

المذكرة الدراسية للمحاضرة الثامنة والعشرين

المعادن الانتقالية: نظرية الحقل البلوري

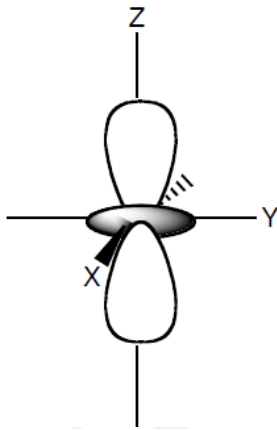
الباب السادس عشر: الصفحات 681-683 (631-633 في الإصدار الثالث).

استكمالاً للمحاضرة السابقة:

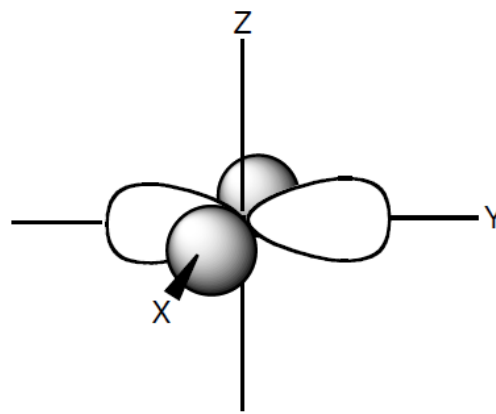
المدارات d:

هنالك خمسة مدارات d وهي:  $d_{xy}$  و  $d_{xz}$  و  $d_{yz}$  و  $d_{x^2-y^2}$  و  $d_{z^2}$ .

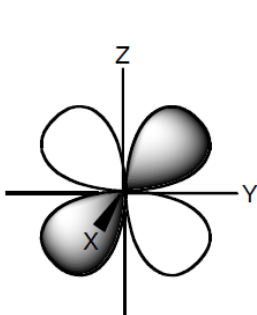
وستحتاج لأن تكون قادراً على رسم أشكالها:



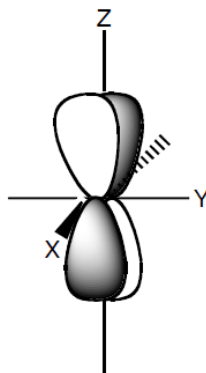
المدار  $d_{z^2}$  سعة عظمية على Z وعقدة في المستوي xy



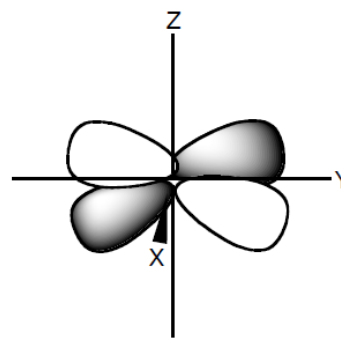
المدار  $d_{x^2-y^2}$  سعة عظمية على المحورين X و Y



المدار  $d_{yz}$  سعة عظمية  $45^\circ$  درجة عن المحورين z و y



المدار  $d_{xz}$  سعة عظمية  $45^\circ$  درجة عن المحورين X و z



المدار  $d_{xy}$  سعة عظمية  $45^\circ$  درجة عن المحورين x و y

## مادة اليوم:

وُضعت نظريتا: الحقل البلوري، والحقل المرتبط؛ لشرح الخصائص الخاصة للمعقدات التساندية للمعادن الانتقالية.

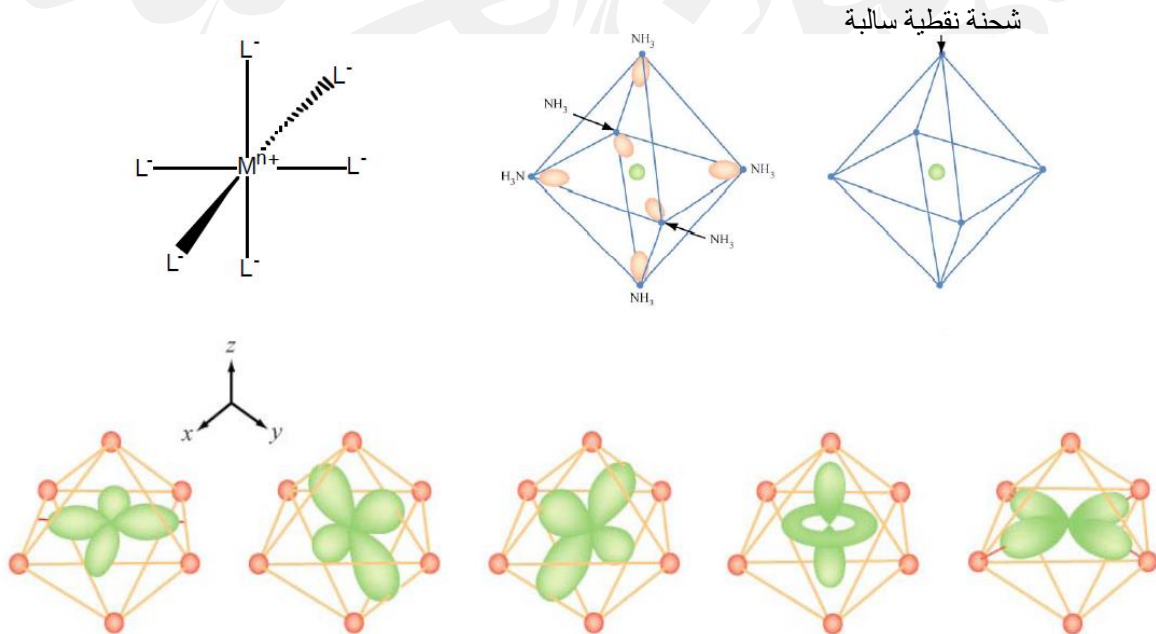
الفكرة الأساسية من وراء النظريتين:

عندما يوضع أيون معدني ذو رقم أكسدة اصطلاحي ما في مركز كرة تساندية محددة بمجموعة من المرتبطات، تتغير مستويات طاقة المدارات d الحاوية على إلكترونات المعدن عما هي عليه في أيونات المعدن الحرة.

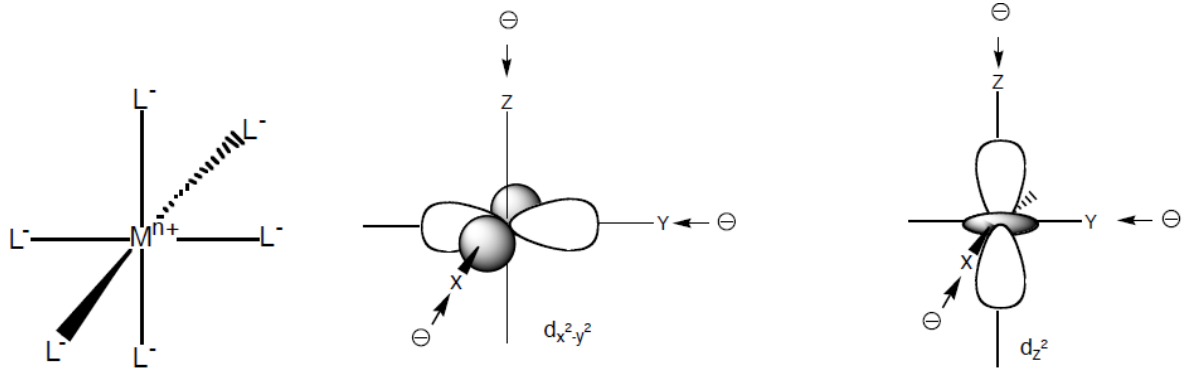
تقوم نظرية الحقل البلوري على وصف أيوني لرابطة معدن - مرتبط.

تتضمن نظرية الحقل المرتبط مفاهيم تشاركية بالإضافة إلى المفاهيم الأيونية للتساند. وتشكل وصفاً أقوى لمعقدات المعادن الانتقالية. ولكنها على أي حال خارج نطاق هذا المساق (يمكنك الاطلاع على المساق 5.03 إذا كنت مهتماً بهذا الموضوع).

تعدُّ نظرية الحقل البلوري المرتبطات شحناتٍ نقطية سالبة وتأخذ بالحسبان التنافر بين الشحنات النقطية السالبة والمدارات d.



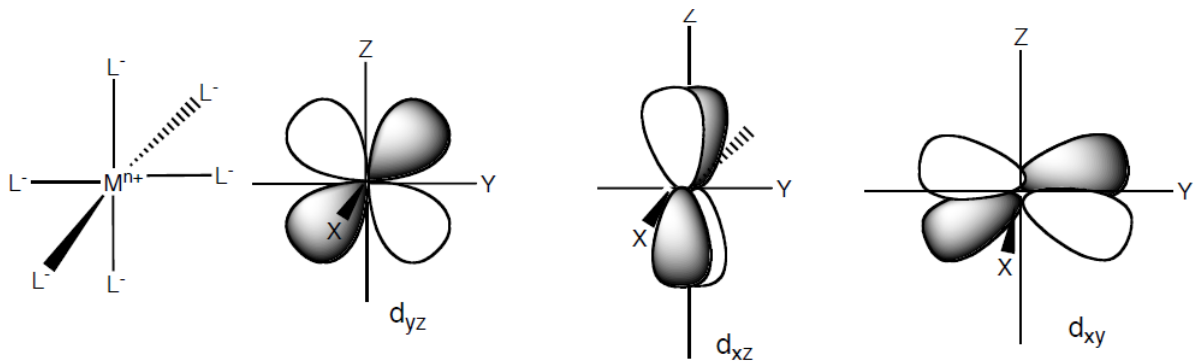
تتجه الشحنات النقطية للمرتبطات (L) نحو المدارات  $d_{z^2}$  و  $d_{x^2-y^2}$  للمعدن  $M^{n+}$  مما يؤدي إلى تنافر كبير. وتصبح المدارات  $d_{z^2}$  و  $d_{x^2-y^2}$  غير مستقرة بالمقدار نفسه، أي إن المدارات  $d_{z^2}$  و  $d_{x^2-y^2}$  متكافئة. إن المدارات  $d_{z^2}$  و  $d_{x^2-y^2}$  غير مستقرة أكثر من المدارات  $d_{yz}$ ،  $d_{xz}$ ،  $d_{xy}$ .



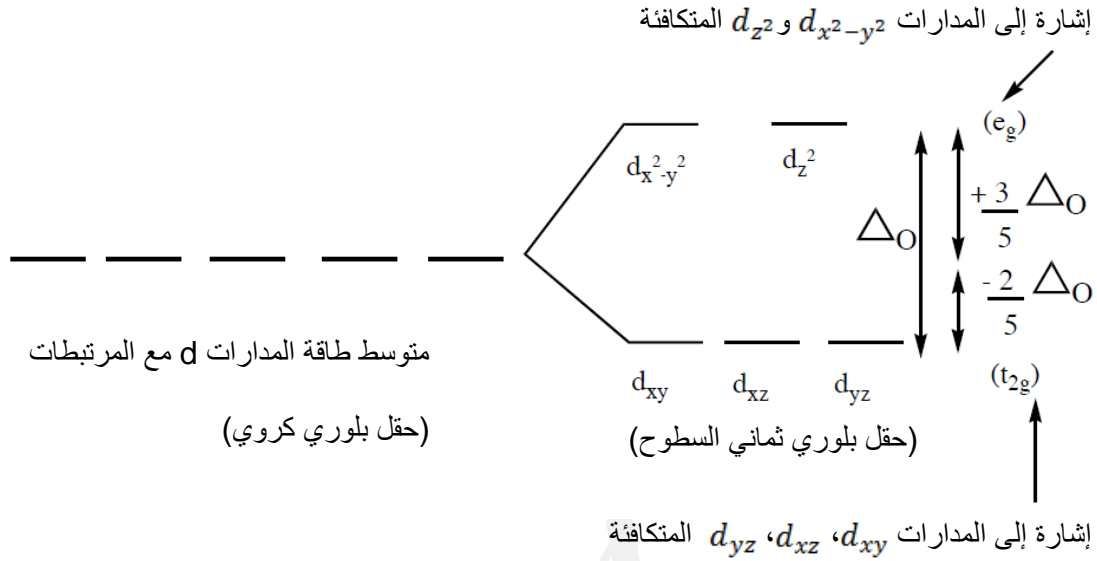
تنافر كبير – غير مستقرة بالنسبة إلى  $d_{yz}$ ،  $d_{xz}$ ،  $d_{xy}$ .

تتجه الشحنات النقطية للمرتبطات بين المدارات  $d_{yz}$  و  $d_{xz}$  و  $d_{xy}$  (وليس نحوها مباشرة). وتكون المدارات  $d_{yz}$  و  $d_{xz}$  و  $d_{xy}$  مستقرة بالنسبة إلى المدارات  $d_{z^2}$  و  $d_{x^2-y^2}$  وتكون مستقرة بالمقدار نفسه (أي إنها مدارات متكافئة).

(مثال: مدارات  $d_{yz}$  و  $d_{xz}$  و  $d_{xy}$  متكافئة)



تنافر صغير – مستقرة بالنسبة إلى  $d_{z^2}$  و  $d_{x^2-y^2}$



$\Delta_o$  هو الانقسام الإجمالي بين المدارات  $e_g$  و  $t_{2g}$ .

$e_g$  و  $t_{2g}$  = طاقة انقسام الحقل ثماني السطوح (  $\Delta_o$  في  $o$  يشير إلى ثماني السطوح).

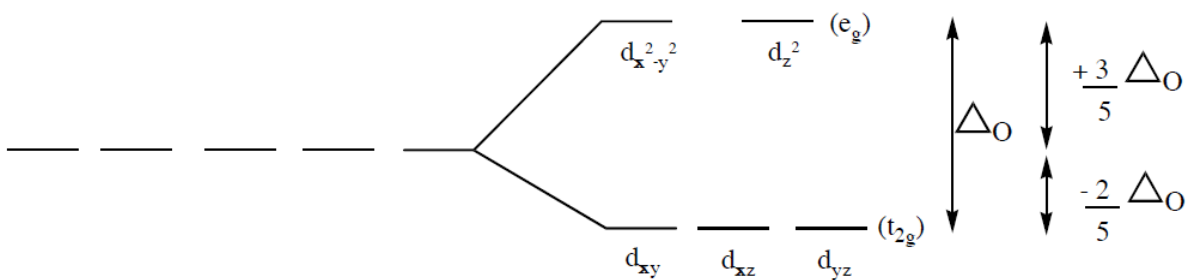
ولأن الطاقة الإجمالية مصنونة تنخفض طاقة المدارات  $t_{2g}$  الثلاثة بمقدار  $(2/5)\Delta_o$  وتزداد طاقة المدارين  $e_g$  بمقدار  $(3/5)\Delta_o$  بالنسبة إلى الحقل البلوري الكروي.

مثال 1:  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{Br}_3]$

أ. احسب رقم أكسدة الكروم.

ب. احسب العدد d.

ت. ارسم مخطط انقسام الحقل البلوري ثماني السطوح.



ث. اكتب التوزيع الإلكتروني  $d^n$ .

ج. توقع طاقة استقرار الحقل البلوري (CFSE) – تغير الطاقة بالنسبة إلى بلورة كروية افتراضية. طاقة استقرار الحقل البلوري = \_\_\_\_\_.

مثال 2:  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$

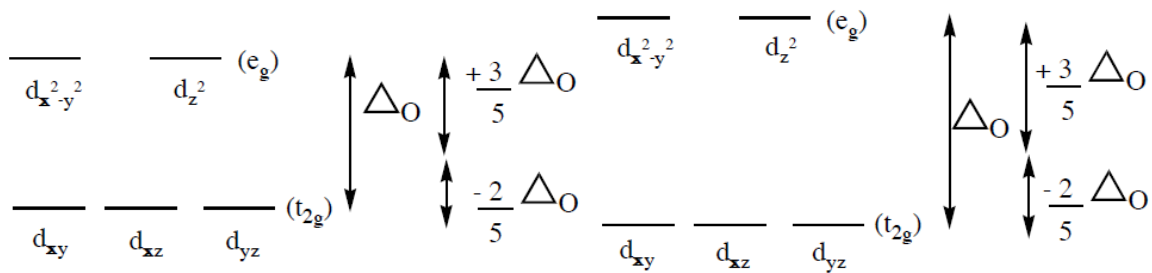
أ. احسب رقم أكسدة المنغنيز.

ب. احسب العدد  $d$ .

ت. ارسم مخطط انقسام الحقل البلوري ثماني السطوح.

هناك مخططان ممكنان لانقسام الحقل البلوري ثماني السطوح لـ  $\text{Mn}^{+3}$ : الأول للحالة التي يكون فيها مقدار  $\Delta_o$  أكبر من طاقة الاقتران PE، والآخر للحالة التي يكون فيها أقل. طاقة الاقتران هي طاقة تنافر إلكترون - إلكترون.

$\text{Mn}^{3+}d^4$



حقل ضعيف  $PE < \Delta_o$

حقل قوي  $PE > \Delta_o$

التوزيع الإلكتروني  $d^n$  = \_\_\_\_\_.

التوزيع الإلكتروني  $d^n$  = \_\_\_\_\_.

$\Delta_o$  كبيرة (حقل ثماني السطوح قوي)،  $\Delta_o > PE$ .  $\Delta_o$  صغيرة (حقل ثماني السطوح ضعيف)،  
تقترن الإلكترونات في المدارات  $t_{2g}$  الأقل طاقة،  $\Delta_o < PE$ . تتوضع الإلكترونات فردياً مع لف  
ولا تمتلئ المدارات  $e_g$  إلا بعد امتلاء المدارات ذاتي مواز إلى المدى الممكن الأكثر امتلاءً في  
كل من المدارات  $e_g$  و  $t_{2g}$ .

هذا الترتيب للإلكترونات يقدم العدد الأقل من هذا الترتيب للإلكترونات يقدم العدد الأكبر من  
الإلكترونات غير المقترنة (لف ذاتي منخفض). الإلكترونات غير المقترنة (لف ذاتي عال).

ملاحظة:  $Mn^{3+}$  في  $[Mn(H_2O)_6]Cl_3$  ذو لف ذاتي عال، لماذا؟ سنعود مجدداً إلى هذه النقطة.  
ث. توقع طاقة استقرار الحقل البلوري.

من أجل  $Mn^{3+}d^4$  ذو اللف الذاتي العالي، طاقة استقرار الحقل البلوري = \_\_\_\_\_.

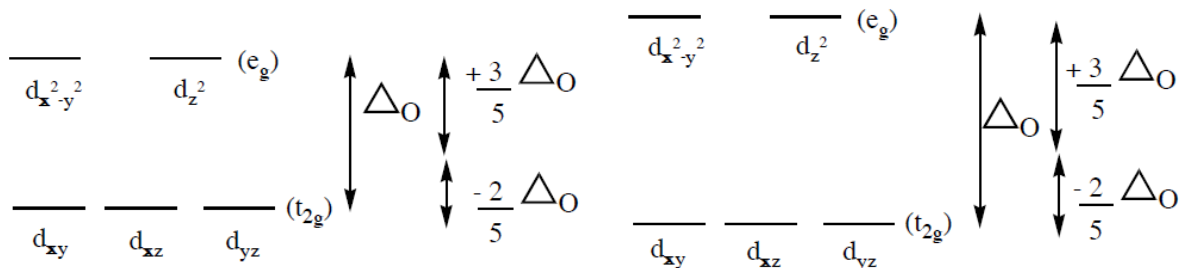
من أجل  $Mn^{3+}d^4$  ذو اللف الذاتي المنخفض، طاقة استقرار الحقل البلوري = \_\_\_\_\_.

مثال 3:  $Co^{2+}$  في معقد تساندي ثماني السطوح.

أ. احسب رقم الأكسدة (معطى).

ب. احسب العدد  $d$ .

ت. ارسم مخطط انقسام الحقل البلوري ثماني السطوح.



حقل ضعيف

لف ذاتي \_\_\_\_\_

حقل قوي

لف ذاتي \_\_\_\_\_

التوزيع الإلكتروني  $d^n$  = \_\_\_\_\_.

التوزيع الإلكتروني  $d^n$  = \_\_\_\_\_.

طاقة استقرار الحقل البلوري = \_\_\_\_\_.

طاقة استقرار الحقل البلوري = \_\_\_\_\_.

