

A. F. WILLIAMS

CHEMIA NIEORGANICZNA

PODSTAWY TEORETYCZNE

Z angielskiego tłumaczyli

ANDRZEJ KUCZUMOW

MAREK MAJDAN

STANISŁAW RADZKI



W

WARSZAWA 1986

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE

SPIS TREŚCI

WSTĘP	13
1. MECHANIKA KWANTOWA I TEORIA ATOMU	17
1.1. Elementy mechaniki kwantowej	18
1.1.1. Atom wodoru	21
1.1.2. Spin i rachunek zaburzeń	27
1.1.3. Podsumowanie	33
1.2. Elementy teorii grup	34
1.2.1. Reprezentacje	34
1.2.2. Reprezentacje nieprzywiedlne	37
1.2.3. Iloczyny proste	38
1.2.4. Zastosowanie teorii grup w chemii kwantowej	38
1.2.5. Prawdopodobieństwa przejść	39
1.2.6. Degeneracja	41
1.2.7. Podsumowanie	42
1.3. Atomy wieloelektronowe	43
1.3.1. Odpychanie elektronów w ujęciu rachunku zaburzeń	46
1.3.2. Widma atomowe	49
1.3.3. *Efekty korelacji	51
1.3.4. Energia jonizacji i powinowactwo elektronowe	53
1.3.5. *Teoretyczne wyznaczanie orbitali atomowych	58
1.3.6. Podsumowanie	59
Literatura	60
Zadania	61
2. PODSTAWY TEORII ORBITALI MOLEKULARNYCH	63
2.1. Orbitale cząsteczkowe	63
2.1.1. Rozwiązanie równania Schrödingera dla cząsteczki	65
2.2. Heterojądrowe cząsteczki dwuatomowe	71
2.3. Dalsze zastosowania teorii orbitali molekularnych	75
2.3.1. Lokalizacja wiązań i hybrydyzacja	78
2.4. Wiązania wielokrotne	84
2.5. *Odpychanie elektronów	89
2.5.1. Energia korelacji	91
2.6. *Metody obliczeń w teorii MO	93
Literatura	94
Zadania	95

3.	DALSZE ZASTOSOWANIA TEORII ORBITALI MOLEKULARNYCH	97
3.1.	Proste cząsteczki wieloatomowe	97
3.1.1.	Cząsteczki typu ML_2	97
3.1.2.	Cząsteczki typu ML_3	101
3.1.3.	Energie orbitali cząsteczkowych	103
3.2.	Związki pierwiastków przejściowych	104
3.2.1.	Struktura elektronowa kompleksów oktaedrycznych	105
3.2.2.	Struktura elektronowa kompleksów typu $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$	107
3.2.3.	Kompleksy o koordynacji tetraedrycznej	113
3.2.4.	Kompleksy o koordynacji kwadratowej	115
3.2.5.	Inne typy koordynacji	117
3.2.6.	Udział orbitali f w wiązaniu	118
3.3.	Związki metaloorganiczne	118
3.3.1.	Karbonylki	120
3.3.2.	Związki analogiczne do karbonylków	121
3.3.3.	Kompleksy alkenowe	123
3.3.4.	Ferrocen	124
3.3.5.	Inne układy zawierające elektrony π	126
3.3.6.	Kompleksy z tlenem	126
3.3.7.	Nazewnictwo	127
3.3.8.	Cząsteczki „płynące”	128
3.4.	Związki z niedoborem elektronów	129
3.4.1.	Związki z właściwą liczbą elektronów	135
3.4.2.	Związki z nadmiarem elektronów	136
3.4.3.	Klastery z niedoborem elektronów	137
3.4.4.	Układy mostkowe	138
3.4.5.	Związki metaloorganiczne	138
3.4.6.	Niedobór elektronów — wnioski	140
3.5.	Struktura elektronowa ciał stałych	140
3.5.1.	Klasyfikacja ciał stałych	141
3.5.2.	Model pasmowy	143
3.5.3.	Właściwości fizyczne ciał stałych	145
3.5.4.	Półprzewodniki	146
3.5.5.	Spektroskopowe badania ciał stałych	147
3.5.6.	Jonowe ciała stałe	149
3.5.7.	Atomowe ciała stałe	149
3.5.8.	Ciała stałe o strukturze pasmowej	150
3.5.9.	Przykłady struktury elektronowej ciał stałych	152
3.5.10.	Związki międzywęzłowe	152
3.5.11.	Defekty i odstępstwa od stechiometrii w ciałach stałych	153
3.5.12.	Domieszki	154
3.5.13.	Struktury elektronowe ciał stałych zawierających defekty i zanieczyszczenia	155
3.5.14.	Uporządkowanie atomów w kryształach	156
3.5.15.	Przewidywanie struktury kryształów	158
3.5.16.	Ciecze, szkła i ciała bezpostaciowe	161
3.6.	Wiązania metal-metal	162
3.6.1.	Silne oddziaływania metal-metal	162
3.6.2.	Słabe oddziaływania metal-metal	165
3.7.	Oddziaływania międzycząsteczkowe	166
3.7.1.	Potencjały oddziaływań międzycząsteczkowych	166
3.7.2.	Siły van der Waalsa	167
3.7.3.	Kompleksy z przeniesieniem ładunku	169

3.7.4.	Wiązanie wodorowe	169
3.7.5.	Wpływ wiązania wodorowego na właściwości i strukturę związków	171
Literatura		172
Zadania		174
4. WIDMA ELEKTRONOWE I WŁAŚCIWOŚCI MAGNETYCZNE ZWIĄZKÓW NIEORGANICZNYCH		177
4.1.	Widma elektronowe	177
4.1.1.	Przejścia $d-d$	177
4.1.2.	Widma przeniesienia ładunku	187
4.1.3.	Widma elektronowe lantanowców i aktynowców	189
4.1.4.	Widma elektronowe związków pierwiastków grup głównych	191
4.1.5.	Czynność optyczna	192
4.1.6.	Zależność widm absorpcyjnych od polaryzacji wiązki pierwotnej	194
4.1.7.	Widma związków o mieszanej wartościowości	194
4.2.	Właściwości magnetyczne	196
4.2.1.	Orbitalny moment pędu	198
4.2.2.	Spinowy moment pędu	199
4.2.3.	Sprzężenie spinowo-orbitalne	200
4.2.4.	Ilościowe określanie właściwości paramagnetycznych	202
4.2.5.	Wymiana magnetyczna	204
4.2.6.	Kompleksy o zmiennych spinach	205
Literatura		206
Zadania		208
5. INNE WAŻNIEJSZE KONCEPCJE W CHEMII NIEORGANICZNEJ		210
5.1.	Inne modele wiązania chemicznego	210
5.1.1.	*Metoda X- α	210
5.1.2.	Teoria wiązań walencyjnych	212
5.1.3.	Jonowy model wiązania chemicznego	217
5.1.4.	Odpychanie par elektronowych na powłoce walencyjnej	225
5.2.	Rola termodynamiki w chemii nieorganicznej	231
5.2.1.	Ciepła tworzenia i energie wiązań	232
5.2.2.	Cykle termodynamiczne	233
5.2.3.	Efekty związane z entropią	235
5.2.4.	Termodynamika a widma	238
5.3.	Niektóre ważniejsze koncepcje chemii nieorganicznej	239
5.3.1.	Elektroujemność	240
5.3.2.	Kwasy i zasady	245
5.3.3.	Twardość i miękkość	247
5.3.4.	Liczby i stopnie utlenienia	253
5.3.5.	Wnioski	255
Literatura		256
Zadania		258
6. MECHANIZMY REAKCJI I REAKTYWNOŚĆ		261
6.1.	Reaktywność	262
6.1.1.	Entropia aktywacji	263
6.1.2.	Tworzenie i zrywanie wiązań	263
6.1.3.	Substancje nukleofilowe i elektrofilowe	264
6.1.4.	Reakcje chemiczne w ujęciu teorii MO	265

6.1.5.	Symetria w reakcjach chemicznych	266
6.1.6.	Korelacja orbitali	269
6.1.7.	Wnioski	271
6.2.	Analiza mechanizmów reakcji	273
6.2.1.	Reakcje ze zmianą w sferze koordynacyjnej	274
6.2.2.	Reakcje przeniesienia elektronów	279
6.2.3.	Rola ligandu mostkującego	283
6.2.4.	Czynniki sprzyjające mechanizmowi wewnątrz- bądź zewnątrzsferowemu	284
6.2.5.	Reakcje przeniesienia dwóch elektronów	284
6.2.6.	Komplementarne i niekomplementarne przeniesienie elektronów	285
6.2.7.	Reakcje przeniesienia atomu	286
6.3.	Wybrane zagadnienia	287
6.3.1.	Znaczenie symetrii orbitali w reakcjach	287
6.3.2.	Wpływ rozpuszczalnika	292
6.3.3.	Kataliza	295
6.3.4.	Efekty steryczne i stereochemia	300
6.3.5.	Reakcje w stanie stałym	303
6.3.6.	Fotochemia	307
Literatura		315
Zadania		317
7.	ZWIĘZŁY PRZEGLĄD WŁAŚCIWOŚCI ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH	319
7.1.	Energie orbitali	319
7.2.	Nakładanie się orbitali	323
7.3.	Pierwiastki grup głównych	325
7.4.	Pierwiastki przejściowe	339
7.4.1.	Jonowy opis pierwiastków 3d-elektronowych	340
7.4.2.	Teoria pola krystalicznego	342
7.4.3.	Pierwiastki 4d- i 5d-elektronowe	344
7.4.4.	Właściwości kwasowo-zasadowe	345
7.4.5.	Związki metaloorganiczne	346
7.4.6.	Reaktywność kompleksów metali przejściowych	347
7.5.	Lantanowce	348
7.6.	Aktynowce	350
7.7.	Podsumowanie	352
7.7.1.	Nieperiodyczność	353
Literatura		354
Zadania		355
8.	FIZYCZNE I SPEKTROSKOPOWE METODY BADANIA SUBSTANCJI NIEORGANICZNYCH	358
8.1.	Metody dyfrakcyjne	358
8.1.1.	Dyfrakcja neutronów i elektronów	360
8.2.	Spektroskopia elektronów	360
8.3.	Spektroskopia rentgenowska	363
8.4.	Spektroskopia oscylacyjna	363
8.5.	Spektroskopia mikrofalowa	365
8.6.	Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego	366
8.7.	Spektroskopia jądrowego rezonansu kwadrupolowego	368
8.8.	Spektroskopia Mössbauera	370
8.9.	Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego	372

8.9.1. Współczynnik giromagnetyczny	373
8.9.2. Sprężenie nadsubtelne	373
8.9.3. Układy z więcej niż jednym niesparowanym spinem	374
8.10. Spektroskopia mas	375
8.11. Wnioski	376
Literatura	379
Zadania	381
 UZUPEŁNIENIE 1	 383
U.1.1. Wybrane tablice z teorii grup	383
U.1.2. Iloczynny proste	387
Zadania	388
 UZUPEŁNIENIE 2	 390
U.2.1. Stosowane skróty, symbole i jednostki energii	390
 SKOROWIDZ	 392