كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثالثة**

المادة : كيمياء لاعضوية٣

المحاضرة : السادسة/نظري/ د.تمارة

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

2025

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 السادسة

للعام الدراسي 2024-2025

أستاذ المقرر

د. تمارة شهرلي

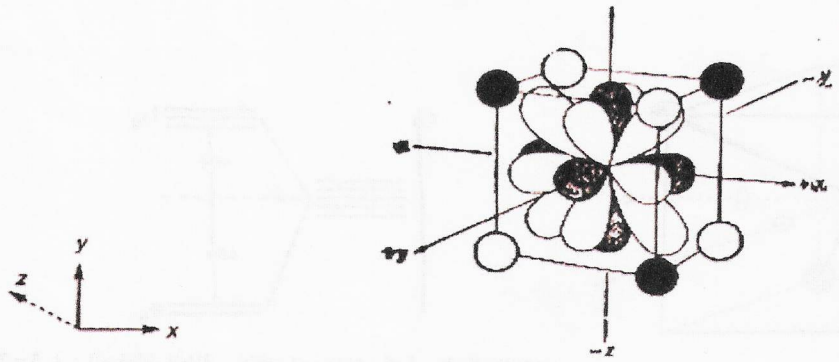
نظرية الحقل البلوري- معقدات رباعية التساند

المعقدات رباعية الوجوه والمربعة المستوية :

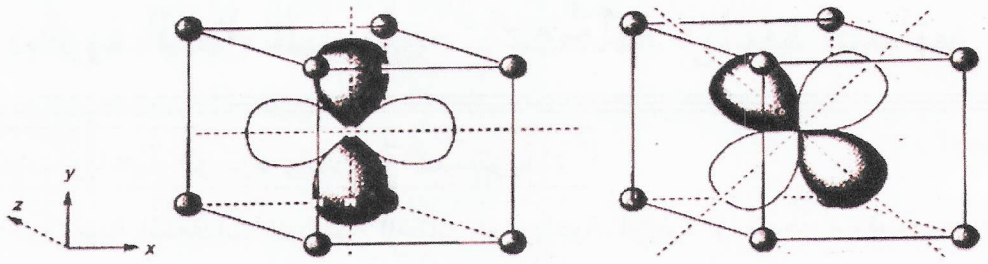
تكون بنية المعقدات الرباعية التساند إما رباعية الوجوه أو مربعة مستوية ، ويتوقف ذلك على طبيعة المرتبطات وشحنة وحجم المرتبطات وحجم مدارات الذرة المركزية وسنهتم حالياً بدراسة المعقدات غير المشوهة ، وحسب نظرية رابطة التكافؤ فإن تشكل رباعي الوجوه يتطلب التهجين SP^3 أو d^3S (d_{yz}, d_{xz}, d_{xy}) أما تشكل المعقد المربع المستوي فإنه يتطلب تهجين المدارات الذرية : $d_{x^2-y^2}$, S , P_y , P_x وجملة المدارات الهجينة الناشئة تقع في المستوي x_y . وفي حالة وجود مدارات d مناسبة طاقياً فإن المعقد الرباعي التساند قد يكون رباعي الوجوه أو مربع مستو واعتماداً على نظرية رابطة التكافؤ لا يمكن معرفة أي من الشكلين هو الأخفض طاقياً ويمكننا ذلك باستخدام الحقل البلوري :

أ- حالة رباعي الوجوه :

توضع المربعات بحالة رباعي الوجوه يكون من تناظر (t_d) ، وترتيب رباعي الوجوه مرتبط بشكل كبير مع الترتيب المكعبي . لذلك نعالج ثماني مرتبطات تقترب نحو الذرة المركزية متخذة مواقع في رؤوس المكعب المبين في الشكل (٢-٧) .



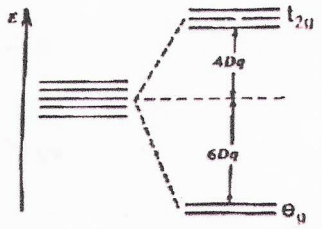
الشكل (٢-٧) : الترتيب المكعبي



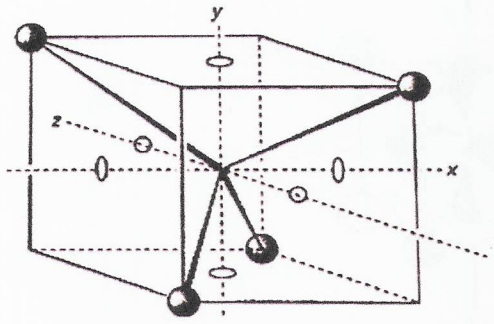
الشكل (٢ -٨) : المدار d_{z^2} والمدار $d_{x^2-y^2}$ في الحقل المكعبي

في هذا الترتيب ، لا تقترب المرتبطات مباشرة نحو أي من مدارات d للمعدن e_g أو t_{2g} ولكنها تكون أقرب إلى المدارات المتجهة نحو حروف المكعب " t_{2g} " منها إلى المدارات المتجهة نحو مراكز وجوه المكعب (e_g) . بينما تبلغ الزاوية بين أي مدار (e_g) من الذرة المركزية وإحدى المرتبطات (44' , 54°) بينما تبلغ الزاوية بين أي مدار t_{2g} من الذرة المركزية وإحدى المرتبطات (16' , 35°) .

وبالأتي فإن المدارات t_{2g} تملك طاقة عالية في حين أن المدارات e_g تملك طاقة منخفضة . فالمدارات t_{2g} ترتفع طاقتها بمقدار $4D_q$. أما مدارات e_g فتنخفض طاقتها بمقدار $6\ D_q$ ، أي إنّ المدارات d تنفصم والفرق بينهم ندعوه بطاقة الانفصام . ويكون مخططها الطاقي بعكس المخطط الطاقي لحقل ثماني الوجوه (انظر الشكل (٢ -٩)).



الشكل (٢ -٩) : المخطط الطاقي لانفصام مدارات d في الحقل المكعبي



الحقل (٢ -١٠) : ترتيب حقل رباعي الوجوه

الآن لو أزلنا أربع مرتبطات من قمم المكعب بحيث يشكل الأربع مرتبطات الباقية رباعي الوجوه فيكون الشكل العام للمخطط الطاقي لحقل المكعب رباعي الوجوه واحد . ولكن طاقة الانشطار بحالة رباعي الوجوه تكون أخفض بمرتين من طاقة الانشطار بحالة الحقل المكعبي . تبلغ طاقة الانشطار بحالة المكعب $\left(\frac{8}{9}\Delta_o\right)$. ولكن بحالة رباعي الوجوه تكون مساوية إلى $\Delta_t = \frac{4}{9} = \Delta_o$.

إن دخول أي إلكترون إلى السوية e_g يزيد في طاقة التثبيت بالقيمة $\frac{3}{5}\Delta_t$.

$$e_g = \frac{3}{5} \times \frac{4}{9} \Delta_o = 0{,}27\ \Delta_o \quad \text{انخفاض}$$

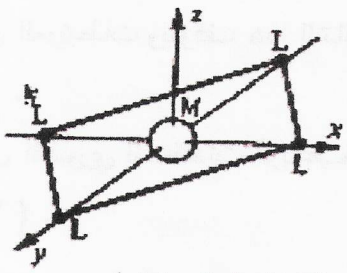
ودخول أي إلكترون إلى السوية T_{2g} ينقص من طاقة التثبيت أي ينقص من ثبات المعقد بالمقدار : $T_{2g} = \frac{2}{5} \times \frac{4}{9} \Delta_o = 0{,}18\ \Delta_o$ ارتفاع

إن مدى الثبات الذي تضيفه المرتبطات على مدارات d يعرف بطاقة تثبيت المجال البلوري فإذا افترضنا بوجود (x) إلكترون في المدارين e_g و (y) إلكترون في المدارات T_{2g} تكون طاقة تثبيت المجال البلوري : ($-0{,}27\ .\ x\ \Delta_o + 0{,}18\ .y\ \Delta_o$) .

ب- حالة مربع مستو :

لنبحث في سبب انفصام المدارات d في البنية المستوية المربعة :

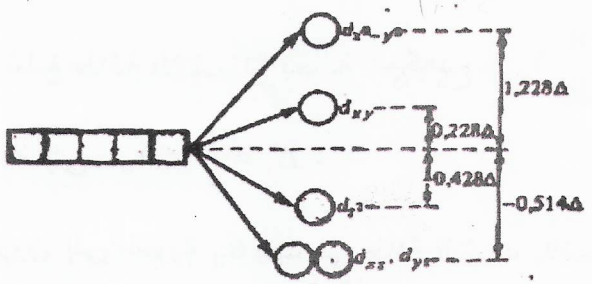
تقع المرتبطات الأربع في البنية المربعة المستوية على رؤوس المربع الواقع في المستوي x_y . انظر الشكل (٢-١١) .



الشكل (٢-١١)

إن إلكترونات هذه المرتبطات تتنافر مع إلكترونات المدارات $d_{x^2-y^2}$ و d_{xy} في المستو xy – مستوي المرتبطات – بصورة أكبر من تنافرها مع إلكترونات المدارات

d_{yz} ، d_{xz} ، d_{z^2} الواقعة عمودية على مستوي المرتبطات . لذلك يحصل انفصام المدارات d وتصبح $d_{x^2-y^2}$ & d_{xy} ذات طاقة عليا و d_{z^2} أخفض ولكن أعلى من d_{xy} & d_{yz} نظراً لوجود الغمامة الحقلية الواقعة في المستوي x_y .



الشكل (٢ -١٢)المخطط الطاقي لانفصام مدارات d في حقل مربع مستوي.

ولمعرفة موقع المدارات بدقة في معقد مربع مستو لابد من اللجوء إلى التجربة .

وفيما يأتي قيم السويات الطاقية للمدارات :

ارتفاع طاقة المدارين: $d_{xy} = (0,23)\ \Delta_o$ ، $d_{x^2-y^2} = (1,22)\ \Delta_o$

انخفاض طاقة المدارات: $d_{xz} = (0,51)\ \Delta_o$ ، $d_{yz} = (0,51)\ \Delta_o$ ، $d_{z^2} = (0,48)\ \Delta_o$

العوامل المؤثرة في تحديد بنية المعقد رباعي الوجوه أو مربع مستو :

تتوافق إمكانية معدن انتقالي على تشكيل معقد رباعي الوجوه أو مربع مستو على عاملين هما :

أ- طاقة تثبيت الحقل البلوري .

ب- التنافر المتبادل بين المرتبطات ويتوقف هذا التنافر بدوره على شكل المرتبطات وحجمها وكهرسلبيتها .

سنحسب طاقة تثبيت الحقل البلوري للمعقدات الرباعية الوجوه والمربعة المستوية . وسنضعها في الجدول (٢-٣) .

الجدول (٢-٣) : طاقات تثبيت الحقل البلوري للمعقدات الرباعية

d^n	حقل ضعيف		الفرق	d^n	حقل قوي		الفرق
	رباعي	مربع			رباعي	مربع	
0	0	0	0	0	0	0	0
1	0,27	0,51	0,24	1	0,27	0,51	0,24
2	0,54	1,02	0,48	2	0,54	1,02	0,24
3	0,36	1,45	1,09	3	0,81	1,43	0,68
4	0,18	1,22	1,04	4	1,08	1,96	0,88
5	0	0	0	5	0,90	2,47	1,57
6	0,27	0,51	0,24	6	2,72	2,90	2,18
7	0,54	1,02	0,48	7	0,54	2,67	2,13
8	0,36	1,45	1,09	8	0,36	2,44	2,08
9	0,18	1,22	1,09	9	0,18	1,22	1,04
10	0	0	0	10	0	0	0

يتضح من الجدول (٢-٣) إذا كانت طاقة تثبيت الحقل البلوري هي العامل الوحيد الذي يؤخذ بعين الاعتبار فإن جميع المعقدات رباعية التساند يجب أن تكون مربعة مستوية فيما عدا الحالات d^9 & d^5 لف مرتفع و d^{10} التي تكون فيها طاقة التثبيت معدومة .

ولكن هناك عامل آخر هو التنافر بين المرتبطات ، هذا التنافر يكون مهماً عندما تكون المرتبطات سالبة أو كبيرة وخصوصاً في حالة مجال ضعيف حيث تكون طاقة التثبيت صغيرة .

ويكون التنافر بين المرتبطات أقل أهمية في معقدات عناصر السلسلتين الانتقاليتين الثانية والثالثة حيث تكون Δ كبيرة .

تطبيقات على المعقدات رباعية التساند :

تطبيق (١) : ادرس بنية المعقدين الآتيين $[Zn\ Br_4]^{2-}$ ، $[Fe\ Br_4]^{-}$ اعتماداً على نظرية الحقل البلوري مبيناً البنية الواحدة .

١ - حالة : $[Zn\ Br_4]^{-2}$:

Zn^{2+} : $3d^{(10)}$

طاقة تثبيت الحقل البلوري في حالة المربع = 0

طاقة تثبيت الحقل البلوري في حالة رباعي الوجوه = 0

وبالآتي العامل المسيطر هو التنافر بين المرتبطات والبنية الأكثر استقراراً هي رباعي الوجوه .

٢ – حالة : $[Fe\ Br_4]^-$:

Fe^{3+} : $3d^{(5)}$

طاقة تثبيت الحقل البلوري في حالة المربع = 0

طاقة تثبيت الحقل البلوري في حالة رباعي الوجوه = 0

وبالآتي العامل المسيطر هو التنافر بين المرتبطات والبنية الأكثر استقراراً هي رباعي الوجوه .

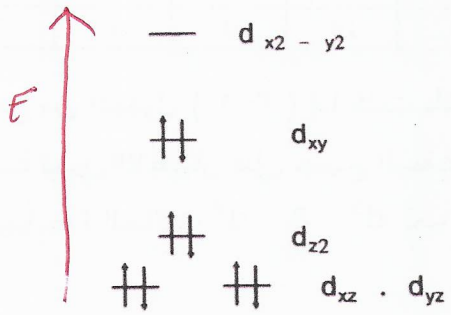
تطبيق (٢) : ادرس بنية المعقد $[Ni(CN)_4]^{2-}$

ندرس بنية المعقد في حالة بنية المربع المستو وحالة رباعي الوجوه .

١ – حالة مربع مستو :

الذي يهمنا إلكترونات d وهي ثمانية d^8 :

المرتبطات قوية وبالآتي تتوزع الإلكترونات كما يأتي :



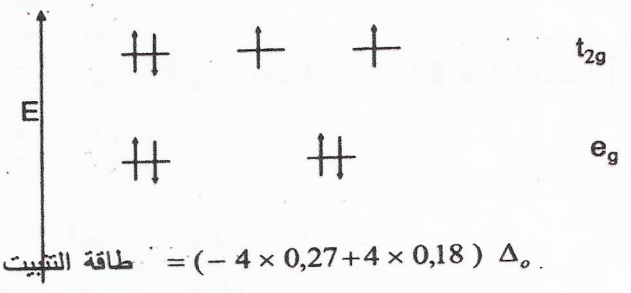
نحسب طاقة تثبيت المجال البلوري

طاقة التثبيت $= (-4 \times 0{,}51 - 2 \times 0{,}43 + 2 \times 0{,}23)\ \Delta_o$

$= -2{,}44\ \Delta_o$

٢ ـ حالة رباعي الوجوه :

تتوزع الإلكترونات بهذه الحالة كما يأتي :



طاقة التثبيت $= (-4 \times 0{,}27 + 4 \times 0{,}18)\ \Delta_o$

$= -0{,}36\ \Delta_o$

نلاحظ من قيمتي طاقة التثبيت إن العامل المسيطر هو طاقة التثبيت والبنية الأكثر استقراراً هي مربع مستو .

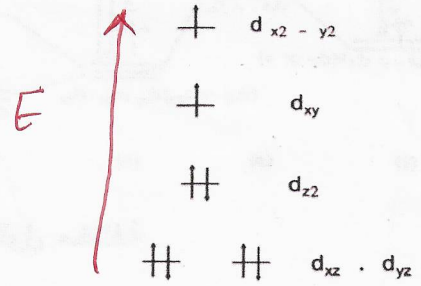
تطبيق (٣) : دراسة بنية المعقد $[Ni\ Cl_4]^{2-}$

لدينا d^8 والمرتبطات ضعيفة

نردس بنية المعقد بحالتي المربع مستو رباعي الوجوه .

١ - حالة المربع مستو :

تتوزع الإلكترونات كما يأتي :



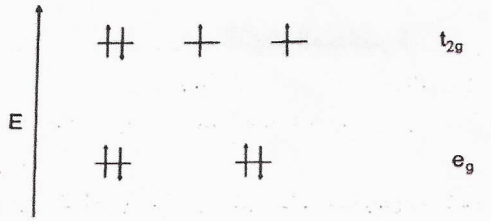
نحسب طاقة التثبيت

$$\text{طاقة التثبيت} = (-4 \times 0{,}51 - 2 \times 0{,}43 + 1 \times 0{,}23 + 1 \times 1{,}22)\ \Delta_{\prime\prime}$$

$$= -1{,}45\ \Delta_o$$

٢ - حالة رباعي الوجوه :

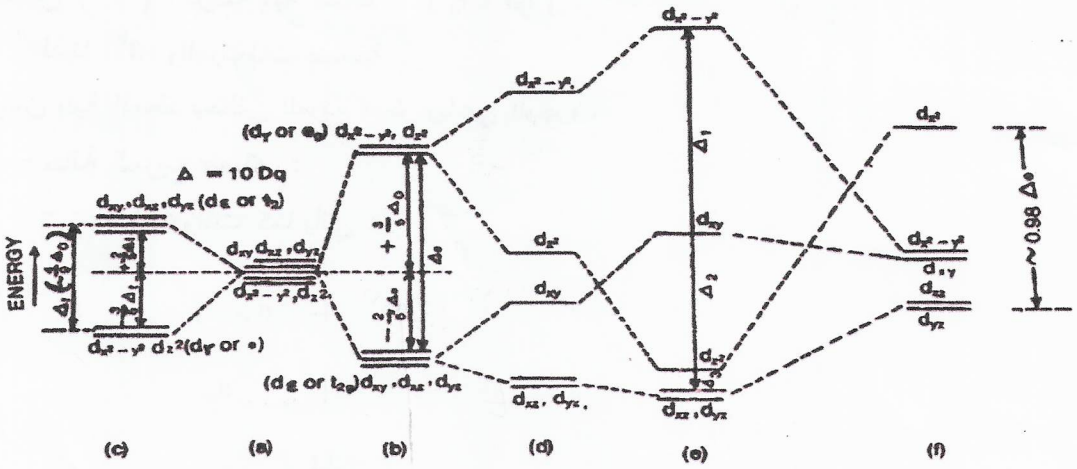
تتوزع الإلكترونات كما يأتي :



$$\text{طاقة التثبيت} = (-4 \times 0{,}27 + 4 \times 0{,}18)\ \Delta_o$$

$$= -0{,}36\ \Delta_o$$

مما سبق نلاحظ أن العامل المسيطر هو التنافر بين المرتبطات وبالآتي البنية الأكثر استقراراً هي رباعي .



الانفصام النسبي للمدارات d في حقول مختلفة

حيث : a – شاردة في حقل كروي متجانس

b – الشاردة في حقل ثماني الوجوه

c – الشاردة في حقل رباعي الوجوه

d – الشاردة في حقل هرم رباعي .

e – الشاردة في حقل مربع مستوي .

f – الشاردة في حقل هرم ثلاثي مضاعف .

انتهت المحاضرة