

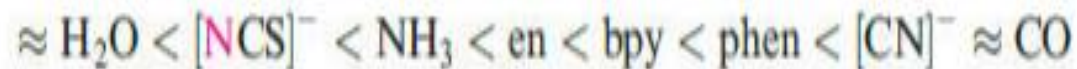
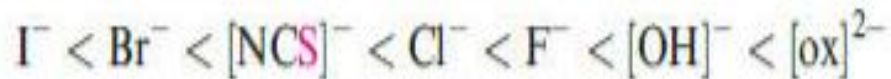
# الكيمياء اللاعضوية IV كيمياء العناصر الانتقالية



م. شيماء عادل محمد  
مدرس المادة

# العوامل المؤثرة على قيمة $10Dq$

أولاً- طبيعة الليكاند والتي يمكن تصنف على اساس مايسمى السلسلة الطيفوكيميائية spectrochemical series والمبينة ادناه:

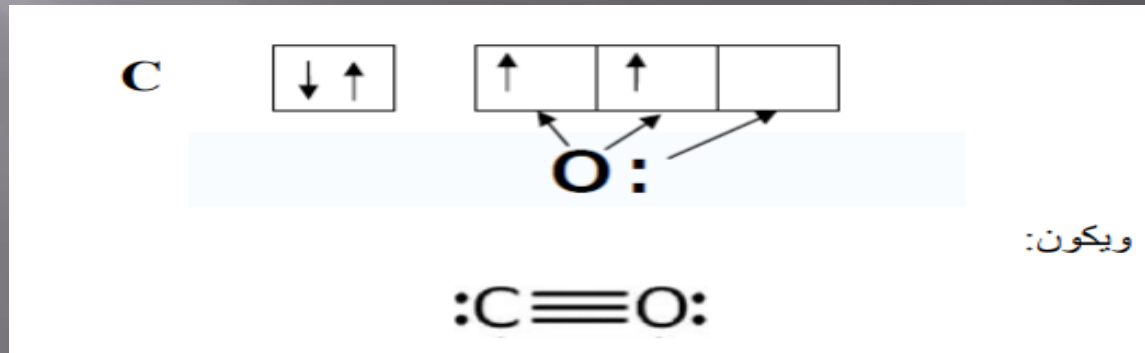


weak field ligands  $\longrightarrow$  strong field ligands  
increasing  $\Delta_{oct}$

- 
- حيث تزداد قيمة  $\Delta_{oct}$  من يسار السلسلة الى يمينها أي ان CO يكون هو الاعلى -قيمة في طاقة الانفصام البلوري ويسمى الليكاند القوي ، بينما يعتبر I هو الاضعف ليكاند . لاحظ في السلسلة الفقرات التالية 1- : ان الهاليدات ( ايونات الهالوجينات) تكون الاضعف في السلسلة وان اليوديد - I في نهاية سلسلة الهالوجينات هو الاضعف كليكاند ( من بين ذرات مجموعة الهالوجينات
- 2- بعد الهالوجينات ، تكون الليكاندات الحاوية على الاوكسجين الأقوى

3- تزداد قوة الليكاندات تدريجا عندما تكون الذرة المانحة هي النتروجين ، وللمقارنة بين هذه الليكاندات فان الامونيا هي الأضعف مقارنة بالليكاندات اخرى.

4- أما الليكاند الأقوى بين كل هذه الليكاندات هي عندما يكون هناك مزدوج الكتروني غير مشارك على ذرة الكربون او شحنة سالبة على ذرة الكربون -ايضا مثل CO , CN للتذكير CO : تحتوي على مزدوج الكتروني على ذرة الكربون وحسب ما موضح ادناه



□ أما CN فيمكن للطالب تشخيص موقع الشحنة السالبة على الكربون على اعتبار ان النتروجين له ثلاث ارتباطات بينما الكربون له اربع ارتباطات ..

□ ٥- ( NCS ) تكرر في السلسلة مرتين ، احداها قريبة من منطقة المجال الضعيف ، وهذه عندما يكون ارتباطها كليكاند من جهة ذرة الكبريت S والثانية عندما يكون الارتباط من جهة ذرة النتروجين وهذه تكون باتجاه المجال الأقوى والقريبة على الأمونيا .

- ثانيا: تعتمد قوة المجال البلوري ايضا على الحالة التأكسدية ، لفلز  $\Delta_{oct}$  ، معين كلما زادت الحالة التأكسدية للايون كلما زادت قيمة وهذا مرتبط بالحجم الأيوني ، فزيادة الحالة التأكسدية تعني نقصان الحجم الأيوني وهذا بدوره يزيد من قوة حامض لويس للايون الجدول التالي يبين هذه المفاهيم

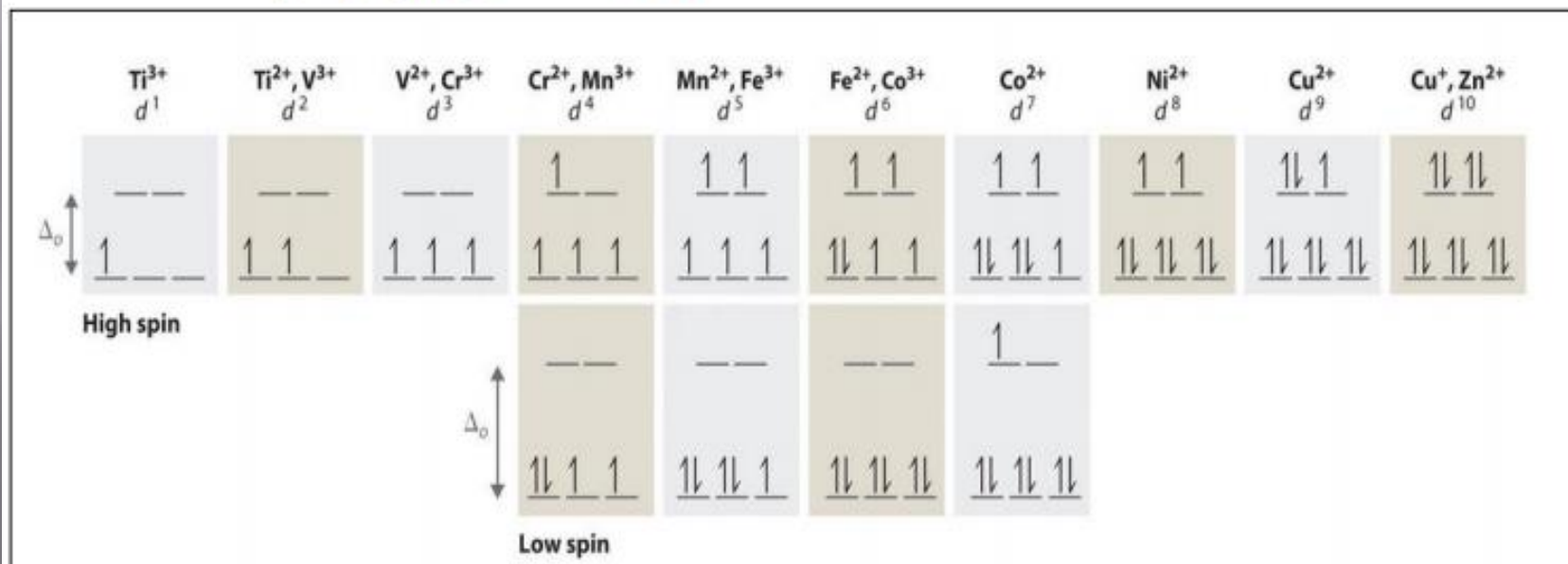
Complex	$\Delta / \text{cm}^{-1}$
$[\text{TiF}_6]^{3-}$	17 000
$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	20 300
$[\text{CrF}_6]^{3-}$	15 000
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	17 400
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	14 100
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	21 600

Q- which is more  $\Delta_{oct}$  ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$  or  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$  and

Why?

Exercise : discuss the following :

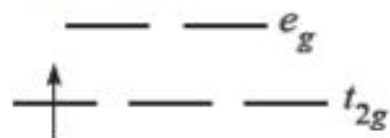
Complex	$\Delta / \text{cm}^{-1}$
$[\text{CoF}_6]^{3-}$	13 100
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	22 900
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	10 200
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	24 000
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	18 200
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	9 300



## Crystal field stabilization energy

For high- and low-spin octahedral complexes

For a  $d^1$  system, the ground state corresponds to the configuration  $t_{2g}^1$ . With respect to the barycentre, there is a stabilization energy of  $-0.4 \Delta_{\text{oct}}$

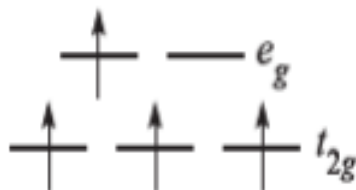


$$\text{CFSE} = -(4 \times 0.4)\Delta_{\text{oct}} + (2 \times 0.6)\Delta_{\text{oct}} = -0.4\Delta_{\text{oct}}$$

$$\text{CFSE} = -(2 \times 0.4)\Delta_{\text{oct}} = -0.8\Delta_{\text{oct}}$$



For  $d^4$  high spin:



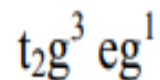
Exercise -1: give the electron configuration for the following  
**CFSE**

$$\text{CFSE} = -(3 \times 0.4)\Delta_{\text{oct}} + 0.6\Delta_{\text{oct}} = -0.6\Delta_{\text{oct}}$$

Exercise -2 : calculate **CFSE** for the following electron configuration

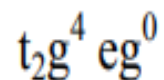


مثال على ذلك  $d^4$  حيث يمتلك احتمالين للترتيب الالكتروني ، الاول ان يكون:



أي بمعنى high spin ،

والثاني يكون:



□ اي بمعنى spin low ، وان الاحتمال الافضل بينهما يعتمد على أي منهما يكون المفضل من ناحية الطاقة ، هل الافضلية لازدواج الالكترين الرابع ونزوله الى المستوى t2g أم بقاءه بشكل منفرد في المستوى الاعلى eg. هناك عاملين مؤثرين على طاقة الازدواج P " " والتي تعرف بانها الطاقة اللازمة لانتقال الكترين منفردين في اوربيتالين مختلفين الى الازدواج في اوربيتال واحد.

- 1- الفقدان في الطاقة التبادلية الناتجة عن ازدواج الكترولين.
- 2- التنافر بين الالكترونات نتيجة وجود الكترولين (شحنتين سالبتين) في اوربييتال واحد.

وبالعودة الى مثال  $d^4$  فعندما يكون التوزيع الالكتروني  $t_2g^3 eg^1$  بمعنى high spin فستكون قيمة CFSE :

$$CFSE = -(3 \times 0.4)\Delta_{oct} + 0.6\Delta_{oct} = -0.6\Delta_{oct}$$

وعندما يكون low spin وبالتوزيع  $t_2g^4 eg^0$  اي هناك اوربييتال في المستوى الادنى تحتوي على مزدوج الكتروني فستكون قيمة CFSE هي  $-\Delta_0 1.6$  مضاف لها عامل اخر وهو طاقة الازدواج " P " أي تكون الحصييلة:

$$-\Delta_0 1.6 + 1p$$

مثال اخر  $d^6$  ، فان كان الترتيب high spin فهناك اربعة الكترونات في  $t_2g$  ( اي احد اوربيبتالات هذا المستوى يحتوي على مزدوج الكتروني) والكترونين متواجدة بشكل منفرد في المستوى eg وتكون قيمة CFSE :

$$CFSE = -(4 \times 0.4)\Delta_{oct} + (2 \times 0.6)\Delta_{oct} = -0.4\Delta_{oct}$$

وعلى الرغم من وجود مزدوج الكتروني في احد اوربيبتالات المستوى  $t_2g$  فليس هناك ضرورة لادخال p ضمن الحسابات لان الالكترونات اصلا مترتبة ضمن القاعدة Abfu.

في حالة  $d^6$  high spin فان هذه الحالة تقتضي نزول الالكترونات المنفردة في المستوى eg الى المستوى  $t_2g$  وهذا يعني بالضرورة اضافة 2P الى حسابات CFSE لتكون المحصلة :

$$CFSE = -\Delta_0 2.4 + 2P$$

وهنا تجدر الاشارة الى ان طاقة الازدواج P هي العامل المهم في تحديد ان كان الترتيب هو من نوع low spin or high spin وان هذا الامر يخضع الى

وهنا تجدر الإشارة الى ان طاقة الازدواج  $P$  هي العامل المهم في تحديد ان كان الترتيب هو من نوع low spin or high spin وان هذا الامر يخضع الى القاعدة التالية:

For high-spin:  $\Delta_{\text{oct}} < P$

For low-spin:  $\Delta_{\text{oct}} > P$

وهنا يدخل الليكاند كعامل مهم في تحديد قيمة  $P$  فان كان الليكاند من نوع strong field ligand مثل  $\text{CN}^-$  فان المعقد يتجه الى ان يكون low spin.

اما ان كان الليكاند هاليد ، فان المعقد يتجه الى ان يكون high spin ، وعلى العموم لا يمكن معرفة high and low بشكل نظري الا بمعرفة قيمة  $\Delta_0$  و  $P$  ولكن تجريبيا او عمليا بالامكان استنتاج ذلك من خلال مقدار المغناطيسية:

if we know from magnetic data that  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  is low-spin, then from the spectrochemical series we can say that  $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$  and  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  will be low-spin. The only common high-spin cobalt(III) complex is  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ .

## تنبيه : كلما تقدم من ملاحظات يخص Octahedral crystal field

لاحظ الجدول التالي:

**Table 20.3** Octahedral crystal field stabilization energies (CFSE) for  $d^n$  configurations; pairing energy,  $P$ , terms are included where appropriate (see text). High- and low-spin octahedral complexes are shown only where the distinction is appropriate.

$d^n$	High-spin = weak field		Low-spin = strong field	
	Electronic configuration	CFSE	Electronic configuration	CFSE
$d^1$	$t_{2g}^1 e_g^0$	$-0.4\Delta_{\text{oct}}$		
$d^2$	$t_{2g}^2 e_g^0$	$-0.8\Delta_{\text{oct}}$		
$d^3$	$t_{2g}^3 e_g^0$	$-1.2\Delta_{\text{oct}}$		
$d^4$	$t_{2g}^3 e_g^1$	$-0.6\Delta_{\text{oct}}$	$t_{2g}^4 e_g^0$	$-1.6\Delta_{\text{oct}} + P$
$d^5$	$t_{2g}^3 e_g^2$	0	$t_{2g}^5 e_g^0$	$-2.0\Delta_{\text{oct}} + 2P$
$d^6$	$t_{2g}^4 e_g^2$	$-0.4\Delta_{\text{oct}}$	$t_{2g}^6 e_g^0$	$-2.4\Delta_{\text{oct}} + 2P$
$d^7$	$t_{2g}^5 e_g^2$	$-0.8\Delta_{\text{oct}}$	$t_{2g}^6 e_g^1$	$-1.8\Delta_{\text{oct}} + P$
$d^8$	$t_{2g}^6 e_g^2$	$-1.2\Delta_{\text{oct}}$		
$d^9$	$t_{2g}^6 e_g^3$	$-0.6\Delta_{\text{oct}}$		
$d^{10}$	$t_{2g}^6 e_g^4$	0		

# تأثير المجال الليكاندي للمعقدات الرباعية السطوح

## Splitting of d orbitals in Tetrahedral Complexes

أحد الأشكال الهندسية التي تتخذها المعقدات ذات التناسق الرباعي هو شكل رباعي السطوح وفي هذا الترتيب تكون الليكاندات اقرب لاوربيتالات  $t_{2g}$  منها لاوربيتالات  $e_g$  وبذلك فإن اوربيتالات  $t_{2g}$  سوف تعاني تناقرا اشد مما تعانيها اوربيتالات  $e_g$  وبالتالي سترتفع الطاقة لاوربيتالات  $t_{2g}$  على عكس ما هو عليه في حالة ثماني السطوح ولوجود عدد أقل من الليكاندات فإن طاقة الانقسام في حالة رباعي السطوح تكون اقل مما هو عليه في حالة ثماني السطوح للأسباب التالية :

أولا : نظرا لوجود أربعة ليكاندات بدلا من ستة .

ثانيا : أن اوربيتالات  $d$  لا تتكيف بصورة جيدة مع التناظر الرباعي السطوح.

و هكذا فإن الإنقسام في رباعي الأوجه  $\Delta_t$  سوف يساوي تقريبا  $4/9$  الانقسام الموجود في ثماني الأوجه  $\Delta_0$  وذلك عند ثبات بقية العوامل



$$\Delta t = 4/9 \Delta_0$$

و نظرا لأن قيمة  $\Delta_t$  في رباعي الأوجه دائما أصغر من  $\Delta_0$  في ثماني الأوجه ، فالمعقدات رباعية الأوجه دائما ما تفضل عدم ازدواج الإلكترونات و يعطي برم عالي ( High spin ) مع جميع الليكاندات سواء كانت قوية أو ضعيفة ، حيث تكون طاقة الازدواج أكبر من قيمة طاقة المجال البلوري ( $p > \Delta_0$ ).

كما نجد أن قيمة CFSE في ثماني الأوجه سوف تكون أكبر من قيمة CFSE في رباعي الأوجه . ومن مقارنة قيم CFSE في كل من رباعي السطوح و ثماني السطوح في جدول أدناه ، فإنه يتبين بأن الترتيبات  $d^0$  ,  $d^5$  ,  $d^{10}$  سوف تساوي صفرا في كل من المعقدات رباعية السطوح و ثماني السطوح انظر الجدول التالي:

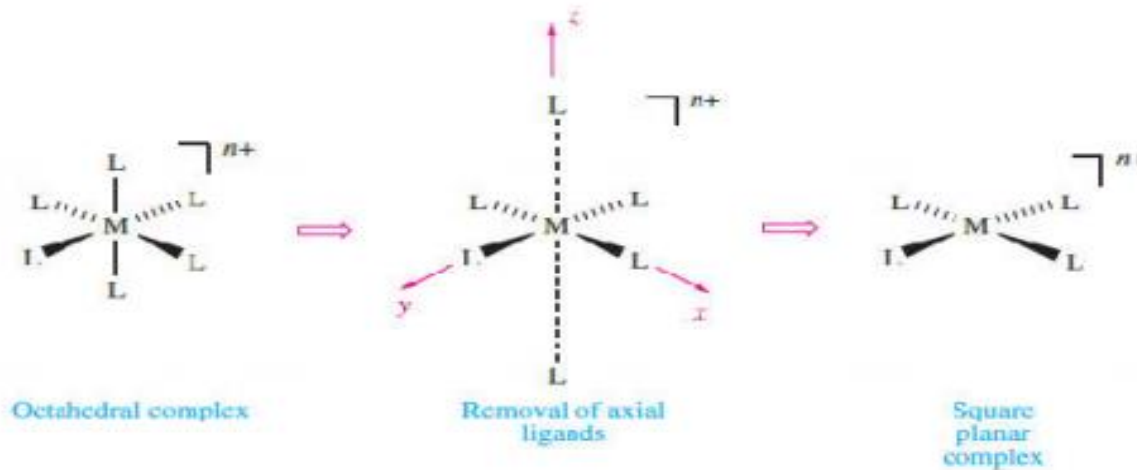
# قيم C.F.S.E في حالتها High spin & Low spin

CFSE

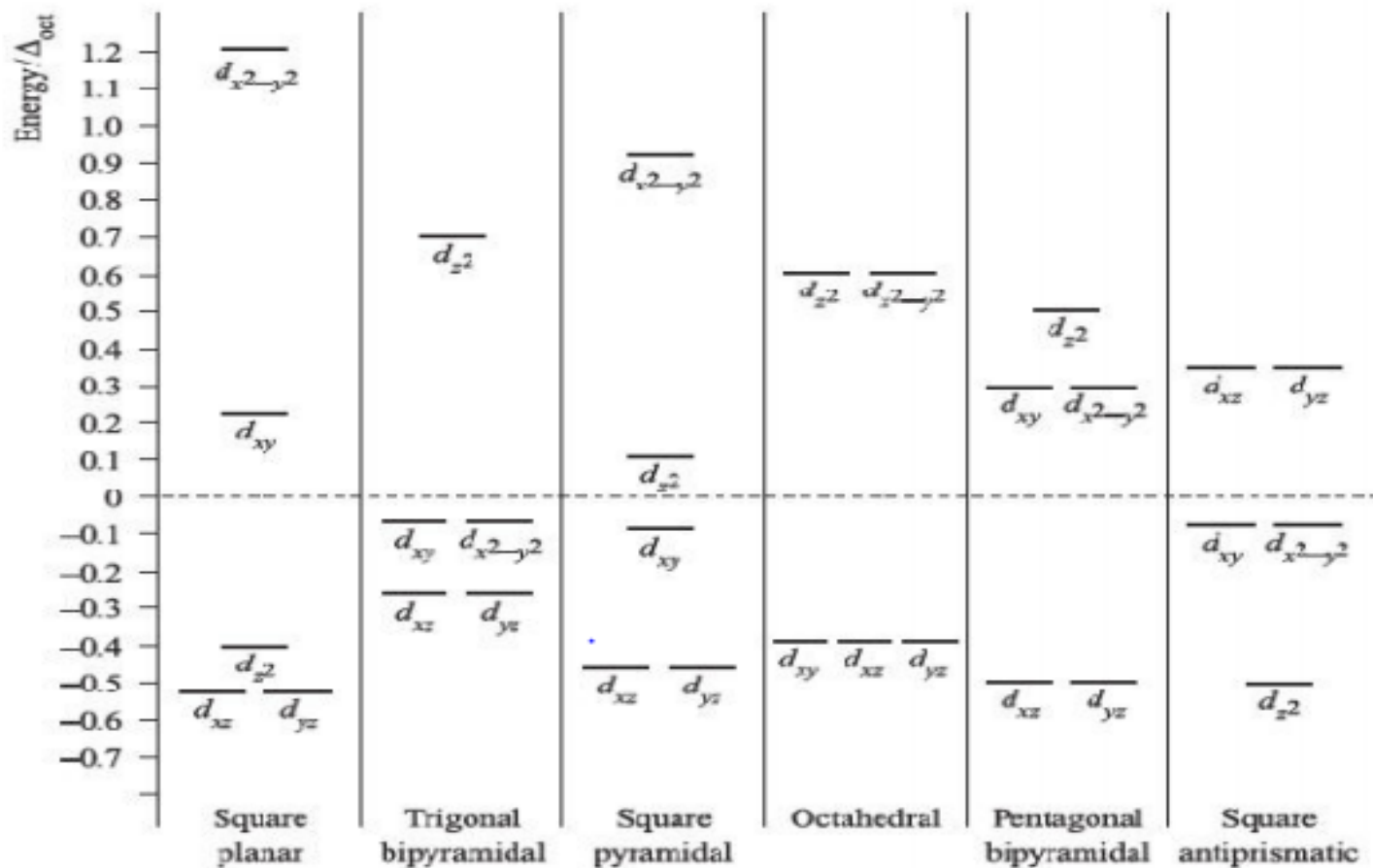
$D^n$	High spin (HS)	Low spin (LS)	Tetrahedral
D	Octahedral	Octahedral	Complexes
$d^1$	-0.4	-0.4	-0.6
$d^2$	-0.8	-0.8	-1.2
$d^3$	-1.2	-1.2	-0.8
$d^4$	-0.6	-1.6	-0.4
$d^5$	0	-2.0	0
$d^6$	-0.4	-2.4	-0.6
$d^7$	-0.8	-1.8	-1.2
$d^8$	-1.2	-1.2	-0.8
$d^9$	-0.6	-0.6	-0.4
$d^{10}$	0	0	0

# The square planar المستوي المربع

الترتيب المربع المستوي لليكند يمكن ان يشتق من (octahedral) وذلك بحذف ليكندين بوضع ترانس ، في حالة حذف الليكندات على المحور Z ينتج عنه استقرار كبير للاوربييتال  $dz^2$  وانخفاض طاقات الاوربييتالات  $dxz, dyz$



وعلى العموم بالامكان توضيح مستويات الطاقة لانقسام الاشكال في نظرية المجال البلوري وفق المخطط التالي



Reference: CATHERINE E. HOUSECROFT AND ALAN G. SHARPE ,  
INORGANIC CHEMISTRY, 2nd edition ,2005.