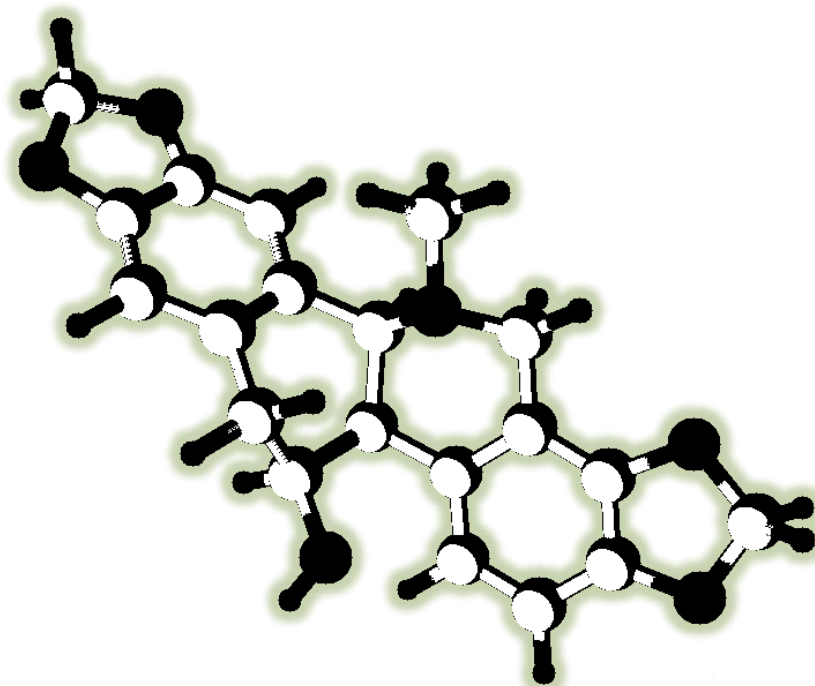


CHEMIA NIEORGANICZNA



BUDOWA ZWIĄZKÓW NIEORGANICZNYCH

Etap 0. i 1.

ZADANIE 1.

Budowa związków kompleksowych

Przestrzenną symetrię ułożenia związków kompleksowych można przewidzieć na podstawie liczby wyodrębnionych wszystkich izomerów tych związków. Rozważ następujące przykłady:

1. Związek kompleksowy NiCl_2X_2 (gdzie X oznacza np. fosfinę PH_3) występuje w postaci tylko jednego izomeru. Jakie jest przestrzenne ułożenie ligandów wokół jonu centralnego?
2. Związek kompleksowy $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ występuje w postaci dwóch izomerów. Jakie jest przestrzenne ułożenie ligandów wokół jonu centralnego? Jaki to typ izomerii?
3. Jakie przestrzenne ułożenia ligandów można teoretycznie przyjąć dla liczby koordynacyjnej 6 (zakładając, że jednakowe ligandy będą energetycznie równocenne)?
4. Kation kompleksowy $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ występuje w postaci dwóch izomerów. Jakie jest przestrzenne ułożenie ligandów wokół jonu centralnego? Jaki to typ izomerii?

ZADANIE 2.

Kompleks oktaedryczny

Cząsteczka obojętnego elektrycznie kompleksu platyny(IV): $\text{PtCl}_2\text{Br}_2(\text{NH}_3)_2$, ma symetrię oktaedryczną, typową dla liczby koordynacyjnej 6. Związek ten występuje w różnych odmianach izomerycznych. Podaj, jakie typy izomerii są możliwe dla tego połączenia i wymień wszystkie możliwe izomery. W rozwiązaniu tego zadania może pomóc zbudowanie prostych modeli przestrzennych $\text{PtCl}_2\text{Br}_2(\text{NH}_3)_2$.

ZADANIE 3.

Stereochemia związków nieorganicznych

Stosunkowo powszechny jest sąd, że chemia związków organicznych jest nauką o wielkocząsteczkowych skomplikowanych układach przestrzennych, zaś związki nieorganiczne to zwykle układy złożone z prostych jonów. Wiele jednak innych pierwiastków tworzy połączenia, na przykład z tlenem, których budowa przestrzenna jest złożona. Twoim zadaniem będzie określenie budowy przestrzennej występujących w fazie stałej następujących połączeń chemicznych boru i fosforu z tlenem:



Atomy boru we wszystkich połączeniach mają liczbę koordynacyjną równą 3, zaś atomy fosforu mają w swoich połączeniach liczbę koordynacyjną równą 4.

ZADANIE 4.**Struktura metali**

W kryształach metali atomy powiązane są ze sobą poprzez wiązania metaliczne. Około 70% metali krystalizuje w postaci struktur utworzonych na zasadzie najgęstszego ułożenia (upakowania) kul. W strukturach tych, atomy metalu, traktowane jak kuliste cząstki stykające się ze sobą, wypełniają przestrzeń w ponad 70%, a każda kula otoczona jest przez 12 innych (liczba koordynacyjna wynosi 12). Struktury takie można zbudować poprzez odpowiednie ułożenie na sobie tak zwanych warstw heksagonalnych, czyli warstw utworzonych przez kule najgęściej upakowane na płaszczyźnie (patrz rysunek).

Jedna z prostszych struktur najgęstszego upakowania, regularna płasko centrowana, występuje w kryształach miedzi oraz srebra. Komórka elementarna ma kształt sześciianu i zawiera atomy metalu zlokalizowane w wierzchołkach oraz na środkach wszystkich ścian.

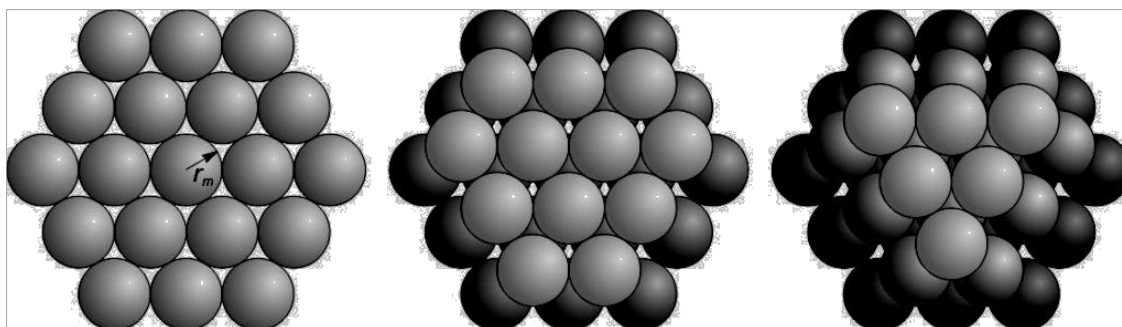
Polecenia:

- Naszkić strukturę sieci krystalicznej Cu i Ag.
- Oblicz objętości komórki elementarnej dla kryształów Cu i Ag (w nm³).
- Oblicz odległości pomiędzy sąsiednimi atomami w sieci i określ w nm promień metaliczny r_m tych pierwiastków.

Gęstość miedzi i srebra wynosi odpowiednio 8,96 i 10,50 g/cm³.

Masy molowe [g·mol⁻¹]: Ag – 107,87 Cu – 63,55

Liczba Avogadro: $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

**ZADANIE 5.****Struktura kryształów jonowych**

W kryształach jonowych kationy i aniony są powiązane ze sobą dzięki oddziaływaniom elektrostatycznym. Oddziaływania te nie są ukierunkowane i nie ulegają wysyceniu, dlatego struktura kryształu w dużej mierze zależy od stosunku promieni jonowych anionu, r_A i kationu, r_K . Im stosunek ten jest bliższy jedności, tym liczba koordynacyjna (liczba anionów bezpośrednio związanych z kationem) jest większa, jak obrazują to podane niżej relacje.

dla $r_K / r_A > 0,732$ liczba koordynacyjna = 8

dla $0,414 < r_K / r_A < 0,732$ liczba koordynacyjna = 6

dla $0,225 < r_K / r_A < 0,414$ liczba koordynacyjna = 4

dla $0,155 < r_K / r_A < 0,225$ liczba koordynacyjna = 3

Zakładając wartości promienia jonowego: 0,102 nm (dla Na⁺), 0,167 nm (dla Cs⁺), 0,181 nm (dla Cl⁻), określ liczbę koordynacyjną i naszkicuj strukturę sieci kryształów jonowych NaCl i CsCl.

ZADANIE 6.**Dyfraktometria proszkowa**

Podstawą dyfraktometrii rentgenowskiej jest zjawisko dyfrakcji promieni rentgenowskich na sieci krystalicznej. „Odbicie” promieni X następuje na skutek interferencji promieniowania wzbudzonego na poszczególnych atomach ciała krystalicznego i dlatego nazywane jest odbiciem interferencyjnym. Zachodzi ono od zespołu równoległych płaszczyzn sieciowych (h k l) o odległości międzypłaszczyznowej d_{hkl} .

Warunek dyfrakcji promieni rentgenowskich na sieci krystalicznej opisuje równanie Braggów – Wulfa: $n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta$.

Korzystając z tego równania, znając długość fali λ i odległości międzypłaszczyznowe d_{hkl} , można obliczyć kąty odbicia θ (liczba n nosi nazwę rzędu odbicia i może przyjmować wartości kolejnych liczb całkowitych 1, 2, ...). Odległości międzypłaszczyznowe d_{hkl} są ściśle związane z parametrami komórki elementarnej i na przykład dla układu tetragonalnego zależność ta jest następująca (tzw. równanie kwadratowe):

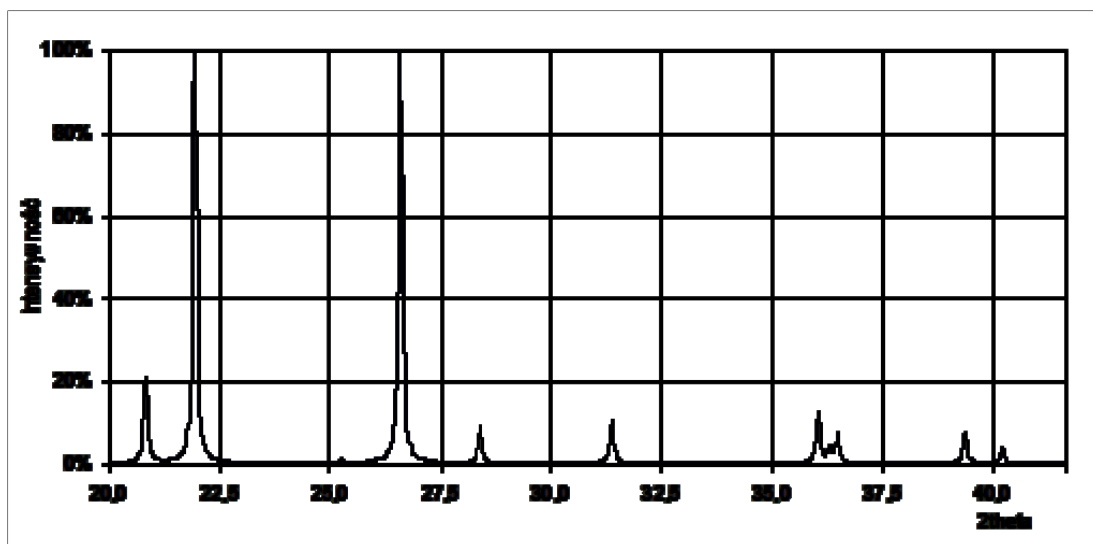
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

gdzie a i c – parametry komórki elementarnej.

Dyfraktometria rentgenowska jest techniką umożliwiającą badania szerokiego zakresu materiałów, głównie w postaci ciał stałych. Podstawowymi obszarami zastosowań tej techniki jest analiza jakościowa i ilościowa materiałów polikrystalicznych oraz badania strukturalne.

Polecenia:

- Wyznacz odległość między płaszczyznami (1 1 1), wiedząc, że promieniowanie rentgenowskie o długości fali $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ daje refleks drugiego rzędu pod kątem $\theta = 55,4^\circ$.
- Na poniższym rysunku przedstawiono dyfraktogram proszkowy (promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$ o długości fali $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) próbki A otrzymanej po ogrzaniu bezpostaciowej krzemionki do temperatury 1500°C i powolnym jej ochłodzeniu do temperatury pokojowej.



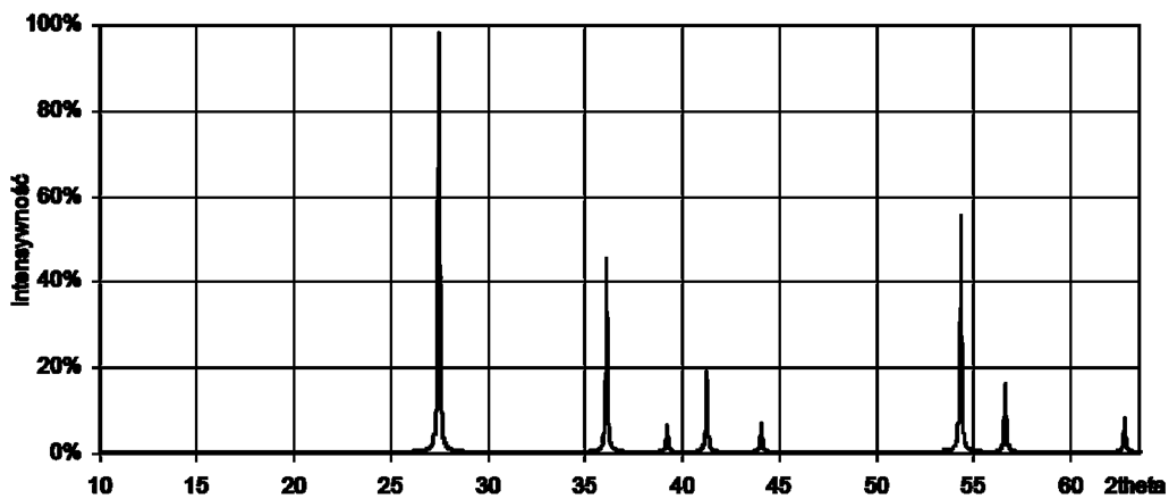
Zidentyfikuj fazy krystaliczne wchodzące w skład próbki A korzystając z zamieszczonych poniżej stabelaryzowanych danych wzorców rentgenowskich trzech odmian polimorficznych dwutlenku krzemu.

Kwarc, odmiana heksagonalna								
d [Å]	4,267	3,348	2,460	2,285	2,241	2,130	1,984	1,823
Intensywność [%]	16	100	9	8	4	6	4	13
(h k l)	(1 0 0)	(1 0 1)	(1 1 0)	(1 0 2)	(1 1 1)	(2 0 0)	(2 0 1)	(1 1 2)

Krystobalit, odmiana tetragonalna								
d [Å]	4,055	3,517	3,140	2,847	2,486	2,473	2,342	2,225
Intensywność [%]	100	1	8	9	13	4	1	1
(h k l)	(1 0 1)	(1 1 0)	(1 1 1)	(1 0 2)	(2 0 0)	(1 1 2)	(2 0 1)	(2 1 0)

Stizowit, odmiana tetragonalna								
d [Å]	2,957	2,247	2,088	1,980	1,868	1,529	1,478	1,333
Intensywność [%]	100	22	1	38	12	37	11	7
(h k l)	(1 1 0)	(0 1 1)	(0 2 0)	(1 1 1)	(1 2 0)	(1 2 1)	(2 2 0)	(0 0 2)

- c) Jedną z odmian polimorficznych dwutlenku tytanu jest rutyl, który jest izotopowy (izostrukturalny) z stizowitem. Wyznacz parametry sieciowe oraz objętość komórki elementarnej rutylu na podstawie obrazu dyfrakcyjnego przedstawionego poniżej.



Uwaga: Położenia refleksów należy wyznaczyć z dokładnością do $\pm 0,1^\circ$.

ZADANIE 7.**Zastosowanie spektroskopii rotacyjnej do wyznaczania długości wiązania w cząsteczce dwuatomowej**

Absorpcyjna spektroskopia rotacyjna polega na badaniu oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z zakresu mikrofal z rotującymi cząsteczkami w fazie gazowej (w fazie ciekłej rotacje są zahamowane). Najprostszym przykładem jest cząsteczka dwuatomowa, przedstawionym schematycznie na poniższym rysunku, która wykonuje ruch obrotowy wokół swojego środka masy. Cząsteczka musi mieć trwały elektryczny moment dipolowy aby mogła nastąpić absorpcja kwantu promieniowania elektromagnetycznego o odpowiedniej energii prowadząca do jej wzbudzenia na wyższy poziom rotacyjny. Podobnie jak w np. w spektroskopii oscylacyjnej i elektronowej dozwolone są tylko ściśle określone stany (poziomy) energetyczne. Energia przejść rotacyjnych jest znacznie mniejsza niż oscylacyjnych (spektroskopia IR) i elektronowych (spektroskopia UV-VIS), ale większa niż przejść związanych ze zjawiskiem magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR). W najprostszym modelu tzw. rotatora sztywnego, przyjmujemy, że długość wiązania R jest stała, tzn. nie zależy od energii rotacji. Rozwiązanie równania Schrödingera dla takiego modelu prowadzi do wzoru na energię E_J dozwolonych stanów rotacyjnych cząsteczki dwuatomowej. Są one numerowane kolejnymi wartościami kwantowej liczby rotacyjnej, $J = 0, 1, 2, 3, \dots$: $E_J = BJ(J + 1)$, gdzie B – tzw. stała rotacyjna (ma wymiar energii). Stała rotacyjna B jest związana z parametrami cząsteczki relacją:

$$B = \frac{\hbar^2}{2\mu R}$$

gdzie μ – masa zredukowana cząsteczki, R – długość wiązania. Tak zwana reguła wyboru dla absorpcyjnych przejść rotacyjnych stanowi, że efektywnie może nastąpić tylko wzbudzenie na sąsiedni poziom rotacyjny, czyli $\Delta J = 1$. Przejścia absorpcyjne, dla których $\Delta J > 1$, nie następują – mówimy, że są to tzw. przejścia wzbronione. Położenia pików w widmie rotacyjnym wyraża się zwykle w jednostkach liczby falowej stosowanej tradycyjnie w spektroskopii rotacyjnej i oscylacyjnej. Zależność między energią a liczbą falową dana jest wzorem: $E = hc\tilde{\nu}$.

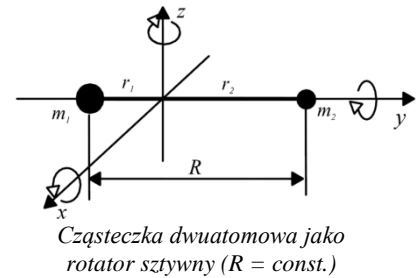
Polecenia:

- Narysuj diagram poziomów rotacyjnych podając energie kilku najniższych poziomów przyjmując stałą rotacyjną B jako jednostkę. Zaznacz strzałkami dozwolone przejścia.
- W widmie rotacyjnym $^1\text{H}^{79}\text{Br}$ wystąpiły m.in. dwa sąsiadujące piki o liczbach falowych $\tilde{\nu}_1 = 5070 \text{ m}^{-1}$ i $\tilde{\nu}_2 = 6760 \text{ m}^{-1}$. Oblicz długość wiązania w tej cząsteczce.
- Zarejestrowano także widmo podstawionej izotopowo odmiany bromowodoru D^{79}Br i stwierdzono występowanie w nim m.in. dwóch sąsiadujących pików o liczbach falowych $\tilde{\nu}_3 = 1720 \text{ m}^{-1}$ i $\tilde{\nu}_4 = 2580 \text{ m}^{-1}$. Wykonaj obliczenia i odpowiedz jak wpływa podstawienie izotopowe na długość wiązania w cząsteczce bromowodoru.

Dane:

izotop	$M [\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$
^1H	1,01
^2H	2,01
^{79}Br	78,91

$$h = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \quad \hbar = h / 2\pi \quad c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m/s} \quad N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$



Etap 3.

ZADANIE 8.

Zastosowanie spektroskopii rotacyjnej do wyznaczania elektrycznego momentu dipolowego cząsteczki dwuatomowej

Absorpcyjna spektroskopia rotacyjna polega na badaniu oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z zakresu mikrofal z rotującymi cząsteczkami w fazie gazowej. Cząsteczka musi mieć trwały elektryczny moment dipolowy aby mogła nastąpić absorpcja kwantu promieniowania elektromagnetycznego o odpowiedniej energii prowadząca do jej wzbudzenia na wyższy poziom rotacyjny.

W najprostszym modelu cząsteczki dwuatomowej jako tzw. rotatora sztywnego, przyjmujemy, że długość wiązania R jest stała, tzn. nie zależy od energii rotacji. Rozwiązanie równania Schrödingera dla takiego modelu prowadzi do wzoru na energię E_J dozwolonych stanów rotacyjnych. Są one numerowane kolejnymi wartościami kwantowej liczby rotacyjnej, $J = 0, 1, 2, 3, \dots$:

$$E_J = BJ(J + 1)$$

gdzie B – stała rotacyjna (ma wymiar energii).

Tak zwana reguła wyboru dla absorpcyjnych przejść rotacyjnych stanowi, że efektywnie może nastąpić tylko wzbudzenie na sąsiedni poziom rotacyjny, czyli $\Delta J = 1$. Przejścia absorpcyjne, dla których $\Delta J > 1$, nie następują – mówimy, że są to tzw. przejścia wzbronione.

Położenia pików w widmie rotacyjnym wyraża się zwykle w jednostkach liczby falowej stosowanej tradycyjnie w spektroskopii rotacyjnej i oscylacyjnej. Zależność między energią a liczbą falową dana jest wzorem:

$$E = hc\tilde{\nu}$$

W celu wyznaczenia wartości elektrycznego momentu dipolowego wykorzystuje się tzw. efekt Starka polegający na rozszczepieniu poziomów rotacyjnych pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. Poziom numerowany liczbą kwantową J ulega rozszczepieniu na $J+1$ podpoziomów, numerowanych liczbami kwantowymi $M_J = 0, 1, 2, \dots, J$. Energia podpoziomu opisanego liczbami kwantowymi J, M_J dana jest wzorem $E_{J,M_J} = E_J + \Delta E_{J,M_J}$, a zatem jest równa sumie energii nierozszczepionego poziomu E_J i poprawki zależnej od wartości elektrycznego momentu dipolowego μ i natężenia pola ϵ :

$$\Delta E_{J,M_J} = \frac{\mu^2 \epsilon^2}{2B} \cdot \frac{J(J+1) - 3M_J^2}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)}$$

Zmodyfikowana reguła wyboru stanowi, że przejścia absorpcyjne między poziomami są dozwolone jeśli $\Delta J = 1$ oraz $\Delta M_J = -1$ lub 0 lub 1 .

Polecenia:

- Narysuj diagram poziomów rotacyjnych (w nieobecności zewnętrznego pola elektrycznego) i podaj energie 6 najniższych poziomów przyjmując stałą rotacyjną B jako jednostkę. Zaznacz strzałkami dozwolone przejścia.
- W absorpcyjnym widmie rotacyjnym fluorowodoru HF wystąpiły m.in. dwa sąsiadujące piki o liczbach falowych $\tilde{\nu}_1 = 8210 \text{ m}^{-1}$ i $\tilde{\nu}_2 = 12315 \text{ m}^{-1}$. Oblicz wartość stałej rotacyjnej B . Podaj, które poziomy ulegają wzbudzeniu w wyniku absorpcji kwantów promieniowania o podanych liczbach falowych.

- c) Zarejestrowano widmo HF w obecności pola elektrycznego o natężeniu $\varepsilon = 2 \cdot 10^5 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$. Stwierdzono, że pik $\tilde{\nu}_1$ uległ rozszczepieniu na 5 linii. Wyjaśnij to rysując diagram odpowiednich podpoziomów rotacyjnych i zaznaczając strzałkami dozwolone przejścia a następnie obliczając poprawki $\Delta E_{J,M}$ na energie podpoziomów i poprawki $\Delta \Delta E_{J,M,J}$ na energie dozwolonych przejść. Poprawki podaj przyjmując jako jednostkę

$$L = \frac{\mu^2 \varepsilon^2}{2B}$$

która ma wymiar energii.

- d) Różnica liczb falowych skrajnych linii utworzonych w wyniku rozszczepienia piku $\tilde{\nu}_1$ wyniosła $\Delta \tilde{\nu}_1 = 0,003244 \text{ m}^{-1}$. Oblicz wartość elektrycznego momentu dipolowego cząsteczki HF.

Dane: $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$,
 $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m/s}$