



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : كيمياء لاعضوية ٣

المحاضرة : الخامسة / 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 الخامسة

أستاذ المقرر

للعام الدراسي 2024-2025

د. تمارة شهرلي

تطبيقات نظرية الحقل البلوري

تطبيقات على حقل ثماني الوجوه :

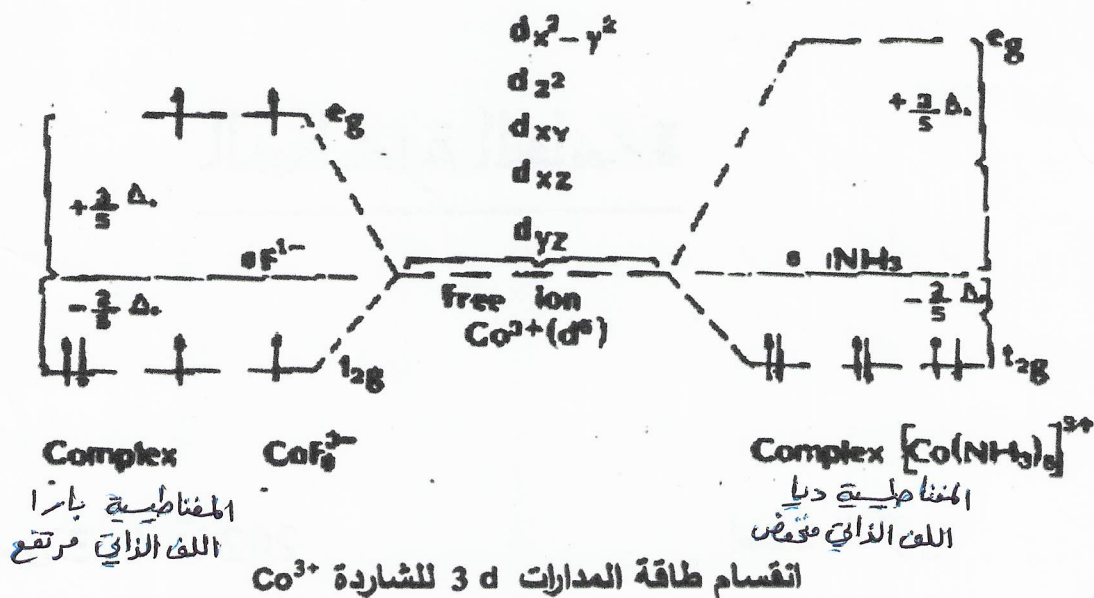
تطبيق (١) : ادرس بنية المعقدين الآتيين اعتماداً على نظرية الحقل البلوري



تتوضع الإلكترونات في شاردة الكوبالت الحرة Co^{3+} كما يأتي :



ولكن في مجال شوارد الفلوريد للمعقد $[\text{Co F}_6]^{3-}$ يطرأ على طاقة الترتيب الإلكتروني الانفصامات الأتية ، وكذا الأمر في مجال جزيئات النشادر للمعقد $[\text{Co (NH}_3)_6]^{3+}$:

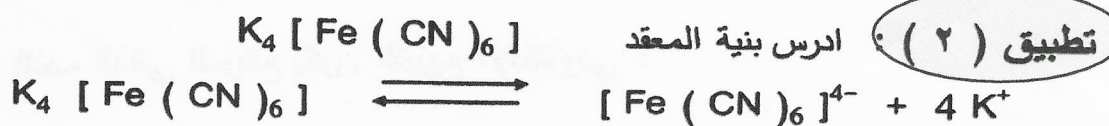


إن ارتباط الزوج الإلكتروني في جزيء النشادر NH_3 بنواة الأزوت ضعيف ، ولهذا السبب يكون التأثير المتبادل بينه وبين إلكترونات شاردة المعدن قوياً ، وهذا ما يسبب الانشطار الكبير في الحقل البلوري وبآلاتي تتوزع إلكترونات شاردة الكوبالت على نحو مزدوج في الحجيرات t_{2g} .

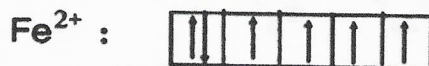
وبما أن ارتباط الإلكترونات في شاردة الفلوريد قوي جداً فإن تأثيرها على إلكترونات شاردة الكوبالت يكون ضعيفاً .

وتبعاً لهذا يكون الانشطار صغيراً ، لذا تتفرد هذه الإلكترونات قدر الامكان في الحجيرات t_{2g} & e_g . وباختصار إن حقل جزيئات النشادر قوي التأثير على إلكترونات شاردة الكوبالت ولكن تأثير شوارد الفلوريد على هذه الإلكترونات ضعيف.

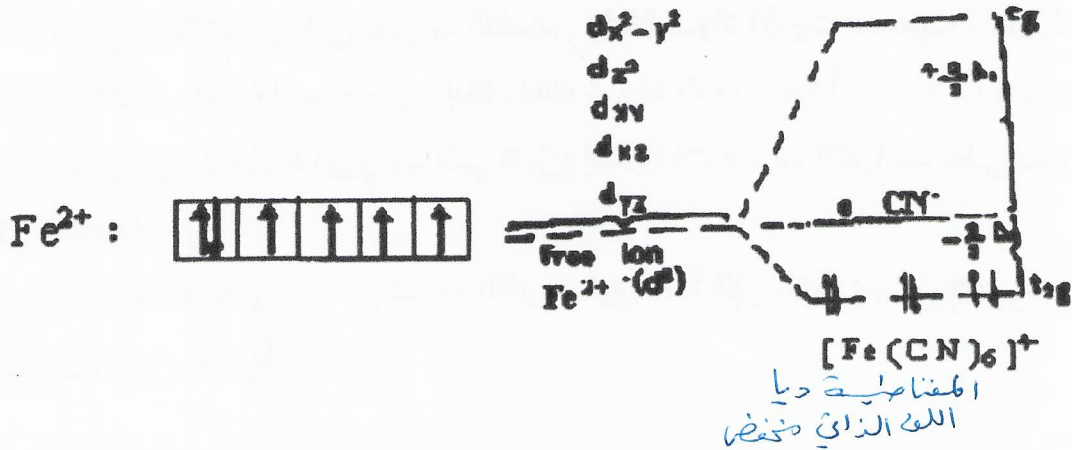
وتبعاً لذلك يختلف نوع المعقد مع الشاردة فالكوبالت Co^{3+} يشكل مع شوارد الفلوريد معقداً مرتفع السبين حيث تتفرد الإلكترونات (d^6) قدر الإمكان في الحجيرات t_{2g} & e_g تبعاً لقاعدة هوند . أما جزيئات النشادر فتسبب ازدواج إلكترونات d^6 قدر الإمكان في الحجيرات t_{2g} أولاً ومن ثم في الحجيرات e_g إذا توافر العدد الكافي وبالتالي يتشكل معقد منخفض السبين .



تتوضع الإلكترونات d^6 3 في شاردة الحديد الثنائي الحرة كما يأتي :



ولكن في حقل شوارد السيانييد يطرأ على طاقة الترتيب الإلكتروني الانفصالات الآتية :



تشكل شوارد السيانيد حقلاً قوياً وبالاتي يكون تأثيرها على إلكترونات شاردة الحديد قوياً مما يؤدي إلى تشكل معقد منخفض اللف الذاتي حيث تسبب شوارد السيانيد تزاوجاً للإلكترونات في الحجيرات t_{2g}.

تطبيق (٣) : وجد من أجل الشاردة المعقدة [Fe (H₂O)₆]³⁺ إن طاقة التزاوج P = 30000 cm⁻¹ وإن Δ_o = 13700 cm⁻¹.

احسب طاقة تثبيت المجال البلوري للمعقد في حالتي اللف الذاتي المرتفع والمنخفض، أيهما أكثر ثباتاً ؟

الحل : Fe³⁺ : 3 d⁵

(١) - حالة اللف الذاتي المرتفع يكون التوزيع الإلكتروني :



$$\text{طاقة التثبيت} = (-3 \times 0,4 + 2 \times 0,6) \Delta_o = 0$$

(٢) - حالة اللف الذاتي المنخفض يكون التوزيع الإلكتروني :



$$\text{طاقة التثبيت} = (-5 \times 0,4) \Delta_o + 2P$$

$$= -2 \times 13700 + 2 \times 30000 = 32600 \text{ cm}^{-1}$$

المعقد الذي طاقته أخفض هو الأكثر ثباتاً وبالاتي فإن المعقد بحالة اللف الذاتي المرتفع

هو المعقد الأثبت

تطبيق (٤) : احسب طاقة التثبيت للمعقدتين الآتيتين :

$$[Fe (H_2O)_6]^{3+} : P = 30000 \text{ cm}^{-1} , \Delta_o = 13700 \text{ cm}^{-1}$$

$$[Fe (H_2O)_6]^{2+} : P = 17600 \text{ cm}^{-1} , \Delta_o = 10400 \text{ cm}^{-1}$$

مبيناً المعقد الأكثر ثباتاً .

(١) - طاقة $[Fe (H_2O)_6]^{3+}$: المرتبطة ضعيفة والتوزيع الإلكتروني يكون

$$t_{2g}^3 e_g^2 \quad \text{كما يأتي :}$$

وقد تم حساب طاقته في المثال السابق وهو يساوي الصفر .

(٢) - طاقة $[Fe (H_2O)_6]^{2+}$: المرتبطة ضعيفة :



ويكون التوزيع الإلكتروني كما يأتي :

$$T_{2g}^4 e_g^2$$

$$\text{طاقة التثبيت} = (-4 \times 0,4 + 2 \times 0,6) \Delta_o + P$$

$$= 0,4 \times 10400 + 17600 = 13440 \text{ cm}^{-1}$$

وبالآتي المعقد الأكثر ثباتاً هو $[Fe (H_2O)_6]^{3+}$.

تطبيق (٥) : إذا علمت إن طاقة التزاوج من أجل الشاردة المعقدة $[Co F_6]^{3-}$ تبلغ

$$P = 21000 \text{ cm}^{-1} \text{ وإن } \Delta_o = 13000 \text{ cm}^{-1} .$$

احسب طاقة تثبيت المجال البلوري في حالتها اللانصف الممتلئة والمنخفض أيهما أكثر

ثباتاً ؟



(١) - حالة اللف الذاتي المرتفع يكون التوزيع الإلكتروني :



$$\text{طاقة التثبيت} = (-4 \times 0,4 + 2 \times 0,6) \Delta_o + P = 0,4 \Delta_o$$

$$= -0,4 \times 13000 + 21000 = 4800 \text{ cm}^{-1}$$

(٢) - حالة اللف الذاتي المنخفض يكون التوزيع الإلكتروني :



$$\text{طاقة التثبيت} = (-6 \times 0,4) \Delta_o + 3P$$

$$= -2,4 \times 13000 + 3 \times 21000 = 31800 \text{ cm}^{-1}$$

إذن المعقد بحالة اللف الذاتي المرتفع هو الأكثر ثباتاً .

انتهت المحاضرة



مكتبة
A to Z