



جامعة الموصل
كلية التربية للعلوم الصرفة
قسم الكيمياء
مادة الكيمياء اللاعضوية
المرحلة الثالثة

إعداد

أ.د. أمال يونس رضا

أ.م.د. علياء صباح محمد

«نرحب بكم في هذه المحاضرات العلمية التي تأتي ضمن سلسلة محاضرات هذا المقرر ، ونتمنى للجميع عاما دراسيا مليئا بالنجاح والتوفيق ، وان يكون حافلا بالجد والاجتهاد والتميز ، نسأل الله لكم التوفيق والسداد»

جامعة الموصل
كلية التربية للعلوم الصرفة
قسم الكيمياء
مادة الكيمياء اللاعضوية
المرحلة الثالثة

المحاضرة الاولى
الفصل الثاني
نظرية الاوربتال الجزيئي (MOT)

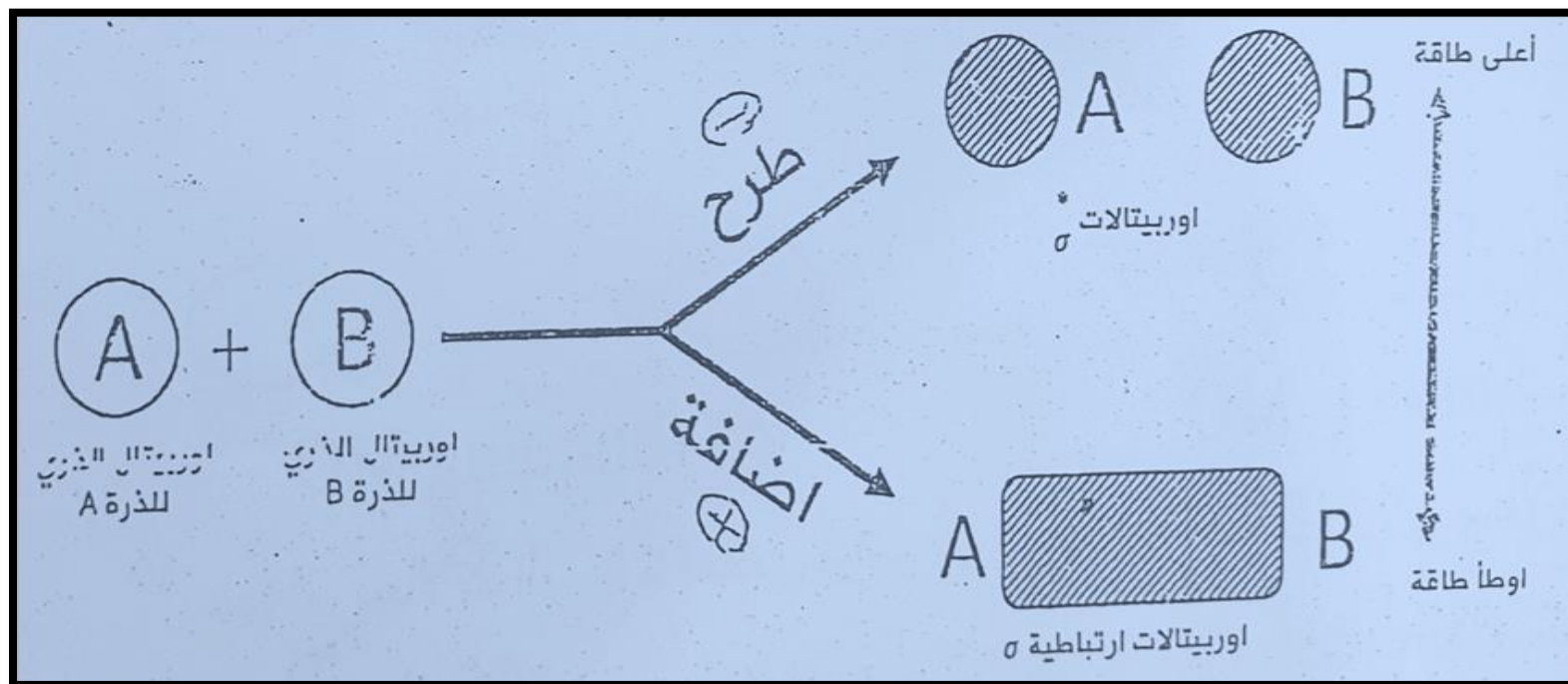
اعداد

د.علياء صباح محمد د.امال يونس رضا

نظرية الاوربتال الجزيئي (MOT) Molecular Orbital Theory

تأخذ هذه النظرية بنظر الاعتبار جميع التداخلات التي تحدث بين الذرات التي تكون الجزيئة وهي شاملة وتختلف عن سابقتها لانها تعتبر جميع الالكترونات الذرية المتحدة عائدة للجزيئة ككل وموزعة على مجموعة من الاوربتالات الجزيئية العائدة لعدة نوى .

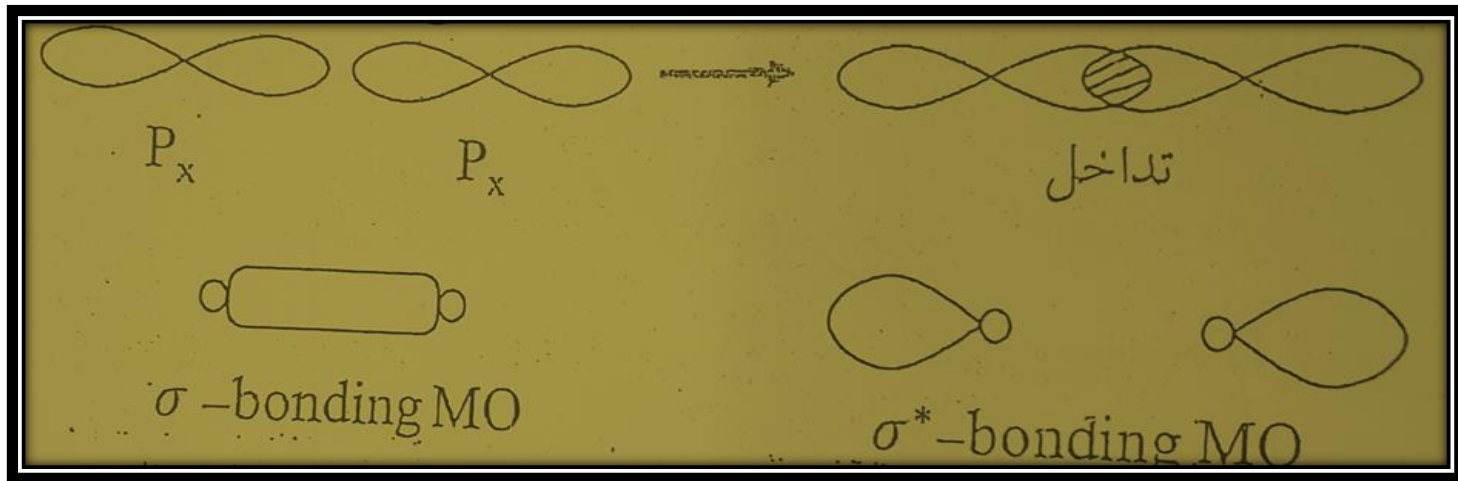
ينتج من تداخل اوربتالي لذرتين في جزيئة ما نوعين من الاوربتالات الجزيئية احدهما عالي الطاقة تقع خارج مركز النواتين وهو ناتج طرح ، والاخرى تكون واطئة الطاقة وتقع في المنطقة ما بين النواتين وهي ناتج اضافة.



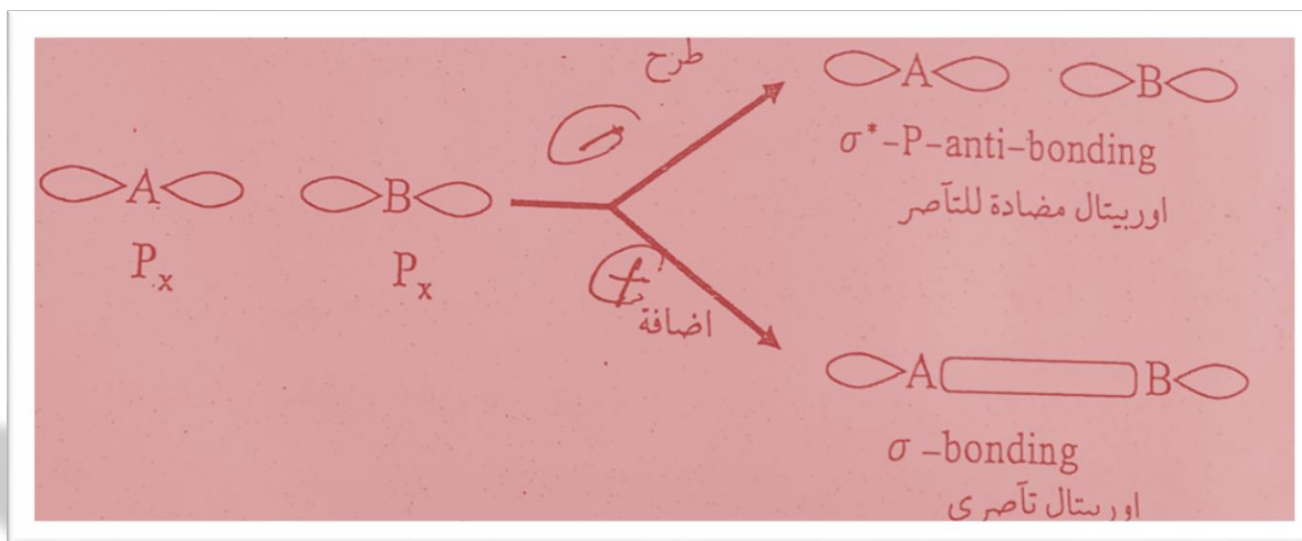
التداخل يكون على نوعين :

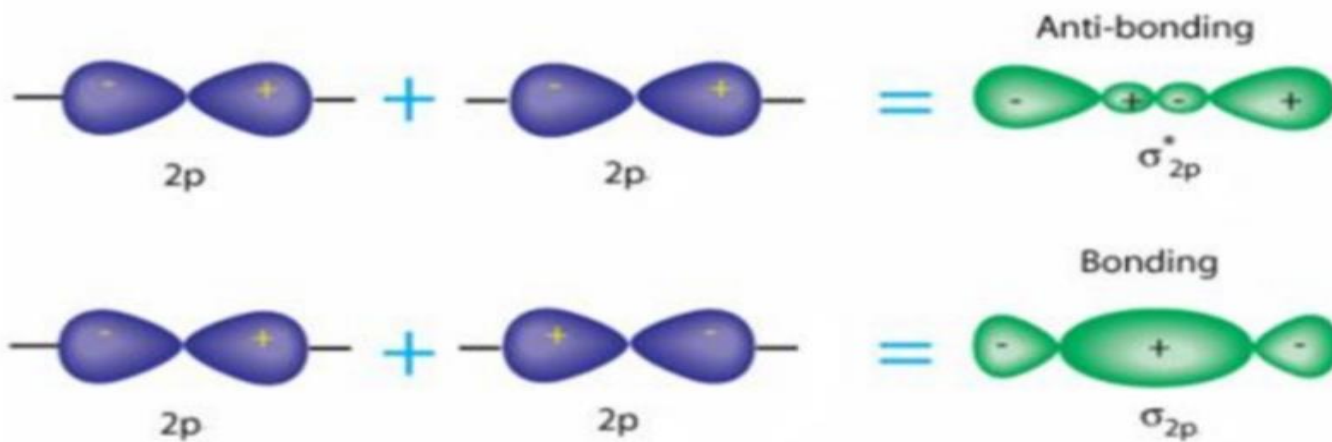
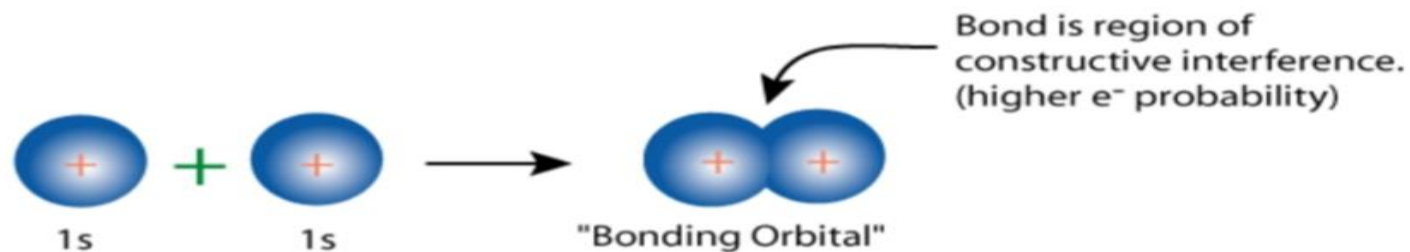
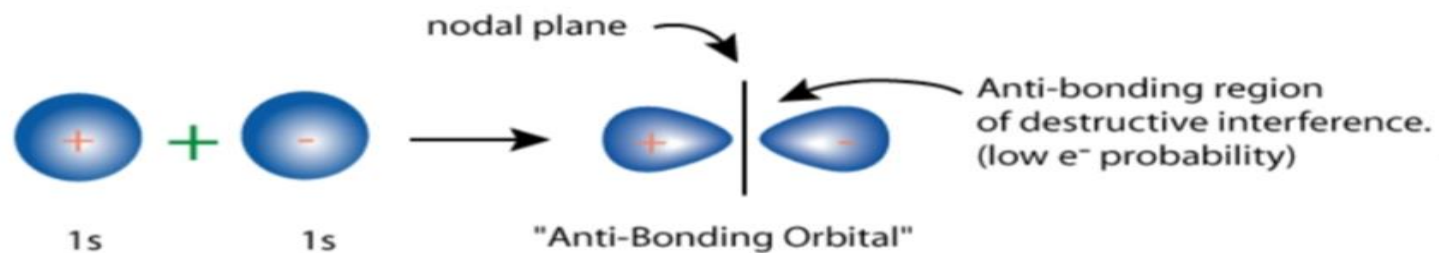
- 1- تداخل موجب (Addition overlap) : وهو تداخل الاوربتالات الذرية لتكوين الاوربتالات الجزيئية الارتباطية والتي تسمى δ وتقع بين نواتي الذرتين المتداخلتين في جزيئة ما وتكون عادة اقل طاقة وتسمى δ بالتأصلية او الترابطية او δ -bonding.
- 2- تداخل سالب (Subtracted overlap) : وهو يتكون من طرح المنطقة المتداخلة من شكل الاوربتالات الجزيئية ويشار له بـ δ^* اي تسمى مضاد للارتباط وتكون عالية الطاقة وتقع خارج مركز النواتين في الجزيئة وتسمى بـ δ^* اللاتأصلية او اللاترابطية او anti-bonding .

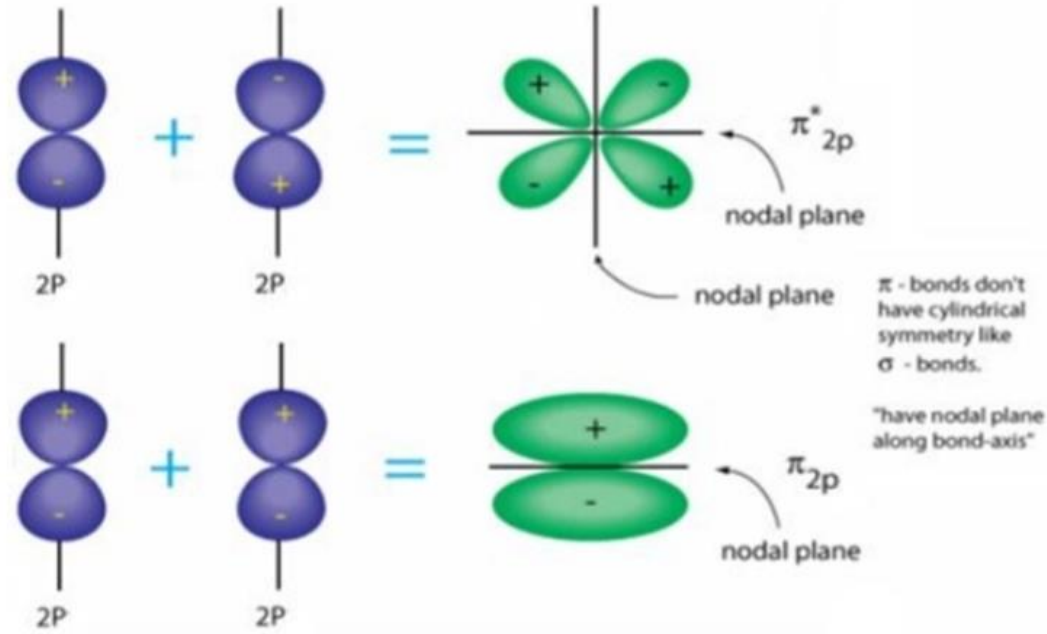
الأوربتال الجزيئي الترابطي يكون واطئ الطاقة في جميع الحالات ويمثل المنطقة من الفراغ الذي تتواجد فيها الإلكترونات أي المنطقة من الفراغ الذي يربط الذرتين بالاصرة ، والأوربتال مضاد التاصر عالي الطاقة يمثل المنطقة من الفراغ الذي لا تكون فيها الاصرة



عادة الاوربتالات الذرية s تكون اواصر δ الجزيئية اما اذا كانت الاوربتالات الذرية من نوع p فنحصل على δ و π حسب نوع الاوربتال المستخدم







اما في حال عدم حصول تداخل جمع او تداخل طرح فان الاوربتالات الناتجة تسمى اوربتالات غير رابطة non bonding orbital.

انتهت المحاضرة الاولى

شكرا لحسن متابعتكم



جامعة الموصل
كلية التربية للعلوم الصرفة
قسم الكيمياء
مادة الكيمياء اللاعضوية
المرحلة الثالثة

المحاضرة الثانية
الفصل الثاني
تكملة نظرية الاوربتال الجزيئي (MOT)

اعداد

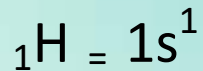
د.علياء صباح محمد د.امال يونس رضا

جدول يوضح الاوربتالات الجزيئية المتكونة من اتحاد الاوربتالات الذرية

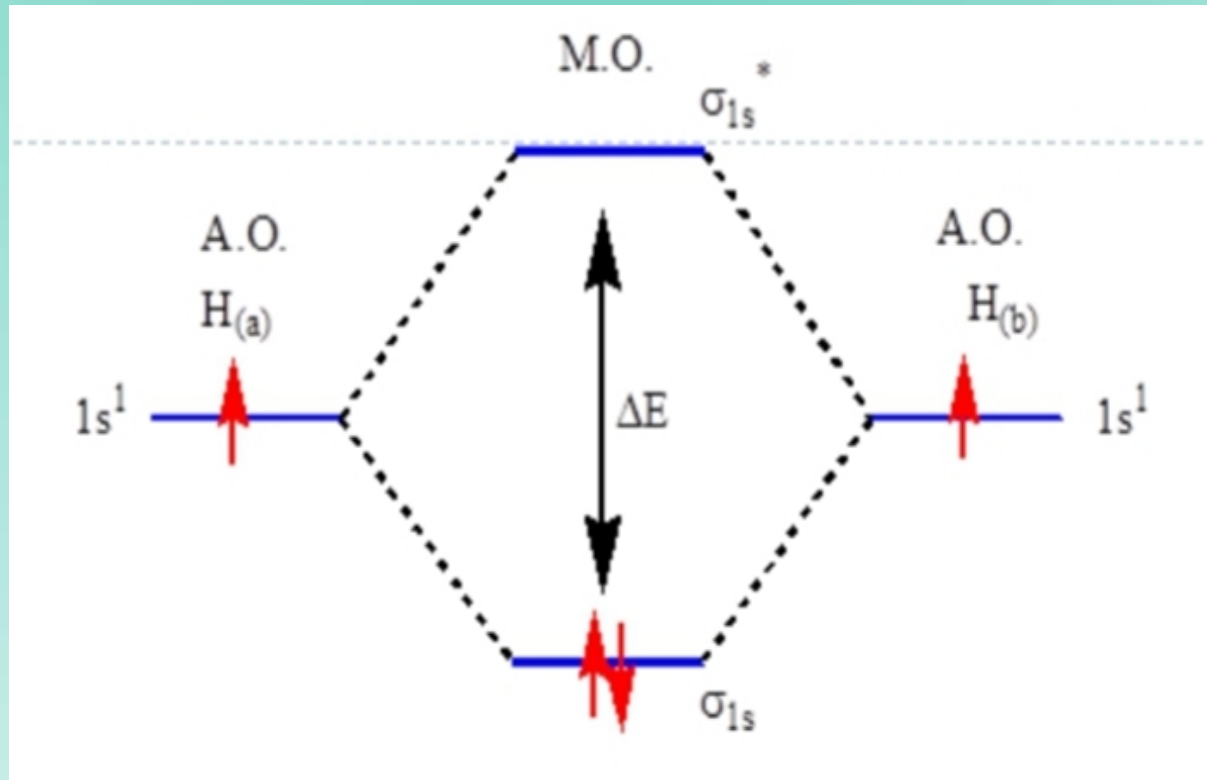
الاوربتال الجزيئي	الاوربتال الذري	الاوربتال الجزيئي	الاوربتال الذري
Π	$p_y + p_y$	σ	$s + s$
π^*	$p_y - p_y$	σ^*	$s - s$
Π	$p_z + p_z$	σ	$p_x + p_x$
π^*	$p_z - p_z$	σ^*	$p_x - p_x$

مخطط طاقة الاوربتال الجزيئي لجزيئة الهيدروجين

تتكون جزيئة الهيدروجين من ذرتي هيدروجين تمتلك كل ذرة الكترون واحد في الاوربتال $1s$



تتحد اوربتالات الذرتين (Atomic Orbital A.O) لتكون اوربتالين جزيئيين (Molecular Orbital M.O) احدهما تاصري واطى الطاقة δ والآخر مضاد للتاصر عالي الطاقة δ^* ، الاوربتالات الجزيئية تكون اكثر استقرارا من الاوربتالات الذرية.



مخطط طاقة الاوربتال الجزيئي لجزيئة الهيدروجين

لحساب رتبة الاصرة

$$\text{Bond Order} = (n \text{ Bonding electron} - n \text{ Anti bonding electron}) / 2$$

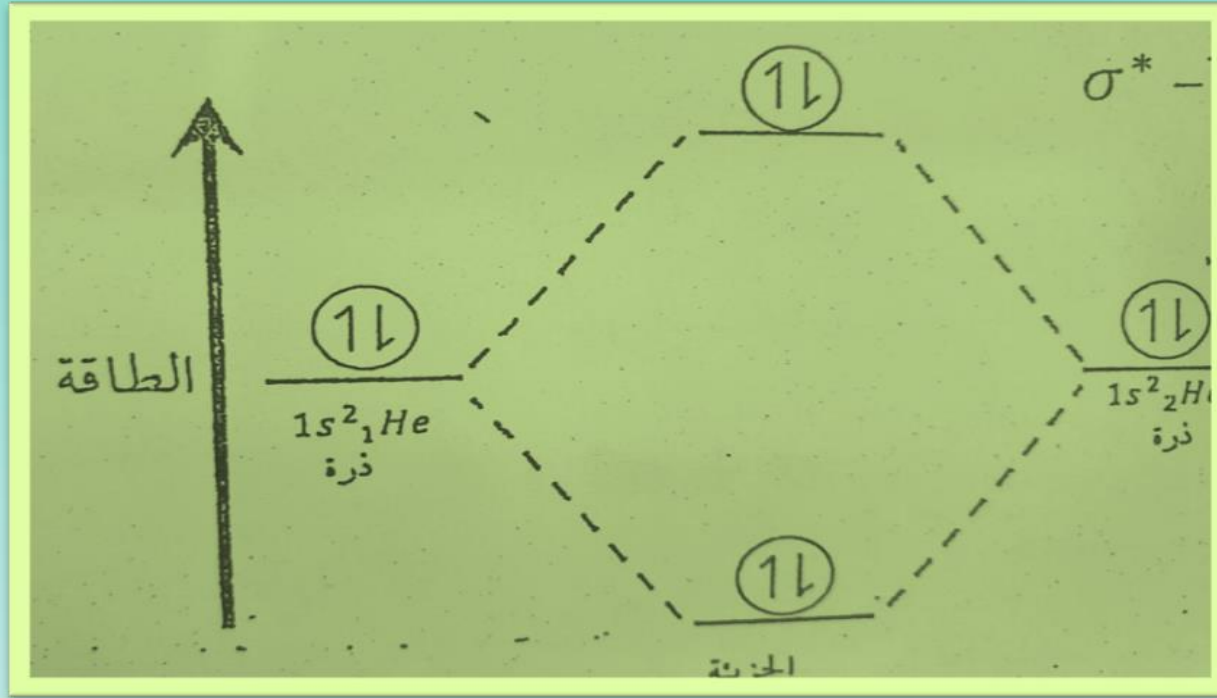
$$1 = 2 / (0 - 2) = \text{H}_2 \text{ ل رتبة الاصرة}$$

وان الصفات المغناطيسية لجزيئة الهيدروجين هي دايا مغناطيسية .

س/ هل يتواجد الهليوم بشكل جزيء ام ذري ولماذا؟

يوجد بشكل ذري حر لأنه اكثر استقرارا عن الجزيئة ، حيث ان الهليوم من العناصر النادرة وجميعها تتميز بوجودها بشكل ذري لأنها اكثر استقرارا ،

نأخذ مخطط الطاقة لكي نثبت ذلك

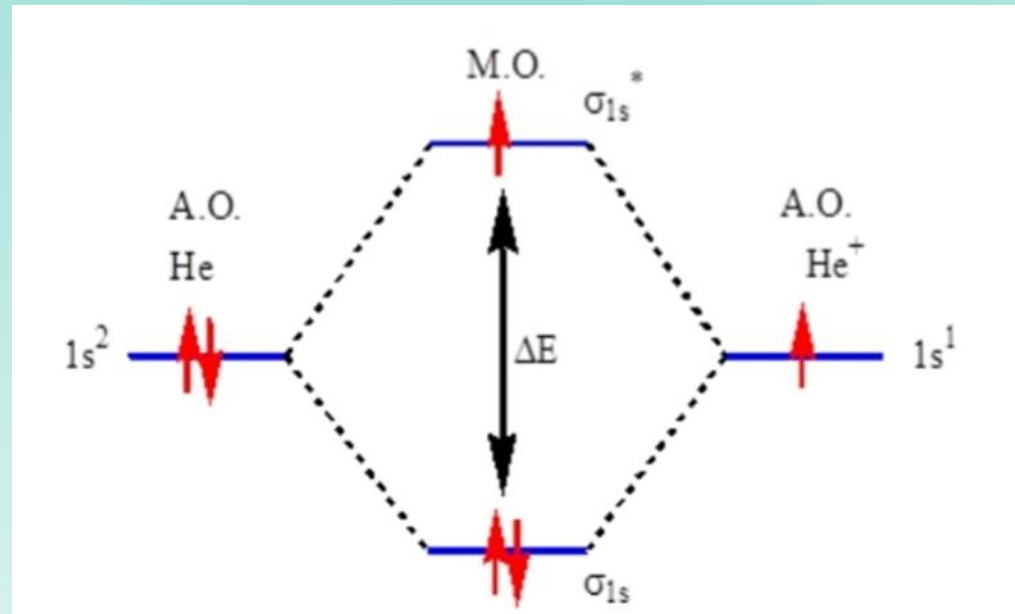


كما مبين في مخطط الطاقة فأن:

المحصلة للطاقة = صفر لوجود الكترونين في الاوربتال التاصري σ والكترونين في الاوربتال المضاد للتاصر σ^* لذلك يتواجد بشكل ذري وليس جزيئية ، (رتبة الاصرة = صفر).

اما لو اخذنا ايون جزيئة الهليوم He_2^+

ففي ايون جزيئة الهليوم He_2^+ سوف تفقد احدى الذرات الكترونا ، يتواجد الايون كما مبين في المخطط

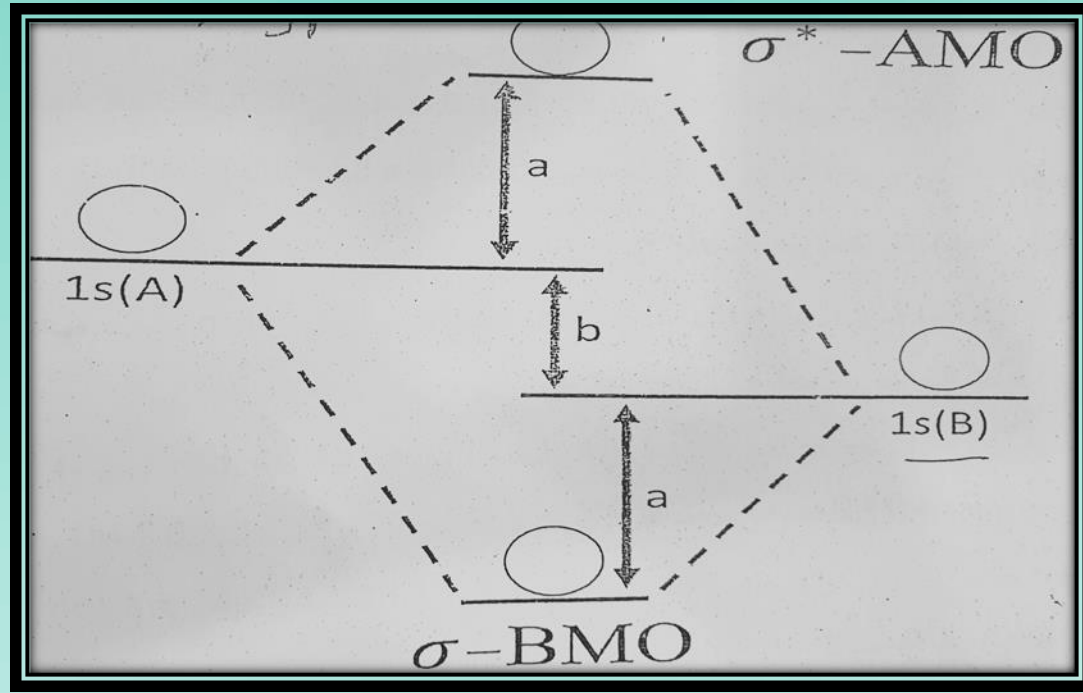


فيستطيع ايون ذرة الهليوم بعد فقده الكترونا ان يتحد مع ذرة هليوم متعادلة
الاوربتالات الذرية للذرتين تتداخل وينتج منها الاوربتالات الجزيئية من نوع δ
والنوع الاخر مضاد الترابط δ^*
ذرتي الهليوم متشابهة بالسالبية الكهربائية لهذا يكونان على نفس مستوى الطاقة
الصفات المغناطيسية بارامغناطيسية

رتبة الاصرة مساوية الى 0.5 ، وهذا يعني عدم امكانية وجود جزيئة ايون الهليوم
الاحادي بصورة منفردة لعدم وجود نصف اصرة ويمكن تواجدها بشكل دائمر اي
اتحاد جزيئتي ايونين He_4^{+2} .

في الامثلة السابقة تناولنا ذرات لها نفس السالبة الكهربائية ، اما في حال لو اخذنا ذرتين AB مختلفتين في السالبة الكهربائية حيث الذرة B اعلى سالبية كهربائية من الذرة A سوف يكون مستوى الطاقة للاوربتالات الجزيئية للذرة B واطئة (في الاسفل)

بصورة عامة في اي جزيئة اذا كانت الكهروسالبية لها عالية تكون طاقة الاوربتالات لها واطئة اي ان التناسب بينهما عكسي



نتيجة تداخل الاوربتالات الذرية للذرتين A و B سوف ينتج اوربتال جزيئي
 تاصري واطى الطاقة يكون اقرب للذرة B ويحمل صفة الذرة B اكثر من صفة
 الذرة A

المسافة $b =$ الفرق بين طاقات الاوربتالات الذرية وتعتبر مقياس الخاصية الايونية
 كلما كانت كبيرة كلما كان المركب ايونيا وكلما كانت اقل يكون المركب تساهمي.

انتهت المحاضرة الثانية

شكرا لحسن متابعتكم

جامعة الموصل
كلية التربية للعلوم الصرفة
قسم الكيمياء
مادة الكيمياء اللاعضوية
المرحلة الثالثة

المحاضرة الثالثة
الفصل الثاني
تكملة نظرية الاوربتال الجزيئي (MOT)

اعداد

د.علياء صباح محمد د.امال يونس رضا

نظرية الاوربتال الجزيئي للمركبات التناسقية

ان نظرية الاوربتال الجزيئي تعطي وصفا اكثر دقة للترابط الكيميائي في معقدات العناصر الانتقالية ، في هذه النظرية ننشئ سلسلة من مدارات جزيئية (وهي التي تمثل مدارات المعقد) وذلك باستخدام طريقة الاتحاد الخطي للمدارات (Linear Combination of Atomic Orbitals LCAO)

ان اول ما ينبغي معرفته عند تطبيق نظرية الاوربتال الجزيئي هو تحديد اي الاوربتالات التي يمكنها ان تتداخل واي منها لا تتداخل

تمتلك العناصر الانتقالية تسعة اوربتالات ذرية تكافؤية خمسة من اوربتالات المستوى الثانوي d وثلاثة من المستوى الثانوي p واوربتال واحد من المستوى الثانوي s ، ويكون تداخل هذه الاوربتالات مع بعضها بطريقة الاتحاد الخطي للاوربتالات الذرية لتكوين نوعين من الاوربتالات الجزيئية وهي δ و π والمرادف لهما δ^* و π^*

قبل تكوين المعقدات تصبح هذه الاوربتالات في حالة متهيجة غير مستقرة ويتغير شكلها

نظرية الاوربتال الجزيئي للمركبات التناسقية ثمانية السطوح

في ثماني السطوح يصنف الاوربتال الفلزي حسب تماثله الى اربعة انواع:-

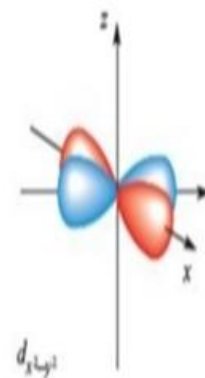
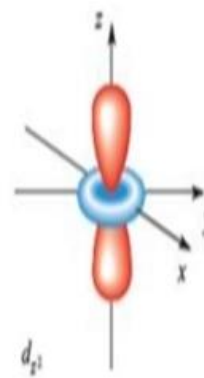
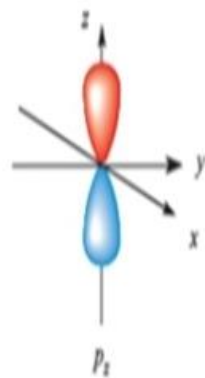
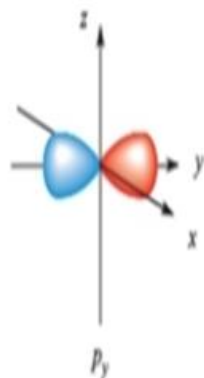
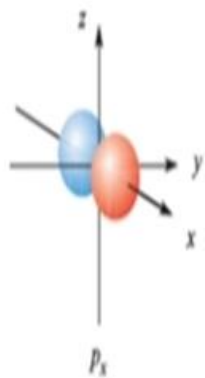
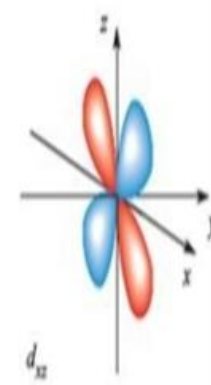
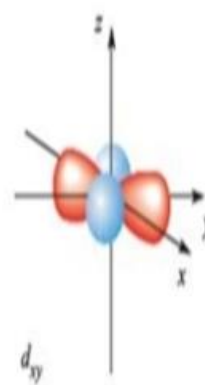
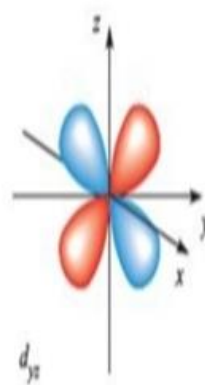
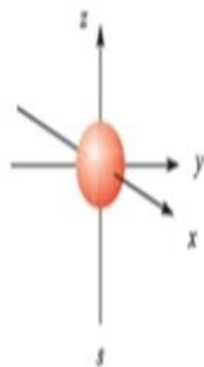
النوع الاول / عبارة عن حالة احادية التماثل غير منحلة ذات تماثل a_{1g} وتتمثل باوربتال s

النوع الثاني / عبارة عن حالة ثلاثية منحلة غير متماثلة للانقلاب رمز التماثل لها t_{1u} وتتمثل باوربتالات p

النوع الثالث / عبارة عن حالة ثلاثية منحلة متماثلة للانقلاب رمز التماثل لها t_{2g} وتتمثل باوربتالات d التي تقع بين المحاور

النوع الرابع والاخير / عبارة عن حالة ثنائية منحلة رمز التماثل لها e_g وتتمثل باوربتالات d التي تقع على المحاور .

Metal Orbital	Symmetry Label	Degeneracy
s	a_{1g}	1
p_x, p_y, p_z	t_{1u}	3
d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}	t_{2g}	3
$d_z^2, d_{x^2-y^2}$	e_g	2

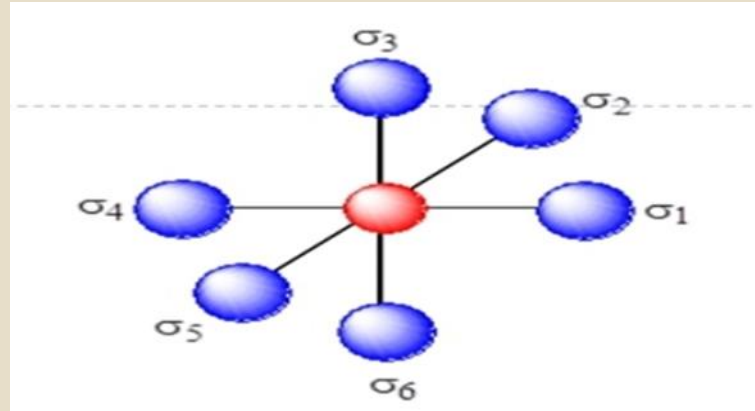


التاصر δ في المعقدات الثمانية السطوح

إذا اخذنا معقد ثماني السطوح octahedral (ML_6) وافترضنا بان ترابط سكما δ هو المهم فقط (حيث يحدث التداخل بين مدارات التكافؤ الخارجي)

ان مدارات غلاف تكافؤ الفلز الانتقالي في السلسلة الاولى هي $3d, 4s, 4p$ وهي تسعة مدارات ، ومن بينها ستة (6) لها فصوص تتجه نحو اركان ثماني السطوح (على طول الرابطة M-L) وهي مدارات ذرية مناسبة لتكوين روابط من نوع سكما وهي كالتالي

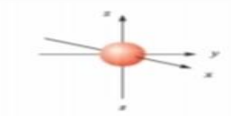
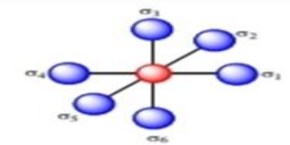
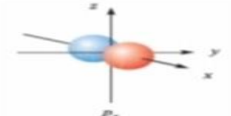
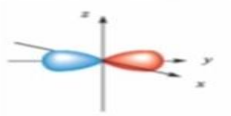
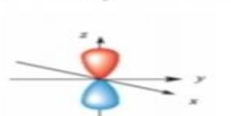
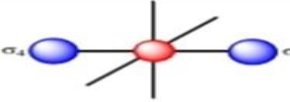
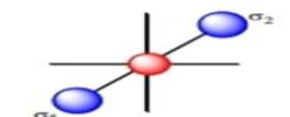
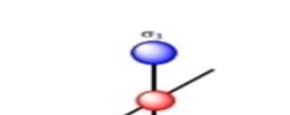
$$3d_z^2, 3d_{x^2-y^2}^2, 4s, 4p_x, 4p_y, 4p_z$$

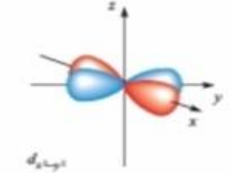
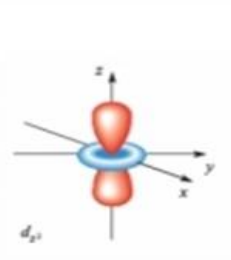
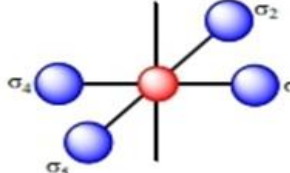
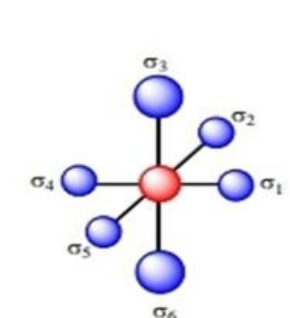


اما الاوربتالات الثلاثة الاخرى وهي $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$

فان فصوصها تقع بين الاحداثيات الديكارتية (x , y , z) وبالتالي فهي لا تناسب من حيث شكلها الترابط سكما لذلك فانها تعد غير اصرية (non-bonding)

اما مدارات غلاف تكافؤ الليكاندات فهي تتركب في معظم الليكاندات من مدارات d, p, s وتعطي مدارات ذات تماثل مماثل لمدارات الفلز لتكوين روابط δ

Metal orbital	Ligand Orbital		Symmetry label
		$\Sigma = 1/\sqrt{6}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$	a_{1g}
  	  	$\Sigma = 1/\sqrt{2}(\sigma_1 - \sigma_4)$ $\Sigma = 1/\sqrt{2}(\sigma_2 - \sigma_5)$ $\Sigma = 1/\sqrt{2}(\sigma_3 - \sigma_6)$	t_{1u}

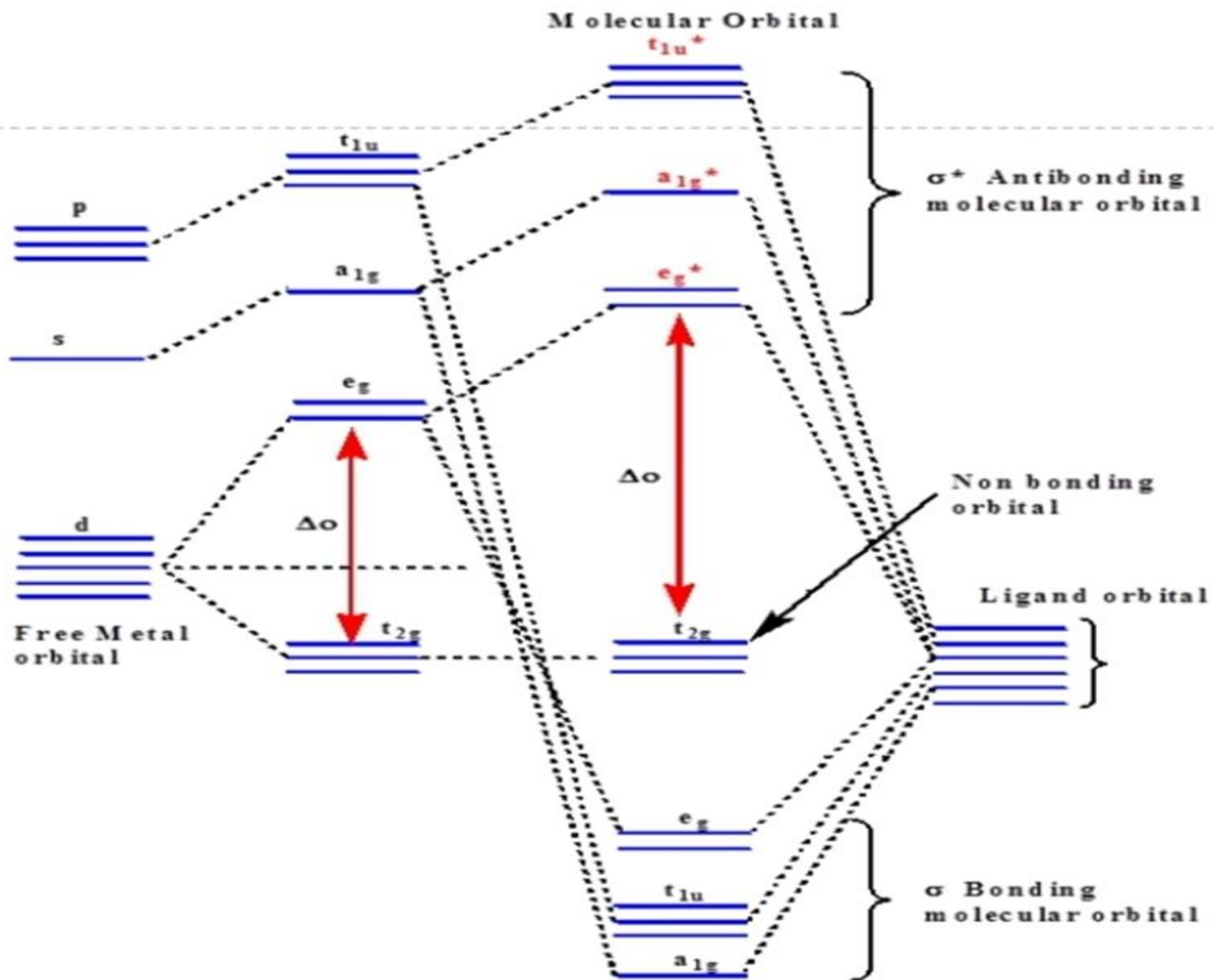
 	 	$\Sigma = 1/2(\sigma_1 + \sigma_4 - \sigma_2 - \sigma_5)$ $\Sigma = 1/2\sqrt{3}(2\sigma_3 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_4 - \sigma_5)$	e_g
---	---	--	-------

يوجد عدة اشكال للاتحاد الخطي للمدارات الذرية

تفترض هذه نظرية ان الاوربتالات الترابطية لها اوطأ طاقة والمعاكسة للارتباط اعلى طاقة ، اما الاوربتالات غير التاصرية لها نفس طاقة الاوربتالات العائدة لها ، وينتج عن ذلك مخطط مستوى الطاقة كما في الشكل ادناه حيث :

أ - تملا الاوربتالات التاصرية وهي (a_{1g} ، t_{1u} ، e_g) باثني عشر الكترونا (الالكترونات الليكاندات الستة) لتكوين الاواصر سكما في المعقدات الثمانية السطوح

ب - اما الكترونات ايون الفلز الخاصة به فتشغل الاوربتالات غير التاصرية t_{2g} واذا اقتضى الامر يملأ الاوربتالين في e_g^* .



مخطط مستويات الطاقة لتكوين معقد ثماني السطوح فيه اواصر من نوع δ فقط

نلاحظ في المخطط ستة اواصر من نوع δ بينما تتحول اوربتالات من نوع π والتي هي t_{2g} الى اوربتالات غير اصرية non-bonding

الاوربتالات الجزيئية سكما قريبة من اوربتالات الليكاندات في المخطط لذا فانها تحمل صفة الكترونات الليكند وفيها نسبة معينة من الكترونات الفلز ، اما الاوربتالات مضادة التاصر فانها قريبة من اوربتالات الفلز لذا فانها تحمل صفة الكترونات الفلز ممزوجة بنسبة قليلة من الكترونات الليكند

بالنسبة لاوربتالات t_{2g} فانها مئة بالمئة الكترونات الفلز اما اوربتالات e_g^* فانها مزيج بنسبة عالية من الكترونات الفلز مع نسبة قليلة من الكترونات الليكند.

انتهت المحاضرة الثالثة

شكرا لحسن متابعتكم

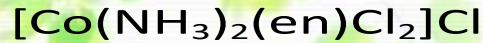
جامعة الموصل
كلية التربية للعلوم الصرفة
قسم الكيمياء
مادة الكيمياء اللاعضوية
المرحلة الثالثة

المحاضرة الرابعة الفصل الثاني

تكملة قاعدة العدد الذري الفعال (EAN)

اعداد

د.علياء صباح محمد د.امال يونس رضا



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

$$2\text{NH}_3 = 4$$

$$\text{en} = 4$$

$$2\text{Cl} = 4$$

$$\underline{36}$$

يشابه الكربتون فهو يخضع للقاعدة

مركبات النايتروسيل NO

المركبات الحاوية على NO تشابه الكيترونيا الى حد ما مركبات CO بفرق الكترون واحد ، بصورة عامة هذا الصنف يتبع قاعدة العدد الذري الفعال ، وحين يعمل بشكل ليكاند يمنح ثلاثة الكترونات

مثال //



$$\text{Co} = 27$$

$$3\text{CO} = 6$$

$$\text{NO} = 3$$

$$\underline{36}$$

ليكاند NO متعادل ويمنح ثلاثة الكترونات

36 يشابه Kr كربتون
أي يتبع قاعده العدد الذري الفعال

المركبات العضوية الفلزية

Organic metallic compounds

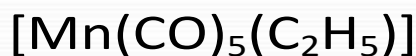
المركب العضوي الفلزي هو ذلك المركب الذي يمتلك اصرة بين الفلز و ذرة الكربون ، هناك نوعين من الاواصر التي ترتبط بينهما :

1- اصرة سكما (δ) ناتجة عن مشاركة الالكترون المنفرد الموجود على الكربون مع الكترون منفرد موجود على ذرة الفلز (الاصرة الناتجة هي δ ذرات الكربون CH_3 او CH_3CH_2 الموجودة عادة في الالكيل هي الى تكون هذه النوع من الاواصر مثال ، المركبات الالكيلية المشعبة عادة تعطي هذا النوع من الاواصر ، فعند حساب قاعدة العدد الذري الفعال دائما مجموعة الالكيل تعطي الكترون واحد فقط

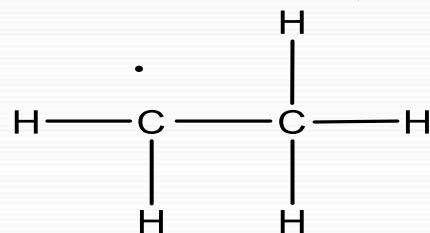


- الاواصر المضاعفة (اصرة باي π) تنشأ الاصرة المضاعفة بين الفلز و ذرة الكربون ، المركبات الهيدروكربونية غير المشبعة لها القدرة على تكوين هذه الاواصر . الاصرة المزدوجة التي تنشأ بين الفلز و بين الهيدروكربون غير المشبع هي منح الكترونات (π) للاصرة المضاعفة الموجودة في الهيدروكربونات غير المشبعة الى الايون الفلزي و بذلك تنشأ اصرة مضاعفة ، في هذه الليكاندات كل اصرة مزدوجة تعطي زوج الكتروني (الكترونيين) لذرة الفلز عند حساب العدد الذري الفعال .

مثال / احسب العدد الذري الفعال للمركب



العدد الذري للمغنيز = 25



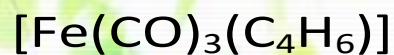
$$\text{Mn} = 25$$

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

$$36\text{C}_2\text{H}_5 = 1$$

$$36$$

يشابه ${}_{36}\text{Kr}$ يتبع القاعدة .



$$\text{Fe} = 26$$

$$3\text{CO} = 6$$

$$\text{C}_4\text{H}_6 = 4$$

$$36$$



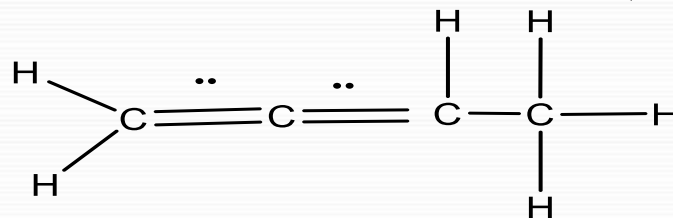
$$\text{Cr} = 24$$

$$2\text{C}_6\text{H}_6 = 6 * 2 = 12$$

$$36$$

// مثال اخر

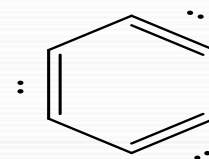
العدد الذري للحديد = 26



يشابه $_{36}\text{Kr}$ فهو يتبع القاعدة .

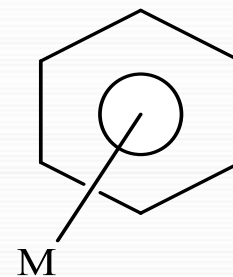
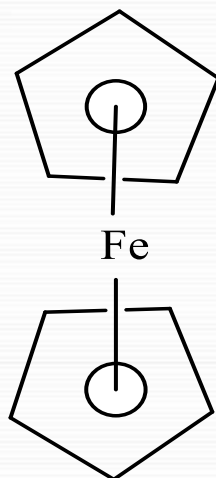
// مثال

العدد الذري للكروم = 24



يشابه $_{36}\text{Kr}$ فهو يتبع القاعدة .

هناك مركبات تدعى بالمركبات السندويجية تعتمد على عدد الاواصر المزدوجة عند حساب العدد الذري الفعال



هناك نوع خاص من المعقدات يشمل على مجموعات يمكن اعتبارها جذورا حرة (free radicals) اذ انها تشابه النتروسيل بمنحه عددا فرديا من الالكترونات الى تشترك بالتاصر من اهم الامثلة لهذا النوع من الليكاندات جذر الاليل $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\cdot$ الذي يمنح ثلاثة الكترونات و جذر سايكلوبنتاداينيل $\text{C}_5\text{H}_5\cdot$ الذي يمنح خمسة الكترونات

مثال //

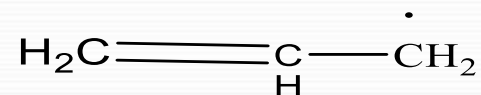


$$\text{Mn} = 25$$

$$\text{C}_3\text{H}_5 = 3$$

$$4\text{CO} = 8$$

$$36$$



مشابه للكربتون يتبع القاعدة
مثال //

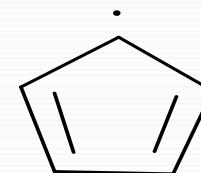


$$\text{Ni} = 28$$

$$\text{C}_5\text{H}_5 = 5$$

$$\text{NO} = 3$$

$$36$$



مشابه للكربتون يتبع القاعدة



الجدول التالي يوضح عدد الالكترونات التي تمنحها الليكاندات المختلفة لقاعدة العدد الذري الفعال

عدد الالكترونات	الليكاند
1	الهيدروجين
1	مجموعتا الالكيل والاسيل
2	مجموعه الكاربونيل CO
2	قواعد لويس البسيطة Cl^- , PR_3 ... الخ
2 لكل اصرة مزدوجة	الاولفينات
3	مجموعه الاليل $CH_2=CH-CH_2\cdot$
5	سايكلو بنتادايثيل $C_5H_5\cdot$
7	سايكلو هبتا ترايثل $C_7H_7\cdot$

ان الاستخدام المناسب لهذه القاعدة يؤدي الى اقتراح البنيات والتجارب المناسبة لتعيين بنيات وخواص بعض المركبات الا انه ليس هناك مجال لاستخدام هذه القاعدة بدل التجربة باعتبارها اثباتا لامكانية تكوين المركب.

مضمون الذرة البسيطة

من المعلوم ان اعلى عدد الالكترونات التي تشغل مستوى الطاقة الأول 2 و 8 للثاني و الثالث 18 و 32 للرابع تنقسم مستويات الطاقة الاساسية (1 الى 7) الى عدد من المستويات الثانوية s , p , d , f تدخل الالكترونات بالتعاقب في المستويات الثانوية الاوطأ طاقة و غير المملوء

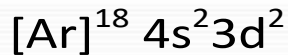
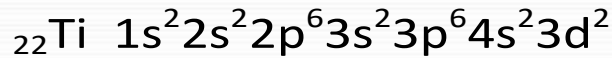
الشكل التالي يوضح مستويات الطاقة للاوربتالات المختلفة



اما عدد الالكترونات لكل مستوى طاقة ثانوي فهو كالآتي

عدد الالكترونات	المستويات الفرعية
2	s
6	p
10	d
14	f

تملاً الالكترونات كل مستوى طاقة ثانوي حسب قاعدة هوند التي تنص على ان الالكترونات في الاوربتالات التي تعود الى مستوى طاقة ثانوي واحد تحاول ان تأخذ البرم نفسه ، وهذا يعني اضافة الالكترونات الى الاوربتالات الفارغة طالما كانت هذه الاوربتالات متوفرة وذلك لان الالكترونات تتنافر فيما بينها.

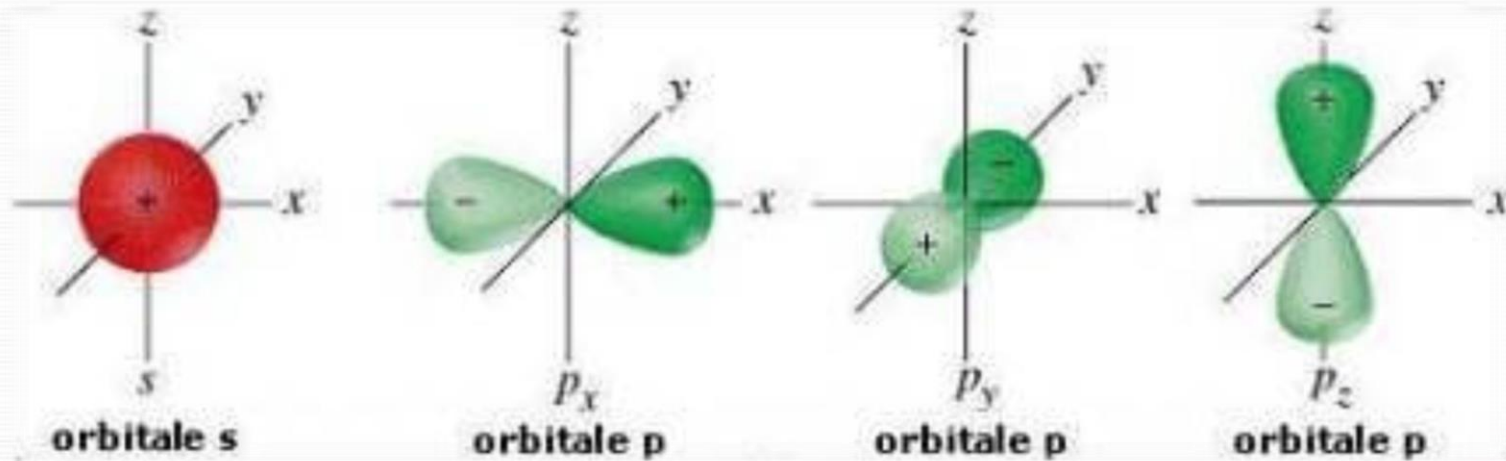


في العناصر الانتقالية يملأ الاوربتال 4s اولاً قبل 3d وتفقد الكتروناتها قبل 3d عند الاكسدة

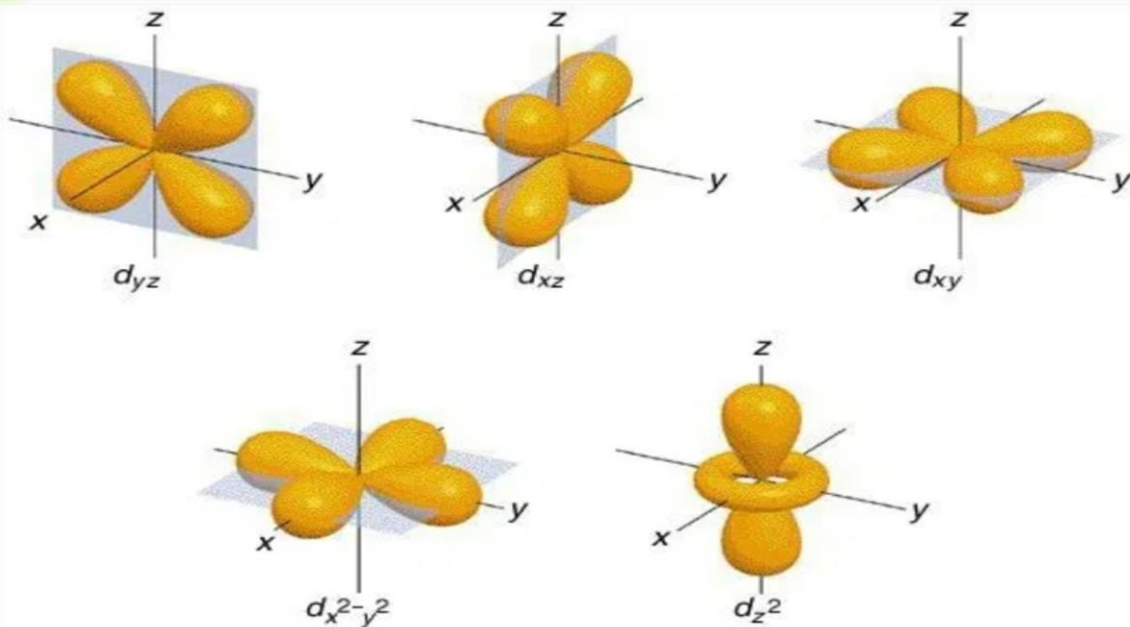


رسم تخطيطي لاوربتالات d,p,s الذرية

رسم للاوربتالات الفرعية s و p



رسم الاوربتال الفرعي d



انتهت المحاضرة الرابعة

شكرا لحسن متابعتكم





جامعة الموصل
كلية التربية للعلوم الصرفة
قسم الكيمياء
مادة الكيمياء اللاعضوية
المرحلة الثالثة

المحاضرة الخامسة
الفصل الثاني
نظرية اصرة التكافؤ (VBT)

اعداد

د.علياء صباح محمد د.امال يونس رضا

Valence Bond Theory

نظرية اصرة التكافؤ (VBT)

يعود تطبيق نظرية اصرة التكافؤ على المركبات التناسقية بدرجة كبيرة الى بولنك (pauling) ، تعتبر من النظريات الناجحة في تفسير المعقدات الناتجة من اتحاد الفلزات مع الليكاندات فهي تتعامل مع البنية الالكترونية لحالة الاستقرار في ذرة الفلز المركزي . تهتم هذه النظرية بنوع التاصر والشكل الهندسي (الكيمياء الفراغية للمعقدات) و كذلك هي تتناول الخواص المغناطيسية للمعقدات الناتجة فهي تكون شاملة نوعا ما تفترض النظرية بان الاوربتالات في المعقد تترتب بدلالة اوربتالات الذرة المركزية التي تتم فيما بينها عملية التهجين لتعطي الاوربتالات الترابطية

تتلخص النظرية في ثلاث فرضيات :-

1- ينبغي ان توفر ذره الفلز المركزية عددا من الارتبالات مساويا لعددتها التناسقي لتستعمل في تكوين الاواصر التساهمية مع اوربيتالات الليكاند المناسبة
لم تحدد النظرية بالضبط اشكال اوربتالات الليكاند بل فرضتها اوربتالات تاصرية مملوءة بالالكترونات من نوع سكما.

2- تتكون الاصرة التناسقية (نوع سكما) من التداخل بين اوربيتالات الذرة الفلزية الفارغة واوربتالات سكما المملوءة في الليكاند (اذ تكون اوربتالات الذرة الفلزية اوربيتالات هجينية).

3- تفترض النظرية تكوين اواصر باي (π) اذا توفرت اوربيتالات من نوع d المناسبة لتكوين اواصر باي التي تتداخل مع اوربتالات π في الليكاند

الاصرة المضاعفة (التاصر من نوع π) ممكن او يكون على نوعين:-

أ- من الفلز الى الليكاند $\pi \rightarrow M$

هذه النوع من التاصر يعمل على انتشار الكثافة الالكترونية المتجمعة على الذرة المركزية وارجاعها الى الليكاندات فتعمل على تقوية اصرة سكما .

ب- من الليكاند الى الفلز $L \rightarrow \pi$

منح الكثافة الالكترونية على الليكاند الى الذرة المركزية و هي تعمل على اضعاف اصرة سكما .

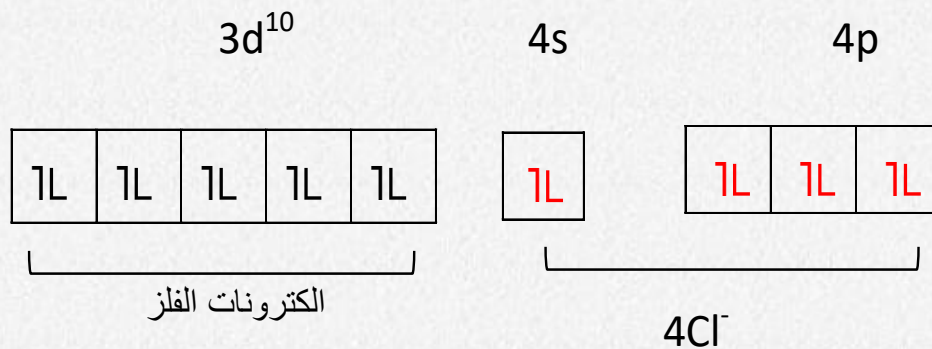
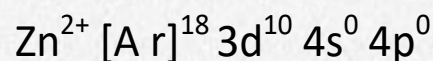
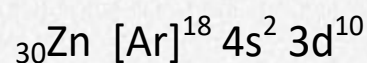
الجدول التالي يبين اشكال الاوربتالات الهجينية المهمة

العدد التناسقي	الشكل الهندسي	ترتيب الالكترونات (نوع التهجين)
2	خطي linear	sp
3	مثلثي trigonal	sp^2
4	رباعي السطوح tetrahedral	sp^3
4	مربع مستوي square planar	dsp^2
5	ثنائي الهرم المثلثي trigonal bipyramid	$d(z^2) sp^3$
5	هرم مربع square pyramid	$d(x^2-y^2)sp^3$
6	ثمانى السطوح octahedral	sp^3d^2
6	ثمانى السطوح octahedral	d^2sp^3

مثال

استخرج الشكل الهندسي و نوع التهجين للمعقد $\text{Na}_2[\text{ZnCl}_4]$

اذا علمت ان العدد الذري لل $\text{Zn} = 30$



التهجين sp^3
الشكل رباعي السطوح

أحيانا بعض المعقدات اذا ادخلت في مجال مغناطيسي قد تنجذب نحو المجال المغناطيسي و بعضها قد لا ينجذب نحو المجال المغناطيسي ، فيمكن ان تقسم الخواص المغناطيسية الى قسمين :-

1- الدايا مغناطيسية Diamagnetic

التي لا تتجذب نحو المجال المغناطيسي.

2- البارامغناطيسية Paramagnetic

التي تنجذب نحو المجال المغناطيسي الخارجي .

لكل الكترون موجود بالغلاف حول النواة حركتين :

1- حركة الالكترون حول النواة و تدعى بالحركة الاوربتالية

2- دوران الالكترون حول نفسه و تدعى بالحركة المغزلية (البرمية)

كل حركة تولد مجال مغناطيسي ، الحركة حول النواة بطيئة جدا لذا المجال المغناطيسي الناتج

ضعيف جدا اما الحركة المغزلية فتكون سريعة لذا تعطي مجالا مغناطيسيا مميزا

المجال المغناطيسي لهذه الذرة يدعى spin only moment العزم المغناطيسي البرمي فقط.

فاذا صادف وجود الكترونين مع بعض فان احدهما سيدور مع دوران عقرب الساعة والثاني

سيدور بعكس اتجاه عقرب الساعة فيلغي تأثير الالكترون الأول الثاني لذ المحصلة تكون صفر

و يدعى العنصر بالدايامغناطيسي ، اما اذا وجد الكترون منفرد فينجذب نحو المجال و يسمى

بارامغناطيسي

و في حاله المركب (المعقد التناسقي) فالخواص المغناطيسية تؤخذ للذرة المركزية .

يرمز للعزم المغناطيسي بالرمز μ_{eff}
العزم المغناطيسي البرمي $\mu_{\text{spin-only}}$

= $\mu_{\text{spin-moment effect}}$

μ_{eff}

لحساب العزم المغناطيسي لأي ذرة نستخدم القانون

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n + 2)}$$

n = عدد الإلكترونات المنفردة الموجودة في الذرة
وحدة القياس هي B.M (بورمغنتون Bohr magneton)

كمثال : في حال كانت $2=n$ أي وجود الكترونين منفردين في الذرة احسب μ_{eff}

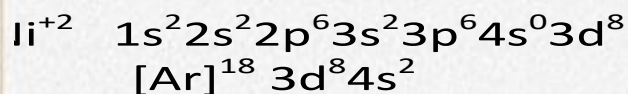
$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n + 2)}$$

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{2(2 + 2)}$$

$$= \sqrt{8}$$

$$= 2.82 \text{ B.M}$$

مثال // احسب قيمة العزم المغناطيسي للمعقد $K_2[NiCl_4]$ علما ان المعقد بارامغناطيسي (عالي البرم) والعدد الذري للنكل 28



Ni^{+2} بارامغناطيسي

عالي البرم

عالي البرم

$[Ar]^{18}$

1L	1L	1L	1	1
----	----	----	---	---

بما ان عدد الالكترونات المنفردة $2 = n$

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n + 2)}$$

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{2(2 + 2)}$$

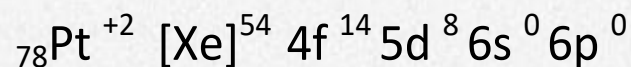
$$= \sqrt{8}$$

$$\text{B.M} = 2.82$$

سؤال / ماهي قيمة العزم المغناطيسي في حال كان المعقد واطئ البرم ??

مثال // احسب قيمة العزم المغناطيسي للمركب $K_2[PtCl_4]$
واطئ البرم وما هو نوع التهجين والشكل الهندسي علما ان العدد الذري $Pt = 78$

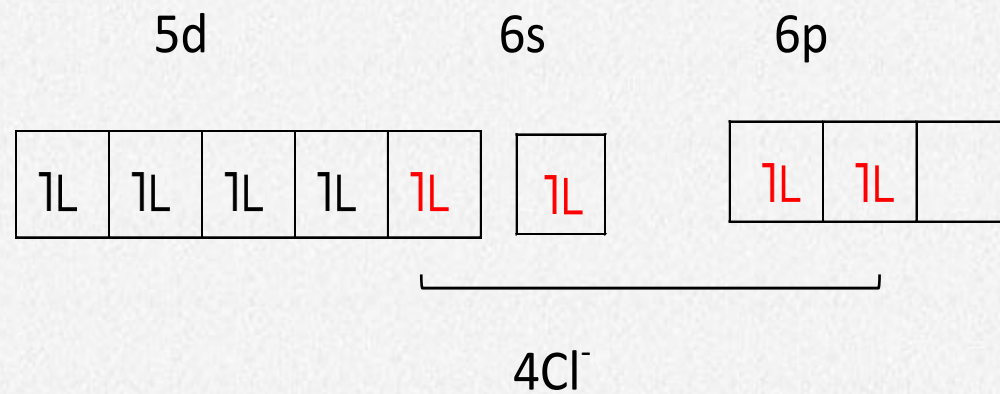
واطئ البرم = دايامغناطيسي



1L	1L	1L	1L	
----	----	----	----	--

$$0 = n$$

$$ff = 0 \quad \text{B.M}$$



التهجين dsp^2
 الشكل الهندسي هو مربع مستوي

ملاحظة :- قد يأتي السؤال بصيغة اخرى و هي إعطاء قيمة μ_{eff} و منها نستخرج التهجين و الشكل الهندسي

n	μ_{eff}	قيمة العزم B.M
1	$\sqrt{3}$	1.72
2	$\sqrt{8}$	2.83
3	$\sqrt{15}$	3.9
4	$\sqrt{24}$	4.9
5	$\sqrt{35}$	5.9

اسئلة واجب

سؤال 1 // جد التهجين و الشكل الهندسي والعزم المغناطيسي للمركب البارامغناطيسي



العدد الذري $Co=27$

سؤال 2 // جد التهجين والشكل الهندسي والعزم المغناطيسي للمركب $[Fe(H_2O)_6]Cl_3$ اذا

علمت ان المركب عالي البرم والعدد الذري $Fe=26$

سؤال 3 // جد التهجين والشكل الهندسي والعزم المغناطيسي للمركب $K_3[Fe(CN)_6]$ اذا علما

ان المركب واطئ البرم والعدد الذري $Fe=26$

سؤال 4 // ان المركب $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ دايا مغناطيسي جد التهجين والشكل الهندسي لهذا

المركب وقيمة العزم المغناطيسي اذا اعلمت ان العدد الذري ل $Co=27$

انتهت المحاضرة الخامسة

شكرا لمن متابعكم

تمنياتنا للجميع بالتوفيق والنجاح