



# مدرسان شریف

## فصل اول

### «تقارن و نظریه گروه»

تقارن، اساس زیبایی و پایداری در بسیاری از ساختارهای طبیعی و ابداعات بشری است. در شیمی نیز مفاهیم تقارن بسیار کاربردی و مفید می‌باشند. برای مثال از طریق تجزیه و تحلیل خواص تقارنی مولکول‌ها می‌توان طیف زیرقرمز (Infrared) آن‌ها را پیش‌بینی و تعداد و انواع ارتعاش‌های کششی فعال در طیف زیرقرمز آن‌ها را تعیین کرد. انواع اوربیتال‌های مورد استفاده در پیوند را شرح داده و تعدادی از خواص جانبی مولکول‌ها را بررسی کرد. همچنین فعالیت نوری مولکول‌ها را با به کارگیری مفاهیم تقارن می‌توان پیش‌بینی کرد. در مجموع باید گفت؛ مفاهیم تقارن در ارتباط با تشکیل اوربیتال‌های مولکولی و نیز در تفسیر طیف الکترونی ترکیبات کوئوردیناسیون و طیف‌های ارتعاشی ترکیبات آلی فلزی می‌باشد.

### درسنامه (I): مفاهیم اولیه تقارن



#### عناصر و اعمال تقارن

همه مولکول‌ها را می‌توان برحسب تقارن آن‌ها تعریف کرد، حتی اگر هیچ تقارنی نداشته باشند. برای بیان تقارن مولکول‌ها از ۵ عنصر تقارنی استفاده می‌شود که عبارتند از:

عنصر یکسانی (E)، صفحه‌های آینه‌ای ( $\sigma$ )، محورهای چرخشی محض ( $C_n$ )، محورهای چرخشی مرکب ( $S_n$ ) و مرکز (هر مولکول در صورت موجود بودن i تنها یک مرکز تقارن دارد) وارونگی (i).

برای اینکه مولکولی عنصر تقارنی معینی داشته باشد، باید شکل ظاهری آن بعد از عمل تقارن دقیقاً همانی باشد که قبل از انجام تقارن بود. اگر بعد از انجام یک عمل تقارن، مولکول حاصل به هر طریقی از مولکول اولیه متفاوت و قابل تشخیص نباشد، در آن صورت آن عمل جزو اعمال تقارن مولکول نیست. اولین عمل تقارن، عمل یکسانی (E) است که به منظور تکمیل مجموعه اعمال ریاضی گنجانده شده است. این عمل هیچ تغییری در مولکول ایجاد نمی‌کند. به عبارت دیگر هر مولکولی یک عمل یکسانی دارد حتی اگر هیچ تقارنی نداشته باشد.

عمل انعکاس ( $\sigma$ ) زمانی وجود دارد که مولکول دارای صفحه‌ای باشد که آن را به دو قسمت یکسان تقسیم کند. به طوری که هر نقطه به طور عمودی از میان صفحه عبور کرده و به موقعیتی دقیقاً در همان فاصله از صفحه که در آغاز بود، حرکت کند.

عمل چرخش ( $C_n$ ) که چرخش متعارف نیز نامیده می‌شود، مستلزم چرخش به اندازه  $\frac{2\pi}{n}$  حول محور چرخش اصلی است. به طوری که شکل مولکول از شکل اولیه‌اش قابل تشخیص نباشد. n، مرتبه چرخش بوده و محورهای  $C_2, C_3, C_4, C_5, C_6$  به ترتیب چرخش‌هایی به اندازه  $180^\circ, 120^\circ, 90^\circ, 72^\circ$  و  $60^\circ$  دارند.

**نکته:** محور چرخش با بزرگ‌ترین مرتبه، محور اصلی انتخاب می‌شود که بالاترین مرتبه تقارن (بزرگ‌ترین n) و معمولاً به عنوان محور Z در تطابق مولکول با محورهای مختصات کارترین در نظر گرفته می‌شود.

عمل وارونگی (i) به این صورت است که هر نقطه از مرکز تقارن مولکول عبور کند، به موقعیتی وارون (مثال: بالا راست به پایین چپ) موقعیت اولیه برسد؛ به طوری که فاصله‌اش از نقطه مرکزی برابر با فاصله‌ای باشد که در آغاز داشت.

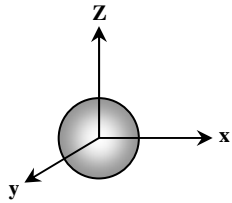
عمل چرخش - انعکاس ( $S_n$ ) که بعضاً چرخش نامتقارن یا چرخش مرکب نیز نامیده می‌شود، ترکیبی از دو عمل تقارن است. این عمل مستلزم چرخش به اندازه  $\frac{2\pi}{n}$  و به دنبال آن انعکاس از صفحه عمود بر محور چرخش اصلی می‌باشد.



### تقارن در اوربیتال‌های اتمی

#### ۱- اوربیتال اتمی s

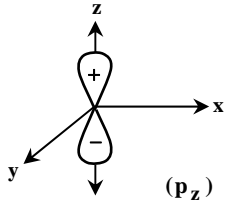
عناصر تقارنی اوربیتال s عبارتند از:



$$\text{عناصر تقارنی اوربیتال s} : \begin{cases} C_x, C_y, C_z & (\text{محورهای تقارن}) \\ \sigma_{xy}, \sigma_{yz}, \sigma_{xz} & (\text{صفحات تقارن}) \end{cases}$$

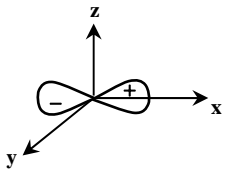
#### ۲- اوربیتال‌های اتمی p

عناصر تقارنی اوربیتال  $p_z$  عبارتند از:

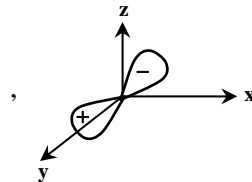


$$p_z : \begin{cases} C_z & (\text{محور تقارن}) \\ \sigma_{xz}, \sigma_{yz} & (\text{صفحات تقارن}) \\ \sigma_{xy} & (\text{صفحه گرهی}) \end{cases}$$

به همین ترتیب در مورد اوربیتال‌های  $p_x$  و  $p_y$  داریم:



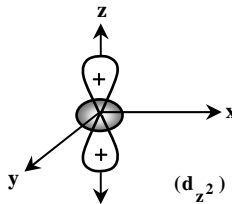
$$p_x : \begin{cases} C_x \\ \sigma_{xy}, \sigma_{xz} \\ \sigma_{yz} & \text{صفحه گرهی} \end{cases}$$



$$p_y : \begin{cases} C_y \\ \sigma_{yz}, \sigma_{yx} \\ \sigma_{xz} & \text{صفحه گرهی} \end{cases}$$

#### ۳- اوربیتال‌های اتمی d

عناصر تقارنی اوربیتال  $d_{z^2}$  عبارتند از:



$$d_{z^2} : \begin{cases} i \rightarrow \text{gerade} \\ C_x, C_y, C_z \\ \sigma_{xy}, \sigma_{yz}, \sigma_{xz} \end{cases}$$

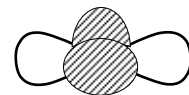
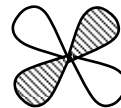
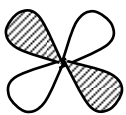
به همین ترتیب در مورد بقیه اوربیتال‌های d، عناصر تقارنی عبارتند از:

$$d_{yz} : \begin{cases} i \rightarrow g \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz}, \sigma_{xy} & \text{صفحات گرهی} \end{cases}$$

$$d_{xy} : \begin{cases} i \rightarrow g \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{xz}, \sigma_{yz} & \text{صفحات گرهی} \end{cases}$$

$$d_{xz} : \begin{cases} i \rightarrow g \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{yz}, \sigma_{xy} & \text{صفحات گرهی} \end{cases}$$

$$d_{x^2-y^2} : \begin{cases} i \rightarrow g \\ \sigma_{xy}, \sigma_{xz}, \sigma_{yz} \end{cases}$$

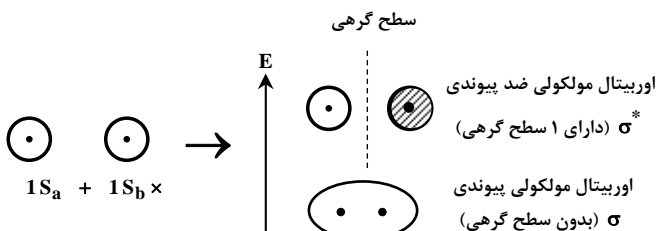


### تقارن در اوربیتال‌های مولکولی

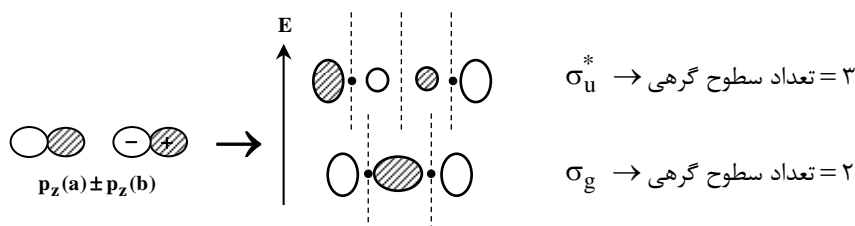
از همپوشانی اوربیتال‌های اتمی با یکدیگر در شرایط مناسب، اوربیتال‌های مولکولی به وجود می‌آید. شرایط لازم برای همپوشانی اوربیتال‌های اتمی عبارتند از: ۱- تقارن یکسان اوربیتال‌های اتمی، ۲- دارا بودن انرژی یکسان یا مشابه. در مجموع، سه اوربیتال مولکولی پیوندی اصلی ( $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ ) وجود دارد که در اینجا به بررسی آن‌ها می‌پردازیم:

#### ۱- اوربیتال‌های مولکولی سیگما ( $\sigma$ )

از همپوشانی دو اوربیتال اتمی به طریق سر به سر یا انتها به انتها (end to end)، یک اوربیتال پیوندی  $\sigma$  و یک اوربیتال ضد پیوندی  $\sigma^*$  به وجود می‌آید. توجه کنید که  $\sigma^*$  چون سطح گرهی دارد، انرژی آن بالاتر از اوربیتال  $\sigma$  است. به طور کلی تعداد صفحات گرهی اوربیتال‌های مولکولی ضد پیوندی همیشه یکی بیشتر از تعداد صفحات گرهی اوربیتال مولکولی مربوطه است.



هرچه تعداد صفحات گرهی اوربیتال بیشتر باشد، در نتیجه سطح انرژی اوربیتال بالاتر است (ضمناً در این جا طبق قرارداد، محوری که هسته ها را دربرمی گیرد محور Z است). از همپوشانی دو اوربیتال  $p_z$  نیز دو اوربیتال مولکولی  $\sigma$  و  $\sigma^*$  به وجود می آید.



**نکته ۲:** همیشه اوربیتال پیوندی  $\sigma$  نسبت به مرکز تقارن (i) متقارن بوده و در نتیجه با زیروند g به صورت  $\sigma_g$  نوشته می شود. اوربیتال

ضدپیوندی  $\sigma^*$  نیز نسبت به مرکز تقارن (i) نامتقارن بوده و با زیروند u به صورت  $\sigma_u^*$  نوشته می شود.

**نکته ۳:** همپوشانی تکلیپی منجر به ایجاد اوربیتال  $\sigma$  می شود.

**نکته ۴:** سایر حالاتی که اوربیتال های اتمی بر اثر همپوشانی می توانند اوربیتال  $\sigma$  (از نوع پیوندی و ضدپیوندی) درست کنند، عبارتند از:

$$s \pm s, \quad p_z \pm p_z, \quad s \pm p_z$$

$$d_{z^2} \pm d_{z^2}, \quad s \pm d_{z^2}, \quad p_z \pm d_{z^2}$$

### ۲- اوربیتال های مولکولی پای ( $\pi$ )

از همپوشانی دو اوربیتال اتمی به طریق پهلو به پهلو یا side-to-side که یک همپوشانی دلیپی می باشد، اوربیتال های مولکولی  $\pi$  و  $\pi^*$  به وجود می آید.



همیشه اوربیتال پیوندی  $\pi$  نسبت به مرکز تقارن (i) متقارن بوده و با زیروند g به صورت  $\pi_g$  نوشته می شود. اوربیتال ضدپیوندی  $\pi^*$  نیز که نسبت به مرکز تقارن (i) متقارن است، با زیروند u به صورت  $\pi_u^*$  یا  $\pi_g^*$  نوشته می شود.

**نکته ۵:** همیشه  $\pi$  نسبت به i  $\leftarrow (\pi_g^*)$  متقارن است و  $\pi$  نسبت به i نامتقارن است ( $\pi_u$ ).

**نکته ۶:** سایر اوربیتال هایی که بر اثر همپوشانی جانبی با یکدیگر، اوربیتال های  $\pi$  درست می کنند عبارتند از:

$$p_x \pm p_x, \quad p_x \pm d_{xz}, \quad d_{xz} \pm d_{xz}$$

$$p_y \pm p_y, \quad p_y \pm d_{yz}, \quad d_{yz} \pm d_{yz}$$

**نکته ۷:** برای اوربیتال های از نوع  $\pi$  نیز همانند اوربیتال های از نوع  $\sigma$ ، تعداد صفحات گرهی اوربیتال های مولکولی ضدپیوندی ( $\pi^*$ )، یکی بیشتر

از تعداد صفحات گرهی اوربیتال های مولکولی پیوندی ( $\pi$ ) است.

### ۳- اوربیتال های مولکولی دلنا ( $\delta$ )

از همپوشانی دو اوربیتال اتمی به طریق وجه به وجه (face-to-face) که یک همپوشانی ۴ لپی محسوب می شود، اوربیتال های  $\delta$  و  $\delta^*$  به وجود می آیند. در عناصر سنگین تر به خصوص در فلزات واسطه، اوربیتال های  $d_{xy}$  و  $d_{x^2-y^2}$  با محورهای Z هم امتداد در دو صفحه موازی می توانند به هم

نزدیک شده و به طور پهلو به پهلو ترکیب شوند و اوربیتال های  $\sigma$  ایجاد کنند. البته همپوشانی  $d_{x^2-y^2} \pm d_{x^2-y^2}$  در فلزات واسطه معمولاً برای تشکیل

پیوند  $\sigma$  با لیگاندها به کار می رود و اوربیتال  $\delta$  نمی دهد و فقط همپوشانی اوربیتال های  $d_{xy} (d_{xy} \pm d_{xy})$ ، اوربیتال  $\delta$  می دهد. اوربیتال  $\delta$  دارای دو

صفحه گرهی و در نتیجه اوربیتال ضدپیوندی  $\delta^*$  دارای سه صفحه گرهی می باشد. اوربیتال  $\delta$  نسبت به i متقارن (g) است، در نتیجه به صورت  $\delta_g$  و

اوربیتال ضدپیوندی  $\delta^*$  نیز که نسبت به مرکز تقارن i نامتقارن است با زیروند u به صورت  $\delta_u^*$  یا  $\delta_u$  نوشته می شود.



## درسنامه (۲): تقارن در مولکول

همان‌طور که گفته شد همه مولکول‌ها را می‌توان برحسب تقارن آن‌ها تعریف کرد حتی اگر هیچ تقارنی نداشته باشند. از طریق تجزیه و تحلیل خواص تقارنی مولکول‌ها می‌توان طیف IR را پیش‌بینی کرد، انواع اوربیتال‌های مورد استفاده در پیوند را شرح داد و تعدادی از خواص جانبی مولکول‌ها را مطالعه کرد. در این بخش ابتدا چهار عنصر اصلی تقارن معرفی شده، سپس چگونگی طبقه‌بندی مولکول‌ها برحسب تقارنی که دارند و نیز مثال‌هایی از کاربردهای تقارن همچون پیش‌بینی فعالیت نوری مولکول‌ها و ممان دوقطبی  $\mu$  و... آورده خواهد شد.

عناصر تقارن عبارتند از: خط - نقطه - صفحه - محور غیرمحض

اعمال تقارن عبارتند از: اعمالی که حول عناصر تقارن صورت بگیرد، به طوری که تغییری حاصل نشود و شکل ظاهری دقیقاً مثل قبل شود. در جدول زیر اعمال تقارن حاصل از عناصر تقارنی آمده است:

محور غیرمحض ↓ عمل مرکب از چرخش و انعکاس	صفحه ↓ تصویر یا انعکاس	نقطه ↓ وارونگی	خط ↓ چرخش حول خط	عناصر تقارن ↓ اعمال تقارن
---	------------------------------	----------------------	------------------------	---------------------------------

### معرفی عناصر و اعمال تقارن

#### ۱) خط یا محور چرخشی $C_n$

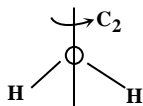
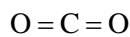
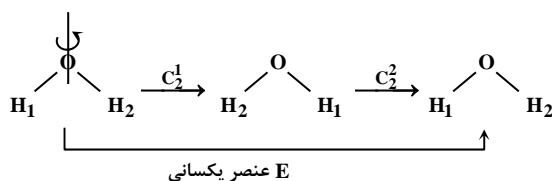
محور چرخشی  $C_n^m$  خطی است که دارای چرخش  $m \times \frac{2\pi}{n}$  (تعریف  $C_n$ : چرخش به اندازه  $\frac{2\pi}{n}$ ) می‌باشد و با چرخش حول آن وضع جدید مولکول از

وضع آغازی آن قابل تمییز نباشد. در این صورت  $n$  مرتبه محور چرخشی می‌باشد.

نکته ۸: توجه شود که:  $C_1 = E$  و  $C_n^n = E$

$E$  = عنصر یکسانی یا همانی

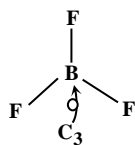
#### ۱- محور چرخشی $C_2$ :



(الف) در مولکول‌های خطی با دو سر یکسان، محور  $C_2$  عمود بر مرکز وجود دارد:

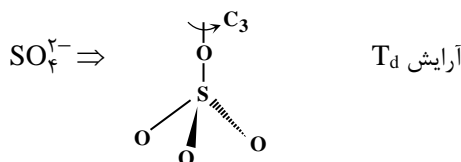
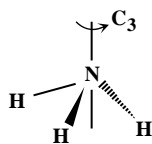
(ب) در مولکول‌های خمیده با دو سر یکسان، محور  $C_2$  از اتم مرکزی و وسط دو اتم مقابل می‌گذرد:

#### ۲- محور چرخشی $C_3$ :

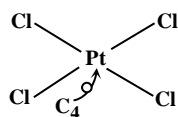


(الف) در مولکول‌های سه شاخه با سه رأس یکسان، محور  $C_3$  بر مرکز ثقل سه شاخه عمود است:

(ب) در مولکول‌های هرم مثلثی، محور  $C_3$  از اتم رأس و مرکز ثقل مثلث قاعده می‌گذرد:

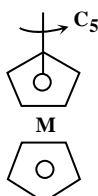


#### ۳- محور چرخشی $C_4$ :



در مولکول‌های با ساختار مربعی یا ۴ شاخه با رئوس یکسان، محور  $C_4$  عمود بر مرکز عبور می‌کند:

#### ۴- محور چرخشی $C_5$ :

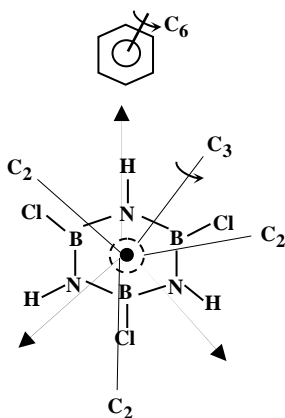


در ۵ ضلعی‌های مسطح، محور  $C_5$  عمود بر مرکز آن وجود دارد:

۵- محور چرخشی  $C_6$ :

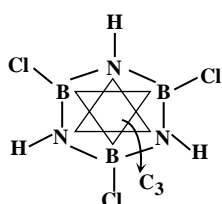
محور  $C_6$ ، عمود بر مرکز شش ضلعی مسطح وجود دارد:

در بورازین یا بنزن معدنی مثال‌هایی از  $C_3$  و  $C_2$  را بررسی می‌کنیم:



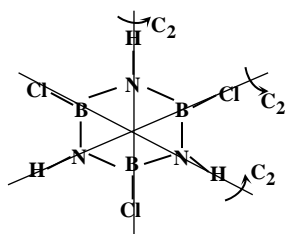
برای پیدا کردن محور  $C_3$ ، اتم‌های مشابه را به هم متصل می‌کنیم:

دو مثلث داریم که محور  $C_3$  عمود بر مرکز مشترک آنها قرار می‌گیرد.



در بررسی محورهای  $C_2$  باید گفت:

از هر دو پیوند خمیده با دو سر یکسان، یک محور  $C_2$  عبور می‌کند.



**تذکره:** بعضی از عناصر تقارن یک عمل (مانند E) و بعضی دیگر چند عمل (مانند  $C_3$  که دارای ۳ عامل تقارنی  $C_3^1, C_3^2, C_3^3$  و  $C_3^0 = E$ ) است) ایجاد می‌کنند. در نتیجه همیشه تعداد عناصر تقارن و اعمال تقارن الزاماً با هم برابری ندارند.

مولکولی که دارای چند محور تقارن است، محوری که مرتبه بالاتر ( $n$ ) دارد، محور اصلی نامیده می‌شود و هر چه محور آن مرتبه بالاتری داشته باشد، سیستم تقارن تر است؛ زیرا اعمال تقارن بیشتری ایجاد می‌کند. محور از درجه بالا را محور چرخش اصلی (main rotation axis) و بقیه محورهای چرخش را محور چرخش محض یا متناسب (proper rotation axis) می‌گوییم. به استثنای سیستم هشت وجهی  $O_h$  و هشت وجهی  $T_d$  که محور اصلی در آن‌ها محور  $C_3$  می‌باشد.

**یادآوری:** تعداد عناصر تقارن تشکیل‌دهنده یک گروه را با  $h$  نشان داده و اصطلاحاً مرتبه گروه نامیده می‌شود. ( $h = \text{تعداد عناصر تقارن}$ )

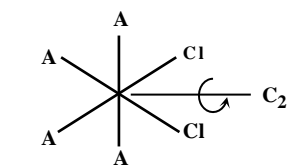
در مثال زیر ابتدا محور اصلی را در مولکول‌های زیر مشخص و سپس عناصر تقارنی نهفته و مرتبه گروه  $h$  را تعیین می‌کنیم: توجه شود که در محورهای  $C_n$ :  $h = n$  است.

$C_1 \rightarrow \{C_1 \equiv E\} \Rightarrow h = 1$

$$C_2 \left\{ \begin{matrix} C_2^1 = C_2 \\ C_2^2 = E \end{matrix} \right\} \rightarrow h = 2 \quad \text{و} \quad C_3 \left\{ \begin{matrix} C_3^1 = C_3 \\ C_3^2 = E \\ C_3^3 = E \end{matrix} \right\} \rightarrow h = 3 \quad \text{و} \quad C_4 \left\{ \begin{matrix} C_4^1 = C_4 \\ C_4^2 = C_2 \\ C_4^3 = E \\ C_4^4 = E \end{matrix} \right\} \rightarrow h = 4$$

$C_5 \Rightarrow \{C_5^1, C_5^2, C_5^3, C_5^4, C_5^5 = E\} \rightarrow h = 5$

$C_6 \Rightarrow \{C_6^1, C_6^2 = C_3, C_6^3 = C_2, C_6^4 = C_3, C_6^5, C_6^6 = E\} \rightarrow h = 6$



(دو اتم Cl به صورت cis قرار دارند).

$\rightarrow$  اعمال تقارنی:  $\{C_2, C_2^2\} = \{C_2, E\} \rightarrow h = 2$  : محور اصلی  $C_2$



## درسنامه (۲): چیدمان الکترون‌ها

### اتم‌های چندالکترونی

معادله شرودینگر را برای اتم‌های با بیش از یک الکترون نیز می‌توان نوشت. اما به دلیل پیچیدگی‌های ناشی از دافعه بین الکترون‌ها حل دقیق معادله به سادگی امکان‌پذیر نیست. به عبارت دیگر پتانسیل کل سیستم نه تنها شامل پتانسیل‌های جاذبه‌ای بین هسته و الکترون‌ها، بلکه شامل پتانسیل دافعه بین خود الکترون‌ها نیز می‌باشد، از طرفی مختصات مکانی دو الکترون نیز با یکدیگر تفاوت دارند، چرا که الکترون‌ها مستقل از یکدیگر حرکت می‌کنند. برای پیدا کردن آرایش الکترون‌ها یا چگونگی جای گرفتن الکترون‌ها در اوربیتال‌های الکترونی اتم‌های چندالکترونی از دو اصل زیر می‌توان کمک گرفت و آرایش الکترونی را رسم کرد: ۱- اصل طرد یا انحصار پائولی ۲- اصل هوند

#### ۱- اصل طرد پائولی

در هیچ اتمی نمی‌توان دو الکترون یافت که چهار عدد کوانتومی یکسان داشته باشند. اصل طرد پائولی بر این اساس است که وقتی دو الکترون در یک اوربیتال اتمی قرار می‌گیرند چون فاصله بین آنها فوق‌العاده کم می‌شود، نیروی دافعه الکترواستاتیک بین آنها به شدت افزایش یافته و باعث ناپایداری می‌شود. اما اگر این دو الکترون دارای اسپین‌های مخالف باشند، ضمن چرخش به دور محور خود، نیروی جاذبه مغناطیسی بین آنها به وجود می‌آید که با دافعه الکترواستاتیکی حاصل از بارهای الکتریکی هم نام آنها مقابله کرده، در نتیجه پایداری اتم تأمین می‌شود.

$$E \uparrow \begin{array}{|c|} \hline \frac{1}{1} \quad \frac{r}{1} \\ \hline \frac{1}{1} \quad \frac{1}{1} \\ \hline \end{array}$$

ناپایداری ↑  
پایداری ↓

#### ۲- اصل هوند

هرگاه الکترون‌ها چند اوربیتال هم‌تراز در اختیار داشته باشند، ابتدا به طور منفرد آن اوربیتال‌ها را پر می‌کنند تا همه ترازها نیمه پر شوند و تا آن ترازها همگی نیمه پر نشوند، جفت شدن الکترون‌ها در هیچ‌یک از آن اوربیتال‌ها صورت نمی‌گیرد. به عبارت دیگر تا زمانی که اوربیتال‌های خالی در یک تراز وجود دارد، هیچ اوربیتالی کاملاً پر نمی‌شود. منظور از اوربیتال‌های هم‌تراز، اوربیتال‌های با  $n$  و  $l$  یکسان می‌باشند. مثلاً پنج اوربیتال  $3d$  همگی هم‌تراز می‌باشند.

**نکته ۴: جفت شدن:** این مسأله به این دلیل است که الکترون‌ها طوری در اوربیتال‌ها قرار می‌گیرند که اسپین کل حداکثر باشد (یا تعداد اسپین‌های موازی حداکثر باشد). لذا به آن قاعده حداکثر چندگانگی هوند نیز می‌گویند. براساس قاعده هوند در صورتی که تعداد اسپین‌های موازی حداکثر باشد (یعنی الکترون‌ها در اوربیتال‌های یک تراز بیشتر پخش شوند، کمترین دافعه الکترونی را پیدا کرده و اتم وضعیت پایدارتری پیدا می‌کند. لذا ماکزیمم چندگانگی اسپین، حالت پایه برای اتم می‌باشد. حداکثر چندگانگی اسپین از روابط زیر به دست می‌آید:

$$S = \sum S_i$$

$$1 + 2S = \text{حداکثر چندگانگی اسپین}$$

#### اصل بناگذاری آفا

محدودیت‌های وارد بر مقادیر اعداد کوانتومی به اصل بناگذاری آفا منجر می‌شود که در آن پر شدن تدریجی اوربیتال‌ها در اتم‌ها نتیجه افزایش پیوسته اعداد کوانتومی است (ترازی که مجموع  $(n+1)$  آن کوچکتر باشد، پایدارتر است و زودتر پر می‌شود). به عبارت دیگر این اصل می‌گوید که: در اتم‌های چندالکترونی، الکترون‌ها، ترازهای انرژی را به ترتیب پایداری آنها اشغال می‌کنند. یعنی ابتدا ترازهای که در سطح پایین‌تری قرار داشته و در نتیجه پایدارتر است پر شده و در صورت پر شدن آن تراز، الکترون‌ها در تراز پایدارتر بعدی وارد می‌شوند. همان‌طور که گفتیم ترازهای که مجموع  $(n+1)$  آن کوچکتر باشد، پایدارتر بوده و زودتر پر می‌شود. با افزایش تدریجی الکترون‌ها، اعداد کوانتومی  $(l+n)$  بزرگتر پر می‌شوند. اگر برای دو تراز مجموع  $(n+1)$  برابر بود، ترازهای که  $n$  کمتری داشته باشد، پایدارتر است و زودتر پر می‌شود.

مثال ۱۳: ترتیب پایداری ترازهای  $3d$ ،  $4s$ ،  $4p$  را مشخص کنید.

پاسخ: با توجه به قواعد گفته شده، ترتیب پایداری اوربیتال‌ها چنین است:

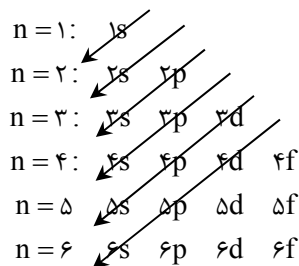
	$3d$	$4s$	$4p$
$n$	۳	۴	۴
$l$	۲	۰	۱
$(n+l)$ :	۵	۴	۵

$$4s > 3d > 4p$$

$(n+l=4) \quad (n+l=5) \quad (n+l=5)$   
 $n=3 \quad n=3 \quad n=4$



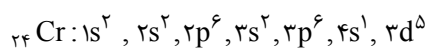
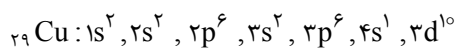
در مجموع می‌توان گفت: روش پر شدن اوربیتال‌ها از الگوی زیر پیروی می‌کند:



کلمه مثال ۱۴: آرایش الکترونی حالت پایه کدام یک از اتم‌های زیر از اصل بناگذاری آفبا پیروی نمی‌کند؟



پاسخ: گزینه «۴» اتم‌هایی که به آرایش الکترونی  $(n-1)d^4, ns^2$ ،  $(n-1)d^5, ns^1$  و  $(n-1)d^9, ns^1$  ختم می‌شوند به دلیل تقارن، تغییر آرایش داده و حالت پایدارتر  $(n-1)d^{10}, ns^1$ ،  $(n-1)d^5, ns^1$  و  $(n-1)d^9, ns^1$  را به خود می‌گیرند.



کلمه مثال ۱۵: در پایدارترین حالت آرایش الکترونی  $29\text{Cu}$  کدام اصل رعایت نشده است؟



پاسخ: گزینه «۲» برای تعیین آرایش الکترونی به طور معمول لایه‌های فرعی را به صورتی با الکترون پر می‌کنیم که پایین‌ترین سطح انرژی و پایدارترین حالت حاصل شود. در چنین وضعی به آرایش الکترونی حالت پایه دست یافته‌ایم. این نحوه پر شدن اوربیتال‌ها، اصل بناگذاری آفبا نامیده می‌شود. آرایش‌های دیگری با انرژی بیشتر نیز امکان‌پذیر است که به حالت‌های برانگیخته موسوم‌اند. در حالت پایه، الکترون‌ها، لایه‌های فرعی را به ترتیبی که قاعده آفبا مشخص می‌کند، اشغال می‌کنند. دو استثنا برای عناصر در این قاعده وجود دارد. آرایش با پایین‌ترین انرژی برای کروم  $4s^1 3d^5$ ،  $\text{Cr}$  است. در حالی که آرایشی که انتظار می‌رود  $4s^2 3d^4$  است که ناپایدارتر خواهد بود.

به همین ترتیب آرایش با پایین‌ترین انرژی برای مس  $4s^1 3d^{10}$ ،  $\text{Cu}$  است و آرایش  $4s^2 3d^9$  که انتظار می‌رود ناپایدارتر است. برای درک این استثنا در ابتدا باید در نظر داشت که در این عناصر انرژی اوربیتال‌های  $4s$  و  $3d$  به هم نزدیک است و افزایش انرژی از  $4s$  به  $3d$  خیلی کوچک است. بنابراین، انرژی‌هایی که تنها از جمع کردن انرژی اوربیتال‌های حاصل شده برای آرایش‌های  $4s^1 3d^5$  و  $4s^2 3d^4$  برای کروم و  $4s^1 3d^{10}$  و  $4s^2 3d^9$  برای مس به دست می‌آید خیلی به هم نزدیک است. دلیل تغییر مشاهده شده در کروم این است که پایداری لایه‌های نیم پر با الکترون‌های با اسپین موازی صورت دیگری از قاعده‌ی هوند است. اثر مشابهی در مورد مس، باعث پر شدن لایه فرعی  $d$  می‌شود که منتهی به آرایش  $4s^1 3d^{10}$  می‌شود که دارای پایین‌ترین انرژی است.

کلمه مثال ۱۶: آرایش الکترونی پایدار در  $\text{Fe}^{2+}$  کدام است؟



پاسخ: گزینه «۳» توجه شود که در عناصر واسطه، همیشه الکترون از تراز با  $n$  بالاتر جدا می‌شود.

**حفاظت:** در اتم‌های چندالکترونی، الکترون‌های لایه‌های پایین‌تر اثر حفاظتی نسبت به اعمال جاذبه هسته بر الکترون‌های لایه‌های بالاتر دارند و به اصطلاح آنها را حفاظت (shield) می‌کنند. این اثر را حفاظت یا اثر پوششی الکترون‌ها می‌نامند که از تأثیر تمامی جاذبه بار مثبت هسته بر الکترون‌های دیگر به میزان معینی می‌کاهد.



## درسنامه (۳): روش‌های به‌دست آوردن بار مؤثر هسته



### بار مؤثر هسته ( $Z^*$ یا $Z_{\text{eff}}$ )

با توجه به اثر پوششی الکترون‌ها بر لایه‌های بالاتر و خنثی کردن مقداری از جاذبه هسته بر الکترون‌های لایه‌های بالاتر، مقدار باقیمانده مقداری از بار مثبت هسته که پس از تأثیر اثر پوششی الکترون‌ها، از بار حقیقی هسته اتم ( $Z$ ) بر یک الکترون در لایه‌های بالاتر باقی می‌ماند، بار مؤثر هسته اتم ( $Z^*$  یا  $Z_{\text{eff}}$ ) بر آن الکترون نامیده می‌شود. به عبارت دیگر:

$$Z^* = Z - S$$

که در این رابطه  $Z$ : عدد اتمی و  $S$  ثابت پوششی کلیه الکترون‌های پایین‌تر از الکترون موردنظر می‌باشد.

برای محاسبه  $S$  و در نتیجه محاسبه  $Z^*$  هسته بر روی یک الکترون خاص دو روش اسلیتر و کلمانتی - ریموندی ارائه شده است:

#### ۱- روش اسلیتر

این روش چهار قاعده دارد:

$$(1s)(2s, 2p)(3s, 3p)(3d)(4s, 4p)(4d)(4f)(5s, 5p) \dots$$

۱- آرایش الکترونی بهتر است به صورت مقابل نوشته شود:

۲- با در نظر گرفتن هر الکترون، از الکترون‌های لایه‌های خارجی صرف‌نظر می‌شود (زیرا اثر پوششی روی الکترون‌های زیرین خود ندارند).

۳- اگر الکترون موردنظر در  $(ns, np)$  باشد:

الف) اثر پوششی الکترون‌های موجود در همان تراز هریک به اندازه  $0.35$  است (به غیر از  $1s$  که  $0.3$  می‌باشد).

ب) اثر پوششی الکترون‌های در تراز  $n-1$  هریک به اندازه  $0.85$  است.

ج) الکترون‌های در تراز  $n-2$  و پایین‌تر هریک به اندازه واحد  $(1)$  بر الکترون موردنظر اثر پوششی دارند.

۴- اگر الکترون موردنظر در  $(nd, nf)$  باشد:

الف) اثر پوششی الکترون‌های موجود در همان تراز هر یک به اندازه  $0.35$  است.

ب) کلیه الکترون‌های در ترازهای پایین‌تر (ترازهای سمت چپ) هر یک به اندازه واحد  $(1)$  بر الکترون موردنظر اثر پوششی دارند.

بعد از محاسبه مجموعه اثرهای پوششی فوق مقدار  $S$  بدست می‌آید که با قرار دادن در رابطه  $Z^* = Z - S$  مقدار  $Z^*$  بر روی الکترون موردنظر به‌دست می‌آید.

📌 مثال ۱۷: بار مؤثر یون‌های  $K^+$  و  $Br^-$  به ترتیب عبارتند از:

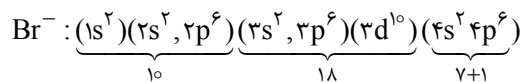
$$2/5 \text{ و } 7/4 \text{ (۴)}$$

$$27/25 \text{ و } 11/25 \text{ (۳)}$$

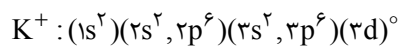
$$7/25 \text{ و } 7/75 \text{ (۲)}$$

$$7/25 \text{ و } 1 \text{ (۱)}$$

📌 پاسخ: گزینه «۲» اتم  $Br$  دارای ۳۵ الکترون و یون  $Br^-$  دارای ۳۶ الکترون می‌باشند.



$$Br^- \text{ به علت بار منفی دارای ۳۶ الکترون است.} \rightarrow Z^* = 35 - [7 \times (0/35) + 18 \times (0/85) + 10 \times 1] = 35 - 27/75 = 7/25$$



$$K^+ \text{ به علت بار مثبت دارای ۱۸ الکترون است.} \rightarrow Z^* = 19 - [7 \times (0/35) + 8 \times (0/85) + 2 \times 1] = 19 - 11/25 = 7/25$$

(سراسری ۹۰)

📌 مثال ۱۸: بر مبنای روش اسلیتر،  $Z_{\text{eff}}$  الکترون‌های ظرفیت برای یون  $Cu^+$  عبارت است از:

$$9/05 \text{ (۴)}$$

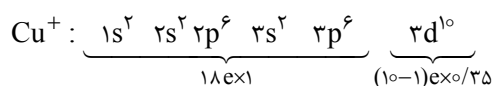
$$7/95 \text{ (۳)}$$

$$7/85 \text{ (۲)}$$

$$7/35 \text{ (۱)}$$

📌 پاسخ: گزینه «۲» برای محاسبه بار مؤثر هسته ( $Z_{\text{eff}}$ ) برای الکترونی که در اوربیتال  $nd$  یا  $nf$  قرار دارد به‌صورت زیر عمل می‌کنیم:

برای الکترون‌هایی که در همان تراز قرار دارند ( $nd$  یا  $nf$ ) میزان ضریب پوششی  $0.35$  و برای بقیه الکترون‌ها در سایر ترازها ضریب  $1$  در نظر می‌گیریم:



$$\sigma = \text{ثابت پوششی} = (18 \times 1) + (9 \times 0.35) = 21/15$$

$$Z_{\text{eff}} = 29 - 21/15 = 7/15$$





مثال ۱۹: بار مؤثر هسته اتم  ${}_{35}\text{Br}^-$  و یون  $\text{Br}^-$  برای الکترون لایه ظرفیت آنها به روش اسلیتر به ترتیب از راست به چپ کدام است؟

(سراسری ۸۲)

$$۲۷/۴۰ \text{ و } ۲۷/۷۵ \text{ (۴)}$$

$$۲۷/۷۵ \text{ و } ۲۷/۴۰ \text{ (۳)}$$

$$۷/۲۵ \text{ و } ۷/۶۰ \text{ (۲)}$$

$$۷/۶۰ \text{ و } ۷/۲۵ \text{ (۱)}$$

پاسخ: گزینه «۲» بار مؤثر هسته به روش اسلیتر محاسبه می‌شود:

$$Z^* = Z - \sigma$$

$$Z = ۳۵ \quad \sigma(\text{Br}) = (۶ \times ۰/۳۵) + (۱۸ \times ۰/۸۵) + (۸ \times ۱) + (۲ \times ۱) = ۲۷/۴$$

$$Z^*(\text{Br}) = ۳۵ - ۲۷/۴ = ۷/۶$$

به همین ترتیب، برای  $\text{Br}^-$  که یک الکترون بیشتر دارد،  $\sigma = ۲۷/۷۵$  و  $Z^*$  برابر با  $۷/۲۵$  می‌شود.

## ۲- روش کلمانتی - ریموندی

این روش تفاوت‌هایی با روش اسلیتر دارد که عبارتند از:

- در این روش برخلاف روش اسلیتر از تأثیر پوششی الکترون‌های لایه‌های بالاتر یا الکترون‌های بعد از لایه موردنظر، در ثابت پوششی S صرف‌نظر نمی‌شود.
- برخلاف روش اسلیتر، ترازهای فرعی نیز از یکدیگر کاملاً تفکیک می‌شوند.
- پایه روش کلمانتی - ریموندی محاسبات مکانیک کوانتومی و معادله موجی بوده و در نتیجه نتایج بهتر و قابل اطمینان‌تر است. به عنوان مثال مقدار ثابت پوششی S برای الکترون‌های تراز ۴s از رابطه زیر بدست می‌آید:

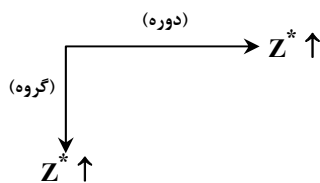
$$S_{4s} = ۱۵/۵۰۵ + ۰/۰۹۷۱(N_{4s} - ۱) + ۰/۰۸۴۳۳N_{3d} + ۰/۰۶۸۷N_{4p}$$

$$S_{3d} = ۱۳/۵۸۹۴ + ۰/۲۶۹۳(N_{3d} - ۱) - ۰/۱۰۶۵N_{4p} \quad (N: \text{تعداد الکترون})$$

نکته ۵: بار مؤثر هسته در این روش همواره مقداری بیشتر از روش اسلیتر بدست می‌آید.

## روند تغییرات بار مؤثر هسته در جدول تناوبی:

در هر دوره از چپ به راست و در هر گروه از بالا به پایین، بار مؤثر هسته افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر با افزایش عدد اتمی، مقدار بار مؤثر هسته اتم افزایش می‌یابد.



نکته ۶: در مورد عناصر واسطه، به دلیل عمقی بودن تراز d (به ویژه در مورد عناصر واسطه سری اول)، تغییر بار مؤثر هسته چندانی محسوس نیست.

## اعداد کوانتومی اتم‌های چندالکترونی

تاکنون برای توصیف اتم از آرایش‌های الکترونی استفاده می‌کردیم. مثلاً در مورد C می‌گفتیم آرایش الکترونی آن چنین است:  ${}^2_2p^2 {}^2_2s^2 {}^1_1s^2$  اما این آرایش‌های الکترونی برای اتم‌های چندالکترونی برهم‌کنش‌های بین الکترون‌ها، انرژی تبادل، حالت‌های مختلف اسپین الکترون‌های منفرد و تعداد حالت‌های مختلف یا ریزحالت‌های ممکن این آرایش که هر کدام ممکن است انرژی‌های مختلفی داشته باشند را نشان نمی‌دهد. به عبارت دیگر یک الکترون با اعداد کوانتومی همچون  $m_s, m_l, l, n$  مشخص می‌شود، اما برهم‌کنش‌های دیگری نیز وجود دارند که باید در نظر گرفت. مثلاً  $m_l$  یا اندازه حرکت زاویه‌ای اوربیتال‌ها با یکدیگر و ممان اسپین الکترون‌ها  $m_s$  نیز با یکدیگر ترکیب شده و اعداد کوانتومی جدید  $J, S, L$  را می‌دهند. این اعداد کوانتومی که با نمادهای طیفی نشان داده می‌شوند، مجموعاً انرژی و تقارن یک اتم یا یون را توصیف کرده و انتقال‌های ممکن بین سطوح گوناگون انرژی را نیز تعیین می‌کنند.

$L =$  عدد کوانتومی اندازه حرکت زاویه‌ای اوربیتالی کل.  $S =$  عدد کوانتومی اسپین کل.  $J =$  عدد کوانتومی گشتاور زاویه‌ای کل

## درسنامه (۱۴): به دست آوردن ترم طیفی

### ریزحالت‌های یگ آرایش الکترونی

در گونه‌های چندالکترونی دافعه بین الکترون‌ها باعث می‌شود همترازی سطوح انرژی به هم بخورد و چندین حالت انرژی ایجاد شود که به هریک از این حالت‌ها «ریزحالت» می‌گویند. به عبارت دیگر به حالت‌های مختلف و متمایز آرایش الکترونی یگ اتم، ریزحالت‌های اتمی یگ اتم می‌گویند که این حالت‌ها از نظر سطح انرژی نیز با یکدیگر تفاوت دارند. بدیهی است مجموع تعداد ریزحالت‌های یگ آرایش الکترونی برابر مجموع حالت‌های ممکن قرار گرفتن الکترون‌ها می‌باشد. در ضمن باید دقت کرد در پیدا کردن تعداد ریزحالات و نیز نوشتن جمله‌های طیفی مربوط با اوربیتال‌های پر از الکترون اصلاً کاری نداریم و اصولاً لایه‌های کاملاً پر شده الکترونی نمی‌تواند ریزحالت‌های مختلف داشته و فقط دارای یگ حالت انرژی می‌باشد.

به عنوان مثال می‌دانیم یگ الکترون به دو صورت می‌تواند در اوربیتال s قرار بگیرد؛ یعنی یا با اسپین  $\frac{1}{2}+$  یا با اسپین  $\frac{1}{2}-$ . پس اصطلاحاً می‌گوییم یگ آرایش  $s^1$ ، ۲ ریزحالت دارد.

همین‌طور در مورد آرایش  $p^1$  می‌توان گفت؛ ۶ ریزحالت وجود دارد و برای آرایش  $d^1$  نیز ۱۰ ریزحالت یا آرایش مختلف در نظر گرفت.

حال با وارد شدن الکترون دوم مثلاً برای آرایش  $p^2$  می‌توان گفت:

با قرار گرفتن الکترون اول در اوربیتال p، ۶ ریزحالت مختلف به وجود می‌آید. با اضافه شدن الکترون دوم، پنج حالت دیگر به وجود می‌آید (یگ حالت که هر دو اسپین موازی در یگ تراز قرار گیرند، خلاف اصل طرد پائولی و غیرمجاز است). اما باید دانست چون این دو الکترون غیرقابل تمییز از هم هستند در

نتیجه نیمی از حالت‌ها، تکراری می‌باشد. پس در مجموع  $\frac{6 \times 5}{2} = 15$  ریزحالت متمایز باقی می‌ماند. همین‌طور برای آرایش  $d^2$ ، ۴۵ ریزحالت و برای آرایش  $p^3$ ، ۲۰ ریزحالت متمایز می‌توان در نظر گرفت.

**نکته ۷:** برای محاسبه تعداد ریزحالت‌های آرایش الکترونی هم‌ارز می‌توان از فرمول مقابل استفاده کرد:  $n = \frac{(2z)!}{q!(2z-q)!}$  (تعداد ریزحالت‌ها)

q: تعداد الکترون‌ها در یگ اوربیتال

Z: ترازهای فرعی یگ اوربیتال برای  $p \leftarrow z=3$  و برای  $d \leftarrow z=5$

**نکته ۸:** برای آرایش‌های الکترونی ناهم‌ارز مانند آرایش  $s^1 p^1$ ، چون الکترون‌ها در هر اوربیتال مستقل از یکدیگر می‌باشند، تعداد ریزحالت‌ها برابر

حاصل ضرب ریزحالت‌های مربوط به هر اوربیتال است. مثلاً در اینجا  $s^1$ ، ۲ ریزحالت و  $p^1$ ، ۶ ریزحالت دارد. در نتیجه تعداد ریزحالت‌های  $s^1 p^1$  برابر است با:

$$(2 \times 6) = 12$$

**نکته ۹: فرمالیزم حفره:** طبق فرمالیزم حفره در آرایش‌های الکترونی بیشتر از نیمه پر، هر حفره هم از نظر تعداد ریزحالت‌ها و هم از نظر نماد

طیفی معادل یگ الکترون منفرد عمل می‌کند. به عنوان مثال:

$$\left\{ \begin{array}{l} d^1: \uparrow \quad \_ \quad \_ \quad \_ \quad \_ \\ d^9: \_ \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \uparrow \end{array} \right. \quad d^1 \equiv d^9$$

$$\left\{ \begin{array}{l} p^1 \equiv p^5 \\ p^2 \equiv p^4 \\ f^2 \equiv f^{12} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} d^2 \equiv d^8 \\ d^3 \equiv d^7 \\ d^2 \equiv d^6 \end{array} \right. \quad \text{و همین‌طور می‌توان گفت:}$$

**مثال ۲۰:** تعداد ریزحالت‌های آرایش الکترونی  $d^7$  کدام است؟

$$47 \quad (4)$$

$$94 \quad (3)$$

$$120 \quad (2)$$

$$130 \quad (1)$$

پاسخ: گزینه «۲» طبق فرمالیزم حفره داریم:

$$n = \frac{2z!}{q!(2z-q)!} = \frac{10!}{3!(10-3)!} = \frac{10 \times 9 \times 8}{3 \times 2} = 120 \leftarrow z=5 \leftarrow d: d^7 \equiv d^3$$



## درسنامه (۲): بلورنگاری

### محاسبه یا شمارش تعداد ذرات در سلول واحد

در محاسبه تعداد ذرات (یعنی تعداد یون‌ها در جامدات یونی و اتم‌ها در بلورهای فلزی) در سلول واحد جامدات یونی و بلوری، باید توجه داشت که در یک سلول واحد، فقط ذره‌ای که در داخل سلول قرار گرفته است به طور کامل متعلق به آن سلول می‌باشد و اتم‌ها یا یون‌های واقع در رأس‌ها (گوشه‌ها)، وجوه و یال‌ها (لبه‌ها) ی یک سلول واحد با سلول‌های مجاور در سه بعد فضا مشترک می‌باشند.

به عنوان مثال در یک سلول واحد مکعبی، اتم واقع بر روی هر رأس بین ۸ سلول و اتم واقع بر روی هر وجه، وجه بین دو سلول و ذره واقع بر روی هر یال بین چهار سلول مجاور مشترک می‌باشد. به این ترتیب سهم یک سلول از این ذرات واقع شده بر روی این موقعیت‌های مختلف به ترتیب  $\frac{1}{8}$

(ذره واقع بر رأس)،  $\frac{1}{4}$  (ذره واقع بر روی وجه) و  $\frac{1}{4}$  (ذره واقع بر روی یال (لبه)) از این ذرات می‌باشد.

به این ترتیب، می‌توان در یک سلول واحد با توجه به محل قرار گرفتن ذرات در موقعیت‌های مختلف سلول واحد، سهم یا میزان مشارکت آن‌ها را در یک سلول واحد تعیین و به این ترتیب تعداد یون‌ها یا اتم‌ها را در یک سلول واحد از یک شبکه بلوری محاسبه کرد.

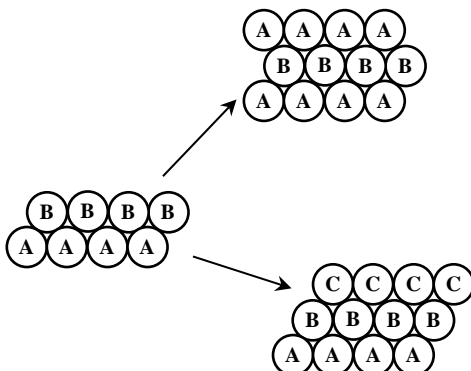
مواقع مختلف در سلول واحد مکعبی	تعداد مواقع	سهم هر ذره در سلول واحد	تعداد (مشارکت) ذره در سلول واحد
رأس‌ها (corner)	۸	$\times \frac{1}{8}$	۱
وجوه (face)	۶	$\times \frac{1}{2}$	۳
یال‌ها (edge)	۱۲	$\times \frac{1}{4}$	۳
مرکز (center)	۱	$\times ۱$	۱

### انباشتگی (packing) در ساختمان‌های بلوری

منظور از ساختمان فشرده (Packed) این است که توپ‌ها یا کره‌هایی با اندازه‌های یکسان را طوری کنار یکدیگر قرار دهیم که حداقل فضای خالی باقی بماند. به این منظور توپ‌ها در لایه‌های مشخصی قرار می‌گیرند که به این چینش یا آرایش‌ها، انباشتگی یا packing گفته می‌شود. در جامدات فلزی می‌توان اتم‌های فلزی را به عنوان کره‌های سخت در نظر گرفت. در جامدات یونی نیز به دلیل کوچکی حجم کاتیون‌ها نسبت به آنیون‌ها می‌توان از کاتیون‌ها صرف‌نظر کرده و فقط آنیون‌ها را به عنوان کره‌های سخت در نظر گرفت به طوری که کاتیون‌ها نیز در فضاهای خالی لایه‌های آنیون‌ها یعنی حفرات سیستم‌های انباشتگی می‌توانند قرار گیرند. برای داشتن حداکثر انباشتگی دو حالت اصلی وجود دارد. به این صورت که (با توجه به شکل زیر) اگر لایه A را از کنار هم چیدن کره‌ها ایجاد کنیم و سپس لایه B را نیز طبیعتاً روی حفرات لایه A قرار دهیم، حالا برای لایه سوم یعنی لایه C دو وضعیت چینش می‌تواند صورت گیرد:

۱- لایه C، دقیقاً مانند لایه A روی لایه B تکرار شود که به این آرایش، انباشتگی فشرده شش‌ضلعی یا hexagonal close-packed (hcp) گفته می‌شود. زیرا تقارن شش‌ضلعی یا هگزاگونال هر لایه در کل شبکه بلور برقرار می‌ماند.

۲- لایه C، متفاوت از لایه A و در حفرات لایه B قرار گیرد که به آن آرایش، انباشتگی فشرده مکعبی یا cubic close-packed (ccp) گفته می‌شود؛ زیرا دارای تقارن مکعبی می‌باشد. این شبکه، معادل شبکه مکعبی مرکز - وجوه پر یا face-centered cubic (fcc) می‌باشد. یعنی به عبارت دیگر می‌توان گفت:  $ccp = fcc$



ABAB... آرایش  $\Rightarrow$  (لایه C = لایه A)

سیستم انباشتگی شش‌ضلعی: Hexagonal close-packed (hcp)

$\Rightarrow$  لایه سوم دقیقاً مانند لایه اول روی لایه B قرار می‌گیرد.

ایجاد ۸ حفره چهاروجهی ( $T_d$ ) و ۶ حفره هشت‌وجهی ( $O_h$ ) در سلول واحد

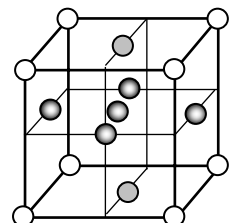
ABCABC... آرایش  $\Rightarrow$  (لایه C متفاوت از لایه A)

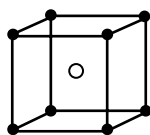
سیستم انباشتگی مکعبی: cubic close-packed (ccp)

ایجاد ۸ حفره چهاروجهی ( $T_d$ ) و ۴ حفره هشت‌وجهی ( $O_h$ ) در سلول واحد

توجه شود که شبکه مکعبی مرکز وجوه پر (fcc) معادل انباشتگی مکعبی (ccp) است.

شبکه (face centered cubic) fcc



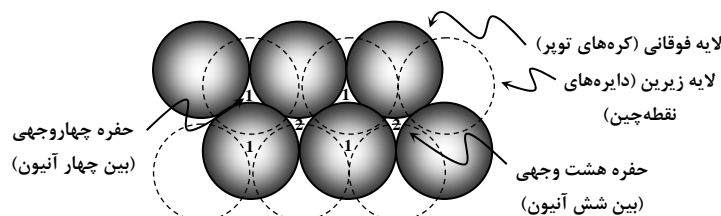


شبکه مرکز پر (body center cubic) bcc  
یک سلول واحد از سیستم نیمه انباشته bcc

**تذکره ۵:** در شبکه جامدات فلزی، علاوه بر این دو سیستم انباشتگی که انباشته کامل یا به اختصار انباشته نامیده می‌شوند، نوعی دیگر از انباشتگی داریم که معادل سیستم شبکه مکعبی مرکز پر (body center cubic) bcc می‌باشد. در این سیستم، انباشتگی نسبت به سیستم‌های hcp و ccp فضای خالی بیشتر و انباشتگی کمتر است. لذا به آن سیستم یا حالت نیمه انباشته نیز می‌گویند. در تست‌ها نیز منظور از شبکه انباشته همان سیستم‌های hcp و ccp می‌باشد و برای نام بردن از آرایش bcc حتماً حالت نیمه انباشته ذکر می‌شود. بعضاً نیز از کلمه «تنگ چین» بجای انباشته به کار می‌رود. انباشتگی سیستم bcc به اندازه ۹۲ درصد انباشتگی سیستم‌های انباشته یا فشرده hcp و ccp می‌باشد.

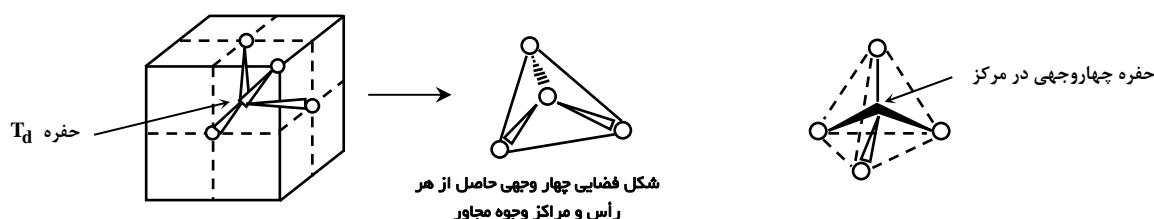
**نکته ۷:** سیستم‌های تبلور در جامدات فلزی، سطوح انرژی و پایداری نزدیکی به هم دارند و بسیاری از فلزات با تغییر شرایط می‌توانند در دو یا هر سه سیستم انباشتگی فوق، تبلور شوند. به عنوان مثال، فلزات قلیایی همچون لیتیم هم در سیستم bcc و هم در سیستم hcp تبلور می‌شوند. البته اکثر فلزات و اتم‌ها همچون گازهای نادر و نیز مولکول‌هایی که ابر الکترونی آن‌ها را بتوان حالت کروی در نظر گرفت، تمایل دارند به یکی از دو شکل ساختمان‌های انباشته یا فشرده hcp و ccp تبلور شوند؛ زیرا دارای حداکثر عدد کوئوردیناسیون خود و حداکثر نیروی بین ذرات همچون نیروهای مولکولی و اندروالسی می‌شوند. در این ساختمان‌های انباشته، عدد کوئوردیناسیون حداکثر ۱۲ می‌شود و در حالت نیمه انباشته حداکثر عدد کوئوردیناسیون ۸ می‌تواند باشد. لذا سیستم bcc را یک ساختار انباشته یا فشرده (packed) محسوب نمی‌کنند و آن را نیمه انباشته می‌نامند. مولکول‌های هالید هیدروژن مانند HCl، HBr و HI نیز در سیستم hcp تبلور می‌شوند.

همان‌طور که گفتیم در جامدات یونی، شبکه انباشته آنیون‌ها را به دلیل حجم بیشترشان نسبت به کاتیون‌ها، کره‌های سخت در نظر می‌گیریم و شبکه انباشته حاصل از چینش آنیون‌هاست که کاتیون‌ها نیز در حفره‌های به وجود آمده از چینش آنیون‌ها قرار می‌گیرند. در شبکه‌های انباشته دو نوع حفره به وجود می‌آید: حفره‌های چهاروجهی و حفره‌های هشت‌وجهی. به این صورت که اگر یک سلول واحد را از میان شبکه انباشته در نظر بگیریم: در هر رأس از سلول واحد یک حفره چهاروجهی تشکیل می‌شود. یعنی حفره‌ای که در بین چهار کره سخت وجود دارد. به این ترتیب می‌توان گفت هم در شبکه hcp و هم ccp هشت حفره چهاروجهی یا تتراهدرال ( $T_d$ ) وجود دارد. حفره‌هایی که بین شش کره سخت به وجود می‌آید را حفره‌های هشت‌وجهی می‌گویند؛ چرا که اگر مرکز کره‌ها را در نظر بگیریم، الگوی یک حجم هشت وجهی یا اکتاهدرال ( $O_h$ ) به وجود آمده است.



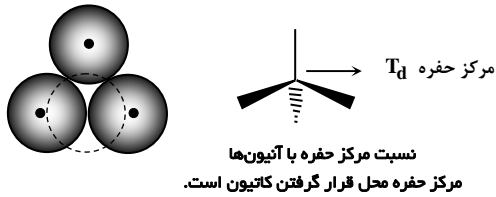
در شبکه هگزگونالی یا شش ضلعی (hcp) شش حفره هشت‌وجهی ( $O_h$ ) و در شبکه انباشته مکعبی یا (fcc یا ccp) از هر دو رأس روبه‌روی یک حفره هشت‌وجهی به وجود می‌آید. پس به تعداد نصف حفره‌های چهاروجهی، حفره‌های هشت‌وجهی وجود دارد.

در شکل فوق که از دو لایه برابر (در هر لایه ۶ کره) تشکیل شده است، ۴ حفره  $T_d$  و ۲ حفره  $O_h$  به وجود آمده است. تعداد حفره‌های  $O_h$  در fcc به ازای تعداد حفره‌های  $O_h$  در fcc نصف تعداد حفره‌های  $T_d$  می‌باشند. در شکل، حفره‌های  $O_h$  میان دو حفره  $T_d$  متقابل هم، کاملاً مشخص می‌باشد. با آوردن لایه سوم بر لایه دوم و جدا کردن یک سلول واحد (که به صورت مکعبی می‌باشد)، مشاهده می‌شود که در یک سلول واحد، ۸ حفره  $T_d$  و ۴ حفره  $O_h$  دیده می‌شود. به عبارت دیگر در فضای بین هر رأس و سه ضلع مجاور هر رأس که یک آنیون قرار دارد یک حفره چهاروجهی  $T_d$  دیده می‌شود. نمایش این حفره‌های چهاروجهی ( $T_d$ ) در هر رأس از یک سلول مکعبی مرکز وجوه پر fcc چنین می‌باشد:



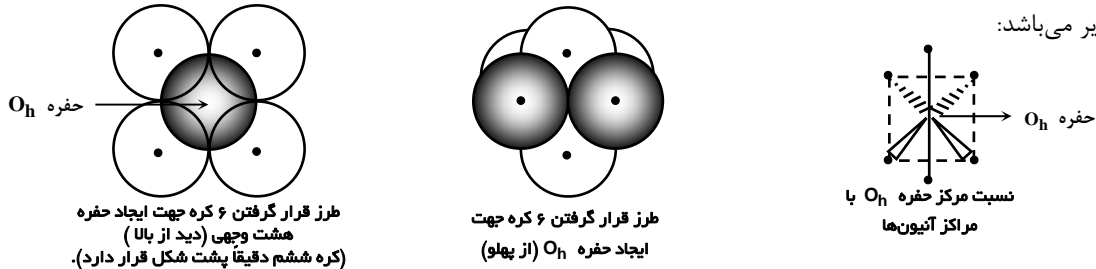


لازم به ذکر است که این کره‌ها یا آنیون‌ها (در بلورهای یونی) در شبکه‌های انباشته، مماس بر یکدیگر می‌باشند که در اینجا و برای درک بهتر، شکل فضایی از یکدیگر فاصله‌دار و کوچک در نظر گرفته می‌شوند.



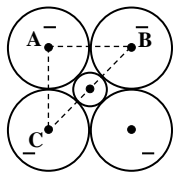
در شکل مقابل شکل فضایی و دقیق‌تر یک حفره آنیونی چهاروجهی که از فضای بین چهار آنیون حاصل می‌شود نمایش داده شده است:

**نکته ۸:** از قرار گرفتن کاتیون در یک حفره چهاروجهی، هر کاتیون با چهار آنیون تماس دارد و بنابراین باید گفت عدد کوئوردیناسیون آن چهار می‌باشد. طبیعی است که از قرار گرفتن کاتیونی که در حفره هشت‌وجهی قرار می‌گیرد، هر کاتیون با شش آنیون تماس داشته، عدد کوئوردیناسیون آن شش می‌باشد. شکل فضایی یک حفره هشت‌وجهی  $O_h$  نیز که از فضاهای بین تماس شش کره آنیونی به وجود می‌آید به صورت زیر می‌باشد:



**نکته ۹:** با توجه به شعاع کره‌ها یا شعاع آنیونی  $r(-)$  یا  $r_a$  می‌توان اندازه شعاع کاتیونی  $r(+)$  را که در این حفره‌ها قرار می‌گیرد، برحسب شعاع آنیون  $r(-)$  اندازه‌گیری کرد.

به عنوان مثال، در حفره هشت‌وجهی با قرار گرفتن کاتیونی که حداکثر شعاع ممکن را برای تماس با آنیون‌ها داشته باشد، در مرکز حفره یک شکل هندسی به صورت زیر پدید می‌آید:



$$\begin{cases} \hat{A} = 90^\circ \\ AB = AC \Rightarrow \hat{B} = \hat{C} = 45^\circ \\ \text{اضلاع: } AB = AC = 2r_- \\ \text{وتر: } BC = 2r_- + 2r_+ \end{cases}$$

با اتصال مراکز آنیونی در مثلث  $ABC$  داریم:  
بنا به تعریف  $\sin$  و  $\cos$  یک زاویه داریم:

$$\frac{2r(-)}{2r(-) + 2r(+)} = \sin 45^\circ = \frac{\sqrt{2}}{2} = 0.707 \Rightarrow r(+)=\frac{(1-0.707)}{0.707}r(-) \Rightarrow r(+)=0.414r(-) \rightarrow \frac{r(+)}{r(-)}=0.414$$

به عبارت دیگر، می‌توان گفت حداکثر شعاع کاتیونی  $r(+)$  که می‌تواند در یک حفره  $O_h$  قرار گیرد، به شرطی که بین تمام یون‌ها در حفره حداقل تماس برقرار باشد، برابر  $0.414$  شعاع آنیون‌های سازنده آن حفره می‌باشند، یعنی:

$$\frac{r(+)}{r(-)} = 0.414 \text{ و } \text{Max } r(+)=0.414$$

در این صورت همان‌طور که در بحث رابطه نسبت‌های شعاعی  $\frac{r_c}{r_a}$  با عدد کوئوردیناسیون در جدول (۱) گفته شد، اگر  $0.414 \leq \frac{r_c}{r_a} < 0.732$  باشد با قرار گرفتن در حفره‌های هشت‌وجهی عدد کوئوردیناسیون کاتیون ۶ خواهد بود.

اگر شعاع کاتیون کمتر از  $0.414$  باشد، کاتیون در حفره‌های آنیونی چهاروجهی ( $T_d$ ) که کوچکتر می‌باشند، تماس و پایداری بهتری خواهند داشت. به همین طریق در یک حفره چهاروجهی ( $T_d$ ) نسبت شعاعی  $\frac{r(+)}{r(-)} = 0.225$  می‌باشد.

به این ترتیب در صورتی که  $0.225 \leq \frac{r(+)}{r(-)} \leq 0.414$  باشد، کاتیون‌ها حفره‌های چهاروجهی را ترجیح می‌دهند که در نتیجه عدد کوئوردیناسیون کاتیون نیز با قرار گرفتن در یک حفره چهاروجهی برابر ۴ خواهد بود.

برای نسبت‌های شعاعی بزرگ‌تر (به عنوان مثال  $\frac{r(+)}{r(-)} = 0.733$ )، با بزرگ‌تر شدن کاتیون نسبت به آنیون، کاتیون می‌تواند تعداد آنیون بیشتری را پیرامون خود جای دهد. پس عدد کوئوردیناسیون آن بالاتر رفته و برابر ۸ می‌باشد.

در نسبت‌های شعاعی برابر کاتیون با آنیون، یعنی در شرایط  $\frac{r(+)}{r(-)} = 1$  (مانند جامدات فلزی که در آن‌ها فقط با اتم‌های یک اندازه فلزی سروکار داریم)

عدد کوئوردیناسیون ۱۲ در سیستم ترجیح داده می‌شود.

کج مثال ۱۱: در کدام یک از ساختارهای زیر برای اتم‌های یکسان، درصد فضای خالی بیشتر است؟

fcc (۱)      bcc (۲)      ccp (۳)      hcp (۴)

پاسخ: گزینه «۲» ساختار bcc، یا ساختار مکعبی مرکز پر، body center cubic، ساختاری نیمه انباشته بوده و در شرایط یکسان بیشترین درصد فضای خالی را دارد. انباشتگی این سیستم مکعبی با محاسبه معادل ۹۲ درصد انباشتگی سیستم مکعبی ccp می‌باشد.

کج مثال ۱۲: در سیستم‌های انباشتگی fcc و bcc در بلور فلزات عدد کوئوردیناسیون هر اتم فلز به ترتیب چند می‌باشد؟

(۱) ۸, ۶      (۲) ۱۰, ۸      (۳) ۱۲, ۱۰      (۴) ۸, ۱۲

پاسخ: گزینه «۴» در سیستم‌های fcc که معادل سیستم ccp است و نیز در سیستم hcp (که هر سه سیستم، سیستم انباشته نامیده می‌شوند)، عدد کوئوردیناسیون فلز ۱۲ می‌باشد. در سیستم نیمه انباشته bcc عدد کوئوردیناسیون ۸ می‌باشد. به این ترتیب پاسخ صحیح گزینه (۴) می‌باشد.

کج مثال ۱۳: در سلول واحد از سیستم انباشته ccp به ترتیب از چپ به راست، چند حفره چهاروجهی  $T_d$  و چند حفره هشت‌وجهی  $O_h$  وجود دارد؟

(۱) ۸, ۶      (۲) ۶, ۸      (۳) ۴, ۸      (۴) ۴, ۶

پاسخ: گزینه «۳» سیستم ccp معادل سیستم fcc می‌باشد. در این سیستم مکعبی مرکز وجوه پر، ۸ حفره چهاروجهی و نصف این مقدار، حفره هشت‌وجهی داریم.

کج مثال ۱۴: ترتیب مقدار کسر انباشتگی (نسبت حجم ذرات به حجم سلول واحد) در کدام مورد زیر درست است؟ (سراسری ۸۸)

(۱) مکعبی مرکز وجوه پر > مکعبی مرکز پر > مکعبی ساده  
(۲) مکعبی ساده > مکعبی مرکز پر > مکعبی مرکز وجوه پر  
(۳) مکعبی مرکز وجوه پر = مکعبی مرکز پر = مکعبی ساده  
(۴) مکعبی ساده > مکعبی مرکز وجوه پر > مکعبی مرکز پر

پاسخ: گزینه «۲» بیشترین تراکم مربوط به سیستم مکعبی مرکز وجوه پر و کمترین تراکم را سیستم تبلور مکعبی ساده دارد.

کج مثال ۱۵: در مقایسه آرایش انباشته مکعبی (ccp) و آرایش انباشته شش‌ضلعی (hcp) برای اتم‌های یک اندازه مانند فلزات کدام گزینه صحیح است؟

(۱) عدد کوئوردیناسیون فلز در آرایش مکعبی (ccp) برابر ۱۲ و در آرایش شش‌ضلعی (hcp) برابر ۸ می‌باشد.  
(۲) عدد کوئوردیناسیون در آرایش مکعبی (ccp) برابر ۱۲ و در آرایش شش‌ضلعی (hcp) برابر ۶ می‌باشد.  
(۳) نحوه قرار گرفتن لایه‌های اتم‌ها، تفاوت اصلی این دو آرایش فشرده می‌باشد.  
(۴) درصد فضای خالی بین اتم‌ها در این دو نوع آرایش با یکدیگر متفاوت است.

پاسخ: گزینه «۳» عدد کوئوردیناسیون فلز در هر دو آرایش یکسان و برابر ۱۲ می‌باشد. در نتیجه گزینه‌های (۱) و (۲) غلط هستند. درصد فضای خالی بین اتم‌ها نیز در چنین حالتی یکسان می‌باشد. در نتیجه گزینه (۴) نیز غلط می‌باشد. به طور کلی می‌توان گفت تفاوت اصلی این دو آرایش فشرده در نحوه قرار گرفتن لایه‌های اتم‌ها می‌باشد.

کج مثال ۱۶: به ترتیب از راست به چپ تعداد حفره‌های هشت‌وجهی و چهاروجهی در سیستم انباشته مکعبی (fcc) چیست؟ (سراسری ۸۰)

(۱) ۸ و ۸      (۲) ۴ و ۸      (۳) ۴ و ۸      (۴) ۴ و ۴

پاسخ: گزینه «۲» در سیستم انباشته مکعبی (fcc) تعداد حفره‌های چهاروجهی دو برابر هشت‌وجهی است.

کج مثال ۱۷: فلز نیکل دارای سلول واحد از نوع مکعبی مرکز وجوه پر (fcc) است. هر اتم نیکل با چند نیکل دیگر در تماس است؟ (سراسری ۸۰)

(۱) ۴      (۲) ۶      (۳) ۸      (۴) ۱۲

پاسخ: گزینه «۴» عدد کوئوردیناسیون برای ساختار مکعبی مرکز وجوه پر (fcc)، ۱۲ است.



مثال ۱۸: جسمی دارای یون‌های A، B و C در بلور سلول واحد است. یون‌های A در گوشه‌ها، یون‌های B در مرکز وجه‌ها و یون‌های C در وسط یال‌ها قرار گرفته‌اند. فرمول بسته این جسم چیست؟ (سراسری ۹۴)

$$ABC \quad (1) \quad A_4B_3C_3 \quad (2) \quad AB_3C_3 \quad (3) \quad A_4B_3C_6 \quad (4)$$

پاسخ: گزینه «۳» براساس محاسبه سهم هر یک از یون‌ها در نقاط مختلف شبکه بلوری می‌توان نسبت به استوکیومتری بین آن‌ها پی برد. برای محاسبه تعداد (سهم) یون‌ها در یک سلول واحد قواعدی وجود دارد:

۱- یونی که در سلول واحد (مرکز سلول) قرار دارد، سهم ۱ را دارد. ۲- یونی که در وجوه سلول واحد قرار دارد، متعلق به دو سلول واحد است و به هر کدام سهم  $\frac{1}{2}$  تعلق می‌گیرد. ۳- یونی که در یال واقع شده است به چهار سلول واحد تعلق دارد و سهم  $\frac{1}{4}$  دارد. ۴- یونی که در رأس سلول واحد قرار دارد، به هشت سلول واحد

$$A(\text{گوشه‌ها}): 8 \times \frac{1}{8} = 1$$

تعلق دارد و سهم  $\frac{1}{8}$  دارد. بنابراین برای یون‌های A، B و C می‌توان محاسبه کرد:

$$B(\text{مرکز وجوه}): 6 \times \frac{1}{2} = 3 \quad \Rightarrow \quad \boxed{AB_3C_3} \quad \text{فرمول}$$

$$C(\text{وسط یال‌ها}): 12 \times \frac{1}{4} = 3$$

مثال ۱۹: اگر در یک سلول واحد مکعبی، کاتیون‌ها در چهار رأس و دو تا در مرکز و آنیون‌ها در مراکز  $\frac{1}{3}$  وجوه و وسط  $\frac{1}{4}$  یال‌ها باشند، فرمول ترکیب کدام است؟ (سراسری ۹۵)

$$AX_3 \quad (1) \quad A_5X_4 \quad (2) \quad A_7X_4 \quad (3) \quad A_3X_6 \quad (4)$$

پاسخ: گزینه «۲» با توجه به اینکه سلول واحد مکعبی است، داریم: از ۶ کاتیون موجود در این سلول واحد، ۴ کاتیون در رأس‌ها و ۲ کاتیون در مرکز قرار دارند؛ بنابراین سهم کاتیون‌ها در سلول واحد مکعبی برابر است با:

$$4 \times \frac{1}{8} + 2 \times 1 = 2/5$$

سلول واحد مکعبی دارای ۱۲ یال و ۶ وجه می‌باشد؛ بنابراین آنیون‌ها در مرکز  $\frac{1}{3}$  وجوه یعنی دو تا آنیون در مرکز دو وجه و وسط  $\frac{1}{4}$  یال یعنی چهار آنیون

در وسط ۴ یال قرار می‌گیرند. بنابراین سهم آنیون‌ها در این سلول واحد برابر است با:

$$(4 \times \frac{1}{4}) + (2 \times \frac{1}{3}) = 2$$

در نتیجه واحد فرمولی به صورت  $A_{2/5}X_2$  درمی‌آید که اگر به اعداد صحیح تبدیل شود به صورت  $A_2X_5$  در می‌آید.

مثال ۲۰: سلول واحد ترکیبی شامل اتم‌های A، B، C و D از نوع مکعبی است. اتم‌های A در  $\frac{3}{4}$  رئوس مکعب، اتم‌های B در مراکز سه وجه از وجوه مکعب، اتم‌های C در  $\frac{1}{4}$  یال‌ها و اتم‌های D در مرکز مکعب قرار دارند. فرمول این ترکیب کدام است؟ (سراسری ۹۶)

$$A_7B_6C_3D_3 \quad (1) \quad A_7B_6C_4D_3 \quad (2) \quad A_7B_6C_4D_4 \quad (3) \quad A_7B_6C_4D_4 \quad (4)$$

پاسخ: گزینه «۴» آنیون‌ها و کاتیون‌ها برحسب اینکه در چه سلول واحد و کدام موقعیت قرار گرفته‌اند، می‌توانند سهم خاصی داشته باشند. از آنجایی که سهم سلول واحد با نسبت استوکیومتری رابطه مستقیم دارد، با استفاده از سهم سلول واحد، فرمول جامد یونی را تعیین می‌کنیم. بنابراین تعیین سهم سلول واحد یون‌ها اهمیت زیادی دارد. الف) تعیین Z در سیستم بلوری مکعبی یا تتراگونالی:

$$Z \begin{cases} Z = 1 & \text{داخل سلول} \\ Z = \frac{1}{2} \times 6 = 3 & \text{کل وجوه} \rightarrow \text{روی وجوه} \\ Z = \frac{1}{4} \times 12 = 3 & \text{کل} \rightarrow \text{روی یال} \\ Z = \frac{1}{8} \times 8 = 1 & \text{رئوس} \rightarrow \text{هر رأس} \end{cases}$$

$$Z = 1 \quad \text{فقط} \rightarrow \text{مکعبی ساده - تتراگونالی ساده}$$

$$Z = 1 + 1 = 2 \quad \text{رئوس} \rightarrow \text{bcc - تتراگونالی مرکز}$$

$$Z = 1 + 3 = 4 \quad \text{رئوس} \rightarrow \text{مکعبی مرکز وجوه (fcc)}$$

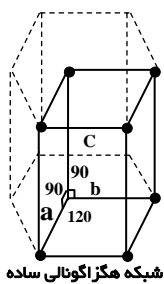
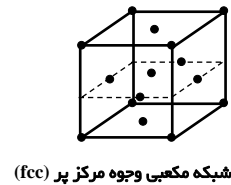
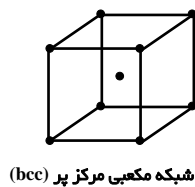
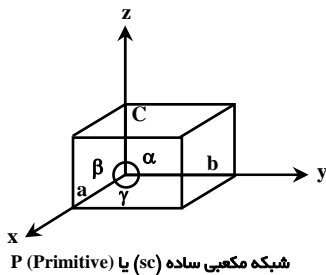
با توجه به مطالب فوق برای ترکیب داده شده خواهیم داشت:

$$\left. \begin{array}{l} A_{\text{رئوس}}: \frac{3}{4} \times 8 \times \frac{1}{8} = \frac{3}{4} \\ B_{\text{وجوه}}: 3 \times \frac{1}{2} = \frac{3}{2} \\ C_{\text{یال}}: \frac{1}{3} \times 12 \times \frac{1}{4} = 1 \\ D_{\text{مرکز}}: 1 \end{array} \right\} A_{\frac{3}{4}} B_{\frac{3}{2}} C_1 D_1 \xrightarrow{\times 4} A_3 B_6 C_4 D_4$$

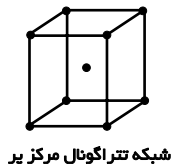
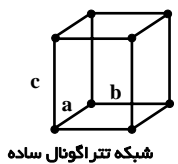
## انواع شبکه‌های بلور

همان‌طور که گفته شد، به مجموعه‌ای از نقاط که بیان‌گر مواضع ذرات (همچون کاتیون‌ها و آنیون‌ها) در فضای سه‌بعدی می‌باشد، شبکه بلور گفته می‌شود و سلول واحد کوچکترین بخش تشکیل‌دهنده یک شبکه بلوری (با ابعاد  $a, b, c$  و زوایای  $\alpha, \beta, \gamma$ ) می‌باشد. در یک جامد یونی برحسب اینکه کاتیون‌ها و آنیون‌ها در چه مواضعی از سلول واحد قرار می‌گیرند، شبکه‌های بلوری مختلفی به وجود می‌آیند. این شبکه‌های بلوری برحسب تقارن در هفت دسته یا سیستم طبقه‌بندی می‌شوند که این هفت سیستم نیز به صورت ۱۴ شبکه می‌باشند. این شبکه‌ها که شبکه‌های برآوه یا براویس (Bravais) هم خوانده می‌شوند، عبارتند از:

۱- سیستم مکعبی: ویژگی‌های سلول واحد  $\left. \begin{array}{l} a = b = c \\ \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \end{array} \right\}$  ← شبکه‌های مکعبی ساده، مکعبی مرکز پر و مکعبی وجوه مرکز پر

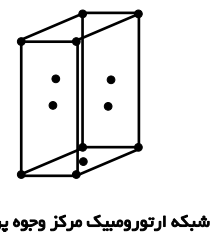
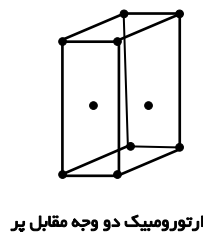
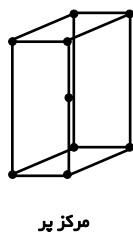
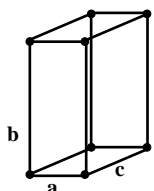


۲- سیستم هگزاگونالی: ویژگی‌های سلول واحد  $\left. \begin{array}{l} a = b \neq c \\ \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ \end{array} \right\}$  ← شبکه ساده



۳- سیستم تتراگونالی: ویژگی‌های سلول واحد  $\left. \begin{array}{l} a = b \neq c \\ \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \end{array} \right\}$  ← شبکه‌های تتراگونالی ساده، مرکز پر

۴- سیستم ارتورومبیک: ویژگی‌های سلول واحد  $\left. \begin{array}{l} a \neq b \neq c \\ \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \end{array} \right\}$  ← شبکه‌های ارتورومبیک ساده، مرکز پر، مرکز وجوه پر، دو وجه متقابل پر







# مدرسان شریف

## فصل چهارم

### «پیوندهای شیمیایی»

در مولکول‌ها، اتم‌ها به تعداد معین و مشخص به یکدیگر متصل شده و تشکیل پیوند شیمیایی می‌دهند. این پیوندها دارای خواص و مشخصه‌هایی همچون طول پیوند، انرژی پیوند، زوایای پیوندی و ... می‌باشند. تئوری یا نظریه پیوند باید قادر به پاسخگویی و توجیه این مشخصه‌ها از یک مولکول به مولکول دیگر و نیز پیش‌بینی مشخصه‌هایی دیگر همچون ساختار یک مولکول، تعداد پیوندهایی که هر اتم در مولکول‌های مختلف می‌تواند ایجاد کند، خواص مغناطیسی، قطبیت مولکول و ... باشد. مانند پاسخ به پرسش‌هایی مثل چرا گوگرد (S) در بعضی مولکول‌ها ۴ پیوند و در بعضی دیگر ۶ پیوند ایجاد می‌کند؟ چرا یون سولفات  $\text{SO}_4^{2-}$  چهاروجهی می‌باشد؟

با استفاده از مکانیک کوانتومی و حل کمتی معادله شرودینگر، در مواردی می‌توان این توضیحات را فراهم ساخت. اما برای مولکول‌های معدنی به دلیل پیچیدگی مولکول‌ها، این محاسبات بسیار پیچیده بوده و در اغلب موارد باید از تقریب‌ها و توصیف‌های کیفی استفاده کرد، به همین دلیل در شیمی معدنی برخلاف شیمی آلی که در این زمینه ساده‌تر می‌باشد، برای توجیه پیوندها، ساختارها و خواص مولکولی احتیاج به نظریات پیوندی کامل‌تر و جامع‌تری داریم تا بتوانیم پدیده‌ها و موضوعات بیشتری را توضیح دهیم.

در ابتدا، برای پیوندهای شیمیایی تئوری‌های ساده‌ای همچون تئوری ساختارهای نقطه‌ای لوئیس، تئوری دافعه جفت الکترون‌های لایه والانس (VSEPR) و نظریه پیوند ظرفیت (VBT) ارائه می‌گردد که تصاویر تقریبی از شکل‌های کلی و قطبیت مولکول‌ها را ایجاد می‌کنند؛ به طوری که در این زمینه هنوز کاملاً مفید می‌باشند. ایده‌های این تئوری‌های ساده‌تر نقطه شروعی برای روش‌های بررسی جدید نظریه پیشرفته‌تر اوربیتال مولکولی (MOT) Molecular Orbital Theory می‌باشند که دقیق‌ترین نظریه در بررسی خواص پیوندها و اوربیتال‌ها و در نتیجه مولکول‌ها، فراهم می‌سازد. امروزه در اکثر مباحث مربوط به پیوندها از رویکرد اوربیتال مولکولی استفاده می‌شود، هر چند که روش‌های ساده‌تری همچون تئوری پیوند ظرفیت نیز کاربردهای خاص خود را دارد.

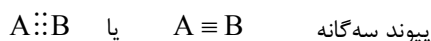
### درسنامه (۱): آنچه از کنار هم قرار گرفتن اتم‌ها باید بدانیم



#### نظریه لوئیس

در سال ۱۹۱۶ لوئیس برای ترسیم و تفهیم پیوند در مولکول‌ها از طرح‌های الکترون - نقطه‌ای استفاده کرد. براساس نظریه لوئیس، بین دو اتم وقتی پیوند شیمیایی به وجود می‌آید که دو الکترون یعنی یک جفت الکترون به اشتراک گذاشته شود. در بعضی مولکول‌ها نیز حضور زوج الکترون غیرپیوندی (L.P) روی اتم‌ها ضروری می‌باشد.

در آن زمان هیچ توجیه مناسبی برای این موضوع که چرا برای تشکیل یک پیوند فقط دو الکترون و نه بیشتر به کار می‌رود، وجود نداشت. براساس نظریه لوئیس، دو جفت الکترون که بین دو اتم مجاور به اشتراک گذاشته می‌شوند، یک پیوند تشکیل داده که به آن پیوند کووالانسی می‌گویند و در طرح‌های ساختاری لوئیس با یک خط نشان داده می‌شود.



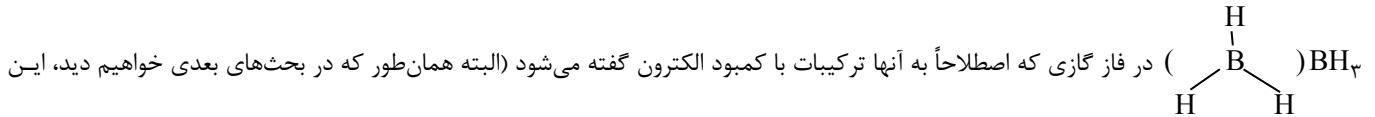
الکترون‌های غیرمشترک لایه والانس در اتم‌ها را زوج الکترون غیرپیوندی یا آزاد (lp) lone pair و جفت الکترون‌های پیوندی را Bonding pair می‌نامند. جفت الکترون‌های ناپیوندی یا آزاد مستقیماً در تشکیل پیوند شیمیایی نقشی ندارند، اما به دلیل اینکه امروزه می‌دانیم در تعیین شکل نهایی مولکول بسیار تأثیر گذارند، به هیچ وجه نباید نادیده گرفته شوند.



### قانون هشت تایی Octet Rule:

لویس متوجه شد که در اکثر مولکولها، هر اتم می‌تواند هشت الکترون در لایه والانس یا ظرفیت خود جای دهد. لذا وی اظهار داشت: هر اتم تا آن حد الکترون اشتراکی می‌پذیرد و پیوند ایجاد می‌کند که در نهایت لایه والانس خود را به هشت الکترون یعنی به آرایش لایه والانس گاز نجیب هم‌دوره خود ( $ns^2, np^6$ ) برساند (اتم هیدروژن H فقط با دو الکترون به آرایش گاز نجیب بعد از خود یعنی هلیم He می‌رسد).

این قاعده هشت الکترونی لایه والانس، اساس ساختارهای لویس را پی‌ریزی می‌کند. البته اتم‌هایی که کمتر از چهار الکترون در لایه والانس خود دارند، هشت تایی یا اکتت (octet) آنها در لایه والانس کامل نمی‌شود؛ مانند اتم‌های برلیوم Be و بور B در مولکول‌های  $(H-Be-H)BeH_4$  و



### ترسیم ساختارهای لویس

ابتدا باید متذکر شد که کلاً قواعد لویس قادر به پیش‌بینی دقیق ساختار مولکول نمی‌باشند و در بسیاری از مسائل همچون نحوه اتصال اتم‌ها و ترتیب قرار گرفتن آنها در یک مولکول و یا اینکه در مولکول کدام اتم، عنصر مرکزی می‌باشد و نیز تأثیر جفت الکترون‌های غیرپیوندی ( $lp$ ) بر زوایای پیوندی و خمیدگی مولکول و مسائلی دیگر از این دست، نمی‌تواند اظهار نظر کند. امروزه می‌دانیم:

- در یک مولکول، اتمی که کمترین الکترونگاتیوی را دارد، اتم یا عنصر مرکزی می‌باشد، مانند اتم P در  $H_3PO_4$  یا اتم C در  $CO_2$  و اتم S در  $SO_4^{2-}$ .  
- وجود جفت الکترون‌های غیرپیوندی ( $lp$ ) بر روی اتم مرکزی سبب تغییر در زوایای پیوندی می‌شود. به عنوان مثال در مولکول‌های  $SO_2$  و  $NO_2$  به دلیل حضور جفت الکترون‌های آزاد ( $lp$ ) بر روی اتم‌های N و S این مولکول‌ها به فرم خطی نبوده و در ترسیم ساختار لویس آنها باید اثر دافعه این جفت الکترون‌های آزاد را نیز در نظر گرفت.

مراحل ترسیم ساختار لویس برای یک ترکیب به ترتیب زیر می‌باشد:

- ۱- اتمی را که کمترین الکترونگاتیوی دارد، به عنوان عنصر مرکزی انتخاب کرده و اتم‌ها را به ترتیبی که به یکدیگر متصل هستند با پیوندهای ساده بین اتم‌ها به یکدیگر متصل می‌کنیم (تئوری لویس در این مورد نمی‌تواند اظهار نظر کند و نحوه اتصال اتم‌ها به طریق دیگری تعیین می‌شوند).
- ۲- تعداد کل الکترون‌های لایه والانس یک مولکول را از جمع زدن الکترون‌های والانس کلیه اتم‌های تشکیل‌دهنده مولکول محاسبه می‌نماییم. در یون‌ها نیز به ازای هر بار منفی، یک الکترون اضافه و به ازای هر بار مثبت، یک الکترون از شمارش مجموع الکترون‌های لایه والانس کم می‌کنیم.
- ۳- هشت تایی (octet) کلیه اتم‌ها را کامل می‌کنیم به این صورت که:  
به ازای هر پیوند، دو الکترون ( $bp$ ) از مجموع الکترون‌های لایه والانس اتم‌ها کم کرده و بقیه الکترون‌های باقیمانده لایه والانس را به صورت جفت الکترون‌های غیرپیوندی ( $lp$ ) بین اتم‌ها تقسیم می‌کنیم تا هشت تایی اتم‌ها کامل شود. اگر الکترون‌های غیرپیوندی باقیمانده برای تکمیل هشت تایی اتم‌ها کافی نباشد، در این صورت از پیوندهای چندگانه در مولکول استفاده می‌کنیم.

#### ترسیم ساختار لویس مولکول دی اکسید کربن $CO_2$ :

(۱) عنصر مرکزی اتم کربن C می‌باشد، پس ترتیب قرار گرفتن اتم‌ها به صورت  $O-C-O$  است.

$$(۲) \text{ شمارش الکترون‌های والانس: } (جفت الکترون) \xrightarrow{\div 2} = ۸ = (۱ \times ۴) + (۲ \times ۶) = ۱۶ = \text{تعداد کل الکترون‌های والانس } CO_2$$

(۳) توزیع الکترون‌های والانس: از کل مجموع ۸ جفت الکترون والانس در مولکول  $CO_2$ ، ۲ جفت الکترون پیوندی برای اتصال اتم‌های کربن و اکسیژن استفاده شده و ۶ جفت الکترون باقی می‌ماند، اما چون برای به هشت تایی رساندن اتم‌ها کافی نیست و به ۸ جفت الکترون نیاز داریم، از پیوندهای چندگانه استفاده می‌کنیم، یعنی دو پیوند دوگانه بین اتم‌های O و C پس داریم:  $O=C=O$ . اکنون از ۶ جفت الکترون والانس که داشتیم، ۲ جفت آن برای مضاعف کردن پیوندها استفاده می‌شود و ۴ جفت باقیمانده نیز برای به هشت تایی رساندن اتم‌ها کافی است. چون بر روی اتم مرکزی C نیز جفت غیرپیوندی نداریم، مولکول به صورت خطی می‌باشد. در نهایت ساختار لویس مولکول  $CO_2$  چنین می‌شود:

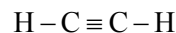
#### ترسیم ساختار لویس استیلن $C_2H_2$ :

(۱) ترتیب قرار گرفتن اتم‌ها:  $H-C-C-H$

(۲) شمارش الکترون‌های والانس:

$$\text{جفت الکترون} \xrightarrow{\div 2} = ۵ = (۲ \times ۱) + (۲ \times ۴) = ۱۰ = \text{تعداد کل الکترون‌های والانس}$$

۳) توزیع الکترون‌ها: از ۵ جفت الکترون والانس مولکول  $C_2H_2$ ، ۳ جفت آن برای تشکیل پیوندهای ساده بین اتم‌های C و H به کار می‌رود و دو جفت باقیمانده برای به هشت‌تایی رساندن اتم‌های کربن کافی نیست (اتم‌های H نیز با همین دو الکترون پیوند ساده با کربن به آرایش پایدار گاز نجیب بعد از خود He می‌رسند و احتیاجی به الکترون بیشتر ندارند). لذا از پیوند سه‌گانه بین دو اتم کربن برای تکمیل هشت‌تایی اتم‌های C استفاده می‌کنیم، در نتیجه ساختار لوئیس  $C_2H_2$  به صورت روبه‌رو می‌باشد:



### بار قراردادی (F.C) Formal Charge:

در یون‌ها، بار منفی یا مثبت، عموماً به کل ترکیب تعلق دارد. با این حال در بعضی موارد برای برخی کاربردها، مفهوم بار قراردادی تعریف می‌شود که می‌توان براساس آن بار ظاهری یا قراردادی را بر روی هر اتم در یک ترکیب مشخص کرد. به عبارت دیگر بار قراردادی، بار الکترونی ظاهری هر اتم در مولکول براساس ساختار الکترون - نقطه‌ای می‌باشد.

لازم به ذکر است بار قراردادی اتم‌ها در مولکول، مقیاسی برای هر نوع بار واقعی روی اتم‌ها نمی‌باشد و فقط وسیله‌ای برای تعیین تشکیل پیوند است. بار قراردادی روی اتم در یک ترکیب برابر است با تعداد الکترون‌های والانس اتم در حالت آزاد، منهای تعداد الکترون‌های اتم در مولکول. تعداد الکترون‌های اتم در مولکول نیز برابر است با تعداد الکترون‌های غیرپیوندی (lp) بر روی اتم به علاوه نصف الکترون‌های پیوندی بر روی اتم.

$$\text{تعداد الکترون‌های والانس اختصاص یافته به اتم در ترکیب} - \text{تعداد الکترون‌های والانس اتم آزاد} = (F.C) \text{ بار قراردادی روی اتم}$$

به عبارت دیگر می‌توان گفت:

$$\left[ \text{نصف تعداد الکترون‌های پیوندی (bp) اتم} + \text{الکترون‌های غیرپیوندی (lp) اتم} \right] - \text{تعداد الکترون‌های والانس اتم آزاد} = (F.C) \text{ بار قراردادی روی اتم}$$

لازم به ذکر است هرچند بار قراردادی اتم‌ها الزاماً باری واقعی نمی‌باشد، اما مجموع بارهای قراردادی روی اتم‌های یک ترکیب برابر بار کل یک مولکول یا یون است:

$$\text{مجموع بارهای قراردادی روی اتم‌های مولکول یا یون} = \text{بار روی مولکول یا یون}$$

مقدار بار واقعی روی اتم‌ها در مولکول به اختلاف الکترونگاتیوی اتم‌ها بستگی دارد. کاربرد بار قراردادی در مواردی همچون تعیین پیوند زمانی که چندین امکان وجود داشته باشد، حذف شکل‌ها و فرم‌های نامحتمل در بررسی ساختارهای رزونانسی، پیشنهاد پیوندهای چندگانه به غیر از مواردی که قاعده هشت‌تایی ایجاب می‌کند و تعیین برخی فرم‌های پایدارتر در ترکیباتی که دارای چندین ساختار محتمل و ممکن می‌باشند. به عنوان مثال در ترسیم ساختارهای لوئیس، ساختارهایی پایدارتر و مطلوب‌ترند که:

۱- حداقل بار قراردادی ممکن روی اتم‌ها، در آن ساختار وجود داشته باشد.

۲- بارهای قراردادی منفی روی عناصر الکترونگاتیوتر قرار داشته باشند (یا بار قراردادی مثبت روی عنصر الکترونگاتیوتر نباشد).

۳- دو بار هم‌نام کنار یکدیگر قرار نگیرند.

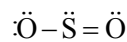
### ترسیم ساختار لوئیس برای مولکول $SO_2$ :

(۱) اتم گوگرد (S) با الکترونگاتیویته کمتر از اکسیژن (O) عنصر مرکزی بوده و به ترتیب قرار گرفتن اتم‌ها به صورت مقابل داریم: O-S-O

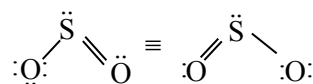
$$(۲) \text{ شمارش الکترون‌های والانس: (جفت الکترون والانس) } = 9 \rightarrow \overset{+2}{\text{}} = 18 \text{ (الکترون)} = (2 \times 6) + (1 \times 6) = \text{تعداد کل الکترون‌های والانس}$$

(۳) توزیع الکترون‌ها:

با توجه به قسمت (۱) می‌بینیم که برای به هشت‌تایی رساندن هر سه اتم، ۸ جفت الکترون دیگر احتیاج داریم، در حالی که از کل ۹ جفت الکترون والانسی که در مولکول  $SO_2$  وجود دارد، ۲ جفت آن برای اتصال و پیوند بین اتم‌ها به کار رفته است و ۷ جفت باقیمانده، یک جفت کمتر از مقدار جفت الکترون مورد نیاز برای به هشت‌تایی رساندن اتم‌هاست؛ لذا از یک پیوند دوگانه استفاده می‌کنیم و سپس اتم‌ها را با جفت الکترون‌های باقیمانده (۶ جفت) به هشت‌تایی می‌رسانیم. در این صورت ساختار مقابل به دست می‌آید:



همان‌طور که گفتیم تئوری و طرح‌های لوئیس قادر به پیش‌بینی ساختار و شکل مولکول نمی‌باشد، اما فراتر از طرح‌های لوئیس می‌دانیم که جفت الکترون غیرپیوندی بر روی عنصر مرکزی (S) مولکول را از فرم خطی خارج ساخته و مولکول خمیده یا زاویه‌دار می‌باشد.



یعنی ساختار این مولکول به صورت مقابل می‌شود:

حال می‌توان بار قراردادی روی اتم‌ها را برای این مولکول محاسبه کرد:

$$\left[ \frac{\text{تعداد الکترون پیوندی اتم}}{۲} + \text{تعداد الکترون غیرپیوندی اتم} \right] - \text{تعداد الکترون‌های والانس اتم آزاد} = (F.C) \text{ بار قراردادی روی اتم}$$

## نمودارهای ترازهای انرژی اوربیتال‌های مولکولی

از هر دیاگرام یا نمودار ترازهای انرژی اوربیتال‌های مولکولی (MO) اطلاعات زیر به دست می‌آید:  
 ۱- مرتبه یا درجه پیوند (Bond Order): مرتبه پیوند از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\text{مرتبه پیوند (B.O)} = \frac{(n_b) - (n_a)}{2}$$

تعداد الکترون‌های ضدپیوندی - تعداد الکترون‌های پیوندی

به طور کلی هر چه مرتبه پیوند بیشتر باشد، پیوند قوی‌تر و در نتیجه طول پیوند کمتر می‌باشد.

\* تذکر ۳: اگر مرتبه پیوند صفر باشد، به این معنی است که اصلاً پیوندی تشکیل نمی‌شود.

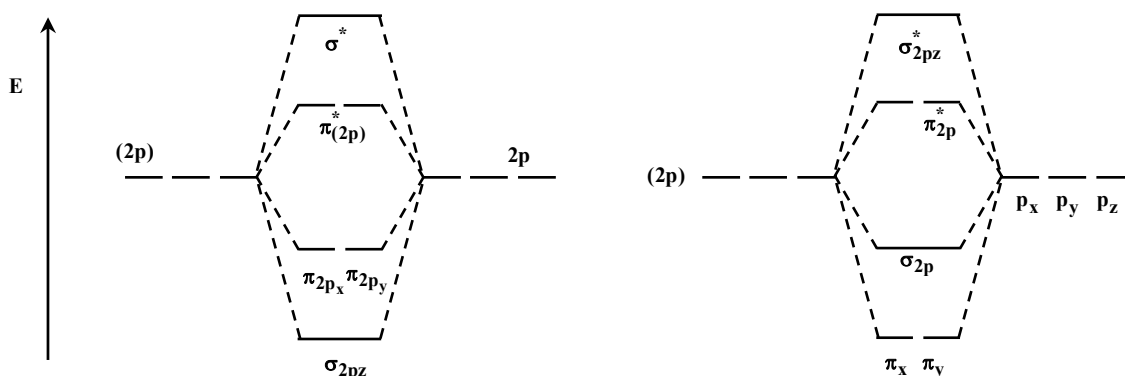
۲- اوربیتال‌های HOMO و LUMO: به بالاترین اوربیتال مولکولی پر شده در ترازهای اوربیتال مولکولی، اوربیتال HOMO (Highest Occupied MO) و به پایین‌ترین اوربیتال مولکولی خالی، اوربیتال LUMO (Lowest Unoccupied MO) گفته می‌شود.

۳- خصوصیت مغناطیسی: اگر در ترازهای اوربیتال‌های مولکولی، الکترون‌ها همگی به صورت جفت‌شده باشند، مولکول حاصله دیامغناطیس و اگر الکترون‌های جفت نشده یا منفرد هم داشته باشیم، مولکول حاصله پارامغناطیس خواهد بود.

## دیاگرام‌های MO برای مولکول‌های دو اتمی جور هسته ۱۴ الکترون و کمتر

در آرایش‌های الکترونی مولکولی دارای ۱۴ الکترون و کمتر، امکان همپوشانی جانبی اوربیتال‌های اتمی (ایجاد پیوند  $\pi$ ) بیشتر از امکان همپوشانی محوری اوربیتال‌های اتمی (ایجاد پیوندهای  $\sigma$ ) می‌باشد. در نتیجه سطح انرژی اوربیتال‌های مولکولی  $\pi_x, \pi_y$  از اوربیتال مولکولی  $\sigma_{pz}$  کمتر است، به عبارت دیگر این اوربیتال‌ها پایین‌تر از اوربیتال  $\sigma_{pz}$  در دیاگرام قرار گرفته و در نتیجه زودتر پر می‌شوند. این حالت از مولکول دو اتمی بور ( $B_2$ ) به بعد که اوربیتال‌های  $\pi_x$  و  $\pi_y$  درگیر می‌شوند، تا مولکول  $N_2$  (با ۱۴ الکترون در لایه والانس) نمایان است (دیاگرام (۱)).

از حالت آرایش الکترونی مولکولی بیش از ۱۴ الکترون، همچون  $O_2$  با ۱۶ الکترون، به حالت عادی بازمی‌گردیم؛ چرا که در حالت تقارن مولکولی همپوشانی محوری بر همپوشانی جانبی ارجحیت دارد. به عبارت دیگر، سطح انرژی پیوندهای  $\sigma_{pz}$  پایین‌تر از پیوندهای  $\pi_x$  و  $\pi_y$  بوده و در نتیجه ابتدا پیوند  $\sigma$  و سپس پیوند  $\pi$  تشکیل می‌شود (دیاگرام (۲)). البته در توجیه اثرات فوق، استدلال‌های دیگری نیز وجود دارد، به این ترتیب که مولکول از  $Li_2$  تا  $N_2$ ، ترازهای اوربیتال‌های اتمی  $s$  و  $p_z$ ، اتم‌ها به یکدیگر نزدیک بوده و امکان همپوشانی بین اوربیتال‌های اتمی  $s$  و  $p_z$  وجود دارد، در نتیجه اوربیتال مولکولی  $\sigma_{pz}$  که به دلیل همپوشانی اوربیتال‌های  $s$  و  $p_z$  کمی خصلت ضدپیوندی دارد، بالاتر از اوربیتال‌های  $\pi_x$  و  $\pi_y$  قرار می‌گیرد. اما در مولکول‌های  $O_2$  و  $F_2$  فاصله ترازهای  $s$  و  $p$  زیاد بوده و امکان همپوشانی وجود ندارد، لذا  $\sigma_{pz}$  پایین‌تر از اوربیتال‌های  $\pi_x$  و  $\pi_y$  قرار می‌گیرد.



دیاگرام (۲) - ترازهای اوربیتال‌های مولکولی مولکول‌های  $O_2, F_2$  (بیشتر از ۱۴ الکترون)

دیاگرام (۱) - ترازهای اوربیتال‌های مولکولی مولکول‌های  $N_2, C_2, B_2$  (با کمتر از ۱۴ الکترون)

## دیاگرام اوربیتال‌های مولکولی دو اتمی جور هسته

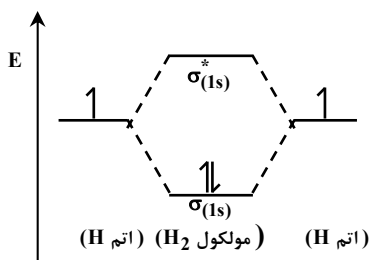
مولکول  $H_2$ :

دیاگرام‌های اوربیتال‌های مولکولی، اطلاعات زیر را به ما می‌دهند:

$$\text{B.O} = \frac{n_b - n_a}{2}$$

الف- مرتبه پیوند:

$$\text{مرتبه پیوند} = \frac{2 - 0}{2} = 1 \Rightarrow H-H \text{ (یک پیوند سیگما)}$$





ب. LUMO و HOMO:

در مولکول  $H_2$ : HOMO =  $\sigma_{(1s)}$

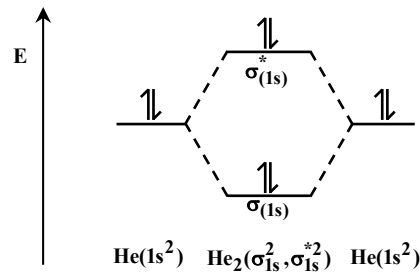
LUMO =  $\sigma_{(1s)}^*$

ج. خصوصیت مغناطیسی: مولکول  $H_2$  دیامغناطیس می‌باشد.

مولکول  $He_2$ :

اگر چنین مولکولی تشکیل شود، به صورت مقابل خواهد بود:  
مرتبه پیوند:

$$B.O = \frac{2-2}{2} = 0 \Rightarrow \text{پیوند تشکیل نمی‌شود (بدون پیوند)}$$



وقتی مرتبه پیوند صفر می‌باشد، یعنی به عبارت دیگر چنین مولکولی تشکیل نمی‌شود. لذا خاصیت مغناطیسی و... نیز برای آن نمی‌توان در نظر گرفت.

مولکول  $Li_2$ :

مشاهده می‌شود که ترسیم اوربیتال‌های مولکولی مربوط به لایه  $1s^2$  اتم‌ها که همگی پر می‌باشند، ضرورتی ندارد و ترسیم اوربیتال‌های مولکولی فقط لایه ظرفیت ( $2s^1$ ) کافی است.

الف - مرتبه پیوند:

$$B.O = \frac{4-2}{2} = 1 \Rightarrow \text{یک پیوند سیگما (Li-Li)}$$

ب. LUMO, HOMO:

HOMO:  $\sigma_{(2s)}$

LUMO:  $\sigma_{(2s)}^*$

ج. خاصیت مغناطیسی:

مولکول  $Li_2$  دیامغناطیس است.

د. آرایش الکترونی مولکول  $Li_2$  به این صورت می‌باشد:  $Li_2 : (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2$   
مولکول  $Be_2$ :

دیاگرام مولکول  $Be_2$  همانند  $Li_2$  است، با این تفاوت که  $\sigma_{2s}^*$  نیز کامل پر می‌شود. به عبارت دیگر:

$$Be_2 : (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 \Rightarrow B.O = \frac{4-4}{2} = 0 \text{ (در نتیجه به دلیل مرتبه پیوند صفر، چنین مولکولی تشکیل نمی‌شود).}$$

مولکول  $B_2$ :

با توجه به دیاگرام (۱) فقط ترازهای لایه دوم رسم می‌شوند:

آرایش الکترونی مولکول  $B_2$  چنین است:  $B_2 : \dots (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p_x})^1 (\pi_{2p_y})^1$

الف - مرتبه پیوند:

$$B.O = \frac{4-2}{2} = 1 \Rightarrow \text{یک پیوند } \pi \text{ (B-B)}$$

ب. LUMO و HOMO:

HOMO:  $\pi(2p)$

LUMO:  $\sigma(2p)$

ج. خاصیت مغناطیسی:

مولکول  $B_2$  به دلیل داشتن الکترون منفرد پارامغناطیس است.

\* تذکره ۴: توجه شود که در مولکول  $B_2$  پیوند از نوع  $\pi$  می‌باشد و نه  $\sigma$ ، زیرا اوربیتال‌های مولکولی  $\pi(2p)$  درگیر تشکیل پیوند می‌باشند.

کلمه مثال ۱۰: انرژی پیوند مولکول  $B_2$  حدود  $70 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$  است. اختلاف انرژی تقریبی بین اوربیتال‌های  $p$  و اوربیتال‌های مولکولی  $\pi_p$  چیست؟

(۲) بور یک جامد کووالانسی بوده و مولکول فوق وجود ندارد.

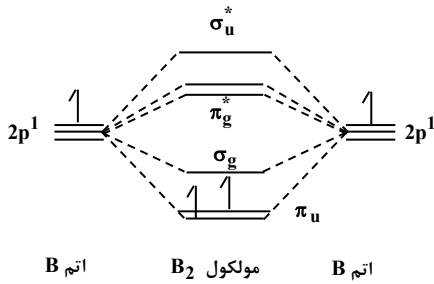
(۱) تعیین این اختلاف انرژی از روی داده فوق امکان‌پذیر نمی‌باشد.

$$70 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \quad (۴)$$

$$35 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \quad (۳)$$



پاسخ: گزینه «۳» آرایش الکترونی بور در لایه والانس به صورت  $2s^2 2p^1$  می‌باشد و نمودار ترازهای انرژی اوربیتالی آن به صورت زیر می‌باشد:



به طور تقریبی می‌توان گفت با توجه به نمودار ترازهای انرژی اوربیتال‌های اتمی B و انرژی اوربیتال‌های مولکولی  $B_2$ ، مقدار انرژی پیوند مولکول برابر مجموع کاهش انرژی اوربیتال‌های اتمی p مربوط به هر دو اتم B است؛ یعنی در هر اتم B، اوربیتال‌های اتمی p برای تشکیل اوربیتال مولکولی  $\pi_p$  به اندازه نصف انرژی پیوند (یعنی  $\frac{70}{2}$ ) کاهش سطح انرژی داشته‌اند (در مجموع دو اتم  $70 \frac{kcal}{mol}$ ). پس جواب صحیح گزینه (۳) می‌باشد.

$$B_2 : 2(p - \pi_p) = 70 \frac{kcal}{mol} \Rightarrow p - \pi_p = 35 \frac{kcal}{mol}$$

به عبارت دیگر می‌توان نوشت:

مولکول  $C_2$ :

آرایش کربن در لایه والانس به صورت  $(2s^2, 2p^2)$  C می‌باشد. با توجه به دی‌اگرم  $B_2$  (دی‌اگرم (۱)) آرایش مولکولی  $C_2$  چنین است:

$$C_2 : \dots(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 \Rightarrow B.O = \frac{6-2}{2} = 2 \quad (\text{در نتیجه پیوند دوگانه } C=C \text{ تشکیل می‌شود}).$$

الف - مرتبه پیوند: هر دو پیوند بین کربن‌ها در این مولکول از نوع  $\pi$  می‌باشند.  
ب - مولکول  $C_2$  دیامغناطیس است.

مثال ۱۱: براساس نظریه اوربیتال مولکولی، در کدام مولکول فقط پیوند  $\pi$  وجود دارد؟

- (۱)  $F_2$       (۲) NO      (۳)  $Li_2$       (۴)  $C_2$

پاسخ: گزینه «۴» نمودار اوربیتال مولکولی  $C_2$  کاملاً شبیه نمودار سؤال قبل است. با این تفاوت که دو الکترون کمتر داریم و بنابراین اوربیتال  $\sigma_{2p}$  خالی است. اوربیتال‌های پیوندی  $\sigma_{2s}, \sigma_{2s}^*$  به ترتیب، به وسیله اوربیتال‌های ضدپیوندی  $\sigma_{2s}^*$  و  $\sigma_{2s}$  خنثی می‌شوند. پس تنها اوربیتال‌های پیوندی واقعی اوربیتال‌های  $\pi_{2p}$  هستند که در کل ۴ الکترون دارند و مرتبه پیوند ۲ است. پس گزینه (۴) صحیح است. مولکول  $Li_2$  فقط شش الکترون دارد و پیوند آن  $\sigma$  است. مولکول  $F_2$  نیز فقط پیوند  $\sigma$  دارد و مولکول NO دارای هر دو نوع پیوند  $\sigma$  و  $\pi$  است.

مولکول  $N_2$ :

$$N_2 : \dots(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\sigma_{2p_z})^2$$

با توجه به دی‌اگرم  $C_2$ :

$$\Rightarrow B.O = \frac{8-2}{2} = 3 \Rightarrow N \equiv N \quad (2 \text{ پیوند } \pi \text{ و } 1 \text{ پیوند } \sigma \text{ تشکیل می‌شود}).$$

الف - مرتبه پیوند:

ب - مولکول دیامغناطیس است.

تذکره ۵: هرچه مرتبه پیوند بیشتر باشد، پیوند قوی‌تر (انرژی پیوند بیشتر) بوده و در نتیجه طول پیوند کوتاه‌تر خواهد شد.

مثال ۱۲: طول پیوند کدام یک از گونه‌های  $N_2^+, N_2, N_2^-$  کمتر می‌باشد؟

- (۱)  $N_2$       (۲)  $N_2^-$       (۳)  $N_2^+$       (۴)  $N_2^+ = N_2^- = N_2$

پاسخ: گزینه «۱» مرتبه پیوند  $N_2$  از بقیه گونه‌های مورد سؤال بیشتر، در نتیجه طول پیوند  $N_2$  از یون‌های  $N_2^+$  و  $N_2^-$  کمتر و قدرت پیوند آن بیشتر می‌باشد.

$$N_2 : \dots(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\sigma_{2p_z})^2 \Rightarrow B.O(N_2) = \frac{8-2}{2} = 3$$

$$N_2^+ : \dots(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\sigma_{2p_z})^1 \Rightarrow B.O(N_2^+) = \frac{7-2}{2} = 2.5$$

$$N_2^- : \dots(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p}^*)^1 \Rightarrow B.O(N_2^-) = \frac{8-3}{2} = 2.5$$

مولکول  $O_2$ :

برای مولکول  $O_2$  که بیش از ۱۶ الکترون دارد، دی‌اگرم حالت (۲) را داریم؛ یعنی همپوشانی محوری بر همپوشانی جانبی ارجح بوده و سطح انرژی اوربیتال مولکولی  $\sigma(2p)$  پایین‌تر از اوربیتال‌های  $\pi(2p_x), \pi(2p_y)$  می‌باشد. در نتیجه ابتدا پیوند  $\sigma$  و سپس پیوند  $\pi$  تشکیل می‌گردد.



آرایش الکترونی مولکول  $O_2$ :

$$O_2 : \dots (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_x}^*)^1 (\pi_{2p_y}^*)^1$$

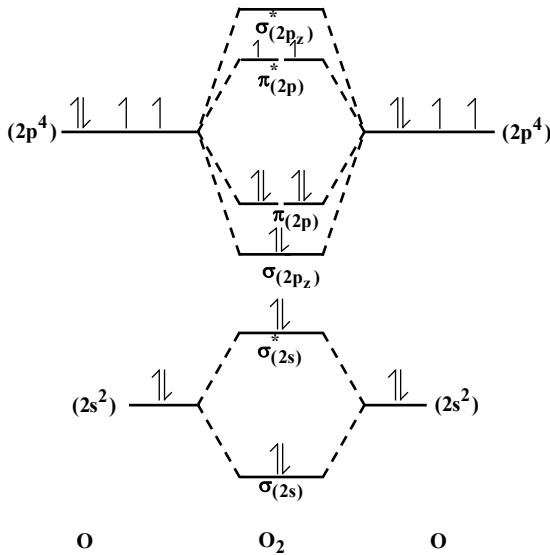
الف- مرتبه پیوند:

$$B.O_{(O_2)} = \frac{\lambda - \mu}{2} = \frac{8 - 4}{2} = 2 \Rightarrow O = O$$

(مولکول  $O_2$  دارای یک پیوند  $\sigma$  و یک پیوند  $\pi$ )

ب- خاصیت مغناطیسی:

مولکول  $O_2$  با داشتن الکترون‌های منفرد، پارامغناطیس است.



مثال ۱۳: گونه‌های  $O_2^+$ ,  $O_2^+$ ,  $O_2^+$ ,  $O_2^-$ ,  $O_2^-$ ,  $O_2^-$  را برحسب طول پیوند مرتب کنید.

پاسخ: با توجه به آرایش الکترونی  $O_2$  و دیگرام فوق، مرتبه پیوند این گونه‌ها عبارتند از:

$$B.O_{(O_2)} = \frac{\lambda - \mu}{2} = 2 \quad B.O_{(O_2^-)} = \frac{\lambda - \mu}{2} = 1.5 \quad B.O_{(O_2^{2-})} = \frac{\lambda - \mu}{2} = 1$$

$$B.O_{(O_2^+)} = \frac{\lambda - \mu}{2} = 2.5 \quad B.O_{(O_2^{2+})} = \frac{\lambda - \mu}{2} = 3$$

برحسب مرتبه و انرژی پیوند:  $O_2^{2+} > O_2^+ > O_2 > O_2^- > O_2^{2-}$

برحسب طول پیوند:  $O_2^{2+} < O_2^+ < O_2 < O_2^- < O_2^{2-}$

نتیجه:

مولکول  $F_2$ :

با توجه به دیگرام  $O_2$  (دیگرام حالت ۲) و اینکه مولکول  $F_2$  دارای ۱۸ الکترون است، داریم:

$$F_2 : \dots (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_x}^*)^2 (\pi_{2p_y}^*)^2$$

(مولکول دیامغناطیس است).

$$F_2 \text{ مرتبه پیوند: } B.O_{(F_2)} = \frac{\lambda - \mu}{2} = 1 \Rightarrow F - F$$

مولکول  $Ne_2$ :

همانند مولکول  $He_2$  که مرتبه پیوند آن صفر می‌باشد و امکان تشکیل ندارد، این مولکول نیز امکان تشکیل نداشته و در نتیجه گاز نئون به صورت اتمی باقی می‌ماند.

$$Ne_2 : \dots (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_x}^*)^2 (\pi_{2p_y}^*)^2 (\sigma_{2p_x}^*)^2$$

$$B.O = \frac{\lambda - \mu}{2} = 0$$

مرتبه پیوند:

(دکتری ۹۷)

مثال ۱۴: مرتبه پیوند کدام دو گونه زیر با هم مساوی و برابر ۲/۵ است؟

$$[F_2]^+, [F_2]^- \quad (۴) \quad [C_2]^+, [C_2]^- \quad (۳) \quad [O_2]^+, [O_2]^- \quad (۲) \quad [N_2]^+, [N_2]^- \quad (۱)$$

پاسخ: گزینه «۱» برای تعیین مرتبه پیوند مولکول‌های جور هسته، باید در ابتدا نمودار اوربیتال مولکولی آنها را رسم نماییم.

در این مولکول‌ها ترتیب ترازهای انرژی اوربیتال مولکولی، به فاصله بین دو تراز s و p لایه ظرفیت بستگی دارد. بر این اساس مولکول‌های جور هسته به دو دسته الف و ب تقسیم‌بندی می‌شوند:

الف)  $B_2$  تا  $N_2$  (تا  $10e^-$  ظرفیت):  $B, C, N : s^2 p^1 \rightarrow s^2 p^3$

ب)  $O_2$  تا  $Ne_2$  (بیشتر از  $10e^-$  ظرفیت):  $O, F, Ne$

الف) مولکول‌های دو اتمی کمتر یا مساوی با  $10e^-$  ظرفیت ( $B_2$  تا  $N_2$ ), به علت جاذبه هسته بیشتر نسبت به دافعه بین الکترون‌ها در اتم‌های  $B, C$  و  $N$  فاصله کمتری بین اوربیتال‌های s و p ظرفیت خود دارند که باعث می‌شود، اوربیتال‌های مولکولی  $\sigma_{2s}^*$  و  $\sigma_{2p_z}$  در نزدیکی یکدیگر قرار بگیرند و با هم هم‌پوشانی مجدد انجام دهند. در نتیجه این هم‌پوشانی جدید، اوربیتال مولکولی  $\sigma_{2s}^*$  به سطح انرژی پایین‌تر و اوربیتال مولکولی  $\sigma_{2p_z}$  به سطح انرژی





# مدرسایان شریف

## فصل ششم

### «مفاهیم اسید و باز»

#### درسنامه (۱): شیمی اسید و باز



#### شیمی اسید - باز و دهنده - پذیرنده

نظریات اولیه توصیف اسید - باز مشاهدات تجربی شامل مزه ترش اسیدها و مزه تلخ بازها، تغییر رنگ شناساگر به وسیله اسیدها و بازها و واکنش اسیدها و بازها برای ایجاد نمکها بوده‌اند. توصیف‌های ناقص دیگری از قبیل اینکه همه اسیدها اکسیژن دارند، وجود داشت (اکسیدهای نیتروژن، فسفر، گوگرد و هالوژن‌ها همگی در آب ایجاد اسید می‌نمایند). ولی بعدها، اسیدهای زیادی که فاقد اکسیژن بوده‌اند، شناسایی گردیدند. در ادامه به تعاریف دیگری که هنوز هم در موارد زیادی کارایی دارند، می‌پردازیم:

#### مفهوم آرنیوس از اسید و باز

اسیدهای آرنیوس در محلول‌های آبی، یون‌های هیدروژن (که اکنون غالباً یون‌های هیدرونیوم یا اکسونیوم  $H_3O^+$  نامیده می‌شوند) ایجاد می‌نمایند و بازهای آرنیوس در محلول، یون‌های هیدروکسید ایجاد می‌کنند و واکنش یون‌های هیدروژن و یون‌های هیدروکسید برای تشکیل آب، واکنش کلی اسید - باز در محیط آبی است. یون‌های همراه یون‌های هیدروژن و هیدروکسید تشکیل یک نمک می‌دهند. بنابراین واکنش کلی اسید - باز آرنیوس را می‌توان به صورت زیر نوشت:

آب + نمک  $\rightarrow$  باز + اسید

به عنوان مثال واکنش بین اسید هیدروکلریک و سدیم هیدروکسید به عنوان اسید و باز آرنیوس به صورت زیر می‌باشد:

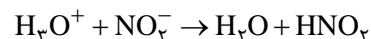
آب + کلرید سدیم  $\rightarrow$  هیدروکسید سدیم + اسید هیدروکلریک



این توصیف در محلول‌های آبی عملکرد خوبی دارد، اما برای محلول‌های غیرآبی و برای واکنش‌های فاز گازی یا جامد که در آن‌ها  $H^+$  یا  $OH^-$  نمی‌تواند حضور داشته باشد، نامناسب است. تعاریفی که توسط برونشتد و لوئیس ارائه شده است برای کاربرد عمومی مناسب‌تر هستند.

#### مفهوم برونشتد - لوری

برونشتد و لوری اسید را به عنوان گونه‌ای که تمایل به از دست دادن پروتون دارد و باز را به عنوان گونه‌ای که تمایل به گرفتن پروتون دارد، تعریف نمودند. این تعریف فهرست اسیدها و بازهای آرنیوس را برای دربرگرفتن  $NH_3$  و  $HCl$  گازی به همراه بسیاری از گونه‌های دیگر گسترش داد. همچنین این تعریف مفهوم اسیدها و بازهای مزدوج را که فقط از لحاظ داشتن یا نداشتن یک پروتون متفاوتند، معرفی نموده و همه واکنش‌هایی را که میان اسید و باز قوی‌تر به منظور ایجاد اسید و باز ضعیف‌تر رخ می‌دهند، توصیف می‌نماید:



اسید ۲ باز ۱ اسید ۱

زوج‌های اسید - باز مزدوج:

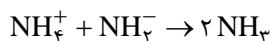
باز	اسید
$H_2O$	$H_3O^+$
$NO_2^-$	$HNO_2$

در آب (محلول آبی)،  $HCl$  و  $NaOH$  مانند اسید  $H_3O^+$  و باز  $OH^-$  برای تشکیل آب که باز مزدوج  $H_3O^+$  و اسید مزدوج  $OH^-$  است، واکنش می‌دهد. واکنش‌ها در حلال‌های غیرآبی که هیدروژن‌های یونیزه‌شونده دارند، همانند واکنش‌ها در آب پیش می‌روند. آمونیاک مایع، نمونه‌ای از این نوع حلال‌هاست که

در آن  $NH_4Cl$  و  $NaNH_2$  مانند اسید  $NH_4^+$  و باز  $NH_2^-$  برای تشکیل  $NH_3$  واکنش می‌دهند که آمونیاک هم باز مزدوج و هم اسید مزدوج است:







با واکنش خالص

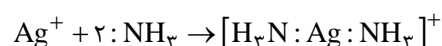
باز مزدوج و اسید مزدوج اسید

در هر حال، همیشه جهت واکنش به سمت محصولاتی است که در آن‌ها اسیدها یا بازهای ضعیف‌تری نسبت به واکنش‌دهنده‌ها ایجاد گردند. در دو مثال فوق  $\text{H}_3\text{O}^+$  اسید قوی‌تری از  $\text{HNO}_3$  بوده و یون آمید باز قوی‌تری از آمونیاک است (و یون آمونیوم اسید قوی‌تری از آمونیاک است). بنابراین واکنش‌ها تمایل به تشکیل  $\text{HNO}_3$  و آمونیاک دارند.

### مفهوم لوئیس

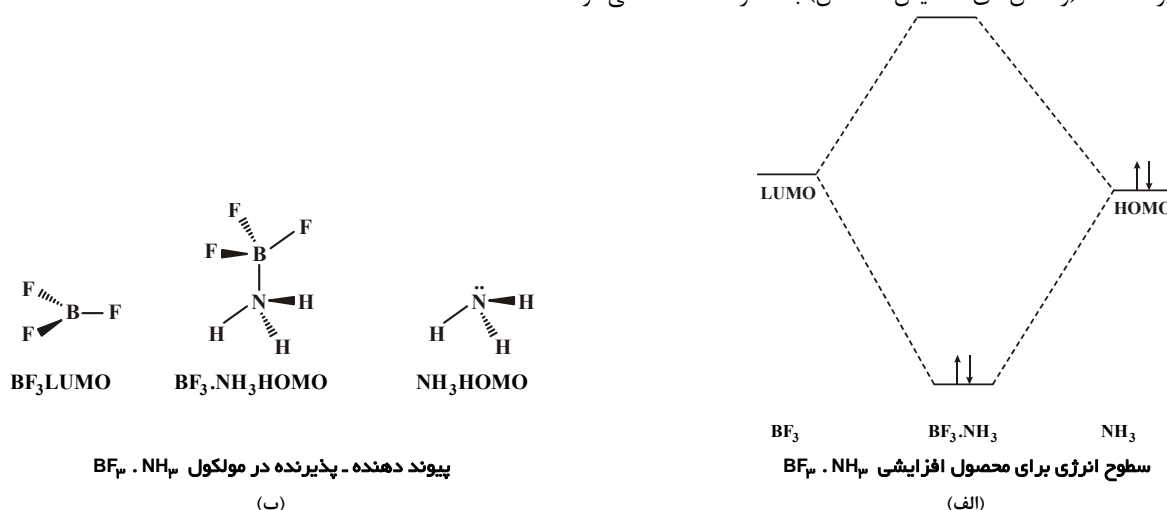
لوئیس باز را به عنوان دهنده زوج الکترون و اسید را به عنوان پذیرنده زوج الکترون تعریف کرد. این تعریف فهرست اسیدها را بسط بیشتری می‌دهد تا جایی که یون‌های فلزی و پذیرنده‌های زوج الکترون دیگر را دربر می‌گیرد و یک چارچوب قابل دسترس را برای واکنش‌های غیرآبی، فراهم می‌سازد.

به عنوان مثال واکنش بین یون نقره و آمونیاک به این صورت است که در تعریف اسید و باز لوئیس، یون نقره (یا کاتیون دیگر) به عنوان اسید لوئیس و آمونیاک (یا هر دهنده زوج الکترون دیگر) به عنوان باز لوئیس عمل می‌کند. معمولاً محصولات بین اسیدها و بازهای لوئیس منجر به تشکیل محصولات

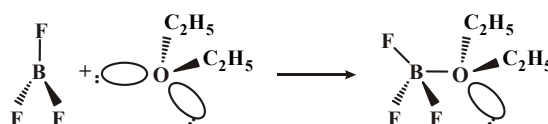


افزایشی می‌شود.

مثال دیگر محصول افزایشی، تری فلوریدبور آمونیاک،  $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$  است. مولکول  $\text{BF}_3$  دارای ساختار مثلثی مسطح با مقداری خصلت پیوند دوگانه توصیف گردید، دارای ساختار مثلثی مسطح با مقداری خصلت پیوند دوگانه در هر یک از پیوندهای  $\text{B}-\text{F}$  است. چون فلور، الکترون‌گاترین عنصر است اتم بور در  $\text{BF}_3$  کاملاً مثبت بوده و غالباً بور به عنوان بخش دارای کمبود آمونیاک با تراز خالی LUMO مولکول  $\text{BF}_3$ ، برای تشکیل محصول افزایشی ترکیب می‌گردد. اوربیتال‌های مولکولی درگیر، در شکل (الف) رسم شده و سطوح انرژی این اوربیتال‌ها در شکل (ب) آن نشان داده شده‌اند. پیوندهای  $\text{B}-\text{F}$  خمیده شده و از آمونیاک دور می‌شوند و ساختاری تقریباً چهاروجهی در اطراف اتم بور تشکیل می‌دهند. برهمکنش‌های مشابهی که در آن‌ها الکترون‌ها به طور کامل داده شده یا پذیرفته شده (واکنش‌های اکسایش - کاهش) به اشتراک گذاشته می‌شوند.



مثال دیگری از محصول افزایشی اسید - باز لوئیس، واکنشگری متداول در سنتز، یعنی تری فلورید بور - دی اتیل اتر،  $\text{BF}_3 - \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  است. همان‌طور که در شکل زیر نشان داده شده است، زوج‌های تنها روی اکسیژن دی اتیل اتر به طرف بور کشیده می‌شوند. نتیجه کار متصل شدن یکی از زوج‌های تنها به بور و تغییر آرایش اطراف اتم بور از مسطح به تقریباً چهاروجهی است. در نتیجه  $\text{BF}_3$  با نقطه جوش  $-99/9^\circ\text{C}$  و دی اتیل اتر با نقطه جوش  $34/5^\circ\text{C}$  یک محصول افزایشی با نقطه جوش  $125^\circ\text{C}$  تا  $126^\circ\text{C}$  را تشکیل می‌دهند (که در این دما این ترکیب به دو جزء تشکیل‌دهنده اولیه خود تجزیه می‌گردد). افزایش قابل توجه نقطه جوش محصولات در اثر تشکیل محصول افزایشی یک امر عادی در این گونه واکنش‌هاست.



### محصول افزایشی تری فلورید بور - اتر

محصولات افزایشی اسید - باز لوئیس حاوی یون‌های فلزات، ترکیبات کوئوردیناسیون نامیده می‌شوند (پیوندهای تشکیل شده با الکترون‌هایی که از یک اتم هستند، پیوندهای کوئوردینه نامیده می‌شوند). در ادامه چند مورد از واکنش‌های مربوط به تعریف اسید و باز لوئیس را بررسی می‌کنیم:

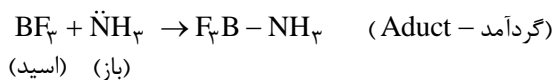
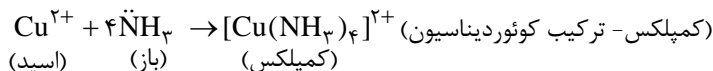
### الف - واکنش‌های کاتیون‌های فلزی:

- ۱- اگر فلز جزء عناصر واسطه باشد ← محصول کمپلکس می‌باشد.
- ۲- اگر فلز جزء عناصر اصلی باشد ← محصول افزایشی یا گردآمد (Aduct) می‌باشد.

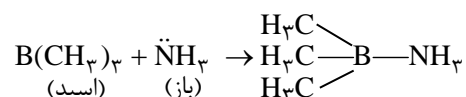


مثال ۱: واکنش بین کاتیون  $\text{Cu}^{2+}$  با آمونیاک و همچنین  $\text{BF}_3$  با آمونیاک، در کدام دسته از تعاریف اسید و باز قرار می‌گیرند؟

پاسخ: هر دو واکنش مربوط به اسید و باز لوئیس می‌باشند. در واکنش اول یون  $\text{Cu}^{2+}$  به عنوان اسید لوئیس و گیرنده جفت الکترون آمونیاک (آمین) و آمونیاک به عنوان باز لوئیس و دهنده جفت الکترون می‌باشد که منجر به تشکیل محصول کمپلکس می‌شود. در واکنش دوم هم آمونیاک باز لوئیس و این بار  $\text{BF}_3$  با داشتن اوربیتال‌های خالی اتم بور به عنوان اسید لوئیس مطرح می‌شود که در اینجا محصول افزایشی ایجاد می‌شود.



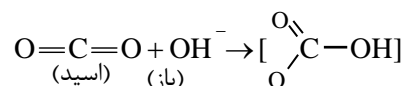
ب - واکنش‌هایی جهت ایجاد اکت یا هشت تایی کامل:



ج - واکنش‌های بسط لایه ظرفیت یا هشت تایی توسعه یافته:



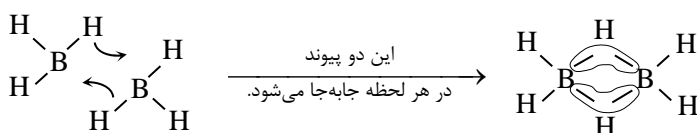
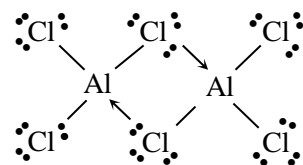
د - واکنش‌های شامل نوآرایی (Rearrangement):



ه - واکنش‌هایی شامل دی‌مر یا دو پار شدن ترکیبات با کمبود الکترون:

در دی‌مر شدن برخی ترکیبات آلومینیوم و بور یا بوران‌ها که هشت تایی کامل ندارند، این ترکیبات در آن واحد، هم اسید بوده و هم باز. برای مثال در ترکیب مقابل داریم:  $\text{AlCl}_3$  از سمت Cl خاصیت بازی و از سمت Al خاصیت اسیدی نشان می‌دهد.

نکته: در مورد  $\text{BH}_3$  که گروه‌های H- دارای جفت الکترون غیرپیوندی نمی‌باشند، داریم: با جابه‌جا شدن در هر لحظه، پیوندهای دو الکترونی - سه مرکزی (۳e - ۳c) تشکیل می‌شوند.



در دی‌بوران  $\text{B}_2\text{H}_6$  می‌بینیم که دو پیوند از نوع دو الکترونی - سه مرکزی تشکیل می‌شود. به همین شکل در  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  چهار پیوند از نوع دو الکترونی - سه مرکزی مشاهده می‌شود.

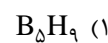
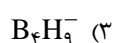
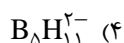
نکته ۲: به طور کلی و خلاصه می‌توان در مورد بوران‌ها ( $\text{B}_n\text{H}_m$ ) گفت:

در بوران‌های خنثی، به ازای هر اتم B یک پیوند دو الکترونی - سه مرکزی داریم. مثلاً در  $\text{B}_{10}\text{H}_{14} \leftarrow 10$  پیوند دو الکترونی - سه مرکزی داریم. در بوران‌های آنیونی، به ازای هر بار منفی  $\ominus$  یک پیوند دو الکترونی - سه مرکزی حذف می‌شود. مثلاً در  $\text{B}_5\text{H}_7^- \leftarrow 4$  پیوند دو الکترونی - سه مرکزی داریم.

در بوران‌های کاتیونی، به ازای هر بار مثبت  $\oplus$  یک پیوند دو الکترونی - سه مرکزی افزایش می‌یابد. مثلاً در  $\text{B}_3\text{H}_4^+ \leftarrow 4$  پیوند دو الکترونی - سه مرکزی داریم.

به عبارت دیگر: تعداد پیوندهای دو الکترونی - سه مرکزی = تعداد اتم‌های B + (بار جبری ترکیب)

مثال ۲: بیشترین تعداد پیوندهای دو الکترونی - سه مرکزی در کدام ترکیب مشاهده می‌شود؟



پاسخ: گزینه «۱» با پنج پیوند

در گزینه ۲:  $4 = (2e - 3c) = 4 + (-1) = 5$  = تعداد پیوندهای دو الکترونی - سه مرکزی

در گزینه ۳:  $3 = (-1) + 4 = 3$  = تعداد پیوندهای دو الکترونی - سه مرکزی

در گزینه ۴:  $3 = 5 + (-2) = 3$  = تعداد پیوندهای دو الکترونی - سه مرکزی



(سراسری ۷۷)

کجه مثال ۳: کدام یک از ترکیبات زیر کمبود الکترون دارند؟



پاسخ: گزینه «۳» در گزینه‌های ۱ و ۲، BH<sub>۴</sub><sup>-</sup> کمبود الکترون ندارد و فلزات Na و Be هم به صورت یون هستند. در مولکول H<sub>۳</sub>BCO هم اتم بور به هشت تایی رسیده است ولی در Al<sub>۲</sub>Cl<sub>۶</sub>، اتم آلومینیوم کمبود الکترون دارد که با پیوند داتیو از طرف Cl آن را جبران می‌کند.

**تعاریف دیگر از مفهوم اسید و باز**

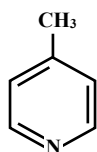
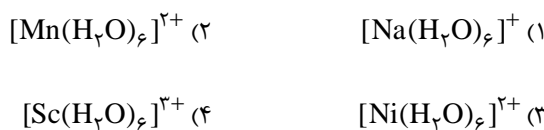
گرچه تعاریف دیگر اسید - باز پیشنهاد شده‌اند و در انواع خاصی از واکنش‌ها مفید هستند، ولی هیچ یک از این تعاریف، برای کاربرد عمومی به طور گسترده پذیرفته نشده‌اند. تعریف لاکس - فلود بر اساس یون، اکسید O<sup>۲-</sup> به عنوان واحدی که بین اسیدها (پذیرنده‌های یون اکسید) و بازها (دهنده‌های یون اکسید) مبادله می‌شود، بنا شده است. تعریف یوسانوویچ پیشنهاد می‌کند که هر واکنشی که به تشکیل نمک منجر گردد (شامل واکنش‌های اکسایش - کاهش)، باید به عنوان واکنش اسید - باز در نظر گرفته شود. این تعریف تقریباً می‌تواند شامل همه واکنش‌ها باشد و به خاطر همین دیدگاه بسیار کلی، مورد انتقاد قرار گرفته است. امروزه به ندرت از تعریف یوسانوویچ استفاده می‌گردد. دیدگاه الکترون دوست - هسته دوست اینگولد و رابینسون که در شیمی آلی به طور گسترده به کار گرفته می‌شود، در اصل نظریه لوئیس با اصطلاحات مربوط به واکنش‌پذیری است (واکنش‌گرهای الکترون دوست، اسید و واکنشگرهای هسته دوست، باز محسوب می‌شوند). جدول زیر تعاریف مربوط به اسید - باز را خلاصه می‌نماید.

**مقایسه تعاریف اسید - باز**

مثال‌ها	تعاریف	اسید	باز	اسید	باز
NaOH	SO <sub>۲</sub>	با اسید واکنش می‌دهد.	اکسید S, P, N	لاوازیه	
NaOH	HNO <sub>۳</sub>	با اسید واکنش می‌دهد.	H قابل جاننشینی	لای بیگ	
OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	یون هیدروکسید	یون هیدرونیوم	آرنیوس	
H <sub>۲</sub> O	H <sub>۳</sub> O <sup>+</sup>	پذیرنده پروتون	دهنده پروتون	برونشند - لوری	
OH <sup>-</sup>	H <sub>۲</sub> O				
BrF <sub>۴</sub> <sup>-</sup>	BrF <sub>۴</sub> <sup>+</sup>	آنیون حلال	کاتیون حلال	سیستم حلال	
NH <sub>۳</sub>	Ag <sup>+</sup>	دهنده زوج الکترون	پذیرنده زوج الکترون	لوئیس	
NH <sub>۳</sub>	BF <sub>۳</sub>	هسته دوست	الکترون دوست	اینگولد - رابینسون	
CaO	SiO <sub>۲</sub>	دهنده یون اکسید	پذیرنده یون اکسید	لاکس - فلود	
Na	Cl <sub>۲</sub>	دهنده الکترون	پذیرنده الکترون	یوسانوویچ	

(سراسری ۸۲)

کجه مثال ۴: کدام گونه قدرت اسیدی بیشتری دارد؟



پاسخ: گزینه «۴» در بین این یون‌ها، Sc<sup>۳+</sup> بار مثبت بیشتری دارد و بنابراین خاصیت کشندگی الکترون بیشتری نیز دارد. این باعث می‌شود که H<sup>+</sup> از مولکول آب متصل به این یون راحت‌تر جدا شود.

**مفهوم سیستم حلال**

محلول‌های غیرآبی بی پروتون، نیاز به رهیافتی مشابه، اما تعریفی متمایز از مفهوم اسید - باز دارند. تعریف سیستم حلال برای هر حلالی که بتواند به یک کاتیون و یک آنیون تفکیک شود (تفکیک خودبه‌خود) به کار برده می‌شود که در آن کاتیون حاصل از تفکیک خودبه‌خود حلال، اسید و آنیون حاصل باز است. معمول‌ترین سیستم حلال، آب است که به طور خودبه‌خودی تفکیک می‌گردد:

با توجه به تعریف سیستم حلال، کاتیون H<sub>۳</sub>O<sup>+</sup> اسید و آنیون OH<sup>-</sup> باز است. گونه‌های حل شده‌ای که غلظت کاتیون (H<sub>۳</sub>O<sup>+</sup>) را در حلال افزایش می‌دهند، به عنوان اسیدها و گونه‌های حل شده‌ای که غلظت آنیون (OH<sup>-</sup>) را افزایش می‌دهند، به عنوان بازها در نظر گرفته می‌شوند. برای مثال، در واکنش ۲H<sub>۲</sub>O ⇌ H<sub>۳</sub>O<sup>+</sup> + OH<sup>-</sup>، اسید سولفوریک، غلظت یون اکسونیوم (یا هیدرونیوم) را افزایش داده و بر اساس هر یک از سه تعریف داده شده (مفهوم آرنیوس، مفهوم برونشند - لوری و مفهوم سیستم حلال) یک اسید است.

رهیافت سیستم حلال همچنین برای حلال‌هایی که فاقد هیدروژن هستند نیز قابل استفاده است. برای مثال، BrF<sub>۳</sub> نیز به طور خودبه‌خودی تفکیک می‌گردد:





مثال ۵: واکنش بین دو ترکیب  $\text{SbF}_5$  و  $\text{BrF}_3$  منجر به تولید چه محصولاتی می‌شود؟

پاسخ: در اینجا مفهوم سیستم حلال مطرح می‌شود. همان‌طور که در متن بیان شد، تفکیک خودبه‌خودی اتفاق می‌افتد. کاتیون حاصل از تفکیک خودبه‌خود حلال، اسید و آنیون حاصل باز است. ترکیب  $\text{BrF}_3$  به طور خودبه‌خودی تفکیک شده و کاتیون  $\text{BrF}_2^+$  و  $\text{BrF}_4^-$  را می‌دهد. گونه‌های حل‌شده‌ای که غلظت اسید  $\text{BrF}_2^+$  را افزایش دهند، به عنوان اسیدها در نظر گرفته می‌شوند. در سؤال، در حلال  $\text{BrF}_3$ ، گونه  $\text{SbF}_5$  یک اسید است، زیرا غلظت اسید حاصل از حلال  $\text{BrF}_3$  را که یون  $\text{BrF}_2^+$  می‌باشد، افزایش می‌دهد.

$$\text{SbF}_5 + \text{BrF}_3 \rightarrow \text{BrF}_2^+ + \text{SbF}_6^-$$

گونه‌های حل‌شده‌ای نظیر  $\text{KF}$  که غلظت  $\text{BrF}_2^+$  را افزایش می‌دهند، به عنوان بازها در نظر گرفته می‌شوند:

$$\text{F}^- + \text{BrF}_3 \rightarrow \text{BrF}_4^-$$

واکنش‌های اسید - باز در سیستم حلال، معکوس تفکیک خودبه‌خودی هستند:



واکنش‌های خنثی شدن، طبق مفاهیم آرنیوس، برونشستند - لوری و سیستم حلال، به صورت زیر قابل مقایسه هستند:

آب + نمک  $\rightarrow$  باز + اسید

آرنیوس:

اسید ۲ + باز ۱  $\rightarrow$  باز ۲ + اسید ۱

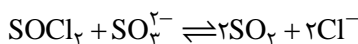
برونشستند:

حلال  $\rightarrow$  باز + اسید

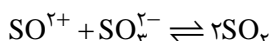
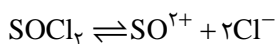
سیستم حلال:

جدول زیر برخی خواص حلال‌های متداول را ارائه می‌دهد.  $\text{pK}$  ثابت تفکیک خودبه‌خودی برای حلال‌های خالص است که نشان می‌دهد در میان این اسیدها، اسید سولفوریک بسیار سریع‌تر از سایر اسیدها و استونیتریل کندتر از سایرین به طور خودبه‌خودی تفکیک می‌شود. نقاط جوش داده شده‌اند تا یک تخمین از شرایطی که تحت آن‌ها هر حلال قابل استفاده است فراهم گردد.

در تفسیر این گونه واکنش‌ها (واکنش‌های اسید - باز)، احتیاط لازم است. برای مثال  $\text{SOCl}_2$  و  $\text{SO}_3^{2-}$  در حلال  $\text{SO}_2$  به ترتیب به عنوان اسید و باز و ظاهراً با واکنش مقابل واکنش می‌دهند:



در گذشته اعتقاد بر این بود که  $\text{SOCl}_2$  تفکیک شده و  $\text{SO}^{2+}$  حاصل با  $\text{SO}_3^{2-}$  واکنش می‌دهند:



به هر حال، واکنش‌های معکوس باید به تبادل اکسیژن بین  $\text{SO}_2$  و  $\text{SOCl}_2$  منجر شوند، اما این رفتار مشاهده نشده است.

### خواص حلال‌ها

#### حلال‌های پروتونی

حلال	کاتیون اسیدی	آنیون بازی	$\text{pK}_{\text{ion}}(25^\circ\text{C})$	نقطه جوش ( $^\circ\text{C}$ )
آمونیاک	$\text{NH}_3$	$\text{NH}_4^+$	۲۷	-۳۳/۳۸
اسید سولفوریک	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{HSO}_4^-$	۳/۴ (۱۰۰)	۳۳۰
اسید استیک	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	۱۴/۴۵	۱۱۸/۲
استونیتریل	$\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{CH}_3\text{CN}^-$	۲۸/۶	۸۱
فلورید هیدروژن	$\text{HF}$	$\text{H}_2\text{F}^+$	-۱۲ (۰)	۱۹/۵۱
متانول	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{OH}_2^+$	۱۸/۹	۶۴/۷
آب	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{O}^+$	۱۴	۱۰۰

#### حلال‌های غیرپروتونی

حلال	نقطه جوش ( $^\circ\text{C}$ )
تتروکسید دی نیتروژن	۲۱/۱۵
دی اکسید سولفور	-۱۰/۲
پیریدین	۱۱۵/۵
درگلیم	۱۶۲
تری فلورید برم	۱۲۷/۶

جزئیات واکنش  $\text{SOCl}_2 + \text{SO}_3^{2-}$  هنوز نامعلوم است. اما می‌تواند شامل تفکیک تنها یک کلر، به صورت مقابل باشد:

$$\text{SOCl}_2 \rightleftharpoons \text{SOCl}^+ + \text{Cl}^-$$

کجه مثال ۶: کدام یک از موارد زیر، در مورد خاصیت اسیدی و بازی ترکیبات  $\text{SbF}_5$  و  $\text{KF}$  در حلال  $\text{IF}_5$  درست است؟ (سراسری ۹۴)

(۱) هر دو به عنوان اسید عمل می کنند.

(۲)  $\text{SbF}_5$  به عنوان باز و  $\text{KF}$  به عنوان اسید عمل می کند.

(۳) هر دو به عنوان باز عمل می کنند.

(۴)  $\text{SbF}_5$  به عنوان اسید و  $\text{KF}$  به عنوان باز عمل می کند.

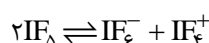
پاسخ: گزینه «۴» سیستم حلال برای هر حلال بدون پروتونی که بتواند واکنش تفکیک خود به خود (self- ionization) را انجام داده و به آنیون و کاتیون ویژه اش تفکیک شود، به کار گرفته می شود. برای مثال در حلال  $\text{BrF}_3$  واکنش تفکیک به صورت زیر است:



$\text{BrF}_4^+$  کاتیون ویژه حلال (اسید مزدوج) و  $\text{BrF}_2^-$  آنیون ویژه حلال (باز مزدوج) می باشد. در سیستم حلال، هر ماده ای که ضمن حل شدن در حلال، از طریق تفکیک مستقیم و یا واکنش با حلال، کاتیون ویژه ای آن را تولید کند، اسید است و چنانچه آنیون ویژه ای حلال را تولید کند، باز است.



تفکیک حلال  $\text{IF}_5$  به صورت روبرو است:

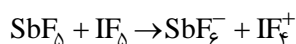


بنابراین اسید ماده ای است که از طریق واکنش کاتیون ویژه حلال یعنی  $\text{IF}_6^+$  را تولید می کند و باز، ماده ای است که آنیون ویژه حلال ( $\text{F}^-$ ,  $\text{IF}_6^-$ ) را تولید می کند.

$\text{KF}$  یک ترکیب یونی است و به صورت مقابل تفکیک می شود:



پس  $\text{KF}$  نقش باز را دارد، زیرا باعث به وجود آمدن آنیون حلال ( $\text{IF}_6^-$ ) می شود. از طرفی:



$\text{SbF}_5$  نقش اسید را دارد، زیرا باعث به وجود آمدن کاتیون حلال ( $\text{IF}_4^+$ ) شده است.

## قدرت اسید و باز

### اندازه گیری برهمکنش های اسید - باز

برهمکنش بین اسیدها و بازها را می توان به کمک روش های مختلفی اندازه گیری کرد:

۱- تغییرات در نقاط جوش یا ذوب ترکیبات می تواند بیانگر وجود محصولات افزایشی باشد. حلال های دارای پیوند هیدروژنی مانند آب و متانول و محصولات افزایشی مانند  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  نقاط جوش یا ذوب بالاتری از مقادیر قابل انتظار دارند.

۲- با روش های گرماسنجی مستقیم و یا با بررسی وابستگی دمایی ثابت تعادل، می توان به اندازه گیری آنتالپی ها یا آنتروپی های واکنش اسید - باز پرداخت.

۳- همچنین، اندازه گیری های مربوط به تشکیل گونه های پروتونه شده در فاز گازی، اطلاعات ترمودینامیکی مشابهی را فراهم می کند.

۴- به کمک طیف مادون قرمز از طریق نشان دادن تغییراتی که در ثابت نیروی پیوندها صورت می گیرد، به طور غیرمستقیم، می توان میزان تشکیل پیوند در واکنش های افزایشی اسید - باز را تعیین نمود. برای مثال انرژی کششی  $\text{CO}$  آزاد  $2143 \text{ cm}^{-1}$  بوده، در حالی که در  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  این انرژی کششی برابر  $2058 \text{ cm}^{-1}$  است.

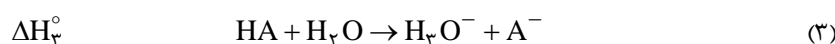
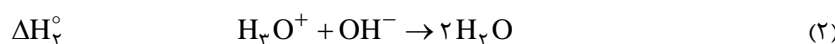
۵- ثابت های جفت شدن رزونانس مغناطیسی هسته نیز مقیاس غیرمستقیم مشابهی را برای بررسی میزان تغییرات پیوند در حین تشکیل محصول افزایشی فراهم می نمایند.

۶- طیف ماورای بنفش یا مرئی نیز می تواند تغییرات سطوح انرژی مولکول ها را هنگام ترکیب شدن آن ها نشان دهد.

معمولاً روش های مختلف اندازه گیری قدرت اسید - باز نتایج متفاوتی را به دست می دهند، زیرا که خواص فیزیکی متفاوتی اندازه گیری می گردند. علاوه بر این، روش های مختلف اغلب تحت شرایطی متفاوت به کار گرفته می شوند.

### اندازه گیری های ترمودینامیکی

تغییر آنتالپی برخی واکنش ها به طور مستقیم قابل اندازه گیری است. اما برای واکنش هایی که کامل نمی شوند (چنانچه در واکنش های اسید - باز متعارف است)، می توان از تلفیق اطلاعات ترمودینامیکی واکنش هایی که کامل می گردند و یا به کارگیری قانون هس، اطلاعات مورد نیاز را به دست آورد. برای مثال آنتالپی و آنتروپی یونش اسید ضعیف  $\text{HA}$  را می توان از طریق اندازه گیری (۱) آنتالپی واکنش  $\text{HA}$  با  $\text{NaOH}$  (۲) آنتالپی واکنش یک اسید قوی (نظیر  $\text{HCl}$ ) با  $\text{NaOH}$  و (۳) ثابت تعادل تفکیک اسید (که معمولاً از روی منحنی تیتراسیون تعیین می شود) به دست آورد.





با توجه به روابط ترمودینامیکی معمول داریم:

$$\Delta H_p^\circ = \Delta H_1^\circ - \Delta H_2^\circ \quad (4)$$

$$\Delta S_p^\circ = \Delta S_1^\circ - \Delta S_2^\circ \quad (5)$$

$$\Delta G_p^\circ = -RT \ln K_a = \Delta H_p^\circ - T\Delta S_p^\circ \quad (6)$$

با مرتب کردن رابطه (۶) داریم:

$$\ln K_a = -\Delta H_p^\circ / RT + \Delta S_p^\circ / R \quad (7)$$

به طور طبیعی، چنانچه HA در واکنش اول به طور جزئی تفکیک گردد، محاسبه نهایی می‌تواند خیلی پیچیده‌تر از این باشد. اما اصول کار تفاوتی نمی‌کند. همچنین می‌توان ثابت تعادل را در دماهای مختلف اندازه‌گیری نمود و با استفاده از معادله (۶)،  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  را محاسبه کرد. با رسم منحنی  $\ln K_a$  نسبت به  $\frac{1}{T}$  شیب

منحنی برابر  $\frac{-\Delta H_p^\circ}{R}$  و عرض از مبدأ برابر  $\frac{\Delta S_p^\circ}{R}$  خواهد بود. این روش مادامی که  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  به طور قابل توجهی در گستره دمایی مورد استفاده، تغییر نکند، کارایی دارد که البته این شرط گاهی اوقات، شرط مشکلی است. داده‌های  $\Delta H^\circ$ ،  $\Delta S^\circ$  و  $K_a$  مربوط به اسید استیک در جدول صفحه بعد نشان داده شده‌اند.

### پروتون خواهی

یکی از مقیاس‌های مطلق قدرت اسید - باز که در عین حال، مرتبط کردن آن به واکنش‌های در حالت محلول، مشکل است - پروتون خواهی در فاز گازی است.



پروتون خواهی بزرگ به معنی این است که جدا کردن یون هیدروژن مشکل است، یعنی فاز گازی، B یک باز قوی و  $BH^+$  یک اسید ضعیف است. در موارد خاص به کمک طیف‌سنجی جرمی و طیف‌سنجی رزونانس سیکلوترون یون می‌توان به اندازه‌گیری غیرمستقیم واکنش پرداخت. ولتاژ پرتو یونیزه‌کننده الکترون در مخلوط B و  $H_p$  تا زمانی که  $BH^+$  در طیف‌سنج ظاهر گردد، تغییر داده می‌شود. سپس آنتالپی تشکیل  $BH^+$  را می‌توان از روی ولتاژ پرتوالکترونی محاسبه و با آنتالپی‌های تشکیل B و  $H^+$  ترکیب نموده و تغییر آنتالپی واکنش را محاسبه کرد.

		$\Delta H^\circ (\text{KJmol}^{-1})$		$\Delta S^\circ (\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})$	
$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$		-۵۵/۹		-۸۰/۴	
$HOAc + OH^- \rightleftharpoons H_2O + OAc^-$		-۵۶/۳		-۱۲/۰	
$HOAc \rightleftharpoons H^+ + OAc^-$					
T(k)	۳۰۳	۳۰۸	۳۱۳	۳۱۸	۳۲۳
$K_a (\times 10^{-5})$	۱/۷۵۰	۱/۷۲۸	۱/۷۰۳	۱/۶۷۰	۱/۶۳۳

داده‌های ترمودینامیکی تفکیک اسید استیک

◀ **توجه:**  $\Delta H^\circ$ ،  $\Delta S^\circ$  برای این واکنش‌ها به سرعت با دما تغییر می‌نمایند. محاسباتی که براساس این داده‌ها هستند، فقط در گستره دمایی محدود مشخص شده در جدول بالا معتبرند.

برخلاف ساده بودن مفهوم، مقادیر اندازه‌گیری شده پروتون خواهی‌ها به دلیل اینکه مولکول‌های درگیر اغلب در حالت برانگیخته بوده (دارای انرژی بیشتری نسبت به حالت‌های پایه عادی خود هستند) و همچنین برخی گونه‌ها جزء  $BH^+$  را ایجاد نمی‌کنند، دارای عدم قطعیت‌های بزرگ هستند. علاوه بر این تحت شرایط متداول آزمایشگاهی، برای تثبیت واکنش‌های واقعی باید پروتون خواهی با حلال یا دیگر اثرات محیطی ترکیب گردد. با وجود این پروتون خواهی‌های فاز گازی در دسته‌بندی کردن عوامل متعددی که بر رفتار اسید - باز و اهمیت آن‌ها تأثیر می‌گذارند، مفید هستند. برای مثال، هیدروکسیدهای فلزات قلیایی که در محلول آبی، قدرت بازی برابر دارند، در فاز گازی دارای قدرت بازی به ترتیب  $LiOH < NaOH < KOH < CsOH$  هستند. این ترتیب با افزایش توانایی کاتیون در رهاسازی الکترون در این هیدروکسیدها تطابق دارد. مطالعات پروتون خواهی، همچنین نشان داده است که پیریدین و آنیلین در فاز گازی، بازهای قوی‌تری از آمونیاک هستند، در صورتی که در فاز محلول، این ترتیب کاملاً برعکس است. احتمالاً به این دلیل که برهمکنش یون آمونیوم با آب مطلوب‌تر از برهمکنش یون‌های پیریدینیوم یا آنیلینیوم با آب است. مقایسه نتایج فاز گازی و نتایج در حالت محلول، تفکیک عوامل مختلف مؤثر بر واکنش‌ها را حداقل به طور جزئی امکان‌پذیر می‌سازد.

### قدرت اسیدی و بازی ترکیبات دوتایی هیدروژن دار

ترکیبات دوتایی هیدروژن دار (ترکیباتی که تنها شامل هیدروژن و یک عنصر دیگر هستند) از اسیدهای قوی  $HCl$ ،  $HBr$  و  $HI$  تا باز ضعیف و  $NH_3$  گسترده شده‌اند. ترکیبات دیگر مانند  $CH_4$  تقریباً هیچ خاصیت اسیدی - بازی از خود نشان نمی‌دهند. در شکل زیر، برخی از این مولکول‌ها به ترتیب افزایش قدرت اسیدی در فاز گازی، از چپ به راست نشان داده شده‌اند.



# مدرسان شریف

## فصل نهم

### «نظریه‌های پیوند در شیمی کوئوردیناسیون»

در مباحث مربوط به شیمی معدنی I جهت تعیین ساختار مولکول‌ها غالباً از نظریه دافعه جفت الکترون‌های لایه والانس یا VSEPR کمک گرفته می‌شود. اما در مباحث مربوط به شیمی کوئوردیناسیون، نظریه میدان بلور (CFT) نظریه مناسب‌تری است و قادر است اکثر خصوصیات کمپلکس‌ها را بیان کند. مهم‌ترین نظریه‌هایی که در ارتباط با پیوند و ساختارها در شیمی کوئوردیناسیون تاکنون ارائه شده‌اند، عبارتند از:

- ۱- نظریه کوئوردیناسیون ورنر
- ۲- نظریه پیوند ظرفیت (Valence Bond Theory (VBT))
- ۳- نظریه میدان بلور (Crystal Field Theory (CFT))
- ۴- نظریه میدان لیگاند (Ligand Field Theory (LFT))
- ۵- نظریه اوربیتال مولکولی (Molecular Orbital Theory (MOT))

### درسنامه (I): نظریه کوئوردیناسیون ورنر



آلفرد ورنر توانست چگونگی تشکیل و ساختار کمپلکس‌ها و ویژگی‌های آنها را تعیین کند. نظریه ورنر اساس اطلاعات امروزی از شیمی ترکیب‌های کوئوردیناسیون فلزی بوده و یک اصل مهم در شیمی معدنی و درک مفهوم ظرفیت (Valence) می‌باشد.

ورنر در بررسی و مطالعه کمپلکس‌ها از دو روش مقابل استنباط کرد: ۱- وزن‌سنجی (gravimetry) یا تجزیه وزنی در محیط اسیدی نیترات نقره و اسید نیتریک، ۲- هدایت‌سنجی (Conductometry) یا روش الکتروشیمیایی. در ادامه به بررسی عملکرد و نتیجه‌گیری تئوریک وی می‌پردازیم:

۱- **روش وزن‌سنجی یا تجزیه وزنی:** ورنر مقدار معینی از محلول استاندارد کمپلکس‌های مختلفی از کبالت ( $\text{Co}^{3+}$ ) یا پلاتین با لیگاندهای  $\text{Cl}^-$  و آمونیاک ( $\text{NH}_3$ ) تهیه کرد و در مجاورت یون‌های نقره برای تشکیل رسوب  $\text{AgCl}$  قرار داد تا تعداد مول‌های رسوب نقره کلرید  $\text{AgCl}$  را به ازای هر مول از این ترکیب‌ها به‌دست آورد. وی با این روش توانست تعداد مول‌های یون  $\text{Cl}^-$  را که هر مول کمپلکس در آب آزاد می‌کند، به‌دست آورد:

I -  $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3 + \text{Ag}^+ \xrightarrow{\text{HNO}_3} \times$  هیچ رسوبی به‌دست نمی‌آید، زیرا هیچ یون  $\text{Cl}^-$  قابل تفکیک از کمپلکس وجود ندارد. امروزه فرمول این کمپلکس به‌صورت  $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$  نوشته می‌شود.

II -  $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3 + \text{Ag}^+ \rightarrow \downarrow \text{AgCl} + \dots$  (یک یون  $\text{Cl}^-$  قابل تفکیک وجود دارد).  
نمایش امروزی این کمپلکس:  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$

III -  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 + 2\text{Ag}^+ \rightarrow 2\downarrow \text{AgCl} + \dots$  (دو یون  $\text{Cl}^-$  قابل تفکیک وجود دارد).  
نمایش امروزی:  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$

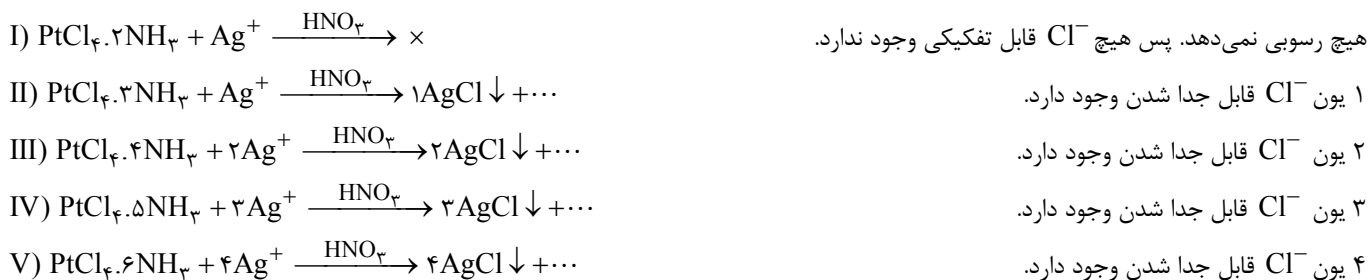
IV -  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3 + 3\text{Ag}^+ \rightarrow 3\downarrow \text{AgCl} + \dots$  (سه یون  $\text{Cl}^-$  قابل تفکیک وجود دارد).  
نمایش امروزی:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

ورنر با وزن‌سنجی رسوبات فهمید که یون‌های کلر ( $\text{Cl}^-$ ) مواضع مختلفی از کمپلکس را حول عنصر مرکزی کبالت (Co) گرفته‌اند و وضعیت آنها در ترکیبات مختلف تفاوت دارد.





در مورد کمپلکس‌های پلاتین نیز وی چنین عمل کرد:



تذکره ۱: در سری اسپکتروشیمیایی، لیگاند  $\ddot{N}H_3$  قوی‌تر از  $Cl^-$  می‌باشد، پس تا وقتی که لیگاند  $\ddot{N}H_3$  وجود داشته باشد، اصلاً جایی برای  $Cl^-$  در کره کوئوردیناسیون وجود ندارد.

۲- روش هدایت‌سنجی: رسانایی یا هدایت الکتریکی یک محلول الکترولیت، یک کمیت جمعی (Coligative) می‌باشد یعنی مقدار آن فقط به تعداد یون‌های حاصل از هر مول بستگی دارد و به ماهیت و اندازه یون‌ها بستگی ندارد. به عبارت دیگر، الکترولیت‌هایی که هر مول آنها تعداد یون‌های برابری در محلول آزاد می‌کنند، رسانایی حد مولی آنها برابر است.

ورنر پس از این با اندازه‌گیری رسانایی هریک از محلول‌های فوق و انجام محاسبات تعداد یون‌های  $Cl^-$  آزاد شونده از هر محلول، کمپلکس را به دست آورد. نتایج این روش و روش وزن‌سنجی رسوبات به طور کامل با یکدیگر سازگاری داشت. بر این اساس، ورنر سه فرضیه مهم خود را ارائه کرد:

- ۱- بیشتر عناصر دارای دو ظرفیت هستند. I - والانس اصلی یا اولیه II - والانس فرعی یا ثانویه
  - ۲- تمامی عناصر تمایل دارند که هر دو نوع والانس (ظرفیت) خود را کامل کنند.
  - ۳- والانس یا ظرفیت فرعی (که امروزه عدد کوئوردیناسیون نامیده می‌شود)، در فضا دارای موقعیت‌های ثابتی بوده و توسط تعدادی از مولکول‌های خنثی یا آنیون‌ها تأمین می‌شود که امروزه لیگاند (Ligand) نامیده می‌شوند.
- به طور خلاصه می‌توان گفت:

«عناصر در درون ترکیبات کوئوردیناسیون دارای دو والانس می‌باشند، والانس اولیه و والانس ثانویه و فلز همواره تمایل به تکمیل هر دو والانس خود دارد.» لازم به ذکر است که امروزه والانس یا ظرفیت اصلی یا اولیه را «عدد اکسایش» و والانس یا ظرفیت ثانویه را «عدد کوئوردیناسیون» می‌نامیم.

به عنوان مثال در کمپلکس  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$  داریم:  $+3 =$  ظرفیت (والانس) اصلی یا اولیه = عدد اکسایش

$+6 =$  ظرفیت (والانس) فرعی یا ثانویه = عدد کوئوردیناسیون

ورنر از دو اصطلاح دیگر نیز استفاده کرد:

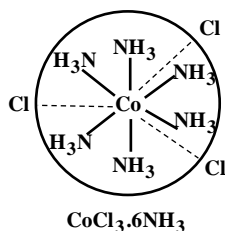
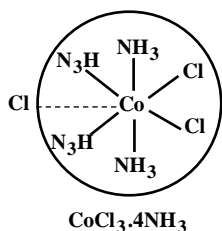
I - فضا یا کره کوئوردیناسیون داخلی: او مجموعه مولکول‌ها یا یون‌هایی را که به طور مستقیم در اطراف اتم مرکزی قرار گرفته و در محلول تفکیک نمی‌شوند فضا یا کره کوئوردیناسیون داخلی نامید و بیان کرد که لیگاند‌هایی که به طور مستقیم به اتم فلز متصل هستند، در کره یا فضای کوئوردیناسیون داخلی فلز قرار دارند.

II - فضا یا کره کوئوردیناسیون خارجی: مجموعه مولکول‌ها یا یون‌هایی را که به‌طور غیرمستقیم و به‌وسیله نیروهای جاذبه الکترواستاتیکی به کره کوئوردیناسیون داخلی اتصال دارند کره یا فضای کوئوردیناسیون خارجی نامید. سپس چنین بیان کرد که چون پیوند بین کره کوئوردیناسیون داخلی و خارجی از نوع نیروی جاذبه الکترواستاتیکی است، در حلال‌های قطبی این دو به راحتی از یکدیگر جدا شده و تبدیل به یون می‌شوند.

یون‌های کلریدی  $Cl^-$  که در آزمایش‌های ورنر با یون‌های نقره رسوب می‌دهند و یا در هدایت‌سنجی باعث رسانایی محلول می‌شوند، یون‌های کلریدی هستند که در کره کوئوردیناسیون خارجی قرار دارند که در محلول، قابل تفکیک از ترکیب می‌باشند. لازم به ذکر است که بخش سوم فرضیه ورنر توانست شکل هندسی و چگونگی قرار گرفتن لیگاند‌ها در اطراف اتم مرکزی را توضیح دهد و به اصطلاح پاسخگوی شیمی فضایی کمپلکس‌های فلزی به خصوص در مورد ساختارهای کمپلکس‌های شش کوئوردیناسیونی باشد. هر چند او نتوانست ماهیت ظرفیت فرعی پیوند لیگاند - اتم مرکزی در کمپلکس و نیز دلیل ثابت بودن عدد کوئوردیناسیون را در یک ترکیب توجیه کند.

۳۰ سال پس از ارائه نظریه او، سیجویک با ارائه این مطلب که لیگاند یک باز لوئیس بوده و جفت الکترون لایه ظرفیت خود را از طریق پیوند داتیو به اتم مرکزی که یک اسید لوئیس است واگذار می‌کند، ماهیت پیوند بین اتم مرکزی و لیگاند را یک پیوند داتیو تعیین کرد و با ارائه قاعده عدد اتمی موثر (EAN) توانست دلیل ثابت بودن عدد کوئوردیناسیون فلز در یک ترکیب را توجیه کند.

با توجه به مفاهیم کره‌های کوئوردیناسیون داخلی و خارجی یا ظرفیت‌های اصلی و فرعی ورنر کمپلکس‌هایی همچون  $CoCl_3 \cdot 4NH_3$  و  $CoCl_3 \cdot 6NH_3$  را به صورت‌های مقابل نمایش داد:



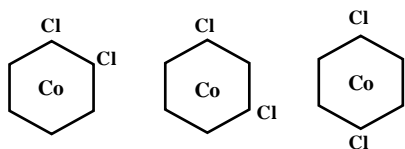


امروزه به دلیل تسریع در نمایش فضاهای کوئوردیناسیونی به جای دایره کشیدن از گروه استفاده می شود. به صورتی که مواد داخل گروه، در فضای کوئوردیناسیون داخلی و آنهایی که در خارج از گروه نوشته می شوند، در فضای کوئوردیناسیون خارجی قرار دارند و قابل تفکیک در حلال قطبی می باشند. **کلمه مثال ۱:** یک کمپلکس رنگی دارای فرمول تجربی  $\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  است. محلول این کمپلکس صورتی رنگ است و به سرعت با محلول نقره نیترات ترکیب شده و سه مول نقره کلرید می دهد. وقتی این کمپلکس حرارت داده شود، یک مول آب آزاد می کند اما نسبت  $\text{NH}_3 : \text{Cl} : \text{Co}$  تغییر نمی کند. ساختار این کمپلکس پس از حرارت دادن کدام است؟ (سراسری ۹۶)

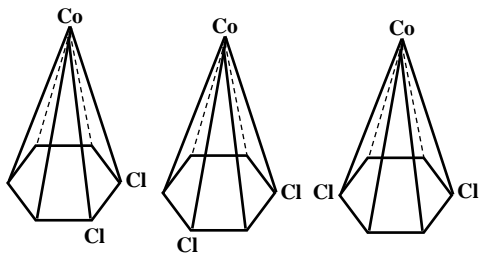


پاسخ: گزینه «۱» ساختار اصلی کمپلکس به صورت  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$  است که با محلول نیترات نقره ۳ mol رسوب  $\text{AgCl}$  ایجاد می شود. کمپلکس فوق در اثر حرارت دادن  $\text{H}_2\text{O}$  خود در فضای کوئوردیناسیون داخلی را از دست داده که به دنبال آن یک  $\text{Cl}$  از فضای کوئوردیناسیون خارجی وارد فضای کوئوردیناسیون داخلی می شود. لذا ساختار کمپلکس پس از حرارت دادن  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  است.

در کروماتوگرافی  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$  دو لکه دیده شد که بیانگر وجود این ترکیب به صورت دو نوع ایزومر می باشد که امروزه آنها را ایزومرهای cis و trans این ترکیب می نامیم.



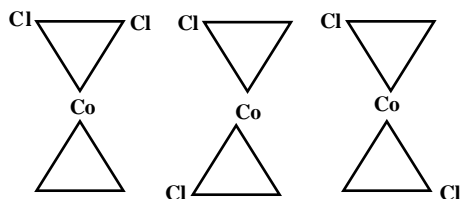
۱- اگر ساختار کمپلکس به صورت شش ضلعی (hexagonal) باشد، آنگاه این ترکیب دارای سه ایزومر یا سه ساختار خواهد بود. درحالی که تنها دو ایزومر برای این ترکیب وجود دارد: پس این ترکیب دارای ساختار هگزاگونال نمی باشد.



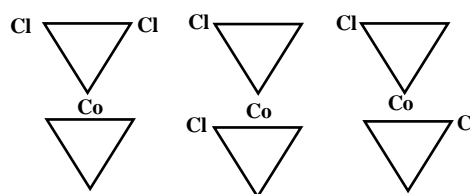
۲- اگر ساختار کمپلکس به صورت هرمی شش ضلعی (hexagonal pyramidal) باشد، آنگاه دارای سه ایزومر یا سه ساختار خواهد شد.

۳- در مورد ساختارهای منشور مثلثی (trigonal prism) و ساختار ضدمنشور مثلثی (trigonal anti prism) نیز این ترکیب دارای سه ایزومر می شود و به همان دلیل قبل، این ساختارها نیز مردود می باشند.

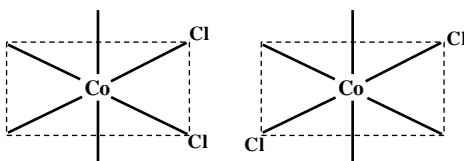
ساختار ضدمنشور مثلثی (trigonal anti prism)



ساختار منشور مثلثی (trigonal prism)



۴- تنها ساختاری که برای این ترکیب باقی می ماند، ساختار هشت وجهی یا اکتاهدرال (octahedral) می باشد. در این ساختار فقط دو ایزومر (ایزومرهای cis و trans) وجود داشته و این ساختار برای کمپلکس های شش کوئوردیناسیونی تأیید می شود.





## در سنامه (۲): نظریه پیوند ظرفیت (VBT) Valance Bond Theory



تا مدت‌ها بعد از ارائه نظریه کوئوردیناسیون ورنر درباره ساختار ترکیب‌های کمپلکس، گمان می‌رفت که اتم فلز در یک حالت اکسایش معین تا حدی مانند کربن در ترکیب‌های آلی، کمپلکس‌هایی با عدد کوئوردیناسیون ثابت و ساختار هندسی معین تشکیل می‌دهد، در حالی که به عنوان مثال  $\text{Cu}^{2+}$  می‌تواند ترکیب‌های پایداری با عدد کوئوردیناسیون ۴ با ساختار مسطح مربع مانند  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ، ساختار چهاروجهی مانند  $[\text{CuBr}_4]^{2-}$  با عدد کوئوردیناسیون ۵ با ساختار دو هرمی مثلثی مانند  $[\text{CuCl}_5]^{3-}$  و یا با عدد کوئوردیناسیون ۶ مانند  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  با ساختار هشت‌وجهی (با انحراف تتراگونالی) و ... تشکیل دهد. از طرفی نظریه «دفاعه جفت الکترون‌های لایه والانس» یا «VSEPR» که در پیش‌گویی ساختار هندسی ترکیب‌های عناصر اصلی (در معدنی I) انکارناپذیر است، در مورد ترکیب‌های عناصر واسطه به تجربه ثابت شد، کارایی ندارد.

بر این اساس بود که برای پیش‌گویی ساختار ترکیبات کوئوردیناسیون فلزات واسطه، پائولینگ نظریه پیوند ظرفیت (Valance Bond) را که پیشتر برای توجیه چگونگی ترکیب اتم‌ها با یکدیگر توسط لوئیس و لانگموئر مطرح شده بود، به ترکیب‌های کوئوردیناسیون فلزات واسطه تعمیم داد. این نظریه تشابه زیادی با نظریه پیوند کووالانسی دارد، البته در پیش‌گویی ساختار و خواص ترکیبات عناصر اصلی نیز، کارایی فراوانی دارد. در واقع عوامل متعددی در ساختار ترکیبات کوئوردیناسیون عناصر واسطه نقش دارند که برخی از این عوامل عبارتند از:

۱- آرایش الکترونی، عدد اکسایش و تعداد اوربیتال‌های قابل دسترس در لایه ظرفیت اتم مرکزی

۲- پر اسپین (H.S) یا کم اسپین (L.S) بودن اتم مرکزی که خود به قدرت نوکلئوفیلی لیگاندها بستگی دارد.

۳- ماهیت لیگاندها

۴- اندازه لیگاندها و ممانعت فضایی

پائولینگ تفاوت ویژگی‌های مغناطیسی را که در هیبرید شدن اوربیتال‌های  $3d$  و  $4d$  وجود دارد به کمک نظریه پیوند ظرفیت (VBT) بیان کرد و نشان داد که برای تشکیل یک کمپلکس با عدد کوئوردیناسیون ۶ ( $C.N = 6$ )، شرکت اوربیتال  $d$  ضروری به نظر می‌رسد.

بر اساس این نظریه، تشکیل یک کمپلکس، واکنش بین یک اسید لوئیس یعنی فلز یا کاتیون فلزی (اتم مرکزی)، با یک یا چند باز لوئیس یعنی لیگاندها که دارای جفت الکترون غیرپیوندی قابل واگذاری‌اند و تشکیل پیوند کووالانسی کوئوردینانسی (یا داتیو) Coordinate Covalent bond بین اتم مرکزی و لیگاند است. به عبارت دیگر لیگاند (باز لوئیس) جفت الکترون‌های غیرپیوندی خود را از طریق پیوند داتیو در اختیار فلز مرکزی (اسید لوئیس) قرار می‌دهند. اساس نظریه پیوند ظرفیت در مورد ترکیبات کوئوردیناسیون: بر اساس نظریه VBT یا پیوند ظرفیت، هیبریداسیون اوربیتال‌های لایه ظرفیت اتم مرکزی و همپوشانی این اوربیتال هیبریدی یکسان با اوربیتال غیرپیوندی اتم کوئوردیناسیون دهنده لیگاندهاست.

پس در نظریه پیوند ظرفیت با تعیین نوع هیبریداسیون اوربیتال‌های ظرفیت اتم مرکزی در یک ترکیب کوئوردیناسیون می‌توان موارد زیر را پیش‌گویی کرد: آرایش الکترونی، خواص مغناطیسی، تعداد پیوندها، زاویه‌های پیوندی و مقایسه طول پیوندها.

**نکته ۱:** برخلاف شرط شرکت اوربیتال‌ها در هیبریداسیون در تشکیل ترکیبات عادی که در آنها اوربیتال‌های پر، نیمه‌پر و یا خالی می‌توانند در هیبریداسیون و تشکیل پیوندهای سیگما ( $\sigma$ ) شرکت کنند، در ترکیبات کوئوردیناسیون فقط اوربیتال‌های خالی اتم مرکزی می‌توانند در هیبریداسیون اوربیتال‌های آن و تشکیل پیوند داتیو با لیگاندها شرکت داشته باشند، زیرا اتم مرکزی در نقش اسید لوئیس بوده و از طریق پیوند داتیو جفت الکترون را از لیگاندها دریافت می‌کند و چون هر اوربیتالی بیشتر از دو الکترون نمی‌تواند در خود جای دهد، از این‌رو هر نوع اوربیتال آن که در هیبریداسیون شرکت می‌کند، ناگزیر باید خالی باشد. در نتیجه اوربیتال‌های پر و نیمه‌پر به صورت غیرپیوندی باقی می‌مانند. البته در مواردی الکترون‌های جفت نشده به صورت نیمه‌پر یا تک‌الکترونی، با یکدیگر می‌توانند در اوربیتال‌های هم‌تراز جفت شوند (مانند میدان‌های قوی) و یا به اوربیتال‌های بالاتر ارتقا یابند که در این صورت اوربیتال‌هایی که از این راه خالی می‌شوند، می‌توانند در هیبریداسیون و تشکیل پیوند  $\sigma$  شرکت کنند. اصطلاحاً به این حالت که الکترون‌های اوربیتال‌های نیمه‌پر با یکدیگر جفت می‌شوند آرایش کم‌اسپین (Low Spin) و به این کمپلکس‌ها، کمپلکس کم‌اسپین گفته می‌شود، یعنی بیشترین تعداد ممکن از الکترون‌ها به صورت جفت شده می‌باشند.

در مواردی نیز مانند کمپلکس‌های چهاروجهی که میدان ضعیف است و امکان جفت شدن الکترون‌ها در تراز  $d$  وجود ندارد، اصطلاحاً گفته می‌شود که کمپلکس پر اسپین High Spin (H.S) می‌باشد، یعنی بیشترین تعداد ممکن از الکترون‌ها، جفت نشده باقی می‌مانند. در این صورت کمپلکس همواره پارامغناطیس است.

**تذکر ۲:** در مثال فوق، در کمپلکس  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  که اتم مرکزی از اوربیتال‌های  $3d$  برای تشکیل اوربیتال‌های هیبریدی استفاده کرده است، کمپلکس اوربیتال داخلی (inner orbital) و کمپلکس  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  که اتم مرکزی از اوربیتال‌های  $4d$  برای تشکیل اوربیتال‌های هیبریدی استفاده کرده است را به همین علت، کمپلکس اوربیتال خارجی (outer orbital) می‌نامند.

### نار سایی‌های نظریه پیوند ظرفیت VBT

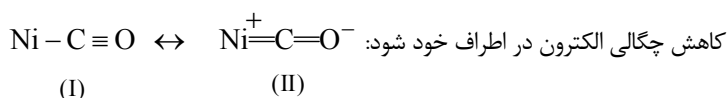
اولین اشکال در نظریه پیوند ظرفیت، به وجود آمدن بار قراردادی منفی بر روی فلز است، زیرا در این نظریه لیگاندها به عنوان باز لوئیس به یون فلزی، به عنوان اسید لوئیس الکترون می‌دهند که عامل پیدایش بار منفی بر فلز می‌شود. مثلاً کاتیون  $\text{Co}^{2+}$  در یک کمپلکس خود همچون  $[\text{CoL}_6]^{2+}$  با شش لیگاند کوئوردینه می‌شود و این ۶ لیگاند، ۱۲ الکترون با فلز به اشتراک گذاشته و چون کلیه این الکترون‌ها از سوی لیگاندها تأمین می‌شوند؛ در نتیجه بار قراردادی  $-6$  بر روی فلز باید ایجاد شود که فقط دو واحد از آن با بار  $+2$  کاتیون فلزی حذف می‌گردد.

برای حل این مشکل، پائولینگ که خود این نظریه را مطرح کرده بود، جهت پاسخ به این اشکالات، دو تصحیح ضمیمه نظریه خود کرد که تحت عناوین مقابل مطرح گردیدند: ۱- اصل الکترونوترالیته ۲- تئوری پیوند  $\pi$  برگشتی

در واقع، پائولینگ بیان می‌کند که فلزات به دو دلیل با یک چنین بار منفی نامساعدی روبه‌رو نمی‌شوند. این دلایل عبارتند از:

**۱- اصل الکترونوترالیته:** از آنجایی که لیگاندهای الکترون‌دهنده، اکثراً اتم‌های الکترون‌گاتیوی همچون هالوژن‌ها، N و O می‌باشند، این الکترون‌ها را به‌طور کامل در اختیار فلز قرار نمی‌دهند. یعنی اشتراک این الکترون‌ها بین فلز و لیگاند یکسان نیست، پس بدین ترتیب بارهای جزئی بر روی فلز القا می‌کنند که به حذف بار قراردادی نامساعد کمک می‌کند. به عبارت دیگر، از تمرکز بار منفی روی فلز جلوگیری می‌کند. پائولینگ بیان کرد که کمپلکس‌ها موقعی پایدارترین وضع را خواهند داشت که الکترون‌گاتیوی لیگاند طوری باشد که فلز حالت خنثی پیدا کند. این قاعده تقریبی به‌عنوان «اصل الکترونوترالیته» معروف شد.

**۲- تئوری پیوند  $\pi$  برگشتی:** در ترکیبات کربونیل، نیتروزیل و ترکیبات وابسته به آنها، اتم فلز معمولاً در حالت اکسایش پایینی قرار دارد و به‌عناصری با الکترون‌گاتیویته نسبتاً کم متصل می‌باشد. در نتیجه، پیوند  $\sigma$  که در نتیجه انتقال الکترون از لیگاند به اتم فلز تشکیل می‌شود، چگالی الکترون را بر روی اتم فلز تا حد زیادی بالا می‌برد و باعث ناپایداری این کمپلکس‌ها می‌شود. برای رفع این مشکل پائولینگ تصحیح دوم خود، که نظریه پیوند  $\pi$  برگشتی ( $\pi$  - back bonding) نامیده می‌شود را ارائه کرد. به این‌صورت که در این موارد فلز می‌تواند با تشکیل پیوند برگشتی با رزونانس پیوند دوگانه جزئی باعث کاهش چگالی الکترون در اطراف خود شود:



دانشیته الکترون از اتم نیکل Ni به اتم اکسیژن O به هر میزانی که شکل رزونانسی (II) در هیبرید رزونانسی سهیم باشد، جابه‌جا می‌شود. پیوند  $\pi$  برگشتی از طریق همپوشانی اوربیتال‌های d اتم فلز با اوربیتال‌های لیگاند کربونیل تشکیل شده و باعث جابجا شدن دانشیته الکترون از اتم فلز به گروه کربونیل و کاهش مرتبه پیوند C-O می‌شود، در نتیجه از منفی شدن بیش از حد فلز جلوگیری می‌شود و مرتبه پیوند فلز با C نیز افزایش می‌یابد. لازم به ذکر است بر اساس نظریه پیوند ظرفیت یکی از اوربیتال‌های p اتم کربن در گروه کربونیل در پیوند برگشتی شرکت می‌کند و در این‌صورت دیگر برای تشکیل پیوند  $\pi$  با اکسیژن در اختیار نیست. در حالی که در نظریه اوربیتال مولکولی صحبت از همپوشانی اوربیتال d فلز با اوربیتال  $\pi^*$  گروه کربونیل ( $\text{C} \equiv \text{O}$ ) در میان است (شکل زیر):



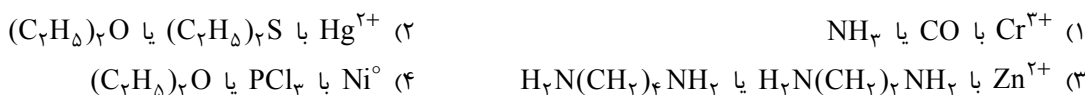
الف - از دید نظریه اوربیتال مولکولی (MO) تشکیل پیوند  $\pi$  بین

ب - از دید نظریه پیوند ظرفیت (VB) تشکیل پیوند  $\pi$  بین اوربیتال d و فلز و p کربن

اوربیتال d فلز و اوربیتال ضدپیوندی  $\pi^*$  بر روی لیگاند CO

**تذکره ۳:** در هر یک از دو شکل بالا از دیدگاه هر دو نظریه نتیجه شامل تشکیل پیوند  $\pi$  برگشتی، جابجا شدن دانشیته الکترون از اتم فلز به گروه کربونیل و معانعت از افزایش بیش از حد بار منفی روی اتم فلز که در حالت اکسایش، پایین نیز می‌باشد و افزایش مرتبه پیوند Ni-C و کاهش مرتبه پیوند C-O می‌باشد. **نکته ۲:** منظور از ضدپیوندی بودن اوربیتال  $\pi^*$  لیگاند کربونیل (CO) این است که این اوربیتال نسبت به اوربیتال اتمی اصلی در مولکول مجزای CO سطح انرژی بالاتری دارد، اما در عین حال انرژی آن می‌تواند به حدی باشد که با اوربیتال d فلز ترکیب شود و پیوندی تشکیل دهد که در اینجا همان پیوند  $\pi$  برگشتی مورد بحث است.

**مثال ۲:** در مقابل هر یون فلز دو لیگاند داده شده است. کدام یون فلز با لیگاند دوم از راست به چپ، کمپلکس پایدارتری می‌دهد؟ (سراسری ۸۹)



**پاسخ:** گزینه «۱» چون CO یک لیگاند  $\pi$ -پذیر است، با فلزاتی که بار مثبت کم و توانایی دادن پیوند  $\pi$  برگشتی داشته باشند، کمپلکس‌های نسبتاً پایدارتری تشکیل می‌دهد. در اینجا یون  $\text{Cr}^{3+}$  بار مثبت بالا و تنها ۳ الکترون d دارد و کمپلکسی که  $\text{Cr}^{3+}$  با  $\text{NH}_3$  تشکیل می‌دهد، پایدارتر از کمپلکس آن با CO است.

**مثال ۳:** کدام کمپلکس، طول پیوند M-Cl کوتاه‌تری دارد؟



**پاسخ:** گزینه «۲» لیگاند  $\text{Cl}^-$  که جزو لیگاندهای میدان ضعیف است قابلیت سیگمادهندگی و پای‌دهندگی دارد و لذا هرچه فلز مرکزی قابلیت پذیرندگی  $\pi$  بیشتری داشته باشد (عدد اکسایش بالاتر یا اوربیتال خالی بیشتر) میزان دهندگی  $\pi$  از Cl به M بیشتر شده و پیوند M-Cl محکم‌تر و کوتاه‌تر می‌شود. در بین چهار کمپلکس داده شده تمام فلزات +۲ هستند، بنابراین داریم:  $\text{V}^{2+} : d^3$      $\text{Cr}^{2+} : d^4$      $\text{Mn}^{2+} : d^5$      $\text{Fe}^{2+} : d^6$     قابلیت پذیرندگی  $\pi$  فلز V از همه بیشتر است لذا گزینه (۲) صحیح می‌باشد.



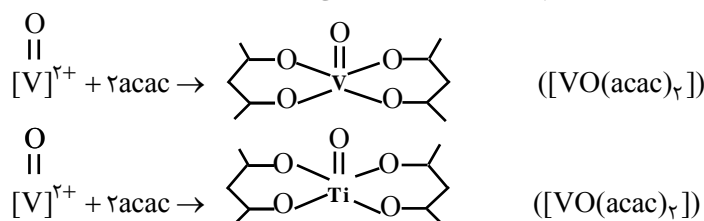
## درسنامه (۳): اعداد کوئوردیناسیون ۱ تا ۱۲



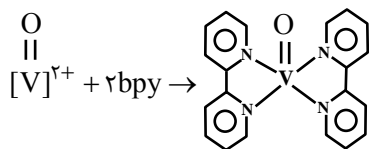
برای بررسی ساده‌تر ترکیبات کوئوردیناسیون با استفاده از نظریه پیوند ظرفیت، آن‌ها را بر اساس عدد کوئوردیناسیون اتم مرکزی (C.N) دسته‌بندی کرده و به ترتیب ساختارهای ممکن برای آن‌ها را بررسی می‌کنیم.

### ۱- عدد کوئوردیناسیون ۱ (C.N = ۱):

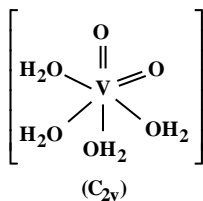
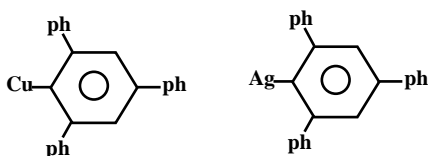
نمونه‌های بسیار اندکی از ترکیبات کوئوردیناسیون با عدد کوئوردیناسیون ۱ (C.N = ۱) را می‌توان در بین ترکیبات فلزات واسطه یافت. مانند کاتیون وانادیل  $VO^{2+}$  که ناپایدار بوده و در نتیجه ترجیح می‌دهد سریعاً ترکیباتی با عددهای کوئوردیناسیون بالاتر بسازد. مثلاً در آب به ترکیبی با فرمول  $[VO(H_2O)_5]^{2+}$  که دارای عدد کوئوردیناسیون ۶ است، تبدیل می‌شود. یا در مجاورت آنیون استیل استونات (acac) به ترکیبی با عدد کوئوردیناسیون ۵ به فرمول  $[VO(acac)_2]$  تبدیل می‌شود.



و همین‌طور با لیگاند دو دندان‌ای بی‌پیریدین bpy:



گونه‌های شناخته شده دیگر برای C.N = ۱ عبارتند از:

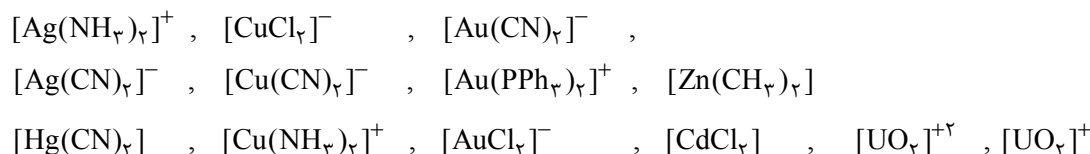


استثناء: در ترکیب  $[VO_2(H_2O)_4]^{2+}$  دو اکسیژن نسبت به یکدیگر در موقعیت سیس قرار دارند.

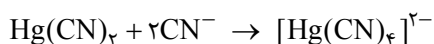
تذکره ۴: به دلیل ناپایداری کمپلکس‌های با عدد کوئوردیناسیون ۱، این عدد کوئوردیناسیون همانند ترکیبات کمپلکس با عدد کوئوردیناسیون‌های ۹، ۱۰، ۱۱ و ... توسعه نیافته است.

### ۲- عدد کوئوردیناسیون ۲ (C.N = ۲):

تنها کاتیون‌های با آرایش  $d^{10}$  همچون  $Hg^{2+}$ ،  $Zn^{2+}$ ،  $Au^+$ ،  $Ag^+$ ،  $Cu^+$  می‌توانند کمپلکس‌هایی پایدار با عدد کوئوردیناسیون ۲ تشکیل دهند. برخی از این کمپلکس‌ها عبارتند از:

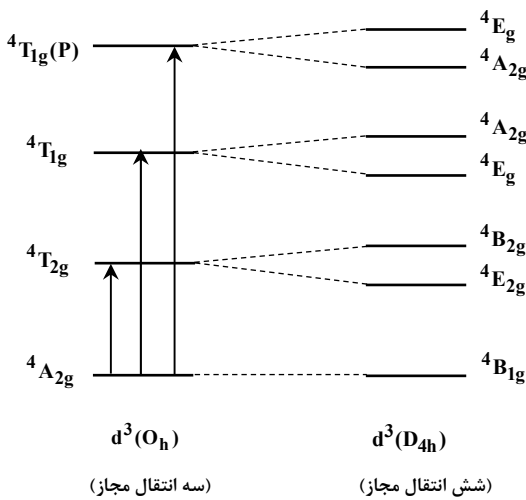


تذکره ۵: در کمپلکس‌هایی همچون  $Co[N(MePh)_2]_2$  و  $Fe[N(SiMePh)_2]_2$  که دارای عدد کوئوردیناسیون ۲ بوده ولی آرایش  $d^{10}$  ندارند، وجود لیگاندهای حجیم باعث تشکیل این کمپلکس‌ها با C.N = ۲ شده است و ممانعت فضایی زیاد بین چنین لیگاندهایی مانع افزایش عدد کوئوردیناسیون می‌شود. اکثر کمپلکس‌های با عدد کوئوردیناسیون غیرمتداول ۲، با لیگاندهای اضافی، کمپلکس‌های دیگری با اعداد کوئوردیناسیون بالاتر که پایداری بیشتری دارند، تشکیل می‌دهند. مانند  $Hg(CN)_2$  که در محلول سیانیدهای قلیایی کمپلکس بالاتر و پایدارتر  $[Hg(CN)_4]^{2-}$  را تشکیل می‌دهد. آرایش اتم مرکزی به طور معمول  $d^{10}$  است:





درسنامه (۵): واپیچی در Octahedral



در حالی که طیف‌های کمپلکس‌های  $(O_h)ML_6$  و  $(T_d)ML_4$  با نمودارهای اورگل و تاناها - سوگانو تفسیر می‌شوند، برای کمپلکس‌های با تقارن پایین‌تر از تقارن‌های مکعبی هشت‌وجهی  $(O_h)$  و چهاروجهی  $(T_d)$ ، با کاهش تقارن کمپلکس، سطوح انرژی که در تقارن‌های بالاتر همتراز بودند، شکافته شده و در نتیجه این افزایش سطوح انرژی، تعداد انتقالات یا جهش‌های ممکن و به عبارت دیگر تعداد نوارهای مشاهده شده در طیف افزایش می‌یابند.

به عنوان مثال، تغییر سطوح انرژی برای یک یون  $d^3$  همچون  $Cr^{3+}$  هنگامی که تقارن محیط آن از هشت‌وجهی  $(O_h)$  مانند کمپلکس  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  به تقارن تتراگونال یا چهارگوشه‌ای  $D_{4h}$  (مانند کمپلکس  $trans-[Cr(en)_2F_2]^+$ ) تغییر می‌کند، به صورت مقابل می‌باشد:

واپیچی یان - تله

انحراف دیگری که از تقارن هشت‌وجهی در کمپلکس‌های  $ML_6$  با تقارن  $O_h$  صورت می‌گیرد، واپیچی یان- تله می‌باشد که در فصول گذشته مورد بحث قرار گرفت. به‌طور کلی می‌توان گفت که واپیچی یان - تله در سطوح انرژی ترازا و طیف الکترونی کمپلکس‌های مربوطه تأثیرگذار می‌باشد.

کله مثال ۶۶: برای ترکیب روبه‌رو چند نوار مربوط به جهش الکترونی  $d \rightarrow d$  انتظار می‌رود؟  $K_2PbCo(NO_2)_6$  (سراسری ۸۳)  
 (۱) یک نوار (۲) سه نوار

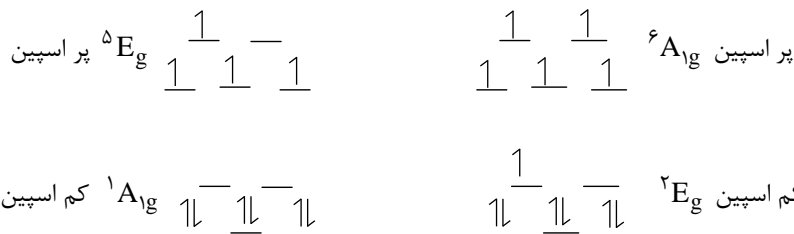
(۳) در غیاب یان - تله یک نوار، با وجود یان - تله دو یا سه نوار (۴) در غیاب یان - تله دو یا سه نوار، با وجود یان - تله یک نوار

پاسخ: گزینه «۳» در این ترکیب  $K^+$  و  $Pb^{2+}$  هستند، بنابراین بار کلی  $Co(NO_2)_6$  برابر ۴- می‌باشد که در آن  $Co^{2+}$  با آرایش  $d^7$  کم اسپین وجود دارد. در آرایش  $d^7$  کم اسپین بدون اثر یان - تله، فقط یک انتقال از  $t_{2g}$  به  $e_g$  وجود دارد. ولی بعد از انحراف یان - تله ترازا انرژی اوربیتال‌های  $t_{2g}$  و  $e_g$  نیز مقداری جابه‌جا می‌شوند و بنابراین دو یا سه نوار جذبی در طیف آن مشاهده می‌شود.

کله مثال ۶۷: جمله طیفی حالت پایه چند آرایش الکترونی مختلف در کمپلکس‌های هشت‌وجهی  $ML_6$  داده شده است. در چند مورد واپیچی یان - تله انتظار می‌رود؟  ${}^5E_g$  (پر اسپین)،  ${}^6A_{1g}$  (پر اسپین)،  ${}^1A_{1g}$  (کم اسپین)،  ${}^2E_g$  (کم اسپین) (سراسری ۸۳)

(۱) ۱ (۲) ۲ (۳) ۳ (۴) ۴

پاسخ: گزینه «۲» آرایش‌های الکترونی که منجر به این جمله‌های طیفی می‌شوند در زیر نمایش داده شده‌اند:



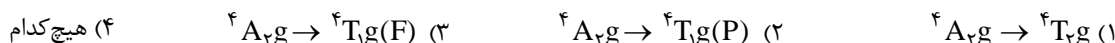
با توجه به شکل‌های بالا، واضح است که در مورد  ${}^5E_g$  ( $d^7$  کم اسپین) اوربیتال‌های  $e_g$  به صورت غیریکنواخت اشغال شده‌اند و انحراف یان - تله وجود دارد.

کله مثال ۶۸: جهش الکترونی مجاز از نظر اسپین برای آرایش الکترونی  $d^9$  در میدان چهاروجهی کدام است؟ (سراسری ۸۸)

(۱)  ${}^2T_2 \rightarrow {}^2A_1$  (۲)  ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$  (۳)  ${}^2A_1 \rightarrow {}^2T_2$  (۴)  ${}^2E \rightarrow {}^2T_2$

پاسخ: گزینه «۲» در میدان چهاروجهی آرایش  $d^9$  به صورت  $(t_2)^5(e)^4$  می‌باشد که جمله طیفی حالت پایه آن  ${}^2T_2$  است. اگر بر اثر جهش، یک الکترون از اوربیتال  $e$  به  $t_2$  برود و  $(t_2)^6(e)^3$  شود جمله طیفی این حالت برانگیخته  ${}^2E$  می‌شود. در نتیجه جهش موردنظر به صورت  ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$  بیان می‌شود.

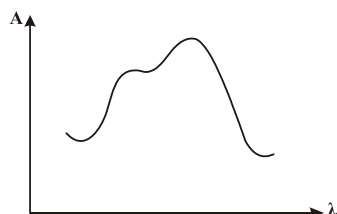
مثال ۶۹: در کمپلکس  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$  کدام جهش معادل  $10Dq$  است؟



پاسخ: گزینه «۴» آرایش الکترونی  $Ni^{2+}$  برابر با  $d^8$  است و ترم حالت پایه آن در میدان بلور، ترم  ${}^4A_{2g}$  می‌باشد. بنابراین هیچ کدام از گزینه‌ها صحیح نیستند و گزینه مورد نظر گزینه (۴) می‌باشد.

نکته ۳۰: در نمودارهای تانابه - سوگانوی مربوط به کاتیون‌های  $d^3, d^2$  و  $d^8$  برخلاف کاتیون‌های  $d^4$  تا  $d^7$  خط قائم در بخش میانی نمودارها وجود ندارد؛ زیرا این خط نشانگر برابر شدن مقدار انرژی جفت شدن (P) با قدرت میدان بلور ( $\Delta$ ) و انتقال میدان ضعیف به میدان قوی (تبدیل آرایش پر اسپین به آرایش کم اسپین) است. چون در مورد کاتیون‌های  $d^3, d^2$  و  $d^8$  در کمپلکس‌های هشت‌وجهی، یک نوع آرایش بیشتر وجود ندارد، بنابراین خط مرزی مفهومی ندارد.

مثال ۷۰: طیف جذبی کمپلکس  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  در شکل زیر نشان داده شده است که شامل دو نوار جذبی با شدت تقریباً یکسان است. کدام گزینه صحیح است؟ (سراسری ۹۴)

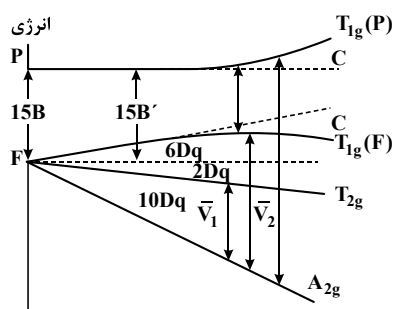


- (۱) هر دو نوار جذبی مربوط به انتقال MLCT است.
- (۲) یک نوار جذبی مربوط به انتقال بار MLCT و یک نوار جذبی دیگر مربوط به انتقال  $d-d$  است.
- (۳) حضور دو نوار جذبی به علت وجود اثر یان - تلمر دینامیکی است.
- (۴) یک نوار جذبی مربوط به انتقال LMCT و نوار جذبی دیگر مربوط به انتقال  $d-d$  است.

پاسخ: گزینه «۳» کمپلکس‌هایی از نوع  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  تنها دارای انتقالات  $d$  به  $d$  بوده و هیچ انتقالی از نوع MLCT و یا LMCT در آن‌ها وجود ندارد. چون برای انجام انتقالات بار فلز به لیگاند (MLCT) یا لیگاند به فلز (LMCT) بایستی فلز و لیگاندهای اطراف آن شرایطی را داشته باشد. در کمپلکس داده شده آرایش اتم مرکزی از نوع  $d^1$  است و در این آرایش یک انتقال الکترونی از نوع  $d$  به  $d$  از تراز  $t_{2g}$  به  $e_g$  وجود دارد، ولی چون این آرایش نامتقارن است، وجود اثر یان - تلمر باعث ایجاد شانه در کنار پیک اصلی حاصل از انتقال الکترونی در طیف جذبی کمپلکس می‌شود.

### مباحث پیشرفته در طیف‌بینی جذبی الکترونی

#### ثابت خمش و ثابت‌های راکاه



نمایش خمش حالت‌های انرژی در نمودار اورگل کاتیون  $d^3$  در میدان قوی و ثابت‌های خمش و راکاه

دو حالت انرژی  $T_{1g}(F)$  و  $T_{1g}(P)$  در میدان‌های قوی کاتیون‌های  $d^3, d^8$  که در نزدیکی هم قرار می‌گیرند با هم آمیخته می‌شوند و همان‌طور که در شکل مقابل، نشان داده شده است بر اثر این آمیختگی، اولی ناپایدارتر و دومی پایدارتر می‌شود. این آمیخته شدن شبیه همپوشانی دو اوربیتال اتمی است که تقارن تابع موج آن‌ها هارمونیک است و دو اوربیتال مولکولی یکی پایدارتر (پیوندی) و دیگری ناپایدارتر (ضدپیوندی) تشکیل می‌دهند، چون دو حالت  $T_{1g}(F)$  و  $T_{1g}(P)$  تقارن یکسان دارند و می‌توانند با هم آمیخته شوند. به دلیل افزایش میزان دافعه الکترواستاتیک، فاصله بین دو حالت انرژی  $T_{1g}(F)$  و  $T_{1g}(P)$  به شدت افزایش می‌یابد و نمودار تراز انرژی آن‌ها با ایجاد خمش از راستای اولیه، از یکدیگر دورتر می‌شوند. میزان این خمش را با ثابتی به نام ثابت خمش با نماد C نشان می‌دهند.

با توجه به شکل بالا، مقدار ثابت خمش را از رابطه  $C = 18Dq - \bar{\nu}_2$  می‌توان به دست آورد. برای نمونه، چون مقدار  $\bar{\nu}_2$  برای یون  $CrF_6^{3-}$  برابر  $22700 \text{ cm}^{-1}$  و مقدار  $Dq$  برابر  $14900 \text{ cm}^{-1}$  است، داریم:

$$C = 18 \times 14900 \text{ cm}^{-1} - 22700 \text{ cm}^{-1} = 41200 \text{ cm}^{-1}$$

#### ثابت‌های راکاه

تفاوت سطح انرژی حالت پایه F و حالت برانگیخته مجاز P را که با میزان دافعه الکتروستاتیکی بین الکترون‌ها در یون آزاد گازی بستگی دارد، برحسب ثابت B (ثابت راکاه) بیان می‌کنند و آن را برابر 15B در نظر می‌گیرند. مقدار B برای چند کاتیون در جدول بعد داده شده است.

مقدار B (cm<sup>-1</sup>) برای چند کاتیون

Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Cr <sup>2+</sup>	V <sup>2+</sup>	Ti <sup>2+</sup>	M <sup>2+</sup>
۱۰۸	۹۷۱	۱۰۰۸	۹۶۰	۸۳۰	۷۶۵	۶۹۵	B
Ni <sup>3+</sup>	Co <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mn <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	V <sup>3+</sup>	—	M <sup>3+</sup>
۱۱۵	۱۰۶۵	۱۱۰۰	۱۱۴۰	۱۰۳۰	۸۶۱	—	B

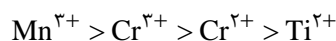
مثال ۷۱: کاتیون‌های آزاد  $Cr^{2+}$ ،  $Ti^{2+}$ ،  $Mn^{2+}$  و  $Cr^{3+}$  را بر حسب پارامتر B چگونه می‌توان مرتب کرد؟ (سراسری ۸۸)



پاسخ: گزینه «۴» در یک دوره از عناصر واسطه جدول تناوبی از چپ به راست پارامتر B افزایش می‌یابد. همچنین از طرفی برای یک فلز خاص،

هرچه بار مثبت یک فلز بیشتر شود، پارامتر B آن بزرگ‌تر می‌شود، یعنی  $Mn^{3+} > Cr^{3+}$ . به عبارت دیگر  $Cr^{3+} > Cr^{2+}$  و  $Cr^{2+} > Ti^{2+}$ .

بنابراین ترتیب کلی پارامتر B کاتیون‌های داده‌شده به صورت روبرو می‌شود:



مثال ۷۲: الف) چرا مقدار ثابت B تنها به کاتیون بستگی دارد؟

ب) چرا با افزایش عدد اتمی فلز در جدول بالا، مقدار B افزایش می‌یابد؟

ج) چرا با افزایش بار الکتریکی کاتیون، مقدار B افزایش می‌یابد؟

پاسخ:

الف) زیرا مقدار B، تنها به دافعه الکترون‌ها در حالت آزاد گازی کاتیون مربوط است.

ب) و ج) زیرا با افزایش عدد اتمی یا بار الکتریکی کاتیون، بار مؤثر هسته آن و در نتیجه میزان شکافتگی بین جمله‌های طیفی P و F افزایش می‌یابد.

بین مقدار ثابت‌های B و C از دید نظری، رابطه مشخصی نمی‌توان به دست آورد. اما مقدار C همواره از مقدار B بزرگ‌تر است. رابطه تجربی  $C = 4/5B$  بین آن‌ها برقرار است.

بدیهی است که اگر کاتیون در یک ترکیب کمپلکس وارد شود، به دلیل اثر انبساط ابر الکترونی آن در کمپلکس، میزان دافعه بین الکترون‌ها کاهش می‌یابد. از این رو مقدار ثابت B کوچک‌تر می‌شود. در این صورت، آن را با نماد B' نشان می‌دهند. بدیهی است که مقدار B' نه تنها به کاتیون، بلکه به ماهیت لیگاندها و ساختار هندسی کمپلکس نیز بستگی دارد.

برای نمونه، در مورد کاتیون  $Cr^{3+}$  در یون‌های کمپلکس هشت‌وجهی  $[CrF_6]^{3-}$ ،  $[Cr(en)_3]^{3+}$  و  $[Cr(ox)_3]^{3-}$  مقدار ثابت B' به ترتیب برابر ۸۲۷ و ۶۴۰ (cm<sup>-1</sup>) است. چون اثر انبساط ابر الکترونی در مورد لیگاند  $F^-$  از لیگاندهای کیلیت  $en, ox^{2-}$  کمتر است، بنابراین مقدار B' برای آن بزرگ‌تر است. بر همین اساس است که بین B و B' و ضریب‌های انبساط ابر الکترونی لیگاندها ( $h_1$ ) و اتم مرکزی ( $K_M$ ) از رابطه‌ی زیر برقرار است:

$$\frac{B'}{B} = 1 - h_L \times K_M$$

مثال ۷۳: در صورتی که مقدار ثابت B برای کاتیون  $Cr^{3+}$  برابر  $1030 \text{ cm}^{-1}$  باشد، مقدار B' را در یون کمپلکس  $[CrF_6]^{3-}$  حساب کنید.

پاسخ:  با استفاده از داده‌های جدول بالا می‌توان نوشت:

$$h_{F^-} = 0.8, K_{Cr^{3+}} = 0.2$$

$$\frac{B'}{1030} = 1 - 0.8 \times 0.2 \rightarrow B' = 1030 \times 0.84 = 865.2 \text{ cm}^{-1}$$

توجه: مقدار B' را می‌توان به روش طیف نگاری نیز به دست آورد. برای نمونه، در مورد یون کمپلکس  $[CrF_6]^{3-}$  که هر سه نوار جذبی آن قابل مشاهده است، می‌توان مقدار دقیق B' را از رابطه زیر به دست آورد:

$$B' = \frac{\bar{\nu}_3 + \bar{\nu}_2 - 3\bar{\nu}_1}{15}$$



کجه مثال ۷۴: الف) در صورتی که مقدار ثابت B برای کاتیون  $Ni^{2+}(d^8)$  برابر  $1.08 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  باشد، مقدار  $B'$  را برای این یون حساب کنید.  
 ب) اگر مقدار  $\Delta_0$  برای یون کمپلکس  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  برابر  $8600 \text{ cm}^{-1}$  باشد، با استفاده از نمودار تانابه - سوگانو، فرکانس هریک از نوارها را در طیف جذبی الکترونی آن معین کنید.

پاسخ: الف) با استفاده از مقدار ثابت‌های انبساط ابر الکترونی می‌توان نوشت:

$$f(H_2O) = 1, k_{(Ni^{2+})} = 0.12$$

$$\frac{B'}{B} = 1 - h_{(H_2O)} \cdot k_{(Ni^{2+})} = 1 - 0.12 = 0.88$$

$$\frac{B'}{1.08 \times 10^4} = 0.88 \quad B' = 9500 \text{ cm}^{-1}$$

ب) نخست باید مقدار  $\Delta_0/B$  را برای این یون کمپلکس حساب کرد و از محل آن روی محور افقی در نمودار تانابه - سوگانو، خطی عمود کرد تا نمودار حالت‌های برانگیخته مجاز از نظر قاعده اسپین (یعنی  ${}^3T_{1g}$ ,  ${}^3T_{1g}(F)$ ,  ${}^3T_{2g}$ ) را قطع کند. آنگاه باید در محل این نقطه‌های برخورد خطی بر محور انرژی (محور قائم) عمود کرد تا مقدار انرژی (یا فرکانس) نوارهای جذبی مربوط مشخص شود. از این رو باید نوشت:  $\frac{\Delta_0}{B} = 7/963$ .

حال اگر روی محور افقی در نمودار تانابه - سوگانوی کاتیون  $d^8$  از محل  $\Delta_0/B = 7/963$  خط قائمی رسم کنید و سپس از محل تقاطع آن با نمودارهای مربوط به حالت‌های  ${}^3T_{1g}$ ,  ${}^3T_{1g}(F)$ ,  ${}^3T_{2g}$  خطی بر محور انرژی عمود کنید، با توجه به پای این عمودها که مقدار  $E/B$  جذب‌های مربوط را به دست می‌دهد، می‌توان نوشت:

$${}^3T_{2g} ({}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g} \text{ جذب}) \quad \frac{E}{B} = \frac{\bar{\nu}_1}{B} = 7/9$$

$${}^3T_{1g} ({}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g} \text{ جذب}) \quad \frac{E}{B} = 12/3$$

$${}^3T_{1g}(P) ({}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g} \text{ جذب}) \quad \frac{E}{B} = 22/9$$

$$\bar{\nu}_1 = 7/9 B = 8532 \text{ cm}^{-1} \quad \bar{\nu}_2 = 12/3 B = 13284 \text{ cm}^{-1} \quad \bar{\nu}_3 = 22/9 B = 24732 \text{ cm}^{-1}$$

این مقدارهای نظری با مقدارهای تجربی یعنی  $\bar{\nu}_1 = 8600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}_2 = 13500 \text{ cm}^{-1}$  و  $\bar{\nu}_3 = 25300 \text{ cm}^{-1}$  هم‌مانگی رضایت‌بخشی دارد.

کجه مثال ۷۵: با توجه به نظریه LFT کدام گونه دارای مقدار  $B'$  بیشتری می‌باشد؟



c (۴)

a (۳)

a = b = c (۲)

b (۱)

پاسخ: گزینه «۳» ترتیب مقدار پارامتر  $B'$  در گونه‌های فوق به این صورت می‌باشد:  $a > b > c$ . در یون آزاد مقدار  $B = B'$  خواهد بود و چون اتم فلز مرکزی در دو ترکیب کمپلکس دیگر یکسان است، تفاوت در قدرت لیگاندها تعیین‌کننده مقدار  $B'$  می‌باشد. در اینجا  $NH_3$  قوی‌تر از CN است.





# مدرسان شریف

## فصل دوازدهم

### «ترکیبات آلی فلزی»

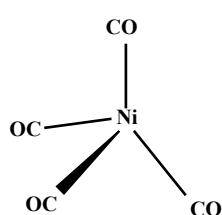
#### درسنامه (۱): لیگاند کربونیل

#### کربونیل‌های فلزی

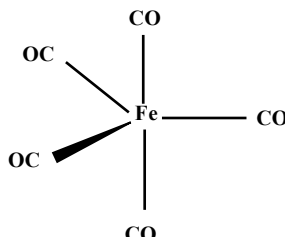
تقریباً کلیه فلزات واسطه می‌توانند ترکیبات آلی فلزی که در آن‌ها مونوکسیدکربن (CO) به عنوان لیگاند به کار رفته است، بدهند، به این صورت که: اولاً: این فلزات همیشه در حالت اکسایش پایین، اکثراً با حالت اکسایش قراردادی صفر و نیز حالت‌های اکسایش کم مثبت و کم منفی قرار دارند. ثانیاً: با وجود اینکه معمولاً مولکول CO یک باز لوئیس بسیار قوی محسوب نمی‌شود، پیوندهای بین CO با فلزات، در کمپلکس‌ها، یک پیوند قوی می‌باشد. ثالثاً: قاعده ۱۸ الکترونی یا قاعده EAN در ۹۹ درصد از موارد، در این ترکیبات، تبعیت می‌شود. از مثال‌های ساده این ترکیبات می‌توان به  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ،  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  و  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  اشاره کرد که به صورت زیر، از قاعده ۱۸ پیروی می‌کنند:

	تعداد کل الکترون‌ها	الکترون‌های ظرفیت		تعداد کل الکترون‌ها	الکترون‌های ظرفیت		تعداد کل الکترون‌ها	الکترون‌های ظرفیت
Ni :	$28\bar{e}$	$10\bar{e}$	Fe :	$26\bar{e}$	$8\bar{e}$	Cr :	$24\bar{e}$	$6\bar{e}$
$4\text{CO} :$	$8\bar{e}$	$8\bar{e}$	$5\text{CO} :$	$10\bar{e}$	$10\bar{e}$	$6\text{CO} :$	$12\bar{e}$	$12\bar{e}$
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	$36\bar{e} (\text{Kr})$	$18\bar{e}$	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$36\bar{e}$	$18\bar{e}$	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	$36\bar{e}$	$18\bar{e}$

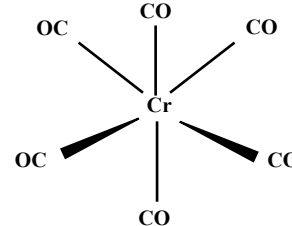
ساختار مولکولی این ترکیبات نیز، با هر دو نظریه نیروی دافعه جفت الکترون‌های لایه والانس (VSEPR) و با نظریه پیوند ظرفیت (VBT) سازگاری دارند که در شکل‌های زیر می‌بینیم:



$\text{Ni}(\text{CO})_4 (T_d)$



$\text{Fe}(\text{CO})_5 (TBP)$



$\text{Cr}(\text{CO})_6 (O_h)$

در فلزاتی که عدد اتمی آن‌ها فرد است، از آنجایی که لیگاند CO، دهنده دو الکترون می‌باشد، قاعده ۱۸ الکترونی فقط با افزایش لیگاند‌های CO تأمین نمی‌شود، زیرا با افزایش هر تعداد از این لیگاند، باز هم تعداد الکترون‌های ترکیب حاصل فرد خواهد بود و در نتیجه تعداد الکترون‌ها برابر ۱۸ الکترون نخواهد شد. در این موارد، قاعده ۱۸ الکترونی به چند روش برآورده می‌شود که ساده‌ترین آن‌ها افزایش یک الکترون توسط یک عامل کاهنده می‌باشد که در این صورت ترکیب حاصل نیز یک آنیون با فرمول  $[\text{M}(\text{CO})_n]^-$  خواهد بود.

روش دوم تشکیل پیوند کووالانسی با اتم یا گروهی همچون هیدروژن (H) یا کلر (Cl) که دارای یک الکترون جفت نشده هستند، می‌باشد که در این صورت ترکیب حاصل به صورت  $\text{HM}(\text{CO})_n$  یا  $\text{M}(\text{CO})_n\text{Cl}$  خواهد بود.

روش سوم به این صورت است که اگر گونه دیگری وجود نداشته باشد که فلز کربونیل با آن ترکیب شود، در این صورت دو جزء فلز کربونیل دارای الکترون فرد، از طریق به اشتراک گذاشتن این الکترون‌ها به صورت دایمر در می‌آیند، مانند دایمرهای  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  و  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ .

در برخی از کربونیل‌های چندهسته‌ای علاوه بر گروه‌های کربونیل انتهایی ( $-C \equiv O$ ) که در کلیه فلز کربونیل‌ها یافت می‌شوند، گروه‌های کربونیل پل شده ( $C=O$ ) نیز وجود دارند.

از طریق طیف‌های زیرقرمز (IR) کربونیل‌های فلزی اطلاعات مهمی در مورد ساختار و ماهیت گروه‌های کربونیل موجود در ترکیب می‌توان به‌دست آورد. فرکانس کششی پیوند C-O در کربونیل در مقایسه با مولکول مونوکسیدکربن (CO) به عنوان مولکول آزاد به صورت زیر است:

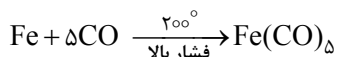
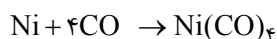
کربونیل پل شده ( $>C=O$ )	کربونیل انتهایی ( $-C \equiv O$ )	مولکول آزاد مونوکسیدکربن (CO)
$\nu = 1800 \pm 75 \text{ cm}^{-1}$	$\nu = 2000 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$	$\nu = 2143 \text{ cm}^{-1}$

## سنتز کربونیل‌های فلزی

کربونیل‌های فلزی غالباً به عنوان مواد اولیه برای تولید سایر ترکیبات به کار می‌روند، زیرا جانشین شدن لیگاندهای CO توسط انواع دیگر لیگاند به روش‌های مختلف امکان‌پذیر می‌باشد. برای سنتز این کمپلکس‌ها روش‌های متعددی وجود دارد که متداول‌ترین آن‌ها عبارتند از:

### ۱- واکنش مستقیم فلز با CO

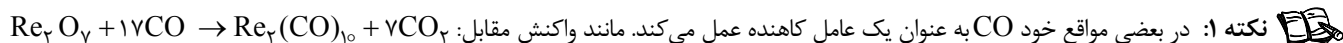
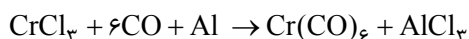
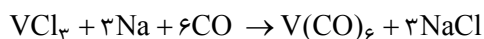
برخی از فلزات همچون نیکل Ni و آهن Fe را می‌توان از واکنش مستقیم فلز پودر شده با مونوکسیدکربن CO تهیه کرد:



واکنش مستقیم پودر نیکل با CO ساده‌ترین واکنش از این نوع واکنش‌ها بوده به طوری که در دمای اتاق و فشار ۱ atm قابل انجام است و مایع فرار و بسیار سمی  $Ni(CO)_4$  حاصل می‌شود. از تجزیه حرارتی  $Ni(CO)_4$  یعنی عکس واکنش تهیه مستقیم، فلز نیکل با خلوص بسیار بالا به دست می‌آید.

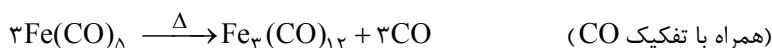
### ۲- کربونیل‌دار کردن کاهشی

در اغلب موارد برای سنتز کربونیل‌های فلزی باید فلز مربوطه در حضور مونوکسیدکربن کاهش یابد، به این صورت که نمک فلز را با یک عامل کاهنده مناسب (همچون H یا Na، Al) در مجاورت CO کاهش می‌دهند:

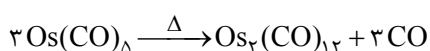
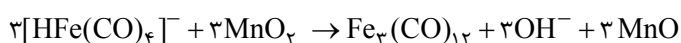


### ۳- واکنش حرارتی و فوتوشیمیایی

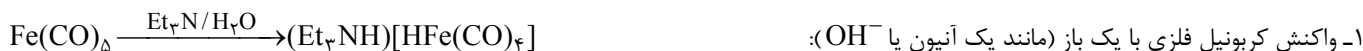
از واکنش‌های حرارتی و فوتوشیمیایی سایر کربونیل‌های دوتایی نیز سنتز برخی از کربونیل‌ها امکان‌پذیر است:



با توجه به نوع فلز می‌توان کربونیل‌های چند هسته‌ای سنتز کرد:



سنتز آنیون‌های کربونیل‌های فلزی: در آنیون‌های کربونیل‌های فلزی، بار فلزی از طریق پیوند  $\pi$  برگشتی از فلز به گروه کربونیل منتقل می‌شود که این مسئله سبب تقویت پیوند M-CO می‌شود. به چند روش می‌توان آنیون‌های کربونیل‌های فلزی تهیه کرد:

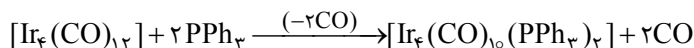
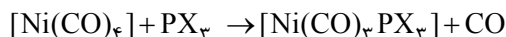




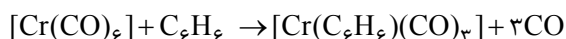
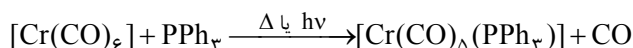
## واکنش‌های ترکیبات کربونیل

واکنش‌های ترکیبات کربونیل بسیار زیاد و متفاوت می‌باشند و از برخی از این واکنش‌ها می‌توان در تهیه سایر ترکیبات آلی فلزی استفاده کرد.

۱- واکنش‌های جانشینی ساده: در این واکنش‌ها یک مولکول CO توسط یک ترکیب دو الکترون دهنده دیگر بیرون می‌رود. بازهای لوئیس خنثی یا الکترون دهنده‌های آنیونی دو الکترونی با رعایت قاعده عدد اتمی مؤثر EAN می‌توانند جانشین لیگاند CO شوند.



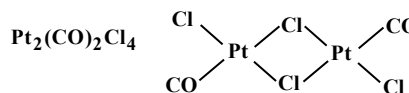
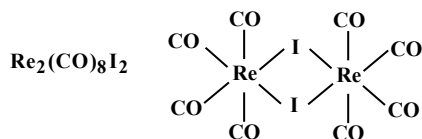
گاهی برای شکستن پیوند M-CO واکنش را به صورت فوتوشیمیایی انجام می‌دهند. به‌طور کلی هنگامی که CO از کمپلکس الکترونی جدا می‌شود، یک حد واسطه ۱۶ الکترونی به دست می‌آید که بسته به ماهیت کمپلکس و محیط واکنش و ترکیبات موجود دیگر، قادر است واکنش‌های متعددی انجام دهد.



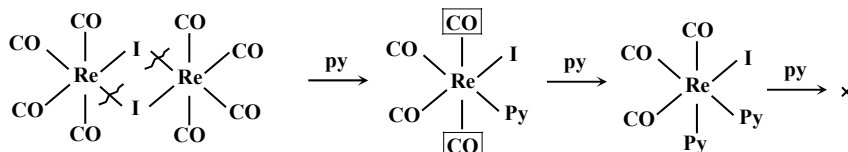
یک دهنده چند الکترونی می‌تواند چند لیگاند CO را خارج سازد:

\* تذکره ۱: چنانچه ترکیب فلز - کربونیل لیگاند پل داشته باشد چون اتصال لیگاند پل ضعیف‌تر است، ابتدا لیگاند پل شکسته می‌شود.

\* تذکره ۲: در رقابت بین کربونیل و هالید برای تشکیل پل، همیشه هالوژن برنده است مانند ترکیبات زیر:

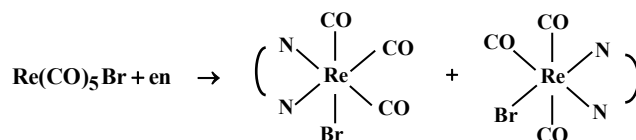


چنانچه روبه‌روی لیگاند π پذیری مانند CO، یک لیگاند σ- دهنده قرار بگیرد، پیوند هر دوی آن‌ها به‌شدت تقویت می‌شود و جابه‌جا کردن آن‌ها مشکل است.



پیوند ضعیف است چون هر دو π پذیر هستند.

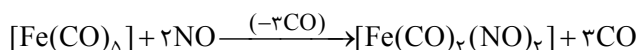
پیوندها همگی قوی هستند زیرا روبه‌روی هر لیگاند π- پذیر یک لیگاند σ- دهنده است و واکنش ادامه نمی‌یابد.



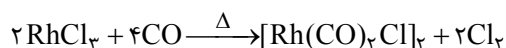
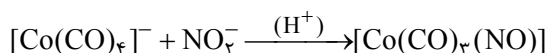
(ایزومر fac) محصول پایدارتر است چون روبه‌روی هر لیگاند π- پذیر یک لیگاند σ- دهنده قرار دارد.

(ایزومر Mer) این محصول دیده نمی‌شود.

برای لیگاندهایی نظیر NO که دهنده سه الکترون می‌باشد و به عبارت دیگر  $2\text{NO} \approx 3\text{CO}$ ، جانشینی مستقیم با NO، محصولاتی با استوکیومتری

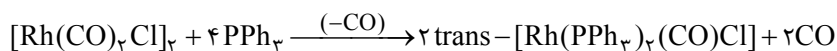


مختلف ایجاد می‌شود:

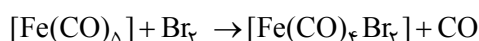
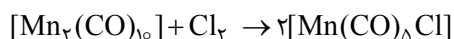
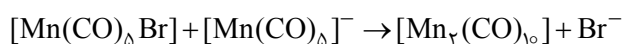
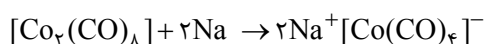


بین برخی هالیدهای فلزی و CO نیز انجام واکنش مستقیم ممکن می‌باشد:

در کمپلکس فوق، هالوژن به صورت پل قرار می‌گیرد که در حضور باز لوئیس گونه پل‌دار شکسته می‌شود:



۲- واکنش‌های اکسایش - کاهش: این واکنش‌ها غالباً شامل تشکیل یا شکست پیوندهای فلز-فلز می‌باشند:



## ساختار کربونیل‌های فلزی

کربونیل‌های تک‌هسته‌ای عموماً بی‌رنگ می‌باشند، در حالی که کربونیل‌های چندهسته‌ای به صورت رنگی بوده و رنگ آن‌ها با افزایش تعداد هسته‌ها یا اتم فلزی تیره‌تر می‌شود. در کربونیل‌های چندهسته‌ای با بزرگ‌تر شدن اندازه اتم فلز، احتمال تشکیل پل کربونیل کمتر می‌شود. کربونیل‌های گروه VIB و  $V(CO)_6$  دارای ساختار هشت‌وجهی و پنتاکربونیل‌های  $Fe$ ،  $Ru$  و  $Os$  دارای ساختار دوهرمی مثلث القاعده (TBP) می‌باشند. از کربونیل‌های چهاروجهی نیز می‌توان به ترکیب  $Ni(CO)_4$  اشاره کرد.

## فرکانس کششی CO

همان‌طور که در فصول قبل و فصل ۷ گفته شد، از روی طیف ارتعاشی کربونیل‌های فلزی می‌توان وجود و میزان تشکیل پیوند  $M-C$  را به دست آورد که این نتایج با مطالعه فرکانس کششی CO به جای  $M-C$  صورت می‌گیرد. لیگاند CO یک لیگاند آلی مهم از نوع  $\pi$  اسید می‌باشد که در آن تمامی اوربیتال‌های مولکولی پیوندی، پر بوده و پیوند بین اتم C و O نیز یک پیوند سه‌گانه ( $C \equiv O$ ) می‌باشد و زوج الکترون غیرپیوندی روی کربن نیز به عنوان باز لوئیس عمل می‌کند. پایداری پیوند فلز-کربونیل به برهمکنش اوربیتال پر d فلز (با تقارن  $\pi$ ) و اوربیتال ضدپیوندی خالی CO از نوع  $\pi^*$  و تشکیل پیوند  $\pi$  برگشتی مربوط می‌شود. افزایش در مرتبه پیوند  $M-C$ ، موجب کاهش در مرتبه پیوند  $C-O$  می‌شود و نیز عواملی که باعث افزایش میزان تشکیل پیوند برگشتی  $M-C$  می‌شوند، فرکانس‌های CO را به میزان بیشتری کاهش می‌دهند. مانند کاهش تعداد لیگاند‌های  $\pi$ -اسید بر روی فلز که قدرت پیوند برگشتی کربونیل‌های باقیمانده را افزایش داده و سبب کاهش فرکانس کششی CO می‌شوند. هر اندازه که الکترون‌گاتیوی سایر لیگاند‌ها در ترکیب بیشتر باشد، چگالی الکترون کمتری بر روی فلز جهت تشکیل پیوند  $\pi$  برگشتی با گروه CO قرار می‌گیرد و در نتیجه پیوند  $\pi$  برگشتی فلز با CO کمتر شده و فرکانس کششی CO بالاتر می‌رود. فرکانس کششی گروه‌های CO پل پایین‌تر از فرکانس کششی گروه‌های CO انتهایی می‌باشد و با پل شدن CO بین سه اتم فلزی، فرکانس کششی آن باز هم کمتر می‌شود. به طور کلی ترتیب فرکانس کششی گروه‌های کربونیل به صورت زیر می‌باشد:

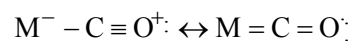
$$v_{CO}(\text{پل بین سه فلز}) > v_{CO}(\text{پل بین دو فلز}) > v_{CO}(\text{انتهایی}) > v_{CO}(\text{آزاد مولکولی})$$

## فرکانس کششی کربونیل در طیف جذبی IR

لیگاند CO به‌عنوان یک لیگاند  $\sigma$  دهنده بسیار ضعیف است. از آنجایی که در ترازهای اوربیتالی CO در شکل مقابل مشخص است، الکترون‌های واگذار شونده در یک اوربیتال مولکولی ناپیوندی با کمی خصلت ضدپیوندی قرار دارند، واگذاری این الکترون‌ها یعنی  $\sigma$  دهنده‌گی آن به فلز باعث افزایش مرتبه پیوند یعنی افزایش قدرت پیوند و افزایش فرکانس کشش ( $\nu$ ) آن می‌شود.

از سوی دیگر لیگاند CO یک لیگاند  $\pi$  پذیر بسیار قوی است؛ چرا که دو اوربیتال  $\pi^*$  خالی آن با اوربیتال‌های  $d_{xz}$  یا  $d_{yz}$  فلز از نظر تقارنی مناسب بوده و پیوند  $\pi$  برگشتی ( $\pi$ -Back Bonding) تشکیل داده و الکترون از اوربیتال‌های d پر فلز به اوربیتال‌های ضدپیوندی  $\pi^*$  خالی CO وارد می‌شود. در نتیجه‌ی ورود دانسیته الکترونی به اوربیتال‌های ضدپیوندی، مرتبه پیوند CO کاهش یافته و فرکانس کششی آن نیز کاهش می‌یابد.

به این ترتیب پیوند  $C \equiv O$  ضعیف‌تر می‌شود، ولی در عوض این دادوستد مرتبه پیوند  $M-C$  افزایش یافته و قوی‌تر می‌شود. البته این وضعیت یک حالت



رزونانسی دارد که می‌توان آن را به صورت روبه‌رو نشان داد:

این حالت رزونانسی سبب می‌شود که مرتبه پیوند C-O بین ۲ و ۳ و مرتبه پیوند M-C بین ۱ و ۲ قرار گیرد. در افزایش بار مثبت فلز و یا افزایش بار مثبت روی کمپلکس نیز انتقال الکترون به اوربیتال  $\pi^*$  در CO را کمتر می‌کند؛ یعنی موجب کاهش همپوشانی  $\pi$  شده و در نتیجه دانسیته الکترونی کمتری وارد اوربیتال‌های  $\pi^*$  در CO می‌شوند. بنابراین پیوند CO قوی‌تر می‌شود. به‌عبارت دیگر، فرکانس کشش آن بیشتر خواهد شد.

وجود لیگاند‌های CO که در موقعیت ترانس نسبت به یکدیگر در کمپلکس قرار گرفته باشند، در تشکیل پیوند  $\pi$  برگشتی با الکترون‌های اوربیتال‌های d فلز با یکدیگر رقابت کرده و سبب تضعیف یکدیگر می‌شوند.

حال اگر یکی از دو گروه CO در موقعیت ترانس با یکدیگر با لیگاند  $\pi$  پذیرنده ضعیف‌تری جایگزین شود، پیوند M-C در موقعیت ترانس قوی‌تر و پیوند C-O ضعیف‌تر شده و فرکانس کشش آن در IR کاهش می‌یابد.



**نکته ۲:** در مواردی که CO به عنوان یک لیگاند پل ساز قرار می گیرد، چون هر دو فلز می توانند با تشکیل پیوند  $\pi$  برگشتی و افزایش دانسیته الکترونی در اوربیتال  $\pi^*$  در گروه CO شرکت کنند، در نتیجه باعث تضعیف بیشتر پیوند C-O و کاهش بیشتر فرکانس کششی آن می شوند. اگر CO پل بین بیشتر از دو فلز قرار گیرد، به همین ترتیب باز هم پیوند C-O ضعیف تر و فرکانس کششی آن کمتر خواهد بود. عبارت دیگر می توان گفت ترتیب فرکانس کششی CO در طیف IR چنین می باشد:

نوع CO	CO آزاد	CO انتهایی	$\mu_2 - CO$	$\mu_3 - CO$
$\nu(CO)$	$2143 \text{ cm}^{-1}$	$1850 - 2120 \text{ cm}^{-1}$	$1750 - 1850 \text{ cm}^{-1}$	$1620 - 1730 \text{ cm}^{-1}$
ساختار	$C \equiv O:$	$M - CO$		

**نکته ۳:** فلزهای واسطه گروه IB، IIB و IIIB به دلیل آنکه اوربیتال خالی با سطح انرژی پایین جهت پذیرش جفت الکترون  $\sigma$  و اوربیتال های پر برای دهنده گی  $\pi$  ندارند، نمی توانند کمپلکس های فلز - کربونیل تشکیل دهند.

**مثال ۱:** در کدام گونه زیر فرکانس کششی گروه کربونیل ( $\nu_{CO}$ ) بر حسب  $\text{cm}^{-1}$  از همه کوچک تر می باشد؟



**پاسخ:** گزینه «۱» هرچه مقدار بار منفی اتم مرکزی در ترکیب فلز - کربونیل بیشتر باشد، در این صورت اتم مرکزی تمایل بیشتری برای تشکیل پیوند  $\pi$  برگشتی با گروه کربونیل از طریق همپوشانی اوربیتال d پر خود با اوربیتال  $\pi$  ضدپیوندی خالی گروه کربونیل دارد. در نتیجه بر مرتبه پیوند فلز - کربن افزوده شده و در مقابل از مرتبه پیوند بین کربن - اکسیژن در گروه CO کاسته می شود. در نتیجه مقدار فرکانس کششی بین این گروه در طیف جذبی IR ترکیب فلز - کربونیل به میزان بیشتری کاهش می یابد. از این رو فرکانس کشش گروه کربونیل ( $\nu_{CO}$ ) در طیف جذبی IR ترکیب  $Fe(CO)_4^{2-}$  از همه کمتر است. پس گزینه صحیح، گزینه (۱) می باشد.

**مثال ۲:** در کدام گونه شیمیایی فرکانس کششی CO از همه بیشتر است؟

(سراسری ۸۲)



**پاسخ:** گزینه «۴» وجود پیوند  $\pi$  برگشتی از فلز به لیگاند CO باعث ضعیف تر شدن پیوند بین کربن و اکسیژن و کاهش فرکانس کششی CO می شود. هرچه فلز بار مثبت بیشتری داشته باشد، الکترون کمتری از طریق پیوند  $\pi$  برگشتی به CO برمی گردد و فرکانس کششی CO بیشتر می شود. در گزینه (۴) بار مثبت کمپلکس (+۳) از همه بیشتر است.

**مثال ۳:** در کدام کمپلکس فرکانس کششی پیوند کربن - فلز،  $\nu(M-C)$ ، با توجه به تشکیل پیوند برگشتی از همه کمتر است؟

(سراسری ۸۸)



**پاسخ:** گزینه «۲» در همه گزینه ها لیگاند  $CN^-$  داریم و بار فلز +۳ می باشد. هرچه تعداد الکترون d روی فلز کمتر باشد، احتمال تشکیل پیوند برگشتی از فلز به لیگاند کمتر است. در یون  $Cr^{3+}$  سه الکترون d وجود دارند که همگی در t<sub>2g</sub> هستند و بنابراین کمترین میزان پیوند برگشتی را دارد و فرکانس کششی پیوند کربن - فلز در آن از همه کمتر است.

**مثال ۴:** کدام عبارت در خصوص ترکیبات هشت وجهی  $V(CO)_6$  و  $[V(CO)_6]^-$  صحیح است؟

(سراسری ۹۷)

(۱) طول پیوند V-C در ترکیب  $V(CO)_6$  کوتاه تر است.

(۲) طول پیوند V-C در کمپلکس ترکیب  $[V(CO)_6]^-$  کوتاه تر است.

(۳) مقایسه طول پیوند V-C در دو ترکیب امکان پذیر نیست.

(۴) طول پیوند V-C در هر دو ترکیب یکسان است و به بار مولکول بستگی ندارد.

**پاسخ:** گزینه «۲» همواره قدرت و فرکانس پیوند M-C در خلاف قدرت و یا فرکانس پیوند C-O عمل می کند. به طوری که اگر پیوند  $\pi$ - برگشتی بیشتر صورت بگیرد، پیوند M-C قوی تر شده ولی پیوند C-O ضعیف تر می شود. یکی از عوامل مؤثر بر قدرت یا فرکانس پیوند M-C، عدد اکسایش فلز مرکزی است. هرچه بار مثبت فلز بیشتر، نیاز آن به بار منفی لیگاند بیشتر می شود و تمایل آن به  $\pi$ - برگشتی کمتر می گردد. در نتیجه فرکانس پیوند M-C کم و فرکانس پیوند C-O زیاد می شود. در اینجا نیز V در کمپلکس  $V(CO)_6$  بار مثبت بیشتری نسبت به  $[V(CO)_6]^-$  دارد و لذا طول پیوند V-C در  $[V(CO)_6]^-$  کوتاه تر است؛ زیرا  $\pi$ - برگشتی در  $[V(CO)_6]^-$  بیشتر بوده که منجر به استحکام بیشتر و کوتاه تر شدن طول پیوند V-C می شود.