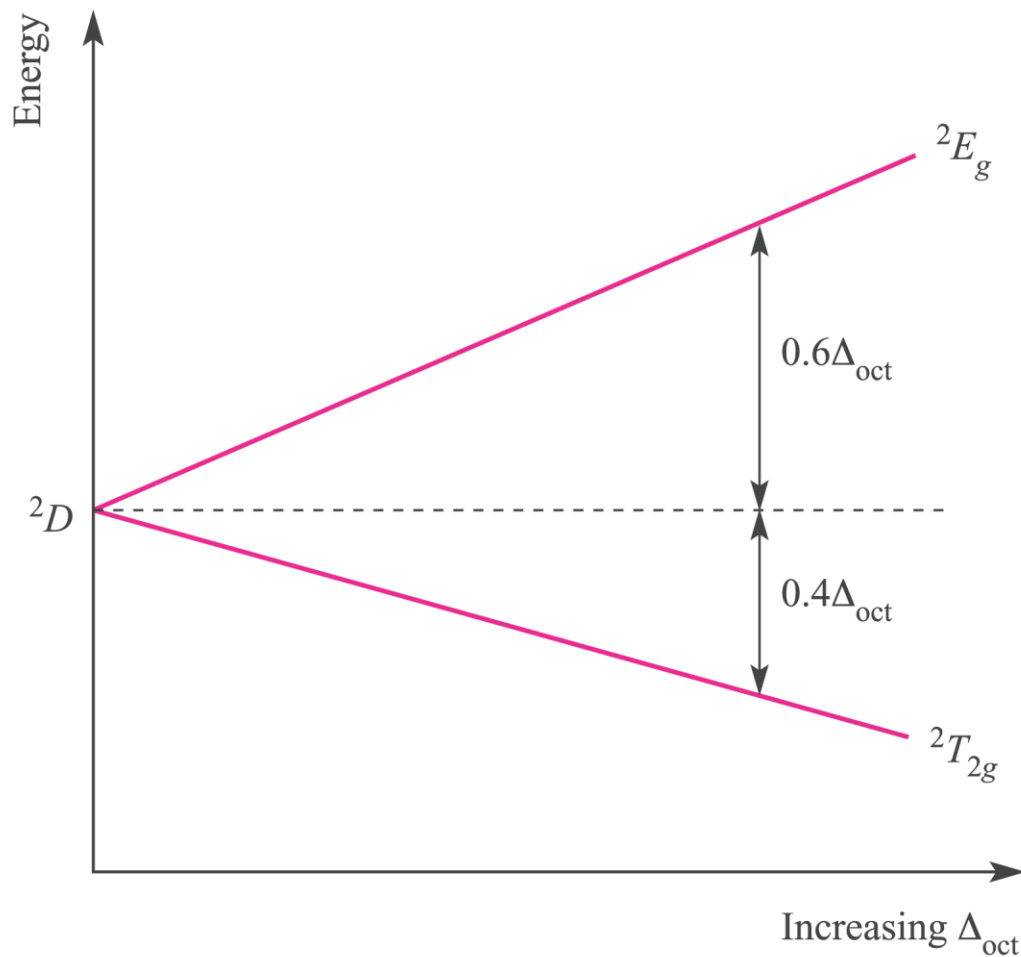


Table 19.7 The correlation of spectroscopic terms for d electrons in O_h complexes

Atomic term	Number of states	Terms in O_h symmetry
S	1	A_{1g}
P	3	T_{1g}
D	5	$T_{2g} + E_g$
F	7	$T_{1g} + T_{2g} + A_{2g}$
G	9	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$

Diagramma dei livelli di energia per uno ione d^1 in campo ottaedrico



Spettro di assorbimento elettronico del complesso d^1 $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$

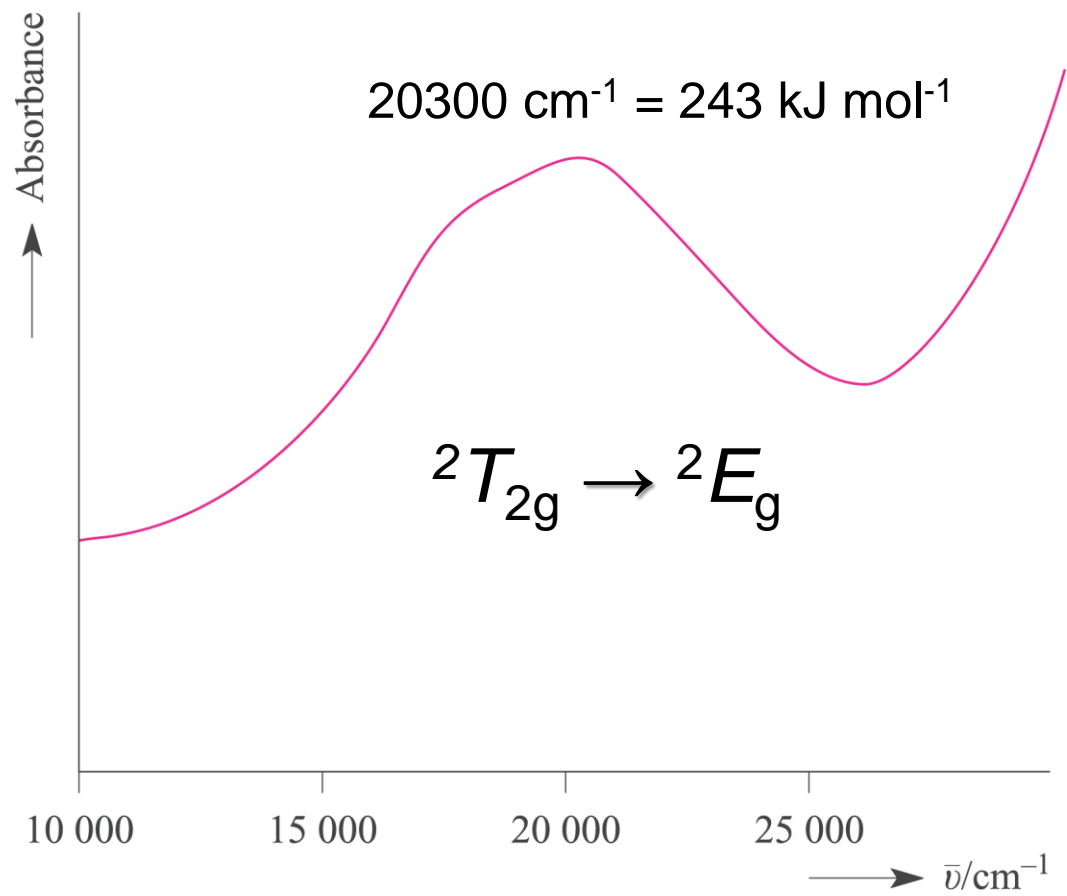
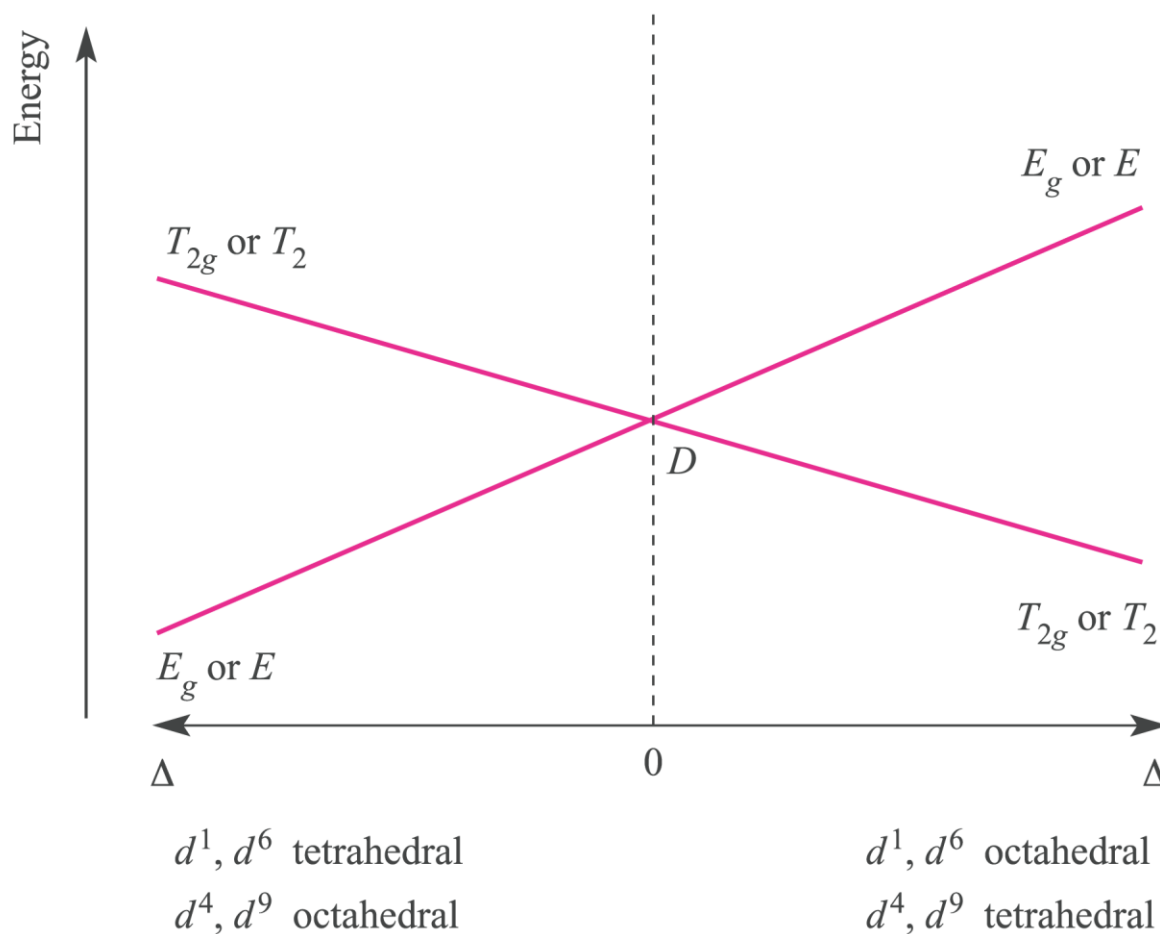


Diagramma di correlazione di Orgel per ioni d^1 , d^4 (h.s.), d^6 (h.s.) e d^9 in campo ottaedrico (debole) e tetraedrico



La molteplicità di spin dipende dalla configurazione elettronica

Parametri di Racah

$$E(^1S) = A + 14B + 7C$$

$$E(^1G) = A + 4B + 2C$$

$$E(^1D) = A - 3B + 2C$$

$$E(^3P) = A + 7B$$

$$E(^3F) = A - 8B$$

$$C > 5B$$

$$^3F < ^3P < ^1D < ^1G < ^1S$$

$$C < 5B$$

$$^3F < ^1D < ^3P < ^1G < ^1S$$

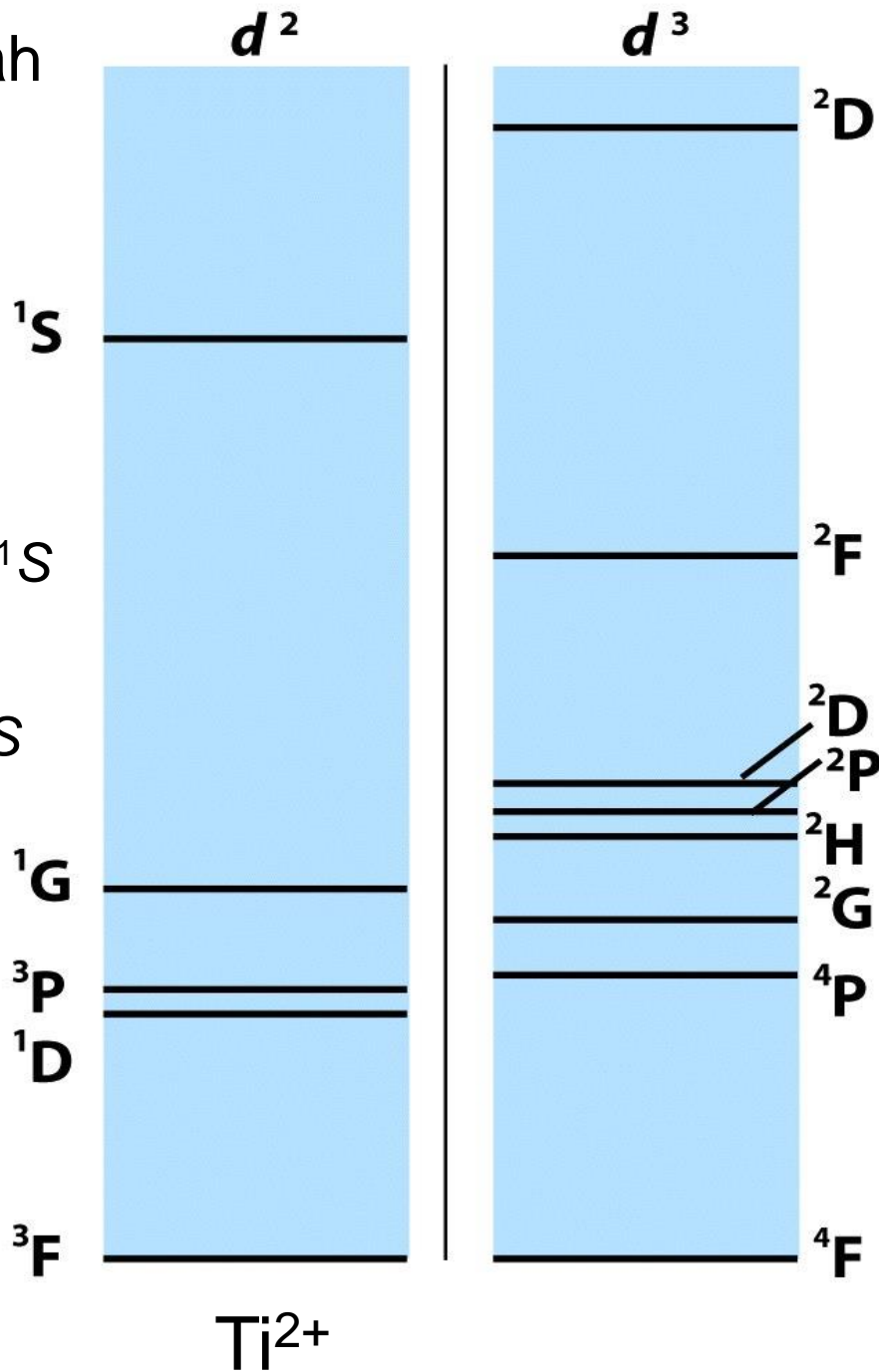
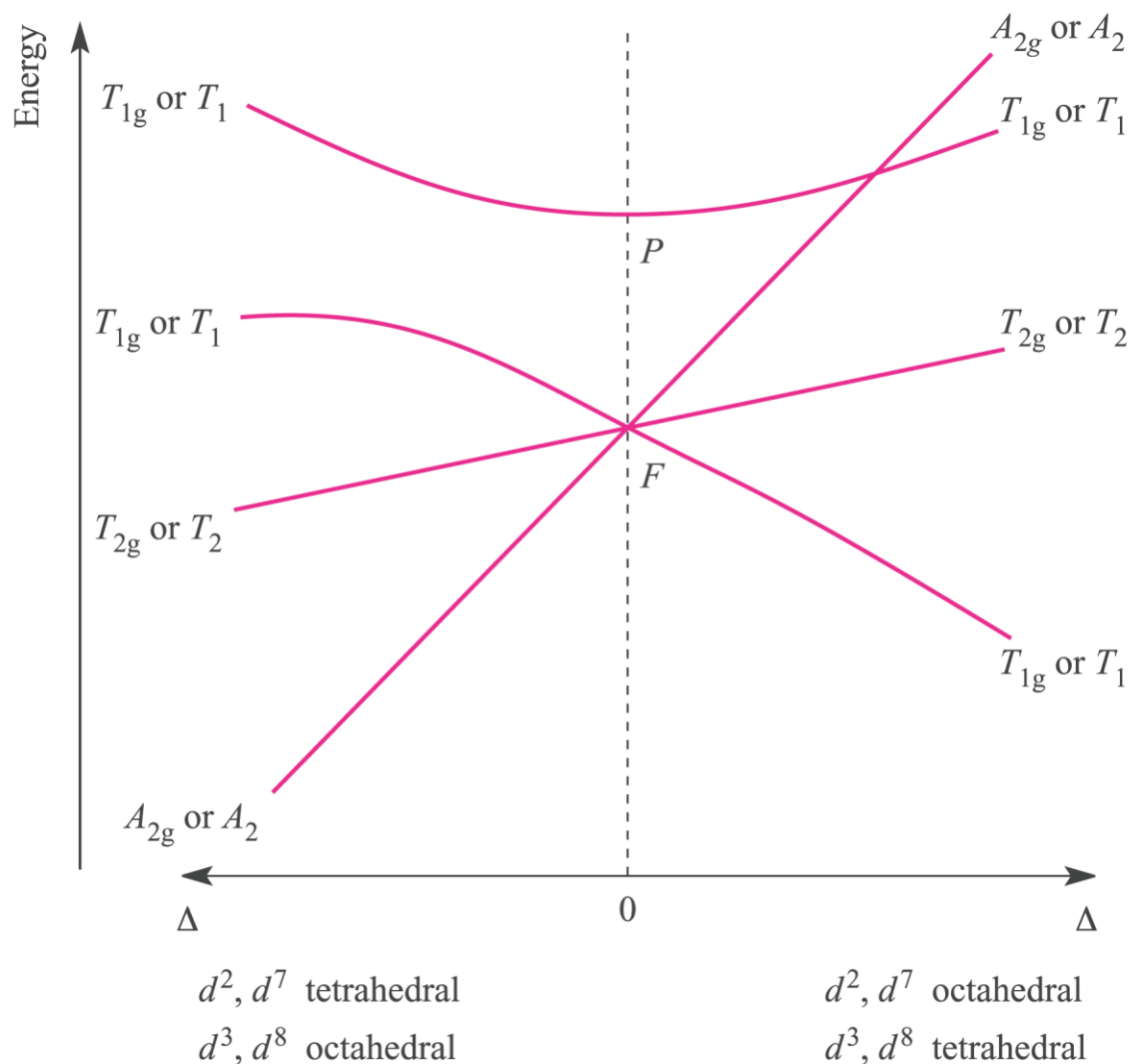


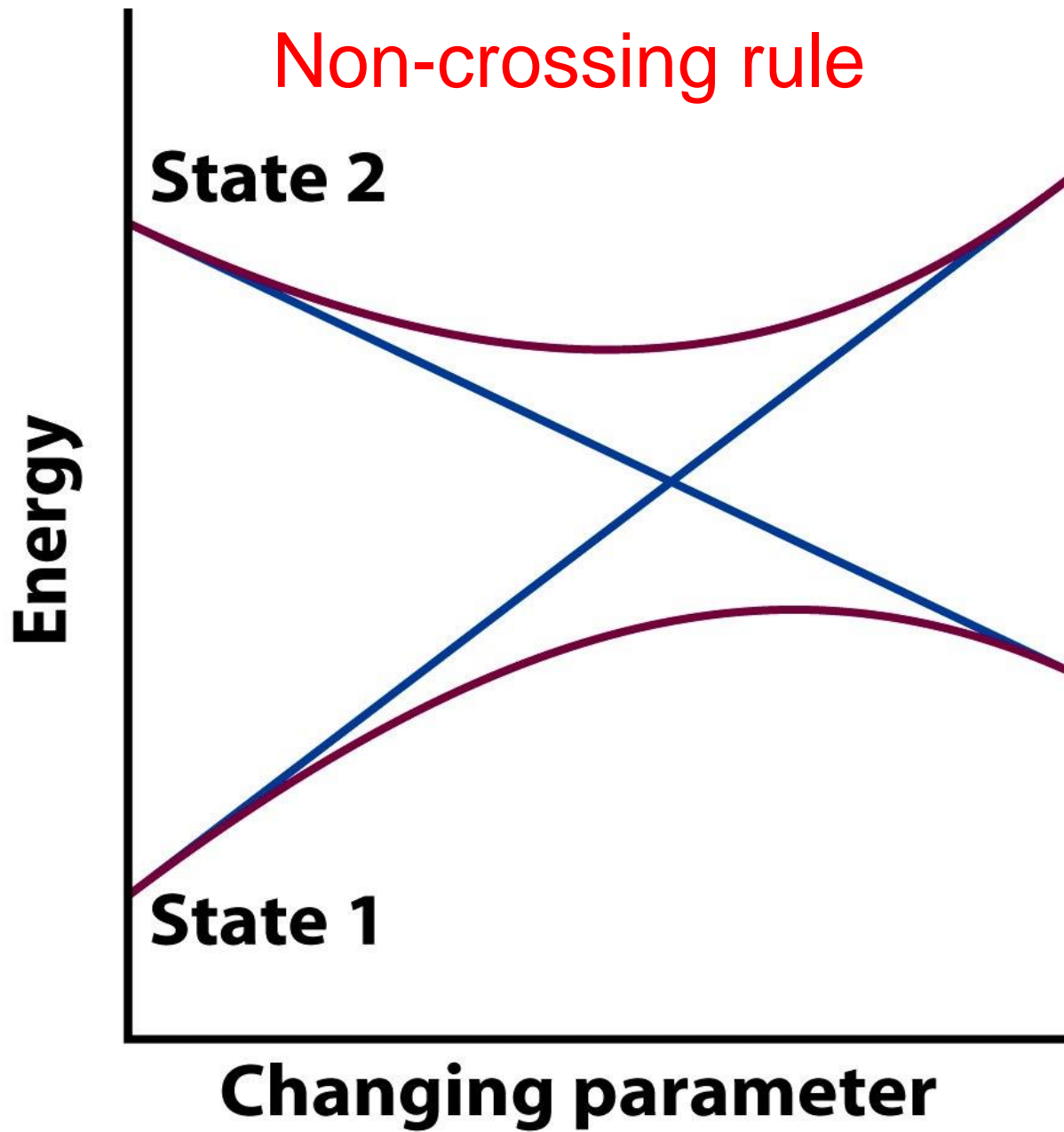
Table 19.7 The correlation of spectroscopic terms for d electrons in O_h complexes

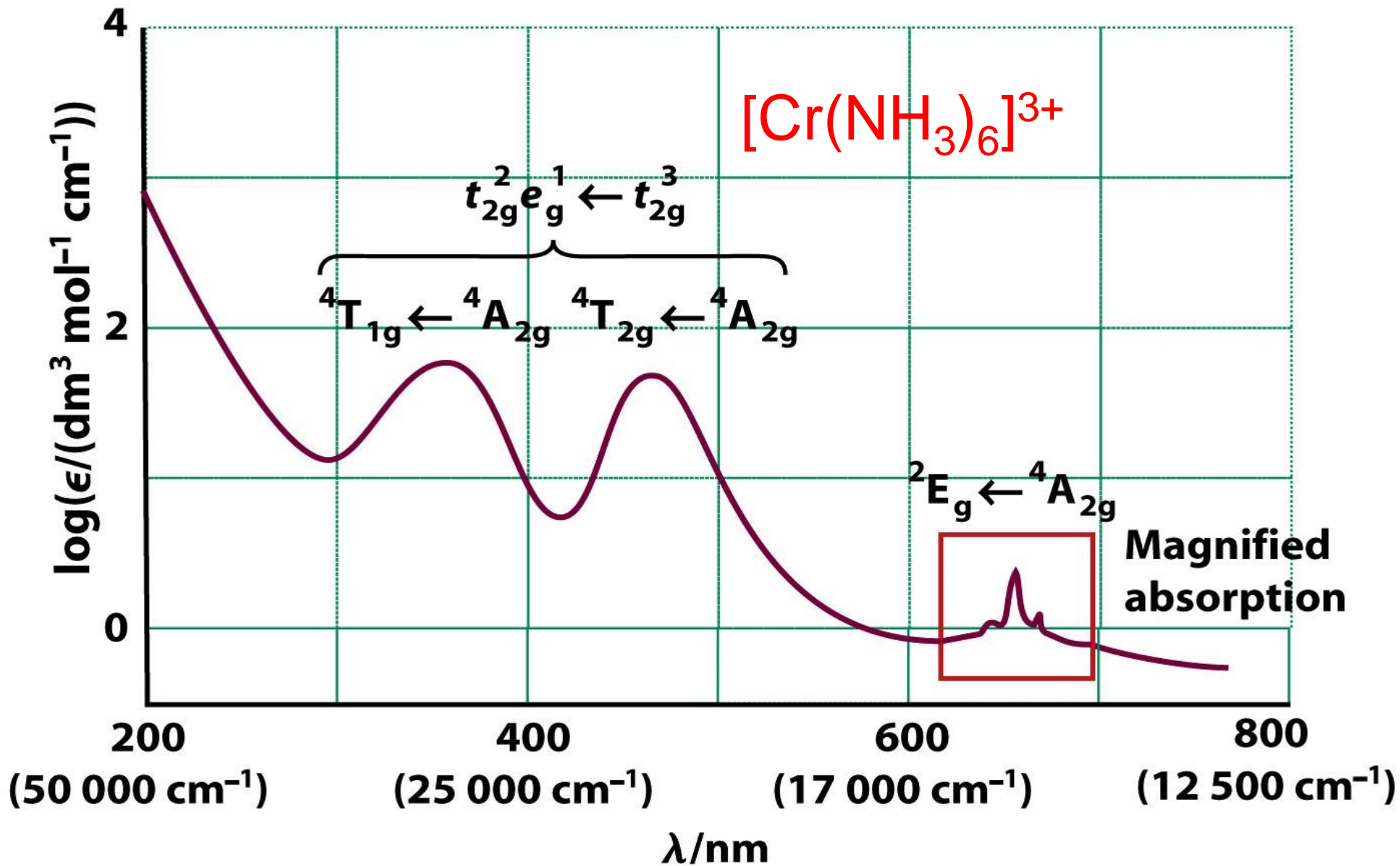
Atomic term	Number of states	Terms in O_h symmetry
S	1	A_{1g}
P	3	T_{1g}
D	5	$T_{2g} + E_g$
F	7	$T_{1g} + T_{2g} + A_{2g}$
G	9	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$

Diagramma di correlazione di Orgel per ioni d^2 , d^3 , d^7 e d^8 (tutti h.s.) in campo ottaedrico e tetraedrico



La molteplicità di spin dipende dalla configurazione elettronica





Le 3 bande di assorbimento per complessi d⁸ h.s.

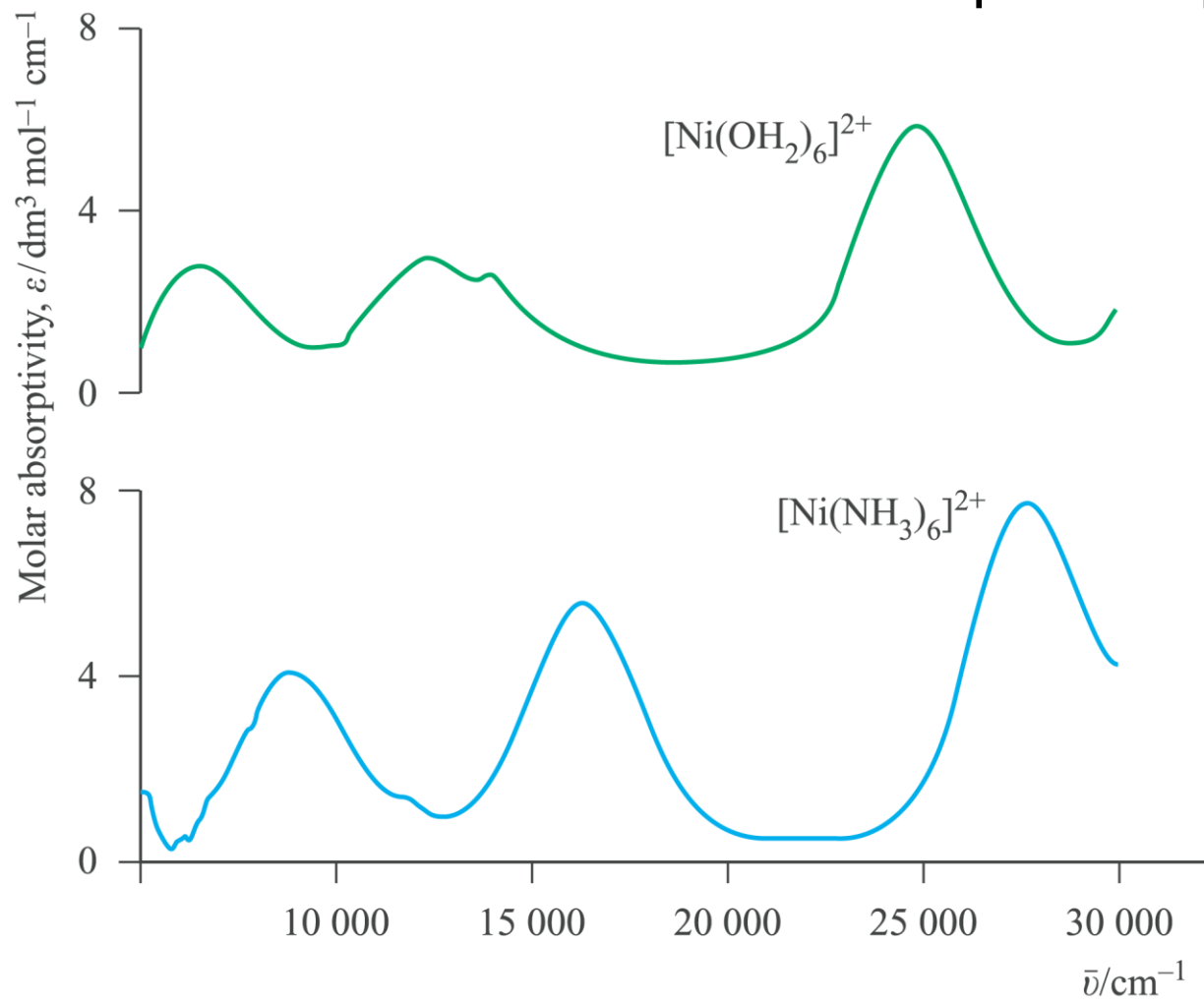
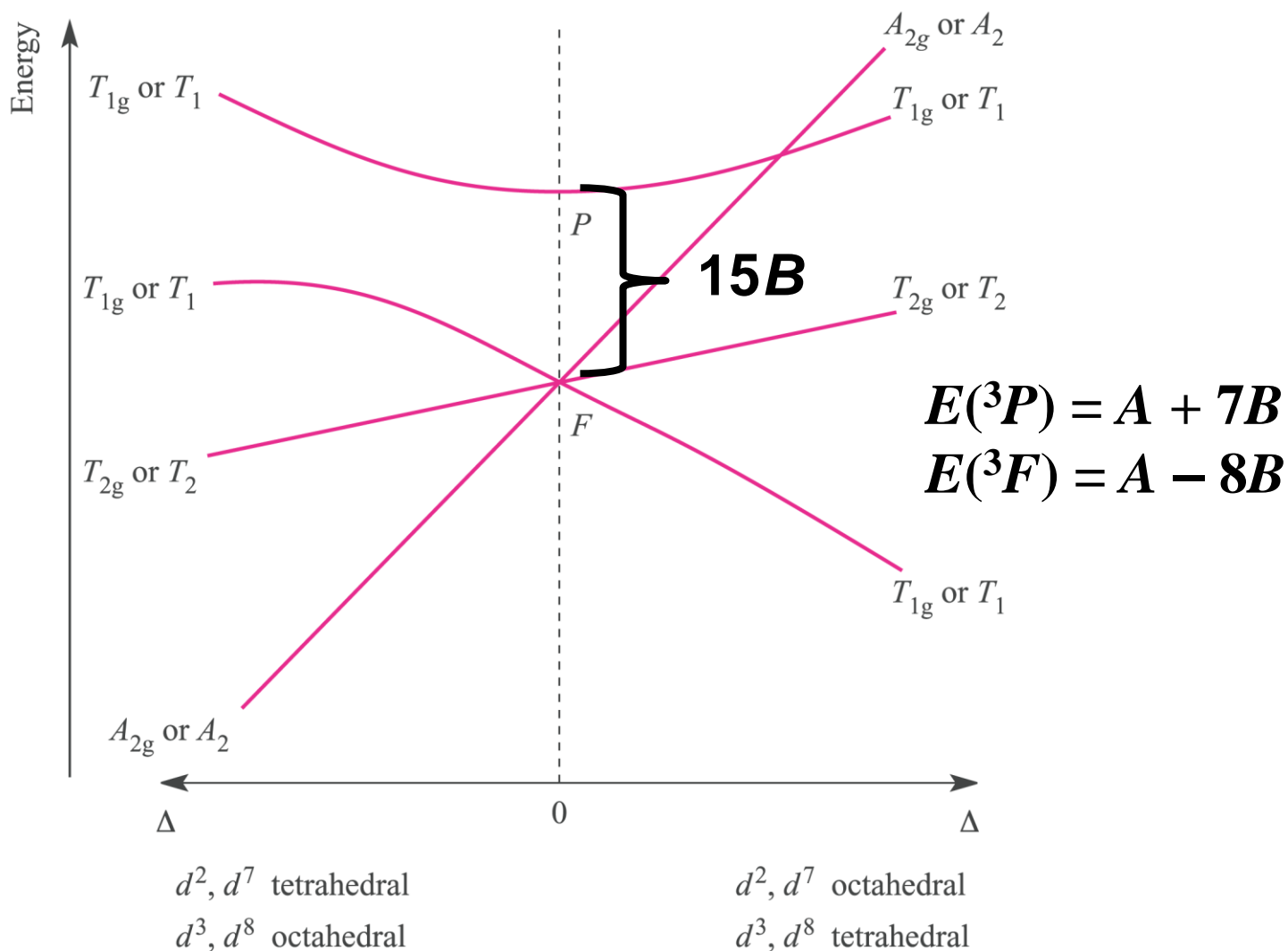
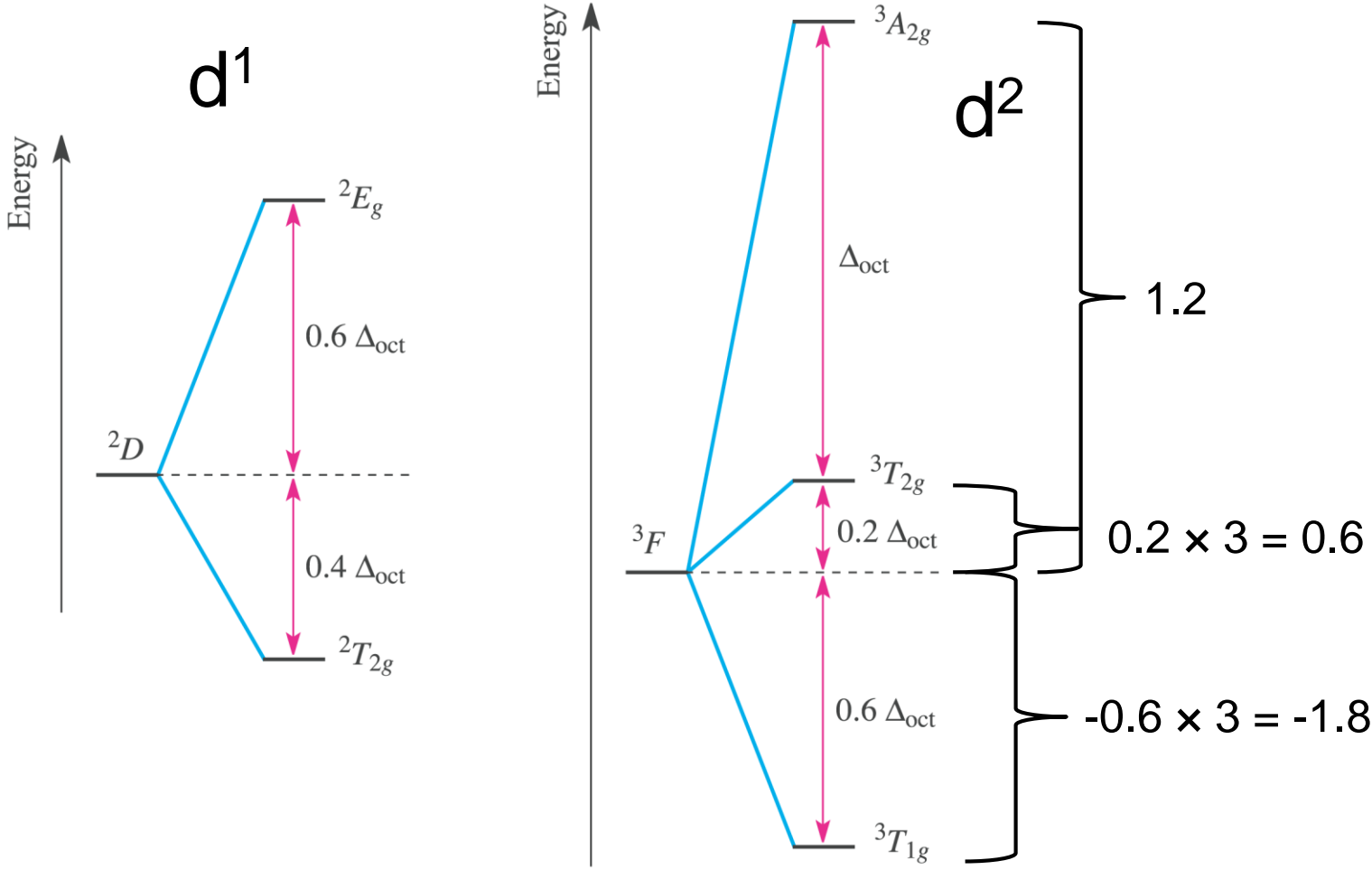


Diagramma di correlazione di Orgel per ioni d^2 , d^3 , d^7 e d^8 (tutti h.s.) in campo ottaedrico e tetraedrico

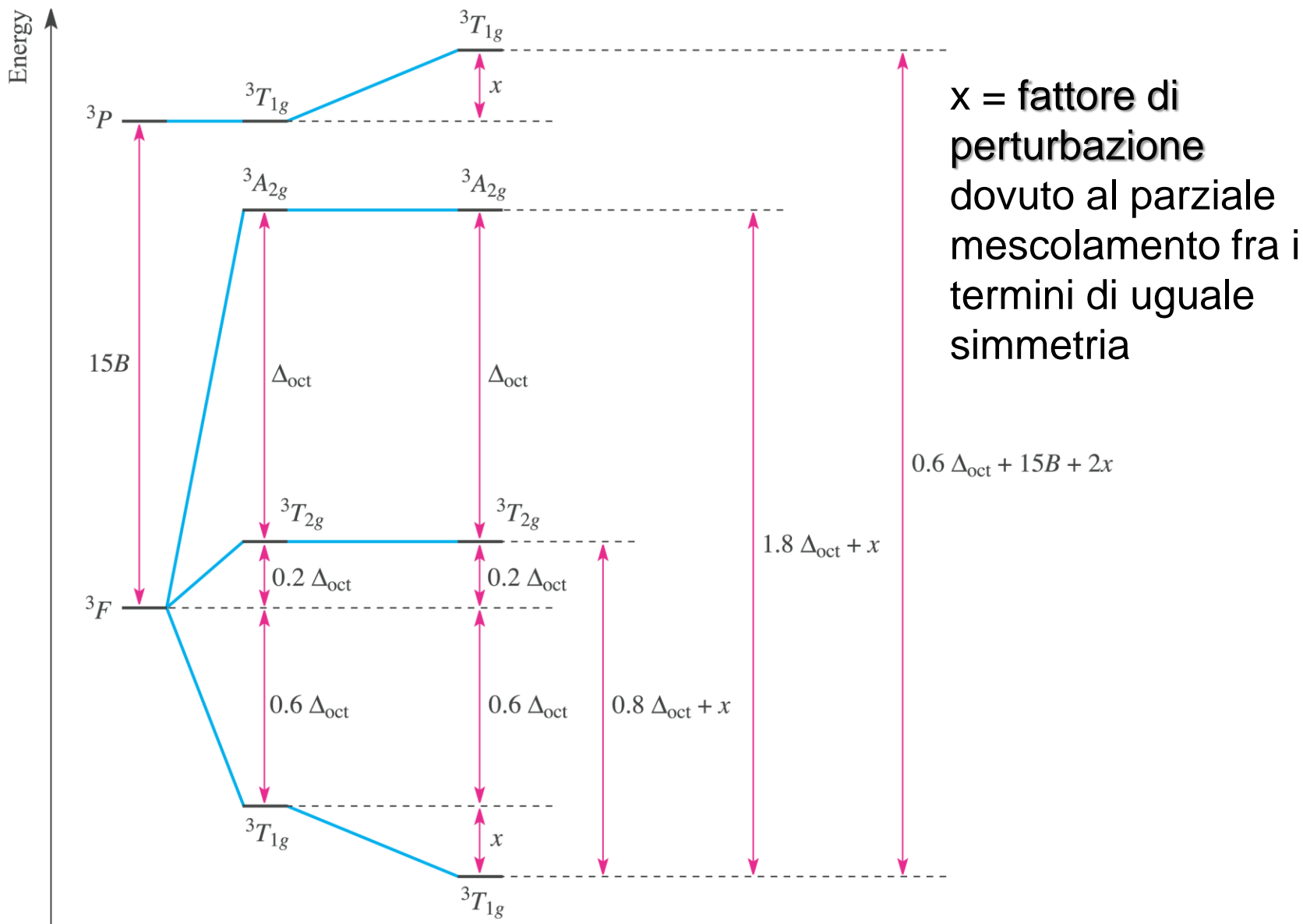


La molteplicità di spin dipende dalla configurazione elettronica

Dipendenza della separazione di energia fra i termini in funzione di Δ_O



d^2, d^7

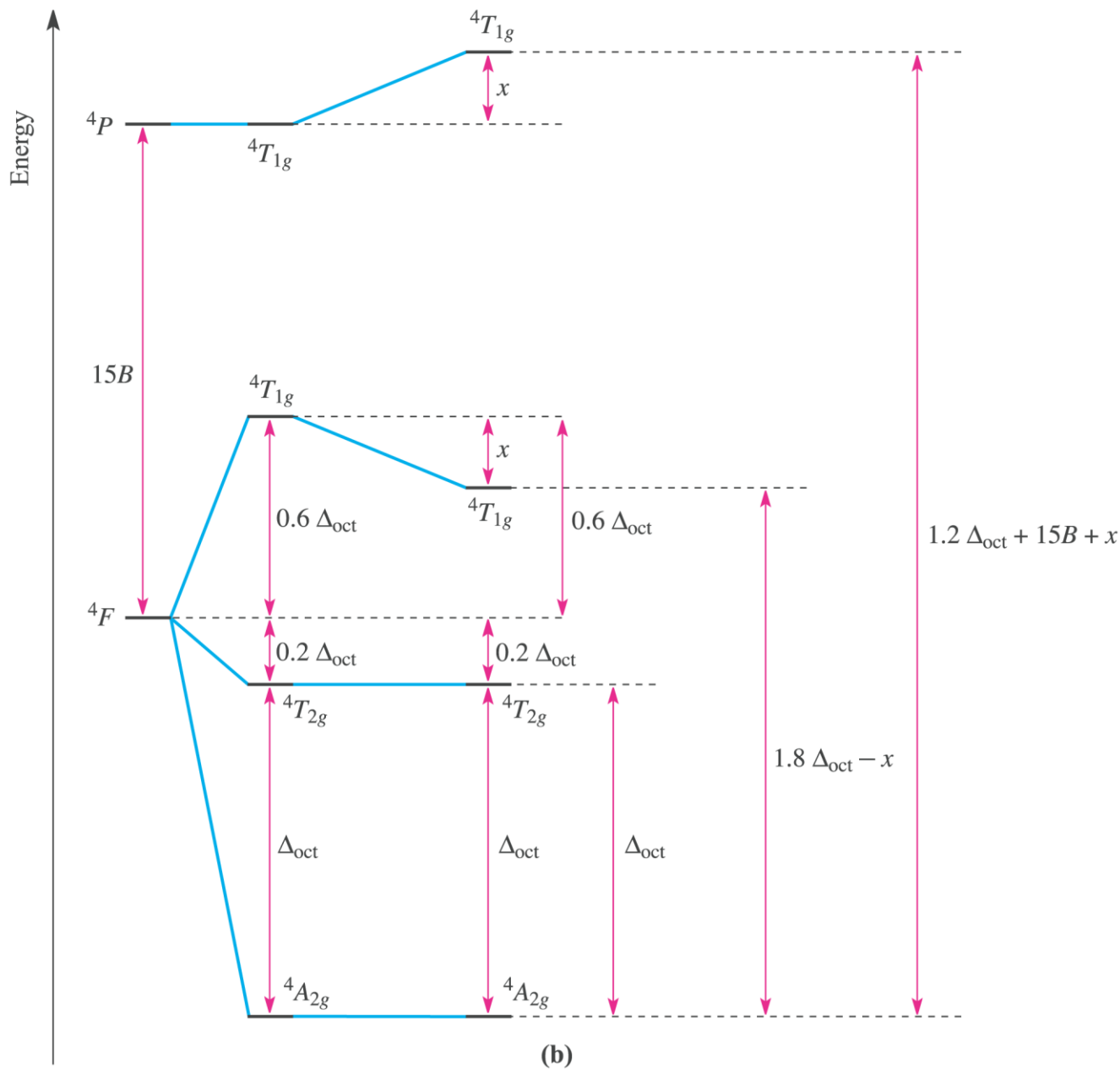


x = fattore di perturbazione dovuto al parziale mescolamento fra i termini di uguale simmetria

(a) $\Delta_o = 1.8\Delta_o + x - (0.8\Delta_o + x)$

Il valore di Δ_o è dato dalla differenza di energia fra le due bande a energia minore

d^3, d^8



Il valore di Δ_o coincide con l'energia della banda a energia minore

Diagramma di Tanabe-Sugano per la configurazione d^2 in campo ottaedrico

$$C \approx 4B$$

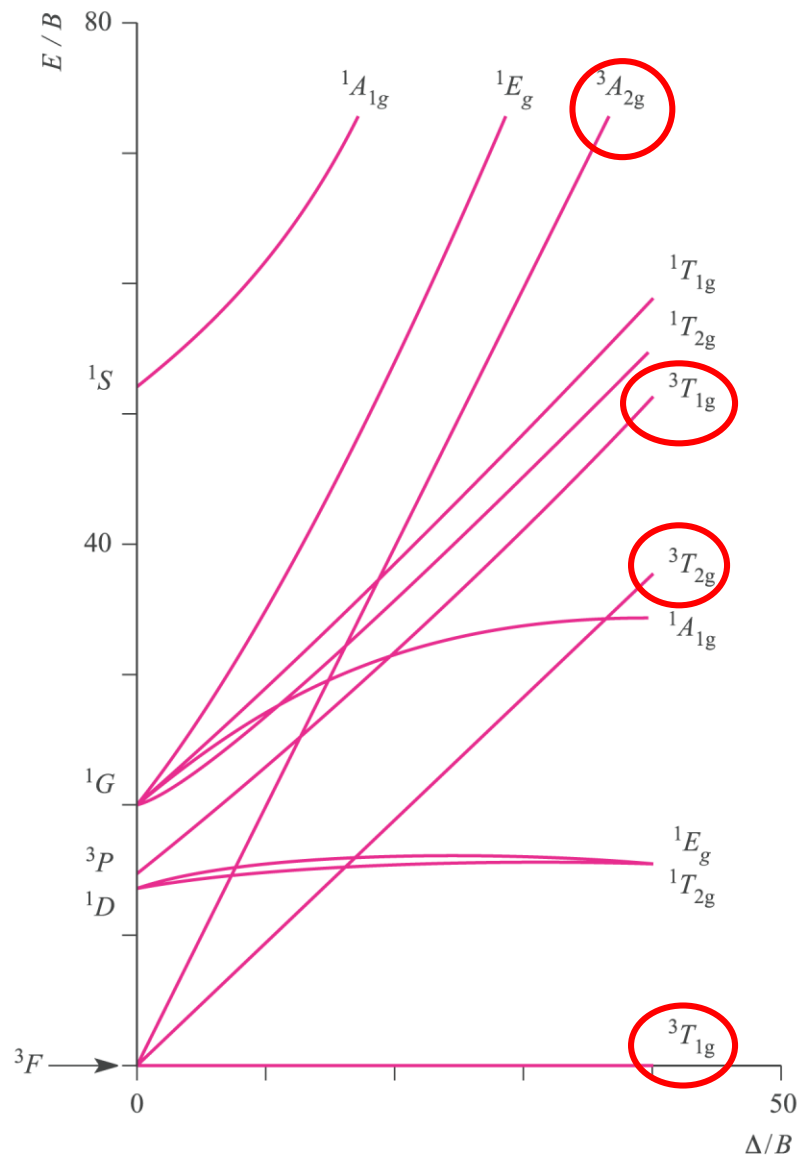
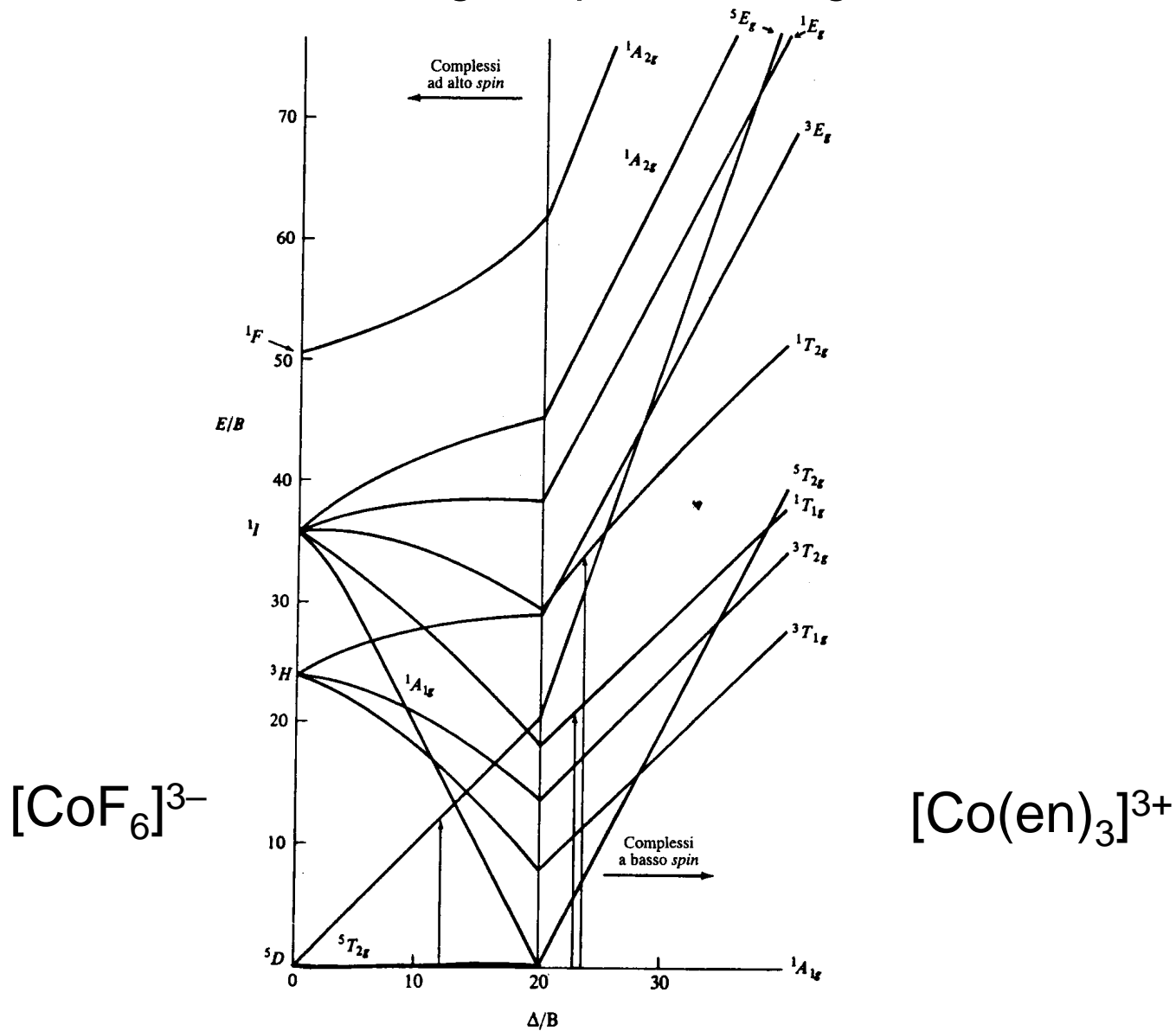
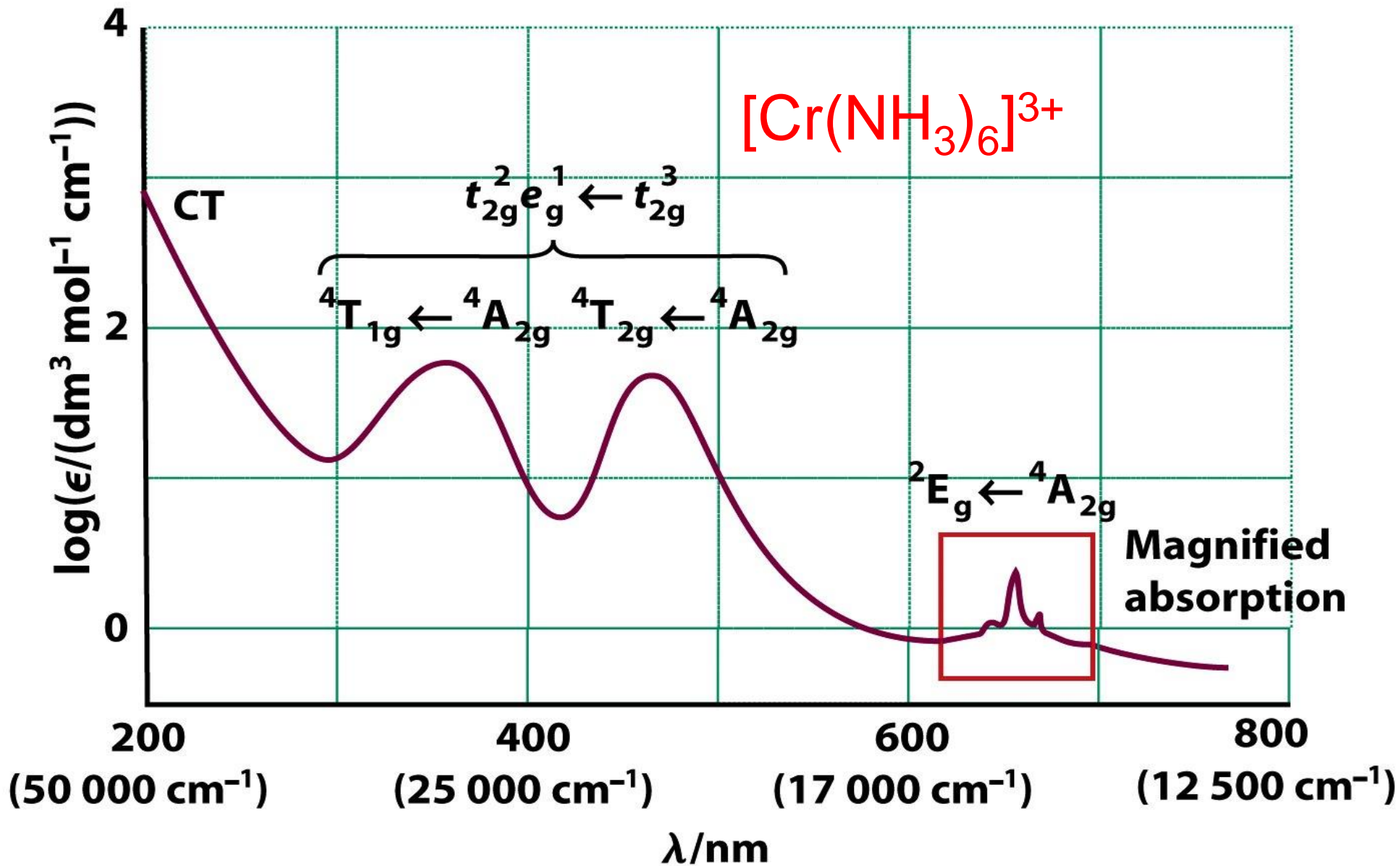


Diagramma di Tanabe-Sugano per la configurazione d^6 in campo ottaedrico





21550 e 28500 cm^{-1}

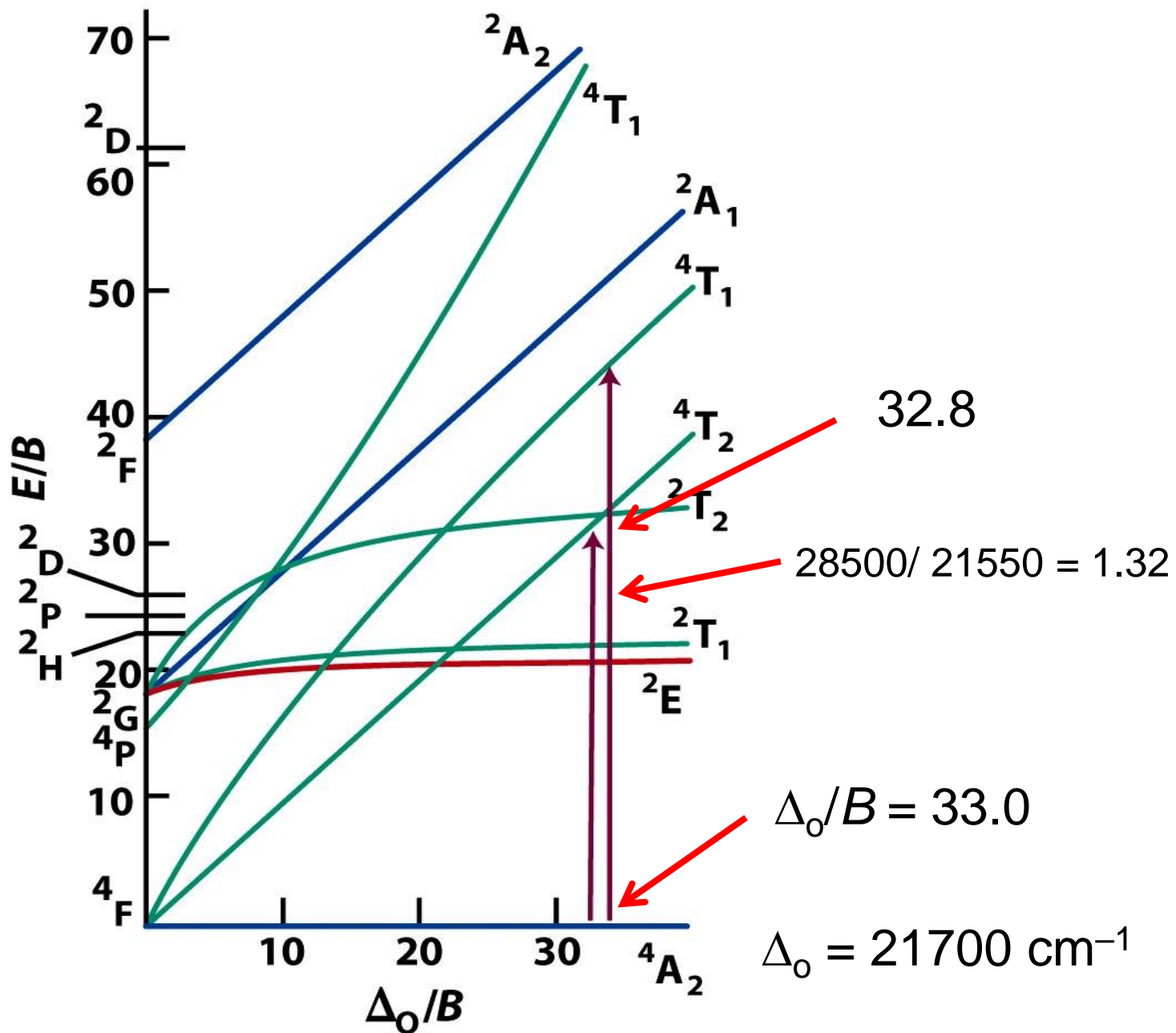


Diagramma di Tanabe-Sugano per la configurazione d^3 in campo ottaedrico

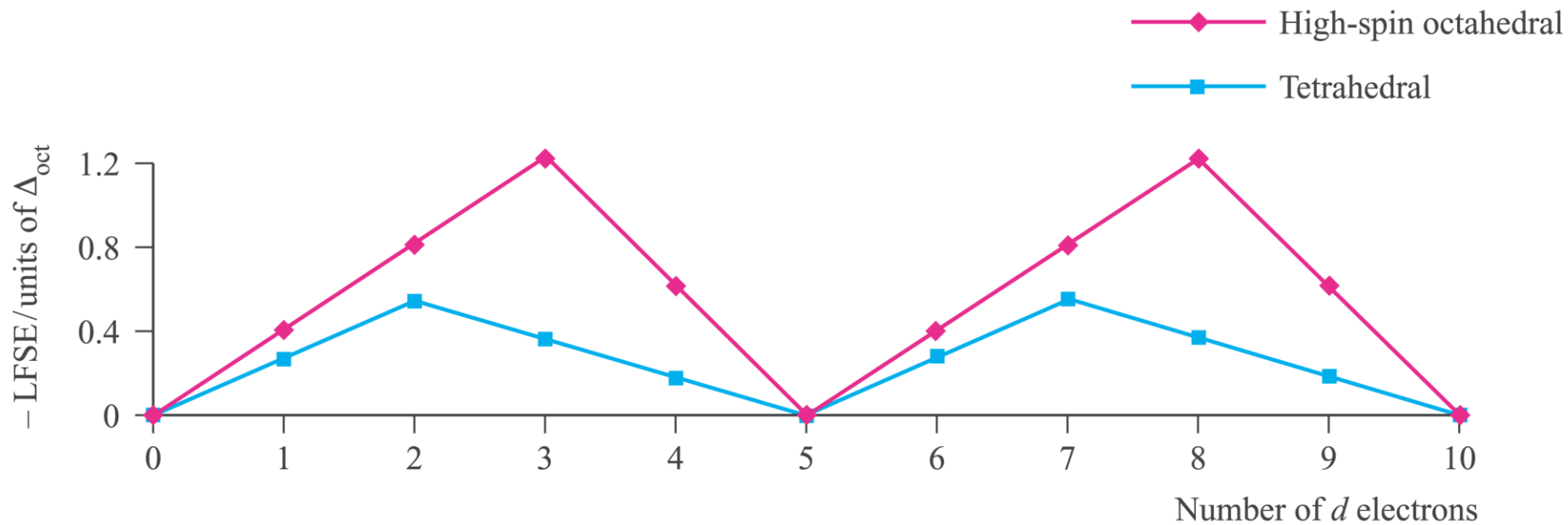
Effetto nefelauxetico

Metal ion	k	Ligands	h
Co(III)	0.35	6 Br ⁻	2.3
Rh(III)	0.28	6 Cl ⁻	2.0
Co(II)	0.24	6 [CN] ⁻	2.0
Fe(III)	0.24	3 en	1.5
Cr(III)	0.21	6 NH ₃	1.4
Ni(II)	0.12	6 H ₂ O	1.0
Mn(II)	0.07	6 F ⁻	0.8

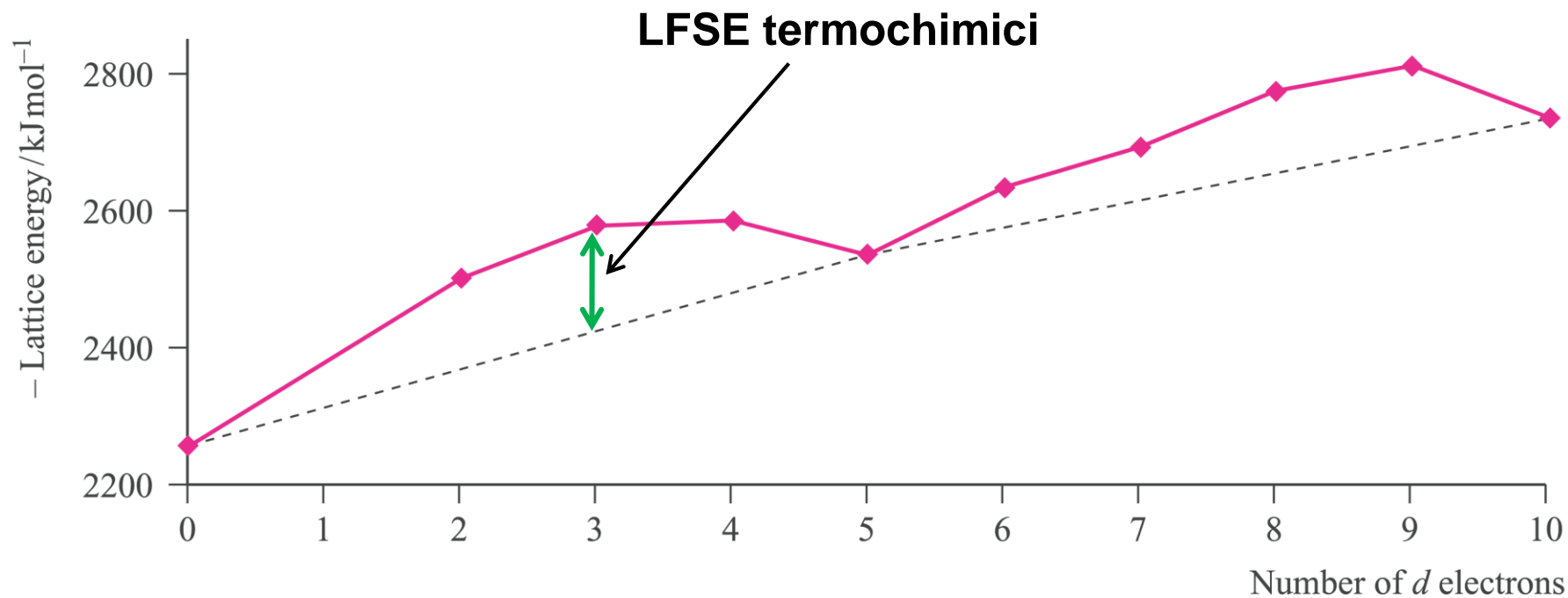
$$\frac{B^\circ - B}{B^\circ} \approx k \times h$$

$$\beta = \frac{B}{B^\circ} \text{ rapporto nefelauxetico } (< 1)$$

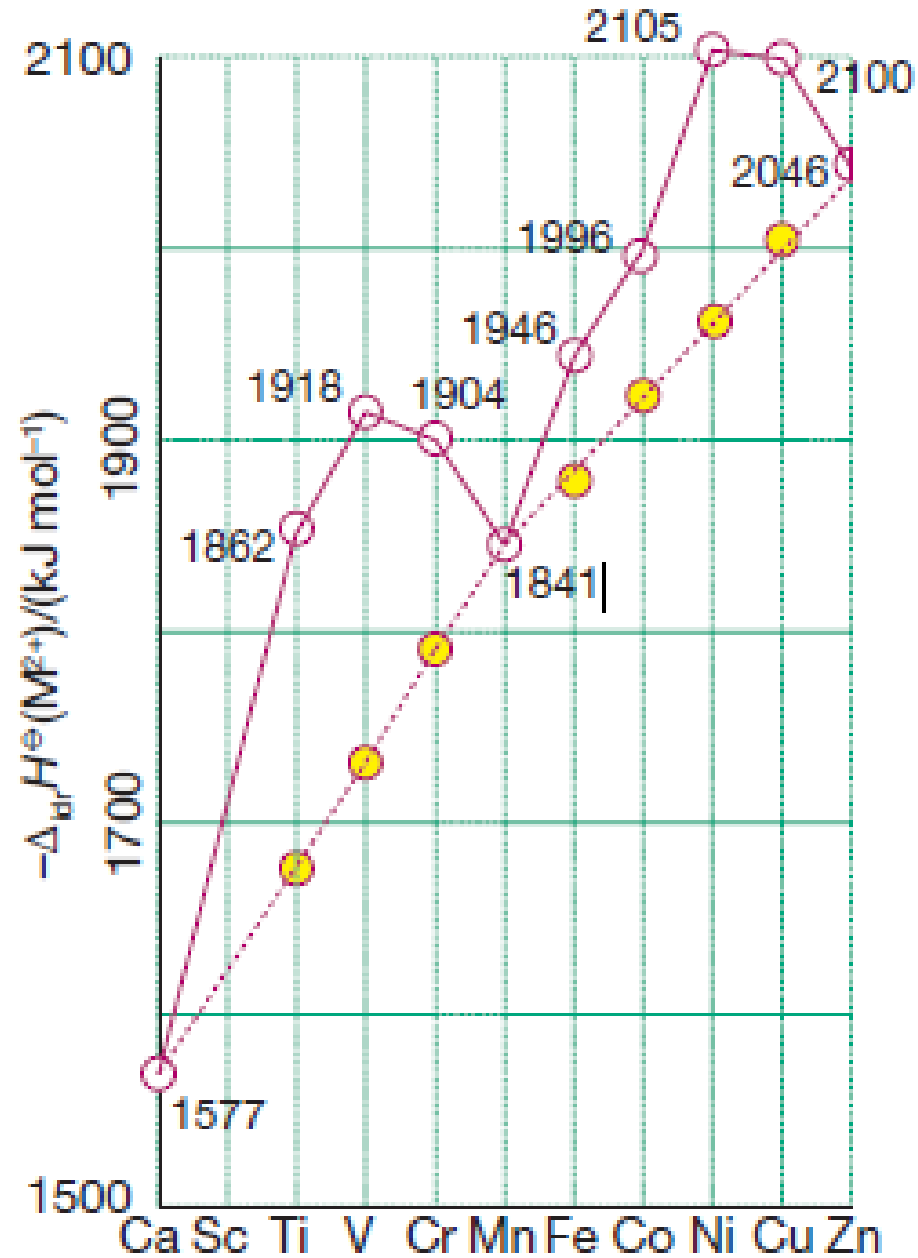
LFSE in funzione di $\Delta_{O/T}$



Energie reticolari per MCl_2



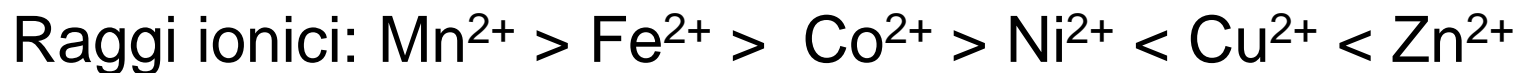
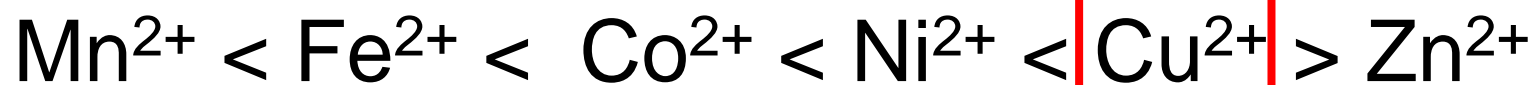
Entalpie di idratazione per ioni M^{2+}



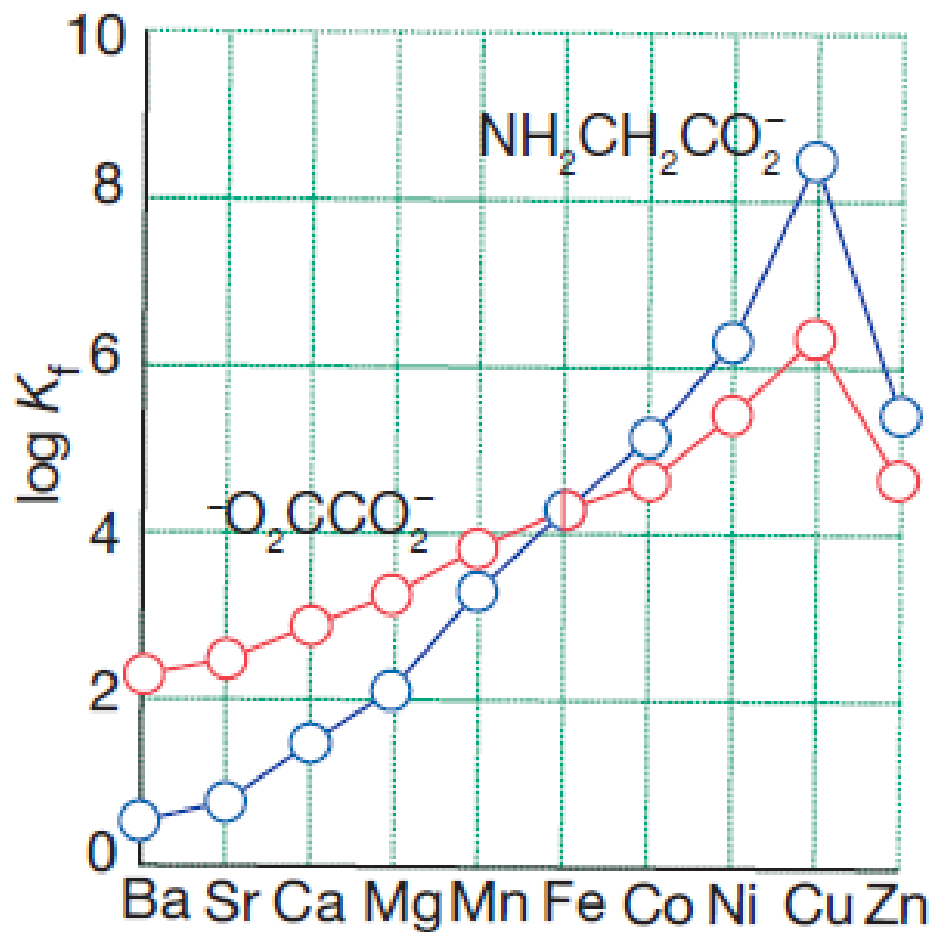
Costanti di stabilità per complessi ottaedrici alto spin

	d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹	d ¹⁰
Metal ion	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
log β ₃ for [M(en) ₃] ²⁺	5.7	9.5	13.8	18.6	18.7	12.1
log β for [M(EDTA)] ²⁻	13.8	14.3	16.3	18.6	18.7	16.1

Serie di Irving – Williams

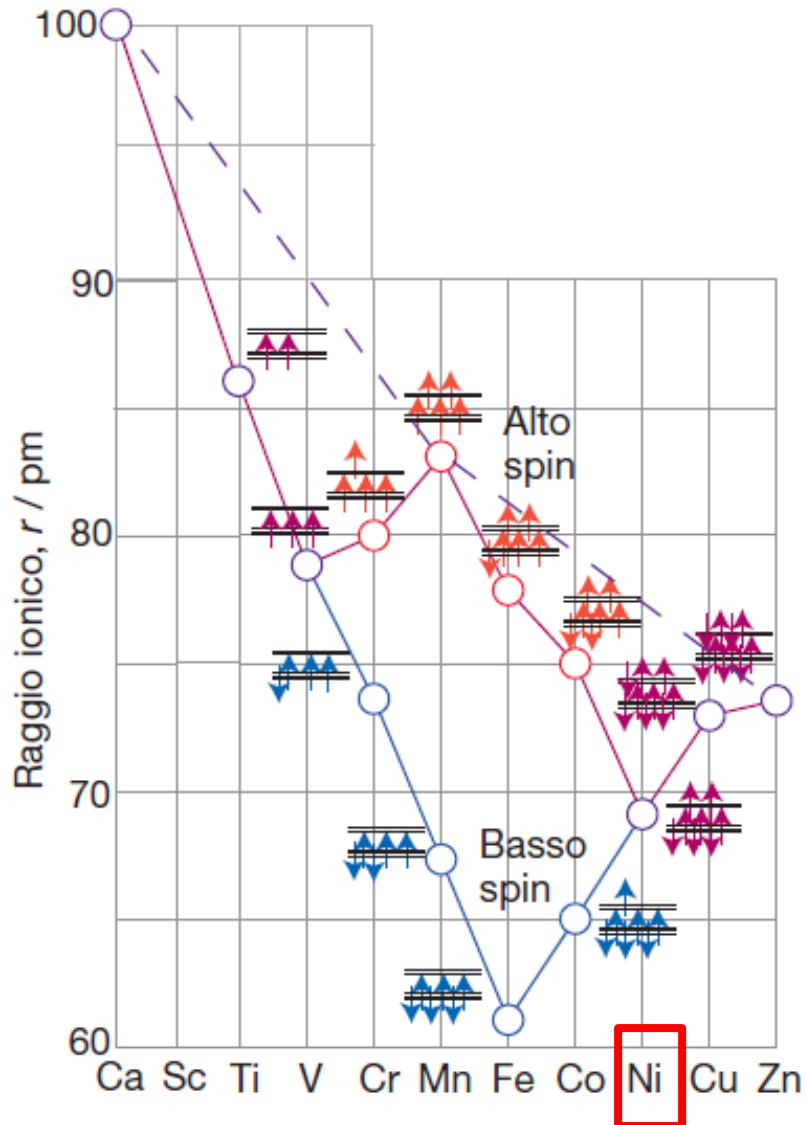


Serie di Irving – Williams



La serie di Irving-Williams riflette una combinazione di effetti elettrostatici e di LFSE

Andamento dei raggi degli ioni M^{2+} dei metalli 3d in complessi ottaedrici



Sia considerazioni di LFSE che di raggio ionico suggeriscono che la maggiore costante di formazione si dovrebbe avere con Ni(II), e non con Cu(II).

Costanti di stabilità progressive per la sostituzione di H₂O con NH₃: conseguenza dell'effetto Jahn-Teller

