المحاضرة الثانية

قاعدة العدد الذري الفعال EAN (Effect Atomic Number Rule)

في نظرية فيرنر البسيطة للمعقدات ، تتكون الاواصر التناسقية بين الليكاندات و أيون الفلز المركزي في كرة التناسق. حيث يعطي الليكاند زوج الكترونات إلى الذرة المركزية. و تتكون المركبات بصورة واسعة و كبيرة مع العناصر الانتقالية ؛ نظرا لاحتوائها على مدارات d فارغة و التي يمكن أن تحوي أزواج الإلكترونات المعطاة .
و يعتمد عدد الاواصر التناسقية و التي يمكن أن تتكون بدرجة كبيرة على عدد المدارات الفارغة ذات الطاقة المناسبة.

و تقدمت أول محاولة من قبل سيجويك sidgwick لتفسير كيفية حدوث هذه الاواصر التناسقية.

تنص هذه القاعدة على ان المعقد التناسقي يصبح مستقرا اذا كان مجموع الالكترونات الموجودة على الفلز والالكترونات الممنوحة من قبل الليكندات تساوي العدد الذري لأحد الغازات النبيلة Rn(86) او Xe(54) او Kr(36) ويسمى المجموع الكلي للالكترونات على الذرة المركزية والممنوحة من الليكندات بالعدد الذري الفعال.

فرض سيجويك أن استقرار الأيونات المعقدة يتوقف على تماثل ترتيبها الالكتروني مع الترتيب الالكتروني للغازات الخاملة.فيصبح الأيون المعقد مستقرا إذا كان مجموع الالكترونات الموجودة على الفلز أو الأيون المركزي و الإلكترونات الممنوحة من قبل الليكاند يساوي العدد الذري للغاز الخامل التالي.

تنطبق هذه القاعدة على عدد لابأس به من المعقدات و خاصة الكربونيلات و النتروزيلات، و نجحت مع المزدوجات الجزيئة أي التي تحتوي على فلزين، و بصفة عامة نجحت مع الفلزات التي لها الترتيب الالكتروني $nd^{10}(n+1)s^{0}$

العدد الذري الفعال = الكترونات الذرة المركزية + الالكترونات الممنوحة من الليكاندات

سؤال : بين هل تنطبق قاعدة العدد الذري الفعال على المركب $[Pd(NH_3)_6]^{+4}$

الجواب :

نحسب تاكسد palladium (الذرة المركزية) $X + 6(0) = +4$

اذا تاكسد البلاديوم = +4

العدد الذري ل palladium = 46 وحيث ان حالة التأكسد موجبة(+4) اذا معناة ان العنصر فقد اربعة الكترونات

عدد الالكترونات المتبقية على palladium = 46 – 4 = 42e

ترتبط بالذرة المركزية ستة ليكاندات (NH3) كل ليكاند يمنح زوج من الالكترونات اذا

عدد الالكترونات الالكترونات الممنوحة = 6 x 2 = 12e

العدد الذري الفعال = الكترونات الذرة المركزية + الالكترونات الممنوحة من الليكاندات
= 12 + 42 = 54 e وهنا العدد الذري يشابة xe (54) اذا تنطبق علية قاعدة العدد الذري الفعال

سؤال: بين هل تنطبق قاعدة العدد الذري على المركب $[Ni(en)_3]^{+2}$

الجواب : نحسب حالة تأكسد النيكل = X =+2 X + 3(0) = +2
العدد الذري للنيكل = 28
عدد الكترونات الذرة المركزية = العدد الذري – عدد التأكسد = 28 - 2 = 26 e

الليكاند (en) هو ثنائي المخلب اي ان كل ليكاند يهب زوجين من الالكترونات ولذلك ثلاث ليكاندات منة تهب
عدد الالكترونات التي تهبها الليكاندات = 3 x 4 = 12 e
عدد الالكترونات المحيطة بالذرة المركزية = عدد الكترونات الذرة المركزية + عدد الكترونات الممنوحة من الليكاندات
= 26 + 12 = 38 e وبالتالي لا تنطبق قاعدة العدد الذري لانها لم تماثل اي غاز نبيل

ولقد وجد أن هذه النظرية يمكن تطبيقها على عدد لا بأس به من المعقدات
الأمثلة التالية توضح ذلك :

1 - $[Ni(CO)_4]^-$ لل Ni^0 عدد ذري 28 الكترون
أربعة مجموعات CO تعطي 8 الكترونات لذرة النيكل
المجوع 36e (Kr)

2 - $[Co(NO_2)_6]^{-3}$ لأيون Co^{+3} عدد ذري 24 = 27 – 3
ست مجموعات No_2 تعطي 12 الكترونات
المجموع 24 + 12 = 36 (Kr)

3 - $[Fe(No_2)_6]^{-4}$ لل Fe^{+2} عدد ذري 24 = 26 - 2
ست مجموعات NO_2 تعطي 12
المجموع 12 + 24 = 36 (Kr)

4 - $[Ag(NH_3)_4]^+$ لأيون Ag^+ عدد ذري 46 = 47-1
أربعة مجموعات NH_3 تعطي 8
المجموع 46 + 8 = 54 (Xe)

5 - $[Pt\ Cl_6]^{-2}$ Pt^{+4} عدد الكترونات = 74 = 4 – 78

ستة مجموعات Cl تمنح 12 الكترون

المجموع 86 (Rn)

ملاحظة :وتنطبق هذة النظرية على جميع الكاربونيلات التي يكون فيها للذرة المركزية عدد ذري فردي ولكي يكون المعقد مستقرا يوجد بشكل مزدوجات جزيئية او مركب ثنائي النواة (dimer)

مثال : هل تنطبق قاعدة العدد الذري المؤثلا EAN على المعقد التالي؟

(1) $[Mn_2(CO)_{10}]$

الشكل التوضيحي – 5CO Mn --- Mn 5CO

$[Mn_2(CO)_{10}]$

Mn = 25

Mn-Mn = 1e

5CO = 5x2 = 10

25 + 1 + 10 = 36

العدد الذري لكل ذرة = 25 + الكترون قادم من الذرة المجاورة

كل ذرة ترتبط بها خمسة ليكاندات تعطي 10 e = 2x5

المجموع

اذا كل ذرة تتحقق فيها قاعدة العدد الذري الفعال

1 - $[Co_2(CO)_8]$

الشكل التوضيحي 4CO Co --- Co 4CO

Co = 27e العدد الذري للذرة المركزية

Co – Co = 1 e كل ذرة ياتيها الكترون من الذرة المجاورة

4Co = 4x2= 8 كل ذرة ترتبط بها اربعة ليكاندات تهب ثمانية الكترونات

27 + 1 + 8 = 36 المجموع

$[PtCl_6]^{-2}$

Pt^{+4} = 74 العدد الذري pt= 78

6x2 = 12 الكترونات الليكاندات

Rn يشابة 86 e المجموع(ينطيق)

2 : $[Pt(NH_3)_6]$ العدد الذري pt = 78

الكترونات الليكاندات

المجموع (لا تنطبق)

pt^0=78

6x2 = 12

80 e

3: $[FeCl_4]^-$ العدد الذري Fe = 26

الكترونات الليكاندات

المجموع (لا ينطبق)

Fe^{+3}= 23

4x2 = 8

31 e

4: $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ العدد الذري Cr = 24

الكترونات الليكاندات

المجموع (لا ينطيق)

Cr^{+3}= 21

6x2 = 12

33e

5: $[Ag(NH_3)_2]^+$ العدد الذري Ag = 47

الكترونات الليكاندات

المجموع (لا ينطبق)

Ag+ = 46

2x2 = 4

50 e

امثلة لحساب العدد التاكسدي (التكافو الاولي)

ما العدد التاكسدي(التكافؤ الاولي)للحديد في المركبات الآتية

المعقد لايحمل شحنة اي صفر Fe^0 $X + 5(0)= 0$ $[Fe(CO)5]$

$X = 0$

الايون المعقد يحمل شحنة -3 $x = 6-3 = +3$ $x – 6 = -3$ $x +3(-2) = -3$ $[Fe(C_2O_4)_3]^{-3}$

المعقد جزء سالب والبوتاسيوم جزء موجب Fe^{+3} $x = +3$ Fe^{+3}

$K_3[Fe(CN)_6]$ $3(+1)+ x+ 6(-1)= 0$ $3+x-6=0$

المعقد جزء موجب Fe^{+2} $x + 5(0) + 0 + -2 = 0$ $x = +2$

$[Fe(H_2O)_5NO]SO_4$

الخواص المغناطيسية للمعقدات (Magnetic properties) :

لعبت الخواص المغناطيسية للمعقدات دورا مهما في تفسير نظريات التآصر (تكوين المركبات الكيميائية).

☒ فتظهر حالاتان نتيجة اختلاف وضع الالكترونات :

1. **الكترون غير مزدوج (مفرد) (↑):** و ينشأ عنه خواص بارا مغناطيسي paramagnetic .

و تتجاذب المواد البارا مغناطيسية مع المجال المغناطيسي الخارجي المسلط ، وتنتظم في اتجاهه ، و يكون لها بالتالي أثر كبير، فيكون لها القدرة على المغنطة . و يعتمد مقدار هذا الجذب على عدد الالكترونات المنفردة الموجودة في الذرة .

2. **الكترون مزدوج** (↑↓) : و ينشأ عنه خواص دايا مغناطيس diamagnetic ، قيمة الدايا مغناطيسية ضيئلة , من السهل قياس البارا مغناطيسية في المختبر ويعبر عنه:

(بدلالة العزم المغناطيسي المؤثر μ) , و وحدته بوروماجنيتون *B.M.*

☒ قانون العزم المغناطيسي:

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

- **حيث :** n = عدد الالكترونات المفردة

حيث تكمن أهمية العزم المغناطيسي في:

أنه يعطي معلومات مهمة عن عدد الإلكترونات المفردة في الذرات و المدارات المشغولة في الفلز المركزي. و في بعض الحالات يوضح تركيب المعقدات و يحدد الشكل الهندسي لها.

- **العزم المغناطيسي للمعقدات الدايا مغناطيسي = صفر** لأنها لا تحتوي الكترونات مفردة .

$$\mu = 0$$

- **العزم المغناطيسي للمعقدات البارا مغناطيسي لها قيمة تتحدد بعدد الالكترونات المفردة.**

فعندما تكون :

البارا مغناطيسية

B.M. 1.73 = μ فإن , n = 1	→	$\mu = \sqrt{1(1+2)} = 1.73$ B.M
B.M. 2.83 = μ فإن , n = 2	→	$\mu = \sqrt{2(2+2)} = 2.83$ B.M
B.M. 3.87 = μ فإن , n = 3	→	$\mu = \sqrt{3(3+2)} = 3.87$ B.M

تمرين

ما هو العدد الذري الفعال للمعقدات التالية

$[Ag(NH_3)_2]^+$

$[FeCl_4]^-$

$[Pt(NH_3)_6]$

$[Ni(en)_3]^{+2}$

$[Co(NO_2)_6]^{3-}$