

	رقم المحاضره
التالته	المرحلة
اللاعضوية	اسم المادة
قاعدة العدد الذري الفعال	اسم المحاضرة باللغة العربية
التاسعه	رقم المحاضره
التالته	المرحلة
اللاعضوية	اسم المادة
قاعدة العدد الذري الفعال	اسم المحاضرة باللغة العربية
Effective Atomic Number Rule	اسم المحاضرة باللغة الانكليزية

3-1- "قاعدة العدد الذري الفعال او المؤثر" (E A N R) -رابطة سدجويك

: (Effective Atomic Number Rule)

اقترح هذا العالم أن الأيون المعقد يكون مستقر إذا كان مجموع الالكترونات الموجودة على الفلز (أو أيونه) + الالكترونات التي استقبلها من المجموعات المتناسقة يساوي العدد الذري للغاز الخامل الذي يليه في الجدول الدوري وعلى ذلك فمعقدات عناصر السلسلة الانتقالية الأولى سيكون لها عدد ذري مساوي للعدد الذري للكربتون (Kr) أي 36 إلكترونات ولعناصر السلسلة الانتقالية الثانية (Xe = 54) والثالثة (Rn = 86) إلكترونات:

He:2 , Ne:10 , Ar:18 , Kr: 36 , Xe: 54 , Rn: 86

ولقد وجد أن هذه النظرية يمكن تطبيقها على عدد لا بأس به من المعقدات خصوصاً الكربونيلات (حيث الليكاند هو CO) .

الأمثلة التالية توضح ذلك :

1- $[Ni(CO)_4]$ لل Ni^0 عدد ذري 28 الكترون

أربعة مجموعات CO تعطي 8 الكترونات لذرة النيكل

المجموع 36 (Kr)

2- $[Co(NO_2)_6]^{-3}$ لأيون Co^{+3} عدد ذري 24

ست مجموعات No_2^x تعطي 12 الكترونات

(Kr) المجموع 36

-3 $[\text{Fe}(\text{NO}_2)_6]^{-4}$ لل Fe^{+2} عدد ذري 24

ست مجموعات NO_2 تعطي 12

(Kr) المجموع 36

-4 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]^+$ لأيون Ag^+ عدد ذري 46

أربعة مجموعات NH_3 تعطي 8

(Xe) المجموع 54

-5 $[\text{PtCl}_6]^{-2}$ للعدد الكترونات = 74

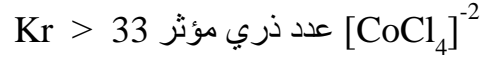
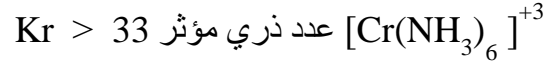
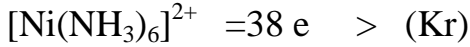
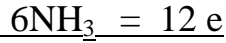
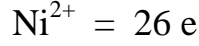
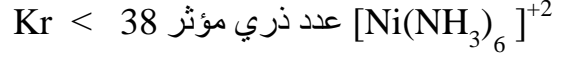
ستة مجموعات Cl تمنح 12 الكترون

(Rn) المجموع 86

❖ هنا الأمثلة بطريقة حساب اخرى :-

<p>1. $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$</p> <p>$\text{Co}^{3+} = 24 \text{ e}$</p> <p><u>$6\text{NO}_2^- = 12 \text{ e}$</u></p> <p>$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-} = 36 \text{ e (Kr)}$</p>	<p>2. $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$</p> <p>$\text{Fe} = 26 \text{ e}$</p> <p><u>$5\text{CO} = 10 \text{ e}$</u></p> <p>$[\text{Fe}(\text{CO})_5] = 36 \text{ e (Kr)}$</p>
<p>3. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]^+$</p> <p>$\text{Ag}^+ = 46 \text{ e}$</p> <p><u>$4\text{NH}_3 = 8 \text{ e}$</u></p> <p>$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]^+ = 54 \text{ e (Xe)}$</p>	<p>4. $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ (polymer)</p> <p>$\text{Mn} = 25 \text{ e}$</p> <p>$\text{Mn} - \text{Mn} = 1 \text{ e}$</p> <p><u>$5\text{CO} = 10 \text{ e}$</u></p> <p>$[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}] / 2 = 36 \text{ e (Kr)}$</p>

وعلى الرغم من وجود عدد كبير من المعقدات يتماشى مع هذه القاعدة إلا أن هناك عدد من المركبات المستقرة يكون فيها عدد الإلكترونات أكثر أو أقل من العدد الذري لأي من العناصر النبيلة ولنأخذ الأمثلة التالية للتوضيح :



مجاميع العناصر الانتقالية لهذه القاعدة:

1-معقدات العناصر الانتقالية تخضع كليا لقاعدة العدد الذري الفعال . (تكون فيها قيمة انقسام المجال البلوري (Δ_0) عالية ويشترط ان تحوي على ليكاندات تشترك في تاصر رجوعي مثل الكربونيلات.

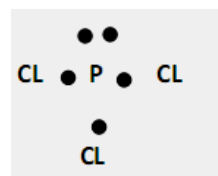
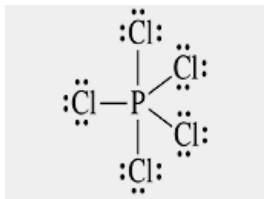
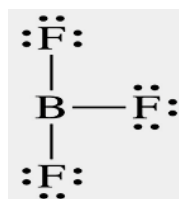
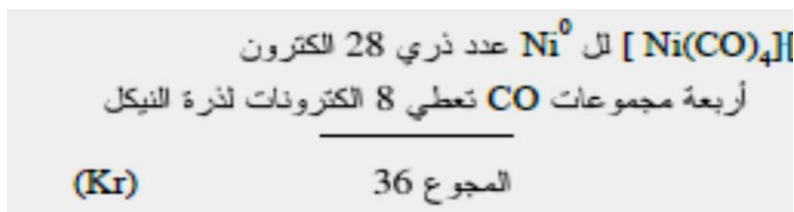
2- معقدات لا تخضع كليا لقاعدة العدد الذري الفعال (تكون فيها قيمة انقسام المجال البلوري (Δ_0) واطنة. (قد يتراوح في معقدات Oh (بين 12-22) الكتلون تكافؤ.

3-المعقدات التي لايمكن العنصر الانتقالي ان يبلغ اكثر من ثمانية عشر الكتلون تكافؤ . (تكون فيها قيمة انقسام المجال البلوري (Δ_0) عالية نسبيا ويشترط ان تحوي على ليكاندات لاتتشترك في تاصر رجوعي قوي . (قد يتراوح في معقدات Oh (بين 12-18) الكتلون تكافؤ وعادة ماتكون في عناصر السلسلة الانتقالية 2 و3. ان بعض المعقدات تتجاوز قاعدة الثمانية عشر الكتلون، مثل $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$.والامثلة الاكثر شيوعا لمعقدات يتجاوز عددها الذري الفعال قاعدة الثمانية عشر الكتلون هي تلك التي تشمل Ni^{+2} ، (d^8) ، $\text{Cu}^{+2} (d^9)$ و $\text{Zn}^{+2} (d^{10})$. وهكذا تتضمن هذه المعقدات عادة ذرات فلز تقع في الجانب الايمن من السلسلة الانتقالية حيث اوربيتالات d ممتلئة تقريبا. وحقيقة امكانية تجاوز قاعدة الثمانية عشر الكتلون من قبل ايونات الفلزات في هذه المعقدات يجب ان لا يكون مبعث استغراب شديد. وذلك لان جزيئات لعناصر غير الانتقالية تستطيع ان تتجاوز قاعدة الثمانية في حالة كون الذرة المركزية تمثل ذرة قريبة من الجانب الايمن للدورة في الجدول الدوري، كما هي الحال مع SF_6 ، XeF_6 . والمبينه في امثلة التهجين التي تم مناقشتها في موضوع التهجين. امثلة محسوبة :

$\frac{\text{عدد ذري } Fe^{+2} \text{ لـ } [Fe(NO_2)_6]^{4-}}{\text{ست مجموعات } NO_2 \text{ تعطي } 12}$ المجموع 36 (Kr)	$\frac{\text{عدد ذري } Co^{+3} \text{ لـ } [Co(NO_2)_6]^{3-}}{\text{ست مجموعات } NO_2 \text{ تعطي } 12 \text{ للكترونات}}$ المجموع 36 (Kr)
$\frac{\text{عدد ذري } Ag^+ \text{ لـ } [Ag(NH_3)_4]^+}{\text{أربعة مجموعات } NH_3 \text{ تعطي } 8}$ المجموع 54 (Xe)	$\frac{\text{عدد الكترولونات لـ } Pt^{+4} [PtCl_6]^{-2} = 74}{\text{ستة مجموعات } Cl \text{ تمنح } 12 \text{ الكترولون}}$ المجموع 86 (Rn)

$[Fe(CO)_5]$	Fe - d^8	5 x CO = 5 x 2	10+8 =	18
$[FeBr_2(CO)_4]$	Fe - d^8	2 x Br = 2 x 1; 4 x CO = 4 x 2	8 + 2 + 8 =	18
$[Fe(bipy)_3]^{2+}$	Fe - d^8	3 x bipy (2N/bipy) = 6 x 2	12 + 8 - 2 =	18
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	Co - d^7	6 x NH ₃ = 6 x 2	12 + 7 - 3 =	18
<i>but:</i>				
$[Cu(OH_2)_6]^{2+}$	Cu - d^{11}	6 x H ₂ O = 6 x 2	12 + 11 - 2 =	21

يلاحظ أن المعقدات العضو فلزية ينطبق عليها مبدأ العدد الذري الفعال EAN أي (Eighteen electron) قاعدة الـ 18 إلكترون بنجاح . كما في المثال الآتي :



EAN = Atomic no. of the metal – e⁻ lost in ion formation + No. of e⁻ gained from the donor atom of the ligands.

EAN = Atomic number – Oxidation number + co-ordination no. × 2

Complexes المعقدات	Metal oxidation state عدد الأكسدة للفلز	At. No. of metal العدد الذري للفلز	Coordination number عدد التناسق	Effective atomic number العدد الذري الفعال
$K_4[Fe(CN)_6]$	+ 2	26	6	$(26 - 2) + (6 \times 2) = 36$ [Kr]
$[Cu(NH_3)_4]SO_4$	+ 2	29	4	$(29 - 2) + (4 \times 2) = 35$
$[Co(CH_3)_6]Cl_3$	+ 3	27	6	$(27 - 3) + (6 \times 2) = 36$ [Kr]
$Ni(CO)_4$	0	28	4	$(28 - 0) + (4 \times 2) = 36$ [Kr]
$K_2[Ni(CN)_4]$	+ 2	28	4	$(28 - 2) + (4 \times 2) = 34$
$K_3[Cr(C_2O_4)_3]$	+ 3	24	6	$(24 - 3) + (6 \times 2) = 33$
$K_3[Fe(CN)_6]$	+ 3	26	6	$(26 - 3) + (6 \times 2) = 35$
$[Ag(NH_3)_2]Cl$	+ 1	47	2	$(47 - 1) + (2 \times 2) = 50$

Part(1):Introduction of Coordination Chemistry

مقدمة إلى الكيمياء التناسقية :-

Coordination or Complexes Compounds

المركبات التناسقية :

يمكن أن تكون الكيمياء التناسقية هي كيمياء العناصر الانتقالية لأن المركبات التناسقية هي التي تحتوي على أيون أو ذرة فلز مركزية محاطة بعدد من الأيونات أو الجزيئات (الليكاندات) و أيون الفلز المركزي المتمثل بالفلزات الانتقالية أي عناصر الركن d أو F التي تكون ذات خصائص مغناطيسية و طيفية مختلفة لذلك سوف نهتم بشيء من التفصيل في دراسة خصائص الفلزات الانتقالية .

Transition Elements

-الفلزات الانتقالية:-

يحمل مصطلح فلز انتقالي تفسيراً قديماً يتمثل بالانتقال بين العناصر الممثلة ذات الكهروموجبية العالية جداً (عناصر الركن S) و العناصر الممثلة ذات الكهروموجبية الواطنة جداً (عناصر الركن P)، أما التفسير الحديث فيستعمل بشكل أوسع ليشمل عناصر الركن d من الجدول الدوري الحديث أي الفلزات التي تحتوي على أوربتالات d الممتلئة جزئياً أي أنه هناك ثلاث سلاسل من الفلزات الانتقالية تبدأ السلسلة الأولى بفلز السكندنيوم Sc وتنتهي بالزنك Zn ، وتبدأ السلسلة الثانية بفلز يتريوم Y وتنتهي بالكاديوم Cd ، وتبدأ الثالثة بفلز لانيثيوم La وتنتهي بالزئبق Hg كما في الجدول الدوري التالي.

d Block and f Block Elements

Period	1A (1)	2A (2)	TRANSITION ELEMENTS d block										3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	8A (18)
			3B (3)	4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	8B (8) (9) (10)		1B (11)	2B (12)							
4			21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn						
5			39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd						
6			57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg						
7			89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110	111	112						

d block elements
f block elements
Periodic table
Transition elements
Inner transition elements

INNER TRANSITION ELEMENTS f block

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