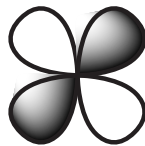
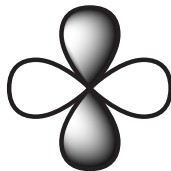
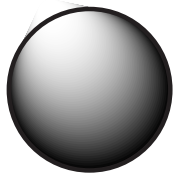


Orbitaly, VSEPR

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

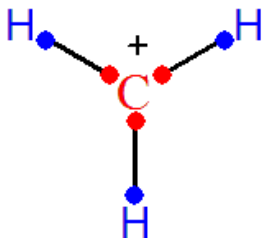
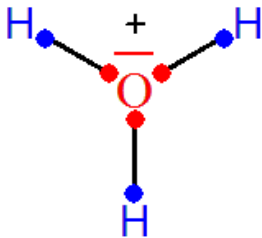
Zdeněk Moravec, hugo@chemi.muni.cz

16. listopadu 2017



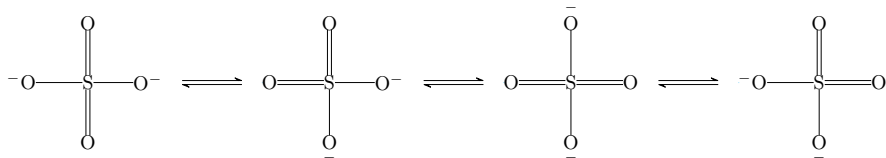
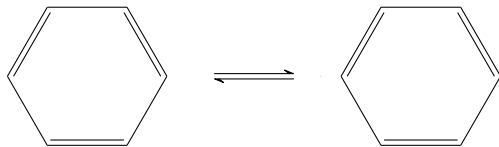
Formální náboj

- ▶ 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.
- ▶ H_3O^+ : H: 0; O: $6-5=+1$
- ▶ CH_3^+ : H: 0; C: $4-3=+1$



Rezonanční struktury

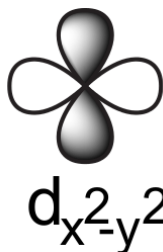
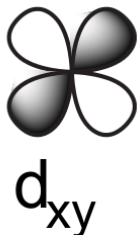
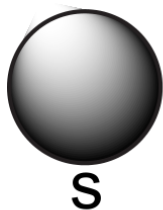
- ▶ Popisují polohu elektronů v molekulách.
- ▶ Vyjadřují jednotlivé limitní stavy.



- ▶ 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.

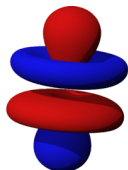
Atomové orbitaly

- ▶ 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.

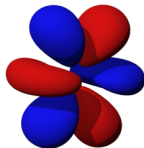


Atomové orbitaly

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



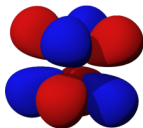
$m = 0$



$m = +1$



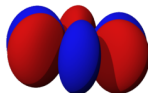
$m = -1$



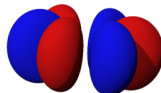
$m = +2$



$m = -2$



$m = +3$



$m = -3$

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:F_orbital.png

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. σ^* .
- ▶ 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 σ - vzniká osovým překryvem orbitalů.
- ▶ Vazba π - vzniká bočným překryvem orbitalů, je přítomna v násobných vazbách.
- ▶ Vazba δ - vzniká překryvem všech čtyř laloků d-orbitalu, je přítomna ve čtverné vazbě např. v $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$.

Molekulové orbitály



$\sigma_u^* 2p_z$



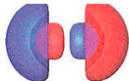
$\pi_g^* 2p_x 2p_y$



$\pi_u 2p_x 2p_y$



$\sigma_g 2p_z$



$\sigma_u^* 2s$



$\sigma_g 2s$

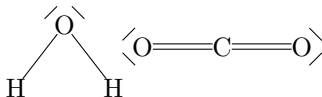
Molekulové orbitály v O_2

Zdroj: <https://commons.wikimedia.org/>

Autor: Tem5psu

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 ²	rovnostranný trojúhelník
sp ³	tetraedr
d ² sp ³	oktaedr
dsp ²	čtverec
dsp ³	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 σ .
- ▶ **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 AX₂, pokud je jeden nevazebný (E), označení je AXE.

AX₂



Tvar: lineární; $\angle XAX = 180^\circ$; Příklad: CO₂, BeF₂

AXE

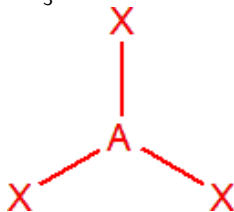


Tvar: lineární; $\angle EAX = 180^\circ$; Příklad: CO

VSEPR

Tři elektronové páry na centrálním atomu

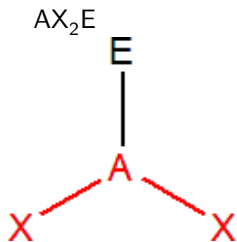
AX_3



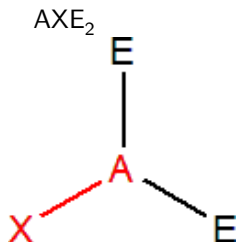
Tvar: rovnostranný trojúhelník; $\angle XAX = 120^\circ$ Příklad: BCl_3

VSEPR

Tři elektronové páry na centrálním atomu



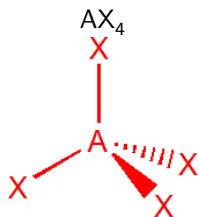
Tvar: lomený; $\angle XAX < 120^\circ$ Příklad: SO₂



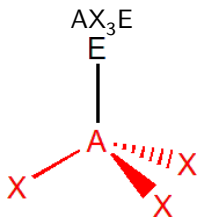
Tvar: lineární; Příklad: O₂

VSEPR

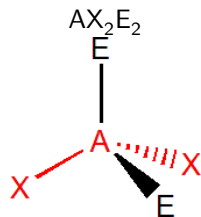
Čtyři elektronové páry na centrálním atomu



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



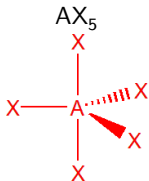
trigonální pyramida
 $\angle XAX < 109.5^\circ$
 PH_3



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

VSEPR

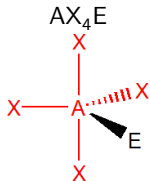
Pět elektronových párů na centrálním atomu



Tvar: trigonální
bipyramida

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

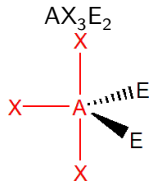
Příklad: AsF_5



houpačka

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

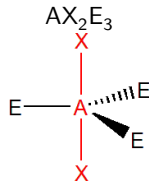
SeH_4



tvar T

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

ICl_3



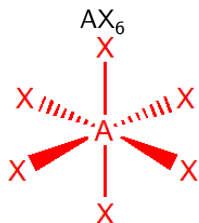
lineární

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

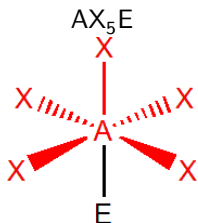
BrF_2^-

VSEPR

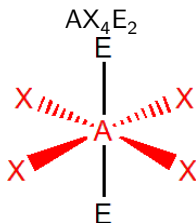
Šest elektronových párů na centrálním atomu



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	σ	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.

