



شیمی معدنی پیشرفته

(کارشناسی ارشد شیمی)

www.ketab.ir

دکتر لطفعلی سقطفروش دکتر محمد حکیمی

سرشناسه	:	سقط فروش، لطفعلی، ۱۳۴۶ -
عنوان و نام پدید آور	:	شیمی معدنی پیشرفته/ تالیف لطفعلی سقط فروش، محمد حکیمی.
مشخصات نشر	:	تهران: دانشگاه پیام نور، ۱۳۹۷.
مشخصات ظاهری	:	۴۳۵ ص.
فروست	:	دانشگاه پیام نور؛ ۲۴۷۵. گروه شیمی؛ ۱/ ۱۴۲
شابک	:	978 - 964 - 14 - 0522 - 1
وضعیت فهرست نویسی	:	فیا
یادداشت	:	کتابنامه.
موضوع	:	شیمی معدنی -- آموزش برنامه‌ای
موضوع	:	Chemistry, Inorganic -- Programmed instruction
موضوع	:	شیمی معدنی -- راهنمای آموزشی (عالی)
موضوع	:	Chemistry, Inorganic -- Study and teaching (Higher)
موضوع	:	حکیمی، محمد، ۱۳۴۴ -
شماره افزوده	:	دانشگاه پیام نور
شماره افزوده	:	Payam Noor University
رده بندی کنگره	:	QD۱۵۱/۲/س۷ ۱۳۹۷
رده بندی دیویی	:	۵۴۴
شماره کتابشناسی ملی	:	۳۶۱۷۴۷



دانشگاه پیام نور

شیمی، معدنی پیشرفته

مؤلفان: دکتر لطفعلی سقط فروش - دکتر محمد حکیمی

ویراستار علمی: دکتر ساجد بجات

تهیه و تولید: دفتر تدوین و تولید کتاب و محتوای آموزشی

لیتوگرافی، چاپ و صحافی: مرکز چاپ و توزیع دانشگاه پیام نور

شمارگان: ۱۰۰ نسخه

نوبت و تاریخ چاپ: چاپ اول اسفند ۱۳۹۷

شابک: ۱ - ۵۲۲ - ۱۴ - ۹۶۴ - ۹۷۸

ISBN: 978 - 964 - 14 - 0522 - 1

فروش این کتاب فقط از طریق نمایندگی‌های دانشگاه پیام نور مجاز می باشد و فروش

آن در سایر مراکز فروش کتاب موجب تعقیب قانونی فروشنده خواهد گردید.

(کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر محفوظ و متعلق به دانشگاه پیام نور است. تولید، کپی یا خلاصه‌برداری، نشر و ترجمه، چاپ، افست، توزیع گسترده، تهیه CD و ... این اثر یا بخشی از آن اعم از متن، طرح پشت و روی جلد و... بدون اخذ مجوز کتبی از معاونت فناوری و پژوهش دانشگاه خلاف مقررات و تعرض به حقوق مادی و معنوی دانشگاه است. متخلفین وفق قانون حمایت از مولفان و مصنفان و هنرمندان دارای مسئولیت حقوقی و کیفری بوده و تحت پیگرد قرار می گیرند.)

قیمت: ۲۶۰۰۰۰ ریال

آدرس فروشگاه مرکزی چاپ و انتشارات دانشگاه پیام نور: تهران، خیابان شهید رجایی،

نرسیده به تقاطع آزادگان، جنب ورزشگاه یادآوران. تلفن: ۵۵۵۰۲۱۰۴ - ۵۵۰۰۹۸۲۸

سایت فروش اینترنتی: <http://digibook.pnu.ac.ir>

فهرست مطالب کتاب

پیشگفتار

یازده

فصل اول: تقارن، گروه‌ها، مضامین و ماتریس‌ها

هدف کلی

هدف‌های یادگیری

مقدمه

۱-۱ عناصر تقارنی

۲-۱ گروه‌های نقطه‌ای

۳-۱ جدول ضرب گروه

۴-۱ ماتریس‌ها

۵-۱ نمایش گروه‌ها

۶-۱ کلاس‌ها یا طبقه‌های گروه

۷-۱ زیرگروه‌ها

۸-۱ فعالیت نوری

۹-۱ ممان دو قطبی

۱۰-۱ جدول مشخصات

۱۱-۱ قضیهٔ تعامد

۱۲-۱ تشکیل جدول مشخصات برای چند گروه نقطه‌ای

۱۳-۱ کاهش نمایش‌های کاهش‌پذیر

۱۴-۱ مثال‌های حل‌شده

خلاصه فصل اول

خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل اول

خودآزمایی تشریحی فصل اول

فصل دوم: کاربرد تقارن در پیش‌بینی اوربیتال‌های هیبریدی هم‌ارز و ارتعاشات مولکولی

هدف کلی

هدف‌های یادگیری

مقدمه

۱-۲ تعیین اوربیتال‌های هیبریدی هم‌ارز در مولکول‌هایی با پیوند سیگما

۱-۱-۲ اوربیتال‌های هیبریدی سیگما برای مولکول BCl_3

۲-۱-۲ اوربیتال‌های هیبریدی سیگما در مولکول‌های چهار وجهی

۳-۱-۲ اوربیتال‌های هیبریدی سیگما در مولکول‌های پنج گوشه‌دین هرم مربعی و دوهرمی

مثلی

۴-۱-۲ اوربیتال‌های هیبریدی سیگما در مولکول‌های هشت وجهی

۲-۲ اوربیتال‌های هیبریدی مناسب برای تشکیل پیوند پای

۱-۱-۲ اوربیتال‌های هیبریدی مناسب برای تشکیل پیوند پای در مولکول BF_3

۲-۲-۲ اوربیتال‌های هیبریدی مناسب برای تشکیل پیوند پای در مولکول‌های AB_4

۳-۲-۲ اوربیتال‌های هیبریدی مناسب برای تشکیل پیوند پای در مولکول‌های AB_6

۳-۲ مثال‌های حل شده

۴-۲ کاربرد تقارن و نظریه گروه در پیش‌بینی ارتعاش‌های مولکولی

۵-۲ تقارن شیوه‌های معارف ارتعاشی

۱-۵-۲ تعیین شیوه‌های ارتعاشی متعارف مولکول آب

۶-۲ قواعد گزینش پذیری طیف‌های زیرقمر و آمان

۷-۲ بررسی فعالیت شیوه‌های ارتعاشی مولکول‌های AB_3 هرمی شکل

۸-۲ بررسی فعالیت شیوه‌های ارتعاشی مولکول‌های AB_4

۹-۲ بررسی فعالیت شیوه‌های ارتعاشی مولکول‌های AB_5

۱۰-۲ بررسی فعالیت شیوه‌های ارتعاشی مولکول‌های AB_6 هشت وجهی

۱۱-۲ بررسی فعالیت شیوه‌های ارتعاش مولکول‌های خطی

خلاصه فصل دوم

خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل دوم

خودآزمایی تشریحی فصل دوم

فصل سوم: نظریه‌های پیوند

هدف کلی

هدف‌های یادگیری

مقدمه

۱-۳ نظریه پیوند ظرفیت

۲-۳ نظریه میدان بلور

۳-۳ تقارن و نظریه میدان بلوری

۱-۳-۳ شکافتگی اوربیتال‌های فلزی در کمپلکس هشت وجهی

۲-۳-۳ شکافتگی اوربیتال‌های فلزی در کمپلکس چهاروجهی

۱۲۱	۴-۳ انرژی جفت شدن الکترون ها
۱۲۴	۵-۳ نارسایی های نظریه میدان بلور
۱۲۴	۶-۳ نظریه میدان لیگاند
۱۲۵	۷-۳ واپیچش چهارگوشه ای (انحراف یان - تدر)
۱۳۴	۸-۳ نظریه اوربیتال مولکولی
۱۳۵	۱-۸-۳ برهم کنش های سیگمای فلز - لیگاند در کمپلکس هشت وجهی
۱۴۱	۲-۸-۳ برهم کنش های پای فلز - لیگاند در کمپلکس هشت وجهی
۱۴۵	۳-۸-۳ برهم کنش های سیگمای فلز - لیگاند در کمپلکس های چهار وجهی
۱۴۸	۴-۸-۳ برهم کنش های پای فلز - لیگاند در کمپلکس چهار وجهی
۱۵۲	۵-۸-۳ برهم کنش های سیگما و پای فلز - لیگاند در سایر آرایش های هندسی
۱۵۶	۹-۳ مدل د پوشتان زاویه ای
۱۶۴	۱۰-۳ پیوند کمپلکس ها
۱۶۴	۱۰-۳ پیوند $M=O$ و $M-O-M$
۱۶۵	۲-۱۰-۳ پیوند $M \equiv N$ و $M=N$
۱۶۵	۳-۱۰-۳ پیوند $N=CR$ و $M=CP$
۱۶۶	۱۱-۳ پیوند فلز - فلز
۱۶۷	۱-۱۱-۳ پیوندهای چند فلز - فلز
۱۷۲	خلاصه فصل سوم
۱۷۲	خود آزمایی چهارگزینه ای فصل سوم
۱۷۴	خود آزمایی تشریحی فصل سوم
۱۷۷	فصل چهارم: جملات طیفی و طیف الکترونی کمپلکس ها
۱۷۷	هدف کلی
۱۷۷	هدف های یادگیری
۱۷۸	مقدمه
۱۸۰	۱-۴ تعیین ترم ها یا جملات طیفی
۱۸۱	۱-۱-۴ تعیین جملات طیفی به روش راسل - ساندرز
۱۸۴	۲-۱-۴ تعیین جملات طیفی به روش فاکتورگیری از اسپین
۱۹۰	۲-۴ تعیین جملات طیفی آرایش های الکترونی ناهم ارز
۱۹۱	۳-۴ جهش های دو قطبی الکتریکی
۱۹۱	۱-۳-۴ قاعده انتخاب لاپورت
۱۹۲	۲-۳-۴ قاعده انتخاب اسپین
۱۹۵	۴-۴ قطبش طیف های الکترونی و الکترونی - ارتعاشی
۱۹۵	۵-۴ طبقه بندی طیف های الکترونی در کمپلکس های فلز واسطه
۱۹۶	۱-۵-۴ جهش های الکترونی d-d
۱۹۷	۲-۵-۴ جهش های الکترونی درون لیگاندی
۱۹۷	۳-۵-۴ جهش های مربوط به یون مخالف

- ۱۹۷ ۴-۵-۴ جهش‌های انتقال بار
- ۱۹۹ ۴-۶ شکافتگی جملات طیفی
- ۲۰۷ ۴-۷ تفسیر طیف‌های الکترونی کمپلکس‌های فلز واسطه
- ۲۱۵ ۴-۸ نمودارهای تانابه - سوگانو
- ۲۱۶ ۴-۹ طیف الکترونی کمپلکس‌های هشت‌وجهی و چهاروجهی
- ۲۲۵ ۴-۱۰ تعیین جملات طیفی آرایش الکترونی d^2 در میدان قوی از طریق نمودار ارتباط
- ۲۳۵ ۴-۱۱ مثال‌های حل شده
- ۲۳۶ خلاصه فصل چهارم
- ۲۳۷ خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل چهارم
- ۲۳۹ خودآزمایی تشریحی فصل چهارم

فصل پنجم: اعداد کوئوردیناسیون و شکل هندسی کمپلکس‌های کوئوردیناسیونی

- ۲۴۳ هدف کلی
- ۲۴۳ هدف‌های یادگیری
- ۲۴۴ مقدمه
- ۲۴۶ ۵-۱ اعداد کوئوردیناسیون
- ۲۴۷ ۵-۱-۱ عدد کوئوردیناسیون یک
- ۲۴۷ ۵-۱-۲ عدد کوئوردیناسیون دو
- ۲۴۹ ۵-۱-۳ عدد کوئوردیناسیون سه
- ۲۵۱ ۵-۱-۴ عدد کوئوردیناسیون چهار
- ۲۵۶ ۵-۱-۵ عدد کوئوردیناسیون پنج
- ۲۶۱ ۵-۱-۶ عدد کوئوردیناسیون شش
- ۲۶۵ ۵-۱-۷ عدد کوئوردیناسیون هفت
- ۲۶۷ ۵-۱-۸ عدد کوئوردیناسیون هشت
- ۲۶۹ ۵-۱-۹ عدد کوئوردیناسیون نه
- ۲۷۰ ۵-۱-۱۰ عدد کوئوردیناسیون ده
- ۲۷۱ ۵-۱-۱۱ عدد کوئوردیناسیون یازده
- ۲۷۱ ۵-۱-۱۲ عدد کوئوردیناسیون دوازده
- ۲۷۲ ۵-۲ عوامل مؤثر بر تعیین شکل ترکیبات کوئوردیناسیون
- ۲۷۲ ۵-۲-۱ ژنتیک فلزی - تأثیرات یون فلزی
- ۲۷۳ ۵-۲-۲ قالب‌بندی یک رابطه - تأثیرات لیگاندی
- ۲۷۵ ۵-۳ کمپلکس‌های یوقلمون‌صفت
- ۲۷۸ ۵-۴ نوآرایی درون‌پویایی در مولکول‌های مسطح مربعی و چهاروجهی
- ۲۷۸ ۵-۵ نوآرایی درون‌پویایی در مولکول‌های دو هرمی مثلثی
- ۲۸۰ ۵-۶ نوآرایی درون‌پویایی در مولکول‌های هشت‌وجهی
- ۲۸۲ ۵-۷ نوآرایی درون‌پویایی در مولکول‌های با عدد کوئوردیناسیون هشت

۲۸۲	۸-۵ نوآرایی درون‌بویایی در مولکول‌های با عدد کوئوردیناسیون نه
۲۸۳	۹-۵ ایزومری
۲۸۳	۹-۵-۱ ایزومری ساختاری
۲۹۰	۹-۵-۲ ایزومری فضایی: ایزومری هندسی و ایزومری نوری
۲۹۴	۵-۱۰ ترجیح ایزومرها
۲۹۷	۵-۱۱ شکل‌های پیچیده
۲۹۷	۵-۱۱-۱ ترکیباتی با لیگاندهای چنددندانه
۲۹۹	۵-۱۱-۲ ترکیبات کپسولی
۲۹۹	۵-۱۱-۳ مولکول‌های درشت‌حلقه
۳۰۲	۵-۱۱-۴ درشت‌حلقه‌های پلیمری
۳۰۲	۵-۱۱-۵ کریستال‌ها
۳۰۴	۵-۱۱-۶ نان‌ها
۳۰۴	۵-۱۲ مثال‌های حل‌شده
۳۱۰	خلاصه فصل پنجم
۳۱۰	خودآزمایی چهار فصل اول
۳۱۳	خودآزمایی تشریحی فصل پنجم
۳۱۵	فصل ششم: سینتیک و مکانیسم واکنش‌ها - ۱. لکس‌های فلز واسطه
۳۱۵	هدف کلی
۳۱۵	هدف‌های یادگیری
۳۱۶	مقدمه
۳۱۸	۶-۱ واکنش جایگزینی لیگاندی
۳۱۸	۶-۱-۱ کمپلکس‌های تغییرپذیر و بی‌اثر
۳۲۱	۶-۲ معادلات استوکیومتری و مکانیسم
۳۲۲	۶-۲-۱ انواع مکانیسم‌های جایگزینی
۳۲۴	۶-۲ پارامترهای فعال‌سازی
۳۲۷	۶-۴ واکنش‌های جایگزینی در کمپلکس‌های فلزی با ساختار هندسی چهاروجهی
۳۲۸	۶-۵ جایگزینی در کمپلکس‌های مسطح مربعی
۳۲۸	۶-۵-۱ معادلات سرعت، مکانیسم و واکنش کمپلکس‌های مسطح مربعی
۳۳۴	۶-۵-۲ اثر ترانس در کمپلکس‌های مسطح مربعی
۳۳۵	۶-۵-۳ تأثیر لیگاندهای ناظر
۳۳۷	۶-۵-۴ هسته‌دوستی لیگاندها
۳۴۰	۶-۶ جایگزینی و راسمیک‌شدن در کمپلکس‌های هشت‌وجهی
۳۴۰	۶-۶-۱ نقش حلال
۳۴۱	۶-۶-۲ واکنش جابه‌جایی حلال کوئوردینه شده (آب)
۳۴۴	۶-۶-۳ مکانیسم آیگن - ویلکینز
۳۴۸	۶-۶-۴ شیمی فضایی جایگزینی

- ۳۵۰ ۵-۶-۶ واکنش هیدرولیز کاتالیز شده با باز
- ۳۵۲ ۶-۶-۶ ایزومری شدن و راسمیک شدن کمپلکس های هشت وجهی
- ۳۵۵ ۷-۶ عوامل مؤثر بر واکنش های تفکیکی و تجمعی
- ۳۵۵ ۱-۷-۶ ازدحام فضایی لیگاندها
- ۳۵۶ ۲-۷-۶ تأثیر لیگاندهای واردشونده و ترک کننده
- ۳۵۶ ۸-۶ ثابت های پایداری ترکیبات کوئوردیناسیون
- ۳۵۸ ۹-۶ طبقه بندی آرلاند، چت و دیویس
- ۳۶۰ ۱۰-۶ طبقه بندی ابروینگ - ویلیامز
- ۳۶۴ ۱۱-۶ اثر کی لیت
- ۳۷۰ ۱۲-۶ راکش های انتقال الکترون
- ۳۷۰ ۱-۶ عوامل بازدارنده برای انتقال الکترون بین جایگاه های فلز
- ۳۷۳ ۲-۱۲-۶ مکانیسم قفسه داخلی
- ۳۸۰ ۳-۱۲-۶ مکانیسم شش خارجی
- ۳۸۷ ۴-۱۲-۶ انتقالات داینامیک الکترونی
- ۳۸۸ ۱۳-۶ مثال های حل شده
- ۳۹۲ خلاصه فصل ششم
- ۳۹۳ خودآزمایی چهارگزینه ای فصل ششم
- ۳۹۶ خودآزمایی تشریحی فصل ششم

- ۴۰۵ پاسخ نامه
- ۴۱۱ واژه نامه فارسی - انگلیسی
- ۴۱۵ پیوست
- ۴۱۵ جدول مشخصات بعضی از گروه های نقطه ای متداول
- ۴۳۵ منابع

پیشگفتار

درس شیمی معدنی پیشتر از جمله درس‌های مهم و کلیدی دوره کارشناسی ارشد شیمی است و با توجه به معنای طایف آن، لزوم در دسترس بودن کتابی مناسب که به زبانی ساده و همراه با مثال و تمرین‌های مرتبط، رشته تحریر درآمده باشد، به‌ویژه در ساختار آموزشی دانشگاه پیام‌نور، بیش از پیش احساس می‌شود. بر این اساس و با توجه به تجربه چندین ساله تدریس دروس معدنی دوره‌های کارشناسی و کارشناسی ارشد و نیز نوع و کیفیت مطالب ارائه‌شده در دوره کارشناسی، تصمیم گرفتیم که کتاب شیمی معدنی پیشرفته را برپایه نیازهای دانشجویان تحصیلات تکمیلی به زبانی ساده و روان تهیه کنیم و در این کار سعی بر این بوده است که از همفکری و راهنمایی همکاران محترم هم بهره‌مند شویم و نقطه‌نظرات آن‌ها را تا حد ممکن در این نوشتار در نظر بگیریم. سعی بر این بوده است که مطالب هر فصل از پایه و با ذکر مثال‌های ملموس آغاز و در ادامه موضوعات پیشرفته‌تر ارائه شوند. این کتاب در شش فصل نوشته شده است و در انتهای هر فصل تمرین‌هایی جهت درک عمیق‌تر مطالب ارائه‌شده و ارزیابی خواننده از خود، گنجانده شده است.

فصل اول، به معرفی عناصر تقارنی، گروه‌های نقطه‌ای، نمایش ماتریسی اعمال تقارنی، نمایش گروه‌ها، جدول مشخصات و تشکیل آن برای بعضی گروه‌ها اختصاص یافته است. البته بیشتر سعی شده است، که نکته‌های کلیدی و مهم به‌صورت کامل‌تر توضیح داده شوند و مطالب مرتبط با دوره کارشناسی به‌صورت مختصر مرور شوند. در فصل دوم، به کاربرد تقارن در تعیین اوربیتال‌های هیبریدی مناسب برای تشکیل پیوندهای σ و π و نیز پیش‌بینی ارتعاش‌های مولکولی و فعال بودن آن‌ها در طیف‌بینی زیرقرمز و رامان پرداخته شده و با حل مثال‌های مناسب

سعی شده است تا درک این مبحث آسان تر شود. فصل سوم، اختصاص به نظریه های پیوندی داشته و در آن نظریه های پیوند ظرفیت، میدان بلور، میدان لیگاند و اوربیتال مولکولی مورد بحث قرار گرفته است و مثال های زیادی برای کمپلکس هایی با آرایش های هندسی مختلف ارائه شده است. در بخش آخر این فصل هم پیوندهای $M=O, M-O-M, M \equiv N, M=N=M, M \equiv CR, M=CR_2$ و بررسی شده اند. فصل چهارم، به جملات طیفی و طیف الکترونی کمپلکس ها اختصاص دارد که در آن به تعیین جملات طیفی به روش راسل - ساندرز و فاکتورگیری از اسپین، شکافتگی جملات طیفی، طبقه بندی و تفسیر طیف های الکترونی کمپلکس های فلز واسطه و نمودارهای تانابه - سوگانو پرداخته شده است. در فصل پنجم، اعداد کوئوردیناسیون، شکل هندسی کمپلکس های کوئوردیناسیونی، نوآرایی درون پویایی کمپلکس ها و ایزومری معرفی و مورد بحث قرار می گیرند. در این فصل، به معرفی اعداد کوئوردیناسیون ۱ تا ۱۲ و نوآرایی درون پویایی کمپلکس های با اعداد کوئوردیناسیون ۴ تا ۹ پرداخته شده و در ادامه ایزومرهای ساختاری و فضایی با ذکر مثال هایی مورد بحث قرار گرفته اند. در آخر این بخش هم شکل های پیچیده مثل درشت حلقه ها و کاتنان ها معرفی شده اند. فصل ششم، به سینتیک و مکانیسم واکنش های کمپلکس های فلز واسطه اختصاص دارد که در آن در بخش اول به معرفی واکنش های جایگزینی در کمپلکس های چهاروجهی، مسطح مربعی و هشت وجهی و بررسی نقش عوامل مؤثر در این واکنش ها پرداخته شده و در ادامه واکنش های انتقال الکترون در کمپلکس های فلزی مورد بررسی قرار گرفته اند.

بر خود لازم می دانیم، از کلیه همکاران محترم که با ملاحظات سازنده خود ما را در نوشتن این کتاب یاری رساندند صمیمانه تشکر و قدر دانیم. همچنین، از مدیریت محترم تدوین و سایر همکاران گرامی گروه تدوین دانشگاه پیام نور به ویژه سرکار خانم خواجه پور که در کلیه مراحل تهیه این کتاب قبول زحمت نمودند، صمیمانه تشکر می کنیم. بی شک این نوشته علی رغم تلاش فراوان برای بی اشتباه بودن چه از نظر نوشتاری یا احتمالاً محتوایی خالی از لغزش نبوده و امیدواریم کلیه دانشجویان و استادان گرامی با ارائه نقطه نظرات و اظهار لطف خویش ما را از این خطاها و لغزش ها آگاه سازند تا در جهت رفع آن ها اقدام لازم را انجام دهیم.

با سپاس

لطفعلی سقطفروش - محمد حکیمی