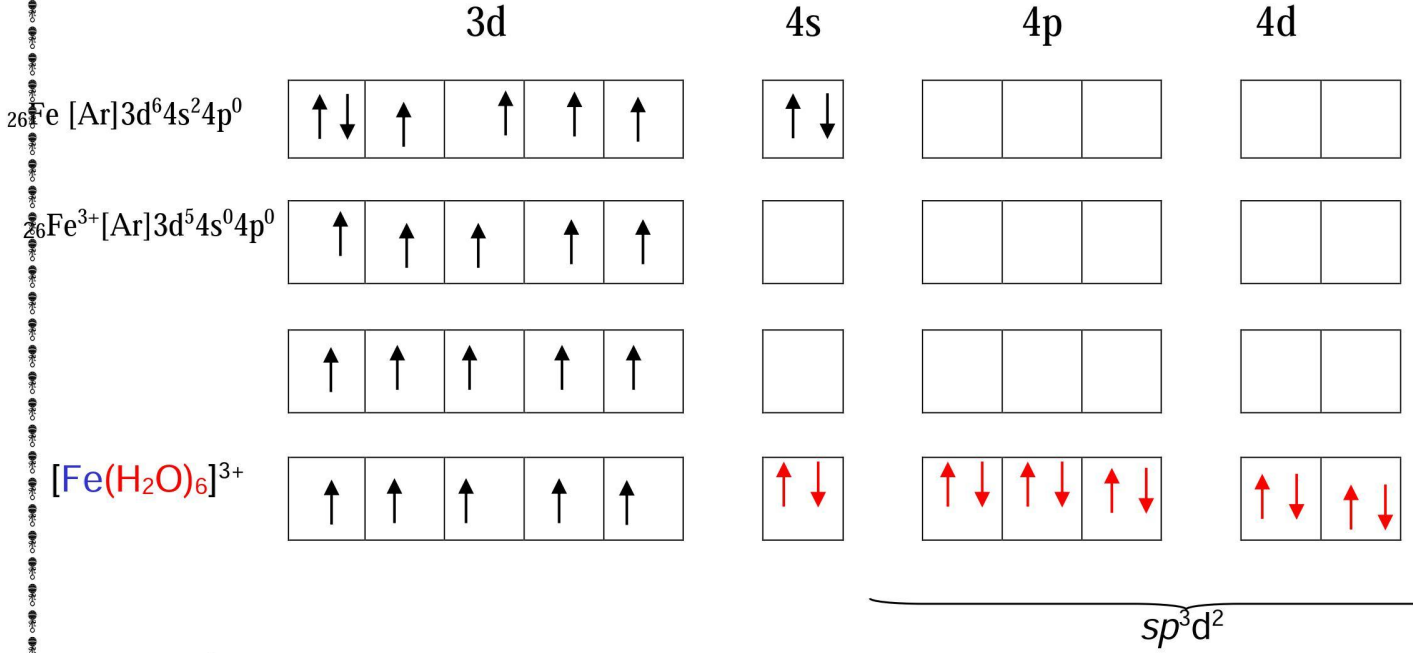


6. تسمى بمعقدات الأوربتالات الداخلية أو بالمعقدات التساهمية و ذلك بسبب فرضية استعمال المدار 3d الداخلية ، و الذي له عدد الكم الاساسي للاوربتال d أقل بواحد عن عدد الكم الاساسي لاوربتالات s,p .

Example 2: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$



If complex is paramagnetic

1. 12 الكترونا آتية من 6 ليجاندات.
2. نوع التهجين sp^3d^2 .
3. الشكل الهندسي للمعقد ثماني الأوجه octahedral
4. الخواص المغناطيسية للمعقد paramagnetic ، $\mu > 0$
5. نوع الليجاند :لا يعمل على ازدواج الالكترونين في الفلز (مجال ضعيف).
6. تسمى بمعقدات الأوربتالات الخارجية أو بالمعقدات الأيونية و ذلك بسبب فرضية استعمال المدار 4d الخارجي ، و الذي يستعمل فيه الاوربتال d الذي له نفس عدد الكم الاساسي لاوربتالات s,p .

نجاح وفشل نظرية رابطة التكافؤ:

تميز بين معقدات ثماني السطوح ذات البرم العالي (حيث يكون فيها المجال ضعيف sp^3d^2) و المنخفض (حيث يكون فيها المجال قوي d^2sp^3) كما شرح في الأمثلة السابقة.

- لا تستطيع النظرية التنبؤ بالشكل الهندسي للمعقد من خلال الخواص المغناطيسية فقط، كما تقتضي هذه النظرية على سبيل المثال:
بالنسبة للمعقد رباعي التناسق لا تستطيع معرفة ما إذا كان رباعي السطوح أو مربعاً مستوياً.
ففي المعقد الأيوني $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ المحتوي على الترتيب d^9 قد يحدث فيه تهجين sp^3 فيكون رباعي السطوح .
- و لكن الدراسات التجريبية الحديثة (X-ray) أكدت أن جزيئات النشادر الأربعة مرتبة في أركان مربع مستو حول أيون النحاس، و يصبح تهجينه dsp^2 . و قد أمكن إيجاد تفسير لهذه الملاحظة بافتراض ارتقاء إلكترون من $3d$ إلى $4p$. يلي ذلك حدوث تهجين dsp^2 الملائم لتكوين معقد مربع مستو.

ثانياً: نظرية المجال البلوري: هي نظرية إلكتروستاتيكية تفترض أن التأصر (الترابط) في معقد ما : " هو نتيجة تجاذب الكتروستاتيكي نقي بين أيون الفلز المركزي الموجب و الليجندات المحيطة بها كنقاط مشحونة " ، فيكون الترابط أيوني نقي .

❖ أنواع المدار d : (مدارات d الخمسة ليست متماثلة)

1. مدارات t_{2g} و التي توجه فيها فصوص المدار d بين المحاور (x, y, z) .

و هي : $(d_{x-y}, d_{x-z}, d_{y-z})$

▪ حيث تدل الرموز على مايلي:

(t triplet degenerate أي ثلاثة مدارات متساوية في الطاقة ، بين المحاور بزاوية 90°

(g grade متماثل حول مركز المحاور.

(2 غير متماثل حول المستوى .

2. مدارات e_g و فيها توجه الفصوص على طول المحاور.

و هي : $(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$

▪ حيث تدل الرموز على مايلي:

(e doublet degenerate أي مدارين متساويين في الطاقة.

(g grade متماثل حول مركز المحاور.

❖ وتعتمد النظرية على الافتراض الآتي :

1. تعامل الليجاندات كأنها شحنات متمركزة .

2. لا يوجد تداخل بين مدارات الفلز و مدارات الليجاندات .

3. التداخل الوحيد بين أيون الفلز و الليجاند هو تجاذب و تنافر الكتروستاتيكي نقي ، فيكون

الترابط بين الفلز و الليجاند أيوني نقي ، (Ionic Interaction)

❖ نفترض أن هذا الأيون الفلزي قد تم وضعه في مركز كرة مشحون بشحنة سالبة ، فإن قيمة

طاقة المدارات الخمس سترتفع نظرا للتنافر الموجود بين المجال الكروي سالب الشحنة و

الالكترونات الموجودة على الفلز، و لكن تبقى مدارات d الخمس أيضا متساوية الطاقة و

لكن عند مستوى أعلى من حالة الأيون الحر.

spherical field

مجال كروي

free ion

أيون حر

ⓧ أولاً: تأثير المجال البلوري في مترابطات ثمانية الأوجه: (عدد التاسق 6)

في المترابطات ثمانية الأوجه ، فإن الفلز سوف يكون في مركز ثماني الأوجه ، و سوف تكون الليجانندات الستة عند أركان هذا الشكل ، و لو وضع هذا الشكل في مكعب ، نجد أن الفلز يقع في مركز المكعب، و تقع الليجانندات في مركز الأسطح الستة لهذا المكعب.

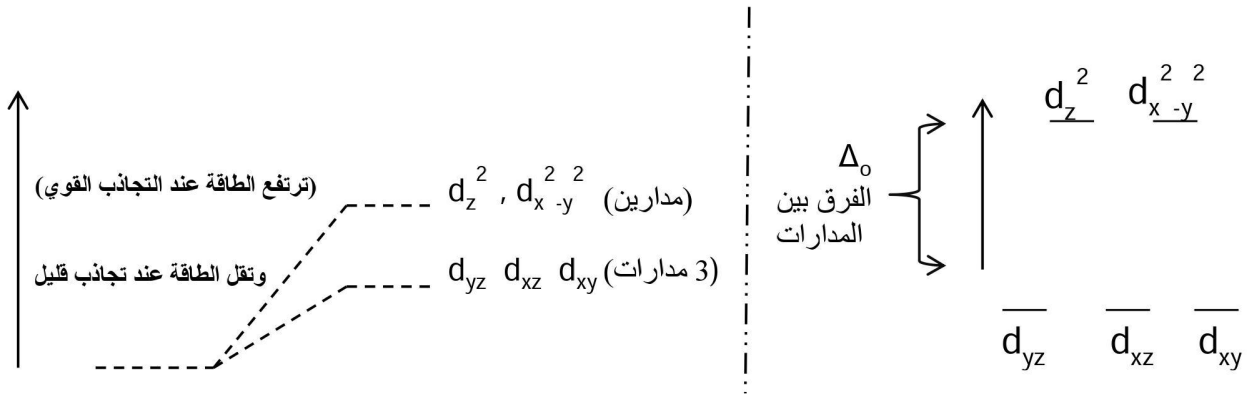
• فإن المدار d سوف ينقسم إلى مجموعتين ذات طاقة :

1. مجموعة المدارات $e_g (d_z^2, d_{x^2-y^2})$: ذات الطاقة العالية .

و هما مداران وتكون مواجهة لليجانندات. و يكون ارتفاع كل مدار بمقدار $+0.6 \Delta_0$.

2. مجموعة المدارات $t_{2g} (d_{yz}, d_{xz}, d_{xy})$: ذات الطاقة المنخفضة .

و هي ثلاث مدارات تقع بين الليجانندات. و يكون انخفاض كل مدار بمقدار $-0.4 \Delta_0$.



Δ_0 = هي طاقة المجال البلوري وحدتها نفس وحدة الطاقة الجول و الكالوري

و فيما يلي مخطط مستويات الطاقة للمدارات d في المجال ثمانى الأوجه