

[www.mientayvn.com](http://www.mientayvn.com)

Dịch tiếng anh chuyên ngành khoa học tự nhiên và kĩ thuật.

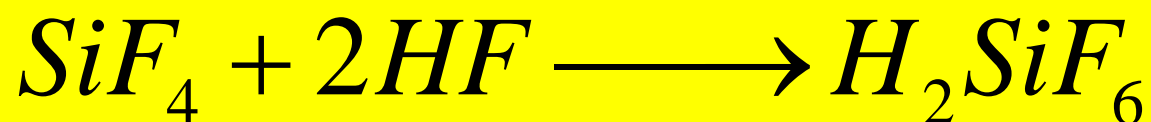
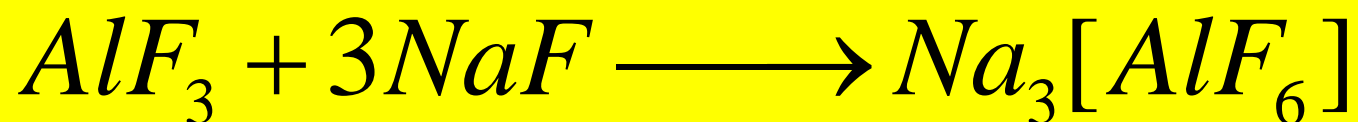
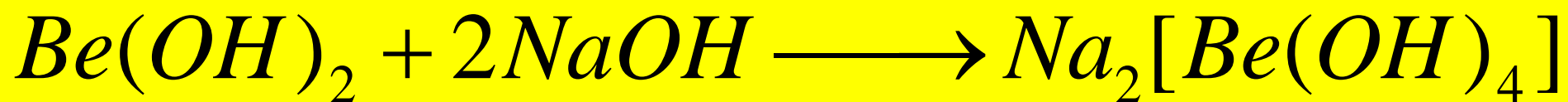
Dịch các bài giảng trong chương trình học liệu mở của học viện MIT, Yale.

Tìm và dịch tài liệu phục vụ cho sinh viên làm seminar, luận văn.

Tại sao mọi thứ đều miễn phí và chuyên nghiệp ???

Trao đổi trực tuyến tại:

[www.mientayvn.com/chat\\_box\\_hoa.html](http://www.mientayvn.com/chat_box_hoa.html)



*KCN.Fe(CN)<sub>2</sub>.Fe(CN)<sub>3</sub> – XanhBeclin – Diesbach – XVIII*

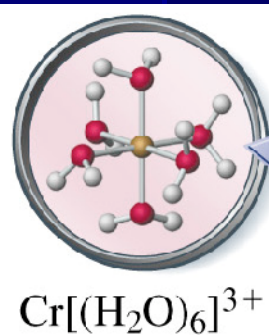
*CoCl<sub>3</sub>.5NH<sub>3</sub> – amoniacat – puapureo – RED – XIX*

*CoCl<sub>3</sub>.5NH<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O – amoniacat – rozeo – PINK – XIX*

# Chromate and Dichromate Ions



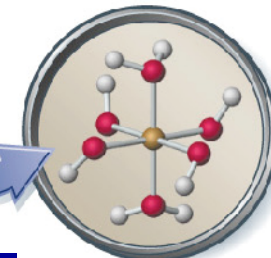
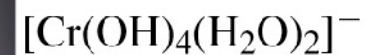
Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.



In acid



In base

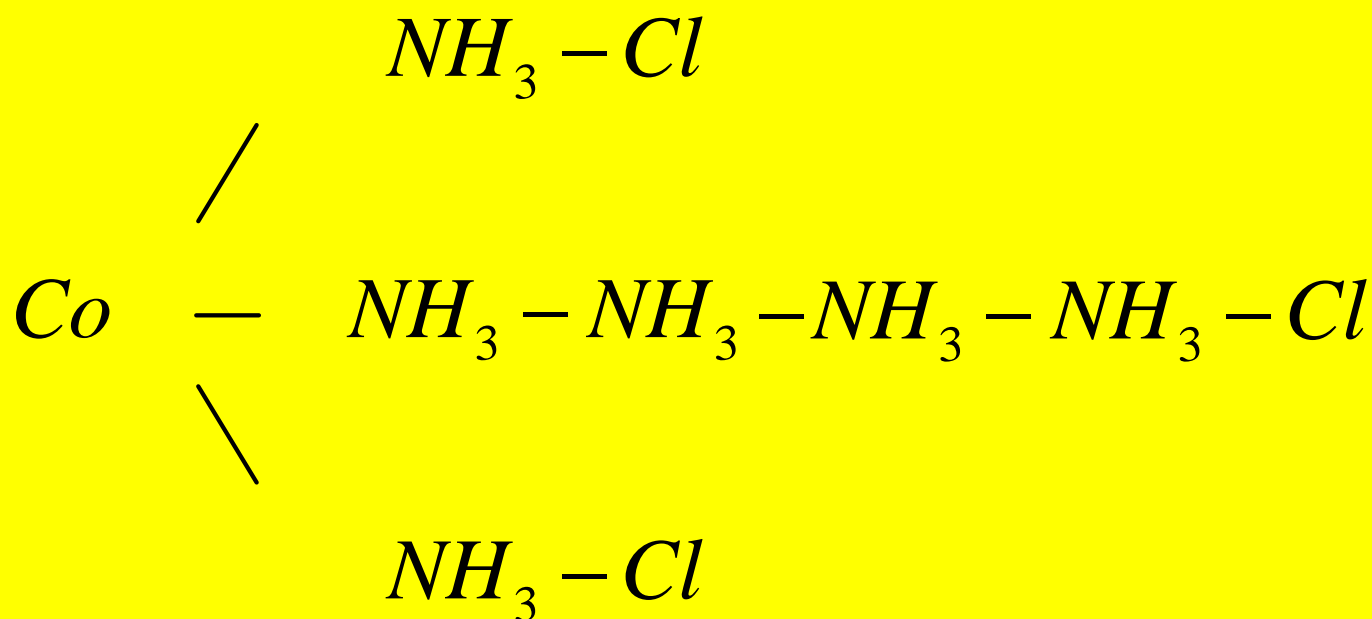
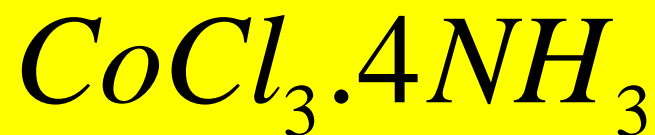
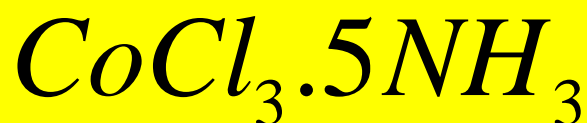
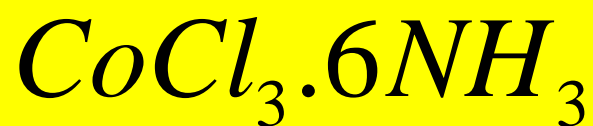


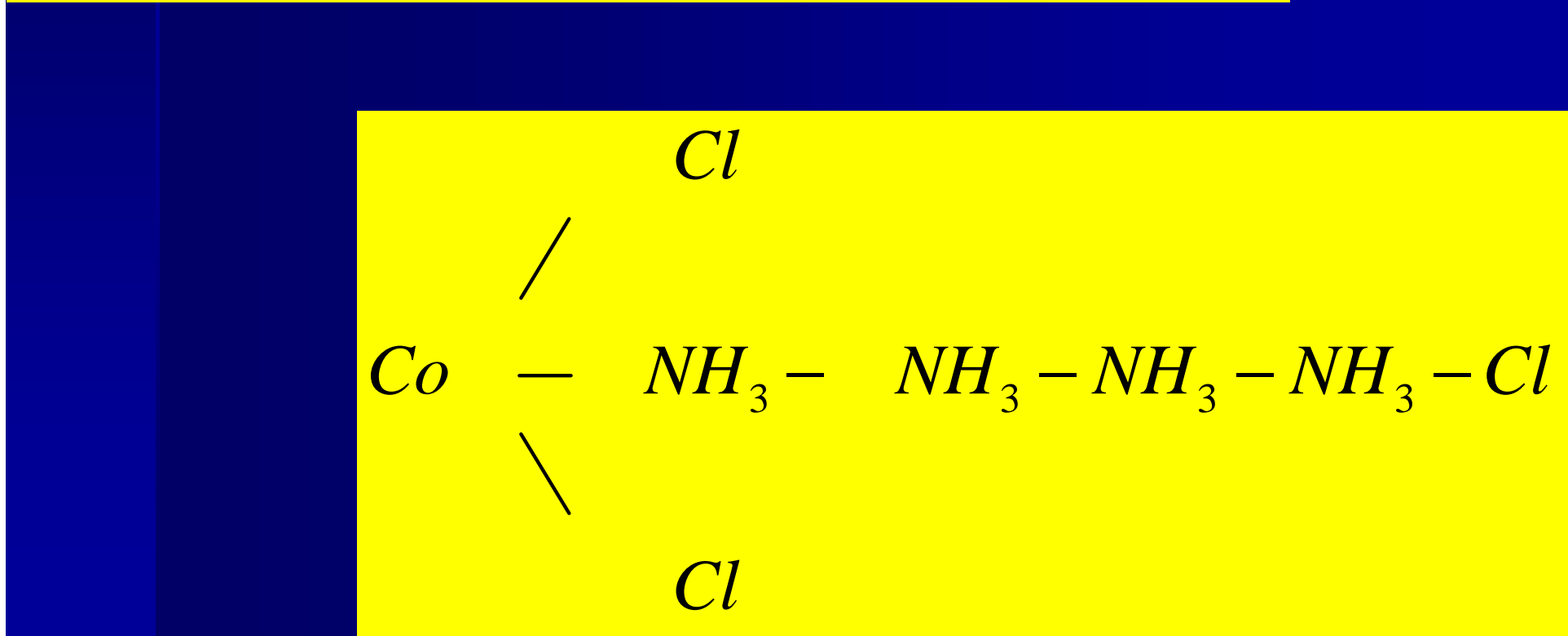
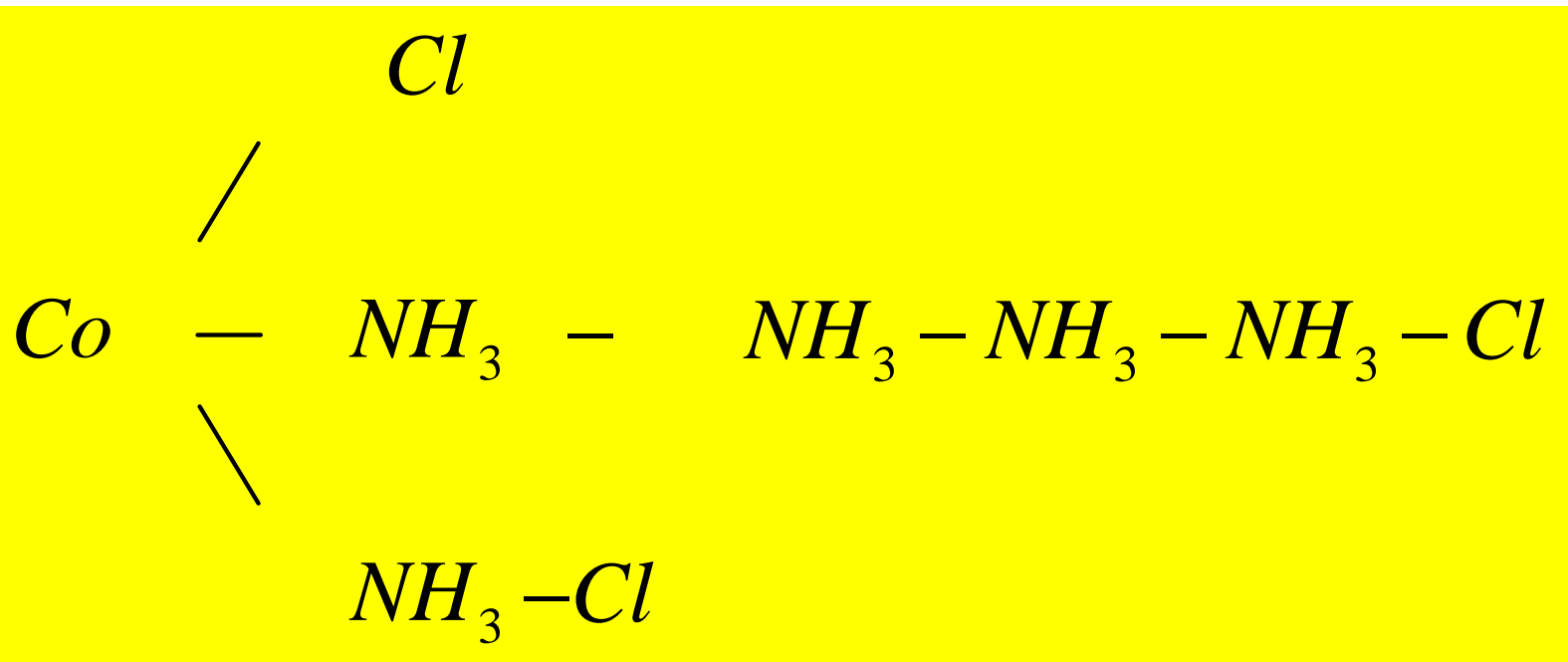
$\text{Cr}(\text{OH})_3$  | ng tính

THUY T M CH

W. Blomstrand & Jorgensen

1884



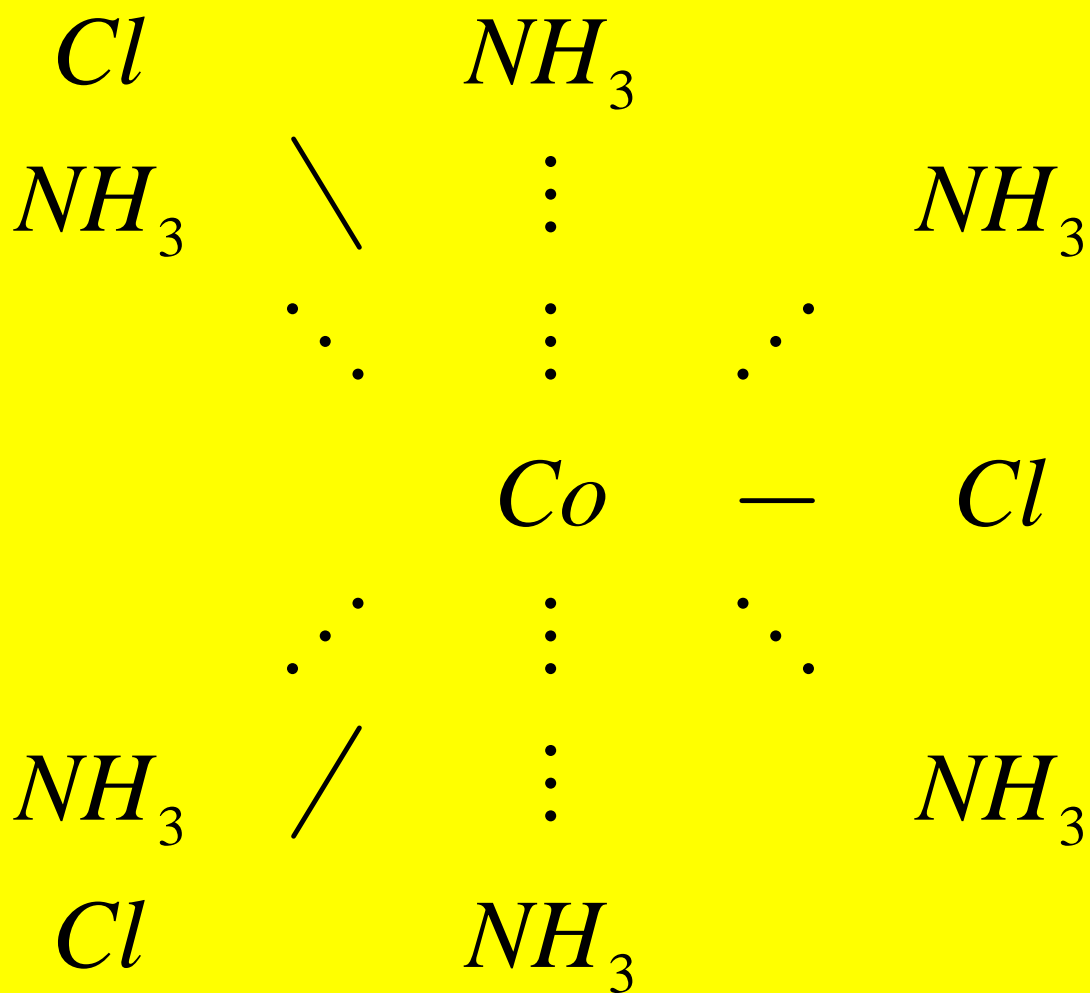
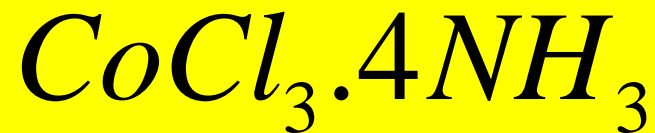
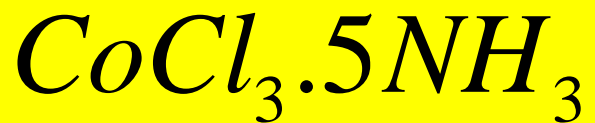
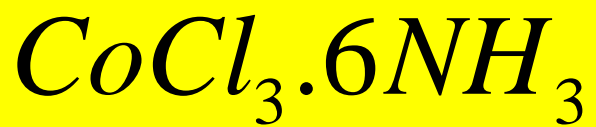


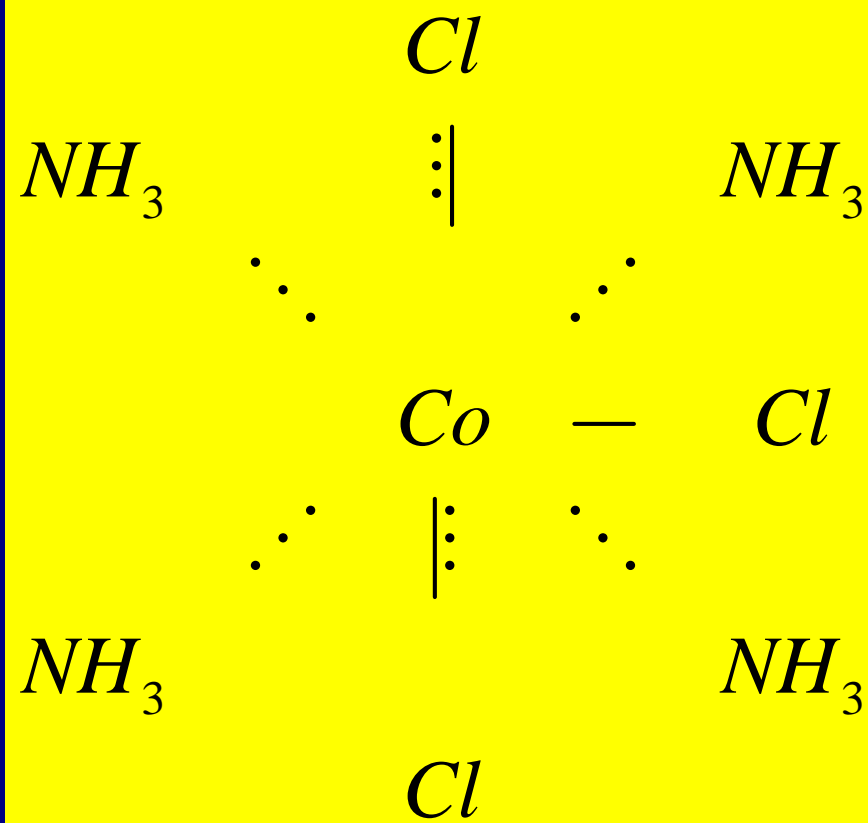
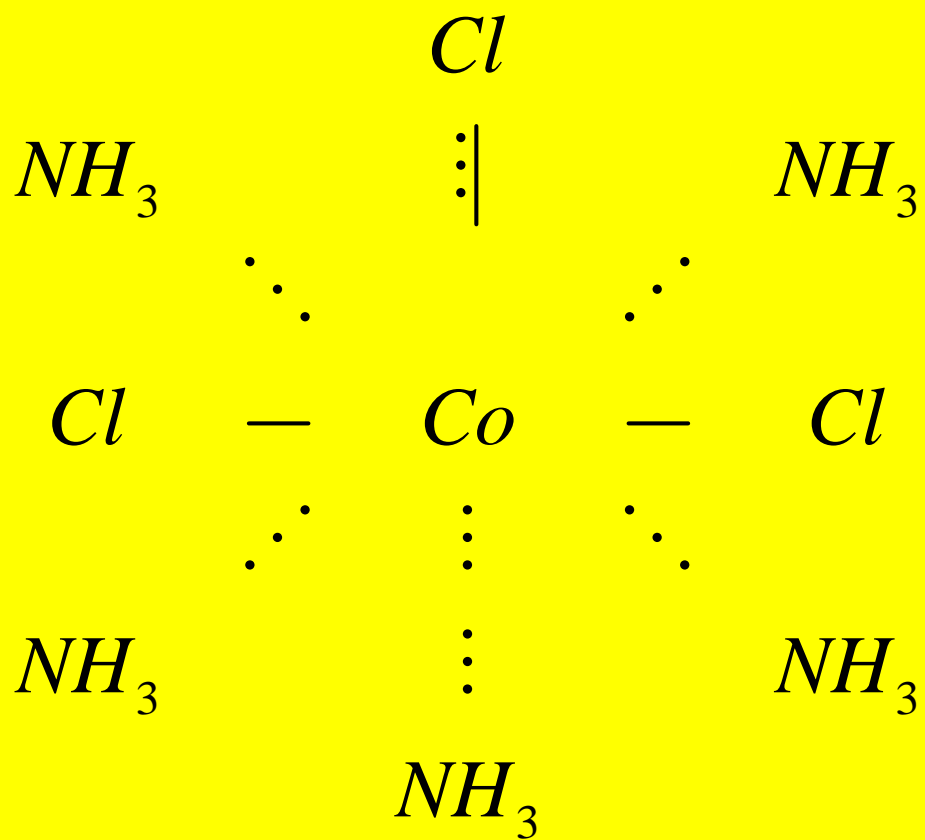
# THUYẾT PHÂN TRÍ-1892

A. Werner, 1866-1919

Nobel hóa học năm 1913

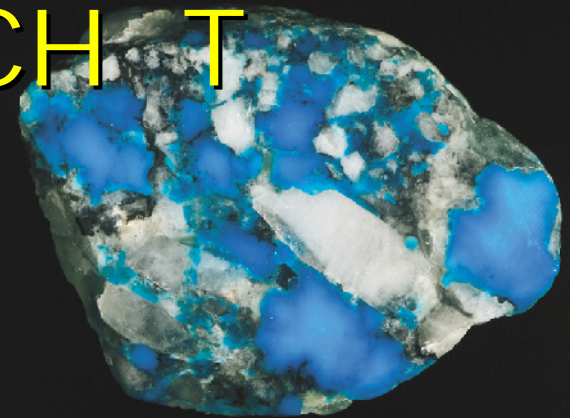
1. Có thể có Hóa trị chính và Hóa trị phụ trong nguyên tử.
  - Hóa trị chính tương ứng với khái niệm số oxy hóa.
  - Hóa trị phụ tương ứng với khái niệm số phối trí.
2. Nguyên tử tối đa có xu hướng bão hòa các hóa trị chính và hóa trị phụ. Hóa trị chính chỉ bão hòa bằng anion, còn hóa trị phụ chỉ bão hòa bằng anion và phân tử trung hòa.
3. Hóa trị phụ có phương hướng xác định trong không gian.







# CHƯƠNG 10. PHÂN CẤU CHẤT



Mục tiêu nghiên cứu

1. Phân cấu trúc
2. Sự phân bố điện tích nhân trung tâm
3. Dung lượng phân bố điện tích phi kim
4. Ứng dụng phân cấu trúc: cis-trans, quang học, phân bố, ion hóa, liên kết

Hệ thống liên kết và hệ thống bán dẫn của ion phân

Thuyết liên kết hóa trị - The Localized Electron Model

Thuyết trường tinh thể - The Crystal Field Model

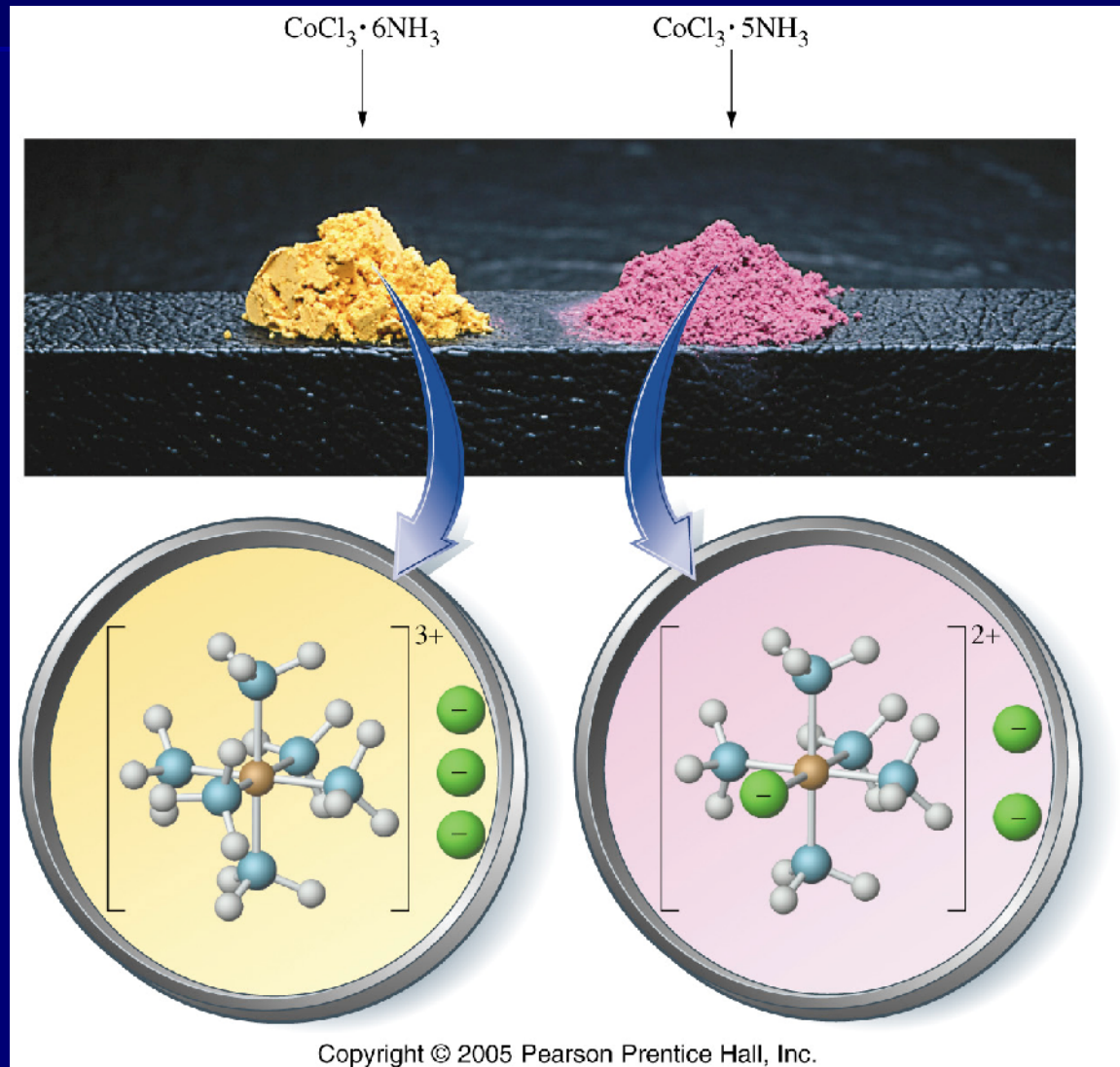
1. Sự tách các orbital hóa trị d của nhân trung tâm bị tương tác với các phi kim trong ion phân bát diện  $u AL_6^{x+}$
2. Sự phân bố các e hóa trị d trong ion phân bát diện  $u$
3. Năng lượng làm biến dạng trường tinh thể  $W_s$
4. Thuyết trường tinh thể áp dụng cho ion phân tứ diện  $u AL_4^{x+}$
5. Các yếu tố ảnh hưởng đến thông số tách
6. Sự tồn tại của các ion phân có cấu trúc khác
7. Ứng dụng của thuyết trường tinh thể

Thuyết orbital phân tử - The Molecular Orbital Model

# KHÁI NI M

## Coordination Chemistry

Hợp chất phối trí (phức chất) là hợp chất hóa học mà phân tử của nó chứa ion phối trí

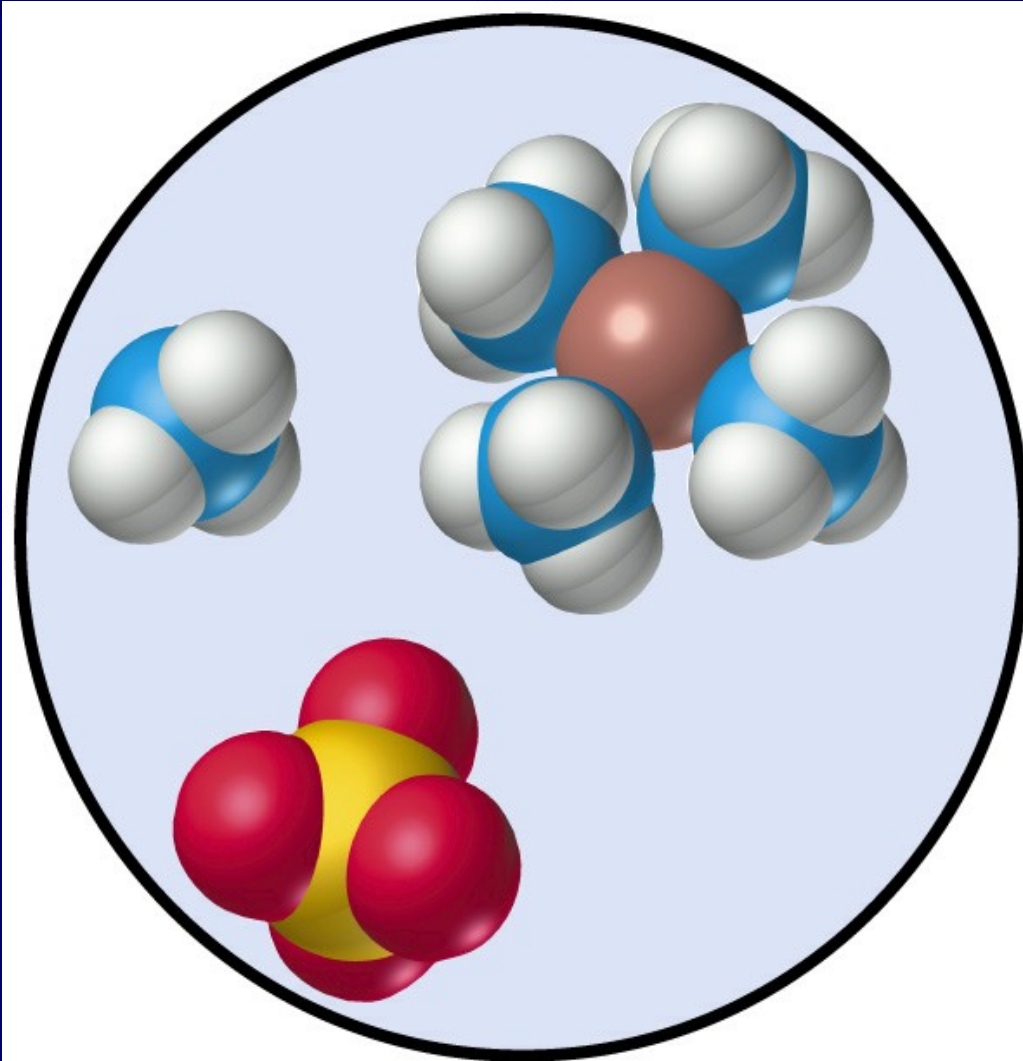


## ■ Ion ph c

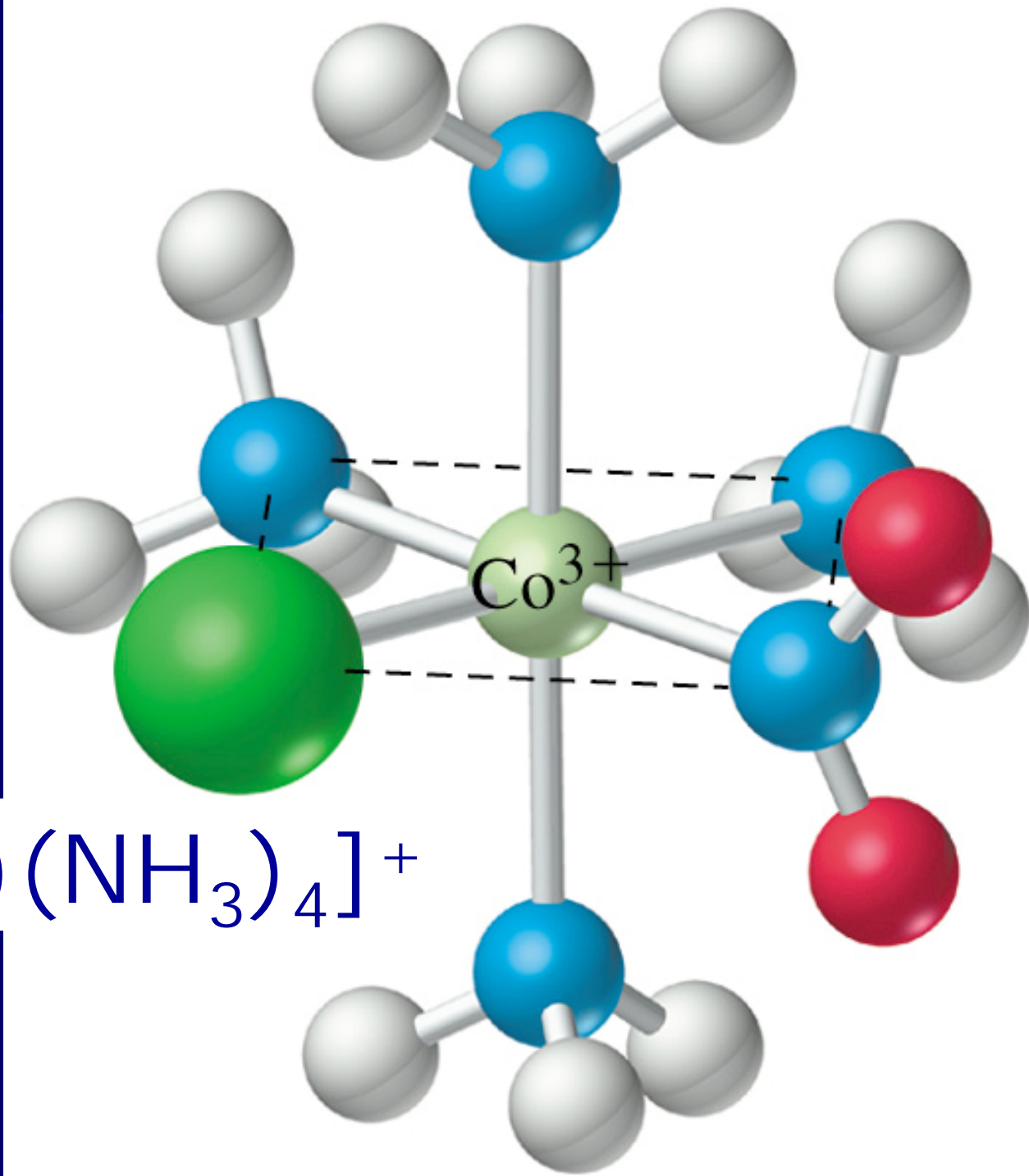
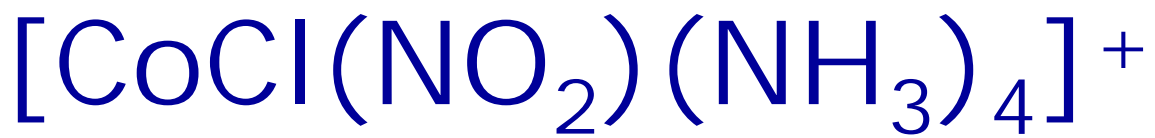
– Là t p h p các cation và anion

■ Có ion trung tâm là kim lo i

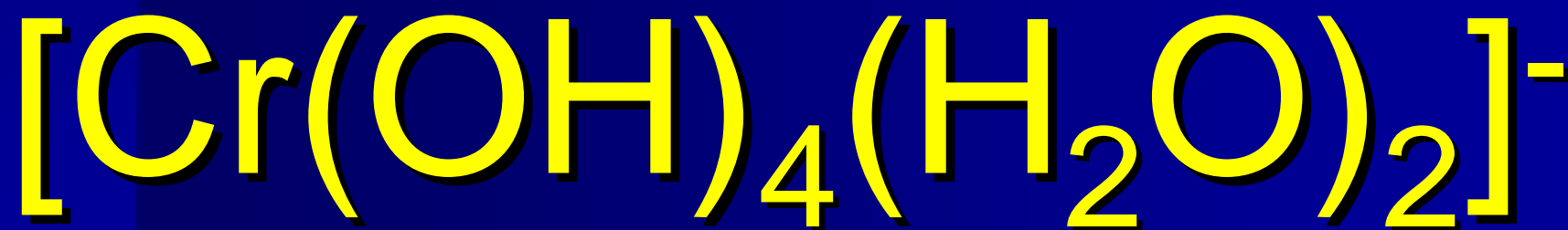
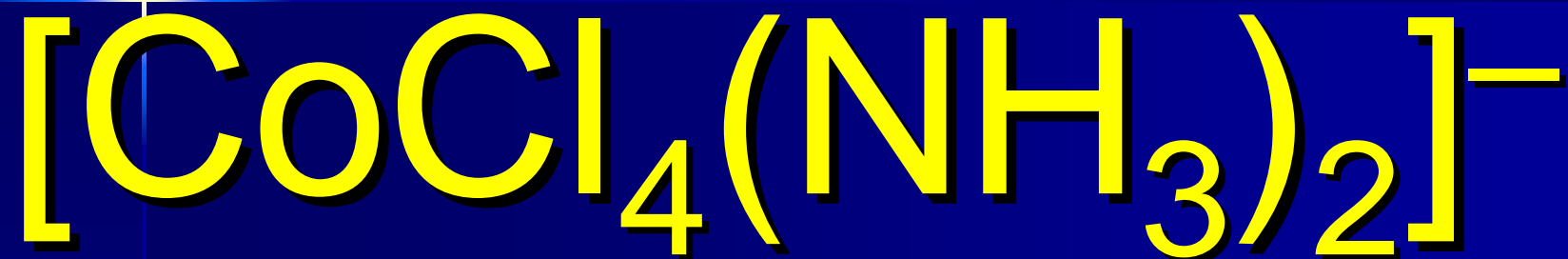
■ Có các ph i t



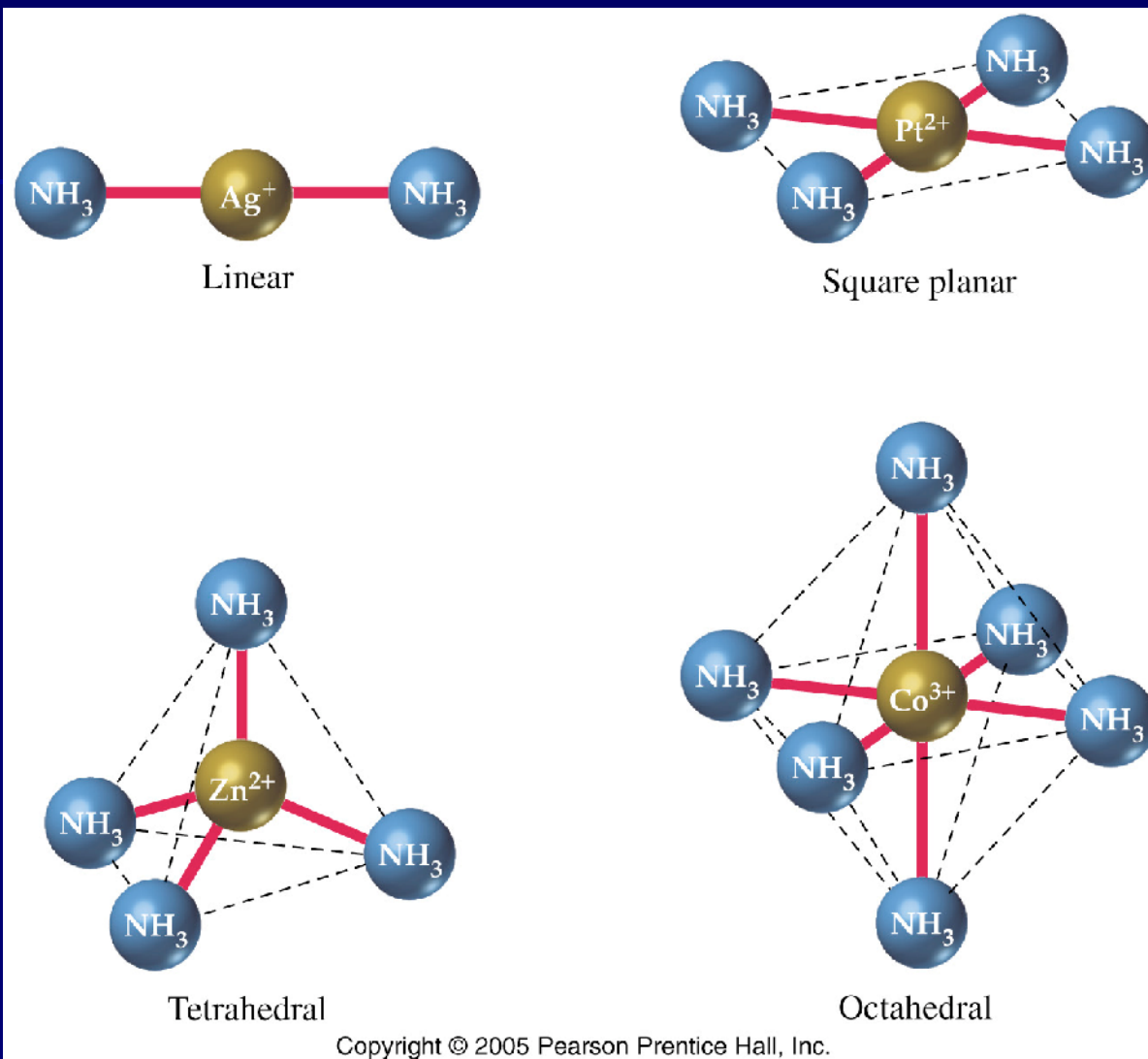
- Trong ion phức **c-complex** tồn tại nguyên tử trung tâm (nhân trung tâm), thường là các ion kim loại chuyển tiếp và bao quanh nó là các nguyên tử, phân tử hay ion liên kết gọi là phối tử **-ligands**
- Ion phức gọi là **cun i-coordination sphere**, là vùng chứa nguyên tử hoặc ion trung tâm và các phối tử.
- Số phối trí **-coordination number** là số liên kết của nhân trung tâm với các phối tử.
- Phức mang điện tích gọi là ion phức **-complex ion**.
- Chất mà có chứa một hoặc nhiều ion phức gọi là hợp chất phối trí **-coordination compound**.




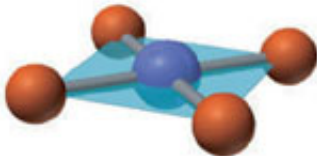
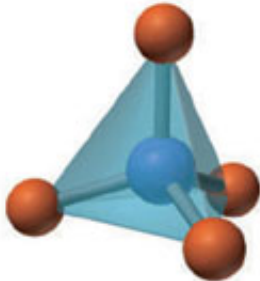
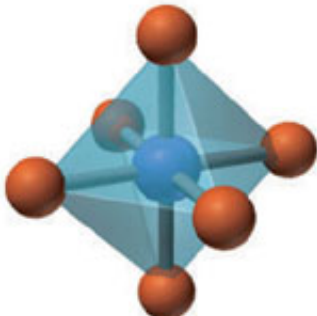
What are the **coordination number** and the **oxidation number** of the central atom in



Số phối trí bị n  
 i ph thu c  
 vào b n ch t  
 c a ph i t ,  
 n ng , nhi t  
 , c u ngo i.  
 $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$   
 có s ph i trí  
 bi n i.  $\text{Co}^{3+}$ ,  
 $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Rh}^{3+}$ ,  $\text{Ir}^{3+}$ ,  
 $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Ir}^{4+}$  có s  
 ph i trí 6 không  
 i



**Table 23.6** Coordination Numbers and Shapes of Some Complex Ions

| Coordination Number | Shape         |                                                                                      | Examples                                                                                                                                                                                                                          |
|---------------------|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2                   | Linear        |    | $[\text{CuCl}_2]^-$ , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , $[\text{AuCl}_2]^-$                                                                                                                                                        |
| 4                   | Square planar |    | $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ,<br>$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$                                                                                               |
| 4                   | Tetrahedral   |   | $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ , $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,<br>$[\text{CdCl}_4]^{2-}$ , $[\text{MnCl}_4]^{2-}$                                                                                                          |
| 6                   | Octahedral    |  | $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , $[\text{V}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,<br>$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ , $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,<br>$[\text{FeCl}_6]^{3-}$ , $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ |



# Dung l ng ph i tr í c a ph i t

- Nhi u nguyên t và ion, nh t là các kim lo i chuy n ti p, có nhi u orbital tr ng do ó có th nh n các c p i n t .
- Dung l ng ph i tr í c a ph i t là s liên k t c a 1 ph i t liên k t v i nhân trung tâm.
- Ph i t có dung l ng ph i tr í b ng 1 g i là ph i t n c àng-**monodentate ligands**, nh  $\text{NH}_3$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CN}^-$
- Ph i t có dung l ng ph i tr í l n h n 1 g i là ph i t a c àng-**polydentate ligand**, nh  $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ .
- Ph i t a c àng liên k t v i nhân trung tâm t o thành vòng 5 ho c vòng 6 g i là ph c ch t vòng c àng-**chelate**.

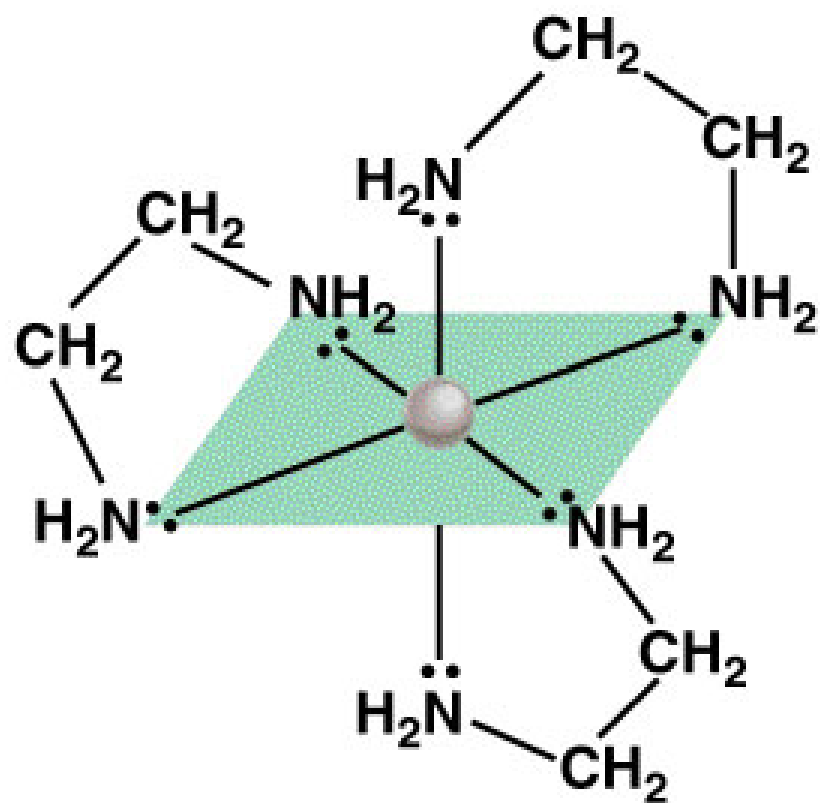
**Table 22.4 Some Common Ligands**

| MONODENTATE                     |                             |                                                                                                                                        |                             |                                 |                             |
|---------------------------------|-----------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| Formula <sup>a</sup>            | Name as Ligand <sup>b</sup> | Formula <sup>a</sup>                                                                                                                   | Name as Ligand <sup>b</sup> | Formula <sup>a</sup>            | Name as Ligand <sup>b</sup> |
| <b>Neutral Molecules</b>        |                             |                                                                                                                                        |                             |                                 |                             |
| NH <sub>3</sub>                 | Ammine                      | NO                                                                                                                                     | Nitrosyl                    | H <sub>2</sub> O                | Aqua                        |
| CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> | Methylamine                 | CO                                                                                                                                     | Carbonyl                    | C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N | Pyridine                    |
| <b>Anions</b>                   |                             |                                                                                                                                        |                             |                                 |                             |
| F <sup>-</sup>                  | Fluoro                      | OH <sup>-</sup>                                                                                                                        | Hydroxo                     | NCS <sup>-</sup>                | Thiocyanato- <i>N</i>       |
| Cl <sup>-</sup>                 | Chloro                      | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>                                                                                                           | Nitrito- <i>N</i>           | SCN <sup>-</sup>                | Thiocyanato- <i>S</i>       |
| Br <sup>-</sup>                 | Bromo                       | ONO <sup>-</sup>                                                                                                                       | Nitrito- <i>O</i>           | OSO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>  | Sulfato                     |
| I <sup>-</sup>                  | Iodo                        | CN <sup>-</sup>                                                                                                                        | Cyano                       | SSO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>  | Thiosulfato                 |
| POLYDENTATE                     |                             |                                                                                                                                        |                             |                                 |                             |
| Name of Ligand <sup>b</sup>     | Abbreviation                | Formula <sup>a</sup>                                                                                                                   |                             |                                 |                             |
| Ethylenediamine                 | en                          | H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>                                                                        |                             |                                 |                             |
| Oxalato                         | ox                          | [O <sup>-</sup> OC <sup>-</sup> COO] <sup>2-</sup>                                                                                     |                             |                                 |                             |
| Ethylenediaminetetraacetato     | EDTA                        | [( <sup>-</sup> OOCCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> ] <sup>4-</sup> |                             |                                 |                             |

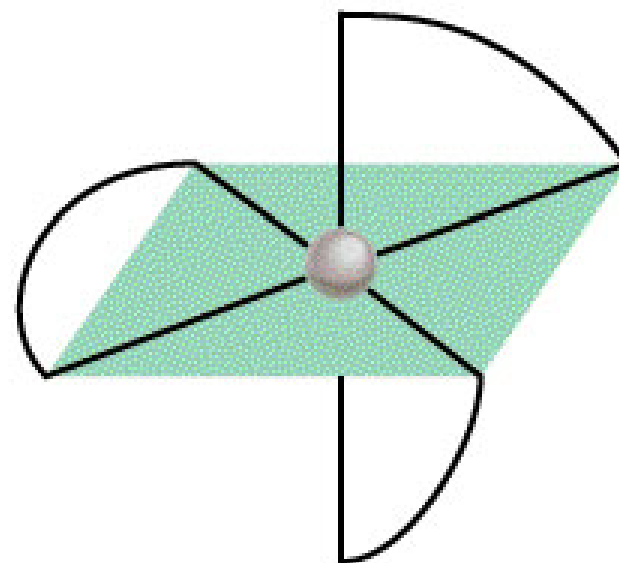
<sup>a</sup> Donor atoms are shown in red.

<sup>b</sup> Most neutral ligands carry the unmodified name, except for aqua, ammine, carbonyl, and nitrosyl. Anion ligand names end in “o,” which requires changing the terminal *-e* to *-o* (for example, sulfate → sulfato). With many common anions, an entire *-ide* ending is changed to *-o* (for example, cyanide → cyano).

# Structure of Metal-Ethylenediamine Complex



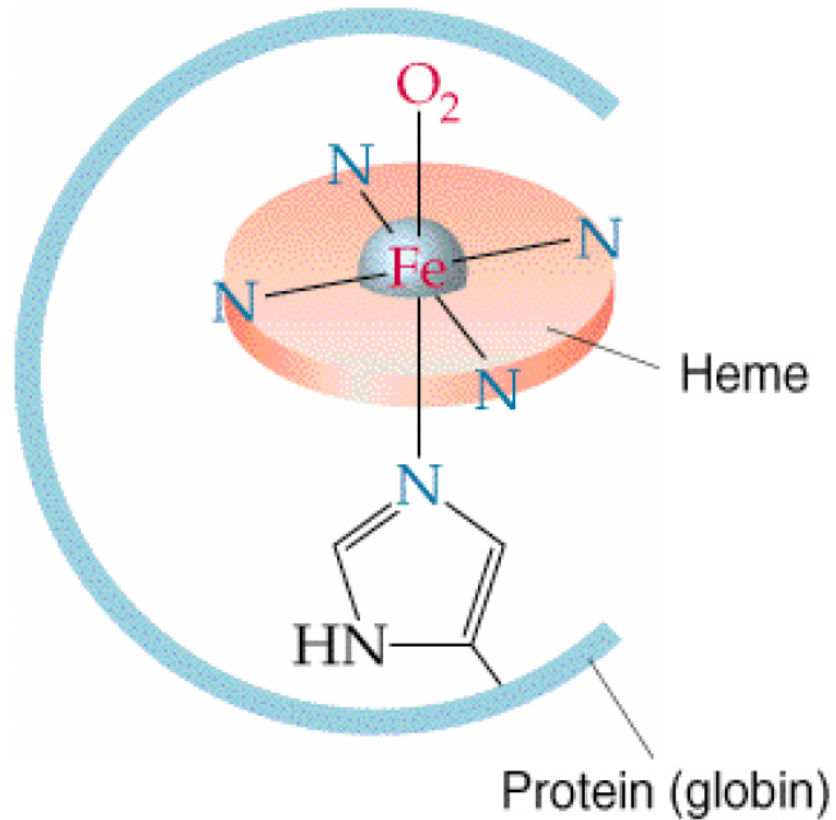
(a)



(b)

# Chelates

## Metals and Chelates in Living Systems



# Cách gọi tên phức chất

1. Trong tên phức chất, ưu tiên là phối tử, rồi nguyên tử/ion trung tâm, tất cả chúng có vị trí liên nhau.
2. Khi vị trí tên phức chất là công thức, tên các phối tử s p x p theo thứ tự bảng chữ cái mà không tính đến các số lượng. Khi vị trí công thức là tên, các phối tử anion đứng trước phối tử trung hòa và tuân theo thứ tự bảng chữ cái.
3. Số phối trí của phối tử đứng trước phối tử. Nếu tên của phối tử bản thân nó đã có chữ số, thì đứng ngoài ngoặc cho tên phối tử và chữ số phối trí của phối tử.
4. Tên của cation phức là tên của nguyên tử trung tâm. Tên của anion phức thường thêm đuôi -ate vào cuối nguyên tử trung tâm. Trong một số trường hợp, số oxy hóa của nguyên tử trung tâm có vị trí bảng chữ số La Mã trong ngoặc.
5. Khi vị trí công thức hay tên của phức chất, phối tử các ion theo thứ tự cation rồi anion.

**Table 22.5 Names for Some Metals in Complex Anions**

| <b>Metal</b> | <b>Name in Complex Anion</b> |
|--------------|------------------------------|
| Copper       | <i>Cuprate</i>               |
| Gold         | <i>Aurate</i>                |
| Iron         | <i>Ferrate</i>               |
| Lead         | <i>Plumbate</i>              |
| Silver       | <i>Argentate</i>             |
| Tin          | <i>Stannate</i>              |

**Viết tên của:**



Tetraamminedichloro-crom(III) ion



Kalium Amminebromodichloro-platinum(II)

**Viết công thức của:**

triamminechlorodinitrito-O-platinum(IV) ion



sodium hexanitrito-N-cobaltate(III).

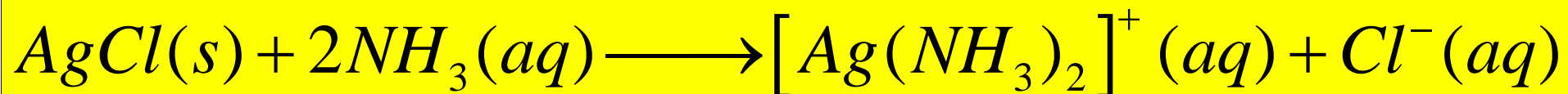
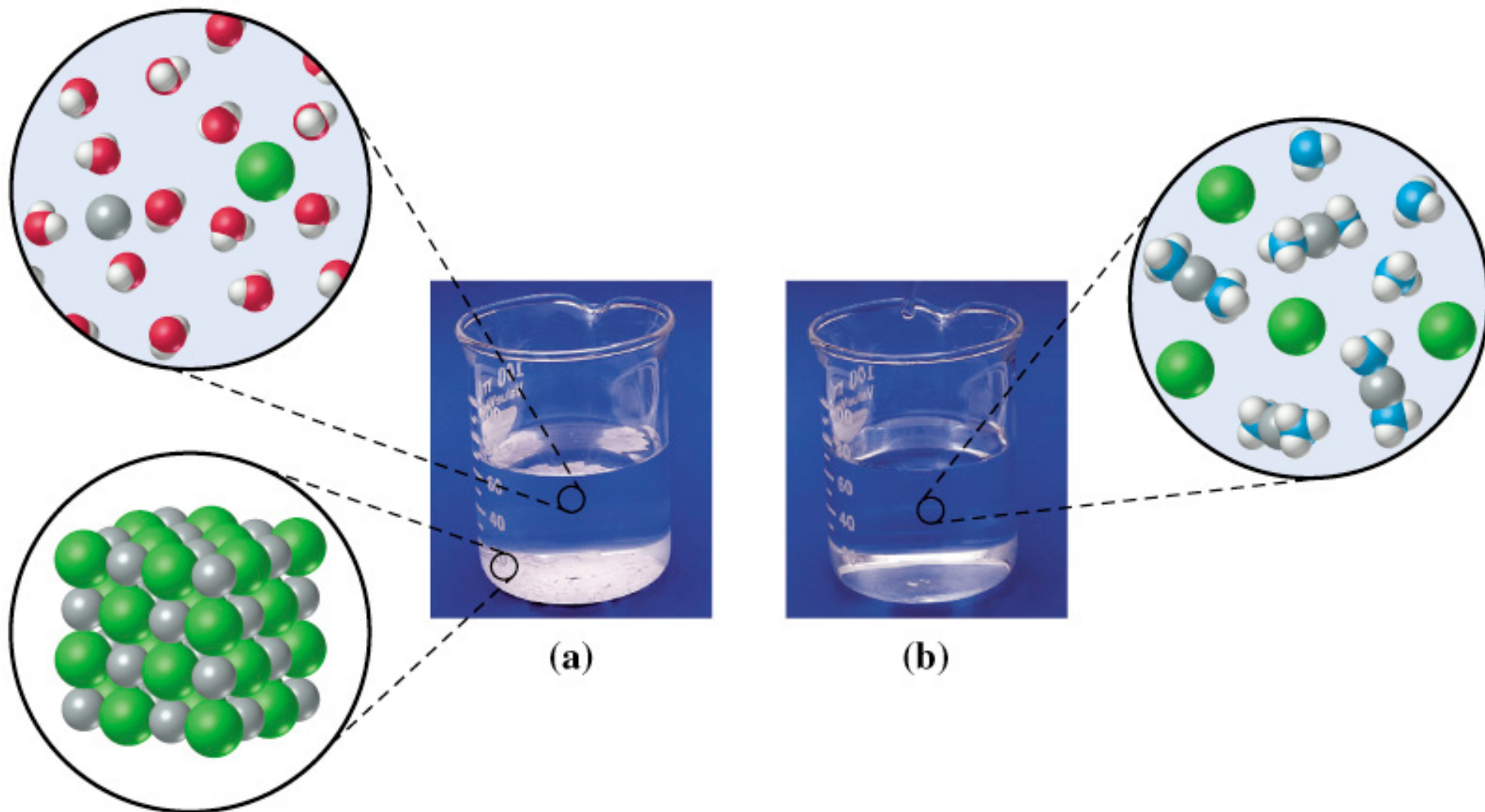


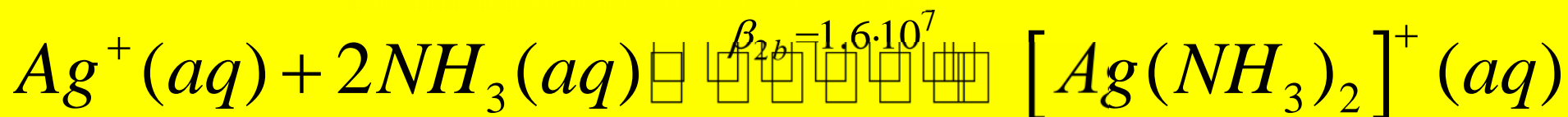
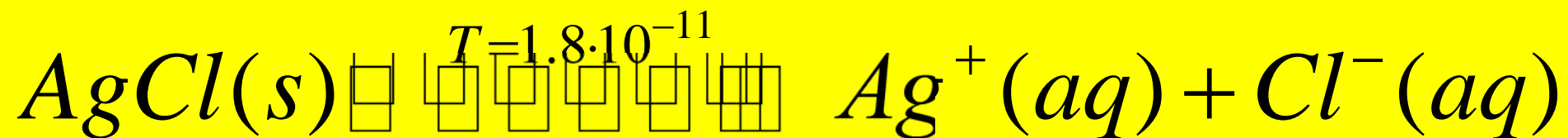
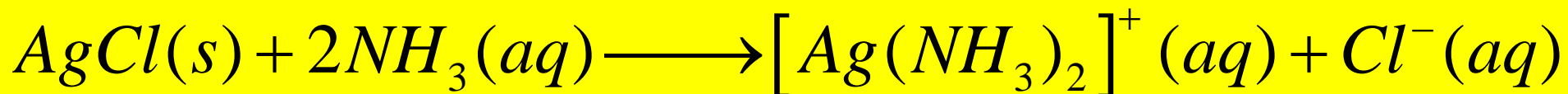
# HỆNG SỐ ION LI VÀ HỆNG SỐ BỔN CẤU ION PHỨC

1. Trong nước, phân tử phức chất phân li thành ion cation và ion anion.
2. Sau đó ion phức liên ly ut nên c ra các phối tử.
3. Hệ số phân li trung cho số liên cấu ion phức gọi là:

hệ số bổn cấu  $\beta_{nb}$  và  
hệ số bổn cấu  $\beta_{nb}$ .







$$\beta_{2b} = (K_1 K_2)_b = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

$$K_{1b} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}$$

$$K_{2b} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ [\text{NH}_3]}$$

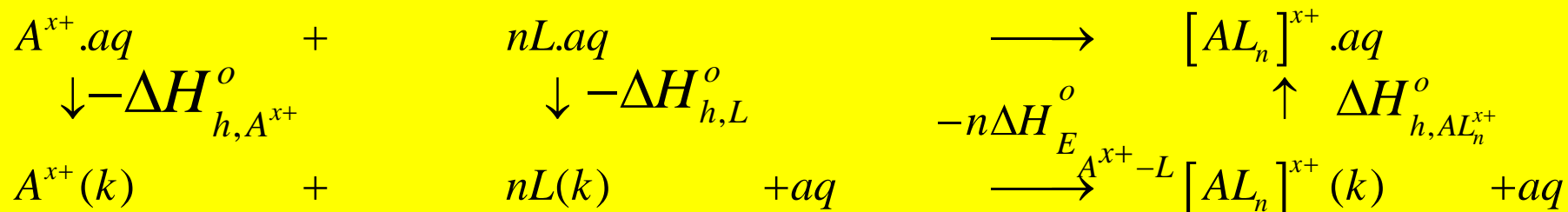
$$\beta_{nb} = (K_1 K_2 \dots K_n)_b$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \beta_n = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

Ph c b n khi  $\beta_n$  càng l n,  $G^\circ$  càng nh  $\rightarrow$

$H^\circ$  càng bé và  $S^\circ$  càng l n

$$\Delta H^{\circ}$$

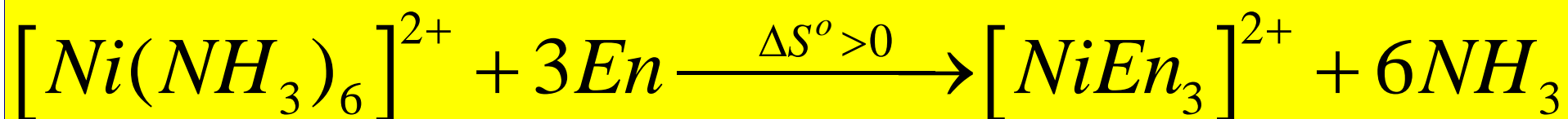


$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_{h,AL_n^{x+}}^{\circ} - n\Delta H_{E_{A^{x+}-L}}^{\circ} - \Delta H_{h,L}^{\circ} - \Delta H_{h,A^{x+}}^{\circ}$$

$$\Delta S^{\circ} = \sum \Delta S_2^{\circ} - \sum \Delta S_1^{\circ}$$



Phản ứng làm giảm số ion phức → là tăng S c a h



Phản ứng tạo vòng phức thì càng → là tăng S c a h

**TABLE 19.2 Formation Constants for Some Complex Ions<sup>a</sup>**

| <b>Complex Ion</b>                         | <b>Equilibrium Reaction<sup>b</sup></b>                                                                 | <b><math>K_f</math></b> |
|--------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$          | $\text{Co}^{3+} + 6 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$                     | $4.5 \times 10^{33}$    |
| $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$          | $\text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$                     | $1.1 \times 10^{13}$    |
| $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$            | $\text{Fe}^{2+} + 6 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$                       | $1 \times 10^{37}$      |
| $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$            | $\text{Fe}^{3+} + 6 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$                       | $1 \times 10^{42}$      |
| $[\text{PbCl}_3]^-$                        | $\text{Pb}^{2+} + 3 \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{PbCl}_3]^-$                                   | $2.4 \times 10^1$       |
| $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$             | $\text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$                           | $1.6 \times 10^7$       |
| $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$               | $\text{Ag}^+ + 2 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$                             | $5.6 \times 10^{18}$    |
| $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ | $\text{Ag}^+ + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ | $1.7 \times 10^{13}$    |
| $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$          | $\text{Zn}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$                     | $4.1 \times 10^8$       |
| $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$            | $\text{Zn}^{2+} + 4 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$                       | $1 \times 10^{18}$      |
| $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$            | $\text{Zn}^{2+} + 4 \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$                       | $4.6 \times 10^{17}$    |

<sup>a</sup>A more extensive tabulation is given in Appendix D.

<sup>b</sup>Tabulated here are *overall* formation reactions and the corresponding *overall* formation constants. In Section 25-7, we describe the formation of complex ions in a *step-wise* fashion and introduce formation constants for individual steps.

? Có kết tủa không trong dung dịch chứa các chất sau:

0.1 mol  $\text{AgNO}_3$  hòa tan trong 1 lít nước chứa  $\text{NH}_3$  1M.

Nếu 0.01 mol  $\text{NaCl}$  được thêm vào dung dịch thì có kết tủa  $\text{AgCl}$  không ?

Giả sử <sub>2b</sub> phản ứng:



|               |         |         |         |
|---------------|---------|---------|---------|
| Initial conc. | 0.10 M  | 1.00 M  | 0 M     |
| Change        | -0.10 M | -0.20 M | +0.10 M |
| Equlbrm conc. | (~0) M  | 0.80 M  | 0.10 M  |

[Ag<sup>+</sup>] tuy rất nhỏ nhưng không thể bỏ qua 0, số đo độ chính xác của phép tính [Ag<sup>+</sup>]:



|                |      |             |            |
|----------------|------|-------------|------------|
| Initial concs. | 0 M  | 0.80 M      | 0.10 M     |
| Changes        | +x M | +2x M       | -x M       |
| Equlbrm conc.  | x M  | 0.80 + 2x M | 0.10 - x M |

$$K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+}{[Ag^+][NH_3]^2} = \frac{0.10-x}{x(0.80+2x)^2} \sim \frac{0.10}{x(0.80)^2} = 1.6 \cdot 10^7$$

$$x = [Ag^+] = \frac{0.10}{(1.6 \cdot 10^7)(0.80)^2} = 9.8 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$



*So sánh tích nồng độ ion với tích số tan  $T$   
xem có kết tủa hay không:*

$$T_{\text{TG}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (9.8 \cdot 10^{-9})(1.0 \cdot 10^{-2}) = 9.8 \cdot 10^{-11}$$

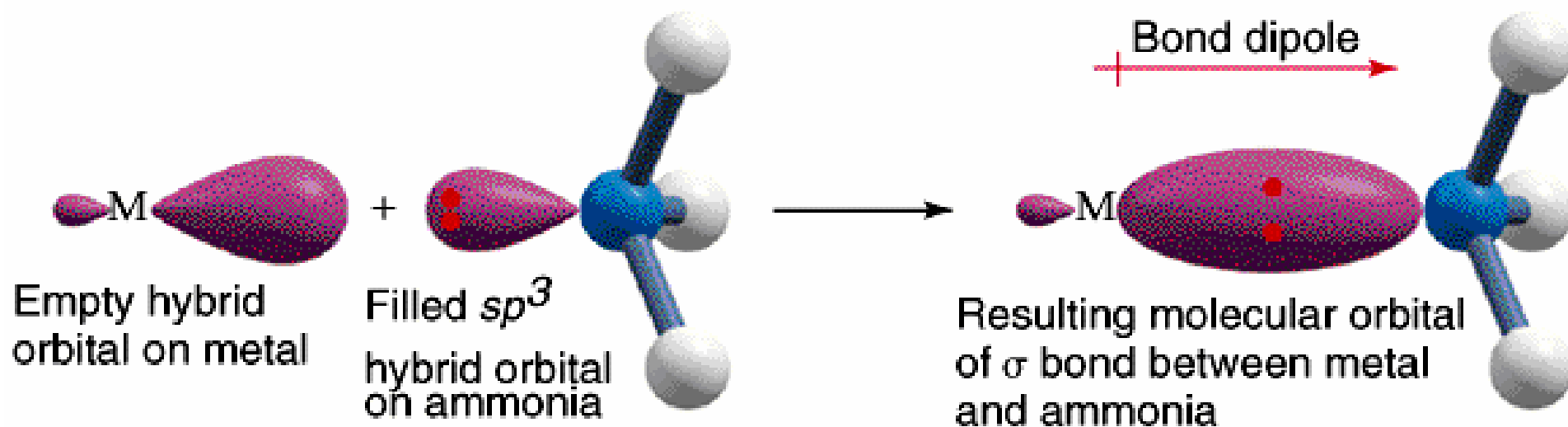
$$T = 1.8 \cdot 10^{-10}$$

$$T_{\text{TG}} < T$$

**AgCl không kết tủa trong điều kiện này.**

# THUYẾT LIÊN KẾT HÓA TR

## Valence Bond Theory



# THUYẾT LIÊN KẾT HÓA TR

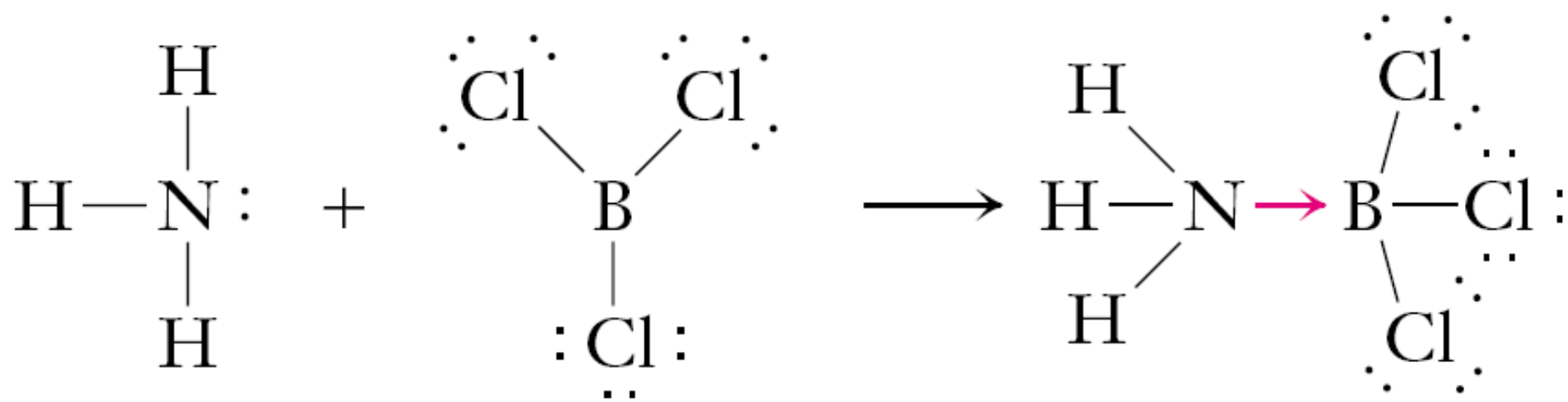
## The Localized Electron Model

**TABLE 25-1** *Ground State Electron Configurations of d-Transition Metals*

| Period 4 |                                      | Period 5 |                                      | Period 6 |                                                       |
|----------|--------------------------------------|----------|--------------------------------------|----------|-------------------------------------------------------|
| 21Sc     | [Ar]3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>  | 39Y      | [Kr]4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>  | 57La     | [Xe]5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>                   |
| 22Ti     | [Ar]3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>  | 40Zr     | [Kr]4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>  | 72Hf     | [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>  |
| 23V      | [Ar]3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>  | 41Nb     | [Kr]4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup>  | 73Ta     | [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>  |
| 24Cr     | [Ar]3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>  | 42Mo     | [Kr]4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>  | 74W      | [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>  |
| 25Mn     | [Ar]3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>  | 43Tc     | [Kr]4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup>  | 75Re     | [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>  |
| 26Fe     | [Ar]3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>  | 44Ru     | [Kr]4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>  | 76Os     | [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>  |
| 27Co     | [Ar]3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>  | 45Rh     | [Kr]4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>  | 77Ir     | [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>  |
| 28Ni     | [Ar]3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>  | 46Pd     | [Kr]4d <sup>10</sup>                 | 78Pt     | [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>  |
| 29Cu     | [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup> | 47Ag     | [Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup> | 79Au     | [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup> |
| 30Zn     | [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> | 48Cd     | [Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> | 80Hg     | [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> |

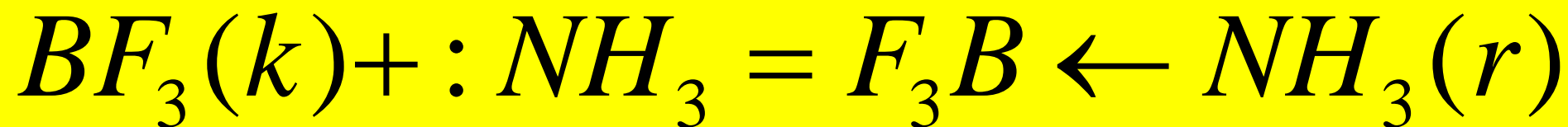
- Liên kết cộng hóa trị trung tâm với các phối tử là liên kết cho nhận
- Ion trung tâm có sự lai hóa
- Các AO trống cộng hóa trị trung tâm nhận các cặp electron chia sẻ của các phối tử
- Phối tử là chất cho (donor), nhận trung tâm là chất nhận (acceptor)

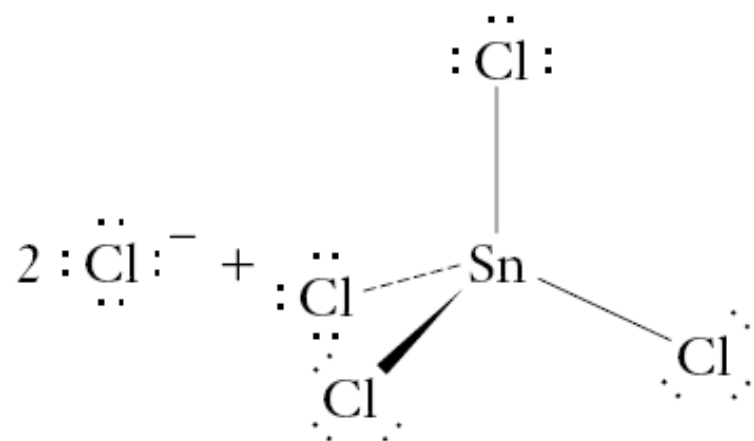
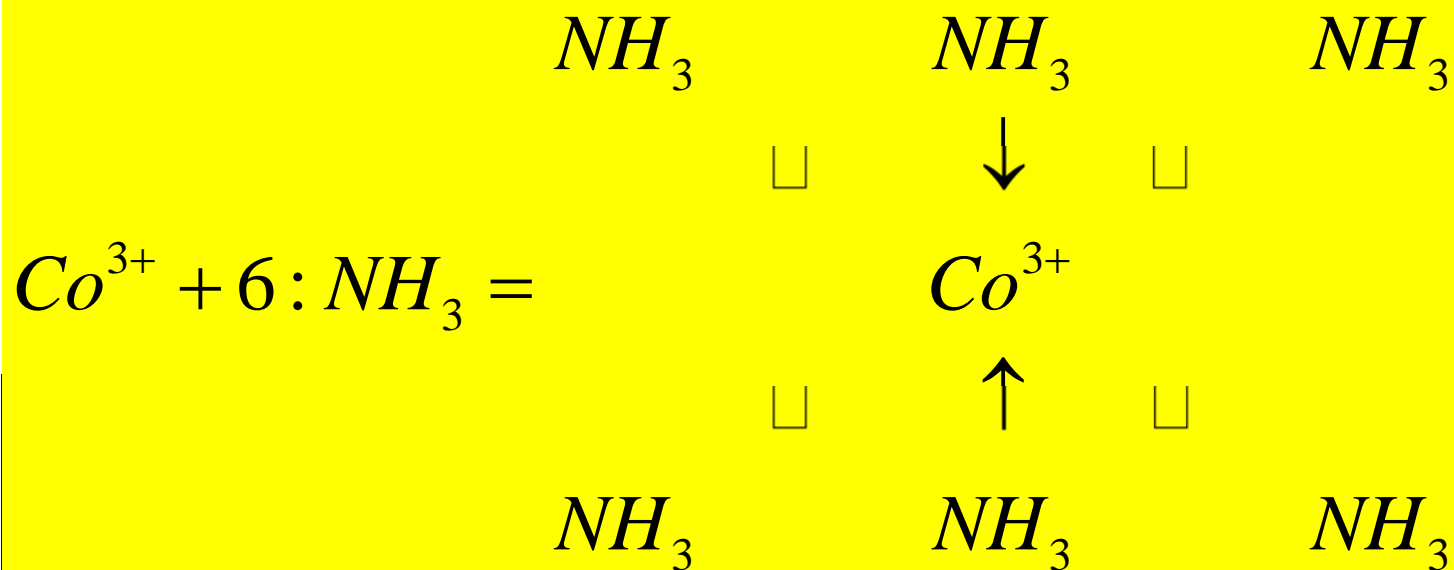
- 1927 thuyết axit-bazơ của Liuyt
- N. Sidgwick, 1873-1952, UK, v n d ng cho ph c ch t



ammonia,  
a Lewis base

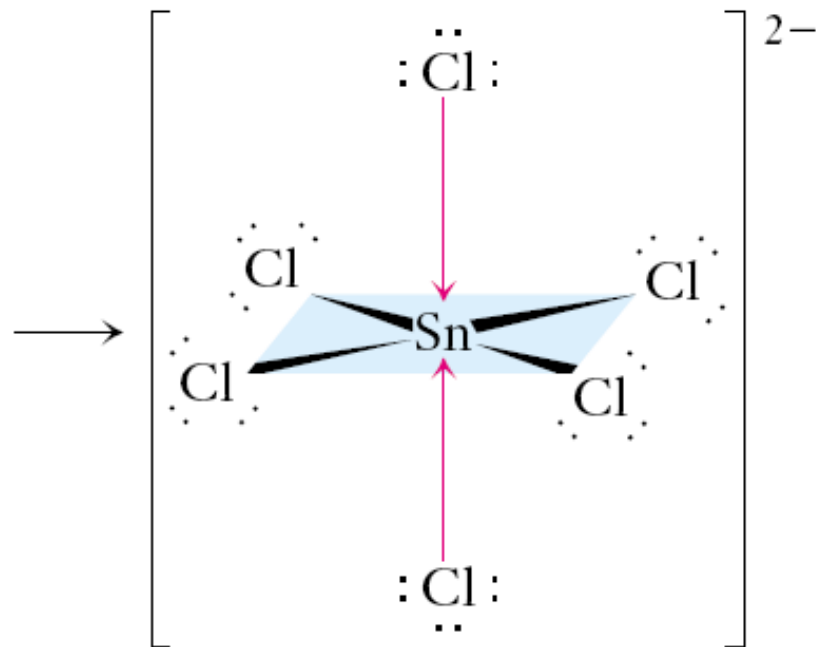
boron trichloride,  
a Lewis acid



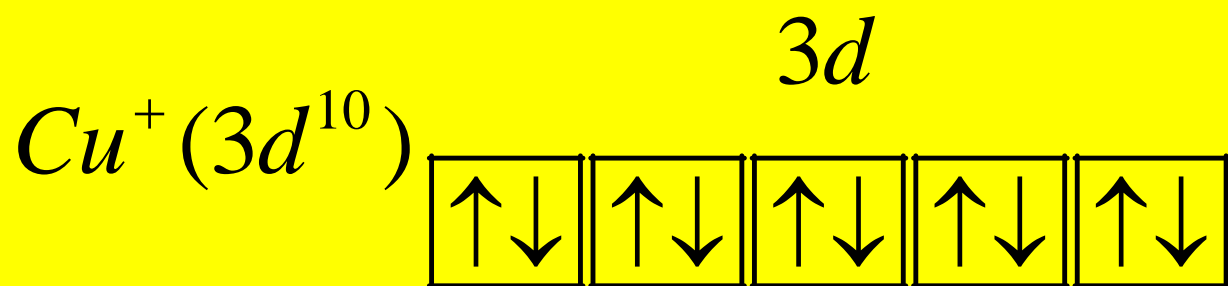
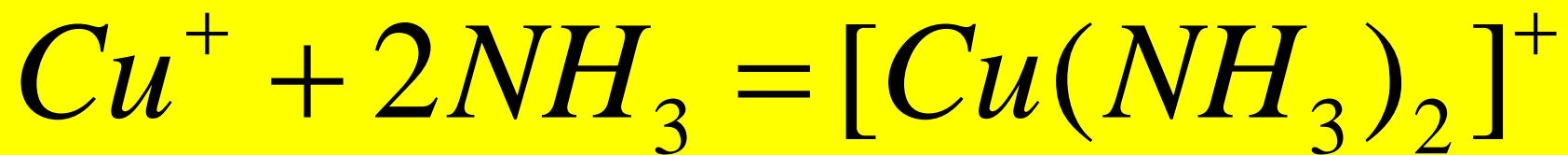


chloride ion,  
a Lewis base

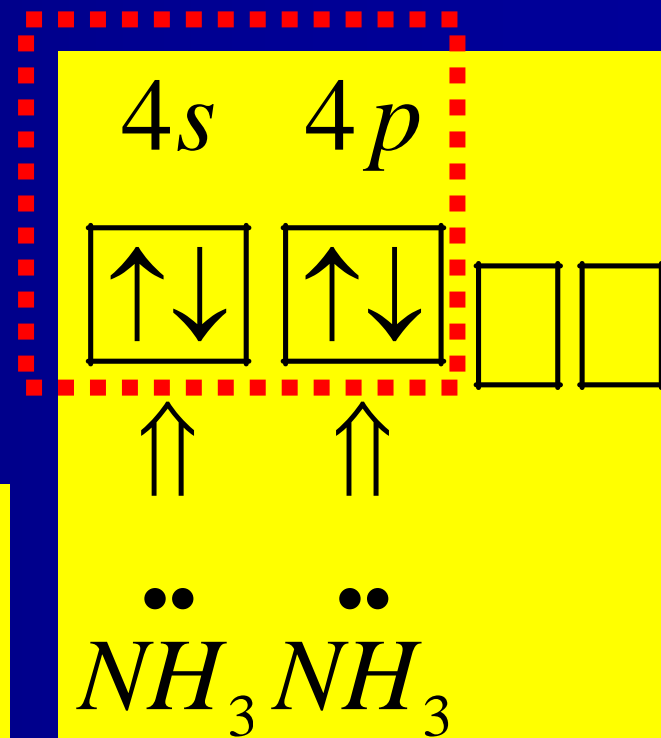
tin(IV) chloride,  
a Lewis acid

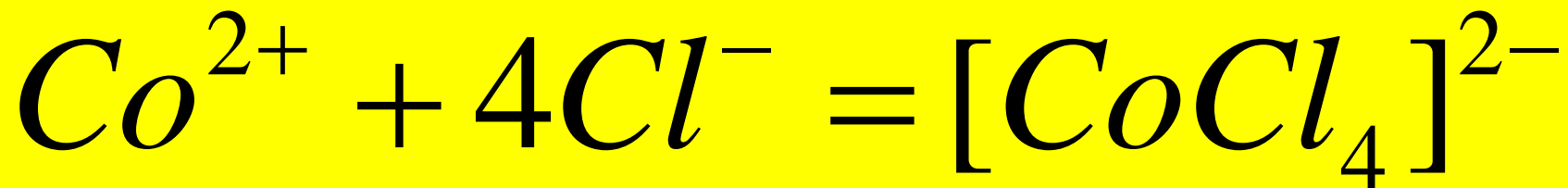


hexachlorostannate(IV) ion



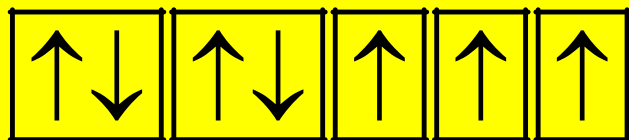
$sp$



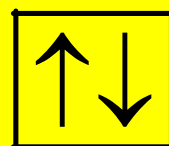


$sp^3$

$\text{Co}^{2+} (3d^7)$

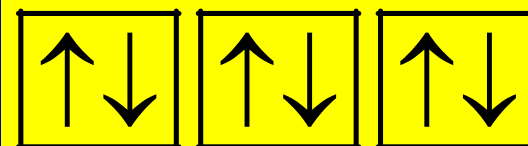


$4s$



$\text{Cl}^{-}$

$4p$

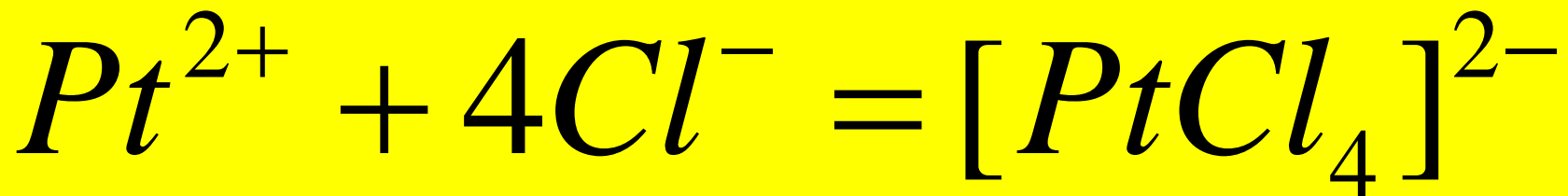


$\text{Cl}^{-}$

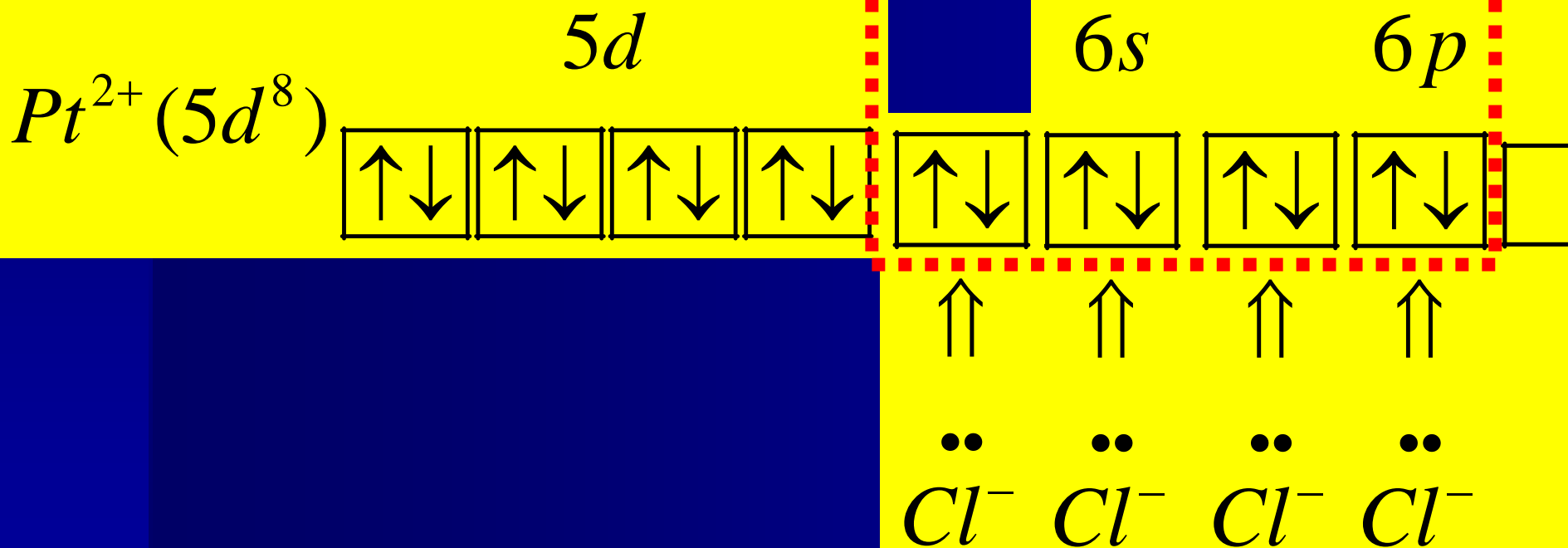
$\text{Cl}^{-}$

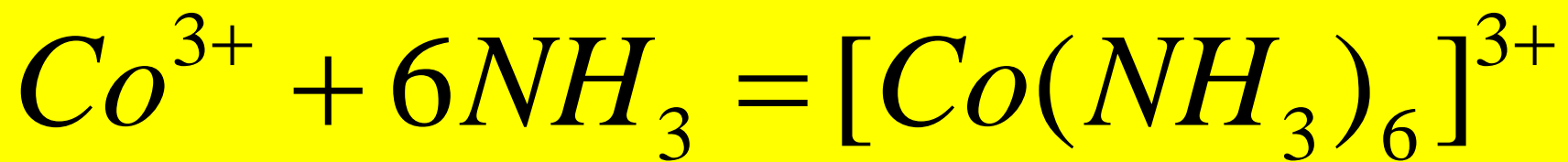
$\text{Cl}^{-}$



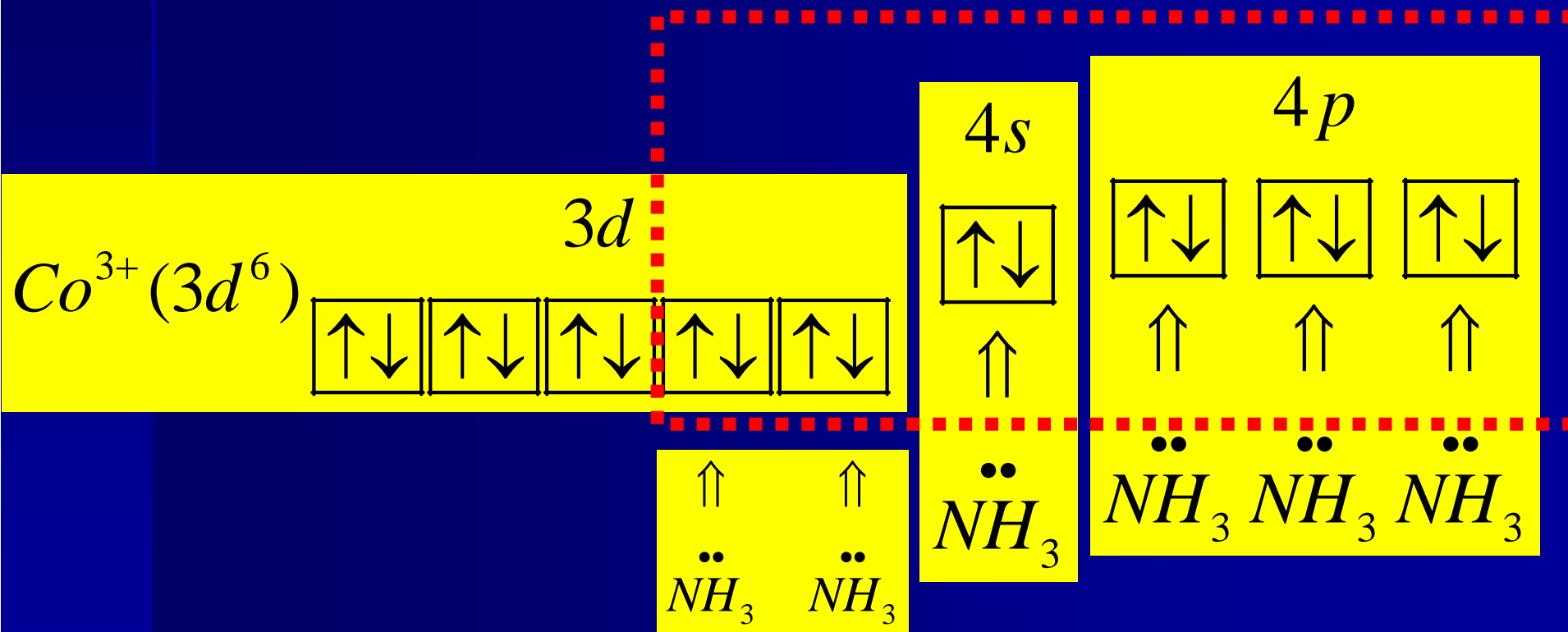


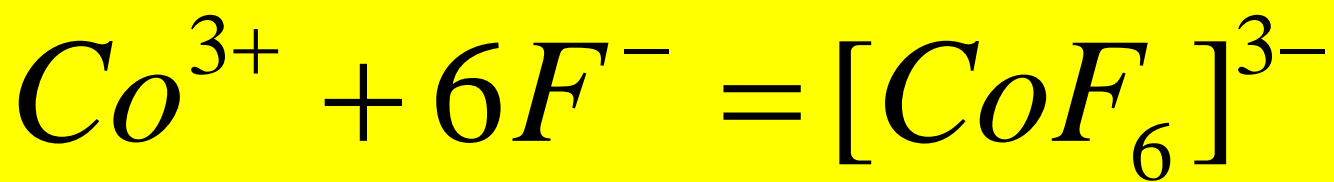
dsp<sup>2</sup>



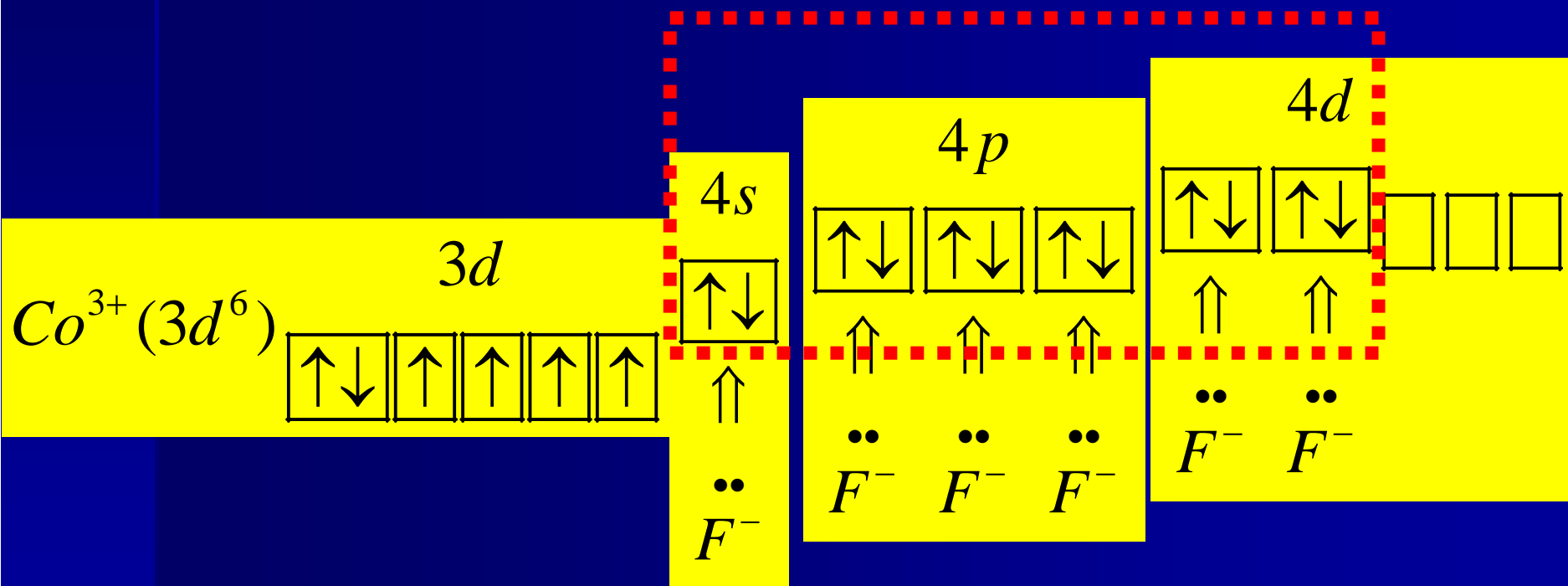


$d^2sp^3 - s$  lai hóa trong





$sp^3d^2 - s$  lai hóa ngoài



# U I M VÀ H N CH THUY T LIÊN K T HÓA TR

u i m:

- Mô t n gi n và c th các liên k t trong ph c ch t
- Gi i thích c t tính c a ph c ch t

H n ch :

- Không gi i thích c màu s c c a ph c ch t

# THUY T TR NG TINH TH

## Crystal Field Theory

Hans Bethe (1906– ) and J. H. van Vleck (1899–1980) developed the crystal field theory between 1919 and the early 1930s. It was not widely used, however, until the 1950s. In its original form, it assumed that the bonds between ligand and metal were completely ionic.

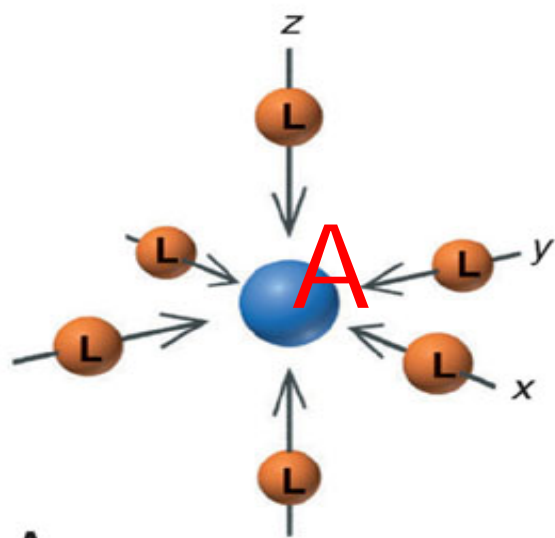
# THUYẾT TRƯỜNG NGUYÊN TH

## Crystal Field Theory

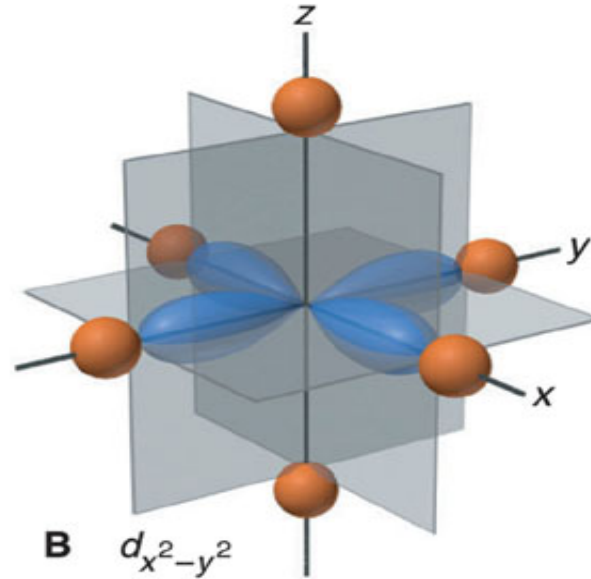
1. Phức chất chuyển tiếp và bền do tương tác giữa ion kim loại trung tâm và các phối tử
2. Phối tử là ion tích điện không có cấu trúc
3. Nhân trung tâm có các AO-d hóa trị nguyên vẹn sẽ phân tách thành các mức khác nhau do tác động của trường phối tử
4. Phức chất có tính xác định và cấu trúc bền vững các thuộc tính quang học

# Xét trạng thái phân tử trong phức bát diện $AL_6^{X+}$

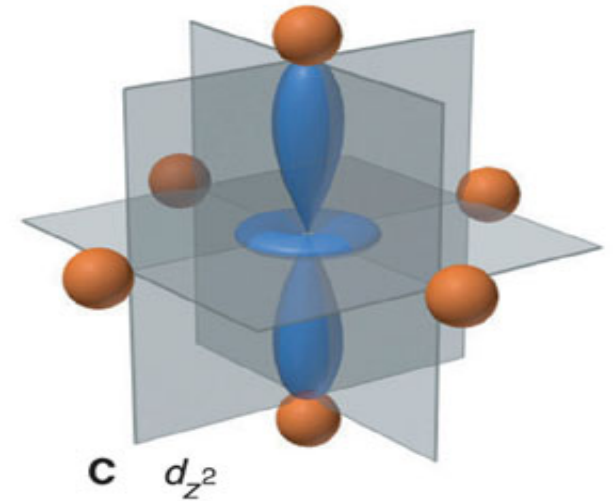
Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



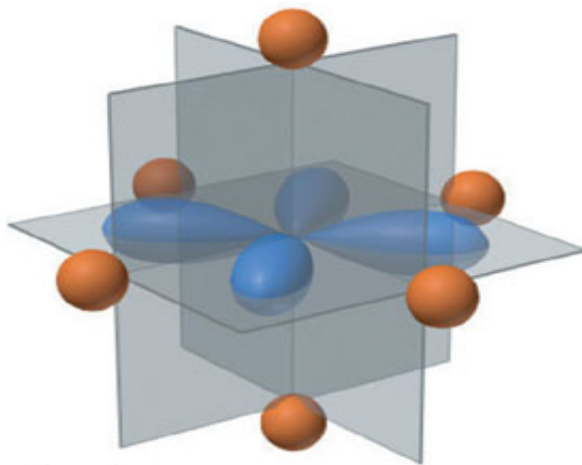
A



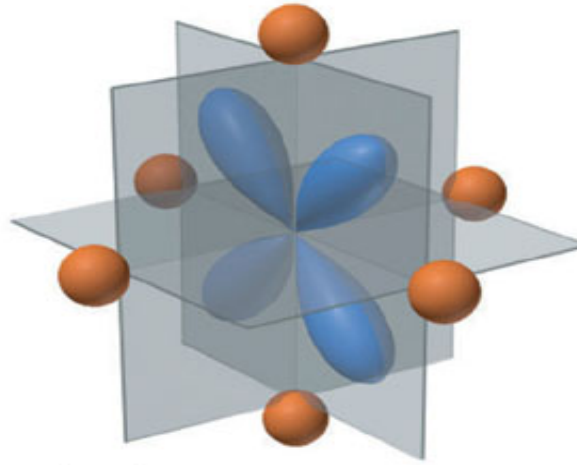
B  $d_{x^2-y^2}$



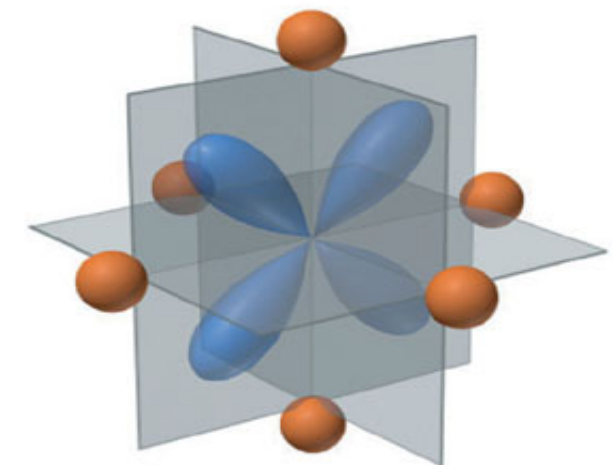
C  $d_{z^2}$



D  $d_{xy}$



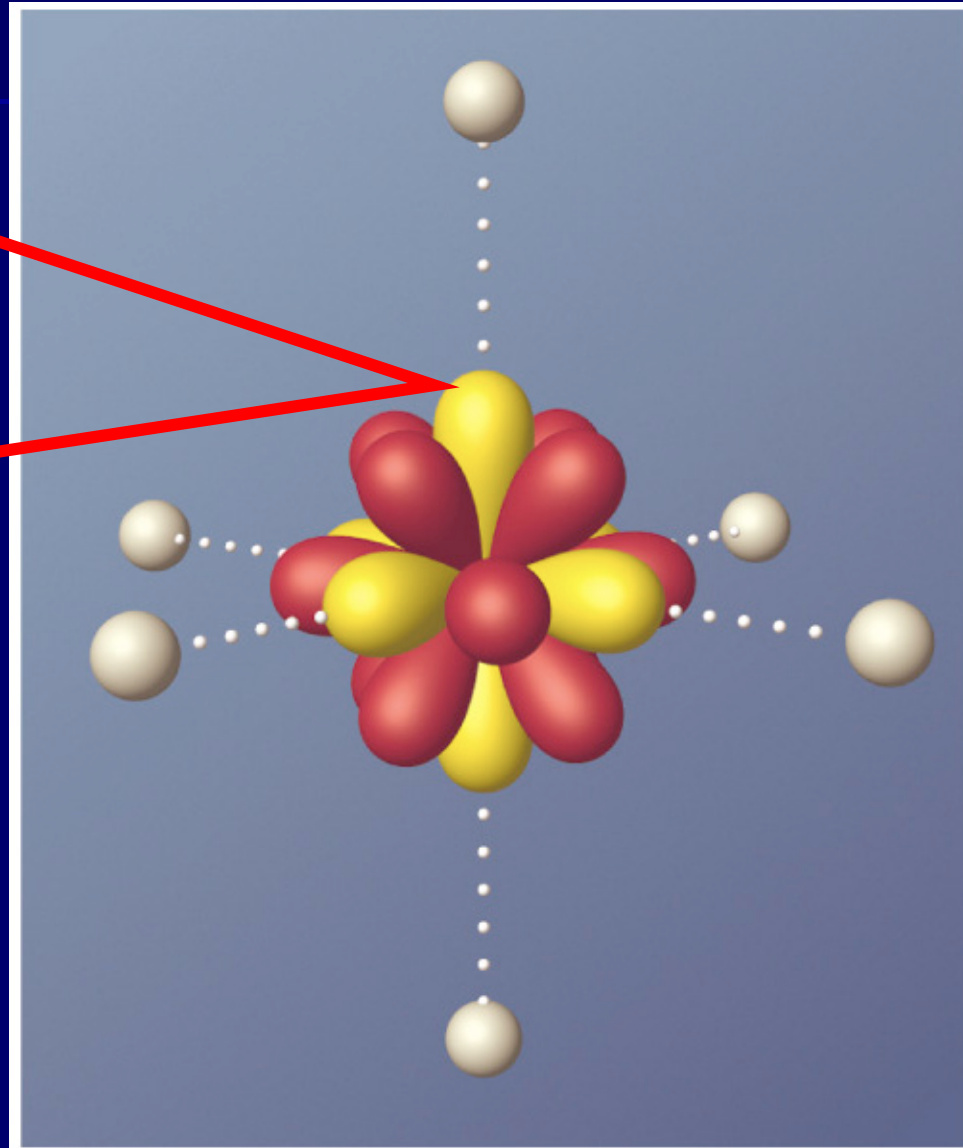
E  $d_{xz}$



F  $d_{yz}$

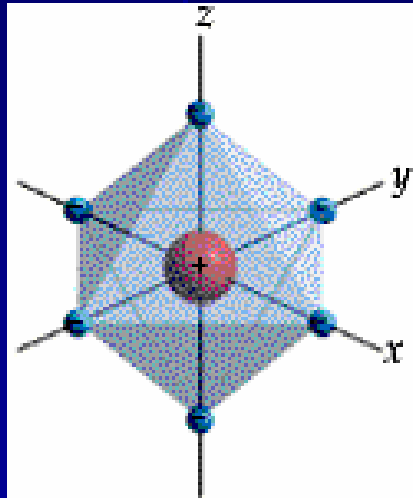
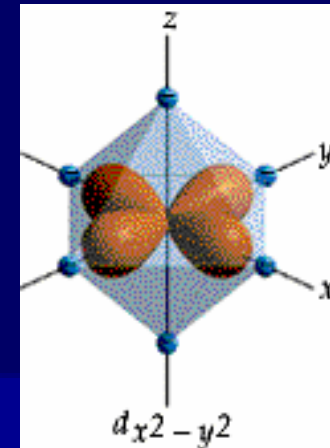
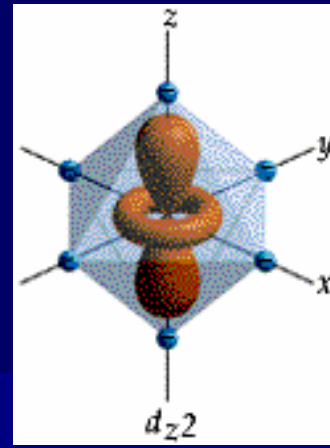
# S tách các orbital hóa tr d c a nhân trung tâm b i tr ãng các ph i t

Các orbital  
**màu vàng**  
có năng  
lượng cao  
hơn các  
orbital **màu**  
do tác  
động c a  
tr ãng ph i  
t

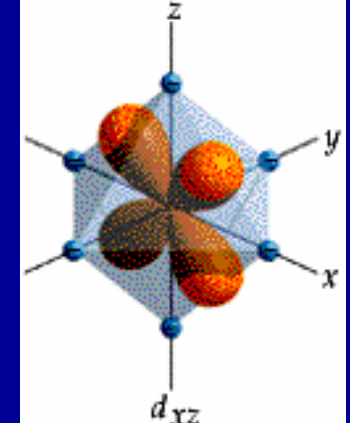
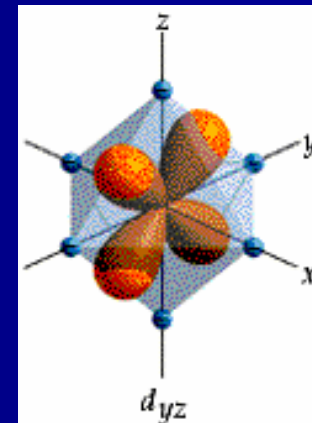
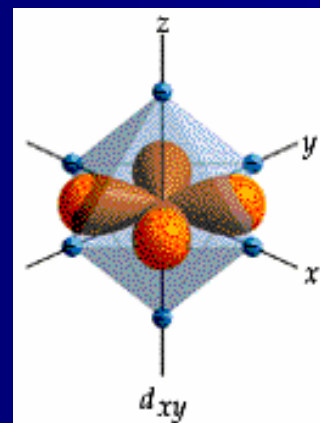




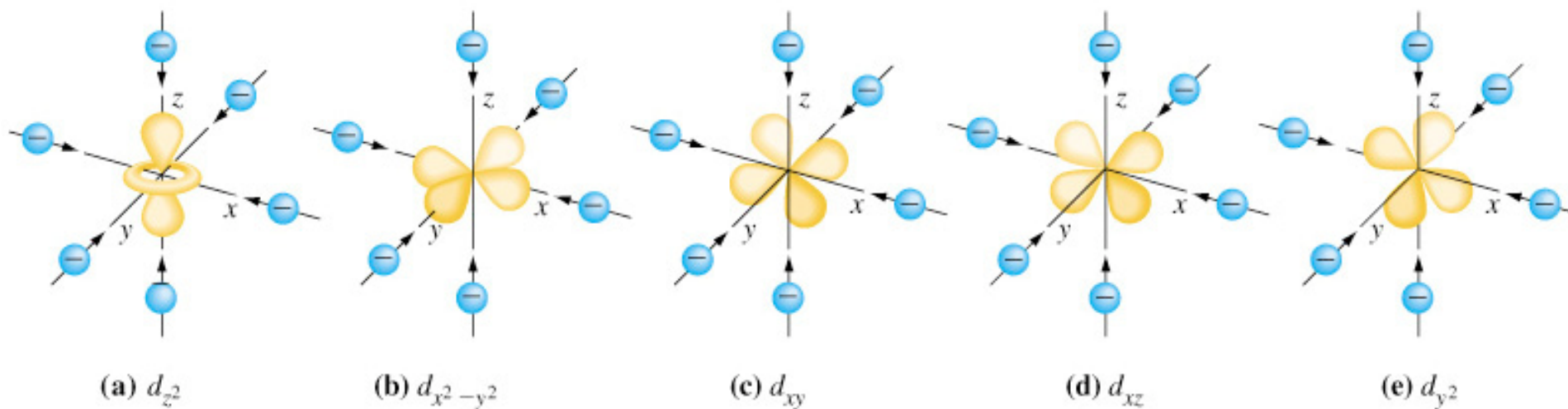
$e_g - E_2$



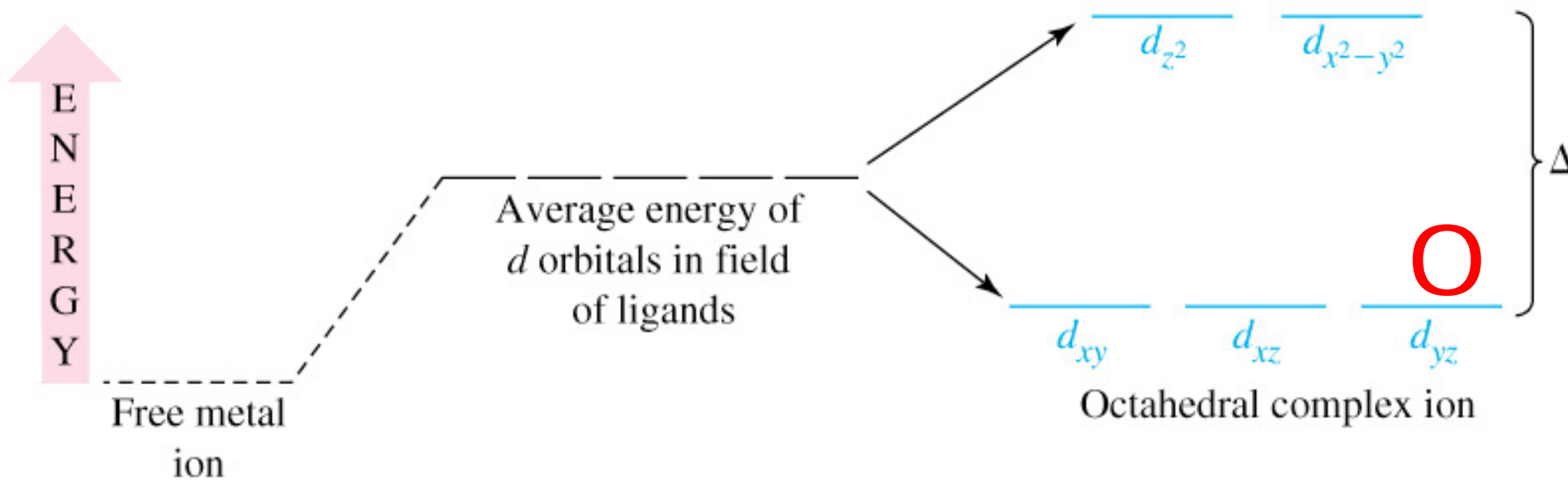
$t_{2g} - E_1$



— thông s tách

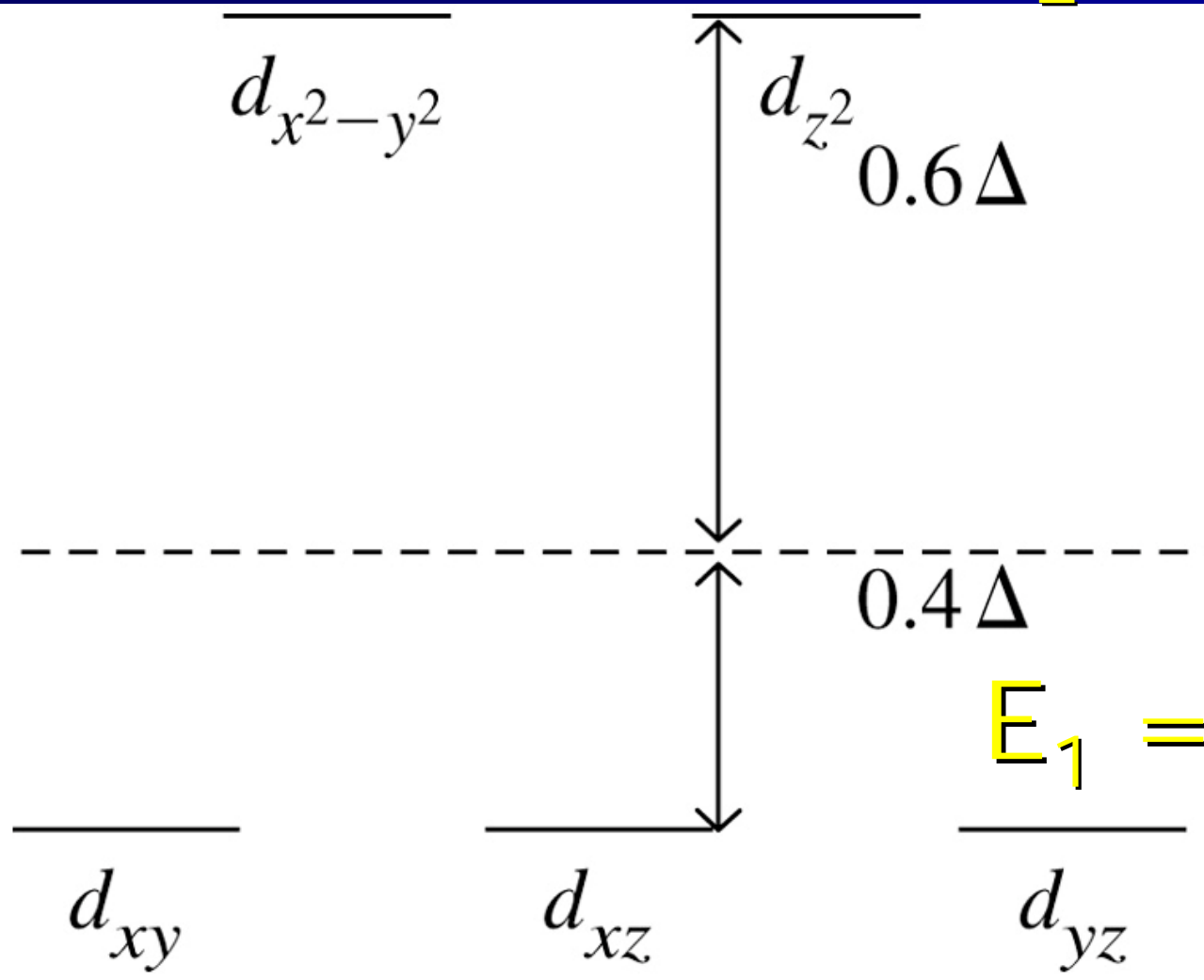


$[\text{cm}^{-1}]$ ;  $1 \text{ cm}^{-1} = 11,9 \text{ J/mol}$



$$= E_2 - E_1$$

$$3E_1 + 2E_2 = 0 \quad E_2 = 0.6$$

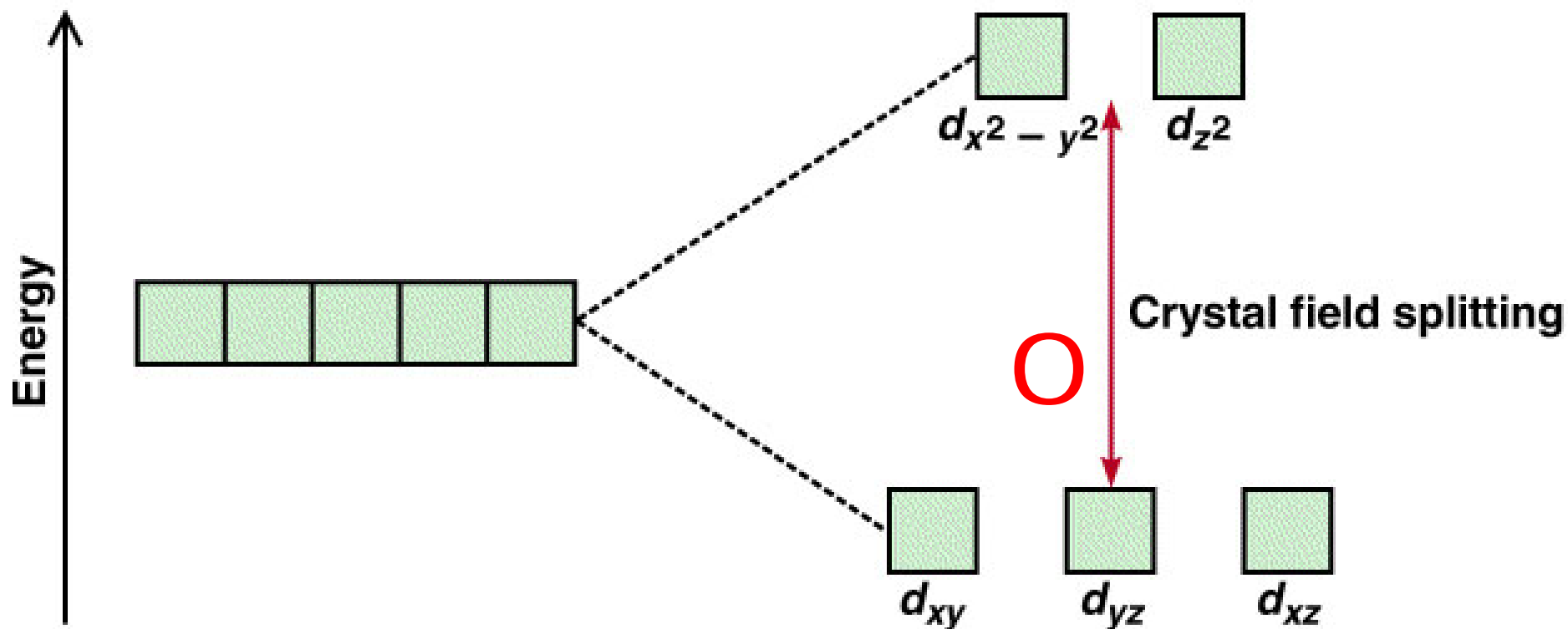


$d_\gamma$

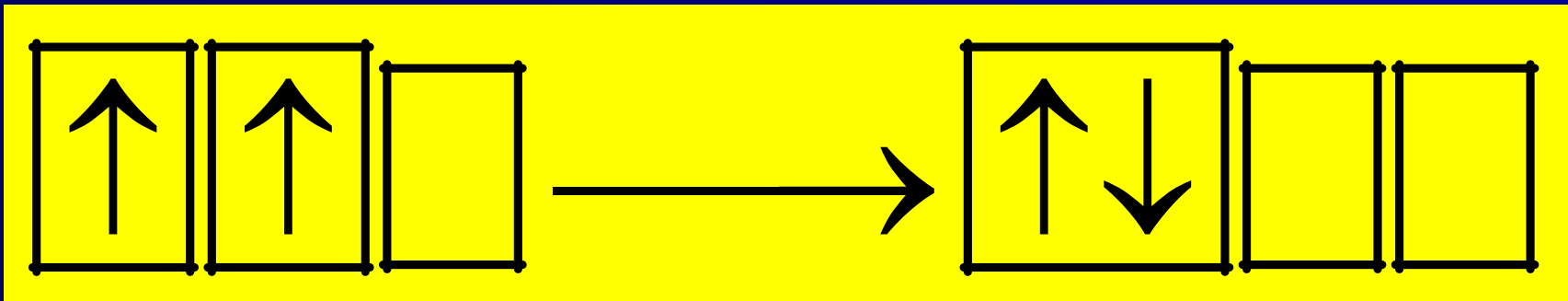
$$E_1 = -0.4$$

$d_\epsilon$

# Crystal Field Splitting between $d$ Orbitals in an Octahedral Complex



P ≡

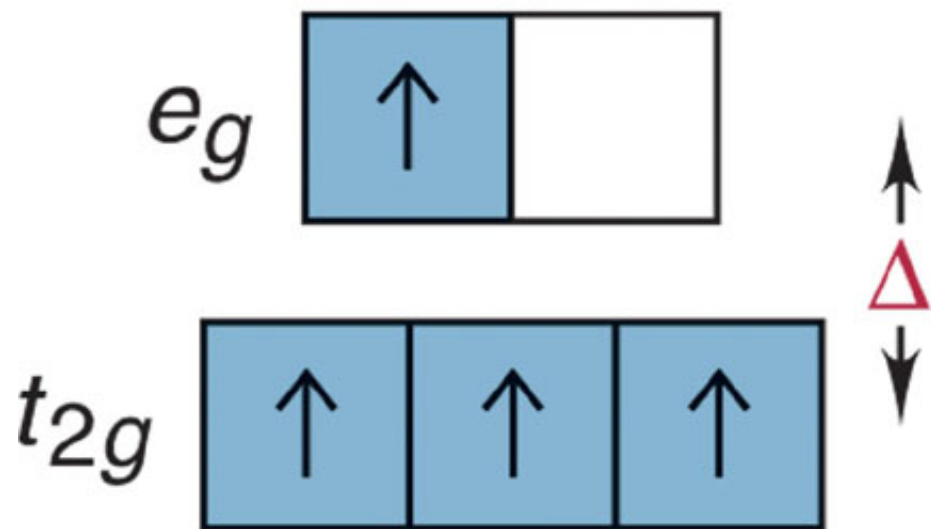


P là nguyên tắc loại trừ Pauli

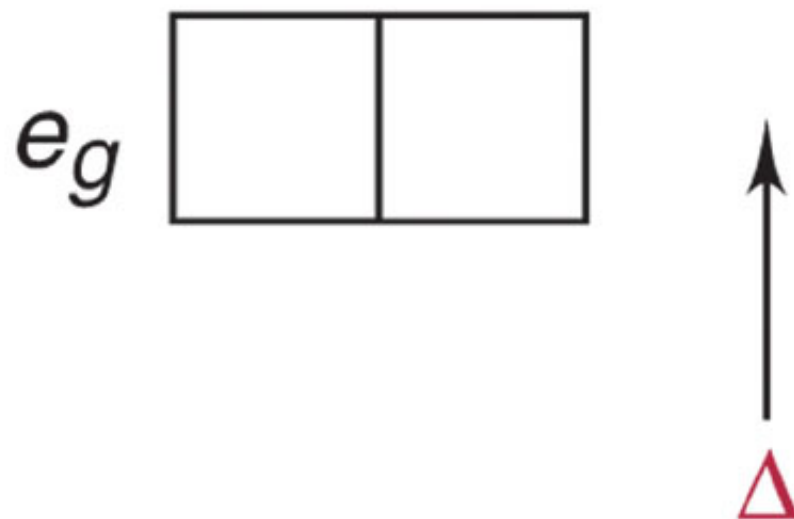
Là nguyên tắc chỉ cho phép hai electron  
với spin cùng dấu ở 2 orbital cùng nguyên tử  
vào 1 orbital mà đó chúng có spin ngược dấu  
nhau

## Weak-field ligands

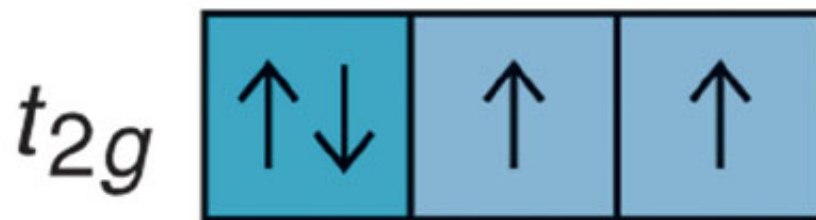
$< P: HS$



## Strong-field ligands



$> P: LS$



**TABLE 25-8** *High and Low Spin Octahedral Configurations*

| $d^n$ | Examples                                                | High Spin                                                                                    | Low Spin                                                                                         | $d^n$    | Examples                                                                                        | High Spin                                                                                                         | Low Spin                                                                                                  |
|-------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $d^1$ | Ti <sup>3+</sup>                                        | $\begin{array}{c} \text{--- } e_g \\ \uparrow \text{--- } t_{2g} \end{array}$                | same as high spin                                                                                | $d^6$    | Fe <sup>2+</sup> , Ru <sup>2+</sup> , Pd <sup>4+</sup> ,<br>Rh <sup>3+</sup> , Co <sup>3+</sup> | $\begin{array}{c} \uparrow \uparrow e_g \\ \uparrow \downarrow \uparrow t_{2g} \end{array}$                       | $\begin{array}{c} \text{--- } e_g \\ \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow t_{2g} \end{array}$          |
| $d^2$ | Ti <sup>2+</sup> , V <sup>3+</sup>                      | $\begin{array}{c} \text{--- } e_g \\ \uparrow \uparrow \text{--- } t_{2g} \end{array}$       | same as high spin                                                                                | $d^7$    | Co <sup>2+</sup> , Rh <sup>2+</sup>                                                             | $\begin{array}{c} \uparrow \uparrow e_g \\ \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow t_{2g} \end{array}$            | $\begin{array}{c} \uparrow \text{--- } e_g \\ \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow t_{2g} \end{array}$ |
| $d^3$ | V <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup>                      | $\begin{array}{c} \text{--- } e_g \\ \uparrow \uparrow \uparrow t_{2g} \end{array}$          | same as high spin                                                                                | $d^8$    | Ni <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup>                                                             | $\begin{array}{c} \uparrow \uparrow e_g \\ \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow t_{2g} \end{array}$            | same as high spin                                                                                         |
| $d^4$ | Mn <sup>3+</sup> , Re <sup>3+</sup>                     | $\begin{array}{c} \uparrow \text{--- } e_g \\ \uparrow \uparrow \uparrow t_{2g} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{--- } e_g \\ \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow t_{2g} \end{array}$   | $d^9$    | Cu <sup>2+</sup>                                                                                | $\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \uparrow e_g \\ \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow t_{2g} \end{array}$ | same as high spin                                                                                         |
| $d^5$ | Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup><br>Ru <sup>3+</sup> | $\begin{array}{c} \uparrow \uparrow e_g \\ \uparrow \uparrow \uparrow t_{2g} \end{array}$    | $\begin{array}{c} \text{--- } e_g \\ \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow t_{2g} \end{array}$ | $d^{10}$ | Zn <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup>                                           | $\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \uparrow e_g \\ \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow t_{2g} \end{array}$ | same as high spin                                                                                         |

# Ligand-field stabilization energies (LFSE)

- Năng lượng phân hóa b i tr ãng tinh th (LB) s ã gi m n ãng l ãng c a các e ã i n vào orbital d có n ãng l ãng th p so v i n ãng l ãng trung bình c a orbital trong tr ãng tinh th
- s c ãng l ãn thì ph c ch t c ãng b n.
- s ch ã óng g óp vào n ãng l ãng liên k t ch không ph i là n ãng l ãng liên k t trong ion ph c.



$$\delta_s = (0.4n_1 - 0.6n_2)\Delta_o$$

$n_s$  - số lượng orbital s  
 $n_1$  - số electron trên các orbital  $t_{2g}$  (E1 bên dưới)  
 $n_2$  - số electron trên các orbital  $e_g$

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

### No field

Maximum number of unpaired electrons

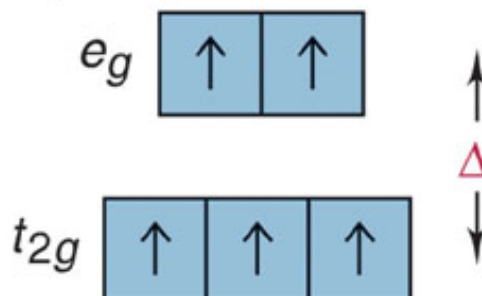


**A** Free  $Mn^{2+}$  ion

### Weak-field ligand

High-spin complex

$E_{\text{pairing}} > \Delta$

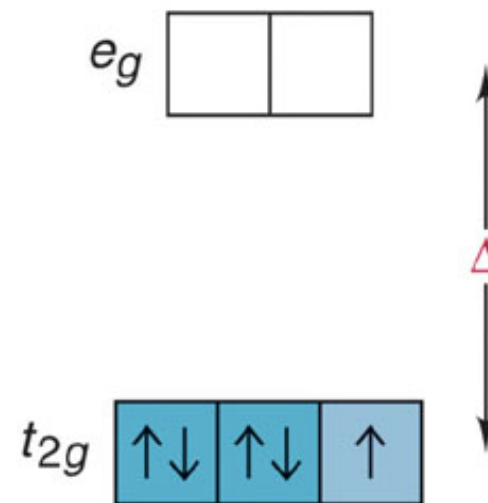


**B**  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$

### Strong-field ligand

Low-spin complex

$E_{\text{pairing}} < \Delta$



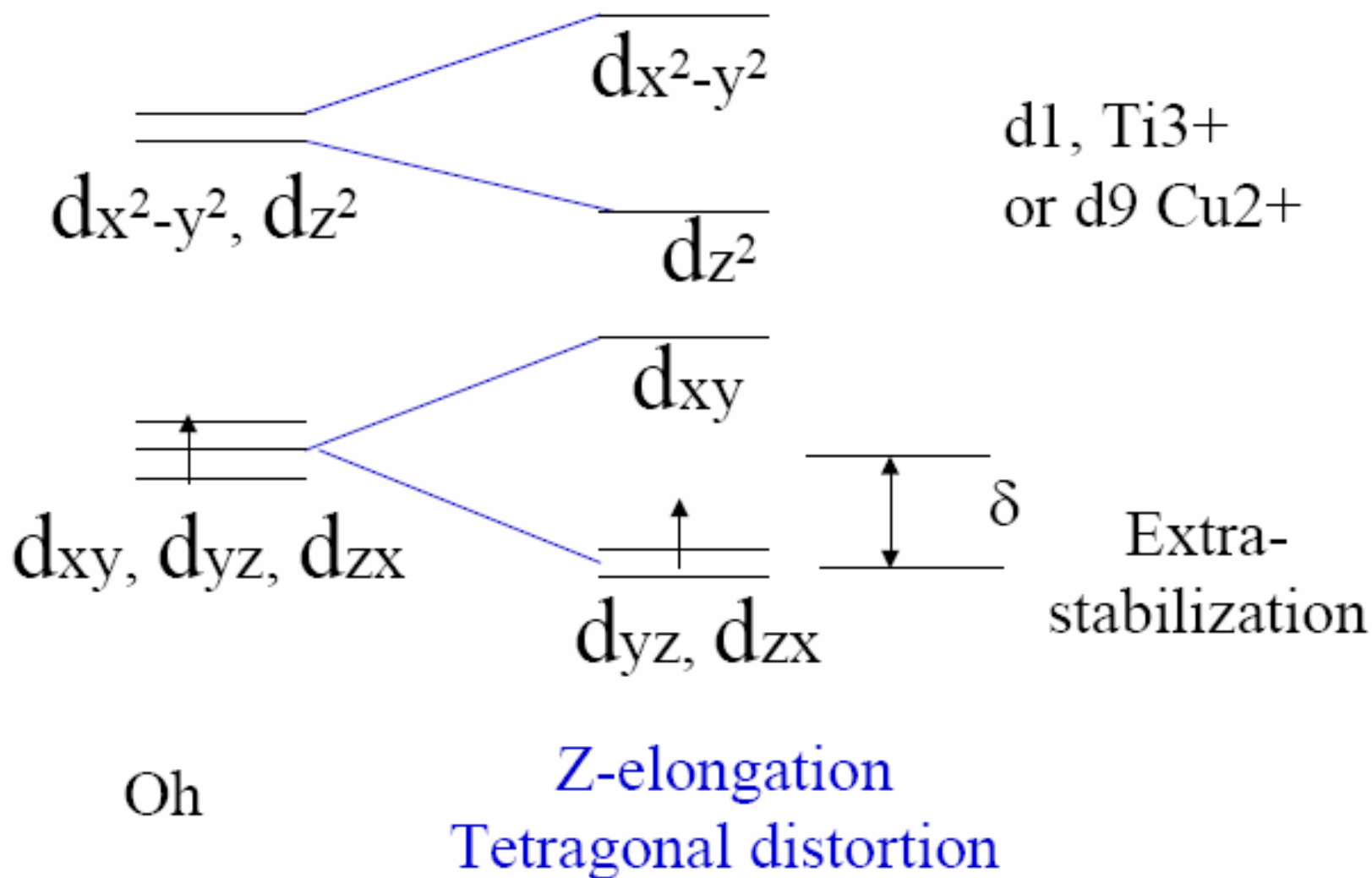
**C**  $[Mn(CN)_6]^{4-}$

# HILBERT'S JAHN-TELLER 1937

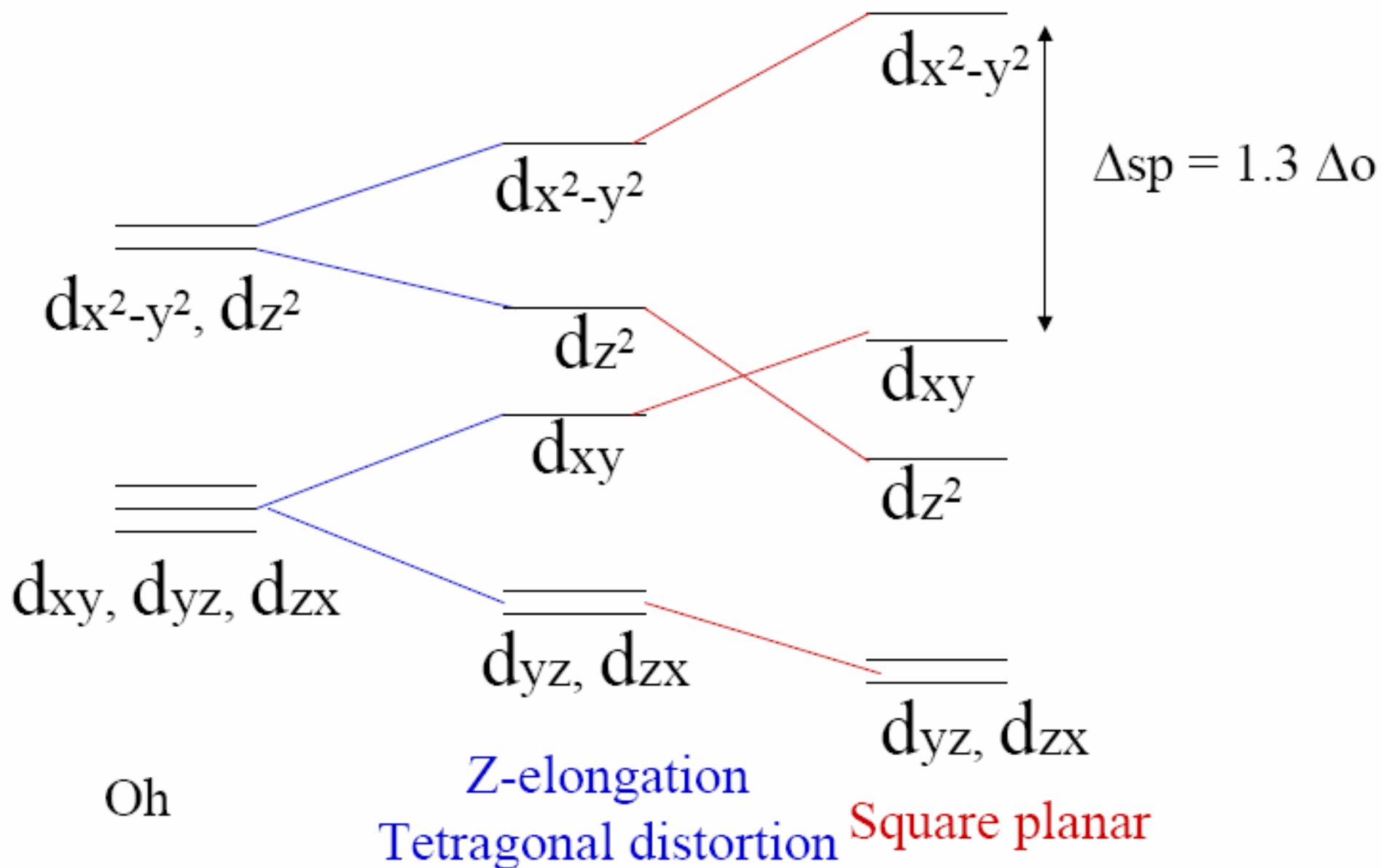
Trong trạng thái suy biến của  
1 phân tử không đồng phân  
hàng là không bền,  
phân tử sẽ biến dạng  
hình học để giảm tính  
đối xứng và suy biến

## Jahn-Teller effect

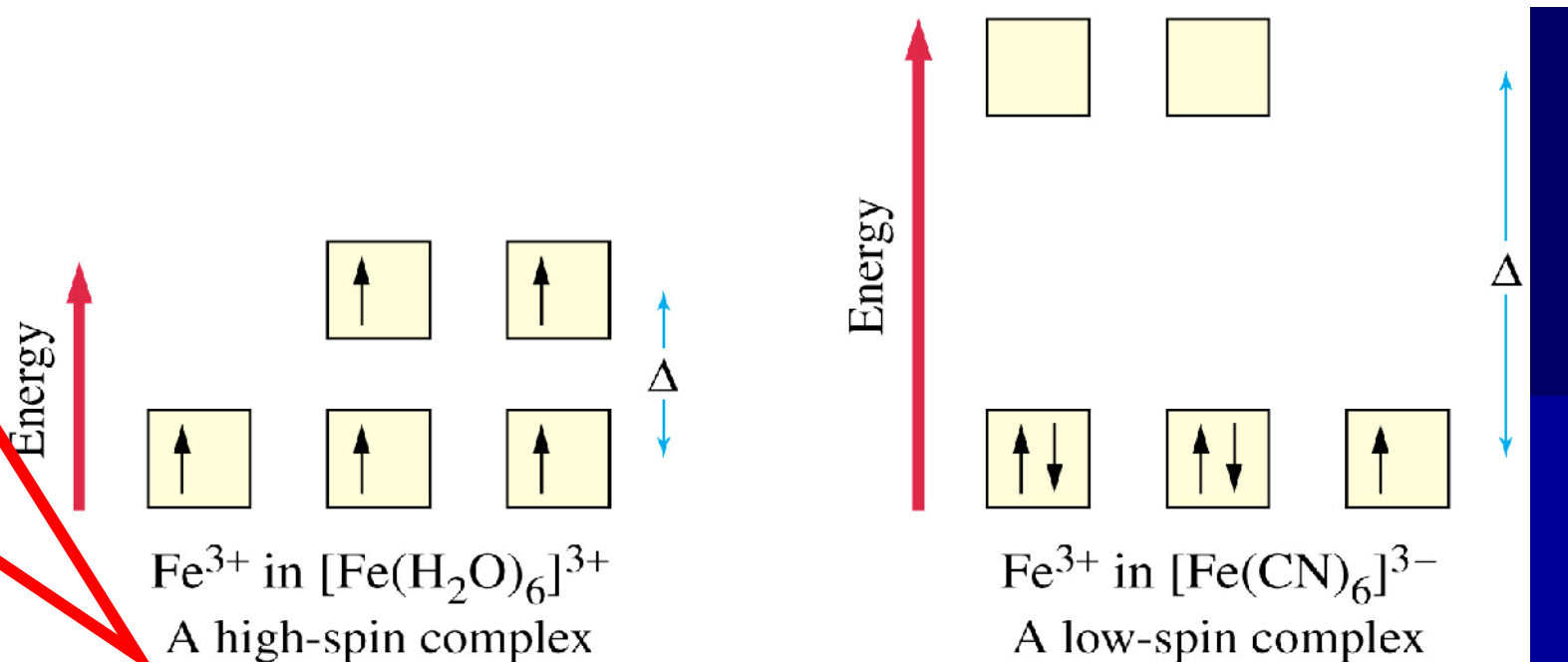
For nonlinear complex: orbitally degenerate  
--> distortion to remove the degeneracy  
and achieving a lower energy



# Tetragonal distortion of Octahedral and Sq. Planar



“High-spin”:  
electrons  
can  
occupy  
both low-  
and high-  
energy  
orbitals.



Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

I<sup>-</sup> < Cl<sup>-</sup> < F<sup>-</sup> < OH<sup>-</sup> < H<sub>2</sub>O < SCN<sup>-</sup> < NH<sub>3</sub> < en < NO<sub>2</sub><sup>-</sup> < CN<sup>-</sup> < CO

WEAKER FIELD

STRONGER FIELD

SMALLER Δ

LARGER Δ

LONGER λ

SHORTER λ

$$[Cr(H_2O)]^{2+} \quad \Delta_0 = 11000 cm^{-1}$$

$$[Mo(H_2O)_6]^{2+} \quad \Delta_0 = 25000 cm^{-1}$$

$$[W(H_2O)_6]^{2+} \quad \Delta_0 = 30000 cm^{-1}$$

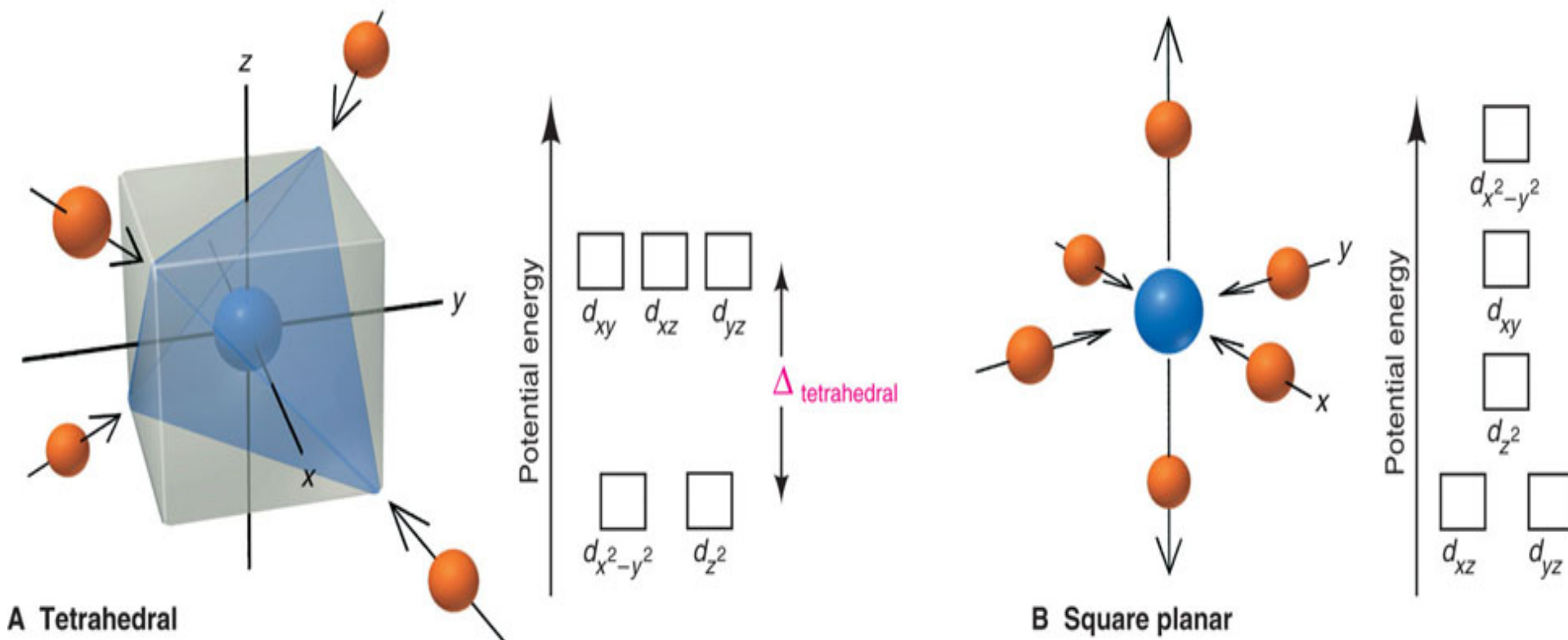
$$[Cr(H_2O)]^{3+} \quad \Delta_0 = 20500 cm^{-1}$$

# $\Delta$ for Tetrahedral Complexes vs Square Planar

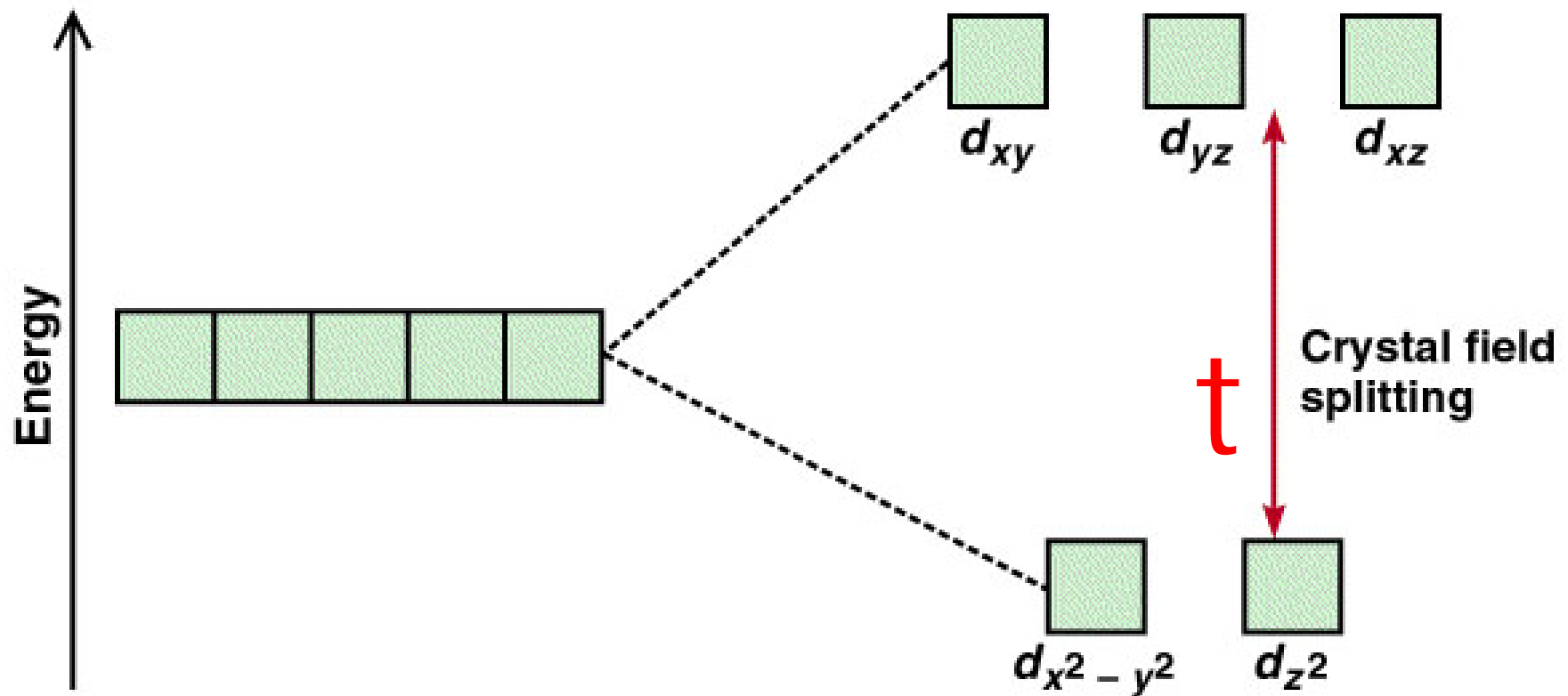
$$\Delta_{\text{Tetrahedral}} = 4/9 \Delta_{\text{Octahedral}} \text{ SO}$$

Tetrahedral Complexes are Usually High Spin  
Square Planar Complexes are Always Low Spin

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



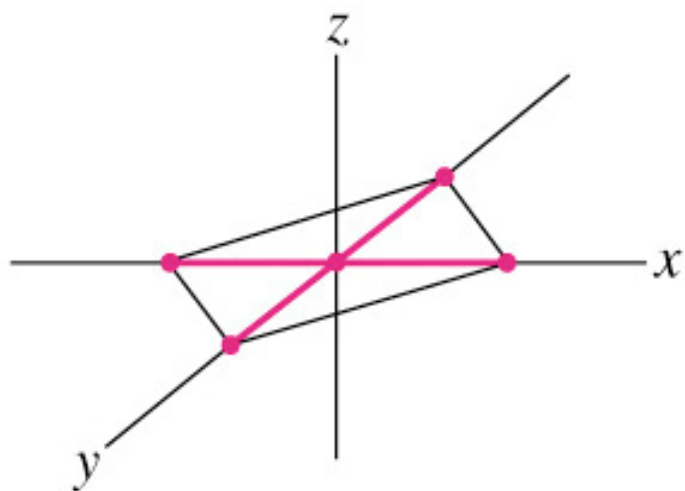
# Crystal Field Splitting between $d$ Orbitals in a Tetrahedral Complex



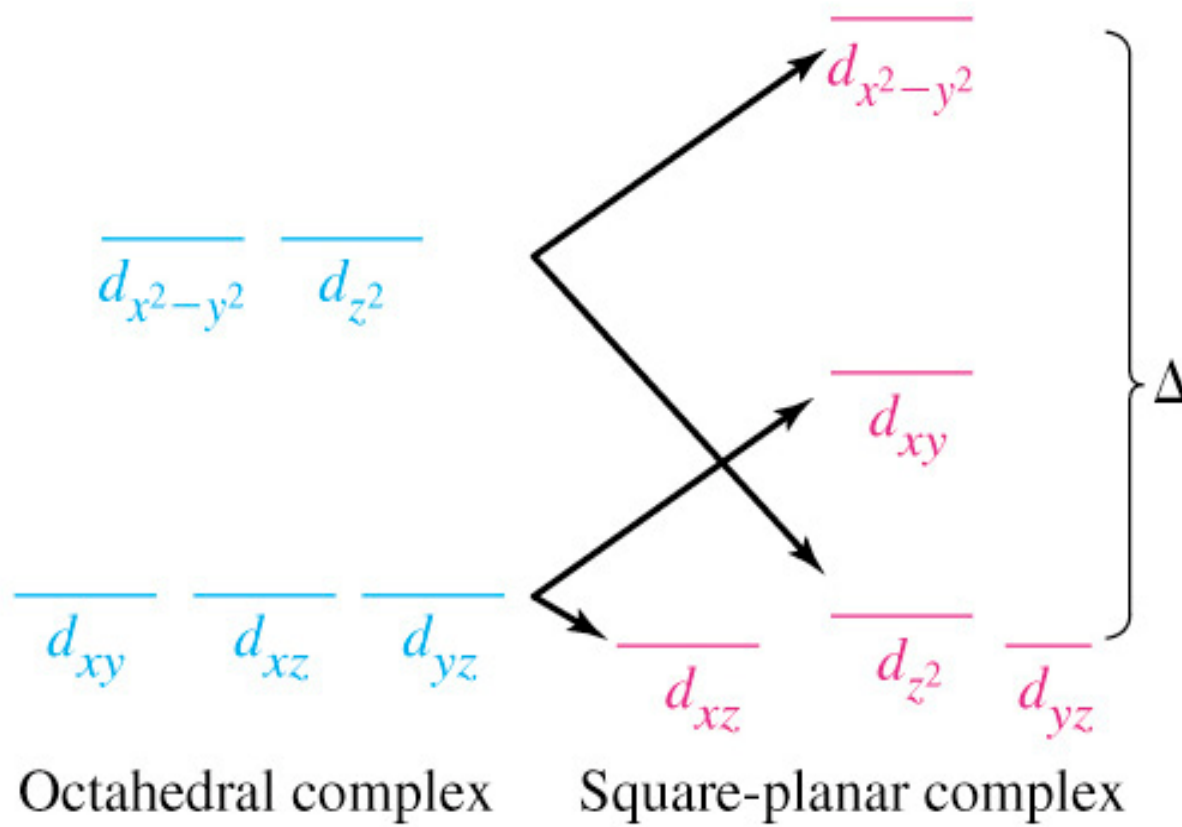
$$\delta_s = (0.6n_1 - 0.4n_2)\Delta_t$$



# Square Planar Crystal Field

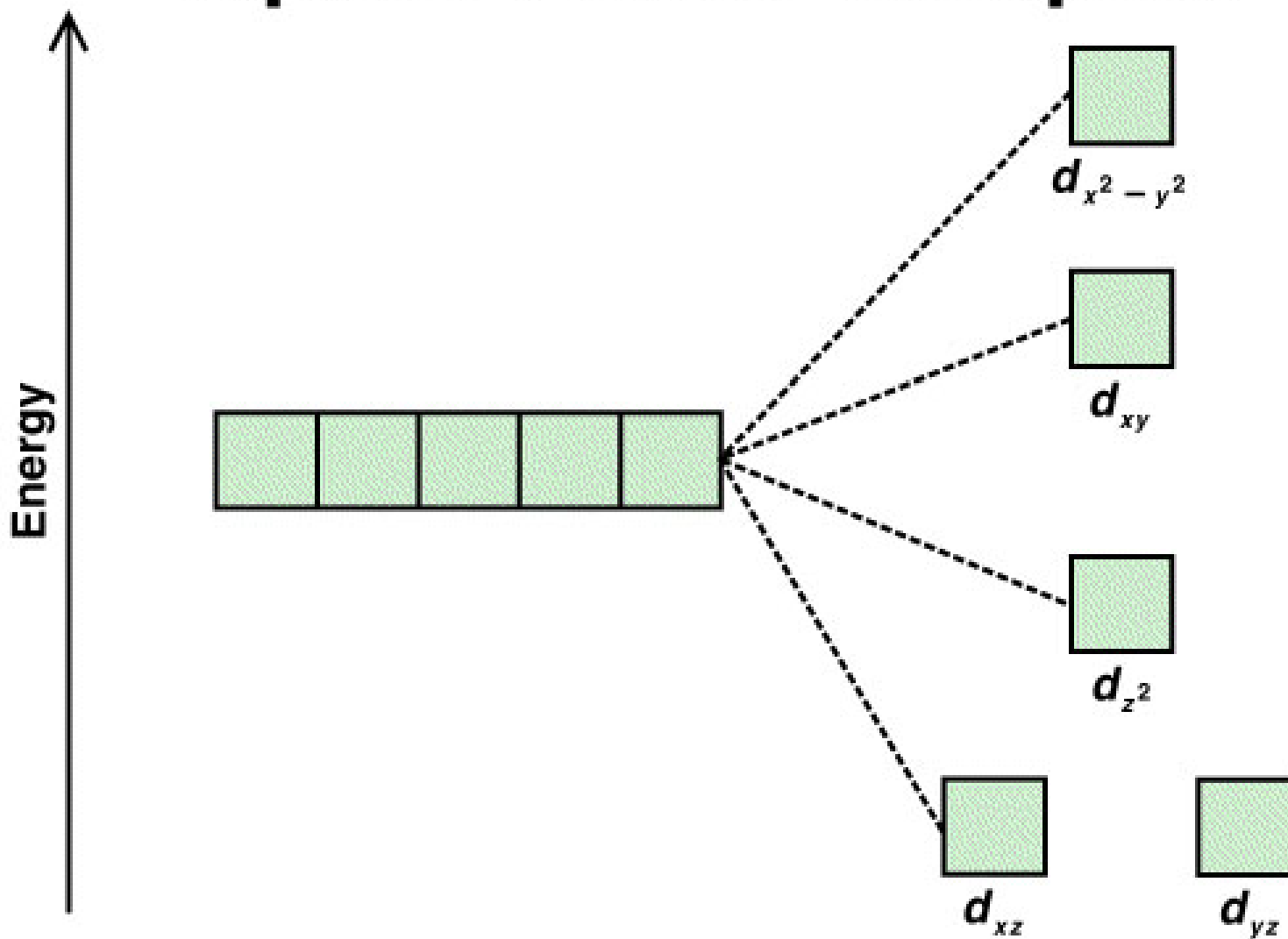


(a)

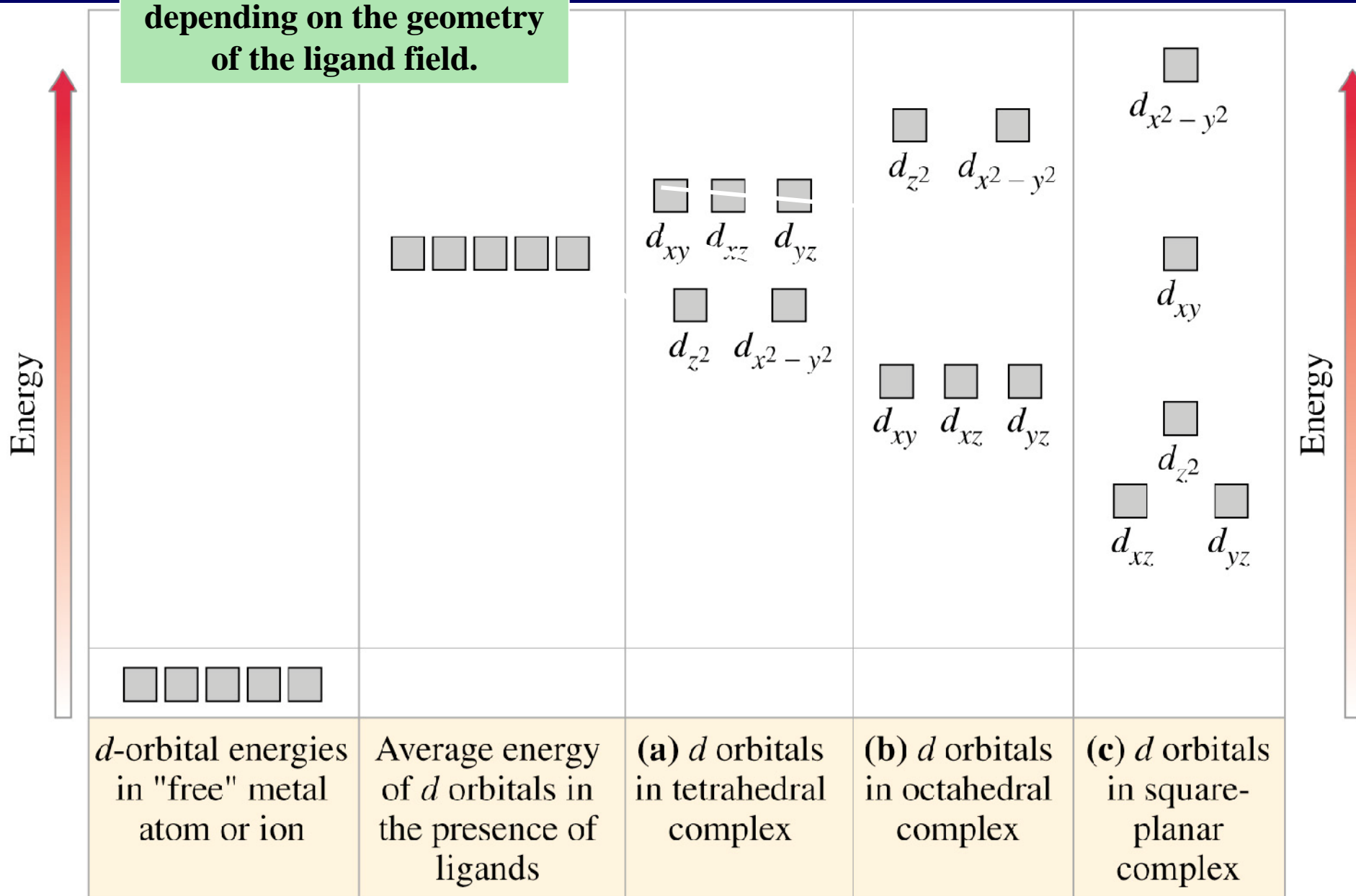


(b)

# Energy-Level Diagram for a Square-Planar Complex



Orbitals split differently,  
depending on the geometry  
of the ligand field.



# TÍNH CHẤT TỪ CẤP H C

- Phân tử có electron tự do.
- Phân tử không có electron tự do.
- Moment từ spin:

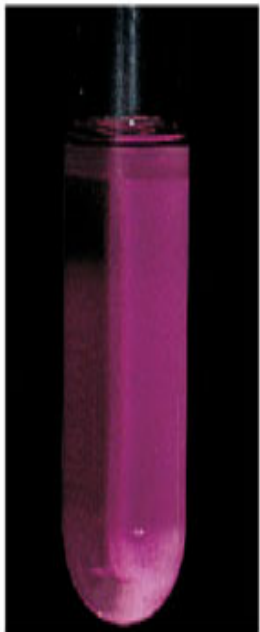
$$\mu_S = \sqrt{n(n+2)} \mu_B$$

$n$  – số electron tự do

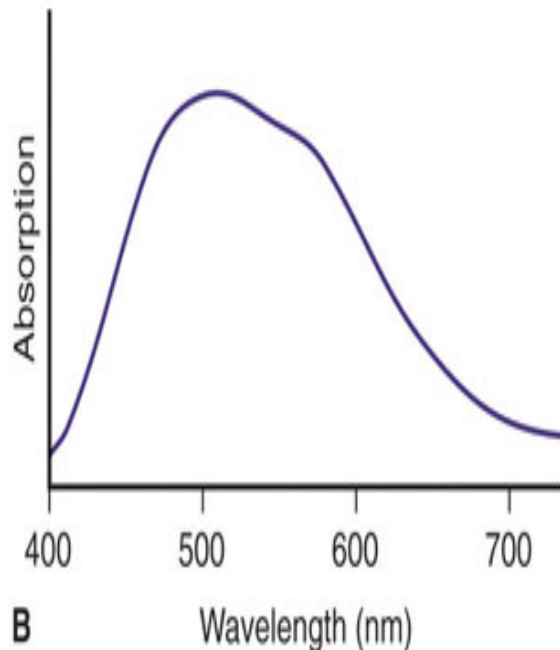
$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.274 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$$

# Màu của ion phức và hấp thụ phức phối trí

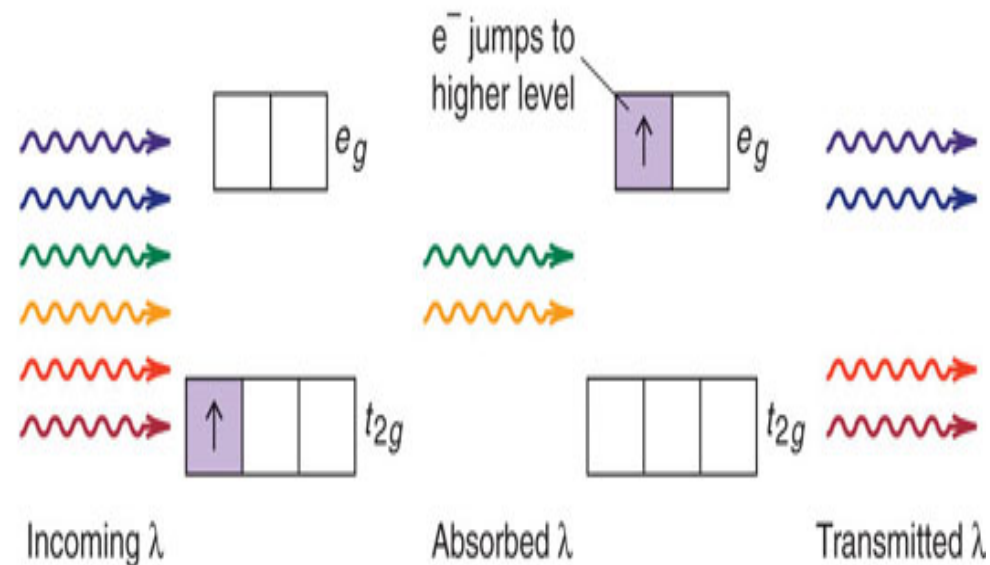
Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



A



B



C

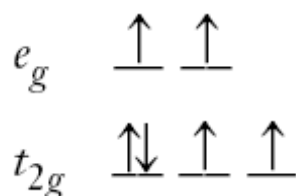
Các ion có cấu hình e sau s không chuyển e trong vùng VIS:

- A noble-gas electron configuration.
- An outer shell with 18 electrons.
- An “18 + 2” configuration (for example,  $\text{Sn}^{2+}$ ).

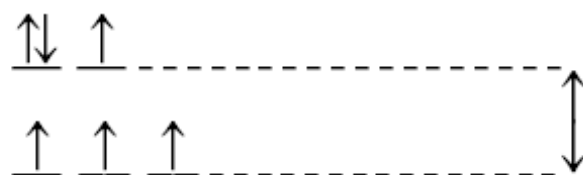
Ground State

Excited State

Energy of Light Absorbed



Absorption  
of light  $\rightarrow$



$\Delta E = h\nu$  depends on  $\Delta_{\text{oct}}$

**Transition  
Metal Ion**

**Color of  
Aq. Solution**

$\text{Cr}^{3+}$

Deep blue

$\text{Mn}^{2+}$

Pale pink

$\text{Fe}^{2+}$

Pale green

$\text{Fe}^{3+}$

Orchid

$\text{Co}^{2+}$

Pink

$\text{Ni}^{2+}$

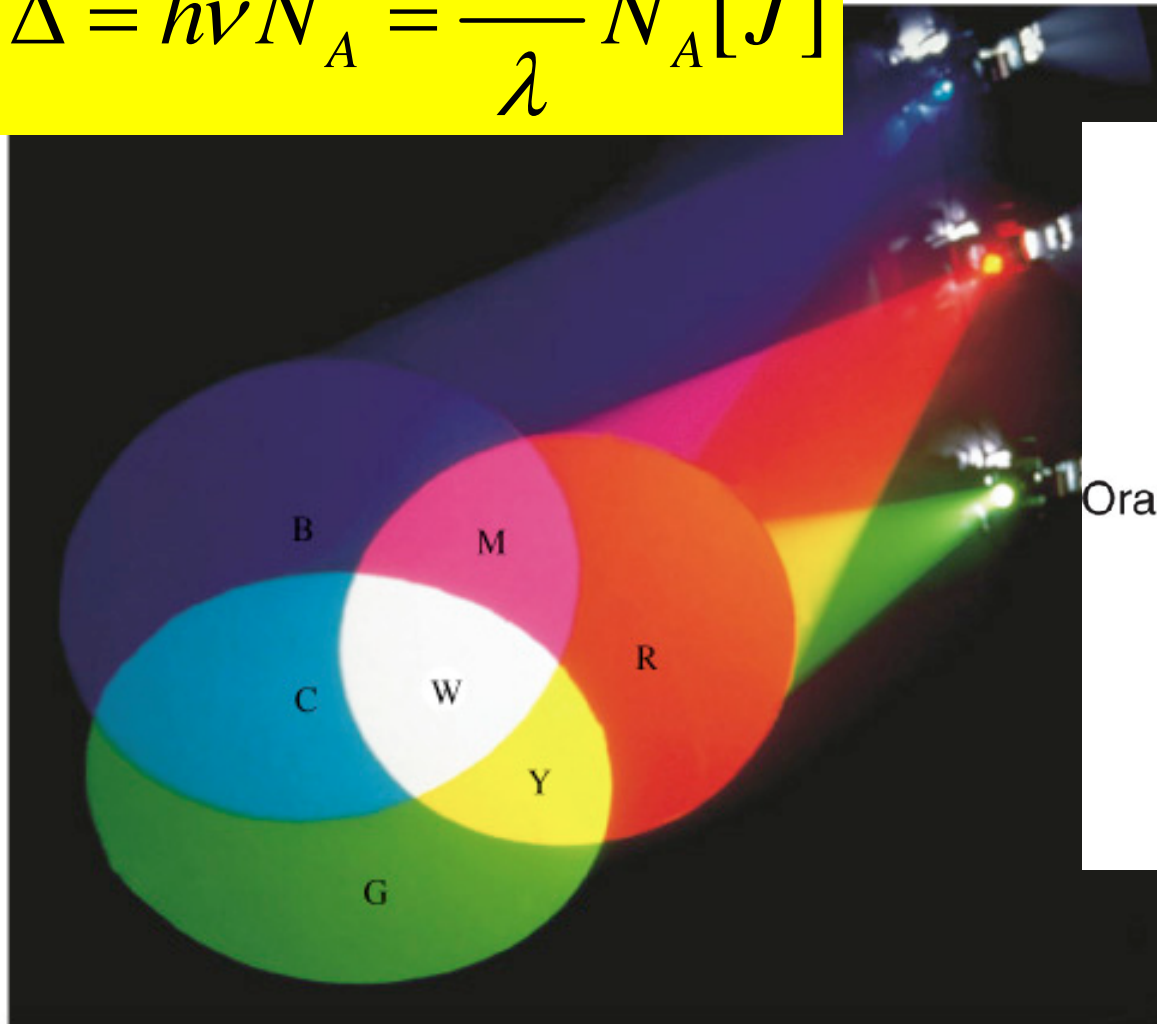
Green

$\text{Cu}^{2+}$

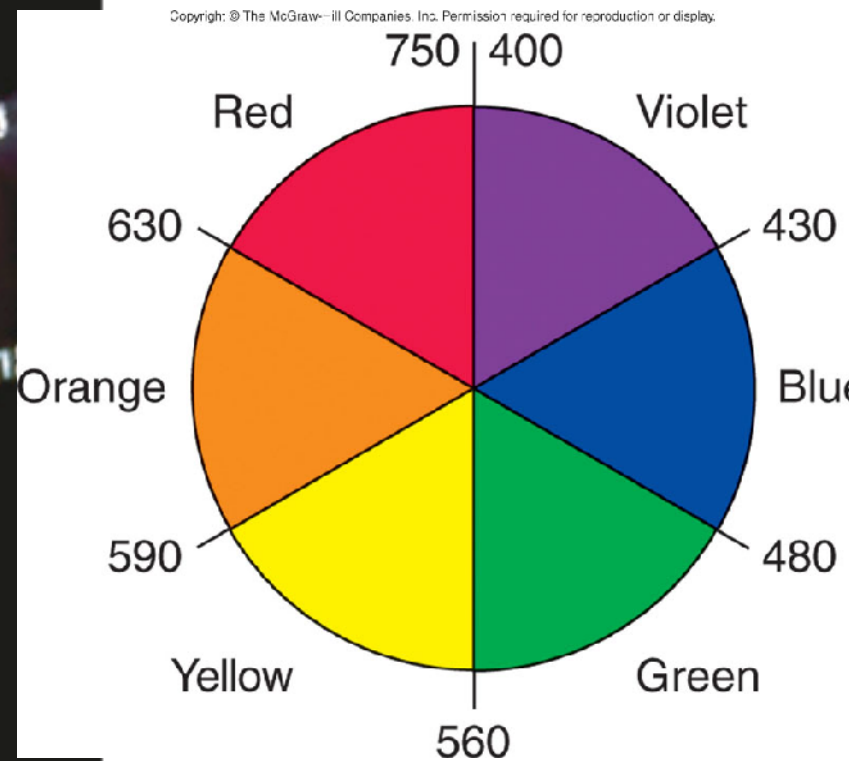
Blue

$$\Delta = \left( \frac{(6.61 \cdot 10^{-34} \text{ Js}) \cdot (3 \cdot 10^8 \text{ m/s})}{5 \cdot 10^{-7} \text{ m}} \text{ J/ion} \right) \cdot (6.023 \cdot 10^{23} \text{ ion/mol}) = 239 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta = h\nu N_A = \frac{hC}{\lambda} N_A [J]$$



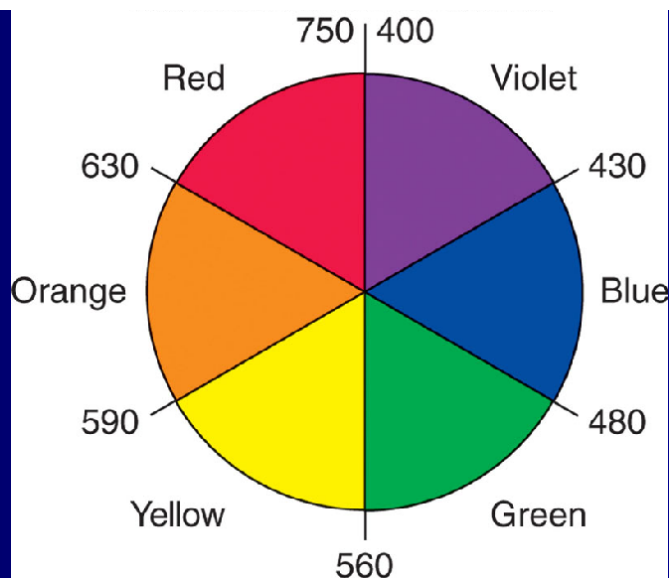
(a) Additive color mixing



(b) Subtractive color mixing

**TABLE 25-9***Complementary Colors*

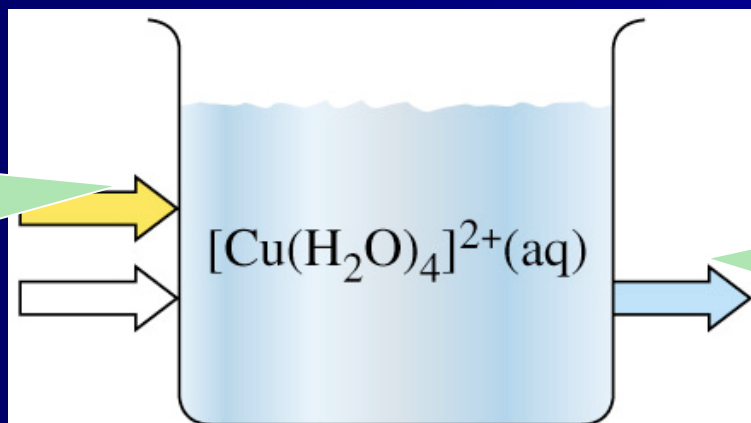
| Wavelength Absorbed ( $\text{\AA}$ ) | Spectral Color<br>(color absorbed) | Complementary Color<br>(color observed) |
|--------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------|
| 4100                                 | violet                             | lemon yellow                            |
| 4300                                 | indigo                             | yellow                                  |
| 4800                                 | blue                               | orange                                  |
| 5000                                 | blue-green                         | red                                     |
| 5300                                 | green                              | purple                                  |
| 5600                                 | lemon yellow                       | violet                                  |
| 5800                                 | yellow                             | indigo                                  |
| 6100                                 | orange                             | blue                                    |
| 6800                                 | red                                | blue-green                              |





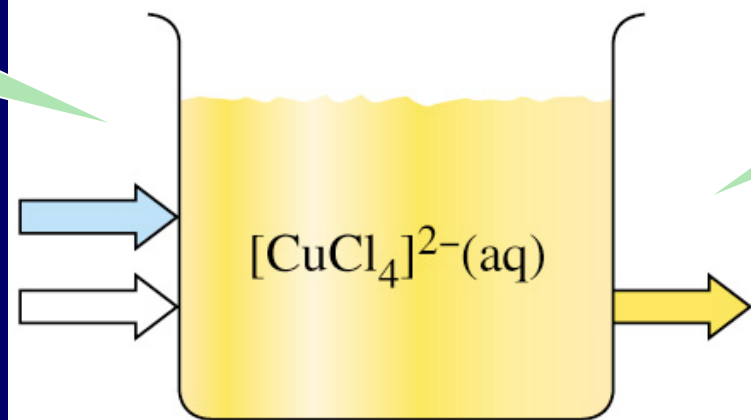
# Sinh phổ ánh sáng và nguyên nhân tạo màu sắc

Ánh sáng vàng bị hấp thụ ...



... còn lại ánh sáng xanh đi qua làm dung dịch có nhìn thấy màu xanh

Ánh sáng xanh bị hấp thụ ...



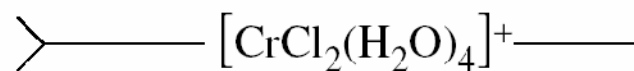
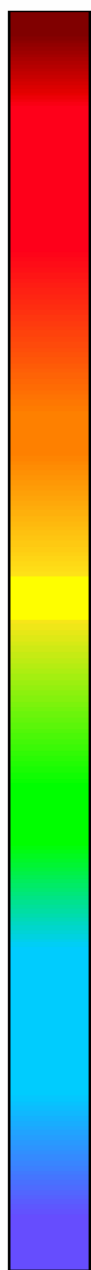
... còn lại ánh sáng vàng đi qua làm dung dịch có màu vàng

blue: 400-490 nm

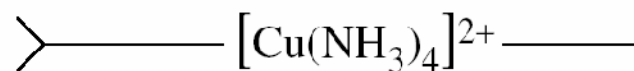
yellow-green: 490-580 nm

red: 580-700 nm

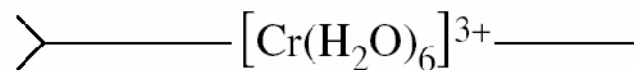
# Quan h gi ch h th và màu quan sát



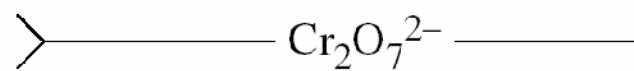
930



694



930



908



908

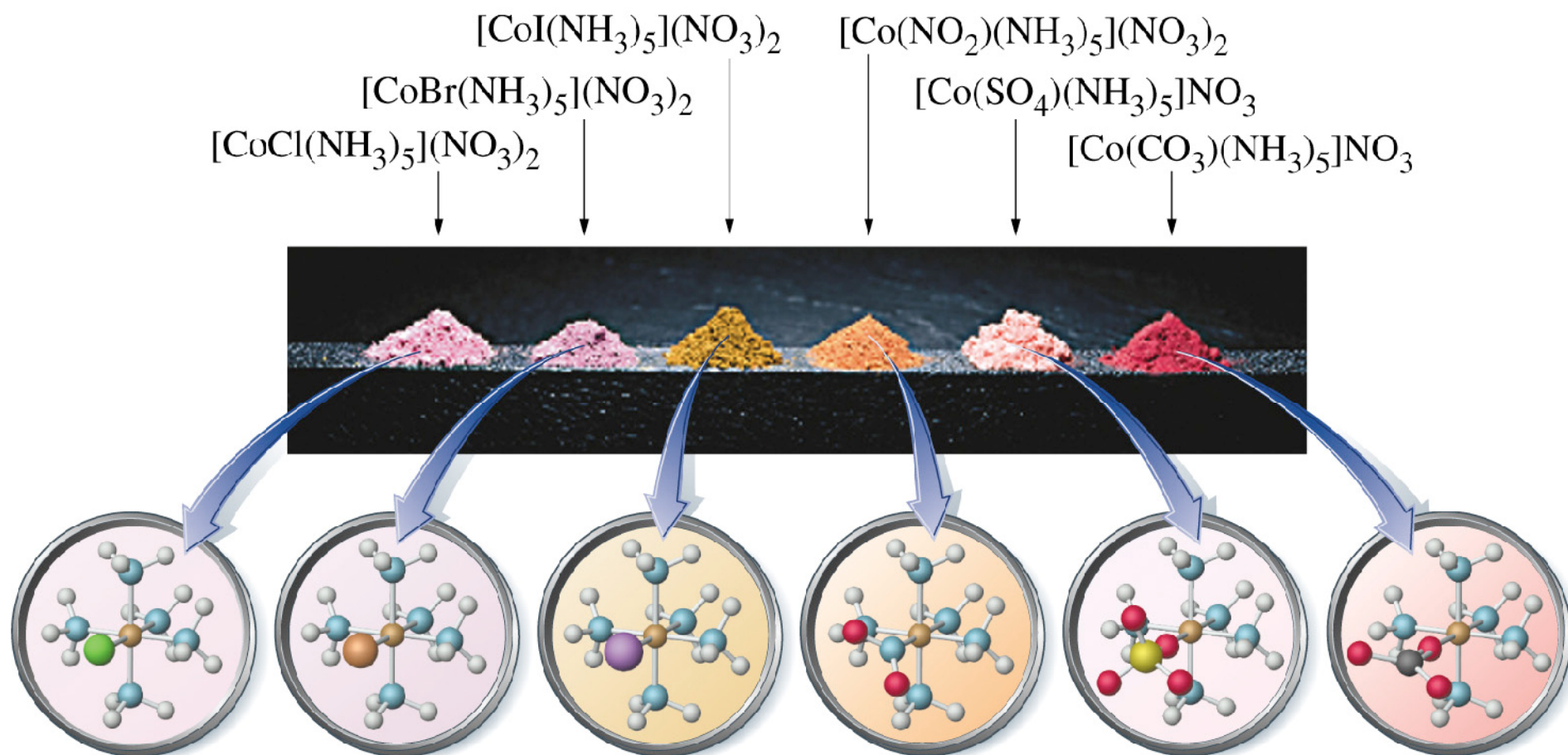
**Absorbed  
color(s)**

**Absorbing  
species**

**Observed color of  
transmitted light**

**Page  
reference**

# nh h ng c a ph i t lên màu c a h p ch t ph i trí



# U I M VÀ H N CH THUY T TR NG TINH TH

## u i m:

- Là mô hình n gi n và d hi u
- Gi i thích c nhi u tính ch t phù h p v i th c nghi m: tính có màu, t tính

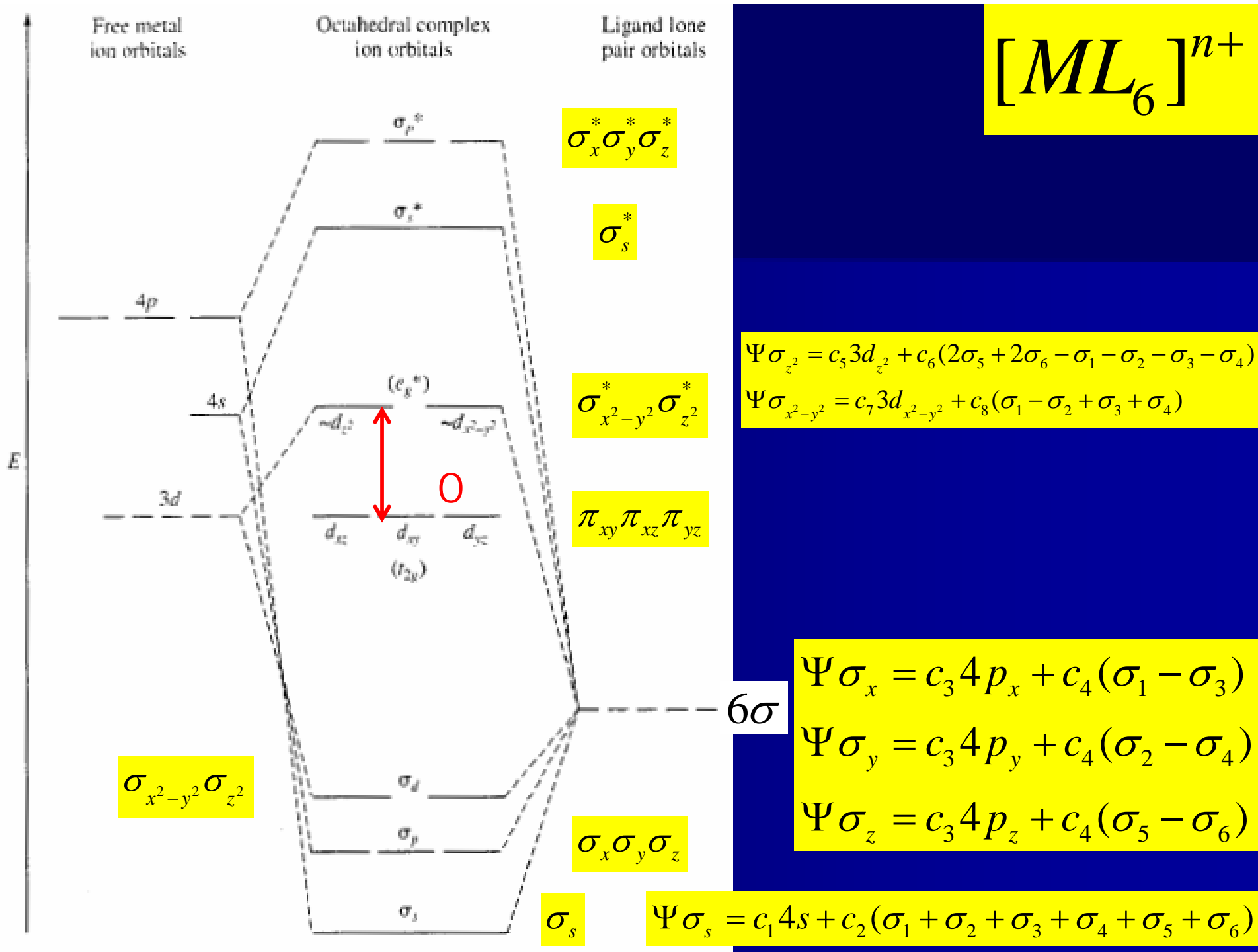
## H n ch :

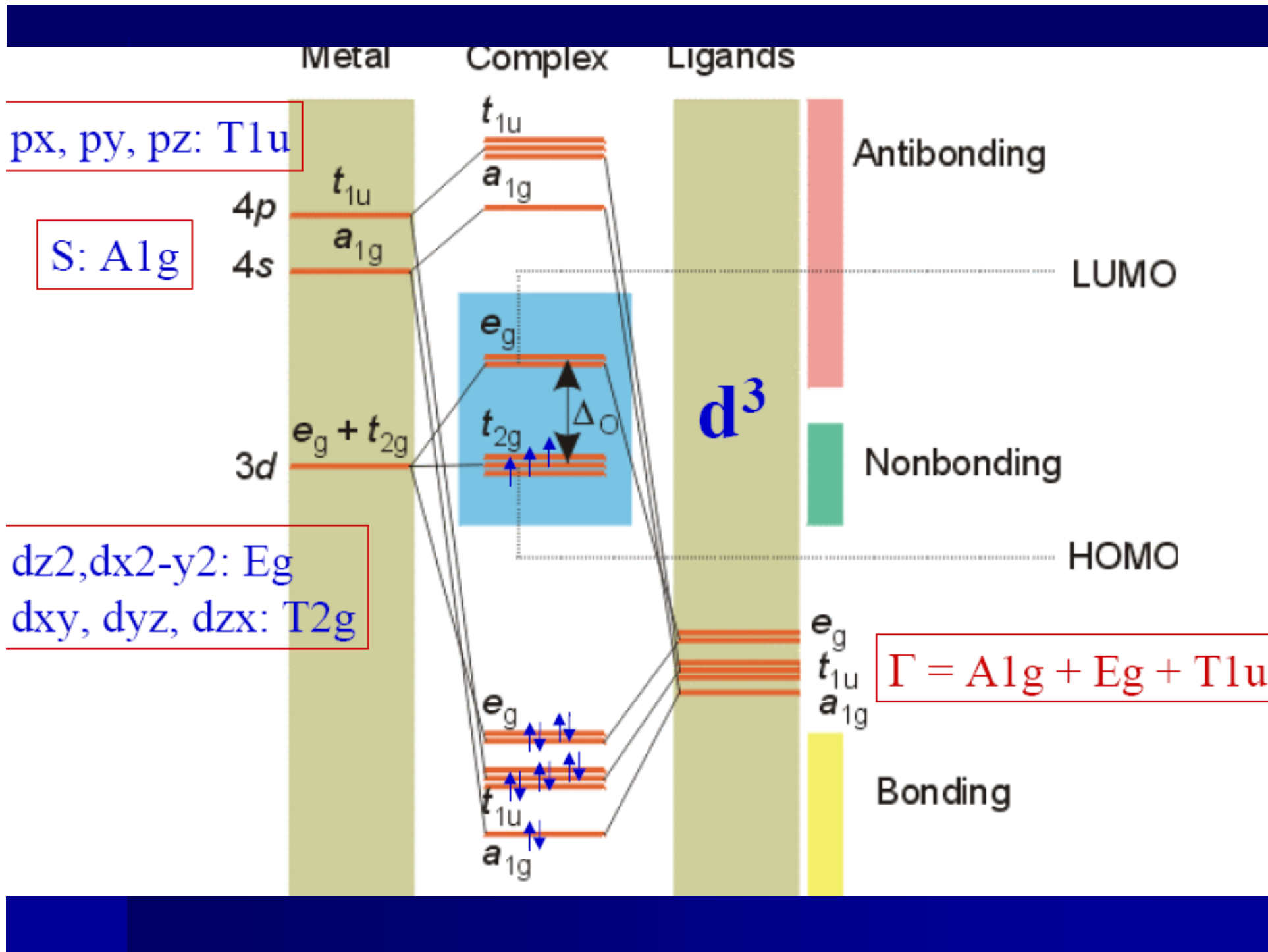
- Coi ph i t là i n tích i m không có c u trúc: phân t trung hòa  $H_2O$ ,  $NH_3$  t o tr ng m nh h n anion  $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $F^-$ ;  $H_2O$  có c c m nh h n  $NH_3$  nh ng t o tr ng y u h n;  $CN^-$  bán kính nh h n  $F^-$  nh ng t o tr ng m nh h n nhi u
- Không gi i thích c ph chuy n d ch i n tích, không c p n liên k t Pi trong ph c v i  $CO$ , anken, ankin, xiclopentadien

# THUYẾT ORBITAL PHÂN TỬ

## The Molecular Orbital Model

- Phân tử phức chất là 1 hệ thống nhúng nguyên tử trung tâm và các phối tử
- Chuyển động của e trong phân tử mô tả bằng hàm sóng – MO
- MO là tổ hợp tuyến tính các AO của nguyên tử trung tâm và phối tử
- Các AO tổ hợp tuyến tính khi có cùng năng lượng, mặt phẳng và trục
- MO tổ hợp có MO liên kết và MO phản liên kết
- Quy tắc điền e vào MO giống như AO

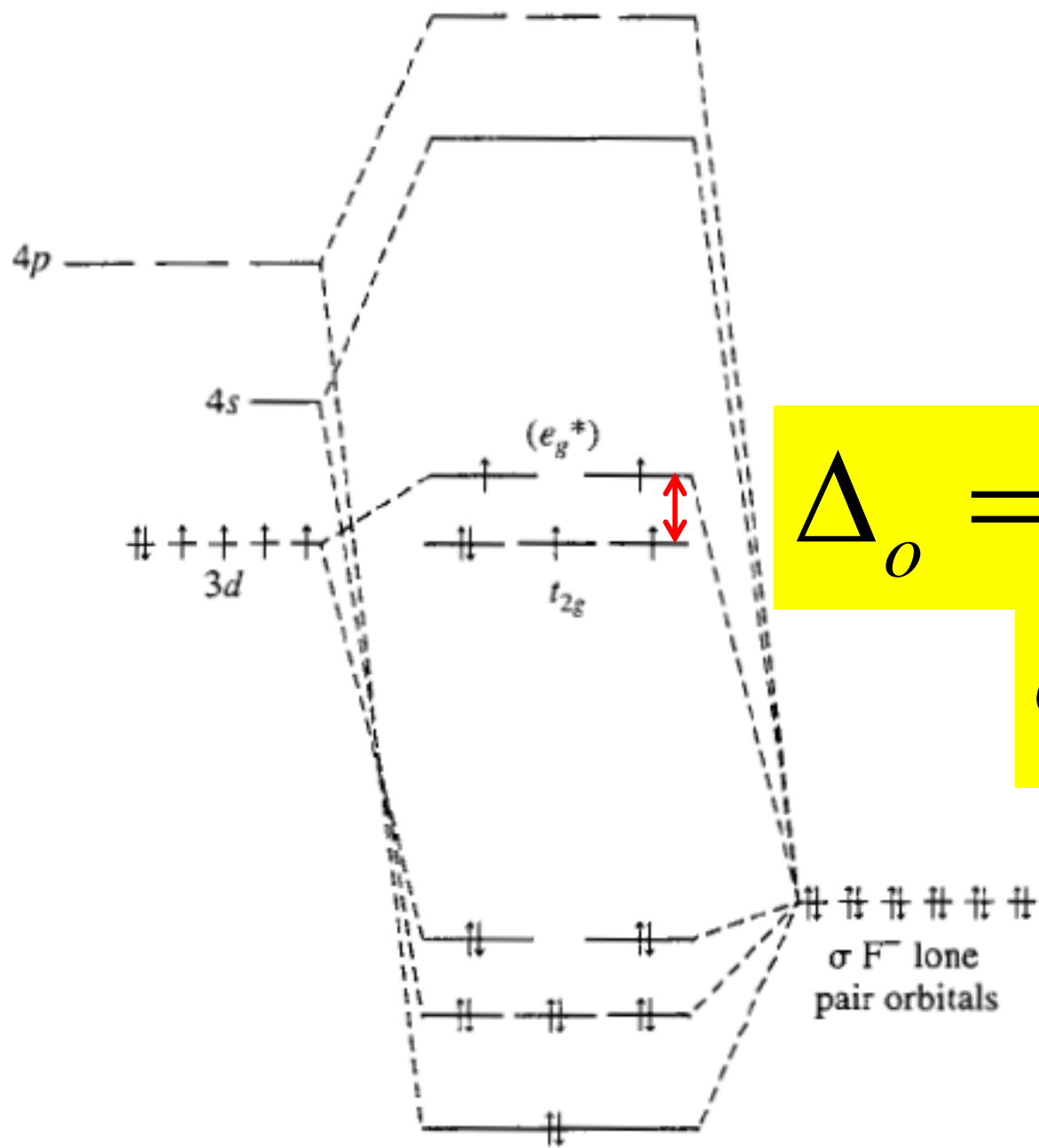




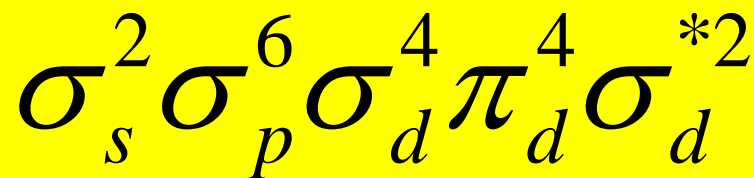
Free  $\text{Co}^{3+}$   
orbitals



$\sigma \text{F}^-$   
orbitals



$$\Delta_o = 156 \text{ kJ / mol}$$

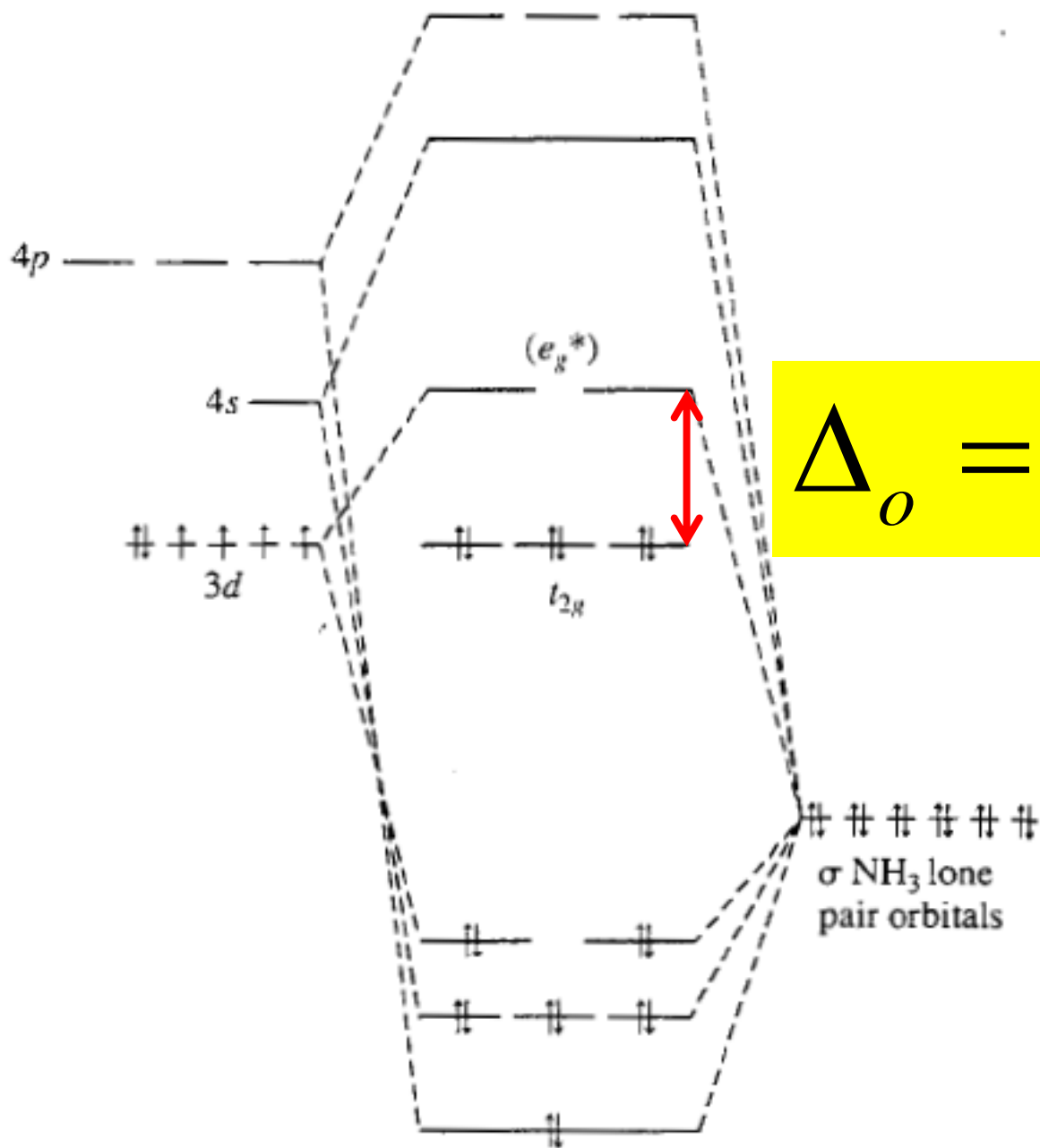




Free  $\text{Co}^{3+}$   
orbitals

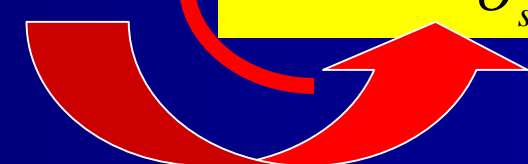
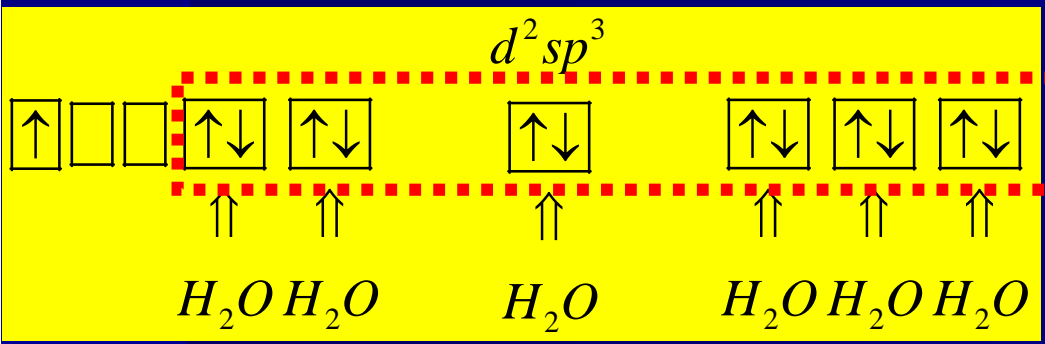
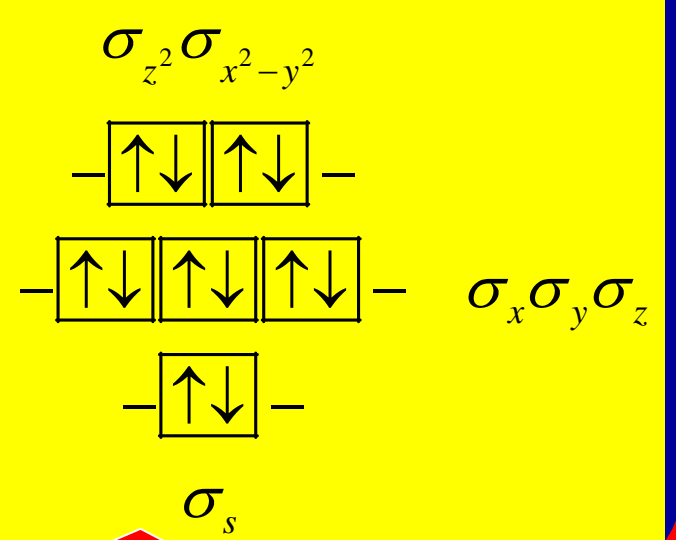
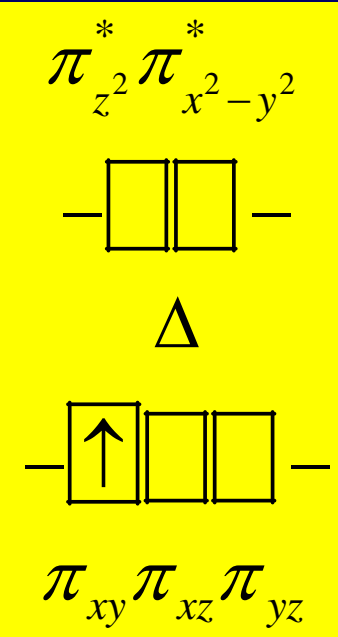
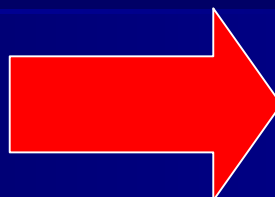
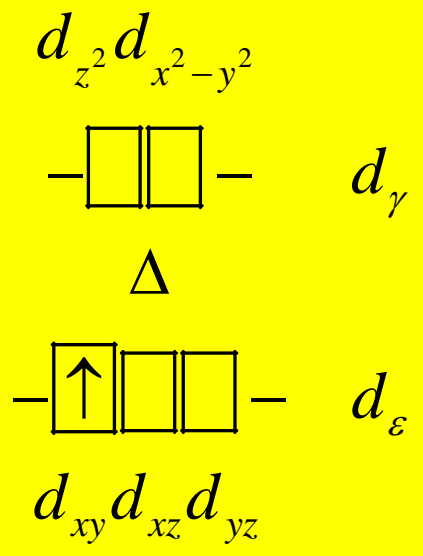
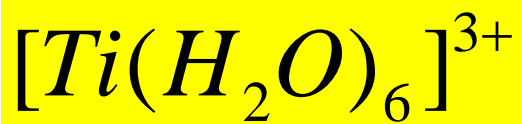


$\sigma \text{NH}_3$   
orbitals

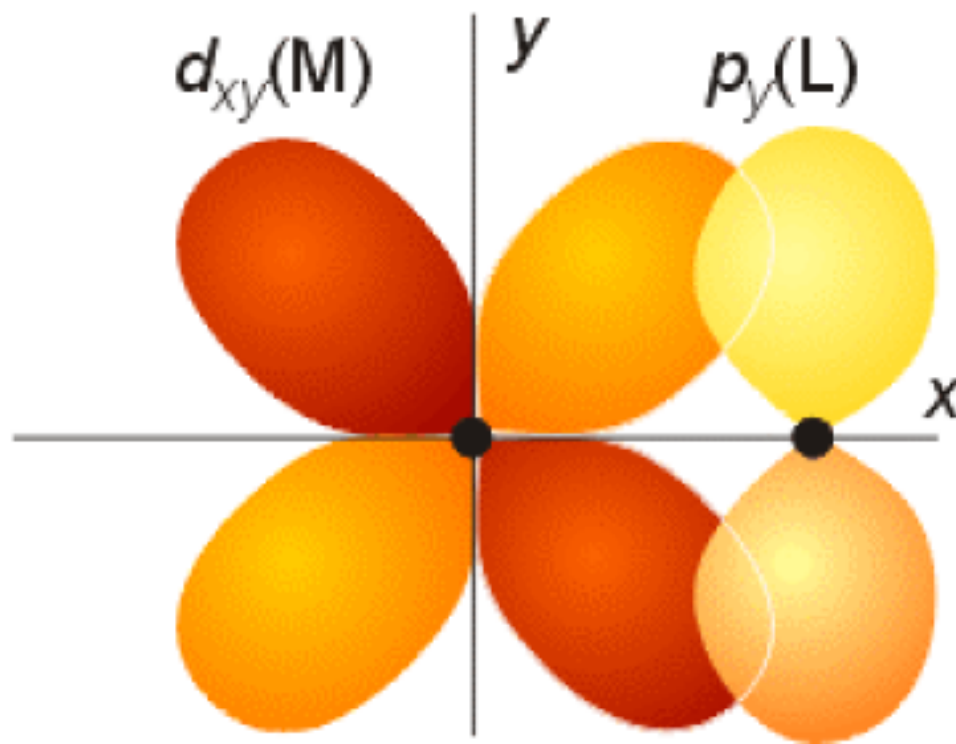


$$\Delta_o = 265 \text{ kJ / mol}$$





## $\pi$ -bonding



Increasing  $\Delta_o$



$\pi$ -donor < weak  $\pi$ -donor < no  $\pi$  effect <  $\pi$  acceptor

$I^- < Br^- < Cl^- < F^- < H_2O < NH_3 < PR_3 < CO$

