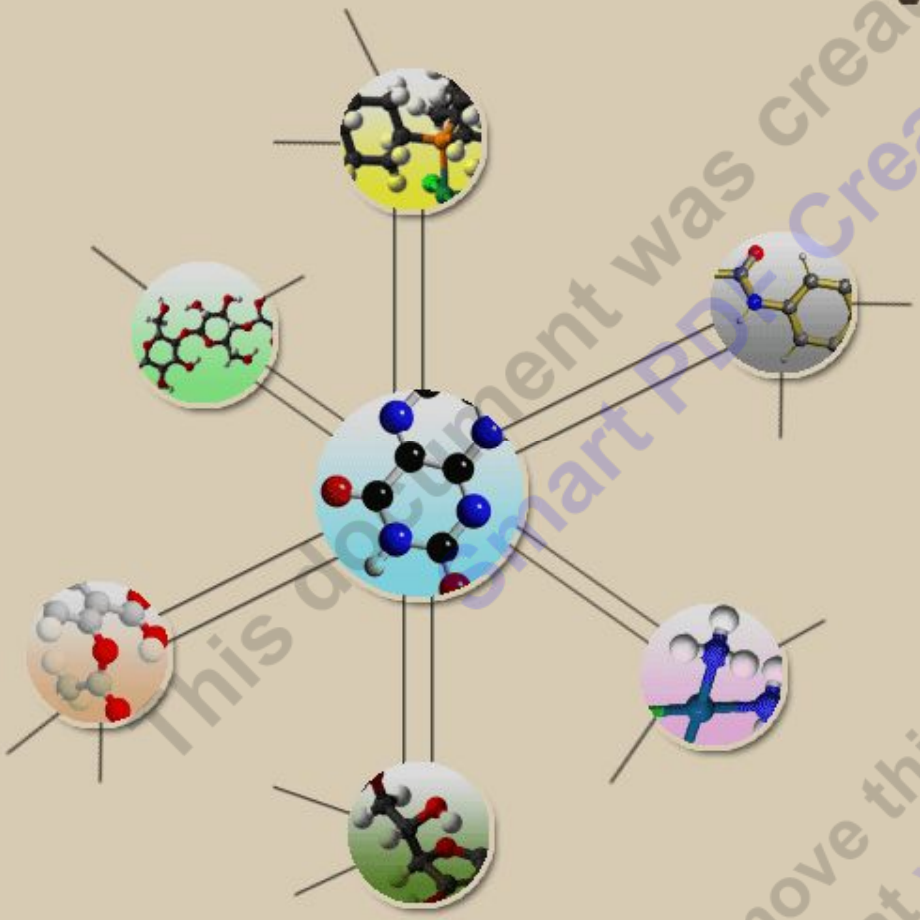
ميكانيكية التفاعلات غيرالعضوية والعضومعدنية



محاضرة (1)

إشراف

د. نورة الزامل

This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

جامعة الدمام
UNIVERSITY OF DAMMAM

ميكانيكية التفاعلات لبعض المركبات غير العضوية في المحاليل المتجانسة

والمقصود بكلمة ميكانيكية :

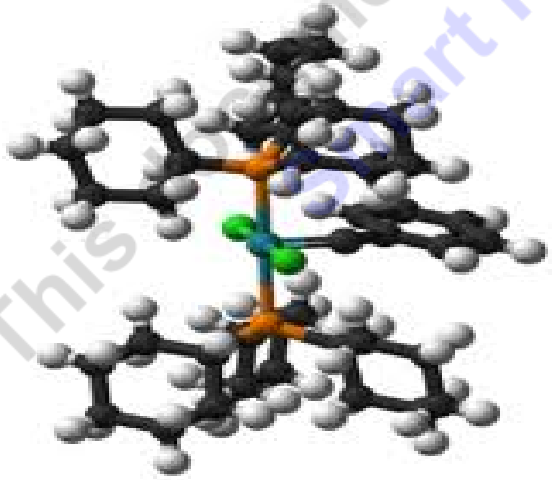
هو جميع التصادمات الفردية أو بعض العمليات البدائية والمشتملة على الجزيئات (ذرات . شقوق حرة . أيونات) والتي تحدث تلقائيا أو تتابعيا لإعطاء التفاعل الكلي الملاحظ.

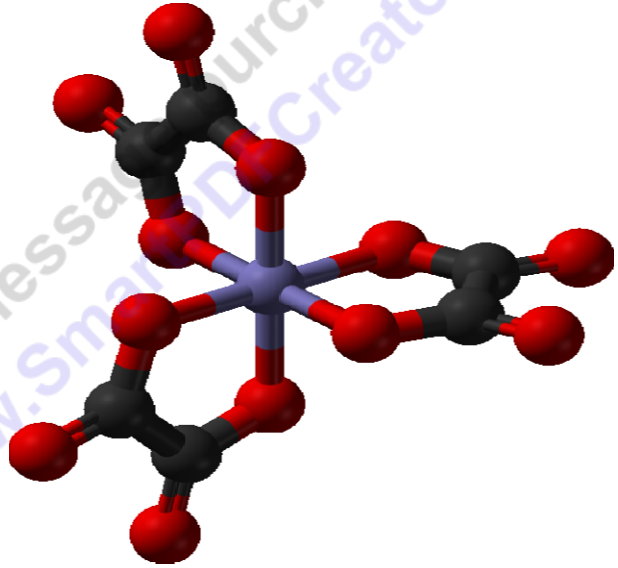
وكلمة ميكانيكية التفاعل تعني صورة فراغية مفصلة لكل خطوة من خطوات التفاعل كما تحدث وهذا يتطلب معلومات عما يسمى المتراكب النشط أو الحالة الوسيطة

This document was created using SmartPDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDF Creator.com

المركبات التناسقية :

تحتوي على ذره أو أيون مركزي والذي عادة ما يكون فلز محاط بتجمع من الأيونات السالبة أو الجزيئات.



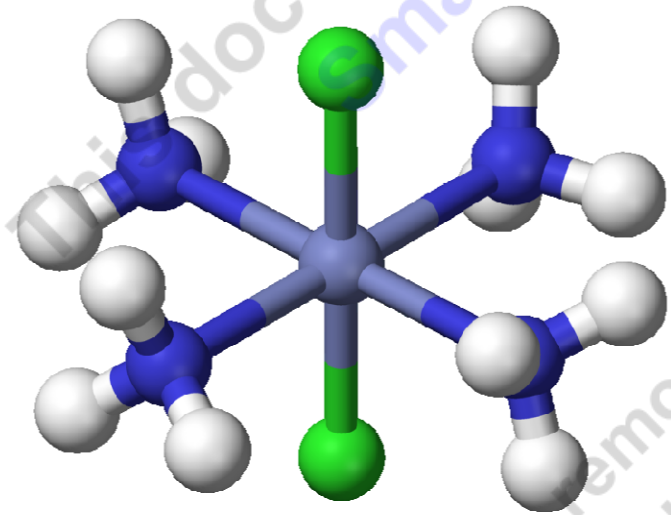


This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

من أهم مميزات المركب التناسقي

هو الاحتفاظ بوحدته وتماثله حتى في المحاليل على الرغم من إمكانية حدوث بعض التفكك.

ويمكن أن يكون المتراكب إما غير أيوني أو كاتيون أو أنيون ويطلق على هذه المجموعات المتناسقة مترابطات



TRANS-$[COCl_2(NH_3)_4]$

This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

كما يطلق على العدد الكلي من المترابطات المرتبطة بالأيون المركزي رقم التناسق ..

مثال :

$2KCl.\ MgCl_2$ و $2KCl.\ HgCl_2$

* المركب الأول هو مركب تناسقي : $K_2[HgCl_4]$
* المركب الثاني ملح مزدوج : $2KCl.\ MgCl_2$

لا يمكن التمييز بين الملح المزدوج والمركب التناسقي على أساس سلوكها في المحاليل المائية باستخدام دراسات الأشعة السينية وجد أن الأربعة أيونات كلوريد تترتب على شكل رباعي الأوجه حول أيون الفلز لذلك فالمركب يعتبر مركب تناسقي وليس ملح مزدوج.

This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

طرق الكشف عن تكوين مركب تناسقي

يمكن الكشف عن تكوين مركب تناسقي بعدة طرق منها :

- الطرق الطيفية
- المغناطيسية
- أشعه إكس
- الذوبانية
- اللون
- جهد الأكسدة والاختزال
- التحليل العنصري
- وجميع هذه الطرق تعتمد على أن السلوك الكيميائي للمركب التناسقى يختلف تماماً عن السلوك الكيميائى لمكوناته

This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

نظرية فيرنر التناسقية

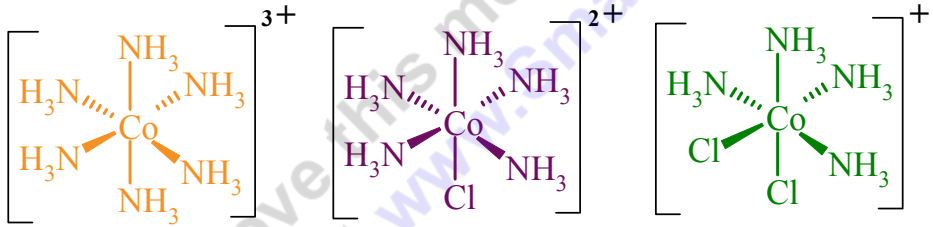
كان عالم الكيمياء غير العضوية الفريد فيرنر هو أول من حصل على جائزة نوبل عام١٩١٣ وذلك نتيجة لجهوده في وضع مفهوم المتراكب الفلزي وقد أسهم إسهاماً كبيراً في تطوير الكيمياء التناسقية.

ومن أهم المركبات التناسقية التي أمكن التعرف عليها هي مترا كبات الكوبلت الثلاثي والثنائي

ومن هذه الدراسات خلط محلول من كلوريد الكوبلت الثنائي $CoCl_2$

و كلوريد الأمونيوم NH_4Cl بمحلول هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH ..

فإنه تم فصل عدد من المركبات التي لها ألوان مختلفة .



This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.smartPDFCreator.com

نظرية فيرنر التناسقية

ويعرف المجال الذي توجد به هذه المجموعات الكيميائية حول أيون الفلز **بالمجال أو النطاق التناسقي الداخلي** ..

وتسمى هذه المجموعات **بالمرتبطات** (Ligands) وهذه عادة ما تكون إما أيون سالب أو جزئ متعادل .

ثم فإن التركيب الكيميائي لهذه المتراكبات يكون:

$[Co(NH_3)_6]\ Cl_3$, $[Co(NH_3)_5Cl]\ Cl_2$, $[Co(NH_3)_4Cl_2]\ Cl$

This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

دراسة نظرية فيرنر على المتراكبات فإنه أمكن التوصل إلى حقيقة هامة وهي:

" أن ذرة الفلز تحتوي على عدد محدد من المواضع داخل مجالها التناسقي و هذه المواضع تشغل بالمرتبطات المناسبة والتي تكون إما متعادلة أو مشحونة كهربياً و هذا العدد من المواضع يسمى الرقم التناسقي للفلز"

وتوجد متراكبات ذات أرقام تناسقية تتراوح بين ٢–٨ ولكن أكثرها شيوعاً هي الأرقام ٤ ، ٦ .

This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

اقترح فيرنر أن الفلز يكون له تكافؤ ثانوي يسمح له بتكوين الروابط التناسقية مع المرتبطات بالإضافة إلى عدد الروابط التي يكونها طبقاً للتكافؤ الرئيسي ..

مثال:

في حالة متراكب $[Pt(NH_3)_6]\ Cl_4$

فإن أيون البلاتين الرباعي التكافؤ يكون له تكافؤ ثانوي مقداره ٦.

حالة المتراكب $K_2[PtCl_6]$

فان أيون البلاتين الرباعي التكافؤ يكون له تكافؤ ثانوي مقداره ٢ فقط والأربعة ذرات كلور الباقية ترتبط معه بواسطة التكافؤ الرئيسي .

حالة المتراكب $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$

فان الست جزيئات من النوشادر ترتبط مع أيون البلاتين بروابط تناسقية بحيث أن كل جزيء نوشادر يشترك بزوج الإلكترونات الحر الذي يحتوي عليه .

This document was created using Smart PDF Creator. To remove this message purchase the product at www.SmartPDFcreator.com

فإن الرقم التناسقي للفلز لابد أن يعتمد جزئياً **على التركيب الإلكتروني لذرة الفلز** ويعبر عن ذلك في صورة ما يسمى بالرقم الذري الفعال ويعرف بأنه (**عدد الإلكترونات الكلي الذي تمتلكه الذرة في المتراكب وهذا الرقم يكون شاملاً عدد الإلكترونات المشتركة في التناسق**).

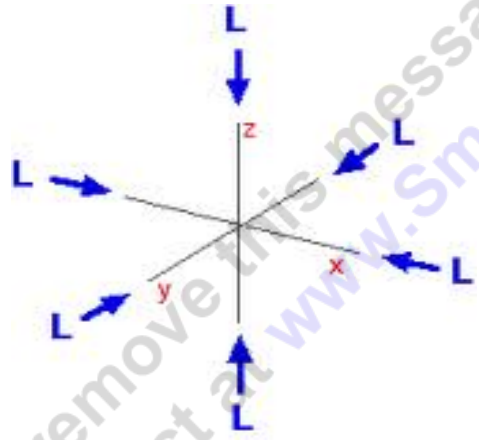
الرقم الذري الفعال لذرة الفلز يكون مساوياً للرقم الذري (العدد الذري) للغاز الخامل الذي يلي هذا الفلز في الجدول الدوري وهذا يعني أن ذرة الفلز تصل إلى تركيب الغاز الخامل الذي يليها في الجدول الدوري بواسطة التناسق .

This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

المرتبطات :

"هي المجموعات الكيميائية التي ترتبط بمركز التناسق بواسطة رابطة تناسقية–تساهمية ".

و من ثم فإن المرتبط لابد أن يحتوي على زوج أو أكثر من الإلكترونات غير المشاركة وتعرف الذرة التي تحتوي على زوج الإلكترونات غير المشارك باسم مركز العطاء (Donor Center) و المرتبط عادة ما يكون جزيء متعادل أو أيون .



This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

المرتبطات أحادية الترابط أو العطاء:

إذا احتوى المرتبط على زوج واحد من الإلكترونات غير المشارك يعرف بأنه أحادي العطاء أو أحادي الترابط (monodentate ligand) ، جدول ١-٣ .

مثال :

الجزيئات التي تحتوي على نيتروجين أو كبريت أو فوسفور أو أكسجين أو زرنيخ. ومن هذه الجزيئات الماء و النشادر.

أيون هيدركسيد　　أيون ثيوسيانيت　　أول أكسيد الكربون

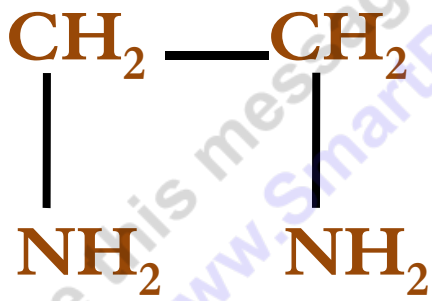
This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

المرتبطات ثنائية الترابط أو العطاء:

المرتبطات التي تحتوي على زوجين غير مشاركين من الإلكترونات أو أكثر تسمى مرتبطات ثنائية العطاء (ثنائية الترابط) أو عديدة العطاء (عديدة الترابط) أما إذا كون المرتبط حلقة مع ذرة الفلز فيسمى حينئذ مرتبط مخلبي .

مثال :

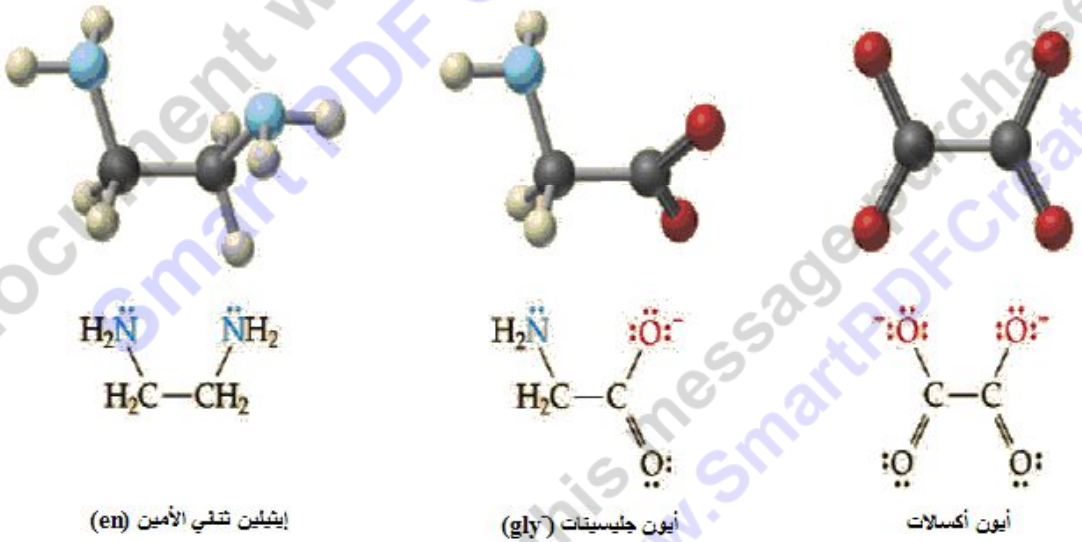
جزيء ثنائي إيثيل الأمين



This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

المرتبطات ثنائية الترابط أو العطاء:

المرتبطات ثنائية العطاء

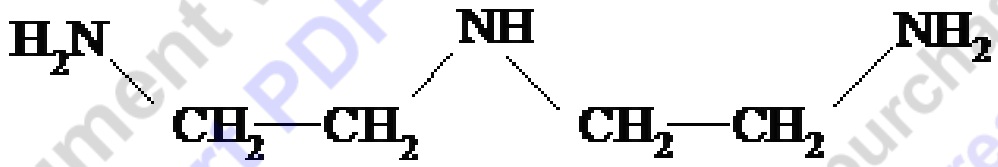


إيثيلين ثنائي الأمين (en) أيون جليسينات (gly^-) أيون أكسالات

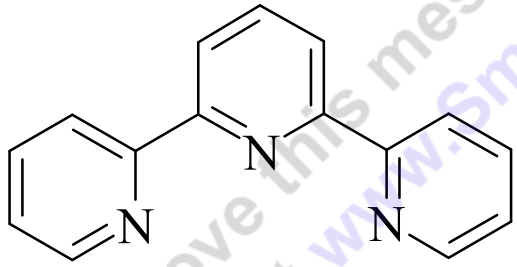
This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

المرتبطات ثلاثية الترابط أو العطاء:

مثال :



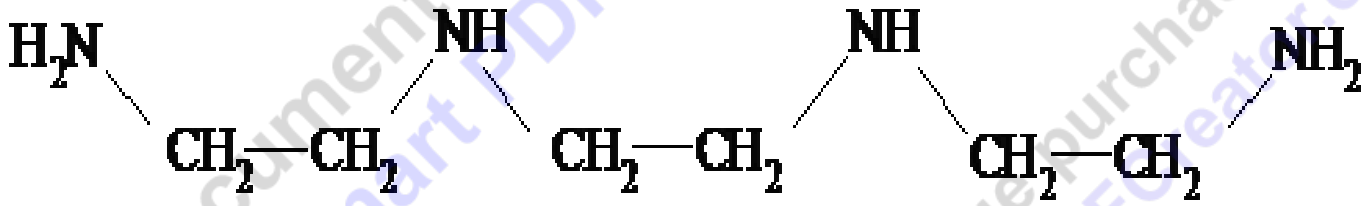
ثنائي الايثيلين ثلاثي الأمين



This document was created using SmartPDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

المرتبطات رباعية الترابط أو العطاء :

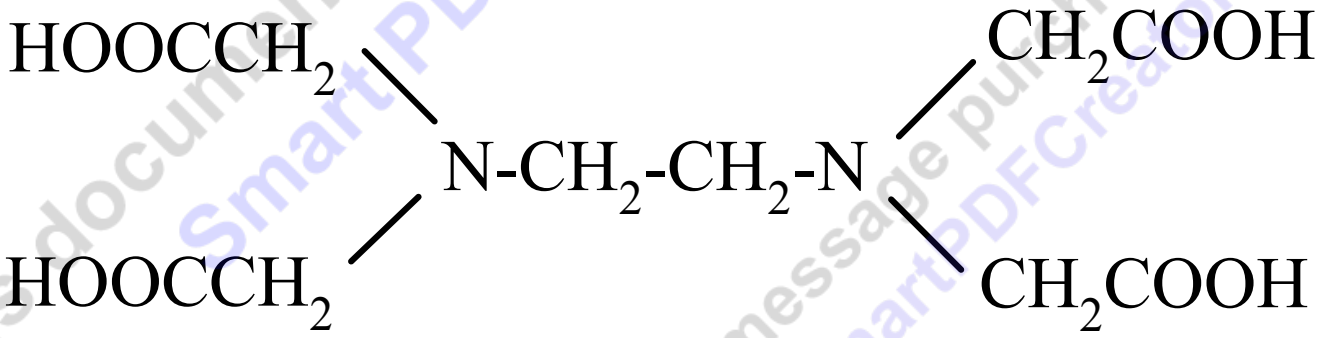
مثال :



This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

المرتبطات سداسية الارتباط أو العطاء :

مثال :



This document was created using SmartPDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

المرتبطات سداسية الارتباط أو العطاء :

أمثلة :

- $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$
- $[Pd(N_2H_4)(N_2H_5)Cl_2]Cl$
- $[Co(NH_3)_4SO_4](NO_3)$
- $K_4[Fe(CN)_6]$
- $K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4](III)$

This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com