



شیمی معدنی پیشرفته

تألیف:

دکتر محمد حکیمی

(عضو هیأت علمی دانشگاه پیام نور)

ویراستار:

دکتر لطفعلی سقطفروش

(عضو هیأت علمی دانشگاه پیام نور)

سرشناسه	:	حکیمی، محمد، ۱۳۴۴ -
عنوان و نام پدیدآور	:	شیمی معدنی پیشرفته/تالیف محمد حکیمی.
مشخصات نشر	:	تهران: دانش نگار؛ مشهد: ترجمان خرد، ۱۳۹۰.
مشخصات ظاهری	:	۴۰۸ص.: مصور، جدول، نمودار، واژگان.
شابک	:	۱۱۰۰۰۰ ریال - 978-964-2927-63-0
وضعیت فهرست‌نویسی	:	فیا
موضوع	:	شیمی معدنی
رده‌بندی کنگره	:	۱۳۹۰ ش ۸/۲/۵۱۷۵ QD۲۵
رده‌بندی دیویی	:	۵۴۶
شماره کتابشناسی ملی	:	۲۴۵۱۳۷۵

فرهیخته گرامی:

کپی کردن و یا تهیه فایل‌های pdf از تمام و یا قسمتی از کتاب تزییع آشکار حقوق مادی و معنوی ناشر و مؤلف است و انگیزه تالیف، ترجمه و نشر کتاب‌های جدید را در کشور از بین می‌برد. خواهشمند است در زمان خرید کتاب، از اصل بودن آن اطمینان حاصل نمایید.



شیمی معدنی پیشرفته

مؤلف: دکتر محمد حکیمی (عضو هیئت علمی دانشگاه پیام‌نور)

ویراستار: دکتر لطفعلی سقطفروش (عضو هیئت علمی دانشگاه پیام‌نور)

نوبت چاپ: اول

سال چاپ: ۱۳۹۰

شمارگان: ۱۰۰۰ نسخه

قیمت: ۱۱۰۰۰ تومان

چاپ و صحافی: فرنگاررنگ

شابک: ۹۷۸-۹۶۴-۲۹۲۷-۶۳-۰۰

تهران، انقلاب، خیابان منیری‌جاوید (اردیبهشت)، نبش وحید نظری، شماره ۱۴۲ - تلفکس: ۶۶۴۰۰۲۲۰ - ۶۶۴۰۰۱۴۴

این اثر مشمول قانون حمایت از حقوق مؤلفان، مصنفان و هنرمندان مصوب ۱۳۴۸ است، هر کس تمام یا قسمتی از این اثر را بدون اجازه ناشر، نشر یا پخش یا عرضه کند مورد پیگرد قانونی قرار خواهد گرفت.

فهرست

فهرست

پیشگفتار

فصل ۱ مقدمه‌ای بر مفاهیم پیشرفته در شیمی معدنی

- ۱-۱ شناسایی یون‌های فلزی
- ۱-۱-۱ فلزات رایج و غیررایج
- ۲-۱-۱ تعریف دوباره‌ای از عناصر رایج
- ۲-۱ فلزات در مولکول‌ها
- ۱-۲-۱ فلزات در جهان طبیعی
- ۲-۲-۱ فلزات در محیط‌های مصنوعی
- ۳-۲-۱ مفاهیم کلیدی در شیمی کوئوردیناسیون
- ۴-۲-۱ کمپلکس‌های طبیعی
- ۳-۱ یون‌های فلزی و نقش آن‌ها در حیات
- ۱-۳-۱ یون‌های فلزی در زیست‌شناسی
- ۲-۳-۱ انواع مولکول‌های آلی-فلزی زیستی
- ۴-۱ جنبه‌های تجاری
- ۱-۴-۱ کاربرد کمپلکس‌ها در داروسازی
- ۲-۴-۱ کاربرد کمپلکس‌ها در شیمی تجزیه
- ۳-۴-۱ استخراج فلزات
- ۴-۴-۱ کمپلکس‌های نانو
- ۵-۴-۱ آینده و نقش یون‌های فلزی در آن
- ۵-۱ راه پیش رو

فصل ۲ نمایش گروه‌های نقطه‌ای و جدول کاراکترها

- ۱-۲ مقدمه
- ۲-۲ ماتریس‌ها
- ۱-۲-۲ ضرب ماتریس‌ها
- ۲-۲-۲ ماتریس‌های قطعه‌بندی و ماتریس‌های ستونی
- ۳-۲-۲ کاراکتر ماتریس
- ۴-۲-۲ نمایش دستگاه معاملات چند مجهولی به صورت ضرب دو ماتریس
- ۳-۲ نمادهای ماتریسی برای عمل‌های تقارنی
- ۴-۲ نمایش گروه‌ها
- ۵-۲ جدول کاراکترها
- ۱-۵-۲ قضیه مهم تعامد
- ۲-۵-۲ قواعد به دست آمده از قضیه مهم تعامد
- ۳-۵-۲ بنانهادن جدول کاراکترها
- ۶-۲ نمایش‌های کاهش‌پذیر و کاهش آنها

فصل ۳ هیبریدی شدن اوربیتال‌های اتمی

۱-۳ مقدمه

۲-۳ الگوی هیبریدی شدن در تشکیل پیوندهای سیگما

۳-۳ الگوی هیبریدی شدن در تشکیل پیوند π

۴-۳ تمرین‌ها

فصل ۴ طیف‌سنجی ارتعاشی

۱-۴ مقدمه

۲-۴ محاسبه‌ی کاراکتر کل

۳-۴ شناسایی ارتعاش‌های فعال IR

۴-۴ شناسایی ارتعاش‌های فعال رامن

۵-۴ طیف‌های زیرقرمز رامن N_2F_2 ۶-۴ طیف‌های زیرقرمز و رامن BF_3 ۷-۴ طیف‌های رامن و زیرقرمز مولکول‌های AB_4 ۱-۷-۴ مولکول AB_4 چهاروجهی۲-۷-۴ مولکول‌های AB_4 مسطح مربعی۳-۷-۴ مولکول‌های AB_4 هرمی مربعی۴-۷-۴ مولکول AB_4 الاکلنگی۸-۴ مولکول هشت‌وجهی AB_6

۹-۴ طیف‌های الکترونی

۱۰-۴ تمرین‌ها

فصل ۵ شکل هندسی ترکیبات کوئوردیناسیون

۱-۵ مقدمه

۲-۵ عدد کوئوردیناسیون و شکل کمپلکس

۱-۲-۵ کوئوردیناسیون یک ML ۲-۲-۵ کوئوردیناسیون دو ML_2 ۳-۲-۵ کوئوردیناسیون سه ML_3 ۴-۲-۵ کوئوردیناسیون چهار ML_4 ۵-۲-۵ کوئوردیناسیون، پنج ML_5 ۶-۲-۵ کوئوردیناسیون شش ML_6 ۷-۲-۵ اعداد کوئوردیناسیون بالاتر ML_7 تا ML_9

۳-۵ عوامل مؤثر بر تعیین شکل

۱-۳-۵ ژنتیک فلزی-تأثیرات یون فلزی

۲-۳-۵ قالب‌بندی یک رابطه-تأثیرات لیگاندی

۳-۳-۵ کمپلکس‌های بوقلمون‌صفت

۴-۵ ایزومری-اثرات سه بعدی حقیقی

۱-۴-۵ ایزومرهای فضایی

۲-۴-۵ ایزومری ساختاری

۱۳۵	۴-۵ ایزومری فضایی: ایزومری موقعیت؛ ایزومری نوری
۱۴۰	۴-۵ ترجیح ایزومرها
۱۴۲	۵-۵ شکل‌های پیچیده
۱۴۲	۵-۵ ترکیباتی با لیگاندهای چنددندانه
۱۴۴	۵-۵ ترکیبات کپسولی
۱۴۸	۶-۵ تمرین‌ها

فصل ۶ نظریه اوربیتال مولکولی برای ترکیبات کوئوردیناسیون

۱۵۱	۶-۱ مقدمه
۱۵۳	۶-۲ کمپلکس‌های هشت‌وجهی
۱۵۳	۶-۲-۱ برهمکنش‌های σ ی فلز-لیگاند
۱۶۰	۶-۲-۲ برهمکنش‌های π ی فلز-لیگاند
۱۶۷	۶-۳ کمپلکس‌های چهاروجهی
۱۷۵	۶-۴ کمپلکس‌های اشکال هندسی دیگر
۱۷۹	۶-۵ حالت‌های اکسایش ظاهری
۱۸۰	۶-۶ تجربی
۱۸۳	۶-۷ تمرین‌ها

فصل ۷ نظریه میدان بلوری

۱۸۵	۷-۱ مقدمه
۱۸۶	۷-۲ تقارن و نظریه میدان بلوری
۱۸۷	۷-۳ شکافتگی در میدان بلوری
۱۹۷	۷-۴ کمپلکس‌های میدان ضعیف
۲۰۴	۷-۵ کمپلکس‌های میدان قوی
۲۱۵	۷-۶ کمپلکس‌های میدان میانه
۲۲۱	۷-۷ کمپلکس‌های غیر هشت‌وجهی
۲۲۱	۷-۷-۱ کمپلکس‌های چهاروجهی
۲۲۳	۷-۷-۲ کمپلکس‌های مسطح مربعی
۲۲۶	۷-۸ شیمی‌های فضایی دیگر
۲۲۷	۷-۹ نظریه میدان لیگاندی
۲۲۹	۷-۱۰ تمرین‌ها

فصل ۸ طیف الکترونی کمپلکس‌های فلزات واسطه

۲۳۱	۸-۱ مقدمه
۲۳۳	۸-۲ طیف‌های الکترونی کمپلکس‌های V^{III} و Ni^{II}
۲۴۰	۸-۳ گذارهای ممنوع اسپین
۲۴۱	۸-۴ اثر جفت شدگی اسپین-اوربیتال
۲۴۳	۸-۵ اثر یان-تیلر
۲۴۸	۸-۶ نقش برجسته‌های نواری
۲۵۱	۸-۷ شدت نوارها
۲۵۴	۸-۸ کمپلکس‌های هشت‌وجهی

۲۵۵	۹-۸ کمپلکس‌هایی با سایر شکل‌های هندسی
۲۵۶	۱۰-۸ طیف‌های انتقال بار
۲۵۶	۱-۱۰-۸ گروه ۱: گذارهای درون لیگاندی
۲۵۷	۲-۱۰-۸ گروه ۲: انتقال بار لیگاند به فلز (کاهش)
۲۵۸	۳-۱۰-۸ گروه ۳: انتقال بار فلز به لیگاند (اکسایش)
۲۶۰	۱۱-۸ نوارهای انتقال بار بین ظرفیتی
۲۶۲	۱۲-۸ سخن آخر
۲۶۲	۱۳-۸ تمرین‌ها

فصل ۹ تشکیل پیوند در ترکیبات کوئوردیناسیون

۲۶۵	۱-۹ مقدمه
۲۶۵	۲-۹ توابع موج اوربیتال‌های
۲۶۷	۳-۹ اثر میدان بلوری بر توابع موج
۲۶۸	۱-۳-۹ بحث کیفی
۲۷۰	۲-۳-۹ بحث کمی
۲۷۵	۴-۹ نظریه اوربیتال‌های مولکولی
۲۷۶	۱-۴-۹ اوربیتال‌های مولکولی در کمپلکس هشت‌وجهی
۲۸۱	۲-۴-۹ اوربیتال‌های مولکولی در چهاروجهی
۲۸۲	۳-۴-۹ اوربیتال‌های مولکولی کمپلکس‌های مسطح مربعی
۲۸۴	۴-۴-۹ کمپلکس‌های خاص
۲۸۸	۵-۹ مدل همپوشانی زاویه‌ای
۲۸۸	۱-۵-۹ انتگرال همپوشانی
۲۸۸	۲-۵-۹ انرژی اوربیتال‌های مولکولی
۲۸۹	۳-۵-۹ قاعده جمع‌پذیری خصلت‌ها
۲۸۹	۴-۵-۹ جدول‌هایی برای محاسبه پارامترهای همپوشانی زاویه‌ای
۲۹۲	۶-۹ تمرین‌ها

فصل ۱۰ پایداری ترکیبات کوئوردیناسیون

۲۹۵	۱-۱۰ مقدمه
۲۹۶	۲-۱۰ ثابت‌های پایداری
۲۹۷	۳-۱۰ تعیین ثابت‌های پایداری
۳۰۳	۴-۱۰ همبستگی‌های پایداری
۳۰۷	۵-۱۰ اثرات آماری و کینتی
۳۱۳	۶-۱۰ کمپلکس‌های جامد
۳۱۴	۷-۱۰ اثرات فضایی
۳۱۷	۸-۱۰ تمرین‌ها

فصل ۱۱ مکانیزم واکنش‌های کمپلکس‌های فلزات واسطه

۳۱۹	۱-۱۱ مقدمه
۳۱۹	۲-۱۱ جایگزینی لیگاندی: نکات کلی
۳۱۹	۱-۲-۱۱ کمپلکس‌های تغییرپذیر و بی‌اثر

۳۲۰	۲-۲-۱۱ معادلات استوکیومتری و مکانیزم
۳۲۰	۳-۲-۱۱ انواع مکانیزم‌های جایگزینی
۳۲۲	۴-۲-۱۱ پارامترهای فعال‌سازی
۳۲۳	۳-۱۱ جایگزینی در کمپلکس‌های سطح مربعی
۳۲۳	۱-۳-۱۱ معادلات سرعت، مکانیزم و اثر ترانس
۳۲۷	۲-۳-۱۱ هسته‌دوستی لیگاندها
۳۳۰	۴-۱۱ جایگزینی و راسمیک شدن در کمپلکس‌های هشت‌وجهی
۳۳۰	۱-۴-۱۱ تبادل آب
۳۳۲	۲-۴-۱۱ مکانیزم آیگن-ویلیکنز
۳۳۵	۳-۴-۱۱ شیمی فضایی جایگزینی
۳۳۶	۴-۴-۱۱ هیدرولیز کاتالیز شده با باز
۳۳۸	۵-۴-۱۱ ایزومری شدن و راسمیک شدن کمپلکس‌های هشت‌وجهی
۳۴۰	۵-۱۱ فرایندهای انتقال الکترون
۳۴۱	۱-۵-۱۱ مکانیزم لایه درونی
۳۴۴	۲-۵-۱۱ مکانیزم لایه بیرونی
۳۴۹	۶-۱۱ تمرین‌ها

فصل ۱۲ روش تهیه و شناسایی کمپلکس‌ها

۳۵۵	۱-۱۲ مقدمه
۳۵۵	۲-۱۲ تأثیرات جدول تناوبی
۳۵۶	۱-۲-۱۲ بلوک s: فلزات قلیایی و قلیایی خاکی
۳۵۶	۲-۲-۱۲ بلوک p: فلزات گروه اصلی
۳۵۷	۳-۲-۱۲ بلوک d: فلزات واسطه
۳۵۹	۴-۲-۱۲ بلوک f: فلزات واسطه داخلی (لانتانوئیدها و آکتینوئیدها)
۳۶۱	۵-۲-۱۲ ورای عناصر طبیعی
۳۶۲	۳-۱۲ واکنش‌هایی که لایه کونوردیناسیون را در بر می‌گیرند
۳۶۲	۱-۳-۱۲ واکنش استخلاف لیگاند در محلول آبی
۳۶۳	۴-۱۲ یافتن راه‌هایی جهت واداشتن کمپلکس‌ها به صحبت روش‌های تحقیقاتی
۳۶۴	۵-۱۲ روش‌های فیزیکی - روش‌ها و نتایج
۳۶۸	۶-۱۲ بررسی حیات کمپلکس‌ها - استفاده از روش‌های فیزیکی
۳۷۰	۱-۶-۱۲ عملکرد پیک - نشان دادن روش‌های فیزیکی انتخابی
۳۷۶	۲-۶-۱۲ رنگ و مجموعه‌های اسپکتروشیمیایی
۳۷۹	۳-۶-۱۲ خصلت مغناطیسی
۳۸۲	۷-۱۲ تمرین‌ها

۳۸۳	پیوست الف تقارن
۳۸۹	پیوست ب جدول‌های کاراکتر
۴۰۵	پیوست پ نمودارهای تانابه-سوگانو
۴۰۷	کتابنامه
۴۰۸	واژگان

پیشگفتار

در سال‌های اخیر مباحث پیشرفته شیمی معدنی که برای دانشجویان تحصیلات تکمیلی اهمیت دارد، گسترش یافته است. تدریس در مقاطع تحصیلات تکمیلی مستلزم وجود کتاب‌های مناسبی است که بتوان آن‌ها را به‌عنوان مرجع به دانشجویان معرفی نمود. مقالات و منابع خلاصه و فراوان موجود، به‌رغم همه مزایایی که دارند، نمی‌توان از آن‌ها به‌عنوان کتاب مرجع بهره برد. بر این اساس و با توجه به تجربه‌ی تدوین کتاب‌های شیمی معدنی ۱ و ۲ توسط مؤلف، ایده‌ی تألیف کتابی مناسب جهت درس شیمی معدنی پیشرفته همواره مد نظر بوده است. این گونه بود که پس از مساعی فراوان موفق به تألیف مکتوب، با بیانی ساده و روان به همراه تمرین‌ها و مثال‌های مفید، با عنایت به جنبه‌های پژوهشی و تحقیقی شدم. جهت انتخاب مناسب‌ترین موضوعات در تعیین فصل‌ها و محتوای آن، از هم‌فکری همکاران استفاده و تا حد امکان از توضیحات اضافی در متن خودداری شده است. مطالعه این کتاب مستلزم برخورداری از یک زمینه متوسط شیمی معدنی است، گرچه اطلاعات مقدماتی از شیمی آلی، شیمی تجزیه و شیمی فیزیک نیز لازم است. مطالب، از ساده تا پیشرفته در دوازده فصل در این کتاب گنجانده شده است که می‌تواند برای دانشجویان تحصیلات تکمیلی گرایش‌های مختلف شیمی مفید واقع شود. تمرین‌های انتهای هر فصل، بخش مکمل کتاب است تا خواننده بتواند به درک عمیقی از مطالب عنوان‌شده نایل آید.

فصل اول، مقدمه است که در آن توجه خاصی به خصوصیات عناصر و کاربرد ترکیبات معدنی مبذول گردیده است. در فصل دوم جدول‌های کاراکتر مورد بررسی و مطالعه قرار خواهد گرفت. در این قسمت، خواص ضرب نمایش‌های کاهش‌ناپذیر و سایر اطلاعات اضافی مفید به گونه‌ای نگارش یافته است که تا حد زیادی به‌طور مجزا قابل مطالعه باشد. برای یادآوری مبحث تقارن، در پایان فصل تمرین‌های مناسبی آورده شده است. همچنین روش تعیین گروه‌های نقطه‌ای در پیوست الف و جدول‌های کاراکتر در پیوست ب ارائه شده است. فصل سه و چهار به کاربردهای می‌پردازد. فصل سوم، مفهوم هیبریدی شدن را بر پایه نظریه گروه‌ها توصیف می‌کند. کاربرد جدول‌های کاراکتر در پیش‌بینی فعالیت گونه‌های ارتعاشی مولکول‌ها در IR و رaman، موضوع فصل چهارم است. در مورد شکل و اعداد کوئوردیناسیون، همچنین ایزومری آن‌ها در فصل پنجم بحث شده است. فصل‌های ششم تا نهم به ترتیب به نظریه اوربیتال مولکولی، نظریه میدان بلوری، طیف‌های الکترونی آرایش‌های d^n در میدان‌های ضعیف و قوی و تشکیل پیوند در ترکیبات اختصاص داده شده است.

نمودارهای نانا به‌سوگانو در پیوست پ گردآوری شده‌اند تا در صورت لزوم برای حل تمرین‌ها در دسترس بوده و مورد استفاده قرار گیرد. ترمودینامیک و سینتیک واکنش‌های معدنی، موضوع فصل‌های دهم و یازدهم است. فصل دوازدهم شامل روش‌های سنتز و شناسایی ترکیبات معدنی می‌شود. در این فصل دستگاه‌های جدیدی برای شناسایی ترکیبات معرفی شده است.

در پایان لازم می‌دانم از آقای دکتر لطفعلی سقط‌فروش که در ویراستاری این کتاب نهایت دقت و همکاری را مبذول داشته‌اند، قدردانی نمایم. به‌علاوه از مسؤولین محترم انتشارات دانش نگار و ترجمان خرد که امکان چاپ و نشر این کتاب را فراهم کرده‌اند، مراتب سپاس خود را ابراز می‌دارم. همچنین از دانشجویان و علاقه‌مندان علم شیمی که این کتاب را مطالعه می‌کنند، تقاضا می‌شود پیشنهادهای اصلاحی احتمالی را به این جانب متذکر شوند تا به خواست خداوند در چاپ‌های بعدی مورد استفاده قرار گیرد.

محمد حکیمی

دانشیار دانشگاه پیام نور

شهریور ۱۳۹۰