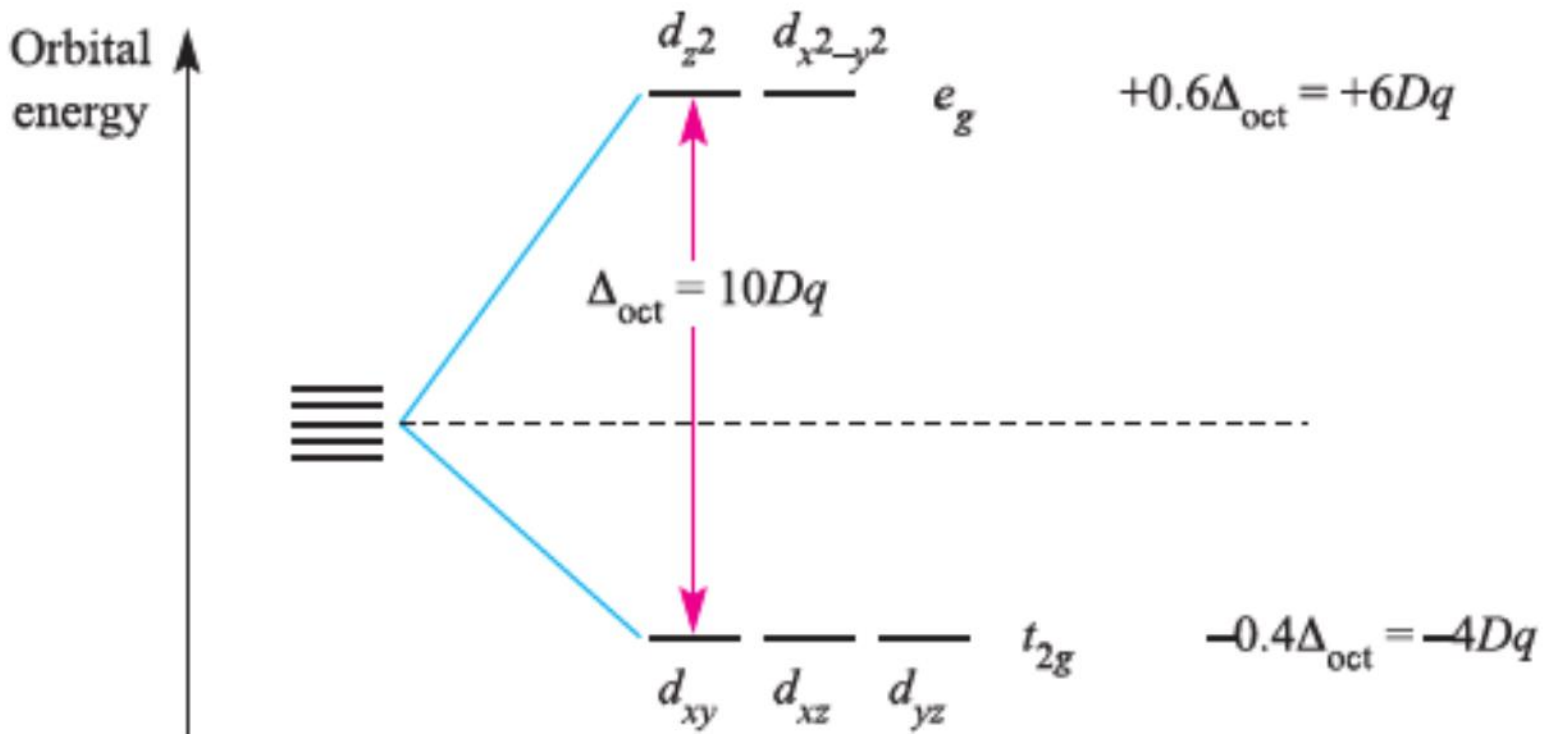
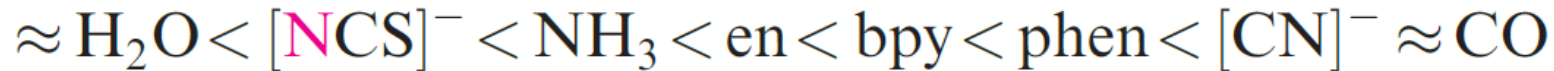
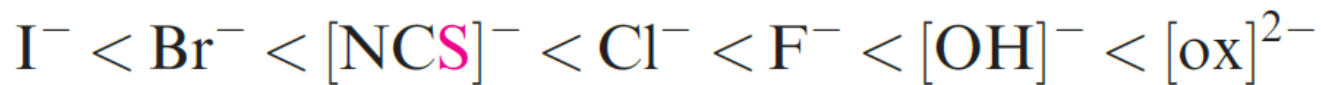


El desdoblamiento caso octaédrico





weak field ligands $\xrightarrow{\hspace{15em}}$ strong field
ligands increasing Δ_{oct}

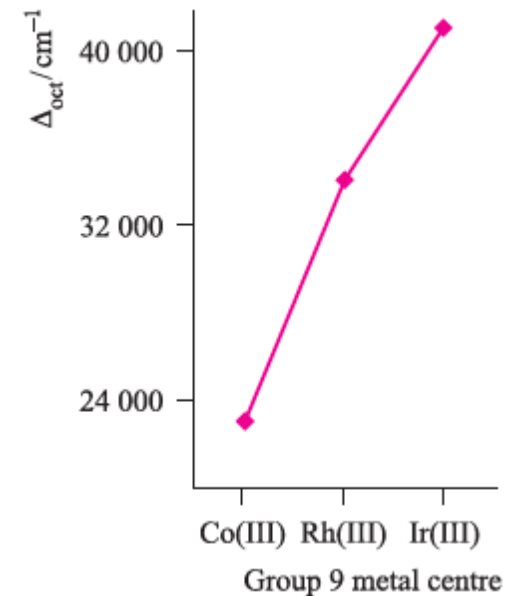
Complex	Δ / cm^{-1}	Complex	Δ / cm^{-1}
$[\text{TiF}_6]^{3-}$	17 000	$[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$	14 100
$[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	20 300	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	35 000
$[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	17 850	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	33 800
$[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	12 400	$[\text{CoF}_6]^{3-}$	13 100
$[\text{CrF}_6]^{3-}$	15 000	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	22 900
$[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	17 400	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	10 200
$[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	14 100	$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	24 000
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	21 600	$[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	18 200
$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	26 600	$[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	9 300
$[\text{MnF}_6]^{2-}$	21 800	$[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	8 500
$[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	13 700	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	10 800
$[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	9 400	$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	11 500

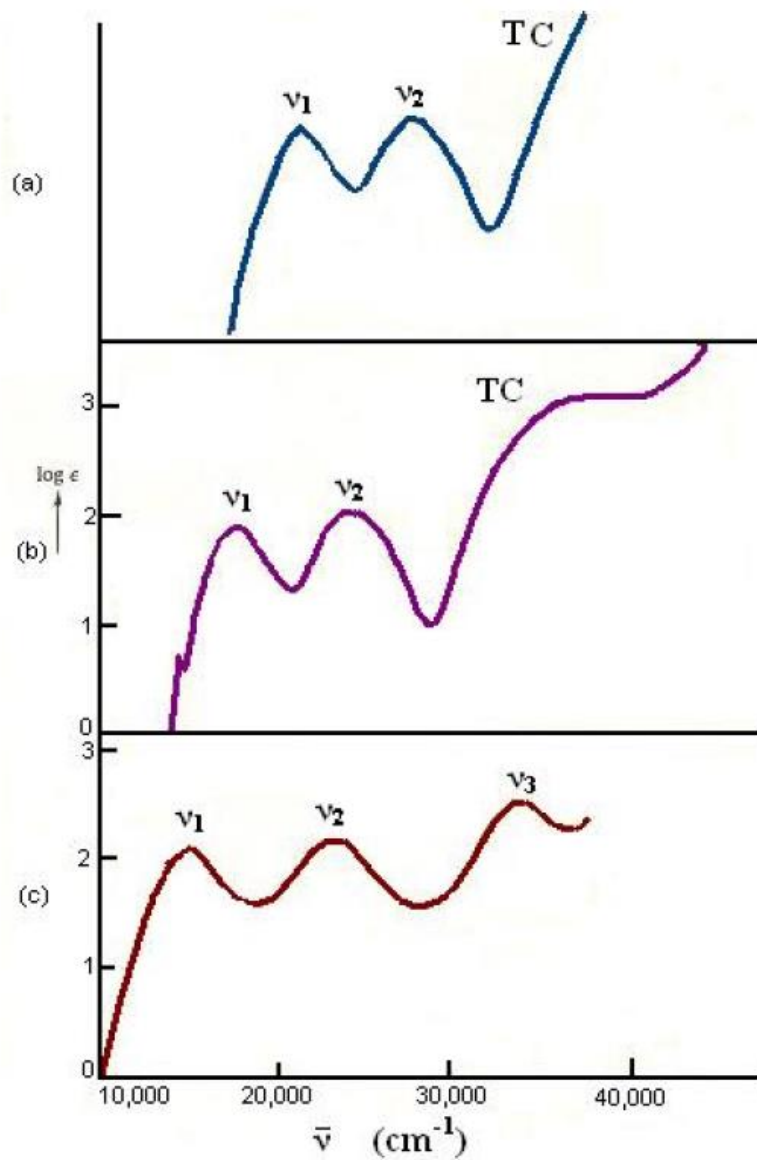
Factores que afectan $10Dq$ (Δ_{oct})

- Los ligantes
- Δ_{oct} se incrementa con el estado de oxidación
- Para una triada se incrementa cuando aumenta el periodo
- También el metal juega

Mn(II) < Ni(II) < Co(II) < Fe(III) < Cr(III) < Co(III)
< Ru(III) < Mo(III) < Rh(III) < Pd(II) < Ir(III) < Pt(IV)

—————→
increasing field strength



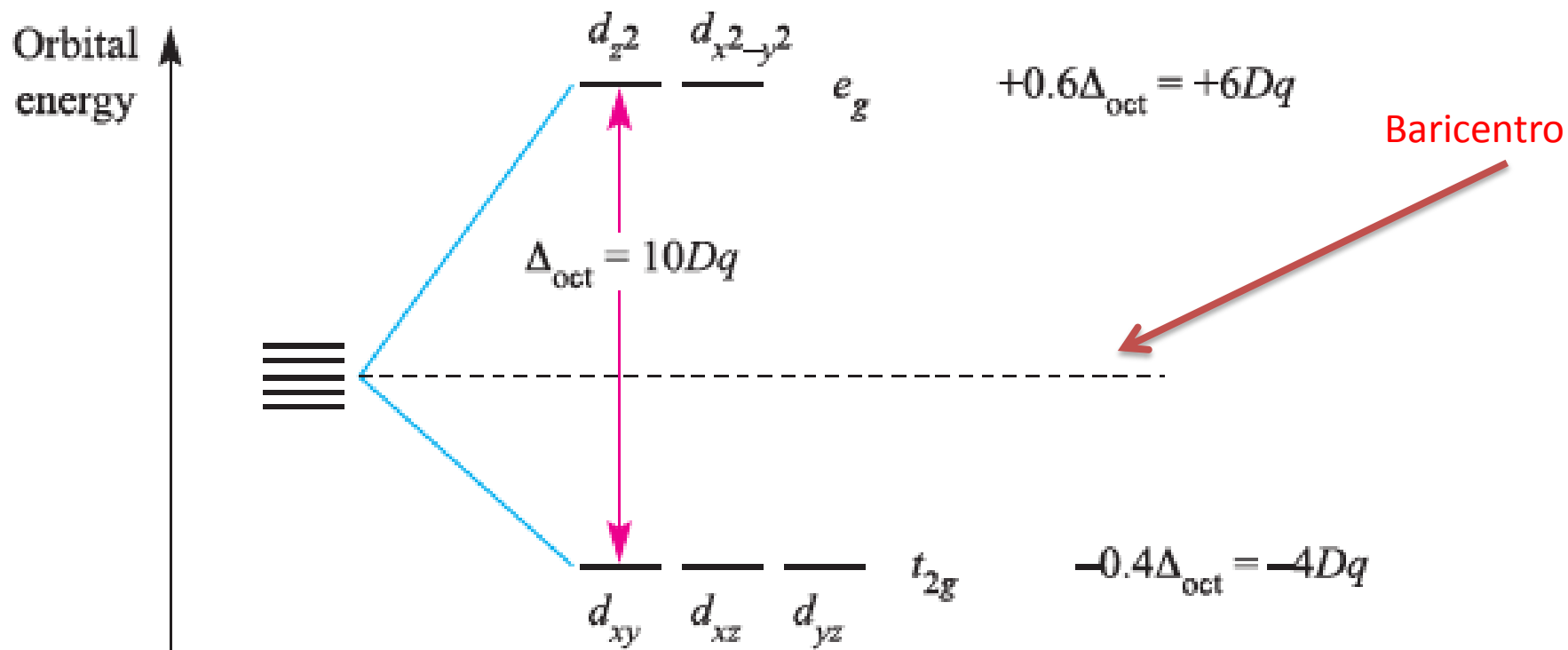


- a) $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{+3}$
- b) $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{-3}$
- c) $[\text{CrF}_6]^{+3}$

$$E = h\nu$$

$$\lambda\nu = c$$

El baricentro



Para un **d1**

La Energía de Estabilización del campo cristalino (EECC) es:

$$EECC = -0.4 \Delta_{\text{oct}}$$

Para un **d2** la configuración es t_{2g}^2

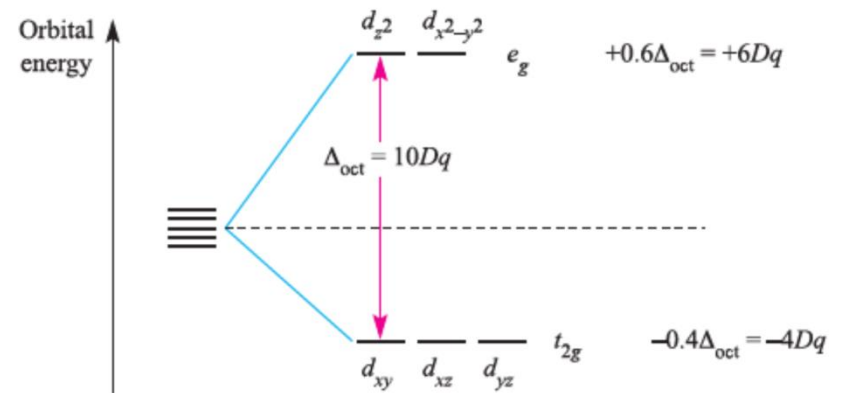
$$EECC = 2 \times -0.4 \Delta_{\text{oct}} = -0.8 \Delta_{\text{oct}}$$

Para un d4 hay dos posibles arreglos



$$EECC = (4 \times -0.4) \Delta_{\text{oct}} + p = -1.6 \Delta_{\text{oct}} + p$$

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



Efectos de campo cristalino para campos fuertes y débiles en complejos octaédricos.

Campo débil

No. e ⁻	d	Configuración	Electrones desapareados	EECC
1		t_{2g}^1	1	-4Dq
2		t_{2g}^2	2	-8Dq
3		t_{2g}^3	3	-12Dq
4		$t_{2g}^3 e_g^1$	4	-6Dq
5		$t_{2g}^3 e_g^2$	5	0Dq
6		$t_{2g}^4 e_g^2$	4	-4Dq + P
7		$t_{2g}^5 e_g^2$	3	-8Dq + 2P
8		$t_{2g}^6 e_g^2$	2	-12Dq + 3P
9		$t_{2g}^6 e_g^3$	1	-6Dq + 4P
10		$t_{2g}^6 e_g^4$	0	0

CAMPO FUERTE

No. e ⁻	d	Configuración	Electrones desapareados	EECC
1		t_{2g}^1	1	$-4Dq$
2		t_{2g}^2	2	$-8Dq$
3		t_{2g}^3	3	$-12Dq$
4		t_{2g}^4	4	$-16Dq + P$
5		t_{2g}^5	5	$-20Dq + 2P$
6		t_{2g}^6	4	$-24Dq + 3P$
7		$t_{2g}^6 e_g^1$	3	$-18Dq + 3P$
8		$t_{2g}^6 e_g^2$	2	$-12Dq + 3P$
9		$t_{2g}^6 e_g^3$	1	$-6Dq + 4P$
10		$t_{2g}^6 e_g^4$	0	$0 + 5P$

ENERGÍAS DE APAREAMIENTO

La diferencia en energía entre la configuración de bajo espín y de alto espín la "energía de apareamiento" está compuesta por dos términos:

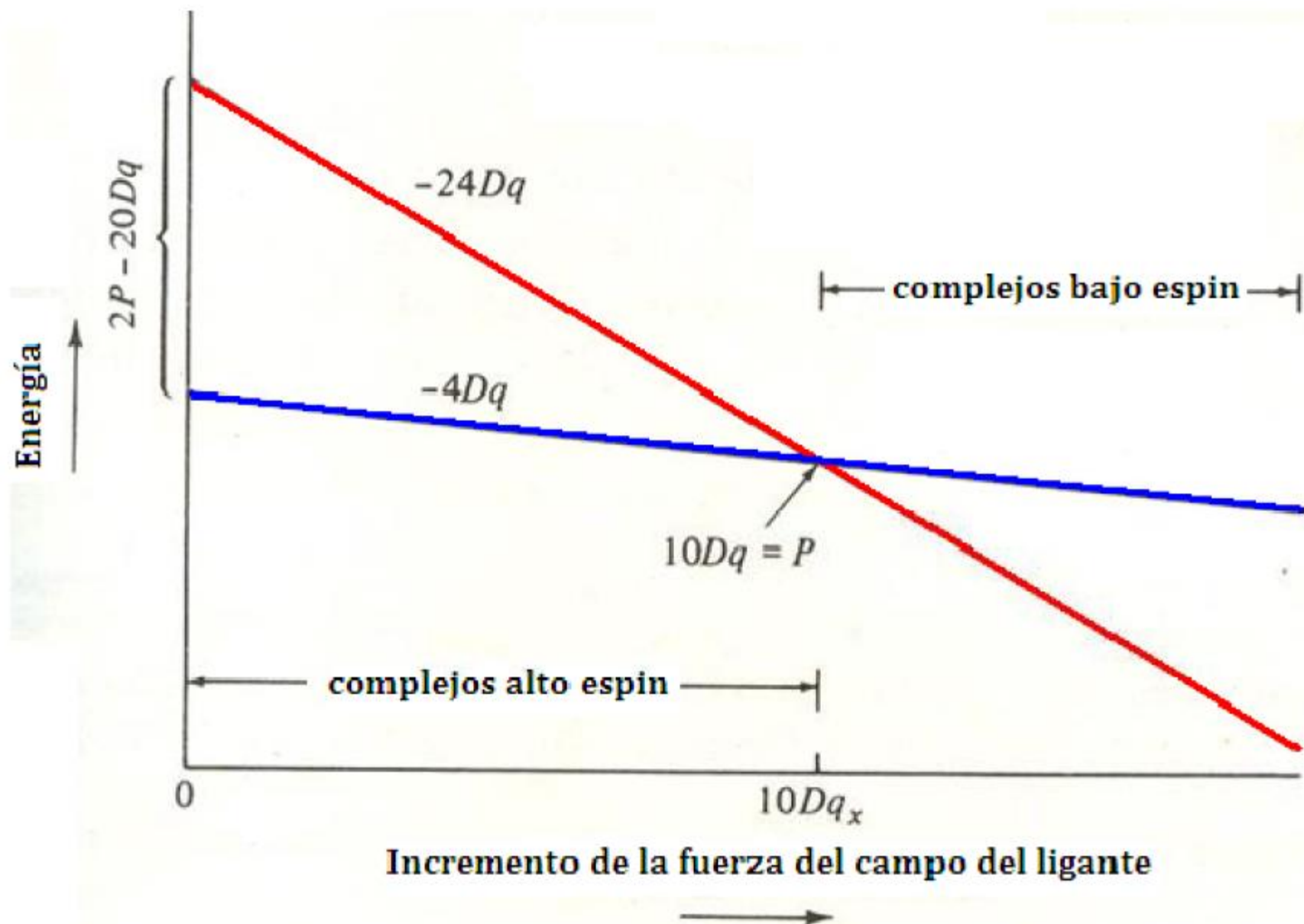
- La repulsión inherente que se presenta cuando se fuerza a dos electrones a ocupar el mismo orbital
- La pérdida de energía de intercambio que se presenta cuando dos electrones con espines paralelos se fuerzan a que tengan espines antiparalelos. La energía de intercambio es proporcional al número de pares de electrones del mismo espín que pueden acomodarse a partir de n electrones paralelos

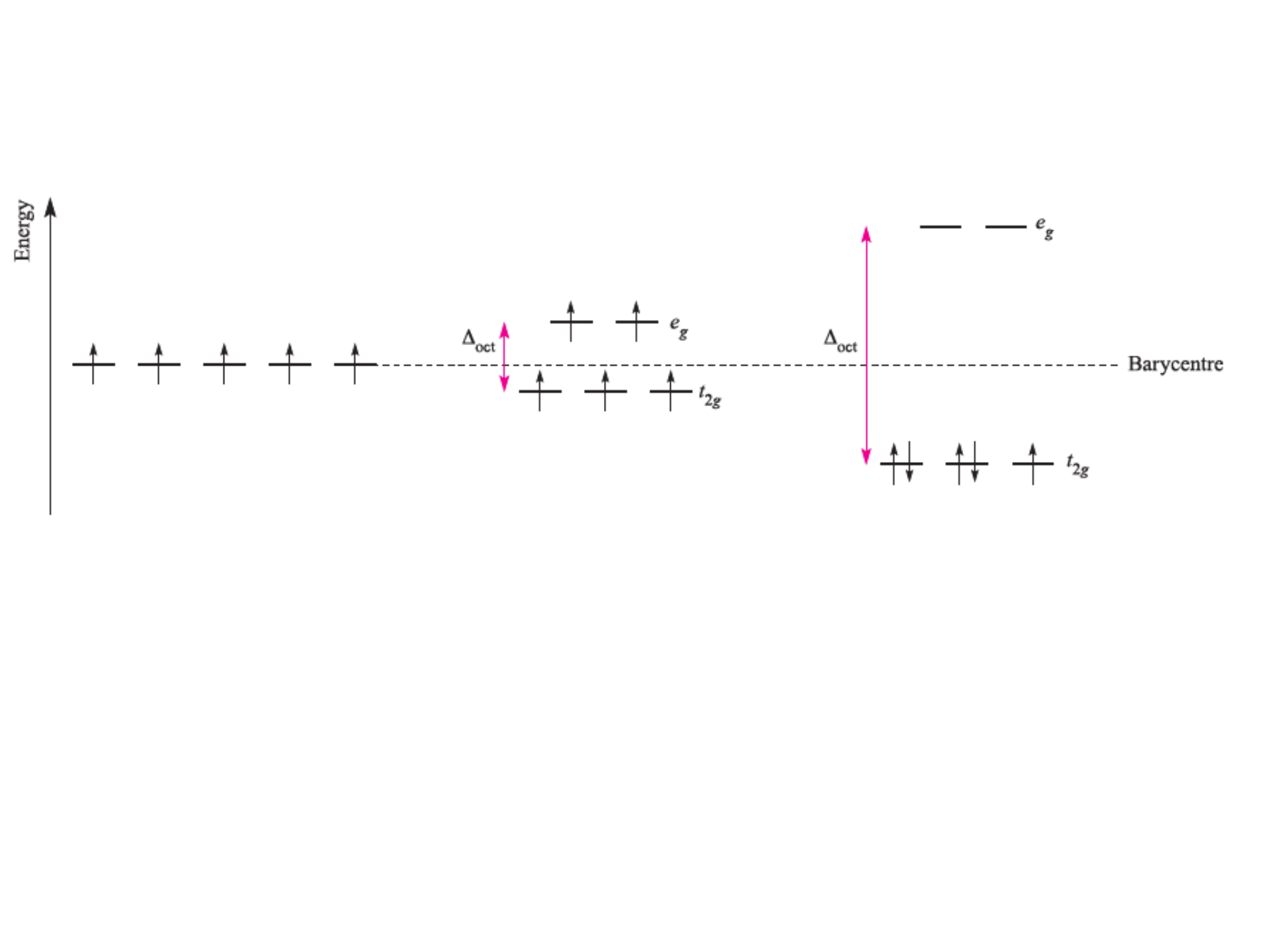
Las transiciones de alto espín a bajo espín se pueden ver gráficamente como se muestra en la siguiente figura. El aumento de la fuerza del campo tiene como resultado un incremento en la estabilización de todas las configuraciones d^1 a d^9 excepto d^5 .

La pendiente de las líneas de energía está determinada por la *EECC* que es siempre mayor para el caso de campo fuerte que para el campo débil. En algún valor de la fuerza del campo ($10Dq_x$) las energías de los dos estados son iguales. Para campos más débiles, a la izquierda del punto de cruce, el estado de alto espín se favorece, mientras que a la derecha es más estable el de bajo espín.

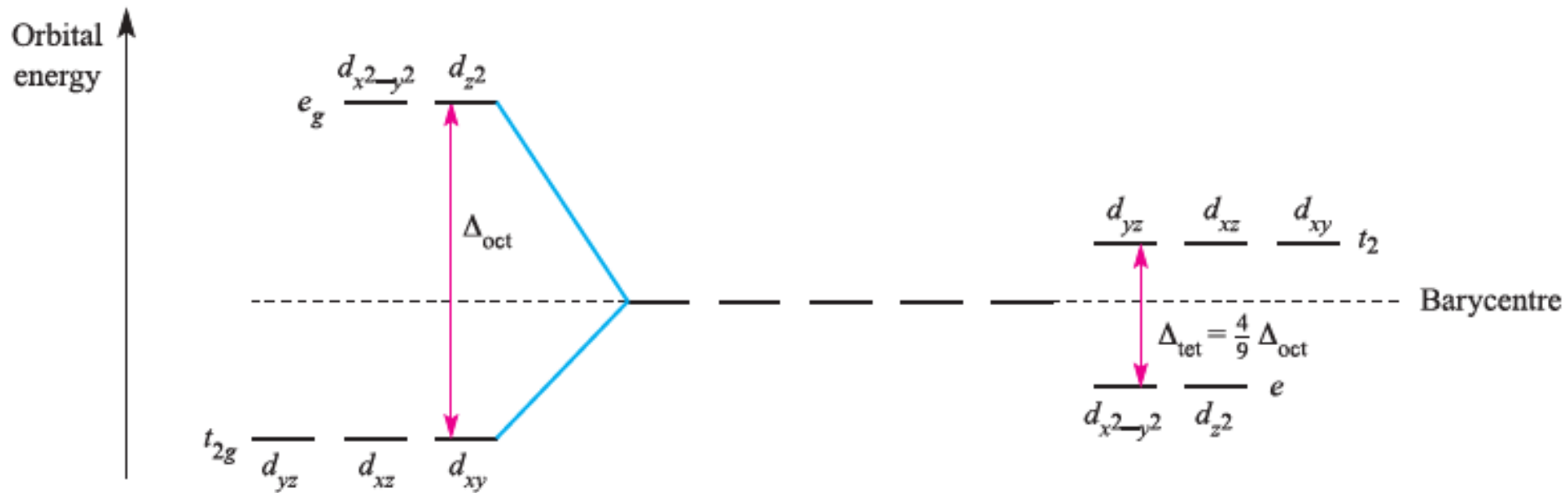
Energía de apareamiento para algunos iones 3d

kJmol⁻¹				
	Ion	P_{coul}	P_{ex}	P_T
d⁴	Cr³⁺	71.2	173.1	244.3
	Mn³⁺	87.9	213.7	301.6
d⁵	Cr⁺	67.3	144.3	211.6
	Mn²⁺	91.0	194.0	285.0
	Fe³⁺	120.2	237.1	357.4
d⁶	Mn⁺	73.5	100.6	174.2
	Fe²⁺	89.2	139.8	229.1
	Co³⁺	113.0	169.6	282.6
d⁷	Fe⁺	87.9	123.6	211.5
		100.0	150.0	250.0



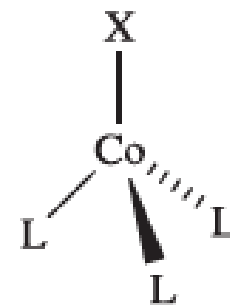
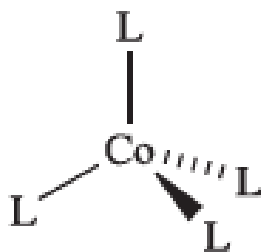
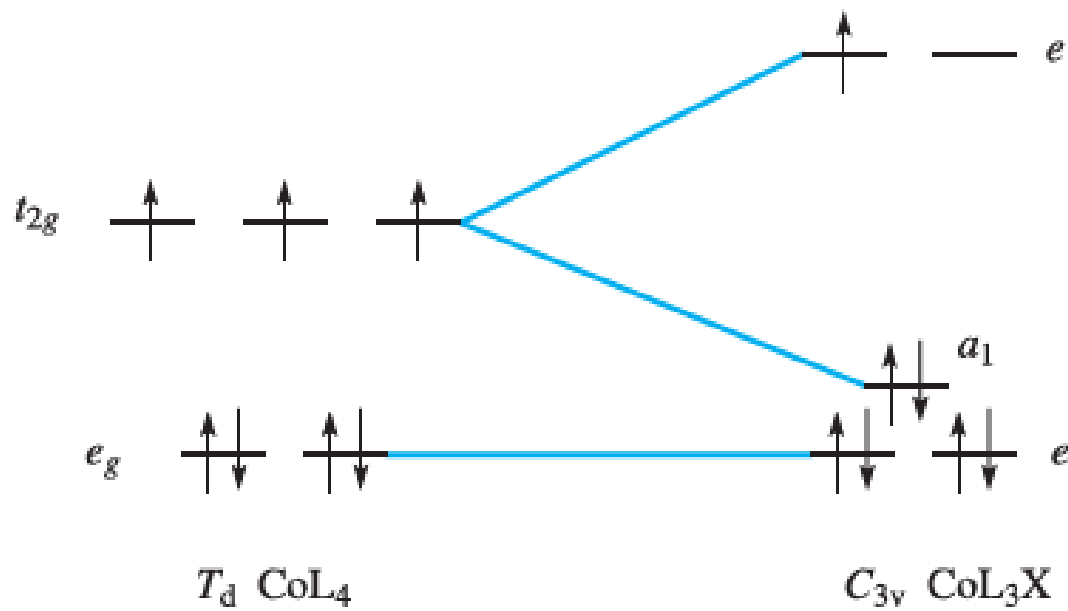
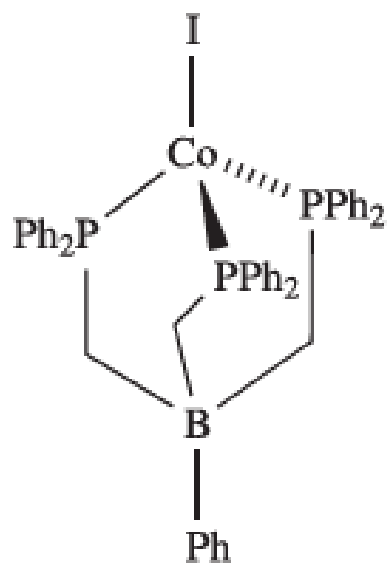


Tetraedro



Los complejos tetraédricos generalmente son de alto espín

Aunque no siempre



El número de coordinación 4

