



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : كيمياء لاعضوية ٣

المحاضرة : الرابعة/نظري/ د. تمار

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960





جامعة طرطوس

كلية العلوم

قسم الكيمياء

الكيمياء اللاعضوية 3

القسم النظري

لطلاب السنة الثالثة

قسم الكيمياء

المحاضرة الرابعة

أستاذ المقرر

للعام الدراسي 2024-2025

د. تمارة شهرلي

نظرية الحقل البلوري

مقدمة

وضع العالم بيتي (Bethe) عام ١٩٢٩ نظرية الحقل البلوري وطورها بعده العالم فان فليك (Van - vleek) وذلك لفهم سلوك الشوارد المعدنية في الشبكة البلورية ، لذا سميت بنظرية الحقل البلوري. وكان هذا التطوير متعاصراً مع فكرة رابطة التكافؤ لباولينغ، إلا أنها بقيت غير معروفة من قبل الكيميائيين حتى الخمسينيات ، وقد لجأ الكيميائيون إليها بعد أن أدركوا محدودية نظرية رابطة التكافؤ . وقد استخدم الكيميائيون نظرية الحقل البلوري لأول مرة في الكيمياء التساندية عام ١٩٥١ وذلك لتفسير طيوف معقدات المعادن الانتقالية. تختلف نظرية الحقل البلوري عن نظرية رابطة التكافؤ بعدم استنادها على مفهوم تهجين المدارات وتشكل الرابطة التساندية ، وإنما تفترض أن التفاعل الوحيد بين شاردة المعدن والمرتبطات هو من النوع الكهربائي الساكن " الشاردي " أي إنّ الروابط بين الذرة المركزية " المعدن " والمرتبطات هي من طبيعة شاردية .

أسس نظرية الحقل البلوري :

يتشكل المعقد من شاردة مركزية تتجمع حولها المرتبطات في ترتيب معين . وتخضع هذه الجملة إلى قوى تأثير متبادلة :

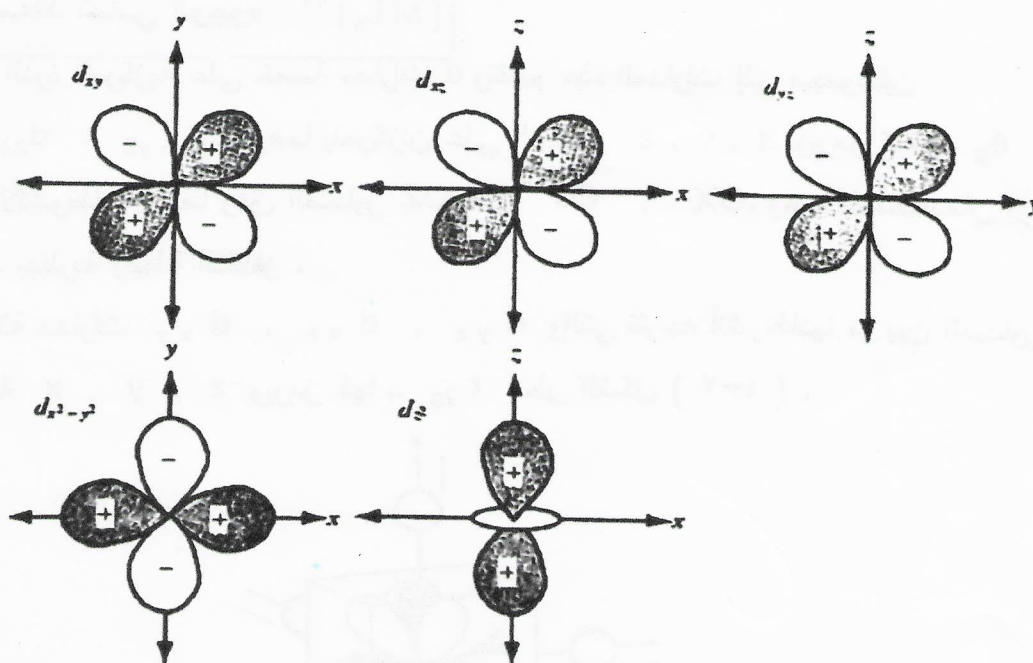
١ - قوى نجاذب بين الشاردة المركزية والمرتبطات وهو كهروستاتيكي وله نوعان :

أ - شرجية - شرسبة مثل $[PtCl_4]^{2-}$

ب - شرجية - ثنائي قطب $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$

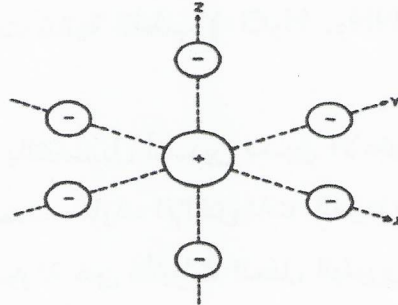
٢ - قوى تنافر بين المرتبطات نفسها .

- ٣- قوى تنافر بين المرتبطات والإلكترونات المدارات d . للشاردة المركزية مما يؤدي إلى تبدل في طاقة هذه المدارات " انفصامها " وهذا التبدل في طاقة المدارات d يتعلق بطبيعة المرتبطة (NO_2^- غير NH_3 أو Cl^-) وبالمسافة بين المرتبطات والمدار d والشكل العام التوازني تحدده محصلة تأثير قوى التجاذب والتنافر للشوارد .
- ٤- يُنظر إلى المرتبطات المحيطة بالشاردة المركزية وكأنها جسيمات مشحونة بدون بنية محددة " شحن نقطية " أو جسيمات ثنائية القطب (NH_3 , H_2O) . تولد هذه الجسيمات حول الذرة المركزية حقل بلوري .
- ٥- يُنظر إلى الذرة المركزية بالتفصيل آخذين بعين الاعتبار البنية الإلكترونية ، مستخدمين الميكانيك الكوانتي لوصف سلوك الإلكترونات الموجودة في المدارات f & d .
- ولفهم الأفعال المتبادلة المسؤولة عن تأثيرات الحقل البلوري ، لابد من تصور وتفهم جيد للعلاقات الهندسية بين المدارات d .



الشكل (٢- ٢) : الترتيب الفراغي لمدارات d

لدى وضع شاردة معدنية في حقل متماثل كروياً من الشحنات السالبة ، فإن طاقة جميع المدارات سترتفع نتيجة للتأثر بين حقل الشحنات السالبة والكترونات المدارات d ، ولكن تبقى مدارات d الخمسة متقاربة الطاقة " أي متولدة " . أما إذا نتج الحقل عن مرتبطات حقيقية - مرتبطات سالبة أو قطبية - فإن التماثل يكون أقل من كروي بسبب العدد المحدود (عادة أربع أو ست مرتبطات) للمرتبطات المعينة. انظر الشكل (٣-٢) .

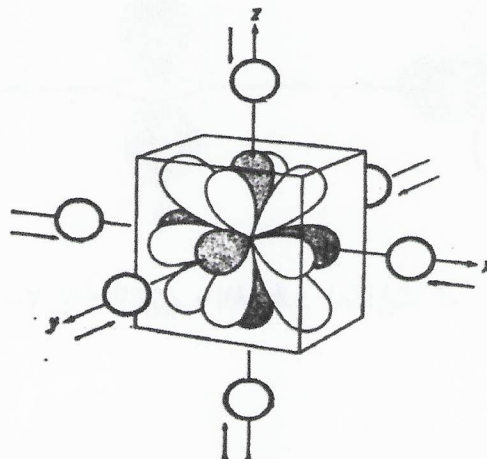


الشكل (٣-٢) : توزيع المرتبطات حول الذرة المركزية في نظام ثماني الوجوه

حالة المعقد ثماني الوجوه $[ML_6]^{n+}$

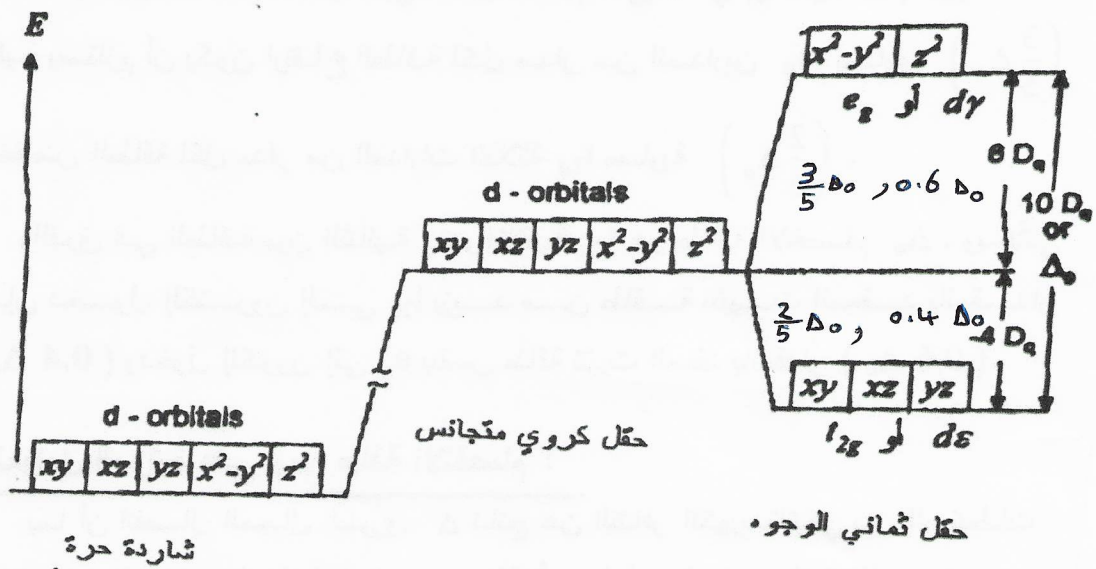
تحتوي الذرة المركزية على خمسة مدارات d وتقسم هذه المدارات إلى مجموعتين :
أ- d_{z^2} ، $d_{x^2-y^2}$ وهما يتركزان على المحاور x ، y ، z ويرمز لها بـ e_g ، تتوجه الأنشطة فيهما وفق المحاور OZ ، OY ، OX . وهما المستخدمان في الارتباط بنظرية رابطة التكافؤ .

ب- ثلاثة مدارات d_{xy} ، d_{xz} ، d_{yz} والتي تتوجه أنشطاتها ما بين المحاور الإحداثية x ، y ، z ويرمز لها بـ t_{2g} انظر الشكل (٤-٢) .



الشكل (٤-٢) : حقل ثماني الوجوه مدارات e_g مظلة ومدارات t_{2g} غير مظلة

للسهولة نفترض أن المرتبطات تقترب من شاردة المعدن على طول المحاور الإحداثية أي وفق الاتجاهات ($-xox$, $-yoy$, $-zoz$) . في البداية تقترب المرتبطات تدريجياً من شاردة المعدن الموجودة في مركز الإحداثيات فتتأثر الشاردة المركزية بفعل حقل المرتبطات الذي يمكن عدّه في البداية حقلاً كروياً متجانساً وتأثيره متماثل على جميع إلكترونات مدارات d وبالتدريج يرفع طاقتها ، انظر الشكل (٢-٥) . ولكن باقتراب المرتبطات من الشاردة أكثر يتحدد شكل ومعالم الحقل بصورة أكبر ويتضح على إنه متركز على المحاور الإحداثية وعندئذ تتأثر بعض إلكترونات d بفعل الحقل أكثر من إلكترونات أخرى .



الشكل (٢-٥) : المخطط الطاقي الذي يبين انقسام المدارات d في حقل ثماني الوجوه

تؤثر الأزواج الإلكترونية الموجودة في المرتبطات L على الشاردة المعدنية بحقل كهربائي وفق المحاور (x , y , z) وبما أن محوري المدارين e_g ينطبقان على هذه المحاور فإن إلكترونات هذين المدارين تتنافر مع إلكترونات المرتبطات بقوة أكبر من تنافر إلكترونات المدارات t_{2g} ، مما يؤدي إلى رفع طاقة هذه المدارات بالنسبة للشاردة الحرة ، وتصبح المدارات t_{2g} أكثر ثباتاً من مداري e_g .

وهكذا فإن المدارات d الخمسة المتساوية طاقياً في حالة الحقل الكروي المتجانس قد انفصلت في حقل ثماني الوجوه إلى سويتين مرتفعتين e_g وثلاث سويات منخفضة t_{2g} حيث نرمز للفرق في الطاقة بين المجموعتين $\Delta_o = 10 Dq$ ويعرف بطاقة الانشطار " الانقسام " .

وبما أن الطاقة الكلية للجملة ثابتة فإن مقدار الارتفاع في الطاقة يساوي مقدار الانخفاض في الطاقة ، فلو فرضنا وجود عشرة إلكترونات في مدارات d فإن زيادة الطاقة الناشئة عن تنافر أربعة إلكترونات (e_g) مع المرتبطات يجب أن تساوي انخفاض الطاقة للإلكترونات الستة الباقية التي تشغل المدارات t_{2g} . أي إن شرط عدم تغير الطاقة الكلية يستلزم أن يكون ارتفاع الطاقة لكل مدار من المدارين e_g يساوي $\left(\frac{3}{5}\Delta_o\right)$ وانخفاض الطاقة لكل مدار من المدارات الثلاثة t_{2g} مساوية $\left(\frac{2}{5}\Delta_o\right)$.

والفرق في الطاقة بين الثنائية e_g والثلاثية t_{2g} هو طاقة الانقسام Δ_o . وبالآتي فإن دخول إلكترون إلى t_{2g} يزيد من طاقة تثبيت المعقد بالمقدار $(0,4 \Delta_o)$ ودخول إلكترون إلى e_g ينقص طاقة تثبيت المعقد بالمقدار $(0,6 \Delta_o)$.

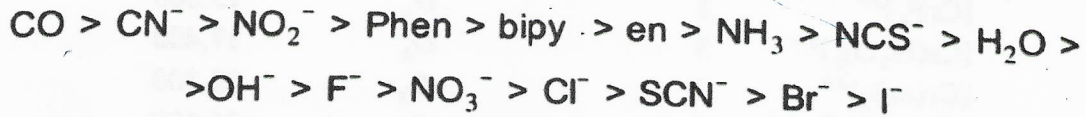
العوامل المؤثرة على قيمة طاقة الانقسام :

بما أن انفصال المجال البلوري Δ ناتج عن التنافر الكهرستاتيكي بين المرتبطات والإلكترونات المدارات d لشاردة المعدن ، فإن أي عامل يؤثر في هذا التنافر سيغير من قيمة Δ نورد فيما يأتي بعض هذه العوامل :

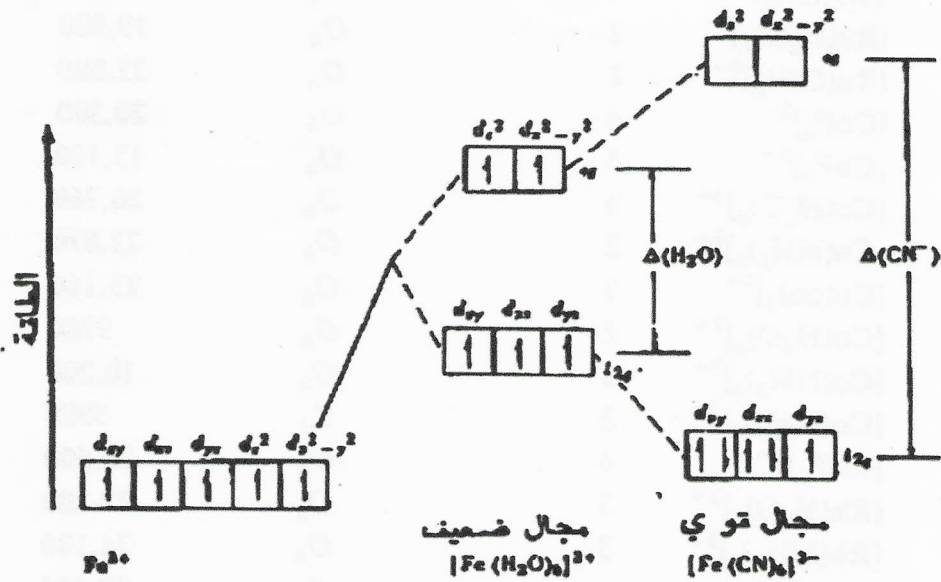
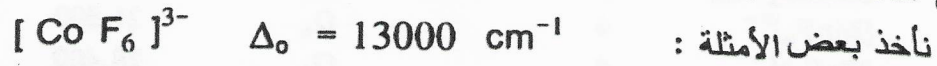
١ - طبيعة المرتبطات :

أحد العوامل الواضحة هو الشحنة السالبة على المرتبطة ، فعندما تكون المرتبطة شاردة فإن قيمة Δ تزداد بازدياد كثافة الشحنة أو نسبة الشحنة إلى نصف القطر . لذلك فإن لأي شاردة معدن معين تزداد قيمة Δ بالانتقال من Br^- إلى Cl^- إلى F^- لأن كثافة الشحنة تزداد بهذا الترتيب .

وبالإضافة لذلك نتوقع أن تحدث الشرسبة ثنائية الشحنة انفصلاً أكبر مما تحدثه الشرسبة أحادية الشحنة وعندما تكون المرتبطات معتدلة و قطبية ، فإن أي عامل يزيد من قطبية الجزيء يؤدي إلى ازدياد كثافة الشحنة في جانب من الجزيء ، وتستطيع مثل هذه الجزيئات القطبية أن تحدث انفصلاً كبيراً في مدارات d . وإذا ربطنا المرتبطات الشائعة بحسب قيمة Δ المتزايدة نحصل على ما يأتي :



وتدعى هذه السلسلة بالسلسلة الكيميائية الطيفية .



الشكل (٢-٦) : المجالات الضعيفة والقوية لمعقد الحديد (III)

الجدول (٢-٢) : بعض قيم Δ لبعض معقدات المعادن الانتقالية

Complex	Oxidation state of metal	Symmetry	Δ (cm ⁻¹)
[VCl ₆] ²⁻	4	O _h	15,400
VCl ₄	4	T _d	7900
[CrF ₆] ²⁻	4	O _h	22,000
[CrF ₆] ³⁻	3	O _h	15,060
[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺	3	O _h	17,400
[Cr(en) ₃] ³⁺	3	O _h	22,300
[Cr(CN) ₆] ³⁻	3	O _h	26,600
[Mo(H ₂ O) ₆] ³⁺	3	O _h	26,000
[MnF ₆] ²⁻	4	O _h	21,800
[TcF ₆] ²⁻	4	O _h	28,400
[ReF ₆] ²⁻	4	O _h	32,800
[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	3	O _h	14,000
[Fe(ox) ₃] ³⁻	3	O _h	14,140
[Fe(CN) ₆] ³⁻	3	O _h	35,000
[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	2	O _h	32,200
[Ru(H ₂ O) ₆] ³⁺	3	O _h	28,600
[Ru(ox) ₃] ³⁻	3	O _h	28,700
[Ru(H ₂ O) ₆] ²⁺	2	O _h	19,800
[Ru(CN) ₆] ⁴⁻	2	O _h	33,800
[CoF ₆] ²⁻	4	O _h	20,300
[CoF ₆] ³⁻	3	O _h	13,100
[Co(H ₂ O) ₆] ³⁺	3	O _h	20,760
[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	3	O _h	22,870
[Co(en) ₃] ³⁺	3	O _h	23,160
[Co(H ₂ O) ₆] ²⁺	2	O _h	9200
[Co(NH ₃) ₆] ²⁺	2	O _h	10,200
[Co(NH ₃) ₄] ²⁺	2	T _d	5900
[RhF ₆] ²⁻	4	O _h	20,500
[Rh(H ₂ O) ₆] ³⁺	3	O _h	27,200
[Rh(NH ₃) ₆] ³⁺	3	O _h	34,100
[IrF ₆] ²⁻	4	O _h	27,000
[Ir(NH ₃) ₆] ³⁺	3	O _h	41,200

٢ - شحنة الشاردة المركزية :

فبازداد الشحنة الموجبة على الشاردة يزداد قرب المرتبطات من مدارات d ، حيث إن الشحن الشاردية الكبيرة تسبب استقطاباً كبيراً للإلكترونات المرتبطات مما يزيد في المجال الكهربائي :

$$[M(H_2O)_6]^{2+} \Delta_o \approx 10000 \text{ cm}^{-1} \text{ للدور الانتقالي الأول}$$

$$[M(H_2O)_6]^{3+} \Delta_o \approx 20000 \text{ cm}^{-1}$$

إن السبب هو اقتراب المرتبطات إلى ذرة المعدن الصغيرة الحجم والمشحونة بشحنة كبيرة ، بحيث ينتج من ذلك ازدياد التناثر بين إلكترونات الطرفين ، لذا تزداد قيمة Δ_o .

٣ - طبيعة الذرة المركزية :

الاختلافات في قيمة Δ_o ضمن سلسلة انتقالية واحدة ليست كبيرة ، لكن تحدث تغييرات ملموسة بين عناصر مجموعة معينة عند الانتقال كالاتي $5d \leftarrow 4d \leftarrow 3d$ ونرى هذا بسهولة من القيم المدرجة الآتية :

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} \Delta_o = 23000 \text{ cm}^{-1}$$

$$[Rh(NH_3)_6]^{3+} \Delta_o = 34000 \text{ cm}^{-1}$$

$$[Ir(NH_3)_6]^{3+} \Delta_o = 41000 \text{ cm}^{-1}$$

فبالانتقال من Co إلى Rh تزداد قيمة Δ_o بحوالي 50 % وكذلك تكون قيم معقدات Ir أكبر بحوالي 25 % من القيم الخاصة بمعقدات Rh. وهذا اتجاه عام لجميع العناصر الانتقالية ، يمكن شرح هذا العامل بكون المدارات 4d تتهدد في الفراغ بصورة أبعد من المدارات 3d وبهذا الشكل يكون تفاعلهم مع المرتبطات أقوى من المدارات 3d .

٤ - عدد المرتبطات المتوضعة :

نلاحظ أن الانفصال في المجال ثماني الوجوه أقوى بما يزيد على مرتين من الانفصال في المجال رباعي الوجوه للمعدن نفسه و للمرتبطات نفسها . ففي المعقد رباعي الوجوه المرتبطات تكون موجهة بصورة أقل كفاءة منها في معقد ثماني الوجوه ففي الأخير تمارس المرتبطات تأثيراً أقصى ما يمكن على مستوي e_g ، وأقل ما يمكن على مستوى t_{2g} . أما في المعقد رباعي الوجوه فتكون المرتبطات غير موجهة مباشرة إلى أي من المدارات ، إلا أنها تمارس تأثيراً أكبر نوعاً ما على مدارات t_{2g} منها على مدارات e_g

انتهت المحاضرة