

5.111 Ders Özeti #28

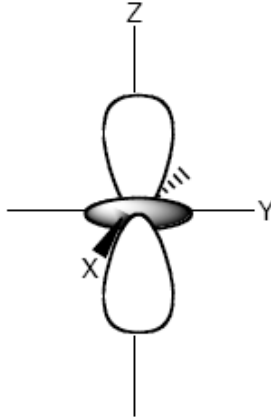
Geçiş Metalleri: Kristal Alan Teorisi

Bölüm 16 s 681-683 (3. Baskıda s 631-633)

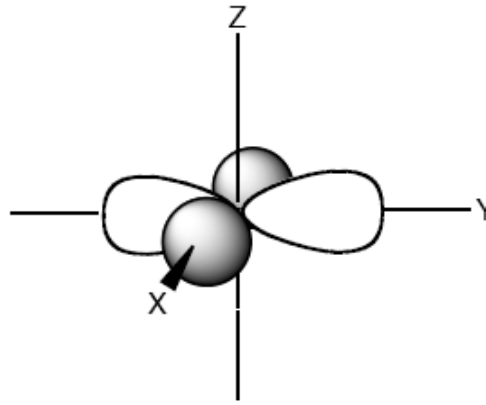
Cuma Günü'nün materyali

d OrbitaleriBeş d orbitali vardır: d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}

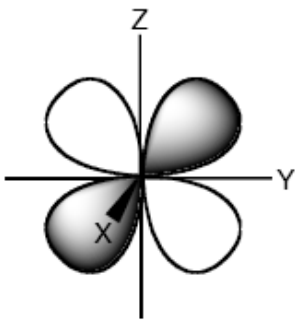
Bunların şekillerini çizmeniz gerekebilir.



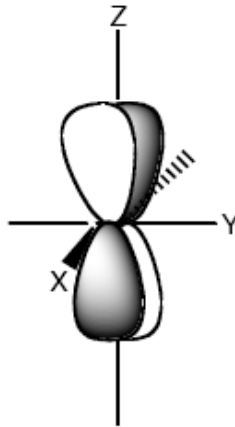
d_{z^2} z ekseninde maksimum genliğe ve xy düzleminde bir halkaya sahiptir.



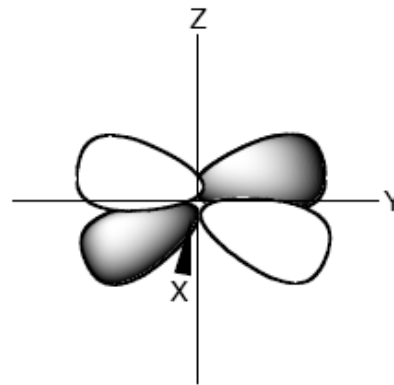
$d_{x^2-y^2}$, x ve y ekseninde maksimum genliğe sahiptir.



d_{yz} , y ve z ekseninde arasında 45° lik açıda bir maksimuma sahiptir.



d_{xz} , x ve z ekseninde arasında 45° lik açıda bir maksimuma sahiptir.



d_{xy} , x ve y ekseninde arasında 45° lik açıda bir maksimuma sahiptir.

 Bugünün materyali

Kristal alan ve ligant alan teorileri geçiş metallerinin koordinasyon komplekslerinin özelliklerini açıklamak için geliştirilmiştir.

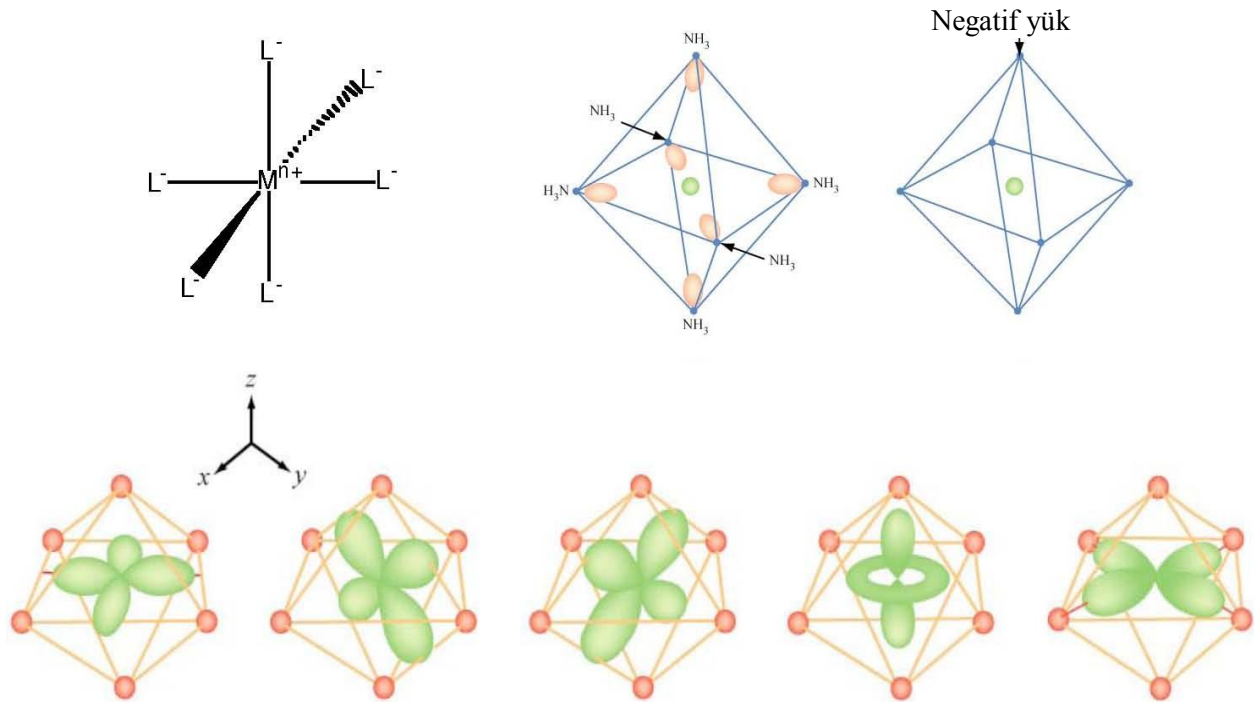
Teorilerin arkasındaki temel düşünce şudur:

Belli bir yükseltgenme basamağındaki bir metal iyonu, bir grup ligant ile çevrelenmiş koordinasyon küresinin merkezine konursa, komplekste metalin d orbitallerinin enerji seviyesi serbest metal iyonlarınıninkinden daha farklı olacaktır.

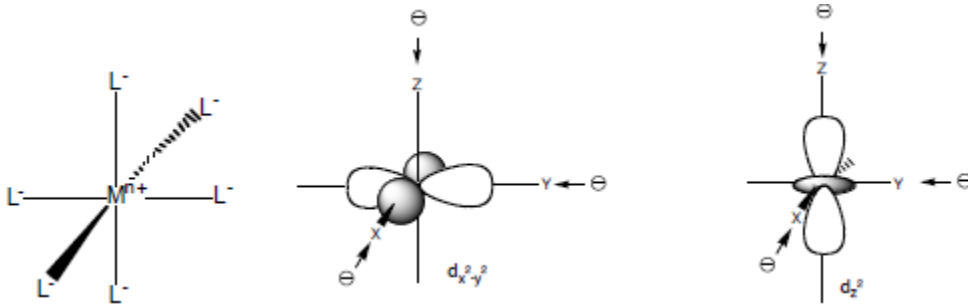
Kristal alan teorisi temel olarak, metal-ligant bağınyı iyonik olarak tanımlar.

Ligant alan teorisi koordinasyonda iyonik katkı kadar kovalent katkıyı da dikkate alır. Geçiş metal kompleksleri için oldukça güçlü bir tanım sağlar. Ancak, bu dersin kapsamı dışındadır. (bu konu ile ilgilenirseniz 5.03 dersini alabilirsiniz).

Kristal Alan Teorisi ligantları negatif nokta yükler gibi kabul eder ve negatif nokta yükler ile d-orbitalleri arasındaki itmeyi temel alır.

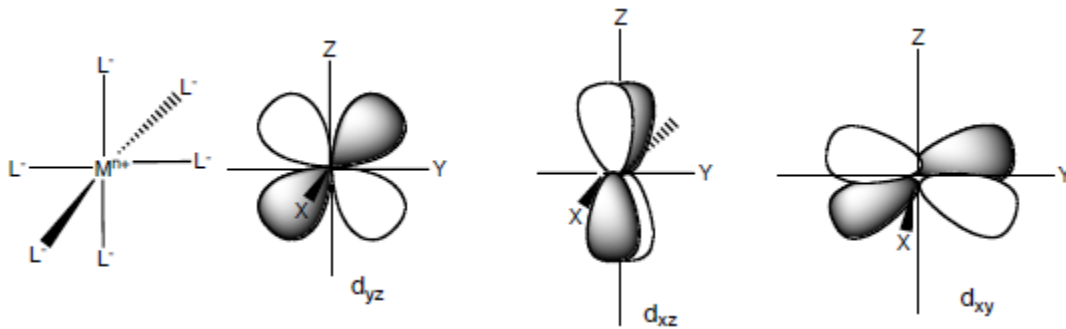


Ligantın (L) nokta yüklerinin metalin (M^{n+}) d_z^2 ve $d_{x^2-y^2}$ orbitallerine doğru yönelmesi büyük bir itme oluşturur. d_z^2 ve $d_{x^2-y^2}$ orbitalleri aynı miktarda kararsızlaşır. Yani, d_z^2 ve $d_{x^2-y^2}$ eşenerjili (dejenere) orbitallerdir. d_z^2 ve $d_{x^2-y^2}$ orbitalleri, d_{xy} , d_{yz} , ve d_{xz} orbitallerinden daha fazla kararsızlaşır.

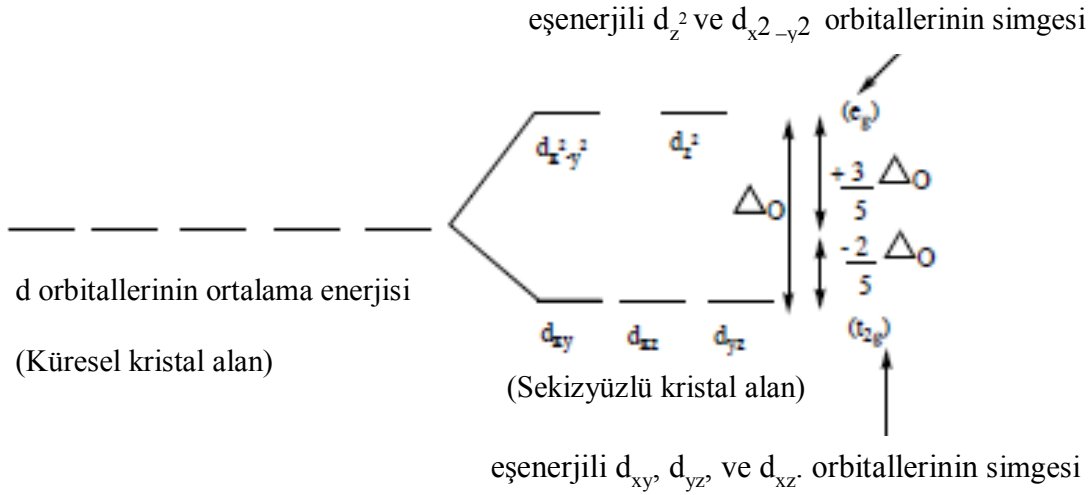


İtme fazla – d_{xy} , d_{yz} , ve d_{xz} ye göre kararsızlaşmış

Ligantın nokta yükleri, d_{xy} , d_{yz} , ve d_{xz} orbitallerinin arasına yönelmiştir (onlarla aynı doğrultuda değil). d_{xy} , d_{yz} , ve d_{xz} orbitalleri, d_z^2 ve $d_{x^2-y^2}$ orbitallerine göre kararlı hale geçer ve her üçü de aynı miktarda kararlılık kazanır (yani, d_{xy} , d_{yz} , ve d_{xz} orbitalleri eşenerjilidir).



İtme az – d_z^2 ve $d_{x^2-y^2}$ ye nazaran kararlı



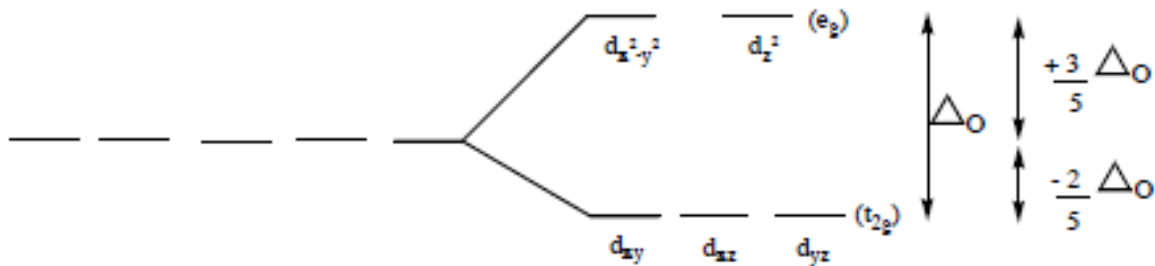
Δ_o , e_g and t_{2g} orbitalleri arasındaki yarıлма farkıdır = sekizyüzlü alan yarıлма enerjisi
(alt indis "o" oktahedrali simgeler, Δ_o)

Toplam enerji korunduğu için, küresel kristal alana nazaran üç t_{2g} orbitalinin enerjisi $(2/5) \Delta_o$ kadar düşer ve iki e_g orbitalinin enerjisi $(3/5) \Delta_o$ kadar yükselir.

Örnek 1. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{Br}_3]$

- Cr un yükseltgenme basamağı nedir?
- d sayımını bulun.
- sekizyüzlü kristal alan yarıлма diyagramını çizin.

Oktahedral kristal alan yarıлма diyagramı



(d) d^n elektron dizilişini yazın:

(e) Kristal Alan Kararlılık Enerjisini (KAKE) tahmin edin – kuramsal küresel kristal alana nazaran enerji değişimi.

KAKE =

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

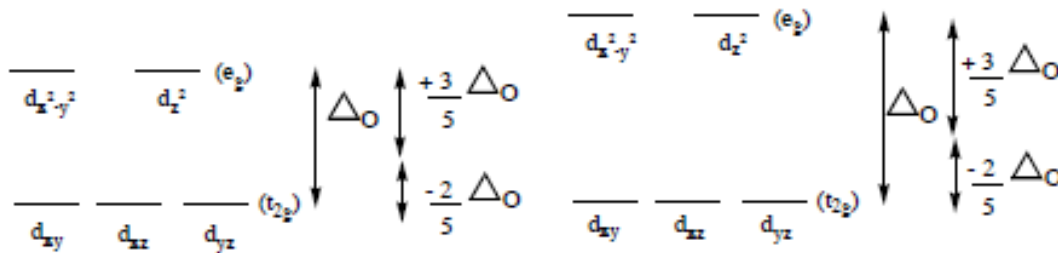
(a) Mn^{3+} 'ın yükseltgenme basamağı nedir?

(b) d sayımını bulun.

c) sekizyüzlü kristal alan yarıma diyagramını çizin.

Mn^{3+} için iki tane sekizyüzlü kristal alan yarıma diyagramı mümkündür: bir tanesinde Δ_o nin büyüklüğü eşleşme enerjisinden (EE) daha küçüktür, diğerinde daha büyüktür. Eşleşme enerjisi(EE) elektron-elektron itme enerjisidir.

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



Zayıf alan ($\Delta_o < EE$)

Kuvvetli alan ($\Delta_o > EE$)

(d) d^n elektron dizilişi =

d^n elektron dizilişi =

küçük Δ_o (zayıf sekizyüzlü alan)

($\Delta_o < EE$). Elektronlar, e_g ve t_{2g} orbitallerine tek tek ve mümkün olan çok sayıda paralel spin verecek şekilde yerleştirilir.

Elektronların bu düzenlenmesi çok sayıda eşleşmemiş elektron sağlar (yüksek spin).

büyük Δ_o (kuvvetli sekizyüzlü alan)

($\Delta_o > EE$). Elektronlar düşük enerjili t_{2g} orbitallerinde eşleştirilir. t_{2g} orbitalleri doluncaya kadar e_g orbitalleri doldurulmaz.

Elektronların bu düzenlenmesi az sayıda eşleşmemiş elektron sağlar (düşük spin).

NOT: $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ kompleksindeki Mn^{3+} yüksek spindir, niçin? Buna geri döneceğiz.

(e) Kristal Alan Kararlılık Enerjisini (KAKE) tahmin edin.

Yüksek spin $\text{Mn}^{3+} d^4$

Düşük spin $\text{Mn}^{3+} d^4$

KAKE =

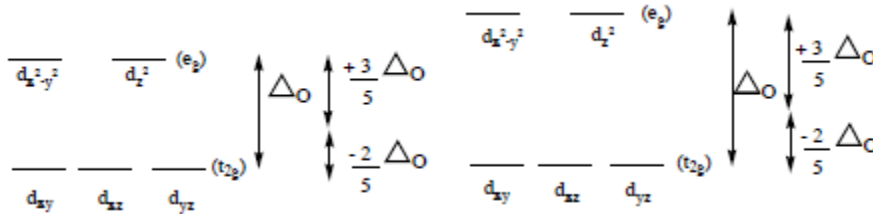
KAKE =

Örnek 3. Sekizyüzlü koordinasyon kompleksinde Co^{2+} merkez atomunun

(a) yükseltgenme sayısını bulun (verilmiştir).

(b) d sayımını bulun.

(c) sekizyüzlü kristal alan yarılma diyagramını çizin.



Zayıf alan

Kuvvetli alan

_____ Spin

_____ Spin

(d) d^n elektron dizilişi =

d^n elektron dizilişi =

(e) KAKE =

KAKE =