Lectur Three (3)

1) Electromagnetic radiation	الاشعاع الكهرومغناطيسي
- λ wave Length	الطول الموجي
- υ Frequency	التردد
- E Energy	الطاقة

2) visible Light	الضوء المرئي
- Mechanism of light absorbance	
- Complementry Light	اللون الممتص
- transmitted Light	اللون المتمم
- wheel color	عجلة الالوان

3) Facters effecting the color	العوامل المؤثرة على الوان المركبات
- Nature of ligand	طبيعة الليكاند
- the oxidaton State of the metal	الحالة التأكسدية للفلز
- the Coordination of the ion	طبيعة التناسق
- the Nature of metal ion	طبيعة الايون الفلزي

Dr. Mohammed M. Hasson

د. محمد الراوي

ctro magnetic Radation

الاشعاع الكهرومغناطيسي

هو احد اشكال الطاقة وتتكون من الضوء المرئي light
الاشعة تحت الحمراء IR ، الاشعة فوق البنفسجية uv ،
واشعة اكس X-ray .. ، الموجات الراديوية الطاقة الى اشعة ك
وتنتقل في الفراغ بسرعة الضوء .

ويمكن التعبير ووصف الاشعاع الكهرومغناطيسي من خلال
λ - الطول الموجي

ave Length

ويمكن تعريفها بانها المسافة بين قمتين متعاقبتين

التردد ν

cuency

ويمكن تعريفه هو عدد الذبذبات في الثانية الواحدة ولا
على نوعية الوسط الناقل .

الطاقة

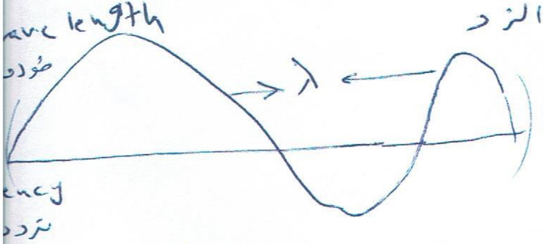
ergy

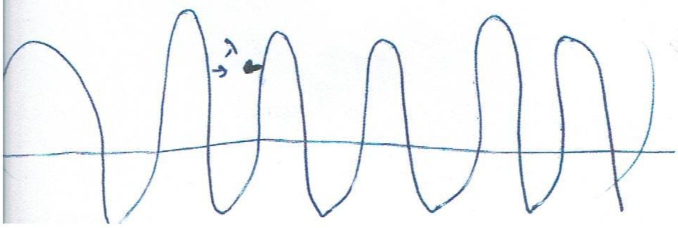
ويمكن الجمع بين التردد والطول الموجي من خلال المعادلة
سرعة الضوء $C = 2.998 \times 10^8$ m/s

$\boxed{= \lambda\nu}$

من هذه المعادلة نلاحظ ان العلاقة عكسية بين الطول الموجي
والتردد يعني

λ طول الموج	ν التردد
قليله	عالي
عالي	قليل





[illegible]

كذلك ترتبط الطاقة مع الطول الموجي بالعلاقة

$$\boxed{E = h\frac{c}{\lambda}}$$

h = ثابت بلانك

6.625×10^{-34} J.s plank constant

حيث نلاحظ العلاقة عكسية بين الطاقة وطول الموجة

كذلك فان التردد يرتبط بعلاقة مع الطاقة وتكون طردية

$$\boxed{E = hv}$$

من هذا يتضح

$E \propto v$ علاقة طردية

$E \propto \frac{1}{\lambda}$ علاقة عكسية

$v \propto \frac{1}{\lambda}$ علاقة عكسية

Exam

Light with a wavelength 525 nm is green calculate the energy in Jouls for green light

$$c = \lambda v \Longrightarrow v = \frac{c}{\lambda}$$

$$v = \frac{3 \times 10^{8}}{525 \times 10^{-9}\,m} = 5.71 \times 10^{14}\,s^{-1}$$

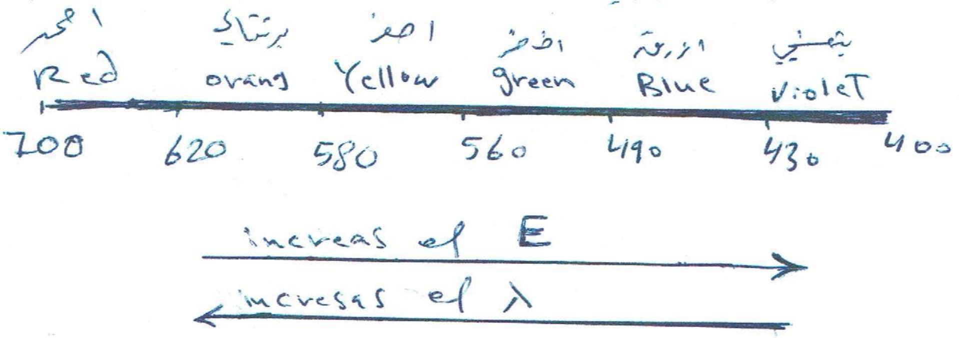
~~Ex 3.48~~ $E = hv \Longrightarrow E = (6.62 \times 10^{-34}\,J.s)(5.71 \times 10^{14}\,/s)$

$$= \boxed{3.78 \times 10^{-19}\,J}$$

(11 - 3)

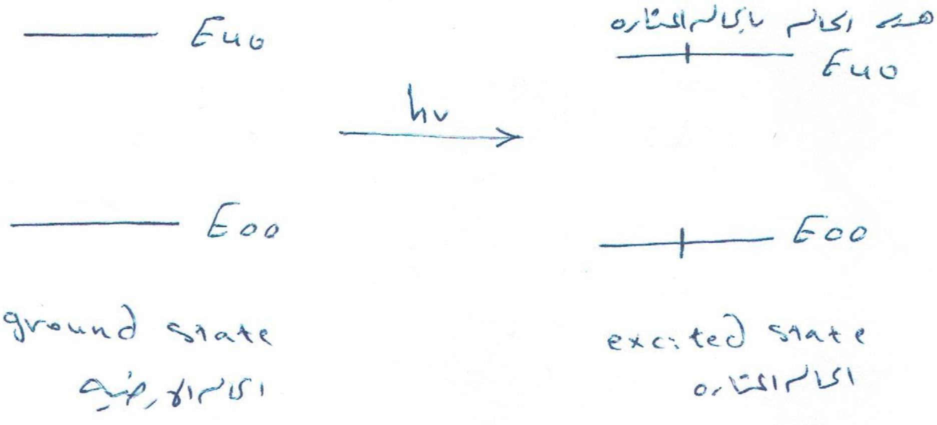
Visible light — الضوء المرئي

هو احد اشكال الاشعاع الكهرومغناطيسي ويكون محدد الاطوال (700 - 400) nm تقريباً


احمر
Red
برتقالي
orang
اصفر
Yellow
اخضر
green
ازرق
Blue
بنفسجي
VioleT
700
620
580
560
490
430
400
increas of E
increses of λ

ميكانيكية امتصاص الضوء

عندما تمتص مادة او مركب الاشعاع فان الاشعاع الممتص يكون هو المسؤول عن انتقال الالكترونات من اوربيتال واطئ الطاقة الى اوربيتال عالي الطاقة وتسمى هذه الحالة بالحالة المثارة


Eu0
Eu0
hv
E00
E00
ground state
الحالة الارضية
excited state
الحالة المثارة

E00 = Enengy electron occupied orbital
طاقة الاوربيتال المشغول بالالكترونات

Eu0 = Closest unoccupied orbital
طاقة اقرب اوربيتال غير مشغول بالالكترونات

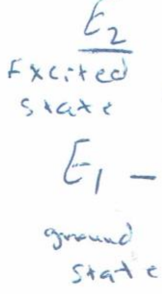
وتختلف الطاقة اللازمة لانتقال وحدوث الاثاره من مركب الى اخر
الطاقة المطلوبة للانتقال هي الفرقة بين طاقة الاوربيتال المشغول
وطاقة اقرب اوربيتال غير مشغول وتسمى هذه طاقة الفجوة

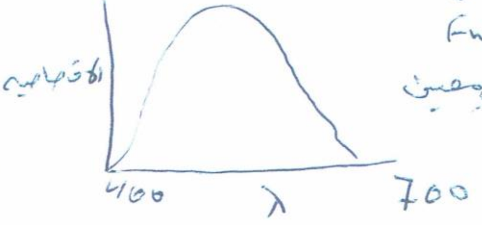
$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = \Delta E = E^{40} - E_{00}$$

لذلك يمكن ان نمثل طاقة الفجوة بالشكل التالي

Energy gap (ΔE)

هي تمثل اعلى امتصاص لضوء مرئي معين

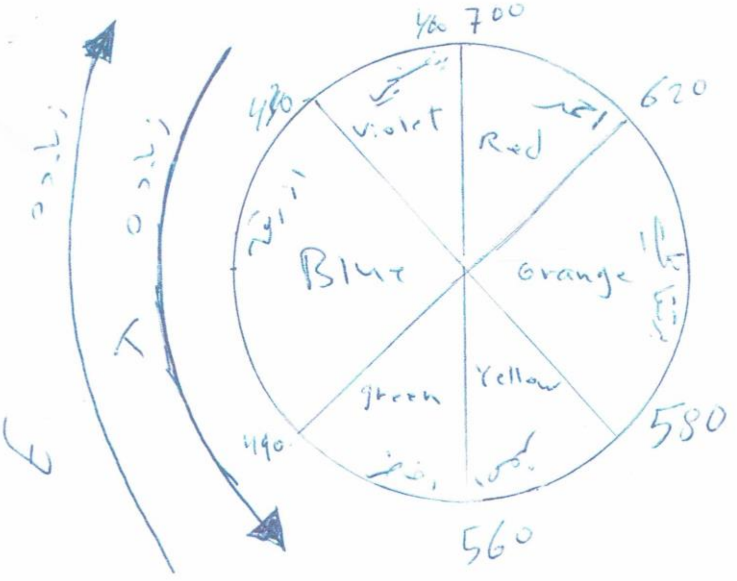


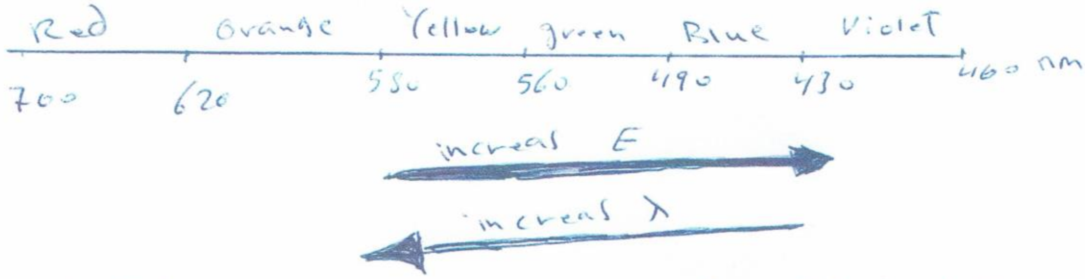


لذلك عندما الضوء المرئي فان قسم منه سوف يمتص من قبل
المادة او النموذج وسوف نرى الالوان الباقية الغير ممتصة
ويمتص اللون المعين المعتاد على الطاقة المطلوبة لحدوث
الانتقال والاثارة للالكترونات .

على هذا الاساس تم ترتيب الالوان الستة على شكل
دائرة واطلق عليه ...... (wheel Color) عجلة الالوان
في كل لونين متقابلين . وهنا تم تقسيم الالوان حيث كل
لون له لون متمم

اللون الممتص يسمى Complementry color
اللون الظاهر او النافذ يسمى transmitted color


400 700
620
580
560
490
430
Violet
بنفسجي
Red
احمر
Blue
ازرق
Orange
برتقالي
Yellow
اصفر
green
اخضر
زيادة
زيادة
λ
E


Red
Orange
Yellow
green
Blue
Violet
700
620
580
560
490
430
400 nm
increas E
increas λ

(الضوء الممتص) color of light absorbed (complementry)	Approx λ range/nm	الضوء المنبعث (المتمم) color of transmitted
Red (احمر)	700 - 620	green اخض
orange برتقالي	620 - 580	Blue ازرق
Yellow اصفر	580 - 560	Violet نفسجي
green اخضر	560 - 490	Red احمر
Blue	490 - 430	orange رتقالي
VioleT	430 - 380	Yellow اصفر

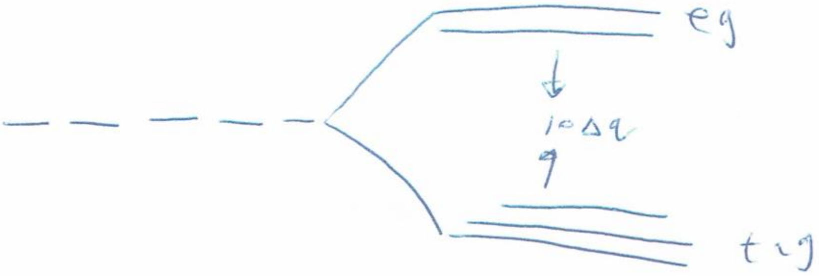
المركب	الضوء المنتشر transmitted color	الضوء الممتص Complementry color
$[Co(CN)_6]^{3-}$	Yellow	Violet (بنفسجي)
$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$	blue (ازرق)	orange (برتقالي)
$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	green (اخضر)	red (احمر)

العناصر الانتقالية القابلية على امتصاص الضوء المرئي

تمتاز العناصر الانتقالية والتي تمتلك غلاف (d) الغير ممتلئ
بكونها ملونة وهذا يعود الى امتصاص الطاقة الضوئية من قبل
الالكترونات وصعودها الى مستويات ثانوية اعلى في حين لا تمتلك
ايونات الفلزات الغير انتقالية هذا النوع بين الاوربتالات تسمى هذه
تعرف بانتقالات d-d ولغرض توضيح ذلك نأخذ

octahedral

1. معقدات ثماني السطوح
وهي معقدات تحتوي على 6 ليكندات تحيط بالفلز الانتقالي وتؤدي
هذه الليكندات الى انفصام الاوربتالات الخمسة للفلزات
d الى مجموعتين اثنان تسمى (eg) وتحتوي (x^2-y^2, z^2)
اوربتال والاخرى تحتوي على ٣ اوربتالات وتسمى t2g
(xy, xz, yz) كما في الرسم

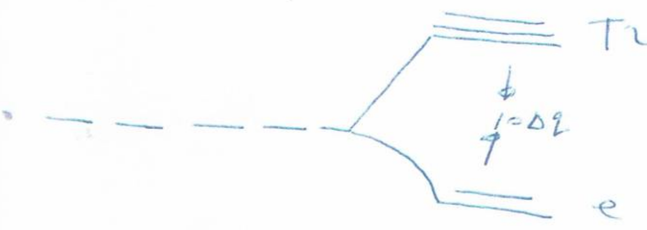


ان المسافة 10Dq تسمى طاقة الفجوة وهي مرهونة بقوة المجال الليكاندي فعندما تكون قليلة فانها تحتاج الى طاقة قليلة للانتقال.

هذا الترتيب تعرض من حالة (Oh)

معقدات رباعية السطوح tetrahedral

في هذه المعقدات تقترب الليكاندات نحو ذرة الفلز المركزي ونتيجة لذلك سوف تعاني اوربيتالات (d) للفلز الانشطار حسب



حيث يكون بشكل معاكس للاوكتاهيدرال - تكون 10Dq للمعقدات رباعية السطوح هنا اقل من 10Dq

ظاهرة حدوث التلون في كلا الشكلين هو نتيجة امتصاص الالكترونات الموجودة في اوربيتالات (d) للطاقة الضوئية المارة من خلاله ونتيجة لذلك سوف تعاني من حالة اثارة ونتيجة لذلك تكون المعقدات ملونة باللون المتمم

Exm

	$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	$[CoCl_4]^{2-}$
	10Dq >	10Dq
Complementary color اللون الممتص	blue (λ قليلة E عالية)	orange (λ عالي E قليلة)
transmitted color اللون المتمم	orange	blue

العوامل المؤثرة على طاقة الفجوة

The nature of ligand

١. طبيعة الليكند

هنالك ٣ انواع من الليكندات

أ. قوية مثل (CN, CO, NH_3)

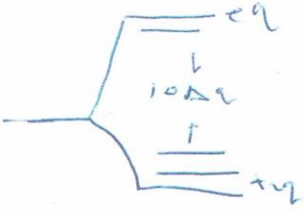
ب. متوسطة (OH, H_2O)

ج. ضعيفة (I, Br, Cl, F)

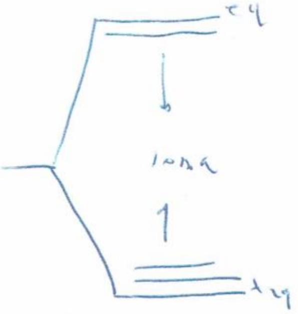
ففي حالة التناسق مع ليكندات قوية فان مقدار $10Dq$ يكون عالي مما يستوجب ان يمتص ضوء ذات طاقة عالية وطول موجي قصير هذه الطاقة تعمل على حدوث الاثارة وانتقال الالكترونات من مستوى e_g الى t_{2g} على العكس من ذلك فان الليكندات الضعيفة تعمل على ان تكون $10Dq$ قليلة فلا تحتاج الى طاقة عالية لاثارتها

	$[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$		$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$
نوع الليكند	قوي		ضعيف
	$10Dq$	$>$	$10Dq$
الضوء الممتص (Complementary ~~طاقة قليلة~~)	اصفر ↓ طاقة عالي λ قليلة		برتقالي طاقة واطئة λ عالية
اللون المتمم	ازرق		ازرق باهت

$[CrF_6]^{3-}$

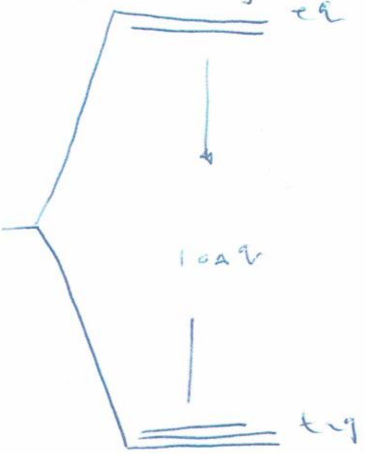


$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$



مثال

$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$



$10Dq < 10Dq < 10Dq$

Complementary اللون الممتص

احمر red (F قليلة)

Yellow اصفر (E اقل)

Violet بنفسجي (E عالية نسبيا)

transmitted اللون المنتشر

green

Violet

Yellow

	$[Cr(NH_3)_5Cl]^{2+}$	$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$
ليكاند	ضعيف	اقوى
	10Dq	< 10Dq
اللون الممتص	Yellow	Violet
اللون المتمم	magenta ارجواني	Yellow

٢- العدد التأكسدي the oxidation State of metal

كلما زاد العدد التأكسدي للفلز في المعقد كلما صغر حجمه وبالتالي عند التناسق مع الليكاندات سوف يؤدي الى زيادة 10Dq نتيجة التنافر مما يحتاج الى طاقة عالية لكي تتمكن من الانتقال من مستوى طاقي eg الى t_{2g}

	$[V(H_2O)_6]^{2+}$	$[V(H_2O)_6]^{3+}$
العدد التأكسدي	+2	+3
اللون الممتص	Yellow E قليله لا عاليه مقارنة مع	Violet ↑ E عاليه لا قليله
اللون المتمم	Violet	Yellow

٣) طبيعة الفلز The nature of metal ion

١. فلزات انتقالية تحتوي على اوربيتالات d^{10} ممتلئة وفي هذه الحالة لا يحدث اي امتصاص للطاقة لعدم وجود انتقالات بين الاوربيتالات لذلك تكون هذه المركبات عديمة اللون

$$[Zn(NH_3)_4]^{2+} , [Cu(PPh_3)_4]^{1+}$$

٢. العناصر الانتقالية والتي تحتوي على اوربيتالات d فارغة ايضاً تكون غير ملونة لعدم امكانية انفصال اوربيتالات — p , s مثال ذلك Sc^{3+}

٣. العناصر الانتقالية التي تحتوي على اوربيتالات (d) غير ممتلئة فانها تكون ملونة نتيجة امتصاصها للطاقة كحدوث عمليات الانتقال للالكترونات من مستوى واطئ الى عالي وهذا مرهون بطاقة الضوء [illegible]