

T.C.

ANADOLU UNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTUSU

4  
250

CİVA(II) KLORÜRÜN YÜK DAĞILIMININ İNFRARED SOĞURMASI İLE TAYİNİ  
(LİTERATÜR DÜZELTMESİ)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN

Doç. Dr. Ziya KANTARCI

Salim ORAK

T. C.  
ANADOLU UNİVERSİTESİ  
MERKEZ KÜTÜPHANESİ

ESKİŞEHİR 1987

Salim ORAK' ın YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırladığı " Civa(II) Klorürün Yük Dağılımının Infrared Soğurması İle Tayini (Literatür Düzeltmesi)" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

.16.1.2.1987

Başkan :

Doç. Dr. Ziya KANTARCI

Üye :

Doç. Dr. Muhsein Zor

Üye :

Y. Doç. Dr. Naci İKEM

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu' nun  
...17.2.1987... gün ve ...140/5... sayılı  
kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

## ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım süresince kıymetli yardımlarını esirgemyen tez danışman hocam sayın Doç. Dr. Ziya Kantarcı'ya minnet ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca destek ve yardımlarını gördüğüm tüm arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

ÖZET

1969 yılında L.Larsson Hg- Cl bağındaki iyonikliği belirlemek için civa(II)- klorür molekülünün infrared aktif antisimetrik titreşim band şiddetini değişik çözücüler içinde ölçmüş ve elde ettiği neticenin başka deney neticeleri ile uygun olduğunu ifade etmiştir. Bununla beraber literatür incelendiğinde Larsson'un deney verilerini değerlendirmesinde bir takım hatalar olduğu ortaya çıkmıştır.

Bu çalışmada söz konusu hataları ortaya koyarak Larsson'un deney neticeleri ilgili makalenin yayınından önce ve sonraki literatür ışığı altında yeniden değerlendirilmiştir. Bu değerlendirmeler neticesinde elde edilen Hg- Cl bağ iyonikliğinin diğer teorik ve deneysel neticelerle uyum göstermediği anlaşılmıştır.

## ABSTRACT

In 1969, R. Larsson had measured the infrared absorption intensity of the asymmetric stretching vibration of mercury(II) chloride, in six different solvents to determine the ionic character of the Hg-Cl bond and stated that the result he had obtained was in agreement with other experimental results obtained by others. If the literature is examined, some errors arise in evaluating Larsson's experimental results.

In this study, Larsson's experimental results have been reviewed in the light of literature. According to results have been obtained by us ionic character of Hg-Cl bond is not in agreement with others.

## İ Ç İ N D E K İ L E R

	Sayfa
ÖNSÖZ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
1. GİRİŞ .....	1
2. TEORİK BİLGİLER.....	2
2.1 KİMYASAL BİLGİLER .....	2
2.1.1 Kompleks Dengesi .....	2
2.1.2 Sert-Yumuşak Asit-Baz kuralı .....	3
2.1.3 Kompleks Dengesini Yönlendiren Diğer Etkenler .....	4
2.1.4 Civa İyonu .....	4
2.2 SPEKTROSKOPİK BİLGİLER .....	5
2.2.1 Normal Kiplerin Simetri Özellikleri .....	6
2.2.2 Lineer $MX_2$ Molekülünün Normal Kip Frekansları.....	7
2.2.3 Infrared Soğurma Çizgilerinin Şiddetleri .....	8
3. BENZEN- $HgCl_2$ ETKİLEŞMESİNİN EN AZ OLDUĞUNU GÖSTEREN KRİ- TERLER .....	13
4. DÖNÜŞÜM FORMÜLÜNÜN TÜRETİLMESİ .....	15
5. SOGURGAN MOLEKÜLÜN ( $HgCl_2$ ) ÇÖZÜCÜ İÇİNDE KIRILMA İNDİSİ..	22
6. MOLEKÜLÜN ÇÖZÜCÜ İÇİNDEKİ MOLAR HACMİ .....	24
7. KOORDİNAT ANALİZİ .....	26
8. DENEYSEL VERİLER .....	34
9. HESAPLAMALAR .....	35

9.1 Sıvı Haldeki Şiddetin Hesabı .....	35
9.2 $\text{HgCl}_2$ ün Benzen İçindeki Molar Hacminin Hesaplanması	36
9.3 $\text{HgCl}_2$ ün Benzen içinde Kırılma İndisinin Hesaplanması	36
9.4 Gaz Halde Şiddetin Hesaplanması.....	36
9.5 $(\partial \mu_z / \partial Q_3)$ Niceliğinin Hesaplanması .....	37
9.6 $(\partial \mu / \partial r)$ Niceliğinin Hesaplanması .....	37
SONUÇ .....	38
KAYNAKLAR .....	39

## 1. GİRİŞ

1969 yılında R. Larsson<sup>1</sup> civa(II)- klorür ( $HgCl_2$ ) molekülünün yük dağılımını tayin etmek için sözkonusu molekülün değişik çözücüler ( etanol, metanol, butoksietanol, asetonitril, metiletiketone ve benzen ) içinde infrared aktif antisimetrik gerilme titreşim band şiddetini ölçmüştür. İlgili makale yayınından önce ve sonraki literatür ışığı altında incelendiğinde aşağıdaki önemli hataların yapıldığı görülür:

i) Hesaplarda kullanılan bağ momentinin türevini klor iyonu üzerindeki yüke bağlayan denklemin türetilmesi ( bu hata Larsson'un kendi düzeltme notunda belirtilmiştir<sup>2</sup> ).

ii) Çözücü- çözünen etkileşmesinin en az olduğu çözücünün belirlenmesi.

iii) Çözelti halinde ölçülen şiddeti gaz halde elde edilmesi beklenen şiddete dönüştürme formulünün seçimi ( makale yayınlandığında literatürde mevcut daha uygun bir formulün kullanılmaması ).

Bu çalışmanın amacı yapılan hataları ortaya koymak ve bu hataları düzelterek, Larsson'un deneysel verilerini yeniden değerlendirmektir.

Bundan sonraki bölümde konuya temel oluşturan gerekli teorik bilgiler özet olarak sunulmuştur.



## 2 . TEORİK BİLGİLER

### 2.1 KİMYASAL BİLGİLER

#### 2.1.1 Kompleks Dengesi

Kimyasal bileşiklerden önemli bir sınıfı koordinasyon kompleksleri oluşturur. Geçiş metallerinin nötral molekül ve iyonlarla verdikleri bileşikler koordinasyon yapısıyla açıklanır.

Kompleksler bir metal iyonunun nötral molekül veya eksi yüklü iyonlarla direk olarak bağlanması sonucu oluşurlar. Bu koordinasyon bileşikleri, elektron çiftleri alabilen( electron pair acceptor, EPA) bir merkez metal atomu veya iyonu ile metal iyonuna bağlanmış ve ona elektron çifti verebilen( electron pair donor, EPD) sabit sayıda anyon veya nötral ligandlardan meydana gelmiştir. Bir molekül veya iyonun ligand olabilmesi için ortaklanmamış elektron çiftine sahip olması gerekir. Merkez iyonu ve ligandların hepsi birden koordinasyon küresini oluştururlar. Kompleksin fiziksel ve kimyasal özellikleri metalin elektron alma ve ligandın elektron verme özelliklerine bağlıdır. Bir metal iyonu  $M (Hg^{++})$ , bir donör çözücüye katıldığında çıplak iyon kalmayacak şekilde çözücü iyonları tarafından etrafı sarılır. Metal- çözücü bağının kuvveti ve davranışı koordinasyon özelliğine bağlıdır. Eger klor iyonu gibi ikinci bir ligand çözeltiye katılırsa, bu ligand koordinasyon küresindeki bir çözücü molekülü ile yer değiştirebilir. Koordinasyon sayısı merkez iyonu ile ligandın akseptör ve donör güçlerine ve büyüklüklerine bağlıdır.

### 2.1.2 Sert-Yumuşak Asit- Baz Kuralı

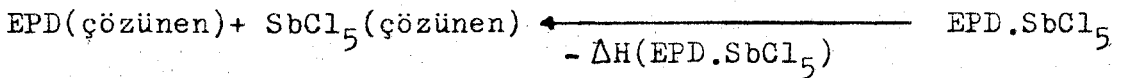
Bu kural Lewis asitlerini ve bazlarını sert(hard) ve yumuşak (soft) diye ikiye ayırır. Kurala göre sert asit sert bazla, yumuşak asit yumuşak bazla koordine olmayı tercih eder<sup>3</sup>. Sertlik ve yumuşaklık tanımı şöyledir:

Bir akseptör atomu düşük pozitif yüklüyse, ağırsa ve kolayca uyarılabilecek bir dış elektrona sahipse yumuşak asit, tersi halinde ise sert asittir.

Bir donör atomu yüksek polarizabiliteye sahip, kolay oksitlenen ve düşük enerjili boş orbitalli ise yumuşak baz, tersi halinde sert bazdır.

Sert asit- sert baz etkileşmeleri iyonik, yumuşak asit- yumuşak baz etkileşmeleri kovalent bağ oluşturma yatkınlığındadır. Bu kural EPA- EPD etkileşmelerini kestirmede faydalı bir nitel kriter olmasına rağmen, EPD çözücülerinin koordinasyon kabiliyeti için sayısal değerler vermez.

Çözücü molekülün bağıl EPD gücünün ölçüsü olarak Gutmann<sup>4</sup> "donor sayısı", DN kavramını ortaya attı. Donor sayısı,



formülü ile verilen reaksiyonun entalpisinin mutlak değeri olarak tanımlanır (  $\text{DN} = | -\Delta H(\text{EPD}.\text{SbCl}_5) |$  ). Bizi ilgilendiren bazı çözücüler için DN değerleri Tablo(1)'de verilmiştir.

### 2.1.3 Kompleks Dengesini Yönlendiren Diğer Etkenler

Donor sayısı birinci derecede önemli bir etken olmasına rağmen diğer bazı etkenler de gözönüne alınmalıdır. Klor gibi bir iyonun bir bir çözücü içinde çözülmesi iki temel mekanizma ile olur:

i) İyon dipol etkileşmesi

ii) İyon- iyon(özellikle hidrojen bağı) etkileşmesi.

Elektrostatik yolla etkileşen parçacıkların potansiyel enerjisi, ortamın dielektrik sabitine bağlı olduğundan çözücünün dielektrik sabitinin etkileşmelerde önemli olması beklenir.

### 2.1.4 Civa İyonu

$Hg^{++}$  iyonu, Hg atomunun 6s valans orbitalinden iki elektron kaybetmesiyle meydana gelmiş ve orbital konfigürasyonunun şekli (Xe core) $4f^{14}5d^{10}$  olan bir iyondur. Çözücüler içinde  $Hg(EPD)_n Cl_2$  şeklinde meydana gelen yapının bağ oluşumu 6s, 6p ve 6d orbitalleri dikkate alınarak tarif edilebilir.

Civa(II) iyonu için uygun hibritleşmeler oluşturulursa ikili, üçlü, dördü, beşli ve altılı koordinasyonların mümkün olduğu görülür.  $Hg^{++}$  iyonunun  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  ve  $I^-$  iyonlarına karşı bağlanma yatkınlığı sırası  $I > Br > Cl > F$  şeklindedir.

ÇÖZÜCÜLER	DN
BENZEN	0.49
ASETONİTRİL	14.6
ETANOL	30.4
METANOL	33.8
METİLETİLKETON	~ 16
BUTOKSİETANOL	~ 30

Tablo(1) Çözücülerin donör sayıları

## 2.2 SPEKTROSKOPİK BİLGİLER<sup>5,6</sup>

Moleküllerin infrared soğurma spektrumunda gözlenen bandlar molekülün belli sayıda temel titreşim hareketlerinin sonucudur. Bu titreşimlere normal veya temel kipler(modlar) adı verilir. Bunların sayısı ve şekli molekülün ihtiva ettiği atomların sayısına, uzaysal yerleşimine, kütleleri ve aralarındaki bağların kuvvetlerine bağlıdır. Grup teorisi kullanılarak bu kiplerden hangilerinin infrared, hangilerinin Raman, hangilerinin hem Raman hem infrared aktif ve hangilerinin ne Raman ne infrared aktif olduklarını tahmin edebiliriz.

Kip analizi sonuçlarına göre sırasıyla normal kiplerin simetri özellikleri, normal kiplerin frekansları, infrared aktif modların dipol momenti cinsinden şiddetlerini vermek uygun olacaktır<sup>5</sup>.

### 2.2.1. Normal Kiplerin Simetri Özellikleri

Normal kiplere eşlik eden özfonksiyonlar, molekülün sahip olduğu değişik simetri operatörlerinin işlemlerine göre davranışları göz önüne alınarak, sınıflandırılabilirler. Her öz fonksiyon moleküle ait indirgenemez temsillerden birine baz teşkil eder.

Lineer, simetrik, üç atomlu molekülün, ( Cl- Hg- Cl ), grubu  $D_{\infty h}$ 'tir. Lineer bir molekülün  $3N-5$  tane normal kipi vardır. Üç atomlu  $HgCl_2$  molekülü için  $N=3$  olduğundan, normal kip sayısı 4'tür. Bu titreşim kipleri iki bağ gerilmesi ve iki açı bükülmesi şeklindedir. Açı bükülmesi dejeneredir. Bağ gerilme titreşimleri simetrik ve antisimetrik bağ gerilmesi şeklindedir. Bu titreşim şekilleri 7. Bölümde Şekil(3)'te, kip analiz sonuçları ise Tablo(2)'de gösterilmiştir.

$D_{\infty h}$		Aktivite	Polarizasyon
$\nu_1$	$\Sigma_g^+$	Raman	Polarize
$\nu_2$	$\Pi_u$	Infrared	—
$\nu_3$	$\Sigma_u^+$	Infrared	—

Tablo(2)  $HgCl_2$  molekülünün titreşim kipleri ve aktiviteleri.

### 2.2.2 Lineer $\text{MX}_2$ Molekülünün Normal Kip Frekansları

Ortasında civa ve uçlarda klor atomları bulunan, lineer  $\text{HgCl}_2$  molekülünün normal kip frekansları potansiyel enerjiyi (valans kuvvet potansiyeline göre)

$$2V = f_r [(r_{12})^2 - (r_{23})^2] + f_e \cdot \theta^2 \quad (1)$$

kabul ederek şu formüllerle verilir( bu formüller 7. Bölümde türetilmiştir

$$\nu_1^2 = (1/2\pi)^2 \cdot (f_r / m) \quad (2)$$

$$\nu_2^2 = (1/2\pi)^2 \cdot (1 + 2m/M) \cdot (f_e / l^2) \quad (3)$$

$$\nu_3^2 = (1/2\pi)^2 \cdot (1 + 2m/M) \cdot (f_r / m) \quad (4)$$

Bu denklemlerdeki nicelikler:

$f_r$ : Hg- Cl bağ kuvvet sabiti

$f_e$ : açı bükülme kuvvet sabiti

$l$ : denge halinde Hg ile Cl arasındaki bağ uzunluğu

$M$ : merkez atomun (civa) kütlesi

$m$ : uç atom (klor) kütlesi

### 2.2.3 Infrared Soğurma Çizgilerinin Şiddetleri

Moleküllerin titreşim hareketi incelenirken molekülleri birbirine yaylarla bağlı kütlelerden meydana gelmiş harmonik titreşiciye benzeterak yapılan yaklaşıklıkta normal titreşime eşlik eden dipol moment değişimi titreşimin sadece mekanik özellikleri kullanılarak tayin edilemez. Halbuki dipol moment değişimi infrared spektrumunda temel bandın şiddetine doğrudan tesir ettiğinden bilinmesi gerekir. Deneysel olarak gözlenen infrared band şiddetlerinden yararlanılarak hesaplanan sonuçlardan molekül içindeki yük dağılımı hakkında bilgiler elde edilebilir.

Monokromatik bir ışının gaz fazındaki moleküller tarafından soğurulmasını veren denklem :

$$I = I_0 \cdot \exp(-\kappa pl) \quad (5)$$

şeklindedir. Bu denklemde  $I_0$  gelen ışının,  $I$  geçen ışının şiddetini,  $p$  gaz basıncını,  $l$  optik yolu ve  $\kappa$  soğurma katsayısını temsil eder. Bu denklemden soğurma katsayısı çekilirse

$$\kappa = (1/pl) \cdot \ln(I_0/I) \quad (6)$$

elde edilir. Her soğurma bandının sonlu bir genişliği olduğundan  $A$  ile gösterilen ' integre band şiddeti ' şu şekilde tanımlanır:

$$A = \int \kappa(\nu) \cdot d\nu = (1/pl) \int \ln(I_0/I) \cdot d\nu \quad (7)$$

veya dalga sayısı cinsinden ( $\sigma = 1/\lambda$ )

$$A = C \int K(\sigma) \cdot d\sigma \quad (8)$$

şeklinde ifade edilir. Bu denklemdaki C bir sabite ve  $\sigma$  dalga sayısı olup birimi  $\text{cm}^{-1}$  dir. Infrared band şiddeti geçiş olasılığına bağlıdır. Geçiş olasılığı büyükse band daha şiddetlidir. Bir harmonik titreşicinin bir ışın soğurarak bir üst uyarılmış seviyeye geçme olasılığı, kuantum mekaniğine göre geçiş momentiyile orantılıdır. Orantı katsayısı

$$8\pi^3 n_0 \nu_k / 3 \cdot c \cdot h$$

dir. Bu katsayıdaki  $n_0$  niceliği  $0^\circ\text{C}$  ve 1 Atm.'de  $\text{cm}^3$  başına gaz molekülü sayısıdır. c ışık hızı, h ise Planck Sabiti'dir. Geçiş moment

$$M = \int \psi_1(Q_k) \cdot \mu \cdot \psi_0(Q_k) \cdot dQ_k \quad (9)$$

olarak tanımlanır.  $\mu$  dipol moment operatörü,  $\psi_0$  ve  $\psi_1$  sırasıyla titreşicinin taban durumunu ve bir üst uyarılmış durumunu temsil eden dalga veya öz fonksiyonlardır.  $Q_k$  ise titreşicinin normal koordinatlarıdır. Dipol momentin değeri titreşim esnasında değiştiğinden ve değişimler küçük olduğundan herhangi bir anda denge civarında seriye açılabilir.

$$\mu = \mu^0 + (\partial \mu / \partial Q_k)_0 \cdot Q_k + \dots \quad (10)$$



$\mu^{\circ}$  atomlar denge durumunda iken molekülün sahip olduğu moment değeridir. Denk(10) denk(9)'da yerine konursa geçiş momenti için şu ifade elde edilir:

$$M = \int \psi_1(Q_k) \cdot \left[ \mu^{\circ} + \frac{\partial \mu}{\partial Q_k} \cdot Q_k \right] \psi_0(Q_k) dQ_k \quad (11)$$

Bu denklemdeki  $\mu^{\circ}$ 'lı terimden bir katkı gelmez çünkü integral sonucu sıfırdır. İkinci terim ise

$$M = \int \left( \frac{\partial \mu}{\partial Q_k} \right) \cdot \psi_1(Q_k) \cdot Q_k \cdot \psi_0(Q_k) \cdot dQ_k \quad (12)$$

şeklinde yazılabilir. Ayrıca bileşenleri cinsinden geçiş momentinin karesi

$$M^2 = \left[ M_x(k)^2 + M_y(k)^2 + M_z(k)^2 \right] \quad (13)$$

olarak yazılabilir. Şimdi orantı katsayısı ve geçiş momentinin karesi kullanılarak şiddet ifadesi yazılabilir:

$$A_k = \left( 8 \pi^2 \nu_k n_0 / 3ch \right) \cdot \left[ M_x(k)^2 + M_y(k)^2 + M_z(k)^2 \right] \quad (14)$$

sonucu elde edilirken, moleküllerin normal titreşimleri tam harmonik olarak kabul edilmiştir. 0 ve 1 durumunda harmonik titreşicinin öz fonksiyonları

$$\psi_0(Q_k) = (1/\pi \cdot \alpha_k)^{1/4} \cdot \exp(-Q_k^2/2 \cdot \alpha_k) \quad (15)$$

$$\psi_1(Q_k) = (1/\pi \cdot \alpha_k)^{1/4} \cdot Q_k \cdot \exp(-Q_k^2/2 \cdot \alpha_k) \quad (16)$$

şeklindedir. Bu denklemlerdeki  $\alpha_k$ 'nin değeri  $(h/4\pi^2 \nu_k)$ 'dir. Bu dalga fonksiyonları denk(11)'de yerine konur ve integral her bir geçiş momenti bileşeni için alınır şü sonuçların elde edileceği görülür:

$$M_x(k) = (\partial \mu_x / \partial Q_k) \cdot (h/8 \pi^2 \nu_k)^{1/2} \quad (17)$$

$$M_y(k) = (\partial \mu_y / \partial Q_k) \cdot (h/8 \pi^2 \nu_k)^{1/2} \quad (18)$$

$$M_z(k) = (\partial \mu_z / \partial Q_k) \cdot (h/8 \pi^2 \nu_k)^{1/2} \quad (19)$$

Bu ifadelerin kareleri alınıp denk(14)'te yerine konursa

$$A_k = (\pi n_0 / 3c) \cdot [ (\partial \mu_x / \partial Q_k)_0^2 + (\partial \mu_y / \partial Q_k)_0^2 + (\partial \mu_z / \partial Q_k)_0^2 ] \quad (20)$$

sonucuna ulaşılır. Böylece deneysel olarak gözlenebilir olan  $A_k$  ıncı temel bandın şiddeti dipol momentin normal koordinatlara göre değişimine bağlanmış oldu. Molekül lineer yapıda olduğundan, sadece antisimetrik titreşim esnasında bir yönde (asal eksen yönünde) dipol momente sahiptir. Diğer yönlerdeki moment bileşenleri sıfırdır.

Denk(20)'deki integrale band şiddeti  $M^{-1}cm^{-2}$  birimindedir,  $M^{-1}cm^{-2}$  biriminde edildiğinde katsayı değişir ve sonuç olarak

$$A_k = (N\pi / 3c^2 \cdot 10^3) \cdot (\partial\mu / \partial Q_k)^2 \quad (21)$$

şeklinde bir ifade elde edilir. Bu sonuç yukarıda bahsedildiği gibi gaz haldeki moleküller için elde edilmiştir. Halbuki laboratuvar şartlarında spekturumu alınacak numuneler çoğunlukla gaz halde değildir. Gaz haline getirildiğinde deneysel zorluklar( pencereye yapışma, yeterli basıncın sağlanamaması gibi) ortaya çıkar. Sıvı halde veya katı haldeki numunenin değişik çözücüler içinde çözülmüş halde spektrum almak daha kolaydır. Çözelti halinde moleküller arası etkileşmeler sıvı haldekenden daha az olduğundan, çözelti halinde spektrum almak tercih edilir. Sıvı veya çözelti halinde elde edilen şiddet verilerinin kullanılabilmesi için gaz halde elde edilmesi beklenen şiddete dönüştürülmesi gerekir. İlgili dönüşüm formülü 4. Bölümde elde edilecektir. Ancak bu formül çözücünün  $HgCl_2$  molekülüne etkisinin olmaması veya en az olması halinde geçerlidir.

O halde biz söz konusu çözücülerden en az etkileşen çözücüyü seçme problemiyle karşı karşıya bulunmaktayız. Literatür incelendiğinde en uygun; başka bir deyişle,  $HgCl_2$  molekülüne en az çözücü etkisi yapan çözücünün BENZEN olduğunu gösteren kriterler aşağıda ortaya konmuştur.

### 3. BENZEN- HgCl<sub>2</sub> ETKİLEŞMESİNİN EN AZ OLDUĞUNU GÖSTEREN KRİTERLER

a) Tablo(1) incelendiğinde benzen- SbCl<sub>5</sub> entalpisinin en düşük olması benzen- SbCl<sub>5</sub> koordinasyon bağının zayıf olduğunu gösterir.

b) Raman Çalışmaları:

Hg-Cl<sub>2</sub> molekülünün benzen dahil 24 çözücü içinde yapılan çalışmaları neticesinde<sup>8</sup> ;

i) HgCl<sub>2</sub>'ün  $\frac{1}{4}$  ve  $\frac{1}{3}$  frekanslarının benzen içinde en yüksek olması

ii) Depolarizasyon oranının ( $\rho$ ) benzen içinde en yüksek olması

iii)  $I_{\nu_3} / I_{\nu_4}$  oranının benzen içinde sıfır olması, yani titreşiminin Raman aktif olmaması HgCl<sub>2</sub> molekülünün lineer olması ve dolayısıyla benzen-HgCl<sub>2</sub> etkileşmesinin en az olması demektir.

c) HgCl<sub>2</sub>'ün Benzen İçindeki Molar Hacmi:

Benzenin molar hacmi 89 cm<sup>3</sup> dür. Bölüm 6 ve 9.2' de görüldüğü gibi HgCl<sub>2</sub>'ün benzen içindeki molar hacmi 90,15 cm<sup>3</sup> (kristal halde veya sıvı halde yaklaşık 53 cm<sup>3</sup> dür) olarak hesaplanmıştır. Bu netice ise benzen moleküllerinin yerleşim şeklini bozmadan bir benzen molekülü yerine bir HgCl<sub>2</sub> molekülünün geçtiğini gösterir. Bu ise benzen- HgCl<sub>2</sub> etkileşmesinin en az olduğunu ima eder.

d) (EPD)<sub>2</sub>HgCl<sub>2</sub> Komplekslerinin Mevcut Olmaması:

Literatür incelendiğinde bu güne kadar benzenle (EPD)<sub>2</sub>HgCl<sub>2</sub> şeklinde kompleks hazırlanamamış, buna karşılık daha büyük DN'li çözücü molekülleri ile hazırlanmış olması HgCl<sub>2</sub>- benzen koordinasyon bağının çok zayıf veya hiç olmadığını gösterir.

e) Band Genişlemesi :

Tablo(3)'de görüldüğü gibi band genişliği benzene en az ( $13 \text{ cm}^{-1}$ ), diğer çözücülere daha fazladır ( $16-30 \text{ cm}^{-1}$ ). Band genişlemesi  $\text{HgCl}_2$  molekülünün çözücü molekülleri ile çeşitli etkileşmeleri sonucu meydana gelir. Bu etkileşmeler civa ve klor atomları ile çeşitli şekillerde olacağından netice olarak molekülün potansiyel enerjisinde değişimlere sebep olur. Bu durumda enerji seviyeleri bir dağılım (genişleme) göstereceğinden geçişler belli bir frekans aralığında yayılmış olarak gözlenir. Bu durum gösteriyor ki çözücü-  $\text{HgCl}_2$  etkileşmesi benzen içinde en azdır.

Yukarıdaki kriterler dikkate alındığında açıkça  $\text{HgCl}_2$ - benzen etkileşmesinin Tablo(1) de ki diğer çözücülere göre minimum olacağı anlaşılmaktadır.

#### 4. DÖNÜŞÜM FORMÜLÜNÜN TÜRETİLMESİ

Bu bölümde infrared band şiddetinin çözelti ve gaz hallerine karşılık gelen değerleri arasındaki bağıntı elde edilecektir.

$A_s$  sıvı halde elde edilen integre band şiddeti,  $A_g$  ise gaz halde elde edilmesi beklenen integre band şiddeti olsun. Her hangi bir ortamdaki şiddet; o ortamdaki elektrik alanın karesiyle orantılı olduğundan,  $A_s \propto F^2$  ve  $A_g \propto E_0^2$  olacaktır.  $F$  soğurgan molekül üzerine sıvı halde etki eden elektrik alanın değeri,  $E_0$  ise soğurgan molekül üzerine gaz halde etki eden elektrik alanın değeridir. Bu söz konusu band şiddetlerinin oranı oluşturulursa:

$$\frac{A_s}{A_g} = \frac{F^2}{E_0^2} \quad (22)$$

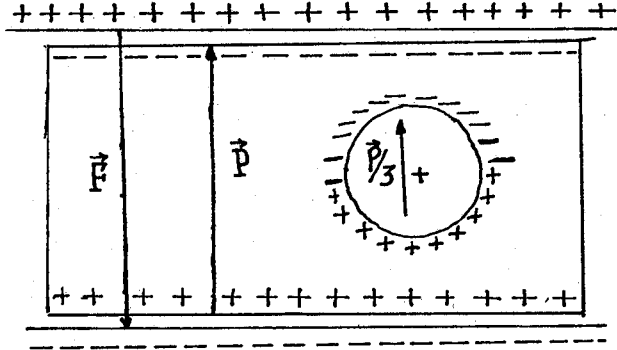
elde edilir.  $E_0$  ı tayin etmek için Poynting vektörünün büyüklüğünün sabit kalması ilkesinden yararlanılabilir. Buna göre

$$(1/4\pi) \cdot v \cdot \epsilon \cdot E^2 = (1/4\pi) \cdot c \cdot \epsilon_0 \cdot E_0^2 \quad (23)$$

dir. Bu denklemde  $\epsilon_0 = 1$  ve  $n = c/v$  konursa, denklem

$$E_0^2 = n \cdot E^2 \quad (24)$$

şekline gelir.  $E$  ise ortam içindeki elektrik alanıdır. Sıvı fazda soğurgan moleküle etki eden alanın hesabı için bir kapasitör plakaları arasındaki dielektrik ortamı ve bu ortamdaki iletken bir küreyi gözönüne alalım.



Şekil(1) Paralel, zıt yüklü plâkalar arasındaki dielektrik ortam ve iletken küre üzerine etki eden alanlar

Kürenin boyutu plakalar arasındaki mesafeden oldukça küçük fakat molekül boyutlarından büyük olsun. Şek(1)'deki küre içinde birim yüke etkiyen alan

$$\vec{F} = \vec{F}_1 + \vec{F}_2 + \vec{F}_3 \quad (25)$$

olarak verilebilir. Bu denklemdeki  $\vec{F}_1$  plaka yüzeyindeki yüklerden dolayı meydana gelen alan değeridir.  $\vec{F}_1$ 'in değeri şöyle ifade edilebilir:

$$\vec{F}_1 = 4 \cdot \pi \cdot q$$

$\vec{F}_2$  ise küre dışındaki ortamın kutuplanmasından dolayı meydana gelen alan değeridir. Bu alanın iki bileşeni vardır:

i) Küçük küre şeklindeki kavitenin yüzeyindeki yükler tarafından meydana getirilen alan bileşeni

ii) Ortamın plakalara bakan yüzeylerinde bulunan indüklenmiş yüklerden dolayı meydana gelen alan bileşeni

Bu iki alanın katkısını içeren  $F_2$  alanının değeri

$$F_2 = -4 \cdot \pi \cdot P + (4 \pi / 3) \cdot P \quad (26)$$

olur.  $F_3$  küre içinde bulunan materyalden dolayı meydana gelen alan değeri olup materyalin yapısına bağlıdır. Bundan dolayı genel bir ifade türetilemez. Mesala kübik kristal yapıdaki madde için alan değeri sıfırdır. Gazlar içinde sıfır değerine sahiptir. Bir dış alan olmadığında molekülleri rast gele yönelmiş sıvılar için sonuç yaklaşık aynıdır. Sonuçların gazlar için ve yaklaşık olarak sıvılar için geçerli olması beklenerek  $F_3$  sıfır alınabilir. Bu durumda  $F$  alanı yazılırsa

$$F = 4 \cdot \pi \cdot q - 4 \cdot \pi \cdot P + (4 \cdot \pi / 3) \cdot P \quad (27)$$

olur. ( $D = 4\pi q$ ) ve ( $D = E + 4\pi P$ ) olduğundan, denklem

$$F = E + (4 \pi / 3) \cdot P \quad (28)$$

şekline gelir.  $P = (\epsilon - 1/4\pi) \cdot E$  'dir. Bunuda gözönüne alarak  $F$  ifade edilir ve denk(21)'de denk(24) ve denk(28) yerine konursa, sıvı ve gaz haldeki şiddetler oranı için şu sonuç elde edilir:

$$(A_s / A_g) = \left( \frac{1}{n} \right) \cdot \left[ \frac{n^2 + 2}{3} \right]^2 \quad (29)$$



Bu denklemde görünen  $n$  soğurgan( $\text{HgCl}_2$ ) moleküle ait kırılma indisi olup, elde edilen bu formül saf sıvı halde geçerlidir. Çözelti halinde çözücüye, ait bir parametre olmadığından geçerli olması beklenemez. Bu amaçla L. Onsager'ın<sup>9</sup> soğurgan moleküle etki eden alan için türetimini gözönüne almak uygun olacaktır. Dielektrik ortamda  $a$  yarıçaplı küresel bir kavite ve bu kavitenin içinde bir  $\mu_0$  dipol Onsager'ın iç alan türetimi için düşündüğü modeldir. Bu modele göre bir  $F$  alanında toplam moment daimi dipol moment ile indüklenmiş momentin vektörel toplamından ibarettir, yani

$$\vec{m} = \mu_0 \cdot \hat{u} + \alpha \cdot \vec{F} \quad (30)$$

dir. Bu denklemde  $\alpha$  polarizabilite,  $\hat{u}$  ise dipol eksenini yönündeki birim vektördür. Önce dielektrik sabiti  $\epsilon$  olan bir polarize olmamış ortam ve bu ortam içinde  $a$  yarıçaplı bir küresel kavite içinde rijit  $m$  dipol momenti gözönüne alınmış olsun. Meydana gelen  $V$  potansiyeli Laplace denklemini sağlamak zorunda olduğundan  $\nabla^2 V = 0$  'dır. Denklem çözümleri için polar koordinatlardaki

$$V(r, \theta) - (m \cdot \cos \theta / r^2) = \text{sürekli} < \infty \quad (31)$$

$$\left( \frac{\partial V}{\partial r} \right)_{r=a-0} = \left( \frac{\partial V}{\partial r} \right)_{r=a+0} \quad (32)$$

sınır şartları sağlanmalıdır. Bu sınır şartlarına göre denlemin çözümleri

$$V = (m \cdot \cos \theta / r^2) - R \cdot r \cdot \cos \theta \quad (r < a) \quad (33)$$

$$V = ( m^* \cdot \text{Cos } \theta / e \cdot r^2 ) \quad (r > a) \quad (34)$$

Bu denklemlerdeki  $m^*$  ve R katsayıları

$$m^* = [ 3 \cdot \epsilon / (2 \cdot \epsilon + 1) ] \cdot m \quad (35)$$

$$R = [ 2 \cdot (\epsilon - 1) / (2 \cdot \epsilon + 1) ] \cdot m / a^3 \quad (36)$$

şartlarını sağlamalıdır.  $m^*$  'a dielektrik ortamdaki dipolün dış momenti denebilir. R ise dipolün kendi varlığından ötürü indüklenmiş elektrik deplasman alanının sonucu olarak dipol üzerine etki eden alan olup reaksiyon alanı adını alır.

İkinci durumda alanın olmadığında dielektrik ortamdaki dipol göz-önüne alındığında, matematiksel problem aynıdır. Sadece sınır şartı

$$V(r, \theta) + E \cdot r \cdot \text{Cos } \theta = \text{sürekli } < \infty \quad (37)$$

olmalıdır. Bu durumda çözüm

$$V = - E \cdot r \cdot \text{Cos } \theta - (M/r^2) \cdot \text{Cos } \theta \quad (r > a) \quad (38)$$

$$V = - G \cdot r \cdot \text{Cos } \theta \quad (r < a) \quad (39)$$

şeklinde olacaktır. Bu denklemlerdeki G ve M katsayıları

$$M = [ (\epsilon - 1) / (2 \epsilon + 1) ] \cdot E \cdot a^3 \quad (40)$$

$$G = \left[ \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \right] \cdot E \quad (41)$$

olmalıdır. G kavite alanı ile R reaksiyon alanını birleştirerek (vektörel olarak toplayarak) soğurgan mlekül üzerine etki eden toplam F alanı elde edilir, bu alan polarize olmamış ortamda küresel molekülle etki eden alan olacaktır.

$$\vec{F} = \vec{G} + \vec{R} = \left[ \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \right] \cdot \vec{E} + \left[ \frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1} \cdot a^3 \right] \cdot \vec{m} \quad (42)$$

Bu denklem mlekül çevresinde denge şartını formüle eder. Mlekülün iç denge şartı, bu modelde denk(32) ile verilir. F'nin değeri bu denklemde yerine konursa

$$\left[ 1 - \frac{2(\varepsilon - 1)\alpha}{(2\varepsilon + 1)a^3} \right] \cdot \vec{m} = \mu_0 \cdot \hat{u} + \frac{3\varepsilon \cdot \alpha \cdot \vec{E}}{(2\varepsilon + 1)} \quad (43)$$

şeklını alır. Ayrıca polarizabilite kırılma indisiyle

$$\alpha = \left[ \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 - 2)} \right] \cdot a^3 \quad (44)$$

şeklinde ilişkilidir. Bu ifade denk(42)'de yerine konursa

$$\vec{m} = \left[ \frac{(n^2 + 2)(2\varepsilon + 1)}{3 \cdot (2\varepsilon + n^2)} \right] \mu_0 \hat{u} + \left[ \frac{\varepsilon(n^2 - 1)}{(2\varepsilon + n^2)} \right] a^3 E \quad (45)$$

$$\vec{m} = \mu \cdot \hat{u} + \left[ \frac{\epsilon \cdot (n^2 + 2)}{2 \cdot \epsilon + n^2} \right] \cdot \alpha \cdot \vec{E} \quad (46)$$

haline gelir veya bu sonuç denk(42)'de yerine konursa  $\vec{F}$  alanı için:

$$\vec{F} = \left[ 1 + \frac{n^2(\epsilon - 1)}{2 \cdot \epsilon + n^2} \right] \cdot \vec{E} + \left[ \frac{2(\epsilon - 1)}{2 \cdot \epsilon + 1} \right] \cdot \left( \frac{\mu}{a^3} \right) \cdot \hat{u} \quad (47)$$

sonucu elde edilir. Denklemin kullanılmadan önce terimlerin infrared frekans bölgesinde davranışına kısaca göz atılması önemlidir. Denklemin ikinci terimi infrared bölgesinde sıfır olur. Çünkü dipol momenti alanın değişimine ayak uyduramaz ve devre dışı kalır. Birinci terim infrared bölgesinde alana katkıda bulunur.  $\epsilon$  çevrenin (çözücünün) dielektrik sabiti olduğundan çözücünün kırma indisi,  $n_0$ 'ın karesi olarak alınır, şiddet oranları

$$\frac{A_s}{A_g} = \left( \frac{1}{n_0} \right) \left[ \frac{n^2 + 2}{(n/n_0)^2 + 2} \right]^2 \quad (48)$$

şeklini alır. Böylece çözücünde etkisini içeren bir denklem elde edilmiş oldu. Bu denklemdaki  $n$  molekülün çözücü içindeki kırılma indisi.  $A_s/A_g$  oranının hesaplanabilmesi için  $n$ 'nin bilinmesi gerekir. Bundan sonraki bölümde bu konu üzerinde durulacaktır.

### 5. SOĞURGAN MOLEKÜLÜN(HgCl<sub>2</sub>) ÇÖZÜCÜ İÇİNDE KIRILMA İNDİSİ

Soğurgan molekülün (yani HgCl<sub>2</sub>'ün) değişik çözücüler içinde kırılma indisinin tayin edilebilmesi için molar refraksiyondan(veya molar polarizasyondan) yararlanılabilir. Molar polarizasyon vektörü  $\vec{P}$ 'nin elektrik alan vektörü E ile ilişkisi

$$\vec{P} = [(\epsilon - 1)/4\pi] \cdot \vec{E} \quad (49)$$

şeklindedir. Daimi dipole sahip olmayan sistemlerde polarizasyon sadece indüklenmiş polarizasyondan ibarettir. İndüklenmiş polarizasyon ise şu şekilde verilir:

$$\vec{P} = \vec{P}_\alpha = N \cdot \alpha \cdot \vec{F} \quad (50)$$

Bu denklemdeki  $\vec{F}$  etkin alan, N ise cm<sup>3</sup> başına parçacık (molekül) sayısını temsil eder.  $\vec{F}$  için denk(28) ifadesi kullanılırsa, polarizasyon

$$\vec{P} = N \cdot \alpha \cdot [(\epsilon + 2)/3] \cdot \vec{E} \quad (51)$$

şeklini alır. Bu denklem denk(49)'da yerine koyarak yeniden düzenlenirse

$$\left[ \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right] = \left[ \frac{4\pi}{3} \right] N \cdot \alpha \quad (52)$$

sonucu elde edilir. Molar polarizasyon olarak ifade etmek için denklemin her iki tarafı M/d, yani molar hacimle çarpılır ve MN/d=N<sub>A</sub> konursa

$$\left[ \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right] \cdot (M / d) = (4\pi / 3) \cdot N_A \cdot \alpha \quad (53)$$

sonucu elde edilir. Bu denklemdeki M molar ağırlık, d yoğunluk ve  $N_A$  Avagadro sayısıdır. Denk(58)'in sağ tarafı P ile gösterilir ve molar polarizasyon denir<sup>10,11,12</sup>. Molar polarizasyon denkleminin sağ tarafındaki niceliklerin hepsi sabittir. Bu denklemi molar refraksiyona çevirmek için dielektrik sabiti kırılma indisinin karesi olarak değiştirildiğinde

$$[R] = \left[ \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \cdot \left( \frac{M}{d} \right) \quad (54)$$

sonucu elde edilir. Molar refraksiyon deneysel olarak ölçülebilir. Bu ölçülen değerden molekülün çözücü içinde kırılma indisi hesaplanabilir. Fakat yukarıdaki denklemde anlaşılacağı gibi çözünen maddenin çözücü içindeki molar hacminin bilinmesi gerekir. Zira çözünen maddenin saf(karıştırılmadan önceki) hacmi, çözücü içindeki hacmine her zaman eşit olmaz. Çözücü-çözünen etkileşimleri hacim değişikliklerine sebep olur.

## 6 MOLEKÜLÜN ÇÖZÜCÜ İÇİNDEKİ MOLAR HACMI

İki madde karıştırıldığında hacimlerinde meydana gelen değişimin hesaplanabilmesi için termodinamikten yararlanılabilir. Hildebrand'ın<sup>13</sup> göre 2 nolu maddenin 1 nolu madde içindeki molar hacim farkı

$$\Delta v = (v_2 - v_2^0) = (E_2 - E_2^0) / (\partial E / \partial v)_T \quad (55)$$

olarak verilir. Bu denklemdeki E molar iç enerjileri, v molar hacimleri, sıfır üst indisi saf sıvı hali temsil ederler. 2 nolu maddenin çözeltiliye taşıdığı kısmî enerji

$$E_2 - E_2^0 = v_2^0 \cdot \phi_1 \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (56)$$

ile verilmektedir.  $\delta$ , çözünürlük,  $\phi_1$  ise kısmî molar hacimdir.  $\phi_1$ 'nin mol kesirleri cinsinden ifadesi

$$\phi_1 = \frac{x_1}{x_1 + x_2} \quad (57)$$

şeklinde tanımlanır.  $x_2$  mol kesri sıfıra yaklaştığında, yani seyreltik durumda  $\phi_1 \approx 1$  olur. Yaklaşıklık kullanılarak denk(56), denk(55)'de yerine konursa

$$\left[ \frac{v_2 - v_2^0}{v_2^0} \right] = \frac{(\delta_1 - \delta_2)^2}{(\partial E / \partial v)_T} \quad (58)$$

sonucu elde edilir. Çözünürlüğün tanımı ise

$$\delta = ( - E / v )_T^{1/2} \quad (59)$$

şeklindedir. E buharlaşma enerjisini temsil eder ve  $- E$ ,  $\Delta E^V$  ile yer değiştirebilir.  $\Delta E^V$  ise tanıma göre

$$\Delta E^V = \Delta H^V - P. \Delta V = \Delta H^V - R.T \quad (60)$$

yazılabilir.  $\Delta H^V$  buharlaşma entalpisidir. Şimdi buna göre çözünürlük ifadesi

$$\delta = \left[ \frac{\Delta H^V - R.T}{v} \right]^{1/2} \quad (61)$$

şekline girer. Buharlaşma entalpisini  $\Delta H^V$  ise şöyle verilir.<sup>14</sup>

$$\Delta H^V = \left[ l_0 (T_c - T) / T_c \right]^n \quad (62)$$

Bu denklemdeki  $T_c$  kritik sıcaklık,  $T$  deney sıcaklığı,  $l_0$  ve  $n$  ise tayin edilmesi gereken sabitelerdir. Şimdi bu bilgiler kullanılarak  $\Delta v$  hacim farkı hesaplanabilir. Çözücü içindeki molar hacim; bu molar hacim farkı ile saf haldeki molar hacmin toplamına eşittir, yani

$$v = \Delta v + v^0$$

dır. Bu molar hacim formülü kullanılarak, molar refraksiyondan molekülün çözücü içindeki kırılma indisi değeri denk(48)'de yerine konarak sıvı halde elde edilen şiddet değerinden gaz halde elde edilmesi beklenen şiddet değeri hesaplanabilir.



## 7 KOORDİNAT ANALİZİ

Molekül atomlarının yer değiştirmesini temsil eden  $(3N-5)$  tane koordinatın isabetli seçimi, öteleme ve dönme hareketleriyle karıştırılmayan ve doğrudan titreşimsel hareketleri karakterize eden bir setin elde edilmesini sağlar. Titreşim hareketi; bağ gerilmesini ve bağlar arasındaki açının deformasyonunu icap ettirdiğinden, koordinatların uygun bir seti kimyasal bağların uzunluğundaki değişmeyi ve bu kimyasal bağlar arasındaki değişmeyi içermesi gerekir. Bu tip koordinatlara iç koordinatlar denir. İç koordinatları göstermek amacıyla S harfi kullanıldı. Bu iç koordinatların sayısı normal kiplerin sayısına eşit olması gerekir. Değişik normal koordinatları ayırtmak için t alt indisi kullanıldı. Bu durumda  $S_t$ ; molekülün titreşimlerinden dolayı molekülde meydana gelen deformasyonu tanımlayan

$$S_1, S_2, S_3, \dots, S_t, \dots, S_{3N-5}$$

setinin t. elemanını temsil eder. Molekül atomlarının denge konumundan itibaren yer değiştirmelerini, atomlara bağlanan kartezyen deplasman koordinatları seti

$$x_1, x_2, x_3, \dots, x_i, \dots, x_{3N}$$

ile gösterildiğinde, i alt indisi 1' den  $3N$ 'ye kadar değerler alır. Koordinatlar yönünde ölçülen atomların x ve S koordinatları kullanılarak gösterilebilir. Bundan dolayı kartezyen koordinat deplasmanları S iç koordinat deplasmanları cinsinden ifade edilebilir. Bu ilişki

$$S_t = \sum_{i=1}^{3N} B_{ti} \cdot x_i \quad (63)$$

şeklinde bir denklemlerle ifade edilir.  $B_{ti}$  katsayıları molekülün geometrisi tarafından tayin edilir.

Seküler determinantın diğer matrisi,  $G$ 'nin elemanları,  $G_{tt'}$ 'nin  $B_{ti}$  katsayıları arasındaki ilişki

$$G_{tt'} = \sum_{i=1}^{3N} \mu_i \cdot B_{ti} \cdot B_{t'i} \quad (64)$$

ifadesiyle verilir. Bu ifadede görünen  $\mu_i$  ise  $x_i$  koordinatının bağlı olduğu atomun kütlelerinin tersini ifade eder.  $G$  matrisi  $(3N-5) \times (3N-5)$  kare matristir. Bu matris simetrik bir matris olduğundan  $G_{tt'}$  elemanı  $G_{t't}$  elemanına eşittir. Simetri koordinatlar cinsinden molekülün potansiyel enerjisi

$$2.V = \sum_{t,t'} F_{tt'} \cdot S_t \cdot S_{t'} \quad (65)$$

şeklinde verilir.  $F_{tt'}$  katsayıları kuvvet sabitleridir. Bu katsayılar bir matris formunda ifade edilebilir:

$$F = \begin{bmatrix} F_{11} & F_{12} & \dots & F_{1t} & \dots \\ F_{21} & F_{22} & \dots & F_{2t} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ F_{t1} & F_{t2} & \dots & F_{tt} & \dots \end{bmatrix} \quad (66)$$

$F$  matrisi  $G$  matrisi gibi bir  $(3N-5) \times (3N-5)$  kare matristir ve aynen  $G$  matrisi gibi simetrik bir matristir.

Seküler determinantın  $F$  ve  $G$  cinsinden şöyle verilebileceği gösterilebilir:

$$|F - G^{-1} \lambda| = 0 \quad (67)$$

$G^{-1}$  matrisi,  $G$  matrisinin tersidir. Şimdi bu sonucu özel olarak  $HgCl_2$  molekülüne uygulamak amacıyla uygun kartezyen deplasman koordinatları ve iç koordinatları tespit etmek icap eder. Kartezyen koordinatlar şekil(2)a'da gösterildiği gibidir. İç koordinatlar  $r_{12}$  ve  $r_{23}$ , sırasıyla birinci ve ikinci X - M bağındaki uzunluk değişmelerini (yani gerilme ve sıkışmaları),  $\theta_x$  ve  $\theta_y$  ise  $\angle XMX$  açısındaki deformasyonun  $xz$  ve  $yz$  düzlemindeki bileşenlerini temsil eder, yani

$$r_{12} = x_1 - x_2 \quad (68)$$

$$r_{23} = x_2 - x_3$$

dir. Şekil(2)b' de gösterildiği gibi, çok küçük deplasmanlar gözönüne alınarak

$$\theta_x = \rho(x_4 - 2x_5 + x_6) \quad (69)$$

$$\theta_y = \rho(x_7 - 2x_8 + x_9)$$

yazılabilir. Bu denklemdeki  $\rho$  ise denge konumunda X - M arasındaki mesafedir. Atom deplasmanlarını tariflemek için kullanılan simetri koordinatları

$$S_1 = 2^{-1/2}(r_{12} + r_{23}) = 2^{-1/2}(x_1 - x_3) \quad (70)$$

$$S_{2x} = \theta_x = \rho(x_4 - 2x_5 + x_6) \quad (71)$$

$$S_{2y} = \theta_y = \rho(x_7 - 2x_8 + x_9) \quad (72)$$

$$S_3 = 2^{-1/2} \cdot (r_{12} - r_{23}) = 2^{-1/2}(x_1 - 2x_2 + x_3) \quad (73)$$

şeklindedir.  $S_{2x}$  ve  $S_{2y}$  koordinatları  $G$  matrisinde aynı elamanları verdiklerinden, sadece birini almak yeterlidir ve artık sadece 2 alt indisini kullanmak uygundur. Bu durumda  $G$  matrisi

$$G = \begin{bmatrix} \mu_1 & 0 & 0 \\ 0 & 2(\mu_1 + 2\mu_2)\rho^2 & 0 \\ 0 & 0 & (\mu_1 + 2\mu_2) \end{bmatrix} \quad (74)$$

şeklinde olacaktır. Burada açıkça görüldüğü gibi  $G$  matrisi köşegen matristir. Bu durumda matrisin tersini elde etmek kolaydır. Çünkü  $G^{-1}$  matrisinin elemanları  $G$  matrisinin elemanlarının tersine eşittir, yani  $(G^{-1})_{tt} = (G)_{tt}^{-1}$  'dir.  $G^{-1}$  matrisi oluşturulursa

$$G^{-1} = \begin{bmatrix} \mu_1^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & [2(\mu_1 + 2\mu_2)\rho^2]^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & (\mu_1 + 2\mu_2)^{-1} \end{bmatrix} \quad (75)$$

olur. Kuvvet olarak sadece, kimyasal bağların gerilmesine ve açı değişimine karşı koyan kuvvetin var olduğunu varsaydıgımızdan, bu yaklaşıklıkta potansiyel fonksiyonu

$$2V = F_r (r_{12}^2 + r_{23}^2) + F_\theta (\theta_x^2 + \theta_y^2) \quad (76)$$

şeklindedir. Bu tip potansiyel fonksiyonuna valans kuvvet potansiyeli denir. Valans kuvvet potansiyeli, birbirine bağlı olmayan atomların

yerdeğiştirme etkileşmelerinin olmadığını varsaydığından yaklaşıklık sözkonusu olup tamamen doğru değildir.

$$r_{12}^2 + r_{23}^2 = S_1^2 + S_3^2 \quad (77)$$

$$\theta_x^2 + \theta_y^2 = S_{2x}^2 + S_{2y}^2 = S_2^2$$

olduğundan dolayı, iç koordinatlar simetri koordinatları ile yer değiştirebilir. Simetri koordinatlar cinsinden potansiyel

$$2V = F_r(S_1^2 + S_3^2) + F_e \cdot S_2^2 \quad (78)$$

olarak yazıldığından, artık F matrisinin elemanları bulunabilir:

$$F = \begin{vmatrix} F_r & 0 & 0 \\ 0 & F_e & 0 \\ 0 & 0 & F_r \end{vmatrix} \quad (79)$$

Bu F matrisinide kullanarak seküler determinanti oluşturulursa

$$\begin{vmatrix} F_r - \mu_1^{-1} \lambda & 0 & 0 \\ 0 & F_e - [2(\mu_1 + 2\mu_2) \rho^2]^{-1} \lambda & 0 \\ 0 & 0 & F_r - (\mu_1 + 2\mu_2)^{-1} \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (80)$$

şekline gelir. Determinanti sıfır yapan  $\lambda$  değerleri:

$$\lambda_1 = \mu_1 F_r, \quad \lambda_2 = 2(\mu_1 + 2\mu_2) \rho^2 F_e, \quad \lambda_3 = (\mu_1 + 2\mu_2) F_r \quad (81)$$

dir.

Normal koordinatlarla simetri koordinatlar birbirinden bağımsız olmayıp aralarında

$$Q_t = (G^{-1})_{tt}^{1/2} \cdot S_t \quad (82)$$

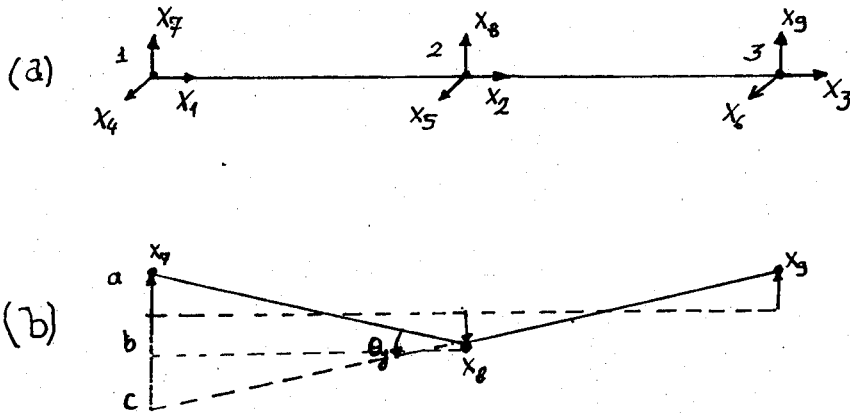
ilişkisi vardır. Buna göre normal koordinatlar:

$$Q_1 = (2 \mu_1)^{-1/2} \cdot (r_{12} + r_{23}) \quad (83)$$

$$Q_2 = [2(\mu_1 + 2\mu_2) \rho^2]^{-1/2} \cdot \theta \quad (84)$$

$$Q_3 = [2(\mu_1 + 2\mu_2)]^{-1/2} \cdot (r_{12} + r_{23}) \quad (85)$$

olarak verilir. Bu normal koordinatlara eşlik eden titreşim kipleri şekil(3)'de gösterilmiştir.



Şekil(2) (a) Kartezyen koordinatlar, (b) Molekülün açı bükülmesi

Dipol moment türevleri, bağ momenti kavramıyla daha aşina niceliklere dönüştürülebilir. Her bir klor-civa bağı kendine eşlik eden  $\mu'$  gibi bir momente sahiptir. Molekül titreşim yapmadığı durumda simetriden dolayı net bir moment yoktur. Şekil(3)'de görüldüğü gibi, molekülün antisimetrik titreşim kipinde bağ uzunluğundaki değişmeden dolayı bağ momentleri zıt yönde değişirler. Bu durumda molekülün sahip olduğu net bir moment değeri mevcuttur. Hg-Cl mesafesi  $r$  ile gösterilirse, bağ momentindeki değişim,  $(\partial\mu_z/\partial Q_3)_0$  türevinden hesaplanabilir.

Bağ momenti değeri bağ gerilmesiyle değişmek zorundadır. Birinci ve ikinci bağa ait ani momentler  $\mu'_{12}$  ve  $\mu'_{23}$  olsun. Bu durumda moleküle ait ani net moment:

$$\mu_2 = \mu'_{12} - \mu'_{23} \quad (86)$$

dir ve  $r_{12}$ 'ye göre türevi

$$(\partial\mu_z/\partial r_{12}) = (\partial\mu'/\partial r)_0 \quad (87)$$

şeklinde yazılabilir. Denklem sağındaki terim; bağ momentin bağ uzunluğuna göre türevinin denge değerini ifade eder. Şimdi de zincirleme türev kuralına göre

$$(\partial\mu_z/\partial r_{12}) = (\partial\mu_z/\partial Q_3) \cdot (\partial Q_3/\partial r_{12}) \quad (88)$$

yazılabilir. Antisimetrik titreşime eşlik eden  $Q_3$  normal koordinatının  $r_{12}$ 'ye göre türevi

$$(\partial Q_3/\partial r_{12}) = [2(\mu_1 + 2\mu_2)]^{-1/2} \quad (89)$$

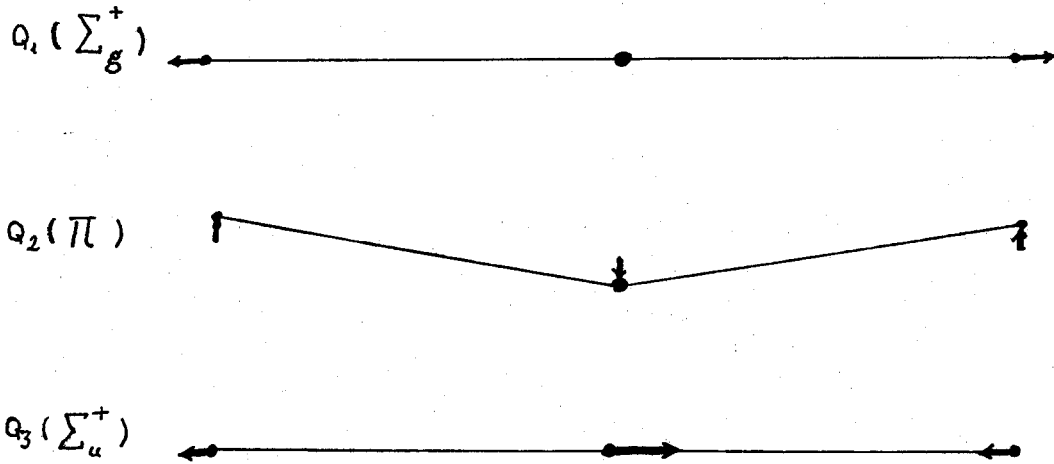
sonucunu verdiğiinden

$$(\partial \mu / \partial r)_0 = (\partial \mu_z / \partial Q_3) \cdot [2(\mu_1 + 2\mu_2)]^{-1/2} \quad (90)$$

somucu elde edilir. Diğer taraftan, her bir klor üzerindeki yük  $q$  ise birinci veya ikinci bağa eşlik eden ani momentler yazılıp sonra vektörel olarak toplanırsa:

$$\mu_z = q(r_{12} - r_{23}) \quad (91)$$

somucu elde edilir. Bu momentin  $r_{12}$ 'ye göre türevi  $q$  yüküne eşit olur. Bu türev alınırken sabit yük modeline göre yükün  $r_{12}$ 'ye göre değişmediği kabul edilmiş oluyor.



Şekil(3) Molekülün titreşim kipleri

Öyleyse  $q$  yükü denk(90)'nın sağ tarafına eşit olur,yani

$$q = (\partial \mu_z / \partial Q_3) \cdot [2(\mu_1 + 2\mu_2)]^{-1/2} \quad (92)$$

Denklemin sağ tarafındaki ikinci çarpan kütlelerden hesaplanabilir,  $(\partial \mu_z / \partial Q_3)$  niceliği ise denk(20) kullanılarak spektroskopik verilerden hesaplanabilir.



### 8. DENEYSEL VERİLER

Larsson  $\text{HgCl}_2$  molekülünün infrared absorpsiyon spektrumunu etanol, metanol, asetonytril, butoksietanol, metiletilketon, benzen içinde almış ve her bir spektrumdan  $\log(T_0/T) \cdot \Delta\nu_{1/2}$  niceliğini hesaplayarak, konsantrasyona karşı grafiğini çizmiştir. Bu grafiğin eğiminden  $\epsilon \cdot \Delta\nu_{1/2}$  niceliğini hesaplamıştır.  $\nu_{\max}$ ,  $\Delta\nu_{1/2}$ ,  $\epsilon \cdot \Delta\nu_{1/2}$ ,  $\epsilon$  niceliklerini tablo halinde vermiştir. Larsson' un sözkonusu deneysel verileri tablo(3)'de verilmiştir. Bu verilerden yararlanarak, Ramsay<sup>14</sup> metodu-na göre integral band şiddeti hesaplanmıştır.

ÇÖZÜCÜLER	$\epsilon$ $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\max}$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{1/2}$ $\text{cm}^{-1}$	$\epsilon \cdot \Delta\nu_{1/2}$ $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$
Etanol	77	365	30	2350
Metanol	93	368	25	2300
Butoksietanol	84	364	24	2040
Asetonytril	68	370	21	1050
Metiletilketon	91	377	16	1450
Benzen	118	390	13	1480

Tablo(3) Larsson'un deneysel sonuçları

## 9. HESAPLAMALAR

### 9.1 Sıvı Haldeki Şiddetin Hesabı

Benzen içinde alınan spektral verileri kullanarak Ramsay metodu-  
na göre integre band şiddeti:

$$A_s = (\pi/2) \cdot 2,3 \cdot \epsilon \cdot \Delta v_{1/2}$$

$$A_s = 1,57 \cdot 2,3 \cdot 1480 = 5344,28 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$$

değeri elde edilir. Gaz halde elde edilmesi beklenen integre band şiddeti denk(48) kullanarak hesaplanabilir. Bu denklemin kullanılabilmesi için gerekli olan  $\text{HgCl}_2$ ' ün benzen içinde kırılma indisi ve molar hacminin hesaplanması gerekir.

### 9.2 $\text{HgCl}_2$ 'ün Benzen İçindeki Molar Hacminin Hesaplanması

$\text{HgCl}_2$  benzen içine katılmadan önce saf haldeki molar hacmi Eliezer ve Adida<sup>16</sup> tarafından  $53,4 \text{ cm}^3$  olarak bulunmuştur. Benzen içine karıştırıldığında meydana gelecek molar hacim farkı denk(62), denk(61), denk(59) ve denk(58) kullanarak hesaplanabilir. Bu denklemlerde çalışma sıcaklığı oda sıcaklığı alınarak  $T = 298 \text{ }^\circ\text{K}$  olarak gözönüne alınmıştır. Civa için kritik sıcaklık Johnson et al.<sup>14</sup> tarafından  $972 \text{ }^\circ\text{K}$  olarak bulunmuştur. Denk(62)'deki  $l_0$  ve  $n$  sabitleri sırasıyla 18.5 ve 0,394 olarak bulunmuşlardır. Bu bilgiler kullanılarak, denk(62) ile buharlaşma entalpisi 16015 kalori bulunur.  $\text{HgCl}_2$ ' çözünürlüğü denk(61) yardımıyla  $17 \text{ kal}^{-1/2} \text{ cm}^{-3/2}$  olarak bulunur. Hildebrand benzene ait  $(\partial E / \partial v)_T$  ve  $\delta_1$  nicelikleri için

sırasıyla  $88,4 \text{ kal.cm}^{-3}$  ve  $9,2 \text{ kal}^{-1/2}.\text{cm}^{-3/2}$  değerlerini bulmuştur. Bu bilgiler denk(58)'te yerine konup  $\text{HgCl}_2$ 'ün benzen içinde molar hacminde meydana gelen değişiklik için  $36,75 \text{ cm}^3$  değeri bulunur. Bu durumda  $\text{HgCl}_2$  'ün toplam hacmi:

$$v = 53,4 + 36,75 = 90,15 \text{ cm}^3$$

olarak bulunur. Benzenin molar hacmi  $89 \text{ cm}^3$  olduğundan, civa(II)-klorürün benzen içindeki hacmi benzenin molar hacmine yaklaşık eşittir.

### 9.3 $\text{HgCl}_2$ 'ün Benzen İçinde Kırılma İndisinin Hesaplanması

Tourky ve Rızk<sup>17</sup> yaptıkları deneyler neticesinde benzen içinde  $\text{HgCl}_2$  molekülünün molar refraksiyonu  $29,65 \text{ cc}$  olarak bulmuşlardır. Bu değer denk(54)'de yerine konursa kırılma indisinin değeri  $1,57$  olarak bulunur.

### 9.4 Gaz Halde Şiddetin Hesabı

Sıvı haldeki şiddetli gaz halde elde edilmesi beklenen şiddet arasındaki ilişkiyi veren denk(48) kullanılarak:

$$(A_s/A_g) = (1/n_o) \left[ (n^2 + 2)/((n/n_o)^2 + 2) \right]$$

$$(A_s/A_g) = (1/1,49) \times \left[ (2,47 + 2)/((2,47/2,27)^2 + 2) \right]$$

$$A_{\text{gaz}} = 3800,5 \text{ cm}^{-2}.\text{M}^{-1}$$

### 9.5 ( $\partial \mu_z / \partial Q_3$ ) Niceliğinin Hesaplanması

Denk(21) kullanılarak infrared aktif antisimetrik titreşim kipi-  
nin band şiddetinden ( $\partial \mu_z / \partial Q_3$ ) niceliği hesaplanırsa:

$$\frac{\partial \mu_z}{\partial Q_3} = 73,659 \text{ esb.akb.}$$

elde edilir.

### 9.6 ( $\partial \mu' / \partial r$ ) Niceliğinin Hesabı

Denk(90)' a göre

$$(\partial \mu' / \partial r) = (\partial \mu_z / \partial Q_3) \cdot [2(\mu_1 + 2\mu_2)]^{-1/2}$$

dir.  $\mu_1$  ve  $\mu_2$  niceliklerinin değerleri:

$$\mu_1 = (1 / m_{Cl}) = 6,02 \cdot 10^{23} / 35,453$$

$$\mu_2 = (1 / m_{Hg}) = 6,02 \cdot 10^{23} / 200,5$$

$$[2(\mu_1 + 2\mu_2)]^{-1/2} = 4,6641 \cdot 10^{-12} \text{ akb}^{1/2}$$

olarak bulunur. Buna göre ( $\partial \mu' / \partial r$ ) değeri:

$$q = (\partial \mu' / \partial r) = 73,659 \cdot 4,66 \cdot 10^{-12} = 3,435 \cdot 10^{-10} \text{ esb}$$

Bu değer aynı zamanda her bir klor üzerindeki yüke eşit olduğundan  
q'ya eşitlendi.

### SONUÇ

Civa(II) - klorür molekülünün infrared aktif antisimetrik band titreşiminden, sabit yük modeli (fixed charge model) kullanarak molekülün iyonikliği 0,71 bulunmuştur. Söz konusu molekül için Pearson ve Gray<sup>18</sup>, disasyon enerjisi ölçümlerinden, iyonikliği 0,54 bulunmuşlardır. Ayrıca değişik şahıslar NQR tekniği kullanarak elde edilen verilere göre yapılan hesaplardan, iyoniklik için 0,52 değeri bulunmuştur.<sup>19,20,21</sup> Açıkça görüldüğü elde ettiğimiz sonuç, literatürde mevcut olan sonuçlarla uyuşmamaktadır.

Sabit yük modeli, yükün titreşim esnasında değişmediğini varsayar. Gerçekte yükün titreşim esnasında değişmemesi için bir sebep olmadığından, yükün değişimini ifade eden terim hesaba katılmalıdır. Fakat bu terim hakkında mevcut bilgiye rastlanmadığından, bu terimin gözönüne alınması halinde sonucun ne ölçüde değişeceğini tahmin etmek mümkün değildir. Bu durumda infrared aktif antisimetrik titreşim band şiddeti ölçülerek molekülün yük dağılımının tayin edilmesi, sonuçların doğruluğu yönünden, mümkün görünmemektedir.

Çözücü - çözünen etkileşmeleri spektroskopik sonuçları önemli ölçüde etkileyebileceğinden uygun çözücünün seçilmesin çok dikkat edilmesi gerekmektedir. Bundan başka deneysel sonuçların değerlendirilmesinde kullanılan ilişkilerin uygun olmaması veya yanlış olması ( sıvı halde elde edilen şiddeti gaz halde elde edilmesi beklenen şiddetle ilişkisini veren denklemin seçiminde olduğu gibi) sonucu etkileyen diğer faktörlerdir.

KAYNAKLAR

1. R.Ragnar, Acta Chem. Scand., 1969,23,71.
2. R.Ragnar, Acta Chem. Scand.,1972,26,845.
3. V.Gutmann, "Coordination Chemistry in Non- Aqueous Solutions", Springer- Verlag, Wien,1968, s.159.
4. 3. kaynak s.12..
5. E.B. Wilson, J.C. Decius and P.C. Cros, "Molecular Vibrations", McGraw- Hill, London,1965.
6. L.H. Hall, "Group Theory and Symmetry in Chemistry", McGraw- Hill, New York,1969
7. J.C.D. Brand, J.C. Speakman, "Molecular Structure", Edward Arnold Pub., London, 1964.
8. Z. Kantarcı, "A Raman Spektroskopik Study of Mercury(II) Halides and HALEGENO- Complexes in Aprotic Donor Solvents", Ph. D., Brunel University, Uxbridge,1978.
9. L. Onsager, J. Chem. Phys., 1936,58,1486.
- 10.C.F.J. Böttcher, "Theory of Electric Polarization", Elsevier, Amsterdam,1952.
- 11.C.P. Symth, "Dielectric Behavior and Structure", McGraw- Hill, New York,1955.
12. E.H. Nora, E.V. Worth, M. Davies, "Dielectric Properties and Molecular Behavior", Van Nostrad, London,1969
13. J.H. Hildebrand,"Regular and Related Solutions", Vand Nostrand, New York,1962.
14. J.W. Johnson, W.J. Silva Cubicciotti, J. Phys. Chem., 1966,70,2985
15. D.A. Ramsay, J. Ame. Chem. Soc., 1952,74,72.
16. I. Eliezer and S. Adida, J. Phys. Chem., 1973,17,87.
17. A.R. Tourky and H.A. Rizk, Canad. J. Chem.,1957,35,630.
18. R.G. Pearson and H.B. Gray, Inorg. Chem. 1963,2,359.
19. H.Negita, T.Tanaka, T.Okuda and H.Shimada, Inorg. Chem.,1966,5,2127
20. M.S. Vijaya and J. Ramakrishna, J. Chem. Phys., 1973,58,4039.
21. S.Sangupta, J.Chem. Phys., 1980,65,5054.