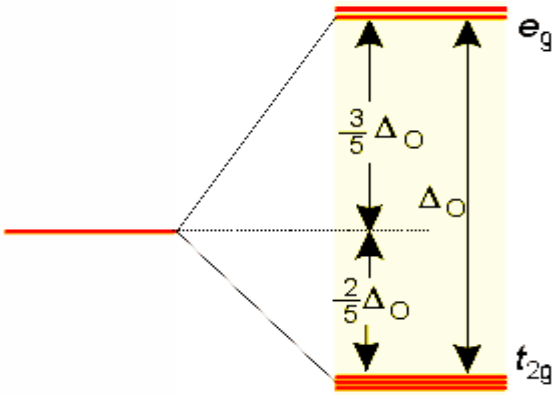
تكمله محاضره ١٠

مخطط مستويات الطاقة للمدارات d في المجال ثماني الأوجه

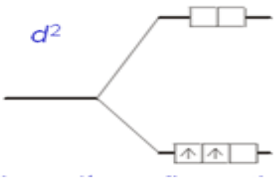


وتعطى الطاقة الكلية لثبات المجال البلوري من المعادلة :

$$CFSE = -0.4\ \Delta_o\ n_{t2g} + 0.6\ \Delta_o\ n_{eg}$$

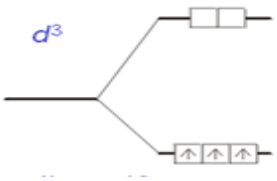
وطاقة استقرار المجال البلوري تساوي صفرا في حالة الأيونات ذات التركيب ، d^{10} ، d^0 ، في مجالات كل من الليكاندات الضعيفة و القوية . في حين أن كل التركيبات الأخرى يكون لها طاقة استقرار للمجال البلوري ، و التي تزيد الثبات الثيرموديناميكي للمعقدات.

أمثلة: اكتب التوزيع الالكتروني للأيونات d^2 , d^3 , d^4 في مجال ثماني السطوح (أوكتاهيدرالي) قوي و ضعيف ، ثم أحسبي طاقة استقرار المجال البلوري CFSE



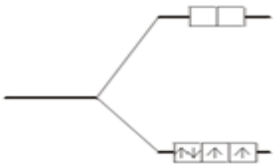
$\mathbf{d^2}$: $(t_{2g})^2(e_g)^0$

CFSE $= 2 * -0.4\Delta_o = -0.8\ \Delta_o$



$\mathbf{d^3}$: $(t_{2g})^3(e_g)^0$

CFSE $= 3 * -0.4\Delta_o = -1.2\ \Delta_o$

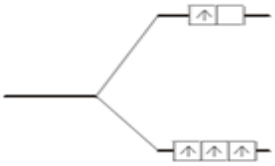


$\mathbf{d^4}$: $(t_{2g})^4(e_g)^0$ (low spin)

CFSE $= 4 * -0.4\Delta_o + p = -1.6\Delta_o + p$

$\Delta_o > p$

طاقة الازدواج > طاقة استقرار المجال البلوري

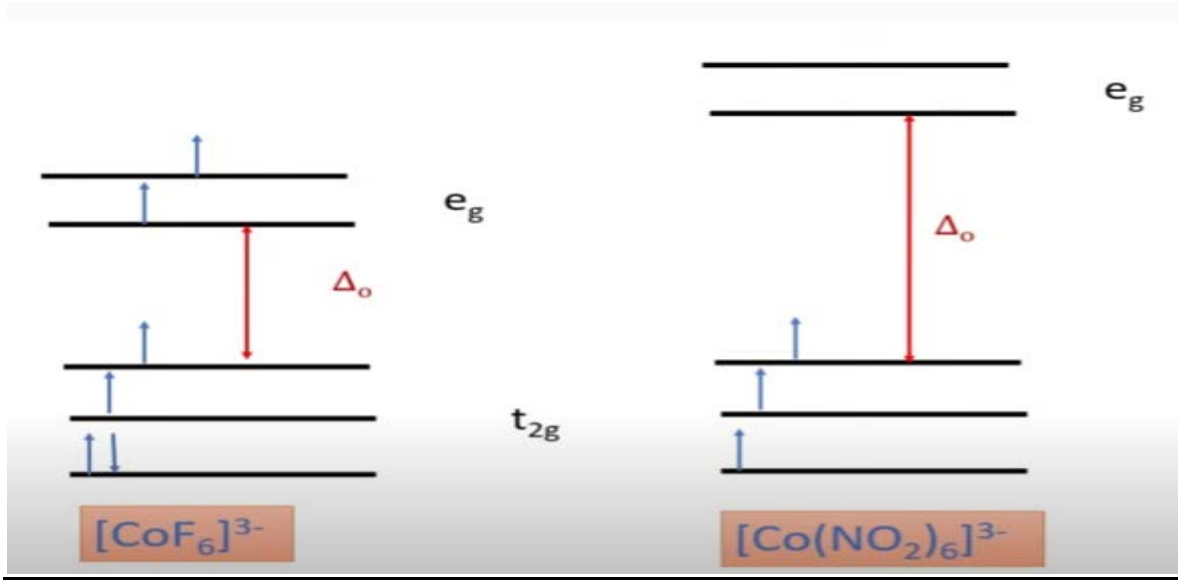


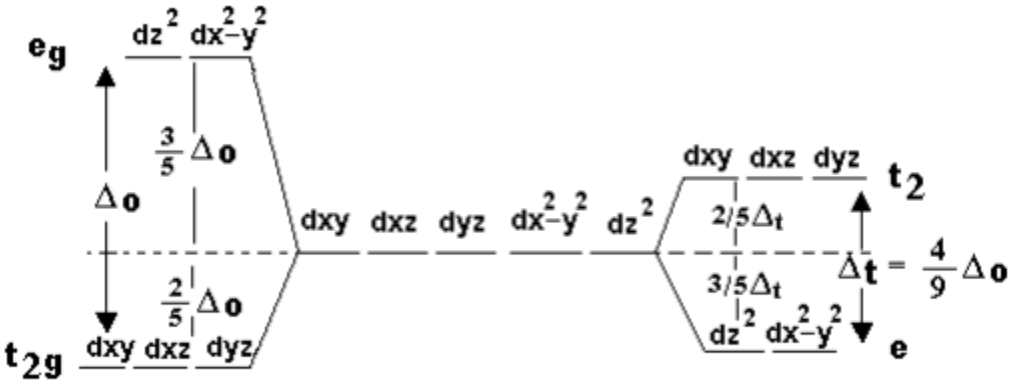
$\mathbf{d^4}$: $(t_{2g})^3(e_g)^1$ (high spin)

CFSE $= 3 * -0.4\Delta_o + 1 * +0.6 = -0.6\Delta_o$

$\Delta_o < p$

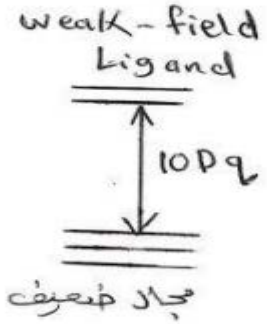
طاقة الازدواج < طاقة استقرار المجال البلوري

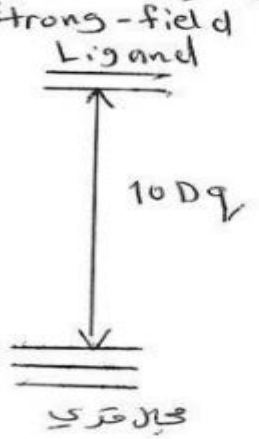




انشطار مدارات d الخمسة في مجال ليكاندي ثماني السطوح

ملاحظة :- في حالة المجال الضعيف تكون المسافة 10Dq قصيرة
أما في حالة المجال القوي تكون المسافة 10Dq طويلة
وهذا يدل على أن الانقسام صغير في حالة المجال الضعيف بينما يكون الانقسام كبير في حالة المجال القوي





نستنتج بأن (مجال ضعيف) 10Dq < 10Dq (مجال قوي)

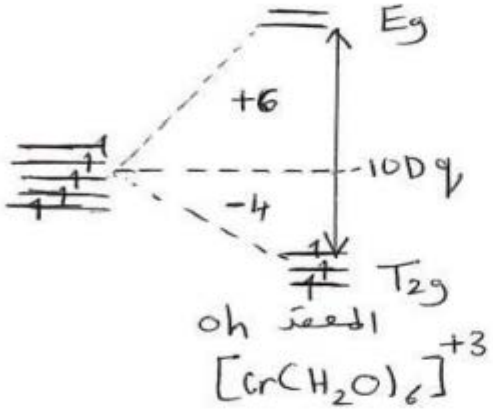
واجب / أحسب CFSE لمعقدين $[CrCH_2O)_6]^{+2}$ ، $[Cr(CN)_6]^{-4}$

مثال: أن قيمة $10Dq$ أو Δ_o للأيون $[Cr(H_2O)_6]^{+3}$ هي $17400cm^{-1}$
مما هي طاقة أستقرار المجال البلوري لهذا الأيون Cr^{+3}

الحل :- Cr يقع ضمن سلسلة 3d ليكاند H_2O ضعيف المعقد ذو برم عالي high spin

$$_{24}Cr = [Ar]_{18}\ 3d^5\ 4s^1$$

$$Cr^{+3} = [Ar]_{18}\ 3d^3\ 4s^0$$



oh المعقد

$[Cr(H_2O)_6]^{+3}$

$CFSE = -4(3) + 6(0)$
$= -12Dq$

الترتيب الأركتروني $T_{2g}^3\ E_g^0$

بما أنه $10Dq = 17400$ فأن $Dq = \frac{17400}{10}$

$CFSE = 3(-4) = 12Dq$

$CFSE = -12 \times \frac{17400}{10}$ أو $\Rightarrow \frac{-12}{10} \times 17400$