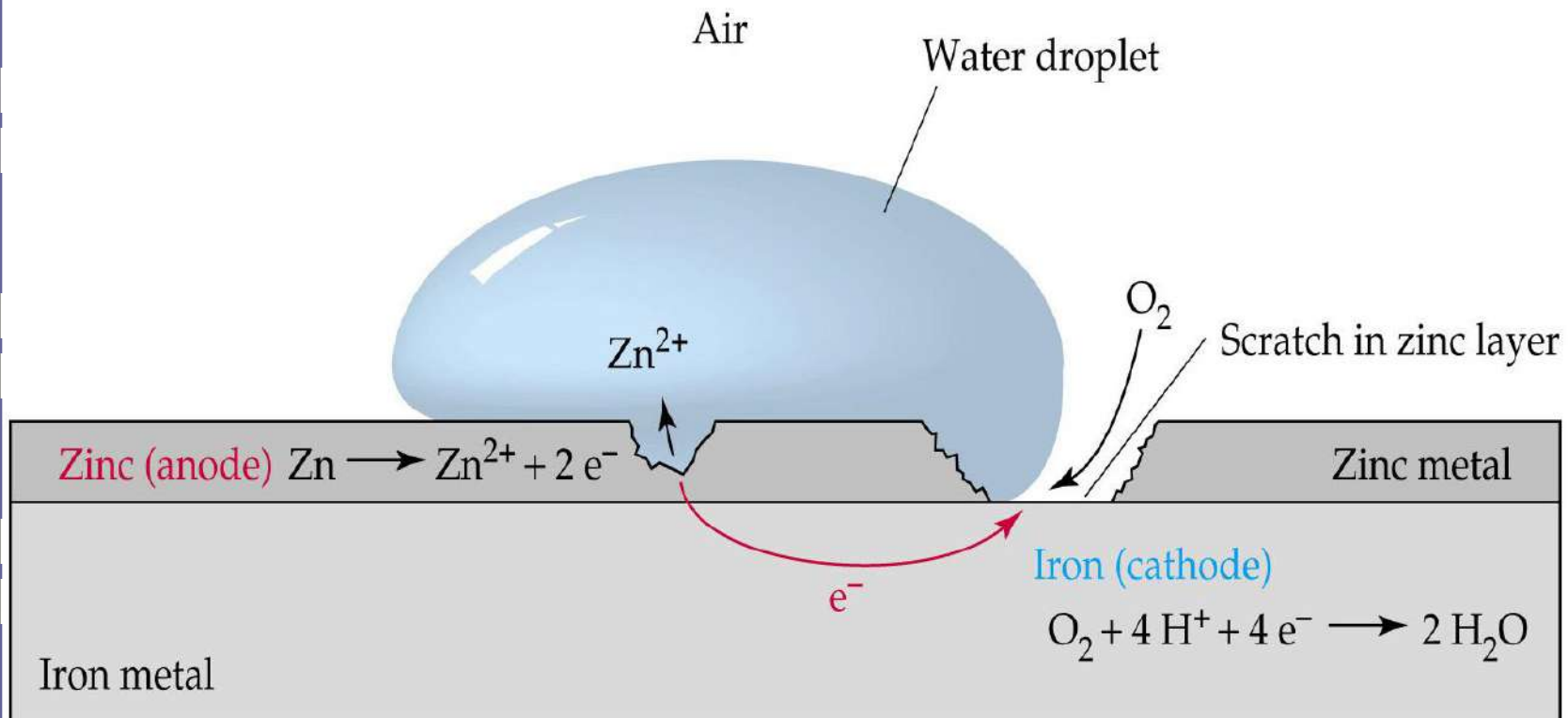


شیمی در زندگی روز مره :

حفاظت کاتدی :

مماظت از یک فلز به وسیله یک فلز الکترون دهنده تر ، را حفاظت کاتدی نامند .
فلز آهن ، به وسیله فلز روی در برابر خوردگی مفاظت می شود .





مثال:

پیلی براساس واکنش زیر در نظر بگیرید

$$\text{Mg(s)} + 2 \text{H}^+ \longrightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \mathcal{E}^\circ_{\text{پیل}} = + 2.363 \text{ V}$$

غلظت $\text{H}^+(\text{aq})$ پیلی که در آن $[\text{Mg}^{2+}] = 1.00 \text{ M}$ و $p_{\text{H}_2} = 1.00 \text{ atm}$ و emf پیل $2.099 \text{ V} +$ باشد، چقدر است؟

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{Mg}^{2+}] (P_{\text{H}_2})}{[\text{H}^+]^2}$$

$$+ 2.099 = + 2.363 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2}$$

$$- 0.264 = \frac{0.0592}{2} (- 2 \log [\text{H}^+])$$

$$\log [\text{H}^+] = - 4.46$$

$$[\text{H}^+] = 3.5 \times 10^{-5} \text{ M}$$



والتر هرمن نرنست (۱۸۶۴-۱۹۴۱). شیمی فیزیکدان آلمانی که شهرت زیاد وی شاید به خاطر کشف معادله‌ای باشد که به نام خودش ثبت شده است. او در درک و فهم ما از الکتروشیمی سهم بسیار زیادی دارد.



چه مقدار مس به وسیله جریان ۷٫۸۹ آمپر که برای مدت ۱۲۰۰ ثانیه عبور می‌کند، ته‌نشین می‌شود؟

راه حل:

مثال: «»»

واکنش کاتدی عبارت است از

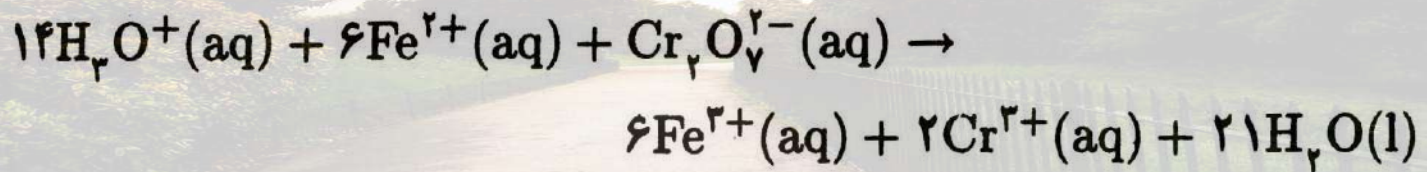


بنابراین ۲ مول الکترون، ۶۳٫۵ گرم $\text{Cu}(\text{cr})$ را ته‌نشین می‌کند. با تلفیق رابطه‌ها، خواهیم داشت

۷٫۸۹ A	۱۲۰۰ s	۱ C	۱ mole e^{-}	۱ mol Cu	۶۳٫۵ g Cu
		A · s	۹۶۴۸۵ C	۲ mole e^{-}	۱ mol Cu
= ۳٫۱ g Cu					

مثال:

چه مقدار یون Cr^{3+} به وسیله جریان $0,713$ آمپر که برای 12800 ثانیه عبور می‌کند، حاصل می‌شود؟ معادله به صورت زیر است.



فلزات

فصل چهارم :





I_A عناصر گروه اول

II_A عناصر گروه دوم

عناصر گروه سوم (به استثنای بور)

عناصر گروه چهارم (ژرمانیم ، قلع و سرب)

عناصر واسطه

فلزات جدول تناوبی شامل :-

۱-۴ عناصر گروه I_A

۱ - خواص فلزات قلیایی

✓ این گروه شامل عناصر لیتیم - سدیم - پتاسیم - روییدیم - سزیم و فرانسیم بوده که به فلزات قلیایی معروفند .

✓ آرایش الکترونی هر یک از آنها به ns^1 ختم می شود .

➤ عدد اکسایش (+۱) تنها حالت اکسایش برای این فلزات می باشد .

➤ هیچ یک از این عناصر به حالت آزاد در طبیعت یافت نمی شوند . بنابراین به وسیله الکترولیز نمک های مذاب آنها ، این فلزات را تهیه می نمایم .

➤ به طور کلی قدرت واکنش دهنده گی این عناصر با افزایش عدد اتمی افزایش می یابد . پس سزیم را فعال ترین عنصر این گروه و لیتیم دارای کمترین قدرت واکنش دهنده گی می باشد .

➤ این عناصر در هر دوره کمترین انرژی نخستین یونش را خواهند داشت و بالا ترین انرژی دومین یونش مربوط به این گروه می باشد زیرا E_2 آنها با جهش همراه می باشد .

➤ نقاط ذوب و جوش آنها از بالا به پایین کاسته می شود به طوری که سزیم در دمای $5/28$ درجه سانتیگراد به صورت مایع می باشد .



➤ عناصر این گروه فلزات نقره ای رنگ بوده و سزیم کمی به رنگ زرد طلایی می باشد .

➤ بیشترین پتانسیل الکتروودی در این گروه مربوط به عنصر لیتیم می باشد .



➤ این عناصر نسبتاً نرم بوده و به جز لیتیم مابقی آنها را می توان با چاقو برش داد . سختی عناصر این خانواده از بالا به پایین کاهش می یابد .



۲ - واکنش های فلزات قلیایی :

الف) واکنش با هالوژن ها :

➤ به راحتی و با شدت با هالوژن ها ترکیب شده و جامدات یونی را به وجود می آورند . این واکنش ها شدیداً گرما ده خواهند بود .



ب) واکنش با اکسیژن :

فلزات قلیایی در حضور حجم زیاد اکسیژن با نسبت های مختلفی می توانند ترکیب شوند به طوری که می توان گفت :

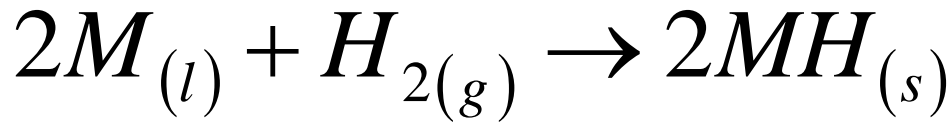
➤ لیتیم تنها قادر به تولید اکسید لیتیم است ، سدیم تولید اکسید و پراکسید می نماید ، پتاسیم علاوه بر اکسید و پراکسید ، سوپر اکسید را نیز تولید می کند .



ج) واکنش با هیدروژن :

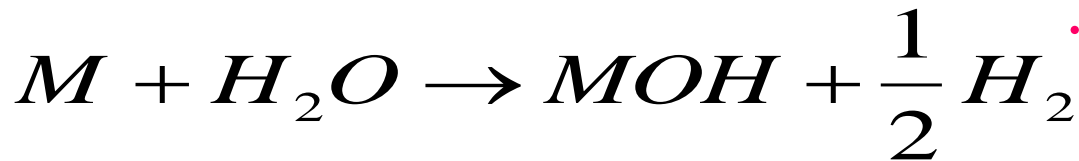
➤ فلزات قلیایی در حالت مذاب با گاز هیدروژن واکنش داده و هیدرید فلزی را به وجود می آورند .

➤ در این ترکیبات عدد اکسایش هیدروژن منفی یک (-۱) می باشد .



د) واکنش با آب :

➤ در این واکنش نیم مول گاز هیدروژن آزاد می شود و تمامی این واکنش ها گرماده می باشند .



تذکر : اکسید فلزات قلیایی در آب دارای خاصیت بازی بوده و فنول فتالتین را ارغوانی می نمایند .



1



2



3



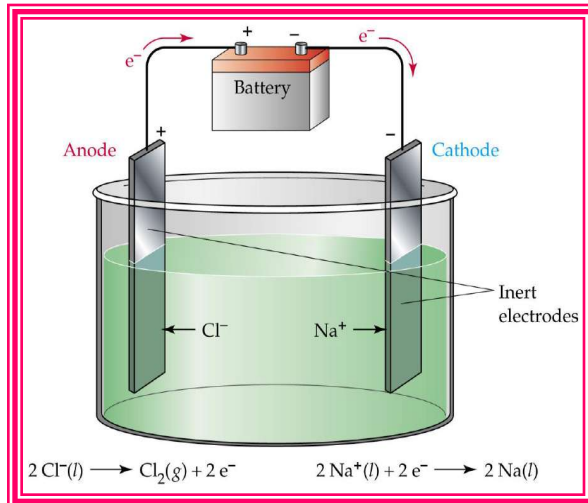
4



عنصر فرانسیم و ایزوتوپ های آن رادیو اکتیو بوده و در ” چشم الکتریکی ” کاربرد دارند .

طریقه تهیه سدیم:

- اولین بار ” دیوی ” طرز الکترولیز هیدروکسید سدیم مذاب آن را تهیه نمود .
- امروزه سدیم از طریق الکترولیز کلرید سدیم مذاب تهیه می شود .



- چون تمایل این عناصر به اکسید شدن بسیار زیاد می باشد ، آنها را در نفت یا هیدرو کربن های دیگر نگه داری می کنند .



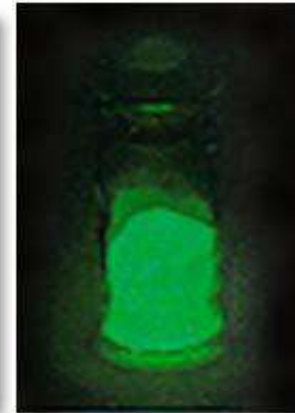
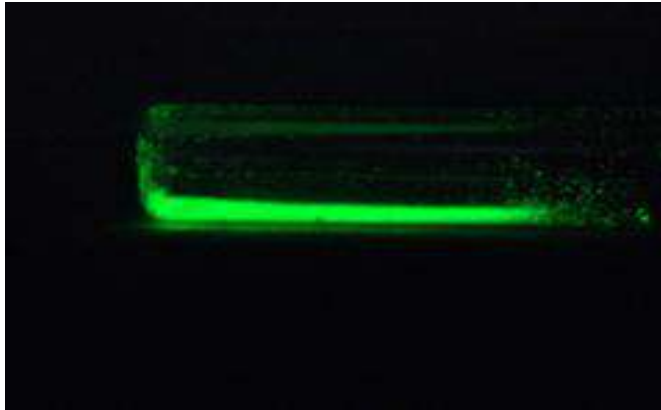
۲-۶ عناصر گروه II_A

۱ - خواص فلزات قلیایی خاکی

- این گروه شامل فلزات برلیم - منیزیم - کلسیم - استرانسیم - باریم و رادیم می باشد که به فلزات قلیایی خاکی معروفند .
- آرایش الکترونی همه آنها به ns^2 ختم می شود .
- کاملاً الکتروپزتیو بوده و به حالت آزاد در طبیعت یافت نمی شوند .
- فلزات قلیایی خاکی سفید رنگ با جلای نقره ای بوده که رسانای خوبی برای جریان الکتریسیته می باشند .
- این عناصر دارای نقاط ذوب و جوش و چگالی و سختی بیشتری نسبت به گروه اول می باشند .

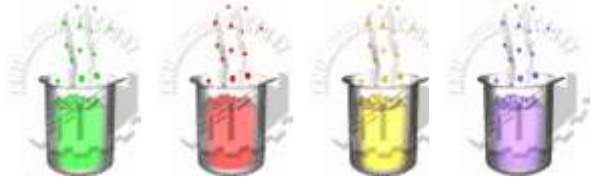


➤ در این خانواده رادیم عنصری نسبتا نایاب بوده و کلیه ایزوتوپ های آن رادیو اکتیو می باشند. این فلز توسط " ماری کوری " کشف شد.



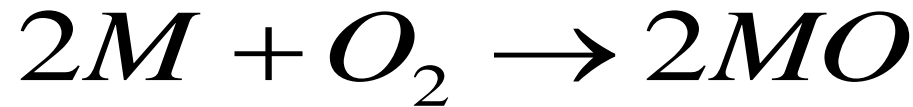
➤ حلالیت هیدروکسید فلزات این گروه با افزایش شعاع اتمی افزایش می یابد.

	OH^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	F^-	CrO_4^{2-}
Be^{2+}	1.6×10^{-26}	-	-	-	-	-
Mg^{2+}	8.9×10^{-12}	-	10^{-5}	8.6×10^{-5}	8×10^{-8}	-
Ca^{2+}	1.3×10^{-6}	2.4×10^{-5}	4.7×10^{-9}	1.3×10^{-9}	1.7×10^{-10}	7.1×10^{-4}
Sr^{2+}	3.2×10^{-4}	7.6×10^{-7}	7×10^{-10}	5.6×10^{-8}	7.9×10^{-10}	3.6×10^{-5}
Ba^{2+}	5.0×10^{-3}	1.5×10^{-9}	1.6×10^{-9}	1.5×10^{-8}	2.4×10^{-5}	8.5×10^{-11}



۲- واکنش های فلزات قلیایی خاکی : الف) ترکیب با هالوژن ها :

➤ همه آنها با هالوژن ها به صورت زیر ترکیب می شوند .



تذکر : وجود $MgCl_2$ در نمک های خوراکی سبب جذب رطوبت در نمک می شود.

ب) ترکیب با اکسیژن : $M + X_2 \rightarrow MX_2$
➤ واکنش آنها با اکسیژن تولید اکسید های فلزی را می نماید .

ج) ترکیب با کربن : $M + 2C \rightarrow MC_2$

➤ فلزات این گروه در ترکیب با کربن تولید کریید های فلزی با فرمول را می نمایند .



() ترکیب با آب :

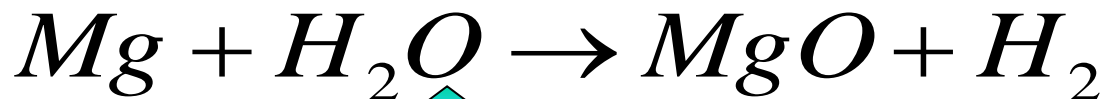
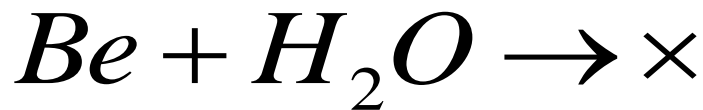
➤ عناصر این گروه در واکنش خود با آب یک مول گاز هیدروژن آزاد می نمایند.

➤ واکنش دهندگی آنها را با آب میتوان به صورت زیر دسته بندی نمود :

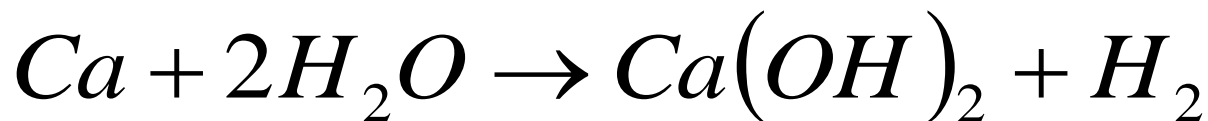
۱# - برلیم حتی در گرمای قرمز با آب واکنش نمی دهد .

۲# - منیزیم تنها با آب جوش واکنش می دهد .

۳# - مابقی عناصر این خانواده با آب سرد نیز واکنش خواهند داد .



آب جوش



تفاوت خواص بریلیم با عناصر سنگین تر این خانواده :

- ✓ ۱ - یک هیدروکسید بریلیم ، یک هیدروکسید آفوتتری است .
- ✓ ۲ - عنصر بریلیم با عناصری نظیر اکسیژن و فلوئور پیوند کووالانسی برقرار می نماید .
- ✓ ۳ - ترکیب کووالانسی $BeCl_2$ مانند یک اسید لويس عمل می کند .
- ✓ ۴ - بریلیم نسبت به هوا و رطوبت مقاوم بوده و با آنها فعالیت شیمیایی ندارد .
- ✓ ۵ - اکسید بریلیم (BeO) با آب ترکیب نمی شود .

✓ ۶ - اکسید بریلیم نیز خاصیت آفوتتری دارد .

✓ ۷ - بریلیم در ترکیب با کربن تولید Be_2C می نماید .



۳-۴ عناصر گروه III_A (به استثنای بور)

➤ خواص فلزات این گروه :

این گروه شامل عناصر بور - آلومینیوم - گالیوم - ایندیم و تالیوم می باشد .

➤ آرایش الکترونی این خانواده به ns^2np^1 ختم شده و مهمترین حالت اکسایش آنها (3+) می باشد .

تذکر : در اعضای سنگین تر این خانواده با عدد اکسایش (+۱) شناسایی شدند . زیرا الکترون np^1 نسبت به الکترون ها ns^2 آسان تر جدا می شوند .

➤ بنابراین برای عنصر تالیوم حالت اکسایش (+۱) پایدار تر خواهد بود .

➤ عنصر آلومینیوم فراوان ترین فلز قشر زمین بوده و سومین عنصر پوسته زمین می باشد .

➤ آلومنیوم از نظر فیزیکی شبیه فلزات و از نظر خواص شیمیایی تا حدودی مشابه غیر فلزات خواهد بود .

➤ اغلب ترکیبات آلومنیوم همانند $AlCl_3$ به دلیل خصلت کووالانسی هادی جریان الکتریسیته نمی باشند .

➤ عنصر آلومنیوم به صورت ترکیب با اکسیژن و سیلیسیم ، خاک رس را بوجود می آورد .

➤ هیدروکسید های این خانواده دارای فرمول $M(OH)_3$ بوده که در آب انحلال نا پذیرند .

➤ هیدروکسید های آلومنیوم و گالیم خاصیت آمفوتری از خود نشان می دهند .



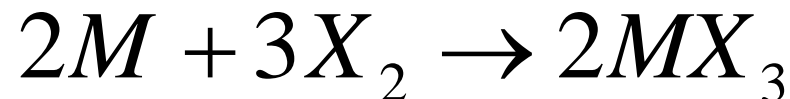
Gallium metal!
Melts at 86 degrees!



➤ نقطه ذوب گالیم به طور غیر عادی پایین می باشد (۸/۲۹ درجه سانتیگراد) ولی چون نقطه جوش آن بسیار بالا می باشد (۲۴۰۰ درجه سانتیگراد) این فلز یک دامنه معیان استثنایی خواهد داشت و به عنوان سیال در دما سنج استفاده می شود .

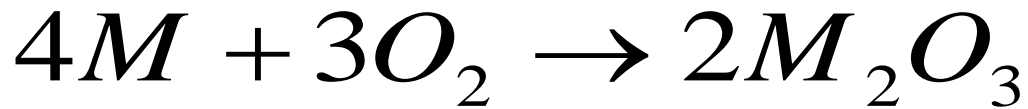
۲ - واکنش های عناصر گروه سوم (به استثنای عنصر بور) : الف) واکنش با هالوژن ها :

❖ این عناصر قادرند با هالوژن ها واکنش داده و هالید مر بوطه را به وجود آورند . قابل ذکر است که عنصر تالیم ، تولید TlX می کند .



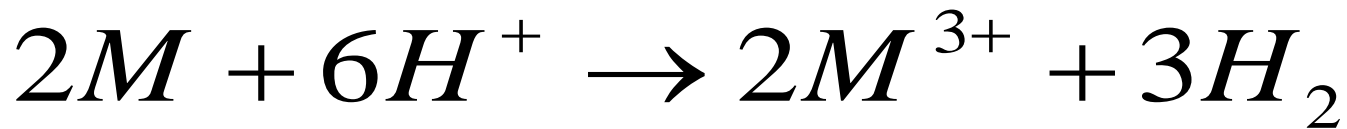
ب) واکنش با اکسیژن :

همه عناصر در دمای بالا، با اکسیژن تولید M_2O_3 می کند ولی اکسید
تالیم به صورت Tl_2O می باشد.

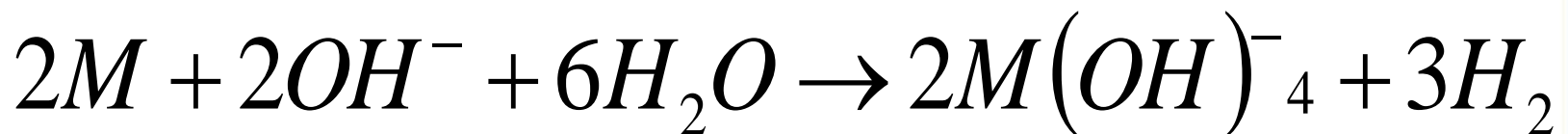


ج) واکنش با اسید ها :

عناصر این گروه با شش مول اسید واکنش داده و گاز هیدروژن آزاد می نماید.

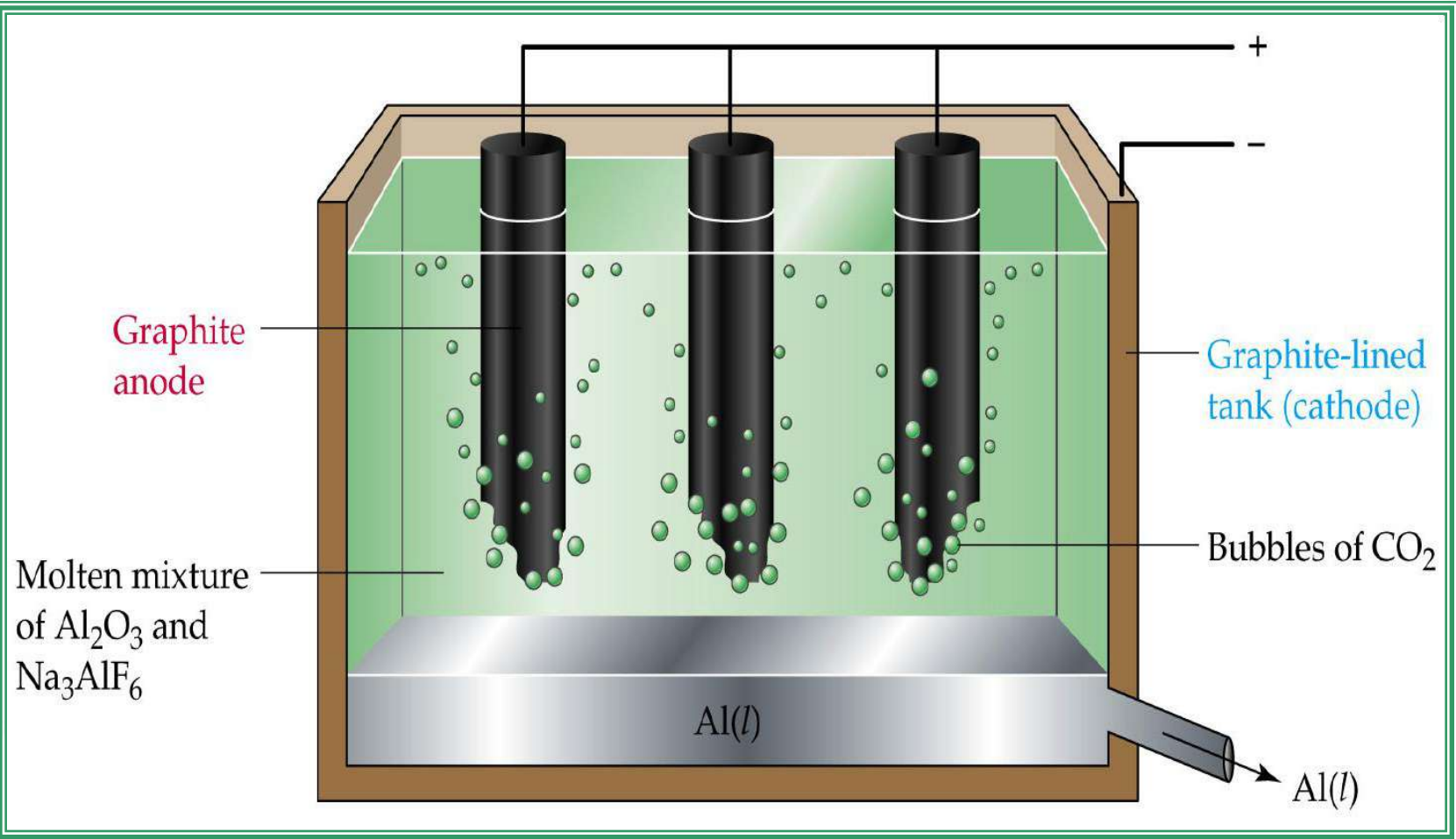


د) واکنش با بازها :



طریقه تهیه آلومینیوم:

- ❖ آلومینیوم از الکترولیز آلومین مذاب (Al_2O_3) بدست می آید.
- ❖ این روش به وسیله "چارلز مارتین هال" پیشنهاد شده است.



Properties of the Group 3A Elements

Property	Boron	Aluminum	Gallium	Indium	Thallium
Valence electron configuration	$2s^2 2p^1$	$3s^2 3p^1$	$4s^2 4p^1$	$5s^2 5p^1$	$6s^2 6p^1$
Common oxidation states	+3	+3	+3	+3	+3, +1
Atomic radius (pm)	83	143	135	167	170
M^{3+} ionic radius (pm)		51	62	81	95
First ionization energy (kJ/mol)	801	578	579	558	589
Electronegativity	2.0	1.5	1.6	1.7	1.8
Redox potential, E° (V) for $M^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow M(s)$	-0.87*	-1.66	-0.56	-0.34	-0.34†

* E° for the reaction $B(OH)_3(aq) + 3H^+(aq) + 3e^- \rightarrow B(s) + 3H_2O(l)$

† E° for the reaction $Tl^+(aq) + e^- \rightarrow Tl(s)$



۴-۴ عناصر واسطه

عناصر واسطه داخلی
عناصر واسطه خارجی

عناصر واسطه شامل :

✓ دسته از عناصر که در حالت اتمی یا در یکی از حالت های اکسایش معمول خود اوربیتال های d و f را به طور کامل پر نکرده اند ، جزو عناصر واسطه قرار می گیرند .

✓ فلزات واسطه در جدول تناوبی ، بین عناصر دسته S در سمت چپ جدول و عناصر دسته p در سمت راست جدول قرار دارد .

۱ - عناصر واسطه خارجی

این عناصر، تراز d تکمیل نشده دارند. اسکاندیم با آرایش الکترونی $3d^14s^2$ سبکترین عنصر این دسته است

خصوصیات عناصر واسطه خارجی :

(الف) کلیه عناصر فلز هستند.

(ب) این عناصر همگی عملاً فلزهای سفت، محکم، دیرذوب و دیرجوش هستند (به جز جیوه که فلزی مایع است) و گرما و برق را به خوبی هدایت می‌کنند.

(پ) این فلزها عموماً با یکدیگر و سایر عناصر فلزی تشکیل آلیاژ می‌دهند

(ت) بسیاری از آنها به اندازه کافی الکتروپوزیتو هستند که در اسیدهای معدنی حل شوند

(ث) این فلزها ظرفیت‌های مختلف نشان می‌دهند که حداقل در یکی از حالت‌های اکسایش رنگین هستند.

(ج) این فلزها به علت وجود آرایش‌های کامل نشده، اکثراً ترکیبات پارامغناطیس تشکیل می‌دهند.

(چ) بسیاری از ترکیبات این عناصر به عنوان کاتالیزور در صنایع شیمیایی به کار می‌روند

(ح) این عناصر تمایل زیادی برای تشکیل ترکیبات کوئوردیناسیون دارند. این به دلیل قابل

دسترس بودن حالت‌های اکسایش متعدد، اندازه کوچک و توانایی تشکیل پیوند π علاوه بر σ با لیگندهاست.

۲ - عناصر واسطه داخلی :

الف (لانتانید ها

عناصر سری لانتانید شباهت زیادی با یکدیگر دارند که این تشابه در آکتینیدها کمتر است در لانتان، La، آرایش الکترونی دو لایه آخر $5d^1 6s^2$ است.

✓ این عناصر از نظر فیزیکی و شیمیایی بسیار به هم نزدیک اند .

✓ عناصر سری لانتانیدی ، به خاک های کمیاب معروف اند .

ب (آکتینید ها

برخلاف لانتانیدها، تنها سه عنصر اول آکتینیدها (توریم، پروتاکتینیم و اورانیم) در طبیعت یافت می شوند و بقیه رادیواکتیوند و ایزوتوپ پایداری با نیمه عمر زیاد شناخته نشده است.

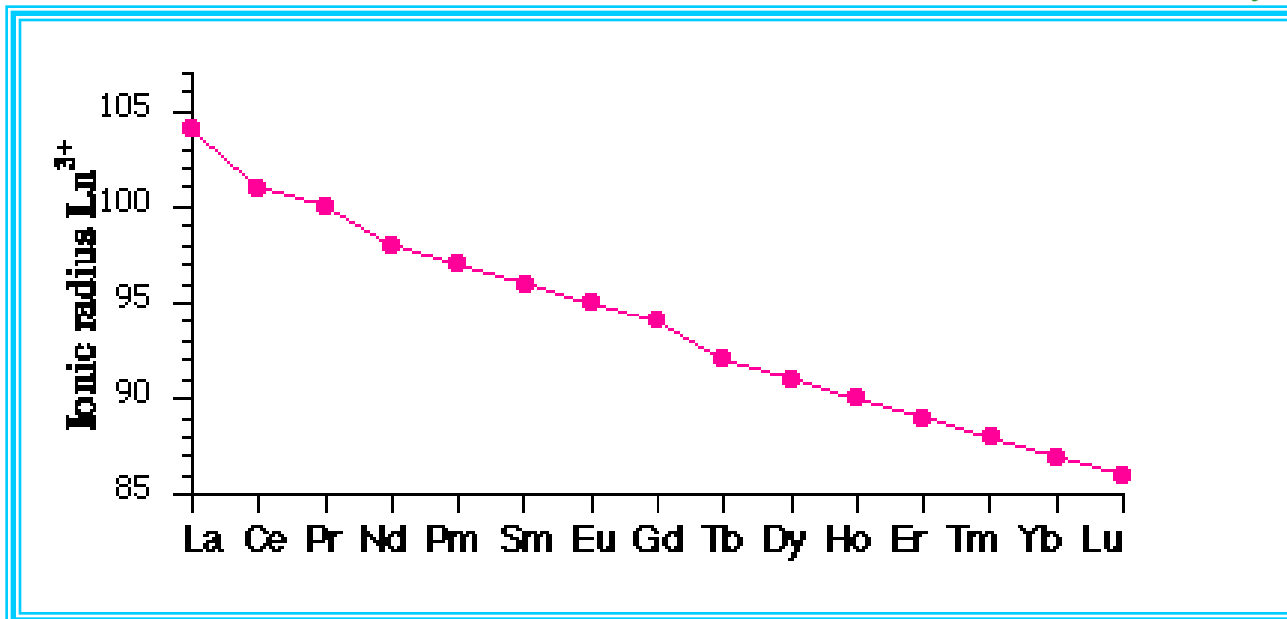
آنها را در مقادیر خیلی کم، از راه واکنش های هسته ای سنتز کرده اند.



انقباض لانتانیدی:

در سری لانتانید، الکترون متمایزکننده اتم‌ها در تراز $4f$ وارد می‌شود که بسیار درونی است. ولی در عناصر آکتینید، $5f$ نسبتاً بیرونی است و دخالت بیشتری در خواص شیمیایی عناصر دارد.

✓ با پر شدن تراز فرعی $4f$ ، بار هسته‌ای افزایش می‌یابد که نتیجه آن کاهش شعاع اتمی و شعاع یونی لانتانیدها است. این پدیده به انقباض لانتانیدی مشهور است.



خواص عمومی عناصر واسطه :

۱- خواص فیزیکی :

فلزهای واسطه به طور کلی جامد-انعطاف پذیر و هادی جریان الکتریسیته هستند.

➤ این فلزات دمای ذوب و جوش ، سختی و چگالی نسبتا بالا می دارند به جز گروه II_B که شامل روی ، کادمیم و جیوه است .

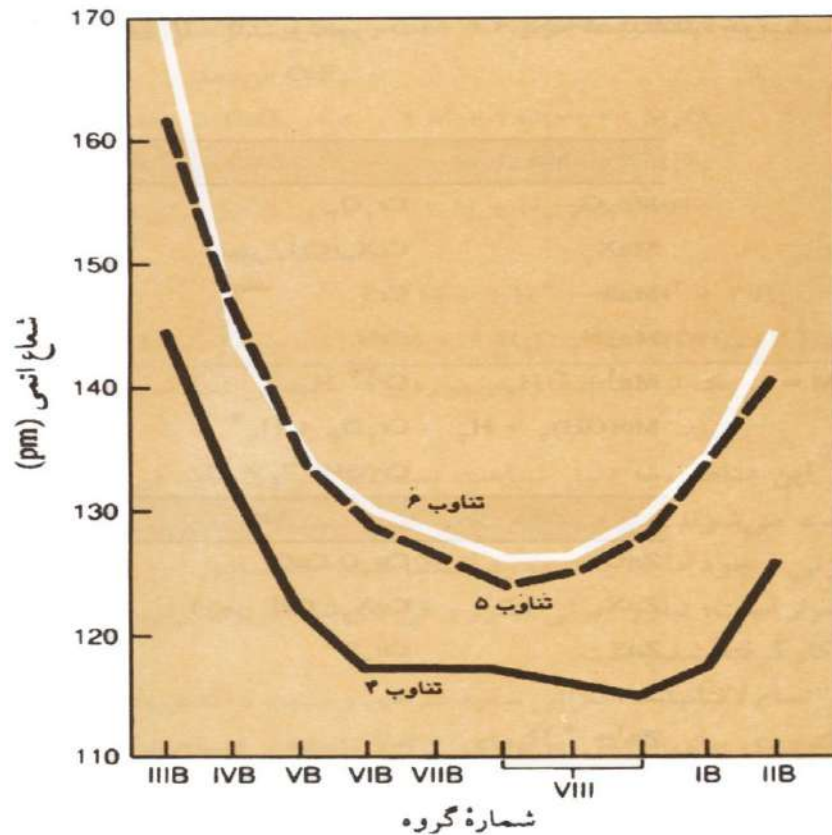
➤ البته فلزات گروه I_B شامل مس ، نقره و طلا (فلزات مسکوک) نسبتا نرم هستند و به دلیل پر بودن اوربیتال های d تراز و وجود اوربیتال های تک الکترونی ، رسانایی بیشتری از دیگر فلزات دارند .

➤ این دسته از عناصر فلزی عموما در حالت آزاد و یا یکی از حالات اکسایش خود ، پارامغناطیس هستند .

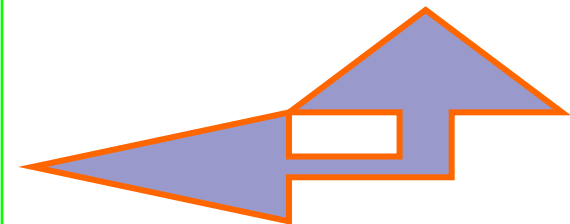


۲- شعاع اتمی و شعاع کووالانسی

اندازه و تفاوت بین شعاع‌های عناصر واسطه در مقایسه با عناصر اصلی، کوچک است افزایش عدد اتمی به دلیل افزایش بار مؤثر هسته کاهش می‌یابد سپس با افزایش تعداد الکترون‌ها و زیاد شدن دافعه بین آنها، در دو عنصر آخر افزایش می‌یابد.



❖ تغییرات شعاع اتمی عناصر واسطه





۳ - حالت اکسایش و پتانسیل الکترودی

عناصر واسطه اصلی عموماً اعداد اکسایش متفاوتی دارند و عوامل متعددی در پایداری یک حالت اکسایش دخالت دارند.

حالت‌های اکسایش پایین‌تر از II عموماً با لیگندهای π -اسیدی یا در ترکیبات آلی فلزی یافت می‌شود. به طور کلی برای عناصر واسطه، حالت‌های اکسایش متداول اغلب در محلول آبی وجود دارد.

هر چه عدد اکسایش یون‌های فلزی بالاتر باشد، گونه‌ها بیشتر اسیدی (کم‌تر بازی) و اکساینده هستند. همچنین پتانسیل الکترودی آنها بیشتر است.

در میان فلزهای واسطه ردیف اول، به جز مس، مقدار E° در حالت اکسایش II منفی است.

فصل پنجم :

ناخلفزات

نافلزات



عنصر گروه IV_A (به غیر از Ge ، Sn ، Pb)

عنصر گروه V_A (به غیر از Sb ، Bi)

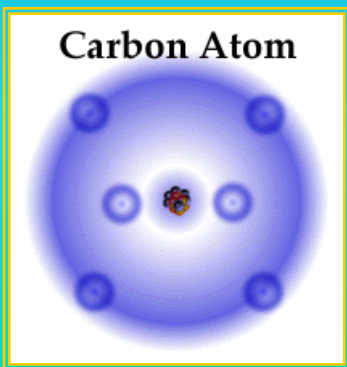
عنصر گروه VI_A (به غیر از Po)

عنصر گروه VII_A (هالوژن ها)

عنصر گروه $VIII_A$ (گاز های نجیب)

نافلزات جدول تناوبی شامل :

هیدروژن



۱-۵ نافلزات گروه IV_A (کربن و سیلیسیم)

➤ آرایش الکترونی هر دو به $s^2 p^2$ ختم می شود.

ناخلزات



بزرگ بودن شعاع اتمی سیلیسیم نسبت به کربن سبب می شود که پیوند $\text{Si} \text{---} \text{Si}$ ضعیف تر از $\text{C} \text{---} \text{C}$ باشد.

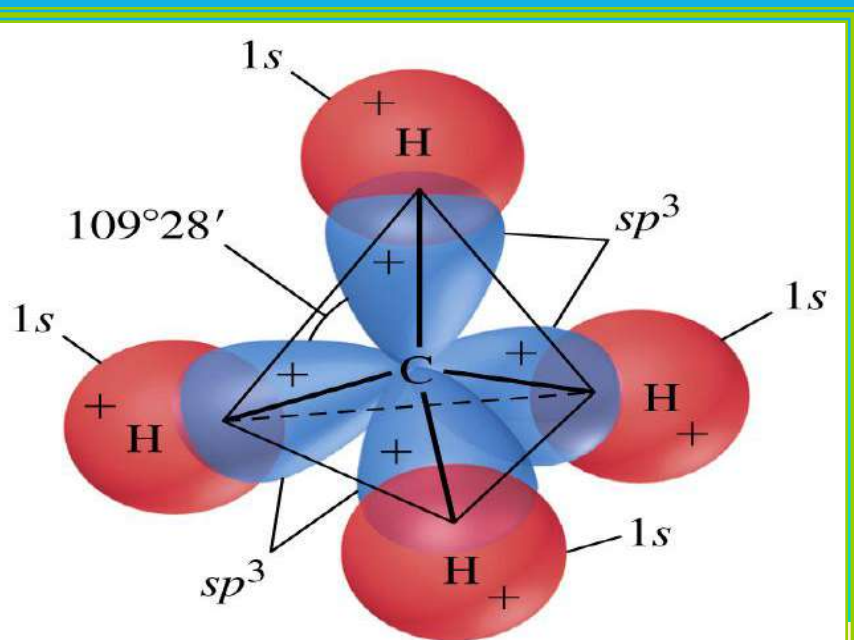
➤ کربن و سیلیسیم هر دو جامد کووالانسی و دمای ذوب بالایی خواهند داشت.

$$bp_C > bp_{Si}$$

➤ گاز SiH_4 در مقایسه با گاز CH_4

بسیار ناپایدار بوده و پیوند های $\text{Si} \text{---} \text{H}$

به آسانی می شکنند.



نافلزات



۱ - کربن :

الف (الماس

ب) گرافیت

➤ کربن در طبیعت به حالت آزاد و به صورت دو آلوتروپ وجود خواهد داشت

➤ این ماده ، سخت - بی رنگ و شفاف می باشد .

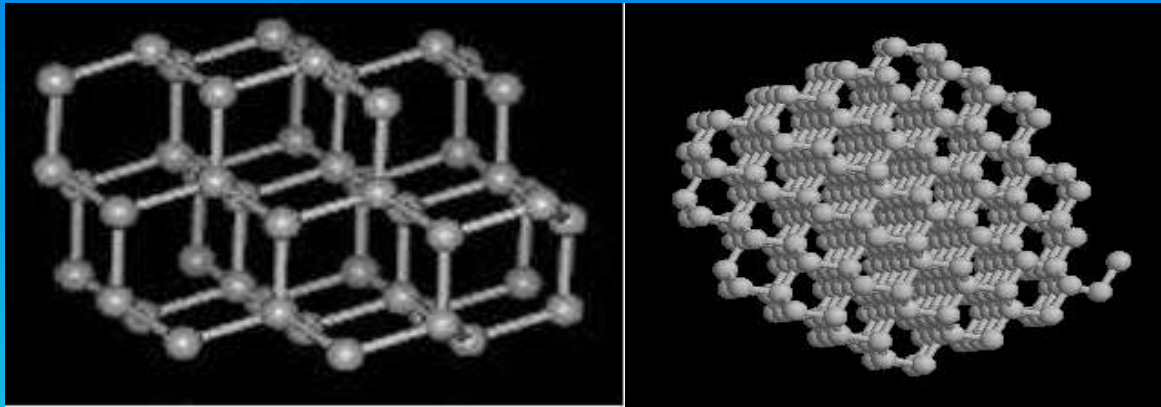
➤ هادی جریان الکتریسیته نبوده اما رسانای خوبی برای گرما می باشد .



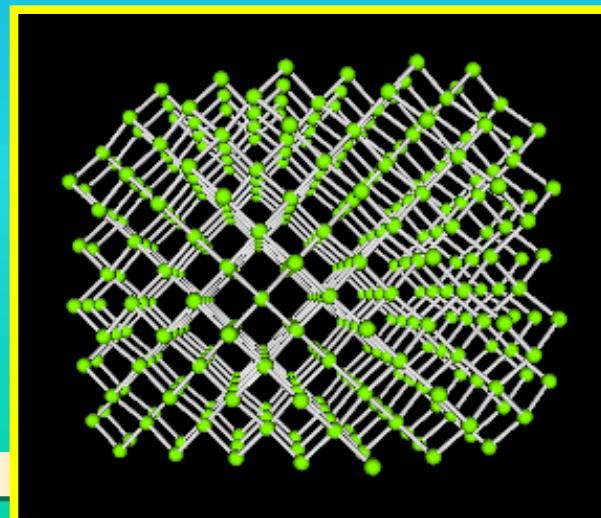
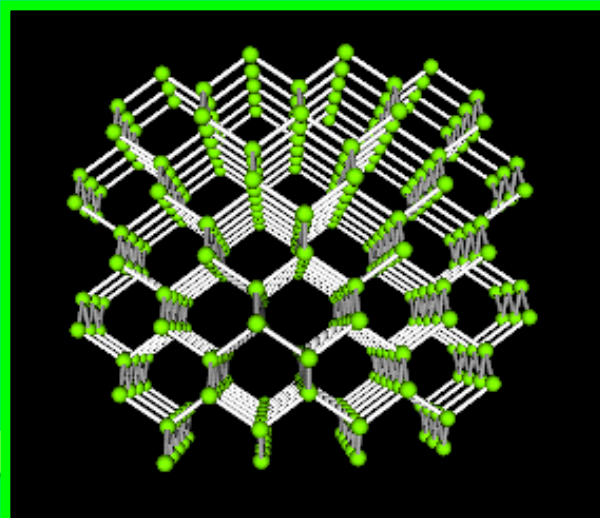
ناغلزات



➤ در الماس هر اتم کربن با ۴ اتم دیگر به صورت کووالانسی پیوند خواهد داشت .



➤ ساختار الماس ، ساختاری مشبک و غول آسا می باشد .

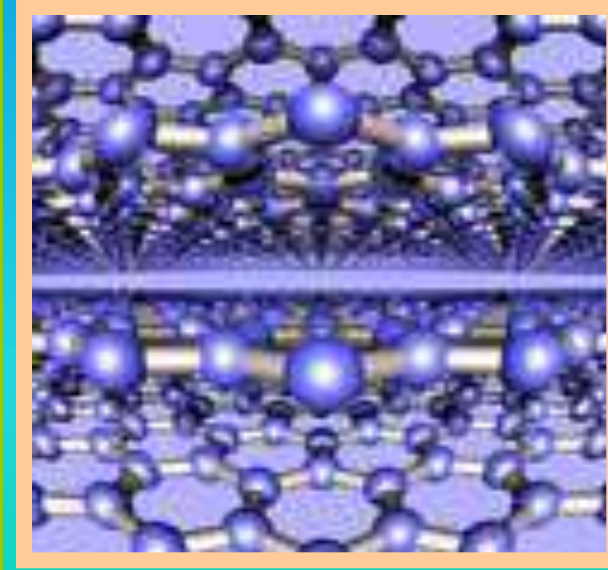
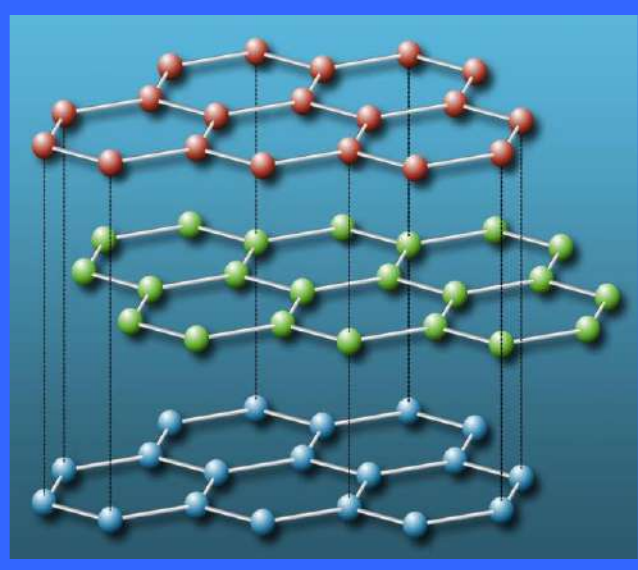


ناخلزات



ب) گرافیت :

- در گرافیت اتم های کربن به صورت لایه های مسطح و موازی با یکدیگر بنا شده اند .
- در هر لایه اوربیتال های هیبریدی sp^2 می باشد .



نافلزات



۲ - سیلیسیم:

➤ به طور کلی یک چهارم جرم پوسته زمین را این عنصر تشکیل می دهد .

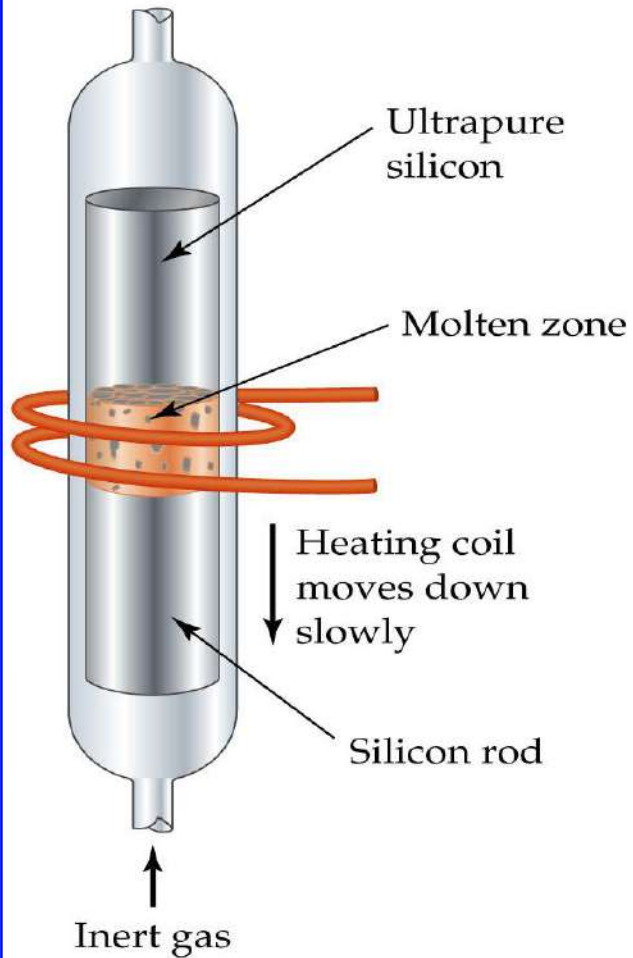
➤ سیلیسیم پس از اکسیژن فراوان ترین عنصر در پوسته زمین خواهد بود .

طریقه تهیه سیلیسیم :

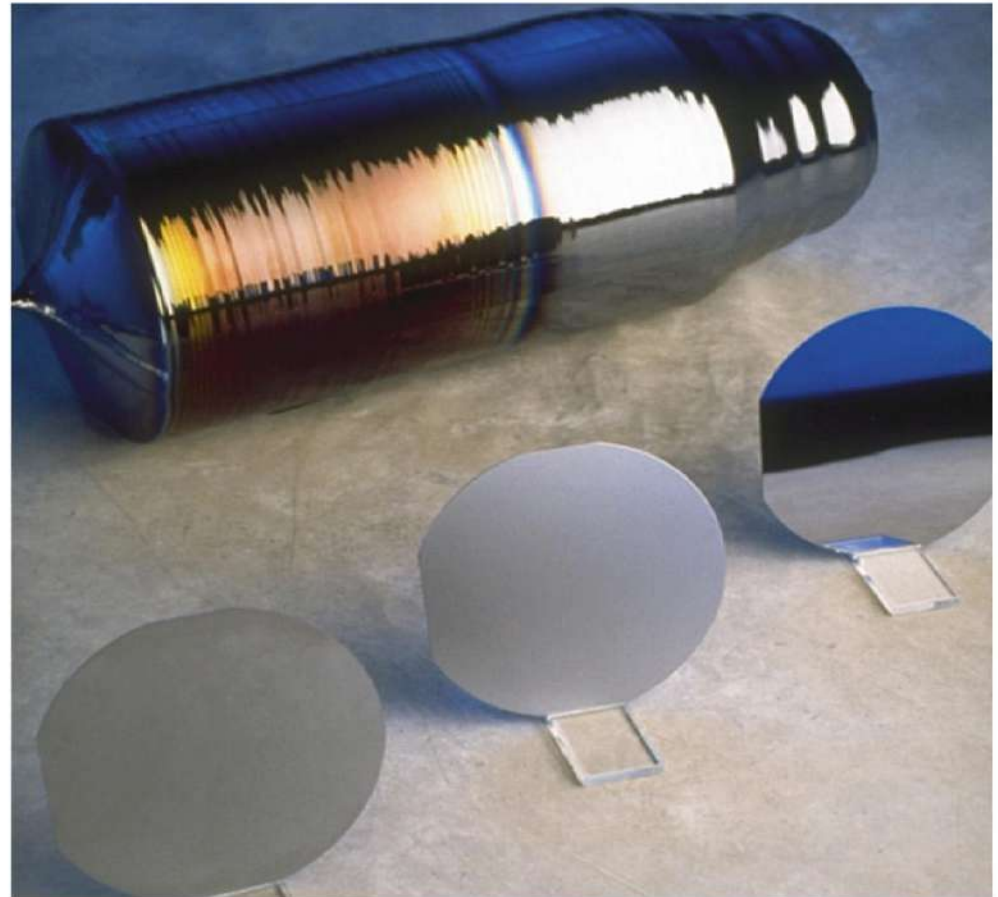
➤ سیلیسیم ناخالص را ذوب و آنرا به صورت میله ای در می آورند .

➤ با قرار دادن میله سیلیسیم ناخالص در یک کوره ذوب متحرک ، ناخالصی های آنرا در یک طرف جمع می کنند .

نافلزات



(a)



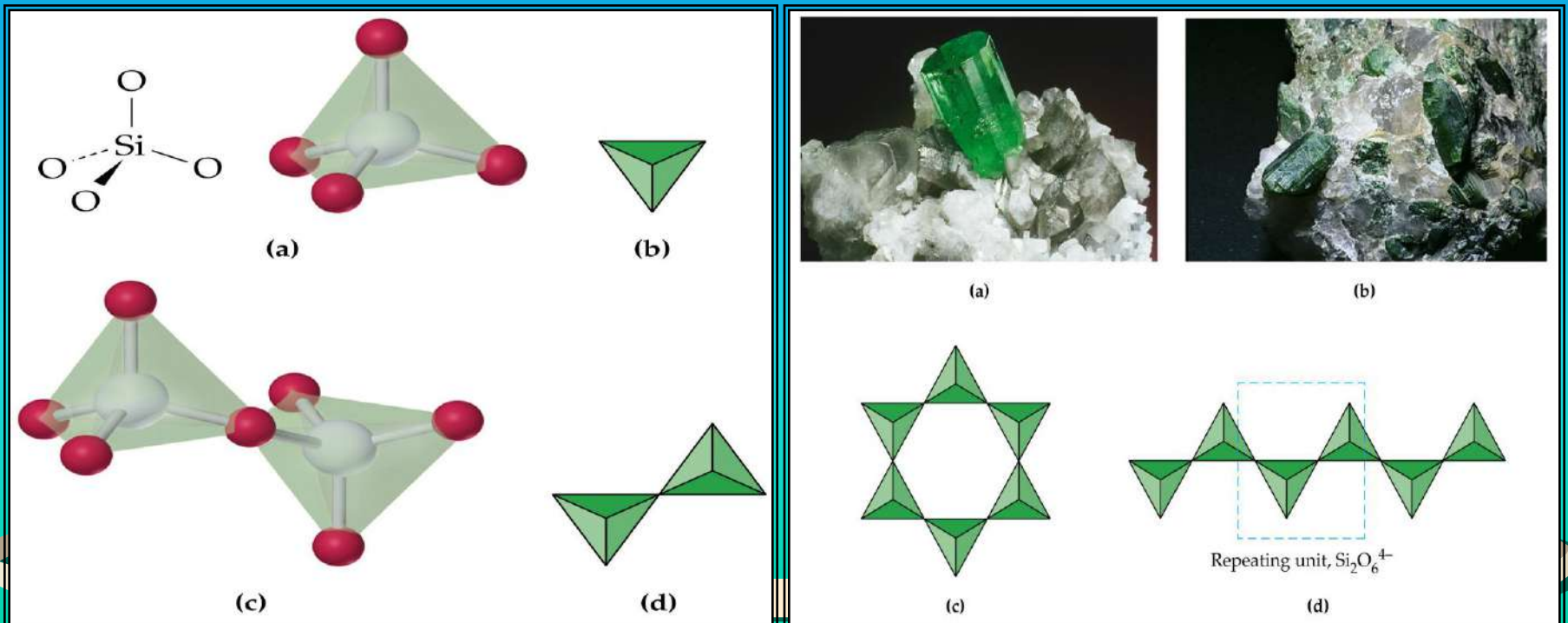
(b)

ناخلزات



سیلیس: (SiO_2)

- جامدی کووالانسی بوده و ساختاری مشابه سیلیسیم دارد .
- در بین هر پیوند $Si-Si$ یک اتم اکسیژن به صورت پل قرار دارد .
- بلور سیلیس ، سخت و محکم بوده و در بین اسیدها تنها HF بر آن اثر دارد .



نافلزات

Properties of the Group 4A Elements

Property	Carbon	Silicon	Germanium	Tin	Lead
Valence electron configuration	$2s^2 2p^2$	$3s^2 3p^2$	$4s^2 4p^2$	$5s^2 5p^2$	$6s^2 6p^2$
Melting point (°C)	$>3550^*$	1414	938	232^\dagger	327
Boiling point (°C)		3265	2833	2602	1749
Density (g/cm ³)	3.51^*	2.33	5.32	7.26^\dagger	11.3
Abundance in Earth's crust (mass %)	0.020	28.2	0.0005	0.0002	0.0013
Common oxidation states	+2, +4	+4	+4	+2, +4	+2, +4
Atomic radius (pm)	77	117	122	140	175
First ionization energy (kJ/mol)	1086	786	762	709	716
Electronegativity	2.5	1.8	1.8	1.8	1.9
Redox potential, E° (V) for $M^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow M(s)$				-0.14	-0.13

*Diamond

†White Sn

نافلزات



۵-۲ عناصر گروه V_A (نیترोजن-فسفر و آرسنیک)

- این گروه شامل عناصر نیترोजن – فسفر – آرسنیک – آنتیموان و بیسموت است .
- دو عنصر اول نافلز بوده ، دو عنصر بعدی شبه فلز و بیسموت فلز تلقی می شود .
- آرایش الکترونی آنها ns^2np^3 ختم شده که در آن تراز فرعی p به طور کامل نیمه پر می باشد .
- نیترोजن قادر به تشکیل یون نیتريد N^{3-} می باشد اما فسفر توانایی تشکیل چنین یونی را ندارد .

ناخلزات



۱- نیتروژن:

➤ گازی است بی رنگ ، بی بو ، غیر سمی و انحلال پذیر در آب که انحلال پذیری آن از اکسیژن کمتر است .

➤ نیتروژن را گازی بی اثر می دانند .

➤ سه پیوند کووالانس سبب بالا رفتن انرژی تفکیک پیوند آن شده و از آنجا که ملکول کوچک و غیر قطبی می باشد ، واکنش پذیری آن نیز کم خواهد بود .

منابع و کاربردهای نیتروژن :

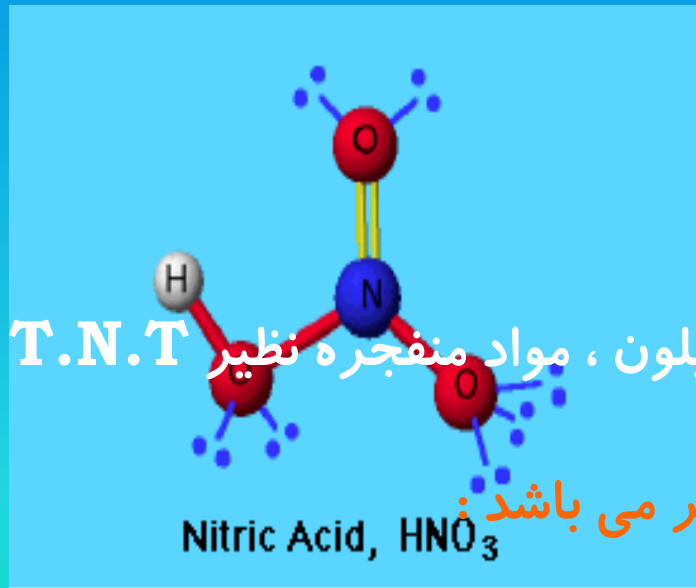
➤ مهمترین منبع تولید نیتروژن و ترکیبات آن هوا می باشد که از تقطیر جز به جز هوای مایع تهیه می گردد .

نافلزات



بخش اعظم نیتروژن تولید شده ، برای تهیه آمونیاک به روش " هابر " کاربرد دارد .
هم چنین از آن در ساخت مواد منفجره ، کودهای شیمیایی نیتروژن دار ، اسید نیتریک
ونیترات ها استفاده می شود .

اسید نیتریک :



به عنوان یکی از محلول های مهم در تولید تجاری نایلون ، مواد منفجره نظیر T.N.T
ومواد آلی نیتروژن دار مصرف دارد .

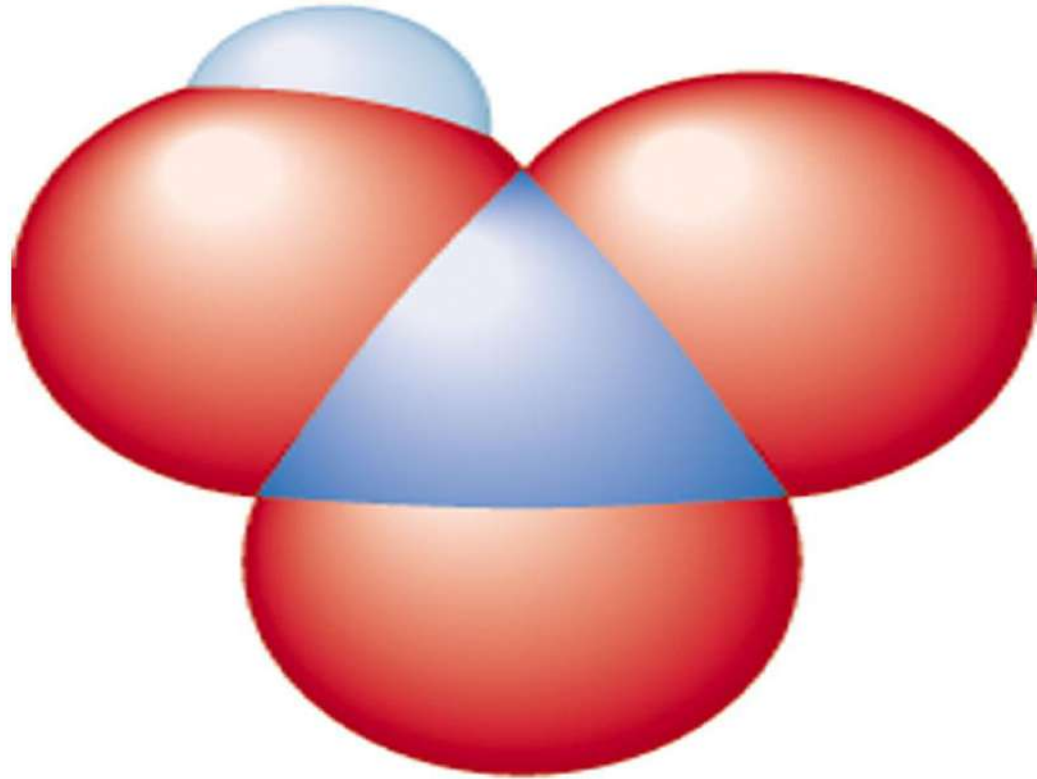
واکنش تهیه اسید نیتریک در صنعت به صورت زیر می باشد:



ناغلزات

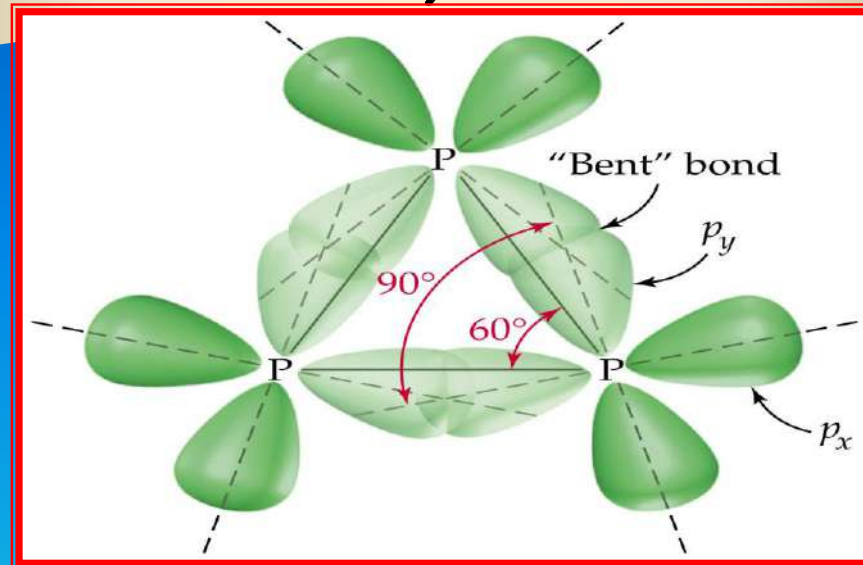


*Molecular
model:
Nitric acid*



Nitric acid
(HNO_3)

ناخلزات



۲ - فسفر :

- فسفر در پوسته زمین و سنگ های معدنی فسفات به فراوانی یافت می شود .
- ماده اولیه تهیه فسفر ، سنگ معدن فسفات کلسیم $Ca_3(PO_4)_2$ می باشد .

۱ - فسفر سفید

۲ - فسفر قرمز

۳ - فسفر سیاه

➤ فسفر به صورت سه آلوتروپ
در طبیعت وجود دارد :

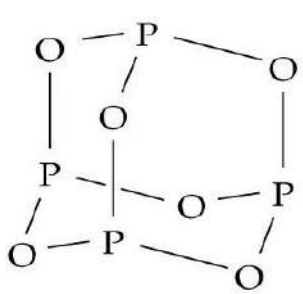
➤ که پایدارترین آلوتروپ آن فسفر سفید می باشد .

نافلزات

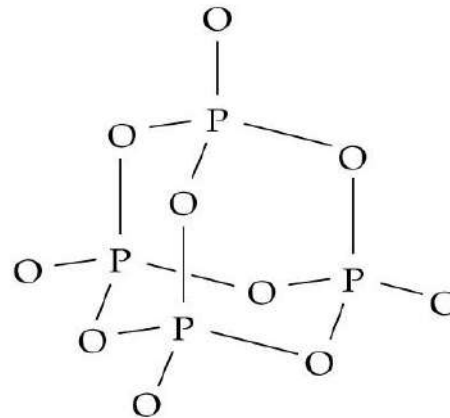


فسفر سفید :

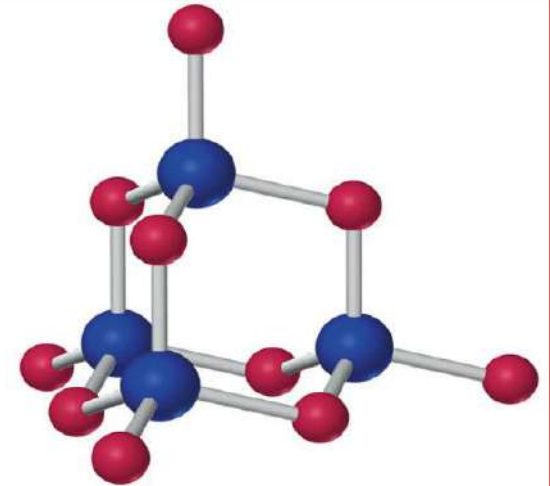
- جامدی مومی شکل است که بر اثر سرد شدن بخار فسفر ایجاد می شود .
- فسفر سفید از ملکول های P_4 با ساختار چهار وجهی تشکیل می شود .
- فسفر سفید واکنش پذیر ترین آلوتروپ فسفر بوده و بسیار سمی می باشد .
- در مجاورت هوا ، آتش می گیرد و به P_4O_{10} (اکسید فسفر V) تبدیل می شود .



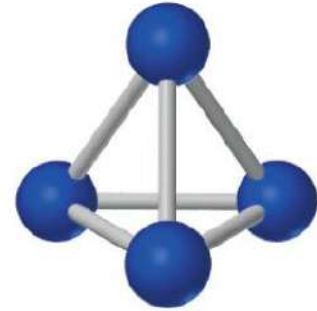
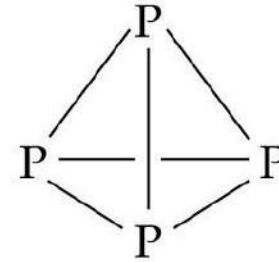
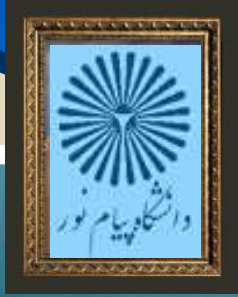
P_4O_6



P_4O_{10}

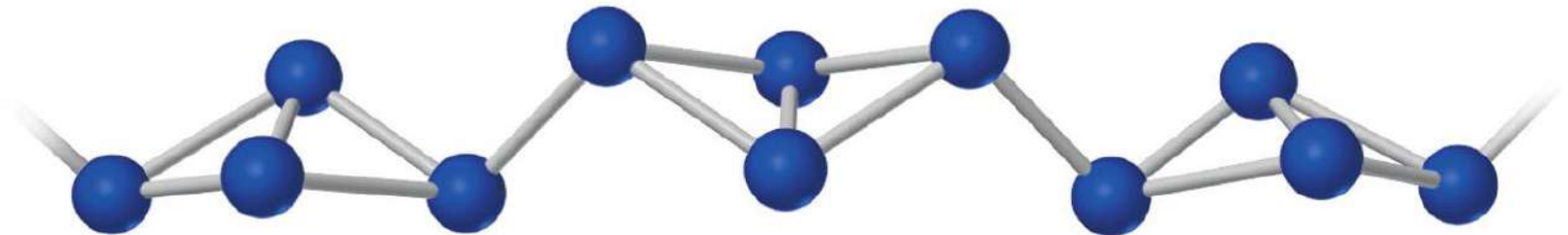
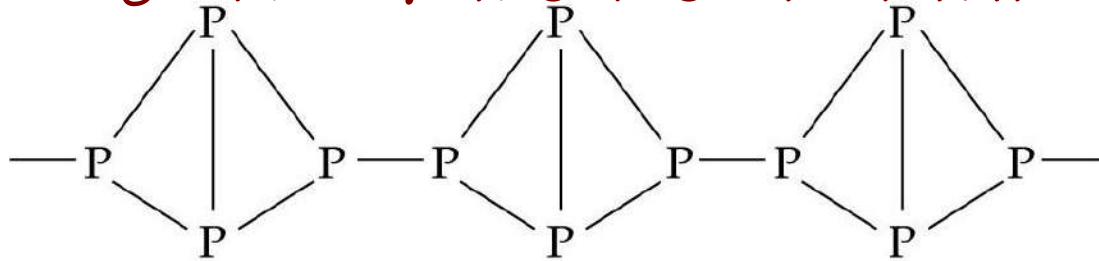


نافلزات



White phosphorus

فسفر سفید را به منظور جلوگیری از آتش گرفتن در آب نگه داری می کنند تا از تماس هوا مصون بماند.



Red phosphorus

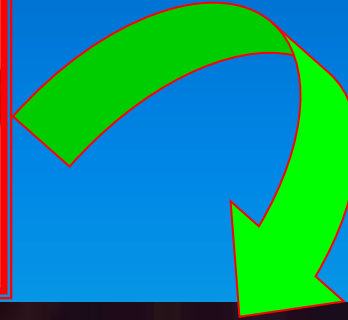
نافلزات



۳ - آرسنیک : عنصری سمی ، خطرناک و خورنده است .



نافلزات



زیاد بودن غلظت
آرسنیک در زمین
ها و آب های
تاشکند ، سبب
ایجاد اختلال در
زندگی مردم شده
است .



نافلزات



Properties of the Group 5A Elements

Property	Nitrogen	Phosphorus	Arsenic	Antimony	Bismuth
Valence electron configuration	$2s^2 2p^3$	$3s^2 3p^3$	$4s^2 4p^3$	$5s^2 5p^3$	$6s^2 6p^3$
Melting point (°C)	-210	44 [*]	614 [†]	631	271
Boiling point (°C)	-196	280		1587	1564
Atomic radius (pm)	75	110	120	140	150
First ionization energy (kJ/mol)	1402	1012	947	834	703
Electronegativity	3.0	2.1	2.0	1.9	1.9

^{*}White phosphorus

[†]Sublimes

نافلزات



۳-۵ عناصر گروه VI_A (اکسیژن و گوگرد)

➤ این گروه از عناصر نافلز اکسیژن - گوگرد - سلنیم و شبه فلز تلوریم و فلز رادیو اکتیو پولونیم تشکیل شده است .

➤ آرایش الکترونی آنها ns^2np^4 است .

➤ با دریافت دو الکترون به ارایش گاز نادر می رسند و حالت اکسایش آنها (۲-) می باشد .

➤ عموماً حالت اکسایش (+۶) نیز یافت می شود .

➤ در حالیکه اکسیژن به آسانی به حالت اکسایش (۲-) کاهش می یابد ، پتانسیل برای کاهش تلور قویاً منفی است . این مشاهدات دال بر افزایش خصوصیت فلزی عناصر این گروه با افزایش عدد اتمی است .

ناخلزات



عناصر این گروه از نظر فراوانی با یکدیگر فرق بسیار دارند :

اکسیژن در اتمسفر و در پوسته زمین یافت می شود .

گوگرد عموماً در پوسته زمین به شکل کانه های سولفیدی وجود دارد .

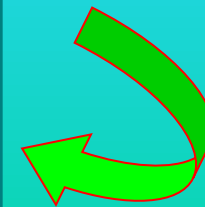
سلنیم نسبتاً کمیاب است و در کانه های حاوی گوگرد یافت می شود .

تلور از کمیاب ترین عناصر است و فراوانی آن از طلا و پلاتین نیز کمتر است .

پولو نیم در اثر تلاشی رادیو اکتیو رادیم تولید می شود .



عنصر پولونیم



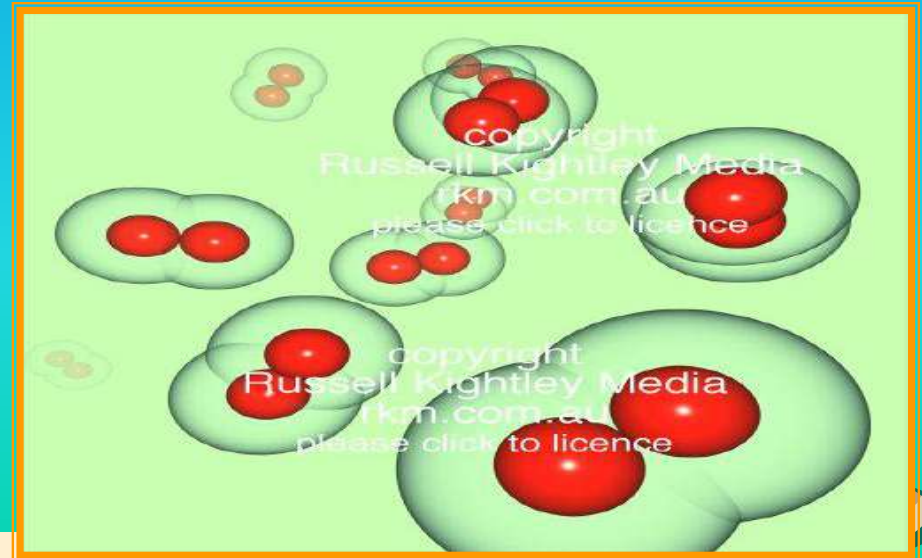
ناخلزات



➤ اکسیژن بعد از فلوئور از الکترونگاتیوترین عناصر است. و اصولاً در حالت اکسایش منفی یافت می شود.

➤ در اتمسفر عموماً به صورت ملکول دو اتمی است.

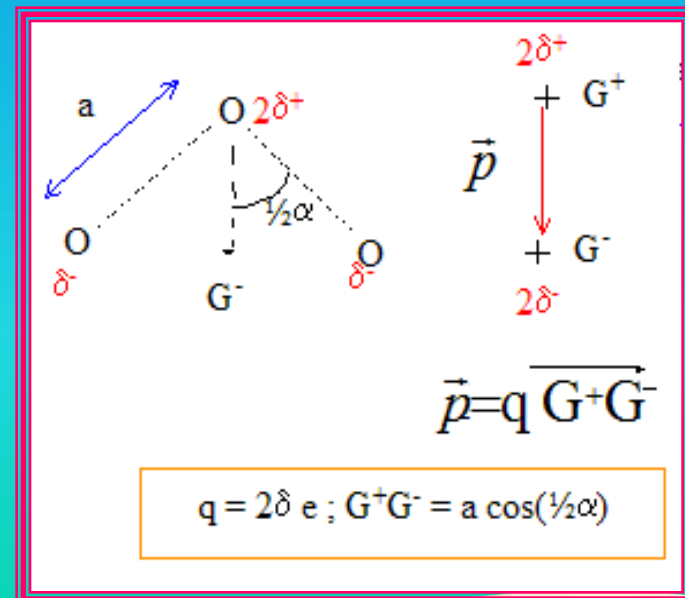
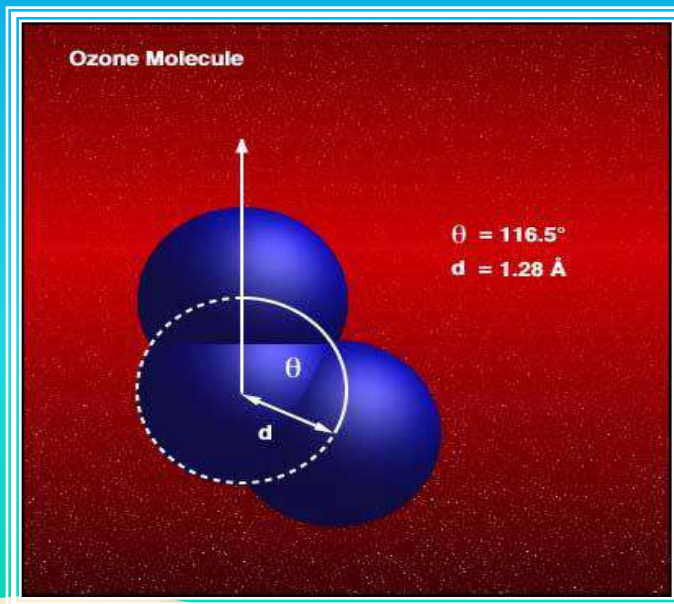
➤ در فرایندهای سوختن، زنگ زدن و صورت های دیگر خوردگی شرکت دارد.



ناخلزات



- عدد اکسایش اکسیژن در ترکیب با فلئور (۱-) است .
- اکسیژن دو شکل دارد : اکسیژن دو اتمی O_2 و اکسیژن سه اتمی O_3 (اوزون) .
- اوزون از تخلیه الکتریکی اکسیژن به وسیله لامپ های فرا بنفش تهیه می شود .
- بوی زننده ای که در اطراف لوازم برقی به مشام می رسد به دلیل اوزون است .



نافلزات



منابع طبیعی اکسیژن :

- اکسیژن برای مصارف صنعتی از تقطیر جز به جز هوای مایع به دست می آید .
- در مواردی که درجه خلوص بالاتری مورد نیاز باشد ، می توان آنرا از الکترولیز آب تهیه کرد .
- اما هزینه الکتریسیته موجب می شود که این روش تهیه اکسیژن گران تمام شود .
- در روش آزمایشگاهی ، اکسیژن را از تجزیه گرمایی پتاسیم کلرات با اکسید منگنز به عنوان کاتالیزور تهیه می کنند :

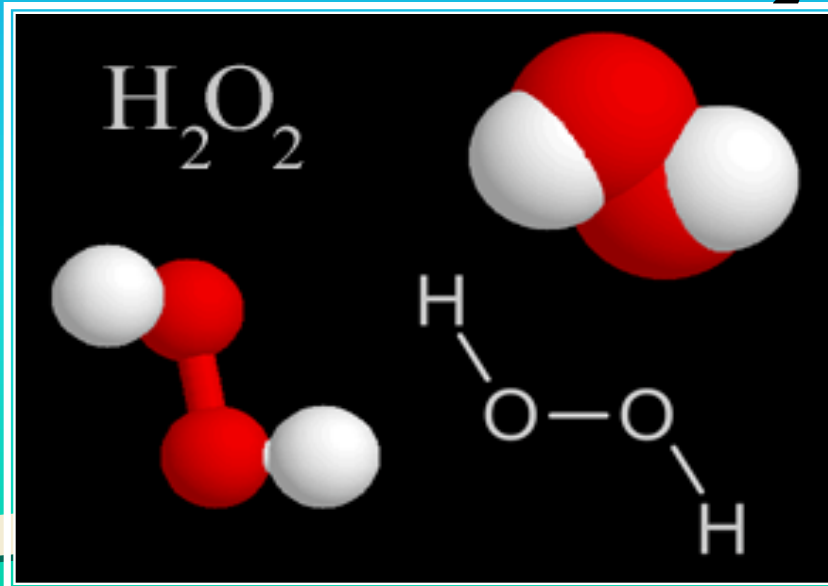


ناخلزات



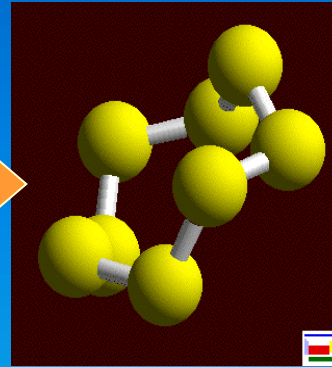
خواص و ترکیبات اکسیژن :

- اکسیژن در دمای اطاق یک گاز بی رنگ ، بی بو و بدون مزه است .
- این گاز دارای ملکول های پارامغناطیس می باشد .
- تقریبا با تمامی عناصر ترکیب می شود و اکسید و گاهی پراکسید و حتی سوپر اکسید تشکیل می دهد.
- هیدروژن پراکسید ، H_2O_2 یکی از آشنا ترین پراکسیدها است .



مملول ۳ درصد وزنی آن جهت
ضد عفونی کردن ومملول های غلیظ
تر به عنوان رنگبر پارچه های
ابریشمی مورد استفاده قرار می گیرد .

ناخلزات

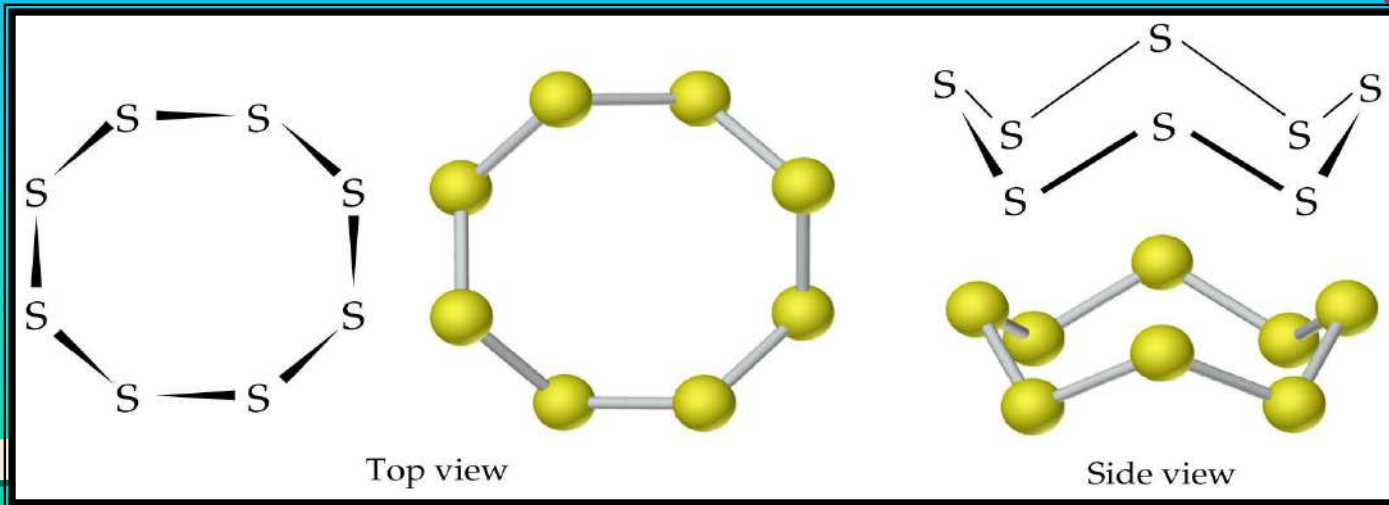


۲- گوگرد:

➤ گوگرد جامدی زرد رنگ ، بدون مزه و تقریباً بی بو است .

➤ این ماده در آب نامحلول است و در چند شکلی های متعددی وجود دارد . S_8

➤ در دمای اطاق به نام گوگرد " رومییک " شناخته می شود که حاوی حلقه های چین خورده است .



ناخلزات



۱ - اورتورومبیک

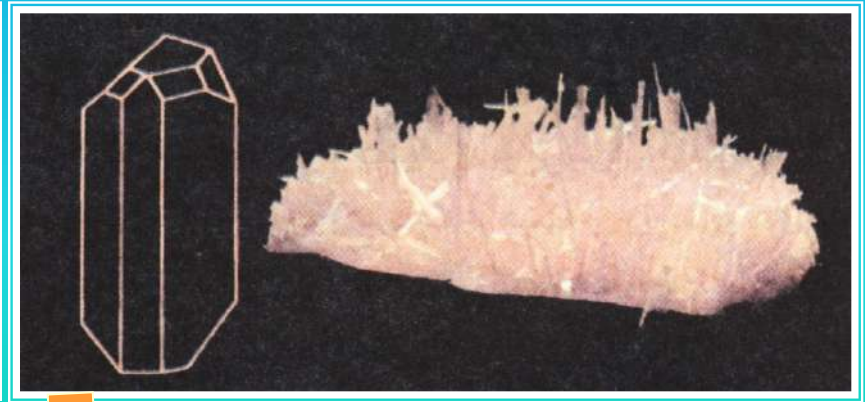
۲ - مونو کلینیک

۳ - بی شکل

✓ سه آلوتروپ معروف گوگرد عبارتند از :

➤ که دوتای اول آن متبلور و سومی غیر متبلور است .

➤ پایدارترین صورت آنها گوگرد اورتورومبیک است که در دمای اطاق موجود می باشد .



گوگرد مونو کلینیک

گوگرد اورتورومبیک

ناخلزات



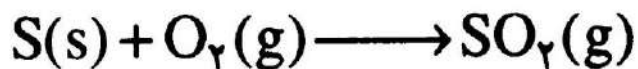
ترکیبات گوگرد :

سولفید هیدروژن H_2S : گازی است بی‌رنگ و بسیار سمی. بوی آن شبیه تخم مرغ گندیده است. در آزمایشگاه از اثر اسید هیدروکلریک بر سولفید آهن (II) به دست می‌آید.



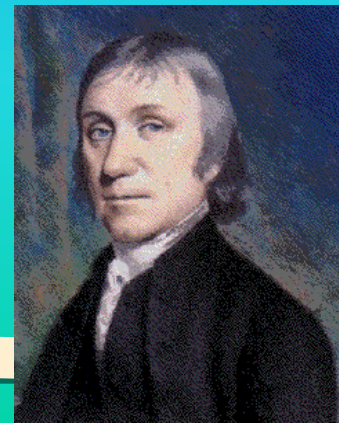
1

دی‌اکسید گوگرد SO_2 : گازی است بی‌رنگ، خفه‌کننده و باعث سوزش چشم و مجرای تنفسی می‌شود.

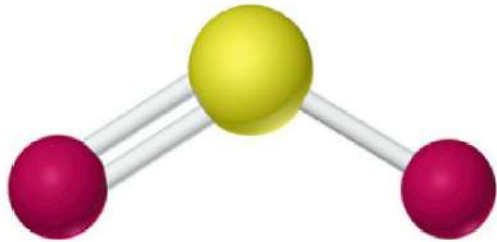


2

”ژوزف پریستلی“ در سال ۱۷۷۴ وقتی مشغول گرما دادن جیوه با سولفوریک اسید غلیظ بود، گوگرد دی‌اکسید را کشف کرد.



نافلزات

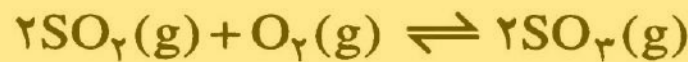


Sulfur dioxide

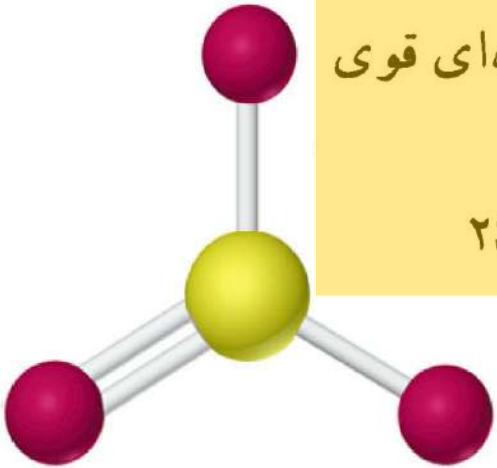


دی اکسید گوگرد یک عامل
کاهنده قوی است و محلول
بنفش رنگ پرمنگنات پتاسیم
را بی رنگ می کند.

تری اکسید گوگرد: جامدی است سفید رنگ و فرّار. بسیار فعال و اکسنده‌ای قوی
است. عدد اکسایش گوگرد در آن ۶+ است.



3



Sulfur trioxide

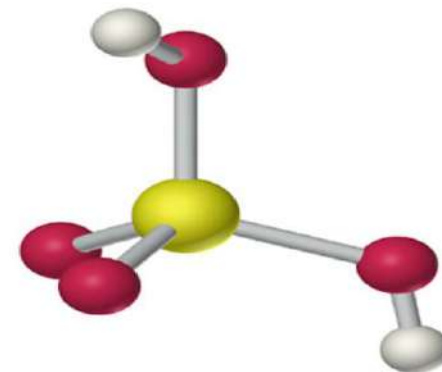
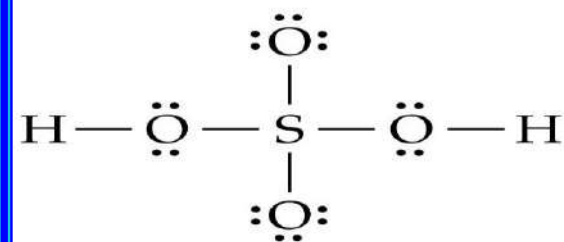
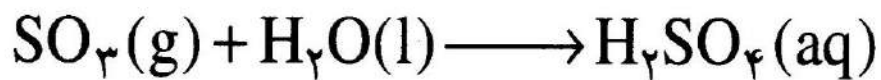
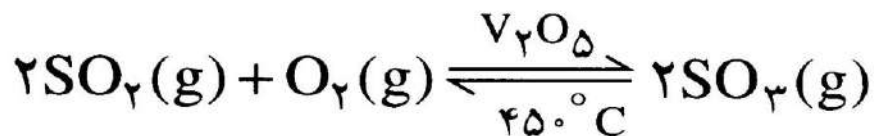
ناخلزات



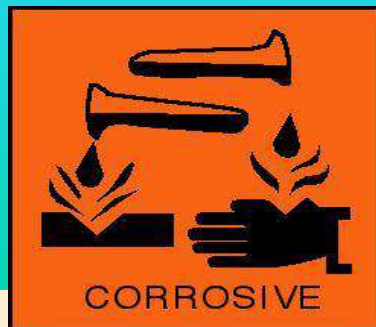
دانشگاه پیام نور

4

اسید سولفوریک H_2SO_4 : اسید سولفوریک پر مصرف ترین ماده شیمیایی است که در انواع گوناگون صنایع شیمیایی کاربرد دارد.

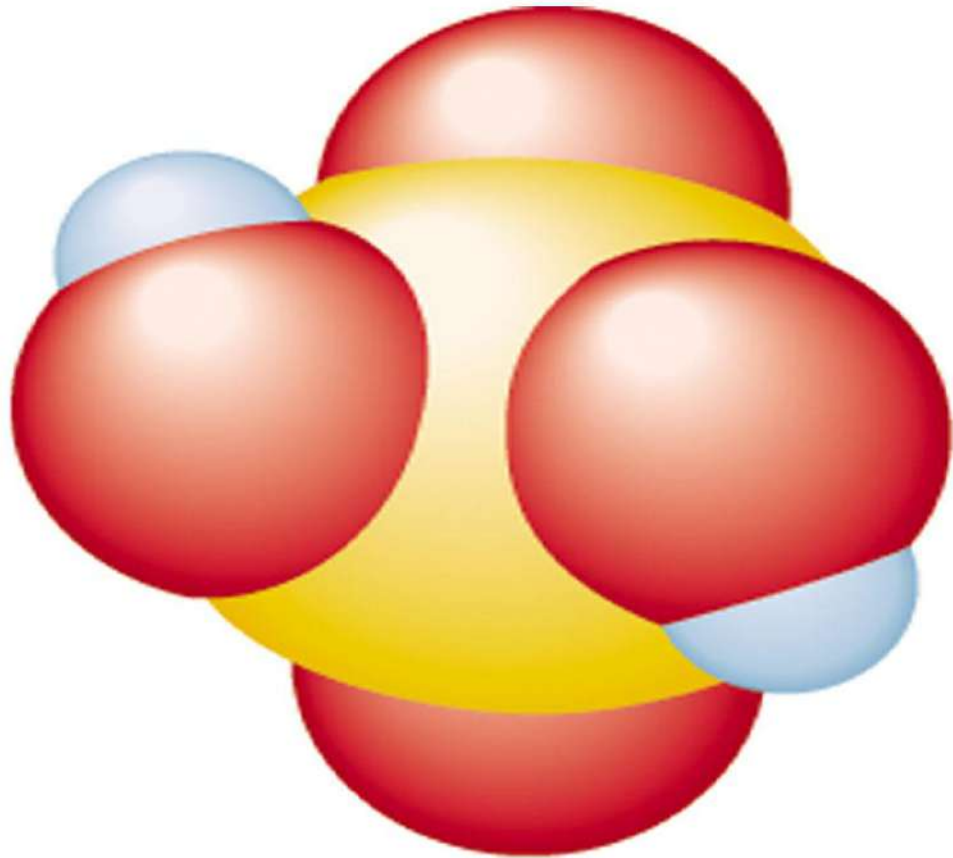


Sulfuric acid





***Molecular
model:
Sulfuric acid***



**Sulfuric acid
(H₂SO₄)**

نافلزات

Properties of the Group 6A Elements

Property	Oxygen	Sulfur	Selenium	Tellurium	Polonium
Valence electron configuration	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$4s^2 4p^4$	$5s^2 5p^4$	$6s^2 6p^4$
Melting point (°C)	-219	113 [*]	221 [†]	450	254
Boiling point (°C)	-183	445	685	988	962
Atomic radius (pm)	66	104	116	143	167
X ²⁻ ionic radius (pm)	132	184	191	211	
First ionization energy (kJ/mol)	1314	1000	941	869	812
Electron affinity (kJ/mol)	-141	-200	-195	-190	-183
Electronegativity	3.5	2.5	2.4	2.1	2.0
Redox potential, E°(V) for $X + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2X$	1.23	0.14	-0.40	-0.79	—

^{*}Rhombic S

[†]Gray Se

نافلزات

۴-۵ عناصر گروه VII_A (هالوژن ها)

➤ این گروه شامل عناصر فلوئور - کلر - برم - ید و استاتین می باشد که به هالوژن یا نمک ساز معروفند .

➤ آرایش الکترونی آنها به ns^2np^5 ختم می شود . عناصر این خانواده به استثنای استاتین ، به صورت هالید به طور فراوان در طبیعت وجود دارند . (هالید = X^-)

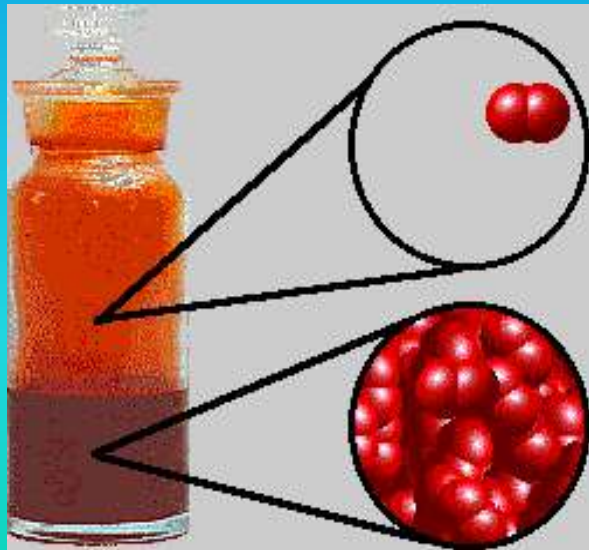
➤ استاتین در طبیعت به مقدار فوق العاده کمی وجود داشته که از فرایندهای تجزیه مواد رادیو اکتیو طبیعی به وجود می آید و خود نیز هسته ای ناپایدار دارد .



نافلزات



الکترو نگاتیوی فلئور بالاتر از بقیه عناصر و قوی ترین اکسنده می باشد .
 همه هالوژن ها در حالت آزاد (X_2) سمی و خطرناک هستند .
 در دما و فشار معمولی : فلئور گازی زرد رنگ ، کلر گاز زرد مایل به سبز ،
 برم مایعی قرمز قهوه ای و ید جامدی بنفش رنگ می باشد .



ناغلزات



کاربرد هالوژن ها

الف) کاربرد فلوئور : از فلوئور برای تهیه ظروف تفلون ، در خمیر دندان به صورت فلوراید و هم چنین در ترکیباتی به نام ” کلرو فلوئورو کربن ها ” (CFC) با نام کلی ” فریون ها ” استفاده می شود .

➤ ب) کاربرد کلر : در تولید علف کش ها ، مواد دارویی ف رنگبری و سفید کردن پارچه ، صنایع کاغذ سازی ، تصفیه آب و فاضلاب و تهیه ظروف P.V.C (پلی وینیل کلرید) کاربرد خواهد داشت .

➤ پ) کاربرد برم : از برم بیشتر برای تهیه داروهای آرام بخش و همچنین مواد حساس فیلم عکاسی استفاده می شود .

➤ ج) کاربرد ید : ید ماده اساسی هرمون تیروئید بوده که کمبود آن موجب بیماری گواتر می شود . محلول ید در الکل (تئتورید) جهت ضد عفونی کاربرد دارد .

ناخلزات



منابع طبیعی هالوژن ها :

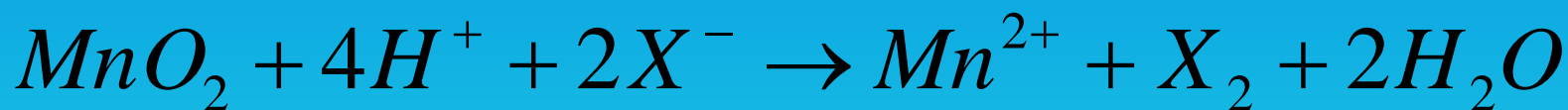
وجود طبیعی	عنصر درصد در پوسته زمین
CaF_2 (فلوئوروسپار)، Na_3AlF_6 (کریولیت)، $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (فلوئور آپاتیت)	فلوئور 65×10^{-2}
Cl^- (آب دریا و شورآب های زیرزمینی)، NaCl (سنگ نمک)	کلر 55×10^{-2}
Br^- (آب دریا، شورآب های زیرزمینی، بسترهای جامد نمک)	برم 16×10^{-4}
I^- (شورآب های چاه نفت، آب دریا)، NaIO_3 ، NaIO_4 (ناخالصی های شوره شیلایی، NaNO_3)	ید 30×10^{-5}

نافلزات



❖ **طریقه تهیه هالوژن ها به روش آزمایشگاهی :**

➤ در این روش از اثر یک اسید همراه با اکسید کننده های مناسب می توان هالوژن ها را تهیه نمود .



➤ **تذکر :** تنها هالوژنی که به روش فوق تهیه نخواهد شد ، فلوئور می باشد .
زیرا خود قوی ترین اکسنده است .

طرز تهیه فلوئور :

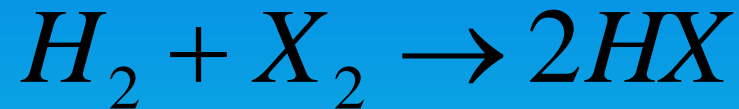
➤ فلوئور تنها از طریق الکترو شیمیایی تهیه می شود . زیرا هیچ عامل مناسبی قدرت کافی برای اکسید کردن یون فلوئورید به فلوئور را نخواهد داشت .

ناخلزات



❖ واکنش هالوژن ها با هیدروژن ها :

هالوژن ها با هیدروژن واکنش داده و تولید HX (هالید هیدروژن) می نمایند .



هالید های هیدروژن بی رنگ بوده و گاز هایی با بوی تند و محرک غشای مخاطی می باشند .

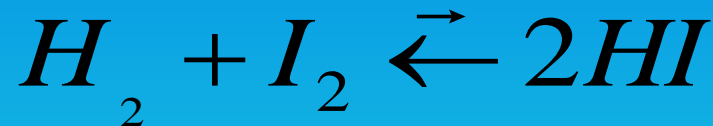
۱ - فلوئور با گاز هیدروژن حتی در تاریکی واکنش بسیار شدید داده که با انفجار همراه است .

۲ - واکنش کلر با هیدروژن در معرض نور همراه با انفجار و در تاریکی نیز امکان پذیر می باشد .

۳ - واکنش برم با هیدروژن با استفاده از کاتالیزگر و گرما امکان پذیر است .

نافلزات

۴ - واکنش ید با هیدروژن گرمای تشکیل زیادی نداشته و در دمای بالا به صورت ناقص و تعادلی خواهد بود .



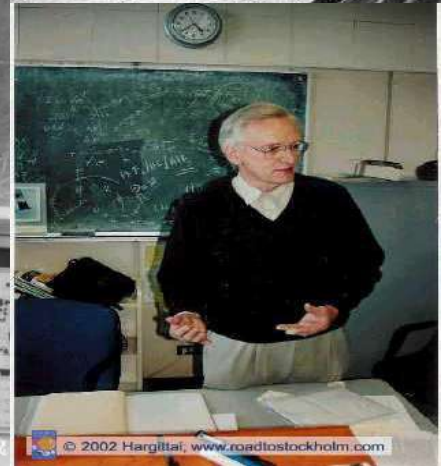
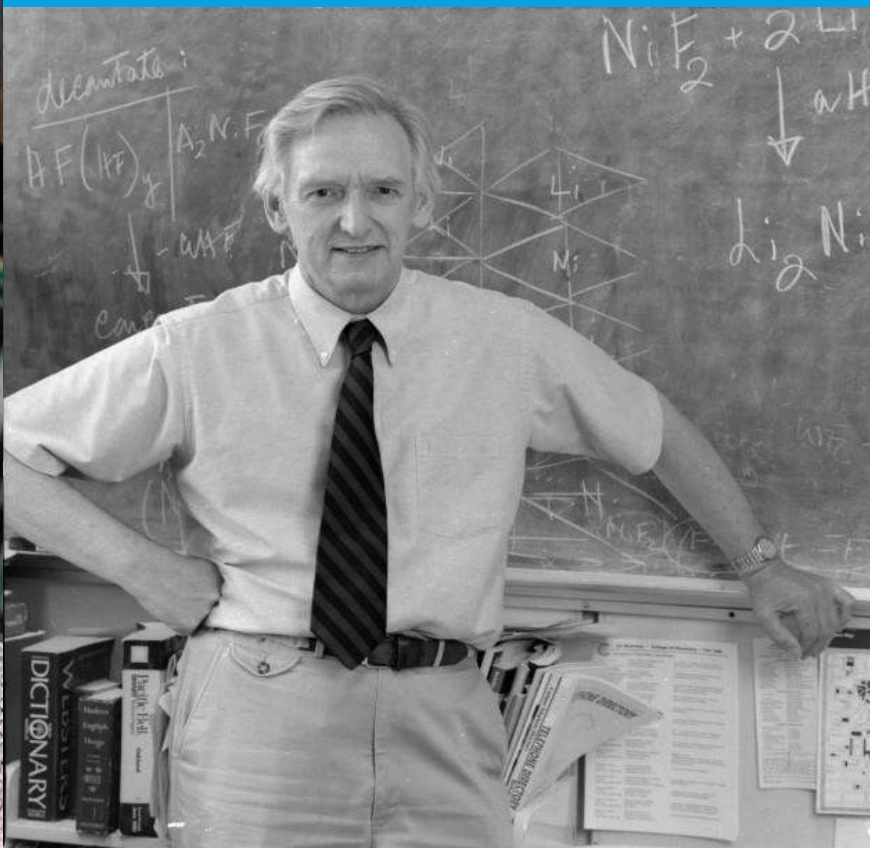
❖ واکنش فلئور با گازهای نجیب :

فلئور قادر است با گازهای نجیب سنگین تر مانند کریپتون و زنون واکنش دهد. به طوری که در ترکیب مستقیم با زنون تولید XeF_2 و در شرایط مناسبی از دما و فشار و کاتالیزور XeF_4 و XeF_6 را به وجود آورد .

نافلزات



تذکر : اولین دانشمندی که شرکت گازهای نجیب در واکنش ها را اثبات نمود بارتلت کانادایی بوده که ترکیبی با فرمول $XePtF_6$ را تعیین نمود. (۱۹۶۲ میلادی)



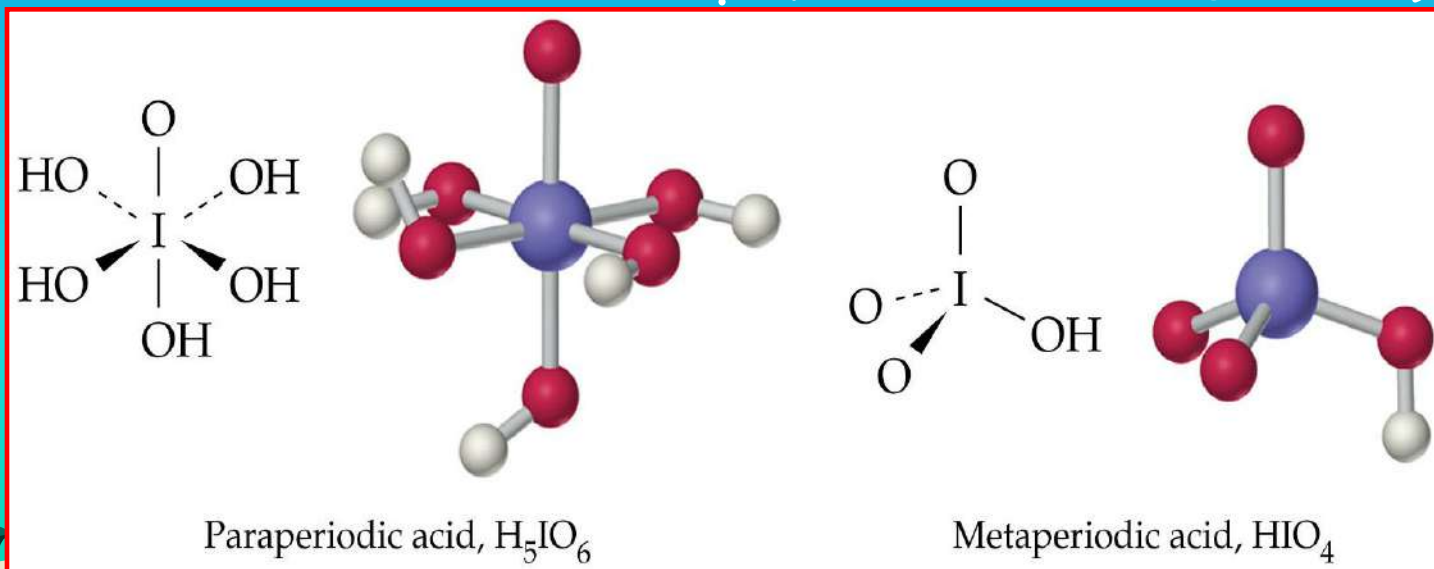
نافلزات



اوکسی اسید های هالوژن ها :

اوکسی اسید ها ترکیباتی بوده که در ساختار آنها یک نافلز و یک یا چند اتم اکسیژن و هیدروژن به چشم می خورد .

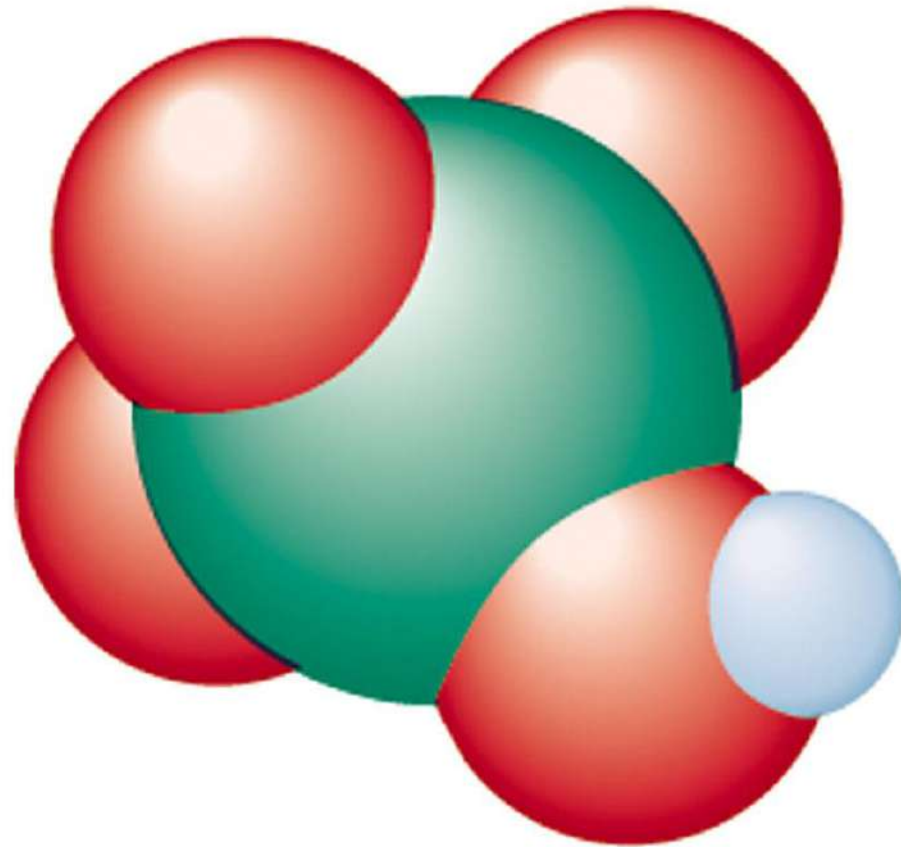
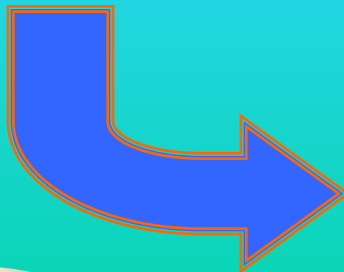
در این ترکیبات اکسیژن داتیو موجود ، اثر القایی بر اتم مرکزی داشته و سبب می شود که عامل **OH** قطبیت بیشتری پیدا نماید .





*Molecular
model:
Perchloric acid*

نمونه ای از
اوکسی اسید های
هالوژن ها



Perchloric acid
(HClO_4)



Oxoacids of the Halogens

Oxidation State	Generic Name (formula)	Chlorine	Bromine	Iodine
+1	Hypohalous acid (HXO)	HClO	HBrO	HIO
+3	Halous acid (HXO ₂)	HClO ₂	—	—
+5	Halic acid (HXO ₃)	HClO ₃	HBrO ₃	HIO ₃
+7	Perhalic acid (HXO ₄)	HClO ₄	HBrO ₄	HIO ₄ , H ₅ IO ₆

نافلزات



۵-۵ عناصر گروه $VIII_A$ (گاز های نجیب)

این گروه شامل شش گاز هلیوم ، نئون ، آرگون ، کریپتون ، زنون و رادون می باشد که همگی آنها در اتمسفر موجود می باشند .

به دلیل پایداری گازهای نادر آنها را " گاز بی اثر " هم نامیدند تا اینکه در سال ۱۹۶۲ تعدادی از ترکیبات کریپتون وزنون تهیه شد و بدین لحاظ واژه " بی اثر " را به واژه " نادر " تغییر دادند .

گازهای نادر به طور استثنایی نسبت به واکنشهای شیمیایی غیرفعال هستند. این امر مربوط به ساختار الکترونی آنهاست. هلیوم با آرایش $1s^2$ در اولین تراز انرژی پر شده قرار دارد. نئون $2p^6$ و $1s^2$ در دومین تراز انرژی پر شده قرار دارد. سایر گازهای نادر نیز دارای آرایش الکترونی $ns^2 np^6$ می باشند که آرایشی پایدار است.

ناخلزات



با وجود تلاش های زیاد هنوز نتوانسته اند از عناصر سبکتر هلیوم، نئون و آرگون، ترکیبی تهیه نمایند.



۱- هلیوم:

هلیوم در بقایای گازهای طبیعی وجود دارد.
همچنین هلیوم در پر کردن بالن ها کاربرد دارد.

قدرت بالا برنده آن ۹۰٪ بیش از هیدروژن است. هلیوم سبکترین گازهاست و اشتعال ناپذیر است. هلیوم به عنوان هوای بدون اکسیژن در جوشکار فلزها به منظور جلوگیری از اثر اکسیژن هوا بر فلز نیز کاربرد دارد. هلیوم به صورت مایع سرمای زیادی ایجاد می کند و در دمای ۴٫۲ K می جوشد.

نافلزات



۲ - نئون :

نئون در چراغها و برای لامپهای تجارتي به کار می رود. لوله هایی را که دارای الکتروود هستند با نئون فشار کم پر می کنند و به صورت حروف و شکل های گوناگون در می آورند و به عنوان تابلوهای تجارتي و تبلیغاتی مورد استفاده قرار می دهند. برابر عبور جریان برق از لوله، اتمهای نئون رنگ نارنجی از خود منتشر می کنند.



ناخلزات



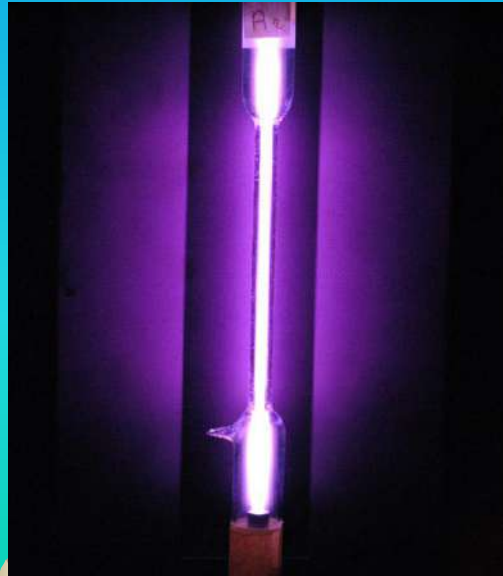
۳ - آرگون :

آرگون فراوانترین گازها نادر است. برای پر کردن لامپهای روشنایی با نور سفید از آن استفاده می شود. بر خلاف اکسیژن و نیتروژن با رشته تنگستن درون لامپ ترکیب نمی شود. هم چنین تبخیرپذیری تنگستن را کاهش می دهد، از این رو، عمر رشته درون لامپ، را افزایش می دهد، لامپهای فلوروسنت را با مخلوطی از آرگون و بخار جیوه پر می کنند.

۴ - کریپتون - زنون و رادون :

➤ کریپتون و زنون خیلی گران هستند.
 ➤ این دو گاز فقط به صورت
 ۹۱ قسمت در بیلیون (حجمی) در
 اتمسفر وجود دارند .

گاز آرگون در لامپ
 پرتوی کاتدی



ناخلزات



➤ رادون به مقدار بسیار اندک در هوا وجود دارد .

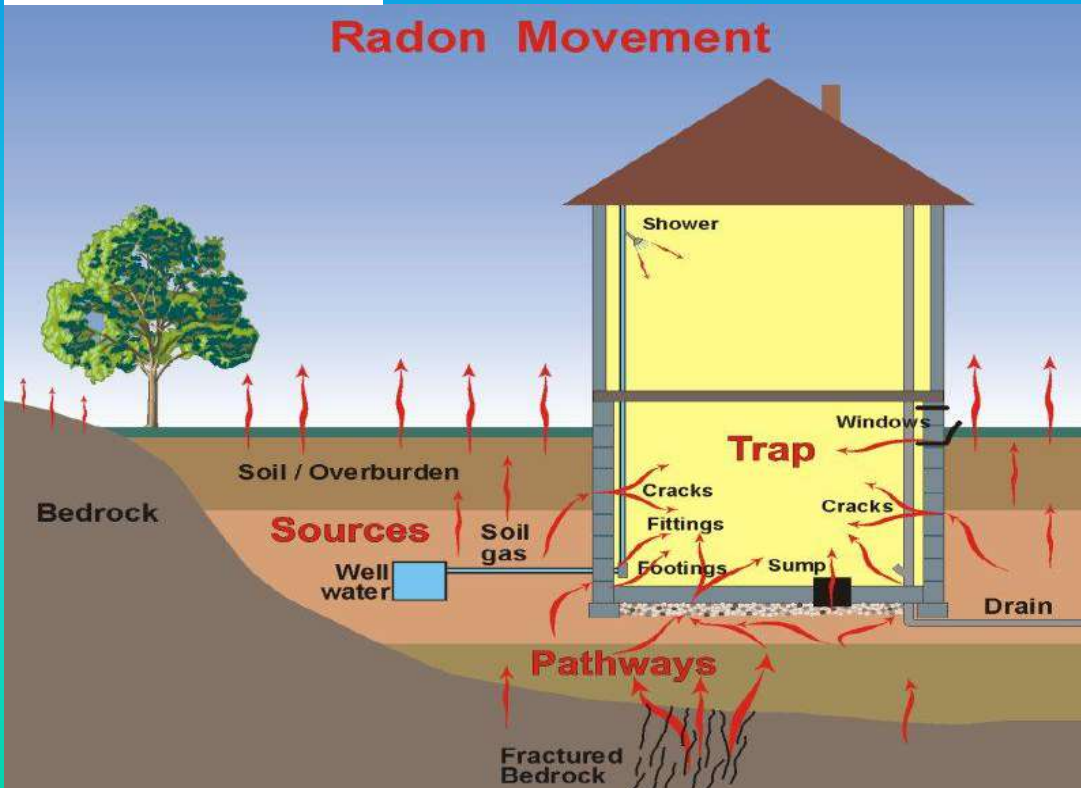
➤ می توان آنرا از فروپاشی رادیم به دست آورد .

➤ در پرتو درمانی بیماری ها مورد استفاده قرار می گیرد

➤ رادون رادیواکتیو از زمین به اتمسفر تراوش می کند .



Radon Movement



➤ در خانه هایی که خوب عایق کاری شده باشند رادون جمع می شود
حدود ۱۵ درصد از سرطان های ریوی از این امر ناشی می شود .

ناخلزات



۵-۶ هیدروژن

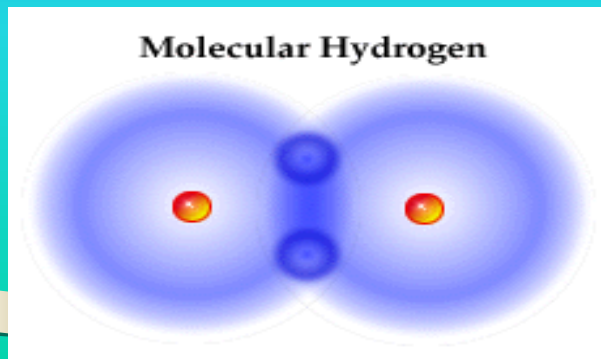
➤ اتم های هیدروژن حدود ۱۵ درصد کل اتم های موجود در پوسته زمین ، آب ها و جو را تشکیل می دهند .

➤ هیدروژن گازی بی رنگ ، بی بو و بدون طعم است .

➤ وزن یک لیتر هیدروژن در **STP** ، 0.0899 گرم است .

➤ دو اتم هیدروژن در ملکول H_2 به وسیله یک پیوند کووالانسی ساده به هم وصل شده اند و به این ترتیب هر یک از این اتم ها به آرایش

الکترونی پایدار هلیوم می رسند .





H₂ Bond Formation

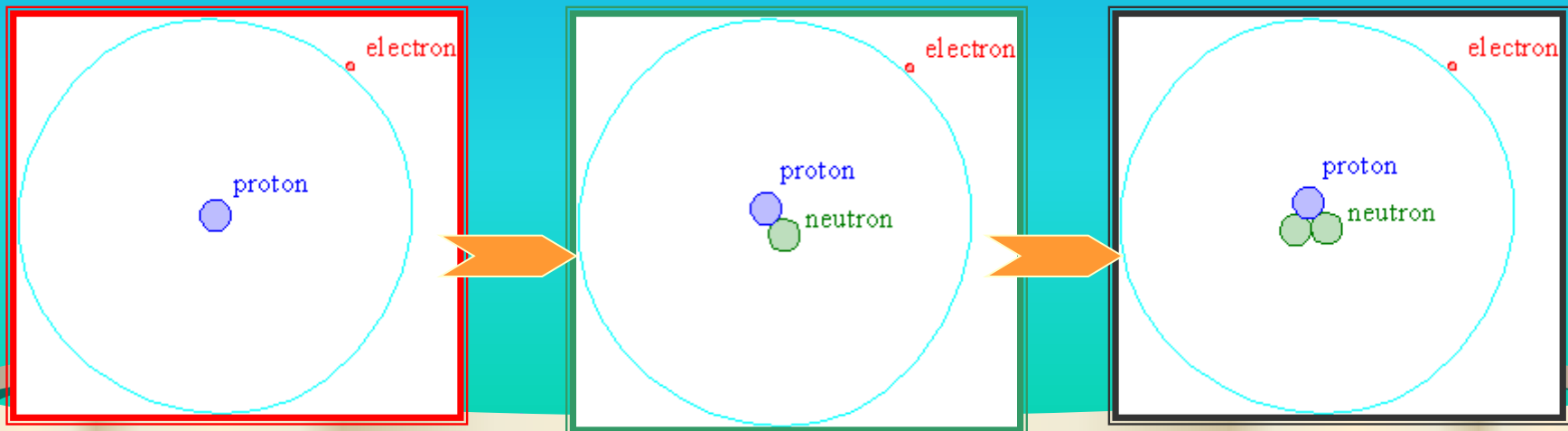
ناخلزات



دانشگاه شاهرود

ایزوتوپ های هیدروژن :

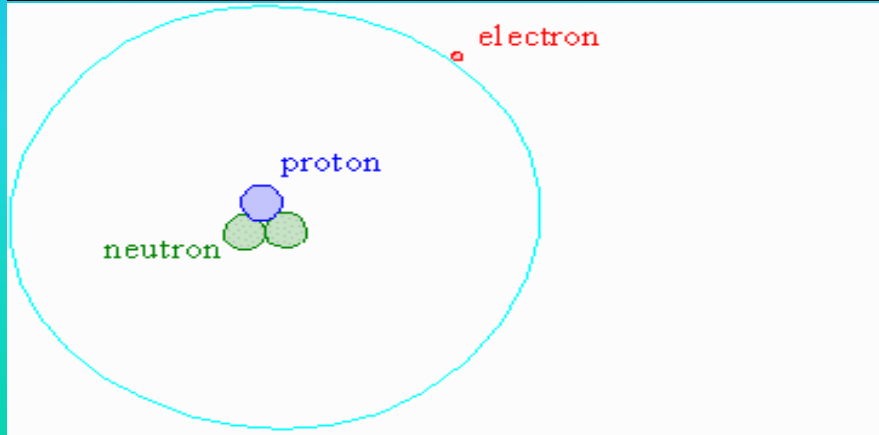
هیدروژن دارای سه ایزوتوپ است. فراوان ترین ایزوتوپ، یعنی ${}^1_1\text{H}$ ، ۹۹٫۹۸۵٪ هیدروژن طبیعی را تشکیل می دهد؛ دوتریم ${}^2_1\text{H}$ (با نماد ${}^2\text{D}$ نیز نمایش داده می شود) ۰٫۰۱۵٪ و ایزوتوپ پرتوزای (راديو اکتیو) تریتیم ${}^3_1\text{H}$ (با نماد ${}^3\text{T}$ نیز نشان داده می شود) به میزان بسیار ناچیزی در طبیعت وجود دارند.



ناغلزات



❖ نمایی از انفجار یک
بمب هیدروژنی :



نافلزات



✓ روش های تولید صنعتی هیدروژن

فرایند رفورمینگ با بخار. این فرایند به صورت گسترده‌ای برای تولید مقادیر عظیم هیدروژن به کار می‌رود. هیدروکربنی مانند متان (CH_4) و بخار از روی یک کاتالیزور نیکل در دمای 900°C عبور داده می‌شود. واکنش‌های انجام شده عبارت‌اند از



آهن و بخار آب. آهن و بخار آب در دمای 650°C یا بالاتر با هم ترکیب می‌شوند:



نافلزات



گاز - آب.

3

گک و بخار آب در دمای بالا (10000°C) ترکیب می‌شوند و مخلوط گازی مشهور به گاز - آب تولید می‌کنند:



گک ، زغال نافالهن است که از گرم کردن زغال سنگ در غیاب هوا به منظور فارچ ساختن ترکیبات فرار از آن ، به دست می‌آید .

کراکینگ. از تجزیه کاتالیزوری هیدروکربن‌ها در دمای بالا، هیدروژن به دست می‌آید.

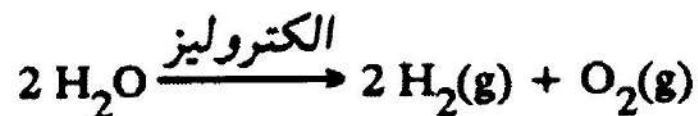
4

نافلزات



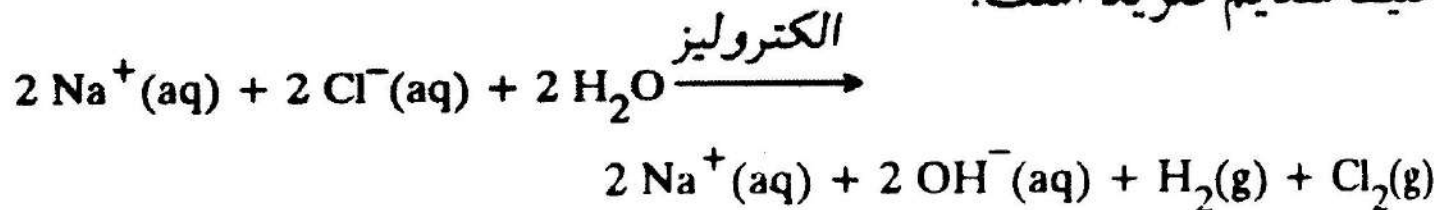
5

الکترولیز آب. هیدروژن بسیار خالص، ولی نسبتاً گران، از الکترولیز آب حاوی مقدار جزئی سولفوریک اسید یا سدیم هیدروکسید به دست می آید:



6

الکترولیز شور آب سدیم کلرید. هیدروژن (و همچنین کلر) فرآورده جانبی تولید صنعتی سدیم هیدروکسید با الکترولیز محلول های غلیظ سدیم کلرید است.



فصل ششم :

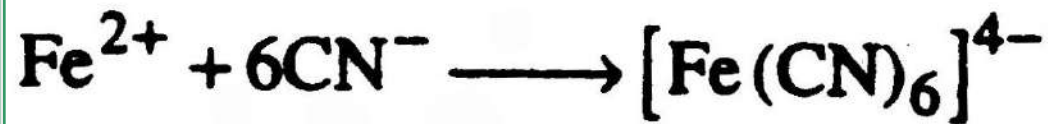
ترکیبیات کمپلکس

ترکیبات کمپلکس

۱-۶ مقدمه

هنگامی که مقدار اضافی از پتاسیم سیانید به فرو سولفات افزوده شود ، محلولی زرد رنگ تشکیل می شود ،

این واکنش با معادله زیر قابل بیان است:



محصول $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ را یون کمپلکس می نامند ،

این یون را می توان به صورت نمک پتاسیم آن $K_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ از محلول جدا کرد .

این محصول را ترکیب کوئوردیناسیون نیز می گویند .



ترکیبات کمپلکس



تشکیل یک ترکیب کوئوردیناسیون از یک فلز را کمپلکس می نامند .

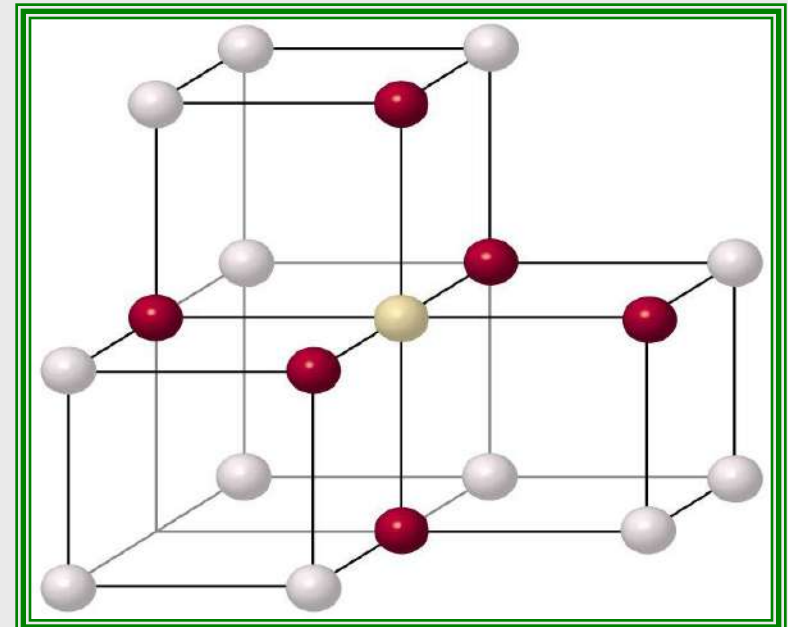
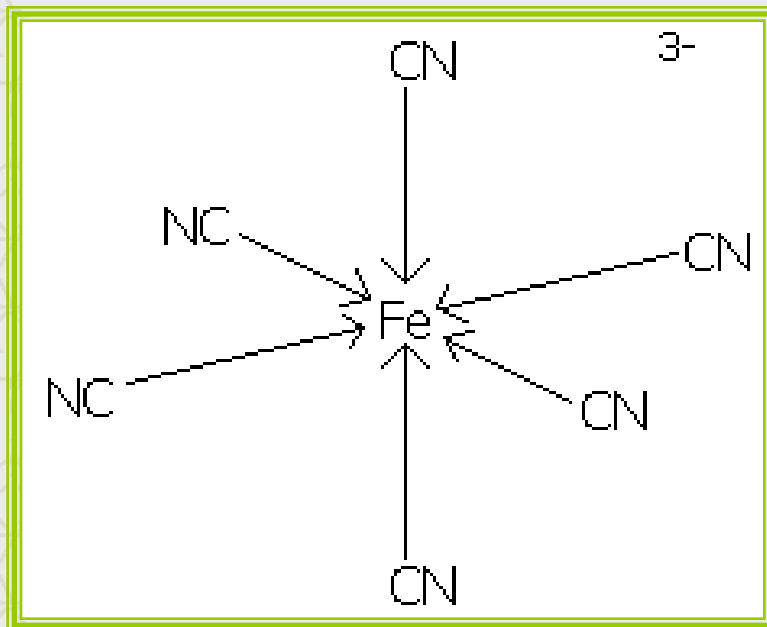
در ترکیب $[Fe(CN)_6]^{4-}$ گونه کمپلکسی است . $K_4[Fe(CN)_6]$

ترکیبات کمپلکس

۶-۲ ویژگی ترکیبات کوئوردیناسیون

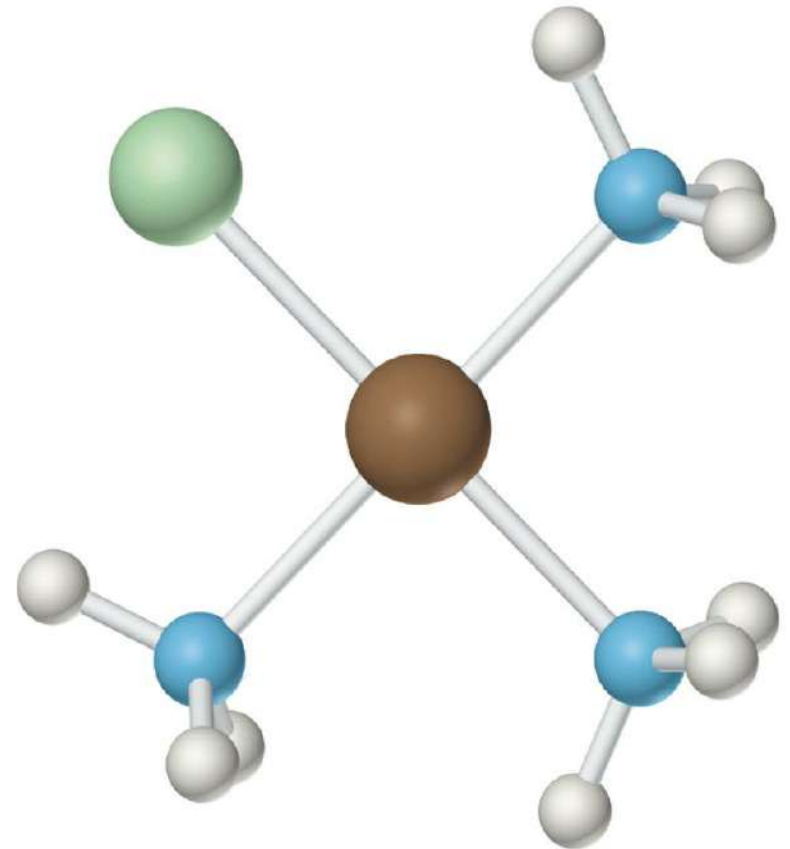
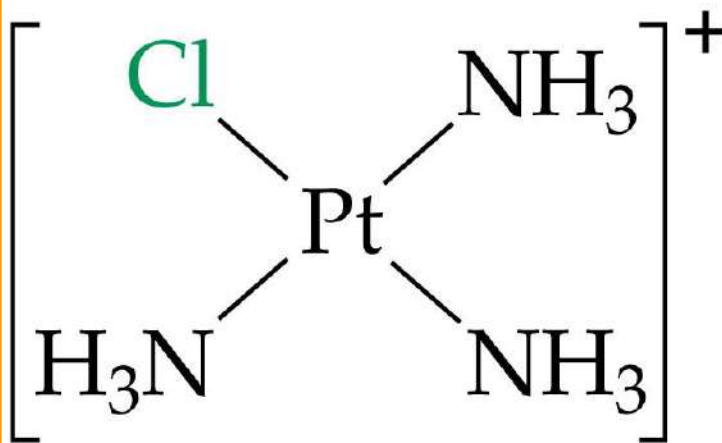
ترکیب کوئوردیناسیون ، ترکیبی از یک فلز و تعداد معینی از گونه ها به نام لیگند است که به فلز متصل می شوند .

در $[Fe(CN)_6]^{4-}$ شش گروه CN^- ، لیگند هستند .



ترکیبات کمپلکس

شرط اصلی برای تشکیل کمپلکس ، داشتن جفت الکترون روی لیگند
برای تشکیل پیوند با فلز مثبت است .



ترکیبات کمپلکس

۳-۶ عدد کوئوردیناسیون

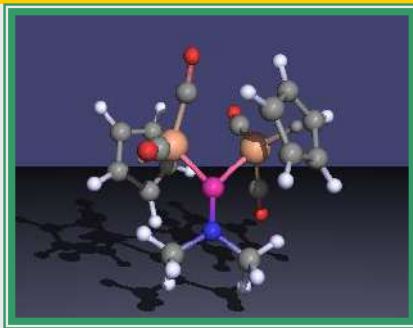
تعداد کل لیگند های تک دانه ای که در یک کمپلکس با این گونه لیگند ها به فلز مرکزی متصل هستند ، عدد کوئوردیناسیون می نامند .

برای مثال در یون کمپلکس $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ چون چهار لیگند به اتم فلز مرکزی اتصال دارند ، عدد کوئوردیناسیون ، چهار است .

عدد کوئوردیناسیون برابر با تعداد پیوند های سیگمایی است که میان لیگند ها و اتم مرکزی وجود دارد .



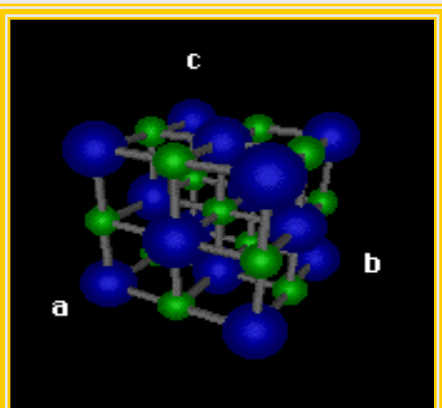
ترکیبات کمپلکس



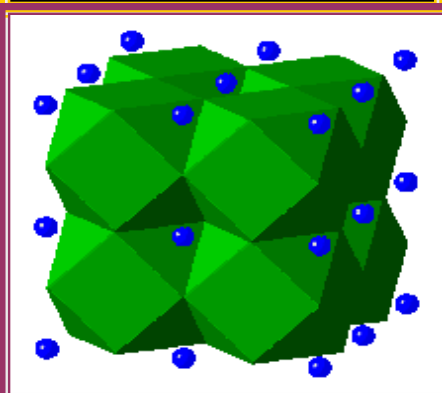
ملکول آلی ← عدد کوئوردیناسیون ۳ کمیاب است .
 ساختمان سه کوئوردینه ای

اعداد کوئوردیناسیون ۲ تا ۹ در کمپلکس شناخته شده اند .

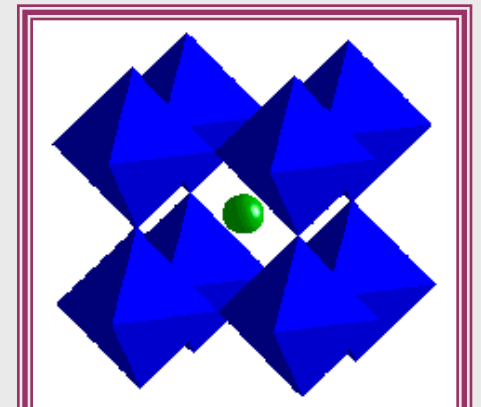
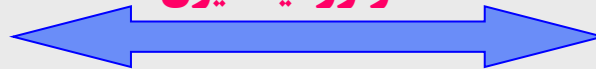
از این میان اعداد کوئوردیناسیون ۴ و ۶ متداول ترند .



ساختمان ۶ کوئوردینه ای



عدد کوئوردیناسیون ۸



ترکیبات کمپلکس

اعداد کوئوردیناسیون برخی از یون های فلزی در کمپلکس ها



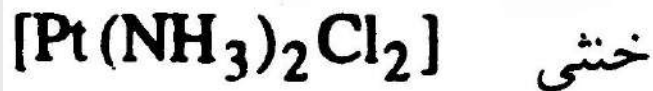
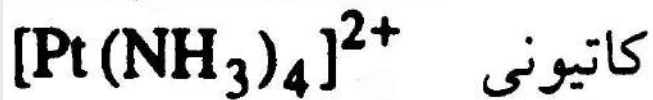
Examples of Complexes with Various Coordination Numbers

Coordination Number

Complex

2	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{CuCl}_2]^-$
3	$[\text{HgI}_3]^-$
4	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
5	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$
6	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
7	$[\text{ZrF}_7]^{3-}$
8	$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$

ترکیبات کمپلکس



گونه های کمپلکس انواع متفاوتی دارند :

کمپلکس شدن یون فلزی معمولا باعث افزایش پایداری حالت اکسایش گونه فلزی می شود.

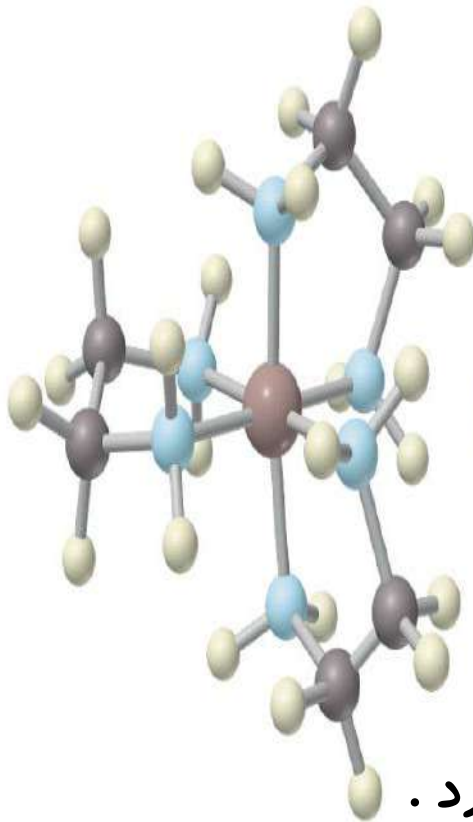
تفاوت عدد اکسایش و عدد کوئوردیناسیون

کمپلکس	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
عدد کوئوردیناسیون	6	5	4	2
عدد اکسایش	+3 (III)	0	+2 (II)	+1 (I)

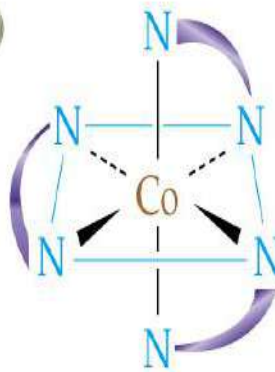
ترکیبات کمپلکس

۴-۶ لیگندها

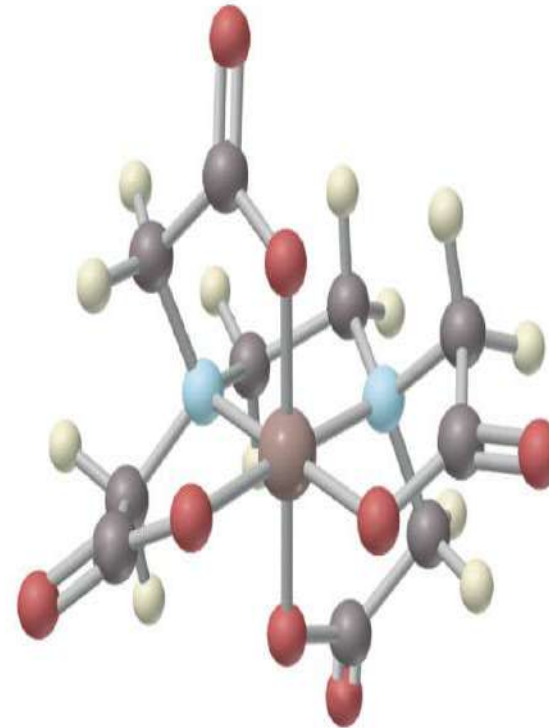
لیگند ، یون یا ملکولی است که قادر است به عنوان دهنده الکترون به فلز عمل کند و در تشکیل پیوند کوئوردینه شرکت نماید .



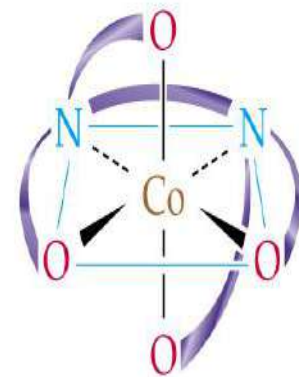
(a)



(b)



(c)



(d)

لیگند خاصیت نوکلئوفیلی دارد .

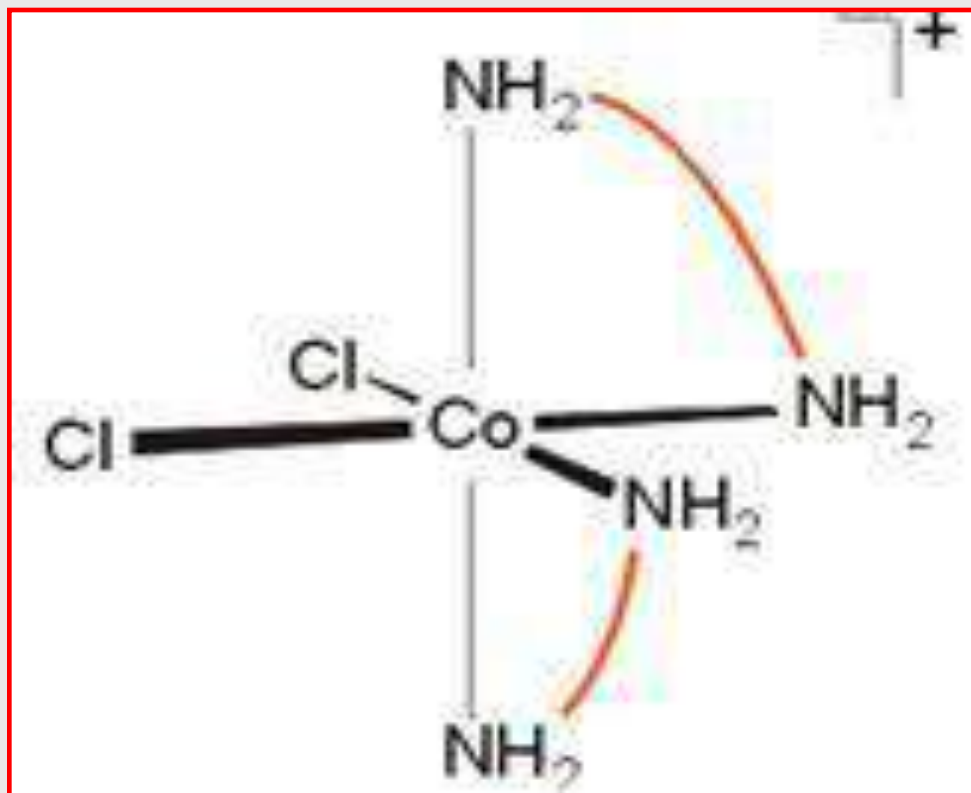
ترکیبات کمپلکس

۵-۶ انواع لیگند

لیگند ها انواع متفاوت دارند :

الف) لیگند تک دندانه:

لیگند تک دندانه لیگندی است که تنها از یک اتم به عنوان دهنده الکترون استفاده می کند ،

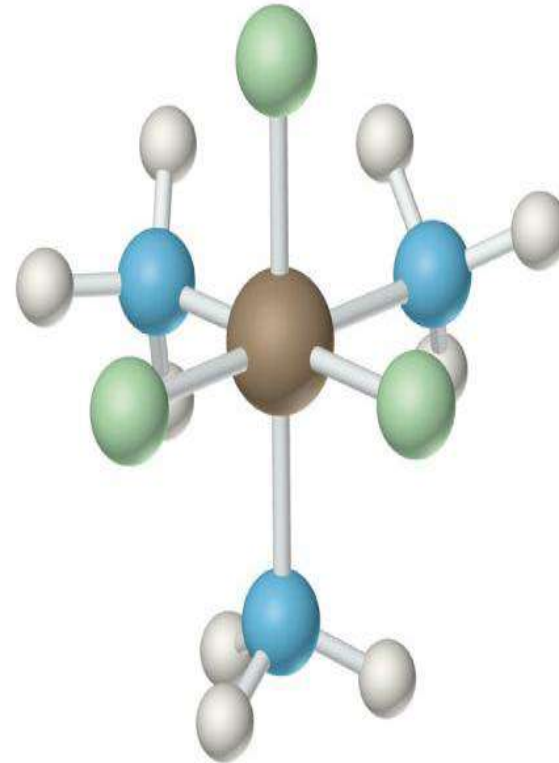
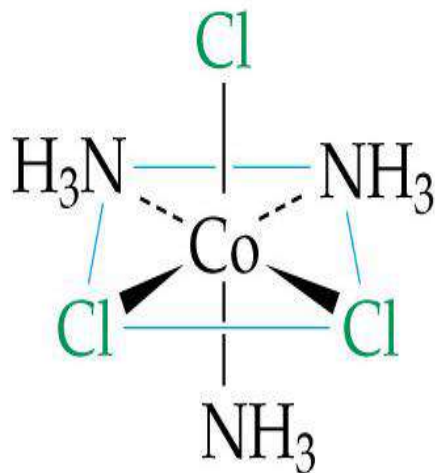


به این ترتیب تنها یک مکان کوئوردیناسیون از کاتیون مفروض پر می شود .

ترکیبات کمپلکس

لیگند هایی نظیر I^- ، Br^- ، Cl^- و غیره که حاوی تنها یک اتم هستند الزاما تک دندانه هستند .

لیگند های چند اتمی نظیر CN^- ، SCN^- ، NO_3^- ، NO_2^- نیز تک دندانه اند .



ترکیبات کمپلکس

برفی لیگند های تک دندانه همراه با نام آنها

مولکول‌های خنثی



آکوا



آمین



کربونیل



نیتروزیل



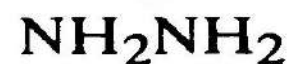
متیل آمین



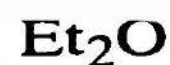
پیریدین



تری فنیل فسفین



هیدرازین



دی اتیل اتر

آنیون‌ها



فلوئورو



کلرو



برمو



یدو



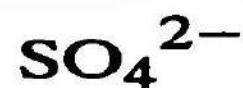
هیدروکسو



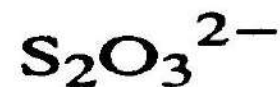
سیانو



اکسو



سولفاتو



تیوسولفاتو



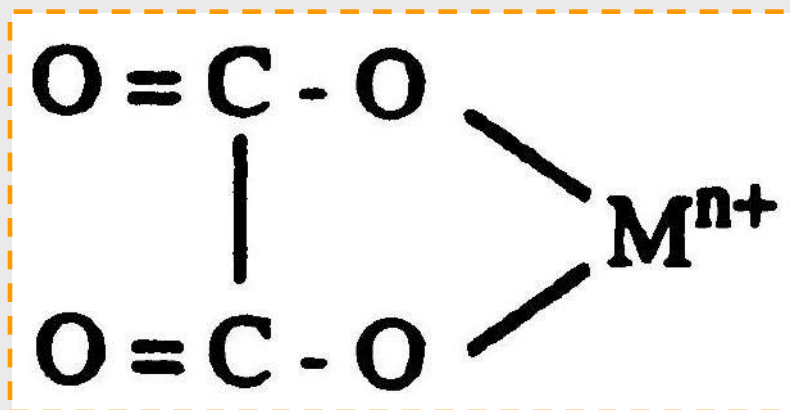
ترکیبات کمپلکس

(ب) لیگند های چند دندانه:

لیگند ها چند دندانه لیگندی است که از چند اتم به عنوان دهنده استفاده می کند ،

به این ترتیب ، همزمان بیش از یک مکان کوئوردیناسیون از کاتیون مفروض پر می شود .

برای مثال لیگند اگزالات $C_2O_4^{2-}$ ، لیگندی دودندانه است .



ترکیبات کمپلکس

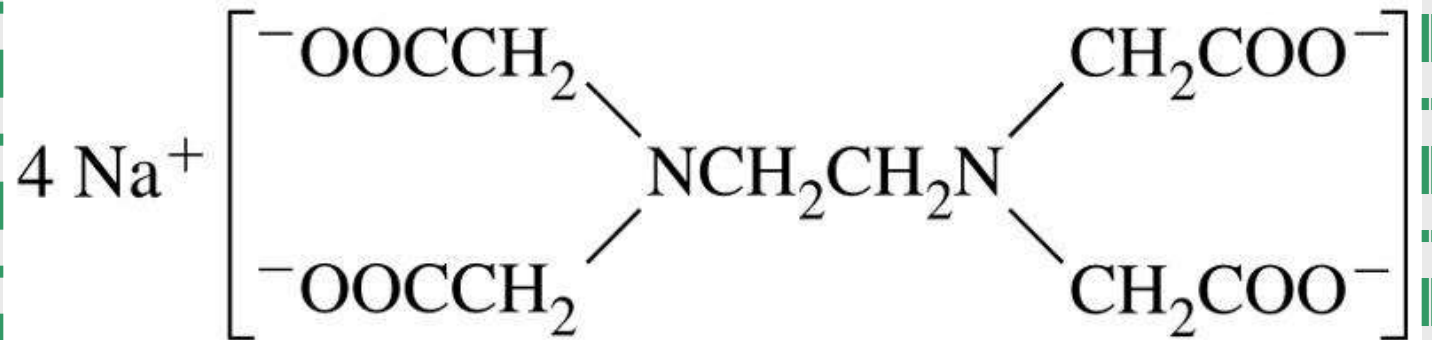
برخی لیگند های چند دندانه همراه با نام آنها

فرمول	نام لیگاند	تعداد دندانه
CO_3^{2-}	کربناتو	2
$(\text{COO}^-)_2$	اگزالاتو	2
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$	گلايسيناتو	2
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}=\underset{\text{O}^-}{\text{C}}-\text{CH}_3$	استیل استوناتو	2
$\text{CH}_3-\text{C}=\text{N}-\text{OH}$	دی متیل گلی اکسیماتو	2
$\text{CH}_3-\text{C}=\text{N}-\text{O}-$		
$(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2$	دی پیریدیل	2
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	اتیلن دی آمین	2
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	دی اتیلن تری آمین	3

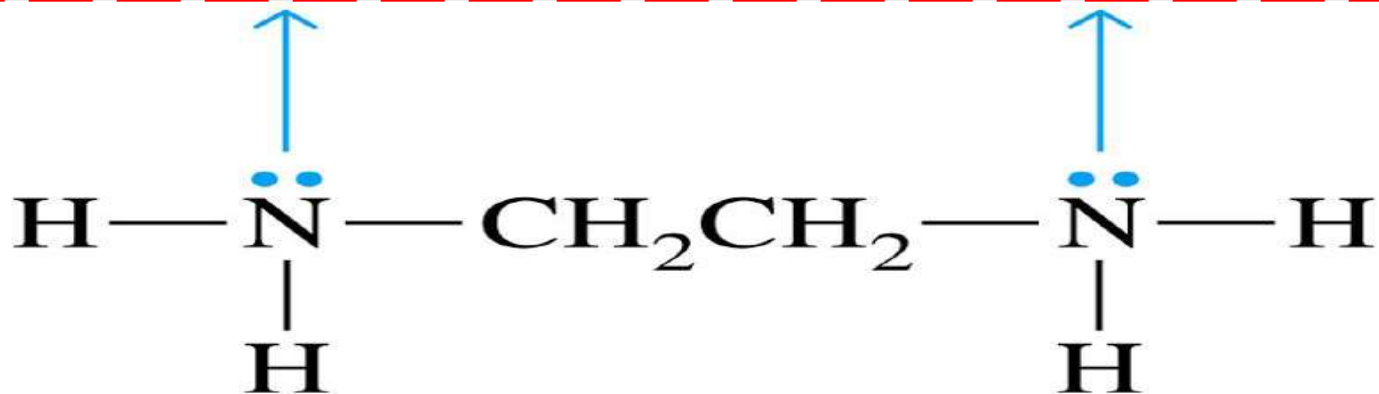


ترکیبات کمپلکس

آنیون اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (EDTA) لیگندی شش دندانه است .



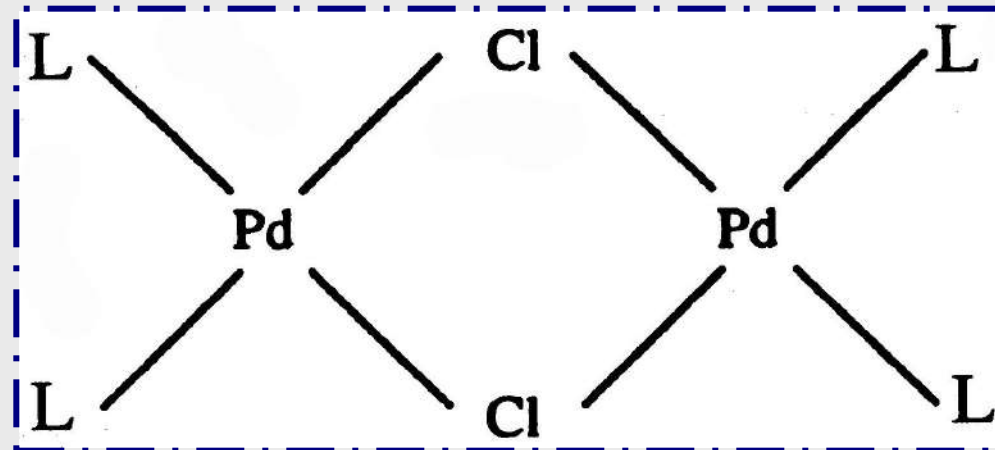
اتیلن دی آمین یک لیگند دو دندانه است .



ترکیبات کمپلکس

پ (لیگند پل ساز :

به لیگندی می گویند که همزمان با دو یا چند فلز پیوند دهد :

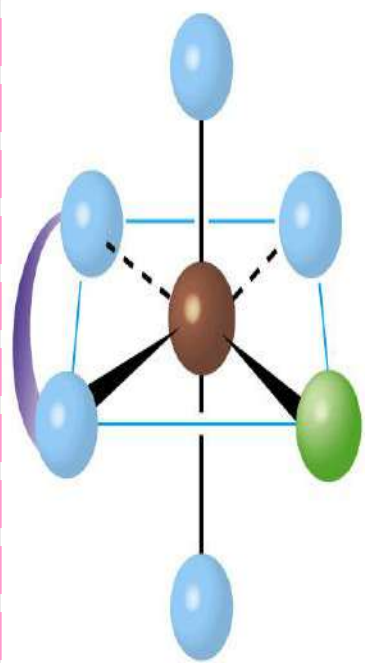
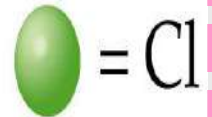
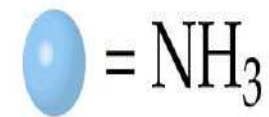
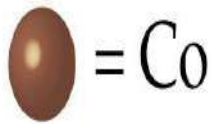


هنگامی که یک لیگند چند دانه به کاتیونی می پیوندد ، کمپلکس حاصل ، ساختاری حلقوی دارد.

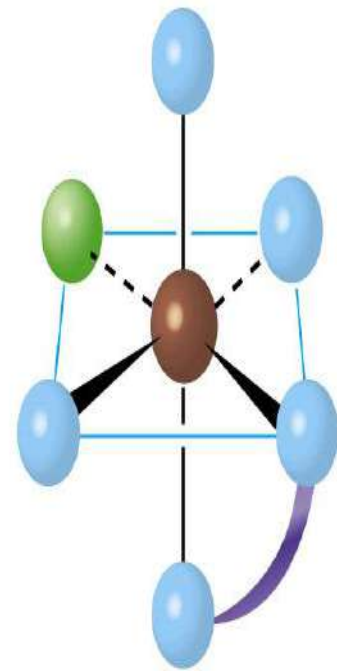
چنین کمپلکسی را کی لیت می نامند .



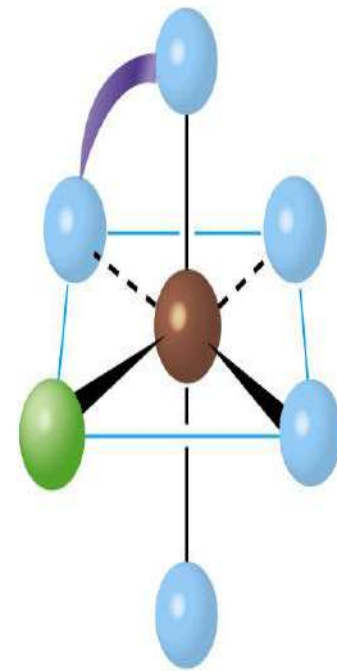
ترکیبات کمپلکس



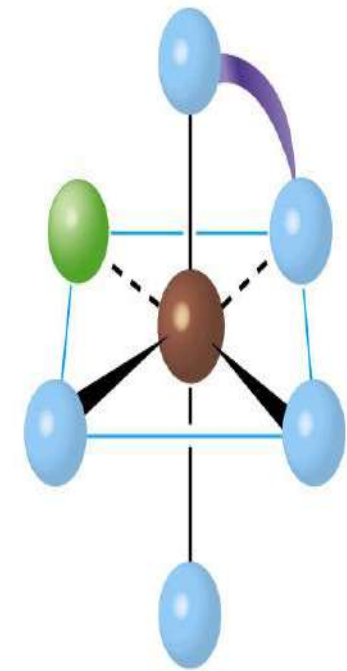
(1)



(2)



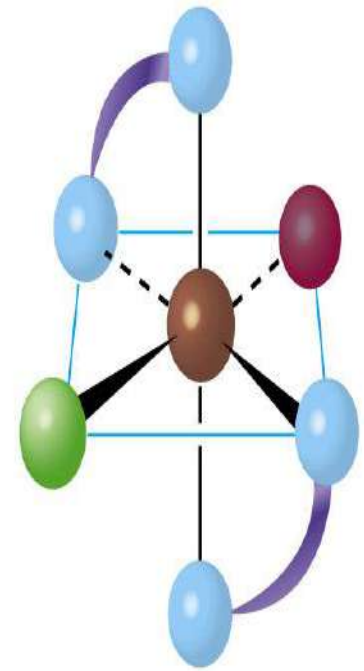
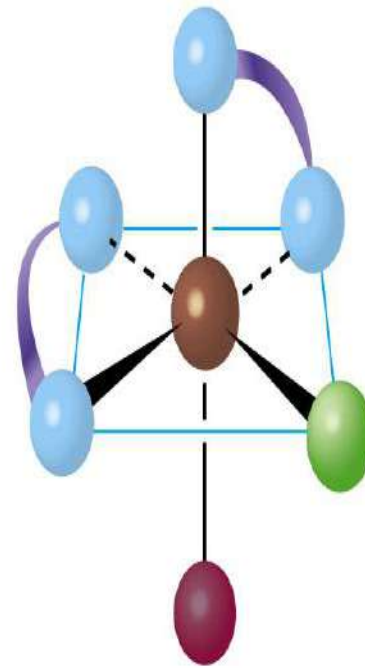
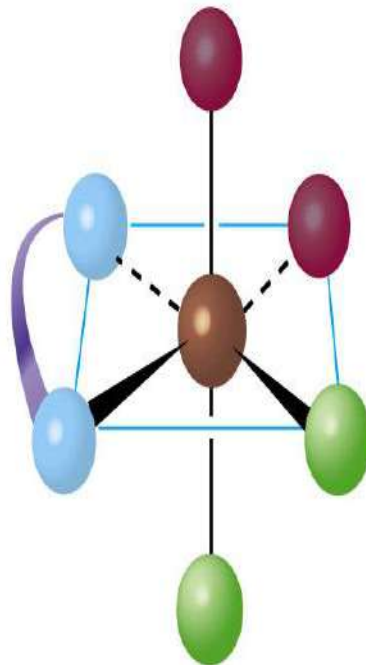
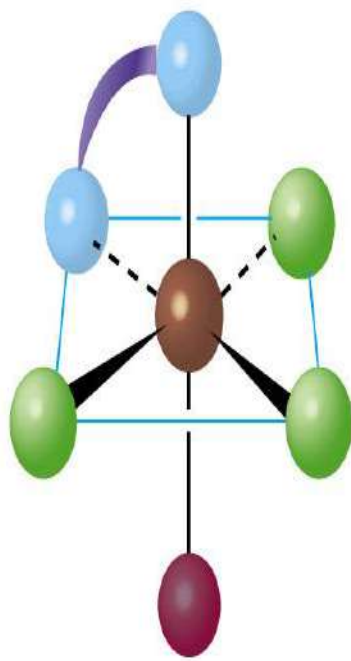
(3)



(4)



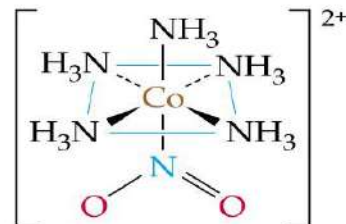
ترکیبات کمپلکس



ترکیبات کمپلکس

ت (لیگند دو سر دندانه :

لیگندی است که در یک کمپلکس از یک اتم دهنده و در کمپلکس دیگر از اتمی دیگر به عنوان دهنده الکترون استفاده می کند .

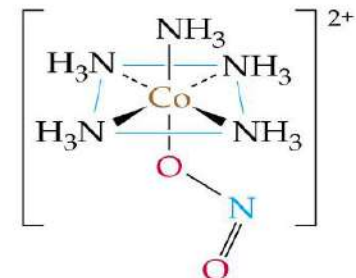


(a)



قرمز

زرد



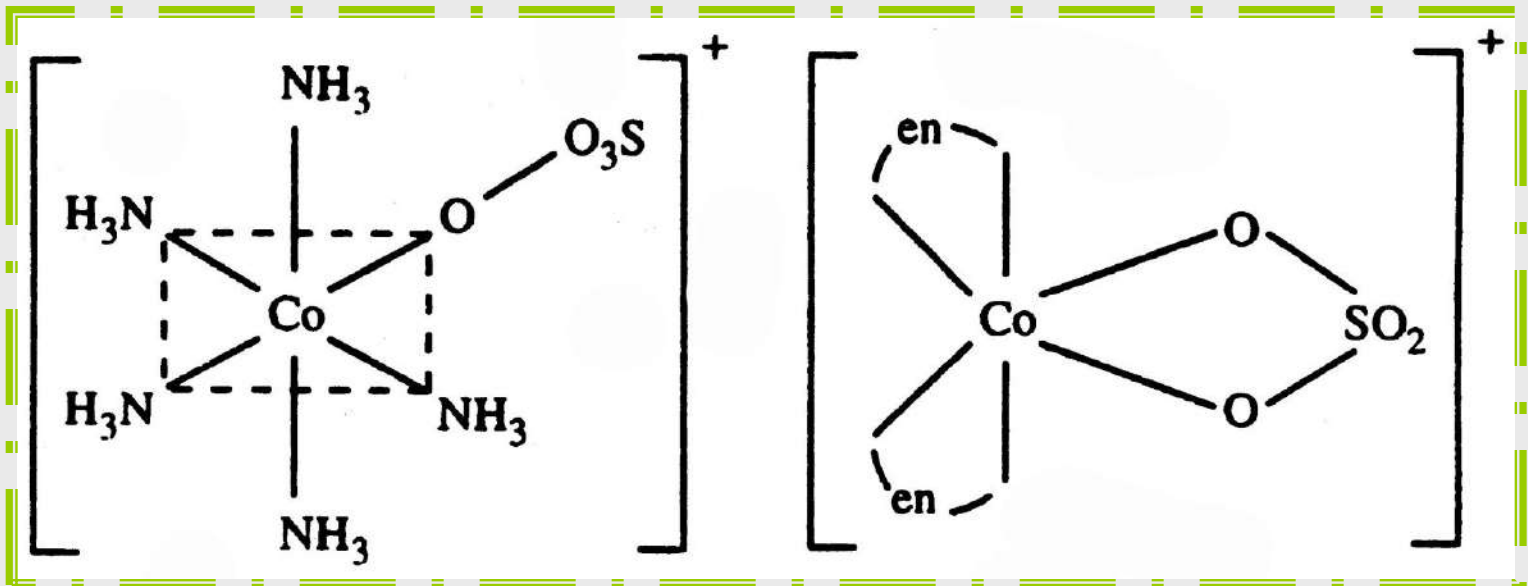
(b)

ترکیبات کمپلکس

ث (لیگند های دندانہ متغییر :

لیگند های دندانہ متغییر لیگند چند دندانہ ای است که می تواند با تعداد متفاوتی از دندانہ های خود به فلزی متصل شود .

برای مثال ، گر چه EDTA به عنوان لیگندی شش دانه عمل می کند ، گاه می تواند به صورت لیگندی پنج دندانہ یا چهار دندانہ نیز ظاهر شود .



ترکیبات کمپلکس

۶-۶ نام گذاری کمپلکس ها

۱ - کمپلکس های کاتیونی

الف. نام کمپلکس کاتیونی باید با تعداد لیگندها آغاز شود و به دنبال آن نام لیگند متصل به اتم یا یون فلز مرکزی ذکر شود.

ب. سپس نام فلز ذکر می شود.

پ. عدد اکسایش (عدد استوک) فلز با یک عدد رومی در داخل پرانتز مشخص می گردد.

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ تتراآمین مس (II) سولفات

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ هگزاآکوا آهن (III) کلرید

$[\text{CoSO}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$ تتراآمین سولفاتو کبالت (III) نترات

برای فلز در حالت اکسایش صفر از نماد (0) استفاده می شود.

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ تتراکربونیل نیکل (0)

$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ پنتاکربونیل آهن (0)

مثال: ««



ترکیبات کمپلکس

۲- کمپلکس های آنیونی

هنگامی که لیگند های متصل به یون فلزی ، یک یون کمپلکس منفی ایجاد کنند در آن صورت پسوند ” ... ات ” به نام فلز افزوده گردد :



پتاسیم هگزا سیانوفرات (II)

سدیم تتراکلروزینکات (II)

یون هگزا کلروپلاتینات (IV)

نکته : نام کمپلکس همراه با نام کاتیون آغاز می شود .

ترکیبات کمپلکس

فلزات و انتهای نام کمپلکس آنیونی آنها در زیر آمده است :

Ag

آرژنات

Au

اورات

Al

آلومینات

Cr

کرومات

Co

کبالتات

Cu

کوپرات

Fe

فرات

Pb

پلمبات

Mn

منگنات

Ni

نیکلات

Sn

استانات

Os

اسمات

W

تنگستات

Zn

زینکات

Pt

پلاتینات

Mo

مولیبدات

V

وانادات

Ti

تیتانات



ترکیبات کمپلکس

۶-۷ نام گذاری لیگند ها

۱ - لیگند های منفی

نام لیگند های منفی به : ... و " ختم می شود .

نام	فرمول	نام	فرمول	نام	فرمول
فلوئورو	F^{-}	هیدریدو	H^{-}	مرکاپتو	HS^{-}
کلرو	Cl^{-}	هیدروکسو	OH^{-}	برومو	Br^{-}
اکسو	O^{2-}	سیانو	CN^{-}	یدو	I^{-}
پروکسو	O_2^{2-}	نیترو	NO_2^{-}	سولفاتو	SO_4^{2-}
تیوسیاناتو	SCN	تیوسولفاتو	$S_2O_3^{2-}$	استاتو	CH_3COO^{-}
اگزالاتو	$C_2O_4^{2-}$	آمیدو	H_2N^{-}	ایمیدو	HN^{2-}



ترکیبات کمپلکس

۲ - لیگند های خنثی

به پایان نام لیگند های خنثی پسوند خاصی افزوده نمی شود .

نام	فرمول	نام	فرمول	نام	فرمول
آمین	NH_3	آکوا	H_2O	کربونیل	CO
نیتروزیل	NO	دی اکسیژن	O_2	دی نیتروژن	N_2
پیریدین	C_5H_5N	اتیلن دی آمین	$H_2NCH_2CH_2NH_2$	تری فلوروفسفین	PF_3

۳ - لیگند های مثبت

به انتهای نام لیگند های مثبت نیز پسوند خاصی افزوده نمی شود .



هیدرازینیوم

ترکیبات کمپلکس

نام چند لیگند رایج :

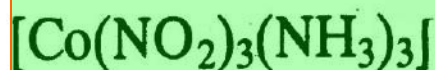
Names of Some Common Ligands

Anionic Ligand	Ligand Name	Neutral Ligand	Ligand Name
Bromide, Br ⁻	Bromo	Ammonia, NH ₃	Ammine
Carbonate, CO ₃ ²⁻	Carbonato	Water, H ₂ O	Aqua
Chloride, Cl ⁻	Chloro	Carbon monoxide, CO	Carbonyl
Cyanide, CN ⁻	Cyano	Ethylenediamine, en	Ethylenediamine
Fluoride, F ⁻	Fluoro		
Glycinate, gly ⁻	Glycinato		
Hydroxide, OH ⁻	Hydroxo		
Oxalate, C ₂ O ₄ ²⁻	Oxalato		
Thiocyanate, SCN ⁻	Thiocyanato [*]		
	Isothiocyanato [†]		

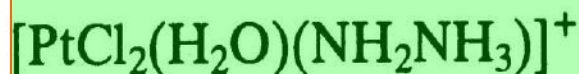
ترکیبات کمپلکس

۶-۸ ترتیب لیگند ها

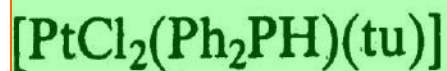
هنگامی که کمپلکسی حاوی بیش از یک نوع لیگاند باشد ، ترتیب ذکر نام آنها در نام کمپلکس بر مبنای ترتیب حروف انگلیسی می باشد .



تری آمین تری نیترو کبالت (III)



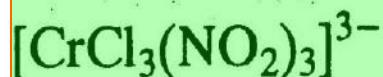
یون آکوادی کلرو هیدرازین پلاتین (II)



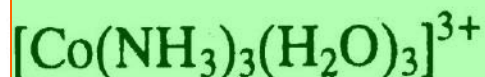
دی کلرودی فنیل فسفین تیواوره پلاتین (II)



سدیم آمین برمواکلرو نیترو پلاتینات (II)



یون تری کلرو تری نیترو کرومات (III)



یون تری آمین تری آکوا کروم (III)



ترکیبات کمپلکس

۶-۹ نام های خاص

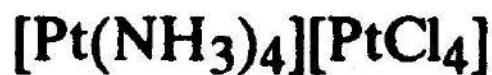
برخی کمپلکس های فلزی به افتخار شیمی دانانی که آنها را برای نخستین بار تهیه نمودند نام گذاری شده اند .

فرمول

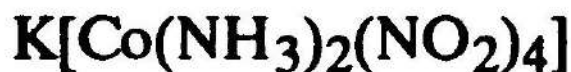
نام



نمک زایس



نمک سبز ماگنوس



نمک ادمان



نمک راینکه



کمپلکس واسکا



کاتالیزور ویلکینسون



ترکیبات کمپلکس

علائم اختصاری بعضی از لیگند ها

نام	فرمول	اختصار
اتیلن دی آمین	$\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$	en
پرپیلن دی آمین	$\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2 - \text{NH}_2$	pn
تری متیلن دی آمین	$\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$	tn
دی اتیلن تری آمین	$\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$	dien
گلیسیناتو	$\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$	gly
آلانیناتو	$\text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{COO}^-$ CH_3	ala
پیریدین	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	py
اتیلن دی آمین تتراستاتو	$\text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$ $\text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$	EDTA
دی متیل گلی اکسیماتو	$\text{H}_3\text{C} - \text{C} = \text{N} - \text{OH}$ $\text{H}_3\text{C} - \text{C} = \text{N} - \text{O}^-$	DMG





۱-۶ نظریه کوئوردیناسیون ورنر



این نظریه شامل فرض ها یا پذیره های زیر می باشد :

فلز ها عموماً دو نوع ظرفیت از خود نشان می دهند : ظرفیت اولیه ظرفیت ثانویه

آنیون ها می توانند ظرفیت اولیه را اشغال کنند .

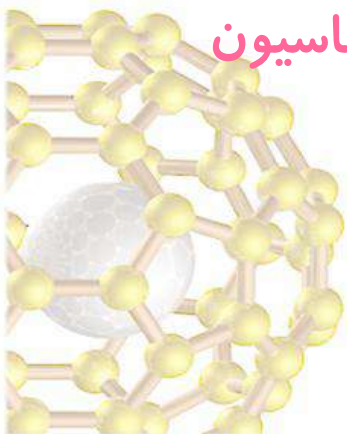
ظرفیت اولیه = ظرفیت یونش پذیر = عدد اکسایش

ظرفیت ثانویه = ظرفیت یونش نا پذیر = عدد کوئوردیناسیون



آنیون ها می توانند ظرفیت اولیه را اشغال کنند.

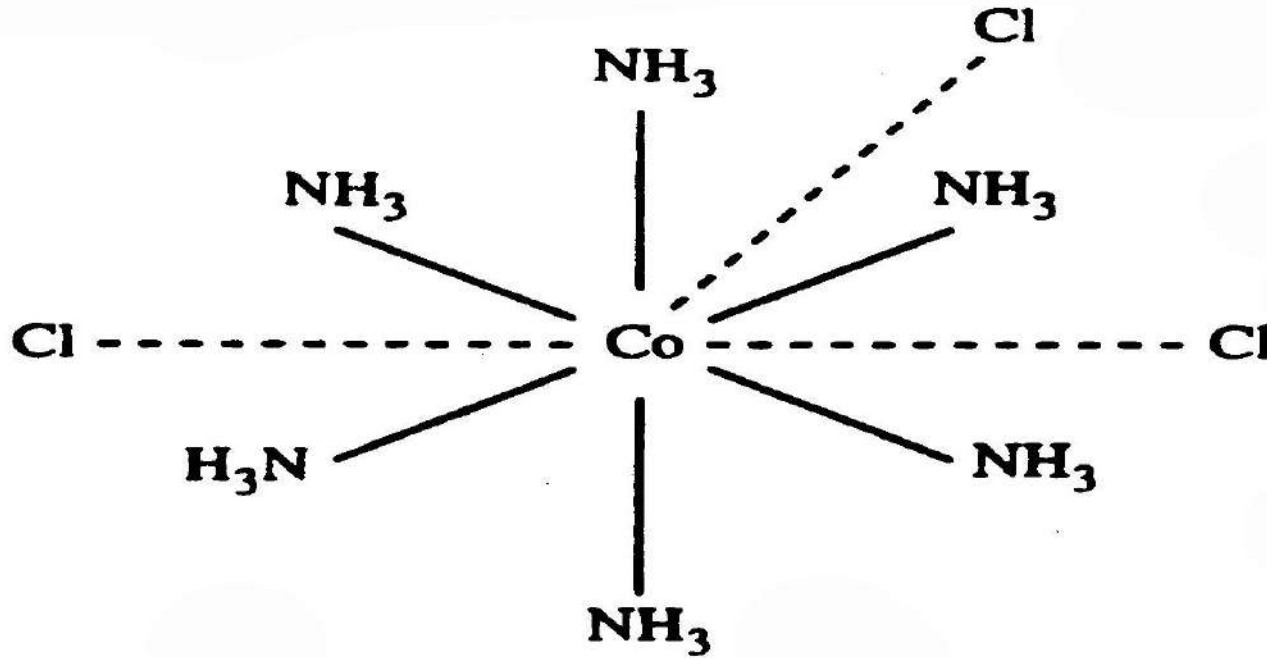
ظرفیت ثانویه در راستای نقاط ثابتی در فضا جهت گیری دارند.



ترکیبات کمپلکس

{springtime}

www.Prozheha.ir



در این کمپلکس ، ظرفیت های اولیه (فطوط بلند تر و منقطع) ، را سه یون کلرید اشغال می کنند .

شش ظرفیت ثانویه (فطوط کوتاه تر) ، را مولکول های آمونیاک اشغال می کند .
پیوند میان فلز و لیگند ، را پیوند کووالانس - کوئوردینه می نامند .



نقایص نظریه ورنر

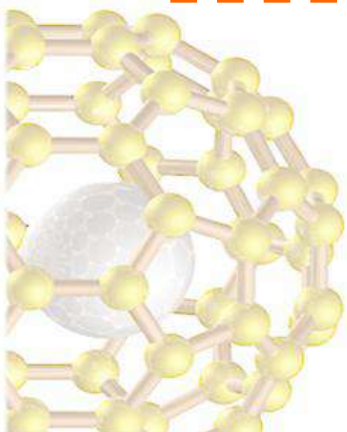
۱. نظریه ورنر ساختار بسیاری از ترکیبات کوئوردیناسیون را توصیف می کند ولی ماهیت تشکیل پیوند در داخل قشر کوئوردیناسیون را توضیح نمی دهد.
۲. بیش از ۹۰٪ کمپلکس های شناخته شده در زمان ورنر، ۴ یا ۶ کوئوردینه هستند. نظریه ورنر قادر به توضیح رجحان کوئوردیناسیون ۴ و ۶ در میان کمپلکس ها نیست.
۳. نظریه ورنر نمی تواند این واقعیت را توضیح دهد که چرا برخی کمپلکس های چهار کوئوردینه، مسطح مربعی و برخی دیگر چهاروجهی اند.

۱ - نظریه پیوند ظرفیتی (VBT)

۲ - نظریه میدان بلور (CFT)

۳ - نظریه اوربیتال مولکولی (MOT)

نظریه های
پیوندی جدید :



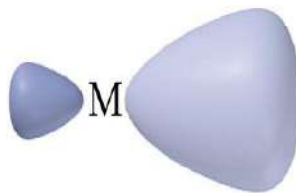


۱-۶ نظریه پیوند ظرفیتی (VBT)

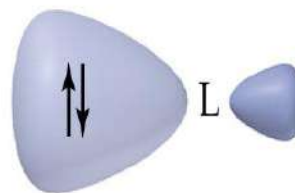
این نظریه که توسط پاولینگ ارائه شده شامل فرض ها یا پذیره های زیر می باشد :

۱ - فلز مرکزی چند اوربیتال خالی به تعداد عدد کوئوردیناسیون خود برای تشکیل پیوندهای کووالانسی با اوربیتال های لیگند در دسترس قرار می دهد .

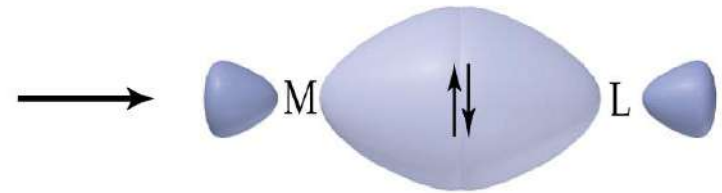
۲ - پیوند کووالانسی از همپوشانی سر به سر اوربیتال خالی فلز و اوربیتال پر لیگند تشکیل می شود .



Vacant metal hybrid atomic orbital



Occupied ligand atomic orbital

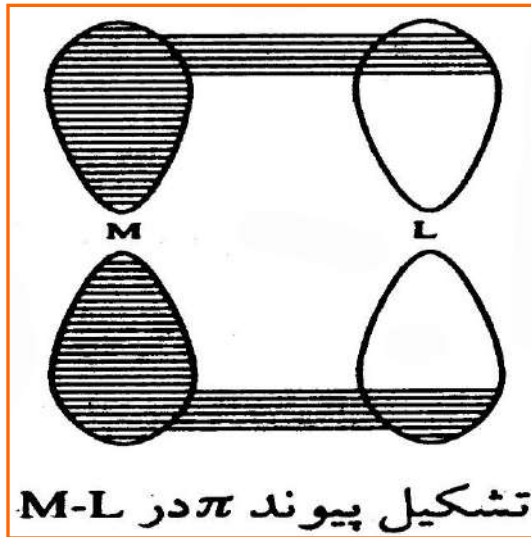


Coordinate covalent bond





۳ - علاوه بر پیوند σ ، امکان تشکیل پیوند π نیز وجود دارد که از همپوشانی پهلو به پهلو یک اوربیتال فلزی پر شده با یک اوربیتال لیگندی خالی مناسب ناشی می شود .



۴ - هنگامی یک پیوند کووالانسی قوی تشکیل می شود که اوربیتال ها تا حد امکان هم پوشانی کنند .

این حداکثر هم پوشانی فقط هنگامی امکان پذیر است که اوربیتال های خالی فلز دستخوش فرایندی موسوم به هیبرید شدن گردند .



Hybrid Orbitals for Common Coordination Geometries

Coordination Number

Geometry

Hybrid Orbitals

Example

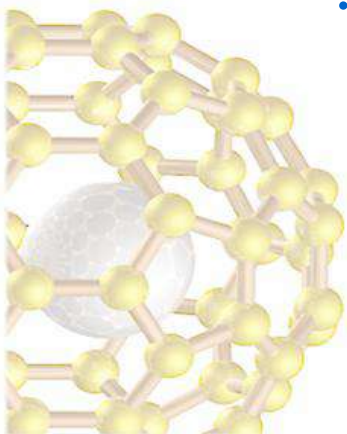
2	خطی فقطی	Linear	sp	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
4	چهار وجهی	Tetrahedral	sp^3	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$
4	مسطح مربعی	Square planar	dsp^2	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
6	هشت وجهی	Octahedral	d^2sp^3 or sp^3d^2	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

اکنون نظریه پیوند ظرفیت را در موارد زیر می توان به کار برد :

الف : کمپلکس های چهار وجهی

ب : کمپلکس های مسطح مربعی

پ : کمپلکس های هشت وجهی



ترکیبات کمپلکس

{springtime}

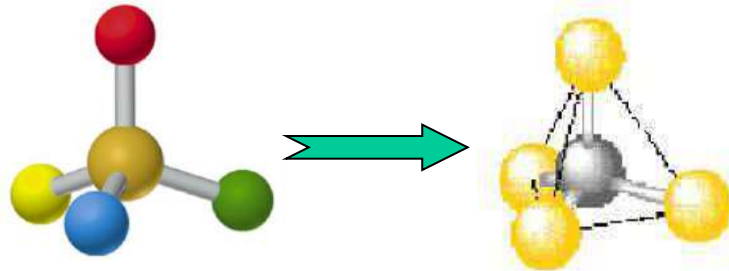
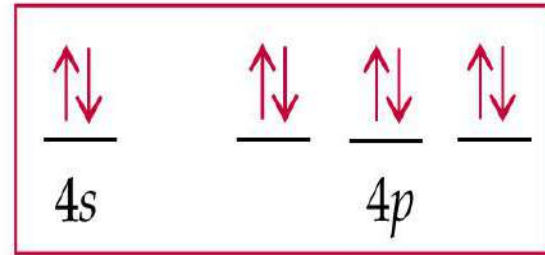
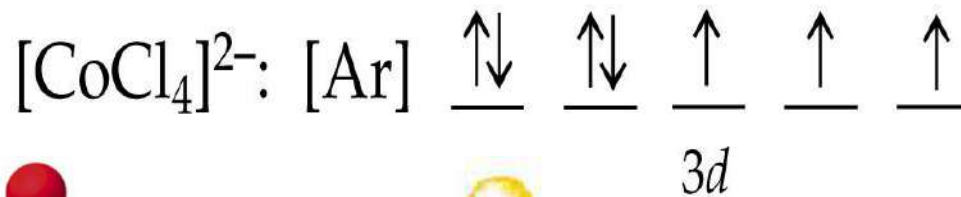
www.Prozheha.ir



Hybridization

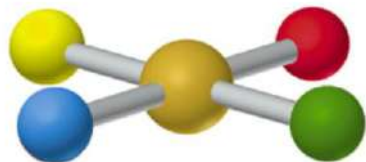
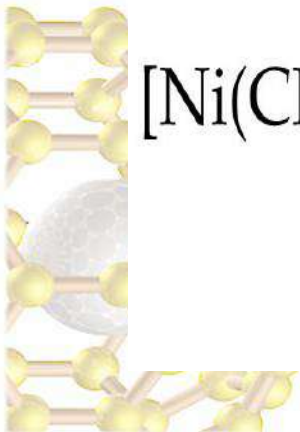
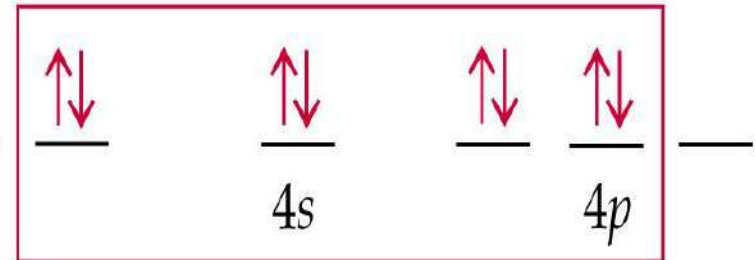
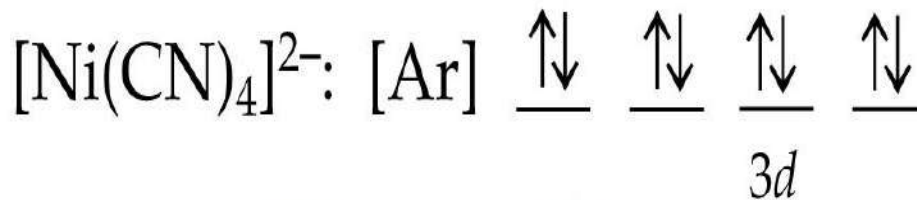


الف : کمپلکس های چهار وجهی



Four sp^3 bonds to the ligands

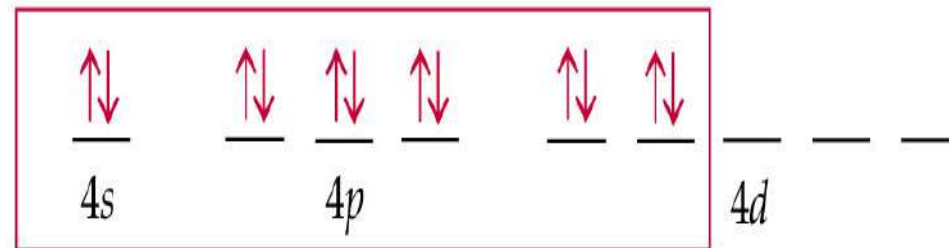
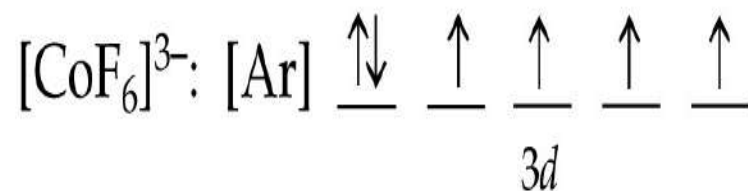
ب : کمپلکس های مسطح مربعی



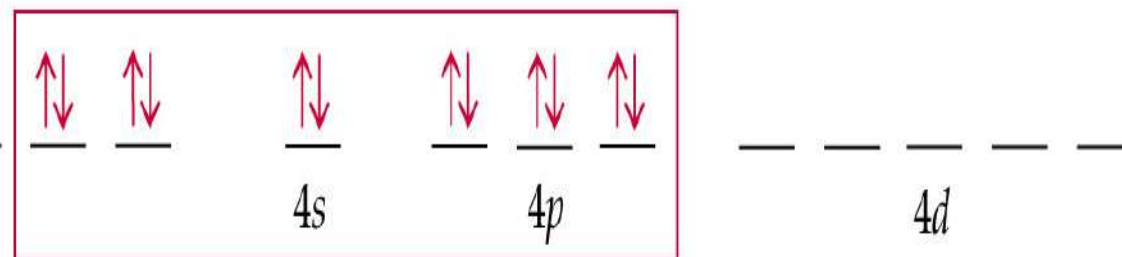
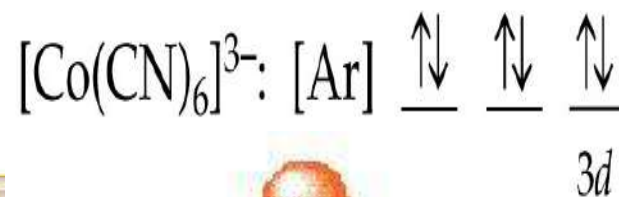
Four dsp^2 bonds to the ligands



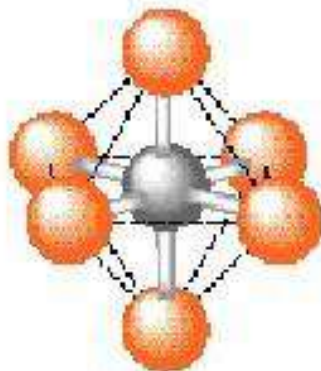
پ : کمپلکس های هشت وجهی



Six sp^3d^2 bonds to the ligands



Six d^2sp^3 bonds to the ligands





۱. در نظریه پیوند ظرفیتی، برای شکافتگی ترازهای انرژی d توضیحی وجود ندارد.
۲. این نظریه قادر به توضیح یا پیش‌بینی انرژی نسبی ساختارهای متفاوت برای یک کمپلکس نیست.
۳. در تفسیر طیف‌های کمپلکس‌ها مفید نیست.
۴. در توضیح سرعت واکنش‌ها و مکانیسم واکنش‌های کمپلکس‌ها ناموفق می‌ماند.

نقایص نظریه
پیوند ظرفیتی:

۱۲-۶ نظریه میدان بلور ((CFT

در این نظریه فرض می‌شود که در یون فلزی در میدان الکترو استاتیکی قرار گرفته است که مولکول‌ها یا یون‌های محیط آن را ایجاد کرده‌اند.

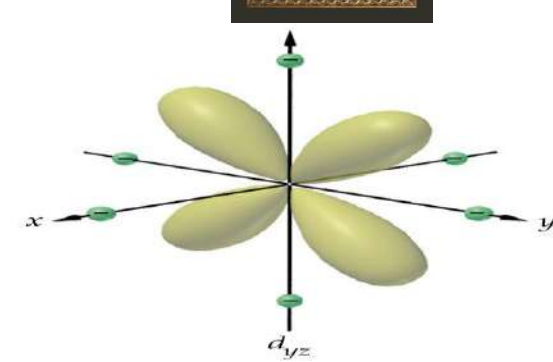
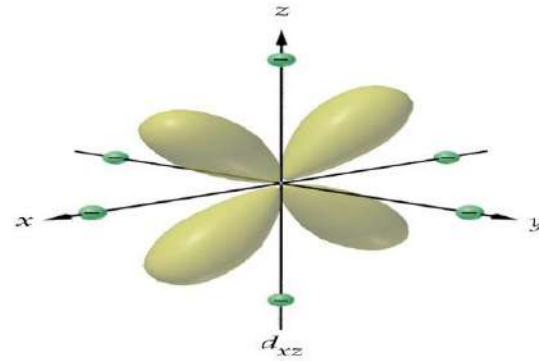
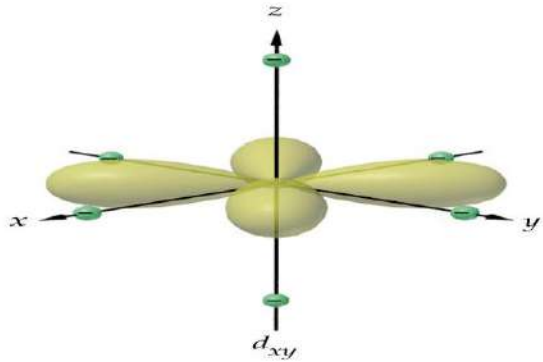
این میدان الکتریکی، انرژی الکترون‌های d را در یون‌های فلزهای واسطه تغییر می‌دهد.

در این نظریه پیوند‌های تشکیل شده در کمپلکس، کاملاً الکتروستاتیک در نظر گرفته می‌شوند.

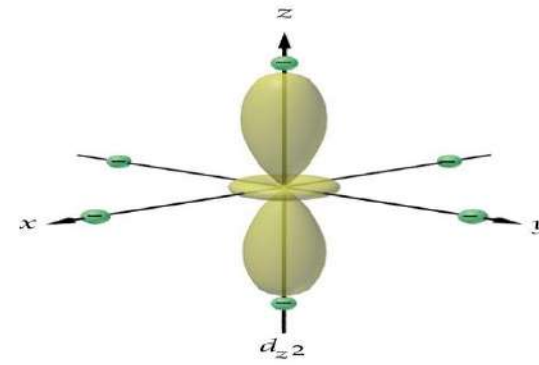
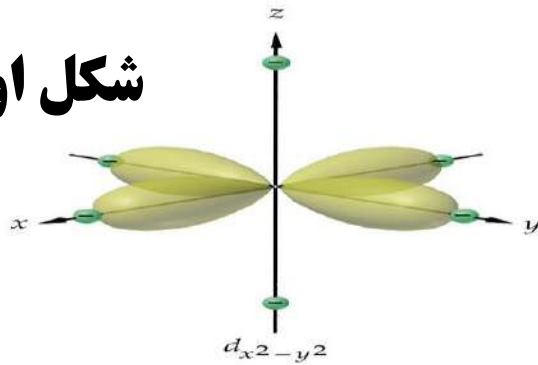
ترکیبات کمپلکس

{springtime}

www.Prozheha.ir



شکل اوربیتال های d



سه اوربیتال d_{yz} ، d_{xz} ، d_{xy} مشابه هم بوده.

دو اوربیتال دیگر، یعنی d_{z^2} و $d_{x^2-y^2}$ با این سه اوربیتال و با یکدیگر تفاوت دارند.

گروه سه گانه یعنی d_{xy} ، d_{xz} و d_{yz} را اوربیتال های d_{ϵ} یا t_{2g} و گروه دو گانه یعنی d_{z^2} و $d_{x^2-y^2}$ را به عنوان اوربیتال های d_{γ} یا e_g می شناسیم.

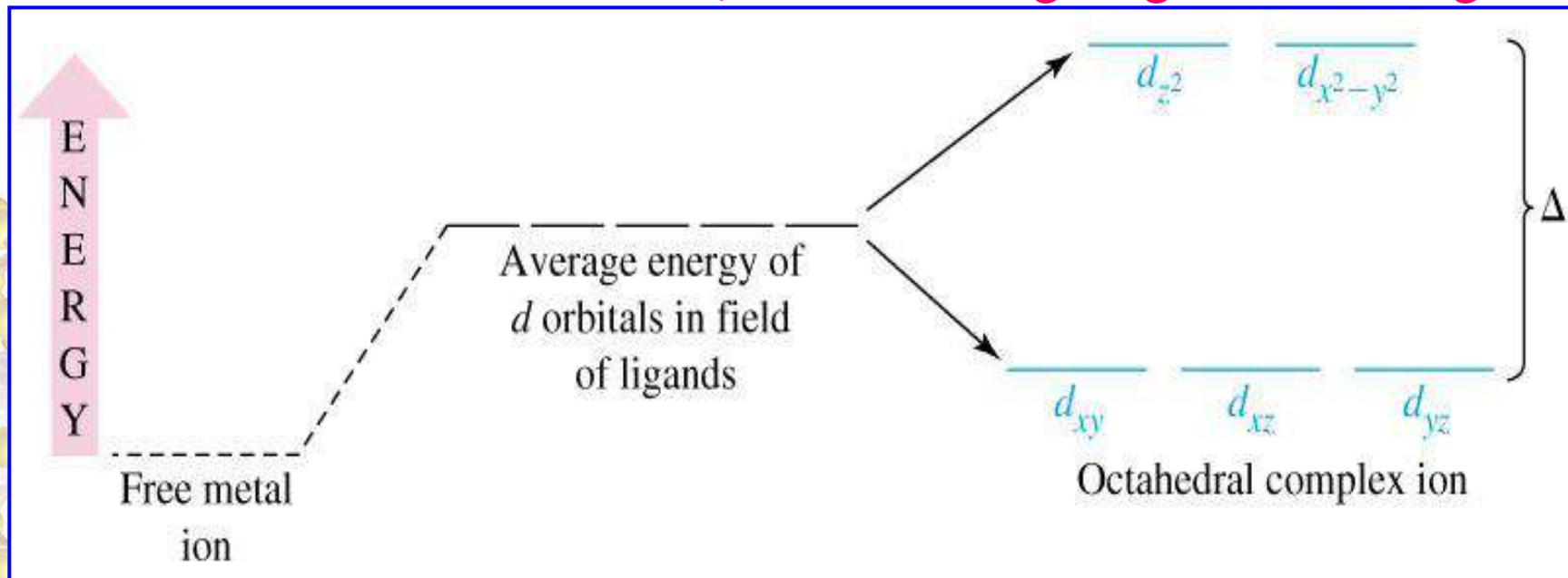


شکافتگی اوربیتال های d :

پنج اوربیتال d در یک یون فلز گازی منفرد ، هم انرژی هستند .

انرژی اوربیتالهای e_g افزایش می یابد و به منظور حفظ توازن ، t_{2g} کاهش می یابد .

شکافتگی پنج اوربیتال d در اثر نزدیک شدن لیگند ها را شکافتگی میدان بلور می نامند که ویژگی اصلی نظریه میدان بلور است .

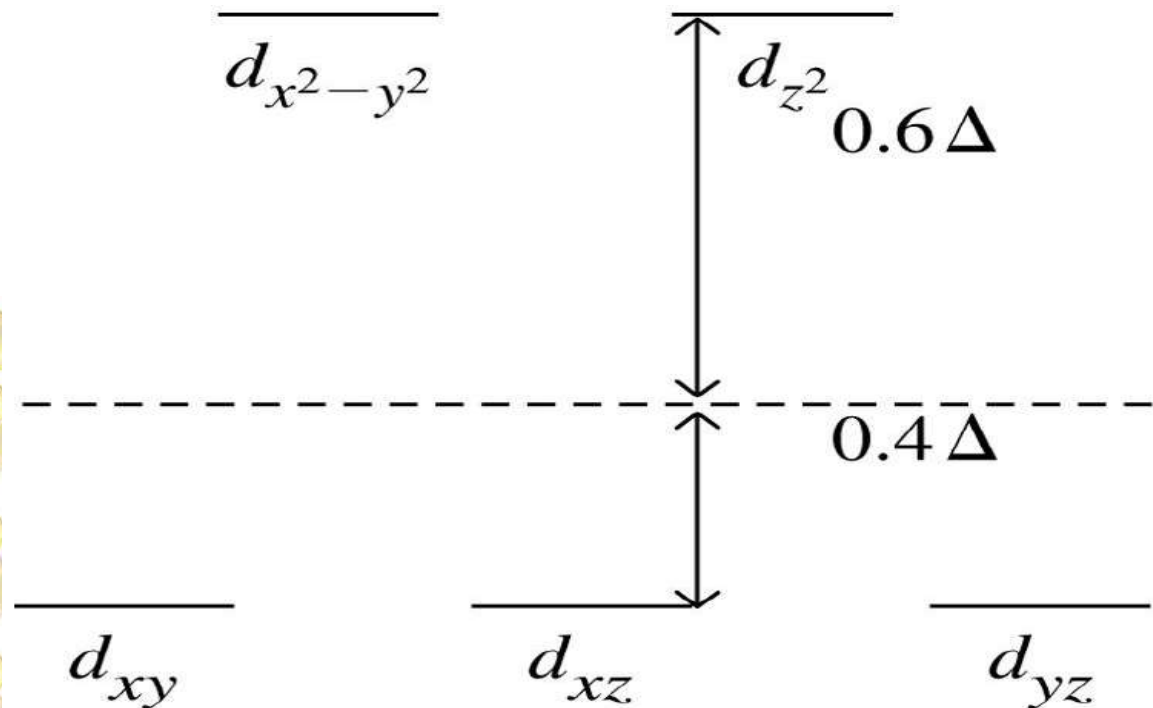




انرژی پایداری میدان بلور (CFSE)

حضور یک الکترون در تراز t_{2g} باعث پایدار شدن کمپلکس تا به اندازه $0.4\Delta_o$ می شود .

وجود یک الکترون در تراز e_g باعث کاهش پایداری کمپلکس تا به اندازه $0.6\Delta_o$ می شود .



اختلاف انرژی میان ترازهای

e_g و t_{2g} را با Δ_o یا

$10D_q$ نشان می دهند که

انرژی شکافتگی میدان بلور

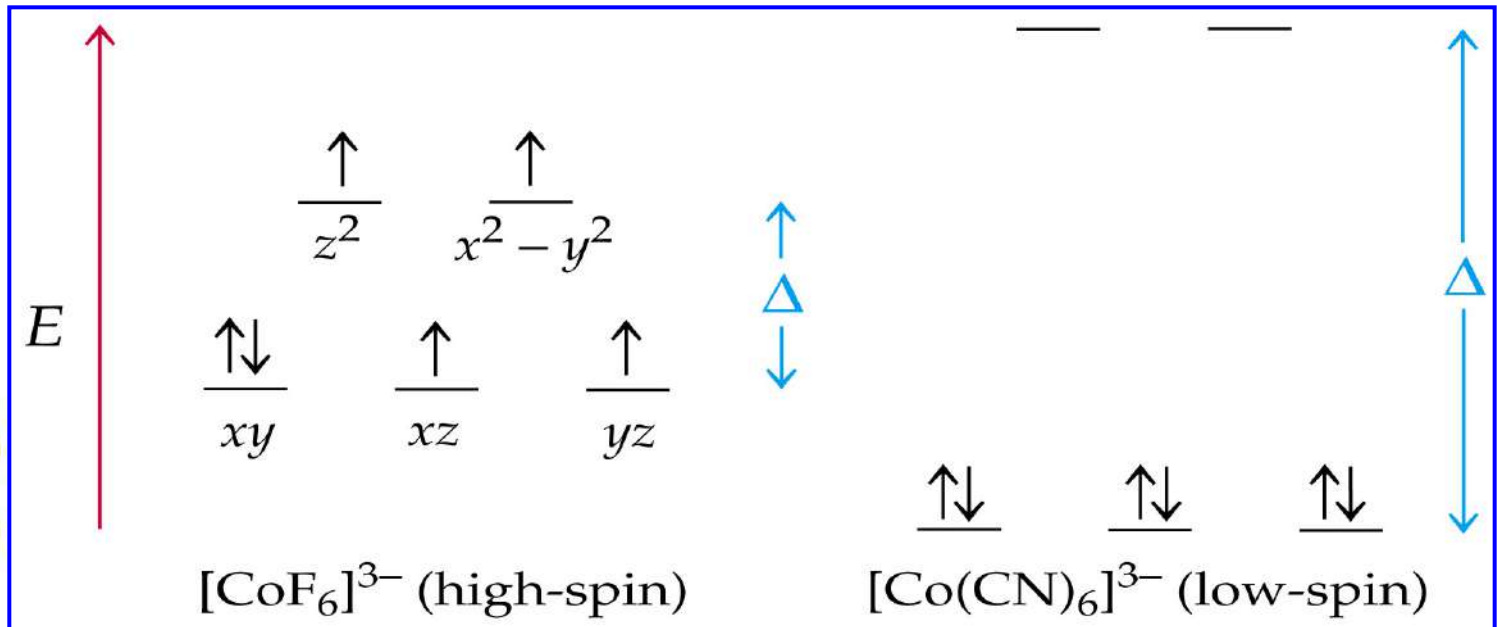
نامیده می شود .



اشغال اوربیتال های d در اوربیتال های کم اسپین و پر اسپین :

حالت های پر اسپین بیشترین تعداد الکترون های جفت نشده ممکن را دارد در حالی که حالت کم اسپین دارای کمترین می باشد .

تفاوت انرژی میان یک حالت پر اسپین و انرژی همان آرایش الکترونی در حالت کم اسپین را انرژی جفت شدن می نامیم .





مهرودیت های نظریه میدان بلور (نظریه خان خلک) : **J. H. Van Vleck**



۱ - نادیده گرفتن ویژگی کووالانسی پیوند است .

۲ - مدل بار نقطه ای که در این نظریه به کار می گیرد
کاملاً موقعیت واقعی یک یون فلزی در میدان اطراف
لیگند نشان نمی دهد .

۳ - این نظریه قادر نیست که به طور رضایت بخش
قدرت لیگند ها را توجیه کند .

۱۳-۶ نظریه اوربیتال ملکولی ((MOT

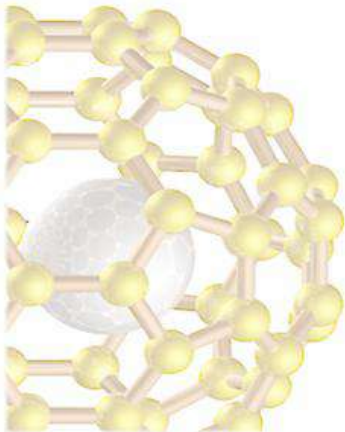
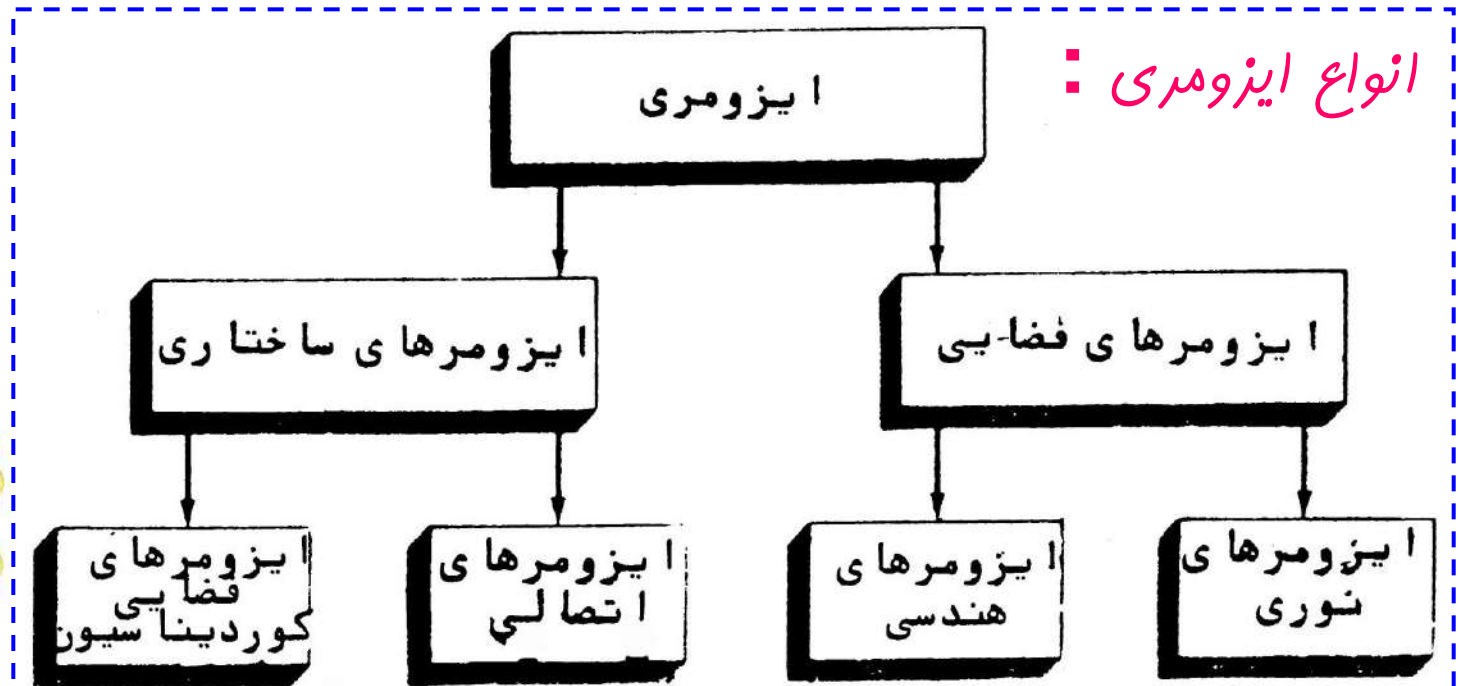
در نظریه اوربیتال مولکولی ویژگی کووالانسی پیوند فلز با لیگند به
حساب آورده می شود .



۱۴-۶ ایزومری

ترکیباتی که فرمول مولکولی یکسان ولی نحوه آرایش مولکول آنها با یکدیگر تفاوت دارد ایزومر نامیده می شود .

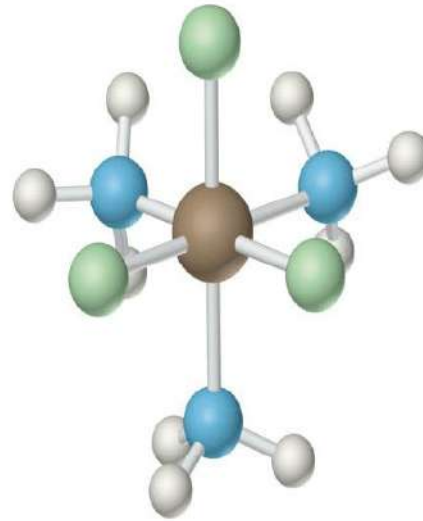
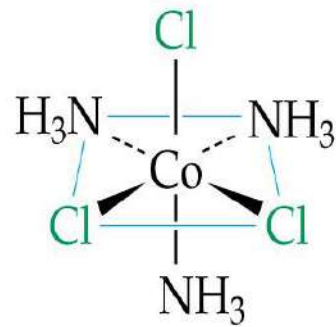
این خاصیت باعث تغییر در خاصیت شیمیایی و فیزیکی مانند رنگ ، انحلال پذیری و دمای ذوب و جوش آنها می شود .



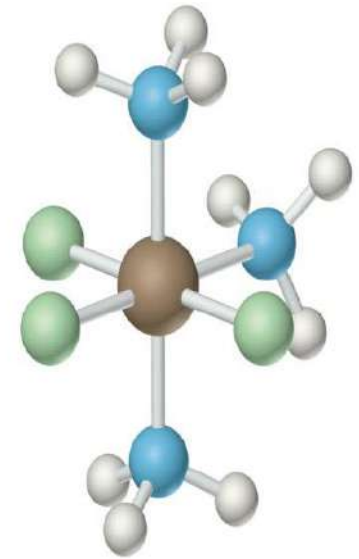
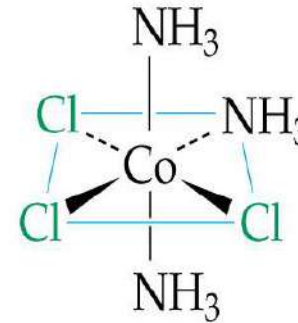


۱ - ایزومری ساختاری :

ایزومر های ساختاری از نظر آرایش پیوند اتم ها تفاوت دارند .



(a)



(b)

۱ - ایزومری هندسی

۲ - ایزومری نوری

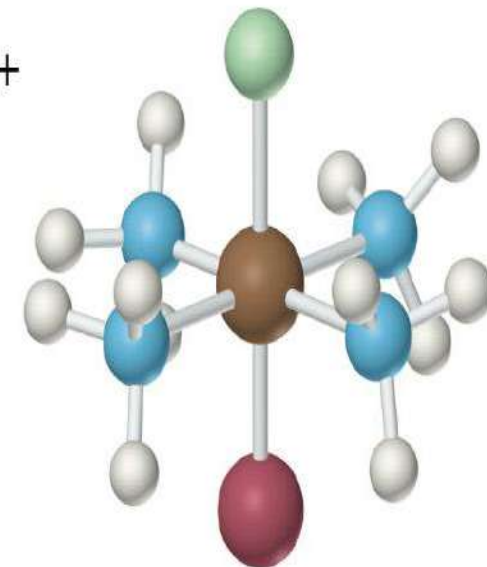
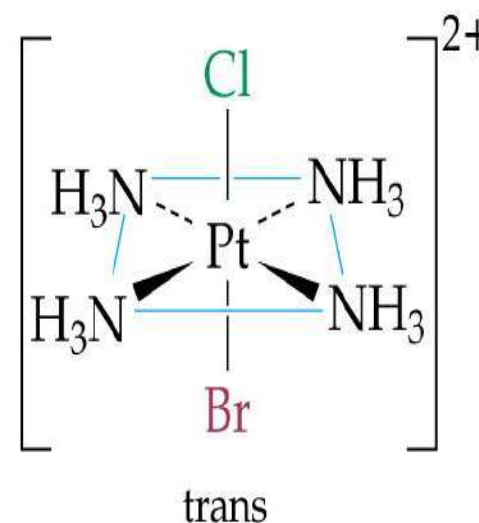
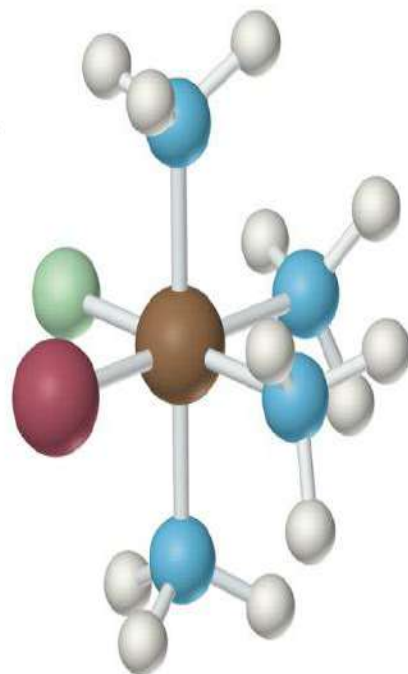
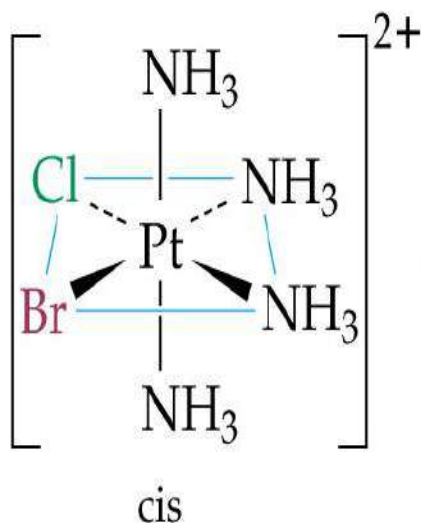
۲ - ایزومری فضایی :



الف) ایزومری هندسی (Cis-Trans) :

هر گاه دو اتم از یک ملکول در آرایش فضایی ، در مجاورت یکدیگر قرار بگیرند ، ایزومر را ، سیس نامند .

هر گاه دو اتم از یک ملکول در آرایش فضایی ، در مقابل یکدیگر قرار بگیرند ، ایزومر را ، ترانس نامند .

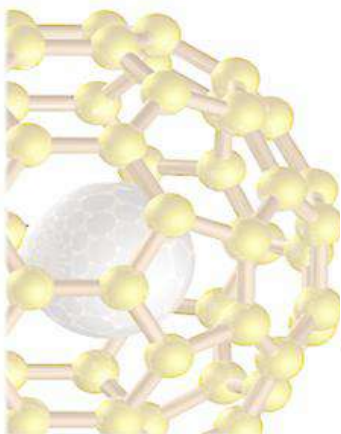
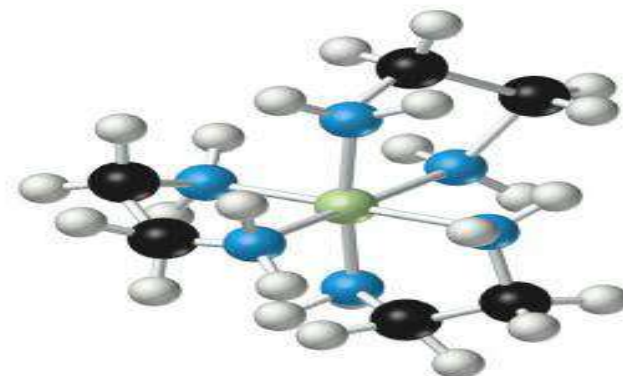
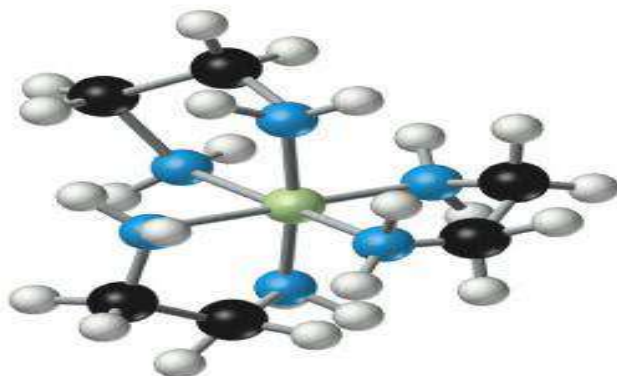
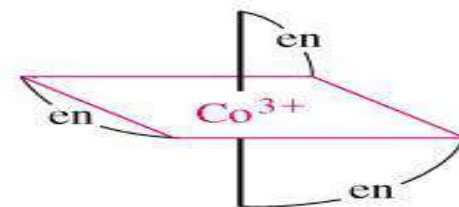
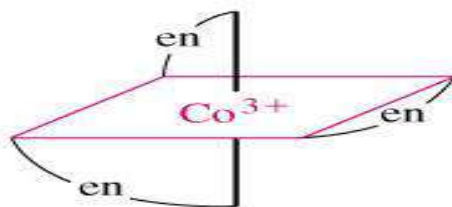




ب) ایزومر های نوری :

ایزومر های نوری نسبت به یکدیگر ، تصاویر آینه ای غیر قابل انطباق هستند .
آنها همان شباهتی را به یکدیگر دارند که دست چپ با دست راست دارد .

Mirror



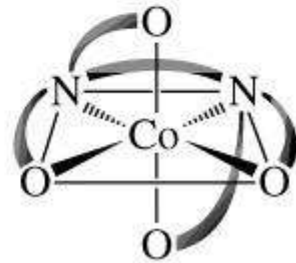
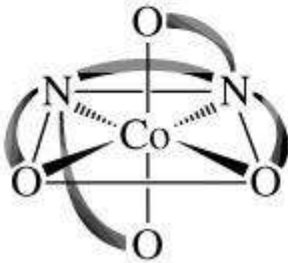
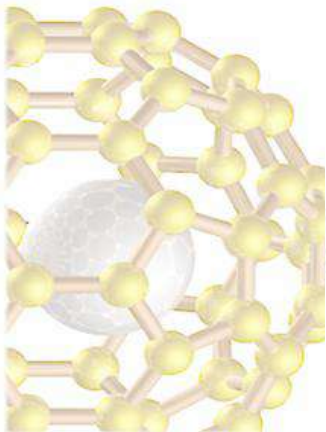
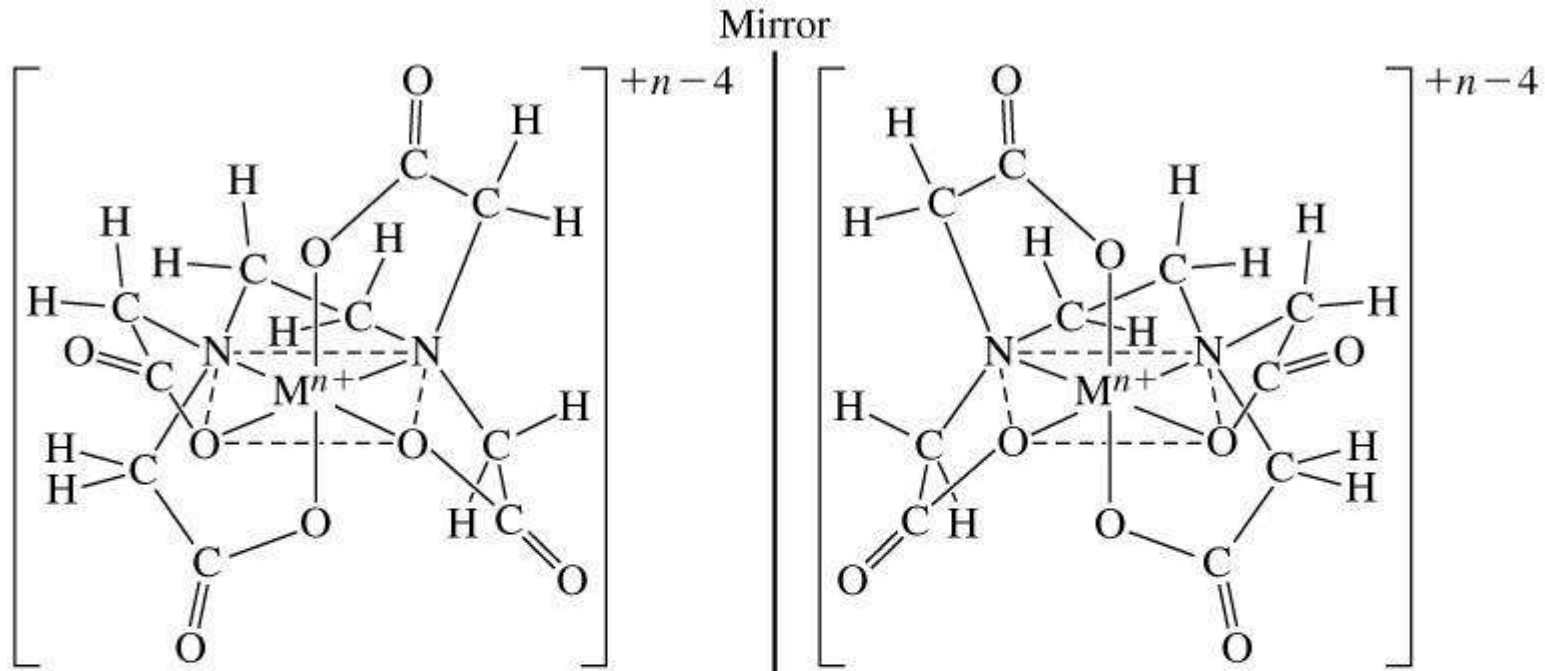
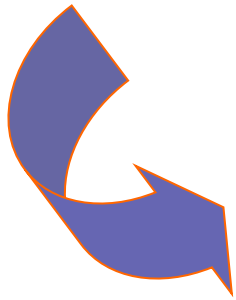
ترکیبات کمپلکس

{springtime}

www.Prozheha.ir

دانشگاه پیام نور

ایزومرهای
نوری را در
شکل می بینید .



ترکیبات کمپلکس

{springtime}

www.Prozheha.ir

دانشگاه پیام نور

Isomerism



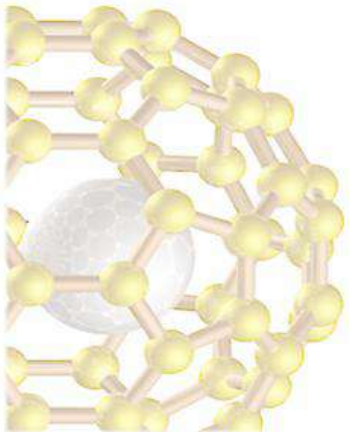
۵-۱-۶ نور قطبیده و مرکز کایرال

طریقه ایجاد نور قطبیده به صورت زیر می باشد :

هنگامی که منبع نور از خود نور را منتشر می کند ، امواج نور در تمامی جهات انتشار می یابند که به آن نور نا قطبیده می گویند .

در صورتی که این امواج از یک صافی قطبنده (صفحه ای با شیار های نازک) عبور کنند ، نور قطبیده پدید می آید .

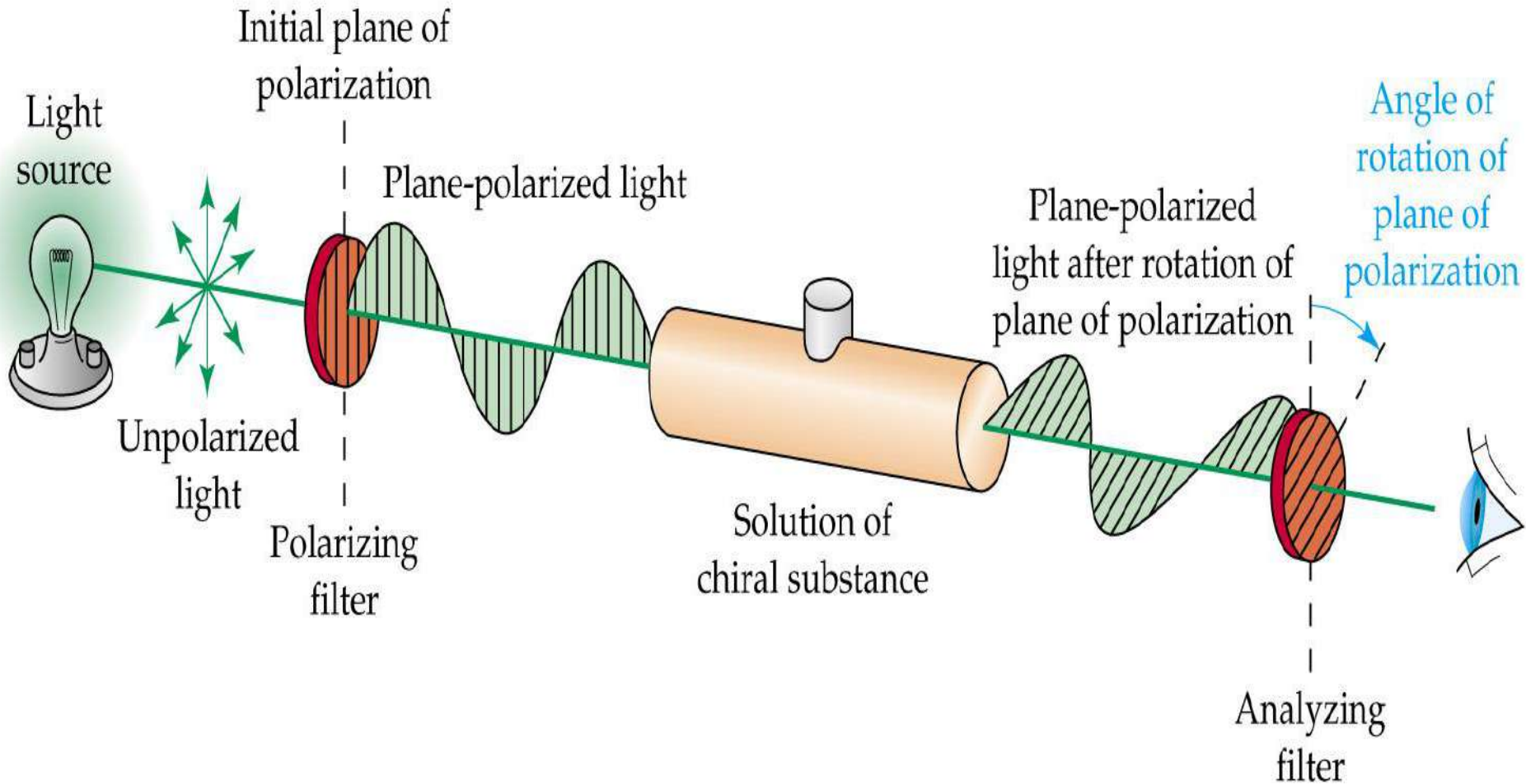
نکته : تمامی امواج نور قطبیده در یک جهت می باشند .



ترکیبات کیمیکس

{springtime}

www.Prozheha.ir



ترکیبات کمپلکس

{springtime}

www.Prozheha.ir

دانشگاه پیام نور

Optical Activity

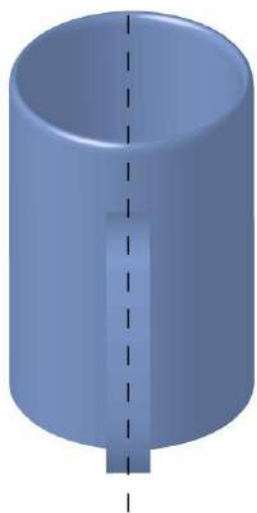


مولکول های کایرال :

یک ترکیب در صورتی فعالیت نوری دارد که بر تصویر آینه ای خود قابل انطباق نباشد . به چنین ترکیباتی کایرال می گویند .

یک مولکول کایرال و تصویر آینه ای آن را نمی توان کاملاً بر هم منطبق کرد .

Symmetry
plane



اگر ترکیبی صفحه تقارن داشته باشد نمی تواند کایرال باشد .

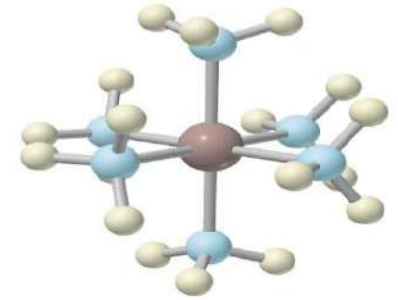
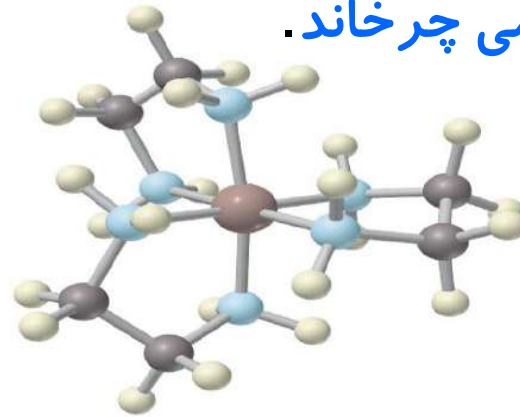
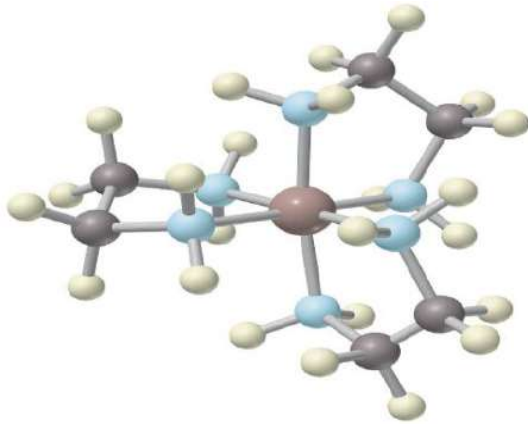
ترکیبات کمپلکس

{springtime}

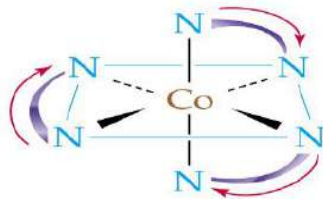
www.Prozheha.ir



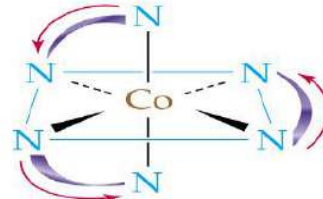
مولکول کایرال نور قطبیده را می چرخاند.



Mirror

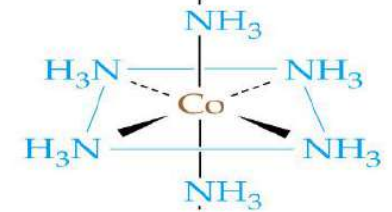


"Right-handed"
 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$



"Left-handed"
 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

Symmetry plane



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ — achiral

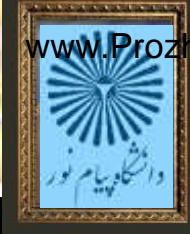
ایزومری که صفحه قطبش را به راست می چرخاند "راست بر" خوانده می شود.

ایزومری که صفحه قطبش را به چپ می چرخاند "چپ بر" خوانده می شود.

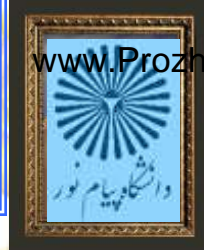
ترکیبات کمپلکس

{springtime}

www.Prozheha.ir

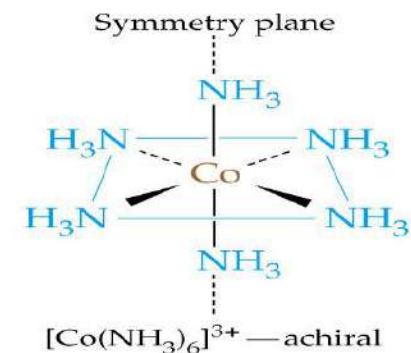
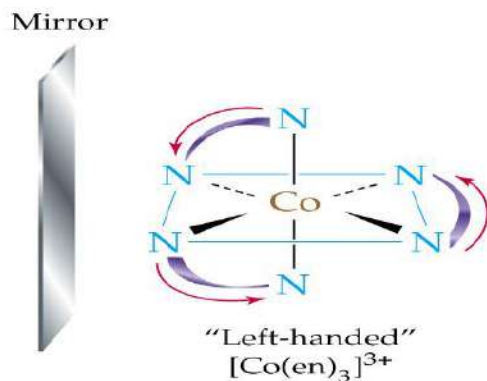
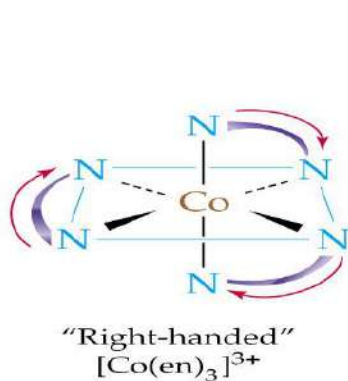
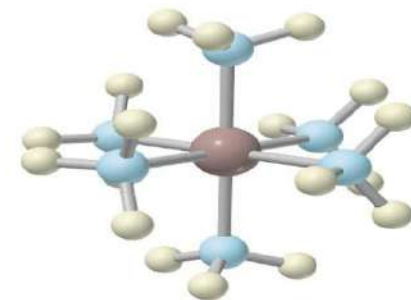
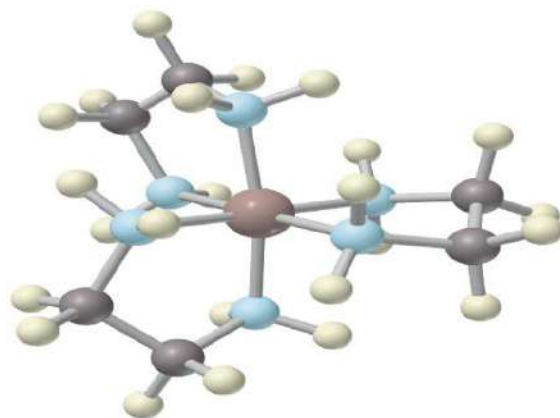
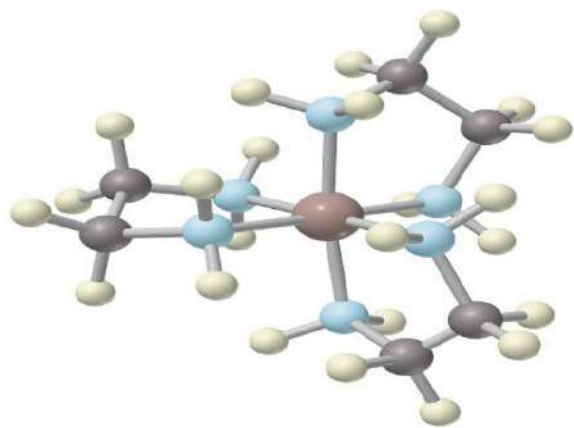


Chirality



مخلوط، راسمیک :

هنگامی که تعداد ایزومر های نوری "چپ بر" و "راست بر" در یک ماده برابر باشد ، ماده حاصل ، راسمیک نامیده می شود .
 یک مخلوط راسمیک نور قطبیده را نمی چرخاند . زیرا اثرات چرخشی دو ایزومر یکدیگر را خنثی می نمایند .



باتشکر از همه عزیزانی که
ما را در این راه یاری
کردند .

پایان

