كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثالثة**

المادة : كيمياء لاعضوية3

المحاضرة : **الخامسة**/نظري/ د .تمارة

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

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

للعام الدراسي 2025-2026

أستاذ المقرر

د. تمارة شهرلي

تطبيقات نظرية الحقل البلوري

تطبيقات على حقل ثماني الوجوه :

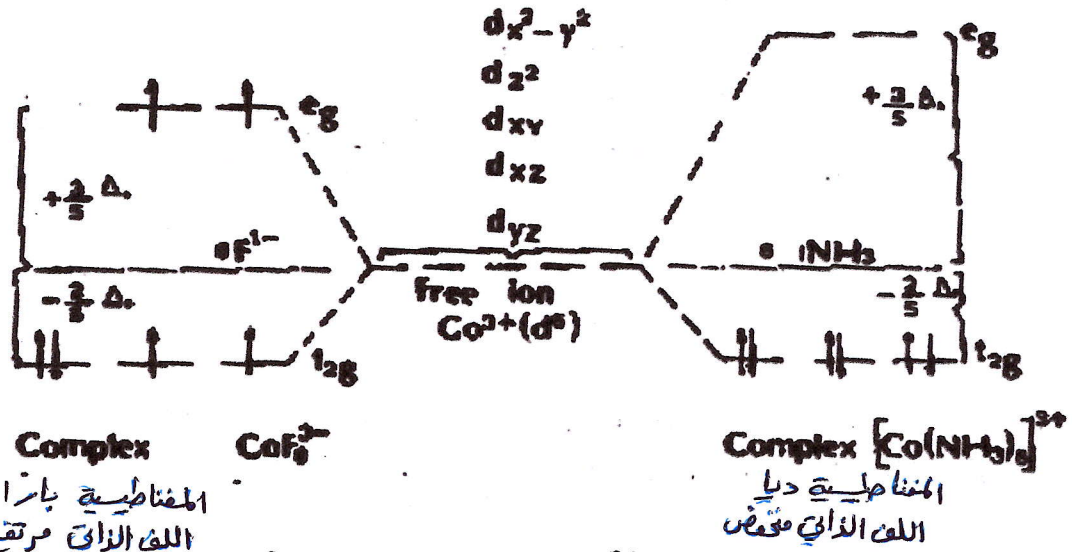
تطبيق (١) : ادرس بنية المعقدين الآتيين اعتماداً على نظرية الحقل البلوري

$[Co\,F_6]^{3-}$, $[Co\,(NH_3)_6]^{3+}$

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

$Co^{3+}\ (d^6)$: ↿⇂ ↿ ↿ ↿ ↿

ولكن في مجال شوارد الفلوريد للمعقد $[Co\,F_6]^{3-}$ يطرأ على طاقة الترتيب الإلكتروني الانفصامات الآتية ، وكذا الأمر في مجال جزيئات النشادر للمعقد $[Co\,(NH_3)_6]^{3+}$:



انقسام طاقة المدارات d 3 للشاردة Co^{3+}

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

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

وتبعاً لهذا يكون الانشطار صغيراً ، لذا تنفرد 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 تنفرد 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 .

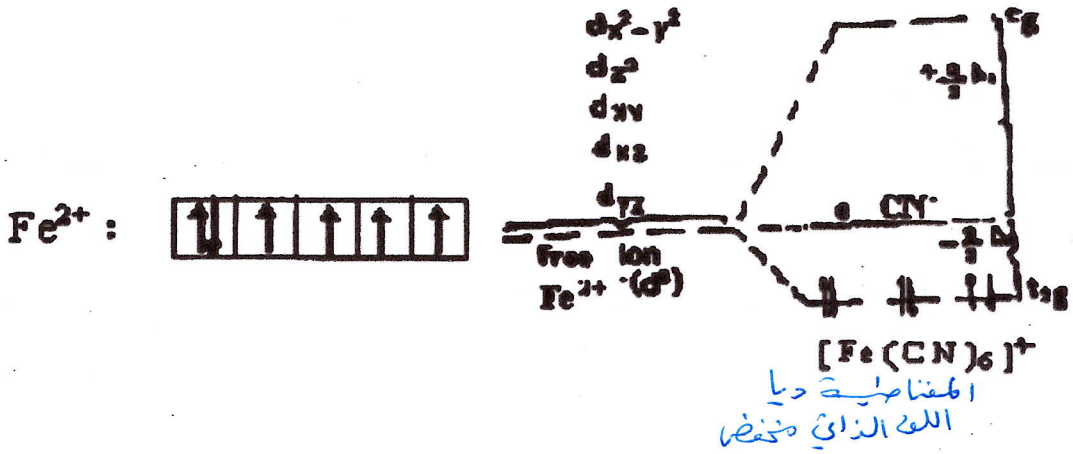
تطبيق (٢) : ادرس بنية المعقد $K_4[Fe(CN)_6]$

$$K_4[Fe(CN)_6] \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-} + 4K^+$$

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

Fe^{2+} :

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



المغناطيسية دیا
اللف الذاتي منخفض

تشكل شوارد السيانيد حقلاً قوياً وبالآتي 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 $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ إن طاقة التزاوج P $= 30000\ cm^{-1}$ وإن $\Delta_o = 13700\ cm^{-1}$.

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

الحل : Fe^{3+} : ..... $3d^5$

١)- حالة اللف الذاتي المرتفع يكون التوزيع الإلكتروني :

$$t_{2g}^{3} \cdot e_g^{2}$$

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

٢)- حالة اللف الذاتي المنخفض يكون التوزيع الإلكتروني :

$$t_{2g}^{5} \cdot e_g^{0}$$

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

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

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

هو المعقد الأثبت

تطبيق (٤) : احسب طاقة التثبيت للمعقدين الآتيين :

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

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

مبيناً المعقد الأكثر ثباتاً .

١)- طاقة $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$: المرتبطة ضعيفة والتوزيع الإلكتروني يكون كما يأتي : $t_{2g}^3\ e_g^2$

وقد تم حساب طاقته في المثال السابق وهو يساوي الصفر .

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

$Fe^{2+} \Rightarrow 3d^6$

ويكون التوزيع الإلكتروني كما يأتي :

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

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

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

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

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

Co^{3+} : $3d^6$

١)- حالة اللف الذاتي المرتفع يكون التوزيع الإلكتروني :

$t_{2g}^{4} \cdot e_g^{2}$

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

$= -0,4 \times 13000 + \ldots = \ldots\ cm^{-1}$

٢)- حالة اللف الذاتي المنخفض يكون التوزيع الإلكتروني :

$t_{2g}^{6} \cdot e_g^{0}$

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

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

إذن المعقد بحالة اللف الذاتي المرتفع هو الأكثر ثباتاً .

انتهت المحاضرة

مكتبة A to Z