

شیمی معدنی

شیمی معدنی

فهرست مطالب

| | |
|-----|---|
| 7 | فصل اول: تقارن |
| 34 | کاربردهای تقارن |
| 36 | نکات کلیدی فصل اول |
| 37 | فصل دوم: ساختار اتمی |
| 64 | عدد اکسایش اتم |
| 65 | بار قراردادی |
| 66 | نکات کلیدی فصل دوم |
| 68 | فصل سوم: تشکیل پیوندهای یونی و ساختارهای بلوری |
| 68 | جامدات بلوری |
| 72 | جامدات بلوری یونی |
| 72 | انرژی شبکه (Lattice Energy) |
| 91 | نکات کلیدی فصل سوم |
| 92 | فصل چهارم: فلزات |
| 92 | جامدات فلزی |
| 93 | دانسیتته بلور |
| 94 | پیوندی فلزی |
| 94 | نقص بلوری |
| 104 | نکات کلیدی فصل چهارم |
| 105 | فصل پنجم: نظریه‌های پیوند |
| 109 | انواع برهم کنشها ضعیف بین مولکولی (نیروهای واندروالس) |
| 111 | نظریه پیوند ظرفیت (Valence Bond Theory (V.B.T) |
| 117 | عوامل مؤثر بر زوایای پیوندی |
| 121 | نکات کلیدی فصل پنجم |
| 123 | فصل ششم: نظریه اوربیتال مولکولی |
| 123 | نظریه اوربیتال مولکولی |
| 126 | همپوشانی اوربیتالی و هیبریداسیون |
| 128 | دیگرام اوربیتال مولکولی برای مولکولهای دو اتمی جور هسته |
| 134 | طیف بینی فوتوالکترون: (Photo Electron Spectroscopy (PES |
| 135 | دیگرام اوربیتال مولکولی دو اتمی ناجور هسته |
| 138 | اوربیتال مولکولی مولکولهای چند اتمی |
| 147 | اوربیتالهای HOMO و LUMO |

| | |
|-----|---|
| 148 | اسیدها و بازها |
| 148 | قدرت نسبی اسید و بازها و فاکتورهای مؤثر بر آن |
| 151 | نکات کلیدی فصل ششم |
| 153 | فصل هفتم: شیمی کوئوردیناسیون |
| 161 | ترکیبات کوئوردینانس |
| 165 | نکات کلیدی فصل هفتم |
| 166 | فصل هشتم: ساختار و پیوند |
| 172 | نظریه پیوند ظرفیت Valence Bond Theory |
| 173 | اعداد کوئوردیناسیون پایین ($CN = 1, 2, 3$) |
| 176 | نظریه میدان بلور |
| 181 | تعادل بین حالت پر اسپین و کم اسپین |
| 187 | میدان چهار وجهی |
| 189 | میدان چهاروجهی از دیدگاه اوربیتال مولکولی (برهمکنش S) |
| 191 | میدان مربع مسطح از دیدگاه اوربیتال مولکولی (برهمکنش S) |
| 217 | قاعده عدد اتمی مؤثر (قاعده 18 الکترونی) EAN |
| 236 | نکات کلیدی فصل هشتم |
| 237 | فصل نهم: طیف‌های الکترونی کمپلکس‌ها |
| 239 | عوامل مؤثر بر افزایش شدت پیک‌ها |
| 240 | بررسی دقیق‌تر طیف‌های الکترونی |
| 263 | نکات کلیدی فصل نهم |
| 264 | فصل دهم ایزومری |
| 269 | مغناطیس‌پذیری |
| 270 | طبقه‌بندی مواد از نظر مغناطیسی |
| 276 | ترازوی گوی (Gouy Balance) |
| 278 | نکات کلیدی فصل دهم |
| 280 | فصل یازدهم: سینتیک و مکانیسم Kinetic and mechanism |
| 280 | ثابت پایداری کمپلکس‌ها |
| 283 | عوامل مؤثر در پایداری کمپلکس‌ها |
| 289 | واکنش‌های جانشینی لیگاند در مربع مسطح (D_{4h}) |
| 302 | کلاسترها |
| 311 | انواع پیوندها بین مراکز فلزی در کلاسترها |
| 313 | ترکیبات پلی آنیون |
| 315 | اصل هم لپی (Isolobal analogy) |
| 320 | نکات کلیدی فصل یازدهم |

فصل اول: تقارن

معدنی I

با آشنایی به تقارن مولکولی و شناسایی عناصر تقارن و مفهوم علائم گروههای تقارن، می‌توان بسیاری از مطالب را از علامت به کار رفته در تقارن مولکول استنباط کرد.

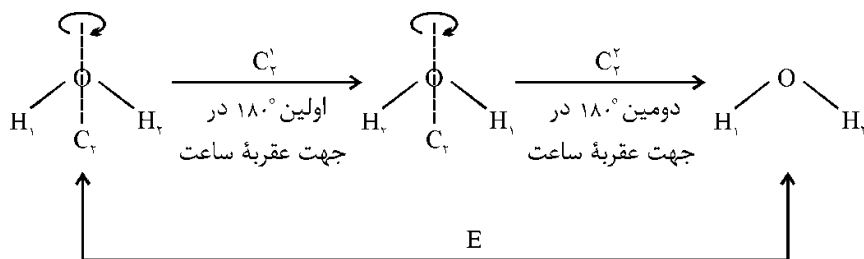
1-1- عملهای تقارن و عناصر تقارن

برای انجام اعمال تقارنی مولکول، از پنج عنصر تقارن استفاده می‌شود که عبارتند از: 1- مرکز تقارن 2- عنصر یکسانی 3- محور چرخش متعارف (محض یا ساده) 4- صفحه انعکاس یا صفحه تقارن 5- محور چرخشی - انعکاسی یا محور چرخش نامتعارف (مرکب)

1-2- محور چرخش متعارف (محض یا ساده):

عمل تقارن این عنصر، یک حرکت چرخشی است که بعد از انجام یک دور کامل (360°)، سیستم به حالت اولیه برمی‌گردد. علامت آن C_n است که n ، مرتبه یا درجه محور را نشان می‌دهد به طوری که اگر n بار چرخش به اندازه $(\frac{360}{n})^\circ$ حول محور چرخشی تکرار شود، مولکول به آرایش کاملاً یکسان با حالت اولیه خود باز می‌گردد.

مثلاً مولکول H_2O دارای محور C_2 است.

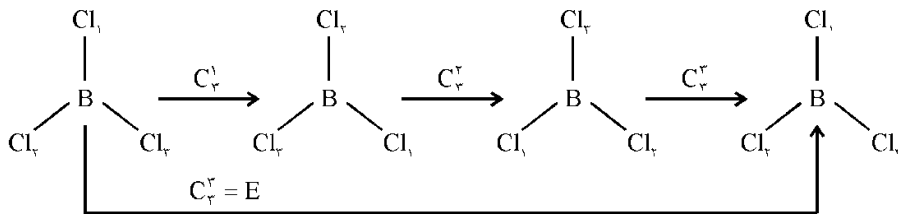


دو شکل اولی و انتهایی یکسانند، پس عنصر تقارن E دارند.

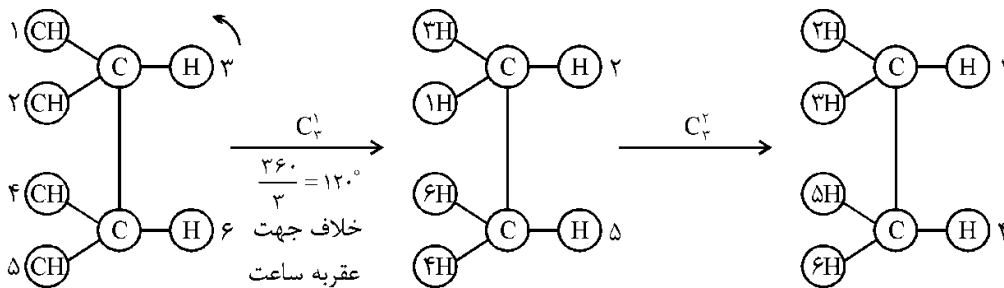
مولکول‌های BI_3 ، BF_3 ، BCl_3 دارای محور چرخشی C_3 است که از اتم B عبور کرده بر صفحه مولکول عمود است. در

اثر انجام سه عمل چرخشی (در جهت حرکت عقربه ساعت) به اندازه $(\frac{360}{n})^\circ$ حول این محور، مولکول به آرایش یکسان

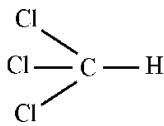
با آرایش خود تبدیل می‌شود.



شکل پوشیده اتان نیز دارای محور C_3 است.



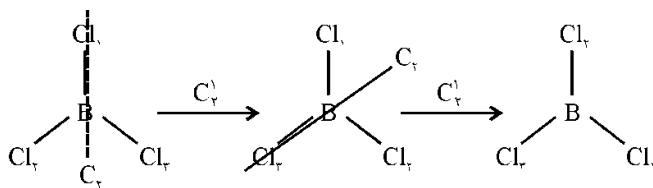
مولکول $CHCl_3$ دارای محور چرخشی C_3 است که از پیوند $C-H$ می‌گذرد و پس از سه چرخش متوالی، مولکول به آرایش اولیه باز می‌گردد.



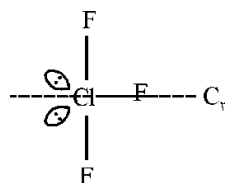
به طور کلی می‌توان گفت $C_n^n = E$ یا $n \times \left(\frac{360}{n}\right)^\circ = E = C_1$

در مولکول NH_3 هرمی شکل محور چرخشی C_3 وجود دارد.

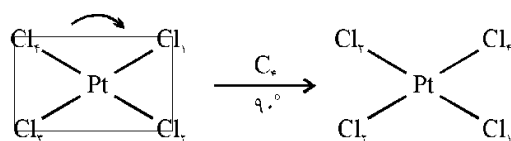
در مولکول BCl_3 علاوه بر محور اصلی (C_3)، سه محور C_2 که از پیوندهای $B-Cl$ می‌گذرند، نیز وجود دارد.



مولکول ClF_3 نیز دارای محور C_2 است که از پیوند $Cl-F$ استوایی می‌گذرد.

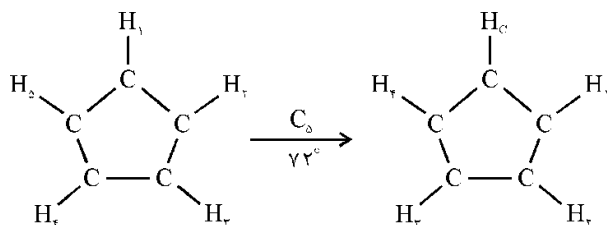


$PtCl_4^{2-}$ دارای محور C_4 است.



C_4 بر مرکز این مربع عمود است.

مولکول C_5H_5 دارای محور C_5 است.

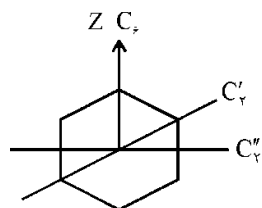


مولکول C_6H_6 (بنزن) یا دانه‌های برف دارای محور C_6 است.

مولکول $C_7H_7^+$ دارای محور C_7 و مولکول $C_8H_8^{2-}$ دارای محور C_8 است.

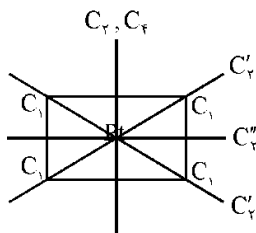
در مولکول‌هایی که دارای محورهای متعارف مختلفی مثل C_2 و C_3 و ... هستند، محوری که بالاترین مرتبه (n) دارد محور اصلی است و جهت آن بر محور Z (محور قائم) منطبق است.

مثلاً در بنزن، محور قائم منطبق بر محور C_6 است.



محورهای C_2 عمود بر محور اصلی را با علامت پریم مشخص می‌کنند به طوری که محور C_2 که چند اتم از مولکول را دربر می‌گیرد با C_2' نشان می‌دهند. محور C_2'' محوری است که به صورت نیمساز، زاویه بین دو محور C_2' مجاور را نصف می‌کند.

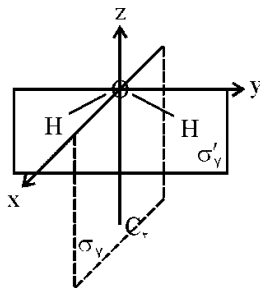
مثلاً در آرایش مربع مسطح PtCl_4^{2-} C_2' منطبق بر قطر مربع است و C_2'' زوایای بین قطرهای مربع را نصف می‌کند.



3-1- صفحه انعکاس یا صفحه تقارن

عنصر تقارنی عمل انعکاس در یک صفحه را صفحه تقارن می‌گویند. صفحه تقارن و عمل انعکاس نسبت به آن را با حرف سیگما (σ) نشان می‌دهند. مثلاً در بدن انسان، مداد استوانه‌ای شکل، یا مولکول‌های خطی مثل استیلن و کربن دی‌اکسید (CO_2)، صفحه تقارنی وجود دارد که باعث تبدیل سمت چپ به سمت راست خواهد بود. صفحه انعکاسی به سه دسته تقسیم می‌شوند.

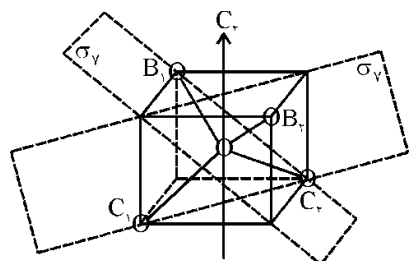
1- صفحه انعکاس قائم (σ_v) که محور اصلی مولکول را دربر دارد. تعداد صفحات عمودی در یک مولکول برابر با درجه محور اصلی آن مولکول است. مثلاً در مولکول آب دو صفحه انعکاس قائم وجود دارد، یکی σ_v که به صورت نیمساز زاویه HOH است و دیگری δ'_v (صفحه مولکول) که در محل نیمساز HOH بر صفحه δ_v عمود است.



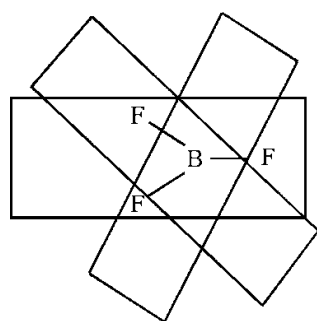
در مولکولهای چهار وجهی از نوع AB_2C_2

[مثل: SiBr_2Cl_2 ، CH_2Cl_2 ، $\text{SnH}_2(\text{CH})_3$ ، CrO_2F_2] مانند آب دو نوع صفحه δ_v و δ'_v وجود دارد. δ_v باعث تبدیل

اتم C_1 به C_2 و δ'_v باعث تبدیل B_1 به B_2 می‌شود.



مولکول مسطح BF_3 دارای سه صفحه عمودی است که هر یک از پیوند **B-F** می‌گذرد.



از آنجا که هر صفحه، دو محور را دربر می‌گیرد بنابراین صفحه را به نام این دو محور نامگذاری می‌کنند.

مثلاً در آب صفحه δ_v که دو محور **X** و **Z** را در بردارد، به نام $\delta_{v(xz)}$ و صفحه δ'_v که از دو محور **Y** و **Z** عبور کرده به نام $\delta'_{v(yz)}$ نامگذاری می‌کنند.

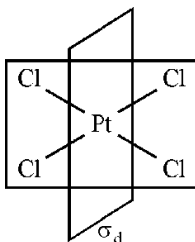
تکرار عمل تقارن باعث می‌شود که کلیه آنها به موقعیت اولیه خود باز گردند یعنی اگر **n** فرد باشد $\delta^n = \delta$ اگر زوج باشد $\delta^n = E$ خواهد بود.

مثلاً در NH_3 :

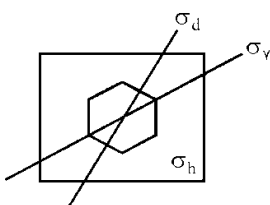
2- صفحه انعکاس افقی که با علامت δ_h نشان می‌دهند، صفحه‌ای است که محور اصلی بر آن عمود است.

3- صفحه انعکاس دو وجهی که با علامت δ_d نشان می‌دهند، صفحه عمودی است که محور اصلی را در بر می‌گیرد و زاویه بین دو محور C_2 مجاور را که بر محور اصلی عمود است نصف می‌کند.

براساس این تعریف در آرایش مربع مسطح، δ_d صفحه‌ای است که دو ضلع مقابل صفحه مولکول را نصف می‌کند.



در بنزن هم این صفحه به خوبی نمایش داده شده است.



1-4- مرکز تقارن یا مرکز وارونگی

مرکز تقارن که با نماد «i» نشان می‌دهند در مولکولهایی دیده می‌شود که اگر خطی از مرکز به هر یک از اتمها متصل کنند و به همان اندازه امتداد دهند به اتمهای مشابهی در طرف مقابل می‌رسند. مثلاً در مولکول PtCl_4^{2-} مرکز تقارن دیده می‌شود. مولکولهایی که دارای تعداد فردی از چند اتم مشخص هستند فاقد مرکز تقارن هستند. مثلاً در مولکول BF_3 و سه ضلعی مسطح، دو هرمی مثلث القاعده (مثل NbCl_5)، هرم مربع القاعده (مثل BrF_5) و دو هرمی مخمس القاعده [مثل $(\text{UO}_2\text{F}_5)^{3-}$] فاقد مرکز تقارن هستند.

1-5- عنصر یکسانی

در اثر عمل تقارن یکسانی (چرخش 360° حول محور Xها) در یک مولکول، هیچ تغییری نسبت به حالت اولیه آن صورت نمی‌گیرد. این عنصر که با علامت **E** نشان داده می‌شود در همه مولکولها وجود دارد.

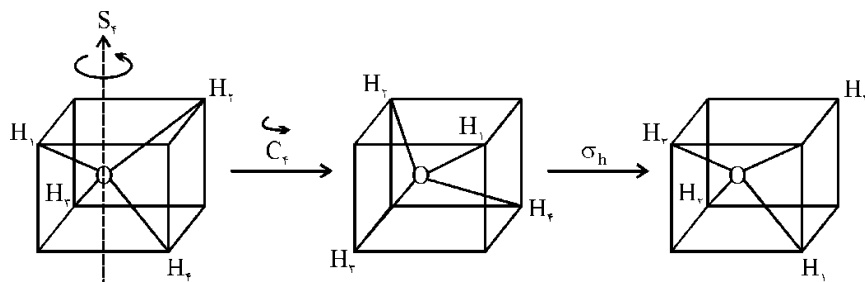
1-5- محور چرخش - انعکاس (محور نامتعارف) یا محور چرخشی مرکب:

چرخش نامتعارف، عمل تقارن مرکبی است که در دو مرحله انجام می‌شود: ابتدا یک چرخش ساده به اندازه $\left(\frac{360}{n}\right)^\circ$ و

سپس انعکاس نسبت به صفحه‌ای که بر این محور عمود است یا برعکس. یعنی عمل تقارن چرخش - انعکاس معادل عمل انعکاس - چرخش است و با علامت S_n نشان می‌دهند. مثلاً در BF_3 ، اگر ابتدا یک C_3^1 و به دنبال آن یک عمل انعکاس

نسبت به δ_h انجام شود یا برعکس، عمل تقارنی واحدی به نام S_3^1 انجام شده است. $\delta_h = C_3^1 = C_3^1 \cdot \delta_h = S_3^1$

در مولکولهای چهاروجهی مثل CH_4 عمل S_4 وجود دارد.



تعداد اعمال تقارنی محور S_n بستگی به فرد یا زوج بودن n دارد.

1- اگر n زوج باشد، محور S_n ، n عمل تقارن انجام می‌دهد.

$$(S_n^1, S_n^2, S_n^3, \dots, S_n^n = E) \text{ یا } (\delta^1 C_n^1, \delta^2 C_n^2, \delta^3 C_n^3, \dots, \delta^n C_n^n = E)$$

مثلاً محور S_4 چهار عمل تقارن انجام می‌دهد که شامل S_4 ، C_2 ، S_4^3 یا S_4^{-1} و E است.

$$C_4^1 \delta^1, C_4^2 \delta^2, C_4^3 \delta^3, C_4^4 \delta^4 \longrightarrow \text{به ترتیب}$$

$$(C_4^1 \delta^1 = S_4^1) \text{ و } (C_2 \times E = C_2) \text{ و } (C_4^3 \delta^3 = S_4^3) \text{ و } (E)$$

2- اگر n فرد باشد، محور S_n به اندازه $2n$ عمل تقارنی انجام دهد.

$$S_n, S_n^2, S_n^3, \dots, S_n^{2n} = E$$

مثلاً محور S_3 شش عمل تقارنی را به صورت زیر انجام می‌دهد:

$$S_3, S_3^2 (= C_3^2 \cdot \delta^2 = C_3^2), S_3^3 (= \delta_n), S_3^4 (= C_3^2 \cdot \delta^2 = C_3^2), S_3^5, S_3^6 (= E)$$

از بررسی‌های بالا به این نتیجه می‌رسیم که $S_n^n = \delta$ چنانچه n فرد باشد، $S_1 = \delta_n$ و $S_2 = i$

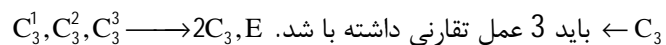
6-1- گروه‌های نقطه‌ای

هر مولکول دارای مجموعه‌ای از اعمال تقارنی است که در مجموع به نام گروه نقطه‌ای آن مولکول معروف است. برای تعیین گروه نقطه‌ای یک مولکول ابتدا باید کلیه عناصر تقارنی آن مولکول را تعیین کرده سپس گروه نقطه‌ای مشخص شود.

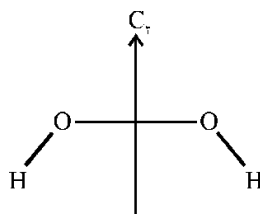
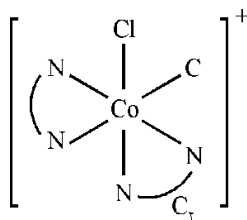
7-1- گروه‌های تک محوری یا C_n

گروه‌هایی هستند که علاوه بر E ، فقط دارای محور C_n هستند. یک گروه C_n از مرتبه n دارای n عمل تقارنی است.

مثل PPH_3 دارای C_3 است که به این صورت عمل تقارنی آن نوشته می‌شود:



مولکول کمپلکس $[Co(en)_2Cl_2]^+$ و مولکول H_2O_2 دارای گروه نقطه‌ای C_2 هستند.

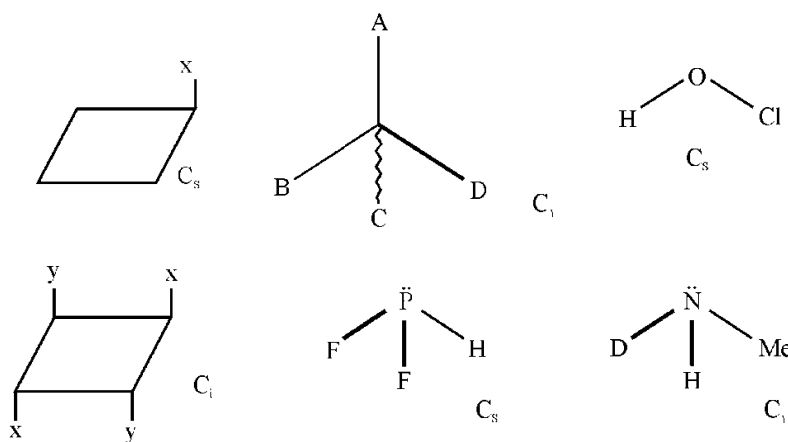


گروههای (C_1, C_i, C_s) نیز دارای مرتبه دو هستند.

C_1 : هیچ عنصر تقارنی نداشته و فقط دارای عنصر E هستند.

C_i : فقط دارای عنصر i و E هستند.

C_s : فقط دارای عنصر δ و E هستند.



1-8- گروههای C_{nv}

با اضافه کردن δ_v به C_n گروه C_{nv} به دست می‌آید. نکته مهم این است که با اضافه کردن یک عنصر تقارنی جدید به گروهی با مرتبه n گروه جدید دارای مرتبه $2n$ خواهد بود. مثلاً C_3 دارای 3 عمل تقارنی است و C_{3v} دارای شش عمل تقارنی است. ضمناً گروه نقطه‌ای C_{nv} دارای $n\delta_v$ است.

1-9- گروههای C_{nh}

با اضافه کردن δ_n به C_n گروه $C_n h$ با مرتبه $2n$ خواهیم داشت.

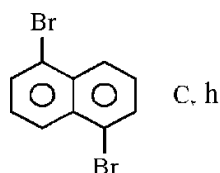
مثلاً C_6 : $C_6^1, C_6^2(C_3), C_6^3(C_2), C_6^4(C_3), C_6^5, C_6^6(E)$

با اضافه کردن δ_n به C_6 :

$C_6^1 \times \delta_n^1, C_3 \times \delta_n, C_2 \times \delta_n, C_3^2 \delta_n, C_6^5 \delta_n, E \delta_n \Rightarrow$

$S_6^1, S_3^1, S_2 = i, S_3^2, S_6^5, \delta_n$

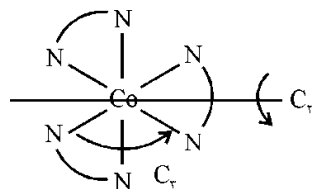
مولکولهای دارای گروه نقطه‌ای $C_n h$ کمیاب هستند.



10-1- گروههای D_n

با اضافه کردن n محور C_2 که هر یک عمود بر محور C_n (محور اصلی) است، گروه نقطه‌ای دو وجهی D_n بدست

می‌آید که دارای $2n$ عمل تقارنی است. مثلاً گروه D_4 دارای چهار محور C_2 عمود بر C_4 است. مثل $Co(en)^{3+}$



11-1- گروههای $D_n h$

با اضافه کردن صفحه افقی که دربرگیرنده همه محورهای C_2 باشد و بر محور اصلی C_n نیز عمود باشد به گروه $D_n h$

گروه نقطه‌ای $D_n h$ بدست می‌آید. تعداد زیادی از مولکولها دارای این گروه نقطه‌ای هستند. مثلاً بنزن ($D_6 h$), ترکیب

IF_7 و شکل پوشیده $O_S(C_5H_5)_2$ ($D_5 h$) و آنیونهای مربع مسطح BrF_4^- و $Ni(CN)_4^{2-}$ ($D_4 h$), مولکول PCl_3F_2 با

آرایش دو هرمی مثلث القاعده ($D_3 h$) هستند.

در گروههای $D_n h$, $n\delta_v$ وجود دارد مثلاً $D_3 h$ دارای 3 δ_v است که بر δ_n عمود است. به طور کلی در گروه $D_n h$ اگر

n زوج باشد، به ازای n محور C_2 عمود بر محور اصلی، $(\frac{n}{2})\delta_v$ و $(\frac{n}{2})\delta_d$ وجود دارد مثلاً در $D_6 h$, سه صفحه قائم و

سه صفحه دووجهی دیده می‌شود. همچنین گروه نقطه‌ای $D_n h$ و $C_n h$ با n زوج، گروه دارای مرکز تقارن است. در

ضمن، با توجه به رابطه $S_n = \delta_n \cdot C_n$ در گروههای D_{nh} و C_{nh} محور S_n نیز وجود دارد. مثلاً در C_4h ، محور S_4 و در D_3h محور S_3 داریم.

1-12- گروههای D_{nd}

اگر به گروه D_n ، n صفحه δd به گونه‌ای اضافه شود که هر یک از آنها محور اصلی را دربر داشته به صورت نیمسازي زاویه بین دو محور C_2 مجاور را نصف کند گروه نقطه‌ای جدیدی که فاقد δ_n است به نام D_{nd} به دست می‌آید. مولکول آلن C_3H_4 (D_{2d})، شکل نیوشیده اتان (D_{3d}) شکل نیوشیده $[Mn_2(CO)_{10}]$ (D_{4d}) و شکل نیوشیده فروسن (D_{5d}) مثالهایی از این نوعند. نکته مهم این است که در گروه D_{2d} هر مولکول از دو قسمت مساوی تشکیل شده است که بر هم عمودند. ضمناً در گروه D_{nd} با n فرد مرکز تقارن وجود دارد.

1-13- گروههای S_n

چنانچه مولکولی تنها دارای عنصر تقارن S_n باشد متعلق به این گروه نقطه‌ای است. نکته مهم این است که فقط وقتی گروه S_n وجود دارد که n زوج باشد مثل گروه S_4 ، S_6 . زیرا عمل تقارنی محور S_n با C_{nh} یکی است بنابراین S_3 با C_3h منطبق است.

1-14- گروههای خطی

1- مولکول یا یونهایی که مرکز تقارن ندارند مثل CO ، HF دارای یک محور C_∞ (محور مولکول) و بی‌نهایت δ_v هستند که هر یک محور C_∞ را دربر می‌گیرند. این ترکیبات به گروه نقطه‌ای $C_{\infty v}$ متعلق هستند.

2- مولکول یا یونهایی که دارای مرکز تقارن هستند مثل $HC \equiv CH$ ، Hg_2^{2+} و NO_2^+ که علاوه بر محور C_∞ ، بی‌نهایت محور C_2 عمود بر C_∞ دارند. ضمناً یک صفحه δ_h نیز وجود دارد. این ترکیبات دارای گروه نقطه‌ای $D_{\infty h}$ هستند.

1-15- گروههای مکعبی

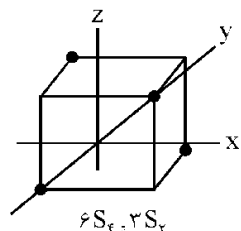
آرایشهای چهاروجهی (Td) و هشت وجهی (Oh) مهمترین گروههای نقطه‌ای ترکیبات کوئوردیناسیون هستند.

آرایش چهاروجهی:

با توجه به شکل‌های داده شده در این گروه عناصر تقارن زیر وجود دارند:

1- سه محور S_4 : این سه محور در مولکول چهار وجهی MX_4 بر محورهای X و Y و Z منطبق است و هر یک از آنها از

مرکز وجه‌های مقابل یک مکعب عبور کرده به صورت نیمسازي زاویه $X-M-X$ را نصف می‌کند. S_4^1 و $C_2 = S_4^2$ و $E = S_4^4$ و S_4^3 .



با صرف نظر کردن از عنصر E , $3S_4$ داریم و $9 = 3 \times 3$ عمل تقارنی بدست می‌آید.

2- سه محور C_2 : این محورها منطبق بر محورهای x و y و z هستند که منطبق بر S_4 نیز هستند. بدین ترتیب در Td , $3C_2$ و $6S_4$ خواهیم داشت.

3- چهار محور C_3 : هر یک از این محورها از یک رأس و مرکز وجه مقابل آن می‌گذرد. بنابراین در MX_4 هر محور C_3 بر یک پیوند $M-X$ منطبق است.

$$C_3^1, C_3^2, C_3^3 = E \Rightarrow (2C \times 4) = 8$$

با صرف نظر کردن از عنصر E , 2 محور C_3 باقی می‌ماند که در تعداد 4 محور C_3 ضرب شده و 8 عمل تقارنی به وجود می‌آید.

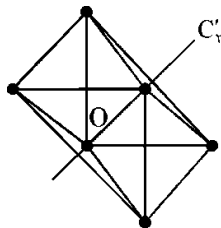
4- شش صفحه تقارن دو وجهی (δd)

هر کدام از این صفحات از دو رأس آرایش چهار وجهی می‌گذرد و خطی که دو رأس دیگر آرایش چهار وجهی را به هم وصل می‌کند قطع می‌کند. هر صفحه انعکاس یک عمل تقارنی انجام می‌دهد بنابراین $6 \times 1 = 6$, شش عمل تقارنی به وجود می‌آید.

بنابراین مجموعه کامل اعمال تقارنی آرایش چهار وجهی (Td) از 24 عضو تشکیل می‌شود که به صورت طبقه‌بندی می‌شود:

$$E, 8C_3, 3C_2, 6S_4, 6\delta d$$

مولکولهای P_4 , P_4O_6 , AB_4 و یونهای MnO_4^- و PCl_4^+ و ClO_4^- و NH_4^+ دارای تقارن Td هستند.



آرایش هشت وجهی

با توجه به شکل در این گروه عناصر تقارن زیر وجود دارند:

- 1- سه محور S_4 : هر کدام از دو رأس متقابل آرایش هشت وجهی را در بر می گیرد و مانند **Td** دارای $6S_4$ خواهد بود.
- 2- سه محور C_2 : منطبق بر محورهای S_4 می باشد.
- 3- سه محور C_4 : منطبق بر محورهای S_4 و C_2 است.

$$C_4^1, C_4^2 = C_2, C_4^3, C_4^4 = E \Rightarrow 2C_4, C_2, E$$

با توجه به اینکه $2C_4$ داریم و تعداد سه محور C_4 در هم ضرب شده 6 عمل تقارنی به وجود می آید. همچنین C_2 نیز در عدد سه ضرب می شود و 3 عمل تقارنی C_2 خواهیم داشت.

4- شش محور C_2' : هر کدام از این محورها اضلاع متقابل یک آرایش هشت وجهی را قطع می کند.

5- چهار محور S_6 : هر یک از این محورها از مرکز دو مثلث متقابل عبور کرده و اعمال تقارنی زیر را تولید می کنند:

$$S_6^1, S_6^2 = (C_3^1), S_6^3 = (i), S_6^4 = (C_3^2), S_6^5$$

6- چهار محور C_3 منطبق بر محورهای S_6 : از آنجایی که با صرف نظر از عنصر **E**، C_3^1 و C_3^2 تقارنی داریم که در 4 ضرب شده در نتیجه هشت عمل تقارنی به وجود می آید.

7- مرکز تقارن که محور $i = S_6^3$ نیز مؤید آن است.

8- سه صفحه افقی (δ_h) : هر چهار رأس شامل یک صفحه δ_h است.

9- شش صفحه δ_d : هر دو رأس هشت وجهی که دو ضلع متقابل را نصف می کند.

به طور کلی **oh** دارای 48 عمل تقارنی زیر است:

$$E, 8C_3, 6C_4, 3C_2 (= C_4^2), i, 6C_2', 8S_6, 6S_4, 3\delta_h, 6\delta_d$$

گروه نقطه ای I_h (بیست وجهی): دارای تمام عناصر تقارن **Oh** به اضافه شش محور C_5 است.

16-1- تعیین گروه نقطه ای مولکولها

برای تعیین گروه نقطه ای مولکولها به شرح زیر عمل می کنیم:

1- چنانچه مولکول خطی باشد به گروه $C_{\infty v}$ یا $D_{\infty h}$ تعلق دارد. در صورت داشتن i این مولکول به گروه $D_{\infty h}$ تعلق دارد وگرنه به گروه $D_{\infty v}$ متعلق است.

2- اگر مولکول چهاروجهی باشد به گروه T_d یا T متعلق است. گروه T_d دارای $6\delta d$ است ولی T این شش صفحه را ندارد.

3- اگر مولکول هشت وجهی باشد Oh یا O است. Oh دارای i و O بدون i است.

4- اگر مولکول به هیچیک از گروههای بالا تعلق ندارد به دنبال محورهای چرخش C_n می گردیم. اگر چنین محوری وجود نداشته باشد، چنانچه دارای صفحه تقارن باشد به گروه C_s ، در صورت داشتن i به گروه C_i و در صورت نداشتن هیچ عنصر تقارنی به C_1 متعلق است.

5- در صورت وجود یک یا تعداد بیشتری C_n ، محوری که دارای بالاترین مقدار n است به عنوان محور اصلی انتخاب می کنیم. اگر مولکول دارای محور S_{2n} است که بر محور C_n است که بر محور C_n منطبق است و عنصر تقارنی دیگری (به جز i در پاره‌ای موارد) ندارد به گروه S_n متعلق است.

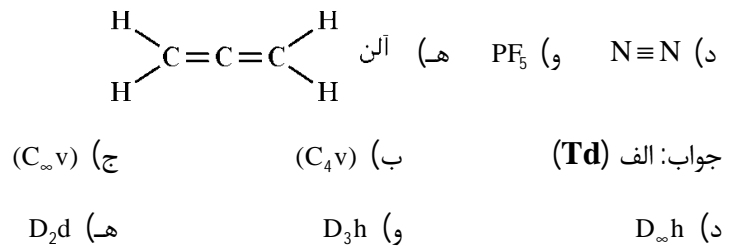
6- چنانچه محور C_n و عناصر تقارنی دیگر به جز i وجود داشته باشد به یکی از گروههای D_n و $D_n h$ ، D_{nd} ، C_{nv} یا $C_n h$ متعلق است. در این جا دو حالت به وجود می آید:

الف) اگر n محور C_2 در صفحه ای عمود بر محور C_n وجود داشته باشد به یکی از گروههای D تعلق دارد. در این حالت در صورت وجود δ_h به گروه $D_n h$ و اگر n صفحه δ_n موجود باشد به گروه $D_n h$ و در صورت نبودن صفحه‌های δ_h یا δ_d به گروه D_n متعلق است.

ب) اگر n محور C_2 در صفحه‌ای عمود بر C_n نداشته باشد. به یکی از گروههای C تعلق دارد. چنانچه صفحه δ_h موجود باشد گروه $C_n h$ است و در صورت داشتن $n\delta_8$ و نداشتن δ_h به گروه C_{nv} و چنانچه هیچ یک از صفحات را نداشته باشد به گروه C_n تعلق دارد.

مثال 1- گروه نقطه‌ای هر یک از مولکولهای زیر را تعیین کنید.



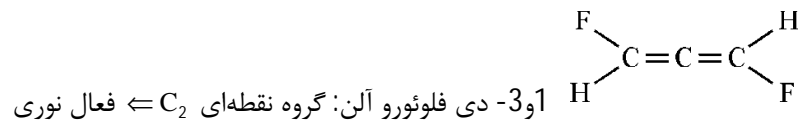
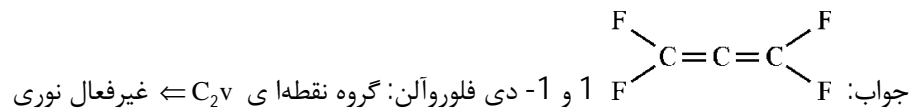


1-17- فعالیت نوری:

چنانچه مولکولی محور تقارن S_n داشته باشد از نظر نوری فعال نیست و در صورت نداشتن محور S_n فعالیت نوری دارد و قادر است صفحه نور قطبیده مسطح را بچرخاند.

با توجه به اینکه $S_2 = i$ و $S_1 = \sigma$ بنابراین هر مولکولی که صفحه یا مرکز تقارن داشته باشد نیز فعال نوری نخواهد بود.

مثال 2- کدام یک از دو مولکول 1 و 1- دی فلوئورو آلن و 1 و 3- دی فلوئورو آلن فعال نوری است؟



1-18- ممان دو قطبی

هر ترکیبی که گروه نقطه‌ایش یکی از سه گروه C_s ، C_n و C_{nv} باشد ممان دو قطبی دارد.

فاقد ممان دو قطبی $I_3^- \rightarrow D_{\infty h} \rightarrow$

ممان دو قطبی دارد $H_2O \rightarrow C_{2v} \rightarrow$

1-19- حاصلضرب عمل‌های تقارن:

منظور از ضرب عمل‌های تقارن این است که اگر روی مولکولی ابتدا عمل تقارن X و سپس عمل تقارن Y انجام شود اثر این دو عمل پی در پی مانند اثر عمل تقارن واحدی مثل Z است و به این صورت نشان داده می‌شود: $XY = Z$ توجه کنید که ترتیب انجام عمل‌های تقارن از راست به چپ است. یعنی ابتدا عمل تقارن Y باید اعمال شود سپس عمل تقارن

اگر نتیجه حاصل ضرب \mathbf{XY} با \mathbf{YX} یکسان باشد دو عمل تقارن \mathbf{X} و \mathbf{Y} را تعویض پذیر می گویند. چنانچه روی نقطه ای به مختصات $[x_1, y_1, z_1]$ عمل $C_2(x)$ را انجام دهیم تبدیلهای زیر روی مختصات این نقطه انجام می شود:

$$[x_1, y_1, z_1] \xrightarrow{C_2(x)} [x_1, -y_1, -z_1] \xrightarrow{C_2(y)} [-x_1, -y_1, z_1]$$

$$[x_1, y_1, z_1] \xrightarrow{C_2(z)} [-x_1, -y_1, -z_1]$$

$$\Rightarrow C_2(y)C_2(x) = C_2(z)$$

مثال: حاصل ضرب زیر را بدست آورید.

$$\delta(xz)[x_1, y_1, z_1] \longrightarrow [x_1, -y_1, z_1] \quad \text{مرحله اول}$$

$$C_4(z)\delta(xz)[x_1, y_1, z_1] \longrightarrow C_4(z)[x_1, -y_1, z_1] \longrightarrow [-y_1, -x_1, z_1] \quad \text{مرحله دوم}$$

$$\delta d(z)[x_1, y_1, z_1] = [-y_1, -x_1, z_1] \quad \text{مرحله سوم}$$

$$\Rightarrow C_4(z)\delta(xz) = \delta d$$

20-1- تعریف گروه:

گروه مجموعه ای است که تعدادی عضو (عنصر) دارد و بین آنها روابط معینی برقرار است.

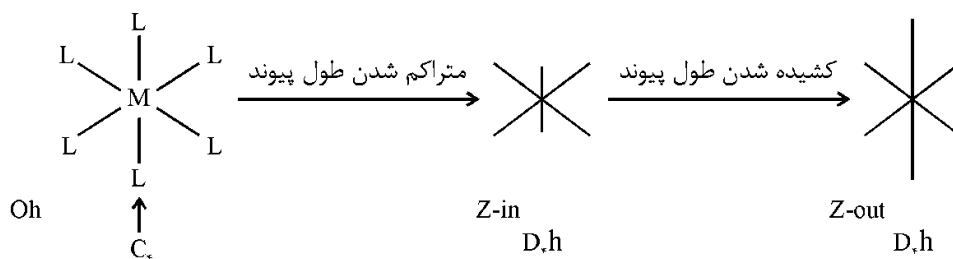
گروهی که در آن کلیه اعمال ضرب تعویض پذیر باشند گروه آبدی می نامند. گروههای C_n و S_n حلقوی و آبدی هستند.

21-1- واپیچش ها (انحرافات) در کمپلکس های هشت وجهی و چهار وجهی

اگر در راستای محور C_4 در هشت وجهی انحراف رخ دهد به آن انحراف تتراگونالی و اگر در راستای محور C_3 رخ دهد به آن انحراف تری گونالی می گویند.

انحراف تتراگونالی به دو صورت است. اگر در راستای محور Z طول پیوند بیشتر شود به آن Z -out می گویند و اگر در راستای محور Z طول پیوند کوتاه شود Z -in می گویند.

نتیجه انحراف تتراگونالی در هشت وجهی به وجود آمدن تقارن D_{4h} است.



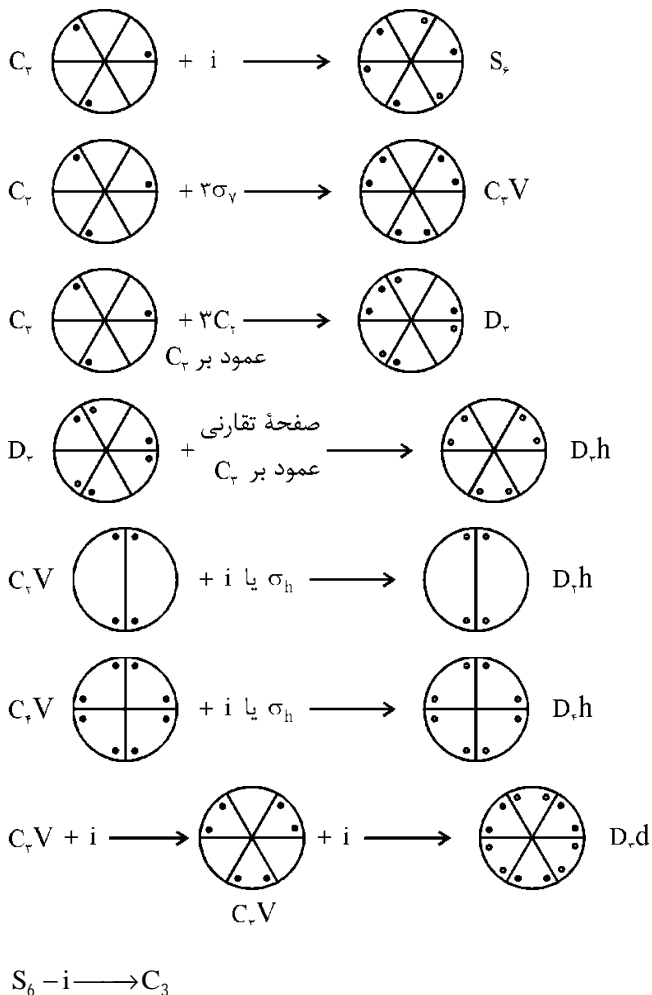
نتیجه انحراف تری‌گونالی گروه نقطه‌ای D_3d است.

در کمپلکسهای چهار وجهی هم انحراف داریم به نام انحراف بی‌فونئیدی.

1-22- تصاویر برجسته نما

تصویر برجسته نما روش مناسب و روشی برای تجسم و درک اثرات اعمال تقارن بر روی مولکولها و بلورهاست. چنانچه با یک دایره برای مشخص کردن یک نقطه شروع کنیم، می‌توانیم هر عمل تقارن مستقلی را روی این نقطه انجام دهیم و محل آنرا پس از انجام عمل تقارن موردنظر با دایره توخالی **d** یا ضربدر \times تصویر کنیم. در نتیجه به تعداد اعمال تقارن مستقلی که انجام می‌دهیم علامتهای دایره و ضربدر خواهیم داشت.

برای نشان دادن گروه نقطه‌ای C_3 به عمل تقارن C_3 نیاز داریم که شامل C_3^1 و C_3^2 و $C_3^3 = E$ است.



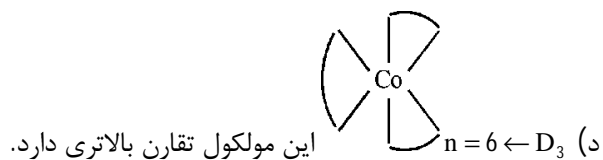
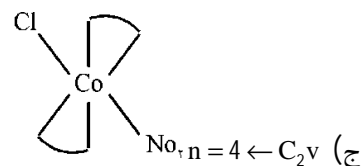
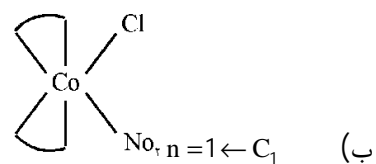
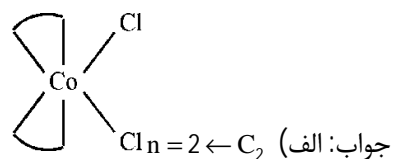
$Td + i \longrightarrow Oh$

مثال 3- کدام یک از گونه‌های زیر دارای مرتبه تقارن بالاتری است؟

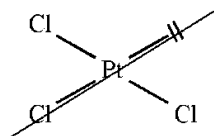
الف) $Cis-[Co(en)_2Cl_2]^+$ ب) $Cis-[Co(en)_2Cl(NO_2)]^{+2}$

د) $Co(en)_3^{3+}$

ج) $trans-[Co(en)_2Cl(NO_2)]^{+2}$



مثال 4- یون $[PtCl_3(C_2H_4)]^-$ چه گروه نقطه ای دارد؟ C_{2v}



گروه‌های حلقوی

گروهی است که کلیه اعضای آن از X و کلیه توان‌های آن تا $E = X^h$ که در آن h مرتبه گروه است، تشکیل شده

باشد. مثل $(C_n \text{ و } S_n)$.

$$\left\{ \begin{array}{l} C_6 : \{C_6^1, (C_6^2 = C_3^1), (C_6^3 = C_2), (C_6^4 = C_3^2), C_6^5, C_6^6 = E\} \\ X = C_6 \end{array} \right.$$

$$S_4 : \left\{ \begin{array}{l} S_4^1 \\ S_4^2 = C_2 \\ S_4^3 \\ S_4^4 = E \end{array} \right. \quad \{E, C_2, S_4^1, S_4^3\}$$

* نکته: ملاحظه می‌شود که از تکرار توان‌های متوالی عنصر S_4 ، همه عناصر گروه به دست می‌آید.

گروه‌های آبدلی

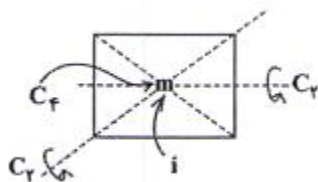
اگر در جدول حاصل ضرب یک گروه، حاصلضربها تعویض پذیر باشند، گروه را آبدلی گویند. مثل:

$$D_{2h}, D_2, C_{2v}, C_{nh}, S_n, C_n$$

گروه نقطه‌ای (Point Group)

در هر ساختاری یک نقطه وجود دارد که تمامی اعمال تقارن، از آن نقطه عبور می‌کند. به عنوان مثال، در شکل زیر محور محض C_4 از نقطه M عبور می‌کند. محورهای C_2 عمود بر C_4 و i از نقطه m عبور می‌کند. پس m نقطه‌ای است که تمامی اعمال تقارنی در آن نقطه مشترک هستند. این نقطه هیچ گاه جایجا نمی‌شود و در اصطلاح به این حالت نقطه‌ای (Point Group) یا گروه نقطه‌ای می‌گویند.

برای تعیین گروه نقطه‌ای بایستی نمادهای شون - فیلیس را معرفی کنیم.



طبقه‌بندی گروه‌های نقطه‌ای (نمادهای شون - فیلیس)

گروه C

C_1 - فقط عنصر همانی (E) دارد.

C_s - دو عمل تقارنی E و S دارد.

C_i - دو عمل تقارنی E و i دارد.

C_n : عمل تقارنی دارد. که فقط شامل محورهای دوران ساده هستند. ($n = 2, 3, 4, \dots$)

C_{nv} : $2n$ عمل تقارنی دارد. دارای محور دوران C_n و nS_v می‌باشد. ($n = 2, 3, \dots, \infty$)

C_{nh} : $2n$ عمل تقارنی دارد. دارای محور دوران C_n و S_h می‌باشد. ($n = 2, 3, \dots, \neq \infty$)

گروه D

D_n : $2n$ عمل تقارنی دارد. دارای محور C_n ، C_2 و nC_2 می‌باشد. ($n = 2, 3, \dots$)

D_{nh} : $4n$ عمل تقارنی دارد. دارای محور C_n ، C_2 و nC_2 می‌باشد. ($n = 2, 3, \dots, \infty$)

D_{nd} : $4n$ عمل تقارنی دارد. دارای محور C_n ، C_2 و nS_d می‌باشد. ($n = 2, 3, \dots, \neq \infty$)

گروه T

T - عمل تقارنی دارد. ($E, 4C_3, 4C_3^2, 3C_2$)

T_d - عمل تقارنی دارد. ($E, 8C_3, 3C_2, 6S_4, 6S_d$)

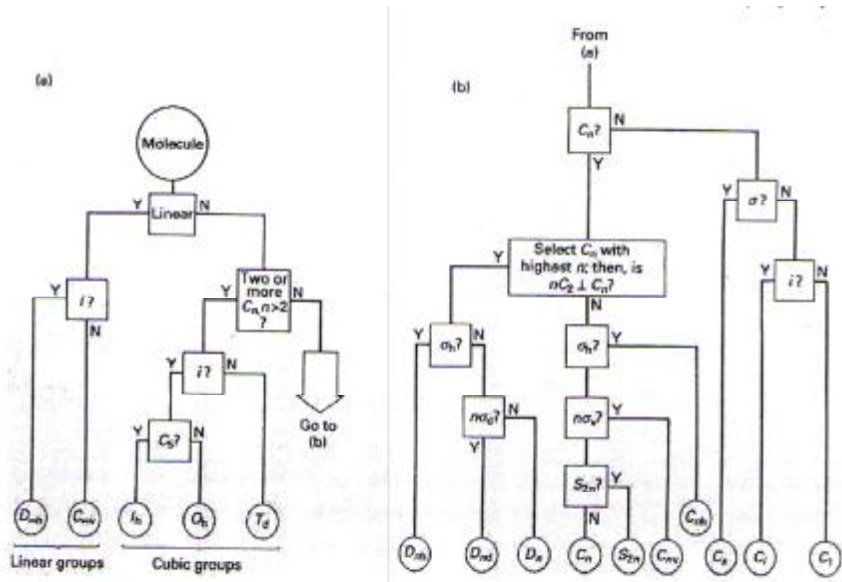
T_h - عمل تقارنی دارد. ($E, 4C_3, 4C_3^2, 3C_2, i, 4S_6, 4S_6^5, 3S_h$)

گروه O

O - عمل تقارنی دارد. ($E, 6C_4, 3C_2 (= C_4^2), 8C_3, 6C_2$)

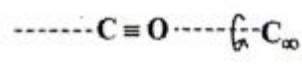
O_h - عمل تقارنی دارد. ($E, 8C_3, 6C_4, 6C_2, 3C_2 (= C_4^2), i, 6C_4, 8S_6, 6S_d, 3S_h$)

جهت تعیین گروه نقطه‌ای، از نمودار شکل 2-4 استفاده خواهد شد و با بررسی مرحله به مرحله در نمودار پایین، گروه نقطه‌ای ترکیب یا شکل مورد نظر معین خواهد شد.



شکل 2-4 دیاگرام گروه نقطه‌ای

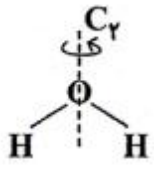
مثال 1: مولکول خطی است.



مرکز تقارن ندارد.

پس گروه نقطه‌ای $C_{\infty v}$ می‌باشد.

مثال 2: مولکولی خطی نیست.



یک محور C_n از نوع C_2 دارد.

$C_2 \perp C_n$ ندارد (پس جزء نمادهای D نیست).

S_h ندارد و $2S_v$ دارد که محور اصلی C_2 را در بر می‌گیرد.

پس گروه نقطه‌ای C_{2v} می‌باشد.



مثال 3: مولکول خطی نیست.

یک محور از نوع C_6 دارد.

$6C_2 \perp C_6$ دارد (پس جزء نمادهای D می باشد).

صفحه S_h دارد.

پس گروه نقطه‌ای C_{6h} می باشد.

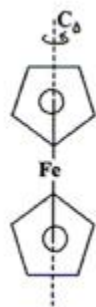
مثال 4: مولکول خطی نیست.

یک محور از نوع C_5 دارد.

$5C_2 \perp C_5$ دارد (پس جزء نمادهای D می باشد).

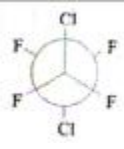


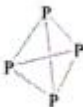


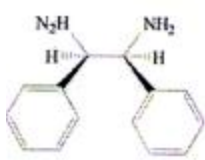

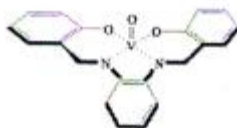


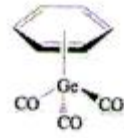
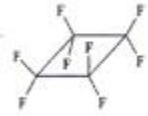
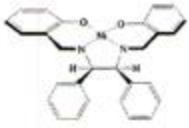


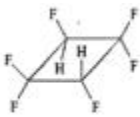
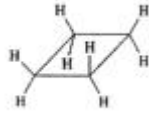
صفحه S_h ندارد و $5S_d$ دارد.



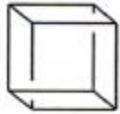

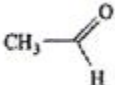
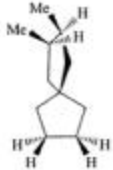


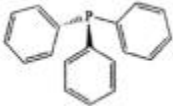



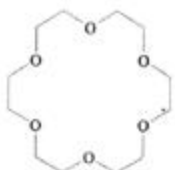
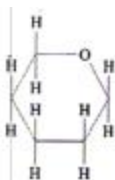




پس گروه نقطه‌ای C_{5d} می باشد.


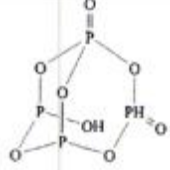
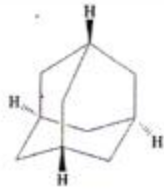





















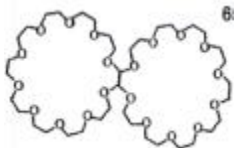
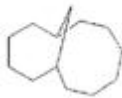

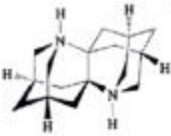

مثال 5: گروه نقطه‌ای هر یک از ترکیبات زیر را مشخص نمایید.

| | | |
|---|---|---|
| 3 | 2 | 1 |
| | | |
| 6 | 5 | 4 |
| | | |
| 9 | 8 | 7 |

| | | |
|---|---|---|
|  |  |  |
| 12 | 11 | 10 |
|  |  |  |
| 15 | 14 | 13 |
|  |  |  |
| 18 | 17 | 16 |
|  |  |  |
| 21 | 20 | 19 |
|  |  |  |
| 24 | 23 | 22 |
|  |  |  |

| | | |
|---|---|---|
| <p>27</p>  | <p>26</p>  | <p>25</p>  |
| <p>30</p>  | <p>29</p>  | <p>28</p>  |
| <p>33</p>  | <p>32</p>  | <p>31</p>  |
| <p>36</p>  | <p>35</p>  | <p>34</p>  |
| <p>39</p>  | <p>38</p>  | <p>37</p>  |
| <p>42</p>  | <p>41</p>  | <p>40</p>  |
| <p>45</p> | <p>44</p> | <p>43</p> |

| | | |
|---|---|---|
|  |  |  |
| <p>48</p>  | <p>47</p>  | <p>46</p>  |
| <p>51</p>  | <p>50</p>  | <p>49</p>  |
| <p>54</p>  | <p>53</p>  | <p>52</p>  |
| <p>57</p>  | <p>56</p>  | <p>55</p>  |
| <p>60</p>  | <p>59</p>  | <p>58</p>  |

| | | |
|--|--|--|
| 63 | 62 | 61 |
|  |  |  |
| 66 | 65 | 64 |
|  |  |  |
| 69 | 68 | 67 |
|  |  |  |

حل:

| | | |
|----------|----------|----------|
| (3) | (2) | (1) |
| C_{2h} | C_{2h} | C_s |
| (6) | (5) | (4) |
| C_{2v} | C_{2v} | C_{2v} |
| (9) | (8) | (7) |
| C_{2h} | D_{3d} | D_{2h} |
| (12) | (11) | (10) |
| T_d | C_2 | C_s |

| | | |
|------------------------|------------------------|----------------------|
| (15) C_s | (14) D_{6h} | (13) C_s |
| (18) C_2 | (17) D_{6h} | (16) C_{3v} |
| (21) D_{4h} | (20) C_s | (19) C_{2v} |
| (24) D_{3h} | (23) C_{2h} | (22) C_s |
| (27) D_{2d} | (26) D_{5h} | (25) <i>Cubic</i> |
| (30) C_{2v} | (29) C_s | (28) C_s |
| (33) $C_{\infty v}$ | (32) $D_{\infty h}$ | (31) C_{3v} |
| (36) D_{4h} | (35) C_{2v} | (34) C_{2v} |
| (39) D_{6h} | (38) C_{2v} | (37) D_{3h} |
| (42) D_{3d} | (41) $C_{\infty v}$ | (40) D_{3h} |

| | | |
|------------------|------------------|------------------|
| (45) C_{3v} | (44) C_{2v} | (43) T_d |
| (48) C_{3v} | (47) T_d | (46) T_d |
| (51) O_h | (50) C_s | (49) T_d |
| (54) C_{3v} | (53) D_{4h} | (52) D_{4h} |
| (57) D_{3h} | (56) C_s | (55) C_{2v} |
| (60) D_{2d} | (59) C_{2v} | (58) D_{2h} |
| (63) D_{2h} | (62) D_{4d} | (61) C_s |
| (66) D_{4h} | (65) D_{2h} | (64) C_s |
| (69) D_{7h} | (68) C_{2h} | (67) C_{2v} |

کاربردهای تقارن

ممان دو قطبی و تقارن

یکسری از اتم‌های به دلیل جهت گیری اتم‌ها به طرز خاص خود، ممان دو قطبی ایجاد می‌کنند. به طور کلی ترکیباتی

که گروه نقطه‌ای آنها C_1, C_s, C_n, C_{nv} باشند، دارای ممان دوقطبی دائمی هستند.

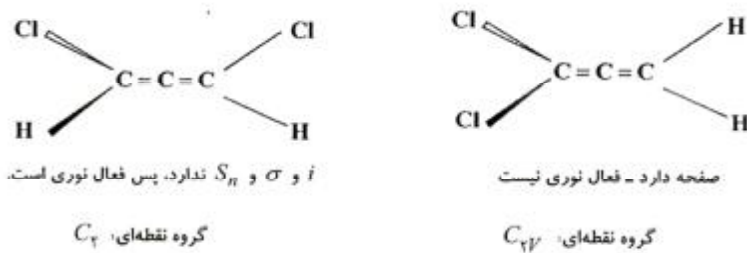
راستای ممان دو قطبی در گروه‌های نقطه‌های C_n و C_{nv} در راستای محور اصلی قرار دارد.



فعالیت نوری و تقارن

مولکولهایی که عنصر تقارنی S_n یا S_{2n} نداشته باشند (مرکز تقارن و صفحه تقارن نداشته باشند) فعال نوری هستند،

مثل گروه‌های نقطه‌ای O و T و C_n و D_n .



نکات کلیدی فصل اول

1- گره منطقه‌ای است که علامت تابع موجی در آن منطقه عوض می‌شود و احتمال یافتن الکترون در آن منطقه صفر است.

2- به طور کلی در اوربیتال‌ها دو نوع گره داریم:

(1) گره شعاعی $(n - l - 1)$

(2) گره زاویه (l)

3- قواعد هوند فقط ترم حالت پایه را مشخص می‌کند.

4- طبق نظریه بوهر الکترون در مدار دایره‌ای شکل دور هسته می‌چرخد و تا انرژی جذب نکنند یا از دست ندهد. به

مسیر خود ادامه می‌دهد. همچنین اندازه حرکت زاویه‌ای الکترون طبق این نظریه کوانتایی بوده و برابر $mvr = \frac{nh}{2\pi}$

می‌باشد.

5- انیشتین با آزمایش فوتوالکتریک نشان داد که نور علاوه بر خاصیت موجی، خاصیت ذره‌ای هم دارد.

6- ترم‌های طیفی ترازهایی از انرژی هستند که در اثر کوپلاژهای اسپین‌ها و اوربیت‌ها به وجود می‌آیند.

7- نماد ترم طیفی عبارت L_J^{2S+1} است که $(2S + 1)$ همان چندگانگی است.

8- تعداد ریز حالت‌ها به سه طریق $(2J + 1)$ و $(2S + 1)(2L + 1)$ و $\frac{(2Z)!}{q!(2z - q)!}$ به دست می‌آید.

9- طبق قاعده هوند، ترمی که چندگانگی بیشتر داشته باشد، پایدارتر است و اگر چندگانگی یکسان باشد، ترمی که L

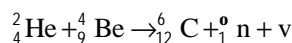
بزرگتر دارد، پایدارتر است و اگر L ها یکسان بودند، به سراغ J می‌رویم. برای آرایش‌های کمتر از نیمه پر، J کمتر پایدارتر

و برای آرایش‌های بیشتر از نیمه پر، J بزرگتر پایدارتر خواهد بود.

فصل دوم: ساختار اتمی

1-2- کشف ذرات ریز اتمی و اتم بور

در طول مدتی که جدول تناوبی تنظیم می‌شد الکترونها توسط **J.J.Thomson** تامسون در 1897 کشف شد و در 1899 پرتون کشف شد. در 1904 اولین مدل ساختار اتم توسط تامسون ارائه شد که مدل کیک کشمشی است. طبق این مدل، اتم از یک گروه باردار مثبت تشکیل شده که الکترونها داخل آن قرار دارند. در 1911 مدل رادرفورد ارائه شد. این مدل، اتم هسته‌دار یا مدل منظومه شمسی نام دارد که اتم از یک هسته که الکترونها به دور آن می‌گردند تشکیل شده است. چادویک توانست با بمباران کردن ${}^4_2\text{He}$ توسط اشعه آلفا (${}^4_2\text{He}$) نوترون را کشف کند.



در سال 1913 نظریه بور ارائه شد. اولین موفقیتی که نظریه بور به خود اختصاص داد تعیین شعاع حرکت الکترون بود

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2}$$

زیرا الکترون همیشه روی مسیر دایره‌ای مشخص حرکت می‌کند.

$$V = \frac{nh}{2\pi m r}$$

دومین موفقیت بور محاسبه سرعت حرکت الکترون بود.

$$F. \text{کل} = -13/6 \left(\frac{1}{n^2}\right) \text{ev}$$

سومین موفقیت بور محاسبه انرژی کل الکترون بود.

مثال: فاصله بین دومین و سومین تراز انرژی در اتم هیدروژن بر حسب **ev** کدام است؟

$$E_2 = -13/6 \left(\frac{1}{2^2}\right) \quad E_3 = -13/6 \left(\frac{1}{3^2}\right)$$

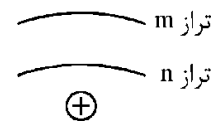
$$E_3 - E_2 = -13/6 \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{2^2}\right) = 1/19$$

بالاترین موفقیت مدل اتمی بور محاسبه ثابت ریذبرگ بود.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

$$R_H = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c} = 109750 \text{cm}^{-1}$$

ثابت ریذبرگ



از آنجا که نظریه بور فقط برای هیدروژن صادق بود لذا برای استفاده یونهای هیدروژن مانند باید Z^2 را به این معادله اضافه کرد.

$$R_H = \frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{h^3 c} = 109750 Z^2$$

مثال: مقدار عددی ثابت ریذبرگ برای He^+ و Ne^{+9} را حساب کنید.

$${}^2_4He \xrightarrow{z=2} 4R_H$$

$${}^{10}_{20}Ne \xrightarrow{Z=10} R_{Ne^{+9}} = 100R_H$$

مثال: فرکانس خط یونش هلیوم:

(الف) نصف فرکانس یونش هیدروژن (ب) 4 برابر ثابت ریذبرگ هیدروژن
(ج) دو برابر فرکانس یونش هیدروژن (د) اختلاف ثابت ریذبرگ هیدروژن و هلیوم
گزینه «ب» صحیح است.

$$\bar{\nu}_H = R_H (Z)^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = 4R_H (\dots)$$

مثال: در مدل اتمی بوهر به کدامیک از موارد زیر توجه شده است؟

(الف) تغییر میدان مغناطیسی ضعیف در طیف نشری اتم هیدروژن
(ب) خصلت دوگانگی موجی - ذره‌ای الکترونی
(ج) کرویت مدل برای تمام اتم‌ها و یون‌ها
(د) نظریه کوانتومی تابش‌های الکترومغناطیسی
گزینه «د» صحیح است.

2-2- عدد کوانتومی

از حل معادله شرودینگر $H\psi = E\psi$ اوربیتالهای اتمی که شامل 4 عدد کوانتومی هستند بدست می‌آید.

(1) عدد کوانتومی اصلی با n نمایش می‌دهند. انرژی کل یک اوربیتال اتمی براساس n تعیین می‌شود.

(2) عدد کوانتومی فرعی با L نمایش می‌دهند. اندازه حرکت زاویه‌ای الکترون و شکل اوربیتال با L تعیین می‌شود.

(3) عدد کوانتومی مغناطیسی با m_L نشان می‌دهند. جهت بردار اندازه حرکت زاویه‌ای را در میدان مغناطیسی نشان

می دهد.

4) عدد کوانتومی اسپین با m_s نشان می دهند. گشتاور مغناطیسی الکترون با میدان مغناطیسی خارجی همسو یا ناهمسوست با m_s نمایش می دهند. به عبارت دیگر اسپین الکترون را در اوربیتال تعریف می کند.

2-3- اصل آفبا (بناگذاری)

آفبا در آلمانی یعنی ساختن. اصل آفبا نحوه پر شدن اوربیتالها برحسب پایداری تراز آنها می باشد. تراز پایدار تراز است که: 1- کمترین مقدار n را داشته باشد. زیرا به هسته نزدیکتر است و جاذبه بیشتری بر آن قرار دارد.

2- کمترین مقدار L را داشته باشد زیرا هر چه L کمتر باشد اثر نفوذ بیشتری روی هسته دارد.

3- هر چه $n+L$ کوچکتر باشد اوربیتال پایدارتر است.

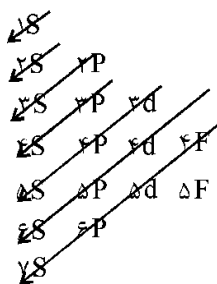
4- اگر $n+L$ یکسان باشد تراز پایدارتر است که n کوچکتری دارد.

$$4s \quad n=4 \quad L=0 \quad L+n=4$$

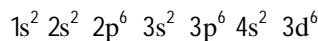
$$4p \quad n=4 \quad L=1 \quad L+n=4 \quad 4s > 3d > 4p \text{ برحسب پایداری}$$

$$4d \quad n=3 \quad L=2 \quad L+n=5$$

روش مرتب کردن اوربیتالها براساس پایداری:

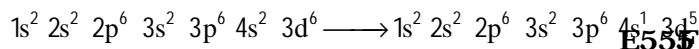


مثال: آرایش الکترونی عنصری با عدد اتمی 26 به صورت زیر است:



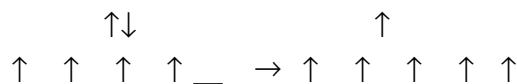
استثناء: چنانچه در نوشتن آرایش الکترونی بتوانیم آرایش کروی ایجاد کنیم پایداری بیشتر خواهد بود و از اصل آفبا

انحراف ایجاد می شود. مثال: آرایش الکترونی ^{24}Cr را بنویسید.



اوربیتال **d** با دریافت 5 الکترون می‌تواند کاملاً نیمه پر شده و آرایش کروی پیدا کند.

انحراف از اصل آفبا



نکته: عناصر **Cr** و **Cu** و **La** و **Ac** و **Pt** و **Pd** از اصل آفبا انحراف نشان می‌دهند.

Ag Mo

Au W

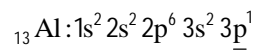
مثال: کدام مجموعه اعداد کوانتومی زیر مربوط به آخرین الکترون در اتم کروم $Z=24$ است؟

جواب: $4s^1$ و $m_s = \pm \frac{1}{2}$ و $m_L = 0$ و $L=0$ و $n=4$

مثال: چه تعداد الکترون در حالت پایه اتم کروم با مجموع اعداد کوانتومی $L=0$ و $m_L=0$ قرار دارد؟

جواب: $L=0$ و $m_L=0$ یعنی اوربیتال **S** پس هفت الکترون با این اعداد کوانتومی دارد.

مثال: عدد کوانتومی اربیتال **3p** اتم **Al** با کدامیک از موارد زیر مطابقت دارد؟



جواب: $m_L = -1, 0, +1$ و $L=1$ و $n=3$

$m_s = +\frac{1}{2}$ یا $-\frac{1}{2}$

2-4- اصل طرد پاولی:

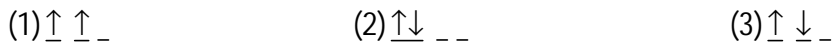
هیچ دو الکترونی وجود ندارد که دارای هر چهار عدد کوانتومی یکسان باشند. ممکن است n و L و m_L یکسان داشته باشند ولی حتماً m_s آنها متفاوت است.

2-5- قاعده حداکثر چندگانگی هوند:

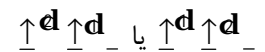
این قاعده مستلزم آن است که الکترونها طوری در اوربیتالها قرار گیرند که اسپین کل حداکثر باشد یا تعداد اسپینهای موازی حداکثر باشد. چندگانگی، $n+1$ می‌باشد که n تعداد الکترونهاست جفت نشده است.

این قاعده منتج از انرژی لازم برای جفت شدن الکترونها در یک اوربیتال است. وقتی دو الکترون قسمت مشترکی از فضای اطراف اتم را اشغال می‌کنند آنها به علت بارهای منفی متقابل با انرژی کولنی دافعه، π_c ، به ازای هر جفت

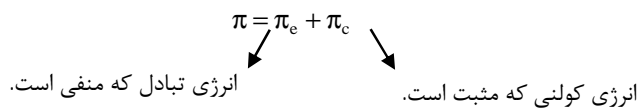
الکترون همدیگر را دفع می‌کنند. در نتیجه، این نیروی دافعه سبب می‌شود الکترونها به جای قرار گرفتن در یک اوربیتال، در اوربیتالهای متفاوت قرار گیرند. ضمناً انرژی تبادل π_e انرژی است که تعداد الکترونها هم انرژی می‌توانند ضمن تبادل، اسپین کل را حفظ کنند. مثلاً در کربن $1s^2 2s^2 2p^2$ برای الکترونها $2p$ سه آرایش متفاوت داریم:



در حالت دوم چون الکترونها در یک اوربیتال جفت شده‌اند به اندازه π_e انرژی از دو حالت دیگر بیشتر دارد. حالت دوم و سوم فقط یک راه برای نشان دادن اسپین‌های خود دارند. اما حالت اول هر دو الکترون می‌توانند با هم تبادل شوند.



انرژی تبادل به ازای هر تبادل $-\pi_e$ است. هر قدر تبادل بیشتری امکان‌پذیر باشد انرژی پایین‌تر و پایدارتر است. بنابراین حالت (1) از همه پایدارتر است. از جمع کردن دو عبارت زوج شدن، انرژی کل زوج شدن، π ، بدست می‌آید.



هر ماده از کوچکترین قسمت به نام اتم تشکیل یافته و اتم، خود از جزء پروتون، الکترون و نوترون تشکیل یافته است. نوترون، بی‌بار است، ولی پروتون، بار مثبت و الکترون، بار منفی دارد که از لحاظ عددی برابر $1/6 \times 10^{-19}$ کولن می‌باشند.

| جرم | جزء |
|-------------------------|---------|
| $1/673 \times 10^{-27}$ | پروتون |
| $9/109 \times 10^{-31}$ | الکترون |
| $1/675 \times 10^{-27}$ | نوترون |

ملاحظه می‌شود که جرم پروتون 1837 بار بیشتر از جرم الکترون است.

عدد جرمی (A)، مجموع پروتون‌ها و نوترون‌ها عدد جرمی می‌باشد. $A = P + N$

ایزوتوپ، گونه‌هایی از یک عنصر که عدد اتمی یکسان و عدد جرمی متفاوتی دارند را ایزوتوپ گویند.

گره (node)

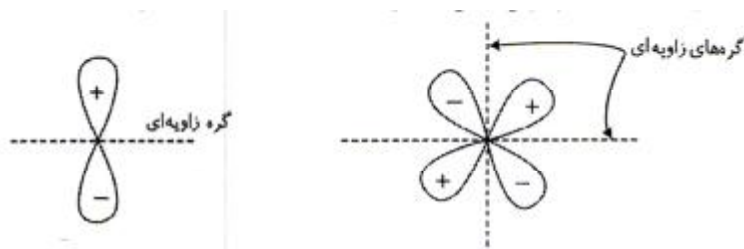
گره منطقه‌ای است که علامت تابع موجی در آن عوض می‌شود و یا به عبارتی، مقادیر Y و Y^2 در این منطقه، صفر است و دانسیته احتمال، صفر می‌باشد.

در مجموع دو نوع گره داریم:

(1) گره زاویه l

(2) گره شعاعی $n-l-1$

گره زاویه‌ای: منطقه‌ای است که علامت تابع موجی در آن منطقه عوض می‌شود و قابل توجه است که گره زاویه‌ای بین لپ‌های اوربیتال قرار می‌گیرد (شکل پایین). عدد کوانتومی سمتی (l) هر اوربیتال نشان دهنده تعداد گره‌های زاویه‌ای آن اوربیتال است.



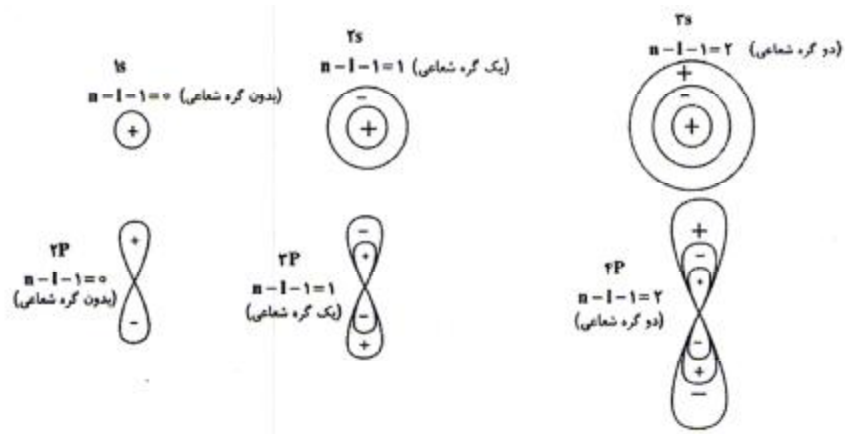
شکل 1: گره‌های زاویه‌ای اوربیتال $2p$ و $3d$

نکته: گره زاویه‌ای با تغییر لایه اصلی (n) فرق نمی‌کند ولی گره شعاعی با تغییر لایه اصلی تغییر می‌کند.

به عنوان مثال گره زاویه‌ای $2p$ با $3p$ یکسان و برابر یک است.

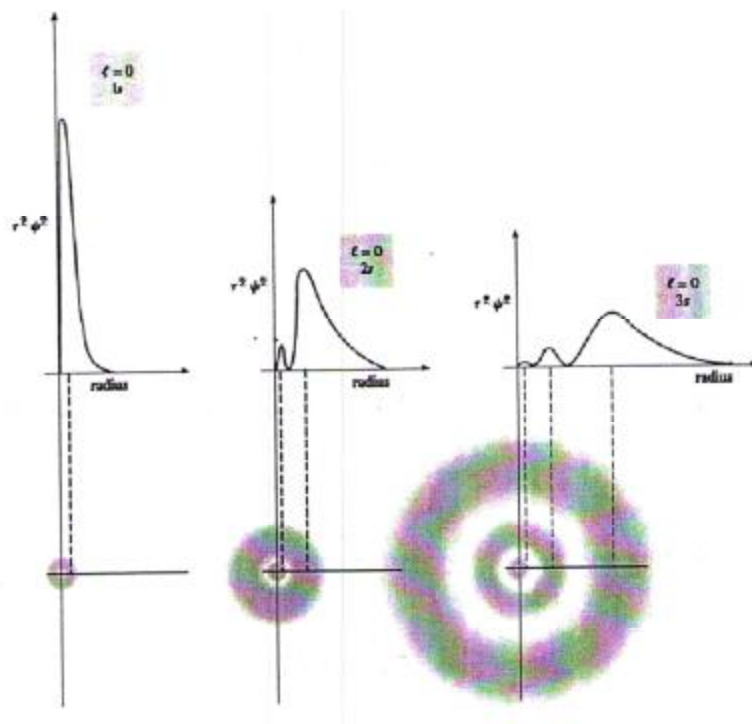
گره شعاعی: علیرغم گره‌های زاویه‌ای که بین لپ‌های اوربیتال‌ها قرار دارند، گره‌های شعاعی، داخل لپ‌های اوربیتال قرار دارند.

تعداد گره‌های شعاعی از رابطه $(n-l-1)$ به دست می‌آید که n عدد کوانتومی اصلی (شماره لایه) و l عدد کوانتومی سمتی می‌باشد. در شکل 2 گره‌های شعاعی تعدادی از اوربیتال‌ها ارائه شده است.



شکل 2: گره‌های شعاعی اوربیتال‌های $4p, 3p, 2p, 3s, 2s, 1s$

می‌توانیم با استفاده از مفاهیم گره شعاعی را برای اوربیتال‌ها رسم کنیم. (شکل 3)



شکل 3: دانسیته احتمال شعاعی اوربیتال‌های $3s, 2s, 1s$

مثال: در دستگاه کارتزین اوربیتال $3dx^2 - y^2$ به صورت زیر است:

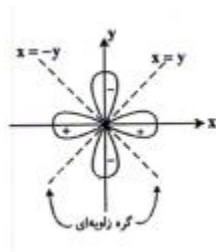
$$y = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{p}} \left(\frac{x^2 - y^2}{r^2} \right)$$

موقعیت صفحات گرهی را به دست آورید.

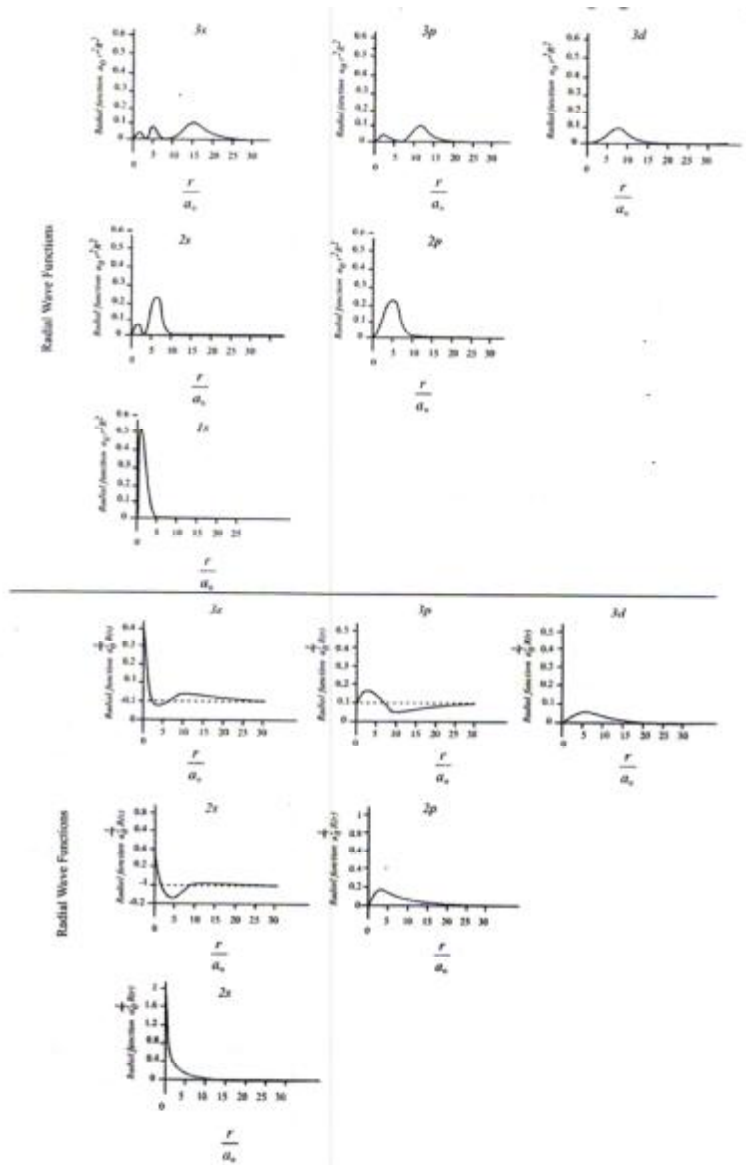
حل:

کاملاً مشخص است که اوربیتال 3d دارای گره شعاعی نیست و تنها دو گره زاویه‌ای دارد.

$$\text{گره در } y=0 \quad \frac{x^2 - y^2}{r^2} = 0 \Rightarrow x = \pm y$$



در شکل 4 تغییرات تابع موج شعاعی (y_r) بر حسب r و توابع شعاعی احتمال برای اتم هیدروژن ارائه شده است.



مفهوم آرایش الکترونی

چگونگی توزیع الکترون‌ها بین ترازهای انرژی و اوربیتال‌های هر تراز اتم چند الکترونی را، آرایش الکترونی گویند.

برای ترسیم آرایش الکترونی بایستی موارد زیر رعایت شود:

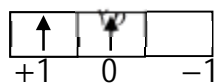
1- اصل طرد پاتولی

2- اصل آفیا (اصل بناگذاری اتم)

3- قاعده هوند

اصل طرد پاتولی

در هیچ اتمی نمی توان دو الکترون یافت که چهار عدد کوانتومی آن (m_s, m_l, l, n) با هم یکسان باشند و حداقل در یکی از این اعداد با هم اختلاف خواهند داشت.



$$\left\{ \begin{array}{l} n = 2 \\ l = 1 \\ m_s = +\frac{1}{2} \\ m_l = +1 \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} n = 2 \\ l = 1 \\ m_s = +\frac{1}{2} \\ m_l = 0 \end{array} \right.$$



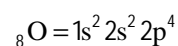
این آرایش طبق اصل طرد پاتولی غیرممکن است.

m_l ها با هم فرق دارند.

2-6- خواص بنیادی اتم:

1- ترم های راسل - ساندرز

این ترمها فقط برای آرایش های الکترونی که حاوی الکترون منفرد هستند تعریف می شود.



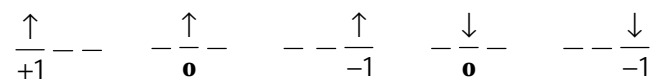
اوربیتال P در اکسیژن دارای ترم راسل ساندرز است.

2- ریزحالت MICRO STATE:

به هر یک از آرایش های الکترونی که بیانگر اسپین، اوربیت باشد یک ریزحالت می گویند.

$L = +1, 0, -1$

مثلاً p^1 دارای 6 ریزحالت است.



$N = \frac{(2D)!}{u!(2D-u)!}$

نکته: تعداد ریزحالت ها برای آرایش های الکترونی هم ارز از رابطه مقابل به دست می آید.

N = تعداد ریزحالت ها

u = تعداد الکترونها ی مفرد

D = هم ترازی اوربیتال

$p^1 \longrightarrow D = 3, u = 1 \Rightarrow N = \frac{(2 \times 3)!}{1!(6-1)!} = 6$

$$d^3 \longrightarrow D_5 = 5, u = 3 \Rightarrow N = \frac{10!}{3! \times 7!} = \frac{10 \times 9 \times 8 \times 7!}{3 \times 2 \times 1 \times 7!} = 120$$

نکته: تعداد ریزحالت‌ها برای آرایش‌های الکترونی ناهم ارز از رابطهٔ مقابل به دست می‌آید.

$$s^1 p^1 \rightarrow \text{تعداد ریزحالت‌ها} = Ns^1 \times Np^1 \quad \text{مثال:}$$

$$Ns^1 = \frac{2!}{1!(2-1)!} = 2 \quad Np^1 = 6 \Rightarrow 2 \times 6 = 12$$

$$s^1 s^2 \longrightarrow 2 \times 2 = 4$$

$$p^2 d^2 \longrightarrow Np^2 = \frac{6!}{2! \times 4!} = \frac{6 \times 5 \times 4!}{2 \times 1 \times 4!} = 15$$

$$Nd^2 = \frac{10!}{2! \times 8!} = \frac{10 \times 9 \times 8!}{2 \times 1 \times 8!} = 45$$

$$Np^2 d^2 = 15 \times 45$$

نکته: برای تعیین تعداد ریزحالت‌های یک ترم راسل ساندرز به صورت زیر عمل می‌کنیم:

$$2s = 2 \times \text{دجنرسی} = 2 \times 1 = 2$$

$$3p = 3 \times 3 = 9$$

$$3D = 3 \times 5 = 15$$

$$4F = 4 \times 7 = 28$$

3- ترم:

مجموع ریزحالت‌های هم‌انرژی را ترم می‌گویند. مثلاً p^1 که دارای 6 ریزحالت است به جای گفتن 6 می‌توان ترم راسل ساندرز آن یعنی $2p$ را به کار برد.

4- کوپلاژ (برهم کنش الکترونها) یا جفت شدن:

گرچه اعداد کوانتوم و انرژی هر یک از الکترونها را می‌توان با عبارات کاملاً ساده شرح داد اما بر هم کنش‌های بین الکترونها باعث می‌شود که این توصیف پیچیده‌تر شود. به طوری که اندازهٔ حرکت زاویه‌ای اوربیتال‌ها با هم و اسپین الکترونها نیز با هم ترکیب شده و اعداد کوانتوم جدید L و S و J را می‌دهند. این اعداد کوانتومی که توصیف کننده حالت اتم‌های چندالکترونی است به صورت زیر تعریف می‌شود: $L =$ عدد کوانتوم اندازه حرکت زاویه‌ای اوربیتال کل

$S =$ عدد کوانتوم اسپین کل $J =$ عدد کوانتوم گشتاور زاویه‌ای کل

این کوپلاژ یا جفت شدن یا بر هم کنش به دو دسته تقسیم می‌شود:

الف) کوپلاژ - J, j : در واقع هر الکترون که دارای m_L و m_S است با m_L و m_S از الکترون‌های بعدی ترکیب شده فاکتور J به وجود می‌آید. در اتم‌های سنگین همه J ها با هم مخلوط شده کل J بدست می‌آید.

ب) کوپلاژ L, S یا کوپلاژ $R-S$ یا راسل ساندرز:

همه m_S ها را با هم جمع کنیم و به طور جدا همه m_L ها را با هم جمع کنیم.

$$M_L = \sum m_L \quad M_S = \sum m_S$$

5- ترم راسل - ساندرز:

این ترم از سه قسمت تشکیل شده است: الف) چندگانگی اسپین

ب) چندگانگی اوربیت (ج) J

الف) چندگانگی اسپین: از رابطه $2s+1$ به دست می‌آید. به عبارتی همیشه یکی بیشتر از تعداد الکترون‌های منفرد است.

مثلاً

d^7 : $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\uparrow\uparrow$ سه الکترون منفرد دارد که چندگانگی اسپین آنها $3+1=4$ می‌باشد.

$$s = \sum m_s = 3\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{3}{2}$$

$$2s+1 = 2\left(\frac{3}{2}\right) + 1 = 4$$

مثال: چندگانگی اسپین مربوط به Zn چند است؟ $Zn = 4s^2 3d^{10}$ چون الکترون منفرد ندارد سپس چندگانگی آن یک است.

ب) چندگانگی اوربیت: $L = \sum m_L$

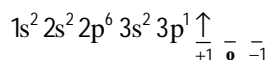
چنانچه L دارای مقادیر زیر شود باید با نمادهای مقابل آنها نشان دهیم.

$$L = 0 \longrightarrow S$$

$$L = 1 \longrightarrow P \quad L = 3 \longrightarrow F \quad L = 5 \longrightarrow H$$

$$L = 2 \longrightarrow D \quad L = 4 \longrightarrow G \quad L = 6 \longrightarrow I$$

مثال: B^{Al}



$$(2s+1) = 2 \times \frac{1}{2} + 1 = 2 \Rightarrow \text{چون اسپین آن } +\frac{1}{2} \text{ یا } -\frac{1}{2} \text{ است.}$$

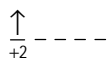
$$m_L + 1 \Rightarrow p \text{ نماد} \Rightarrow 2p$$

$$2 \times 3 = 6 \text{ ریزحالت}$$

$$J = |L+S| \dots |L-S| : \mathbf{J} \text{ (ج)}$$

به طور کلی یک ترم راسل ساندرز را به صورت $^{2s+1}L_r$ نشان می‌دهند.

مثال: ترم راسل ساندرز d^1 را بنویسید.

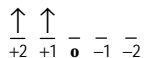


$$2s+1 = 2 \times \frac{1}{2} + 1 = 2 \quad L=2 \longrightarrow D$$

$$L+S = 2 \times \frac{1}{2} = \frac{5}{2} \quad L-s = 2 - \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$$

$$\frac{5}{2}, \frac{3}{2} \xrightarrow{\text{ترم راسل ساندرز}} {}^2D_{\frac{5}{2}}, {}^2D_{\frac{3}{2}}$$

مثال: ترم راسل ساندرز d^2 را بنویسید.



$$S = 2 \times \frac{1}{2} = 1 \quad 2S+1 = 2 \times 1 + 1 = 3$$

$$L = +2 + 1 = 3 \longrightarrow F \text{ نماد}$$

$$L+S = 3+1=4 \quad L-S = 3-1=2 \Rightarrow {}^3F_4, {}^3F_3, {}^3F_2$$

نکته: اختلاف بین \mathbf{J} ها باید عدد یک باشد.

-5- تعیین ترم حالت پایه:

الف) قاعده اول هوند: از بین چند ترم، ترمی که دارای بیشترین چندگانگی اسپین است به عنوان ترم حالت پایه در نظر

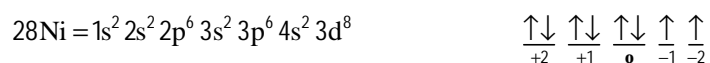
می‌گیریم.

$$d^2: \underline{{}^3F}, \underline{{}^3P}, \underline{{}^1D}, \underline{{}^1S}, \underline{{}^1G}$$

ب) قاعدهٔ دوم هوند: در صورت یکسان بودن چندگانگی اسپین، ترمی که دارای بیشترین تعداد L است به عنوان ترم حالت پایه در نظر می‌گیریم. 3F

ج) قاعدهٔ سوم هوند: (1) آرایش‌های الکترونی کمتر از نیمه پر با J کمتر پایدارتر است. $(2) {}^3F_2$ آرایش‌های الکترونی بیشتر از نیمه پر با J بیشتر پایدارتر است.

مثال: ترم حالت پایه نیکل:



$$2S+1=2 \times 1+1=3 \quad L+S=3+1=4$$

$$L=1+2=3 \longrightarrow F \quad L-S=3-1=2$$

چون بیش از نیمه پر است J بیشتر پایدارتر است.

6- فرمالیزم حفره:

یک الکترون، معادل یک حفره رفتار می‌کند در نتیجه ترم‌های راسل ساندرز در موارد زیر با هم یکسان است.

$$p^1, p^5, \quad d^3, d^7, \quad F^2, F^{12}$$

مثال: جمله‌های طیفی کدام دو آرایش الکترونی یکسان نیست؟

$$d^3, d^7 \quad (4) \quad d^2, d^8 \quad (3) \quad d^2, d^3 \quad (2) \quad p^2, p^4 \quad (1)$$

جواب: در گزینه (1) هر دو p^3 و در گزینه (3) هر دو F^3 و در گزینه (4) هر دو F^4 هستند.

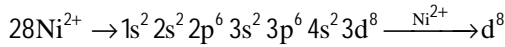
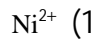
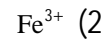
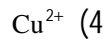
مثال: نماد جملهٔ طیفی حالت پایه آرایش الکترونی p^3 چیست؟

$$p^3 \quad \begin{array}{ccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ +1 & 0 & -1 \end{array} \quad S = \frac{3}{2} \rightarrow 2 \times \frac{3}{2} + 1 = 4$$

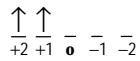
$$L = 0 \rightarrow 4S$$

نکته: در صورتی که آرایش الکترونی کروی و متقارن باشد حالت S است.

مثال: برای کدام یک از یونهای زیر حالت پایه شامل 10 ریزحالت است؟

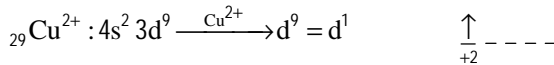
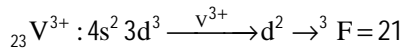
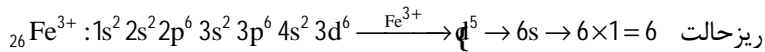


جواب:



طبق اصل فرمالیزم حفره $d^2 = d^8$

ریزحالت $2s+1=2 \times 1+1=3$ $L=2+1=3 \rightarrow F$ $3F \rightarrow 3 \times 7=21$



$2s+1=2 \times \frac{1}{2}+1=2$

$L=2 \rightarrow D$ $^2D \rightarrow 2 \times 5=10$

مثال: مجموع جمله‌های طیفی ($^4S, ^2D, ^2P$) به کدام آرایش الکترونی تعلق دارد؟

4S ترم حالت پایه است. $2s+1=4$ یعنی تعداد الکترون منفرد سه تا است. فقط p^3 است که تقارن دارد و 3 الکترون منفرد دارد.

مثال: برای جمله طیفی 4F مقادیر L و m_L و S و m_S را بنویسید.

یعنی 3 الکترون منفرد $2s+1=4 \Rightarrow s=\frac{3}{2}$

F نماد $\Rightarrow L=3$

$m_L = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$

$m_S = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$

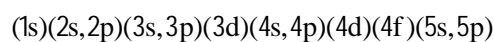
7-2- بار موثر هسته (Z^*) یا Z_{eff} یا اثر پوششی یا حفاظت

برای پیش‌بینی کمی انرژی‌های سطوح خاص از نظریه حفاظت استفاده می‌شود. به طور کلی هر الکترون برای الکترونهایی که نسبت به آن از هسته دورترند به عنوان حفاظی عمل کرده و جاذبه بین آنها و هسته را کم می‌کند. دو روش برای

محاسبه **S** وجود دارد: 1) روش اسلیتر (2 Slater Method) روش Clementi – Raimondi

1- روش اسلیتر به دلیل راحت بودن، بیشتر مورد استفاده است. اسلیتر بار هسته‌ای موثر Z^* را به عنوان معیاری از جاذبه هسته پر الکترون تعریف کرد. Z^* را می‌توان از رابطه $Z^* = Z - S$ که در آن **Z** بار هسته‌ای و **S** ثابت حفاظت است، محاسبه کرد. قواعد تعیین **S** طبق روش اسلیتر به صورت زیر است:

قاعده اول: بهتر است آرایش الکترونی اتم به این صورت نوشته شود:



قاعده دوم: از الکترونهای لایه‌های خارجی صرف نظر می‌شود زیرا الکترونهای پائین‌تر را حفاظت نمی‌کنند. مثلاً هنگام محاسبه لایه دوم، به لایه سوم و چهارم کاری نداریم.

قاعده سوم: برای محاسبه ثابت پوششی بروی الکترونهای موجود در اربیتال **s** و **p**.

الف) الکترونهایی که در یک تراز **ns** و **np** قرار دارند، فاکتور 0/35 و برای **1s** فاکتور 0/3 به کار می‌رود.

ب) الکترونهای تراز **n-1** فاکتور 0/85 به کار می‌رود.

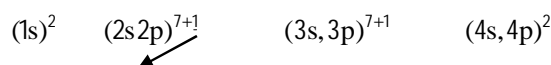
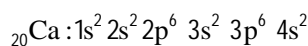
ج) الکترونهای تراز **n-2** یا ترازهای پایین‌تر فاکتور 1 به کار می‌رود.

قاعده چهارم: برای محاسبه ثابت پوششی بروی الکترونهای موجود در اربیتال **d** و **f**:

الف) الکترونهایی که در همان تراز **nd** یا **nf** هستند فاکتور 0/35 دارند.

ب) الکترونهایی که در تراز **n-1** و پایین‌تر هستند فاکتور 1 دارند.

مثال: بار موثر هسته روی **4p** و **4s** و **3p** و **1s** را برای اتم کلسیم محاسبه کنید.



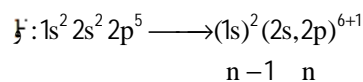
همیشه باید یکی را خارج کنید.

$$Z^* 4s = 20 - [1 \times 0/35 + 8 \times 0/85 + 10 \times 1] = 2/85$$

$$Z^* 1s = 20 - [1 \times 0/3] = 19/7$$

$$Z^* 2s = Z^* 2p \quad Z^* 3s = Z^* 3p$$

مثال: مطلوب است محاسبه بار موثر هسته سطحی‌ترین الکترون در اتم فلئور.



$$S = (6 \times 0/35) + (2 \times 0/85) = 3/8$$

$$Z^* = 9 - 3/8 = 5/2$$

مثال: مطلوب است محاسبه بار موثر هسته یک اتم فلئور روی الکترون فلئور دیگر در مولکول دو اتمی فلئور.

$$Z_{\text{mol}}^* = Z_{F_2}^* = 9 - [(7 \times 0/35) + (2 \times 0/85)]$$

2- روش Clementi- Raimondi:

در این روش پایه نظریه، محاسبه مکانیک موجی است و نتایج قابل اطمینان می باشد، همچنین اعداد کوانتومی فرعی از هم تفکیک می شوند و از الکترونها لایه خارجی صرف نظر نمی شود.

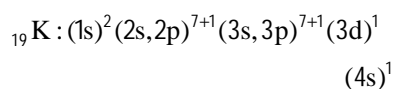
$$S_{4s} = 15/505 + 0/0971(N_{4s} - 1) + 0/8433N_{3d} + 0/0687N_{4p} \quad \text{مثلاً:}$$

2-8- روند تغییرات بار موثر هسته در جدول تناوبی:

از چپ به راست و از بالا به پایین در جدول تناوبی Z^* افزایش می یابد.

مثال: براساس قوانین اسلیتر و محاسبه بار موثر هسته روی الکترون ظرفیت پتاسیم مشخص کنید الکترون ظرفیتی در

3d قرار می گیرد یا 4s؟



$$Z^* (3d) = 19 - [0/35 + 18 \times 1] = 1$$

$$Z^* (4s) = 19 - [0/35 + 8 \times 0/85 + 10 \times 1] = 2/2$$

آنکه بار موثر هسته بیشتری دارد الکترون ظرفیتی را می گیرد.

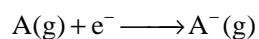
2-9- خواص تناوبی اتمها

1-9-1- انرژی الکترون خواهی (EA) Electron Affinity

ΔH_{EA} میزان تغییرات انرژی ناشی از اضافه کردن یک الکترون به یک اتم خنثی گازی در حالت پایه و تبدیل آن به یون

منفی گازی در حالت پایه.

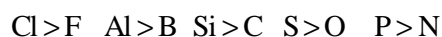
$$\Delta H_{EA} = -EA$$



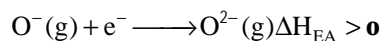
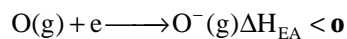
بهترین روش برای محاسبه EA و ΔH_{EA} استفاده از چرخه بورن - هابر است.

این واکنش به جز در مورد گازهای نجیب و عناصر قلیایی خاکی گرمازا است و معمولاً مقدار مثبتی است. روند تغییرات الکترونخواهی روند منظمی نمی‌باشد.

نکات مهم: 1- الکترونخواهی عناصر دوره سوم از دوره دوم بیشتر است.



2- دومین الکترونخواهی همیشه دارای آنتالپی مثبت است.



مثال: کدام گزینه بر این مفهوم که الکترونخواهی کربن بیش از نیتروژن است مطابقت دارد؟

1) انرژی یونش نیتروژن بیش از کربن است.

2) بار موثر هسته نیتروژن بیشتر است.

3) کربن بزرگتر از نیتروژن است.

4) نیتروژن آرایش الکترونی متقارن‌تری دارد.

گزینه 4 صحیح است.

مثال: انرژی الکترونخواهی اتم‌های عناصر دوره دوم (Li-F) برحسب KJ/mol در کدام گزینه درست مرتب شده است؟

1) -333, -142, -123, -58, -23, 0, 241

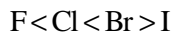
2) 241, 0, -23, -58, -123, 147, -333

3) -58, 291, -23, -123, 0, -192, -333

4) -23, 291, 0, -58, -192, -123, -333

گزینه 3 صحیح است.

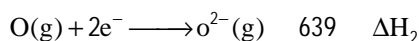
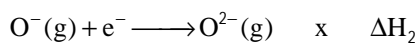
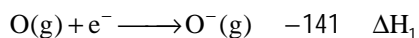
نکته: انرژی الکترونخواهی نیتروژن صفر است. فلزات قلیایی خاکی (Be) نیز انرژی مثبت دارد.



مثال: ترتیب الکترونیخواهی در هالوژنها چگونه است؟

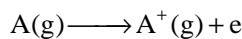
مثال: الکترونیخواهی اتم اکسیژن گازی $O(g) + e^- \longrightarrow O^-(g)$ با $\frac{191 \text{ kJ}}{\text{mol}}$ تبادل انرژی همراه است و گرمای

برای $O(g) + 2e^- \longrightarrow O^{2-}(g)$ برابر $\frac{636 \text{ kJ}}{\text{mol}}$ می‌باشد. الکترونیخواهی O^- را به دست آورید.



$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2 \Rightarrow \Delta H_2 = 780 \text{ kJ/mol}$

2-9-2- انرژی یونیزاسیون:



انرژی لازم برای جدا کردن یک الکترون از یک اتم گازی خنثی در حالت پایه و تبدیل آن به یون گازی.

ΔH_{IE} واحد: kJ/mol , kcal/mol , ev

روشهای محاسبه انرژی یونش (یونیزاسیون):

1- روش طیفسنجی: از رابطه $E = \frac{hc}{\lambda}$ بر حسب الکترون ولت (ev) به دست می‌آید.

مثال: در صورتیکه آخرین خط طیفی اتم هیدروژن در 910 نانومتر ظاهر شده باشد مطلوب است محاسبه انرژی یونش.

$E = \frac{6/63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{910 \times 10^{-9}} \frac{1 \text{ ev}}{1/6 \times 10^{-19}} = 13/6 \text{ ev.}$

$E_1 = \frac{-13/6}{12} \quad E_\infty = \frac{-13/6}{\infty^2} = 0 \Rightarrow E_\infty - E_1 = +13/6 \text{ ev}$

نکته: همیشه $\Delta H_{IE} > 0$

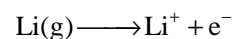
2- روش استفاده از بار مؤثر هسته:

$IE = (13/6 n_v \frac{Z^*2}{*}) - (13/6 n_v \frac{Z^*2}{*})$
~~144124413~~ ~~144124413~~
 اتم یون

تعداد الکترون لایه آخر

n^* = عدد کوانتومی مؤثر

مثال: اولین انرژی یونش **LI** را محاسبه کنید.



${}_{3}^{1s^2 2s^1} \text{Li} \quad Z^*_{\text{atom}} = 3 - [0 \times 0/35 + 2 \times 0/085] = 1/3 \quad n_v = 1 \quad n^* = 2$

نکته: عدد کوانتومی $n = \leftarrow$ عدد کوانتومی مؤثر n^*

| | |
|-----|---|
| 1 | 1 |
| 2 | 2 |
| 3/7 | 3 |
| 4/7 | 4 |

یون $Z^* = 3 - [1 \times 0/3] = 2/7$

یون $n^+ = 1 \quad n_v = 0$

$$\text{IE} = (13/6 \times 1 \times \frac{(1/3)^2}{2^2}) - (13/6 \times 0 \times \frac{(2/7)^2}{12}) =$$

$\text{IE} = 5/74 \text{ev}$

3- روش استفاده از چرخه بورن- هابر

2-9-3- روند تغییرات انرژی یونش در جدول تناوبی:

در دوره از چپ به راست با افزایش بار مؤثر هسته انرژی یونش افزایش یافته و در گروه از بالا به پایین کاهش می‌یابد.

نکته: به دلیل انقباض لانتانیدی در عناصر واسطه سری سوم این رفتار غیرعادی می‌شود.

| | | | |
|----|----|----|-------------------|
| Co | Fe | Ni | IE : Co > Ir > Rh |
| Rh | Ru | Pd | Fe > Os > Ru |
| Ir | Os | Pt | Ni > Pt > Pd |

نکته: استثناء: $\text{Be} > \text{Li}$ و $\text{IE} \quad \text{N} > \text{O} \quad \text{Be} > \text{B}$

مثال: کدام ترتیب با در نظر گرفتن انرژی اولین یونش صحیح است؟

با توجه به روند جدول تناوبی گازهای بی‌اثر بیشترین انرژی یونش را دارند. اما **F** در این گزینه‌ها در تناوب بالاتری قرار

دارد. سپس انرژی آن بیشتر است.

گزینه 1 صحیح است.

1) $F > Ar > Na > Cs$

2) $Ar > F > Na > Cs$

3) $Cs > Na > Ar > F$

4) $Cs > Na > F > Ar$

2-9-4- الکترونگاتیوی: x

میزان تمایل نسبی یک اتم برای جذب ابر الکترونی به سمت خود در داخل یک مولکول.

روشهای محاسبه الکترونگاتیویته:

1- روش پائولینگ: یک روش نسبی است. مولکول A-B

$$\Delta = E_{AB} - \frac{E_{A-A} + E_{B-B}}{2}$$

انرژی رزونانس کوالان یونی

$$\left. \begin{array}{l} \Delta x = 0.208\sqrt{\Delta} \text{ kcal} \\ \Delta x = 0.102\sqrt{\Delta} \text{ kj} \end{array} \right\} \rightarrow \text{هر دو باید به الکترون ولت تبدیل شوند.}$$

مثال: با توجه به اطلاعات زیر انرژی لازم برای تفکیک O-H در مولکول آب را محاسبه کنید.

$$E_{H-H} = 436 \text{ kj/mol} \quad E_{O-O} = 213 \text{ kj/mol} \quad \Delta x = 1/24$$

$$E_{O-H} = ? \quad \Delta = E_{O-H} - \left(\frac{213 + 436}{2} \right)$$

$$\Delta x = 0.102\sqrt{\Delta} = 1/24 \Rightarrow \Delta = 147/79$$

$$147/79 = E_{O-H} - 323/5 \Rightarrow \boxed{E_{O-H} = 471/3}$$

2- روش موکلین $x_m = \frac{1}{2}[IE + EA]$ الکترونگاتیویته در مقیاس مولیکن

$$x_m^p = 0.34x_m - 0.2 = 0.17[IE + EA] - 0.2$$

مثال: اگر انرژی یونش کلر 12/967 و الکترونیخواهی آن 3/612 باشد مطلوبست محاسبه الکترونگاتیویته مولیکن در

مقیاس پائولینگ.

$$x_m^p = 0/17 [12/967 + 3/615]$$

$$sp > sp^2 > sp^3$$

نکته: با افزایش کاراکتر S اوربیتال هیبریدی، الکترونگاتیویته افزایش می‌یابد.

3- روش آرد - راکو Allerd - Rochow

$$x_{AR}^p = \frac{0/36Z^*}{I^2} + 0/74$$

(A°) شعاع کوالان

مثال: اگر شعاع کوالان اتم اکسیژن 0/97A° باشد مطلوب است محاسبه الکترونگاتیویته در مقیاس AR.

$$(1s)^2 (2s2p)^6 \quad s = 5 \times 0/35 + 2 \times 0/85 = 3/45$$

$$Z^* = 8 - 3/45 = 4/55$$

$$x_{AR}^p = 3/72$$

4- روش آلن

$$x_s = \frac{N_s E_s + N_p E_p}{N_s + N_p}$$

در این روش، انرژیهای E_s و E_p از روش طیف‌سنجی محاسبه می‌شود. تعداد الکترونها موجود در اربیتال N

2-9-5- روند تغییرات الکترونگاتیوی در جدول تناوبی:

مانند انرژی یونیزاسیون از چپ به راست افزایش از بالا به پایین گروه جدول تناوبی کاهش می‌یابد.

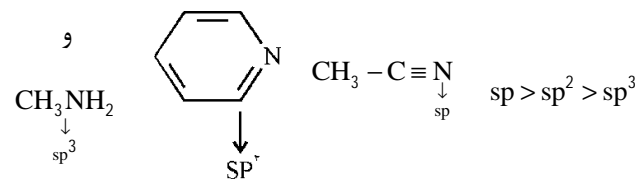
2-9-6- پارامترهای مؤثر بر مقدار الکترونگاتیویته:

1- بار اتم: $A^x > xA$ الکترونگاتیویته A^x کاتیون $A \rightarrow A^+$

2- هیبریداسیون $x_A > x_{A^-}$ $A - A^-$

3- بار جزئی: $sp > sp^2 > sp^3$

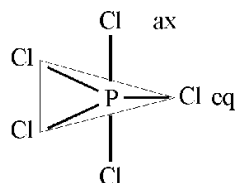
مثال: روند تغییرات الکترونگاتیویته نیتروژن در گونه‌های زیر چگونه است؟



مثال: طول پیوند P-Cl را در PCl_5 به صورت محوری و استوایی مقایسه کنید.

P-Cl های محوری دارای هیبرید **dp** و

P-Cl های استوایی هیبرید sp^2 هستند.



هر چقدر کاراکتر **S** افزایش یابد الکترونگاتیویته افزایش یافته و طول پیوند کمتر می شود.

محوری استوایی

$$P-Cl_{ax} > P-Cl_{eq}$$

بار جزئی:

طبق قواعد فاجانس اثر قطبش پذیری کاتیون توسط آنیون قابل بررسی است. هر چه پتانسیل یونی کاتیون افزایش یابد

ابر الکترونی آنیون بیشتر از حالت کروی و متقارن خارج خواهد شد. این معنای قطبش پذیری است.

$$\phi_c = \frac{Z^*}{r_c}$$

پتانسیل کاتیونی

از بالا به پایین در گروه ϕ_c کاهش می یابد.

ضمناً هر چه بار آنیون یا حجم آنیون بیشتر شود قطبش پذیری آن توسط کاتیون راحت تر انجام می شود و خصلت

کوالانسی بیشتر می شود.

در نهایت هر چه بار مؤثر هسته کاتیون بیشتر شود ابر الکترونی آنیون از حالت کروی و متقارن بیشتر منحرف شده

همپوشانی بهتر و خصلت کوالانسی بیشتر می شود.

نتایج قواعد فاجانس شامل موارد زیر است:

1- هر چه ابر الکترونی روی آنیون بیشتر توسط کاتیون پلاریزه شود میزان حلالیت در حلالهای قطبی کم می شود زیرا

خصلت کوالانسی بیشتر شده و خصلت یونی کم می شود.

2- هر چه پتانسیل کاتیونی بیشتر شود: میزان حلالیت در حلالهای قطبی کم می شود و نقطه ذوب نیز کم می شود.

تجزیه حرارتی راحت تر صورت می گیرد.

10-2- ممان دو قطبی

در یک پیوند که دو گونه الکترونگاتیوی متفاوت دارند الکترونها پیوند به سمت گونه الکترونگاتیوتر کشیده می‌شوند و پیوند قطبی می‌شود. قطبیت پیوند را ممان دو قطبی می‌گویند.

$$\mu = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos \theta}$$

تجربی $\mu = r.e$

μ : محاسباتی

r : طول پیوند

e : بار الکتریکی

$\mu = q.r.e$

μ : تجربی

q : درصد خصلت یونی

$$q = \frac{\mu_{\text{تجربی}}}{\mu_{\text{محاسباتی}}}$$

مثال: در صورتی که فاصله هیدروژن بالکر در مولکول H-Cl برابر $1/27 \text{ \AA}$ باشد ممان دو قطبی را محاسبه کنید.

$$\mu_{\text{cal}} = r.e = (1/27 \times 10^{-5} \text{ cm})(9/77 \times 10^{-10})_{\text{esu}} = 6/08 \times 10^{-8} \text{ cm.esu} = 6/08 \text{ D}$$

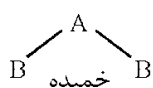
محاسباتی بار الکترونی

$$1 \times 10^{-18} \text{ cm.esu} = 1 \text{ deby} = 1 \text{ D}$$

مثال: اگر ممان دو قطبی تجربی HCl $1/03$ باشد مطلوب است درصد خصلت یونی آن.

$$q = \left(\frac{1/03}{6/08}\right) \times 100 = 16/9$$

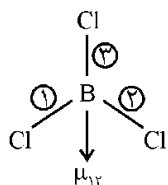
مثال: چنانچه مولکول AB_2 فاقد قطبیت باشد ساختار آن کدام است؟



$\mu \neq 0$ خطی $\mu \neq 0$



مثال: اگر ممان دوقطبی پیوند B-Cl، 3 دبابی باشد μ کل را در BCl_3 حساب کنید.



$$\mu_{12} = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos 120^\circ} =$$

$$\sqrt{9+9+18\cos 120} = 3$$

$$\mu_{123} = \sqrt{\mu_{12}^2 + \mu_3^2 + 2\mu_{12}\mu_3 \cos 180^\circ} = \sqrt{9+9+18\cos 180} = 0$$

انرژی یونش

* نکته 1: اثر عدد کوانتومی n بر Z^* ارجحیت دارد.

* نکته 2: انرژی یونش (Be, B) و (N, O) به دلیل آرایش الکترونی متقارن وضعیت برعکس دارد.

$$E_{ion} (Be) > E_{ion} B \quad , \quad E_{ion} (N) > E_{ion} (O)$$

* نکته 3: انرژی نخستین یونش عنصر دوره ششم از انرژی نخستین یونش عنصر هم گروه خود در دوره پنجم به دلیل

انقباض لانتانیدی بیشتر است.

| |
|----|
| Cu |
| Ag |
| Au |

$$E_{ion}^1 (Au) > E_{ion}^1 (Cu) > E_{ion}^1 (Ag)$$

* نکته 4: انرژی یونش مولکولها، از اتمهای تشکیل دهنده آنها، به دلیل پایداری بیشتر در آرایش الکترونی، بیشتر است.

* نکته 5: مقدار انرژی دومین یونش از نخستین یونش بیشتر است.

* نکته 6: با در نظر داشتن انرژی یونشهای متوالی یک عنصر و در نظر گرفتن جهشهای یونش می توان به طور

تقریبی، آرایش الکترونی آنها پیش بینی کرد.

الکترونخواهی (EA) Electron Affinity

مقدار انرژی مبادله شده برای افزایش یک الکترون به یک اتم در حالت گازی، خنثی و در حالت پایه را انرژی

الکترونخواهی گویند.



آنتالپی واکنش الکترونخواهی معمولاً منفی و مخالف انرژی الکترونخواهی است.

$$(\Delta H)_{EA} = -(E)_{EA} \quad (9)$$

هر چقدر انرژی الکترونخواهی عنصری بیشتر و مثبت‌تر باشد، به مفهوم آن است که آن اتم تمایل زیادی به جذب الکترون در حالت گازی و تبدیل شدن به یون منفی را دارد.

انرژی الکترونخواهی در بعضی از موارد، منفی خواهد بوده به عنوان مثال، در عناصر قلیایی خاکی (ns^2)، گازهای نجیب (ns^2, np^2)، اتم نیتروژن ($2s^2 2p^3$) و عناصر واسطه گروه IIB (Zn, Hg, Cd) با آرایش الکترونی $(n-1)d^{10} ns^2$ و اتم منگنز ($3d^5 4s^2$) انرژی الکترونخواهی منفی خواهد بود. زیرا افزودن یک الکترون به این اتم-ها موجب از بین رفتن تقارن آرایش الکترونی، کاهش پایداری و بالا رفتن سطح انرژی در یون حاصل می‌شود.

در یک گروه از جدول تناوبی از بالا به پایین گروه، انرژی الکترونخواهی به دلیل افزایش شعاع و کاهش جاذبه هسته بر الکترونهای لایه ظرفیت اتم، کم می‌شود. بایستی به این نکته توجه کنید که اثر افزایش شعاع اتم بر افزایش بار موثر هسته غالب است. در این زمینه یک استثنا وجود دارد و آن زیاد بودن انرژی الکترونخواهی دوره سوم نسبت به دوره دوم در هر گروه به دلیل افزایش حجم از دوره دوم به دوره سوم است. چون در دوره دوم، به دلیل شعاع اتمی کوچک، اتم توانایی نگهداری یک الکترون به صورت مازاد را ندارد.

$$E_{Al} > E_B, E_{Si} > E_C$$

$$E_P > E_N, E_S > E_O, E_{Cl} > E_F$$

الکترونخواهی اتم و توانایی آن در پذیرش الکترون از اتم، ملاک قدرت پیوند در مولکول دو اتمی X_2 است. از همین رو است که به دلیل الکترونخواهی بیشتر Cl نسبت به F قدرت پیوند $Cl-Cl$ از $F-F$ بیشتر است.

در هر دوره از چپ به راست، انرژی الکترونخواهی بیشتر می‌شود. به عنوان مثال، انرژی الکترونخواهی F و O و N به صورت $F > O > N$ می‌باشد.

در روند تغییرات الکترونخواهی در دوره هم استثناء وجود دارد.

$$E_{EA}(Be) < E_{EA}(Li) \quad , \quad E_{EA}(C) > E_{EA}(N)$$

$$ns^2 \quad ns^1 \quad np^2 \quad np^3$$

شعاع لیتیم (Li) از بقیه عناصر دوره دوم بیشتر است. پس دانسیته الکترونی کمتر و الکترونخواهی بیشتر می‌شود. در ضمن Be جزء عناصر قلیایی خاکی است و انرژی الکترونخواهی کمتری دارد.

در مورد C و N می‌توان گفت که در اثر گرفتن یک الکترون توسط کربن، تقارن الکترونی بیشتر می‌شود (از $2p^2$ به $2p^3$ تبدیل می‌شود). در صورتی که در اتم نیتروژن در اثر گرفتن یک الکترون، تقارن الکترونی کاهش می‌یابد. (از $2p^3$ به $2p^4$ تبدیل می‌شود).

عدد اکسایش اتم

برای پیش‌بینی عدد اکسایش عناصر در ترکیبات از رابطه (10) استفاده خواهیم کرد:

$$o_X = n_V - (n_B + n_N) \quad (10)$$

O_X : عدد اکسایش اتم

n_V : تعداد الکترونهای لایه ظرفیت اتم مورد نظر (شماره گروه اتم مورد نظر)

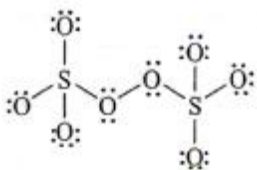
n_B : تعداد الکترونهای پیوندی برای عنصر الکترونگاتیو (توجه: این تعداد برای عناصر الکتروپوزیو در ترکیب مورد نظر

صفر است).

n_N : تعداد الکترونهای غیرپیوندی موجود روی اتم مورد نظر

مثال: عدد اکسایش عناصر را در ترکیب $S^2O_8^{2-}$ به دست آورید.

حل:



$$X_s = 6 - (0+0) = +6$$

$$X_{(O \text{ انتهای})} = 6 - (2+6) = -2$$

$$X_{(O \text{ بل})} = 6 - (3+4) = -1$$

نکته: جهت شمارش n_B در موقعی که دو اتم یکسان به هم متصل شده‌اند، به هر اتم یک الکترون تعلق می‌گیرد.

بار قراردادی

برای پیش‌بینی بار قراردادی از رابطه (11) استفاده می‌شود:

$$F.C.(Formal Charge) = n_V - \left(\frac{1}{2}n_B + n_N\right) \quad (11)$$

n_V : تعداد الکترونهاى لایه ظرفیت عنصر (شماره گروه اتم مورد نظر)

n_B : تعداد الکترونهاى پیوندی اطراف عنصر

n_N : تعداد الکترونهاى غیر پیوندی اطراف عنصر

نکات کلیدی فصل دوم

1- بار موثر هسته از رابطه $Z^* = Z - S$ محاسبه می‌شود که Z عدد اتمی و S ثابت پوششی است که در بعضی موارد با S نشان داده می‌شود.

2- دو روش اندازه‌گیری بار موثر هسته وجود دارد:

(1) روش اسلیتر،

(2) روش ریموندی و کلمانتی

روش ریموندی و کلمانتی روش دقیقتری نسبت به اسلیتر است.

3- در جدول تناوبی از چپ به راست و از بالا به پایین بار موثر هسته افزایش پیدا می‌کند.

4- انرژی یونش، حداقل انرژی لازم برای جدا کردن یک الکترون از یک اتم خنثی گازی (در حالت پایه) است و از رابطه

$$E_{ion} = 13.6 \text{ eV} \left(\frac{Z^*}{n - S} \right)^2$$

به دست می‌آید.

$S = 0, 3, 1, 1/8$ به ترتیب برای $n = 1, 2, 3$ برابر $S = 0$ می‌باشد و برای $n = 4, 5, 6$ به ترتیب $S = 0, 3, 1, 1/8$ می‌باشد.

5- انرژی یونش در جدول تناوبی از چپ به راست و از پایین به بالا افزایش می‌یابد.

6- انرژی یونش N از O و Be از B به دلیل تقارن در آرایش الکترونی بیشتر است.

7- مقداری انرژی مبادله شده برای افزایش یک الکترون به یک اتم در حالت گازی، خنثی و در حالت پایه را انرژی الکترونخواهی گویند.

8- انرژی الکترونخواهی در جدول تناوبی از بالا به پایین کم و از چپ به راست زیاد می‌شود.

روند تغییرات انرژی الکترونخواهی در دوره سوم و دوم برعکس می‌شود.

الکترونخواهی کربن بیشتر از N است چون نیتروژن آرایش الکترونی متقارن و پایدار است.

الکترونخواهی Li از Be بیشتر است، چون لیتیم فضای اوربیتالی بزرگتری دارد.

روند تغییرات انرژی الکترونخواهی در هالوژن‌ها به صورت $F < Cl > Br > I$ است.

9- الکترونگاتیوی هر عنصر میزان تمایل آن عنصر به جذب الکترونهاى پیوندی به سمت خود در یک مولکول است.

10- برای تعیین الکترونگاتیوی در مقیاس پائولینگ از رابطه $(Kcalmol^{-1}) \Delta X_{AB} = \sqrt{\frac{\Delta E_{AB}}{23/06}}$ استفاده می-شود.

11- برای تعیین الکترونگاتیوی در مقیاس مولیکن از رابطه $X_M = \frac{1}{2}(X_{ion} + E_{ea})$ استفاده می‌شود که در آن

واحد، انرژی‌ها بر حسب eV می‌باشد.

12- برای تعیین الکترونگاتیوی در مقیاس آلد-روکو از رابطه $X_{AR} = 0/359 \frac{Z^*}{r^2} + 0/744$ استفاده می‌شود که r

بر حسب آنگستروم است.

13- عواملی مانند هیبریداسیون و بار جزئی می‌توانند در مقدار الکترونگاتیوی تأثیر بگذارند.

14- برای پیدا کردن عدد اکسایش از رابطه $(O_X = n_V - (n_B + n_N))$ استفاده می‌کنیم (n_V) تعداد الکترون‌های

لایه ظرفیت، n_B تعداد الکترون‌های پیوندی سهم عنصر الکترونگاتیو و n_N تعداد الکترون‌های غیر پیوندی است.

فصل سوم: تشکیل پیوندهای یونی و ساختارهای بلوری:

جامدات بلوری

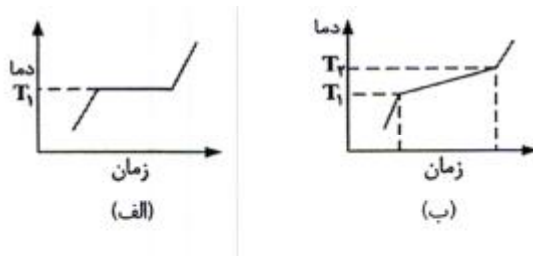
جامدات را می‌توان در حالت کلی به دو دسته‌ی جامدات بلوری (Crystal solids) و جامدات بی‌شکل (Amorphous solids) تقسیم بندی کرد.

جامدات بلوری: جامداتی هستند که اجزاء تشکیل دهنده آنها با یک نظم مشخصی در کنار هم قرار گرفته است. مثل (NaCl)

جامدات آمورف یا بی‌شکل: جامداتی هستند که اجزاء تشکیل دهنده آنها بدون هیچ نظم مشخصی در کنار هم قرار گرفته است. (مثل قیر)

* نکته 1: جامدات بلوری آنیزوتروپ (Anisotrop) یا ناهمسانگرد هستند در صورتی که جامدات آمورف (Isotrop) ایزوتروپ یا همسانگرد هستند.

* نکته 2: یک جامد بلوری در دمای ثابت ذوب می‌شود (الف) ولی جامد آمورف در محدوده دمایی خاصی عمل ذوب را انجام می‌دهد. (ب)



سلول واحد

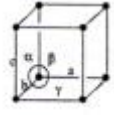
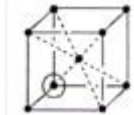
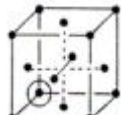

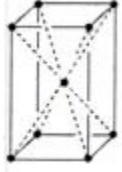
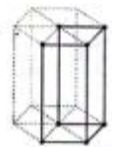
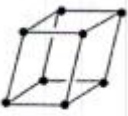
کوچکترین واحد یک شبکه بلوری محسوب می‌شود. سلول واحد را از سه نقطه نظر تقسیم بندی می‌کنند:

1- ابعاد سلول واحد: a (در امتداد محور x)، b (در امتداد محور y) و c (در امتداد محور z)

2- زوایای سلول واحد: α (زاویه بین محور a و b)، β (زاویه بین a و c) و γ (زاویه بین b و c)

3- نقاط مادی یا گوی‌های موجود در سلول واحد: سلول واحد را از نظر ابعاد و زوایای آن (مورد (1) و (2)) به هفت شبکه بلوری تقسیم بندی می‌کنند که عبارتند از: مکعبی، اورتورمبیک، تتراگونال، مونوکلینیک، رومبوهدرال، تری کلینیک و هگزاگونال.

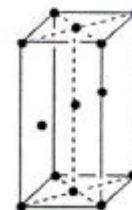
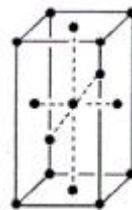
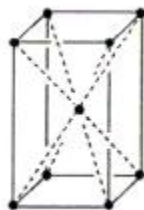
اگر نقاط مادی داخل سلول واحد را نیز در نظر بگیریم (مورد (3))، به چهارده شبکه براوه ای (Bravias lattices) می‌رسیم که در شکل پایین ارائه شده است.

| | Primitive | Body-centered | Face-centered | End centered |
|---|---|--|---|--------------|
| <i>Cubic</i> |  |  |  | |
| $a = b = c$ | | | | |
| $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | | | | |
| <i>Tetragonal</i> |  |  | | |
| $a = b \neq c$ | | | | |
| $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | | | | |
| <i>Hexagonal</i> |  | | | |
| $a = b \neq c$ | | | | |
| $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma = 120^\circ$ | | | | |
| <i>Trigonal (Rhombohedral)</i> |  | | | |
| $a = b = c$ | | | | |
| $120^\circ > \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ | | | | |

Orthorhombic

$$a \neq b \neq c$$

$$a = b = g = 90^\circ$$



Monoclinic

$$a \neq b \neq c$$

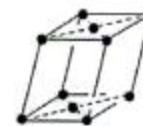
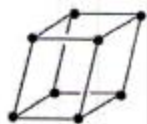
$$a = g = 90^\circ$$

$$b \neq 90^\circ$$

Triclinic

$$a \neq b \neq c$$

$$a \neq b \neq g \neq 90^\circ$$



جامدات بلوری یونی

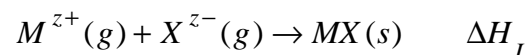
جامداتی هستند که ذرات تشکیل دهنده شبکه آنها کاتیون‌ها و آنیون‌ها باشند. مثل KCl ، $NaCl$ ، $CaSO_4$ و ...

برای تشکیل بلور یونی بایستی شرایط زیر فراهم گردد:

- 1- بلور از نظر یونی خنثی باشد (استوکیومتری در بلور بایستی حفظ شود).
- 2- کاتیون و آنیون تا حد امکان به هم نزدیک شوند تا نیروی جاذبه در سیستم به حداکثر برسد (پایداری سیستم). این وضعیت در سیستم‌های تنگ چین (close packed) موجود می‌باشد.
- 3- اطراف هر یون، در حد امکان یون‌های با علامت مخالف بیشتری قرار گیرد که این همان مفهوم عدد کوردیناسیون می‌باشد.

انرژی شبکه (Lattice Energy)

مقدار انرژی آزاد شده ناشی از تشکیل یک مول بلور در حالت استاندارد از یون‌های گازی تشکیل دهنده را انرژی شبکه گویند.



ΔH_L : آنتالپی تشکیل شبکه است و همواره منفی است، چون دو یون با بار مخالف نسبت به هم نیروی جاذبه دارند.

$$F = \frac{Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$



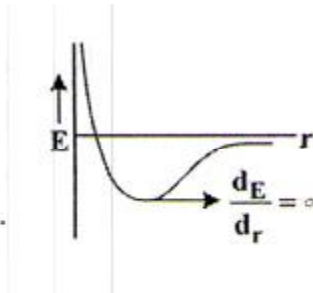
F : نیروی جاذبه بین دو مرکز بار

برای تشکیل پیوند یونی لازم است که فاصله M^{Z+} و X^{Z-} از ∞ به r کاهش یابد. در این حالت انرژی آزاد شده به وسیله رابطه بدست می‌آید.

$$E = \int_{\infty}^r F dr \Rightarrow \int_{\infty}^r \frac{Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr \Rightarrow E = \frac{Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

اما انرژی کل شبکه مجموعه‌ای از انرژی جاذبه و انرژی دافعه است.

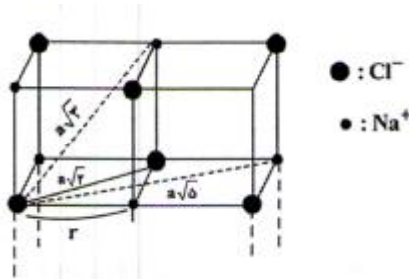
$$E_{\text{کل}} = E_{\text{دافعه}} + E_{\text{جاذبه}}$$



جاذبه $E_{\text{جاذبه}}$ ناشی از برهمکنش بارهای هم نام می‌باشد.

برای روشن شدن مطلب $NaCl$ را مثال می‌زنیم. در بلور $NaCl$ ، هر Na^+ توسط 6 تا Cl^- با فاصله r احاطه شده

است که در شکل پایین ارائه شده است. پس در مجموع $\frac{-6Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ انرژی جاذبه خواهیم داشت.



قسمتی از سلول واحد $NaCl$

همچنین هشت یون Cl^- به فاصله $r\sqrt{3}$ از اتم مرکزی Na^+ (قطر مکعب) قرار گرفته‌اند. پس انرژی جاذبه این

هشت یون با Na^+ برابر $-\frac{8}{\sqrt{3}} \frac{Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ می‌باشد.

مقدار 24 یون Cl^- در فاصله $r\sqrt{5}$ از اتم مرکزی قرار دارد و به روش‌های قبلی انرژی جاذبه ایجاد می‌کند.

برای محاسبه انرژی دافعه هم روش مشابهی اتخاذ می‌کنیم، به طوری که در فاصله $r\sqrt{2}$ تعداد 12 تا Na^+ و در فاصله $2r$ تعداد 6 تا Na^+ و ... وجود خواهند داشت که می‌توانند انرژی دافعه ایجاد کنند. مجموع انرژی‌های جاذبه و دافعه به ترتیب در رابطه‌های پایین نشان داده شده است.

$$E_{\text{جاذبه}} = -6 \frac{Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{8}{\sqrt{3}} \frac{Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{24}{\sqrt{5}} \frac{Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \dots$$

$$E_{\text{دافعه}} = \frac{12}{\sqrt{2}} \frac{Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{6}{2} \times \frac{Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \dots$$

با استفاده از مقادیر به دست آمده برای $E_{\text{جاذبه}}$ و $E_{\text{دافعه}}$ می‌توانیم $E_{\text{کل}}$ را به صورت رابطه بیان می‌کنیم.

$$E_{\text{کل}} = \frac{Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(6 - \frac{12}{1.41421356} + \frac{8}{1.73205081} - \frac{6}{2} + \frac{24}{2.23606798} - \dots \right)$$

M, A

(M) یا (A): ثابت مادلانگ

* نکته: ثابت مادلانگ به ماهیت و بار یون‌ها بستگی ندارد، بلکه به آرایش کریستالی بلور (ساختار بلور) مربوط می‌شود. به عنوان نمونه، ثابت مادلانگ برای ZnS بلاندروی برابر 1/63806 و برای ZnS ورتزیت برابر 1/64132 می‌باشد، در صورتی که کاتیون‌ها و آنیون‌ها در هر دو ساختار یکسان است.

اگر انرژی به دست آمده را از یک مولکول به یک مول مولکول تصحیح کنیم. بایستی مقدار E را در عدد N_0 ضرب کنیم.

$$E = \frac{Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} A$$

مشخص شده است که با احتساب ثابت مادلانگ، انرژی شبکه حدود 10% زیادت از مقدار واقعی را نشان می‌دهد. پس پارامتر دیگری نیز دخیل است. اگر آنیون و کاتیون بیش از یک فاصله معینی به هم نزدیک شوند، هسته‌های آنیون و کاتیون نسبت به هم دافعه ایجاد می‌کنند که به دافعه بورن (Born) معروف است و مقدار آن از معادله روبرو قابل محاسبه است:

$$E = \frac{B}{r^n} ; E > 0$$

B ضریب دافعه بورن و n عددی ثابت است که تراکم پذیری یون‌ها را نشان می‌دهد، با افزایش دانسیته الکترونی یون‌ها، مقدار n بیشتر می‌شود.

مقدار n برای گازهای نجیب و یون‌های هم الکترون با آنها در جدول پایین ارائه شده است:

جدول 6-2

| n | پیکربندی یونی |
|-----|---------------------------|
| 5 | <i>He</i> |
| 7 | <i>Ne</i> |
| 9 | <i>Ar, Cu⁺</i> |
| 10 | <i>Kr, Ag⁺</i> |
| 12 | <i>Xe, Au⁺</i> |

در مورد ترکیب یونی، می‌توان به طور تقریب، میانگین مقدار n برای آنیون و کاتیون را بر اساس داده‌های جدول زیر تعیین کرد.

مثال ۱: مقدار تقریبی n را برای بلور NaCl به دست آورید.

حل:

$$Na^+ : n_{Na^+} = n_{Ne} = 7$$

$$Cl^- : n_{Cl^-} = n_{Ar} = 9$$

$$n_{NaCl} = \frac{7+9}{2} = 8$$

اگر انرژی شبکه را که به وسیله دافعه بورن تصحیح شده است با علامت U نشان دهیم، به رابطه زیر می‌رسیم.

$$(I) U = -\frac{ANZ^+Z^-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{NB}{r^n}$$

چون انرژی شبکه را در ناحیه $\mathbf{0}$ $\frac{dU}{dr} = \mathbf{0}$ حساب می‌کنیم. پس B به صورت رابطه پایین مشخص خواهد شد.

$$\Rightarrow \frac{dU}{dr} = \mathbf{0} \Rightarrow B = \frac{AZ^+Z^-e^2r^{n-1}}{4pe_0r}$$

با جاگذاری B دو رابطه قبل به رابطه پایین خواهیم رسید.

$$(II) U_0 = -\frac{ANZ^+Z^-e^2}{4pe_0r} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

U_0 : انرژی شبکه بر حسب kJmol^{-1}

Z^+Z^- : قدر مطلق بار مثبت و یا منفی است.

e : بار الکترون

A : ثابت مادلانگ

N : عدد آووگادرو

n : ضریب تراکم پذیری یونی

r : مجموع شعاع کاتیون و آنیون بر حسب متر (m)

$$e_0 = 8/85 \times 10^{-12} C^2 J^{-1} m^{-1}$$

اگر مقدار تجربی n برای ترکیبی در دسترس نباشد، می‌توان از رابطه زیر کاپوستینسکی (*Kapustinskii*) جهت به دست آوردن انرژی شبکه استفاده کرد.

$$U_0 = -\frac{287/2vZ^+Z^-}{r_0} \left(1 - \frac{0/345}{r_0}\right) \quad ($$

v : تعداد یون‌ها (مثلا v برای $NaCl$ برابر 2 است)

r_0 : مجموع فاصله بین هسته‌های آنیون و کاتیون بر حسب آنگستروم

U_0 : انرژی شبکه بر حسب kcalmol^{-1}

اگر انرژی شبکه بر حسب kJmol^{-1} باشد، رابطه زیر صادق است.

$$U_0 = -\frac{1210vZ^+Z^-}{r_0} \left(1 - \frac{0.345}{r_0}\right)$$

مثال 2: با استفاده از قاعده کاپوستینسکی، انرژی شبکه KNO_3 را محاسبه کنید.

حل:

$$r_{\text{NO}_3^-} = 1/89 \text{ \AA}$$

$$r_{\text{K}^+} = 1/38 \text{ \AA}$$

$$U_0 = -\frac{1210vZ^+Z^-}{r_0} \left(1 - \frac{0.345}{r_0}\right) \quad v=2 \quad Z^+ = Z^- = 1$$

$$r_0 = r^- + r^+ = 3/27 \text{ \AA} \quad U_0 = -\frac{1210 \times 2 \times 1 \times 1}{3/27 \text{ \AA}} \left(1 - \frac{0.345}{3/27}\right) = -662 \text{ KJmol}^{-1}$$

مثال: چرا NaCl وجود دارد ولی NaCl_2 وجود ندارد با اینکه ΔH_L برای NaCl_2 منفی تر است؟

$$\Delta H_L(\text{NaCl}) = -188 \text{ kcalmol}^{-1}$$

$$\Delta H_L(\text{NaCl}_2) = -515 \text{ kcalmol}^{-1}$$

حل:

چون ملاک تشکیل نمک، ΔH_L نیست، بلکه ΔH^0_f است.

برای NaCl_2 خیلی نامساعد است چون انرژی یونش $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^{2+} + 2e$ بسیار زیاد است و علیرغم

اینکه ΔH_L برای این ترکیب خیلی منفی تر است ولی با انرژی یونش سدیم به Na^{2+} جبران می شود.

ترکیبات را بر حسب نوع پیوند به سه دسته تقسیم می کنند:

1- آنها که فقط پیوند یونی دارند. (100% یونی)

2- فقط پیوند کوالانسی دارند.

3- هم یونی و هم کوالانسی دارند.

اگر پیوند یونی باشد از مدل‌های الکتروستاتیک و اگر کوالانسی باشد از مدل‌های کوانتومی بررسی می کنند. چه نیروهای باعث کنار هم قرار گرفتن کاتیون و آنیون در یک ترکیب یونی می شود؟ 1- نیروهای جاذبه الکتروستاتیک 2- نیروهای دافعه الکتروستاتیک

1- نیروی جاذبه: الف) انرژی جاذبه بین کاتیون و آنیون m^+x^-

ب) نیروی واندروالس که هسته هر اتم روی یون مجاور خود اعمال می کند.

2- نیروی دافعه: الف) نیروی دافعه بین دو هسته مجاور

ب) بین الکترون‌ها

ج) بین یونها با بار یکسان

شرایط لازم برای تشکیل جامد یونی:

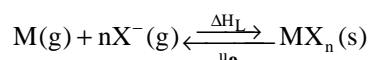
1- بلور از نظر استوکیومتری خنثی باشد. مثل NaCl

2- کاتیون با آنیون فقط در تماس باشد بدون همپوشانی. (اگر همپوشانی کنند پیوند کوالانسی می شود).

3- تا حد امکان تعداد آنیون‌های بیشتری در نزدیکترین فاصله نسبت به کاتیون قرار گیرد.

3-1- آنتالپی شبکه: ΔH_{LE} یا u_0 Lattice Enthalpy

مقدار تغییرات انرژی ناشی از تشکیل یک مول جامد MX از اجزای تشکیل دهنده آن در حالت گازی.



$$\Delta H_{LE} = -u_0 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \quad \text{یا} \quad \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

نکته: و $u_0 > 0$

روش‌های محاسبه انرژی شبکه:

1- روش بورن - مایر Born- Mayer

برای تشکیل جامد یونی باید نیروی جاذبه بر مجموع سه نیروی دافعه غلبه کند.

$$u_o = \frac{-kAe^2}{r} + \frac{B}{r^n}$$

$$u_o = -332 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \frac{AZaZc}{r_o} \left[1 - \frac{1}{n} \right]$$

توان بورن: **n** طول پیوند برحسب A° مقدار ثابت: **k** بار آنیون: **Za**

ثابت مادلانگ: **A** بار کاتیون: **Zc**

ثابت مادلانگ یا ثابت شبکه فقط به نوع شبکه بستگی دارد و مستقل از بار آنیون و کاتیون است.

مثال: با استفاده از روش بورن - مایر با طول پیوند $2/82A^\circ$ در NaCl آنتالپی شبکه (ΔH_2) را محاسبه کنید.

$$u_o = -332 \frac{Za Zc}{r_o} \left[1 - \frac{1}{n} \right] \quad A_{\text{NaCl}} = 1/7975$$

توان بورن برای یونهایی که به آرایش الکترونی گاز بی‌اثر رسیده باشند به صورت زیر است:

$$n_{\text{Na}^+\text{Cl}^-} = \frac{7+9}{2} = 8$$

He **n** = 5

$$u_o = -332 \times \frac{(+1)(-1)/7975}{2/82} \left[1 - \frac{1}{8} \right] = 180/01$$

Ne **n** = 7

Ar **n** = 9

$$\Delta H_L = -u_o = -180/02$$

Kr **n** = 10

xe **n** = 12

نکته: در رابطه بورن - مایر انرژی شبکه به پارامترهای زیر بستگی دارد:

1- هر چقدر $ZaZc$ ترکیب یونی بیشتر باشد آن شبکه دارای u_o بیشتر و ΔH_L کمتری است.

$$\text{NaCl, } ZaZc = (-1)(+1) = -1$$

مثال:

$$\text{MgCl}_2 = (-1)(+2) = -2$$

$$\text{MgS} = (-2)(+2) = -4$$

$$u_0 \\ \text{MgS} > \text{MgCl}_2 > \text{NaCl}$$

2- چنانچه **A** و **Z** در ترکیباتی یکسان باشد انرژی شبکه به r_0 بستگی دارد. هر چقدر طول پیوند بیشتر شود u_0 کم می شود.

$$\text{KI} \\ \text{KBr} \quad u_0 \text{KF} > \text{KCl} > \text{KBr} > \text{KI} \\ \text{KCl} \\ \text{KF}$$

F الکترونگاتیوتر است و طول پیوند آن کوتاهتر است.

2- روش کاپوستینسکی: Kapostinsik

$$u_0 = -287/2 \left(\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right) \frac{aZcZa}{r_0} \left[1 - \frac{0/345}{r_0} \right]$$

a: تعداد یون به ازای واحد فرمولی

$$\text{NaCl} : a = 2 \quad \text{MgCl}_2 : a = 3$$

مثال: چنانچه شعاع کوالانسی K^+ معادل $1/38 \text{ \AA}$ باشد و $V_{\text{No}_3^-} = 1/89 \text{ \AA}^3$ مطلوب است محاسبه u_0 :

$$u_0 = -287/2 \times \frac{2 \times (+1)(-1)}{3/27} \left[1 - \frac{0/345}{3/27} \right] = 157/2$$

$$r_0 = rc + ra$$

$$r_0 = 1/38 + 1/89 = 3/27 \text{ \AA}$$

3- روش چرخه بورن - هابر

مثال: با توجه به اطلاعات زیر انرژی شبکه **KCl** را حساب کنید.

$$\Delta H_{\text{sub}} = 89 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{EA}} = -355$$

$$\Delta H_f = -438$$

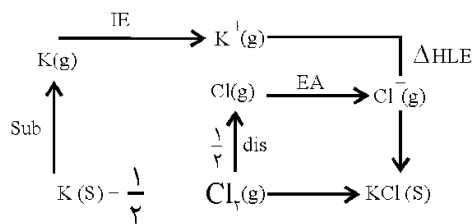
تصعید

تشکیل

$$\Delta H_{\text{IE}} = 25$$

$$\Delta H_{\text{dis}} = 244$$

تفکیک



$$\Delta H_F = \Delta H_{\text{sub}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{dis}} + \Delta H_{\text{IE}} + \Delta H_{\text{EA}} + \Delta H_{\text{LE}}$$

$$-438 = 89 + \frac{1}{2} \times 244 + 425 - 355 + \Delta H_{\text{LE}}$$

$$\Delta H_{\text{LE}} = -719 \longrightarrow u_o = +719$$

مثال: با کمک اطلاعات زیر توضیح دهید چرا NaCl_2 ناپایدار است؟

$$\Delta H_{\text{sub}} = 26$$

$$\Delta H_{\text{dis}} = 58$$

$$\Delta H_{\text{EA}} = -83/5$$

$$\Delta H_{\text{IE}_1} = 118$$

$$\Delta H_{\text{IE}_2} = 1090$$

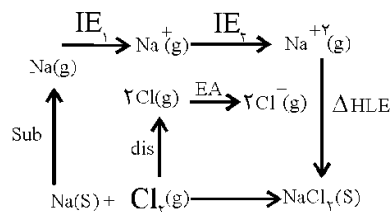
$$\Delta H_{\text{LE}} = -515/5$$

$$\Delta H_F = \Delta H_{\text{sub}} + \Delta H_{\text{IE}_1} + \Delta H_{\text{IE}_2} + \Delta H_{\text{dis}} + \Delta H_{\text{EA}} + \Delta H_L$$

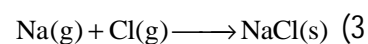
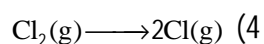
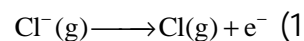
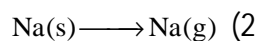
$$\Delta H_F = +609/5$$

$\Delta H_F > 0 \leftarrow$ ترکیب ناپایدار

$\Delta H_F < 0 \leftarrow$ ترکیب پایدار



مثال: با در نظر گرفتن چرخه بورن هابر برای تشکیل یک بلور کدام فرایند درست است؟



مثال: همه نمکهای زیر در سیستم **NaCl** متبلور می شوند تفاوت مقدار محاسبه شده و تجربی انرژی شبکه برای کدام یک از جامدات زیر بیشتر است؟

AgCl (1) KF (2) NaF (3) CsF (4)

جواب: AgCl زیرا دارای **KSp** کمتری است و کوالانسی تر از بقیه است در آب حل نمی شود. هر ترکیبی که دارای خلصت کوالانسی باشد مطمئناً اختلاف بین مقادیر تجربی و محاسباتی بیشتری دارد.

3-2- ساختار جامدات یونی:

بلور کریستال: هر جامدی که دارای شکل هندسی منظم و مشخص و محدود به زوایای مشخص باشد.

شبکه بلور: مجموعه ای از نقاط که بیانگر مواضع کاتیونها و آنیونها در سه بعد فضا باشد.

سلول واحد: کوچکترین بخش تشکیل دهنده شبکه بلور که از تکرار آن در سه بعد فضا، شبکه بلوری به دست می آید.

شبکه براوه: اینکه کاتیونها و آنیونها چه موضعی از سلول واحد (رأس، مرکز، یال، وجه) را اشغال می کنند تحت عنوان

شبکه براوه تعریف می شود. به طور کلی هفت شبکه براوه و 14 شبکه فضایی داریم.

سه سلول واحد: تعداد اتمهایی که سلول واحد را می سازند.

هفت شبکه براوه: 1- مکعبی 2- تتراگونال 3- ارتورومبیک 4- تری گونال (رومبوهدرال)

5- هگزاگونال 6- مونوکلنیک 7- تری کلنیک

3-2-1- جامدات یونی با ساختار مکعبی:

الف) مکعبی ساده: هر مکعب 8 رأس دارد پس سهم هر رأس $\frac{1}{8}$ خواهد بود. هر 8 مکعب توسط یک رأس به هم متصل

هستند. در این حالت سهم سلول واحد 1 است. $8 \times \frac{1}{8} = 1$

ب) مکعبی مرکزپر: علاوه بر رؤوس، مرکز نیز پر است. سهم سلول واحد: $1+1=2$

ج) مکعبی مرکز وجوه پر: هر مکعب 6 وجه دارد که یک وجه بین دو مکعب به اشتراک گذاشته می شود.

سهم سلول واحد $6 \times \frac{1}{2} = 3 + 1 = 4$ $8 \times \frac{1}{8} = 1$

3-3- عدد کوئوردیناسیون: CN

تعداد یونها با بار مخالف که در نزدیکترین فاصله نسبت به یک یون وجود دارد تحت عنوان کوئوردیناسیون بحث می‌شود.

3-4- شکل هندسی شبکه‌های بلوری:

3-4-1- ساختار AB



نسبت کاتیون به آنیون در آن یک است. کاتیونها در رأس و مراکز وجوه و آنیونها روی یالها و مرکز سلول واحد قرار دارند.

فقط رئوس از کاتیون و آنیون به طور یک درمیان پر شده‌اند.

$$Na^+ \left\{ \begin{array}{l} 8 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ یال} \\ 6 \times \frac{1}{2} = 3 \end{array} \right. = 4 \quad Na_4Cl_4 = 4[NaCl]$$

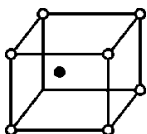
$$Cl^- \left\{ \begin{array}{l} 12 \times \frac{1}{4} = 3 \\ 1 \times 1 = 1 \end{array} \right. = 4$$



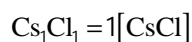
2- CsCl: مکعبی مرکز پر

نسبت کاتیون به آنیون یک است.

آنیونها در رأس و کاتیون در مرکز سلول است.



$$8 \times \frac{1}{8} = 1 Cl^- \quad 1 \times 1 = 1 Cs^+$$



3- بلاندری یا ZnS: یا اسفالریت: مکعبی مرکز وجوه پر:

آنیونها در رأس و مراکز وجوه و کاتیونها، هشت حفره چهاروجهی به وجود آمده از آنیونها را یک در میا اشغال می‌کنند.

$$S^{2-} \left\{ \begin{array}{l} 8 \times \frac{1}{8} = 1 \\ 6 \times \frac{1}{2} = 3 \end{array} \right. = 4$$

$$\text{Zn}^{2+} \left\{ \begin{array}{l} 8 \times \frac{1}{2} = 4 \\ \end{array} \right. \quad \text{Zn}_4\text{S}_4 = 4[\text{ZnS}]$$

$$\text{CN}^+ = 4 \quad \text{CN}^- = 4$$

4- شبکه وورتزیت **ZnS**: هگزاگونال

نکته: **ZnS** هم در شبکه بلاندروی هم در وورتزیت متبلور شود.

تا اینجا ساختار **AB** یعنی نسبت کاتیون به آنیون $\frac{1}{1}$ را بررسی کردیم. از این به بعد ساختار AB_2 یا $\frac{1}{2}$ را بررسی می‌کنیم.

3-4-2- ساختار AB_2

1- فلوریت: CaF_2

در شبکه فلوریت کاتیونها در رأس و مراکز وجوه و آنیونها هشت حفره چهاروجهی را به طور کامل اشغال می‌کنند.

$$\text{Ca}^{2+} \left\{ \begin{array}{l} 8 \times \frac{1}{8} = 1 \\ 6 \times \frac{1}{2} = 3 \end{array} \right. = 4 \quad \text{F}^- \{ 8 \times 1 = 8$$

$$\text{Ca}_4\text{F}_8 = 4[\text{CaF}_2] \quad \text{CN}^- = 4 \quad \text{CN}^+ = 8$$

2- آنتی فلوریت:

تمام اکسیدها و سولفیدهای فلزات قلیایی در شبکه آنتی فلوریت متبلور می‌شوند. $\text{Na}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{S}$

$$\text{Na}^+ \left\{ \begin{array}{l} 8 \times \frac{1}{8} = 8 \\ \end{array} \right. \quad \text{O}^{2-} \left\{ \begin{array}{l} 8 \times \frac{1}{8} = 1 \\ 6 \times \frac{1}{2} = 3 \end{array} \right. = 4$$

$$\text{Na}_8\text{O}_4 = 4[\text{Na}_2\text{O}] \quad \text{CN}^+ = 4 \quad \text{CN} = 8$$

3- روتیل: TiO_2

کاتیونها در رأس و مرکز سلول واحد و چهار آنیون به صورت دو به دو در دو وجه مقابل به هم و در آنیون دیگر در داخل سلول واحد قرار می‌گیرند.

$$\text{Ti}^{4+} \begin{cases} 8 \times \frac{1}{8} = 1 \\ 1 \times 1 = 1 \end{cases} = 2$$

$$\text{O}^{2-} \begin{cases} 4 \times \frac{1}{2} = 2 \\ 2 \times \frac{1}{2} = 2 \end{cases} \quad \text{Ti}_2\text{O}_4 = 2[\text{TiO}_2]$$

3-4-3 - ساختار AB_3 :

از اینجا به بعد ساختار AB_3 را بررسی می‌کنیم.

1- WO_3 ، ReO_3 و CrO_3 : کاتیونها در رأس و آنیونها روی یال قرار می‌گیرند.

$$\text{W} \begin{cases} 8 \times \frac{1}{8} = 1 \\ 12 \times \frac{1}{2} = 3 \end{cases} \text{O}$$

$$\text{CN}^- = 2 \quad \text{CN}^+ = 6$$

2- پروسکیت: $\text{CaO} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{CaTiO}_3$

کاتیون با بار کمتر روی رأس و کاتیون با بار بیشتر در مرکز سلول واحد و آنیونها در وجهها قرار می‌گیرند.

$$\text{Ca}^{2+} : 8 \times \frac{1}{8} = 1 \quad \text{Ti}^{4+} : 1 \times 1 = 1 \quad \text{O}^{2-} : 6 \times \frac{1}{2} = 3$$

3- المینت $\text{FeO} + \text{TiO}_2 : \text{FeTiO}_3$

نکته: اگر مجموع اعداد اکسایش کاتیون و آنیون به ترتیب $+6$ و -6 باشد شبکه پروسکیت یا المینت است. Ti^{4+} و Fe^{2+}

. اگر تفاوت شعاع دو کاتیون زیاد باشد شبکه پروسکیت است.

اگر تفاوت شعاع دو کاتیون کم باشد المینت است. **Fe** و **Ti** هر دو عناصر واسطه هستند سپس تفاوت شعاع کمتری

میانشان وجود دارد. ولی در مورد CaTiO_3 ، **Ca** از عناصر اصلی و **Ti** از عناصر واسطه و اختلاف شعاع بیشتری دارند.

3-4-4 - ساختار اسپینل Spinel

1- شبکه اسپینل نرمال: کانی MgAl_2O_4 ($\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3$) دارای این ساختار است.

کاتیون با بار کمتر در $\frac{1}{8}$ حفره‌های چهاروجهی و کاتیون با بار بیشتر در $\frac{1}{2}$ حفره‌های هشت وجهی.

$$\text{Mg}^{2+} : \frac{1}{8} \times 8 = 1 \longrightarrow \text{CN} = 4$$

$$\text{Al}^{3+} : \frac{1}{2} \times 4 = 2 \longrightarrow \text{CN} = 6$$

2- شبکه اسپینل معکوس: $(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)\text{Fe}_3\text{O}_4$

کاتیون با بار کمتر در $\frac{1}{4}$ حفره‌های هشت وجهی و نصف کاتیون با بار بیشتر در حفره‌های هشت وجهی و نصف دیگر در حفره‌های چهاروجهی قرار می‌گیرند.

$$\text{Fe}^{2+} : \frac{1}{4} \times 4 = 1 \longrightarrow \text{CN} = 6$$

$$\text{Fe}^{3+} : \frac{1}{4} \times 4 = 1 \longrightarrow \text{CN} = 6$$

عدد کوئوردیناسیون 4 متعلق به حفره‌های چهار وجهی است. $\text{Fe}^{3+} : \frac{1}{8} \times 8 \longrightarrow \text{CN} = 4$

3-5- انواع انباشتگی در جامدات یونی:

اگر اتمی به کاتیون تبدیل شود شعاع کم شده و اگر به آنیون تبدیل شود شعاع بزرگ می‌شود. اگر در بحث جامدات یونی از شعاع کاتیون به علت کوچکی صرف نظر شود این نوع مطالعه که براساس آنیون استوار است را انباشتگی می‌گویند.

1- hcp: hexagonal closed packing

نزدیک‌ترین انباشتگی، هگزاگونالی است.

تکرار لایه‌ها روی هم به صورت ABABA... است.

عدد کوئوردیناسیون در این حالت 12 است.



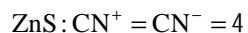
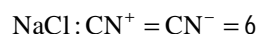
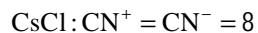
2- ccp: cubic closed packing

تکرار لایه‌ها به صورت ABCABC... است. $\text{CN} = 12$

3-6- نسبت‌های شعاعی $\frac{r_c}{r_a}$

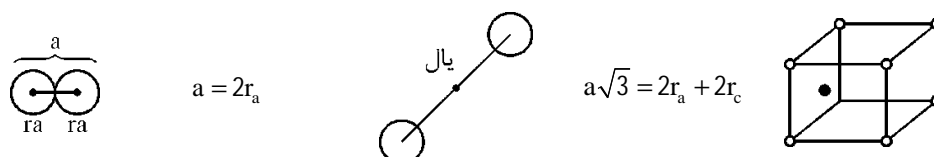
سوال: چرا با وجود نسبت‌های استوکیومتری یکسان در NaCl ، CsCl و ZnS عددهای کوئوردیناسیون در آنها متفاوت

است؟



این مطلب را می توان براساس نسبت شعاع ها فهمید.

اگر درون یک مکعب هر ضلع را با a نشان دهیم قطر بزرگ آن $a\sqrt{3}$ و قطر کوچک $a\sqrt{2}$ است.



$$\frac{\text{دو طرف}}{2} \Rightarrow \frac{a\sqrt{3}}{a} = \sqrt{3} = \frac{2r_a + 2r_c}{a} \Rightarrow \sqrt{3} = \frac{2r_a + 2r_c}{2r_a} \Rightarrow \sqrt{3} = \frac{r_c}{r_a} + 1 \Rightarrow$$

$$\frac{r_c}{r_a} = 0.732$$

در NaCl: $\frac{r_c}{r_a} = 0.414$ و در ZnS: 0.225

نکته: هر چه نسبت $\frac{r_c}{r_a}$ کم شود: 1- تمایل به تشکیل بلورهای هیدراته بیشتر می شود.

2- تمایل به حل شدن بیشتر می شود.

3- تجزیه حرارتی راحت تر می شود.

مثال: کدام جامد بهتر حل می شود؟ $LiClO_4$ یا $NaClO_4$ یا $KClO_4$.

$LiClO_4$ چون شعاع کمتری دارد بهتر حل می شود.

3-7- نقص در جامدات یونی:

یک بلور همیشه دارای نظم کامل در ساختار نیست گاهی بی نظمی باعث نقص در ساختار آن می شود.

$$\Delta S \text{ بی نظمی } \Delta G \uparrow \text{ منفی تر شده و ساختار یون پایدارتر می شود. } \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

دو نوع نقص داریم: 1- نقص های غیراستوکیومتری شامل: نقطه ای و جابه جایی

الف) نقطه ای شامل: فرنکل و شاتکی یا اسکاتکی یا اسکاتکی - واگنر

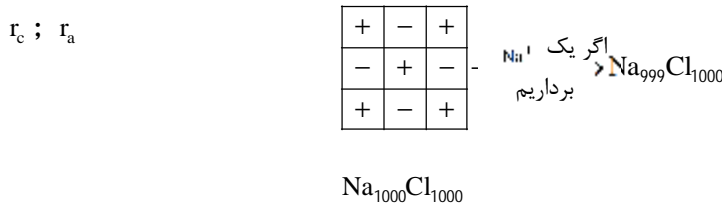
ب) جابه‌جایی شامل: لبه‌ای و مارپیچی

2- نقص‌های استوکیومتری شامل کاتیونی و آنیونی

الف) غیراستوکیومتری

1- نقص شاتکی یا اسکاتکی یا واگنر:

این نقص درون جامدات یونی صورت می‌گیرد که تفاوت شعاع کاتیون و آنیون کم است.



در این حالت بلور بار منفی می‌گیرد در حالیکه برای خنثی نگه داشتن بلور باید یک کلر هم برداریم.



با به وجود آمدن نقص شاتکی، دانسیته نیز کم می‌شود. اما بر هداست الکتریکی افزوده می‌شود. زیرا حفره ایجاد شده باعث افزایش آزادی عمل یونها می‌شود.

2- نقص فرنکل

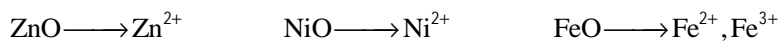
در جامداتی این نقص ایجاد می‌شود که تفاوت شعاع کاتیون و آنیون خیلی زیاد باشد. مثل **AgCl**

با افزایش درجه حرارت، غلظت این نقص زیاد می‌شود. به همین دلیل به آن، نقص ترمودینامیکی هم می‌گویند.

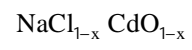
به همین دلیل از ترکیبات دارای نقص فرنکل به عنوان الکتروکترود جامد استفاده می‌شود. هر چقدر غلظت این نقص افزایش یابد بلور ناپایدارتر می‌شود زیرا دافعه بین بارهای همنام به وجود می‌آید. ضمناً ثابت دی‌الکتریک بیشتر شده و هدایت کم می‌شود.

ب) نقص‌های استوکیومتری

1- کاتیونی: اگر کاتیون توانایی تغییر عدد اکسایش داشته باشد مستعد نقص کاتیونی است.



2- آنیونی: اگر کاتیون توانایی تغییر عدد اکسایش نداشته باشد دچار نقص آنیونی می‌شود.



به نقص آنیونی، نقص مرکز رنگ هم می گویند.

نکات کلیدی فصل سوم

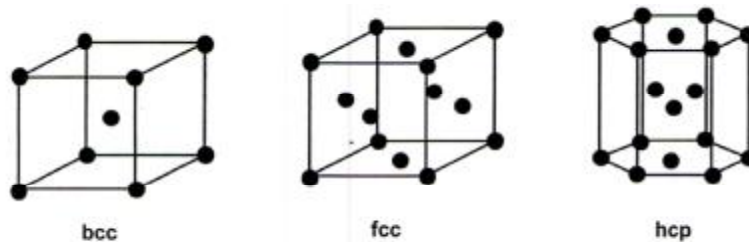
- 1- برهم کنش بین مولکولی از نوع واندروالس در چهار گروه «یون- دو قطبی» . «دو قطبی - دو قطبی» . «دو قطبی دائمی - القایی» و «دو قطبی القایی لحظه‌ای» تقسیم بندی می‌شود.
- 2- پیوند هیدروژنی درون مولکولی، باعث کاهش نقطه جوش و پیوند هیدروژنی بین مولکولی، باعث افزایش نقطه جوش می‌شود.
- 3- براساس قاعده بنت، گونه الکترونگاتیوتر، اوربیتال‌های هیبریدی با درصد s و کمتر از انتخاب می‌کند.
- 4- عوامل زیادی از قبیل الکترونگاتیوی اتم مرکزی، الکترونگاتیوی لیگاند، بر هم کنش « $d - p$ » و درصد s و p اوربیتال‌های هیبریدی در زاویه پیوندی موثر هستند.
- 5- با استفاده از نظریه VSEPR می‌توان ساختار مولکول را تشخیص داد.
- 6- ساختار دو هرمی مثلث القاعده برای ترکیباتی مثل PF_5 دارای پدیده شبه چرخش بری است که طی آن لیگاندهای موقعیت محوری با استوایی با هم تعویض می‌شوند.

فصل چهارم: فلزات

جامدات فلزی

فلزات به طور کلی در سه شبکه مکعبی با وجوه مرکز پر fcc ، مکعبی مرکز پر bcc و هگزاگونال انباشته hcp متبلور

می‌شوند و تنها فلز P^0 دیده شده است که در شبکه مکعبی ساده یا sc متبلور شده است.



شبکه‌های بلوری که اغلب فلزات در آنها متبلور می‌شوند.

در سیستم مکعبی با وجوه مرکز پر (fcc) 8 کره در رأس مکعب قرار گرفته‌اند که سهم هر کره در سلول واحد $\frac{1}{8}$

است 6 کره در مراکز وجوه قرار گرفته‌اند که سهم هر کره در سلول واحد $\frac{1}{2}$ است و در نهایت برای هر سلول واحد با

شبکه fcc تعداد 4 کره منظور می‌شود. آرایش لایه‌ها در این سیستم به صورت $ABCBC\dots$ می‌باشد.

$$\left. \begin{array}{l} 8 \times \frac{1}{8} = 1 \\ 6 \times \frac{1}{2} = 3 \end{array} \right\} \rightarrow 4 \text{ کره}$$

در مکعبی مرکز پر (bcc) هشت کره در رأس مکعب قرار گرفته‌اند که سهم هر کره در سلول واحد $\frac{1}{8}$ می‌باشد و یک

کره در مرکز مکعب قرار گرفته است. پس هر سلول واحد در سیستم bcc حاوی 2 کره می‌باشد.

$$\left. \begin{array}{l} 8 \times \frac{1}{8} = 1 \\ 1 \times 1 = 1 \end{array} \right\} \rightarrow 2 \text{ کره}$$

در شبکه شش گوشه تنگ چین (*hcp*) 12 کره در رأس‌های منشور شش گوشه قرار می‌گیرد که سهم هر کره در سلول

واحد $\frac{1}{6}$ است و دو کره در مرکز قاعده بالا و پایین شش گوشه‌ای قرار دارد و سهم هر کره در سلول واحد $\frac{1}{2}$ می‌باشد

و در نهایت 3 کره در داخل سلول واحد قرار می‌گیرد. در مجموع تعداد 6 کره در سلول واحد وجود دارد. آرایش لایه‌ها در این سیستم به صورت *ABABAB...* می‌باشد.

$$\left. \begin{array}{l} 12 \times \frac{1}{6} = 2 \\ 2 \times \frac{1}{2} = 1 \\ 3 \times 1 = 3 \end{array} \right\} \rightarrow 6 \text{ کره}$$

* نکته: سیستم بلوری *hcp* و *fcc* (که همان *ccp* است) تنگ چین با انباشته هستند ولی سیستم بلوری *bcc* و *sc* تنگ چین یا انباشته نیست.

دانسیتة بلور

رابطه بین دانسیته بلور با ابعاد بلور به وسیله فرمول زیر ارائه شده است.

$$\rho = \frac{n \cdot M}{a^3 N_0}$$

n : تعداد مولکول گرم‌ها یا مول‌ها

N_0 : عدد آووگادرو

a : طول یال سلول واحد مکعبی

M : جرم مولکولی ترکیب یا جرم اتمی

r : دانسیته بلور



پیوندی فلزی

پیوند بین ذرات در جامدات فلزی از نوع یونی نیست. چرا که تمام ذرات تشکیل دهنده بلور از نظر الکترونگاتیویته با هم یکسان هستند. همچنین بلورهای یونی در حالت مذاب، معمولاً هادی جریان الکتریسته هستند. در صورتی که جامدات فلزی هم در حالت مذاب و هم در حالت جامد هادی جریان الکتریسته هستند. در واقع، بین اتم‌های فلزی در شبکه بلور، پیوند فلزی برقرار است که حاصل همپوشانی اوربیتال‌های ظرفیت اتم‌های فلزی با یکدیگر است.

نقص بلوری

تشکیل بلور از نظر آتالپی (H) مساعد ولی از نظر آنتروپی (S) نامساعد است. چون نظم زیادتر می‌شود. علت نقص در بلورها در دمای $T > 0$ عامل آنتروپی است.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

* نکته: به طور کلی همه بلورها دوست دارند تا ضمن ایجاد نقص از نظر آنتروپی مساعد باشند.

تعریف نقص: عواملی مانند غیبت یک یون در جای اصلی در بلور، جابجایی یک یون یا اتم در بلور، پیچش صفحات بلور، وارد شدن ناخالصی در بلور یا تغییر عدد اکسایش یون‌ها در بلور را نقص بلور می‌گوییم.

در حالت کلی دو نوع نقص داریم:

1- **نقص داخلی:** عامل عوامل ترمودینامیکی باعث این نقص می‌شود.

2- **نقص خارجی:** در اثر وارد شدن ناخالصی به وجود می‌آید.

نقص از نقطه نظر مکان دو نوع است:

1- **نقص نقطه‌ای:** نقصی که به طور تصادفی و پراکنده در مکان یک یون در شبکه رخ می‌دهد.

2- **نقص گسترده:** نقصی که به صورت گسترده در یک بعد، دو بعد یا سه بعد به وجود می‌آید.

* نکته: **نقص نقطه‌ای را از طریق $X - Ray$ نمی‌توان شناسایی کرد، چون به صورت تصادفی است.** ولی **نقص گسترده را می‌توان از طریق $X - Ray$ شناسایی کرد.** برای تشخیص **نقص نقطه‌ای** از روش‌هایی مثل میکروسکوپ الکترونی - دانسیته متری و هدایت الکتریکی استفاده می‌کنند.

همچنین **نقص‌ها می‌توانند استوکیومتری یا غیراستوکیومتری باشند.**

نقص استوکیومتری: نقصی است که طی آن استوکیومتری ترکیب عوض می‌شود.

نقص غیراستوکیومتری: نقصی است که طی آن استوکیومتری ترکیب تغییر نمی‌کند.

نقص‌های نقطه‌ای

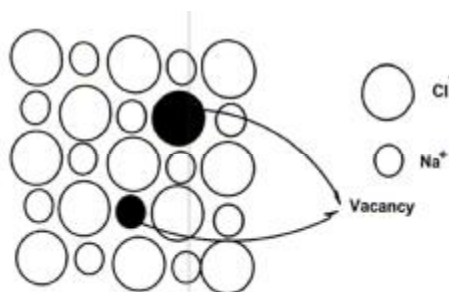
1- **نقص شوتکی - واگنر (اسکاتکی)**

2- **نقص فرانکل**

3- **نقص جابجایی اتم**

نقص شوتکی - واگنر (اسکاتکی)

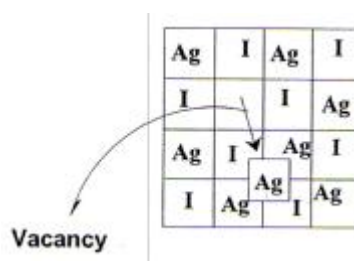
این **نقص اغلب برای جامداتی اتفاق می‌افتد که خاصیت یونی بالایی دارند و شعاع کاتیون و آنیون در آنها تقریباً نزدیک به هم است.** در این **نقص یک کاتیون از بلور، حذف می‌شود و برای رعایت خنثی بودن الکتریکی بلور، بایستی یک آنیون نیز از بلور خارج شود.** در این حالت در بلور **حفره یا $vacancy$ ایجاد می‌شود.** پس دانسیته بلور حاوی **نقص شوتکی، نسبت به بلور کامل کمتر است.** چون استوکیومتری تفاوتی نکرده است. پس **نقص از نوع غیراستوکیومتری می‌باشد.** برای روشن شدن مطلب به شکل پایین توجه کنید.



یک نقص شوتکی – واگنر از بلور $NaCl$

نقص فرانکل

نقص ناشی از جابجایی یک یون از مکان اصلی به یک مکان بین لایه‌ای را نقص فرانکل گویند. معمولاً یونی که جابجا می‌شود، کاتیون است. چون شعاع کوچکتری نسبت به آنیون دارد. پس راحت‌تر می‌تواند در فضای بین لایه‌ای قرار گیرد. نقص فرانکل برخلاف شوتکی اغلب در بلورهای اتفاقی می‌افتد که خصلت کووالانسی بارزی دارند، مثل AgI , $AgBr$, $AgCl$. چون در این نقص نیز استوکیومتری تغییر نمی‌کند، پس نقص از نوع غیراستوکیومتری است.



یک نقص فرانکل: یک کاتیون از موضع خود جابجا شده است.

نقص جابجایی اتم

مخصوص آلیاژها است و در اثر جابجایی اتم‌ها در آلیاژها از یک مکان به مکان دیگر اتفاق می‌افتد، چون نسبت استوکیومتری تغییری نمی‌کند، پس نقص از نوع غیراستوکیومتری است.

نقص گسترده

اگر تغییر در آرایش اتم‌ها یا حذف اتم‌ها در یک بعد یا سه بعد انجام گیرد، نقص گسترده ایجاد می‌شود. مثل WO_2

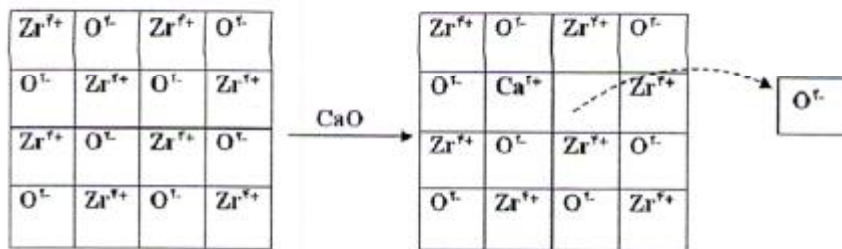
نقص‌های خارجی

این نوع نقص‌ها در اثر ورود ناخالصی در شبکه بلور ایجاد می‌شود و کاربرد آنها بیشتر در تهیه نیمه هادی‌ها و ترانسفورماتورها می‌باشد.

به چند مثال در این زمینه دقت کنید.

وارد کردن ناخالصی CaO در شبکه بلوری ZrO_2 :

اگر مقداری CaO را در شبکه ZrO_2 دوپ کنیم در آن صورت یک کاتیون Ca^{2+} جایگزین Zr^{4+} شود، بلور دوبار منفی اضافی خواهد داشت. برای جبران این حالت یک آنیون O^{2-} از بلور حذف می‌شود و $vacancy$ ایجاد می‌شود. پس به نوعی یک نقص از نوع p یا مثبت به وجود می‌آید، چون حفره ایجاد شده است.



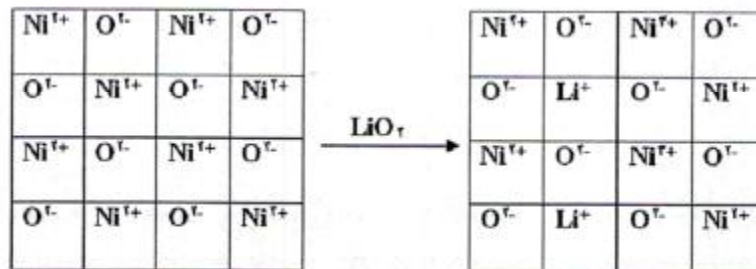
حفره ایجاد شده در اثر وارد کردن CaO در داخل بلور ZrO_2 (نقص از نوع p)

وارد کردن Li_2O به عنوان ناخالصی در شبکه بلوری NiO :

با اضافه کردن Li_2O در شبکه بلوری NiO اگر فرض کنیم که دو Ni^{2+} با Li^+ جایگزین شده باشد، بلور دو بار مثبت کم خواهد داشت تا به حالت خنثی برسد. بنابراین دو تا از Ni^{2+} ها به Ni^{3+} تبدیل می‌شوند و بلور را از نظر بار الکتریکی خنثی می‌کنند که در شکل نشان داده شده است.

در واقع افزایش Li^+ به شبکه NiO هم باعث تغییر در رنگ بلور می‌شود و هم باعث هدایت مناسب بلور می‌شود. به طوری که NiO قبل از دوپ کردن Li^+ به رنگ سبز کم‌رنگ و عایق (نارسانا) می‌باشد. ولی بعد از دوپ کردن Li^+ ، رنگ آن به دلیل ایجاد مرکز Ni^{3+} سیاه مایل به خاکستری شده و بلور خاصیت نیمه رسانایی خوبی از خود نشان می‌دهد که ناشی از جابجایی حفره می‌باشد (در اینجا Ni^{3+} به عنوان حفره عمل می‌کند چون یک الکترون نسبت به Ni^{2+} کمتر دارد).

* نکته: چون کاتیون توانایی افزایش عدد اکسایش را دارد، بنابراین حفره یا vacancy ناشی از خروج آنیون ایجاد نمی‌کند و تغییر عدد اکسایش می‌دهد. این نوع نقص هم به دلیل ایجاد حفره الکترونی در Ni^{2+} از نوع نقص p محسوب می‌شود.



نقص ایجاد شده در اثر وارد کردن اکسید لیتیم در بلور NiO

نقص کاتیونی

ترکیب‌هایی هستند که در آن کاتیون، نسبت به استوکیومتری ترکیب کمبود دارد، مثل $Fe_{0/89}O$.

* نکته: کاتیون‌هایی که تنوع عدد اکسایش دارند می‌توانند نقص کاتیونی ایجاد کنند. در ترکیب $Fe_{0/89}O$ بلور از نظر بار خنثی است ولی نقص کاتیونی دارد. معمولاً نقص‌های کاتیونی جزء نقص‌های نوع p به شمار می‌روند. باید توجه داشت که به دلیل تغییر استوکیومتری، نقص‌های کاتیونی جزء نقص‌های استوکیومتری محسوب می‌شوند. از بلور FeO اگر دو تا از Fe^{2+} ها توسط Fe^{3+} جایگزین شود، بلور جهت خنثی سازی بار یکی از O^{2-} را از داخل شبکه بیرون می‌کند و حفره ایجاد می‌شود (نقص نوع p).

مثال: در ترکیب $Fe_{0/89}O$ چند درصد از آهن به صورت II و چند درصد به صورت III است؟

حل:

$$Fe_{0/89}O \Rightarrow Fe_{89}O_{100} \begin{cases} \text{تعداد آهن‌ها } Fe^{2+} + Fe^{3+} = 89 \\ 2Fe^{2+} + 3Fe^{3+} = 200 \quad (100O^{2-} \approx -200) \quad \text{خنثی‌سازی بار} \end{cases}$$

از حل معادله بالا تعداد $Fe^{2+} = 67$ و تعداد $Fe^{3+} = 22$ می‌شود.

$$\% Fe^{3+} = \frac{22}{89} \times 100 = \% 24/7$$

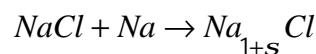
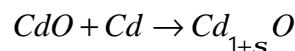
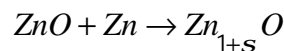
$$\% Fe^{2+} = \frac{67}{89} \times 100 = \% 75/3$$

نقص آنیونی

مخصوص ترکیباتی است که آنیون نسبت به استوکیومتری ترکیب، کمبود دارد ولی بلور از نظر بار الکتریکی خنثی است. در واقع کمبود بار منفی در این نقص توسط الکترون آزاد (e) جبران می‌شود. به عنوان مثال در $Na_{1+d}Cl$ به جای d تا از Cl^- ها، الکترون جایگزین می‌شود.

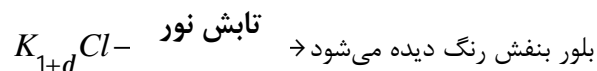
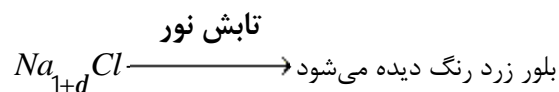
زمانی که کاتیون تنوع عدد اکسایش نداشته باشد و نتواند عدد اکسایش خود را کاهش دهد، این نقص مشاهده می‌شود. چون استوکیومتری بلور تغییر می‌کند، پس نقص از نوع استوکیومتری است.

معمولاً نقص‌های آنیونی جزء نقص‌های نوع n به شمار می‌روند.



نقص مرکز F یا نقص مرکز رنگ

حالت خاصی از نقص آنیونی است که در هالیدهای سدیم و پتاسیم دیده می‌شود. اگر بلور سدیم کلرید را در مجاورت بخارات سدیم حرارت دهیم، Na اتمی یونیزه شده و در ساختار شبکه بلوری قرار می‌گیرد. برای جبران بار مثبت القاء شده به شبکه، الکترون جدا شده از Na ، نیز در شبکه جایگزین می‌شود و با جذب انرژی در شبکه، موجب رنگی دیده شدن بلور می‌شود.



نقص مرکز F به دلیل داشتن الکترون آزاد در شبکه جزء نقص‌های نوع n محسوب می‌شود و کاملاً مشخص است که این نقص از نوع استوکیومتری است.

4-1- انباشتگی در جامدات فلزی

- 1- ساده‌ترین حالت آن است که اتم‌های فلزی فقط در رأس باشند.
- 2- اتم‌های فلزی علاوه بر رأس در مرکز سلول واحد باشند. مکعبی مرکز پر. bcc
- 3- علاوه بر رأس، مراکز وجوه هم پر باشند. **Face centered cubic** یا **ccp**

4- HCp

4-2- توجیه پیوند در فلزات:

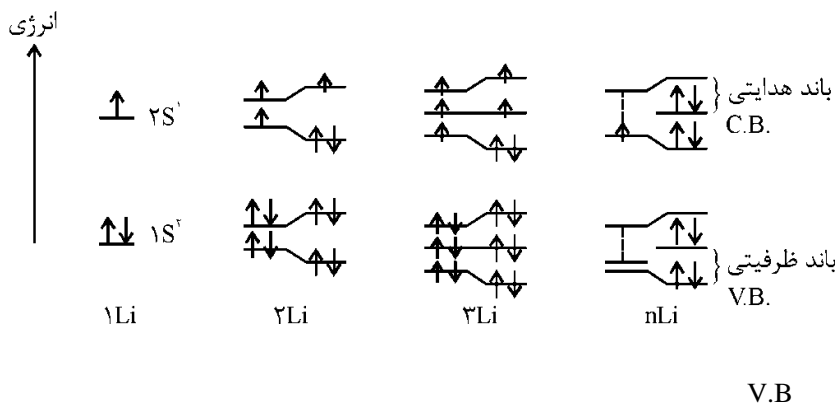
1- براساس تئوری الکترون آزاد یا دریای الکترون:

فلز الکترون از دست می‌دهد و تبدیل به کاتیون و دریایی از الکترون می‌شود که کاتیون در این دریای الکترونی غوطه‌ور است.

2- VBT

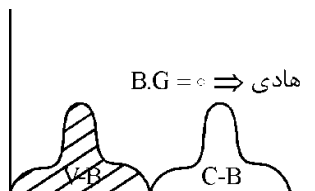
3- MOT

الف) فلزات هادی:



فاصله بین **Valance Bond** و **Conductive Bond** را **(B.G) Bond gap**

می‌نامند. الکترون حتی در دمای اتاق به راحتی می‌تواند از **V.B** به **C.B** برود.



(ب) فلزات عایق

اگر $V.B$ و $C.B$ کاملاً هم همپوشانی کنند $B.G$ صفر شده و هادی است. اما اگر فاصله بین $C.B$ و $V.B$ زیاد باشد عایق است.

(ج) نیمه هادی: **Semin Conductor**

اگر $B.G$ حفاصل $V.B$ و $C.B$ باشد نیمه هادی است. به دو دسته نیمه هادی ذاتی و خارجی تقسیم می شوند.

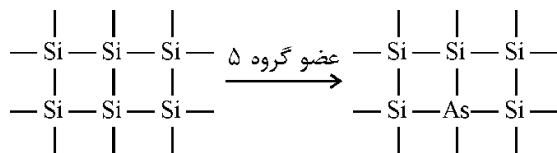
1- نیمه هادی ذاتی: اگر با افزایش دما، هدایت را در نیمه هادی به وجود آوریم نیمه هادی ذاتی می گویند.

2- نیمه هادی خارجی: با اضافه کرن مقدار جزئی ناخالصی به یک سیستم کاملاً خالص فرایند **Dopping** می کنیم.

در اینصورت فاصله $B.G$ کم شده به رسانا تبدیل می شود. بسته به این ناخالصی به دو دسته تقسیم می شوند.

(الف) نیمه هادی **n (negative)**:

در این حالت هدایت برعهده الکترون است. مثلاً به عناصر گروه اصلی 4 به عنوان ناخالصی عنصر گروه 5 اضافه کنیم.



تمام جامدات یونی دارای نقص آنیونی نیمه هادی **n** هستند.

(ب) نیمه هادی نوع **Positive P**:

هدایت برعهده حفره است. اگر به گروه 4 اصلی ناخالصی از گروه 3 اصلی اضافه شود. نیمه هادی نوع **p** درست کرده ایم.

ضمناً تمام جامدات یونی دارای نقص کاتیونی نیمه هادی **p** هستند.

مثال: بر مبنای نظریه اوربیتال مولکولی منحنی زیر ترسیم شده است. این منحنی نشاندهنده وضعیت رسانندگی

الکتریکی کدام دسته از اجسام زیر است؟

(1) هادی

(2) نیمه هادی **n**

(3) نیمه هادی **p**

(4) عایق



مثال: کدام ترکیب نیمه رسانای **p** است؟

(1) $\text{Fe}_{0.9}\text{S}$ نقص کاتیونی

(2) $\text{ZnO}_{0.45}$ نیمه رسانای **n** است.

(3) Na_{1+x}Cl اگر نقص کاتیونی باشد باید Na_{1-x} باشد.

(4) GeAs اگر **As** به **Ge** اضافه شود: **n** اگر **Ge** به **As** اضافه شود: **p**

مثال: کدام ترکیب نقص استوکیومتری با حالت‌های اکسایش متفاوت فلز دارد؟

NaCl (4)

FeO (3)

CdCl_2 (2)

AgBr (1)

نکات کلیدی فصل چهارم

- 1- تقارن شامل پنج عمل تقارنی (c_n, S, i, S_n, E) می باشد.
- 2- هر چقدر اتمی متقارن تر باشد، تعداد اعمال تقارنی آن بیشتر است.
- 3- از روی تقارن و گروه نقطه‌ای می توان به قطبیت و فعالیت نوری ترکیبات پی برد.
- 4- گروه‌های نقطه‌ای C_{nv}, C_n, C_s, C_1 ممان دو قطبی دارند.
- 5- گروه‌های نقطه‌ای O, T, D_n, C_n فعال نوری هستند.
- 6- گروه‌های S_n و C_n حلقوی هستند.
- 7- گروه‌های $D_{2h}, D_2, C_{nv}, C_{nh}, S_n, C_n$ آبی هستند.
- 8- S_2 معادل با مرکز تقارن (i) می باشد.
- 9- در صورت فرد بودن n ، $S_n^{2n} = E$ و در صورت زوج بودن n ، $S_n^n = E$ می باشد.
- 10- برای اعمال حاصلضرب‌های تقارنی از سمت راست به چپ عمل می کنیم:

$$\overleftarrow{S_{yz} S_{xz} C_2}$$

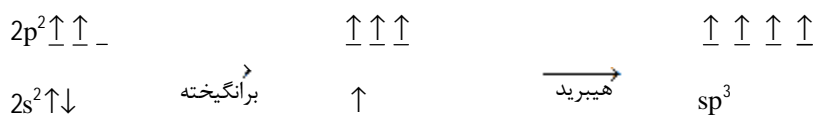
- 11- گروه‌های نقطه‌ای C_{nv} و C_{nh} و D_n هر کدام $(2n)$ عمل تقارنی دارند.
- 12- گروه‌های نقطه‌ای D_{nh} و D_{nd} هر کدام $(4n)$ عمل تقارنی دارند.

فصل پنجم: نظریه‌های پیوند

1-5- انرژی هیبریداسیون: Hybridation Energy

$$E_{sp^3} = \frac{1}{4}(E_s + 3E_p)$$

مثال: در صورتی که $E_{2s} = -1878 \text{ kJ/mol}$ و $E_{2p} = -1028 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ باشد انرژی هیبریداسیون اتم کربن در متان را حساب کنید.



$$E_{sp^3} = \frac{1}{4}(-1878 + 3(-1028)) = -1240/5 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{انرژی بعد از هیبرید شدن} = 4(-1240/5) = -4962$$

$$\text{انرژی قبل از هیبرید شدن} = -1878 + 3(-1028) = -4962$$

$$HE = -4962 + 4962 = 0$$

نکته: در یک گروه از جدول تناوبی از بالا به پایین امکان هیبرید شدن sp^3 کم می شود.

2-5- تئوری دافعه بین جفت الکترونهاى لایه ظرفیت یا تئوری VSEPR

این نظریه فقط مخصوص ترکیباتی است که اتم مرکزی آن یک عنصر اصلی باشد.

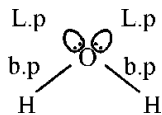
ترکیباتی که جفت الکترون غیرپیوندی ندارند دارای آرایش منظم هستند مثل CH_4 و ترکیبات دارای جفت الکترون

غیرپیوندی مثل NH_3 و OH_2 نامنظم هستند.

جفت الکترونهاى اطراف اتم مرکزی به دو دسته تقسیم می‌شوند: الف) جفت الکترونهاى پیوندی یا **(b.p.) bond**

pair

ب) جفت الکترونهاى غیرپیوندی یا **(L.P.) Lone Pair**



برطبق نظریه **VSEPR**: جفت الکترونهاى لایه ظرفیت اتم مرکزی باید طوری قرار بگیرند که حداقل دافعه و حداکثر جاذبه را داشته باشند.

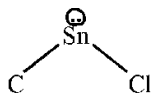
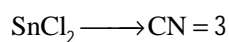
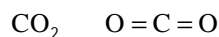
عدد کوئوردیناسیون

دافعه $L.p | L.p / L.p > / b.p > b.p / b.p$

براساس مجموع تعداد جفت الکترونهاى پیوندی و غیرپیوندی اتم مرکزی می توان ساختار یک ترکیب را حدس زد.



اولی را روی هم یک جفت الکترون پیوندی در نظر می گیرند.

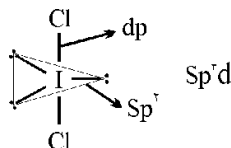


شکل (sp^2) -7



$CN=4 \rightarrow$

هیبرید sp^3 و خمیده



ساختار **T.B.P** تری گونال بای پیرامیدال یا دو هرمی مثلث القاعده

نکته: قاعده بنت: اجزای الکترونگاتیوتر اوربیتالهای هیبریدی با درصد **s** کمتر را انتخاب می کنند.

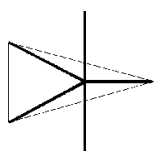
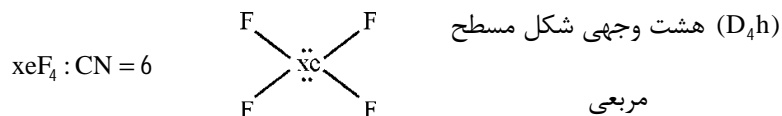
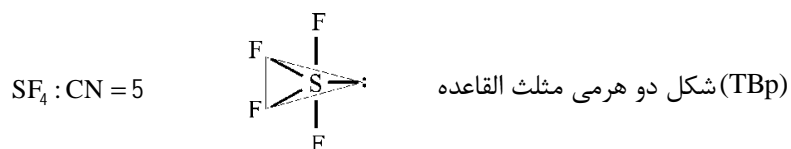
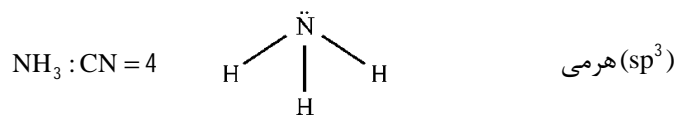
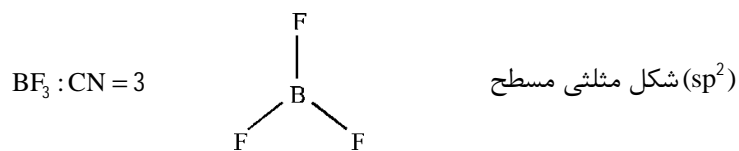
چون هیبریداسیون اوربیتالهای **ax** یا محوری **dp** است بنابراین کلر آن را اشغال می کند.

نکته: هر چقدر درصد **s** کمتر باشد زاویه کوچکتر می شود.

$sp^3 \rightarrow 25\% s \rightarrow 109^\circ$

$sp^2 \rightarrow 23\% s \rightarrow 120^\circ$

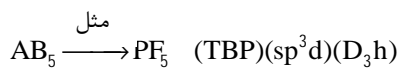
$sp \rightarrow 50\% s \rightarrow 180^\circ$



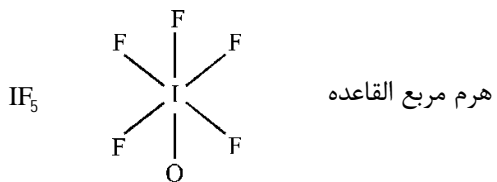
(الف)

TBP

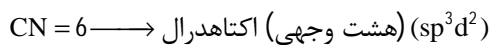
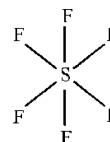
نکته: $\text{CN} = 5$ در دو ساختار متبلور می شود.



(ب) هرم با قاعده مربع



sp^3d^2




نکته: هیچیک از این سه ساختار بر هم برتری ندارند.

دو هرمی پنج ضلعی
هشت وجهی تک کلاهکی
منشور سه ضلعی تک کلاهکی

CN=7

xeF₆


 sp^3d^3

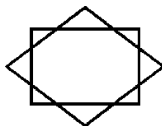
نکته: اگر در یک مکعب، قاعده پایین را به اندازه 45° نسبت به قاعده بالایی بچرخانیم شکل حاصل، مربع ضد منشور، پایدارترین ساختار است.

مکعبی
مربع ضد منشور
دوازده وجهی

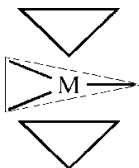
CN=8

مثال: در کدام گونه، هیبریداسیون اوربیتال‌های اتم مرکزی از نوع sp^3d^3 و ساختار آن هشت وجهی نامنظم و کج شکل است؟

D_{4d}



منشور مثلثی سه کلاهکی → CN=9



مثال: در کدام ساختار برای مولکول $FClBr(PMC_3)_3$ پایدارتر است؟

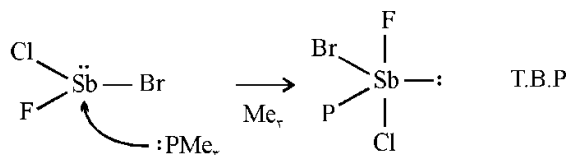
XeF₆ (4)

SF₆ (3)

CrF₆³⁻ (2)

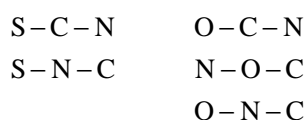
SiF₆²⁻ (1)

مثال: کدام ساختار برای مولکول $FClBr(PMC_3)_3$ پایدارتر است؟

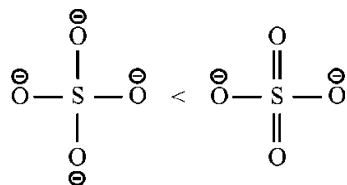


3-5- تئوری رزونانس:

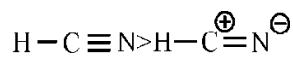
قواعد این تئوری: 1- از بین چند فرم رزونانسی، فرمی پایدارتر است که اتم مرکزی، الکترونگاتیویته کمتری داشته باشد.



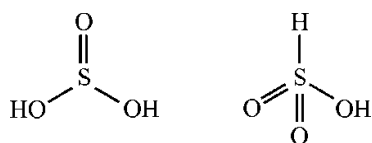
2- بار منفی توسط اتم الکترونگاتیوتر حمل شود.



3- زوج الکترونیهای پیوندی بیشتری داشته باشد.



4- بار قراردادی نداشته باشد.



5- در نوشتن فرمهای رزونانسی، مکان اتم نباید تغییر کند.

به این حالت خاصیت توتومتری می گویند و دیگر رزونانس وجود ندارد.

انواع برهم کنشها ضعیف بین مولکولی (نیروهای واندروالس)

این برهم کنشها اغلب بسیار ضعیف هستند و معمولاً بین مولکولهای کووالانسی برقرار می شوند و به چند دسته تقسیم می شوند:

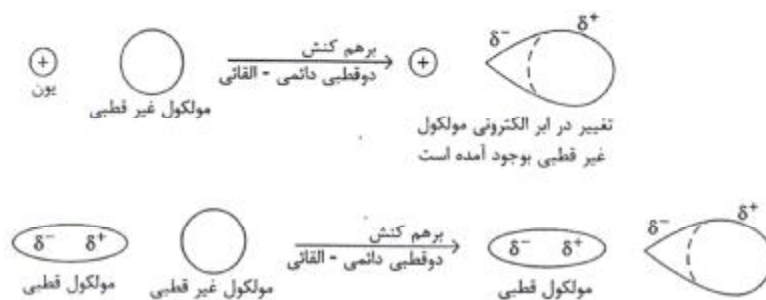
1- برهم کنشهای «یون - دو قطبی»، بین مولکولهای قطبی با یونها به وجود می آید. در حلالپوشی یا آبپوشی

ترکیبات یونی، این برهم کنش وجود دارد، مثل برهم کنش H_2O با Na^+ یا Cl^- در فرآیند حل کردن NaCl در

آب.

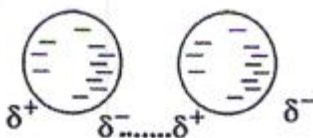
2- برهم کنش‌های «دو قطبی - دو قطبی»، این برهم کنش‌ها بین مولکولهای قطبی به وجود می‌آید. به عنوان مثال، حل شدن ترکیب قطبی در حلال قطبی در نتیجه برهم کنش «دو قطبی - دو قطبی» می‌باشد.

3- برهم کنش‌های «دو قطبی دائمی - القایی»، یا (دو قطبی - دو قطبی القایی)، این برهم کنش، بین مولکولهای قطبی و غیرقطبی به وجود می‌آید. ممکن است حتی این برهم کنش بین «یون - مولکول غیرقطبی یا خنثی» ایجاد شود مثل $Rn \cdot 6H_2O$ که آب دو قطبی دائمی و Rn دارای دو قطبی القایی است. در شکل (1-3) چگونگی این برهم کنش نشان داده شده است.



برهم کنش دو قطبی دائمی - القایی

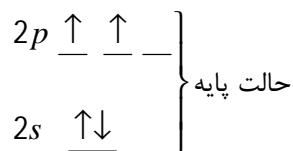
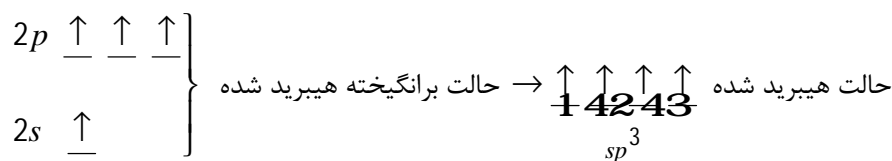
4- برهم کنش‌های دو قطبی القایی لحظه‌ای: این برهم کنش، بین مولکولهای غیرقطبی با هم صورت می‌گیرد (غیرقطبی - غیرقطبی). در واقع منشاء این برهم کنش به دلیل بروز عدم تقارن لحظه‌ای در توزیع ابر الکترونی مولکولهای غیرقطبی نسبت داده می‌شود (شکل 2-3). مایع شدن گازهای نجیب و گازهایی که مولکولهای غیرقطبی O_2 و N_2 دارند بر همین اساس است. در این برهم کنش ابتدا یک مولکول غیرقطبی، به صورت لحظه‌ای به حالت قطبی در می‌آید و یک دو قطبی القایی به مولکول مجاور خود تحمیل می‌کند.



برهم کنش دو قطبی القایی لحظه‌ای

نظریه پیوند ظرفیت (V.B.T) Valence Bond Theory

اساس این نظریه، برانگیختگی اتم مرکزی و هیبرید شدن اوربیتال‌های لایه ظرفیت است. اگر وضعیت پیوند کربن را بررسی کنیم. در می‌یابیم که آرایش الکترونی پایه کربن به صورت $2s^2 2p^2$ می‌باشد و اگر فرض بر این باشد که الکترونهای منفرد در تشکیل پیوند سهیم هستند، بایستی کربن تنها دو پیوند تشکیل دهد که نسبت به هم عمود باشند. اما عملاً دیده شده است که ترکیبات کربن چهار ظرفیتی هستند، به عنوان مثال در مولکول متان چهار پیوند $C-H$ به طور یکسان داریم. فلذا این مطلب را این گونه می‌توانیم توجیه کنیم که یکی از الکترونهای $2s$ کربن برانگیخته شده و به تراز $2p$ می‌رود و عملاً چهار الکترون منفرد برای تشکیل پیوند با هیدروژن فراهم می‌شود. اما به نظر می‌رسد که بایستی سه تا از چهار پیوند $C-H$ (هیدروژنهایی که با $2p^3$ پیوند برقرار کرده‌اند) با یکی از آنها (هیدروژنی که با اوربیتال $2s^1$ پیوند برقرار کرده است) متفاوت باشد. ولی این گونه نیست و همه پیوندها از لحاظ طول و انرژی پیوند کاملاً با هم یکسان هستند و علت آن در آمیختگی و هیبرید شدن اوربیتال‌های اتمی با یکدیگر است که منجر به تشکیل چهار اوربیتال هیبریدی sp^3 با زاویه $109^\circ, 28'$ می‌شود.



رابطه بین زاویه پیوندی و خصلت s و p در اوربیتال‌های هیبریدی

در مجموع با افزایش درصد p زاویه پیوندی کاهش خواهد یافت و با افزایش درصد s زاویه پیوندی افزایش خواهد یافت.

وجود این ارتباط را به راحتی می‌توانید از رابطه (3-1) به دست آورید:

$$\cos = \frac{p-1}{p} \quad / \quad \cos q = \frac{s}{s-1}$$

$$\begin{cases} sp : \% = 50 \quad \% p = 50 \\ \cos q = \frac{0/5-1}{0/5} = -1 \Rightarrow q = 180^\circ \end{cases}$$

با استفاده از رابطه (1-3) می‌توان ارتباط بین زاویه پیوندی و درصد s و p در اوربیتال‌های هیبریدی را مشخص نمود به جدول (1-3) مراجعه کنید.

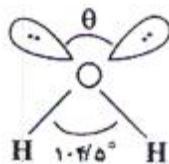
| هیبریداسیون | درصد s | درصد p | زاویه پیوندی |
|-------------|--------|--------|------------------|
| sp | % 50 | % 50 | 180° |
| sp^2 | % 33 | % 67 | 120° |
| sp^3 | % 25 | % 75 | $109^\circ, 28'$ |
| p | % 0 | % 100 | 90° |

با استفاده از همین روابط می‌توانیم بفهمیم که چهار اوربیتال هیبریدی sp^3 در آب با هم یکسان نیستند چون زاویه

بین جفت‌های غیرپیوندی با زاویه بین جفت پیوندی تفاوت دارد.

مثال: زاویه بین جفت‌های غیرپیوندی در آب را به دست آورید.

حل:



$$\cos = \frac{s}{s-1} \Rightarrow \cos 104^\circ, 5' = \frac{s}{s-1} \Rightarrow \% s = 20 \Rightarrow \% p = 80$$

$$2 \times 20 + 2 \times (\text{درصد } s \text{ جفت غیر پیوندی}) = 1 \Rightarrow \% s = 30$$

$$2 \times 80 + 2 (\text{درصد } p \text{ جفت غیر پیوندی}) = 3 \Rightarrow \% p = 70$$

$$\cos q = \frac{s}{s-1} = \frac{0/3}{0/3-1} = -0/428$$

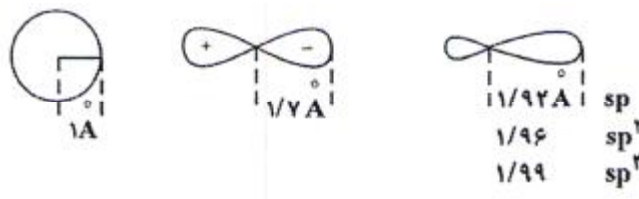
$$\Rightarrow q = 115^\circ \text{ پس زاویه بین جفت‌های غیر پیوندی آب } 115^\circ \text{ می‌باشد.}$$

انرژی هیبریداسیون (Hybridization Energy)

برابر میانگین انرژی اوربیتال‌های اتمی شرکت کننده در تشکیل اوربیتال‌های هیبریدی مورد نظر است. به عنوان مثال، انرژی هیبرید شدن برای sp^3 را می‌توانیم به شکل صورت رابطه (2-3) ارائه دهیم.

$$E_{(sp^3)} = \frac{1}{4}(3E_p + E_s) \quad (2-3)$$

در اثر هیبریداسیون همپوشانی و گسترش ابر الکترونی نسبت به اوربیتال‌های هیبرید نشده بیشتر می‌شود. (شکل 3-5)



گسترش ابر الکترونی در اوربیتال‌های هیبرید شده نسبت به اوربیتال‌های هیبرید نشده

* نکته: اگر سیستم برای هیبرید شدن نیاز به انرژی داشته باشد، ترجیح می‌دهد که هیبریداسیون انجام ندهد.

مثال: انرژی هیبریداسیون sp^3 را برای اتم کربن در تشکیل مولکول CH_4 و برای اتم فسفر در تشکیل

PH_3 حساب نمایید و بر اساس آن توضیح دهید که در کدام مورد، احتمال هیبرید شدن بیشتر است؟

$$E_s(\text{کربن}) = -448/7 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \quad \text{و} \quad E_s(\text{فسفر}) = -431/7 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

$$E_p(\text{کربن}) = -245/8 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \quad \text{و} \quad E_p(\text{فسفر}) = -234/5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

حل:

$$E_{sp^3}(\text{کربن}) = \frac{1}{4}((-245/8 \times 3) + (-448/7)) = -296/5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

پس برای چهار اوربیتال هیبریدی تک الکترونی، انرژی معادل $4 \times (-296/5) \approx -1186$ کیلوکالری بر مول لازم است، چون انرژی چهار اوربیتال خالص (غیرهیبریدی) کربن برابر: $-448/7 - (-245/8 \times 3) = -1186$ می‌باشد. بنابراین جهت هیبریداسیون، نیازی به انرژی اضافی نیست و هیبریداسیون انجام می‌شود. اما اگر محاسبات را به طریق مشابه برای اتم فسفر در ترکیب PH_3 ادامه بدهیم.

$$E_{sp^3}(\text{فسفر}) = \frac{1}{4}((-234/5 \times 3) + (-431/7)) = -283/8 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

چون فسفر 5 الکترون در این چهار اوربیتال هیبریدی خواهد داشت. پس:

$$5 \times (-283/8) = -1419 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

اگر مجموع انرژی این 5 الکترون را قبل از هیبرید شدن حساب کنیم.

$$3(-234/5) + (-431/7) = -1567 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

مقدار $-1567 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ به دست می‌آید یعنی برای هیبرید شدن sp^3 در PH_3 نیاز به $148 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ انرژی داریم،

فلذا فسفر ترجیح می‌دهد که هیبریداسیون انجام ندهد و از اینرو است که زاویه پیوندی برای این ترکیب تقریباً 92° است که نزدیک به زاویه بین P خالص است.

تعیین ساختار با استفاده از هیبریداسیون

نوع اوربیتال های هیبریدی، ساختار مولکولها را پیش‌بینی می‌کند. برای این منظور می‌توانید جدول (2-3) را ملاحظه کنید.

| هیبریداسیون | n | ساختار |
|--------------------------|---|---|
| sp | 2 | خطی |
| sp^2 | 3 | مثلث سطحی |
| sp^3 یا sd^3 | 4 | چهاروجهی |
| sp^2 یا dsp^2 | 4 | مربع مسطحی |
| $sp^3 d$ | 5 | دو هرمی مثلث القاعده |
| $sp^3 d^3$ یا $d^2 sp^3$ | 6 | هشت وجهی |
| $sp^3 d^3$ | 7 | دو هرمی مخمس القاعده، هشت وجهی تک کلاهکی، منشور مثلثی تک کلاهکی |

* نکته 1: برای به دست آوردن n از رابطه (3-3) استفاده می‌شود:

$$(3-3) \quad \text{بار} - \text{تعداد گروه‌های متصل شده به اتم مرکزی} + \text{شماره گروه اتم} = \text{مرکزی}$$

* نکته 2: تعداد اکسیژن‌ها و گوگردها در رابطه (3-3) نوشته نمی‌شود.

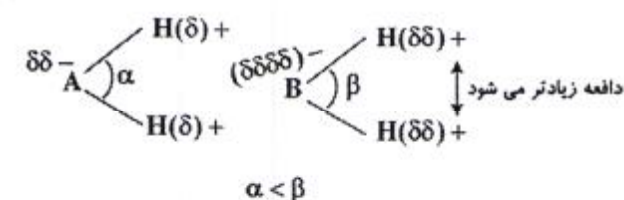
جدول (3-3) هیبریداسیونهای مختلف را به همراه عدد کئوردیناسیون و شکل ساختار نشان می‌دهد.

| عدد کنوردیناسیون | هیبریداسیون | ساختار | مثال |
|---------------------|--|---|--|
| 2 | sp | خطی | CO_2, BeH_2, NO_2^+ |
| 3 | sp^2 | مثلثی | $NO_3^-, BH_3, CO_3^{2-}, CH_3^+$ |
| 4 | $\begin{cases} sp^2 \\ sp^2 d \end{cases}$ | چهاروجهی مربع مسطحی (مخصوص) عناصر واسطه (است) | $CH_4, SiF_4, BF_4^-, PCl_4^+$ $Ni(CN)_4^{2-}, PtCl_4^{2-}$ |
| 5 | $sp^3 d(sp^2 + pd)$ | دو هرمی مثلث القاعده | $SiF_5^-, AsCl_5, PCl_5$ |
| 6 | $sp^3 d^2$ | هشت وجهی | PCl_6^-, XeO_2F_4, SF_6 |
| 7 | $sp^3 d^3$ | دو هرمی مخمس القاعده، هشت وجهی تک کلاهکی، منشور مثلثی تک کلاهکی | IF_7 - - |

عوامل مؤثر بر زوایای پیوندی

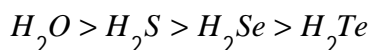
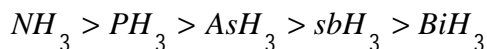
الکترونگاتیوی اتم مرکزی

هر چقدر الکترونگاتیوی اتم مرکزی بیشتر باشد، به دلیل ایجاد بار جزئی شدید روی اتم‌های متصل به آن که باعث ایجاد دافعه الکترواستاتیک زیاد می‌شود، باعث افزایش زاویه پیوندی می‌شود.



$$\text{الکترونگاتیوی: } X_B > X_A$$

بنابراین به دلیل کاهش الکترونگاتیوی از بالا به پایین جدول تناوبی، زاویه پیوندی هم کاهش پیدا می‌کند.

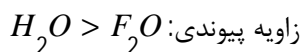


درصد s و p اوربیتال‌های هیبریدی

با استفاده از رابطه $\cos q = \frac{s}{s-1}$ و $\cos q = \frac{p-1}{p}$ می‌توانیم دریابیم که زاویه پیوندی با افزایش درصد p با کاهش درصد s کاهش پیدا می‌کند.

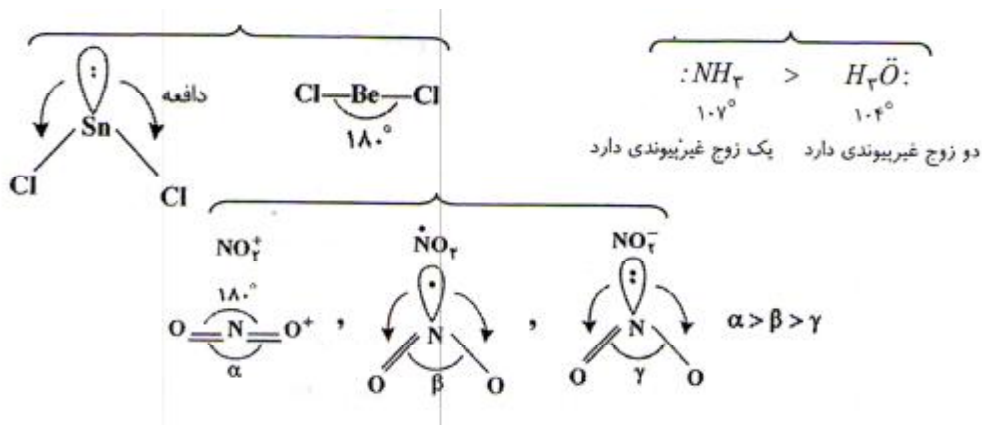
قاعده بنت

طبق این قاعده اتم الکترونگاتیو، می‌تواند اوربیتال هیبریدی الکتروپوزیو را در ترکیبات، جهت پیوند شدن اختیار نماید. بنابراین درصد p در اوربیتال‌های هیبریدی پیوندی زیادتر شده و زاویه کمتر می‌شود.



وجود جفت الکترون‌های غیرپیوندی روی اتم مرکزی

وجود الکترون‌های غیرپیوندی روی اتم مرکزی باعث ایجاد دافعه بین این الکترون‌ها و الکترون‌های پیوندی می‌شود و در نتیجه زاویه پیوندی کم می‌شود. هر چقدر تعداد الکترون‌های غیرپیوندی بیشتر باشد، دافعه بیشتر و زاویه کوچکتر می‌شود. به مثالهای زیر توجه کنید.

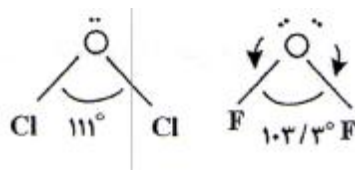


در NO_2^+ زوج غیرپیوندی روی N وجود ندارد در NO_2^* یک الکترون غیرپیوندی، روی نیتروژن وجود دارد و در NO_2^- دو الکترون غیرپیوندی، روی نیتروژن وجود دارد. بنابراین دافعه الکترون غیرپیوندی در NO_2^- بیشتر از NO_2^* و در NO_2^+ صفر است.

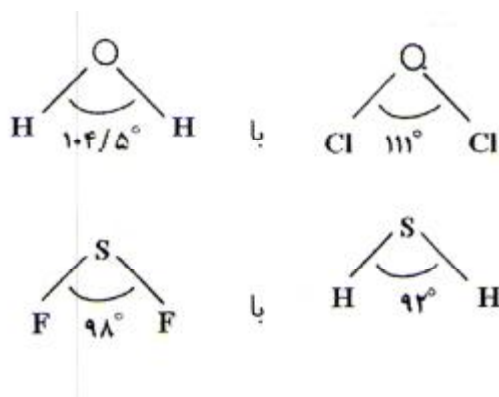
همپوشانی ($dp - pp$)

به طور کلی در مواردی که اکسیژن، فلور و نیتروژن که حداقل یک جفت الکترون غیرپیوندی دارند و به یکی از عناصر دوره سوم مانند سیلیسیم، فسفر، گوگرد و کلر متصل شوند پیوند ($dp - pp$) تشکیل می‌شود. این پیوند p بین دو اوربیتال $3d$, $2p$ تشکیل می‌شود که انرژی آنها تا حدی به هم نزدیک است و قدرت پیوند p نسبتاً قوی دارد. این پیوند با عناصر دوره‌های بالاتر نیز تشکیل می‌شود ولی به علت اختلاف انرژی زیاد بین $5d$, $4d$, $2p$ قدرت پیوند ($dp - pp$) در این موارد ضعیفتر است. پیوند $dp - pp$ دانسیته الکترونی پیوند را افزایش می‌دهد. در نتیجه موجب افزایش زاویه پیوندی می‌شود. برای مثال زاویه پیوندی در مولکولهای CO_2 , OF_2 به ترتیب 111° , $103/3^\circ$ است که زاویه پیوندی بزرگتر در CO_2 ناشی از وجود همپوشانی ($pp - dp$) بین $2p$ اکسیژن و

3d کلر است ولی این امکان برای OF_2 وجود ندارد.



مثال: علت اختلاف در زاویه پیوندی را در مولکولهای زیر بیان کنید.

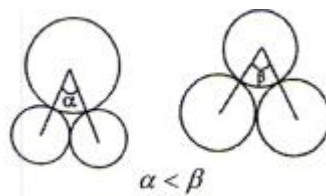


حل:

علت آنها وجود پیوندهای ($dp - pp$) می باشد.

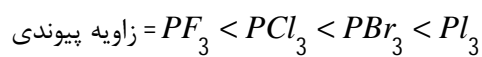
حجم گونه های متصل شده به اتم مرکزی

اگر اتم های متصل شده به اتم مرکزی بزرگتر باشند، زاویه پیوندی بزرگتر خواهد شد، جهت فهم بیشتر به شکل زیر دقت کنید.

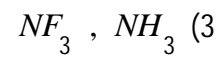
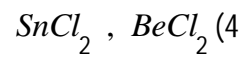
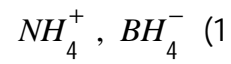
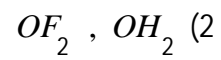


a : زاویه پیوندی مولکول با اتم های متصل شده کوچک

b : زاویه پیوندی مولکول با اتم های متصل شده بزرگ



مثال: زاویه پیوندی در کدام دو مورد برابر است؟



حل: گزینه «1»

چون هر دو ترکیب ساختار چهاروجهی منظم با زاویه $109^\circ, 28'$ دارند.

نکات کلیدی فصل پنجم

- 1- در روش اوربیتال مولکولی با ترکیب خطی تعدادی اوربیتال اتمی به همان تعداد اوربیتال مولکولی به دست می‌آید.
- 2- انواع همپوشانی عبارتند از: همپوشانی سازنده که معادل اوربیتال مولکولی پیوندی است و همپوشانی تخریبی که معادل اوربیتال مولکولی ضدپیوندی است.
- 3- دسته‌بندی دیگری از اوربیتال مولکولی شامل اوربیتال‌های مولکولی سیگما، پی و دلتا است.
- 4- اوربیتال‌های مولکولی سیگما با چرخش 180° حول محور پیوند تغییر علامت فاز ندارند.
- اوربیتال‌های مولکولی پی با چرخش 180° حول محور پیوند یک بار تغییر علامت فاز دارند.
- اوربیتال‌های مولکولی دلتا با چرخش 180° حول پیوند دو بار تغییر علامت فاز دارند.
- 5- دو شرط تقارن و انرژی اوربیتال‌ها برای بر همکنش موثر آنها لازم است.
- 6- به طور کلی دیاگرام اوربیتال مولکولی برای مولکول‌های دو اتمی را به دو دسته نوع F_1 و نوع B_2 تقسیم می‌کنیم.
- نوع F_2 شامل مولکول‌های نظیر X_2 (X هالوژن: F_2, Cl_2, Br_2, I_2), $NO, O_2, NO^+, NO^-, BO, CN$ و CN^- است. نوع B_2 شامل مولکول‌های نظیر C_2, N_2, CO است.
- 7- اوربیتال‌ها می‌توانند نسبت به مرکز تقارن متقارن و یا (g) باشند مانند اوربیتال s و d ، سیگما (S) و p^* و یا اینکه نامتقارن (u) باشند، مثل: d^*, p, s^*, f, p .
- 8- طیف فوتوالکترون، ترتیب انرژی الکترون‌ها در اوربیتال‌های مولکولی را معین می‌کند و در اثر کنده شدن الکترون از هر تراز، طیف مربوط به آن ارائه می‌دهد. با توجه به طیف فوتوالکترون می‌توان تراز انرژی دیاگرام اوربیتال مولکولی را تفسیر کرد.
- 9- به بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده HOMO و به پایین‌ترین اوربیتال مولکولی خالی که الکترون وارد آن می‌شود، LUMO می‌گویند.

فصل ششم: نظریه اوربیتال مولکولی

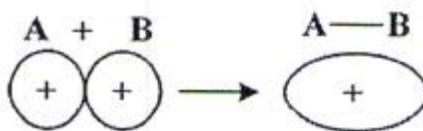
نظریه اوربیتال مولکولی

نظریه پیوند ظرفیت به تنهایی قادر به توجیه برخی ویژگیهای مولکولها نبود. به عنوان مثال، این نظریه برای مولکول O_2 خصلت دیامغناطیسی را پیشبینی می‌کرد، در حالی که مشاهدات تجربی نشان داده بودند که مولکول O_2 پارامغناطیسی است. علاوه بر این، نظریه پیوند ظرفیت، قادر به توجیه برخی مشاهدات تجربی دیگر نظیر طیف فوتوالکترون و ... نیز نبود. بنابراین نظریه‌ای دیگری برای توجیه این ویژگی‌ها نیاز بود.

نظریه اوربیتال مولکولی به خوبی توانست ویژگی‌های مشاهده شده تجربی را تفسیر کند و بنابراین جزء بهترین نظریه‌های حال حاضر است. البته ذکر این نکته ضروری به نظر می‌رسد که مطالب ذکر شده دلیل بر غلط بودن نظریه پیوند ظرفیت نیست و نباید این نظریه به طور کلی مطرود شود، بلکه نظریه پیوند ظرفیت به همراه نظریه اوربیتال مولکولی باید مورد توجه قرار گیرد. این نظریه توسط مولیکن و هوند ارائه و بسط داده شد.

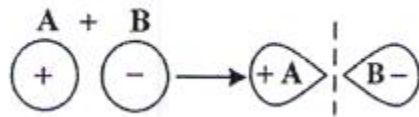
نظریه اوربیتال مولکولی نظریه‌ای است که بر مبنای خاصیت موجی الکترون قرار دارد و در این نظریه توابع موج اوربیتال‌های اتمی می‌توانند با هم تداخل کرده و تشکیل اوربیتال‌های مولکولی بدهند. همپوشانی اوربیتال‌های اتمی می‌تواند به دو صورت زیر باشد:

1- **همپوشانی سازنده:** در این نوع همپوشانی، دو تابع موج اوربیتال اتمی به طور هم فاز با هم همپوشانی می‌کند و دامنه‌ی موج افزایش می‌یابد.



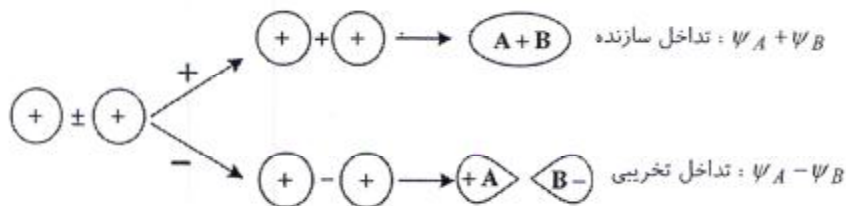
همپوشانی سازنده دو اوربیتال اتمی

2- **همپوشانی تخریبی:** در این نوع همپوشانی، دو تابع موج اوربیتال اتمی به طور غیر هم فاز با هم همپوشانی می‌کنند و دامنه‌ی موج در بین دو اتم کاهش می‌یابد.



همپوشانی تخریبی دو اوربیتال اتمی

در اثر تداخل تخریبی بین دو اتم، منطقه‌ای به وجود می‌آید که دانسیته‌ی الکترونی در آن صفر است و بنابراین اصطلاحاً می‌گوییم در آن ناحیه، گره وجود دارد که در شکل (بالا) با خط چین بین دو اوربیتال اتمی نشان داده شده است. نکته: گره، ناحیه‌ای است که در آن دانسیته الکترونی صفر است و علامت تابع موج عوض می‌شود. به عنوان مثال، دو اوربیتال اتمی S روی دو اتم مجزا می‌توانند به صورت شکل (پایین) با هم تداخل کنند.



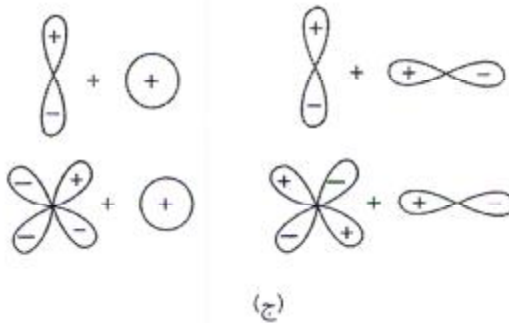
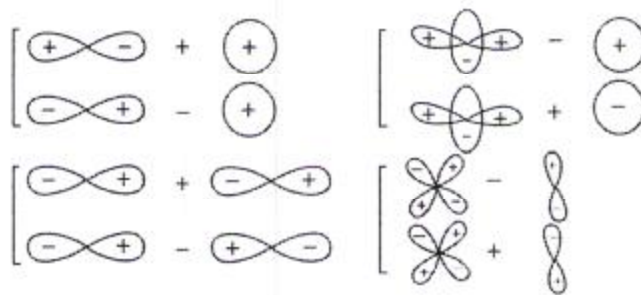
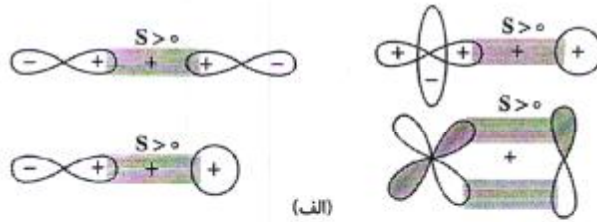
ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی S

در روش اوربیتال مولکولی، هر دو نوع تداخل وجود دارد. تداخل سازنده، تولید اوربیتال مولکولی پیوندی و تداخل تخریبی، تولید اوربیتال مولکولی ضدپیوندی می‌کند. اگر میزان همپوشانی پیوندی و ضدپیوندی یکسان باشد، ترکیب غیرپیوندی ایجاد می‌کند. شکل پایین نمونه‌هایی از همپوشانی سازنده، تخریبی و یا غیرپیوندی را نشان می‌دهد. میزان همپوشانی را نیز با انتگرال همپوشانی (S) معرفی می‌کنند.

$$\int y^2 M.o. dt = \int (y^2 A + y^2 B \pm 2y_A \cdot y_B) dt \quad (1)$$

$$S = \int y_A \cdot y_B dt$$

اگر $S > 0$ باشد، همپوشانی پیوندی، اگر $S < 0$ باشد، همپوشانی ضد پیوندی و اگر $S = 0$ باشد، غیرپیوندی است.

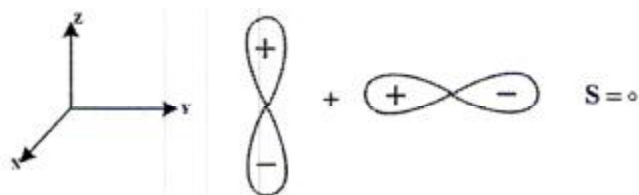


(الف) همپوشانی پیوندی، (ب) همپوشانی ضدپیوندی، (ج) همپوشانی غیر پیوندی

برای همپوشانی ناپیوندی (غیر پیوندی) همانطور که مشاهده می شود. همان اندازه ای که سهم پیوندی در اثر همپوشانی به وجود می آید، سهم ضد پیوندی نیز هست و بنابراین $S = 0$ می شود.

نکته دیگر اینکه اوربیتال هایی که بر هم عمود هستند (اورتوگونال) نمی توانند با همپوشانی سازنده و یا تخریبی بدهند و بنابراین غیر پیوندی باقی می ماند. به عنوان مثال، اوربیتال های p_x ، p_y ، p_z بر هم عمودند و همپوشانی آنها غیر پیوندی

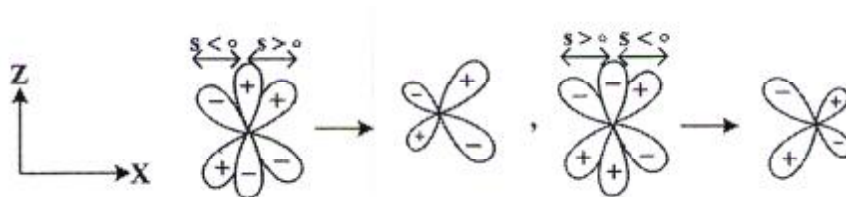
است.



همپوشانی غیر پیوندی اوربیتال های p_z, p_y

همپوشانی اوربیتالی و هیبریداسیون

در تمام مواردی که ذکر شد، دو اوربیتال نشان داده شده روی دو اتم مجزا بودند. اما وضعیتی که چند اوربیتال روی یک اتم باشند و با هم همپوشانی بدهند، نیز وجود دارد که معادل هیبریداسیون در نظریه پیوند ظرفیت است. به عنوان مثال، شکل پایین هیبریداسیون p_z, d_{xz} را نشان می‌دهد.

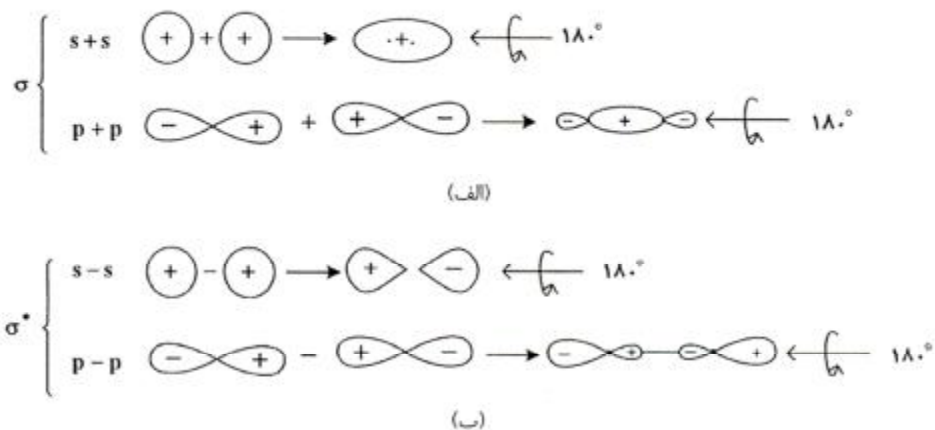


هیبرید شدن اوربیتال های p_z, d_{xz}

همانطور که در شکل بالا نشان داده شده است. در قسمتی که اوربیتال‌های اتمی همفاز هستند. لوپ اوربیتال مولکولی با هیبریدی حاصل بزرگتر نشان داده شده که بیانگر افزایش دامنه موج است و در قسمت دیگر که اوربیتال‌های اتمی غیر همفاز هستند، لوپ اوربیتالی حاصل کوچکتر شده است.

همپوشانی پیوندی سیگما S و ضد پیوندی سیگما S^*

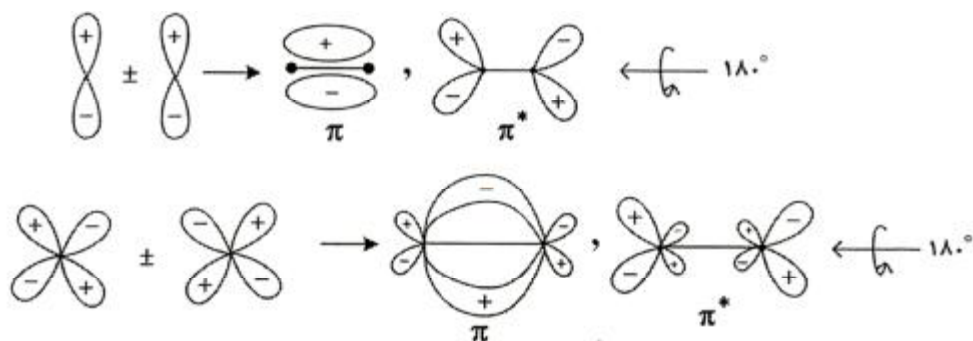
اگر دو اوربیتال اتمی با تقارن مناسب با هم همپوشانی سر به سر داشته باشند، اوربیتال مولکولی حاصل تقارن سیگما خواهد داشت. در این نوع همپوشانی در راستای خط متصل کننده دو اتم به هم گره وجود ندارد و اگر حول محور پیوند 180° چرخش بدهیم، تغییر علامت فاز مشاهده نمی‌شود، در شکل نمونه‌هایی از همپوشانی پیوندی و ضد پیوندی سیگما ارائه شده است.



(الف) همپوشانی پیوندی سیگما، (ب) همپوشانی ضدپیوندی سیگما

همپوشانی پیوندی پی P و ضدپیوندی پی P^*

اگر دو اوربیتال اتمی با تقارن مناسب با هم همپوشانی جانبی داشته باشند و در ضمن یک صفحه گرهی در راستای محور پیوند داشته باشند، اوربیتال‌های حاصل از نوع P خواهد بود. در این نوع همپوشانی، در اثر چرخش اوربیتال مولکولی حاصل به اندازه 180° حول محور پیوند، یک بار تغییر علامت فاز مشاهده می‌شود در شکل پایین نمونه‌هایی از همپوشانی پیوندی و ضدپیوندی P نشان داده شده است.

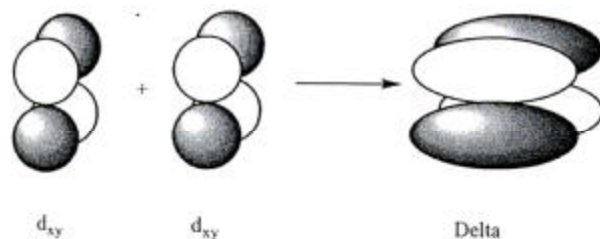


همپوشانی پیوندی و ضدپیوندی P

همپوشانی پیوندی دلتا d و ضدپیوندی دلتا d^*

اگر دو اوربیتال d با هم همپوشانی پهلو به پهلو داشته باشند و در ضمن، در اثر چرخش حول محور پیوند به اندازه 180°

دو بار تغییر علامت فاز داشته باشیم، پیوند d به وجود می‌آید.

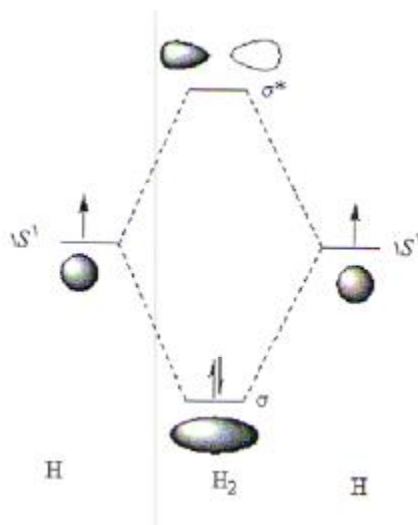


برهمکنش پیوند دلتا

دیگرام اوربیتال مولکولی برای مولکول‌های دو اتمی جور هسته

مولکول H_2

اتم هیدروژن در لایه ظرفیت خود دارای اوربیتال $1s$ می‌باشد. پس برای تشکیل مولکول H_2 ، بایستی دو اوربیتال اتمی ($1s$) هیدروژن با هم همپوشانی سازنده (پیوندی) و تخریبی (ضدپیوندی) ایجاد کنند. روش پر شدن اوربیتال‌های مولکولی ایجاد شده مثل اوربیتال‌های اتمی از قاعده هوند و اصل طرد پائولی پیروی می‌کند. در شکل دیگرام اوربیتال مولکولی H_2 رسم شده است.



دیگرام اوربیتال مولکولی H_2

همانگونه که ملاحظه می‌شود مولکول هیدروژن نسبت به اتم هیدروژن پایدارتر شده است و انرژی یونش مولکول

هیدروژن بیشتر از انرژی یونش اتم هیدروژن می‌باشد.

مرتبه پیوند (B.O.)

برای پیدا کردن مرتبه پیوند از رابطه زیر استفاده می‌شود:

$$\text{مرتبه پیوند} = \frac{\text{تعداد الکترون‌های ضدپیوندی} - \text{تعداد الکترون‌های پیوندی}}{2}$$

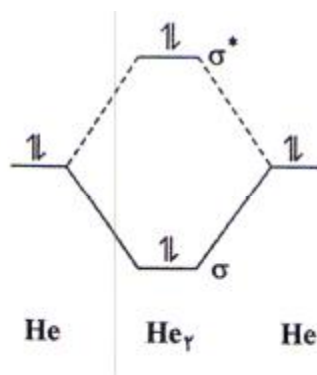
بنابراین برای مولکول هیدروژن مرتبه پیوند برابر 1 خواهد بود.

مثال: آیا مولکول He_2 وجود دارد؟

حل:

با استفاده از نظریه اوربیتال مولکولی، می‌توان فهمید که مرتبه برای He_2 برابر صفر است. چون کلیه ترازهای پیوندی و

ضدپیوندی پر می‌باشد. بنابراین مولکول He_2 وجود ندارد.



دیاگرام‌های نوع B_2 و F_2

دیاگرام‌هایی که لایه والانس آنها حاوی اوربیتال‌های p و s می‌باشد، به دو دسته تقسیم‌بندی می‌شود:

الف) نوع B_2 (B_2 -type)

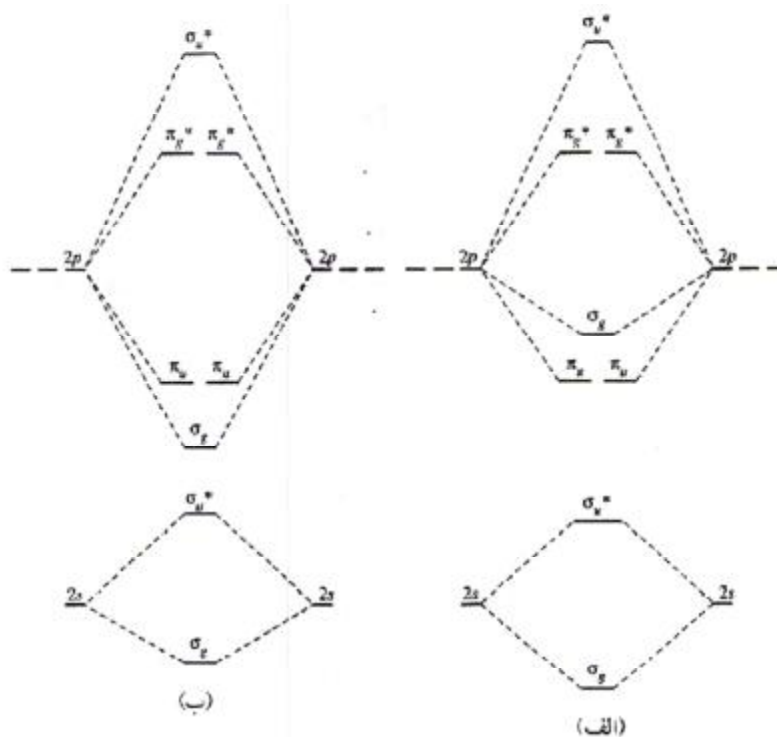
ب) نوع F_2 (F_2 -type)

تفاوت دیاگرام‌های نوع F_2 و B_2 در اختلاط اوربیتال‌های s و p می‌باشد. دیاگرام‌های نوع F_2 مختص مولکول‌های

دارای اتم الکترون‌گاتیوتر مثل BO, CN, NO, OF, F_2, O_2 می‌باشد و دیاگرام‌های نوع B_2 مختص مولکول‌های دارای

اتم با الکترون‌گاتیوی کمتر مثل CO, B_2, C_2 می‌باشد. در دیاگرام فرم B_2 ، به دلیل نزدیک بودن ترازهای s و p اختلاط

s و p صورت می‌گیرد و تراز پیوندی S_p به دلیل برهم کنش با ترازهای S پایین‌تر، بالاتر از ترازهای P قرار می‌گیرد. اما در دیاگرام‌های نوع F_2 ، به دلیل زیاد بودن الکترونگاتیوی و فاصله زیاد اوربیتال‌های s و p از لحاظ سطح انرژی، اختلاط s و p صورت نمی‌گیرد. در شکل این دو دیاگرام به وضوح ارائه شده است.

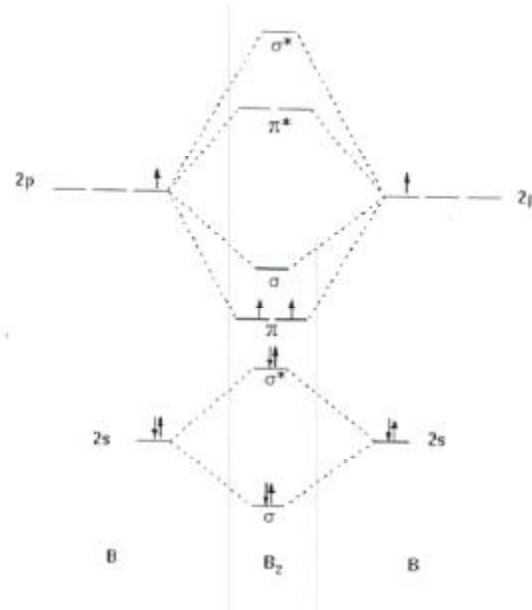


دیاگرام‌های الف) همراه با مخلوط شدن $(B_2 - type)s - p$ و ب) بدون مخلوط شدن $(F_2 - type)s - p$

دیاگرام اوربیتال مولکولی B_2

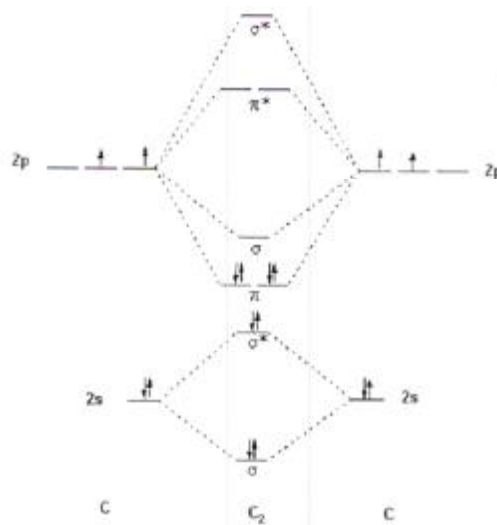
همانگونه که در شکل (پایین) ملاحظه می‌شود، الگوی دیاگرام این ترکیب از نوع $(B_2 - type)$ می‌باشد. این ترکیب

تنها دارای پیوند P می‌باشد و مرتبه پیوند آن یک می‌باشد.



دیاگرام اوربیتال مولکولی C_2

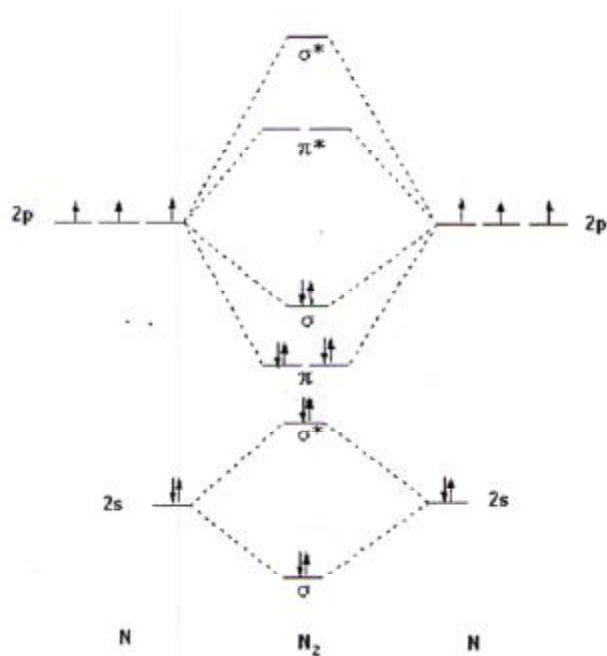
برای ترکیب C_2 نیز همانند B_2 عمل می‌کنیم.



* نکته: برای C_2 پیوند ممکن بین دو کربن از نوع p می‌باشد.

دیاگرام اوربیتال مولکولی N_2

دیاگرام اوربیتال مولکولی N_2 نیز از دیاگرام نوع B_2 تبعیت می‌کند. (شکل 5-17)



* نکته:

(I) از روی دیاگرام اوربیتال مولکولی می‌توان فهمید که انرژی یونش اتم نیتروژن، کمتر از انرژی یونش مولکول نیتروژن (N_2) می‌باشد. چون در مولکول N_2 الکترون از تراز مولکولی پیوندی که پایدار شده است، جدا می‌شود.

(II) ترکیب N_2 به صورت دیامغناطیس است (الکترون منفرد ندارد).

(III) مرتبه پیوند برای N_2 برابر 3 می‌باشد.

دیاگرام اوربیتال مولکولی O_2

دیاگرام اوربیتالی مولکولی برای مولکول O_2 از نوع F_2 (F_2 -type) خواهد بود. با توجه به دیاگرام اوربیتال مولکولی

O_2 که در شکل ارائه شده است. می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

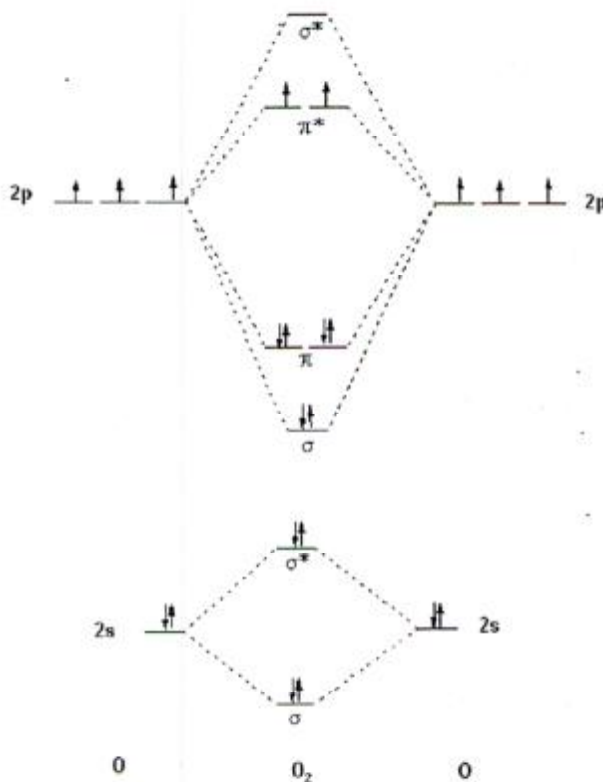
(I) مولکول O_2 به صورت پارامغناطیس است (دو الکترون منفرد دارد) و این در صورتی است که نظریه پیوند ظرفیت

O_2 را به صورت مغناطیس گزارش می‌داد و یکی از دلایل ضعف نظریه پیوند ظرفیت همین مورد بود.

(II) مرتبه پیوند برای O_2 برابر 2 می‌باشد.

(III) انرژی یونش مولکولی O_2 کمتر از انرژی یونش اتم O می‌باشد و این به دلیل آن است که در مولکول O_2 سست‌ترین الکترون در ترازهای ضدپیوندی واقع شده است.

تمرین: در جو اتمسفر هم گاز N_2 و هم گاز O_2 وجود دارد. چرا O_2 به راحتی یونیزه می‌شود ولی N_2 به راحتی یونیزه نمی‌شود؟



مثال: مرتبه پیوند را در مولکول‌های دی‌اکسیژنیل، دی‌اکسیژن، سوپر اکسو و پراکسو به دست آورید.

حل:

با توجه به دی‌گرام اوربیتال مولکولی O_2 می‌توانیم به راحتی مرتبه پیوند را برای گونه‌های مورد سوال پیدا کنیم.

O_2 دی‌اکسیژن: $B.O. = 2$

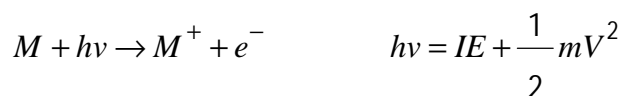
O_2^+ دی‌اکسیژنیل: $B.O. = 2.5$

O_2^- : سوپراکسو: $B.O. = 1/5$

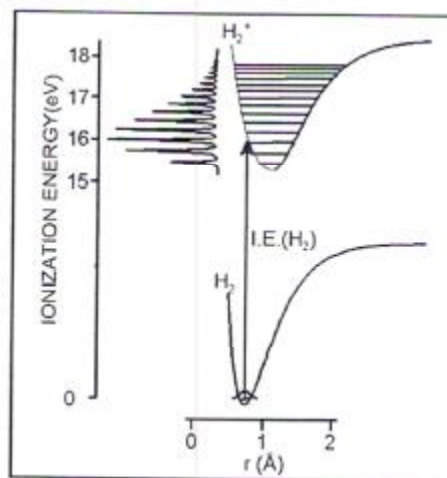
O_2^{2-} : پراکسو: $B.O. = 1$

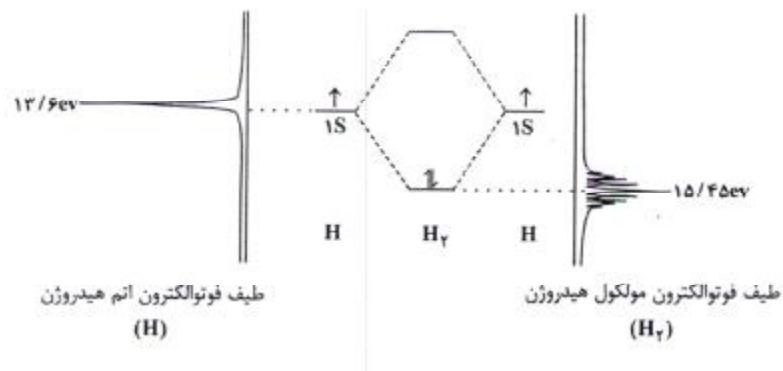
طیف بینی فوتوالکترون (PES): Photo Electron Spectroscopy

از تکنیک طیف بینی فوتوالکترون (PES) جهت تعیین ترازهای اوربیتال مولکولی استفاده می‌شود. در این تکنیک با استفاده از نور فرابنفش (UV) برای الکترون‌های لایه والانس و اشعه X برای الکترون‌های لایه‌های درونی، الکترون‌ها از سطوح مختلف انرژی بیرون رانده می‌شوند و انرژی استفاده شده برای این عمل، تبدیل به انرژی یونش و انرژی جنبشی الکترون کنده شده می‌شود.



و با استفاده از روابط بالا مقدار انرژی یونش (IE) که نشانگر سطح تراز الکترون موردنظر است. را می‌توان به دست آورد. * نکته: غالباً پیک‌های فوتوالکترون برای ترازهای پیوندی و ضدپیوندی دارای ساختار ظریف ارتعاشی است. در صورتی که این ساختار ظریف برای سطوح غیرپیوندی معمولاً دیده نمی‌شود. دلیل این امر در این است که خارج کردن الکترون از سطوح پیوندی با ضدپیوندی تأثیر مستقیم در مرتبه پیوند دارد و طی عمل خارج سازی الکترون، سطوح ارتعاشی هم فعال می‌شود (طول پیوند مدام تغییر می‌کند). شکل‌های پایین این مطلب را برای H_2 کاملاً نشان می‌دهند.



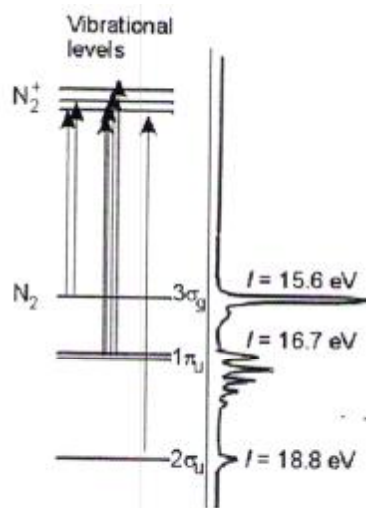


پس با توجه به شکل بالا می توان گفت که طیف فوتوالکترون اتم هیدروژن یک پیک تیز در ناحیه $13/6\text{ eV}$ نشان می-

دهد که مربوط به $1s^1 \rightarrow 1s^0 + e$ می باشد ولی طیف فوتوالکترون مولکول هیدروژن (H_2) ساختار ظریف از خود

نشان می دهد.

طیف فوتوالکترون مولکول N_2 در شکل روبرو ارائه شده است.



دیاگرام اوربیتال مولکول های دو اتمی ناجور هسته

رسم دیاگرام اوربیتال مولکولی برای مولکولهای دو اتمی ناجور هسته مثل مولکول های دو اتمی جور هسته می باشد. با

این تفاوت که اختلاف سطح انرژی اوربیتال های اتمی تشکیل دهنده مولکول که با الکترونگاتیوی آنها در ارتباط است،

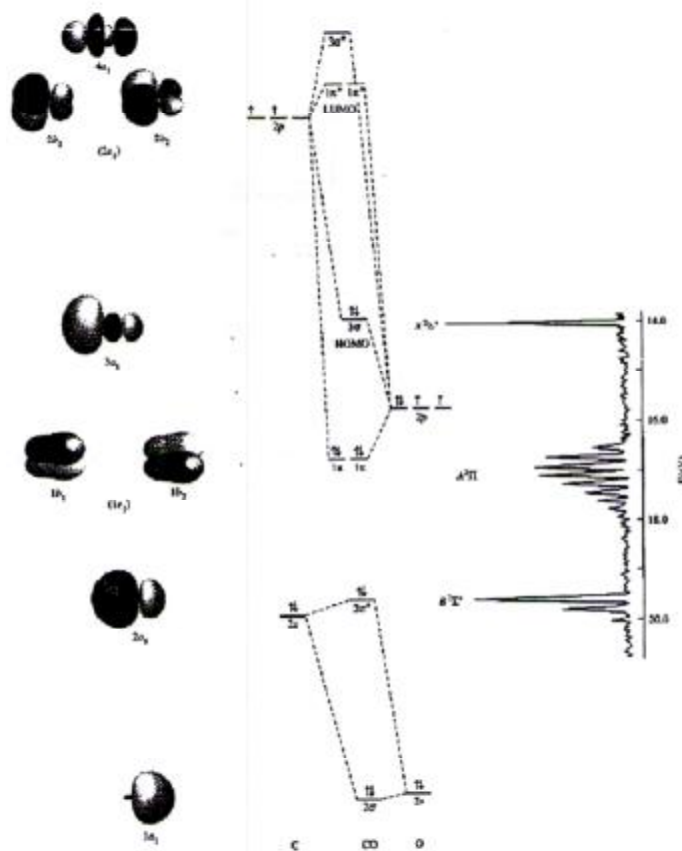
لحاظ می شود. باید مدنظر داشت که اوربیتال های اتمی الکترونگاتیو نسبت به اوربیتال های اتمی الکتروپوزیتیو در

سطح انرژی پایین‌تری قرار خواهند گرفت و توزیع دانسیته اوربیتالی روی اتم‌های تشکیل دهنده یکسان نخواهد بود.

دیگرام اوربیتال مولکولی CO

در دیگرام اوربیتال مولکولی ترکیب CO (B_2 -type) سطح انرژی اوربیتال‌های p و s اتم کربن نسبت به سطح انرژی اوربیتال‌های p و s اکسیژن بالاتر می‌باشد. برای این ترکیب مرتبه پیوند برابر 3 می‌باشد.

* نکته: به علت اینکه تفاوت الکترونگاتیوی اکسیژن و کربن به نسبت زیاد است، ترازهای انرژی اتم اکسیژن تا حدی از ترازهای انرژی اتم کربن پایین‌تر قرار می‌گیرد و اوربیتال $2s$ اتم اکسیژن به صورت ناچیزی با اوربیتال $2s$ اتم کربن همپوشانی می‌کند.

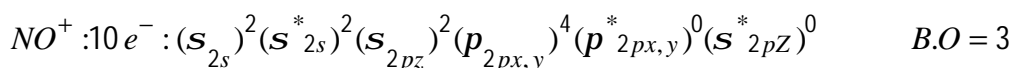
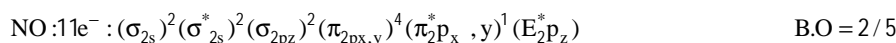


همانگونه که در شکل ملاحظه می‌شود، دانسیته اوربیتال ضدپیوندی p^* با تقارن $2b_2$, $2b_1$ به دلیل نزدیکی آن به کربن، بیشتر روی کربن توزیع شده است و با همین استدلال می‌توان گفت که دانسیته اوربیتال پیوندی p به دلیل

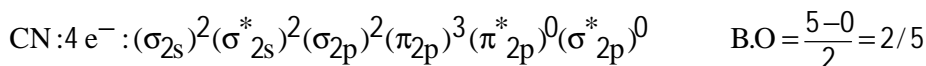
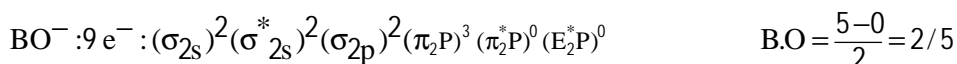
نزدیکی به اکسیژن بیشتر روی اکسیژن توزیع شده است.

دیاگرام های اوربیتال مولکول CN^- , CN , BO , NO^+ , NO

دانشجویان در این قسمت بایستی دقت کنند که همه این ترکیبات در دسته دیاگرام خواهد بود. و ما در این قسمت تنها به نوشتن آرایش الکترونی اکتفا می کنیم.

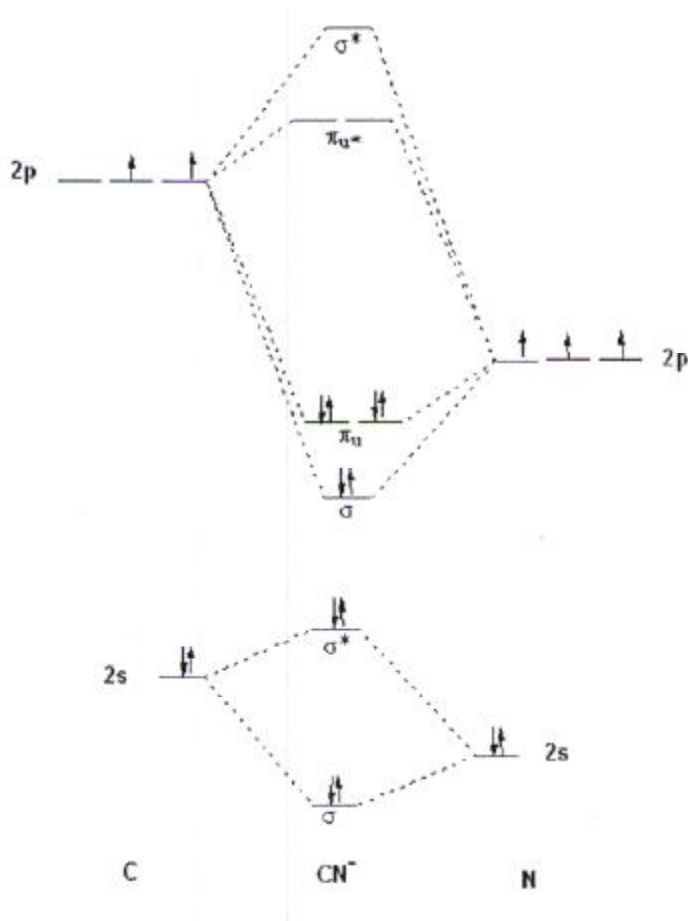


CN^- و NO^+ با CO و N_2 هم الکترون اند و دیاگرام اوربیتال مولکولی مشابهی دارند.

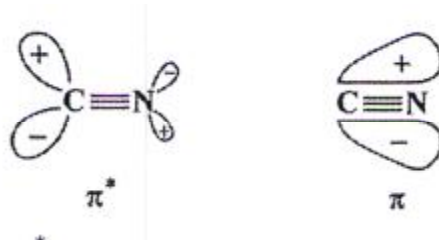


BO و CN هم الکترون هستند و دیاگرام اوربیتالی مولکولی مشابه دارند.

دیاگرام اوربیتال مولکولی CN^- به عنوان نمونه در شکل (5-23) ارائه شده است.



همانگونه که در دیاگرام اوربیتال مولکولی CN⁻ ملاحظه می‌شود، دانسیته p^* بیشتر روی کربن و دانسیته p بیشتر روی نیتروژن خواهد بود.



اوربیتال مولکولی مولکول‌های چند اتمی

برای رسم دیاگرام اوربیتال مولکولی مولکول‌های چند اتمی به دو روش زیر عمل می‌کنیم:

1- روش تصویری: در این روش اوربیتال‌های اتمی روی اتم مرکزی را در نظر می‌گیریم و با استفاده از اوربیتال‌های اتمی روی لیگاندها، اوربیتال‌های گروه لیگاند (LGO) مناسب برای برهمکنش با اوربیتال اتم مرکزی مورد نظر را رسم

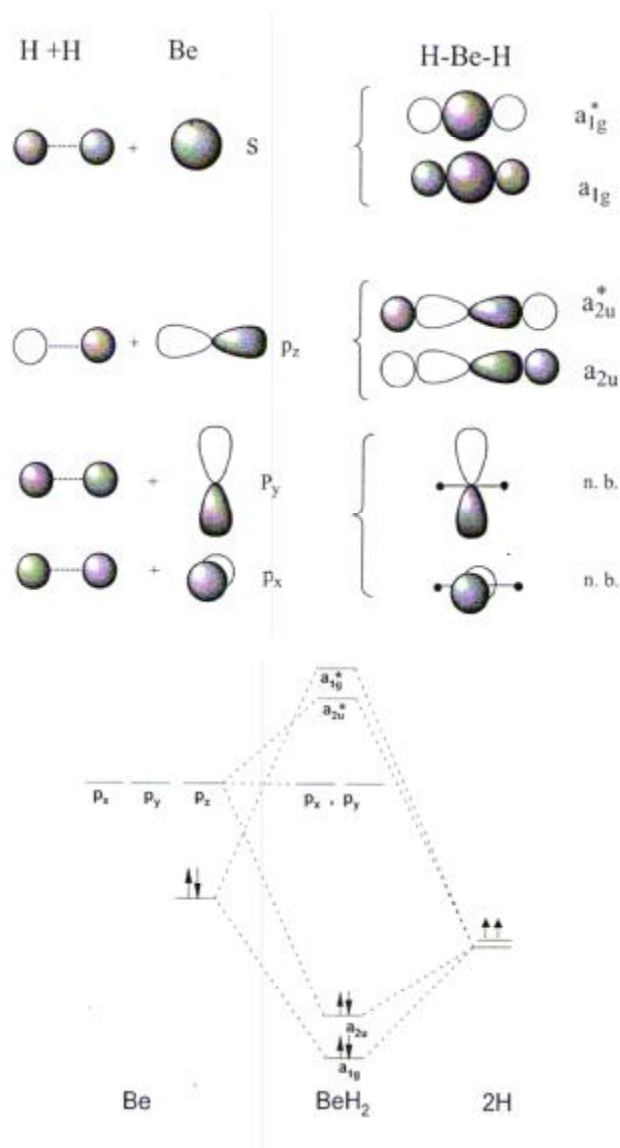
می‌کنیم. در نهایت اوربیتال‌های اتمی مرکزی را با LGO های برهمکنش داده و اوربیتال‌های مولکولی پیوندی و ضدپیوندی را رسم می‌کنیم. برخی از اوربیتال‌های اتم مرکزی تقارن مناسب برای برهمکنش با LGO ها را ندارند و ناپیوندی باقی می‌مانند. در ضمن همیشه به تعداد اوربیتال‌های اتمی لیگاندها، با تقارن مناسب LGO تشکیل می‌شود.

2- روش جدول ماهیت: در این روش پیوند سیگما (و یا پی) را مبنایی برای نمایش‌های کاهش‌پذیر در نظر می‌گیریم. سپس نمایش کاهش‌پذیر به دست آمده را به نمایش‌های کاهش ناپذیر کاهش می‌دهیم و تقارن پیوندهای سیگما (و یا پی) را به دست می‌آوریم. در مرحله بعد با استفاده از جدول ماهیت، اوربیتال‌های اتم مرکزی که تقارن مناسب با تقارن پیوندهای سیگما (ویایی) دارند را با هم بر همکنش داده و اوربیتال‌های مولکولی پیوندی و ضدپیوندی را رسم می‌کنیم. اوربیتال‌های اتم مرکزی که تقارن مناسب برای همپوشانی ندارند، به صورت ناپیوندی باقی می‌مانند.

برای فهم بهتر این روش‌ها، دیاگرام اوربیتال مولکولی را برای چند مولکول رسم می‌کنیم.

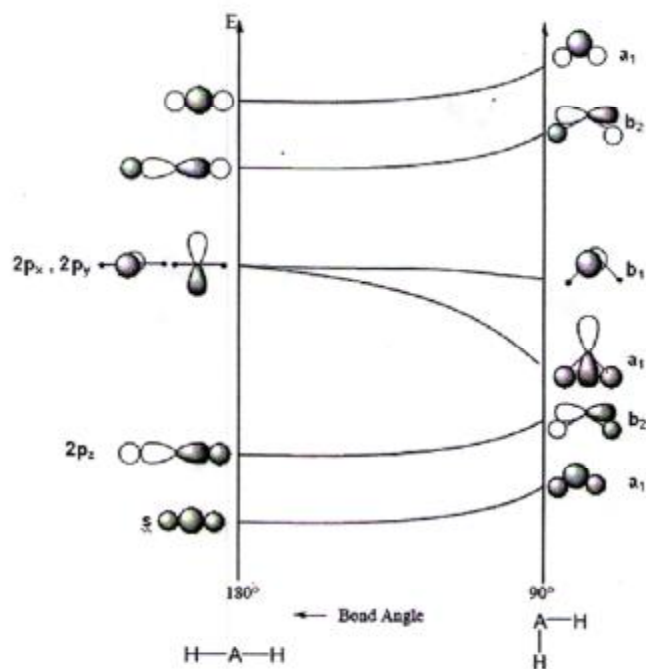
دیاگرام اوربیتال مولکولی BeH_2

برای رسم دیاگرام اوربیتال مولکولی BeH_2 از روش تصویری (LGO) استفاده می‌کنیم. برای این کار اتم مرکزی را نادیده گرفته و ترکیب خطی از اوربیتال‌های اتمی انتهایی را می‌سازیم. همانگونه که می‌دانیم تعداد LGOها بایستی برابر با تعداد اوربیتال‌های ترکیب شده باشد. همانگونه که در شکل پایین ملاحظه می‌شود. اوربیتال‌های s و p_z اتم Be در همپوشانی پیوندی و ضدپیوندی شرکت می‌کنند ولی اوربیتال‌های p_x و p_y آن به صورت غیرپیوندی باقی می‌مانند. از اینرو می‌توانیم دیاگرام اوربیتال مولکولی BeH_2 را به صورت شکل ارائه دهیم.



دیاگرام والش (Walsh Diagram)

با استفاده از دیاگرام والش می‌توانیم ارتباط بین سطوح اوربیتال مولکولی را برای ترکیبات سه اتمی XAX از محدوده زاویه 180° تا 90° حدس بزنیم. در این دیاگرام، یک طرف دیاگرام مختص ترکیب سه اتمی با زاویه 180° و طرف دیگر دیاگرام مختص ترکیب سه اتمی با زاویه 90° می‌باشد. این دیاگرام در شکل (پایین) ارائه شده است. در واقع با استفاده از این دیاگرام می‌توانیم سطوح انرژی اوربیتال مولکولی ترکیبات سه اتمی را که زاویه آنها در محدوده 90° < a < 180° است تخمین بزنیم.



دیاگرام اوربیتال مولکولی H_2O

برای رسم دیاگرام H_2O می‌توانیم از دیاگرام والش ارائه شده در شکل (بالا) استفاده کنیم. همانگونه که ملاحظه می‌شود، اوربیتال‌های p_x و p_y برای ترکیب خطی XMx مثل BeH_2 به صورت هم‌تراز و غیرپیوندی هستند، در صورتی که برای ترکیب خمیده XMx مثل H_2O یکی از اوربیتال‌ها که در حالت خطی غیرپیوندی بود، اندکی پیوندی شده است. پس برای ترکیب H_2O هم‌ترازی اوربیتال‌های p کاملاً از بین رفته است.

* نکته 1: برای گروه‌های نقطه‌ای T, T_h, T_d, O, O_h اوربیتال‌های p_x, p_y, p_z با هم، هم‌تراز هستند.

* نکته 2: برای گروه‌های نقطه‌ای $C_{\infty v}, D_{\infty h}, D_{nd}, C_{nv}, C_{nh}, C_n, C_{nh}$ با $n > 2$ (البته به جز D_{2d}) و p_x

با هم هم‌تراز بوده، ولی p_z به صورت یک تراز جداگانه قرار می‌گیرد.

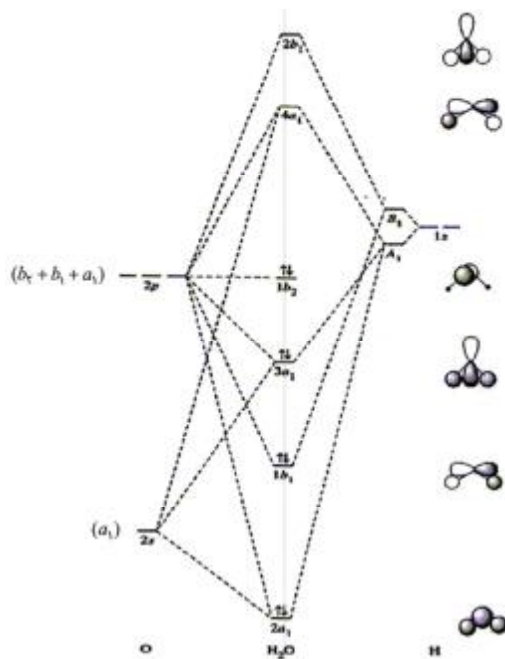
* نکته 3: برای گروه‌های نقطه‌ای $C_{nv}, C_{nh}, C_n, D_{nh}$ که $n \leq 2$ باشد، اوربیتال‌های p به سه تراز جداگانه

p_x, p_y, p_z تبدیل می‌شود.

با استفاده از موارد بالا می‌توان دیاگرام اوربیتال مولکولی H_2O را رسم نمود. کاملاً مشخص است که همترازی p_x و p_y که در دیاگرام BeH_2 وجود داشت، برای مولکول H_2O از بین خواهد رفت. البته دیاگرام اوربیتال مولکولی H_2O را از طریق جدول ماهیت هم می‌توان به دست آورد.

| | | | | | |
|----------|-----|-------|-------|--------|----------------|
| C_{2v} | E | C_2 | s_v | s'_v | $=(a_1 + b_2)$ |
| T_s | 2 | 0 | 0 | 2 | |

مفهوم TS این است که دو اتم هیدروژن با هم تقارن‌های b_2, a_1 را تشکیل داده و با اوربیتال‌های متناسب از نظر تقارنی و انرژی روی اتم اکسیژن همپوشانی پیوندی و ضدپیوندی می‌دهند. با استفاده از جدول ماهیت می‌توان فهمید که تقارن اوربیتال‌های s و p_z اتم مرکزی a_1 ، تقارن p_x برابر b_2 و تقارن p_y برابر b_1 است. با استفاده از این اطلاعات می‌توان دیاگرام اوربیتال مولکولی H_2O را که در شکل (پایین) ارائه شده است، توجیه نمود.



NH_2^- هم دیاگرام اوربیتال مولکولی شبیه H_2O دارد.

چند نکته در مورد دیاگرام اوربیتال مولکولی H_2O

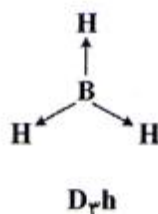
* نکته 4: برای مولکول آب، در پیوند با انرژی متفاوت و تقارن a_1, b_2 در نظر گرفته نمی‌شود، چون واقعاً طول پیوندها و انرژی آنها هیچ تفاوتی با هم ندارد. پس نتیجه می‌گیریم که آب دارای دو پیوند یکسان است که در انرژی هر یک از آنها 50% a_1 و 50% b_2 سهم دارد.

* نکته 5: مولکول H_3O^+ داریم ولی H_4O^{2+} نداریم و علت آن کاملاً روی دیاگرام آب مشخص است. با دقت در دیاگرام آب متوجه می‌شویم که یکی از جفت‌های غیرپیوندی آب با تقارن a_1 مقداری سهم پیوندی پیدا کرده است. بنابراین آب نمی‌تواند این جفت غیرپیوندی را به راحتی در اختیار H^+ بگذارد.

* نکته 6: به دلیل اینکه تقارن آب به صورت C_{2v} می‌باشد، اوربیتال‌های P_x, P_y, P_z در سه تراز انرژی مختلف قرار گرفته‌اند.

دیاگرام اوربیتالی مولکولی BH_3

برای رسم دیاگرام مولکولی BH_3 از روش جدول ماهیت استفاده می‌کنیم و با استفاده از این روش، تقارن سه هیدروژن برای تشکیل BH_3 را به صورت $(a'_1 + e')$ بدست می‌آوریم.

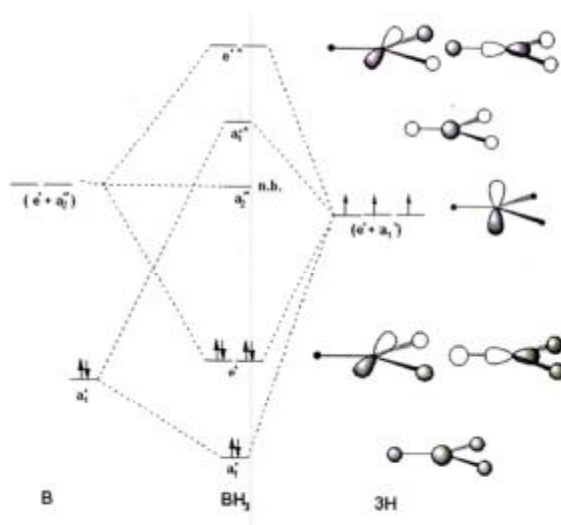


| D_{3h} | E | $2C_3$ | $3C_2$ | s_h | $2S_3$ | $3S_v$ | = $(a'_1 + e')$ |
|----------|----------|--------|--------|-------|--------|--------|-----------------|
| T_s | 3 | 0 | 1 | 3 | 0 | 1 | |

با در نظر گرفتن اینکه تقارن اوربیتال‌های s و p اتم B در مولکول BH_3 به صورت زیر است: دیاگرام را برای BH_3 رسم می‌کنیم.

$$\left\{ \begin{matrix} s \\ a_1' \end{matrix} \right\}, \quad \left\{ \begin{matrix} p_x \\ p_y \\ p_z \\ e' \\ a_2'' \end{matrix} \right\}$$

دیاگرام اوربیتال مولکولی در شکل بعدی ارائه شده است.



HOMO (بالترین تراز اوربیتالی پر شده) برابر e' , LUMO (پایین‌ترین تراز اوربیتالی خالی) برابر a_2'' است.

نکته قابل توجه این است که BH_3 به عنوان اسید لوئیس عمل می‌کند و در واقع باز لوئیس جفت گیر پیوندی خود را

در تراز LUMO یا همان a_2'' همان p_z است که عمود بر سطح مولکول است.

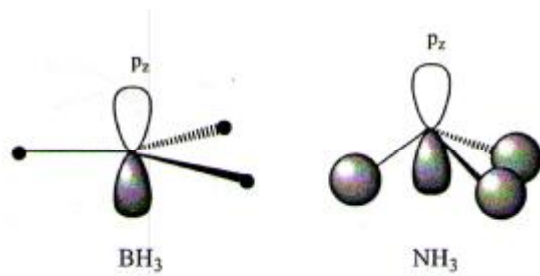
CH_3^+ هم دیاگرام اوربیتال مولکولی شبیه BH_3 دارد.

* نکته: BH_3 دارای سه پیوند یکسان است که در انرژی هر پیوند 67% تراز e' و 33% تراز a_1' سهم دارند.

دیاگرام اوربیتال مولکولی NH_3

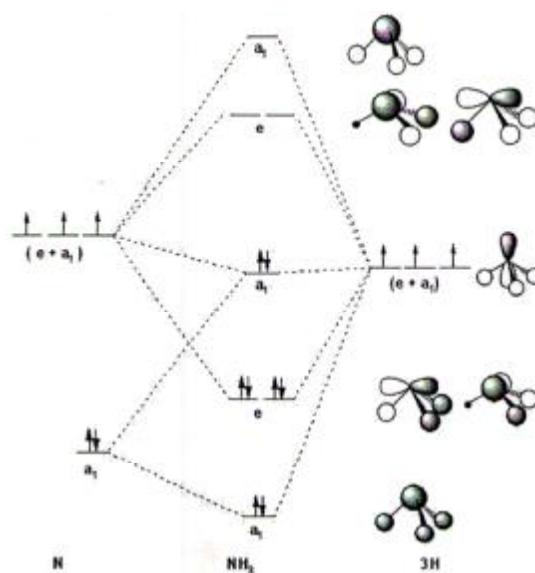
این ترکیب با داشتن تقارن C_{3v} دیاگرام شبیه BH_3 خواهد داشت. با این تفاوت که تراز غیر پیوندی a_2'' در BH_3

همان a_1 در NH_3 خواهد بود که اندکی پیوندی شده است.



با استفاده از جدول ماهیت می‌توانیم دیاگرام NH_3 را رسم کنیم. تقارن سه هیدروژن برای همپوشانی سیگما در مولکول NH_3 برابر $(a_1 + e)$ می‌باشد. از طرفی اوربیتال‌های s و p_z نیتروژن در گروه نقطه‌ای C_{3v} تقارن a_1 , p_x , p_y با هم هم‌تراز بوده و تقارن e خواهند داشت. در شکل پایین دیاگرام اوربیتال مولکولی NH_3 رسم شده است.

| | | | | | |
|----------|----------|--------|--------|-------------|--------------|
| C_{3v} | E | $2C_3$ | $3C_2$ | $3\sigma_v$ | |
| T_s | 3 | 0 | 1 | 1 | $= a'_1 + e$ |



CH_3^- هم دیاگرام اوربیتال مولکولی شبیه NH_3 دارد.

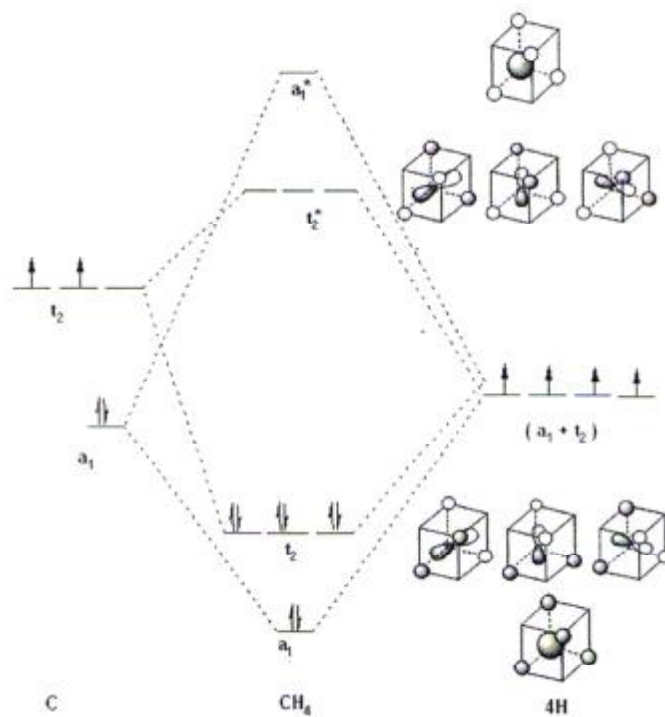
* نکته: NH_3 دارای سه پیوند کاملاً یکسان است که در انرژی هر پیوند مجموعی از انرژی‌های e و a_1 سهمیم هستند.

دیگرام اوربیتال مولکول CH_3^-

با استفاده از جدول ماهیت، تقارن پیوندهای سیگما را به دست می‌آوریم که برابر $(a_1 + t_2)$ می‌باشد.

در شکل (5-33) دیگرام اوربیتال مولکولی CH_3^- رسم شده است.

| T_d | E | $8C_3$ | $3C_2$ | $s S_4$ | $6S_d$ | |
|-------|---|--------|--------|---------|--------|---------------|
| T_s | 4 | 1 | 0 | 0 | 2 | $= a_1 + t_2$ |



* نکته: به دلیل اینکه گروه نقطه‌ای ترکیب T_d است، سطح انرژی سه اوربیتال p_x, p_y, p_z یکسان است.

* نکته: متان دارای چهار پیوند یکسان است که در انرژی هر پیوند به میزان 75% سطح انرژی با تقارن t_2 و 25%

سطح انرژی با تقارن a_1 سهمیم هستند.

اوربیتالهای HOMO و LUMO

به بالاترین تراز مولکولی اشتغال شده در دیاگرام اوربیتال مولکولی HOMO و به پایینتر تراز اوربیتال مولکولی خالی LUMO گفته می‌شود.

11-6- نظریه اسید و باز سخت و نرم:

در این تئوری اسیدها به دو دسته تقسیم می‌شوند: 1- اسیدهای سخت 2- اسیدهای نرم

1- اسیدهای سخت اسیدهایی هستند که عدد اکسایش بالا و الکترون‌گاتیویته بالا دارند و متراکم هستند. (پایین جدول تناوبی هستند.) مانند Pt^{4+} ، Pd^{4+} ، Si^{+4} و Ti^{+4} و کاتیونهای فلزات قلیایی و قلیایی خاکی

2- اسیدهای نرم اسیدهایی هستند که عدد اکسایش پایین و الکترون‌گاتیویته پایین دارند و متراکم نیستند یعنی حجم و شعاع زیادی ندارند. مثل کاتیونهای عناصر واسطه با عدد اکسایش پایین و Au^+ ، Cu^+ و Ag^+

بازها نیز به دو دسته تقسیم می‌شوند.

1- باز سخت بازی است که حجم و شعاع آنیونی آن و بار منفی آن کم باشد.

2- باز نرم بازی است که حجم و شعاع زیادی داشته باشد و بار منفی آن نیز بیشتر باشد.

نرم‌تر $F^{(-)} > Cl^- > Br > I^-$

نرم‌تر $N^{3-} > O^{2-} > F^-$ $S^{2-} > Cl^-$

نکته: گونه‌های سخت قطبش‌پذیری کمتر و گونه‌های نرم قطبش‌پذیری بیشتری دارند.

برطبق تئوری HSAB: گونه‌های سخت با یکدیگر و گونه‌های نرم با یکدیگر بهترین برهم‌کنش را دارند.

باز نرم S^{2-} باز سخت O^{2-} اسید نرم Ag^+

$Ag_2S > Ag_2O$ پایدارتر \Rightarrow

از سر N بهتر کوئوردینه می‌شود. $Si^{4+} + SCN^- \rightarrow SiNCS$ اسید سخت سخت نرم

مثال: کدام حلالیت بیشتری در آب دارد. $Fe(OH)_3$ یا $Fe(OH)_2$.

جواب: $Fe(OH)_3$ زیرا Fe^{3+} سخت‌تر از Fe^{2+} است اکسیژن هم سخت است پس پیوند Fe^{2+} با O بهتر انجام می‌شود و

به راحتی تفکیک نمی‌شود.

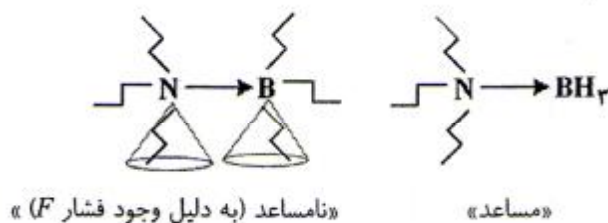
اسیدها و بازها

اسیدها و بازها را در زمان‌های قدیم بر مبنای مزه آنها تقسیم بندی کرده بودند. به طوری که هر ماده ترش، اسید و هر ماده تلخ یا صابونی، باز نامیده می‌شد. اما امروزه با انواع تقسیم‌بندی‌های متنوعی از این دسته از مواد روبرو هستیم.

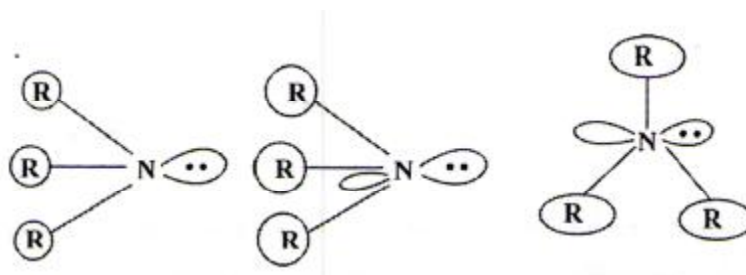
قدرت نسبی اسید و بازها و فاکتورهای موثر بر آن

اثرات فضایی

در واکنش‌های اسیدها و بازهای لوئیس نظیر آمین‌ها و بوران‌ها یا بورهالیدها، وجود استخلاف‌های حجیم روی یک یا هر دو گونه می‌تواند بر پایداری محصول افزایشی اسید- باز موثر باشد و شاید مشخص‌ترین اثر، وجود دافعه بین استخلاف‌های نیتروژن یا استخلاف‌های بور باشد. این پدیده به نام فشار قدامی یا «فشار F » معروف است.



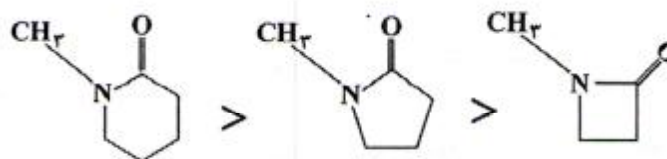
اثر مشابه دیگر به نام فشار خلفی یا «فشار B » است، اگر NR_3 را در نظر بگیریم:



به ترتیب R افزایش پیدا نمی‌کند، زاویه پیوندی RNR زیاد شده و باعث می‌شود که خصلت S بیشتری در پیوندهای $N-R$ به وجود بیاید و خصلت p در زوج تنها بیشتر شود. نتیجه نهایی این امر تشکیل یک مولکول سه گوش مسطح با یک زوج تنها در یک اوربیتال p خالص خواهد بود که برای دادن به یک اسید چندان مناسب نیست.

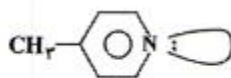
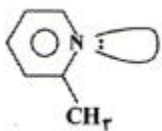
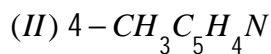
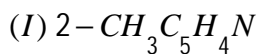
نوع دیگری از فشار وجود دارد که به «فشار I » معروف شده است. در آمین‌ها و اثرهای حلقوی، قدرت بازی، با اندازه حلقه تغییر می‌کند. در ترکیبات زیر به ترتیب که اندازه حلقه کم می‌شود، درصد p در داخل حلقه زیادتر شده و خصلت

کاهش پیدا می کند. در مقابل، اتم کربن حلقه برای اتم اکسیژن خارج از حلقه (مرکز بازی) خصلت δ بیشتر و الکترونگاتیوی بالاتری از خود نشان می دهد. بنابراین، گروه های کربونیل در ترکیبات با حلقه کوچک کمتر خصلت بازی از خود نشان می دهند.



روند افزایش قدرت بازی اکسیژن

مثال: در مقابل $B(CH_3)_3$ کدام باز قوی تری است؟

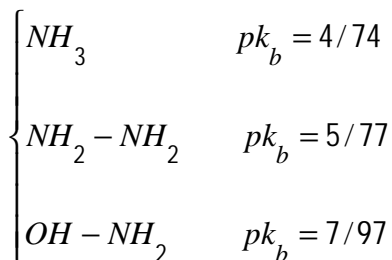


حل:

چون ترکیب (II) ممانعت فضایی ندارد باز قوی تری محسوب می شود.

اثر گروه های استخلافی در آمین ها

کاملاً نشان داده شده است که وجود گروه های کشنده الکترون روی نیتروژن باعث کاهش خصلت بازی می شود.



اثر حلالپوشی

مقایسه خصلت بازی آمین‌ها در دو فاز گازی و محلول مورد بررسی قرار می‌گیرد. به عنوان مثال، ترتیب قدرت بازی در فاز گازی به شکل زیر است:



دلیل این روند هم به دلیل آن است که گروه‌های متیل از نظر القایی، بار منفی زیادی روی نیتروژن القاء می‌کنند. بنابراین خصلت بازی نیتروژن را بالا می‌برند. ولی در فاز محلول این روند، کاملاً برعکس می‌شود. زیرا یون‌های آمونیوم یا بار مثبت به میزان وسیع حلالپوشی می‌شوند. پس تشکیل یون NH_4^+ به دلیل آبپوشی زیاد نسبت به NR_3H^+ به دلیل آبپوشی کم، بهتر است و باز قوی‌تری در فاز محلول به حساب می‌آید.

معادله E, C دراگو (Drago's E,C equation)

این معادله توسط دراگو و وایلند (Drago and Wayland) در سال 1965 ارائه شد. در این معادله هم از سهم یونی E و هم از سهم کووالانسی (C) برای به دست آوردن آنتالپی واکنش اسید و باز استفاده شده است.



با استفاده از این معادله و با در دست داشتن مقادیر E و C می‌توانیم ΔH واکنش را با تقریب خوبی به دست آوریم. مقادیر E و C در مراجع مختلف ارائه می‌شود.

نکات کلیدی فصل ششم

- 1- کوچکترین واحد یک شبکه بلوری، سلول واحد نامیده می‌شود.
- 2- جامدات یا بلوری هستند یا آمورف «بی‌شکل» هستند.
- 3- برای داشتن سیستم انباشته «تنگ چین» حتماً بایستی لایه‌های مجاور هم نباشند.
- 4- سیستم تنگ چین $ABAB\dots$ منجر به شبکه بلوری hcp و $ABCABC\dots$ منجر به شبکه بلوری fcc می‌شود.
- 5- سیستم fcc همان ccp می‌باشد.
- 6- بلورها از نظر یونی حتماً خنثی می‌باشند و کاتیون و آنیون تا حد امکان به هم نزدیک می‌شوند تا نیروی جاذبه در سیستم به حداکثر خود برسد.
- 7- سهم هر سلول واحد fcc یا ccp از نقاط مادی تشکیل دهنده شبکه 4 می‌باشد.
- 8- سهم هر سلول واحد hcp از نقاط مادی تشکیل دهنده در شبکه 6 می‌باشد.
- 9- در هر سلول واحد تنگ چین به تعداد کره‌ها، حفره هشت وجهی و به تعداد دو برابر آن، حفره چهاروجهی وجود دارد.
- 10- در سلول واحد $CsCl$ یک مولکول گرم $CsCl$ وجود دارد و عدد کئوردیناسیون کاتیون و آنیون 8 می‌باشد.
- 11- در سلول واحد سدیم کلرید به تعداد 4 مولکول گرم $NaCl$ وجود دارد و عدد کئوردیناسیون کاتیون و آنیون 6 می‌باشد.
- 12- ZnS در دو آلوتروپ بلاندری و ورتزیت معرفی می‌شود.
- 13- بلاندری در شبکه fcc نسبت به S^{2-} متبلور می‌شود و Zn^{2+} به صورت یک میان حفرات چهاروجهی را پر می‌کنند.
- 14- در هر سلول واحد از بلاندری 4 مولکول گرم ZnS وجود دارد.
- 15- ورتزیت در شبکه hcp نسبت به S^{2-} متبلور می‌شود و Zn^{2+} حفره‌های چهاروجهی را به صورت یک میان پر می‌کنند. عدد کئوردیناسیون آنیون و کاتیون برابر 4 است.
- 16- ملاک تشکیل یک بلور یونی آنتالپی تشکیل است نه انرژی شبکه.

17- طبق قاعده فاجانس، هر چقدر کاتیون بار زیاد و شعاع کم داشته باشد، خصلت کووالانسی بیشتری به پیوند القاء می‌کند.

18- طبق قاعده فاجانس، هر چقدر آنیون بزرگتر باشد، قطبش پذیرتر بوده و خصلت کووالانسی بیشتری به پیوند القاء می‌کند.

19- جامدات فلزی معمولاً در چهار شبکه fcc و bcc و hcp و sc متبلور می‌شوند.

20- بلورهای با نقص آنیونی نیمه رسانای نوع n و بلورهای با نقص کاتیونی نیمه رسانای نوع p هستند.

21- نقص‌های آنیونی، کاتیونی و مرکز F همگی جزء نقص‌های استوکیومتری محسوب می‌شوند.

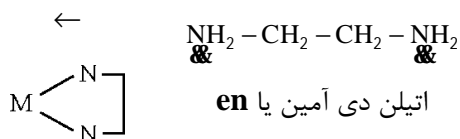
22- نقص‌های فرانکل و شوتمکی - واگنر جزء نقص‌های غیراستوکیومتری محسوب می‌شوند.

فصل هفتم: شیمی کوئوردیناسیون

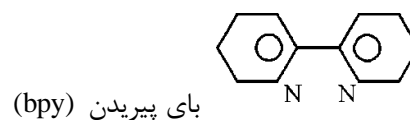
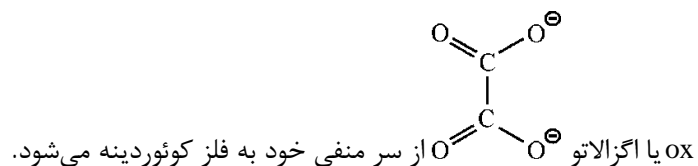
1-7- لیگاند:

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ از دو جزء Co^{3+} و NH_3 تشکیل شده است. NH_3 یک باز لوئیس است زیرا دهنده جفت الکترون آزاد است و Co^{3+} یک اسید لوئیس است چون پذیرنده جفت الکترون آزاد است. مجموع اسید لوئیس و باز لوئیس را کمپلکس می‌گویند به شرط آنکه اتم مرکزی عنصر واسطه باشد. گونه‌ای که دهنده الکترون باشد لیگاند نامیده می‌شود. در واقع لیگاند مولکولها یا آنیونهایی هستند که قادرند به صورت دهنده جفت الکترون رفتار کنند. لیگاندها براساس تعداد اتم‌های دهنده به دسته‌های زیر تقسیم می‌شوند:

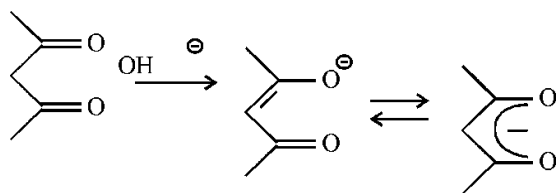
1- لیگاند یک دندانه‌ای: معدنی خنثی مثل H_2O ، NH_3 و CO و NO ، آنیونی مثل هالیدها، CN^- و N_3^- لیگاند تک دندانه آلی خنثی مثل R_3P و Ph_3P و Ph_3As تک دندانه آلی آنیونی مثل نکته: از یک اتم به فلز مرکزی کوئوردینه شود تک دندانه‌ای نام دارد.

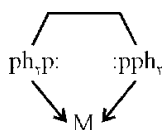
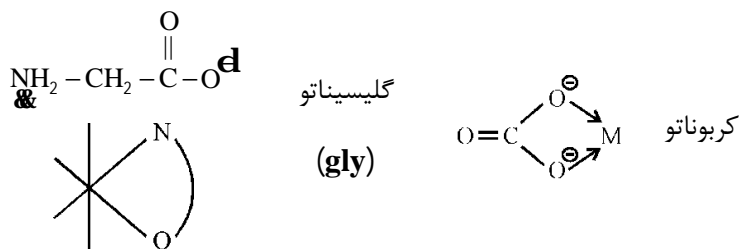


2- لیگاند دو دندانه‌ای:



استیل استوناتو یا acac

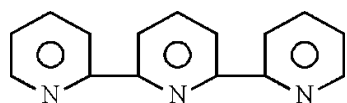




دی فنیل فسفین اتان (dppe)

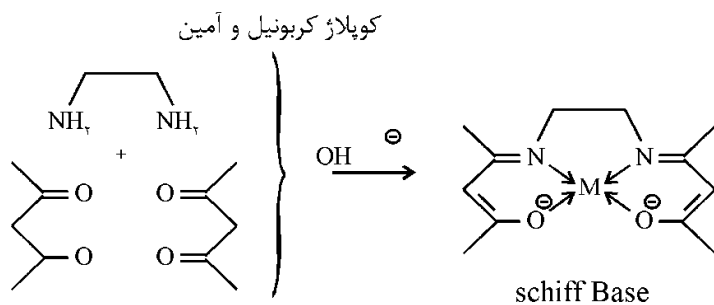
3- لیگاند سه دندانهای:

دی اتیلن تری آمین (dien)

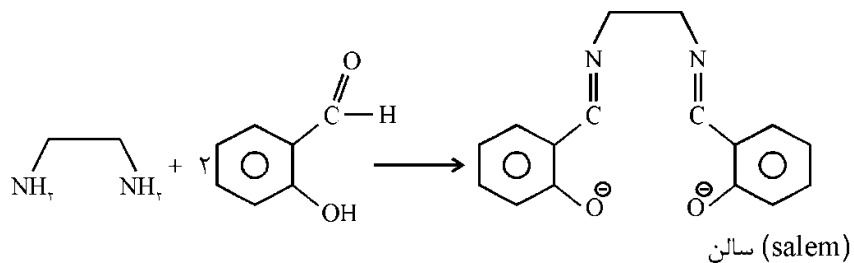


Ter pyridine (Terpy)

4- لیگاند چهاردندانه‌ای:



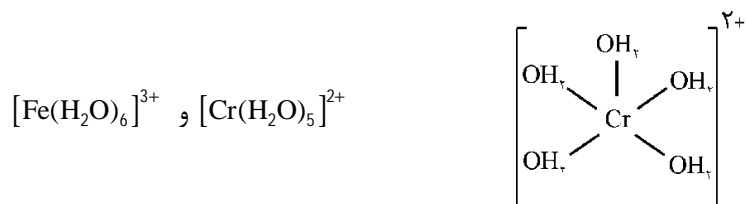
5- لیگاندهای شش دندانهای:



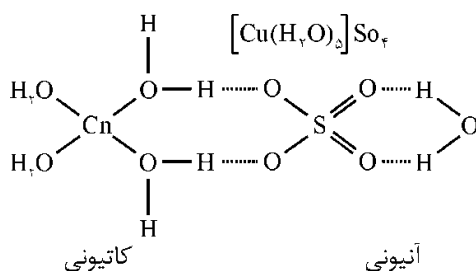
7-2- انواع آب در کمپلکس‌ها:

1- آبدارهای کاتیونی Cationic Hydrate

آب متصل به کاتیون است.



2- آبدارهای کاتیونی - آنیونی: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4$



3- آبدارهای شبکه‌ای: اگر آب مواضع خاصی از شبکه بلور را اشغال کند اصطلاحاً آب شبکه‌ای گویند یا آب تبلور. اگر این آب از شبکه خارج شود شبکه از هم می‌پاشد.

بدون آب BeCl_2 پودر
 کریستال $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

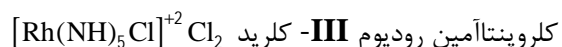
4- آبدارهای زئولیتی: زئولیت یا مولکولارسیو موادی هستند که قادرند مقدار زیادی آب جذب کنند همچنین مقدار زیادی آب از دست بدهند و تغییری در ساختمان آنها ایجاد نشود.

3-7- نامگذاری ترکیبات کوئوردیناسیون:

قانون اول: فضای خالی: اگر ترکیب کوئوردیناسیون خنثی باشد اصلاً فضای خالی در نامگذاری لازم نیست.

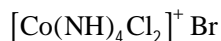


قانون دوم: اگر ترکیب باردار باشد بین کاتیون و آنیون خط فاصله بگذارید.



پتاسیم - تری اگزالاتوکرومات **III** $K_3[Cr(ox)_3]$

قانون سوم: نام لیگاند همیشه قبل از فلز می آید پس از آن می توان عدد اکسایش را به یکی از دو روش استوک یا **Evens - Bassett** استفاده کرد.



استوک: دی کلروتترا آمین کبالت III - برمید

Evens - Bassett: دی کلروتترا آمین کبالت (+1) - برمید

نکته: معمولاً از روش استوک استفاده می شود.

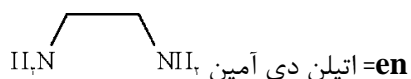
قانون چهارم: به طور کلی پیشوندها به دو دسته تقسیم می شوند:

1- مونو- دی - تری - تترا- پنتا- هگزا- هپتا- اکتا نونا- دکا- آن دکا - دو دکا -

2- بیس - تریس - تتراکیس

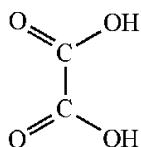
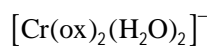
در سه حالت از پیشوندهای دسته دوم استفاده می کنیم:

الف) زمانی که در نامگذاری لیگاند از پیشوندهای دسته اول استفاده شده باشد.



تریس (اتیلن دی آمین) کبالت **III** $[Co(en)_3]^{+3}$

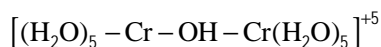
نکته: بعد از پیشوندهای گروه دوم باید پرانتز قرار دهیم.



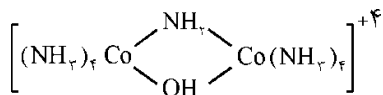
بیس (اگزالاتو) دی آکواکرومات **III**

ب) در صورتی که نام لیگاند از چند بخش طولانی تشکیل شده باشد.

ج) زمانی که ترکیب کوئوردیناسیون دارای بخش های مشابه باشد.



μ - هیدروکسو- بیس (پنتا آکوا) کروم **III**



μ - آمیدو - μ هیدروکسو- بیس (تترا آمین) کبالت **III**

قانون پنجم: نامگذاری لیگاندهای خنثی:

نام لیگاند در حالت آزاد با حالت کوئوردینه شده تفاوت ندارد مگر در موارد زیر:

| | |
|------------------|------------------|
| معمولی | کوئوردینه با فلز |
| H ₂ O | آکوا |
| NH ₃ | آمین |
| CO | کربونیل |
| CS | تیو کربونیل |
| NO | نیتروزیل |
| NS | تیونیتروزیل |

نامگذاری آنیونها:

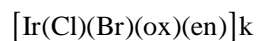
| | | |
|-------------------------------------|------------------|--|
| آزاد | کوئوردینه | |
| کلرید Cl ⁻ | کلرو | |
| برمید Br ⁻ | برومو | |
| سیانید CN ⁻ | سیانو | $\begin{array}{c} \text{N} \\ \text{M} - \text{ } \\ \text{N} \end{array}$ |
| هیدرید H ⁻ | هیدرو یا هیدریدو | NH_2^- |
| هیدروکسید OH ⁻ | هیدروکسو | آمیدو |
| سوپرکسید O ⁻ | سوپر اکسو | |
| پراکسید O ₂ ⁼ | پراکسو | |
| O ₂ + دی اکسیژنیل | دی اکسیژن | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{M} - \text{ } \\ \text{O} \end{array}$ |

قانون ششم: ترتیب آوردن نام لیگاندها:

1- ابتدا آنیونی – خنثی - کاتیونی

2- براساس حروف الفبای لاتین صورت می‌گیرد.

$+3$



نکته: لیگاندهای بیش از یکدندانه را در پرانتز می‌نویسیم.

Cl^- en خنثی

Br^-

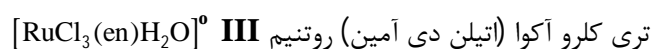
Ox^{2-}

آنیونی

پتاسیم – برم کلو (اتیلن اگزالاتو دی آمین) ایریدات **III**

قانون هفتم: در مورد نام فلز:

الف- اگر ترکیب کوئوردیناسیون خنثی باشد نام فلز در حالت آزاد و کوئوردینه نباید تفاوتی داشته باشد.

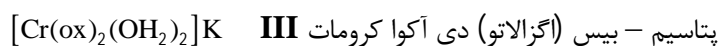


ب- در صورتی که ترکیب کاتیونی باشد نام فلز در حالت آزاد و کوئوردینه تفاوتی ندارد.



ج- در صورتی که ترکیب کوئوردیناسیون آنیونی باشد پسوند **ium** فلز حذف و به **ate** تبدیل می‌شود.

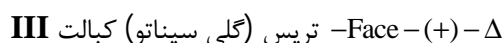
آت – یوم



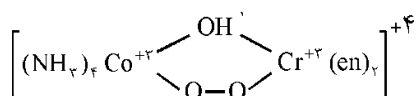
چند استثناء:

| | آزاد | [o] | [+] | [-] |
|-----------|---------------|---------------|---------------|-----------------|
| Fe | Iron | Iron | Iron | Ferrate |
| Au | Gold | Gold | Gold | Aurate |
| Ag | Silver | Silver | Silver | Argenate |

قانون هشتم: پیشوندهای سیس، ترانس، mer, Face, و Δ بر سایر پیشوندها در نامگذاری تقدم دارند.



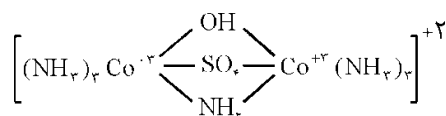
قانون نهم: لیگاند پل ساز را با پیشوند μ نمایش می‌دهند.



از سمت چپ به راست نامگذاری می‌کنیم.

$$+3 - 1 + 3 + \text{O}_2^x = +4 \Rightarrow x = -1$$

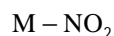
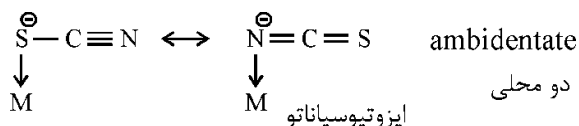
تترا آمین کبالت - μ - هیدروکسو - μ - سوپراکسو بیس (اتیلن دی آمین) کروم III



μ - آمیدو - μ - هیدروکسو - μ - سولفاتو بیس (تری آمین) کبالت III

قانون دهم: ایزومری اتصال linkage isomerism

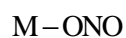
لیگاندهایی قادرند در بعضی شرایط از یک سر و در شرایط دیگر از سر دیگر کوئوردینه شوند ایزومری اتصال نام دارند.



نیترو



سلنو سیاناتا



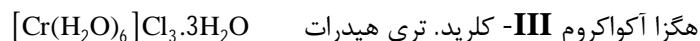
نیترو



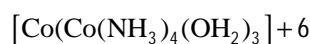
ایزوسلنو سیاناتو



قانون یازدهم: نامگذاری کمپلکس‌های حاوی آب تبلور:



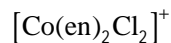
مثال: نام کدام کمپلکس نادرست است؟



(1) تریس (تترا آمین - μ - دی هیدروکسو کبالتات) کبالت (+6)



(2) آمین برومو کلرو متیل پلاتین II



(3) دی کلرو بیس (اتیلن دی آمین) کبالت III

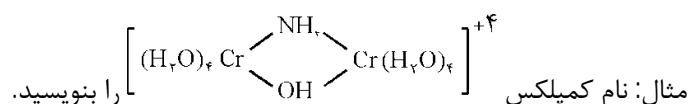


(4) μ - هیدروکسو - μ - آمیدو - بیس تترا آمین کبالت +4

جواب صحیح: تریس دی - μ - هیدروکسو تترا آمین کبالت III کبالت (+6)

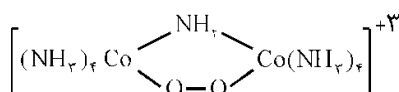
مثال: نام درست $[\text{Ru}(\text{ox})(\text{SCN})_4] \text{K}_3$ را بنویسید.

پتاسیم اگزالاتو تترا تیوسیاناتو روتانات III

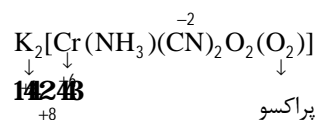


μ - آمیدو - μ - هیدروکسو - بیس (تترا آکوا کروم (+4))

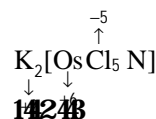
مثال: فرمول شیمیایی یون کمپلکس μ - پراکسو - μ - آمیدو بیس تترا آمین کبالت III را بنویسید.



مثال: نام کمپلکس $[\text{Cr}(\text{NH}_3)(\text{CN})_2\text{O}_2(\text{O}_2)] \text{K}_2$ را بنویسید.



مثال: کدام فرمول برای کمپلکس پتاسیم - پنتا کلرو نیتريدو اوسمات VI درست است؟



باید 8- داشته باشیم

N_3^- آزیدو

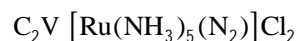
N^{3-} نیتريدو

N

M - || دی نیتروژن

N

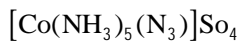
مثال: نام کدام کمپلکس نادرست است؟



(1) پنتا آمین (دی نیتروژن) روتنیوم II - کلرید



(2) پتاسیم تترا فلوئورو اکسوکرومات +6



3) ازیدو پنتا آمین کبالت III – سولفات

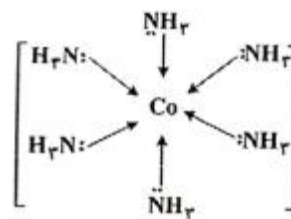


4) پتاسیم مونوکسید کربن پنتا سیانو آهن II

کربونیل فرات

ترکیبات کئوردینانس

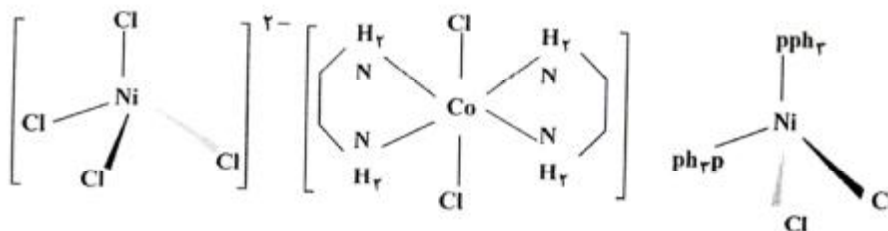
در این بخش، راجع به مفاهیم بنیادی شیمی ترکیبات تهیه شده از عناصر بلوک d (عناصر واسطه) بحث می‌شود. این ترکیبات را اصطلاحاً ترکیبات کمپلکس یا ترکیبات کئوردینانس می‌نامند. منظور از کمپلکس ترکیبی است که یک یون فلزی (یون مرکزی) که عمدتاً از عناصر واسطه است به اتم‌ها یا گروه‌هایی که می‌توانند یک یا چند جفت الکترون غیرپیوندی خود را از طریق پیوند داتیو (پیوند کووالانسی کئوردینانسی) به اشتراک بگذارند متصل باشد. به این اتم‌ها یا گروه‌های دهنده‌ی زوج الکترون، اصطلاحاً لیگاند می‌گویند.



به طور کلی، ترکیبات کئوردینانس را به دو گروه اصلی تقسیم بندی می‌کنند.

کمپلکس های کلاسیک (کمپلکس های نوع ورنر)

کمپلکس‌هایی هستند که در آنها فلز مرکزی در حالت اکسایش بالای خود است ($+2 \leq$ بار). لیگاندها در این کمپلکس‌ها اغلب لیگاندهای دهنده سیگما هستند. به عنوان مثال، کمپلکس‌های زیر از نوع کمپلکس‌های کلاسیک می‌باشند.



کمپلکس‌های غیر کلاسیک (آلی فلزی)

کمپلکس‌هایی هستند که در آنها فلز مرکزی در حالت اکسایش پایین خود است (2 < بار) در این کمپلکس‌ها. فلز مرکزی مستقیماً به گروه‌هایی متصل است که اتم کربن در آنها به عنوان دهنده زوج الکترون عمل می‌کند و حتماً پیوند فلز- کربن در این کمپلکس‌ها وجود دارد.

قبل از اینکه راجع به مفاهیم پیشرفته‌تر و نظریه‌های تشکیل پیوند در کمپلکس‌ها بحث کنیم. ضروری است که با زبان شیمی کئوردینانس آشنا شویم. به همین دلیل می‌بایست نامگذاری ترکیبات کئوردینانس را فرا گیریم و با اصطلاحاتی که اغلب در این زمینه با آنها روبرو می‌شویم، آشنا شویم.

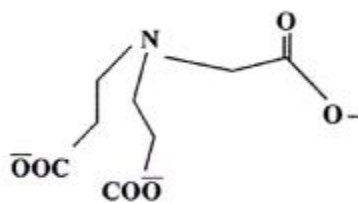
مثال 3: لیگاند نیتریلو تری استاتو به عنوان یک لیگاند:

(1) هفت دندان عمل می‌کند (6O,1N)

(2) 3 دندان عمل می‌کند (3O)

(3) 4 دندان عمل می‌کند (1 اتم N و 3 اتم O)

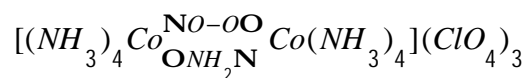
(4) 6 دندان عمل می‌کند (6 اتم O)



حل: گزینه «2»

NTA یک لیگاند چهار دندان است و از هر گروه استاتو یک اتم اکسیژن کئوردینه می‌شود.

مثال 4: نام صحیح کمپلکس زیر کدام است؟ بیس (تترا آمین کبالت (III) کلرید)



(2) m - پراکسو - m - آمین

(1) m - آمین - m - اکسیدو -

(4) m - آمیدو - m - پراکسو

(3) m - آمیدو - m - دی اکسیژن

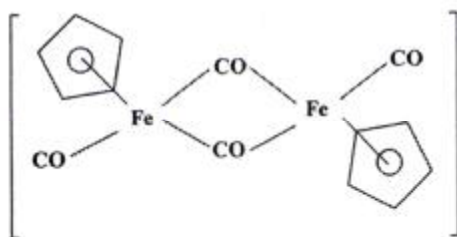
حل: گزینه «4»

با توجه به اینکه هر دو کبالت (III) هستند. بنابراین مجموع بارهای مثبت و بارهای منفی از لحاظ قدر مطلق باید یکی باشند. یعنی بارهای منفی باید (-6) باشد.

$$2(\text{ClO}_4^-) + 1(\text{NH}_4^+) + 2(\text{O}_2^x) \Rightarrow 3(-1) + (-1) + x = -6 \Rightarrow x = -2 \Rightarrow \text{O}_2^{2-}$$

مثال 5: نام صحیح کمپلکس زیر چیست؟

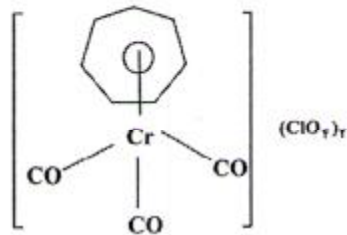
ترانس.....



- (1) m_2 - کربونیل بیس (کربونیل - h^5 - سیکلو پنتادی انیل) آهن (I)
- (2) دی- m - کربونیل بیس (کربونیل - h^5 - سیکلو پنتادی انیل) آهن (I)
- (3) دی- m - کربونیل بیس (کربونیل - h^5 - سیکلو پنتادی انیل) آهن (I)
- (4) بیس (دی- m - کربونیل - h^5 - سیکلو پنتادی انیل) آهن (I)

حل: گزینه «3»

مثال 6: نام صحیح کمپلکس زیر به روش اونس - باست چیست؟



(1) تریس کربونیل - h^7 - سیکلو هپتا تری انیل کروم (+1) پرکلرات

(2) h^7 - سیکلو هپتا تری انیل تری کربونیل کروم (I) پرکلرات

(3) تری کربونیل - h^7 - سیکلو هپتا تری انیل کروم (+1) پرکلرات

(4) تری کربونیل - h^7 - سیکلو هپتا تری انیل کروم (O) پر کلرات

حل: گزینه «3»

نکات کلیدی فصل هفتم

1- قدرت اسیدی هالیدهای بور (BX_3) تحت تأثیر رزونانس P بین بور و هالید قرار می‌گیرد.

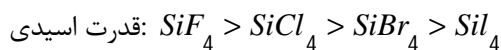


2- در اکسواسیدها، با افزایش تعداد گروه‌های اکسو خاصیت اسیدی بیشتر می‌شود.

3- در آکواسیدها مثل $[M(H_2O)_6]^{n+}$ با افزایش پتانسیل یونی، قدرت اسیدی زیاد می‌شود.

4- اگر گونه باز مزدوج اسیدی پایدار شود آن اسید، اسید قوی است.

5- قدرت اسیدی هالیدهای سیلیسیم (SiX_4) تحت تأثیر اثر القایی قرار می‌گیرد.



6- واکنش بین یک اسید لوئیس و یک باز لوئیس، منجر به محصول افزایشی (*adduct*) می‌شود.

7- در تشکیل *adduct* بین اسید و باز لوئیس عوامل فضایی تأثیرگذار هستند. به عنوان مثال، BMe_3 در برابر NMe_3

اسید خوب ولی در برابر $N(ET)_3$ اسید ضعیفی است.

8- طبق اصل پیرسون، اسید سخت با باز سخت و اسید نرم با باز نرم واکنش پایدار می‌دهند.

9- در تعریف سیستم حلال، اگر گونه‌ای کاتیون ویژه حلال را ایجاد کند، اسید و اگر آنیون ویژه حلال را ایجاد کند، باز نامیده می‌شود.

10- HSO_3F اسید بسیار قوی است که در حضور SbF_5 به عنوان اسید جادویی عمل می‌کند.

11- هر چقدر مقدار پروتون خواهی گونه‌ای در فاز گازی بیشتر باشد، باز قوی محسوب می‌شود.

12- هر چقدر تفاوت *HOMO* و *LUMO* در دیاگرام اوربیتال مولکولی بیشتر باشد، گونه سخت‌تر می‌باشد.

فصل هشتم: ساختار و پیوند

نظریه‌های مختلفی در این زمینه وجود دارد، از جمله 1- نظریه کوئوردیناسیون ورنو

2- نظریه پیوند ظرفیتی (V.B.T) 3- نظریه میدان بلور (CFT)

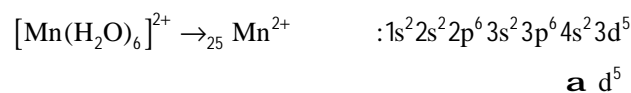
4- نظریه میدان لیگاند (L.F.T) 5- نظریه اوربیتال مولکولی (M.O.T)

نظریه CFT از همه ساده‌تر است و بیشترین کاربرد را دارد و MOT کامل‌ترین نظریه است اما به دلیل مشکل بودن، بیشتر به سراغ CFT می‌رویم.

8-1- نظریه Valance Bond Theory VBT

این نظریه به دو سؤال جواب می‌دهد. 1- ساختار ترکیب چیست؟ 2- خصوصیت مغناطیسی ترکیب چیست؟
براساس این نظریه ابتدا عملیات هیبریداسیون بر روی اوربیتالهای لایه ظرفیت فلز مرکزی صورت می‌گیرد تا یک سری اوربیتال هیبریدی هم ارز تولید شود. سپس لیگاند جفت الکترونهای خود را در اوربیتالهای خالی از الکترون فلز مرکزی تزریق می‌کند.

مثال:



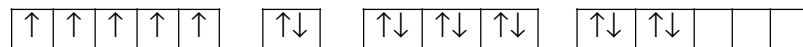
4d _ _ _ _ _

4p _ _ _ _ _

4s _ _ _ _ _

3d $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$

از آنجایی که هر H_2O یک جفت الکترون وارد اوربیتالهای خالی فلز می‌کند خواهیم داشت:
لیگاند



3d

4s ~~4p~~ 4d

$sp^3 d^2$

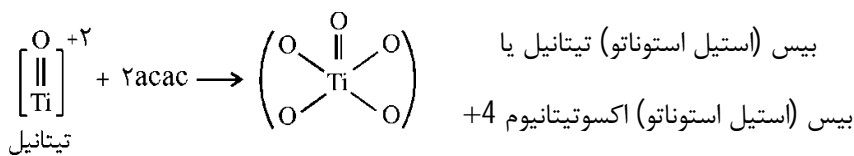
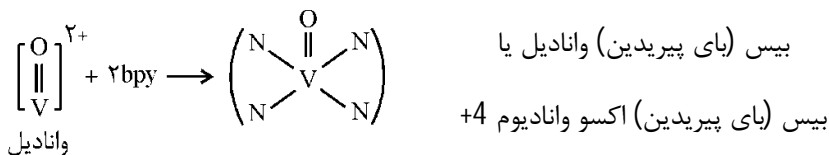
هیبریداسیون

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{5 + (5+2)} = \sqrt{35}$$

تعداد الکترون منفرد

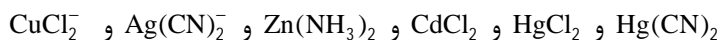
نکته: الکترونهاى ظرفیت نقشى در تعیین ساختار ندارند و فقط عدد کوئوردیناسیون ساختار را تعیین می کند.

عدد کوئوردیناسیون 1 یا C.N = 1:



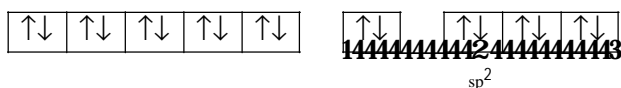
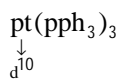
- عدد کوئوردیناسیون 2: C.N = 2:

نکته: همه عناصر فلزی دارای آرایش الکترونی d^{10} چنین ساختاری دارند.



هیبریداسیون فلز مرکزی $(d_{2s})p$

- عدد کوئوردیناسیون 3 یا C.N = 3:



هر pph_3 یک جفت الکترون در اوربیتال فلز تزریق می کند.



شکل مثلثی مسطح

D_{3h} گروه نقطه‌ای

- عدد کوئوردیناسیون 4 یا C.N = 4:

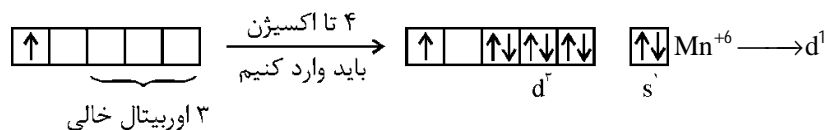
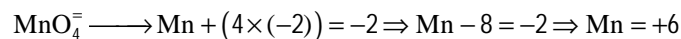
دو ساختار برای آن قابل انتظار است. در بحث شیمی معدنی 1 عدد کوئوردیناسیون 4 همواره **Td** چهاروجهی است و چنانچه دو جفت الکترون آزاد داشته باشد D_{4h} ولی در شیمی معدنی 2 هر دو فرم را باید در نظر گرفت.

نکته: 1- هر چه افزایش دافعه الکتروستاتیکی بین لیگاندها بیشتر باشد ساختار **Td** خواهیم داشت. زیرا مولکول ترجیح می‌دهد زاویه بیشتری اختیار کند تا پایدار شود. افزایش دافعه الکتروستاتیکی را می‌توان به افزایش حجم لیگاند یا تعداد لیگاند ربط داد.

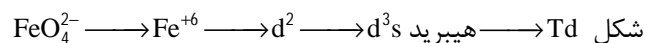
2- با افزایش بار مؤثر هسته فلز ساختار مسطح مربعی (D_{4h}) خواهیم داشت.

3- با افزایش قدرت بازی لیگاند ساختار مسطح مربعی خواهیم داشت.

نکته: برای آرایش **Td** دو هیبریداسیون sp^3 وجود دارد. چنانچه سه اوربیتال **d** خالی باشد با شرط آنکه اوربیتالها بین محوری **dxz**، **dxy** و **dyz** باشد. هیبرید d^3s داریم.



$$\mu = \sqrt{1(1+2)} = 1/7 \text{ B.M} \text{ بورمگنتوم}$$

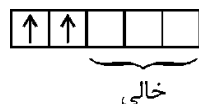


$$\mu = \sqrt{2(2+2)} = \sqrt{8} \text{ BM}$$



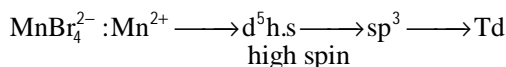
اکسیژن لیگاند ضعیف است بنابراین:

در اوربیتال **d** به صورت **high spin** هستند.

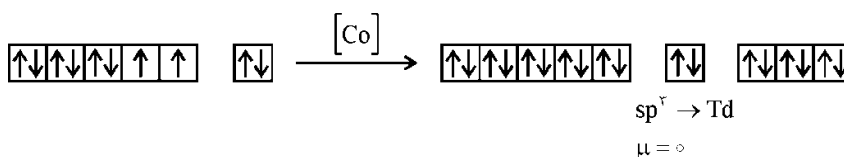
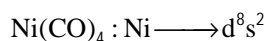


یعنی به صورت جفت نشده در اوربیتال **d** جای می‌گیرند.

هر لیگاندی که اتم دهنده آن بیش از یک جفت الکترون آزاد داشته باشد لیگاند ضعیف نامیده می‌شود.



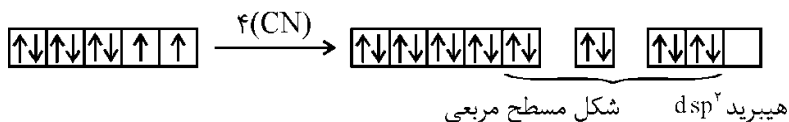
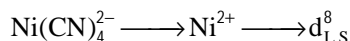
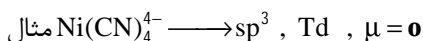
نکته: هر لیگاندی که اوربیتال مولکولی π در نزدیک اتم دهنده داشته باشد یک لیگاندی قوی محسوب می‌شود و این توانایی را دارد که الکترونهای **d** را جفت کند و یک میدان قوی ایجاد کند و به آن **L.S** یا **Low Spin** می‌گویند.



بنزن ،



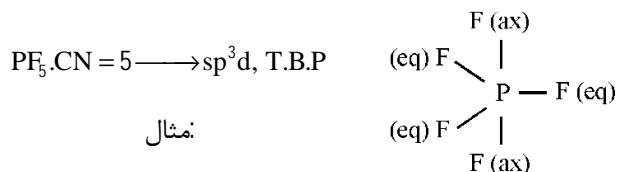
لیگاندهای **CO** کربونیل، CN^- ، اتیلن = ، سیکلو پنتا دی ان



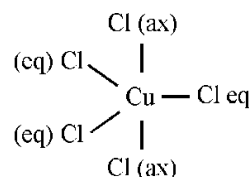
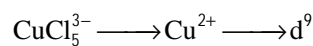
- عدد کوئوردیناسیون 5 یا $\text{C.N} = 5$:

دو ساختار برای آن قابل انتظار است. 1- T.B.P دو هرمی مثلث القاعده با گروه نقطه‌ای D_3h

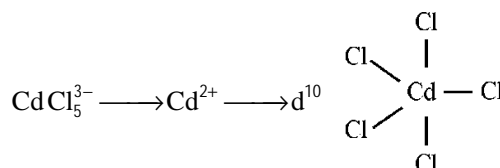
2- sq.py دو هرمی مربع القاعده با گروه نقطه‌ای C_4v



نکته: $P-F$ محوری دارای هیبریداسیون **dp** و $P-F$ استوایی دارای هیبریداسیون sp^2 است. بنابراین $P-F$ استوایی الکترونگاتیو بیشتر و طول پیوند کمتر دارد.

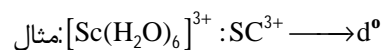


نکته: کلرهای محوری (**ax**) در راستای محور dz^2 هستند که فقط یک الکترون در آن وجود دارد کلرهای استوایی (**eq**) در راستای محور $dx^2 - y^2$ هستند که دو الکترون در آن وجود دارد. دافعه حاصل از دو الکترون زیاد است پس طول پیوند **eq** بیشتر از **ax** است.

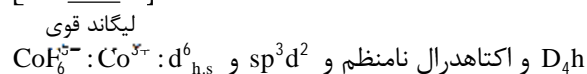
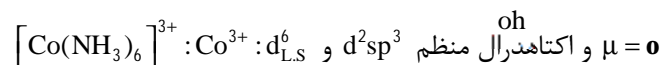
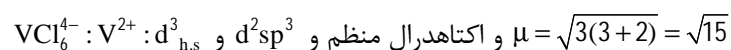


در این ترکیب چون کلرهای محوری و استوایی در مسیر خود دو الکترون دارند طول هر دو پیوند یکسان است. ساختار هرم مربع القاعده نادر است اما ترکیبات مانند SbF_5 و SbCl_5 دارای چنین ساختاری هستند. - عدد کوئوردیناسیون 6 یا $C.N = 6$:

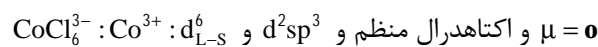
چنین ترکیباتی دارای 2 ساختار هستند. 1- **oh** یا هشت وجهی هستند یا هیبریداسیون sp^3d^2 و d^2sp^3 است. 2- منشور مثلثی یا T.P با گروه نقطه‌ای D_{3h}



با قرار دادن شش آب به هیبریداسیون d^2sp^3 و شکل هشت وجهی می‌رسیم. $\mu = 0$.



نکته: اکتاهدرال نامنظم گروه نقطه‌ای D_4h دارد.



نکته: تمام کمپلکس‌های Co^{3+} دارای آرایش **L.S** هستند به جز CoF_6^{3-} و $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3$.

- شرایط لازم برای اعداد کوئوردیناسیون بالاتر از 6:

شرایطی که فلز باید از آن پیروی کند: 1- عدد اکسایش بالایی داشته باشد تا لیگاندهای بیشتری روی آن الکترون تزریق

کند. 2- باید حجم و شعاع و فلز مرکزی زیاد باشد (سری دوم و سوم عناصر واسطه)

3- آرایش الکترونی اوربیتال **d** فلز مرکزی، d^0 و d^1 و d^2 باشد. این گونه‌ها بسیار فعال هستند.

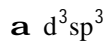
شرایطی که لیگاند باید از آن پیروی کند: 1- حجم کوچکی داشته باشد. 2- الکترونگاتیویته بالایی داشته باشد.

- عدد کوئوردیناسیون 7 یا $C.N = 7$:

دارای سه ساختار دو هرمی مخمس القاعده یا P.B.P با گروه نقطه‌ای D_{5h} ، هشت وجهی یک کلاهکی با گروه نقطه‌ای ،

منشور مثلثی یک کلاهکی با گروه C_{2v} هستند.

F حجم کوچک و الکترونگاتیویته بالایی دارد. حجم و شعاع بزرگی دارد. $d^0 : TC^{7+} : TCF_7$ مثال



- عدد کوئوردیناسیون 8 یا $C.N = 8$:

دارای سه ساختار مکعبی، مربع ضد منشور، دوازده وجهی هستند.

مثال: $pdF_8 \longrightarrow pd^{+8} : d^2_{L,s} : d^4sp^3$ و $\mu = 0$

- عدد کوئوردیناسیون 9 یا $C.N = 9$:

در کمپلکس‌های بلوک **F** مهم هستند.

$ReH_9^{2-} : d^0, d^5sp^3, D_{3h} \quad \mu = 0$

- عدد کوئوردیناسیون 10 و 12 در یونهای بلوک **F** مشاهده می‌شوند:

$Ce(NO_3)_6^{2-} : CN = 12$

8-2- نارسایی‌های نظریه V.B.T :

این نظریه نمی‌تواند رفتارهای متفاوت عناصر یک گروه از جدول تناوبی مثل (Cu^{2+}, Cu^+) و (Ag^+, Ag^{3+}) و

(Au^+, Au^{3+}) را توجیه کند. همچنین در دو ترکیب با هیبرید متفاوت ممانهای یکسانی مشاهده شده مانند

$(1/73BM, dsp^2 : Cu(NH_3)_4^{2+})$ و $(1/73BM, Td : CuCl_4^{2-})$

ضمناً در $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$: اگر هر جفت الکترون حاصل از آمونیاک یک بار منفی داشته باشد دارای 6 بار منفی هستیم که با 3 بار مثبت کبالت خنثی شده و در نهایت Co^{3-} خواهیم داشت. که چنین چیزی غیرممکن است زیرا اسید لوویس (فلز) هرگز بار منفی ندارد.

8-3- اصل الکترونوترالیتة پائولینگ

لیگاند آن مقدار الکترون در اختیار فلز قرار می‌دهد که فقط منجر به خنثی شدن بار شود. F و Cl و OH^- ، bpy (بای پیریدین)، آمونیاک (NH_3) و SCN^- دارای الکترون‌گاتیویته بالایی در اتم دهنده هستند. براساس این امر در مثال بالا آمونیاک تمام الکترونهای خود را به Co^{3+} نمی‌دهد بلکه آنقدر الکترون می‌دهد تا Co^{3+} را خنثی کند.

نظریه پیوند ظرفیت Valence Bond Theory

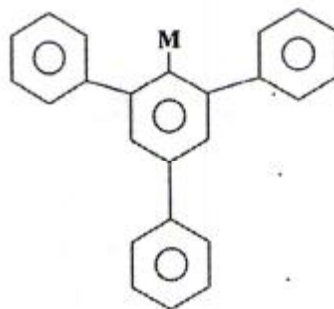
یکی از نظریه‌هایی که به بررسی تشکیل پیوند و ساختار ترکیبات کئوردینانس می‌پردازد. نظریه پیوند ظرفیت است که توسط پاولینگ ارائه شده است. طبق این نظریه، اوربیتال‌های مناسب اتم مرکزی با هم هیبرید شده و تشکیل اوربیتال‌های هیبریدی می‌دهند. این اوربیتال‌های هیبریدی خالی از الکترون، با گرفتن زوج الکترون از لیگاندها و تشکیل پیوند کووالانسی کئوردینانسی باعث به وجود آمدن ترکیب کئوردینانس می‌شوند.

در مورد ساختار ترکیبات عناصر اصلی، نظریه دافعه جفت الکترون لایه ظرفیت به طور چشمگیری موفقیت آمیز بود. این نظریه برای توجیه ساختار عناصر واسطه موفقیت چشمگیری ندارد و برای بررسی ساختار ترکیبات کئوردینانس عناصر واسطه باید عوامل متعدد موثر بر آن را شناسایی و مورد توجه قرار دهیم. عوامل گوناگونی بر روی ساختار ترکیبات کئوردینانس موثرند که اغلب در مورد یک کمپلکس خاص، یکی از این عوامل بر دیگری غلبه کرده و باعث تشکیل یک ساختار به خصوص می‌شود. عامل اساسی در ساختار ترکیبات کئوردینانس، عدد کئوردیناسیون یا تعداد لیگاندهایی است که مستقیماً به فلز مرکزی متصل شده‌اند.

بنابراین یکی از روش‌های مناسب برای بررسی ساختار ترکیبات کئوردینانس، دسته‌بندی آنها با توجه به اعداد کئوردینانس آنها است.

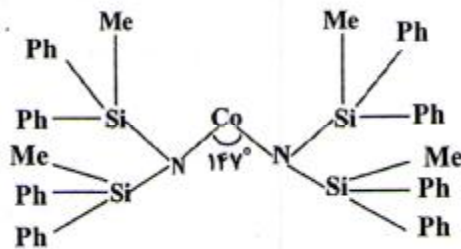
اعداد کئوردیناسیون پایین (CN = 1,2,3)

عدد کئوردیناسیون یک بسیار نادر است و به طور عمده در مورد زوج یون‌ها در فاز گازی مشاهده می‌شود. از جمله این زوج یون‌ها می‌توان به Na^+Cl^- در فاز گازی اشاره کرد. (عدد کئوردیناسیون برای $NaCl$ در شبکه کریستالی شش است.) در فاز محلول کمپلکس‌هایی که به نظر می‌آیند عدد کئوردیناسیون یک داشته باشند، اغلب اعداد کئوردیناسیون بالاتری دارند که نتیجه کئوردینه شدن حلال است. دو کمپلکس آلی-فلزی با عدد کئوردیناسیون یک شناخته شده‌اند که شامل $Cu(I)$ و $Ag(I)$ با لیگاند حجیم $Ph_3C_6H_2^-$ و 6 و 4 و 2 می‌باشند.



نحوه‌ی کئوردینه شدن لیگاند $Ph_3C_6H_2^-$ و 6 و 4 و 2 با یون $M(I)$ که $M = Cu, Ag$ است.

عدد کئوردیناسیون دو نیز کمیاب است. بهترین نمونه شناخته شده کمپلکس $[Ag(NH_3)_2]^+$ یون دی آمین نقره ((I) است. یون $Ag(I)$ آرایش الکترونی d^{10} دارد و طبق نظریه $VSEPR$ باید ساختار خطی داشته باشد که همینطور نیز است. کمپلکس‌های با عدد کئوردیناسیون دو اغلب با یون‌های فلزی d^{10} سنتز می‌شوند. کمپلکس‌های $[CuCl]^-$ ، $[Au(CN)_2]^-$ و $[Hg(CN)_2]^-$ از آن دسته‌اند. اما کمپلکس‌هایی با آرایش الکترونی دیگر نیز با عدد کئوردیناسیون دو سنتز شده‌اند. در این کمپلکس‌ها، چون فلز مرکزی تمایل به گسترش عدد کئوردیناسیون با استفاده از اوربیتال‌های d خالی خود دارد (نظیر d^5, d^6, d^7) دارای لیگاندهای بسیار حجیم با ممانعت فضایی زیاد می‌باشد. به عنوان مثال، کمپلکس $[Co\{N(SiMePh_2)\}_2]$ که $Co(II)$ آرایش الکترونی d^7 دارد با عدد کئوردیناسیون 2 سنتز شده است.



همانطور که در شکل نشان داده شده است. در کمپلکس فوق، زاویه پیوندی است. عوامل الکترونی و فضایی کمپلکس، باعث شده است که این کمپلکس ساختار خطی نداشته باشد.

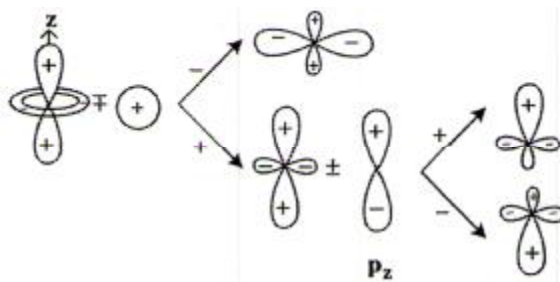
نظریه اورگل

هیبریداسیون مورد انتظار برای تشکیل پیوند با عدد کئوردیناسیون دو، هیبریداسیون sp است. اورگل پیشنهاد کرد هیبریداسیون اوربیتال‌های اتم مرکزی در کمپلکس‌هایی با عدد کئوردیناسیون 2 و آرایش خطی لیگاندها اطراف اتم مرکزی از نوع dsp است که در آن d_z^2 , s , p_z با هم هیبرید می‌شوند.

این نوع هیبریداسیون به دلیل نزدیکی انرژی اوربیتال‌های d به خصوص در مورد $5d$ و $6s$ می‌باشد که امکان این نوع هیبرید شدن را ایجاد می‌کند در مورد یون‌های دیگر با آرایش الکترونی d^{10} نظیر Zn^{2+} چون اوربیتال‌های $4s$ و $3d$ از لحاظ انرژی با هم اختلاف انرژی زیادی دارند امکان هیبرید شدن dsp است و اغلب ترکیبات آنها با عدد

کئوردیناسیون چهار تشکیل می‌شود، مانند: $Zn(H_2O)_4^{2+}$.

شکل (9-3) نحوه هیبرید شدن اوربیتال‌های d_z^2 , s , p_z را برای تشکیل اوربیتال‌های هیبریدی dsp نشان می‌دهد.



نحوه هیبریداسیون dsp در نظریه اورگل

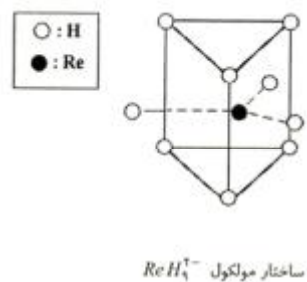
جفت الکترون اوربیتال d_z^2 ، در اوربیتال هیبریدی حاصل از d_z^2 و s که با p_z هیبرید نشده‌اند و گسترش طولی آن در راستای محورهای x و y است قرار می‌گیرد. دو اوربیتال هیبریدی d_{sp} به وجود آمده در راستای محور z گسترش طولی دارند و بنابراین به صورت خطی لیگاندها جفت الکترون می‌پذیرند.

عدد کئوردیناسیون سه نیز کمیاب است و عمدتاً به کاتیون‌های d^{10} نظیر Cu^+ ، Au^+ ، Hg^{2+} ... تعلق دارد. کمپلکس‌هایی نظیر $[Au(PPh_3)_2Cl]$ ، $[Au(PPh_3)_3]^+$ از این دسته‌اند. البته کمپلکس‌هایی با آرایش الکترونی دیگر نظیر $d^5 (Fe^{3+})$ نیز با عدد کئوردیناسیون 3 سنتز شده‌اند که لیگاندهای بسیار حجیم با ممانعت فضایی مورد استفاده قرار گرفته‌اند و کمپلکس با عدد کئوردیناسیون سه $[Fe(N(SiMe_3)_2)_3]$ می‌توان به عنوان مثال ذکر کرد.

هیبریداسیون اتم مرکزی sp^2 است و ساختارهای T شکل و مسطح مثلثی برای این کمپلکس‌ها مشاهده می‌شود.

عدد کئوردیناسیون 9

تنها ساختار هندسی گزارش شده از این عدد کئوردیناسیون، منشور مثلثی سه کلاهی است و نوع هیبریداسیون اتم مرکزی $d^5 sp^3$ می‌باشد.



اعداد کئوردیناسیون 10، 11، 12

اعداد کئوردیناسیون 10، 11 و 12 نیز بسیار کمیابند و اغلب با آنیون‌های دو دندان‌های نظیر نیترات (NO_2^-) که کوچکند و عناصر لانتانید و آکتینید مشاهده می‌شوند.

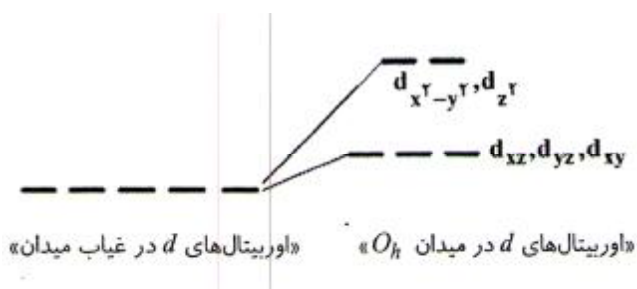
از جمله این کمپلکس‌ها می‌توان به $[Ce(NO_3)_5]^-$ و $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$ اشاره کرد که به ترتیب عدد کئوردیناسیون 10 و 12 دارند.

در مورد عدد کئوردیناسیون یازده، مثال قابل اشاره‌ای در کتب ذکر نشده است. اما ساختار احتمالی منشور مثلثی که همه وجوه آن کلاهدک داشته باشند، برای آن انتظار می‌رود.

نظریه میدان بلور

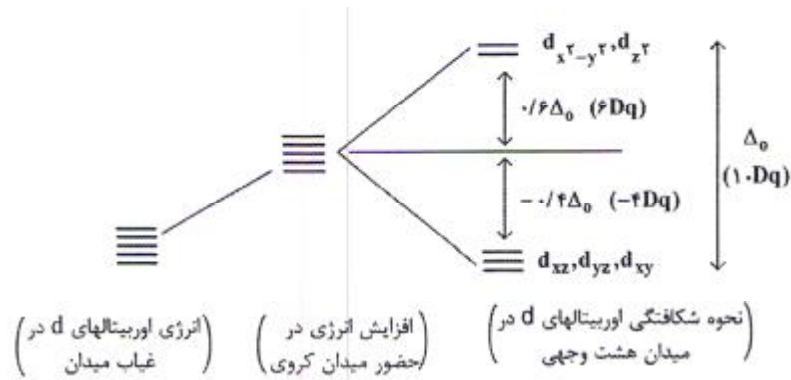
اساس نظریه میدان بلور، دافعه الکترواستاتیک بین زوج الکترون‌های لیگاندهای اطراف اتم مرکزی با الکترون‌های موجود در اوربیتال‌های d اتم مرکزی است.

دافعه الکترواستاتیک باعث می‌شود که انرژی اوربیتال‌های اتم مرکزی افزایش یابد و همزمان، این اوربیتال‌ها به ترازهای انرژی مختلف شکافته می‌شوند. نحوه‌ی شکافتگی اوربیتال‌های اتم مرکزی به ترازهای انرژی مختلف، عامل بسیار مهمی در این نظریه است و بستگی به آرایش لیگاندهای اطراف اتم مرکزی دارد. طبق این نظریه، اوربیتال‌هایی که برهمکنش بیشتری با لیگاندها دارند از لحاظ انرژی در سطح بالاتری قرار می‌گیرند و الکترون‌هایی که در این اوربیتال‌ها وارد می‌شوند باعث ناپایداری سیستم می‌شوند. شکل پایین نحوه‌ی شکافتگی انرژی اوربیتال‌های d اتم مرکزی را برای وضعیتی نشان می‌دهد که لیگاندها اطراف اتم مرکزی آرایش هشت وجهی دارند.



نحوه‌ی شکافتگی اوربیتال‌های d

این شکل نشان می‌دهد که هم انرژی اوربیتال‌ها در اثر برهمکنش با لیگاندها افزایش یافته است و هم اینکه در اثر آرایش هشت وجهی لیگاندها اطراف اتم مرکزی، اوربیتال‌های d به دو تراز انرژی شکافته می‌شوند. اگر فرض کنیم که افزایش انرژی و شکافتگی انرژی اوربیتال‌ها در دو مرحله متفاوت انجام می‌شود، بهتر می‌توان راجع به این نظریه صحبت کرد. شکل پایین این مطلب را نشان می‌دهد.



شکافتگی اوربیتال d در میدان هشت وجهی

همانطور که در شکل نشان داده شده است، انرژی اوربیتالهای d در حضور میدان کروی نسبت به زمانی که میدان اعمال نشده باشد (اتم در فاز گازی) افزایش یافته است.

انرژی اوربیتالهای dxz و d_{yz} و dxy نسبت به خط مبدأ انرژی کل اوربیتالهای پایین‌تر قرار گرفته است و انرژی اوربیتالهای $dx^2 - y^2$ و dz^2 نسبت به این خط مبدأ بالاتر قرار دارد. میزان شکافتگی انرژی اوربیتالها در دو تراز مختلف را اصطلاحاً Δ_0 و یا $10Dq$ می‌گویند. طبق قاعده حفظ مرکز ثقل انرژی اوربیتالها، انرژی سه اوربیتال dxy ، dxz ، d_{yz} نسبت به مرکز ثقل پایین‌تر است و بنابراین انرژی دو اوربیتال $dx^2 - y^2$ و dz^2 نسبت به همین خط مبدأ $0/6\Delta_0$ بالاتر قرار دارد.

این شکافتگی انرژی اوربیتالها باعث پایداری نسبت به وضعیتی می‌شود که شکافتگی وجود نداشته باشد. الکترون‌هایی که وارد اوربیتالهای تراز پایینی می‌شوند به اندازه $-4Dq$ به ازاء هر الکترون پایداری به سیستم می‌دهند (نسبت به وضعیتی که شکافتگی ندارد) و الکترون‌هایی که وارد دو اوربیتال بالایی می‌شوند به اندازه $+6Dq$ باعث ناپایداری می‌شوند. به عنوان مثال، برای یون فلزی که آرایش الکترونی d^2 دارد این دو الکترون به اوربیتالهای پایینی وارد می‌شوند، نسبت به وضعیتی که شکافتگی ندارد به اندازه $-8Dq$ پایداری می‌شود.

طبق نظریه گروه‌ها، برای اوربیتال‌های dxz d_{yz} d_{xy} نماد تقارنی در آرایش هشت وجهی t_{2g} است و برای اوربیتال‌های $dx^2 - y^2$ و dz^2 نماد تقارنی این اوربیتال‌ها در آرایش هشت وجهی e_g است. بنابراین طبق نظریه میدان بلور، اوربیتال‌های d در میدان هشت وجهی به دو تراز t_{2g} شکافته می‌شوند. الکترون‌هایی که وارد اوربیتال‌های t_{2g} می‌شوند باعث پایداری و الکترون‌هایی که وارد e_g می‌شوند، باعث ناپایداری می‌گردند. مقدار عددی انرژی حاصل را انرژی پایداری میدان بلور ($CFSE$) می‌نامند.

برای توجیه نحوه شکافتگی اوربیتال‌های d اتم مرکزی به دو تراز مختلف می‌توان گفت که اوربیتال‌های t_{2g} دقیقاً در راستای لیگاندها قرار ندارند و این در حالی است که اوربیتال‌های e_g دقیقاً در راستای لیگاندها قرار دارند و بنابراین الکترون‌های این اوربیتال‌ها نسبت به الکترون‌های اوربیتال‌های t_{2g} بیشتر دفع می‌شوند و ناپایدارتر می‌شوند و به همین دلیل در تراز انرژی بالاتری قرار می‌گیرند.

پس در آرایش هشت وجهی، اوربیتال‌های d_{xy} d_{yz} d_{xz} هم‌تراز بوده و در تراز انرژی پایین‌تری قرار می‌گیرند و اوربیتال‌های $dx^2 - y^2$ و dz^2 نیز با هم هم‌تراز بوده و در تراز انرژی بالاتری قرار می‌گیرند.

نظریه گروه‌ها و جداول ماهیت، نیاز به رسم این شکل‌ها برای فهمیدن نوع برهمکنش با لیگاندها را مرتفع می‌سازد. کافی است که گروه نقطه‌ای کمپلکس موردنظر را بدانیم و با توجه به جدول ماهیت بفهمیم که کدام اوربیتال با هم هم‌ترازند. با استفاده از جدول ماهیت برای گروه نقطه‌ای هشت وجهی (O_h) می‌فهمیم که اوربیتال‌های dxz d_{yz} d_{xy} به

نماد تقارنی t_{2g} تعلق دارند و اوربیتال‌های $dx^2 - y^2$ و dz^2 نیز به نماد تقارنی e_g تعلق دارند.

در جدول ترتیب شکافتگی اوربیتال‌های d در میدان‌های مختلف نشان داده شده است.

نحوی شکافتگی اوربیتال های d در میدان های با تقارن مختلف

| تقارن | شکافتگی | تقارن | شکافتگی |
|--|--|--|---|
| خطی ML_z ($C_{\infty v}$) | - dz^2 -- dxz, dyz -- $dx^2 - y^2, dxy$ | ML_z خطی ($D_{\infty h}$) | - dz^2 -- dxz, dyz -- $dx^2 - y^2, dxy$ |
| ML_z مثلثی (D_{3h}) | -- $dx^2 - y^2, dxy$ - dz^2 -- dxz, dyz | ML_z چهاروجهی (T_d) و ML_h مکعبی (O_h) | --- dxz, dyz, dxy -- $dx^2 - y^2, dz^2$ |
| ML_z مسطح مربعی (D_{4h}) | - $dx^2 - y^2$ - dxy - dz^2 -- dxz, dyz | ML_z دو هرمی مثلثی D_{3h} | - dz^2 -- $dx^2 - y^2, dxy$ -- dxz, dyz |
| ML_z (O_h) | -- $dx^2 - y^2, dxy$ --- dxz, dyz, dxy | منشور مثلثی ML_z (D_{3h}) | -- dxz, dyz - dz^2 -- $dx^2 - y^2, dxy$ |
| ML_z (D_{5h}) هرم با قاعده پنج ضلعی | - dz^2 -- $dx^2 - y^2, dxy$ -- dxz, dyz | ML_h ضد منشور مربعی (D_{4d}) | -- dxz, dyz -- $dx^2 - y^2, dxy$ - dz^2 |
| ساختار ReH_4^{3-} (D_{2h}) | -- dxz, dyz -- $dx^2 - y^2, dxy$ - dz^2 | ML_z بیت وجهی I_h | همه اوربیتال های d همترانند |

مثال 2: برای کمپلکس $[Ni(CN)_5]^{3-}$ با گروه نقطه ای C_{4v} ترتیب انرژی اوربیتال های d کدام است؟

$$dx^2 - y^2 > dz^2 > dxy > (dxz, dyz) \quad (1)$$

$$(dx^2 - y^2, dxy) > dz^2 > (dxz, dyz) \quad (2)$$

$$(dxz, dyz) > (dx^2 - y^2, dxy) > dz^2 \quad (3)$$

$$(dx^2 - y^2, dxy) > (dxz, dyz) > dz^2 \quad (4)$$

حل: گزینه ی «1» صحیح است.

طبق توضیحات داده شده برای گروه نقطه ای C_{4v} چهار تراز انرژی برای اوربیتال های d داریم. در مورد ترتیب انرژی

اوربیتال ها نیز بدیهی است که اوربیتال $dx^2 - y^2$ که در راستای چهار لیگاند قرار دارد، از لحاظ انرژی در بالاترین تراز

قرار می گیرد. اوربیتال dz^2 در راستای یک لیگاند قرار دارد و چهار لیگاند دیگر نیز بر انرژی آن اثر می گذارند (هاله

اوربیتال dz^2 در راستای محور x و y را به یاد بیاورید) و بنابراین در تراز انرژی دوم قرار می‌گیرد.
 اوربیتال dxy نیز نسبت به اوربیتال‌های dxz و dyz به لیگاندها نزدیک‌تر است. بنابراین ترتیب انرژی اوربیتال‌های d به صورت زیر به دست می‌آید و گزینه‌ی «1» صحیح است.

$$- dx^2 - y^2$$

$$- dz^2$$

$$- dxy$$

$$- dxz, dyz$$

مثال 3: برای کمپلکس $[Ni(CN)_5]^{3-}$ در آرایش دو هرمی مثلثی ترتیب انرژی اوربیتال‌های d کدام است؟

$$dz^2 > (dxz, dyz) > (dx^2 - y^2, dxy) \quad (1)$$

$$dz^2 > (dx^2 - y^2, dxy) > (dxz, dyz) \quad (2)$$

$$dz^2 > dx^2 - y^2 > dxy > (dxz, dyz) \quad (3)$$

$$dx^2 - y^2 > dz^2 > dxy > (dxz, dyz) \quad (4)$$

حل: گزینه‌ی «2» صحیح است.

با توجه به گروه نقطه‌ای انتظار داریم که سه تراز انرژی داشته باشیم و بنابراین گزینه‌های (3) و (4) غلط است. از بین

اوربیتال‌های گروه $(dx^2 - y^2, dxy)$ و (dxz, dyz) گروه اول برهمکنش بیشتری با لیگاندها دارند و بنابراین گزینه‌ی

«2» جواب صحیح است. (جدول 1-10)

در گروه نقطه‌ای D_{3h} و D_{4d} سه تراز انرژی، گروه نقطه‌ای I_h یک تراز انرژی و گروه نقطه‌ای C_{4v} چهار تراز انرژی

برای اوربیتال‌های d خواهیم داشت.

مثال: کدام وضعیت CFSE برابر با $2p - 20D_q$ دارد؟

- (1) d^5 کم اسپین (2) d^6 کم اسپین (3) d^5 پر اسپین (4) d^6 پر اسپین

حل: گزینه‌ی «1» صحیح است.

برای وضعیت‌های پر اسپین p به عبارت CFSE اضافه نمی‌شود و گزینه‌ی «1» جواب صحیح است.

تعادل بین حالت پر اسپین و کم اسپین

در هر دمایی بین حالت پر اسپین و کم اسپین تعادل وجود دارد و کسری که نشان دهنده نسبت تعداد اتم‌ها در حالت پر اسپین بر تعداد اتم‌ها در حالت کم اسپین است را می‌توان از تابع توزیع بولتزمان به دست آورد.

$$\frac{N_i}{N_j} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{KT}\right)$$

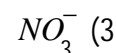
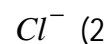
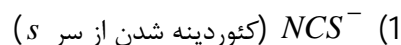
که در این رابطه ΔE اختلاف انرژی بین دو حالت و kT است. با استفاده از اندازه‌گیری‌هایی نظیر اندازه‌گیری مغناطیسی در هر دمایی می‌توان نشان داد که وضعیت این تعادل به سود کدام‌یک از حالت‌های پر اسپین و یا کم اسپین است.

مثال: برای کمپلکس $[Fe(S_2CNR'_2)_3]$ در دمای $300K$ ممان مغناطیسی اسپینی اندازه‌گیری شده حدود $5B.M.$ است. از این داده چه نتیجه‌ای می‌گیرید؟

حل:

برای این کمپلکس Fe^{3+} با آرایش الکترونی d^5 می‌تواند پر اسپین باشد و طبق رابطه $m = \sqrt{n(n+2)}$ ممان مغناطیسی اسپینی $5/9B.M.$ داشته باشد و یا اینکه کم اسپین باشد و $m = 1/41B.M.$ داشته باشد. بنابراین چون در دمای $300K$ مقدار عددی m به مقدار ممان مغناطیسی وضعیت پر اسپین نزدیک است می‌توان فهمید که کسری از مولکول‌ها که در حالت پر اسپین هستند بیشتر است. با کاهش دما انتظار می‌رود که الکترون‌ها انرژی لازم برای انتقال به تراز e_g را نداشته باشند و بنابراین کسر کم اسپین افزایش یابد. البته با استفاده از تکنیک‌های دیگر نظیر اندازه‌گیری طول پیوندها با پراش پرتو ایکس نیز می‌توان این مطلب را مطالعه کرد. در وضعیت پر اسپین، چون الکترون‌ها وارد اوربیتال‌های e_g که متوجه لیگاندها هستند می‌شوند، طول پیوند بیشتر از وضعیت کم اسپین انتظار می‌رود.

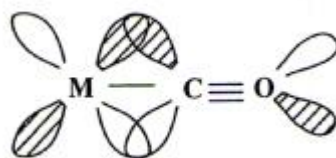
مثال 1: کدامیک از لیگاندهای زیر میدان لیگاند قوی تری دارند؟



حل: گزینه‌ی «1» صحیح است.

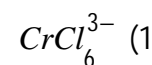
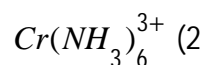
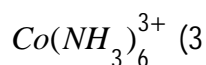
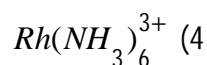
لیگاند NCS^- وقتی از سر s کتوردینه شود (در اینجا بار منفی روی اتم S نشان دهنده‌ی کتوردینه شدن از اتم S است) به عنوان پذیرنده‌ی پیوند p عمل می‌کند و قدرت میدان لیگاند بالایی دارد. اما وقتی از سر نیتروژن کتوردینه شود (SCN^-) به عنوان s دهنده عمل می‌کند و قدرت میدان لیگاند کمتری دارد. سایر لیگاندها نیز سیگما دهنده‌اند و بنابراین قدرت میدان لیگاند کمتری دارند، بنابراین گزینه‌ی «1» جواب صحیح است.

لیگاندهای CN^- و CO نیز p - پذیرنده‌های قوی هستند.



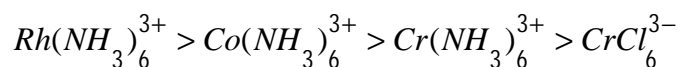
برهمکنش p بین اوربیتال p^* لیگاند CO با اوربیتال d فلز M

مثال 2: کدامیک از کمپلکس‌های زیر Δ_0 بیشتری دارد؟



حل: گزینه‌ی «1» صحیح است.

بیشترین مقادیر Δ_0 برای لیگاندهای میدان قوی تر و عناصر ردیف d می باشد. بنابراین گزینه ی «4» صحیح است.
ترتیب قابل انتظار برای Δ_0 به صورت زیر است:

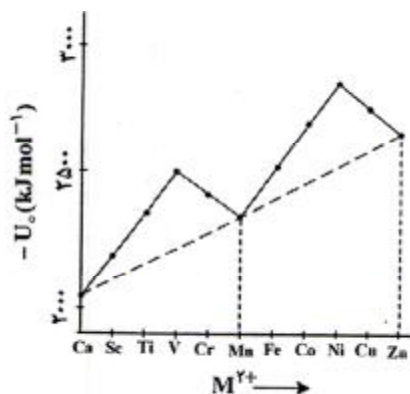


مثال 3: کدامیک از نمک های زیر بیشترین مقدار اختلاف بین مقادیر تجربی و پیش بینی شده انرژی شبکه را دارند؟



حل: گزینه ی «4» صحیح است.

مقادیر پیش بینی شده انرژی شبکه با استفاده از رابطه ی ارائه شده در مبحث بلورها اگرچه خیلی دقیق نیستند ولی برای یون هایی مثل Na^+ و K^+ در مقایسه با یون هایی نظیر Cr^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} بسیار بهتری دارند.
شکل نمودار زیر، روند تغییرات انرژی شبکه را برای نمک هالید یون های دو ظرفیتی نشان می دهد.



نمودار مقادیر تجربی (—) و تئوری (---) انرژی شبکه برای یون M^{2+} عناصر ردیف اول واسطه

در هر موردی که اختلاف از مقدار پیش بینی شده و مقدار تجربی زیاد باشد به $CFSE$ مربوط می شود. همانطور که

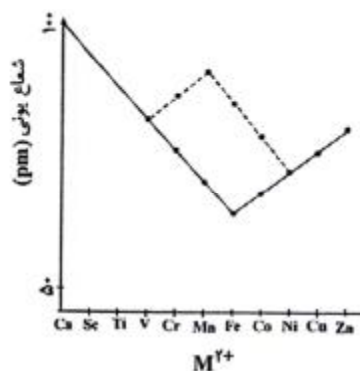
مشاهده می شود برای یون های Mn^{2+} و Zn^{2+} اختلاف مقادیر تجربی (نقاط توپر) و مقادیر پیش بینی شده که با

خط چین نشان داده شده است بسیار ناچیز و صفر است. زیرا یون های M^{2+} با لیگاندهای میدان ضعیف هالید، وضعیت

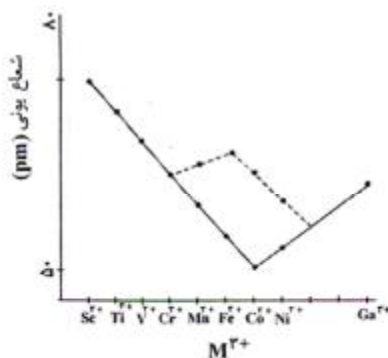
پراسپین را موجب می‌شوند و $CFSE$ برای Mn^{2+} (d^5 پراسپین) و Zn^{2+} (d^{10}) صفر است. بیشترین اختلافها مربوط به V^{2+} (d^3) و Ni^{2+} (d^8) است.

بنابراین برای تست موردنظر گزینه‌های (1) و (2) و (3) انحرافی از وضعیت پیش‌بینی شده نشان نمی‌دهند و گزینه‌ی (4) صحیح است. نمودار تغییرات آنتالپی آب‌پوشی نیز برای یون‌های عناصر واسطه روند تغییرات مشابهی را نشان می‌دهد.

روند تغییرات شعاع‌های یونی نیز اطلاعات جالبی راجع به اهمیت $CFSE$ می‌دهد. شکل‌های پایین روند این تغییرات را برای یون‌های $2+$ و $3+$ نشان می‌دهند.



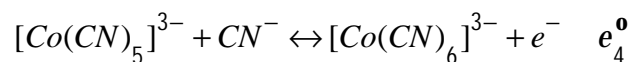
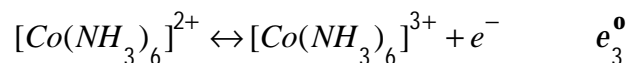
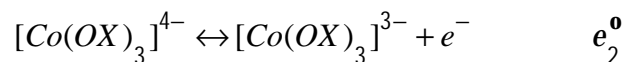
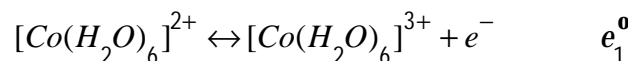
نمودار تغییرات شعاع یونی عناصر M^{2+} ردیف اول واسطه



نمودار تغییرات شعاع یونی عناصر M^{3+} ردیف اول واسطه

در هر دو نمودار، خط توپر روند تغییرات شعاعی را برای کمپلکس‌های کم اسپین و خط چین، روند تغییرات شعاعی را برای کمپلکس‌های پر اسپین نشان می‌دهد. همانطور که انتظار می‌رود در یک تناوب از سمت چپ به راست شعاع یونی باید کاهش بیابد ولی در مورد کمپلکس‌های هشت وجهی عناصر واسطه تا عنصری که وضعیت آرایش الکترونی یون مربوط به آن d^3 است روند کاهش مشاهده می‌شود. برای کمپلکس‌های پر اسپین، الکترون چهارم و پنجم وارد تراز e_g می‌شوند و چون این الکترون‌ها در راستای لیگاندها قرار دارند بنابراین دافعه ایجاد کرده و لیگاندها را دور می‌کنند و شعاع یونی افزایش می‌یابد. الکترون‌های ششم تا هشتم نیز وارد تراز t_{2g} می‌شوند و طبق انتظار، شعاع کاهش می‌یابد ولی الکترون‌های نهم و دهم دوباره وارد e_g می‌شوند و شعاع را افزایش می‌دهند. در مورد یون‌های کم اسپین تا وضعیت آرایش الکترونی $d^6(t_{2g}^6)$ شعاع کاهش می‌یابد ولی بعد از آن چون الکترون وارد e_g می‌شود افزایش شعاع یونی مشاهده می‌شود.

مثال 4: ترتیب e^0 برای واکنش‌های زیر چگونه است؟ (منظور از e^0 پتانسیل کاهش است.)



$$e_4^0 > e_3^0 > e_2^0 > e_1^0 \quad (1)$$

$$e_1^0 > e_2^0 > e_3^0 > e_4^0 \quad (2)$$

$$e_4^0 > e_2^0 > e_1^0 > e_3^0 \quad (3)$$

4) نمی‌توان اظهار نظر کرد.

حل: گزینه‌ی «2» صحیح است.

یون Co^{3+} با اکثر لیگاندها به جز لیگاندهای میدان بسیار ضعیف نظیر F^- کمپلکس‌های کم اسپین تشکیل می‌دهد. ولی Co^{2+} با اکثر لیگاندها، کمپلکس‌های هشت وجهی پر اسپین تشکیل می‌دهد و اگر لیگاندها حجیم باشند کمپلکس‌های چهار وجهی تشکیل می‌دهد مانند $[CoBr_4]^{2-}$ و $[CoCl_4]^{2-}$.

$CFSE$ برای Co^{2+} پر اسپین $-8D_q$ است ولی برای Co^{3+} کم اسپین $-24D_q + 2p$ است که منفی‌تر است و

بنابراین از لحاظ انرژی پایدارتر است (پایدارترین وضعیت از لحاظ $CFSE$ وضعیت t_{2g}^6 اسپین است.) بنابراین

Co^{2+} تمایل به اکسید شدن و تبدیل شدن به Co^{3+} را دارد. هر چقدر لیگاند میدان قوی‌تر باشد مقدار D_q بزرگ‌تر

می‌شود و بنابراین وضعیت Co^{3+} مساعدتر می‌شود. بنابراین Co^{3+} با لیگاندهای میدان قوی بهتر و مساعدتر تشکیل

می‌شود و پتانسیل اکسایش برای واکنش مربوط به تشکیل آن بیشتر است. بنابراین پتانسیل اکسایش برای واکنش‌های

داده شده به ترتیب $e_1 > e_2 > e_3 > e_4$ است. اما چون منظور از t_{2g}^0 همان پتانسیل کاهش است بنابراین ترتیب،

عوض شده و ترتیب زیر صحیح است: $e_4^0 > e_3^0 > e_2^0 > e_1^0$ و بنابراین گزینه‌ی «2» جواب صحیح است.

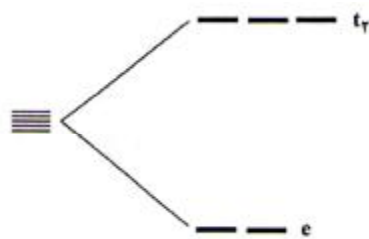
میدان چهار وجهی

همانطور که قبلاً توضیح داده شد، برای گروه نقطه‌ای T_d (چهار وجهی) اوربیتال‌های d به دو گروه شکافته می‌شوند.

یک گروه شامل dxz ، dxy و dyz است که نماد تقارنی آن t_2 است و گروه دیگر شامل dz^2 و $dx^2 - y^2$ است

که نماد تقارنی آن e است. با توجه به اینکه لیگاندها به اوربیتال‌های گروه t_2 نزدیک‌ترند، انرژی آنها افزایش می‌یابد و

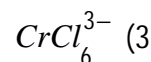
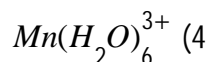
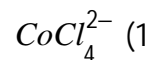
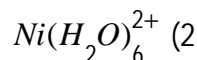
بنابراین ترتیب انرژی اوربیتال‌های d به صورت شکل پایین خواهد بود.



البته باید توجه داشت که هیچکدام از لیگاندها دقیقاً در راستای اوربیتال‌ها نیستند و بنابراین شکافتگی بسیار کمتری نسبت به عدد کئوردیناسیون 6 و آرایش هشت وجهی ایجاد می‌کنند.

در حقیقت، تمام کمپلکس‌های چهار وجهی مطالعه شده تاکنون پر اسپین معرفی شده‌اند. چون برای این ترکیبات همیشه $P_E > \Delta_t$ می‌باشد و بنابراین آرایش پر اسپین از خود نشان می‌دهند.

مثال 1: کدامیک از کمپلکس‌های زیر واپیچش یان - تله دارند؟



حل: گزینه‌ی «4» صحیح است.

کمپلکس چهاروجهی $CoCl_4^{2-}$ با آرایش الکترونی d^7 واپیچش یان - تله ندارد. کمپلکس‌های $Ni(H_2O)_6^{2+}$ و

$CrCl_6^{3-}$ نیز واپیچش یان - تله ندارند. کمپلکس $Mn(H_2O)_6^{3+}$ آرایش الکترونی d^4 پر اسپین هشت وجهی

واپیچش یان - تله نشان می‌دهد.

مثال 2: کمپلکس $[Cu(OMPA)_3]^{2+}$ که لیگاند $OMPA$ لیگاند دو دندان‌ای خنثی است در دماهای بالاتر

از 175 K طول پیوندهای یکسان دارد. زیرا:

(1) یون Cu^{2+} واپیچش یان - تله ندارد.

(2) این یون واپیچش یان - تله ایستا دارد.

(3) این یون واپیچش یان - تله پویا دارد.

(4) لیگاند $OMPA$ اجازه‌ی واپیچش یان - تله را نمی‌دهد.

حل: گزینه‌ی «3» صحیح است.

یون Cu^{2+} در ساختار هشت وجهی، مستعد واپیچش یان - تدر است. بنابراین گزینه‌ی (1) غلط است. در دماهای بالاتر از یک دمای بحرانی (در مورد این کمپلکس $175 K$) چون در هر لحظه طول دو پیوند ترانس کوتاه و یا بلند می‌شود و در یک لحظه بعد طول دو پیوند ترانس دیگر این وضعیت را دارد و چون تکنیک اندازه‌گیری ممکن است آنقدر سریع نباشد که این بلند و کوتاه شدن پیوند را سریعاً تشخیص بدهد، همه پیوندها را به یک اندازه می‌بیند. به این اثر یان - تدر پویا می‌گویند. اگر دما را از $175 K$ پایین‌تر بیاوریم سرعت تغییر در بلند و کوتاه شدن پیوندها آنقدر کند می‌شود که دستگاه آن را مشاهده می‌کند و اصطلاحاً می‌گوییم واپیچش، ایستا شده است.

مثال 3: برای کمپلکس $Cu(en)_3^{2+}$ ثابت تشکیل K_3 بسیار کوچک‌تر از مقدار پیش‌بینی شده است. زیرا:

- (1) لیگاند en باعث ناپایداری کمپلکس‌های Cu^{2+} می‌شود.
- (2) فشار زاویه‌ای ناشی از اثر یان - تدر باعث ناپایداری می‌شود.
- (3) با توجه به اسید و باز سخت و نرم این کمپلکس ناپایدار است.
- (4) نمی‌توان اظهار نظر کرد.

حل: گزینه‌ی «2» صحیح است.

با توجه به اینکه برای کمپلکس‌های Cu^{2+} اغلب واپیچش چهار گوشه‌ای $Z - out$ مشاهده می‌شود در $[Cu(en)_3]^{2+}$ کی‌لیت ایجاد شده به دلیل وجود انحراف یان - تدر، فشار زاویه‌ای زیادی را متحمل می‌شود و از این رو ثابت تشکیل K_3 برای این ترکیب خیلی کوچک می‌باشد.

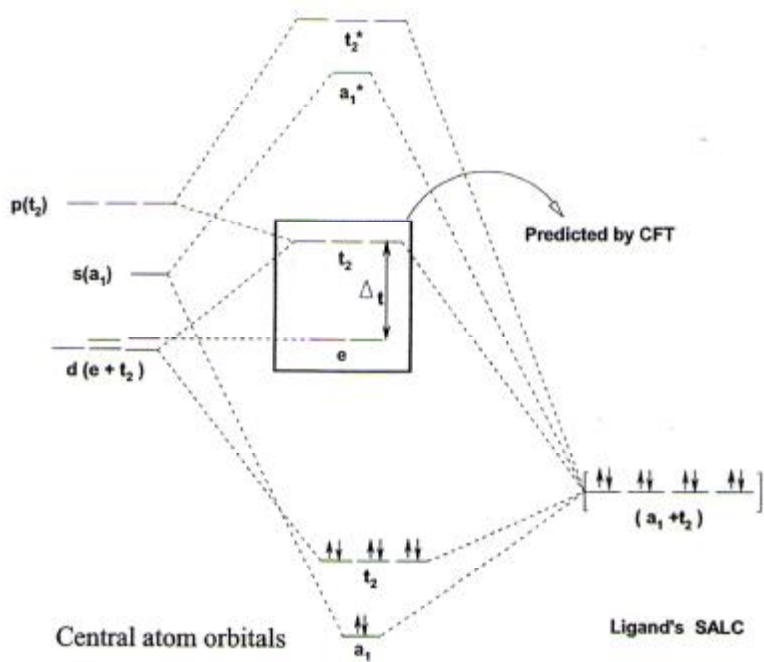
میدان چهار وجهی از دیدگاه اوربیتال مولکولی (برهمکنش S)

اگر تقارن چهار لیگاند برای برهمکنش سیگما را در ترکیب ML_4 (چهار وجهی) از طریق جدول ماهیت به دست آوریم، به تقارن $(a_1 + t_2)$ خواهیم رسید.



| T_d | E | $8C_3$ | $3C_2$ | $6S_4$ | $6S_2$ |
|------------|---------------|--------|--------|--------|--------|
| Γ_s | 4 | 1 | 0 | 0 | 2 |
| | $(a_1 + t_2)$ | | | | |

همچنین با استفاده از جدول ماهیت می‌توانیم تقارن اوربیتال‌های s و p و d اتم مرکزی فلزی را در سیستم چهاروجهی معین کنیم و دیاگرام اوربیتال مولکولی را برای ML_4 رسم نماییم. (شکل 10-15)



دیاگرام اوربیتال مولکولی برهمکنش سیگما در میدان چهاروجهی برای ML_4

همانگونه که ملاحظه می‌شود اختلاف بین e و t_2 همان Δ_t است که CFT نیز آن را پیش‌بینی کرده بود.

تمرین: LGO های برهمکنش چهار لیگاند با اوربیتال های s و p و d را رسم نمایید.

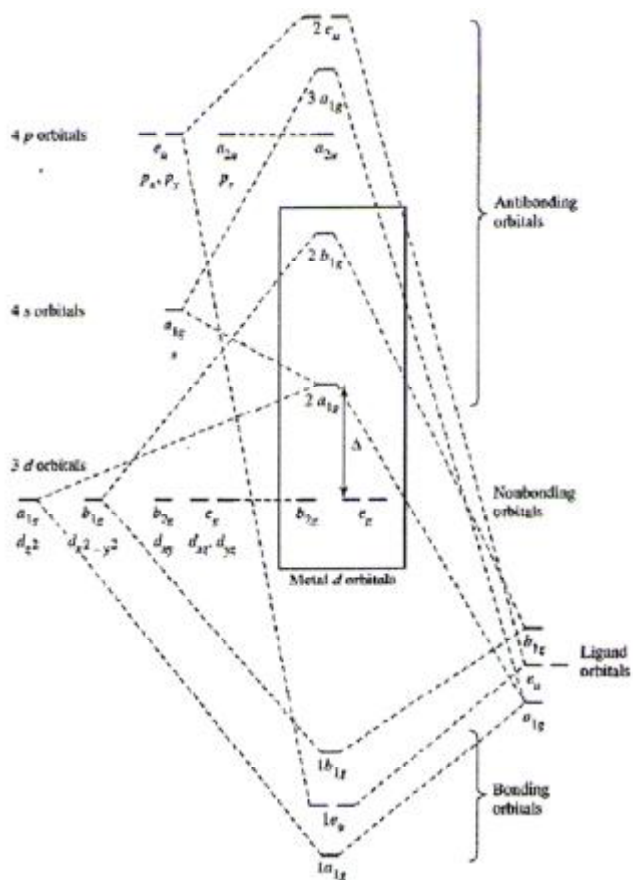
میدان مربع مسطح از دیدگاه اوربیتال مولکولی (برهمکنش S)

اگر تقارن چهار لیگاند برای برهمکنش سیگما را در ترکیب S (مربع مسطح) از طریق جدول ویژگی یا ماهیت به دست آوریم، به نمادهای طیفی S خواهیم رسید.

| | | | | | | | | | |
|------------|---------------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|
| D_{4h} | $(\frac{2}{4})$ | | | | | | | | |
| Γ_s | 0 | | | | | | | | |
| | $(a_{1g} + b_{1g} + e_u)$ | | | | | | | | |

با استفاده از جدول ماهیت می توانیم تقارن اوربیتال های s و p و d اتم مرکزی فلزی را در سیستم مربع مسطح تعیین

کرده و دیاگرام اوربیتال مولکولی برای ML_4 با تقارن D_{4h} به دست بیاوریم. (شکل 10-16)



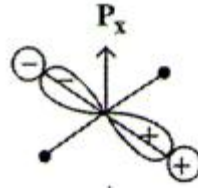
دیاگرام اوربیتال مولکولی برهمکنش سیگما در میدان مربع مسطح برای ML_4

در این دیاگرام الکترون‌های لیگاند (4 زوج) ترازهای $1a_{1g}$ ، $1b_{1g}$ ، $1e_u$ را پر می‌کنند و الکترون‌های اتم مرکزی با توجه به تعداد آنها ترازهای بعدی را پر می‌کنند.

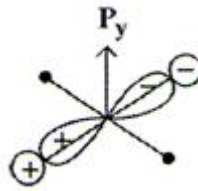
با توجه به دیاگرام اوربیتال مولکولی می‌بینیم که اوربیتال اتمی $dx^2 - y^2$ با $1b_{1g}$ اثر برهمکنش با لیگاندها یک اوربیتال مولکولی ضد پیوندی با سطح انرژی بسیار بالا را تولید کرده است. اختلاف انرژی این تراز با تراز پایینی آن زیاد است و اگر الکترون وارد آن شود باعث ناپایداری سیستم می‌شود. به همین دلیل الکترون‌های اتم مرکزی ترجیحاً تا تراز $2a_{1g}$ وارد می‌شوند و به همین دلیل است که ساختار مسطح مربعی برای اتم‌های مرکزی d^8 اهمیت زیادی دارد.

مثال: LGO های برهمکنش پیوندی سیگمای لیگاند با فلز مرکزی در مربع مسطح (D_{4h}) را رسم نمایید.

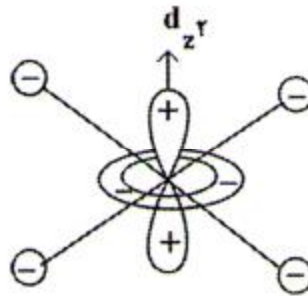
حل:



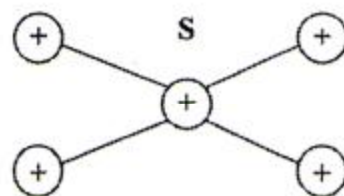
$$LGO_{px} = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_x - s_{-x})$$



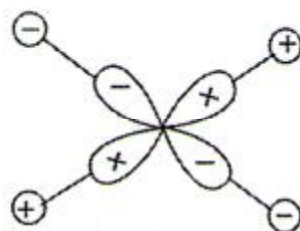
$$LGO_{py} = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_y - s_{-y})$$



$$LGO_{dz^2} = \frac{C}{2}(-s_x - s_{-x} - s_y - s_{-y})$$



$$LGO_s = \frac{1}{2}(s_x + s_{-x} + s_y + s_{-y})$$



$$LGO_{dx^2-y^2} = \frac{1}{2}(s_x + s_{-x} - s_y - s_{-y})$$

* نکته: با وجود اینکه در مربع مسطح، لیگاندهایی در راستای z وجود ندارد ولی چون هاله منفی روی صفحه xy است پس برای آن LGO در نظر می‌گیریم و چون اوربیتال کاملی نیست، از ضریب C استفاده می‌کنیم.

4-8- تئوری π برگشتی یا π -back bonding :

طبق این تئوری لیگاندها براساس ماهیت به سه دسته تقسیم می‌شوند:

1- δ -donor

2- π -donor و δ -donor و π -base : لیگاندهای ضعیف با فلز با عدد اکسیداسیون بالا

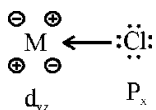
3- π -acceptor و δ -donor و π -acid : لیگاندهای قوی با فلز با عدد اکسیداسیون پایین

NH_3 : دارای یک جفت الکترون آزاد است پس لیگاند δ دهنده یا δ -donor است.

هر لیگاندی که اتم دهنده‌اش فقط یک جفت الکترون آزاد داشته باشد و در نزدیک اتم دهنده، اوربیتال مولکولی π یا اتم دهنده، **d** خالی نداشته باشد لیگاند δ -دونور است.

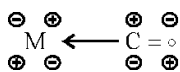
- π -donor - δ -donor : هر لیگاندی که اتم دهنده‌اش بیش از یک جفت الکترون آزاد داشته باشد به استثنای آب

لیگاند δ دهنده π - دهنده است. مثل OH^- ، O^{2-} ، ox^{2-} ، NH_2^- و SO_4^{2-} .



- π -acceptor - δ -donor : هر لیگاندی که دارای اوربیتال مولکولی π نزدیک اتم دهنده باشد لیگاند δ -دونور - π

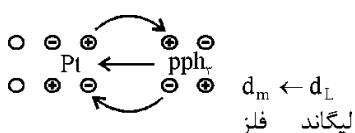
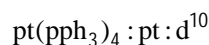
پذیرنده است. مثل Co ، CN^- ، **phen**، **bpy** فتانترولین و N_3^- .



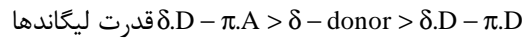
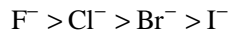
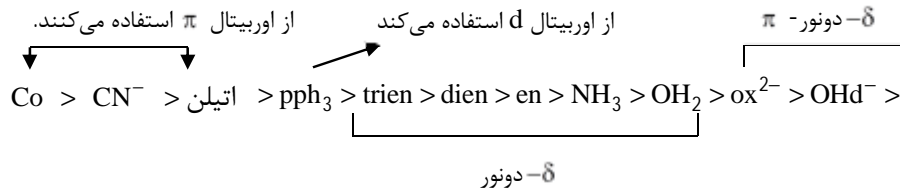
نکته: چون نیکل d^{10} است با ورود 4 گروه کربونیل، بار فلز بیشتر شده بنابراین باید بار اضافی را برگرداند. اما اوربیتالهای

π از الکترون پر است. بنابراین برگشت الکترون به اوربیتال ضد پیوندی π^* صورت می‌گیرد.

pph_3 الکترونهای خود را به فلز می‌دهد و دانسیته بار را زیاد می‌کند سپس فلز الکترونها را از دست می‌دهد.



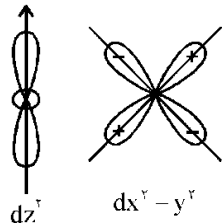
8-5- سری اسپکترو شیمیایی لیگاند:



8-6- نظریه میدان بلور: C.F.T Crystal Field Theory

دو فرض، پایه و اساس این نظریه را تشکیل می‌دهد:

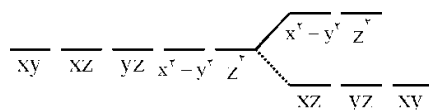
1- لیگاندها فقط در راستای اوربیتالهای روی محوری به فلز نزدیک می‌شوند.



2- برهم کنش لیگاند و فلز صرفاً یک برهم کنش الکتروستاتیک است. $\oplus \ominus$

طبق این نظریه لیگاندها به عنوان بار نقطه‌ای منفی و فلز به عنوان بار نقطه‌ای مثبت در نظر گرفته می‌شود. لیگاند به سمت فلز نزدیک می‌شود (در راستای اوربیتالهای روی محوری) تا پیوند تشکیل شود. پس از تشکیل پیوند بین الکترونهای لایه ظرفیت فلز و بار نقطه‌ای منفی، میدان دافعه الکترونها به وجود می‌آید. به این میدان دافعه الکترونی اصطلاحاً میدان بلور گویند. این میدان دافعه الکترونی در راستای اوربیتالهای $dx^2 - y^2$ و dz^2 بیشترین مقدار است. به همان اندازه‌ای که اوربیتالهای روی محوری ناپایدار شدند اوربیتالهای بین محوری **dx_y** و **dx_z** و **dy_z** باید پایدار شوند. الگوی شکافتگی اوربیتالهای **d** به صورت زیر است:

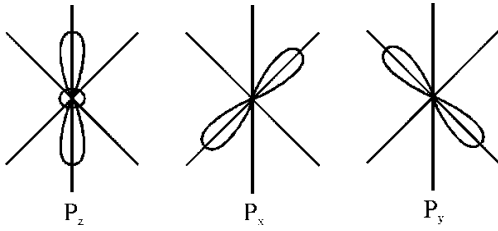
نکته: اختلاف انرژی این دو دسته اوربیتال را برابر فاکتوری به نام **Dq** در نظر می‌گیریم.



3 اوربیتال پایین را با t_{2g} و دو دسته بالایی را با eg نشان می‌دهیم.

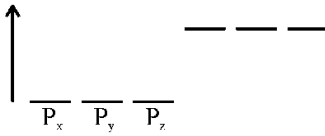
الگوی شکافتگی اوربیتال s در میدان اکتاهدرال کدام است؟ اوربیتال s در هیچ میدانی شکافته نمی‌شود.

الگوی شکافتگی اوربیتال p در میدان اکتاهدرال رسم کنید.



میدان دافعه در راستای محور z با دو لیگاند و y با دو لیگاند و x با دو لیگاند است و چون با هم برابر است شکافته

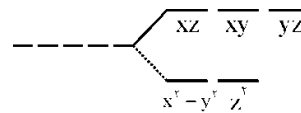
نمی‌شود و تنها سطح تراز انرژی در اکتاهدرال مقداری بالا می‌رود.



شکافتگی اوربیتالهای d در میدان تتراهدرال چگونه است؟

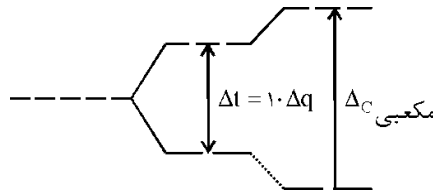
ML_4

$CoCl_4^{2-} : d_{h.s}^7$



شکافتگی اوربیتالهای d را در میدان مکعبی ترسیم کنید.

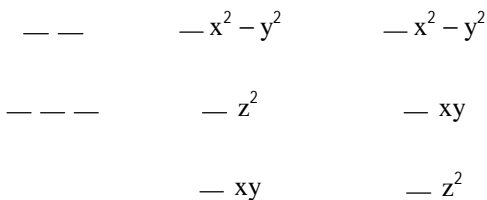
$ML_8 : D_{4h}$

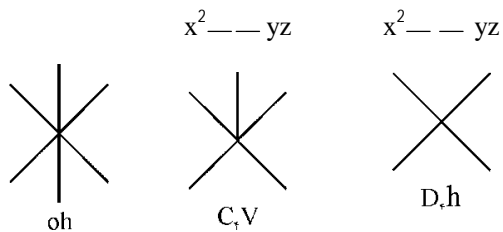


$$\Delta_c = 2\Delta_t$$

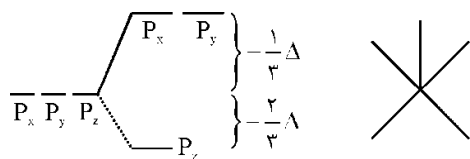
$$10Dq_c = 2(10Dq_t)$$

شکافتگی اوربیتالهای d را در میدانهای D_{4h} و C_{4v} رسم کنید.





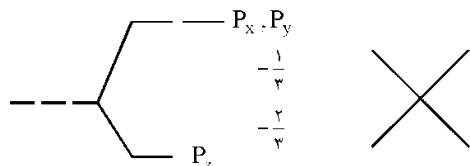
شکافتگی اوربیتالهای **p** در میدان C_{4v} را ترسیم کنید.



در راستای محور **Z** (اوربیتال) p_z

فقط یک لیگاند وجود دارد. در نتیجه در راستای p_z دافعه کمتر است و پایدارتر است.

شکافتگی اوربیتالهای **p** در میدان D_{4h} را رسم کنید.



در راستای p_z شکافتگی به مراتب بیشتر است.

شکافتگی اوربیتالهای **d** در میدان D_{3h} را رسم کنید.

— z^2

— $xy, x^2 - y^2$

— xz, yz

xz و yz همیشه این دو اوربیتال هم‌ارزند.

شکافتگی اوربیتالهای **d** در میدان D_{4d} را رسم کنید.

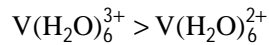
— xz, yz

— $xy, x^2 - y^2$

— dz^2

8-9- عوامل موثر بر $10Dq$:

1- عدد اکسیداسیون: با افزایش عدد اکسیداسیون، طول پیوند فلز با لیگاند کوتاهتر می شود و $10Dq$ نیز افزایش می یابد.



2- عدد کوئوردیناسیون:

با افزایش عدد کوئوردیناسیون، $10Dq$ افزایش می یابد. هر چقدر تعداد لیگاند بیشتر باشد میدان بلور هم بیشتر شده پس $10Dq$ افزایش می یابد. به همین دلیل $10\Delta q$ در اکتاهدراال بیشتر از تتراهدرال است.

$$\Delta O = \frac{9}{4} \Delta t \quad \Delta c = 2\Delta t \quad \text{مکعبی}$$

هشت وجهی

$$\Delta o > \Delta c > \Delta t$$

واحد $Dq =$ کیلوکیزر kk

$$1kk = \frac{10000}{\lambda(nm)} \quad 1cm^{-1} = 1k$$

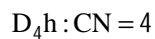
3- بار مؤثر هسته:

هر چه بار مؤثر هسته فلز بیشتر باشد لیگاند را با قدرت بیشتری به سمت خود کشیده و میدان دافعه لیگاند افزایش یافته $10Dq$ زیاد می شود.



نکته: $10Dq$ عناصر واسطه سری سوم 75 درصد بیشتر از عناصر سری اول است و $10Dq$ عناصر واسطه سری دوم 25 درصد بیشتر از سری اول است.

4- شکل هندسی کمپلکس:



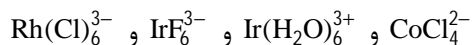
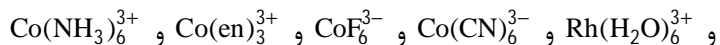
آرایش مسطح مربعی یک آرایش $I.s$ است و آرایش چهاروجهی یک آرایش $h.s$ است.

5- ماهیت لیگاند:

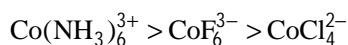
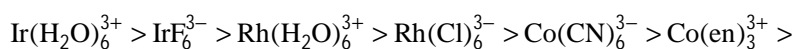
لیگاندهای δ دنور - π پذیرنده بیشترین $10Dq$ را دارند.

$\delta\text{donor} - \pi\text{acceptor} > \delta\text{donor} > \delta\text{donor} - \pi\text{donor}$

مثال: کمپلکس‌های زیر را برحسب 10Dq مرتب کنید.

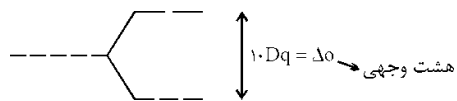


نکته: 10Dq عناصر با کوئوردیناسیون 6 بیشتر از عدد کوئوردیناسیون 4 است.



10-8 - انرژی پایدار میدان بلور: CFSE: Crystal Field Stabilization Energy

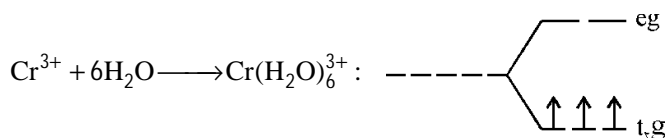
میزانی که کمپلکس از یون آزاد پایدارتر می‌شود را با CFSE نشان می‌دهند.



$$(\text{CFSE})_{\text{oh}} = N_{t_{2g}}(-4Dq) + N_{e_g}(+6Dq)$$

\downarrow تعداد الکترونهايي که در t_{2g} هستند. \downarrow تعداد الکترونهايي که در e_g هستند.

مثال:



$\text{CFSE} = 3(-4Dq) + 0 = -12Dq$

1-10-8 - محاسبه CFSE در کمپلکس‌های اکتاهدرال پراسپین High spin

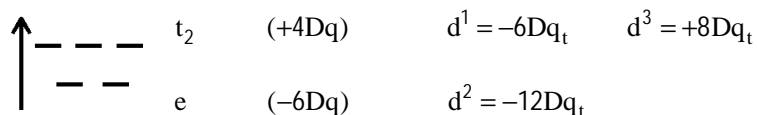
$d^1 = -4Dq$ $d^2 = -8Dq$ $d^3 = -12Dq$ $d^4_{\text{h.s.}} = -6Dq$

$d^5_{\text{h.s.}} = 0$ $d^6_{\text{h.s.}} = -4Dq$ $d^7_{\text{h.s.}} = -8Dq$

نکته: در آرایش تتراهدرال فقط پراسپین (high spin) داریم زیرا فاصله شکافتگی یا Δ_t خیلی کوچک است و

الکترونها به راحتی می‌توانند به e_g بروند.

$(\text{CFSE})_{\text{Td}} = N_e(-6\Delta_{q_t}) + N_t(-4\Delta_{q_t})$



2-10-8- محاسبه CFSE در آرایش هشت وجهی کم اسپین یا **low spin**:

چنانچه لیگاند قوی باشد می تواند در سطح t_{2g} الکترونها را جفت کند و تا زمانی که t_{2g} پر نشده وارد **eg** نمی شود. در حالت کم اسپین انرژی دیگری به **CFSE** اضافه می شود که به انرژی دافعه بین الکترونی در زمان جفت شدن اوربیتال مربوط است و به انرژی جفت شدن که با **p** نشان می دهند مربوط است.



$d^4_{h.s}$

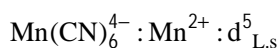
$d^4_{L.s}$

$$CFSE = -12\Delta q + 6\Delta q$$

$$CFSE = -16\Delta q + p$$

$$CFSE = -6\Delta q$$

مثال: مطلوب است محاسبه **CFSE** در کمپلکس منگنز سیانید مقابل:



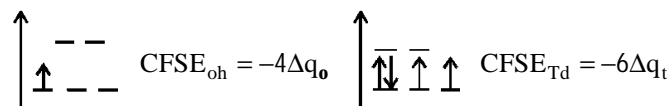
نکته: CN لیگاند قوی است $\Leftarrow L.s$

$$CFSE = -20\Delta q + 2p$$

11-8- انرژی پایداری میدان بلور: OSSE: Octahedral site stabilzatin energy:

$$OSSE = (CFSE)_{oh} - (CFSE)_{Td}$$

مثال: d^1 در چه ساختاری پایدارتر است؟ **Td** یا **oh**؟



نکته: برای مقایسه این دو انرژی باید واحدها یکی باشند بنابراین Δq_t را به Δq_o تبدیل می کنیم. برای این کار از این

معادله استفاده می کنیم:

$$\Delta q_o = \frac{4}{9} \times \Delta q_t$$

$$\Delta q_o = -6\Delta q_t \times \frac{4}{9} = \frac{-24}{9} \Delta q_o$$

$$-4\Delta q_o > \frac{-24}{9}\Delta q_o$$

پایدارتر است.

$$OSSE = -4\Delta q_o + \frac{24}{9}\Delta q_o = -1/4\Delta q_o$$

d^1 در اکتاهدرال به اندازه $-1/4$ پایدارتر است.

مثال: d^2 در چه ساختاری پایدارتر است؟

$$CFSE_{oh} = -8\Delta q_o$$

$$\Delta q_t = -12\Delta q_t$$

$$OSSE = -8\Delta q + \frac{48}{9}\Delta q$$

$$\Delta q_o = -12 \times \frac{4}{9} = \frac{-48}{9}\Delta q_t$$

$-8\Delta q_o > \frac{-48}{9}\Delta q_o$ ساختار اکتاهدرال پایدار تر است.

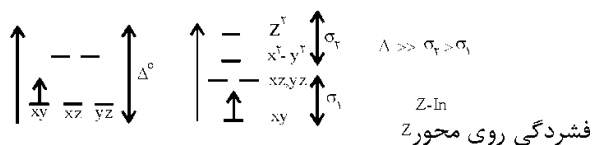
12-8- انحراف یا واپیچش یان تیلر : The Jahn-Teller Distortion

چنانچه در یک آرایش الکترونی، تعداد الکترونهاى منفرد کمتر از تعداد سطوح همتراز باشد انحراف یان تیلر رخ می دهد.

1-12-8- انحراف یان تیلر در ساختار اکتاهدرال:

آرایش های $d^{10}, d^8, d^5_{h.s}, d^6_{L.s}, d^3, d^0$ انحراف یان تیلر ندارند.

مثال: انحراف یان تیلر را در d^1 نشان دهید.



نکته: اگر الکترون در اوربیتال xy قرار گیرد لیگاندهایی که در راستای x و y نزدیک یک الکترون داخل xy می شوند

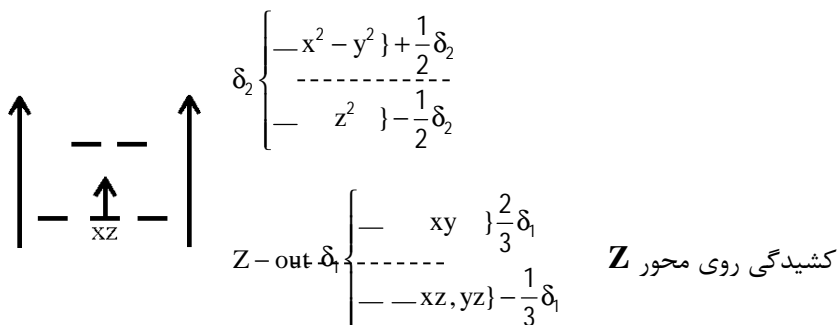
دافعه زیاد شده طول پیوند زیاد می شود. در نتیجه میدان کم شده و اوربیتال پایدار می شود. شکافتگی بالا را $Z-In$

می گویند.

$$xz, yz \text{ — — } \left. \right\} + \frac{1}{3}\delta_1 \qquad \text{— } z^2 \left. \right\} + \frac{1}{2}\delta_2$$

$$xy \rightarrow -\frac{2}{3}\delta_1 \quad -x^2 - y^2 \rightarrow +\frac{1}{2}\delta_2$$

اگر اوربیتال **xz** پر باشد به صورت زیر شکافته می شود که به آن **Z-out** می گویند.



آرایش الکترونی d^1 انحراف یان تبلر از نوع **In** است زیرا به اندازه $\frac{2}{3}\delta_1$ پایدار می شود در حالیکه در **Z-out**

پایداری به اندازه $\frac{1}{3}\delta_1$ است. هم **Z-In** و هم **Z-out** دارای گروه Δ_4h هستند.

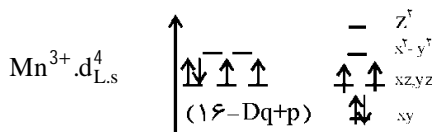
مثال: انحراف یان تبلر در d^2 را نشان دهید.



مثال: در کمپلکس $Cr(H_2O)_6^{2+}$ چه نوع انحرافی وجود دارد؟

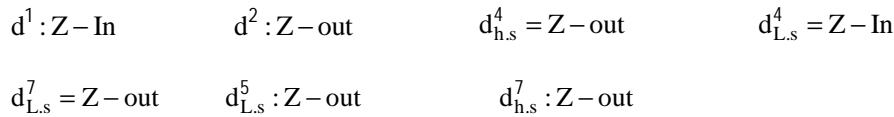
طبق تئوری هم **Z-In** هم **Z-out** دارد ولی تجربه نشان داده انحراف یان تبلر **Z-out** دارد.

مثال: انحراف یان تبلر در $Mn(CN)_6^{3-}$ چیست؟

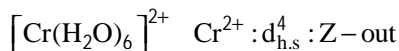


مثال d^1 است یعنی دارای **Z-In** است.

نکته: d^1 و $d_{L,s}^4$ و $d_{h,s}^6$ دارای انحراف **Z-In** هستند.



مثال: کدام یک از این دو کمپلکس انحراف یان تبلر را شدیدتر نشان می دهد؟

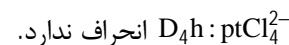
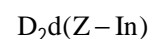
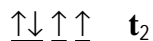
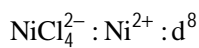


نکته: انحراف ناشی از **eg** شدیدتر است. زیرا اوربیتالهای روی محوری در تشکیل پیوند به کار می روند.

8-12-2- انحراف یان تبلر در کمپلکس های چهاروجهی:

شکافتگی در چهاروجهی عکس هشت وجهی است. به این انحراف، بیفنوئیدی می گویند.

گروه نقطه ای از **Td** به D_2d کاهش می یابد.



8-13- شواهد تجربی اثبات نظریه میدان بلور (شکافتگی اوربیتالهای d):



طبق تئوری فقط یک انتقال الکترونی باید دیده شود.

در حالیکه در تجربه طیف جذب الکترونی این کمپلکس 2 انتقال را نشان می دهد.

نکته: انتقال الکترونی v_1 دیده نمی شود زیرا در t_2g شکافتگی کم است.

انتقال الکترونی از **xy** به $x^2 - y^2$ مجازتر است.

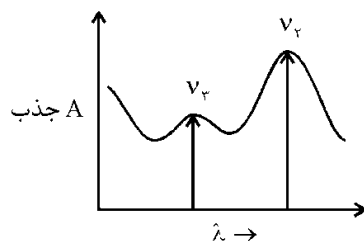
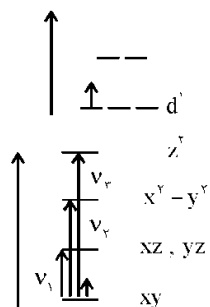
از **xy** به Z^2 زیرا در v_2 الکترون از صفحه **xy** با چرخش 45° به $x^2 - y^2$

می رود. اما در v_3 باید از یک صفحه به صفحه دیگر برود. بنابراین شدت v_2 از v_3

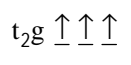
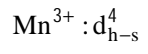
v_3 بیشتر است.

انحراف یان تبلر در این کمپلکس ناشی از t_2g است که ضعیف است بنابراین در

طیف جذب الکترونی به صورت یک شولدر (شانه) در v_3 دیده می شود.



مثال: در کمپلکس $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ چند انتقال الکترونی وجود دارد؟

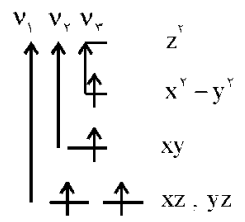


در این ساختار که بدون انحراف یان تبلر نشان داده شده یک الکترون می تواند از t_{2g} به eg

منتقل شود بنابراین فقط یک انتقال الکترونی داریم.

در d_{h-s}^4 انحراف یان تبلر Z.out داریم:

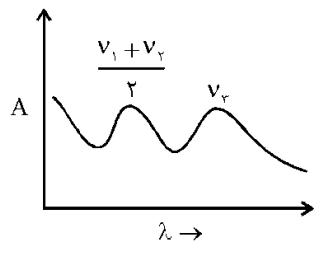
سه انتقال الکترونی خواهیم داشت.



نکته: شکافتگی در t_{2g} کم است بنابراین انتقال v_1 و v_2 در یکجا با هم ظاهر می شوند.

یک پیک یا انتقال

$$\frac{v_1 + v_2}{2} \rightarrow$$

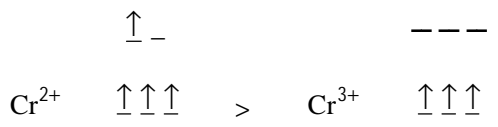


2- شعاع یونی:

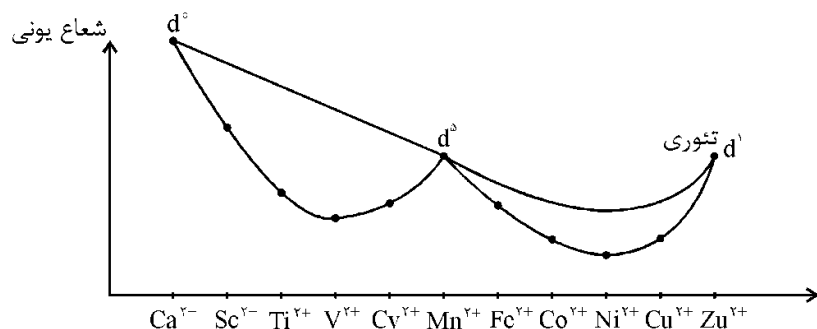
با وارد شدن الکترون در eg شعاع یونی افزایش یافته، ترکیب ناپایدار می شود.

با وارد شدن الکترون در t_{2g} شعاع یونی کاهش یافته، ترکیب پایدار می شود.

مثال: شعاع $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ را با $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ مقایسه کنید.



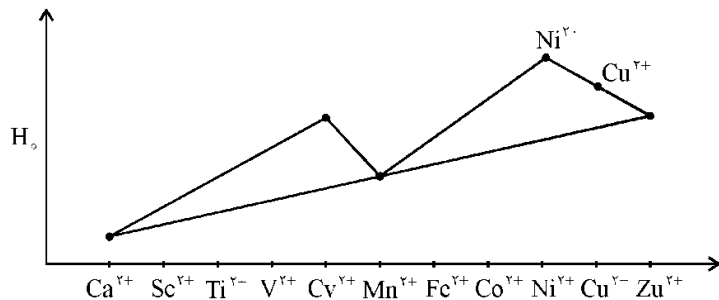
در هر دوره از جدول تناوبی، با افزایش بار مؤثر هسته، شعاع یونیکاهش می یابد.



طبق این نمودار: در آرایش d^0 و d^5 و d^{10} نتایج تئوری با تجربی همخوانی دارد زیرا **CFSE** در آنها صفر است. با وارد شدن الکترون در t_{2g} ترکیب پایدارتر شده و لیگاند را با قدرت بیشتری به طرف خود می کشد و شعاع یونی کاهش می یابد.

3- انرژی شبکه (Ligasion):

با کاهش شعاع یونی، بر هم کنش فلز- لیگاند افزایش یافته، انرژی شبکه نیز افزایش می یابد.



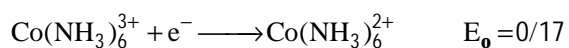
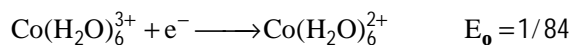
4- شاهد الکتروشیمیایی:

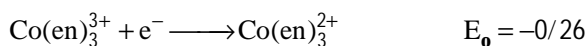
هر چقدر انرژی پتانسیل احیاء کمتر باشد سیستم پایدارتر است. به طور کلی سیستمهای δ - π donor **acceptor** قویترین لیگاندها را دارند و بیشترین $10\Delta q$ و کمترین E_0 را دارند.

مثال: ترکیبات زیر را برحسب E_0 مرتب کنید.



جواب: $1 > 2 > 3 > 4$





درواقع برحسب $10\Delta q$ به صورت مقابل است: $4 > 3 > 2 > 1$

14-8- نارسائی‌های نظریه میدان بلور:

1-14-8- نارسائی‌های نظریه میدان بلور:

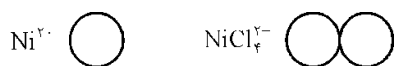
برهم کنش Co^{3+} با F^- بیشتر است یا pph_3 طبق نظریه میدان بلور، برهم کنش الکتروستاتیکی بار مثبت با بار منفی بیشتر است یعنی برهم کنش Co^{3+} با F^- قوی‌تر است. اما در تجربه عکس این مطلب صادق است. زیرا pph_3 لیگاند δ^- دهنده π پذیرنده است و می‌تواند π برگشتی انجام دهد پس برهم کنش آن بیشتر است.

2-14-8- اثر انبساط الکترونی Nephelaaxtic effect:

Ni^{2+} پارامتر دافعه الکترونی بیشتری دارد یا NiCl_4^{2-} ؟

B پارامتر دافعه الکترونی در یون

پارامتر دافعه الکترونی در کمپلکس **B'**

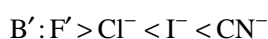
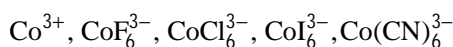


در واقعیت $B' < B$ است. طبق نظریه فاجانس وقتی لیگاند به فلز کوئوردینه می‌شود قدری از ابر الکترونی لیگاند توسط فلز کشیده می‌شود در نتیجه الکترونها فلز نمی‌توانند وارد فضای لیگاند شوند. لیگاند، فضای بیشتری در اختیار الکترونها فلز قرار می‌دهند بنابراین دافعه الکترونی در مورد الکترونها فلز کاهش می‌یابد در نتیجه $B > B'$ است. نکته: برای تصحیح این عیب نظریه میدان بلور، تئوری میدان لیگاند LFT مطرح شد.

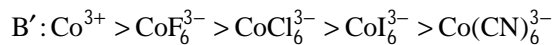
LFT:

در **CFT** برهم کنش لیگاند و فلز صرفاً الکتروستاتیکی است در حالی که در **LFT** علاوه بر برهم کنش الکتروستاتیکی، قدری هم خصلت کووالانسی وارد می‌شود.

مثال:



فضایی که فلوتور در اختیار الکترون فلز قرار می‌دهد بسیار کم است.



لیگاندهای δ -donor π -acceptor فضای بیشتری در اختیار الکترون فلز قرار می‌دهند (به خاطر پیوند π برگشتی)، لذا دافعه بیشتر است.

اما در **CFT** چون بر هم کنش صرفاً الکتروستاتیکی است پس میزان دافعه برای همه گونه‌ها یکسان است.

3-14-8- نارسایی در توجیه خواص آنتی فرو مغناطیسی

نکته: برای درک بهتر مفهوم بالا لازم است شیمی مغناطیسی بررسی شود.

4-14-8- شیمی مغناطیسی

در بررسی میدان مغناطیسی اتم‌ها، تمام توجه به حرکت الکترون‌هاست و به هسته کاری نداریم.

موارد را براساس خصوصیات مغناطیسی به چند دسته تقسیم می‌کنند: پارامغناطیس - دیامغناطیس - فرومغناطیس - آنتی فرو مغناطیس - فری مغناطیس

1- مواد پارامغناطیس: دارای خصوصیات زیر هستند:

الف) در صورت قرار گرفتن در میدان مغناطیسی در راستای خطوط میدان (موازی با خطوط) قرار می‌گیرند.

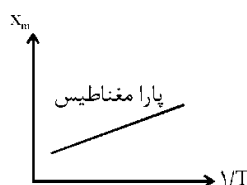
ب) جسم پارامغناطیس باعث نزدیک‌تر شدن خطوط قوای مغناطیسی به هم می‌شود.



ج) در صورت قرار گرفتن در یک میدان مغناطیسی غیرهمگن به سمت میدان با شدت بالاتر کشیده می‌شود.

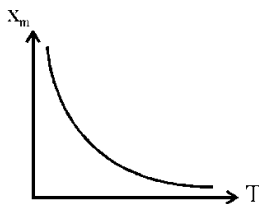
د) منشأ خاصیت پارامغناطیس اوربیتالی است که حاوی الکترون فرد است.

و) با افزایش درجه حرارت، خصلت پارامغناطیس کم می‌شود.



رابطه کوری - وایس

$$x = \frac{C}{T \pm \theta}$$

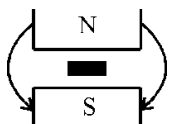


ثابت کوری $\chi = \frac{C}{T}$

2- اجسام دیامغناطیس:

الف) در صورت قرار گرفتن در میدان مغناطیسی عمود بر خطوط قوای مغناطیسی قرار می‌گیرند.

ب) خطوط قوی مغناطیس را از هم دور می‌کنند.



ج) در صورت قرار گرفتن در میدان مغناطیسی غیرهمگن به سمت میدانهای با شدت پایین‌تر، کشیده می‌شود.

د) منشأ خاصیت دیامغناطیس، اوربیتالهای پر از الکترون است.

و) با افزایش درجه حرارت، خصلت مغناطیسی بدون تغییر باقی می‌ماند.

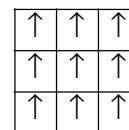
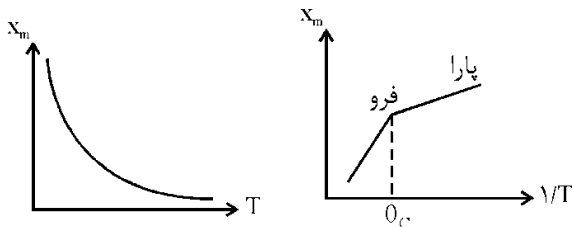
3- اجسام فرومغناطیس:

الف) خصلت مغناطیسی آن به مراتب شدیدتر از اجسام پارامغناطیس است.

ب) با افزایش درجه حرارت، خصلت مغناطیسی با شدت بیشتری کاهش می‌یابد.

دمایی که در آن، یک جسم فرومغناطیس به پارامغناطیس تبدیل می‌شود درجه حرارت کوری θ_c نامیده می‌شود.

ج) منشأ خصلت فرومغناطیس، پدیده درون حوزوی هستند نه درون اوربیتالی و تمام الکترونها هم‌جهتند.

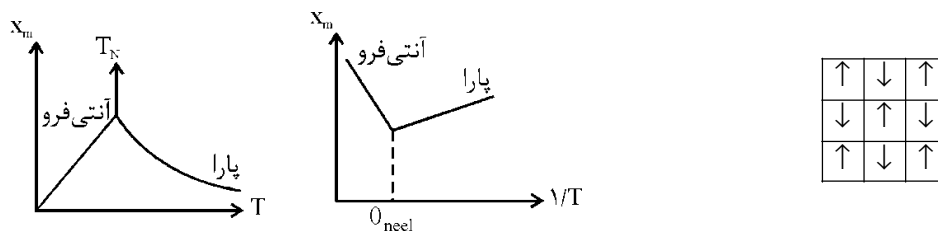


4- اجسام آنتی فرومغناطیس:

الف) این خصلت منحصرأ در حالت جامد و بلوری وجود دارد.

ب) با افزایش درجه حرارت، این خصلت زیاد می‌شود. درجه حرارتی که در آن، آنتی فرومغناطیس به پارامغناطیس تبدیل می‌شود درجه حرارت نیل است.

الکترونها در این حالت خلاف جهت هم هستند.



5- اجسام فری مغناطیسی:

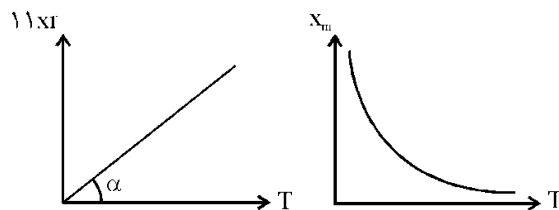
این مواد بین حالت فرو مغناطیس و آنتی فرومغناطیس هستند.

8-14-4- قانون کوری - وایس

با بررسی خواص پارامغناطیسی بسیاری از مواد گازی و محلول رقیق مواد جامد و مایع مواد پارامغناطیس در دماهای مختلف رابطه زیر را بدست آوردند.

C_m : مقدار ثابت ویژه جسم پارامغناطیس است به نام ثابت کوری.

x_m : تأثیرپذیری مولی: یک مقدار کمی برای محاسبه خاصیت مغناطیسی.

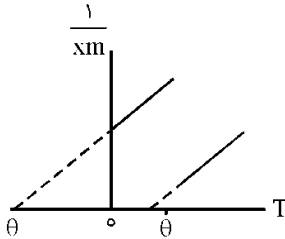


$$\frac{1}{C_m} = \tan \alpha \text{ که مهم آن است}$$

اگر بتوان به کمک ترازوی مغناطیسی گوی تأثیرپذیری جسم را اندازه گرفت می‌توان به راحتی C_m را محاسبه کرد.

$$C_m = x_m \cdot T$$

رابطه کوری - وایس به صورت معادله $\frac{1}{x_m} = \frac{T-\theta}{C_m}$ بیان می‌شود. θ دمای وایس است. اکسیدها، هالیدها، سولفات‌ها، نیترات‌ها و کلرات‌ها از این قانون پیروی می‌کنند.



مثال: اگر دی‌اکسید پرازئودیمیوم (PrO_2) از قانون کوری - وایس پیروی کند و ثابت کوری آن $6/25$ باشد تأثیرپذیری مغناطیسی آن را در دمای 23°C حساب کنید.

$$\theta = 104^\circ\text{C}$$

$$T = 23 + 273 = 296\text{K}$$

$$\frac{1}{x_m} = \frac{296 - 104}{6/25} = 30/72 \quad x_m = 3/255 \times 10^{-2} \text{ (cgs)}$$

مثال: گشتاور مغناطیسی یک کمپلکس $5/92\text{B.M}$ است. کدام یک از گزینه‌های زیر فرمول صحیح آن را نشان می‌دهد؟



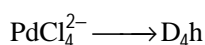
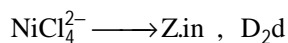
جواب: $5/92 = \sqrt{2(2+5)}$ یعنی تعداد الکترونهای منفرد 5 عدد است یعنی $d_{h.s}^5$

مثال: کدام گزینه پارامغناطیس است؟

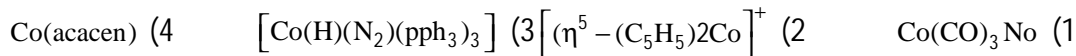


مثال: **Ni** و **Pt** جزء یک گروه از عناصر جدول تناوبی هستند ولی کمپلکس‌های NiCl_4^{2-} و PtCl_4^{2-} از نظر خواص

مغناطیسی، رنگ و شکل هندسی متفاوت هستند. گروه نقطه‌ای این دو یون چیست؟



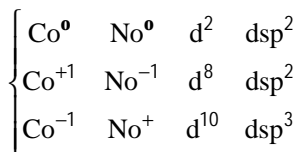
مثال: کدام گزینه پارامغناطیس است؟



جواب: (1)

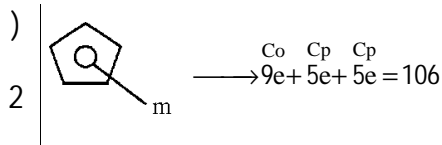
دیامغناطیس است. زیرا لیگاند δ دهنده π پذیرنده است.

ساختار مسطح مربعی و هیبرید dsp^2 است.



(2) دیامغناطیس $d^6_{L.S}$: Co^{3+} یک بار منفی دارد: $\eta^5\text{Cp}$

این لیگاند دارای 6- (یونی) و 5- (کوالانسی) است.



(3) Co^+ : $d^8_{L.S}$

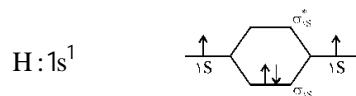
(4) Co^{2+} , $d^7_{L.S}$, dsp^2 مسطح مربعی

8-15 - نظریه اوربیتال مولکولی: Mot: Molecular orbital Theory

8-15-1- برای رسم دیاگرام اوربیتال‌های مولکولی مولکولهای جور هسته 14 الکترون و کمتر از 14 الکترون به صورت

زیر عمل می‌کنیم:

1- رسم دیاگرام اوربیتال مولکولی H_2 :



$$\text{B.O} = \frac{n_b - n_a}{2} : \text{B.O}$$

n_b = تعداد الکترونهای اوربیتال مولکولی پیوندی =

n_b = تعداد الکترونهای اوربیتال مولکولی چند پیوندی =

نکته: اوربیتال‌های s و p و d و f اوربیتال‌های اتمی و اوربیتال‌های δ و δ^* و π و π^* و σ و σ^* مولکولی هستند.

اوربیتالهای ضدپیوندی را با * نشان می‌دهیم.

یعنی بین دو اتم هیدروژن یک پیوند سیگما برقرار است. $B.O = \frac{2-0}{2} = 1$

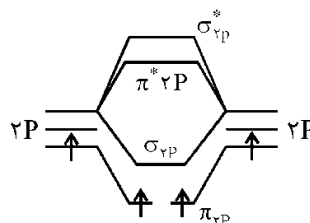
HOMO: بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده δ_{1s}

LUMO: پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده δ_{1s}^*

مثال:

مولکول B_2 : $5B = 1s^2 2s^2 2p^1$

لایه ظرفیت



$B.O = \frac{2-0}{2} = 1$

پارامغناطیس

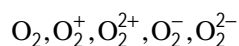
نکته: در آرایش‌های 14 الکترون و کمتر از 14 الکترون، امکان همپوشانی جانبی بیش از همپوشانی محوری است.

بنابراین ابتدا پیوند π تشکیل می‌شود سپس پیوند سیگما.

(مهم) به طور کلی ترسیم دیاگرام اوربیتال مولکولی دو اتمی بور هسته به صورت زیر است:

| | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|
| δ_{2p}^* — | بیش از 14 الکترون | δ_{2p}^* — |
| π_{2p}^* — — | | π_{2p}^* — — |
| δ_{2p} — | | π_{2p} — — |
| π_{2p} — — | | δ_{2p} — |
| δ_{2s} — | | δ_{2s} — |
| δ_{1s}^* — | | δ_{1s}^* — |
| δ_{1s} — | | δ_{1s} — |
| δ_{1s} — | | δ_{1s} — |

مثال: برحسب انرژی و طول پیوند مرتب کنید.



نکته: هر چه درجه پیوند بیشتر، قدرت پیوند بیشتر و طول پیوند کمتر است.

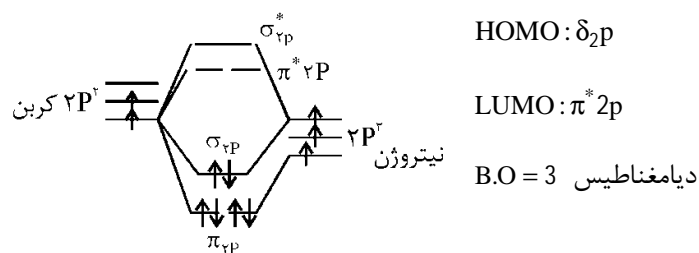
2-15-8- ترسیم دیاگرام اوربیتال مولکولی در مولکولهای دو اتمی ناجور هسته:

اتمى که الکترونکاتیوتر است در سطح انرژی پایین تر قرار می گیرد در نتیجه اوربیتال مولکول پیوندی همیشه ماهیت اتم الکترونکاتیوتر را داراست و اوربیتال ضد پیوندی ماهیت اتم کم الکترونکاتیوتر را می گیرد.

$$6 + 7 + 1 = 146$$

بار یون

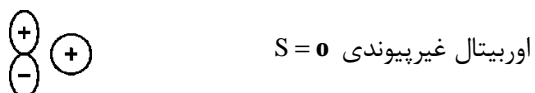
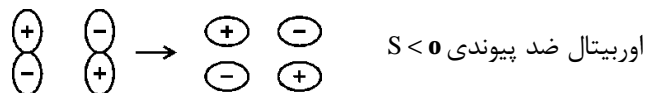
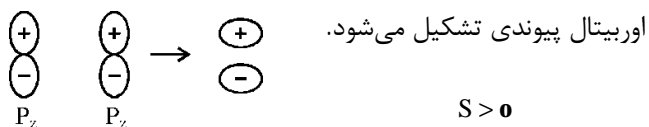
مثال:



نکته: از مجموع الکترونهاى ظرفیتی کربن و نیتروژن (2+3) و یک بار منفی شش الکترون به دست می آید. به همین دلیل دیامغناطیس است.

8-16- انواع همپوشانی

همپوشانی را با علامت S نشان می دهند.

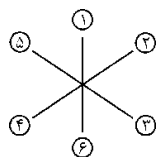


8-17- ترسیم دیاگرام اوربیتالهای مولکولی برای کمپلکسهای هشت وجهی:

در نظریه V.B.T اوربیتالهای فلز باید تغییر کنند تا اوربیتالهای هم ارز جهت تشکیل پیوند فراهم شود ولی در نظریه M.O.T اوربیتالهای لیگاند دستکاری می شوند و در نتیجه اوربیتالهایی موسوم به SALC تشکیل می شوند. در این مبحث، SALC را در O_h و C_{4v} و D_{4h} بررسی می کنیم.

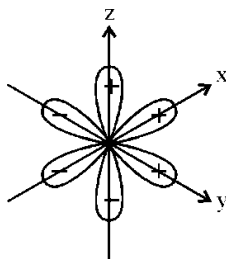
Symmetry Adapted of Linear Combination SALC -1-17-8: ترکیب خطی منطبق با تقارن

SALC -1 در o_h : 6 لیگاند با هم جمع شده و یک تابع موج ایجاد می کند که بتواند با اوربیتال S بر هم کنش کند. در این مورد فقط پیوند سیگما را در نظر می گیریم.



$$(SALC)_S = \frac{1}{\sqrt{n^2 + \dots}} [\delta_1 + \delta_2 + \delta_3 + \delta_4 + \delta_5 + \delta_6]$$

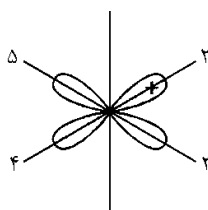
$$= \frac{1}{\sqrt{6}} [\delta_1 + \delta_2 + \delta_3 + \delta_4 + \delta_5 + \delta_6]$$



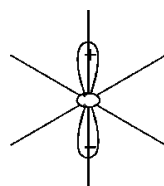
$$(SALC)_{pz} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\delta_1 - \delta_6]$$

$$(SALC)_{px} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\delta_2 - \delta_4]$$

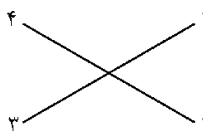
$$(SALC)_{py} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\delta_3 - \delta_5]$$



$$(SALC)_{dx^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{4}} [\delta_2 + \delta_4 - \delta_3 - \delta_5]$$



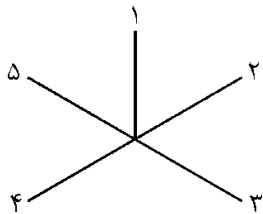
$$(SALC)_{dz^2} = \frac{1}{\sqrt{2^2 + 2^2 + 2^2 + 2^2 + 2^2 + 2^2}} [2\delta_1 + 2\delta_6 - \delta_3 - \delta_4 - \delta_5 - \delta_2]$$



نکته: $(SALC)_{dz^2}$ در کمپلکس مسطحی مربع:

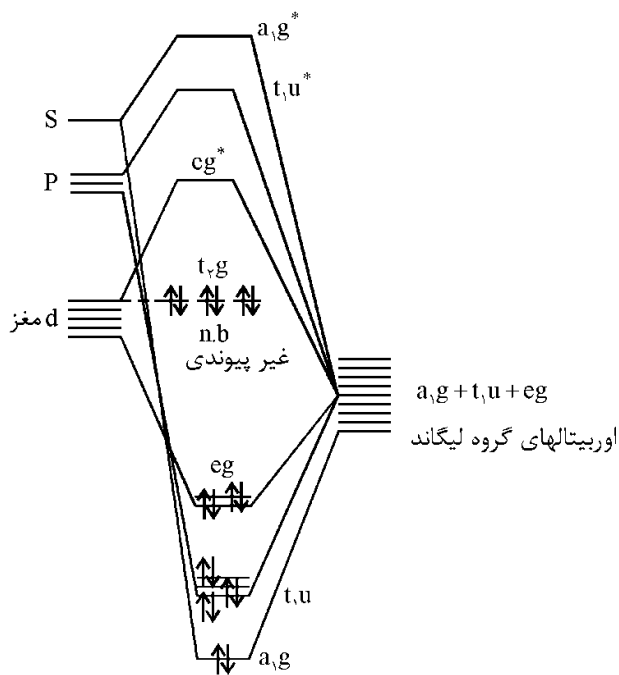
$$(SALC)_{dz^2} = \frac{1}{\sqrt{4}} [-\delta_1 - \delta_2 - \delta_3 - \delta_4] = -\frac{1}{2} [\delta_1 + \delta_2 + \delta_3 + \delta_4]$$

نکته: SALC مربوط به اوربیتالهای p_z و d_{z^2} در کمپلکس ML_5 با تقارن C_{4v} بنویسید.

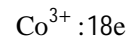
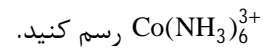


$$(SALC)_{pz} = \frac{1}{\sqrt{1^2}} [\delta_1] = \delta_1$$

$$(SALC)_{dz} = \frac{1}{\sqrt{8}} [2\delta_1 - \delta_2 - \delta_3 - \delta_4 - \delta_5]$$



مثال: دیاگرام اوربیتال مولکولی را در کمپلکس



$(SALC)_s$ با اوربیتالهای **S** فلز همپوشانی می‌کند.

به همین دلیل آن را با **g** پنهان می‌دهند.

(مقارن)

$(SALC)_p$ با اوربیتالهای **p** که دارای سه اوربیتال

است با t_{1u} و نامتقارن نشان می‌دهند.

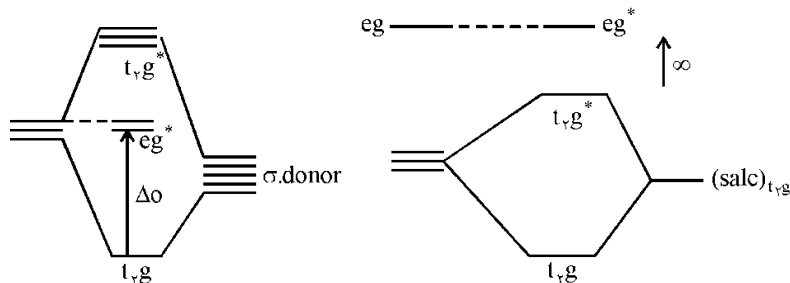
$(SALC)_d$ با اوربیتالهای **d** دارای دو اوربیتال

مقارن و بقیه همپوشانی نکرده‌اند به صورت

غیرپیوندی باقی می‌مانند.

نکته: فاصله بین t_{2g} و eg را با Δ_o یا Δ_g نشان می‌دهند.

$2\Delta_o$ - ترسیم دیاگرام اوربیتال مولکولی در کمپلکس هشت وجهی با لیگاند δ دهنده π - دهنده:



δ دهنده - π دهنده.

نکته: Δo در کمپلکس **oh** با لیگاند δ دهنده π پذیرنده بزرگترین است.

δ دهنده - π دهنده $\delta >$ دهنده $\delta >$ دهنده π پذیرنده

قاعده عدد اتمی مؤثر (قاعده 18 الکترونی) EAN

در شیمی عناصر اصلی با قاعده‌ی هشت تایی لوئیس آشنا شدیم. طبق این قاعده، اگر تعداد الکترون‌های اطراف اتم مرکزی به آرایش گاز نجیب برسد، پایداری حاصل می‌شود. با توجه به اینکه گازهای نجیب به استثناء هلیوم در لایه والانس خود 2 الکترون در اوربیتال s و 6 الکترون در اوربیتال p دارند که در مجموع هشت الکترون می‌شود به آن قاعده‌ی هشت تایی لوئیس گفته می‌شود.

سیچویک با توجه به این مطلب پیش‌بینی کرد که اگر تعداد الکترون‌ها اطراف اتم مرکزی در کمپلکس‌ها به هیجده الکترون برسد (شامل دو الکترون اوربیتال s، شش الکترون در اوربیتال p و ده الکترون در اوربیتال d) این کمپلکس‌ها نیز پایدار می‌شوند. ترکیبات زیادی از این قاعده پیروی می‌کنند که اکثر این ترکیبات آلی - فلزی‌اند. در مورد ترکیبات کنوردینانس کلاسیک، استثناء از این قاعده بیشتر مشاهده می‌شود.

شمارش الکترون‌ها

دو روش برای شمارش تعداد الکترون‌های اطراف اتم مرکزی ترکیبات کمپلکس وجود دارد که شامل روش لیگاند جفت الکترون دهنده و روش لیگاند خنثی است.

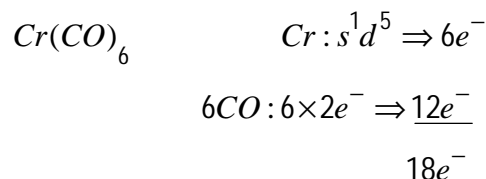
روش لیگاند جفت الکترون دهنده یا روش A (Donor pair ligand method)

در این روش، لیگاندها به عنوان دهنده زوج الکترون به حساب می‌آیند. برای محاسبه تعداد الکترون‌ها باید بار لیگاندها و عدد اکسایش اتم مرکزی محاسبه شود.

مثال 1: کمپلکس $Cr(CO)_6$ چند الکترونی است؟

حل:

با توجه به اینکه لیگاندهای کربونیل خنثی هستند بنابراین عدد اکسایش اتم مرکزی نیز صفر است. کروم در لایه والانس خود شش الکترون شامل یک الکترون اوربیتال 4s و پنج الکترون اوربیتال 3d دارد. هر کدام از لیگاندهای CO نیز یک زوج الکترون به اتم مرکزی می‌دهند که در مجموع هیجده الکترون می‌شود.

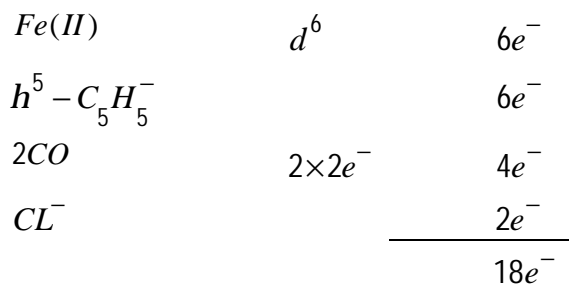


مثال 2: آیا کمپلکس $(h^5 - C_5H_5)Fe(CO)_2Cl$ از قاعده عدد اتمی مؤثر (EAN) پیروی می‌کند؟

حل:

با توجه به اینکه لیگاند $C_5H_5^-$ و Cl^- لیگاندهای آنیونی با بار منفی یک هستند بنابراین عدد اکسایش و یا بار قراردادی روی اتم مرکزی +2 است. اتم آهن هشت الکترون در لایه والانس دارد که با از دست دادن دو الکترون و تبدیل شدن به یون +2 تعداد شش الکترون آن باقی می‌ماند.

لیگاند سیکلو پنتا دی انیل شش الکترون، دو لیگاند کربونیل در مجموع چهار الکترون و لیگاند کربن دو الکترون به اتم مرکزی می‌دهند که در مجموع هیجده الکترون می‌شود و از قاعده‌ی EAN پیروی می‌شود.



روش لیگاند خنثی یا روش B (Neutral Ligand method)

اساس این روش این است که لیگاندها را بدون بار در نظر می‌گیرند و بنابراین نیازی به محاسبه عدد اکسایش اتم مرکزی نیست. در این روش، اگر کمپلکس بار داشته باشد، بار یونی کمپلکس را به صورت منفی بار، (-C) به تعداد الکترون اضافه می‌کنیم. C همان بار کمپلکس می‌باشد.

جدول زیر تعداد الکترون‌هایی که از لیگاند به اتم مرکزی داده می‌شود را نشان می‌دهد.

| لیگاند | Method A | Method B |
|---|-------------------|----------|
| H | $2e^- (H^-)$ | $1e^-$ |
| F, Cl, Br, I | $2e^- (X^-)$ | $1e^-$ |
| OH | $2e^- (OH^-)$ | $1e^-$ |
| CN | $2e^- (CN^-)$ | $1e^-$ |
| $\left\{ \begin{array}{l} NO \\ M-N-O \end{array} \right.$ خمیده | $2e^- (NO^-)$ | $1e^-$ |
| $\left\{ \begin{array}{l} NO \\ M-NO \end{array} \right.$ خطی | $2e^- (NO^+)$ | $3e^-$ |
| CO, PR_3 | $2e^-$ | $2e^-$ |
| NH_3 | $2e^-$ | $2e^-$ |
| H_2O | $2e^-$ | $2e^-$ |
| $=CRR'$ کربن | $2e^-$ | $2e^-$ |
| $CH_2=CH_2$ | $2e^-$ | $2e^-$ |
| $=O$ | $4e^- (O^{2-})$ | $2e^-$ |
| $=S$ | $4e^- (S^{2-})$ | $2e^-$ |
| $h-C_3H_5$ | $2e^- (C_3H_5^+)$ | $3e^-$ |
| $\equiv CR$ | $3e^-$ | $3e^-$ |
| $\equiv N$ | $6e^- (N^{3-})$ | $3e^-$ |
| یون اسیان | $4e^-$ | $4e^-$ |
| $h^5-C_5H_5$ | $6e^-, C_5H_5^-$ | $5e^-$ |
| $h^7-C_7H_7$ | $6e^-, C_7H_7^+$ | $7e^-$ |



در روش **B** برای کمپلکس‌هایی که لیگاند هابتو کئوردینه شونده دارند، تعداد الکترون به سادگی برابر با هابتوسیتته است.

علاوه بر این، در هر دو روش به ازاء پیوند یگانه فلز - فلز به هر اتم فلزی یک الکترون و به ازاء پیوند دوگانه فلز - فلز به هر اتم دو الکترون و به همین ترتیب اضافه می‌شود.

تعداد الکترون‌های هر کدام از کمپلکس‌های زیر به هر دو روش **A** و **B** محاسبه شده است.

| | Method A | | Method B | |
|---|------------------|---------------------------|------------------|---------------------------|
| $Mn(CO)_6^+$ | Mn^+ | $6e^-$ | Mn | $7e^-$ |
| | $6CO$ | $12e^-$ | $6CO$ | $12e^-$ |
| | | <u>$18e^-$</u> | بار - | <u>$-(+1)$</u> |
| | | | | $18e^-$ |
| $[(h^5 - C_5H_5)Fe(CO)_2]^{-1}$ | Fe | $8e^-$ | Fe | $8e^-$ |
| | $h^5 - C_5H_5^-$ | $6e^-$ | $h^5 - C_5H_5^-$ | $5e^-$ |
| | $2CO$ | <u>$4e^-$</u> | $2CO$ | $4e^-$ |
| | | $18e^-$ | بار - | <u>$-(-1)$</u> |
| | | | $18e^-$ | |
| برای هر کدام از منگنزاها به صورت زیر است: | | | | |
| $[(CO)_5Mn - Mn(CO)_5]$ | | | Mn | $7e^-$ |
| | Mn | $7e^-$ | $5CO$ | $10e^-$ |
| | $5CO$ | $10e^-$ | $Mn - Mn$ | <u>$1e^-$</u> |
| | $Mn - Mn$ | <u>$1e^-$</u> | | $18e^-$ |
| | $18e^-$ | | | |

مثال 3: کدامیک از کمپلکس‌های زیر از قاعده‌ی EAN پیروی می‌کنند؟

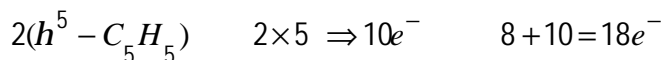
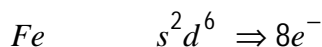
حل:

الف) $[ClMn(CO)_5]$ (روش A)

با توجه به لیگاند Cl^- عدد اکسایش اتم مرکزی +1 است. بنابراین Mn^+ تعداد $56e^-$ لیگاند CO در مجموع ده الکترون و لیگاند Cl^- دو الکترون که در مجموع هیجده الکترون می‌شود. بنابراین از قاعده عدد اتمی مؤثر پیروی می‌شود.

ب) $(h^5 - C_5H_5)_2Fe$ (روش B)

آهن در لایه والانس خود هشت الکترون دارد و دو لیگاند سیکلوپنتا دی انیل در مجموع 10 الکترون را تأمین می‌کنند.



از قاعده‌ی عدد اتمی مؤثر پیروی می‌کند.

ج) $V(CO)_6$ (روش B)

V در لایه والانس خود پنج الکترون دارد ($4s^2 3d^3$) شش لیگاند کربونیل در مجموع دوازده الکترون فراهم می‌کنند. بنابراین این کمپلکس هفده الکترونی است و از قاعده عدد اتمی مؤثر پیروی نمی‌کند.

مثال 4: با توجه به قاعده‌ی عدد اتمی مؤثر M کدام عنصر است؟ $[M(CO)_3(PPh_3)]^{-1}$

Mn (4) Co (3) Cr (2) Fe (1)

حل: گزینه‌ی «3» صحیح است.

| | |
|---------|---------------------------------------|
| $3CO$ | $6e^-$ |
| PPh_3 | $2e^-$ |
| بار - | $-(-1) = x = 9e^- \Rightarrow s^2d^7$ |
| M | <u>$+x$</u> |
| | $18e^-$ |

مثال 5: برای کمپلکس $H_2M(CO)_4$ فلز M کدام عنصر است؟

Co (4) Fe (3) Mn (2) Cr (1)

حل: گزینه‌ی «3» صحیح است.

با توجه به روش B در لیگاند H هر کدام یک الکترون که جمعاً دو الکترون می‌شود و نیز 4 لیگاند کربونیل تعداد هشت الکترون فراهم می‌کنند. بنابراین فلز مرکزی باید هشت الکترون داشته باشد تا از قاعده عدد اتمی مؤثر پیروی شود. بنابراین گزینه (3) صحیح است.

$$2e^-(2H) + 8e^-(4CO) + x = 18$$

$$x = 8$$

$$s^2d^6 \Rightarrow Fe$$

مثال 6: اگر کمپلکس $(h^5 - C_5H_5)M(CO)_3]_2$ پیوند یگانه $M - M$ داشته باشد، M کدام عنصر

است؟

Co (4) Mn (3) Fe (2) Cr (1)

حل: گزینه‌ی «1» صحیح است.

$$5e^{-} (h^5 - C_5H_5) + 6e^{-} (3CO) + 1e^{-} (M - M) + x = 18e^{-}$$

$$x = 6e^{-}$$

مثال 7: بار کمپلکس $[Ru(CO)_4(SiMe_3)]^Z$ چقدر باشد تا قاعده EAN پیروی شود؟

- (1) (+1) (2) صفر (3) (-1) (4) (-2)

$$8e^{-} (Ru, s^2d^6) + 8e^{-} (4CO) + 1e^{-} (SiMe_3) - (Z) = 18e^{-}$$

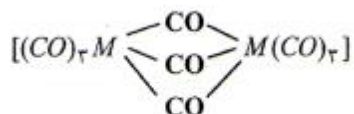
$$17 - (Z) = 18$$

$$Z = -1$$

حل: گزینه‌ی «3» صحیح است.

* نکته: برای کمپلکس‌هایی که لیگاند پل شونده دارند تعداد الکترون‌های لیگاند را به تعداد مراکز اتمی متصل به آن تقسیم می‌کنیم. لیگاند NO را نیز هنگام پل شدن همیشه سه الکترونی حساب می‌کنیم.

مثال 8: برای کمپلکس زیر M چه عنصری می‌تواند باشد؟



- (1) Cr (2) Fe (3) Mn (4) Co

حل: گزینه‌ی «4» صحیح است.

لیگاند CO دو الکترونی است و بنابراین وقتی که به صورت پل متصل شده باشد یک الکترون به هر کدام از اتم‌ها می‌دهد.

$$6e^{-} (3CO \text{ پل غير }) + 3e^{-} (3 \times \frac{2}{2} CO \text{ پل }) + x = 18e^{-}$$

$$x = 9e^{-}$$

$$s^2 d^7$$

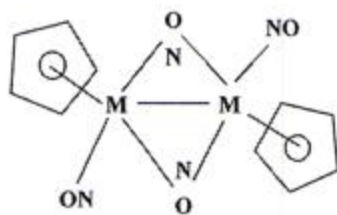
مثال 9: برای کمپلکس زیر M چه عنصری است؟

Cr (1)

Fe (2)

Mn (3)

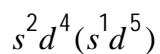
Co (4)



حل: گزینهی «1» صحیح است.

$$x + 5e^- (h^5 - C_5H_5) + 3e^- (\text{NO پل غیر}) + 3e^- (2 \times \frac{3}{2} \text{NO پل}) + 1e^- M - M = 18$$

$$x = 6e^-$$



مثال 10: مقادیر m و n به ترتیب از راست به چپ کدام است؟ $[H_m Fe(CO)_n]$

2 و 4 (4)

3 و 4 (3)

4 و 3 (2)

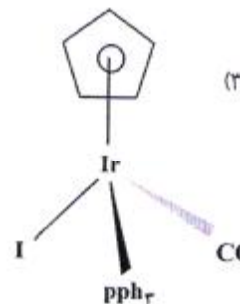
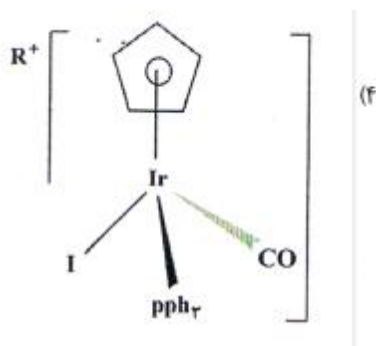
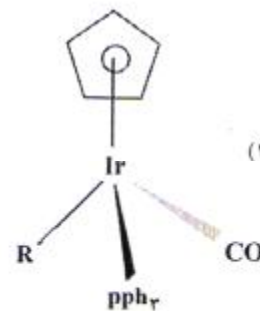
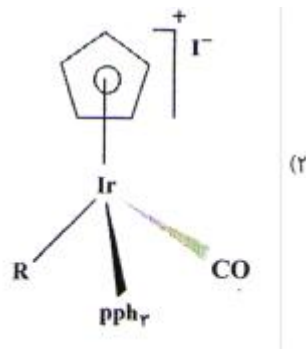
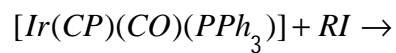
4 و 2 (1)

حل: گزینهی «1» صحیح است.

با توجه به قاعدهی عدد اتمی مؤثر و با توجه به پاسخهای مسئله فقط گزینهی «1» از EAN پیروی می کند.

$$2H(2e^-) + 4CO(8e^-) + Fe(8e^-) = 18e^-$$

مثال 11: محصول واکنش مقابل چیست؟



حل: گزینه‌ی «2» صحیح است.

ماده‌ی اولیه از قاعده $18e^-$ پیروی می‌کند.

Method A

| | |
|---------|---------|
| CP^- | $6e^-$ |
| Ir^+ | $8e^-$ |
| CO | $2e^-$ |
| PPh_3 | $2e^-$ |
| <hr/> | |
| | $18e^-$ |

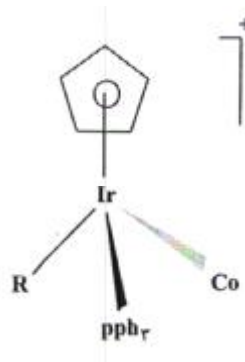
Method B

| | |
|------------------------|---------|
| <i>Ir</i> | $9e^-$ |
| <i>CP</i> | $5e^-$ |
| <i>CO</i> | $2e^-$ |
| <i>PPh₃</i> | $2e^-$ |
| | <hr/> |
| | $18e^-$ |

از بین محصولات داده شده فقط گزینه‌ی «2» $18e^-$ را رعایت می‌کند. بنابراین جواب صحیح گزینه‌ی «2» است.

گزینه‌ی «1» و «3» $19e^-$ و گزینه‌ی «4» بیست الکترونی است.

برای گزینه‌ی «2»



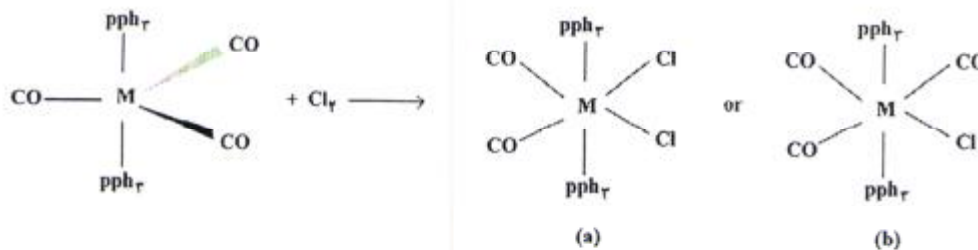
Method A

| | |
|------------------------|---------|
| $h^5 - C_5H_5^-$ | $6e^-$ |
| R^- | $2e^-$ |
| <i>PPh₃</i> | $2e^-$ |
| <i>CO</i> | $2e^-$ |
| Ir^{3+} | $6e^-$ |
| | <hr/> |
| | $18e^-$ |

Method B

| | |
|------------------|---------|
| $h^5 - C_5H_5^-$ | $5e^-$ |
| R | $1e^-$ |
| Ir | $9e^-$ |
| PPh_3 | $2e^-$ |
| CO | $2e^-$ |
| $-charge$ | -1 |
| | $18e^-$ |

مثال 12: با توجه به قاعده‌ی عدد اتمی مؤثر $18e^-$ کدام گزینه صحیح است؟



1) یون فلز M یون Fe^{2+} است و محصول (a) تشکیل می‌شود.

2) یون فلز M یون Fe^{2+} و محصول (b) تشکیل می‌شود.

3) M آهن (0) است و محصول (a) تشکیل می‌شود.

4) M آهن (0) است و محصول (b) تشکیل می‌شود.

حل: گزینه‌ی «3» صحیح است.

با توجه قاعده $18e^-$ خواهیم داشت:

| | |
|----------|---------|
| $3CO$ | $6e^-$ |
| $2PPh_3$ | $4e^-$ |
| M | X |
| | $18e^-$ |

بنابراین X هشت الکترون خواهد داشت و بنابراین $Fe(o)$ است.

در مورد محصولات:

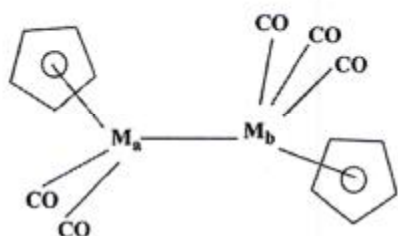
a) Method B

| | |
|----------|---------|
| M | $8e^-$ |
| $2CO$ | $4e^-$ |
| $2PPh_3$ | $4e^-$ |
| $2Cl$ | $2e^-$ |
| | $18e^-$ |

b) Method B

| | |
|----------|---------|
| M | $8e^-$ |
| $3CO$ | $6e^-$ |
| $2PPh_3$ | $4e^-$ |
| Cl | $1e^-$ |
| | $19e^-$ |

مثال 13: با توجه به کمپلکس مقابل، M_a و M_b به ترتیب از راست به چپ کدام اتم است؟



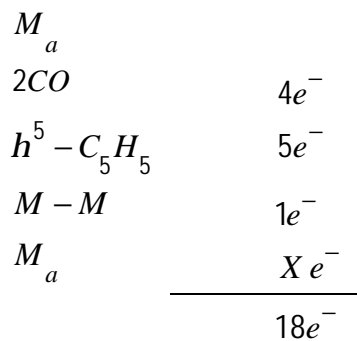
Cr و Fe (1)

Mn و Fe (2)

Cr و Mn (3)

Ni و Cr (4)

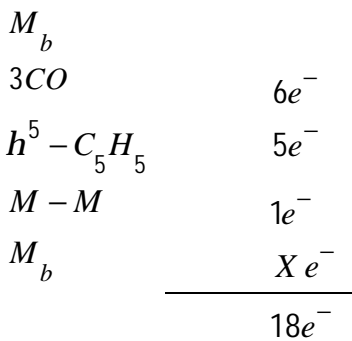
حل: گزینه‌ی «1» صحیح است.



$$Xe^- = 8e^-$$



Fe

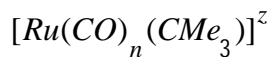


$$Xe^- = 6e^-$$



Cr

مثال 14: با توجه به کمپلکس مقابل مقادیر n و z به ترتیب کدام است؟



4 و صفر

(3) 3 و -1

(2) 4 و -2

(1) 4 و -1

حل: گزینه‌ی «1» صحیح است.

با توجه به قاعدهی $18e^-$ خواهیم داشت:

| | | |
|---------|---------|----------------------|
| Ru | $8e^-$ | |
| $4CO$ | $8e^-$ | |
| CMe_3 | $1e^-$ | |
| بار - | $-z$ | $\Rightarrow z = -1$ |
| | $18e^-$ | |

گزینه‌ی «1» صحیح است. سایر گزینه‌ها از EAN پیروی نمی‌کنند.

مثال 15: کمپلکس $[Fe(bipy)_3]^{2+}$ نسبت به $[Fe(bipy)_2]^{2+}$ پایدارتر است. زیرا:

(1) قاعدهی $18e^-$ را رعایت می‌کند.

(2) انرژی پایداری میدان بلور آن منفی‌تر است.

(3) ساختار منظم‌تری دارد.

(4) گزینه‌ی (1) و (2) صحیح است.

حل: گزینه‌ی «4» صحیح است.

کمپلکس هشت وجهی $[Fe(bipy)_3]^{2+}$ قاعدهی $18e^-$ را رعایت می‌کند.

Method B

| | |
|-----------|---------|
| Fe | $8e^-$ |
| $3bipy$ | $12e^-$ |
| $-charge$ | -2 |
| | $18e^-$ |

علاوه بر این، یون Fe^{2+} در ساختار هشت وجهی کم اسپین انرژی پایداری میدان بلور منفی‌تری $(-24D_q + 2p)$

نسبت به کمپلکس چهار وجهی $[Fe(bipy)_2]^{2+}$ ، $(-4D_{qT_d})$ دارد.

مثال 16: در کمپلکس $[(h^x - C_7H_7)(h^y - C_5H_5)Fe(CO)]$ مقادیر x و y به ترتیب از راست به چپ

کدام است؟

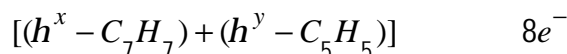
3 و 7 (4

6 و 2 (3

5 و 3 (2

7 و 3 (1

Method B



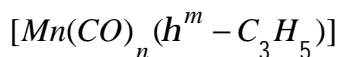
حل: گزینهی «2» صحیح است.

با توجه به قاعدهی $8e^-$ الیگندهای C_7H_7 و C_5H_5 مجموعاً $8e^-$ باید بدهند. بنابراین گزینه‌های «1» و «4»

غلط است. با توجه به اینکه لیگاند C_5H_5 معمولاً به صورت h^3 و h^5 لیگاند C_7H_7 به صورت h^1 و h^3

h^5 و h^7 عمل می‌کند، گزینهی «2» صحیح است.

مثال 17: در کمپلکس زیر مقدارهای m و n به ترتیب از راست به چپ کدام است؟



5 و 5 (4

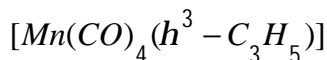
3 و 5 (3

3 و 4 (2

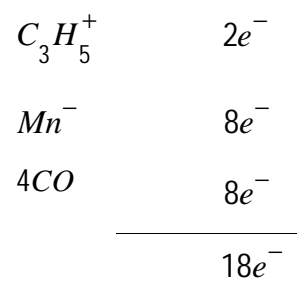
4 و 3 (1

حل: گزینهی «1» صحیح است.

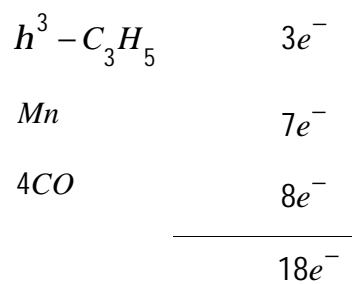
با توجه به قاعدهی $18e^-$ گزینهی «1» صحیح است، سایر گزینه‌ها از قاعدهی $18e^-$ پیروی نمی‌کنند.



Method A



Method B



نکات کلیدی فصل هشتم

- 1- برای نامگذاری ترکیبات کئوردینانس، اول نام لیگاندها به ترتیب حروف الفبا و سپس نام مرکزی آورده می‌شود.
- 2- اگر کمپلکس آنیونی باشد، به آخر نام فلز پسوند «ات» اضافه می‌شود.
- 3- در روش استوک بعد از نام فلز مرکزی، عدد اکسایش آن نوشته می‌شود و در روش اونس باست بعد از نام فلز مرکزی بار کمپلکس آورده می‌شود.
- 4- لیگاندهای پل شونده را با پیشوند m_n نشان می‌دهیم که n تعداد مراکز پل شده است. در ضمن برای $n = 2$ ، عدد 2 را نمی‌نویسیم.
- 5- لیگاندهای آلی که با ابر الکترونی p به اتم مرکزی متصل می‌شوند را با پیشوند h^n نشان می‌دهیم که n تعداد مراکزی است که ابر الکترونی p را در اختیار اتم مرکزی قرار می‌دهند و به هاپتوسیتیه مشهور است.
- 6- اگر تعداد لیگاندها بیش از یکی بود برای لیگاندهای ساده، پیشوندهای دی، تری، تترا و ... استفاده می‌شود و برای لیگاندهای پیچیده پیشوندهای بیس، تریس، تتراکیس و ... استفاده می‌شود.
- 7- لیگاند H_2O اکوا، NH_3 (آمین) و CO کربونیل نام دارد.
- 8- در مورد لیگاندهای دو سر دندانهای، محل کئوردینه شدن به صورت زیر باید مشخص شوند:
 - SCN^- ← تیوسیاناتو - S و یا تیوسیاناتو
 - NCS^- ← تیوسیاناتو - N و یا ایزوتیوسیاناتو
 - NO_2^- ← نیترو - N و یا نیترو
 - ONO^- ← نیترو - O و یا نیتريتو
- 9- برای نامگذاری ساختارهای پلیمری زنجیری ترکیبات کئوردیناسیون از پیشوند کاتنا- m - ... استفاده می‌شود.

فصل نهم: طیف‌های الکترونی کمپلکس‌ها

یکی از روش‌های دستگاهی بسیار مفید برای بررسی و به دست آوردن اطلاعات مفید راجع به ترکیبات کئوردینانس، تکنیک طیف‌بینی الکترونی است.

در تکنیک طیف‌بینی الکترونی، با تاباندن پرتوی نوری با فرکانس‌هایی در محدوده‌ی مرئی و یا فرابنفش، ترکیب موردنظر از حالت پایه الکترونی به یکی از حالت‌های برانگیخته الکترونی انتقال می‌یابد و طول موج منطبق با انرژی لازم برای این انتقال، از طیف جذب می‌شود.

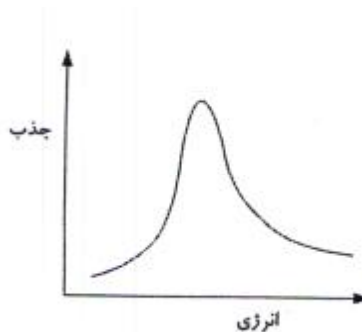
اطلاعات اساسی به دست آمده از تکنیک طیف‌بینی الکترونی کمپلکس‌ها عبارتند از:

1- تعداد پیک‌ها

2- انرژی پیک‌ها (انرژی انتقالات)

3- شدت پیک‌ها

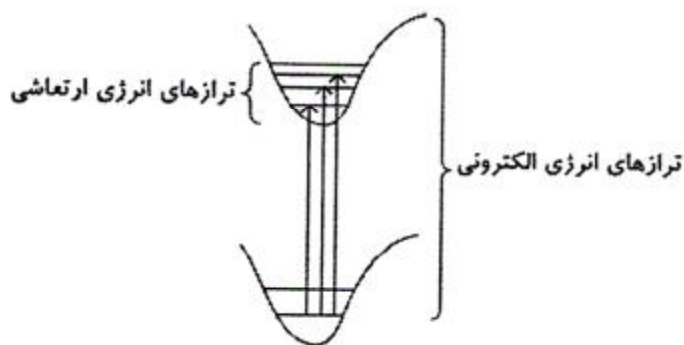
با بررسی این داده‌ها می‌توان اطلاعات بسیار مفیدی راجع به ساختار کمپلکس‌ها به دست آورد. شکل پایین یک طیف الکترونی فرضی را نشان می‌دهد.



یک طیف الکترونی فرضی

همانطور که در شکل بالا نشان داده شده است، طیف الکترونی را معمولاً به صورت نموداری از جذب (Abs) ضریب جذب مولی (ϵ) و یا لگاریتم ϵ بر حسب طول موج (ϵnm) کانس (ϵ^{-1}) یا عدد موجی (cm^{-1}) به دست می‌آورند.

این طیف‌ها معمولاً پهن هستند که دلیل آن انتقال از حالت پایه الکترونی به حالت برانگیخته الکترونی است که چندین حالت ارتعاشی دارد.



انتقال الکترونی همراه با انتقال ارتعاشی

شدت پیک‌ها

در کلیه طیف‌بینی‌ها، شدت انتقالات (شدت پیک‌های مشاهده شده) با توجه به قواعد گزینش که مجاز و یا غیر مجاز بودن انتقال را بررسی می‌کند، مشخص می‌شوند. انتقالات مجاز از شدت‌های بیشتری نسبت به انتقالات غیرمجاز برخوردار است.

قواعد گزینش در مورد طیف‌بینی الکترونی شامل دو قسمت قواعد مربوط به اسپین و قواعد مربوط به اوربیتال است.

قواعد مربوط به اسپین

1- قاعده‌ی $\Delta S = 0$ ، در طول زمن انتقال از حالت پایه الکترونی به حالت برانگیخته الکترونی، الکترون زمان لازم برای تعویض اسپین خود را ندارد. بنابراین انتقالاتی مجاز هستند که چندگانگی حالت پایه و برانگیخته آنها یکسان باشد و بنابراین $\Delta S = 0$ باشد.

2- در هر انتقال الکترونی، فقط یک الکترون از حالت پایه به حالت برانگیخته منتقل می‌شود و انتقال همزمان دو الکترون غیرمجاز است و از شدت بسیار کمی برخوردار است.

قواعد مربوط به اوربیتال

1- قاعده‌ی $\Delta l = \pm 1$ ، انتقالات الکترونی مجاز هستند که برای آنها $\Delta l = \pm 1$ باشد. این انتقالات شامل $s \rightarrow p$ ، $d \rightarrow f$ ، $p \rightarrow d$ و ... است و انتقالات نظیر $s \rightarrow d$ و $d \rightarrow d$ غیرمجاز است. در انتقال $s \rightarrow d$ چون

$\Delta l = 2$ است و در انتقال $d \rightarrow d$ چون $\Delta l = 0$ است، این انتقالات غیرمجازند. منظور از همان عدد کوانتومی اوربیتالی یا عدد سمتی است.

2- قاعده‌ی لاپورت: انتقالاتی مجاز هستند که از نوع $g \rightarrow u$ یا $u \rightarrow g$ باشند و انتقالات $g \rightarrow g$ و $u \rightarrow u$ غیرمجاز هستند.

برای توضیح بیشتر این مطلب، باید گفت که حالت‌های پایه و برانگیخته الکترونی را می‌توان با استفاده از توابع موج معرفی کرد. توابع ریاضی می‌توانند فرد (u) و یا زوج (g) باشند. به عنوان مثال، تابع $y = x$ یک تابع فرد (u) و تابع $y = x^2$ یک تابع زوج (g) است. توابع موج نیز توابع ریاضی هستند و می‌توانند فرد و یا زوج باشند. محاسبات مکانیک کوانتومی نشان می‌دهند که انتقالاتی مجاز هستند که از یک حالت پایه زوج به حالت برانگیخته‌ای که فرد است، صورت بگیرد و یا بالعکس.

در مورد طیف‌بینی الکترونی، قواعد مربوط به اسپین اگر نقض شوند، طیف حاصل شدت بسیار کمتری را نسبت به زمانی که قواعد مربوط به اوربیتال نقض شوند، خواهد داشت.

البته باید توجه داشت که عوامل متعددی می‌توانند این قواعد را کم اثر بکنند که در زیر به بررسی آنها می‌پردازیم.

عوامل مؤثر بر افزایش شدت پیک‌ها

1- جفت شدن ارتعاشی - الکترونی (Vibronic Coupling)

انتقالات الکترونی که در آن $\Delta l = \pm 1$ نباشد، غیرمجازند و بنابراین طبق نظریه مکانیک کوانتومی احتمال این انتقالات صفر است و بنابراین برای کمپلکس‌های عناصر واسطه که انتقالات الکترونی از نوع $d \rightarrow d$ دارند ($\Delta l = 0$) انتقالات نمی‌بایست مشاهده شوند. در ضمن برای کمپلکس‌هایی که مرکز تقارن دارند (مانند کمپلکس‌های هشت وجهی و مسطح مربعی) حالت پایه الکترونی می‌تواند خصلت فرد (u) یا خصلت زوج (g) داشته باشد. برای کمپلکس‌های هشت وجهی هم حالت پایه الکترونی و هم حالت برانگیخته الکترونی، همواره خصلت g دارند و بنابراین انتقالات الکترونی بین حالت‌های پایه و برانگیخته کمپلکس‌های هشت وجهی قاعده‌ی لاپورت را نیز نقض می‌کند و بنابراین باید غیرمجاز باشد ولی این انتقالات مشاهده می‌شوند و بنابراین عامل یا عواملی باعث مجاز شدن این انتقالات می‌شوند و طیف موردنظر مشاهده می‌شود. یکی از این عوامل، جفت شدن حرکت‌های ارتعاشی با انتقالات الکترونی است. حرکت‌های ارتعاشی

باعث می‌شوند مرکز تقارن کمپلکس‌های هشت وجهی در طول مدت انتقال الکترونی به طور لحظه‌ای از بین برود و بنابراین از نظر قاعده‌ی لاپورت ممنوعیت نداشته باشند و بنابراین احتمال انتقالات افزایش یافته و شدت پیک‌ها نیز افزایش می‌یابد.

برای کمپلکس‌هایی که مرکز تقارن ندارند (مانند کمپلکس‌های چهاروجهی) قاعده‌ی لاپورت، نقض نمی‌شود و بنابراین شدت پیک‌ها برای این کمپلکس‌ها بیشتر است.

اختلاط اوربیتال‌های p و d

برای برخی از تقارن‌های کمپلکس‌های عناصر واسطه، برخی از اوربیتال‌های p و اوربیتال‌های d نماد تقارنی یکسانی را در جدول ماهیت دارند. طبق نظریه گروه‌ها، این اوربیتال‌ها می‌توانند با هم اختلاط داشته باشند و بنابراین هم حالت پایه الکترونی و هم حالت برانگیخته الکترونی برای کمپلکس‌های عناصر واسطه خصلت محض d داشته باشند و کمی خصلت p هم داشته باشند و انتقال تا حدودی خصلت $p \leftrightarrow d$ داشته باشد و بنابراین مجاز باشد.

برای کمپلکس‌هایی نظیر هشت وجهی که اوربیتال‌های d و p مدارهای تقارنی مختلفی دارند، برخی از شیوه‌های حرکت ارتعاشی می‌تواند تقارن کمپلکس را از O_h کاهش بدهد و بنابراین اوربیتال‌های d و p تقارن یکسان داشته باشند و انتقال الکترونی مجاز بشود. به عنوان مثال، اگر شیوه ارتعاشی تقارن ساختار هشت وجهی را از O_h به C_{4v} کاهش دهد، برای گروه نقطه‌ای C_{4v} اوربیتال‌های p_x و p_y نماد تقارنی E را خواهند داشت. همچنین اوربیتال‌های dxz و dyz نیز همین نماد تقارنی را خواهند داشت و بنابراین می‌توانند با هم اختلاط داشته باشند و انتقال الکترونی $d - d$ کمی خصلت $p \leftrightarrow d$ خواهد داشت و شدت آن افزایش می‌یابد.

از جمله عوامل دیگری که باعث افزایش شدت طیف‌های الکترونی کمپلکس‌های عناصر واسطه می‌شوند، می‌توان به جفت شدن اسپین - مدار، ربایش شدت و ... اشاره کرد که بحث آنها در این مبحث ضرورتی ندارد.

بررسی دقیق تر طیف‌های الکترونی

همانطور که قبلاً و در مبحث ترم‌های طیفی اتمی راسل - ساندرز اشاره شد، برای بررسی طیف‌های اتمی می‌بایست حالت‌های پایه و برانگیخته اتمی را به دست بیاوریم و انتقالات را بین حالت پایه و حالت‌های برانگیخته بررسی کنیم. اینکه ما انتقالات را بین اوربیتال‌ها در نظر بگیریم، ساده کردن بیش از حد مسئله است و در بسیاری موارد منجر به اشتباه می‌شود. دلیل این مسئله این است که ما از دافعه‌های الکترونی صرف‌نظر کرده‌ایم. به عنوان مثال، اگر برای یک

کمپلکس d^2 هشت وجهی، انتقال الکترونی از یکی از اوربیتال‌های t_{2g} مثلاً dxy به اوربیتال dz^2 که سهم z دارد، انجام گیرد دانسیته الکترونی و دافعه الکترونی را در راستای محور z افزایش می‌دهد. ولی اگر انتقال به اوربیتال $d^2 - y^2$ صورت بگیرد، دافعه‌های الکترونی در راستای محور z افزایش نمی‌یابد. انرژی این دو انتقال با هم متفاوت است. بنابراین ما نمی‌توانیم انتقال الکترونی را به سادگی و بین اوربیتال‌های t_{2g} و e_g نظر بگیریم و باید بین حالت پایه و حالت‌های برانگیخته در نظر بگیریم. برای به دست آوردن حالت‌های پایه و برانگیخته به ترتیب زیر عمل می‌کنیم.

- 1- ابتدا فرض می‌کنیم که یون مرکزی تحت تأثیر لیگاندها قرار ندارد و به صورت اتم گازی است.
- 2- با توجه به اینکه انتقالات الکترونی بین چندگانگی‌های مختلف، غیرمجاز است، حالت پایه الکترونی و حالت‌های برانگیخته‌ای که چندگانگی مشابه با حالت پایه دارند را انتخاب می‌کنیم.
- 3- سپس فرض می‌کنیم که در اثر نزدیک شدن لیگاندها ترم‌های طیفی اتمی شکافتگی حاصل می‌کنند. نحوه‌ی شکافتگی ترم‌های طیفی مانند شکافتگی اوربیتال‌ها است. به عنوان مثال، ترم طیفی برای یون d^1 که D^2 است، مانند اوربیتال d که به دو تراز t_{2g} و e_g ساختار هشت وجهی شکافته می‌شود به دو ترم T_{2g} و E_g شکافته می‌شود.

جدول شکافتگی ترم‌های طیفی مختلف را در میدان هشت وجهی نشان می‌دهد.

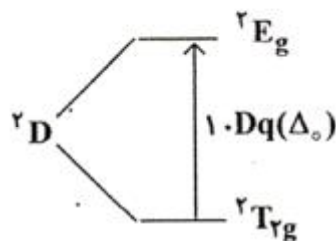
شکافتگی ترم‌های طیفی در میدان هشت وجهی

| ترم طیفی اتمی | ترم‌های طیفی در ساختار O_h |
|---------------|------------------------------|
| S | A_{1g} |
| P | T_{1g} |
| D | T_{2g}, E_g |
| F | T_{1g}, T_{2g}, A_{2g} |

آرایش الکترونی d^1

برای آرایش الکترونی d^1 ترم طیفی اتمی 2D به دست می‌آید. با توجه به جدول (1-14) می‌بینیم که در ساختار O_h ترم طیفی 2D به دو تراز 2E_g و ${}^2T_{2g}$ شکافته می‌شود. برای اینکه بفهمیم کدامیک از این ترم‌ها ترم طیفی حالت پایه است، باید آرایش‌های الکترونی که این ترم‌ها از آن به دست می‌آیند را رسم کنیم.

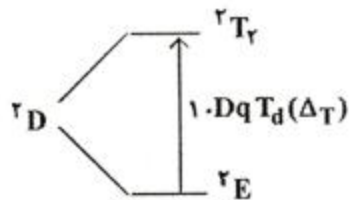
ترم طیفی حالت پایه از آرایش الکترونی $t_{2g}^1 e_g^0$ به دست می‌آید. همانطور که در ترم طیفی اتمی برای حالت‌های تک الکترونی مثلاً s^1 یا d^1 ترم طیفی به صورت مشابه با اوربیتال موردنظر یعنی 2S و 2D به دست می‌آید، برای وضعیت t_{2g}^1 هم ترم طیفی ${}^2T_{2g}$ به دست می‌آید و بنابراین برای حالت برانگیخته هم ترم طیفی 2E_g خواهیم داشت.



شکافتگی ترم طیفی d^1 برای کمپلکس‌های هشت وجهی

انتقال از حالت پایه به برانگیخته یعنی ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ صورت می‌گیرد و انرژی این انتقال برابر $10Dq$ است. برای کمپلکس‌های چهاروجهی همانطور که در مبحث نظریه میدان بلور گفته شد، جای اوربیتال‌های گروه t_2 و e عوض می‌شود و بنابراین ترم طیفی حالت پایه برای کمپلکس‌های چهاروجهی 2E و ترم طیفی حالت برانگیخته 2T_2 خواهد بود.

* نکته: اندیس (g) به دلیل نداشتن مرکز تقارن برای ساختارهای چهاروجهی حذف می‌شود.



شکافتگی ترم طیفی $2D$ برای کمپلکس‌های چهاروجهی

آرایش الکترونی d^2

ترم طیفی حالت اتمی برای آرایش الکترونی d^2 به صورت $1S, 3P, 1D, 3F, 1G$ است. ترم طیفی حالت پایه

$3F$ است و ترم طیفی بعدی که چندگانگی مشابهی دارد، $3P$ است.

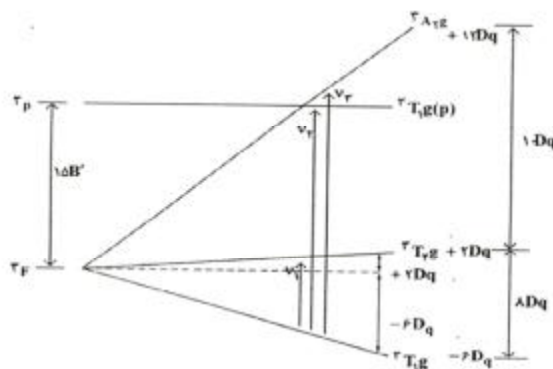
ترم طیفی $3P$ در ساختار O_h شکافتگی ندارد و به $3T_{1g}$ تبدیل می‌شود.

ترم طیفی $3F$ به سه تراز $3T_{2g}, 3T_{1g}$ و $3A_{2g}$ شکافته می‌شود. در مورد ترتیب انرژی این سه تراز باید بدانید که

ترم طیفی T_{2g} همیشه ترم طیفی میانی است و برای آرایش الکترونی d^2 ترم طیفی حالت پایه $3T_{1g}$ است. البته

نظریه گروه‌ها ترتیب این ترازهای انرژی را به دست می‌آورد ولی ما در این قسمت از نتایج این نظریه استفاده می‌کنیم.

شکل (5-14) نحوه‌ی شکافتگی ترم‌های طیفی آرایش d_{oh}^2 را نشان می‌دهد.



شکافتگی ترم‌های طیفی آرایش d^2 در میدان هشت وجهی

با توجه به شکل بالا سه انتقال الکترونی مورد انتظار است که انرژی هر کدام از آنها عبارتند از:

$$v_1 \Rightarrow {}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g} \quad E_1 = 8D_q$$

$$v_2 \Rightarrow {}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}(p) \quad E_2 = 6D_q + 15B' \quad E_3 - E_1 = 10D_q$$

$$v_3 \Rightarrow {}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g} \quad E_1 = 18D_q$$

پارامتر B' که اختلاف انرژی بین حالت‌های 3P و 3F را در این یون نشان می‌دهد جزء پارامترهای راکاه است.

پارامترهای راکاه

پارامترهای راکاه پارامترهایی هستند که برای محاسبه‌ی تفاوت‌های انرژی ترم‌های طیفی به آنها نیاز است. سه نوع پارامتر راکاه وجود دارند که پارامترهای A ، B و C هستند. اختلاف انرژی بین دو ترم طیفی که بالاترین چندگانگی را دارند فقط به پارامتر B بستگی دارد. به عنوان مثال، اختلاف انرژی ترم‌های طیفی 3P و 3F برای عناصر d^2 و 4F و 4P برای عناصر d^3 برابر با $5B$ است. دلیل این مطلب به دافعه کمتر الکترون‌های اتم مرکزی برای کمپلکس‌ها برمی‌گردد. برای کمپلکس‌های عناصر واسطه چون الکترون‌های اتم مرکزی در اوربیتال‌های مولکولی قرار دارند که روی کل مولکول گسترده شده است، بنابراین به دلیل فضای زیادی که این الکترون‌ها در آن حرکت می‌کنند، دافعه کمتری به هم وارد می‌کنند. از اینرو پارامترهای راکاه برای مراکز فلزی در کمپلکس‌ها کوچک‌تر از اتم عنصر موردنظر در فاز گازی است. نسبت پارامتر B' به B را نسبت نفلوکس می‌گویند و با b نشان می‌دهند.

$$b = \frac{B'}{B} < 1$$

B : پارامتر راکاه برای یون در فاز گازی

B' : پارامتر راکاه برای یون در کمپلکس‌ها

برای آرایش‌های الکترونی که چندگانگی متفاوت دارند، پارامترهای دیگر نیز اثر می‌گذارند. به عنوان مثال، اختلاف انرژی

بین ترم طیفی 4F و 2G برای یون d^2 برابر با $4B + 3C$ است. مقادیر پارامترهای راکاه را می‌توان به صورت

تئوری نیز به دست آورد اما اغلب راحت‌تر است که این پارامترها را به صورت تجربی به دست بیاورند.

مثال: برای کدام کمپلکس زیر پارامتر راکاه (B') کوچک تری انتظار می‌رود؟



حل: گزینه‌ی «3» صحیح است.

همانطور که گفته شد، هر چقدر که الکترون‌های اتم مرکزی در فضای گسترده‌تری غیرمستقر شوند دافعه بین الکترون‌ها

کاهش می‌یابد و پارامتر B' کوچک‌تر می‌شود. از بین کمپلکس‌های داده شده کمپلکس $[V(CN)_6]^{3-}$ که لیگاندهای

p -پذیرنده‌ی CN^- دارد می‌تواند دانسیته الکترونی اتم مرکزی را توسط پیوند p -برگشتی روی لیگاندها غیرمستقر

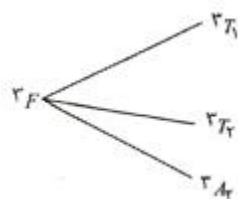
کند و بنابراین پارامتر B' برای این کمپلکس کمترین مقدار را دارد. بنابراین گزینه‌ی «3» جواب صحیح است.

ترتیب شکافتگی اوربیتال‌های d در کمپلکس‌های چهاروجهی برعکس کمپلکس‌های هشت وجهی است. به همین

صورت، ترم‌های طیفی که در آرایش چهار وجهی شکافته می‌شوند نیز شکافتگی معکوس آرایش هشت وجهی دارند. به

عنوان مثال، ترم طیفی 3F برای اتم با آرایش d^2 در کمپلکس‌های چهاروجهی به صورت شکل (14-6) شکافتگی

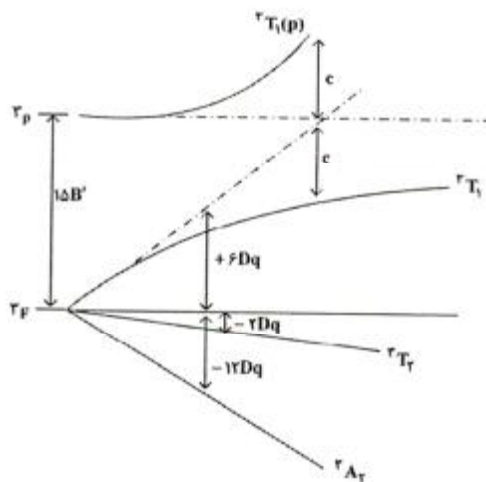
پیدا می‌کند.



شکافتگی ترم 3F در میدان چهاروجهی

بنابراین برای کمپلکس‌های چهاروجهی d^2 نمودار مورد انتظار برای بررسی طیف‌های الکترونی به صورت شکل پایین به

دست می‌آید:



شکافتگی ترم‌های طیفی آرایش d^2 در میدان چهاروجهی

خطوط مقطع، نشان‌دهنده‌ی نحوه‌ی شکافتگی ترم‌های طیفی T_1^3 بدون در نظر گرفتن قاعده‌ی عدم تقاطع ترم‌های طیفی هم نام است. قاعده‌ی عدم تقاطع ترم‌های هم‌نام باعث می‌شود که ترم‌های طیفی هم‌نام همدیگر را قطع نکنند و در اثر نزدیک شدن این ترم‌ها به همدیگر، دافعه‌ای بین این ترم‌ها به وجود بیاید و این ترم‌ها از هم فاصله بگیرند. میزان این واپیچیدگی از خط مستقیم را با C نشان می‌دهند. برای کمپلکس‌های d^2 چهاروجهی نیز سه انتقال الکترونی انتظار داریم:

$$\begin{aligned} v_1 &\Rightarrow {}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2 & E_1 &= 10D_q \\ v_2 &\Rightarrow {}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1 & E_2 &= 18D_q - C \\ v_3 &\Rightarrow {}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(p) & E_3 &= 12D_q + 15B' + C \end{aligned}$$

با استفاده از روابط بالا به راحتی می‌توان پارامترهای D_q ، B و C را به دست آورد.

$$B' = \frac{E_2 + E_3 - 3E_1}{15} \quad \text{or} \quad \frac{v_3 + v_2 - 3v_1}{15}$$

فرمالیسم حفره

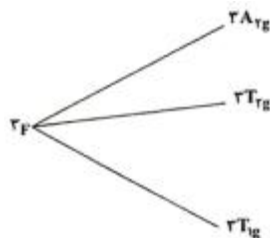
با استفاده از فرمالیسم حفره می‌توان ویژگی‌های آرایش‌های الکترونی که تعداد الکترون در یکی از آرایش‌ها با تعداد حفره (جای خالی الکترون) در دیگری برابر است را به هم ارتباط داد. به عنوان مثال، آرایش الکترونی d^2 دارای دو الکترون در اوربیتال‌های d است. برای آرایش الکترونی d^8 دو حفره (کمبود الکترون) در اوربیتال‌های d وجود دارد.



فرمالیسم حفره

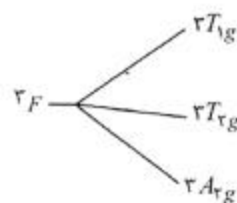
در شکل بالا، حفره‌ها به صورت دایره‌های توخالی نشان داده شده‌اند. این دو آرایش الکترونی طبق فرمالیسم حفره با هم ارتباط دارند. حفره‌ها دقیقاً برعکس الکترون‌ها عمل می‌کنند. به عنوان مثال، الکترون‌ها تمایل دارند پایین‌ترین تراز انرژی را اشغال کنند، ولی حفره‌ها همواره بالاترین اوربیتال‌ها را اشغال می‌کنند. به همین ترتیب، ویژگی‌های دیگری از آرایش‌های الکترونی که طبق فرمالیسم حفره به هم ارتباط دارند را می‌توان به هم ربط داد.

یکی از این ویژگی‌ها، نحوه‌ی شکافتگی ترم‌های طیفی است. نحوه‌ی شکافتگی ترم‌های طیفی آرایش‌های الکترونی که با هم از طریق فرمالیسم حفره ارتباط دارند، عکس همدیگر هستند. به عنوان مثال، در ترم‌های طیفی آرایش الکترونی d^2 در ساختار هشت وجهی ترم 3F به صورت شکل (14-9) شکافتگی حاصل می‌گردد.



شکافتگی ترم طیفی 3F در میدان هشت وجهی برای آرایش الکترونی d^2

بنابراین طبق فرمالیسم حفره شکافتگی ترم طیفی 3F برای کمپلکس‌های d^8 هشت وجهی، عکس شکافتگی فوق است. به شکل پایین دقت کنید.



شکافتگی ترم طیفی 3F در میدان هشت وجهی برای آرایش الکترونی d^8

این ترتیب شکافتگی دقیقاً مانند شکافتگی d^2 ساختار چهاروجهی است. بنابراین می‌توان رابطه‌ی زیر را بین آرایش‌های الکترونی با ساختار هشت وجهی و چهاروجهی نوشت.

$$d^n_{(O_h)} \equiv d^{10-n}_{(T_d)}$$

این رابطه نحوه‌ی شکافتگی ترم‌های طیفی برای آرایش d^n هشت وجهی را با d^{10-n} چهاروجهی یکسان نشان می‌دهد.

$$d^2_{(O_h)} \equiv d^8_{T_d}$$

$$d^8_{(O_h)} \equiv d^2_{(T_d)}$$

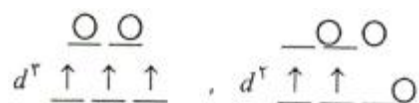
با توجه به فرمالیسم حفره می‌توان گفت که نحوه‌ی شکافتگی آرایش الکترونی d^9 نیز برعکس آرایش الکترونی d^1 است و نیز اینک:

$$d^1_{(O_h)} \equiv T^9_{(T_d)}$$

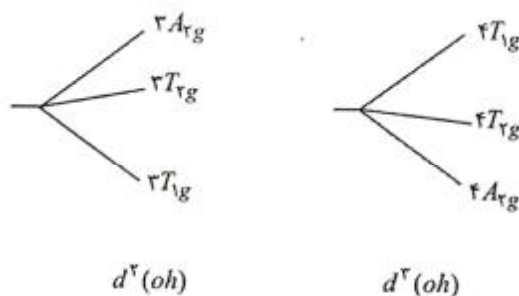
$$d^9_{(O_h)} \equiv d^1_{(T_d)}$$

آرایش الکترونی d^3

آرایش الکترونی d^2 و d^3 را می‌توان در ساختار هشت وجهی و یا چهاروجهی طبق فرمالیسم حفره به هم ارتباط داد.



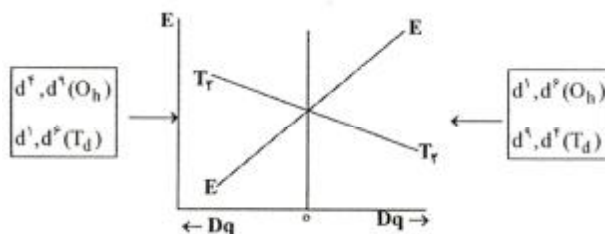
آرایش الکترونی d^2 در این ساختارها دو الکترون دارد و در عوض آرایش الکترونی d^3 دو حفره دارد. همچنین آرایش الکترونی d^3 سه الکترون دارد که در عوض آرایش الکترونی d^2 سه حفره دارد. بنابراین طبق فرمالیسم حفره نحوه‌ی شکافتگی ترم F برای این آرایش‌های الکترونی عکس همدیگر است.



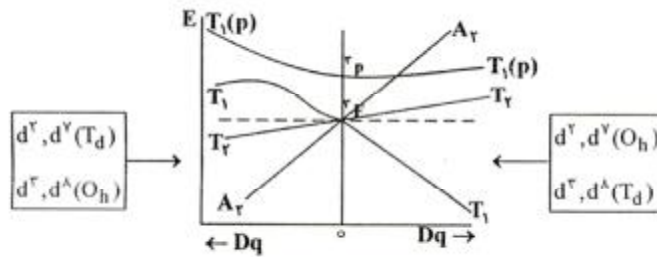
شکافتگی ترم‌های طیفی آرایش d^2 و d^3 در میدان هشت وجهی با استفاده از قاعده فرمالیسم حفره

بنابراین هم اکنون ما می‌توانیم کلیه آرایش‌های الکترونی و نحوه‌ی شکافتگی ترم‌های طیفی آنها را چه در ساختار هشت وجهی و چه در ساختار چهار وجهی به یکدیگر ارتباط دهیم.

نمودارهای شکل 1 و 2 که به نمودارهای اورگل معروف هستند، این ارتباط را نشان می‌دهد.



نمودار ارتباط برای آرایش‌های d^9 و d^6 ، d^4 ، d^1



نمودار ارتباط برای آرایش‌های d^8 و d^7 ، d^3 ، d^2

البته در مورد این نمودارها باید توجه داشت که برای ساختارهای هشت وجهی عبارت g نیز باید اضافه کنیم.

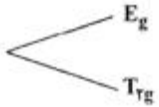
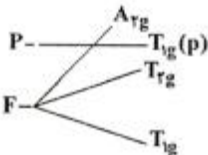
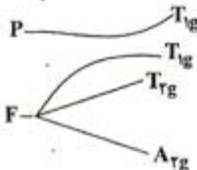

همچنین چندگانگی اسپین را نیز باید به ترم‌های طیفی اضافه کرد.

نمودارهای اورگل برای آرایش‌های الکترونی پراسپین رسم می‌شوند و بنابراین ترم‌های طیفی که چندگانگی اسپین

متفاوت با چندگانگی اسپین حالت پایه دارند، رسم نشده‌اند.

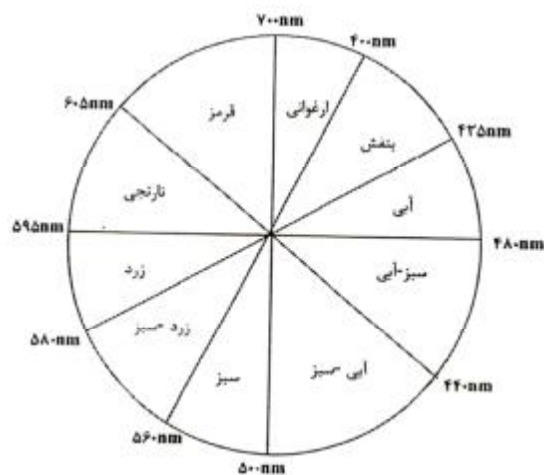
جدول پایین نیز چگونگی شکافتگی جمله‌های طیفی را برای ساختارهای هشت وجهی نشان می‌دهد.

شکافتگی جمله‌های طیفی در میدان هشت‌وجهی برای آرایش‌های $d^1 \dots d^{10}$

| آرایش الکترونی | شکافتگی جمله‌های طیفی | آرایش الکترونی | شکافتگی جمله‌های طیفی |
|----------------------|---|----------------|-----------------------|
| d^1 (الف) |  | d^6 | مانند d^1 |
| d^2 (ب) |  | d^7 | مانند d^2 |
| d^3 وارون (ب) |  | d^8 | مانند d^3 |
| d^4 وارون (الف) |  | d^9 | مانند d^4 |
| d^5 | شکافتگی ندارد | d^{10} | شکافتگی ندارد |

همانطور که گفتیم در نمودارهای اورگل فقط حالت‌های پراسپین را در نظر می‌گیرند. برای کمپلکس‌های کم اسپین باید از دیاگرام‌های تانابه - سوگانو استفاده کرد.

دیاگرام‌های تانابه - سوگانو کلیه وضعیت‌های اسپینی را مدنظر قرار می‌دهد و برای آرایش‌های الکترونی d^4 تا d^7 که هم وضعیت کم اسپین و هم وضعیت پر اسپین دارند، شامل دو قسمت است که این دو قسمت با یک خط عمودی از هم جدا شده‌اند و سمت راست، ترم‌های طیفی آرایش‌های کم اسپین را نشان می‌دهد و سمت چپ، جمله‌های طیفی



قُرس نیوتن برای رنگ‌های مکمل

با توجه به این شکل، اگر به عنوان مثال یک کمپلکس در ناحیه‌ی 435 nm تا 480 nm (ناحیه‌ی آبی طیف) جذب داشته باشد به رنگ زرد که رنگ مکمل نور آبی است دیده می‌شود.

انتقالات الکترونی

انتقال الکترونی به سه دسته تقسیم می‌شوند: 1- انتقال بار (Charge Transfer (CT

2- انتقال درون لیگاند (IMT

3- انتقال میدان لیگاند (L.F.T) Ligand transfer

9-1- انتقال بار:

خصوصیات این انتقال به صورت زیر است: 1- در منطقه uv نزدیک و $visible$ (مرئی) رخ می‌دهد.

2- انتقالات بار دارای شدت فوق‌العاده زیادی هستند و مجازند.

$$A = \epsilon bc \quad \epsilon = \frac{A}{c \times b}$$

ضریب جذب خاموشی یا ضریب جذب مولی

شدت $\epsilon = 1000 - 10000$

3- انتقال بار، پیکهای جذبی فوق‌العاده قوی دارند.

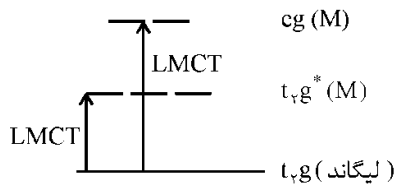
انتقالات بار به دو دسته تقسیم می‌شوند.



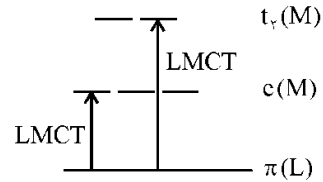
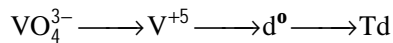
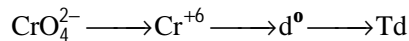
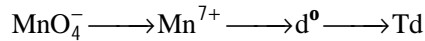
LMCT یا Ligand to Metal Charge Trans. -1



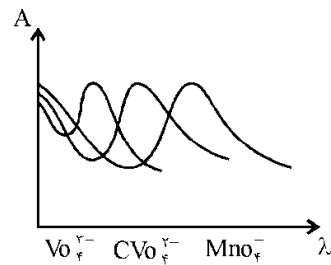
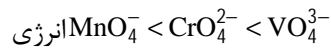
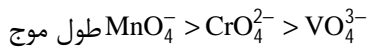
این انتقالات مخصوص کمپلکس‌های حاوی لیگاند δ دهنده - π دهنده می‌باشد. انتقال الکترون از اوربیتال مولکولی که ماهیت لیگاند دارد به اوربیتال مولکولی که ماهیت فلز دارد به نام **LMCT** خوانده می‌شود.



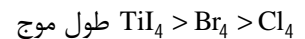
مثال: برحسب انرژی انتقال بار و طول موج انتقال بار کمپلکس‌های زیر را مرتب کنید.



نکته: هر چه عدد اکسایش فلز مرکزی بالاتر باشد، انتقالات بار راحت‌تر صورت می‌گیرد. (انرژی کمتری لازم است).

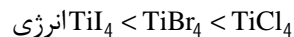


مثال: برحسب انرژی و طول موج انتقال بار مرتب کنید.



نکته: هر چه لیگاند الکترون‌گاتیویته کمتری داشته باشد الکترون راحت‌تر از دست داده و انتقال بار راحت‌تر صورت

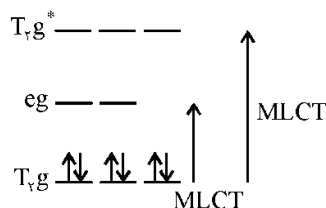
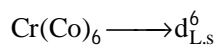
می‌گیرد و هر چه طول موج بیشتر باشد انرژی کمتر است.



2- Metal to Ligand Charge Trans. یا MLCT

در مورد کمپلکس‌هایی که دارای لیگاند δ دهنده - π پذیرنده هستند صورت می‌گیرد.

مثال:



9-2- انتقالات میدان لیگاند یا LFT: ($d \leftrightarrow d$)

این انتقالات ناشی از شکافتگی اوربیتالهای **d** در میدان لیگاند است. این نوع انتقالات غیرمجازند. به طور کلی قواعدی موسوم به قواعد انتخاب در مورد هر نوع انتقالی وجود دارد که شامل دو دسته‌اند.

1- قاعده انتخاب اسپین: انتقالی مجاز است که در جریان آن، اسپین تغییر نکند یا به عبارتی چندگانگی اسپین ثابت باقی بماند.

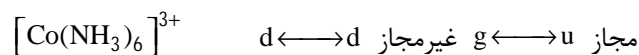
$\Delta s = 0$



نکته: پدیده‌ای وجود دارد که انتقال غیرمجاز را تا حدی مجاز می‌کند و آن مکانیسم کوپلاژ اسپین- اوربیت است. البته شدت آنها بسیار کم است. $(100-1000)_{T_d}$ و $(10-100)_{O_h}$

2- قاعده انتخاب اوربیتال یا تقارن یا قاعده زوجیت یا قاعده لاپورت:

در کمپلکس‌های دارای مرکز تقارن، انتقال الکترون بین دو اوربیتال که نسبت به مرکز تقارن هم علامت باشند غیرمجاز است.



مجاز $s \longleftrightarrow p$ غیرمجاز $g \longleftrightarrow g$

مجاز $d \longleftrightarrow p$ غیرمجاز $s \longleftrightarrow s$

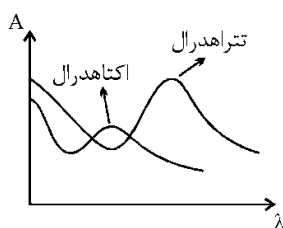
نکته: دلیل رنگی بودن ترکیبات کوئوردیناسیون انتقال $d \longleftrightarrow d$ است.

نکته: قواعدی وجود دارند که قطعیت قاعده انتقال غیرمجاز $d \longleftrightarrow d$ را از بین می‌برد:

1- مکانیسم حذف مرکز تقارن

2- مکانیسم جفت شدن ویبرونیک

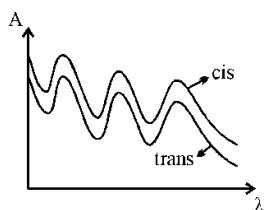
3- مکانیسم ربودن شدت



مثال: کدام نمودار انتقال الکترونی زیر مربوط به آرایش Td و کدام مربوط به oh است؟

اکتاهدرال مرکز تقارن دارد بنابراین انتقالات آن نیز غیرمجاز است. هر انتقالی که

غیرمجاز باشد اگر بر اثر یکی از سه مکانیسم فوق مجاز شود شدت آن بسیار کم است.



مثال: کدام انتقال زیر مربوط به $CiS[Co(en)_2F_2]^+$ و $trans$ است؟

CiS مرکز تقارن ندارد و دارای انتقالات الکترونی مجاز است.

بنابراین شدت آن بیشتر است.

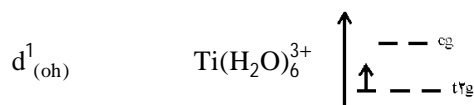
نکته: d^0 و d^5 و d^{10} در هر دو شکل Td و oh انتقال الکترونی ندارند.

3-9- دیاگرام اورگل و تانابه - سوگانو:

یک روش برای نشان دادن انتقالات الکترونی در کمپلکس‌های پراسپین طراحی شده که به دیاگرام اورگل (**orgel**)

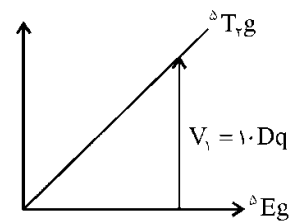
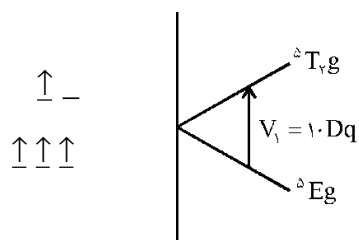
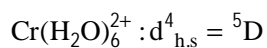
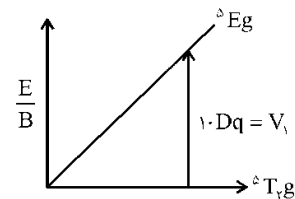
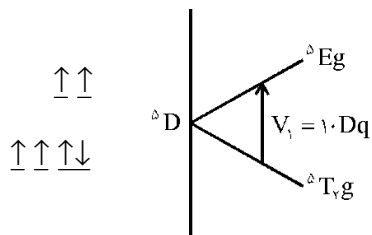
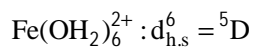
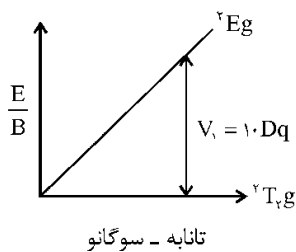
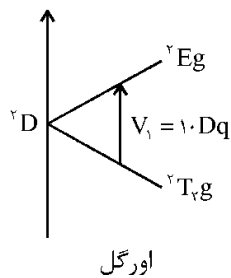
موسوم است. روشی که هر دو حالت **h.s** (پراسپین) و کم اسپین را نشان می‌دهد به دیاگرام تانابه - سوگانو معروف

است.

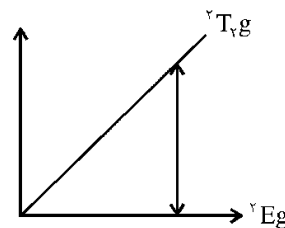
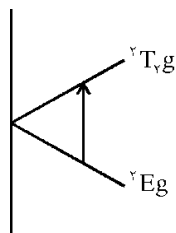
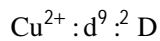


یک انتقال الکترونی وجود دارد.

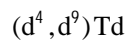
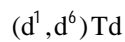
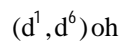
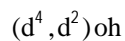
B: دافعه الکترونی

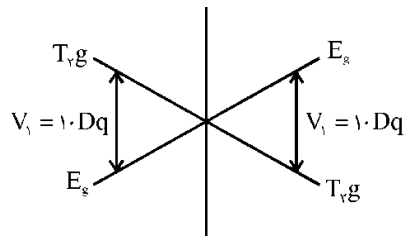


نکته: چون Eg نیمه پر است می تواند دو حالت بگیرد و پایدارتر است.

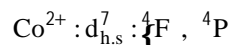


به طور کلی دیاگرام اورگل را به صورت زیر رسم می کنند:

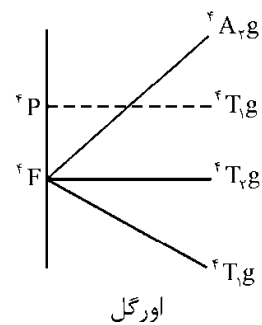
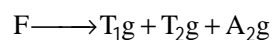
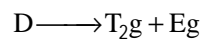
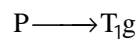
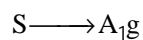




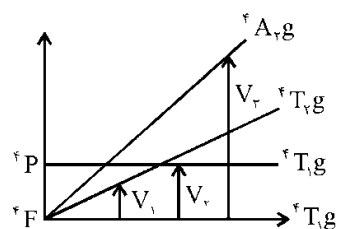
مثال: دیاگرام اورگل را برای کمپلکس $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ رسم کنید.



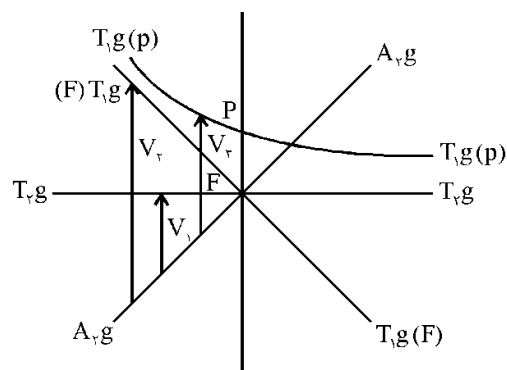
پایدارتر



نمودار تانابه - سوگانو



دیاگرام زیر برای سایر کمپلکسها رسم می شود:



لیگاند

4-9- روش بدست آوردن Δ_o یا Δ_t در کمپلکسهای oh و Td :

$\Delta_o = f_L \cdot g_n$ فلز

1-4-9- روش یورگن سی:

2-4-9- استفاده از طیف الکترونی:

d^0, d^5, d^{10} انتقال الکترونی ندارند

d^1, d^4, d^6, d^9 $\Delta_o = \nu_1$

$$d^2, d^7 \quad \Delta o = v_3 - v_1$$

$$d^3, d^8 \quad \Delta o = v_1$$

9-4-3- فقط مخصوص d^3 و d^8 هشت وجهی هستند.

$$B' = \frac{v_3 + v_2 - 3v_1}{15}$$

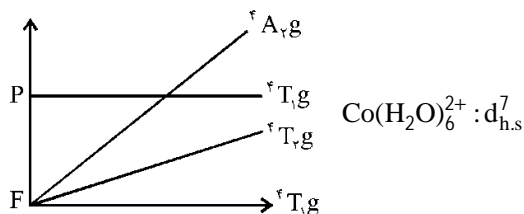
ثابت را کا

مثال: مقدار ثابت را کا (B') را در کمپلکس Co(en)_3^{2+} را بدست آورید.

$$v_1 = 11200\text{cm}^{-1} \quad v_2 = 18300\text{cm}^{-1} \quad v_3 = 29000\text{cm}^{-1}$$

$$B' = \frac{11200 + 18300 - 3(11200)}{15}$$

مثال: نمودار مقابل مربوط به کدام کمپلکس هشت وجهی است؟



با توجه به نمودار، چون اکتاهدرال است باید d^2 یا d^7 باشد.

مثال: علت کاهش شدت جذب الکترونی در کمپلکس های واسط چیست؟

(1) جفت شدن اسپین - اوربیت

(2) متفاوت بودن چندگانگی اسپین بین حالت پایه و برانگیخته

(3) جفت شدن الکترونی - ارتعاشی

(4) حذف مرکز تقارن

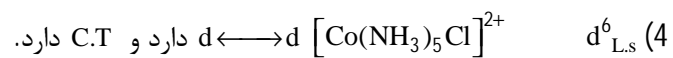
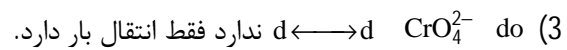
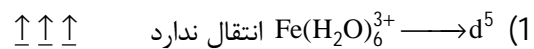
مثال: جهش الکترونی مجاز و فرکانس های جذبی در طیف جذبی $\text{V(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ به صورت زیر است:

مقدار Δq را حساب کنید.

$$v_1 = 16000 \quad v_2 = 25000 \quad v_3 = 38000$$

$$v_3 - v_1 = 10\Delta q \quad 10\Delta q = 21000 \Rightarrow \Delta q = 2100$$

مثال: رنگ کدام کمپلکس فقط به دلیل جهش انتقال بار مربوط است؟



نکات کلیدی فصل نهم

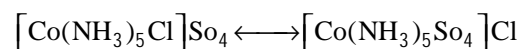
- 1- در نظریه پیوند ظرفیت با استفاده از هیبریداسیون اوربیتال‌های اتم مرکزی، به تعداد اوربیتال‌های اتمی، اوربیتال‌های هیبریدی به وجود می‌آید که این اوربیتال‌های هیبریدی در تشکیل پیوند مورد استفاده قرار می‌گیرند.
- 2- در عناصر واسطه برای تشکیل کمپلکس‌ها لازم است که اوربیتال‌های هیبرید شده، خالی باشند تا بتوانند از لیگاند، زوج الکترون بپذیرند.
- 3- اوربیتال‌هایی که در هیبریداسیون استفاده می‌شوند شامل اوربیتال‌هایی هستند که در راستای لیگاندها هستند. مثلاً در هیبریداسیون dsp^2 چهار اوربیتال هیبریدی برای تشکیل کمپلکس با عدد کئوردیناسیون چهار مسطح مربعی، از اوربیتال‌های $s, px, py, d_{x^2-y^2}$ که در راستای لیگاندها هستند، تشکیل می‌شوند.
- 4- اعداد کئوردیناسیون 4 و 6 متداولترین اعداد کئوردیناسیون هستند.
- 5- برای عدد کئوردیناسیون چهار، کمپلکس‌های مسطح مربعی، هیبریداسیون dsp^2 دارند و برای ساختار چهاروجهی هیبریداسیون d^3s و یا sp^3 است.
- 6- لیگاندهای حجیم و اتم‌های مرکزی کوچکتر، عدد کئوردیناسیون پایین‌تر را ترجیح می‌دهند.
- 7- کمپلکس‌های مسطح مربعی بیشتر با آرایش الکترونی d^8 تشکیل می‌شوند.
- 8- هیبریداسیون اوربیتال‌های اتم مرکزی برای عدد کئوردیناسیون پنج dsp^3 و یا sp^3 است.
- 9- برای ساختار دو هرمی مثلثی، اوربیتال d شرکت کننده در هیبریداسیون d^2z^2 است و برای ساختار هرم مربع القاعده $dx^2 - y^2$ است.
- 10- $Ni(CN)_4^{2-}$ مسطح مربعی است و $Ni(CO)_4$ چهار وجهی است و هر دو کمپلکس دیامغناطیس هستند.
- 11- $Cu(NH_3)_4^{2+}$ مسطح مربعی است.

فصل دهم ایزومری

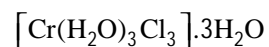
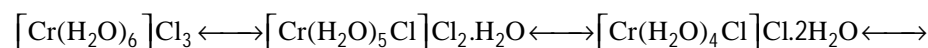
به طور کلی دو دسته ایزومری در کمپلکس‌ها وجود دارد: 1- ساختاری 2- فضایی

10-1- ایزومری ساختاری خود به دسته‌های زیر تقسیم می‌شود:

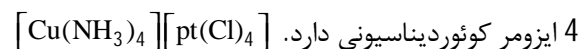
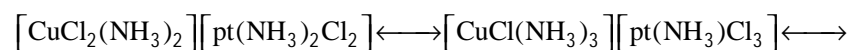
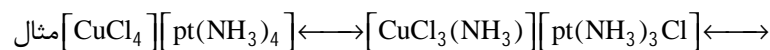
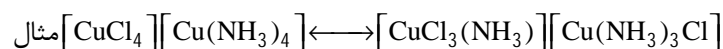
1- ایزومری یونیزاسیون: زمانی که هم در داخل کره کوئوردیناسیون هم در خارج کره کوئوردیناسیون آنیون داشته باشیم.



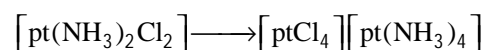
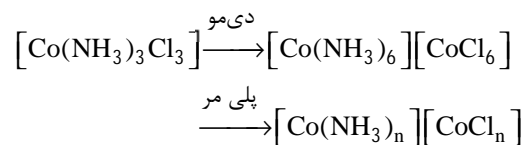
2- ایزومری هیدرات:



3- ایزومری کوئوردیناسیون: هم کاتیون و هم آنیون ترکیب کوئوردیناسیونی باشد.



4- ایزومری پلیمریزاسیون:



5- ایزومری کنفورماسیون:



این کمپلکس می‌تواند C_4V هم D_3h باشد.

D_4h و Td نیز کنفورماسیون ایزومرنند.

$$\alpha > \beta$$

10-2- ایزومری فضایی:

خود به دو دسته تقسیم می‌شود:

1- ایزومر هندسی: شامل **cis** و **trans** و **mer** و **fac** می‌باشند.

در کمپلکس‌های مسطح مربعی و چهاروجهی و هشت وجهی با فرمول Ma_2b_4 یا Ma_4bc سیس و ترانس وجود دارد.

اما در کمپلکس‌های Ma_3b_3 ، **fac** و **Mer** مشاهده می‌شود.

2- ایزومر نوری: هر ترکیبی که **Sn** ندارد فعال نوری است. در این کمپلکس‌ها برای هر آرایش فضایی، تصویر آینه‌ای آن

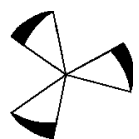
را هم باید در نظر گرفت. این نوع ایزومرها در کمپلکس‌هایی که لیگاند کی‌لیت دهنده دارند دیده می‌شود و با علامت Δ

و Λ نشان داده می‌شوند. این علائم، جهت چرخش نور پلاریزه را نشان نمی‌دهند. Δ راست گرد Λ چپ گرد فقط

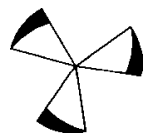
ساختار را نشان می‌دهند. Δ و Λ با اشعه **X** مشخص می‌شود. اما بؤدن چرخش نور توسط دستگاه پلاریزاسیون

تعیین می‌شود.

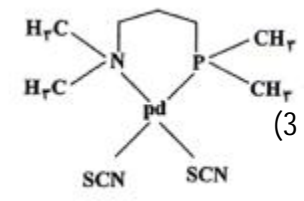
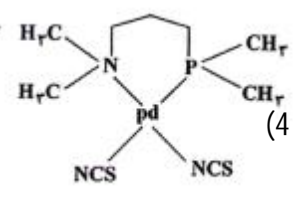
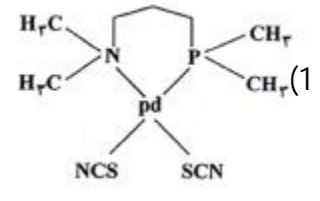
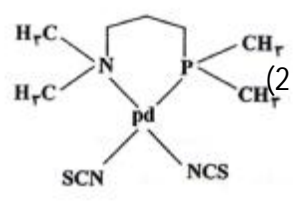
Δ از چپ به راست یا از پشت صفحه به روی صفحه



Λ از راست به چپ یا از روی صفحه به پشت صفحه

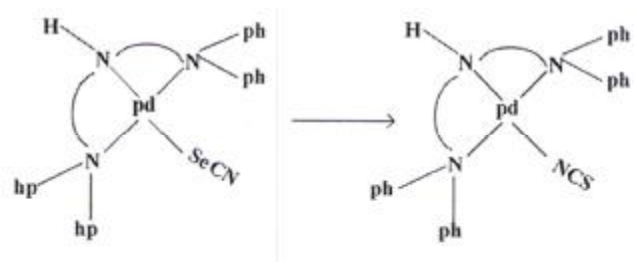


مثال 1: کدامیک از ساختارهای زیر نسبت بقیه پایدارتر است؟



حل: گزینه‌ی «3» صحیح است.

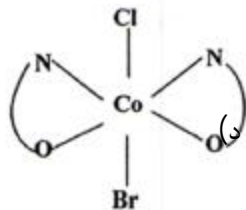
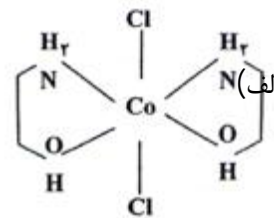
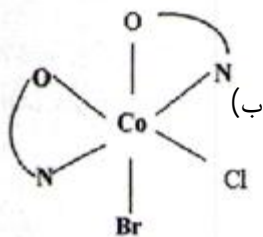
مثال 2: با توجه به شکل کدام گزینه صحیح است؟



- (1) ایزومری به دلیل ممانعت فضایی صورت می‌گیرد.
- (2) ایزومری به دلیل رقابت برای تشکیل پیوند p انجام می‌شود.
- (3) ایزومری به دلیل سخت بودن اتم مرکزی صورت می‌گیرد.
- (4) هیچکدام

حل: گزینه‌ی «1» صحیح است.

مثال: کدامیک از کمپلکس‌های زیر دارای فعالیت نوری است؟



(4) ب و ج و د

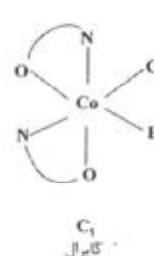
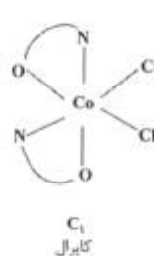
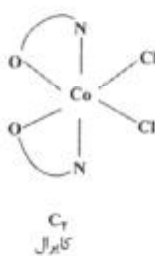
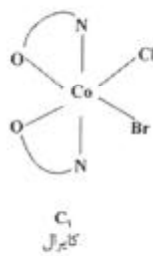
(3) ب و د

(2) ب و ج

(1) الف و ب

حل: گزینه‌ی «2» صحیح است.

کمپلکس‌های بیس کی‌لیت نامتقارن فرم سیس کایرالند.



هر ذره باردار متحرک، علاوه بر میدان الکتریکی، میدان مغناطیسی نیز تولید می کند که عمود بر هم هستند.

مغناطیس پذیری

وقتی جسمی در میدان مغناطیسی خارجی (H) قرار گیرد، فلوی، یا شار مغناطیسی (B) در داخل این جسم عبارت خواهد بود از:

$$B = H + 4\pi I \quad (1)$$

I : شدت مغناطیس شدن

H : قدرت میدان خارجی

B : شار مغناطیسی داخل جسم

از رابطه‌ی (1) می توانیم به رابطه‌ی (2) برسیم:

$$\frac{B}{H} = 1 + \frac{I}{H} 4\pi \quad (2)$$

$\frac{B}{H}$: نفوذپذیری مغناطیسی

$\frac{I}{H} - k$: مغناطیس پذیری حجمی

$$K = \frac{I}{H} \Rightarrow I = KH \quad (3)$$

انواع مغناطیس پذیری ها بر حسب واحد

1- مغناطیس پذیری حجمی k (بدون واحد)

2- مغناطیس پذیری گرمی یا گرمی X_g ($\frac{cm^3}{g}$)

3- مغناطیس پذیری مولی X_m ($\frac{cm^3}{mol}$)

* نکته: از روی دانسیته جرم و مغناطیس پذیری حجمی به مغناطیس پذیری جرمی (X_g) می‌رسیم:

$$X_g = \frac{k}{r} \quad (4)$$

k : مغناطیس پذیری حجمی

r : دانسیته جسم

با استفاده از مغناطیس پذیری گرمی یا جرمی (X_g) به مغناطیس پذیری مولی (X_m) خواهیم رسید.

$$X_m = X_g \cdot M \quad (5)$$

X_m : مغناطیس پذیری مولی

X_g : مغناطیس پذیری جرمی

M : جرم مولکولی

طبقه‌بندی مواد از نظر مغناطیسی

مواد از نظر مغناطیسی به گروه‌های زیر تقسیم می‌شوند:

1- دیامغناطیس

2- پارامغناطیس

3- فرومغناطیس

4- آنتی فرومغناطیس

5- فری مغناطیس

6- ابر رساناها

مواد دیامغناطیس

منشأ این خاصیت وجود الکترون‌های جفت شده در اوربیتال می‌باشد. پس هر ماده‌ای که الکترون جفت شده داشته باشد، خاصیت دیامغناطیس خواهد داشت. یکی از خصوصیات مهم این مواد، این است که از میدان مغناطیسی خارجی دفع می‌شوند و یا در میدان‌های غیر یکنواخت (میدانی که شدت میدان مغناطیسی در کل فضا یکسان نیست) از قسمت قوی میدان به قسمت ضعیف میدان رانده می‌شوند.

مقدار مغناطیس‌پذیری مولی برای مواد دیامغناطیس کم و منفی خواهد بود. به طور کلی دما تأثیری بر مغناطیس‌پذیری مواد دیامغناطیس ندارد.

مواد پارامغناطیس

منشأ وجود این خاصیت در موادی است که اوربیتال‌های آن حاوی الکترون‌های جفت نشده یا منفرد می‌باشد. از خصوصیات مهم این مواد این است که در میدان‌های مغناطیسی غیریکنواخت از قسمت ضعیف میدان به قسمت قوی میدان جذب می‌شوند. از مهمترین مواد پارامغناطیس مهم در شیمی می‌توان به رادیکال‌ها اشاره کرد.

* نکته: خاصیت مغناطیسی اندازه‌گیری شده، مجموعی از خاصیت دیامغناطیسی و خاصیت پارامغناطیسی است.

$$X_M = X_{Dia} + X_{para} \quad (6)$$

اندازه‌گیری مقدار X_{Dia} با استفاده از ثابت‌های پاسکال ممکن می‌شود. در واقع مغناطیس‌پذیری اتم‌ها یا یون‌ها در یک مولکول یا کمپلکس با هم جمع‌پذیر است.

$$X_{Dia} = \sum_i^M n_i X_i + \sum e \quad (7)$$

n : تعداد یون‌ها یا اتم‌های موردنظر

X_i : ثابت پاسکال مربوط به گونه i

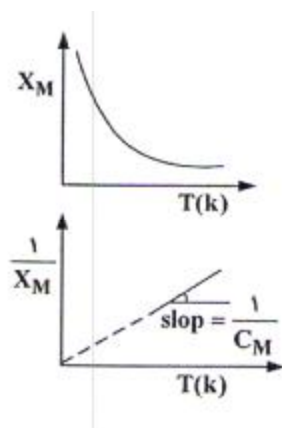
e : ضریب تصحیح برای پیوند p

قانون کوری

کوری در سال 1895 با بررسی خواص پارامغناطیس بسیاری از مواد گازی و محلول رقیق مواد جامد و مایع، دریافته بود که تأثیرپذیری مغناطیسی با دما نسبت عکس دارد.

$$X_M \propto \frac{1}{T} \Rightarrow X_M = C_M \frac{1}{T} \Rightarrow \frac{1}{X_M} = \frac{1}{C_M} T \quad (8)$$

$$C_M = \frac{Nm_{eff}^2}{3K} \quad (9)$$



نمودار تغییرات مغناطیس پذیری مولی با دما

X_M : مغناطیس پذیری مولی

C_M : ثابت کوری

m_{eff} : ممان مغناطیسی مؤثر

K : ثابت بولتزمن

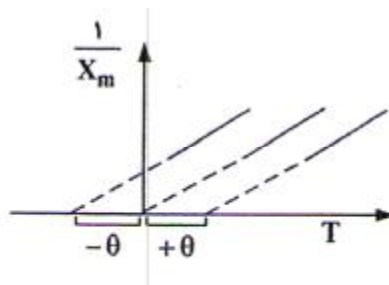
T : دما

$$C_M = \frac{Nm_{eff}^2}{3K} \Rightarrow X_M = \frac{Nm_{eff}^2}{3KT} \Rightarrow m_{eff} = \sqrt{\frac{3K}{N}} \sqrt{X_M \cdot T} \quad (10)$$

$$\Rightarrow m_{eff} = 2/84 \sqrt{X_M \cdot T}$$

وقتی که نمودار $\frac{1}{X_M}$ بر حسب T از مبدأ می‌گذرد، به مفهوم این است که در نقطه صفر کلوین، مغناطیس‌پذیری

مولی (X_M) بی‌نهایت است. ولی آقای وایس (Wisse) با بررسی کارهای کوری فهمید که برای بسیاری از مواد پارامغناطیس، این خط از مبدأ نمی‌گذرد. در واقع کوری فرض کرده بود که تأثیرهای متقابل بین ذره‌ها در مواد پارامغناطیس قابل چشم‌پوشی کردن است ولی وایس این فرضیه را اصلاح کرد.



نمودار اصلاح شده تغییرات مغناطیس‌پذیری بر حسب دما

$$\frac{1}{X_M} = \frac{(T - q)}{C_M} \quad (11)$$

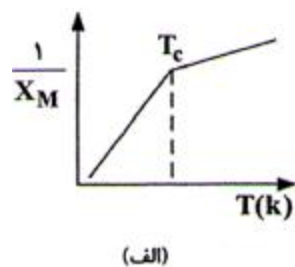
$$m_{eff} = 2/84 \sqrt{X_M (T - q)} \quad (12)$$

مواد فرومغناطیس

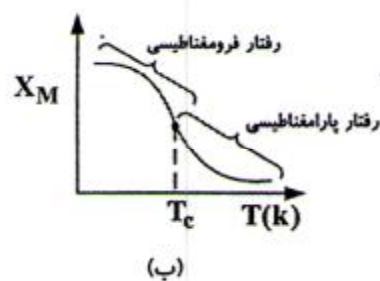
مشابه مواد پارامغناطیس بوده و حاوی الکترون‌های منفرد می‌باشد. در واقع فرومغناطیس، نوعی پارامغناطیس شدید است، با این تفاوت که مواد فرومغناطیس در غیاب میدان مغناطیسی خارجی هم از خود خاصیت مغناطیسی نشان می‌دهند ولی مواد پارامغناطیس در غیاب میدان مغناطیسی خاصیت مغناطیسی از خود نشان نمی‌دهند. آهنربای دائمی یک نمونه از مواد فرومغناطیس می‌باشد.

خاصیت فرومغناطیسی با دما تغییر می‌کند. در دماهای پایین‌تر از T_C مواد فرومغناطیس، رفتار فرومغناطیسی از خود نشان می‌دهند و از دمای T_C به بالا، رفتار پارامغناطیسی از خود نشان می‌دهند. این دما، دمای کوری نام دارد و مختص مواد فرومغناطیس می‌باشد.

* نکته: دمای کوری (T_C) دمایی است که در آن دما خاصیت فرومغناطیسی به پارامغناطیسی تبدیل می‌شود و مختص مواد فرومغناطیسی است.



(الف) نمودار تغییرات X_m بر حسب دما

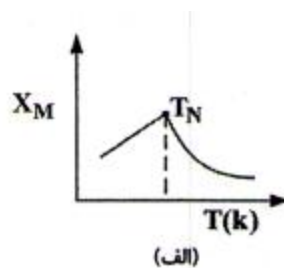


(ب) نمودار تغییرات $\frac{1}{X_m}$ بر حسب دما برای مواد فرومغناطیس

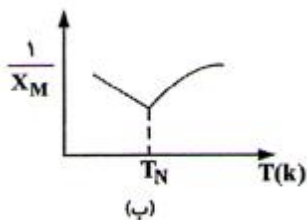
مواد آنتی فرومغناطیس

در مواد آنتی فرومغناطیس هم الکترون منفرد وجود دارد ولی جهت‌گیری اسپین الکترون‌ها طوری است که ممان مغناطیسی کل صفر می‌شود، در دمای صفر مطلق، مواد آنتی فرومغناطیس در حضور میدان خارجی، خاصیت دیامغناطیس از خود نشان می‌دهند. چون اسپین‌ها به صورت غیرموازی با هم جهت‌گیری کرده‌اند ولی به ترتیب که دما را افزایش می‌دهیم، حرکت‌های گرمایی، جهت‌گیری غیر موازی در حوزه‌های مغناطیسی را به هم می‌زند و خاصیت

مغناطیسی رفته رفته زیادتر می شود. سپس در دمای نل (T_N) این مواد به مواد پارامغناطیسی تبدیل می شوند و از دما T_N به بالا به مواد آنتی فرومغناطیس رفتار مواد پارامغناطیس را از خود نشان می دهند.



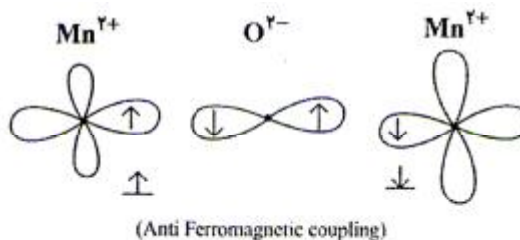
(الف) نمودار تغییرات X_m بر حسب دما



(ب) نمودار تغییرات $\frac{1}{X_m}$ بر حسب دما برای مواد آنتی فرومغناطیس

* نکته: دمای نل (T_N) دمایی است که از آن دما به بالا ماده آنتی فرومغناطیس خاصیت مواد پارامغناطیس از خود نشان می دهند. دمای نل (T_N) مختص مواد آنتی فرومغناطیس است.

از جمله ترکیباتی که علیرغم داشتن الکترون منفرد خاصیت آنتی فرومغناطیس از خود نشان می دهند MnO می باشد.



جفت شدن آنتی فرومغناطیس

جفت شدن آنتی فرومغناطیس ترکیب MnO از طریق مطالعات پراش نوترونی (ND) تأیید شده است.

مواد فری مغناطیس

تقریباً مثل مواد آنتی فرومغناطیس می باشد که در آنها اسپین ها به طور غیرموازی همدیگر را خنثی می کنند، با این تفاوت که در آنتی فرومغناطیس برآیند اسپین ها به طور کل صفر می شود. ولی در فری مغناطیس، بردارهای مخالف، اندکی از لحاظ بزرگی یا جهت با هم اختلاف دارند و برآیند کاملاً صفر نیست.



بردارهای مغناطیسی (الف) فری مغناطیسی (ب) آنتی فرومغناطیس

ابر سانا

این مواد به دیامغناطیس های محض معروف هستند و به شدت از میدان مغناطیسی خارجی دفع می شوند. در واقع در این مواد، کلیه شارهای مغناطیسی به بیرون از جسم رانده می شوند که این پدیده با اثر میسنر (Missner effect) توجیه می شود. مقاومت در این مواد صفر می باشد.

اساس کار بعضی از ترن های مغناطیسی، مواد ابرسانا هستند. همچنین در صنعت نوین استفاده های فراوانی از این مواد گزارش شده است.

ترازوی گوی (Gouy Balance)

از ترازوی گوی برای اندازه گیری مغناطیس پذیری مولی استفاده می شود. البته اخیراً روش های دقیق کوانتومی از قبیل (SQUID) مورد استفاده قرار می گیرد. در روش ترازوی گوی، مغناطیس پذیری مولی ترکیب را با استفاده از اختلاف وزن ترکیب در قبل و بعد از اعمال میدان مغناطیسی خارجی به دست می آورند.

$$X_M = \frac{2g\Delta WVM}{A(H_1 - H_2)^2 m} \quad (13)$$

$$\Delta W = W_2 - W_1$$

W_1 : وزن ماده در خارج از میدان

W_2 : وزن ماده در داخل میدان

V : حجم نمونه

H_1 : قدرت میدان پایین دستگاه

H_2 : قدرت میزان بالای دستگاه

M : جرم مولکولی

A : سطح مقطع مس

g : شتاب ثقل زمین

نکات کلیدی فصل دهم

1- نظریه‌ی میدان بلور هیچ نوع اختلاط اوربیتالی و کووالانسی را مدنظر قرار نمی‌دهد و تنها نیروی الکتروستاتیک بین اتم مرکزی که بار مثبت دارد و لیگاندها که بار منفی دارند را عامل برهمکنش می‌داند. برای اصلاح کردن این نقص، نظریه میدان لیگاند ارائه شد.

2- در نظریه میدان بلور اوربیتال‌های اتم مرکزی که در مورد عناصر واسطه، اوربیتال‌های d هستند در اثر برهمکنش با لیگاندها به ترازهای انرژی مختلف شکافته می‌شوند.

3- برای مشخص کردن تعداد ترازهای انرژی اوربیتال‌ها در این نظریه باید تقارن موضعی لیگاندها را در نظر بگیریم و برای مشخص کردن ترتیب انرژی این ترازها باید نزدیکی و یا دوری اوربیتال‌ها از لیگاندها را بررسی کنیم.

4- در میدان بلور هشت وجهی، مکعبی و چهاروجهی، اوربیتال‌های d به دو تراز انرژی که شامل گروه (dxz, dyz, dxy) در یک گروه و $(dx^2 - y^2, dz^2)$ در گروه دیگر است شکافته می‌شوند.

5- در میدان بلور هشت وجهی با عدد کئوردیناسیون شش اوربیتال‌های گروه $dx^2 - y^2$ و dz^2 که e_g نام دارند، در تراز انرژی بالاتر قرار می‌گیرند و اوربیتال‌های گروه $(dxy, dyz, dxz) t_{2g}$ در تراز انرژی پایین‌تر قرار می‌گیرند.

6- اختلاف بین ترازهای شکافته شده انرژی $10D_q$ نام دارد.

7- در میدان بلور هشت وجهی با عدد کئوردیناسیون شش به ازاء هر الکترون که وارد اوربیتال‌های t_{2g} می‌شود، به اندازه $4D_q -$ پایداری میدان بلور حاصل می‌شود و به ازاء هر الکترون که وارد e_g می‌شود، $6D_q +$ باعث ناپایداری میدان بلور می‌شود.

8- در میدان بلور مکعبی و چهاروجهی ترتیب انرژی اوربیتال‌ها برعکس میدان هشت وجهی است.

9- رابطه‌ی انرژی شکافتگی میدان بلور به صورت زیر است:

شکافتگی میدان بلور هشت وجهی: Δ_0

$$\Delta_{cubic} = 2\Delta_t = \frac{8}{9}\Delta_0$$

شکافتگی میدان بلور چهاروجهی: Δ_t

$$\Delta_t = \frac{4}{9} \Delta_0$$

شکافتگی میدان بلور مکعبی: Δ_{cubic}

10- در میدان چهاروجهی، آرایش الکترون‌ها همیشه پر اسپین هستند.

11- در میدان هشت وجهی با توجه به قدرت میدان لیگاند و شماره‌ی دوره اتم مرکزی $(5d, 4d, 3d)$ اوربیتال‌های d به صورت کم اسپین و یا پر اسپین پر می‌شوند.

12- لیگاندهای $-p$ پذیرنده، Δ_0 را افزایش می‌دهند و کمپلکس‌های کم اسپین را به وجود می‌آورند و لیگاندهای $-p$ دهنده Δ_0 را کاهش می‌دهند و کمپلکس‌های پر اسپین را به وجود می‌آورند.

13- واپیچش یان - تلر برای آرایش‌های الکترونی‌ای مشاهده می‌شود که در آن اوربیتال‌های t_{2g} یا e_g از هشت وجهی و t_2 و یا e از چهاروجهی به طور نامتقارن اشغال شده باشند. برای میدان بلور هشت وجهی، آرایش‌های الکترونی d^1 ، d^2 ، d^4 ، d^5 کم اسپین، d^6 پر اسپین، d^7 و d^9 و برای میدان بلور چهاروجهی، آرایش‌های الکترونی d^1 ، d^3 ، d^4 ، d^6 ، d^8 و d^9 واپیچش یان - تلر دارند.

14- در میدان بلور هشت وجهی، آرایش الکترونی d^1 اغلب به صورت $Z-in$ واپیچیده می‌شود و آرایش الکترونی d^9 اغلب به صورت $Z-out$ واپیچیده می‌شود.

15- در واپیچش $Z-in$ اوربیتال‌هایی که سهم Z دارند مانند dz^2 ، dxz و $dxyz$ ناپایدارتر می‌شوند.

16- در واپیچش $Z-out$ اوربیتال‌هایی که سهم Z دارند، پایدارتر می‌شوند.

17- در اثر واپیچیده شدن آرایش چهار وجهی تقارن D_{2d} به وجود می‌آید.

18- در اثر واپیچیده شدن آرایش هشت وجهی تقارن‌های D_{4h} ، D_{3d} و D_{2h} به وجود می‌آید.

فصل یازدهم: سینتیک و مکانیسم Kinetic and mechanism

علم بررسی سرعت واکنش‌ها را سینتیک می‌گویند. منظور از مکانیسم واکنش، بررسی چگونگی به وجود آمدن کمپلکس فعال شده یا حالت گذار، آرایش فضایی آن و تشخیص مرحله‌های قبل و بعد از تشکیل مرحله حالت گذار و نیز تعیین انرژی فعالسازی و تعیین قانون سرعت واکنش می‌باشد.

واکنش‌های جانمایی لیگاند و واکنش‌های ردوکس (اکسید - احیاء) از جمله مکانیسم‌های واکنش‌های شیمیایی معدنی می‌باشد.

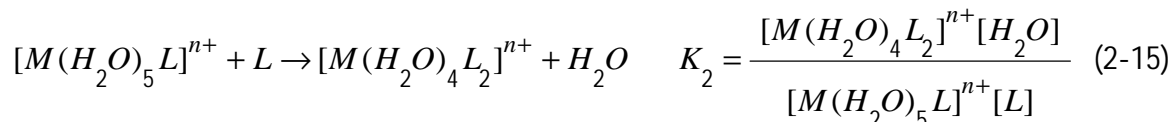
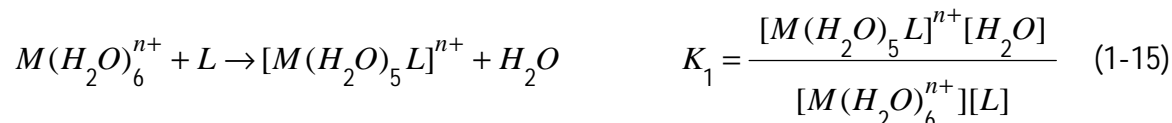
به طور کلی در ترمودینامیک، صحبت از پایداری و ناپایداری محصولات است. در واقع ترمودینامیک، انجام و یا عدم انجام یک واکنش شیمیایی را پیش‌بینی می‌کند. مسیر تبدیل واکنشگرها به محصولات، در ترمودینامیک اهمیتی ندارد.

در سینتیک به طور گسترده، سیستم‌هایی که ترکیب شیمیایی آنها با زمان تغییر می‌کند، مورد مطالعه قرار می‌گیرد. در واقع در سینتیک صحبت از تغییرپذیری (Lability) (فعال) و تغییرناپذیری (Inertness) (بی‌اثر) می‌شود. مسیر انجام واکنش در سینتیک بسیار حائز اهمیت است و مسیر واکنش‌ها برای تعیین مکانیسم بسیار ضروری است.

خیلی از مواد هستند که پایداری ترمودینامیکی دارند ولی پایداری سینتیکی ندارند و بالعکس. مثلاً الماس از لحاظ ترمودینامیکی، ناپایدارتر از گرافیت است. در عین حال از لحاظ سینتیکی، تبدیل الماس به گرافیت ممکن نیست و شاید میلیون‌ها سال طول بکشد تا قطعه الماسی به گرافیت تبدیل شود.

ثابت پایداری کمپلکس‌ها

اگر لیگاند L را با کمپلکس Mn^{n+} واکنش دهیم. لیگاند L به صورت مرحله‌ای جایگزین لیگاندهای H_2O کمپلکس می‌شود. برای هر مرحله، ثابت تشکیل خواهیم داشت (L لیگاند خنثی در نظر گرفته می‌شود):



M

M

M



ثابت تشکیل نهایی، حاصلضرب ثابت‌های تشکیل مرحله‌ای می‌باشد که در رابطه پایین ارائه شده است.

$$K_f = K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4 \times K_5 \times K_6$$

چند نکته در مورد ثابت تشکیل یا ثابت پایداری

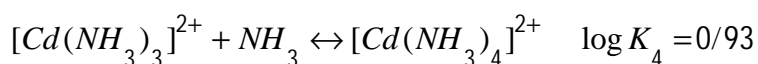
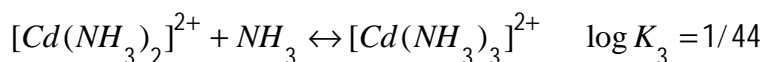
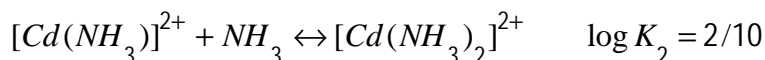
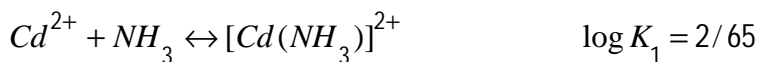
1- اگر K_f کمپلکسی بزرگ باشد آن کمپلکس از نظر ترمودینامیکی پایدار است.

2- بنا بر قرارداد اگر $\log K_f$ کمپلکسی برابر 8 یا بالاتر از 8 باشد آن کمپلکس پایدار است.

3- ثابت‌های تشکیل مرحله‌ای به ترتیب پیشرفت واکنش، کاهش پیدا می‌کند (مگر حالت ویژه‌ای داشته باشیم).

$$K_1 > K_2 > K_3 > \dots$$

به واکنش‌های زیر توجه کنید:



$$\log K_f = \log K_1 + \log K_2 + \log K_3 + \log K_4 = 7/2 \quad \text{نسبتاً پایدار است.}$$

اگر در مثال قبلی به جای NH_3 از لیگاند CN^- استفاده کنیم، ثابت تشکیل مرحله به صورت زیر خواهند بود:

$$\log K_1 = 5/48$$

$$\log K_2 = 5/12$$

$$\log K_3 = 4/63$$

$$\log K_4 = 3/35$$

کمپلکس $[Cd(CN)_4]^{2-}$ بسیار پایدار است.

$$\log K_f = 18/8$$

مثال ۱: چرا ثابت‌های تشکیل کمپلکس‌ها رفته رفته کاهش پیدا می‌کند؟

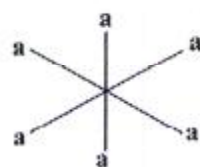
حل:

علت در سه عامل خلاصه می‌شود:

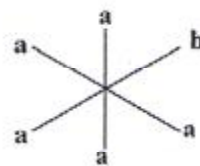
الف) نیروی دافعه الکترواستاتیک لیگاندها: با افزایش تدریجی لیگاند منفی به کمپلکس‌ها، دافعه بین لیگاندهای بعدی با کمپلکس تشکیل شده بیشتر از مرحله قبل می‌شود و K کوچک‌تر می‌شود.

ب) ممانعت فضایی لیگاندها: با افزایش مرحله‌ای لیگاند حول اتم مرکزی، فضا برای حمله لیگاندهای بعدی کم می‌شود و K کوچک‌تر می‌شود.

ج) عامل احتمال: لیگاند اول احتمال جایگزینی بیشتری نسبت به لیگاند دوم و سوم و ... دارد.



۶ احتمال جایگزینی توسط b وجود دارد.



۵ احتمال جایگزینی توسط b وجود دارد.

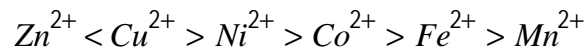
عوامل مؤثر در پایداری کمپلکس‌ها

عواملی که به ماهیت فلز بستگی دارند:

الف) اندازه اتم مرکزی: هرچقدر اندازه اتم مرکزی کوچک‌تر باشد ترکیب پایدارتر است چون پیوند لیگاند و فلز مرکزی به دلیل نزدیک شدن زیاد، قوی‌تر می‌شود.

سری اروینک - ویلیامز

ترتیب پایداری



شعاع

0/88

0/87

0/83

0/88

0/93

0/97

$r_{M^{2+}} (A^0)$

ب) بار الکتریکی اتم مرکزی: هر چقدر بار الکتریکی اتم مرکزی بیشتر باشد پایداری کمپلکس بیشتر است، چون جاذبه بین لیگاند و فلز بیشتر می‌شود.



$$K_f = 10^{35} \lll K_f = 10^{42}$$

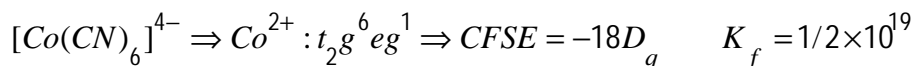
ج) بار مؤثر هسته اتم مرکزی: هر چقدر Z^* (بار مؤثر هسته) اتم مرکزی بیشتر باشد، کمپلکس تشکیل شده پایدارتر خواهد بود، چون با در نظر گرفتن اثر نفلوکس، گسترش ابر اوربیتالی، زیادتر شده و کمپلکس پایدارتر خواهد بود.



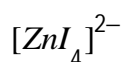
$$K_f = 2 \times 10^{38} \gg K_f = 7/0 \times 10^{19}$$

$$Z_{Au}^* > Z_{Ag}^*$$

د) انرژی پایداری میدان بلور: هر چقدر انرژی پایداری میدان بلور (CFSE) بالا باشد، ثابت پایداری بیشتر خواهد بود.

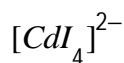


هـ) پتانسیل الکترودی کاهش استاندارد اتم مرکزی: هر چقدر E^0 احیاء اتم مرکزی بالاتر باشد، چون تمایل فلز به پذیرش الکترون از لیگاند زیادتر می‌شود، بنابراین کمپلکس تشکیل شده پایدارتر خواهد بود.



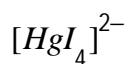
$$K_f = 3/1 \times 10^{-1} \quad \text{بسیار ناپایدار}$$

$$E^0 = -9/86V$$



$$K_f = 2/2 \times 10^5 \quad \text{ناپایدار}$$

$$E^0 = -0/40V$$



$$K_f = 6/8 \times 10^{29} \quad \text{بسیار پایدار}$$

$$E^0 = +0/85V$$

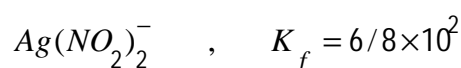
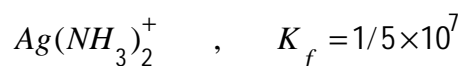
عواملی که به ماهیت لیگاند بستگی دارند

الف) ممانعت فضایی: هر چقدر حجم لیگاند بیشتر باشد، ممانعت فضایی اطراف اتم مرکزی بیشتر شده و پایداری کمپلکس کمتر می‌شود.

به عنوان مثال، Br^- و Cl^- از لحاظ قدرت بازی، تفاوت چندانی با هم ندارند ولی ثابت تشکیل $ZnCl_4^{2-}$ برابر

$$1/0 \times 10^{-1} \quad \text{و ثابت تشکیل } ZnBr_4^{2-} \text{ برابر } 3/2 \times 10^{-3} \text{ می‌باشد (} Br^- \text{ حجیم‌تر از } Cl^- \text{ است).}$$

ب) قدرت هسته دوستی لیگاند: هر چقدر میزان هسته دوستی یا خصلت بازی بیشتر باشد (هسته دوستی، پدیده سینتیکی و خاصیت بازی، پدیده ترمودینامیکی است) کمپلکس‌های پایدارتری تشکیل می‌شود. خصلت بازی و هسته دوستی NH_3 از NO_2^- بیشتر است.



ج) اثر کی‌لیت (Chelate effect): قبل از توضیح این اثر بایستی توجه کنیم که دو عامل در بررسی پایداری پیوند فلز - لیگاند از نظر ترمودینامیکی دخیل هستند:

1- عامل آنتالپی (ΔH): تشکیل پیوند فلز - لیگاند با آزاد کردن انرژی همراه باشد.

2- عامل آنتروپی (ΔS): تشکیل پیوند فلز - لیگاند همراه با افزایش بی‌نظمی باشد.

اگر رابطه انرژی آزاد گیس با ثابت تعادل را مدنظر قرار دهیم، می‌توانیم به رابطه بین K_f و ΔS^0 و ΔH^0 که در رابطه (15-15) است دست بیابیم.

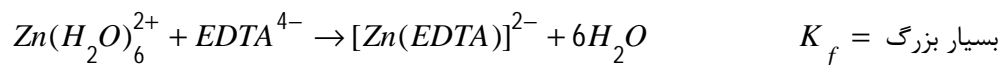
$$\left. \begin{array}{l} \Delta G^0 = -RT \ln K_f \\ \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \end{array} \right\} \Rightarrow \log K_f = \frac{T\Delta S^0 - \Delta H^0}{2/303RT} \quad (15)$$

(15)

همانگونه که از رابطه (15-5) مشخص است، هر چقدر آنتروپی مثبت‌تر و آنتالپی منفی‌تر باشد، مقدار ثابت تشکیل بیشتر و در نتیجه کمپلکس پایدارتر خواهد بود.

جایگزینی یک لیگاند دو یا سه یا چند دندان (به جز لیگاند یک دندان) به جای لیگاند یک دندان و تشکیل حلقه توسط لیگاند و فلز را کی‌لیت شدن می‌گویند.

عاملی که اثر کی‌لیت را برای پایدار کردن کمپلکس مساعد می‌سازد، عامل بی‌نظمی (آنتروپی) می‌باشد. به مثال زیر توجه کنید.

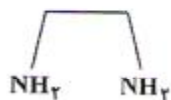


$$\Delta S > 0 \quad \text{تعداد اجزاء} = 7 \quad \text{تعداد اجزاء} = 2$$

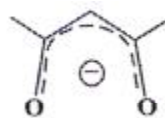
EDTA لیگاند شش دندانه‌ای است که به Zn^{2+} کی‌لیت شده و شش مولکول آب آزاد می‌کند و تغییرات آنروپی شدیداً مثبت می‌شود و ثابت تشکیل بزرگ‌تر می‌شود.

* نکته: تجزیه لیگاند کی‌لیت، مشکل است زیرا اگر یک سر آن از فلز جدا شود از سر دیگرش به فلز متصل است و همین عامل باعث می‌شود تا سر جدا شده دوباره به فلز متصل شود.

اندازه حلقه کی‌لیت هم مهم است: برای لیگاندهای کی‌لیت شونده اشباع عمدتاً حلقه 5 ضلعی تشکیل می‌شود و برای لیگاندهای کی‌لیت شونده غیراشباع عمدتاً حلقه 6 عضوی از پایداری خاصی برخوردار است.

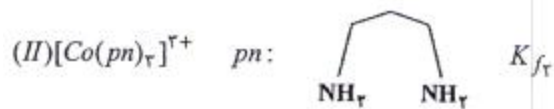
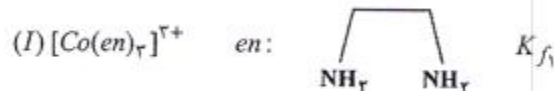


(en) لیگاند کی‌لیت شونده اشباع



(acac) لیگاند کی‌لیت شونده غیراشباع

مثال: علت اختلاف در K_f در کمپلکس‌های زیر را بیان کنید: $K_{f1} \gg K_{f2}$



حل:

در کمپلکس (I) کی‌لیت 5 عضوی و در II کی‌لیت 6 عضوی تشکیل می‌شود و برای لیگاندهای کی‌لیت شونده اشباع حلقه 5 عضوی پایداری خاصی دارد.

به طور کلی واکنش‌های ترکیبات معدنی به دو دسته واکنش‌های جانشینی لیگاند و واکنش‌های انتقال الکترونی تقسیم‌بندی می‌شود.

مکانیسم جانشینی در ترکیبات هشت وجهی (O_h)

معمولاً در ترکیبات هشت وجهی، مکانیسم جانشینی از نوع تفکیکی (D) می‌باشد و اگر قرار باشد که مکانیسم از نوع تجمعی پیش رود ترجیح می‌دهد از مکانیسم تبادل تجمعی (I_a) پیروی بکند.

مکانیسم SN_1CB در کمپلکس‌های هشت وجهی (O_h)

شواهد نشان می‌دهد که سرعت هیدرولیز بازی برخی از کمپلکس‌های هشت وجهی به نحو غیرعادی، بالاتر از گونه‌های دیگر است و این مقدار گاهی تا حد 1 میلیون برابر گونه‌های دیگر است و مشخص شده است که چنین کمپلکس‌هایی دارای حداقل یک هیدروژن فعال اسیدی در موقعیت ترانس نسبت به گروه ترک شونده، می‌باشند.



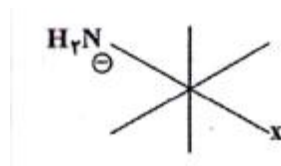
سرعت واکنش هیدرولیز

X : لیگاند ترک شونده

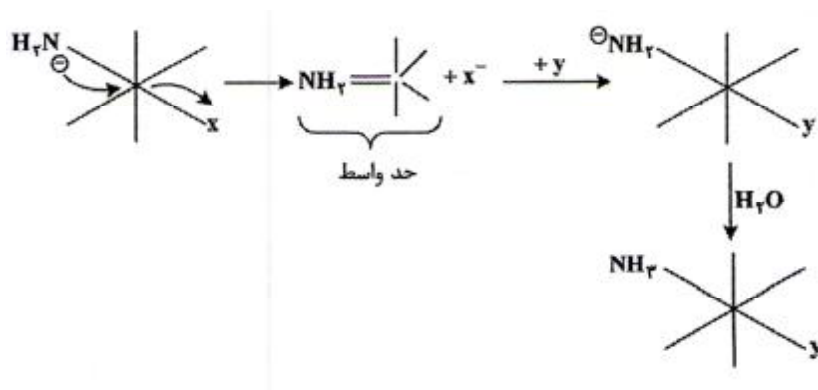
NH_3 : لیگاند حاوی هیدروژن فعال اسیدی

L : لیگاند فاقد هیدروژن فعال اسیدی

در این مکانیسم، ابتدا هیدروژن فعال اسیدی روبروی گروه ترک شونده، توسط یک باز قوی کنده می‌شود و یک باز مزدوج (CB) تولید می‌شود.



زوج الکترون روی نیتروژن از طریق همپوشانی $p(p-d)$ بین $Co-N$ باعث تضعیف پیوند $Co-X$ شده و در بیرون راندن لیگاند X نقش بسزایی ایفا می‌کند.



* نکته 1: در مکانیسم SN_1CB ، پروتون فعال اسیدی حتماً بایستی در موقعیت ترانس باشد.

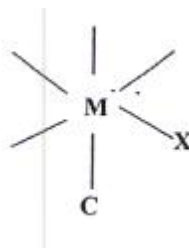
واکنش هیدرولیز بازی را به کندی انجام می‌دهد. $trans-[Co(NH_3)_4Cl_2]$

واکنش هیدرولیز بازی را به سرعت انجام می‌دهد. $cis-[Co(NH_3)_4Cl_2]$

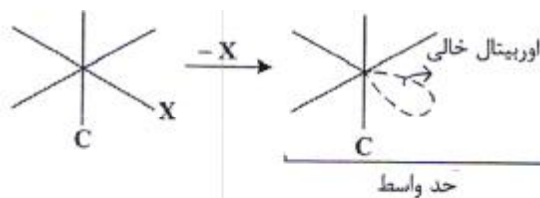
* نکته 2: اگر در لیگاند ترانس نسبت به گروه ترک شونده (X) پروتون فعال اسیدی نباشد، سرعت هیدرولیز کمپلکس در محیط اسیدی و محیط بازی تقریباً یکسان هستند.

اثر سیس در کمپلکس‌های هشت وجهی (O_h) ($cis-effect$)

کمپلکس هشت وجهی زیر را در نظر بگیرید که در آن X لیگاند ترک شونده و C لیگاندی است که در موقعیت سیس لیگاند X قرار گرفته است و حاوی زوج غیریپوندی به جز زوجی است که در اختیار فلز قرار داده است.



این ترکیب از طریق مکانیسم تفکیکی (D) عمل می‌کند و حد واسط زیر به وجود می‌آید.



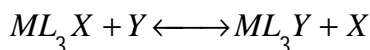
هر عاملی که حد واسط را پایدار سازد می تواند انرژی اکتیواسیون (E_a) را کاهش داده و سرعت واکنش را افزایش دهد. لیگاند C از طریق جفت های غیر پیوندی خودش می تواند با اوربیتال خالی فلز M همپوشانی داده و حد واسط را پایدار نماید و از این طریق سرعت واکنش را افزایش دهد. یکی از ویژگی های اثر سیس این است که استرئوشیمی مواد اولیه و محصول یکسان می باشد.

واکنش های جانشینی لیگاند در مربع مسطح (D_{4h})

سیستم هایی مثل d^8 مانند: Ni^{2+} Pd^{2+} Pt^{2+} Rh^+ Ir^+ Au^{3+} علاقه خاصی به تشکیل کمپلکس با ساختار مربع مسطح دارند. عمده مطالعات انجام شده روی این کمپلکس ها با فلز Pt^{2+} صورت گرفته است. چون اولاً Pt^{2+} فراوانی طبیعی بیشتری دارد و ترکیباتش راحت تر ساخته می شوند و دوم اینکه این ترکیبات خاصیت ضد سرطانی از خودشان نشان می دهند مثل ترکیب سیس پلاتین.

قانون سرعت در واکنش های جانشینی کمپلکس های مربع مسطح

در کمپلکس های مربع مسطح، مکانیسم جانشینی لیگاند از نوع تجمعی (A) می باشد. برای این کمپلکس ها دو مسیر حلال و نوکلئوفیل در نظر گرفته می شود. البته بایستی متوجه شویم که گاهی مسیر حلال و گاهی مسیر نوکلئوفیل غالب است. چنانچه حلال واکنش، حلالی با قابلیت کئوردینه شونده بالا باشد مسیر حلال غالب است. مثل حلال هایی مانند H_2O ، استون، متانول و ... و اگر حلال، قابلیت کئوردینه شونده خوبی نداشته باشد مسیر نوکلئوفیل غالب است. مثل: n - هگزان، پنتان، تولوئن، سیکلو هگزان و ...



$$Rate = [k_s + k_y [y]] (ML_3 x)$$

$$Rate = k [ML_3 x] + k [y][ML_3 x]$$

مسیر نوکلئوفیل مسیر حلال

k_s : ثابت سرعت مسیر وابسته به حلال

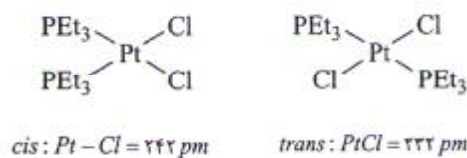
k_y : ثابت سرعت مسیر وابسته به نوکلئوفیل

$[Y]$: غلظت نوکلئوفیل

$[ML_3X]$: غلظت کمپلکس اولیه

اثر ترانس در واکنش‌های جانشینی ترکیبات مربع مسطح

یک واقعیت تجربی نشان می‌دهد که طول پیوند $Pt-Cl$ در دو ترکیب زیر با هم متفاوت است.



از طرفی دیگر مشاهده شده است که اگر یک سری از لیگاندها در راستای لیگاند ترک شونده X قرار بگیرند سرعت واکنش جانشینی افزایش می‌یابد. تحقیقات و بررسی‌ها نشان داده است که لیگاند T ترانس نسبت به X می‌تواند دو اثر داشته باشد که هر دو اثر باعث افزایش سرعت می‌شوند:

1- نفوذ ترانس: که یک پدیده ترمودینامیکی است و باعث سست شدن پیوند $M-X$ در حالت پایه می‌شود (نظریه پلاریزاسیون و استاتیک p)

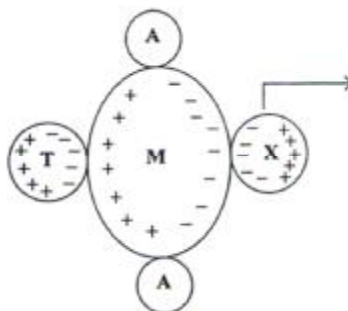
2- اثر ترانس: که یک پدیده سینتیکی است و باعث پایداری کمپلکس فعال شده در حالت گذرا می‌شود و با کاهش E_a سرعت را افزایش می‌دهد.

نظریه پلاریزاسیون

آقای گرینبرگ (Grinberg) به این نتیجه رسید که لیگاند T می‌تواند فلز را پلاریزه کند و در آن دو قطبی القاء کند. حاصل این عمل باعث می‌شود که قسمتی از فلز که در جهت لیگاند ترک شونده X است، بار منفی پیدا کند و بار منفی ایجاد شده با بار منفی لیگاند، دافعه ایجاد کنند. در نتیجه طول پیوند $M-X$ زیاد و قدرت آن کم شود.

لیگاند دارای اثر ترانس: T

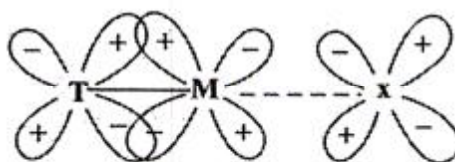
لیگاند ترک شونده: X



لیگاندهایی مثل I^- و H^- می‌توانند فلز را به خوبی پلاریزه کنند.

نظریه‌ی استاتیک p

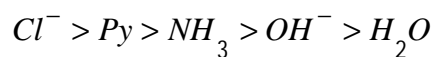
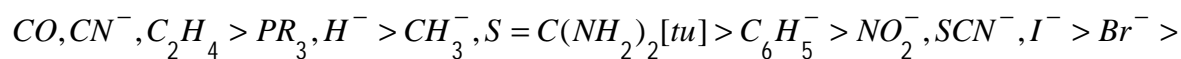
لیگاندهای p -پذیر قوی، قادر هستند با افزایش مرتبه پیوند خود میان فلز، مرتبه پیوند بین فلز و لیگاند مقابل را کاهش دهند. در نتیجه قدرت پیوند $M-X$ کاهش یافته و موجب افزایش سرعت جانشینی می‌شود.



اثر ترانس

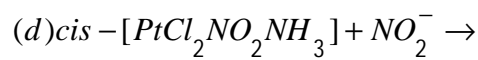
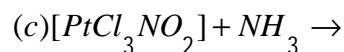
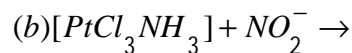
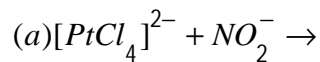
مشاهدات و تحقیقات نشان می‌دهد که بعضی از لیگاندها (T) که نسبت به لیگاند ترک کننده (X) در موقعیت ترانس قرار گرفته‌اند می‌توانند حد واسطه پنج کئوردینه (TBP) را پایدار کرده و سطح انرژی کمپلکس فعال را پایین بیاورد و با کاهش E_a سرعت واکنش را زیاد کند.

برای لیگاندهای متداول در شیمی معدنی، یک سری به نام سری ترانس تنظیم شده است:

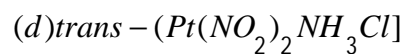
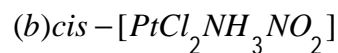
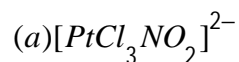


* نکته: در یک واکنش جانشینی، عموماً لیگاندهایی فضای کره کئوردیناسیون مربع مسطح را ترک می‌کنند که لیگاند موقعیت ترانس آنها دارای اثر ترانس قوی‌تری باشد.

مثال: محصول هر یک از واکنش‌های زیر را با استفاده از اثر ترانس مشخص نمایید.

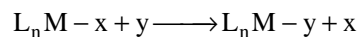


حل:



11-1- واکنشهای جانشینی لیگاند:

واکنشی است که در آن یک بازنویس، بازنویس دیگری را که به یک اسید لوویس متصل است جایگزین می‌کند:



x یک گروه ترک کننده است و **y** یک گروه وارد شونده است.

در این واکنشها سرعت قابل کنترل است و خود به خود به دو دسته سریع و کند دسته‌بندی می‌شوند.

11-1-1- طبق نظریه هریت تابی (Taube) اگر نیمه عمر واکنش (زمان ناپدید شدن نصف ترکیب اولیه) کمتر از 1

دقیقه یا کمتر (30 ثانیه) باشد واکنش سریع و اگر بیش از این مقدار باشد کند است.

با استفاده از نظریه میدان بلور و قبل از انجام یک آزمایش شیمیایی می‌توان سریع یا کند بودن یک واکنش شیمیایی را

تشخیص داد.

11-1-2- کمپلکس‌های تغییر پذیر (Labile) و بی‌اثر (Inert):

ترکیباتی که در شرایط معین تمایل زیادی به جانشین کردن لیگاندهای آزاد موجود در محلول داشته و سرعت واکنش جانشینی لیگاندها در مورد آنها زیاد است از دید سینتیکی کمپلکس تغییرپذیر (فعال) و در غیراینصورت بی‌اثر یا مقاوم نامیده می‌شود. تابی در نظریه خود قواعدی را برای تشخیص این کمپلکس‌ها ارائه داد.

قاعده اول: کمپلکس‌های فعال کمپلکس‌هایی هستند که دارای الکترون ضد پیوندی در eg باشند. زیرا eg^* در راستای لیگاندها قرار دارد و باعث افزایش سرعت واکنش می‌شود. به استثنای Ni^{2+} که خنثی و بی‌اثر است.

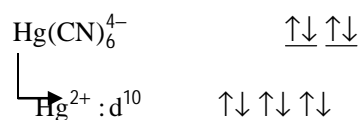
قاعده دوم: آرایش‌های الکترونی d^0 و d^1 و d^2 (t_2g کمتر از نیمه پر) به صوت فعال رفتار می‌کنند.

قاعده سوم: کمپلکسی که از دو قاعده اول و دوم پیروی نکند یک کمپلکس مقاوم (غیرفعال) است، یعنی واکنش آن کند است.

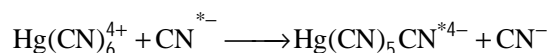
نکته: پارامترهای پایداری و ناپایداری یک کمپلکس مفهوم ترمودینامیکی و پارامترهای تغییرپذیر بودن (Labile) و بی‌اثر بودن (inert) مفهوم سینتیکی می‌باشد.

مثال:

CN یک لیگاند δ دهنده π پذیرنده است و ترکیب پایدار از نظر ترمودینامیکی تشکیل می‌دهد.



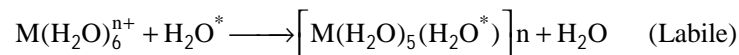
این ترکیب دارای چهار الکترون در eg^* است یعنی بسیار فعال است و به راحتی لیگاندها را بیرون انداخته، لیگاند جدید را می‌پذیرد.



مثال: ترکیب $\text{Co(NH}_3)_6^{3+}$ از نظر ترمودینامیکی پایدار است ولی از نظر سینتیکی غیرفعال است زیرا آرایش الکترونی $d_{L,s}^6$ دارد.

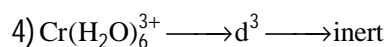
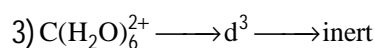
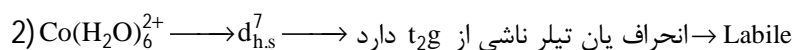
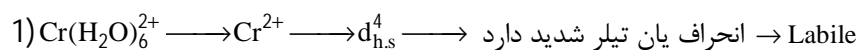
11-2- تئوری گری و لانگفورد:

گری و لانگفورد با بررسی ساختار فضایی گونه‌ها و با استفاده از اتم‌های ردیاب پرتوزا، مکانیسم واکنش‌های جانشینی لیگاند در ترکیبات کوئوردیناسیون بررسی کردند.



آنها به این نتیجه رسیدند که هر جا کمپلکس انحراف یان تیلر داشته باشد حتماً فعال است. یعنی d^3 و $d_{h.s}^5$ و d^{10} و d^8 و $d_{h.s}^6$ و d^9 حتماً غیرفعال (مقاوم) هستند.

مثال: کمپلکسهای زیر را از نظر فعال و غیرفعال بودن مشخص کنید.

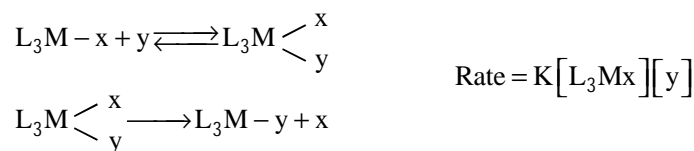


11-3- انواع مکانیسم واکنشهای جانشینی:

1- مکانیسم تفکیکی یا گسستنی **Dissociative** یا **D**:



2- مکانیسم تجمعی یا پیوستنی **associative** یا **A**:



نکته: اگر در واکنش تفکیکی حدواسط قابل تشخیص داشته باشیم مکانیسم **D** است و اگر قابل تشخیص نباشد I_d یعنی تبدالی تفکیکی. اگر در واکنش تجمعی حدواسط قابل تشخیص باشد مکانیسم **A** است و گرنه I_a است.

I_a : مرحله تعیین کننده سرعت مرحله تشکیل پیوند است.

11-4- مکانیسم واکنش جانشینی در کمپلکس اکتاهدرال و مسطح مربعی:

کمپلکس‌های **oh** اکثراً از مکانیسم **Id** پیش می‌روند چون نمی‌توانند عدد اکسیداسیون بالاتر از 6 داشته باشند ولی می‌توانند عدد اکسایش کمتر داشته باشند. در کمپلکس‌های مسطح مربعی اکثراً از I_a پیش می‌رود زیرا می‌توانند عدد اکسایش 4 را به 5 تبدیل کنند.

11-5- اثر پارامترهای فعالیت بر مکانیسم واکنش:

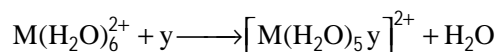
چنانچه مکانیسم واکنش تفکیکی باشد این پارامترها به صورت مقابل است:

$$\begin{cases} \Delta v^* > 0 \\ \Delta s^* > 0 \end{cases}$$

و در مکانیسم تجمعی خواهیم داشت. $\begin{cases} \Delta v^* < 0 \\ \Delta s^* < 0 \end{cases}$

همچنین با افزایش فشار سرعت واکنش **Id** کم می‌شود و سرعت **Ia** بیشتر می‌شود.

مثال: با استفاده از داده‌های زیر مکانیسم واکنش را مشخص کنید.



با تغییر لیگاند وارد شونده ثابت سرعت تغییر نکرده ولی با تغییر فلز مرکزی ثابت سرعت تغییر کرده بنابراین مرحله

تعیین کننده سرعت مرحله تشکیل پیوند است. یعنی مکانیسم **Id** است. $Rate = k [M(H_2O)_6^{2+}]$

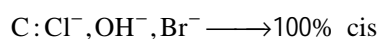
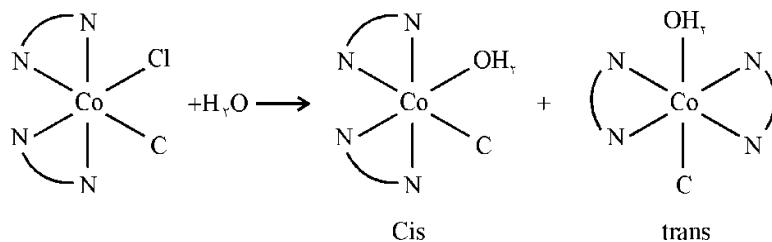
| $\downarrow y$ | Co^{2+} | Ni^{2+} | Cu^{2+} |
|----------------|-----------|-----------|-----------|
| H_2O | $k = 6/4$ | 4/5 | 9/9 |
| SCN^- | 6/3 | 4/1 | 10 |
| Cl^- | 6/2 | 4/2 | 10/1 |

11-6- اثر سپس در سرعت واکنش‌های آبدار کردن:

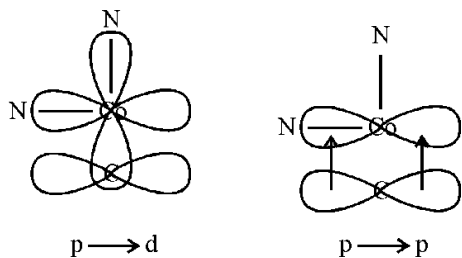
این اثر فقط در کمپلکس‌های هشت وجهی دیده می‌شود. اگر در موقعیت سپس نسبت به گروه ترک شونده یک لیگاند

δ دهنده - π دهنده وجود داشته باشد حدواسط به شکل V پایدارتر است و لذا محصول واکنش 100% سپس

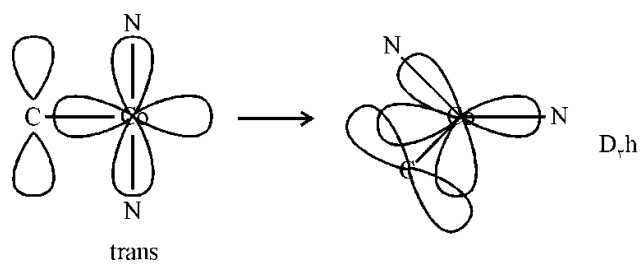
خواهد شد. به این پدیده اثر سیس می‌گویند.



با سولووپیرسون درباره مکانیسم این پدیده مطالعه کرده و نتایج خود را به این صورت ارائه دادند: لیگاندهایی که اثر سیس از خود نشان می‌دهند پس از تشکیل پیوند سیگما با اتم مرکزی، هنوز جفت الکترون غیرپیوندی دارند که می‌توانند به صورت پیوند π برگشتی $p \rightarrow p$ یا $sp \rightarrow d$ مرکزی بدهند. در اثر این عمل یک حالت گذار پنج کوئوردیناسیونی با ساختار هرم مربع القاعده یا C_4V تشکیل شده و بار مثبت اتم مرکزی کم می‌شود. مهم‌تر این که واکنش بدون نیاز چندانی به نوآرایی درون مولکولی پیش رفته، سرعت آن افزایش یافته و محصول واکنش 100% ایزومر سیس خواهد شد.



در صورتی که اگر این لیگاند در موقعیت ترانس باشد اوربیتال مناسبی برای همپوشانی در دسترس نیست. مگر آنکه کمپلکس بر اثر یک بازآرایی درون مولکولی به شکل دو هرمی مثلثی تبدیل شود. این کار به انرژی فعالسازی بزرگی نیاز دارد و سرعت واکنش کم شده، محصول واکنش مقدار اندکی ایزومر ترانس خواهد شد.

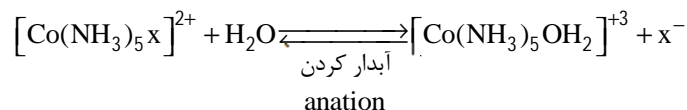


7-11- مکانیسم هیدرولیز در محیط اسیدی:

واکنش آبدار کردن کمپلکس را هیدرولیز می‌گویند و چون معمولاً در محیط اسیدی انجام می‌شود و آنها هیدرولیز در

hydration
هیدرولیز

محیط اسیدی می‌گویند.



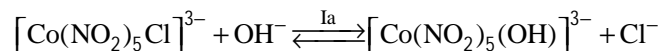
$$\text{Keq} = \frac{K_{\text{hyd}}}{K_{\text{ana}}} \longrightarrow \text{LnKeq} = \text{LNK}_{\text{hyd}} - \text{LNK}_{\text{ana}}$$

$$\text{LnKeq} + \text{LnK}_{\text{ana}} = \text{LnK}_{\text{hyd}}$$

مرحله تعیین کننده سرعت، مرحله شکستن پیوند است بنابراین مکانیسم هیدرولیز در محیط اسیدی I_d است.

8-11- مکانیسم هیدرولیز در محیط بازی:

دو حالت وجود دارد. الف) اگر لیگاند دارای هیدروژن قابل تبادل نباشد از مکانیسم I_a پیش می‌رود.

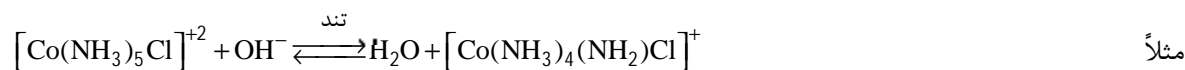


ب) اگر در موقعیت ترانس نسبت به گروه ترک شونده هیدروژن متصل به نیتروژن داشته باشیم، از مکانیسم SN_1CB

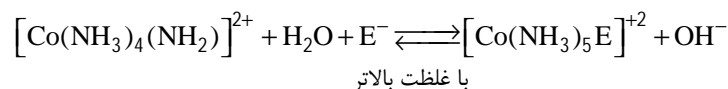
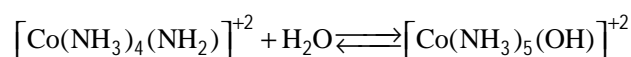
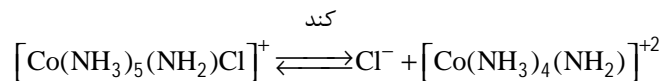
(باز مزدوج) پیش می‌رود. این مکانیسم دارای ثابت سرعت بسیار بالایی است. همچنین در رابطه سرعت واکنش، غلظت

OH^- وارد می‌شود.

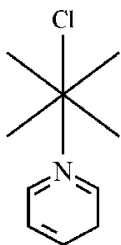
$$\text{Rate} = K [\text{Complex}] [\text{OH}^-]$$



CB (SN_1CB) باز مزدوج

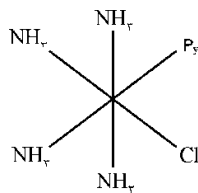


مثال: مکانیسم هیدرولیز و ثابت سرعت هیدرولیز را برای $trans - [(NH_3)_4 RuCl(py)]^+$ در محیط اسیدی و قلیایی مقایسه کنید. در موقعیت ترانس ترک شونده **Cl**، پیریدین است که **H** متصل به **N** ندارد پس مکانیسم SN_1CB نیست.



Id: Rate = k [Complex]

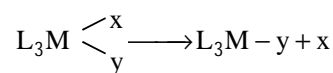
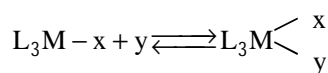
Id: در محیط قلیایی



مثال: مکانیسم هیدرولیز را در $cis [(NH_3)_4 RuCl(py)]^+$ چگونه است؟

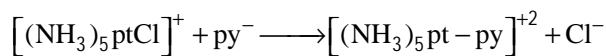
در محیط اسیدی مکانیسم I_{Cl} در محیط قلیایی CN_1CB است. زیرا در موقعیت ترانس نسبت به کلر، **H** متصل به **N** دارد و **K** آن بسیار بیشتر از **K** در محیط اسیدی است.

11-9- واکنش‌های جانشینی در کمپلکس‌های مسطح مربعی:



I_a : Rate: $[K_s + K_y [y]] [Complex]$
حلال

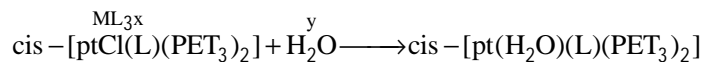
مثال: قانون سرعت را برای واکنش زیر یک بار در حلال متانول و یکبار در حلال سیکلو هگزان بنویسید.

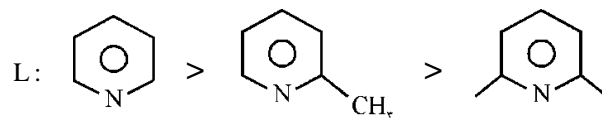


حلال متانول: Rate = $[K_{methanol} + K_{py} [py]] [complex]$

حلال سیکلو هگزان جفت الکترون آزاد ندارد. Rate = $K_{py} [py] [complex]$

مثال: برحسب ثابت سرعت واکنش جانشینی مرتب کنید.



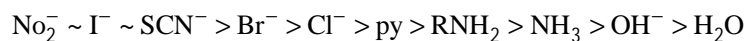


هر چقدر مزاحمت فضایی لیگاند زیاد شود احتمال رفتن به عدد کوئوردیناسیون بیشتر کاهش یافته و سرعت هم کم می‌شود.

10-11- اثر ترانس:

در کمپلکس‌های مسطح مربعی، برخی از لیگاندها می‌توانند با اتم مرکزی به نحوی پیوند محکمتری تشکیل دهند و پیوند لیگاند روبروی خود را با اتم مرکزی ضعیفتر و امکان جدا شدن آن را در واکنش جانشینی بیشتر کنند. این پدیده را اثر ترانس و لیگاندهایی که این اثر را دارند لیگاندهای ترانس می‌نامند.

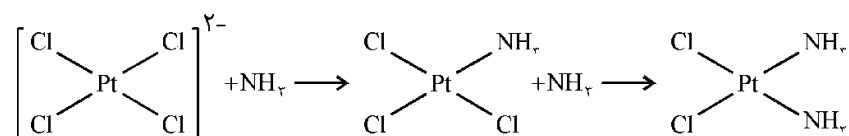
این اثر در کمپلکس‌های هشت وجهی نیز مشاهده می‌شود مگر در مورد کمپلکس‌های دارای لیگاندهای **Co** و **No** با پیوندهای چندگانه فلز - لیگاند. اما در کمپلکس‌های مسطح مربعی پلاتین (**II**) اثر ترانس بسیار متداول است. با بررسی سینتیک واکنش‌های جانشینی مسطح مربعی مختلف، توانستند ترتیب اثر ترانس و میزان نسبی قدرت جهت‌دهندگی لیگاندهای مختلف به صورت زیر مشخص می‌شود:



باید توجه داشت اثر ترانس یک پدیده سینتیکی است و به انرژی فعالسازی بستگی دارد.

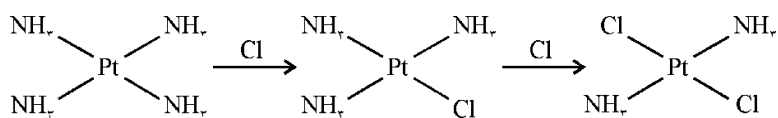
این پدیده براساس دو نظریه قطبش گیربرگ و نظریه رقابت در تشکیل پیوند π توسط چات و اورگل توجیه شد.

مثال: برای سنتز ایزومر سیس- دی آمین دی کلرو پلاتین **II**، از کدام ماده اولیه و کدام لیگاند NH_3 یا Cl^- باید استفاده کرد.

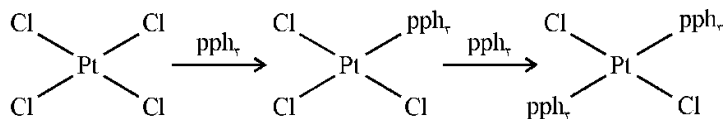


اثر ترانس کلر بیشتر از آمونیاک است پس باید آمونیاک را بیرون انداخته، جانشین آمونیاک قرار گیرد و پیوند آمونیاک - پلاتین قوی بوده به راحتی تفکیک نمی‌شود.

مثال: ایزومر ترانس دی آمین دی کلروپلاتین **II** را تهیه کند.



مثال:



11-11- مکانیسم واکنش‌های انتقال الکترون (اکسایش - کاهش):

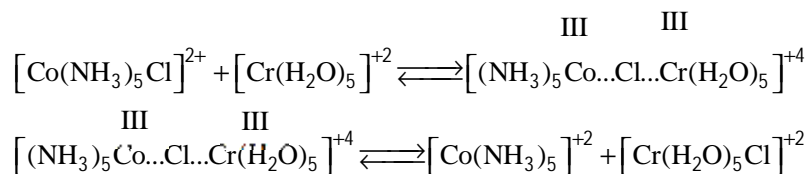
ویژگی مشترک این نوع واکنش‌ها، تغییر عدد اکسایش اتم مرکزی بر اثر انتقال یک یا چند الکترون از یک اتم مرکزی به اتم مرکزی دیگر است، از این رو به واکنش‌های انتقال الکترون موسومند. تابه (Toube) دو نوع مکانیسم برای این واکنش‌ها در نظر گرفت.

1- مکانیسم فضای بیرونی 2- مکانیسم فضای درونی

1- مکانیسم انتقال الکترونی قشر داخلی: Inner sphere electron transfer

دو شرط برای پیروی از این مکانیسم وجود دارد: الف) کاهنده باید Labile باشد ب) اکسنده حاوی لیگاند پلساز باشد.

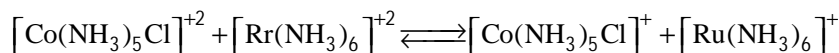
مثال:

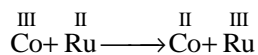


2- مکانیسم انتقال الکترونی قشر خارجی: outer sphere

از ویژگی‌های این واکنش سرعت بسیار زیاد آن است. در این فرایند، ابتدا دو کمپلکس آنقدر به هم نزدیک می‌شوند تا لایه خارجی ابر الکترونی آنها در هم تداخل کرده، حالت گذاری به وجود می‌آید که در آن حوزه کوئوردیناسیون درونی آنها دست نمی‌خورد و تحت تأثیر محیط واکنش قرار نمی‌گیرد. یعنی بدون انتقال لیگاند، الکترون از راه ابر الکترونی لایه خارجی دو اتم در حالت گذار از اتم مرکزی یک کمپلکس به اتم مرکزی کمپلکس دیگر جهش می‌کند.

مثال:





کلاسترها

کلاسترها ترکیبات خوشه‌ای هستند که در آنها علاوه بر پیوند فلز - لیگاند، پیوند فلز - فلز هم وجود دارد.

به طور کلی کلاسترها به دو قسمت عمده تقسیم‌بندی می‌شوند:

1- کلاسترهای عناصر اصلی (بوران‌ها، سایر عناصر اصلی)

2- کلاسترهای عناصر واسطه ($Fe_3(CO)_9, \dots$)

کلاسترهای عناصر اصلی

در رأس این کلاسترها، بوران‌ها قرار دارند و به چهار دسته تقسیم می‌شوند:

1- کلوزو بوران‌ها یا بوران‌های قفسی: که تعداد الکترون‌های لایه ظرفیت آنها از رابطه $4n+2$ پیروی می‌کند.

2- نیدوبوران‌ها یا بوران‌های آشیانه‌ای: که تعداد الکترون‌های لایه ظرفیت آنها از رابطه $4n+4$ پیروی می‌کند.

3- آراکتو بوران‌ها یا بوران‌های تار عنکبوتی: که تعداد الکترون‌های لایه ظرفیت آنها از رابطه $4n+6$ پیروی می‌کند.

4- هیپوبوران‌ها: که تعداد الکترون‌های لایه ظرفیت آنها از رابطه $4n+8$ تبعیت می‌کند.

مثال: مشخص نمایید که هر یک از ترکیبات زیر متعلق به کدام گروه از بوران‌ها است؟

$$\text{«آراکتو» } 6 \times 3 + 12 \times 1 = 30 \Rightarrow 4 \times 6 + 6 = 30 \Rightarrow 4n + 6 \quad B_6H_{12}$$

$$\text{«آراکتو» } 8 \times 3 + 13 \times 1 + (1) = 38 \Rightarrow 4 \times 8 + 6 = 38 \Rightarrow 4n + 6 \quad B_8H_{13}^- :$$

$$\text{«نیدو» } (7 \times 3) + (9 \times 1) + (2) = 32 \Rightarrow 4 \times 7 + 4 = 32 \Rightarrow 4n + 4 \quad B_7H_9^{2-} :$$

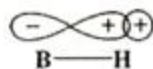
$$\text{«نیدو» } (6 \times 3) + (10 \times 1) = 28 \Rightarrow 4 \times 6 + 4 = 28 \Rightarrow 4n + 4 \quad B_6H_{10} :$$

$$\text{«نیدو» } (5 \times 3) + (9 \times 1) = 24 \Rightarrow 4 \times 5 + 4 = 24 \Rightarrow 4n + 4 \quad B_5H_9 :$$

$$\text{«کلوزو» } (6 \times 3) + (6 \times 1) + 2 = 26 \Rightarrow 4 \times 6 + 2 = 26 \Rightarrow 4n + 2 \quad B_6H_6^{2-} :$$

به طور کلی در ترکیبات بوران‌ها چهار نوع پیوند وجود دارد:

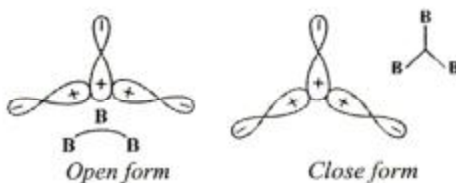
1- پیوند دو الکترونی - دو مرکزی (x) از نوع $B-H$



2- پیوند دو الکترونی - دو مرکزی (y) از نوع $B-B$



3- پیوند دو الکترونی - سه مرکزی (t) از نوع B یا B



4- پیوند دو الکترونی - سه مرکزی (s) از نوع H



* نکته 1: پیوندهای دو الکترونی - سه مرکزی، پیوندهای با کمبود الکترونی هستند.

آقای Lipscomb در نهایت جهت تعیین ساختار بورانها، تعداد و نوع پیوندها، عددی را به نام عدد $styx$ معرفی کرد.

برای به دست آوردن این عدد بایستی فرمول کلی بوران را به صورت زیر بنویسیم:

$$(BH)_p H_q$$

$$s + x = q$$

$$s + t = p$$

$$y = \frac{1}{2}(s - x)$$

$$p + \frac{q}{2} = s + t + y + x$$

$$\frac{q}{2} \leq s \leq p$$

* نکته 2: هیچکدام از اعداد s و y و t و x نمی‌توانند منفی باشند.
 مثال 1: کلیه اعداد $styx$ و شکل ساختار $B_4 H_{10}$ را به دست آورید.

حل:

$$B_4 H_{10} : (BH)_4 H_6$$

$$p = 4, q = 6$$

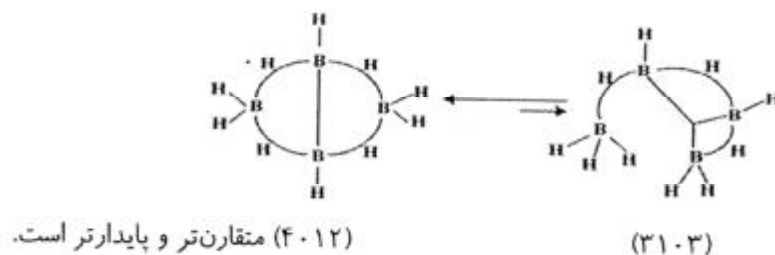
$$s + t = 4$$

$$3 \leq s \leq 6$$

$$s + x = 6$$

| s | - | t | - | y | - | x | - |
|-----|---|-----|---|-----|---|-----|---|
| 3 | - | 1 | - | 0 | - | 3 | - |
| 4 | - | 0 | - | 1 | - | 2 | - |
| 5 | - | -1 | - | 4 | - | 1 | - |
| 6 | - | -2 | - | 3 | - | 0 | - |

اعداد *styx* برابر 3103، 4012، 41(-1) و 30(-2) 6 به دست می‌آیند ولی دو عدد آخری به دلیل داشتن مقدار *t* منفی حذف می‌شوند. پس در کل دو عدد *styx* برای این ترکیب داریم: 3103 و 4012

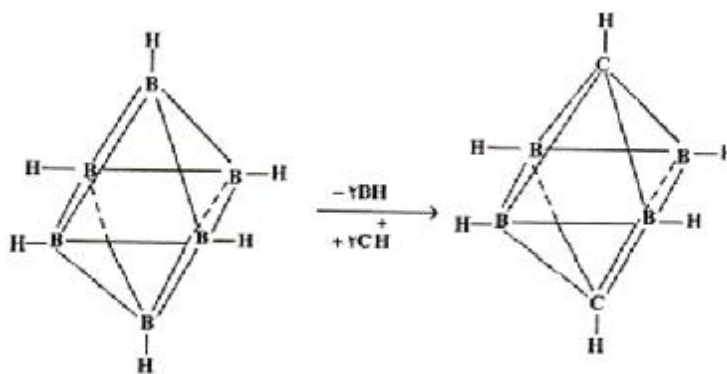
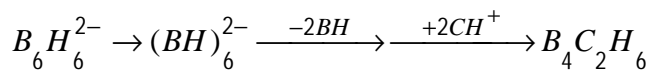


مثال 2: کلیه اعداد *styx* و ساختار آنها را برای B_5H_{11} به دست آورید.

کربوران‌ها

اگر در ترکیبات بوران‌ها، کربن وارد شود، کربوران نامیده می‌شود.

BH از لحاظ الکترونی با CH^+ هم الکترون (ایزو الکترون) است و می‌توانند جایگزین هم شوند.



از انواع کربوران‌ها، می‌توان به $B_9C_2H_{13}$ و $B_9C_2H_{12}^-$ اشاره کرد.

چند نکته در مورد بوران‌ها

1- هیبریداسیون بور در بوران‌ها به صورت SP^3 می‌باشد.

2- تعداد پیوندهای دو الکترونی - سه مرکزی $(2e + 3c)$ با استفاده از رابطه زیر به دست می‌آید.

$$(2e - 3c) = A + C$$

A : تعداد اتم‌های بور

B : بار هیدروبوران

$$B_5H_9 : (2e - 3c) = 5 + 0 = 5$$

$$B_2H_7^- : (2e - 3c) = 2 - 1 = 1$$

کلاسترهای سایر عناصر اصلی ($..., Pb, Sb, Tl$)

کلاسترهای این عناصر نیز دارای ساختار کلوز - نیدو - آراکنو و هیپو هستند.

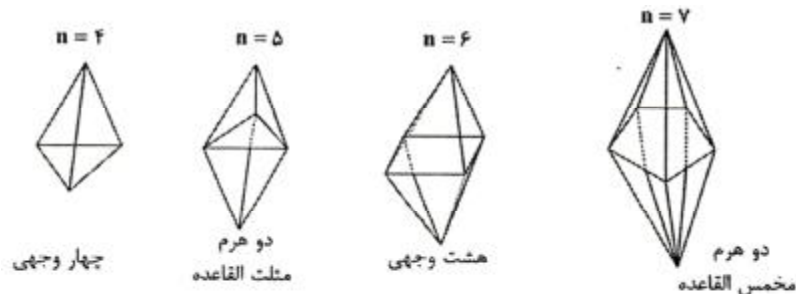
1- کلوزو: که تعداد الکترون‌های لایه والانس از رابطه $4n + 2$ تبعیت می‌کند.

2- نیدو: که تعداد الکترون‌های لایه والانس از رابطه $4n + 4$ تبعیت می‌کند.

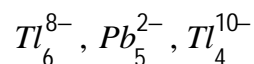
3- آراکنو: که تعداد الکترون‌های لایه والانس از رابطه $4n + 6$ تبعیت می‌کند.

4- هیپو: که تعداد الکترون‌های لایه والانس از رابطه $4n + 8$ تبعیت می‌کند.

* نکته: اگر از یک ساختار کلوزو، یک رأس کم کنیم، ساختار نیدو به دست می‌آید و اگر از ساختار نیدو یک رأس کم کنیم، ساختار آراکنو یا آراچنو به دست می‌آید و اگر از ساختار آراکنو یک رأس کم کنیم، ساختار هیپو به دست می‌آید. پس ما بایستی بدانیم که ساختار کلوزو برای کلاسترهای چند رأسی چگونه است، اگر n را تعداد رئوس در نظر بگیریم، ساختارهای کلوزو برای n های مختلف را می‌توانیم پیش‌بینی کنیم.



مثال 1: ساختار کلاسترهای زیر را مشخص نمایید.



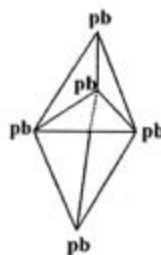
حل:



$$Tl_6^{8-} : \text{تعداد الکترون های لایه ظرفیت} = 6(3) + 8 = 36$$

$$4 \times 6 + 2 = 26$$

$$4n + 2 = 26 \rightarrow \text{closo}$$



$$Pb_5^{2-} : 5(4) + 2 = 22$$

$$4n + 2 = 22 \rightarrow \text{closo}$$

ساختار دو هرم مثلث القاعده (TBP) دارد.

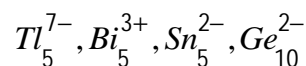


$$Tl_4^{10-} : 4(3) + 10 = 22$$

$$4n + 6 = 22 \rightarrow \text{Arachno}, n = 4$$

برای ساختار نیدو ترکیب Tl_4^{-10} ، $n=5$ و ساختار کلوزو آن، $n=6$ است که ساختار O_h دارد. بنابراین یک هشت وجهی کشیده و دو رأس از آن را حذف می‌کنیم.

مثال 2: ساختار کلاسترهای زیر را مشخص کنید.



حل:

همه ترکیبات از $4n+2$ پیروی می‌کنند و ساختار *closo* خواهند داشت.

کلاسترهای عناصر واسطه

1- کلاسترهای با لیگاند آلی: $Rh(CO)_{16}, Co_4(CO)_{12}, \dots$

2- کلاسترهای بدون لیگاند آلی: $Re_2Cl_8^{2-}, Tl_2Cl_8^{2-}$

کلاسترهای با لیگاندهای آلی

در ساختار این کلاسترها لیگاندهای آلی از قبیل (\dots, CP, CO) یافت می‌شود.

این کلاسترها نیز به دسته‌های زیر تقسیم‌بندی می‌شوند:

1- کلاسترهای با ساختار کلوزو که تعداد الکترون‌های لایه ظرفیت آنها از $14n+2$ پیروی می‌کند.

2- کلاسترهای با ساختار نیدو که تعداد الکترون‌های لایه ظرفیت آنها از $14n+4$ پیروی می‌کند.

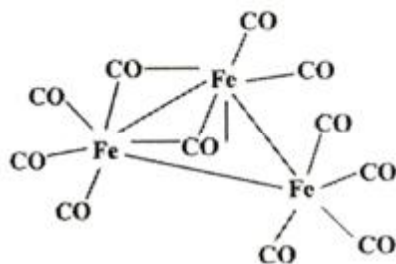
3- کلاسترهای با ساختار آراکنو که تعداد الکترون‌های لایه ظرفیت آنها از $14n+6$ پیروی می‌کند.

مثال 1: ساختار کلاستر $Fe_3(CO)_{12}$ را تعیین کنید؟

حل:

$$Fe_3(CO)_{12} : 3(8) + 12(2) = 48$$

ساختار آراکنو دارد $\rightarrow 14n+6=48$



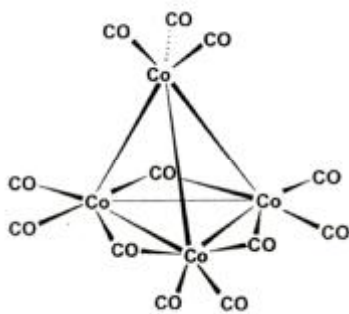
$Ru_3(CO)_{12}$ هم مثل $Fe_3(CO)_{12}$ می باشد، با این تفاوت که به خاطر بزرگ بودن اتم Ru پل های کربونیل وجود

ندارد.

حل:

$$Co_4(CO)_{12} \quad (9 \times 4) + (12 \times 2) = 60$$

$$14n + 4 = 60 \rightarrow \text{ساختار نیدو}$$

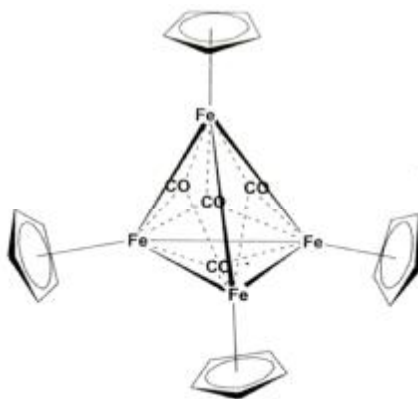


مثال 3: ساختار کلاستر زیر را تعیین کنید؟

حل:

$$Fe_4Co_4(h^5 - C_5H_5)_4 : (4 \times 8) + (4 \times 2) + (4 \times 5) = 60$$

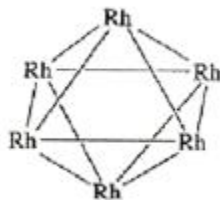
$$14n + 4 = 60 \rightarrow \text{ساختار نیدو}$$



مثال 4: ساختار کلاستر $Rh_6(CO)_{16}$ را تعیین کنید؟

$$Rh_6(CO)_{16} \quad (9 \times 6) + (16 \times 2) = 86$$

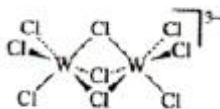
$$14n + 2 \rightarrow \text{ساختار کلوزو}$$



* نکته: برای کمپلکس‌های چند هسته‌ای که تعداد هسته‌ها بزرگ‌تر از عدد 4 باشد، قاعده EAN رعایت نمی‌شود.

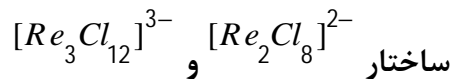
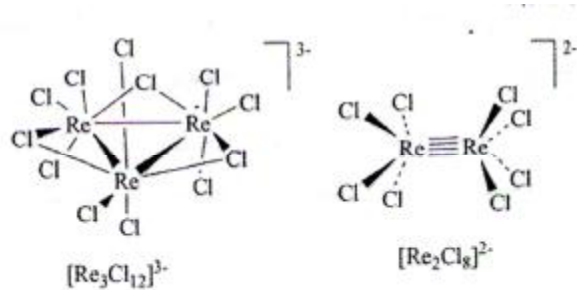
کلاسترهای بدون لیگاند آلی

در سال 1935 آقای Brosset در مطالعات ساختاری ترکیب $K_3W_2Cl_9$ دریافت که طول پیوند $W-W$ در این ترکیب برابر 240 پیکومتر است و این فاصله در مقایسه با طول دو مرکز فلز - فلز، در فلز تنگستن (270 pm) کوتاه‌تر بود. بنابراین نتیجه گرفت که پیوند بین $W-W$ از نوع فلزی نیست، بلکه نوعی پیوند کووالانسی است که از همپوشانی اوربیتال‌های d فلز تنگستنی (W) به وجود می‌آید.



ساختار $K_3W_2Cl_9$

اما پیشرفت‌های چشمگیر وقتی اتفاق افتاد که آقای کاتن در سال 1975 به دنبال سنتز کلاسترهای Re از نوع $Re_2Cl_8^{2-}$ و $Re_3Cl_{12}^{3-}$ به نتایج خیره کننده‌ای دست یافت و آن طول پیوند بسیار کوتاه ترکیب $Re_2Cl_8^{2-}$ بود که در حد $224pm$ بود و این در حالی بود که طول پیوند $Re-Re$ در ترکیب $Re_3Cl_{12}^{3-}$ در حدود $248pm$ شناخته شده بود. کاملاً پیدا بود که ایشان برای اولین بار، پیوند چهارگانه فلز - فلز را سنتز کرده بودند و بعد از این گزارش، ترکیبات بسیار فراوانی که حاوی پیوند چهارگانه فلز - فلز بود، گزارش شد



مثال: چرا ترکیب $Re_2Cl_8^{2-}$ با تقارن D_{4h} و $Os_2Cl_8^{2-}$ با تقارن D_{4d} وجود دارد؟

حل:

علت این امر را بایستی در وجود یا عدم وجود برهمکنش d (Delta) بین دو مرکز فلزی جستجو کرد. $Re_2Cl_8^{2-}$

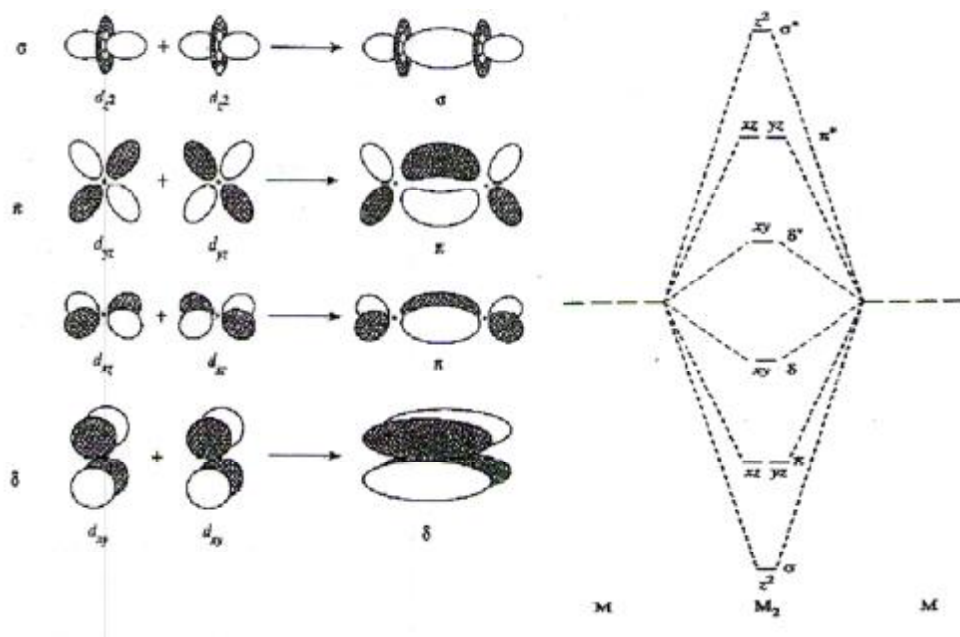
پیوند d داشته ولی $Os_2Cl_8^{2-}$ پیوند دلتا ندارد.

انواع پیوندها بین مراکز فلزی در کلاسترها

از پنج اوربیتال d موجود در مرکز فلزی کلاسترها سه نوع برهمکنش سیگما (s)، پای (p) و دلتا (d) انتظار داریم که در شکل نوع اوربیتال‌ها و نوع برهمکنش آنها ارائه شده است.

پیوند d (دلتا) ناشی از برهمکنش $dx^2 - y^2$ با $dx^2 - y^2$ خود به خود حذف می‌شود. چون این اوربیتال‌ها درگیر

پیوند δ با لیگاندهای اطراف هستند و تنها d_{xy} با d_{xy} پیوند d (دلته) تشکیل می‌دهد.



برهمکنش اوربیتال‌های d فلزی و دیاگرام اوربیتال مولکولی پیوند فلز - فلز

* نکته 1: اگر پیوند دلته وجود داشته باشد (یعنی یکی از آرایش‌های $d^2d^{*1}, d^2d^*, d^1d^*$ به مفهوم این است که اوربیتال‌های d_{xy} دو فلز رو در روی هم قرار گرفته‌اند تا همپوشانی مناسب را بدهند. بنابراین ساختار شکل منشور مربعی (پوشیده) خواهد بود. اگر پیوند d وجود نداشته باشد (یعنی آرایش‌های d^2d^{*2}, d^0d^{*0} به دلیل غلبه بر دافعه الکترون‌های پیوندی، ساختار ضد منشور مربع (یا منشور مربعی نپوشیده) ساختار پایدار خواهد بود. چند مثال از کلاسترهای دو هسته‌ای ارائه شده است.

* نکته 2: اگر $B.O$ (مرتبه پیوند) بیش از 3 بود، پیوند d وجود خواهد داشت.

| | | | | | | |
|------------|---|--|--|---|--|--|
| δ^* | — | — | — | ↑ | ↑ | |
| δ | — | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | |
| π | ↑ ↑ | ↑ ↑ | ↑ ↑ | ↑ ↑ | ↑ ↑ | |
| σ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | |
| Bond order | 3 | 3.5 | 4 | 3.5 | 3 | |
| Examples: | $[\text{Mo}_2(\text{HPO}_4)_4]^{2-}$ Mo—Mo = 223pm | $[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4]^{3-}$ Mo—Mo = 217pm | $[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4]^{4-}$ Mo—Mo = 211pm | $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]^{2+}$ Re—Re = 221.5pm | $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]^+$ Re—Re = 221.8pm | $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$ Re—Re = 224.1pm |

مرتبه پیوند و تعداد الکترون در چند کلاستر دو مرکزی

ترکیبات پلی آنیون

ترکیباتی هستند که از اجتماع عناصر با عدد اکسایش بالا به همراه اکسیژن به وجود می آیند و به دو قسمت تقسیم بندی می شوند:

1- ایزوپلی آنیون ها

2- هتروپلی آنیون ها

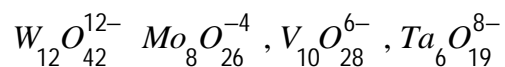
ایزوپلی آنیون ها

فلزات واسطه در حالت های اکسایش بالاتر به طور قراردادی شبیه نافلزاتی هستند که عدد گروه مشابهی دارند: V^V ,

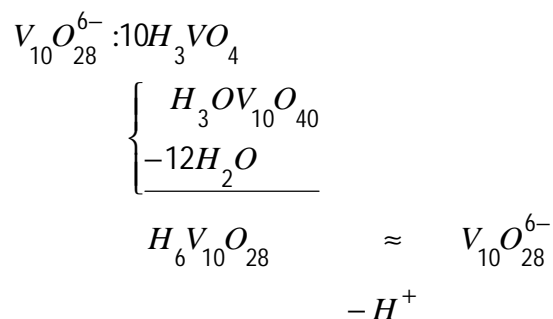
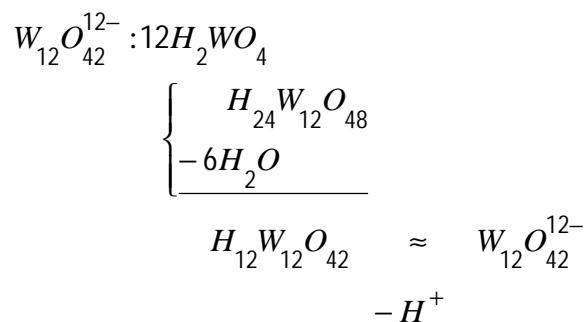
P^V در VO_4^{3-} , PO_4^{3-} , Cr^{VI} و S^{VI} در CrO_4^{2-} و SO_4^{2-} , Mn^{VII} و Cl^{VII} و MnO_4^- و ClO_4^- .

بسیارش یون های وانادات، مولیبدات و تنگستنات برای تشکیل ایزوپلی آنیون ها بسیار مورد توجه بوده است. به طور کلی

اگر خوشه از یک نوع عنصر و اکسیژن تشکیل شده باشد، تشکیل ایزوپلی آنیون می دهد. مثل:



فرمول عمومی پلی آنیون‌ها را از تراکم فرم اسیدی ترکیبات و آگیری می‌توان به دست آورد:

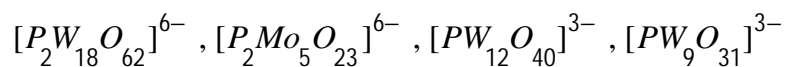


هتروپلی آنیون‌ها

به طور کلی در مرکز پلی آنیون‌ها حفره وجود دارد و اندازه آن به حدی است که می‌تواند اتم‌های نسبتاً کوچکی مثل

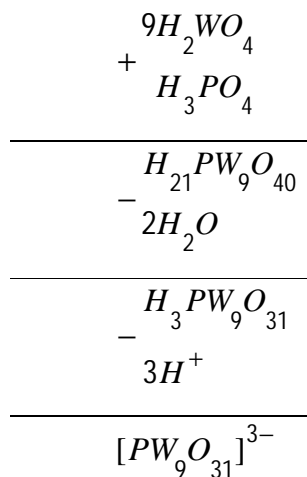
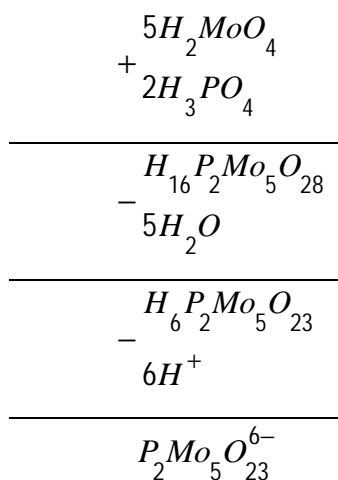
P^{5+} , As^{5+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , Ti^{4+} و Zr^{4+} و ... در آن قرار گیرند. این نوع پلی آنیون‌ها را هتروپلی آنیون

می‌گویند. مثل:



مثال: روش متراکم شدن $[P_2Mo_5O_{23}]^{6-}$ و $[PW_9O_{31}]^{3-}$ را نشان دهید.

حل:



اصل هم لپی (Isolobal analogy)

هافمن در سال 1982 توانست با ارائه این اصل، جایزه نوبل را دریافت کند. اصل هم لپی مبحثی بود که بین ترکیبات آلی و معدنی در کمپلکس‌های آلی فلزی ارتباط برقرار کرد. گونه‌هایی که اصل هم لپی را رعایت می‌کنند، گونه‌ها یا اجزاء هم لپی گفته می‌شوند.

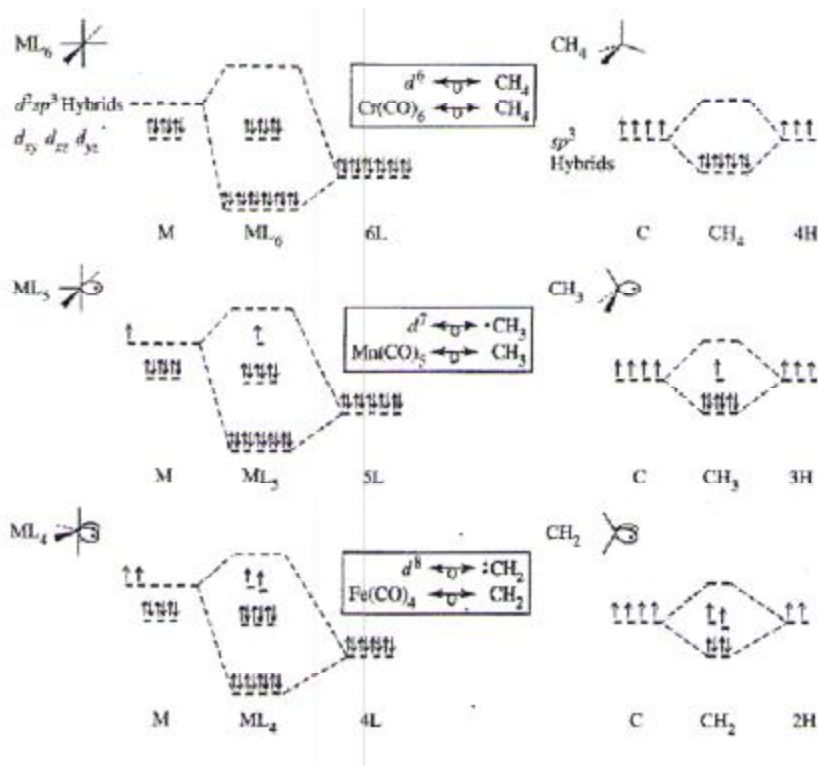
اجزاء هم لپ (Isolobal Fragment)

اجزاء هم لپ اجزایی هستند که تعداد الکترون‌های لایه ظرفیت (نقصان الکترونی از حالت هشت تایی و 18 الکترونی)، خواص تقارنی، انرژی تقریبی و شکل اوربیتال‌های مرزی در آنها شبیه هم است. منظور از اوربیتال‌های مرزی همان Homo و Lumo است.

اگر گونه آلی متان CH_4 را به همراه اجزاء CH ، CH_2 ، CH_3 ، CH_2^- و ... با کمپلکس‌های ML_5 ، ML_6 ،

ML_4 و ... در نظر بگیریم. به نتایج جالبی می‌رسیم. علامت هم لپ بودن دو گونه \longleftrightarrow باشد. به شکل

(5-16) توجه کنید.



مقایسه چند گونه هم لپ با هم

همانگونه که ملاحظه می‌شود، اوربیتال‌های مرزی و تعداد الکترون‌های منفرد و تقارن اوربیتال‌ها در اجزاء ML_6 با

CH_4 و ML_5 با CH_3 و ML_4 با CH_2 در تشابه است. پس ML_6 هم لپ CH_4 و ML_5 هم لپ CH_3 و

ML_4 هم لپ CH_2 خواهد بود.

برای تشخیص هم لپ بودن دو گونه چه فاکتورهایی را باید مدنظر قرار دهیم؟

الف) تعداد الکترونی که دو گونه برای رسیدن به آرایش گاز نجیب نیاز دارند، برابر باشد.

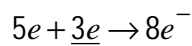
ب) تعداد سایت‌های با قابلیت کئوردینه شدن برای اجزای هم لپ بایستی برابر باشد. مثلاً CR سه سایت فعال جهت رسیدن به آرایش CR_4 نیاز دارد و $Co(CO)_3$ نیز سه سایت جهت رسیدن به آرایش ML_6 دارد. پس سایت‌های کئوردینه شونده دو جزء یکسان است.

* نکته 1: حلقه سیکلو پنتا دی انیل (CP) به منزله سه سایت کئوردیناسیون است.

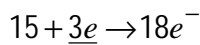
مثال 1: آیا CR و $Co(CO)_3$ گونه‌های هم لپ هم هستند؟

حل:

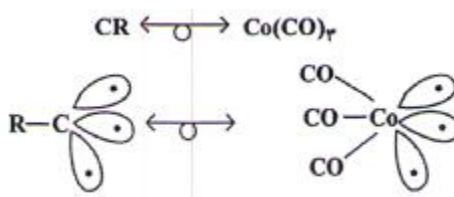
CR



$Co(CO)_3$



ملاحظه می‌شود که هر دو جزء تعداد الکترون‌های مساوی جهت رسیدن به آرایش گاز نجیب دوره خود می‌خواهند.



از طرفی هم گونه $Co(CO)_3$ و هم گونه CR ، سه سایت برای کئوردینه شدن دارند. پس در مجموع می‌توانیم نتیجه بگیریم که CR و $Co(CO)_3$ با هم، هم لپ هستند.

مثال 2: گونه CH با کدامیک از کمپلکس‌های زیر هم لپ است؟

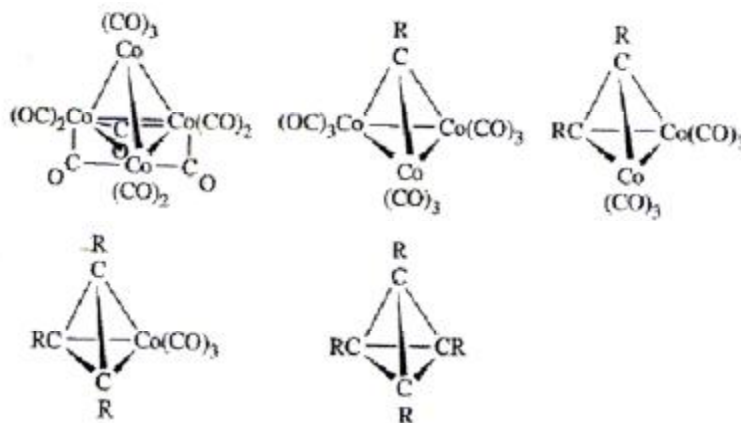
$Mn(CO)_4$, $V(CO)_5$, $Co(CO)_3$

حل:

همه کمپلکس‌ها 15 الکترونی هستند و مثل جزء CH فقط سه الکترون برای رسیدن به آرایش گاز نجیب دوره خود نیاز دارند. ولی از نظر شکل اوربیتال‌های مرزی و سایت‌های کئوردینه شونده، تنها $Co(CO)_3$ خصوصیات CH را دارد.



* نکته 2: اجزاء هم لپ می‌توانند جایگزین همدیگر در ترکیبات شوند. به عنوان مثال، CR و $Co(CO)_3$ می‌توانند جایگزین یکدیگر شوند. در شکل (6-16) این مطلب نشان داده شده است.



جایگزینی اجزاء هم لپ توسط همدیگر

مثال 3: ترکیب CH_3 آیا با $CpFe(CO)_2$ هم لپ است یا نه؟

حل:

هر دو ترکیب تنها یک الکترون جهت رسیدن به آرایش گاز نجیب همدوره‌ی خود نیاز دارند. CH_3 یک سایت جهت کئوردینه شدن نیاز دارد تا به CH_3R برسد و $CpFe(CO)_2$ هم تنها یک سایت نیاز دارد. پس دو گونه هم لپ هستند. همچنین با استدلال مشابه نتیجه می‌گیریم که $CoCp$ هم با $Co(CO)_3$ و CH هم لپ هستند.

گونه‌های هم لپ می‌توانند خواص شیمیایی مشابه و جالب توجهی از خود نشان دهند. به عنوان مثال می‌توان در جدول خواص شیمیایی دو گونه Cl^- و $Co(CO)_4^-$ و همچنین S^{2-} و $Fe(CO)_4^{2-}$ را که با هم هم‌لپ هستند، به وضوح مشاهده کرد.

مقایسه خواص دو گونه هم لپ Cl^- و $[Co(CO)_4]^-$ با هم

| Characteristic | Examples | Examples |
|---|--|--|
| Ion of 1- charge | Cl^- | $[Co(CO)_4]^-$ |
| Neutral dimeric species | Cl_2 | $[Co(CO)_4]_2$ |
| Hydrohalic acid | HCl (strong acid in aqueous solution) | $HCo(CO)_4$ (strong acid in aqueous solution) ⁹ |
| Formation of interhalogen compounds | $Br_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2 BrCl$ | $I_2 + [Co(CO)_4]_2 \rightarrow 2 ICo(CO)_4$ |
| Formation of heavy metal salts of low solubility in water | $AgCl$ | $AgCo(CO)_4$ |
| Addition to unsaturated species | $Cl_2 + H_2C=CH_2 \rightarrow$ $\begin{array}{c} Cl & Cl \\ & \\ H-C & -C-H \\ & \\ H & H \end{array}$ | $[Co(CO)_4]_2 + F_2C=CF_2 \rightarrow$ $\begin{array}{c} F & F \\ & \\ (CO)_4Co-C & -C-Co(CO)_4 \\ & \\ F & F \end{array}$ |
| Disproportionation by Lewis bases | $Cl_2 + N(CH_3)_3 \rightarrow [ClN(CH_3)_3]Cl$ | $[Co(CO)_4]_2 + C_5H_{10}NH \rightarrow [(CO)_4Co(C_5H_{10}NH)][Co(CO)_4]$ (piperidine) |

NOTE: ⁹ However, $HCo(CO)_4$ is only slightly soluble in water.

مقایسه خواص دو گونه هم لپ S^{2-} و $Fe(CO)_4^{2-}$ با هم

| Characteristic | Examples | Examples |
|----------------------------|--|---|
| Ion of 2- charge | S^{2-} | $[Fe(CO)_4]^{2-}$ |
| Neutral compound | S_8 | $Fe_2(CO)_9, [Fe(CO)_4]_3$ |
| Hydride | $H_2S: pK_1 = 7.24^*$ $pK_2 = 14.92$ | $H_2Fe(CO)_4: pK_1 = 4.44^*$ $pK_2 = 14$ |
| Phosphine adduct | Ph_3PS | $Ph_3PFe(CO)_4$ |
| Polymeric mercury compound | $\text{---S---Hg---S---Hg---S---Hg---S---}$ | $\begin{array}{c} (CO)_4 & (CO)_4 & (CO)_4 \\ & & \\ \text{---Fe---Hg---Fe---Hg---Fe---} \end{array}$ |
| Compound with ethylene | $\begin{array}{c} S \\ / \quad \backslash \\ H_2C \quad CH_2 \\ \text{(ethylene sulfide)} \end{array}$ | $\begin{array}{c} (CO)_4 \\ \\ Fe \\ \\ H_2C=CH_2 \\ \text{(\pi complex)} \end{array}$ |

NOTE: * pK values in aqueous solution at 25°C.

نکات کلیدی فصل یازدهم

- 1- کمپلکس‌هایی که با لیگاندهای آلی فلزی سنتز می‌شوند از قاعده‌ی عدد اتمی مؤثر به خوبی پیروی می‌کنند. این لیگاندها اغلب p - پذیرنده هستند.
- 2- دانشجویان بهتر است به یکی از روش‌های A و B برای شمارش الکترون تسلط داشته باشند.
- 3- برای شمارش تعداد الکترون‌ها باید الکترون‌های اتم مرکزی و لیگاندها را مورد لحاظ قرار داد و برای پیوند فلز - فلز به اندازه‌ی مرتبه‌ی پیوند به هر اتم مرکزی اضافه کرد. در ضمن اگر لیگاند پل شونده‌ای وجود داشت، باید تعداد الکترون‌های لیگاند را بین مراکز تقسیم کرد.
- 4- برای کمپلکس‌های مسطح مربعی عدد اتمی مؤثر $16e^-$ است.