معقد ثماني السطوح (octahedral) ML_6 و افترضنا بأن ترابط σ سيكون هو المهم فقط (حيث يحدث التداخل بين مدارات التكافؤ الخارجي) . فإننا نجد أن مدارات غلاف تكافؤ الفلز الانتقالي في السلسلة الأولى هي: $3d$ $4s$ $4p$ و هي تسعة مدارات ؛ و من بينها نجد أن ستاً منها فقط لها فصوص تتجه نحو أركان ثماني السطوح (على طول الرابطة $M-L$) و هي مدارات ذرية مناسبة لتكوين روابط من نوع سيكما و هي كالتالي $3d_{x^2-y^2}$ ، $3d_z^2$ ، $4s$ ، $4p_x$ ، $4p_y$ ، $4p_z$ حيث يرمز لها حسب نظرية المجموعة (Group Theory) على التوالي :

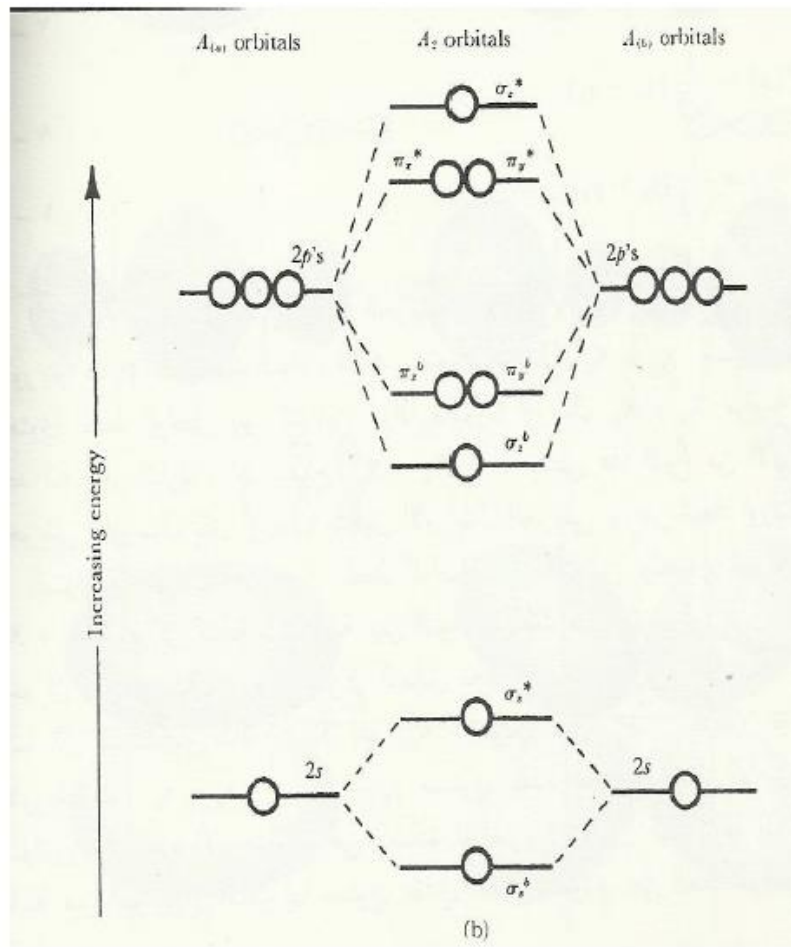
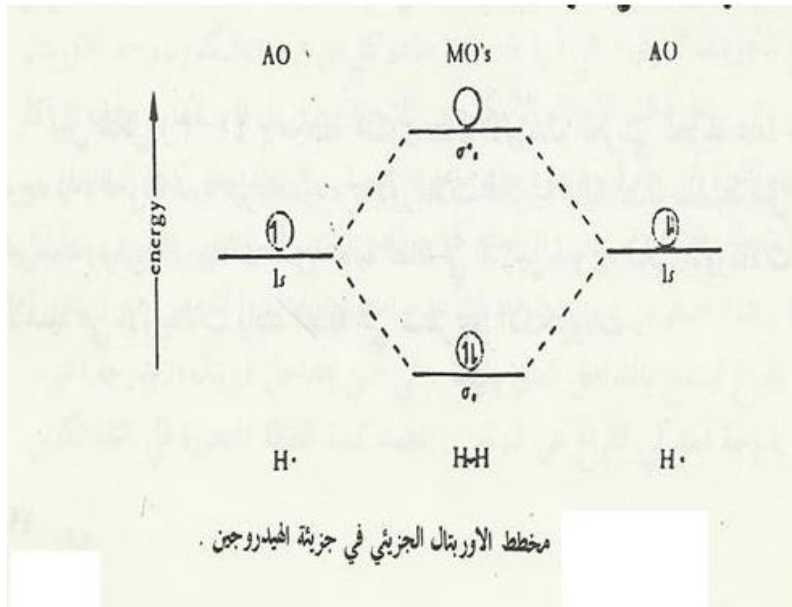
أما الأوربيبتالات الثلاثة الأخرى و هي (t_{2g}) $(d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz})$ فإن فصوصها تقع بين الإحداثيات الديكارتية x, y, z و بالتالي فهي لا تناسب من حيث شكلها الترابط سيكما لذلك فأنها تعد غير آصرية (non-bonding).

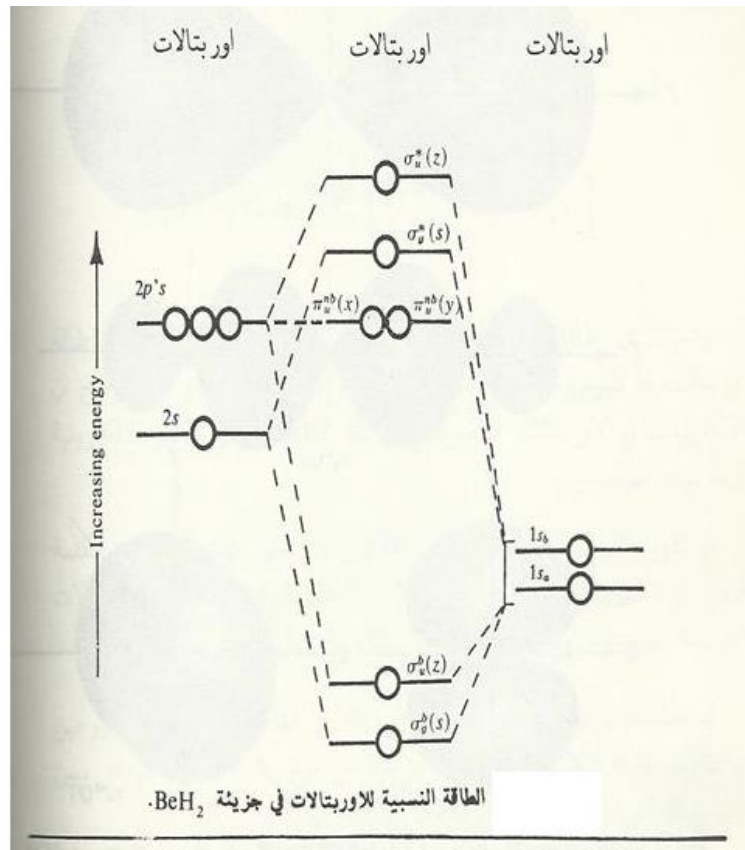
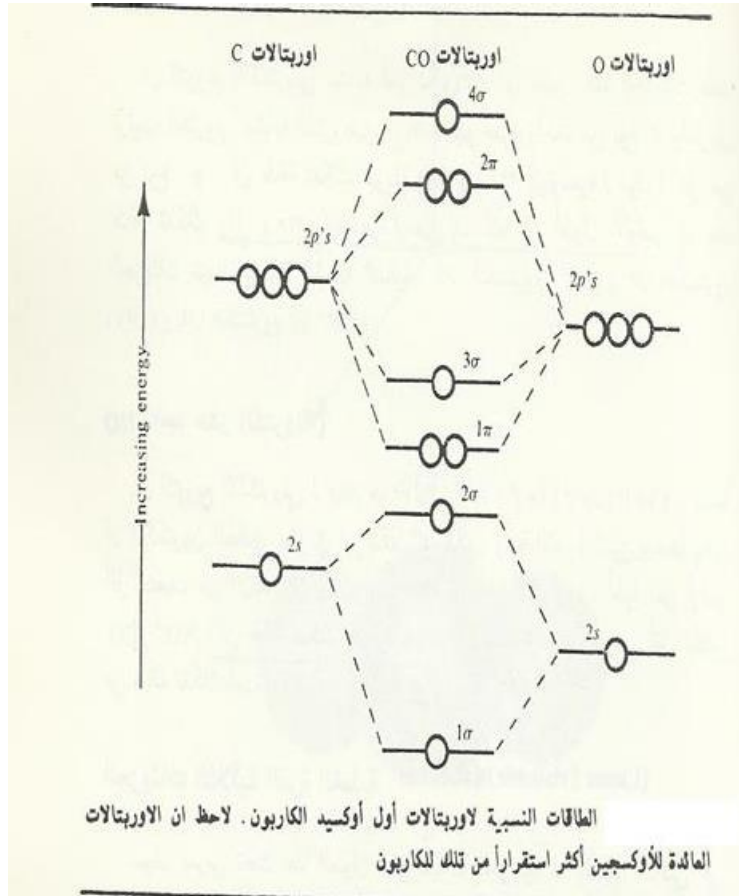
أما مدارات غلاف تكافؤ الليكاندات فهي تتكون في معظم الليكاندات من مدارات (s, p, d) و تعطي مدارات ذات تماثل مماثل لمدارات الفلز لتكوين روابط σ .

في ادناه اشكال بعض الاوربيبتالات الجزيئية الناتجة عن الاتحاد الخطي للاوربيبتالات الذرية.



الشكل أدناه يمثل مخطط الأوربيتال الجزيئي في جزيئة الهيدروجين

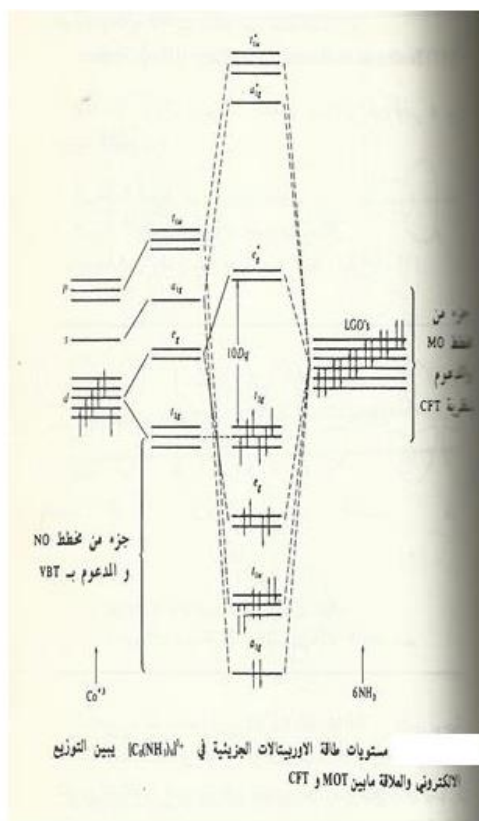




تفترض نظرية الأوربيبتالات الجزيئية بصورة عامة أن للأوربيبتالات الجزيئية الرابطة (bonding molecular orbital) طاقة أوطأ من طاقة الاوربيبتالات التي أسهمت في تكوينها و الاوربيبتالات المضادة للارتباط (antibonding molecular orbital) لها طاقة اعلى من طاقة الاوربيبتالات التي أسهمت في تكوينها ، أما الاوربيبتالات غير الاصلية لها نفس طاقة الاوربيبتالات العائدة لها ، و ينتج عن ذلك ما يسمى بمخطط مستوى الطاقة (Energy level diagram) المتمثل بالشكل أدناه.

A - تملأ الاوربيبتالات التآصلية (وهي eg,t_{1u},a_{1g}) باثني عشر إلكترون (الكترولونات الليكاندات الستة) لتكوين الأواصر سكما في المعقدات الثمانية السطوح .

B - أما الكترولونات ايون الفلز الخاصة به فتشغل الاوربيبتالات غير التآصلية (non bonding) (t_{2g}) وإذا اقتضى الأمر يملأ الاوربيبتالين (eg*) كما في المثال التالي :



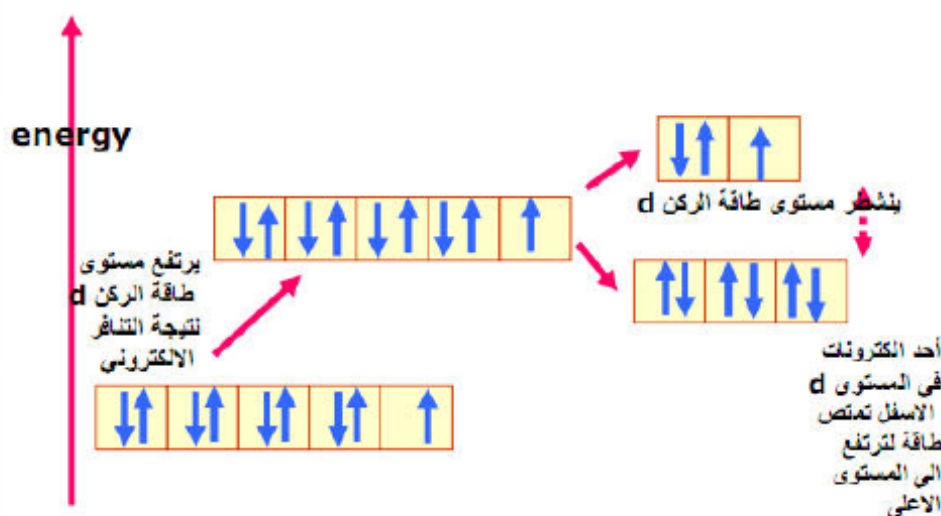
المحاضرة الثالثة عشر

الخصائص الطيفية للمعقدات التناسقية

تتميز معظم معقدات العناصر الانتقالية بألوانها نتيجة امتصاصها الضوء في المنطقة المرئية ، وتوفر دراسة الاطياف الالكترونية لهذه المعقدات معلومات مفيدة عن تركيب وشكل المعقد وطريقة التأصر او الارتباط بين الذرات والليكاند في المعقد.

تظهر الاطياف نتيجة الانتقالات الالكترونية بين مستويات الطاقة المختلفة والتي يمكن تحديدها بما يلي:

- 1- انتقالات بين مستويات الطاقة في الغلاف d لايون الفلز المركزي (d-d transitions) والمخطط التالي يوضح طبيعة هذا الانتقال:

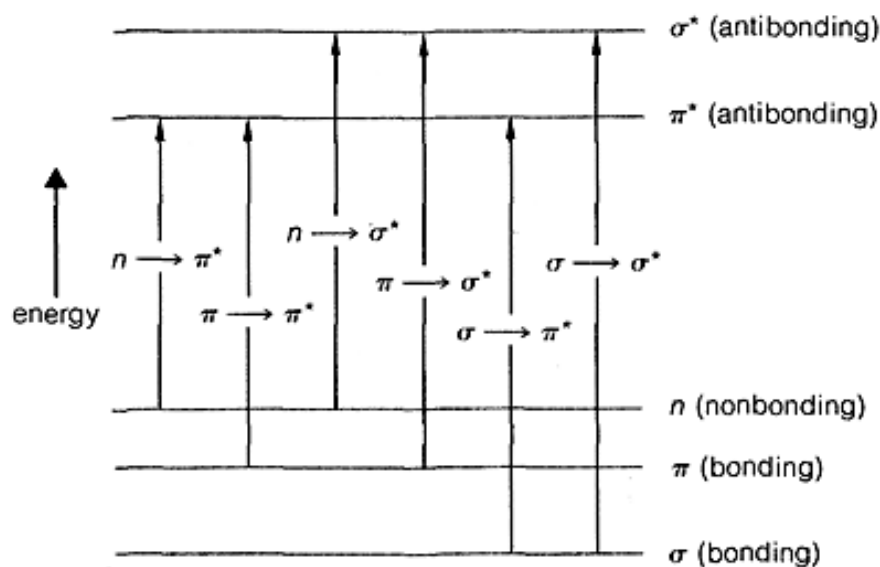


- 2- انتقالات الكترونية بين الفلز والاورينالات الجزيئية لليكاند وتتم من خلال انتقال الشحنة charge transfer من الفلز الى الليكاند او العكس. تكون شدة الامتصاص عالية في هذا النوع وبطاقة اعلى بالمقارنة مع النوع الاول d-d. يرمز لهذا الانتقال (CT) اي charge transfer ويتضمن نوعان

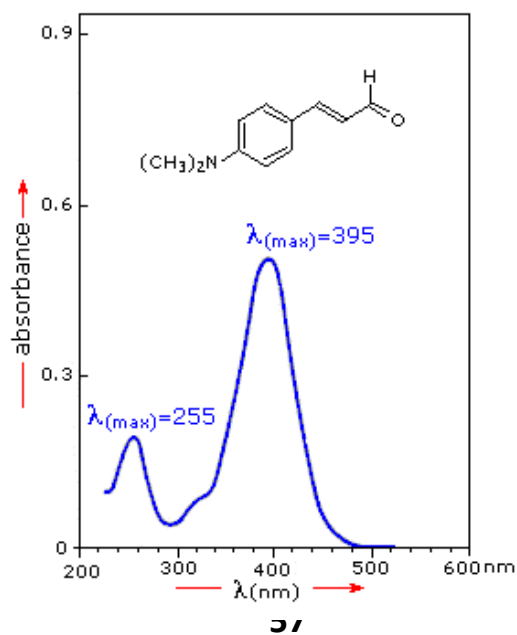
MLCT = metal-to-ligand charge transfer

LMCT = ligand-to-metal charge transfer

وتكون حزم الامتصاص في هذا النوع اي (CT) نتيجة الانتقالات
 الالكترونية والممثلة بنوعين هما $\pi \rightarrow \pi^*$ والآخر $n \rightarrow \pi^*$ (انظر الشكل
 التالي الذي يبين طبيعة الانتقالات)



توصف حزم الامتصاص بالطول الموجي wavelength (λ_{max}) ويعتمد في
 تشخيصها على قمة امتصاص A_{max} ، وبمعنى اخر في حالة وجود اكثر من قمة
 امتصاص فتعتمد الاعلى كما موضح في الشكل التالي:



تكون وحدة قياس الطول الموجي (λ_{\max}) هي nm وتعني نانوميتر اما موقع الامتصاص فيوصف بالعدد الموجي (wavenumber) ويرمز له V وتكون وحدة قياسه cm^{-1} والعلاقة التي تربط بينهما هي:

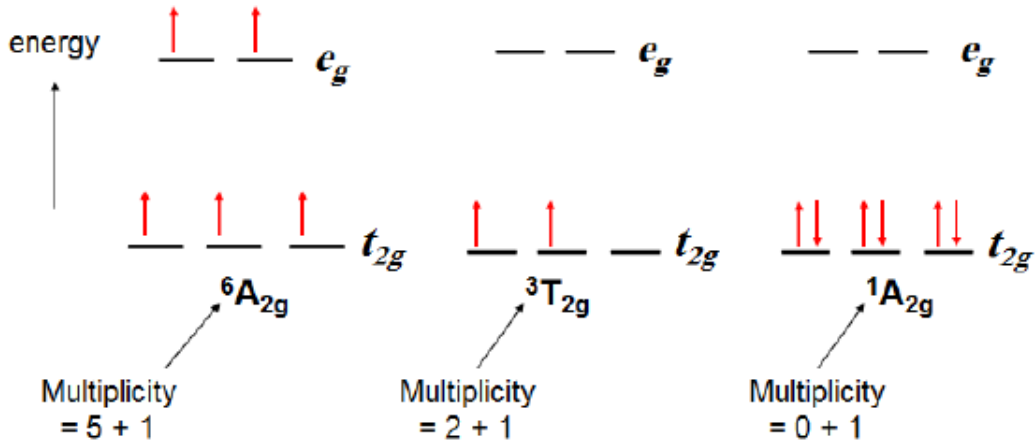
$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

قواعد الاختيار

القاعدة الاولى من قواعد الاختيار تقتضي ان يكون انتقال الالكتران من مستوى طاقة اوطأ الى اعلى دون حدوث تغيير في العدد الكمي للبرم وبمعنى أدق انلا يحصل تغيير في قيمة multiplicity والتي تحسب وفق المعادلة التالية:

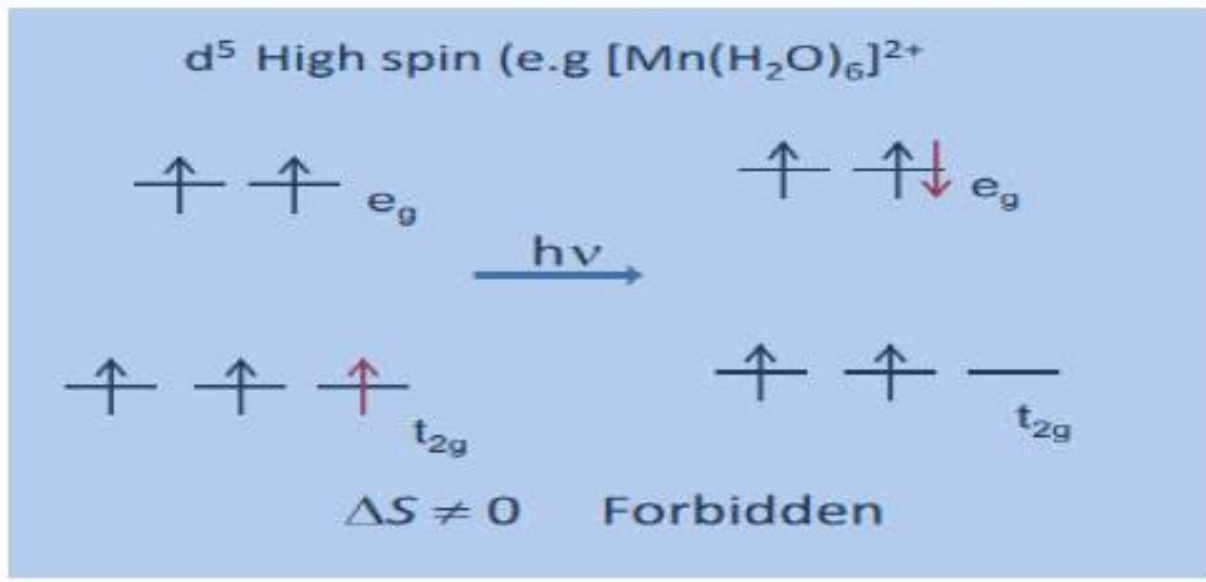
$$\text{Multiplicity} = 2S + 1$$

حيث تكون قيمة S لكل الكتران تساوي 1/2 ، ولتوضيح طريقة احتساب هذه القيمة لاحظ الشكل التالي:



فيكون الانتقال من نوع d-d مسموح اذا لم ينتج الانتقال الالكتروني الى المستوى الاعلى تغييرا في قيمة multiplicity ويصطلح على الانتقال في هذه الحالة spin allowed وكما مبين في الشكل التالي:

اما عندما يؤدي الانتقال الى تغيير في قيمة multiplicity فهذا يكون مقيد ويصطلح عليه spin forbidden علما انه يحدث انتقال ولكن مواصفاته الطيفية تختلف كما سيرد لاحقا، والشكل ادناه يوضح هذه الفكرة.



عندما يكون هذا الانتقال مسموحا فيقتضي تحولا من غلاف الى اخر ويصطلح عليه laporte allowed
 laporte forbidden

and, thus, *allowed* transitions are $s \rightarrow p, p \rightarrow d, d \rightarrow f$;
forbidden transitions are $s \rightarrow s, p \rightarrow p, d \rightarrow d, f \rightarrow f,$
 $s \rightarrow d, p \rightarrow f$ etc.

ان قيمة $\Delta = \pm 1$ تعود الى عدد الكم للاغلفة الثانوية :

L=	0	1	2	3	4	5
	S	P	D	F	G	H

حيث الانتقال من s-p او من p-d الخ ، هو انتقال بقيمة $\Delta = \pm 1$

المحاضرة الرابعة عشر

رمز التيرم Term symbols

If we know

$$(2S+1)$$

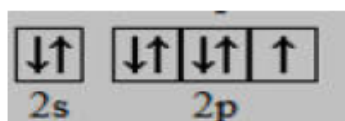
L

J

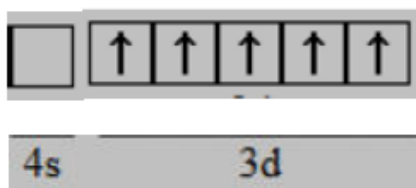
بالنسبة للحد الاول multiplicity $(2S+1)$ فقد تمت الاشارة اليه في المحاضرة السابقة ، ولغرض الزيادة في التفاصيل ، فان S ممكن ان يكون بحالتين ، اما $+1/2$ (وهذا يكون عندما يتواجد الالكترون بشكل منفرد في الاوربيتال ويرمز له بالسهم الصاعد) أو $-1/2$ (وهذا المقدار يكون فقط عندما يزدوج الكترونين في اوربيتال واحد ويرمز له بالسهم النازل او منفردا في الحالة المثارة) اي بمعنى اخر تكون محصلة قيمة S تساوي صفر في حالة ازدواج الالكترونات:



وتكون قيمة S للكلور تساوي $+1/2$ وقيمة multiplicity تساوي 2



وتكون قيمة S لا يون Mn^{+2} تساوي $5/2$ وقيمة multiplicity تساوي 6 بشرط ان يكون high spin



يستخدم على كل قيمة من قيم multiplicity بالمصطلحات الموجودة في الجدول التالي:

No. of unpaired e	S	Multiplicity $2S+1$	symbole
0	0	1	Singlet
1	$1/2$	2	Doublet
2	$2/2$	3	Triplet
3	$3/2$	4	Quartet
4	$4/2$	5	Quintet
5	$5/2$	6	Sextet
6	$6/2$	7	Septet
7	$7/2$	8	Octet

الحد الثاني L ويصطلح عليه (Orbital quantum number) يعتمد مقداره على طبيعة اشغال اوربييتالات غلاف معين بالالكترونات ، في حالة اشغالا اوربييتال S تكون قيمة L تساوي صفر:

S orbital



$$l = 0 \quad L=0$$

اما في حالة الغلاف p فتتوزع اوربييتالاته وفق مايلي:



$$l+1 \quad 0 \quad -1$$

فمثلا تكون قيمة L للحالات التالية :

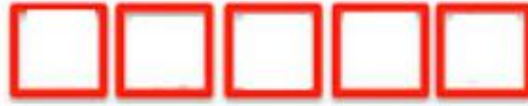


$$2^{*}(+1) \quad 2^{*}0 \quad 1^{*}(-1)L=1$$



$$1^{*}(+1) \quad 1^{*}0 \quad 1^{*}(-1) \quad L=0$$

في حالة الغلاف d يكون الترتيب كما يلي:



l +2 +1 0 -1 -2

وتكون قيمة L للحالات التالية



$2^{\times}(+2) \ 2^{\times}(+1) \ 1^{\times}0 \ 1^{\times}(-1) \ 1^{\times}(-2) \ L=3$

والجدول التالي يوضح رمز التيريم Term symbols للحالات المستقرة

Configuration	m_l					M_L	M_S	Ground Term
	2	1	0	-1	-2			
d^1	?	—	—	—	—	2	1/2	2D
d^2	?	?	—	—	—	3	1	3F
d^3	?	?	?	—	—	3	3/2	4F
d^4	?	?	?	?	—	2	2	5D
d^5	?	?	?	?	?	0	5/2	6S
d^6	??	?	?	?	?	2	2	5D
d^7	??	??	?	?	?	3	3/2	4F
d^8	??	??	??	?	?	3	1	3F
d^9	??	??	??	??	?	2	1/2	2D

For 3F : $L = 3$ and $S = 1$

For 3P : $L = 1$ and $S = 1$

For 1G : $L = 4$ and $S = 0$

For 1D : $L = 2$ and $S = 0$

For 1S : $L = 0$ and $S = 0$

المحاضرة الخامسة عشر

والجدول التالي يوضح الحالات المثارة للإلكترونات الغلاف p

m_l		↑	↑		↓	↓		↓	↓			↑			↑↓
-1															
0	↑		↑	↓		↓	↓		↑	↑	↑	↓		↑↓	
+1	↑	↑		↓	↓		↑	↑		↓	↓		↑↓		
m_l	+1	0	-1	+1	0	-1	+1	0	-1	+1	+1	-1	+2	0	

ولغرض تحديد العلاقة بين رمز التيريم والاطيف الالكترونية ، فالجدول التالي يوضح مستويات الطاقة التي تظهر لرموز التيريم المختلفة للمعقدات من نوع octahedral ، فعندما يكون رمز التيريم F فهناك ثلاث مستويات للطاقة وهي

$$:T_{1g} + T_{2g} + A_{1g}$$

Atomic Term	Terms in O_h Symmetry
S	A_{1g}
P	T_{1g}
D	$T_{2g} + E_g$
F	$T_{1g} + T_{2g} + A_{2g}$
G	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$

وللتوضيح اكثر ، فان رمز التيريم F يعني ان قيمة L تساوي 3 أي ان توزيع الالكترونات ممكن ان يكون في غلاف d وتحديدا في الترتيبات الالكترونية d^2, d^3, d^7, d^8 (باعتبار ان الحالة تخص معقدات العناصر الانتقالية نوع octahedral) وكمثال على ذلك في حالة d^2 يكون توزيع الالكترونات:



تكون قيمة $L=3$ اي ان رمز التيريم يكون F وهكذا بالنسبة لبقية الحالات (لاحظ الجدول اعلاه) ، وهذا يعني ان قيمة L لهذه الترتيبات الاربعة هي F ولكن تختلف فيما بينها بمقدار multiplicity ، فعندما يكون d^2 فهناك الكترونات عدد 2 منفردة وان multiplicity والتي هي $(2S+1)$ ستكون 3 حيث تم حسابها وفق ما يلي:

$$(2S+1) = 2*2/2+1=3$$

وبذلك سيكون رمز التيريم هو 3F (يتمرن الطالب على حساب الترتيبات الباقية وهي d^3, d^7, d^8).

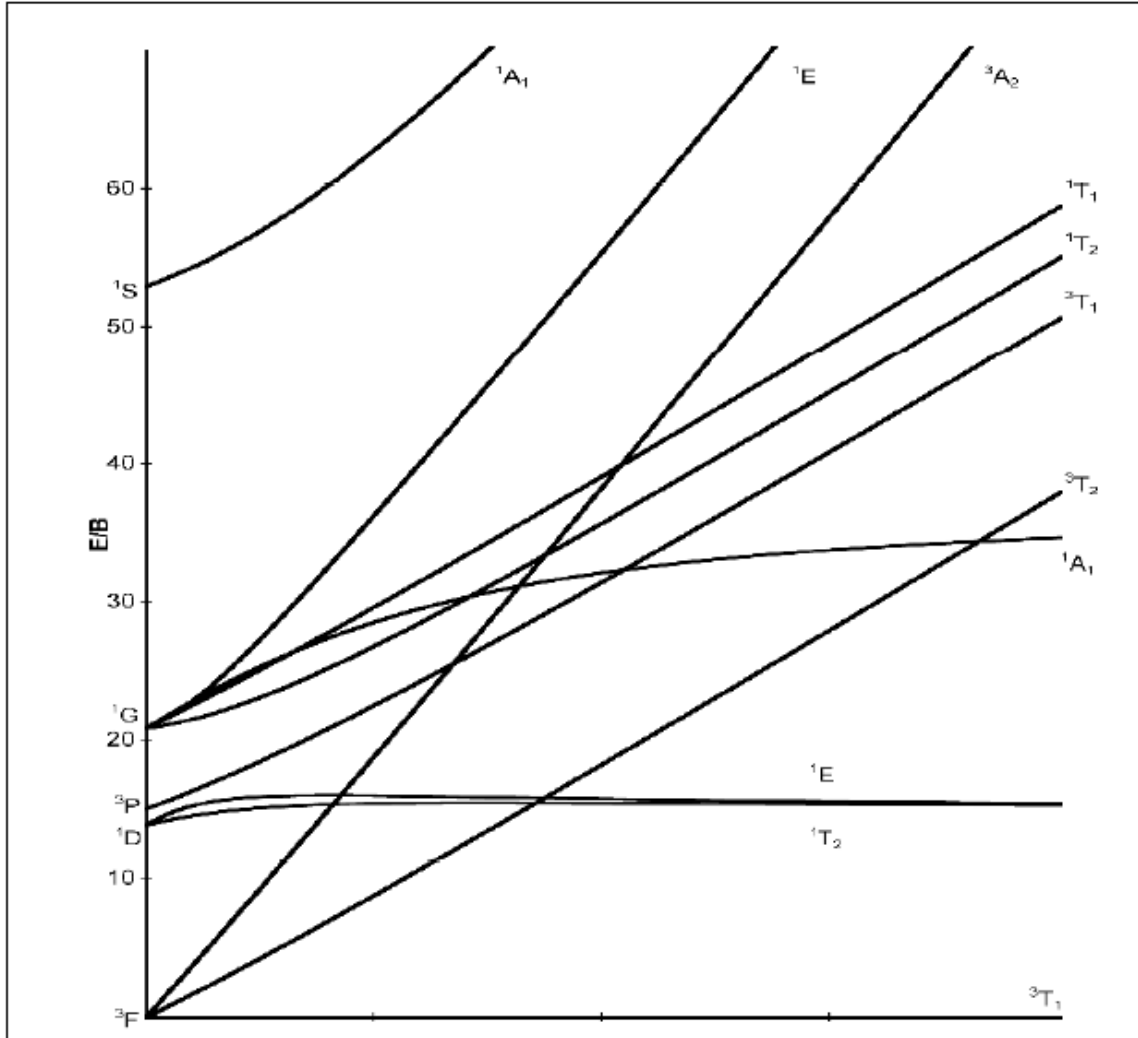
اذن وحسب ما تم ذكره فان: $F \parallel T_{1g} + T_{2g} + A_{2g}$

وعند الربط مع multiplicity فانها تكون $^3T_{1g} + ^3T_{2g} + ^3A_{1g}$ ، واحدة مستقرة والاثنان الاخرى هي حالة مثارة اضافة الى ظهور رموز التيريم التالية:

$$^3P, ^1G, ^2F, ^1D, ^1S$$

انظر المخطط التالي الذي يوضح الحالات المستقرة والمثارة للترتيب من نوع $^3F, ^1D, ^3P, ^1G, ^1S$ والتي تظهر تسلسل هذه الرموز بالتسلسل المبين في الشكل من الاسفل الى الاعلى

$$^3F, ^1D, ^3P, ^1G, ^1S$$



وأخيرا سوف تكون الانتقالات المسموحة بين هذه المستويات هي من نوع spin allowed وكما مبين في الشكل التالي حيث تكون كل من 3P , 3F على نفس النمط من البرم (spin) وبذلك تحدث الانتقالات كما في المخطط التالي وهي:

$$\nu_1: ^3T_{1g}(F) \rightarrow ^3T_{2g}(F)$$

$$\nu_2: ^3T_{1g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(P)$$

$$\nu_3: ^3T_{1g}(F) \rightarrow ^3A_{2g}(F)$$

عندما يكون الترتيب الالكتروني من نوع d^3 فيكون رمز التيرم للحالة المستقرة هو 4F (يتمرن الطالب على كيفية ايجاده) وبالتأكيد تكون هناك ثلاث مستويات للطاقة وثلاث انتقالات الا ان الفرق بين الحالتين 4F و 3F هو الاختلاف في ترتيب الانتقالات حيث تكون في حالة 4F كما يلي:

$$^4A_{2g}(F) \rightarrow ^4T_{2g}(F) \nu_1:$$

$$\nu_2: ^4A_{2g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(F)$$

$$\nu_3: ^4A_{2g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(P)$$