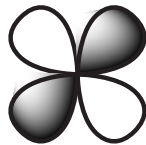
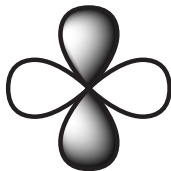
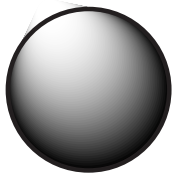


# Orbitaly, VSEPR

Rezonanční struktury, atomové a molekulové orbitaly, hybridizace, určování tvaru molekuly pomocí teorie VSEPR, úvod do symetrie molekul, dipólový moment

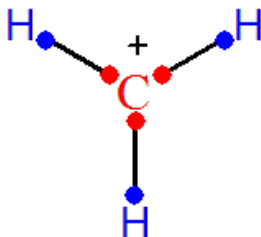
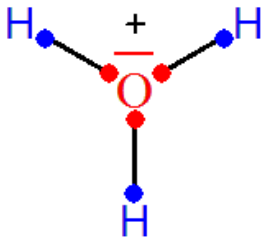
Zdeněk Moravec, hugo@chemi.muni.cz

2. listopadu 2017



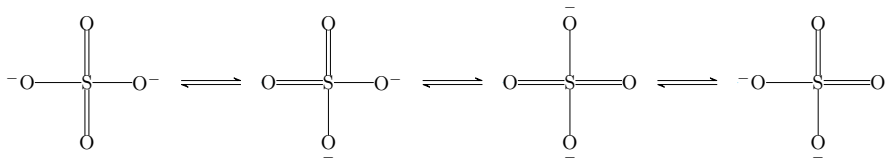
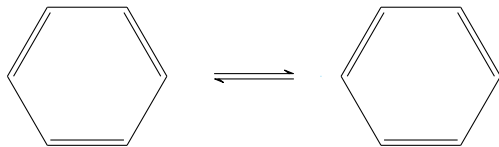
# Formální náboj

- ▶ Rozdíl mezi počtem valenčních elektronů ve volném atomu a valenčních elektronů ve vázaném atomu.
- ▶ Záporný náboj je umístěn na nejelektronegativnějším atomu.
- ▶ Součet formálních nábojů všech atomů v molekule je roven jejímu náboji.
- ▶  $\text{H}_3\text{O}^+$ : H: 0; O:  $6-5=+1$
- ▶  $\text{CH}_3^+$ : H: 0; C:  $4-3=+1$



# Rezonanční struktury

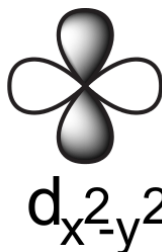
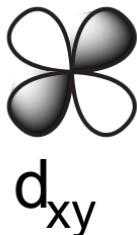
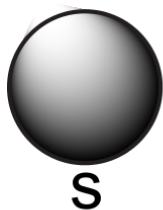
- ▶ Popisují polohu elektronů v molekulách.
- ▶ Vyjadřují jednotlivé limitní stavy.



- ▶ Funkce popisující prostorové rozložení pravděpodobnosti výskytu elektronu.
- ▶ Orbitaly jsou popsány třemi kvantovými čísly.
  - ▶ Hlavní kvantové číslo ( $n$ ) - popisuje příslušnost orbitalu do elektronové slupky – velikost orbitalu. Nabývá hodnot větších než 0.
  - ▶ Vedlejší kvantové číslo ( $l$ ) - popisuje tvar orbitalu. Často se používá označení pomocí písmen: s, p, d, f, g, h, ... Nabývá hodnot v intervalu  $< 0, n - 1 >$ .
  - ▶ Magnetické kvantové číslo ( $m$ ) - popisuje prostorovou orientaci orbitalu. Nabývá hodnot v intervalu  $< -l; l >$ .
  - ▶ Spinové kvantové číslo ( $s$ ) - nepopisuje orbital, ale spin elektronu v orbitalu. Nabývá hodnot  $\pm \frac{1}{2}$ .
- ▶ **Nodální rovina** - rovina, kde je pravděpodobnost výskytu elektronu nulová, vlnová funkce orbitalu mění při průchodu touto rovinou znaménko.

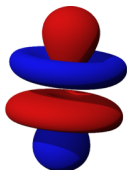
# Atomové orbitaly

- ▶ Orbital s - kulově symetrický, magnetické číslo je vždy rovno 0. Tyto orbitaly mají  $n - 1$  kulových nodálních ploch.
- ▶ Orbital p - středově symetrický tvar, skládající se ze dvou laloků. V místě spojení laloků je nodální plocha, kde vlnová funkce popisující orbital mění znaménko. Magnetické kvantové číslo pro orbital p nabývá hodnot: -1, 0, 1.
- ▶ Orbital d - existuje pět typů orbitalů d, tři meziosé, jejichž laloky leží mezi osami souřadného systému -  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  a  $d_{zy}$ . Orbital  $d_{x^2-y^2}$  má čtyři laloky umístěné v osách x a y. Poslední orbital,  $d_{z^2}$  má dva laloky umístěné v ose z a prstenec, ležící v rovině xy.

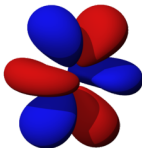


# Atomové orbitaly

- ▶ Orbital f - existuje sedm degenerovaných orbitalů typu f. Tyto orbitaly jsou obsazovány elektrony až u vnitřně přechodných prvků.



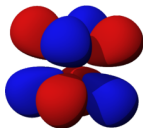
$m = 0$



$m = +1$



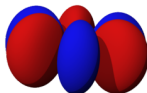
$m = -1$



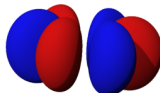
$m = +2$



$m = -2$



$m = +3$



$m = -3$

[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:F\\_orbital.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:F_orbital.png)

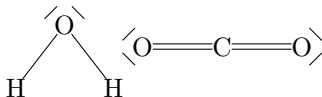
Autor: A2569875

# Molekulové orbitály

- ▶ Teorie LCAO-MO - Linear Combination of Atomic Orbitals - Molecular Orbital.
- ▶ Molekulové orbitály vznikají lineární kombinací atomových orbitalů.
- ▶ Kombinací dvou AO vznikají dva MO - vazebný a protivazebný. Protivazebné orbitály se označují hvězdičkou, např.  $\sigma^*$ .
- ▶ Aby byl překryv úspěšný musí mít vlnové funkce orbitalů v místě překryvu stejná znaménka.
- ▶ Protivazebný orbital má o jednu nodální plochu více než vazebný a pokud je obsazen elektronovým párem, snižuje řád vazby o jedna. Obsazený vazebný orbital naopak řád vazby zvyšuje.
- ▶ Vazba  $\sigma$  - vzniká osovým překryvem orbitalů.
- ▶ Vazba  $\pi$  - vzniká bočným překryvem orbitalů, je přítomna v násobných vazbách.
- ▶ Vazba  $\delta$  - vzniká překryvem všech čtyř laloků d-orbitalu, je přítomna ve čtverné vazbě např. v  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ .

# Řád vazby

- ▶ Řád vazby popisuje počet elektronových párů, které tvoří vazbu mezi atomy.
- ▶ Lze jej odvodit z Lewisovského vzorce molekuly nebo z diagramu MO.



- ▶ Řád vazby lze spočítat z počtu elektronů ve vazebných a protivazebných orbitalech.
- ▶ 
$$RV = \frac{\text{vazebne elektrony} - \text{protivazebne elektrony}}{2}$$
- ▶ Neobsazené molekulové orbitály neovlivňují ani řád vazby, ani energii systému.



# Hybridizace

- ▶ Hybridizace atomových orbitalů — proces energetického mísení a směrového vyrovnání atomových orbitalů daného atomu
- ▶ Počet hybridních orbitalů odpovídá počtu mísených atomových orbitalů

Hybridizace	Geometrie molekuly
sp	lineární
sp <sup>2</sup>	rovnostranný trojúhelník
sp <sup>3</sup>	tetraedr
d <sup>2</sup> sp <sup>3</sup>	oktaedr
dsp <sup>2</sup>	čtverec
dsp <sup>3</sup>	trigonální bipyramida čtvercová pyramida

- ▶ **Valence Shell Electron Pair Repulsion**
- ▶ Tvar molekuly určíme na základě rozmístění elektronových párů v okolí centrálního atomu tak, aby jejich vzájemné odpuzování bylo co nejmenší.
- ▶ Tento model je vhodný převážně pro sloučeniny nepřechodných prvků.
- ▶ Uvažujeme pouze nevazebné elektronové páry -  $n$  a vazebné elektronové páry  $\sigma$ .
- ▶ **Základní pravidla VSEPRu**
  1. Elektronové páry centrálního atomu se v prostoru rozmístí tak, aby byly co nejdále od sebe a měly minimální energii.
  2. Nevazebný elektronový pár odpuzuje ostatní elektronové páry nejvíce, odpuzování vazebných elektronových párů je slabší a klesá v pořadí trojná vazba > dvojná vazba > jednoduchá vazba.
  3. Tvar molekuly je dán pouze polohou vazebných elektronových párů.

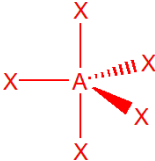
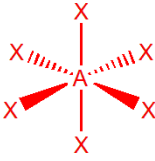
# VSEPR

## Výchozí tvary

Počet elektronových párů	Tvar	
2	lineární	$X-A-X$
3	trojúhelník	
4	tetraedr	

# VSEPR

## Výchozí tvary

Počet elektronových párů	Tvar	
5	trigonální bipyramida	
6	oktaedr	

# VSEPR

Dva elektronové páry na centrálním atomu

Pokud centrální atom (A) nese dva elektronové páry, je tvar molekuly vždy lineární. Pokud jsou oba vazebné (X), označujeme molekulu jako AX<sub>2</sub>, pokud je jeden nevazebný (E), označení je AXE.

---

AX<sub>2</sub>



Tvar: lineární;  $\angle XAX = 180^\circ$ ; Příklad: CO<sub>2</sub>, BeF<sub>2</sub>

---

AXE

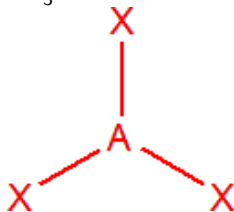


Tvar: lineární;  $\angle EAX = 180^\circ$ ; Příklad: CO

# VSEPR

Tři elektronové páry na centrálním atomu

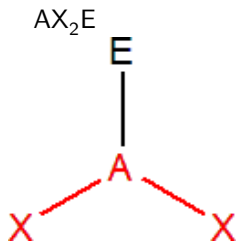
$AX_3$



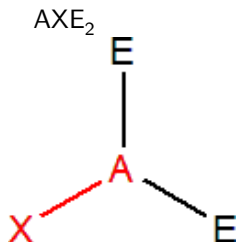
Tvar: rovnostranný trojúhelník;  $\angle XAX = 120^\circ$  Příklad:  $BCl_3$

# VSEPR

Tři elektronové páry na centrálním atomu



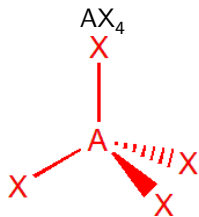
Tvar: lomený;  $\angle XAX < 120^\circ$  Příklad: SO<sub>2</sub>



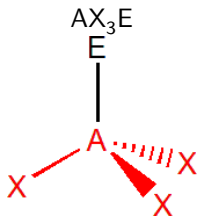
Tvar: lineární; Příklad: O<sub>2</sub>

# VSEPR

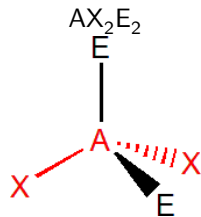
Čtyři elektronové páry na centrálním atomu



Tvar: tetraedr  
 $\angle XAX = 109.5^\circ$   
Příklad:  $SO_4^{2-}$



trigonální pyramida  
 $\angle XAX < 109.5^\circ$   
 $PH_3$

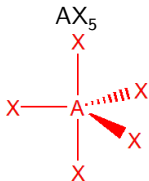


lomený  
 $\angle XAX \ll 109.5^\circ$   
 $SeBr_2$



# VSEPR

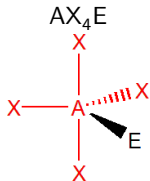
Pět elektronových párů na centrálním atomu



Tvar: trigonální  
bipyramida

$$\angle XAX = 90^\circ \text{ a } 120^\circ$$

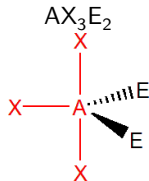
Příklad:  $\text{AsF}_5$



houpačka

$$\angle XAX < 90^\circ \text{ a } < 120^\circ$$

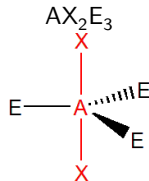
$\text{SeH}_4$



tvar T

$$\angle XAX = 90^\circ$$

$\text{ICl}_3$



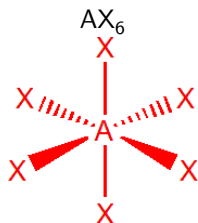
lineární

$$\angle XAX = 180^\circ$$

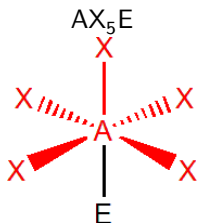
$\text{BrF}_2^-$

# VSEPR

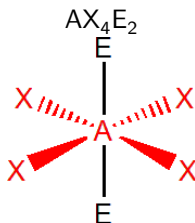
Šest elektronových párů na centrálním atomu



Tvar: oktaedr  
 $\angle XAX = 90^\circ$   
Příklad:  $SF_6$



čtvercová pyramida  
 $\angle XAX < 90^\circ$   
 $IF_5$



čtverec  
 $\angle XAX = 90^\circ$   
 $XeF_4$

# Symetrie molekul

- ▶ **Operace symetrie** - geometrická operace, jejímž provedením dostaneme objekt do polohy nerozlišitelné od výchozí.
- ▶ **Prvek symetrie** - body, jejichž poloha se v průběhu provádění operace symetrie nemění.
- ▶ U molekul existuje pět prvků symetrie.

Operace symetrie	Symbol	Prvek symetrie
Identita	$E$	Celý objekt
Rotace	$C_n$	Rotační osa
Zrcadlení	$\sigma$	Rovina symetrie
Inverze	$i$	Střed symetrie
Nevlastní osa	$S_n$	Rotačně-reflexní osa

# Dipólový moment

- ▶ Vektor popisující rozložení elektrického náboje v molekule.
- ▶ Výsledný dipólmoment získáme vektorovým součtem dipólmomentů jednotlivých vazeb.

