كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثالثة**

المادة : كيمياء لاعضوية٣

المحاضرة : الثامنة/نظري/ د.ثمارة

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

2025

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

٤

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 الثامنة

للعام الدراسي 2024-2025

أستاذ المقرر

د. تمارة شهرلي

الخصائص المغناطيسية للمعقدات وتشوه المعقدات

تملك جميع المواد خواصاً ديا مغناطيسية أما الذرات التي تحتوي على إلكترونات فردية فإنها تتصف أيضاً بالبارا مغناطيسية . والعزم المغناطيسي مقدار شعاعي ، وتتناسب شدة العزم المغناطيسي في الذرة مع عدد الإلكترونات الفردية (العزباء) فيها . وقد وجد تجريبياً علاقة تربط بين عدد الإلكترونات العزباء وشدة العزم المغناطيسي من أجل السلسلة الانتقالية الأولى فقط وهي :

$$\mu = \sqrt{n\,(n+2)}$$

حيث n عدد الإلكترونات الفردية . ويُعبر عن العزم المغناطيسي بواحدة المغنيتون بور :

$$1\ M\ B = \frac{e\,.\,h}{4\,\pi\,.\,m}$$

حيث m كتلة الإلكترون .

فمثلاً عندما يكون لدينا :

$$n = 1 \Rightarrow \mu = 1{,}73\ MB$$
$$n = 2 \Rightarrow \mu = 2{,}83\ MB$$
$$n = 3 \Rightarrow \mu = 3{,}88\ MB$$
$$n = 4 \Rightarrow \mu = 4{,}9\ MB$$
$$n = 5 \Rightarrow \mu = 5{,}9\ MB$$

تُعطي نظرية رابطة التكافؤ تعليلاً واضحاً وبسيطاً للخواص المغناطيسية إلا أنها تُقسم المعقدات تقسيماً اصطناعياً إلى نوعين : معقدات داخلية ومعقدات خارجية، ويمكننا تجنب ذلك من خلال تفسير الخواص المغناطيسية بالاعتماد على نظرية الحقل البلوري .

ماذا يهمنا لدى دراسة الخواص المغناطيسية ؟

يهمنا بالدرجة الأولى عند دراسة الخواص المغناطيسية لمعقد معدن انتقالي معرفة عدد الإلكترونات الفردية الموجودة وكما هو معلوم لدينا نوعان من المعقدات هما معقدات مرتفعة اللف الذاتي (السبين) ومعقدات منخفضة اللف الذاتي .

وبالآتي من الضروري معرفة سبب توزع الإلكترونات في المدارات d بطرائق مختلفة .
يوجد عاملان يتعلق بهما توزع الإلكترونات هما :

١- تحرص الإلكترونات d في الحقل البلوري على شغل المدارات ذات الطاقة الأخفض ($t_{2g}(d_\varepsilon)$) وبذلك تستطيع الهروب من التأثير التدافعي للمرتبطات .

٢- تحرص الإلكترونات على بقائها فردية حسب قاعدة هوند وإذا أجبرت على التزاوج فيلزم لذلك طاقة كافية للتغلب على قوى تدافع الإلكترونين الشاغلين مداراً واحداً . وهذا يعني إن عملية التزاوج بين الإلكترونات هي عملية غير مفضلة ولابد من تقديم طاقة لتحقيق ذلك .

تشوه المعقدات ثمانية الوجوه :

عند دراستنا المعقدات $[M L_6]^{n+}$ افترضنا إن أطوال الروابط متساوية ، ويصح هذا الافتراض عندما تكون جميع المرتبطات متماثلة مثل :

$[Mn (H_2O)_6]^{2+}$, $[FeF_6]^{3-}$, $[TiCl_6]^{2-}$ .... مع أنه قد نتوقع انحراف بعض زوايا الروابط عن (90^o) عندما تكون المرتبطات غير متماثلة أو بوجود مرتبطات متعددة السن ويوجد عامل آخر هو التنافر بين الأزواج الإلكترونية للمرتبطات والكترونات المدارات d في شاردة المعدن .

لقد وضحنا سابقاً إن مدارات d تقسم إلى مجموعتين e_g & t_{2g} .

e_g تتجه نحو المرتبطات و t_{2g} تتجه ما بين المرتبطات .

فإذا كان عدد الإلكترونات في أحد مداري e_g مختلفاً عن الآخر فنتوقع عندئذ أن تعاني بعض المرتبطات تنافراً أكبر من المرتبطات الأخرى وبالآتي تختلف أطوال الروابط بين المعدن والمرتبطات .

معنى ذلك : إذا توزعت الإلكترونات بشكل غير متناظر في المدارين e_g أو المدارات t_{2g} فإن المعقد يتشوه . ويُعرف تأثير اختلاف التناظر في توزيع الإلكترونات على الشكل الهندسي للمعقد بمفعول جان – تللر .

يتم التشوه في المعقدات بالحالات الآتية :

١- عندما يحتوي المعقد على مرتبطات مختلفة أي تكون أطوال الروابط مختلفة .

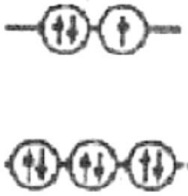
٢- إذا كانت المرتبطات متجانسة وتوزيع الإلكترونات على t_2g غير متناظرة نتوقع تشوهاً بسيطاً للمعقد .

٣- إذا كانت المرتبطات متجانسة وتوزيع الإلكترونات على eg غير متناظر نتوقع تشوهاً كبيراً ومهماً للمعقد .

تطبيقات على تشوه المعقدات :

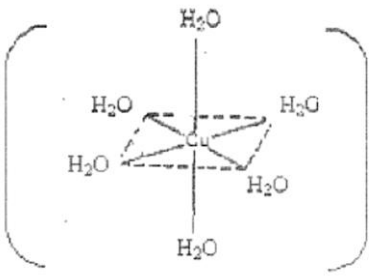
ادرس تشوه المعقد $[Cu (H_2 O)_6]^{2+}$:

يحتوي هذا المعقد على مرتبطات ضعيفة H_2O وعلى الذرة المركزية Cu^{2+} الحاوية على تسعة إلكترونات في المدارات d . تنفصم هذه المدارات وفق الشكل .



انفصام المدارات d في $[Cu (H_2O)_6]^{2+}$

ونلاحظ ما يأتي : إن المرتبطات متجانسة ويلاحظ أن t_{2g} متناظر لأن عدد الإلكترونات في المدارات الثلاثة هو نفسه أما في eg فغير متناظر ويلاحظ عدم التناظر هو في e_g لذلك يكون التشوه كبير وهام وبنفس هذا التشوه : تقع المرتبطات الستة (H_2O) على المحاور الإحداثية . نلاحظ أن المرتبطتين الواقعتين على المحور Z تتنافر مع المدار d_{z2} الحاوي على إلكترونين بصورة أكبر من تنافر المرتبطات الأربعة الواقعة على المحورين Y,X مع المدار d_{x2-y2} الحاوي على إلكترون فردي وحيد . وبالآتي سيؤدي هذا إلى ابتعاد المرتبطتين الواقعتين على المحور Z من الذرة المركزية بصورة أكبر من المرتبطات الأربعة الواقعة على المحورين x , y . وبالآتي تظهر رابطتين طويلتين على المحور Z وأربع روابط قصيرة على المحورين x , y وبالآتي فالمعقد غير منتظم ويمكن تمثيله وفق الشكل .



تشوه المعقد $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$

- ادرس تشوه المعقدات الآتية :

$[Fe(OX)_3]^{3-}$, $[Co(F)_6]^{3-}$, $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$

: $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$

$$Mn^{2+} \Rightarrow d^5$$

المرتبطات ضعيفة $\Leftarrow$ $t_{2g}^{3}\, e_g^{2}$

١- المرتبطات متجانسة .

٢- توزع الإلكترونات على t_{2g} متناظر

٣- توزع الإلكترونات على e_g متناظر لا نتوقع تشوه في المعقد والمعقد منتظم .

: $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$

$$Cr^{2+} \Rightarrow d^4$$

المرتبطات ضعيفة $\Leftarrow$ $t_{2g}^{3}\, e_g^{1}$

١- المرتبطات متجانسة .

٢- توزع الإلكترونات على t_{2g} متناظر

٣- توزع الإلكترونات على e_g غير متناظر وبالآتي نتوقع تشوه في المعقد والتشوه هام وكبير .

: $[CoF_6]^{3-}$

$$Co^{3+} \Rightarrow d^6$$

المرتبطات ضعيفة $\Leftarrow$ $t_{2g}^{4}\, e_g^{2}$

١- المرتبطات متجانسة .

٢- توزع الإلكترونات على t_{2g} غير متناظر

٣- توزع الإلكترونات على e_g متناظر وبالآتي نتوقع تشوه في المعقد والتشوه بسيط .

: $[Fe(Ox)_3]^{3-}$

$Fe^{3+} \Rightarrow d^5$

$t_{2g}^3 e_g^2 \Leftarrow$ المرتبطات ضعيفة

١- المرتبطات ضعيفة

٢- توزع الإلكترونات على t_{2g} متناظر

٣- توزع الإلكترونات على e_g متناظر

ليس بالضرورة أن يكون المعقد منتظم وذلك لأن المرتبطة ثنائية السن .

تمرين: ادرس تشوه المعقدات التالية:

$[Pt\ Cl_6]^{-2}$, $[Co\ en_3]^{+3}$, $[Fe\ F_6]^{-3}$

انتهت المحاضرة

مكتبة A to Z