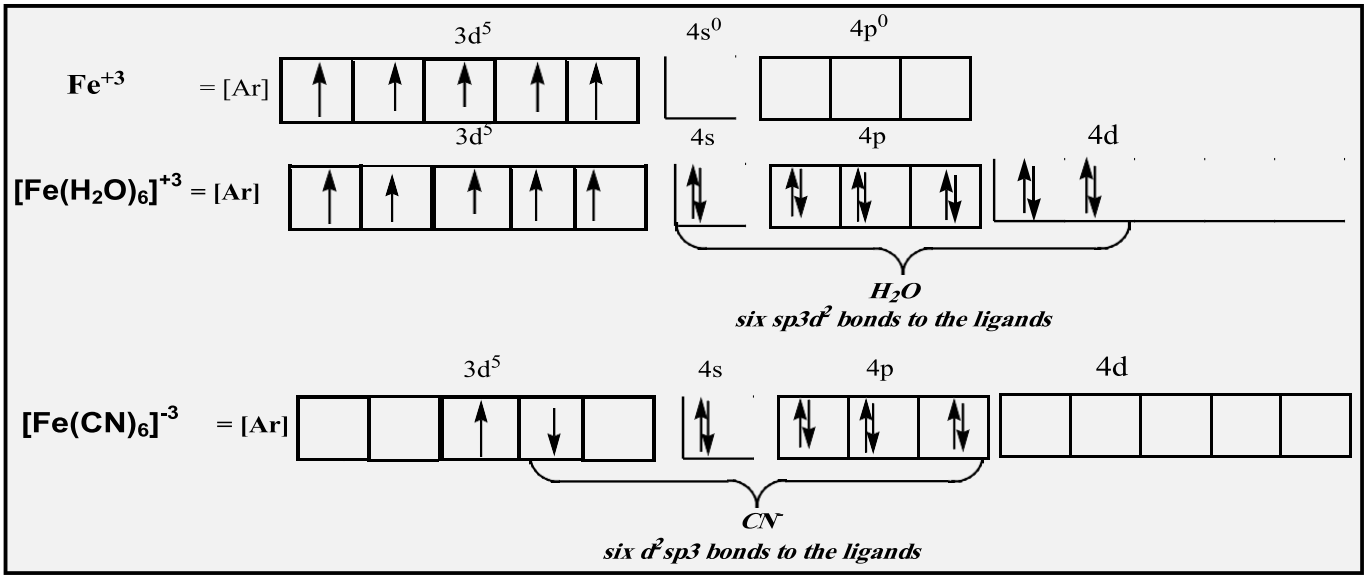
المحاضرة السابعة

- **القياسات المغناطيسية وعدد الالكترونات المنفردة:**

استعملت القياسات المغناطيسية بصورة واسعة لتقدير عدد الالكترونات المنفردة في المعقدات ومن البيانات المتوفرة يمكن الاستدلال على عدد اوربيتالات d المستعملة في تكوين الاواصر و أيضا على الشكل الهندسي للمعقدات . حيث أطلق باولنك على المعقدات التي توفر اوربيتالات للتآصر من خلال ازدواج الالكترونات باسم المعقدات التساهمية ***(covalent complexes)*** . والمعقدات التي لا تستعمل اوربيتالات d الداخلية للتاصر باسم المعقدات الايونية ***(ionic complexes)*** ، كما في $[Zn(NH_3)_6]^{+2}$ و $[Ni(NH_3)_6]^{+2}$ و $[Fe(C_2O_4)_3]^{-3}$ و عند نقاشنا لنظرية المجال البلوري (Crystal Field Theory) سنتعرف على عبارات أخرى وهي المجال القوي و المجال الضعيف و كذلك عبارات برم واطئ وبرم عالي .

بالإضافة إلى عبارات الدايامغناطيسي و البارامغنطيسي التي يمكن إن تمييز بها المعقدات ، لكن في حالة الايونات الفلزية التي تمتلك عدداً فردياً من الكترونات d كما في مثل Fe^{+3} الذي سيتصف بالخواص البارامغناطيسية في جميع الأحوال بغض النظر عن تأثير الليكاند ، وبهذه الحالة فأن معرفة الخواص المغناطيسية مفيدة فمثلاً يحتوي الايون البارامغناطيسي $[Fe(H_2O)_6]^{+3}$ على خمس الكترونات منفردة بينما يحتوي الايون d^5

البارامغناطيسي $[Fe(CN)_6]^{-3}$ على إلكترون منفرد واحد ويمكن تمثيل هذه المعقدات كما يأتي :

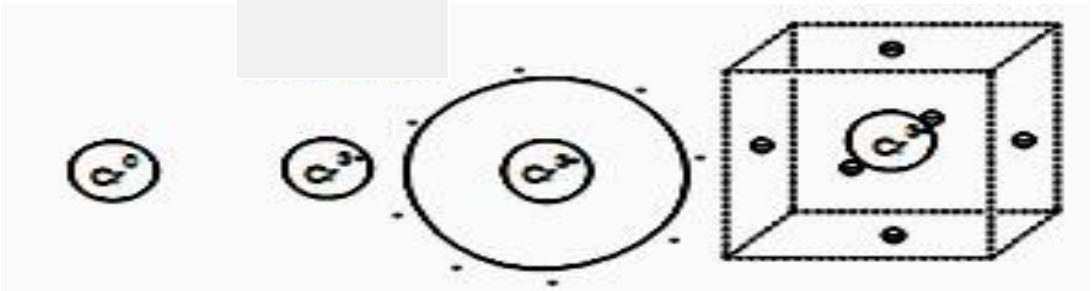


- **معقدات الاوربيتال الداخلي و معقدات الاوربيتال الخارجي :**

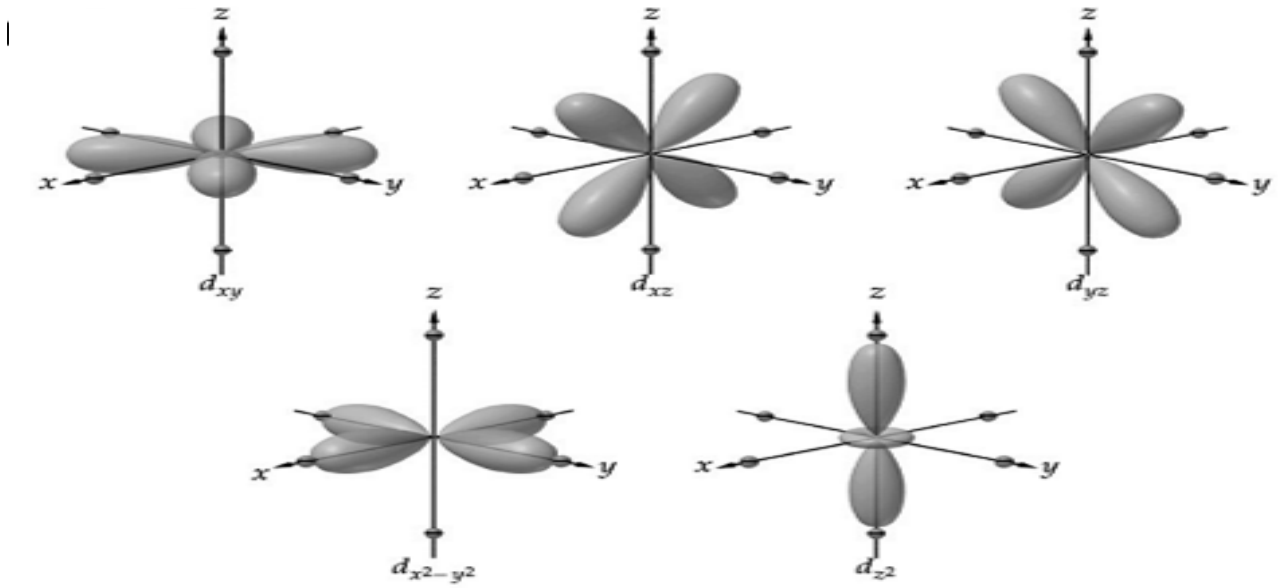
إن معقدات مثل $[Zn(NH_3)_6]^{+2}$ و $[Fe(C_2O_4)_3]^{-3}$ لا يصح اعتبارها مفتقرة كلياً لبعض الخصائص التساهمية ، إذ إن اوربيتالات 4d في هذه الحالة يجب إن تكون ذات طاقة منخفضة تؤهلها لان تشترك إلى حد معين في تآصر تساهمي ، فالخيار إمام معقدات Zn^{+2} إما أن تكون معقدات رباعية السطوح او ثمانية السطوح ذات اوربيتال خارجي . والمعقدات الرباعية السطوح لهذا الايون تفضل على المعقدات الثمانية السطوح فالمعقدات الرباعية تقلل من تنافر ليكاند – ليكاند . المعقدات الرباعية المستوية تشتهر بها أيضا ايونات Pd^{+2}، pt^{+2}، Au^{+3}، Cu^{+2} بحيث يمكن توفير اوربيتال d عن طريق ازدواج الالكترونات في جميع هذه الايونات باستثناء ايون Cu^{+2} فالإلكترون التاسع يمكن في ايون $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$ قد يرقى الى اوربيتال ذي طاقة عالية مما يسهل فقدانه ويتحول إلى Cu^{+3} ، لكن الواقع صعوبة حصول هذه الأكسدة لايون Cu^{+2} . والفشل في تفسير التآصر في المركبات النحاس المستقرة هو إحدى نقاط الضعف الرئيسية في نظرية آصرة التكافؤ .كما إن النظرية تخمن العدد التناسقي 5 لأنظمة d8 ذات البرم الواطئ على عكس ما معروف عن هذه الأنظمة التي ثبت أنها تعطي العدد التناسقي 4.

❖ نظرية المجال البلوري :- (Crystal Field Theory (C.F.T)

تفترض هذه النظرية على ان المعقدات الفلرية عبارة هن تداخل الكتروستاتيكي (يعني تآصر ايوني) بين الذرة المركزية (تعتبر كشحنة نقطية موجبة تحتوي على اوربيتالات d الخمسة) و الليكاندات المحيطة بها (كشحنة نقطية سالبة تنجذب نحو الشحنات الموجبة و يحدث التآصر ، وقد فسرت هذه النظرية الالوان و السلوك المغناطيسي و الطيفي للمعقدات.



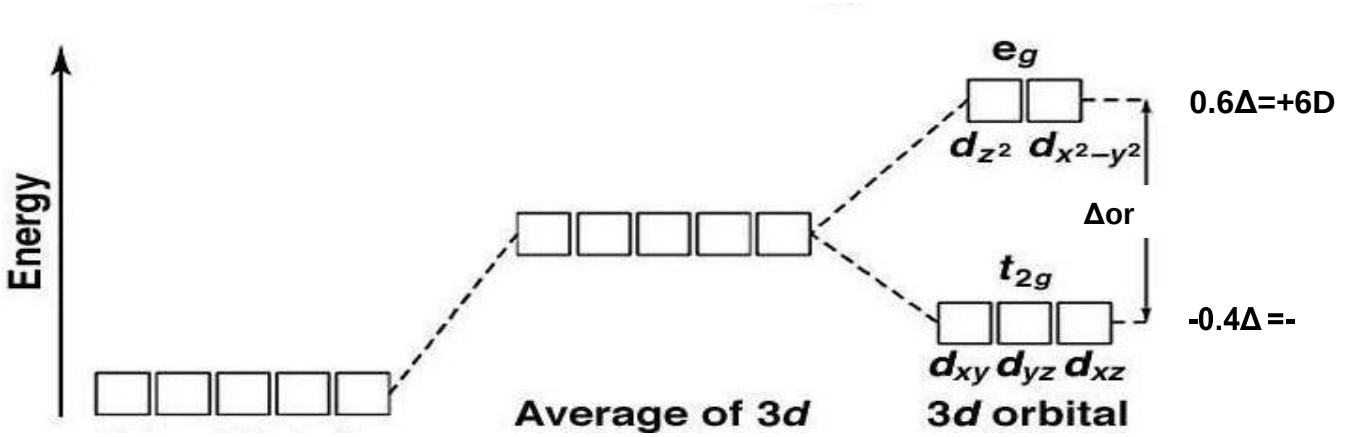
ولفهم نظرية المجال البلوري من الضروري معرفة الاتجاهات الفراغية لاوربيتالات d :-



من خلال تمثيل اوربيتالات d الخمسة نلاحظ أن اوربيتالات dyz,dxy,dxz تقع مابين المحاور ،أما اوربيتالي $d_{x^2-y^2}$ و dz2 تقع كثافتهما الالكترونية على المحاور لذلك عند اقتراب الليكاندات من اوربيتالات d الخمسة نتوقع حصول انفصام splitting أو انحلال و التأثير الدقيق لهذه الظاهرة على طاقات اوربيتالات d يعتمد ترتيب الليكاندات حول الايون الفلزي (الشكل الفراغي)

تأثير المجال البلوري للمعقدات الثمانية السطوح :- (splitting of d orbitals in octahedral complexes)

لنأخذ ذرة مركزية M محاطة بست نقاط مشحونة المتمثلة بالليكاندات وبسبب التداخل الالكتروستاتيكي على الاحداثيات X,Y, Z ،لذا فأن الالكترونات تكتسب استقرارا نسبياً في الاوربيتالات d_{xz},d_{xy},d_{yz} و التي يطلق عليها (t2g) لأن فصوصها تتجه مابين الاحداثيات ويحصل عكس ذلك dz2,dx2-y2 الذين يتجهان مباشرة نحو الشحنات السالبة و يطلق عليها بأوربيتالي (eg) .



نلاحظ أن طاقة اوربيتالي eg ترتفع (1.5 مرة) بقدر انخفاض طاقة اوربيتال t2g ويطلق على المسافة التي تفصل بين مدارات المستوى (e_g) ومدارات المستوى(t_{2g}) بالكمية ($10Dq$) أو ($\Delta 0$) مهما كان مقدارها . وبتغيير قيمته من معقد لأخر معتمده على نوع الليكاندات ونوع الأيون الفلزي وشحنته ونصف قطره .