

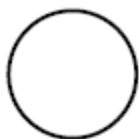
10. Molekulové orbitály dvouatomových molekul – řešení

K nastudování: <https://is.muni.cz/do/1499/el/estud/prif/js09/molekuly/web/index.html>

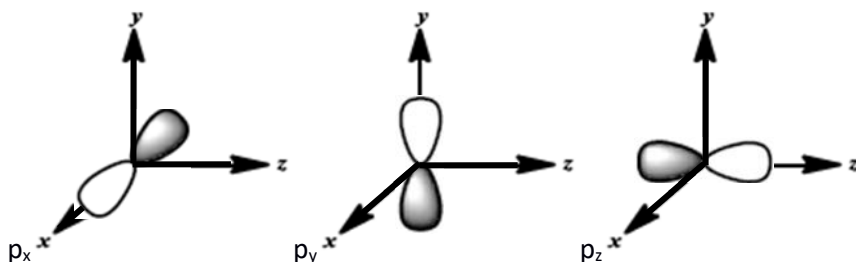
1. Do souřadného systému znázorněte izoplochy příslušející AO s, p a d. Jaká je degenerace těchto orbitalů, nejsou-li ve vázaném stavu?

Řešení:

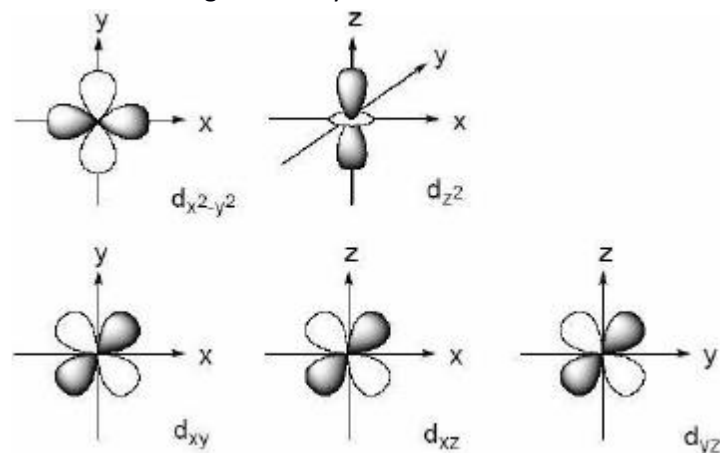
Orbital s – nedegenerovaný



Orbital p – 3x degenerovaný



Orbital d – 5x degenerovaný



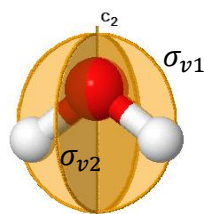
2. Najděte všechny prvky symetrie v molekule vody a rozhodněte, zda jsou vůči nim symetrické (S) nebo antisymetrické (AS)

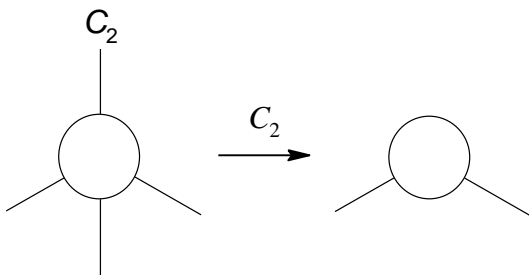
(i) valenční AO kyslíku.

Řešení:

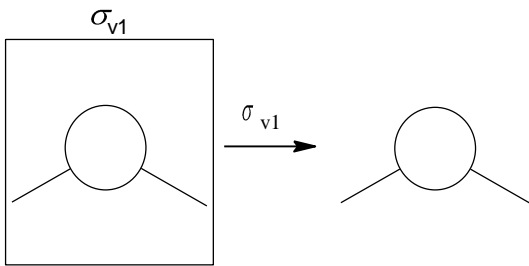
prvky symetrie v molekule vody:

identita E , 1 dvoučetná rotační osa symetrie C_2 , 2 vertikální roviny symetrie σ_{v1} a σ_{v2}

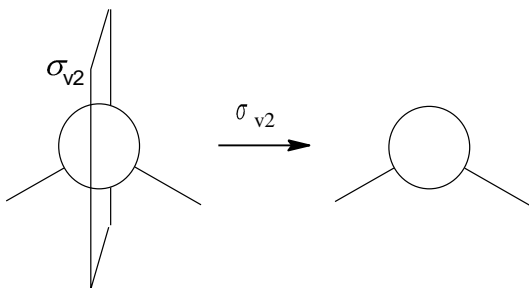




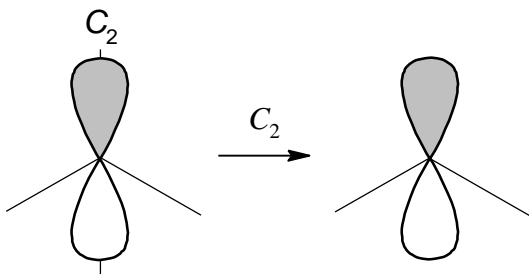
orbital 2s kyslíku symetrický vůči C_2



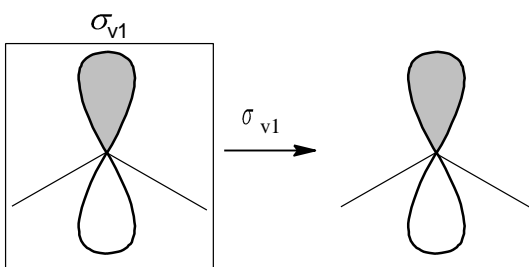
orbital 2s kyslíku symetrický vůči σ_{v1}



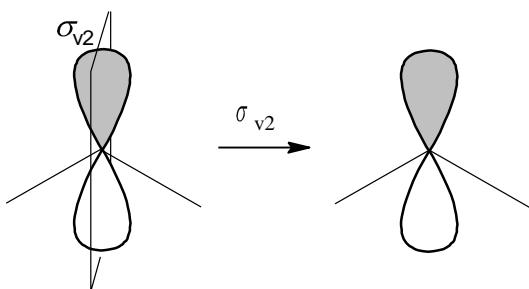
orbital 2s kyslíku symetrický vůči σ_{v2}



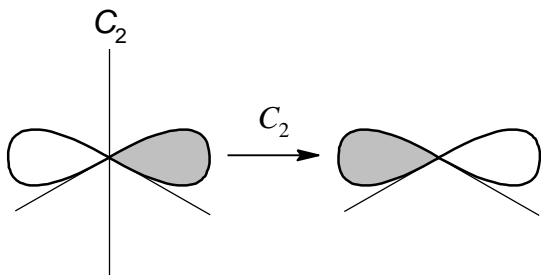
orbital $2p_z$ kyslíku symetrický vůči C_2



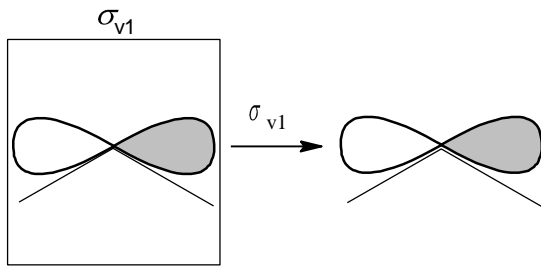
orbital $2p_z$ kyslíku symetrický vůči σ_{v1}



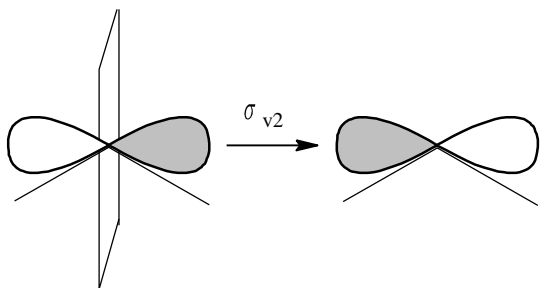
orbital $2p_z$ kyslíku symetrický vůči σ_{v2}



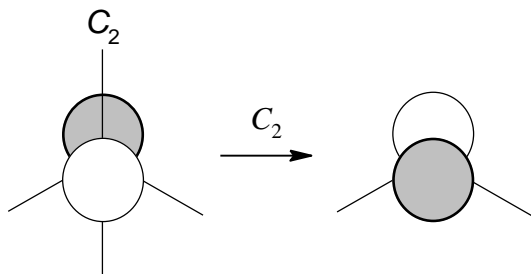
orbital $2p_x$ kyslíku antisymetrický vůči C_2



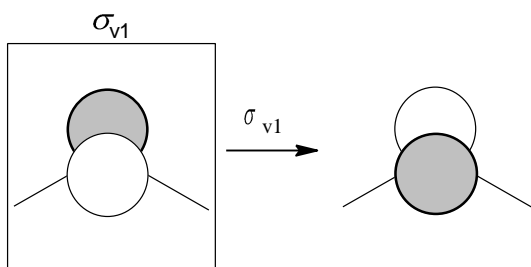
orbital $2p_x$ kyslíku symetrický vůči σ_{v1}



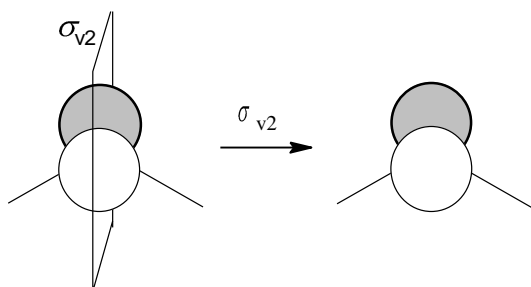
orbital $2p_x$ kyslíku antisymetrický vůči σ_{v2}



orbital $2p_y$ kyslíku antisymetrický vůči C_2



orbital $2p_y$ kyslíku antisymetrický vůči σ_{v1}

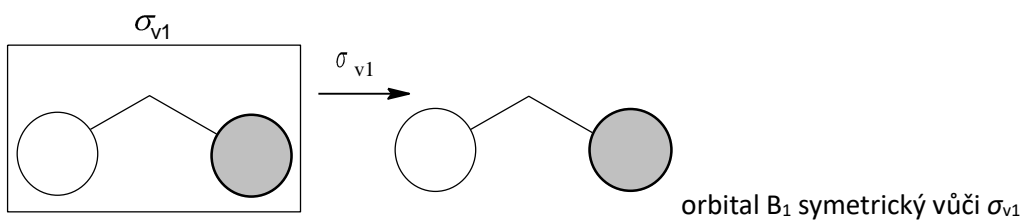
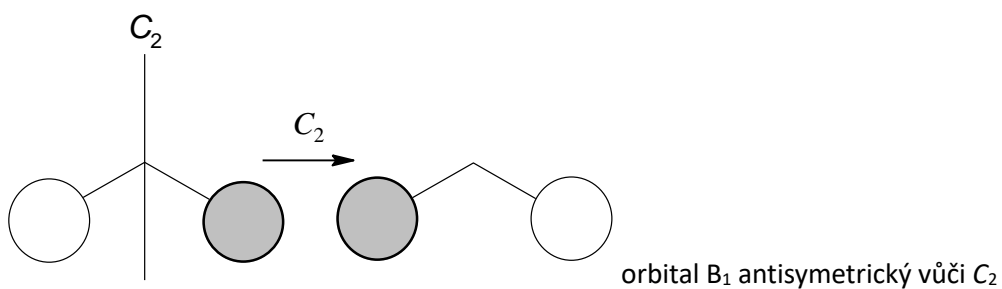
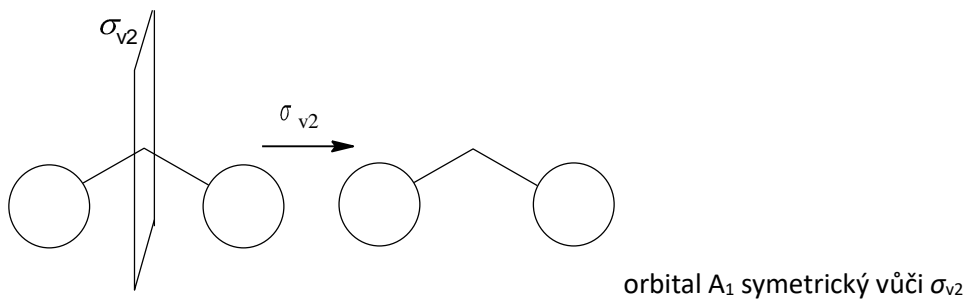
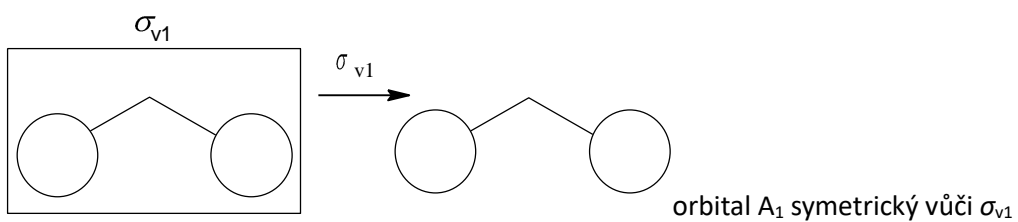
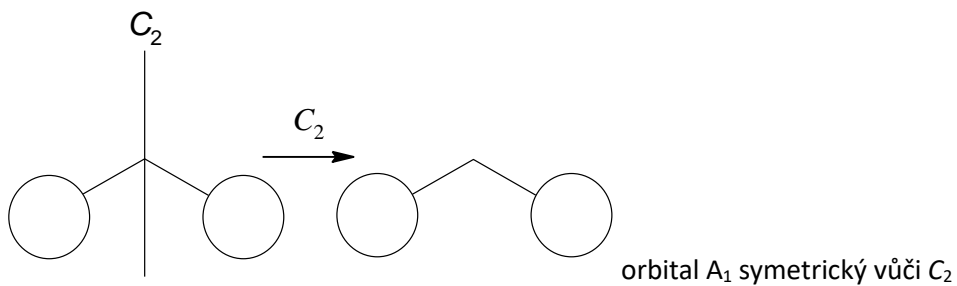
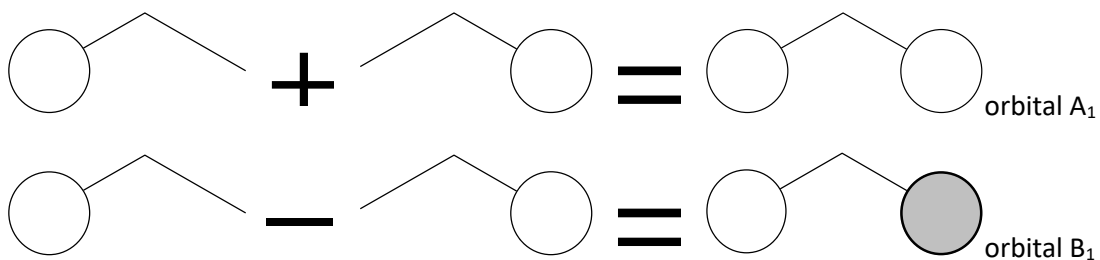


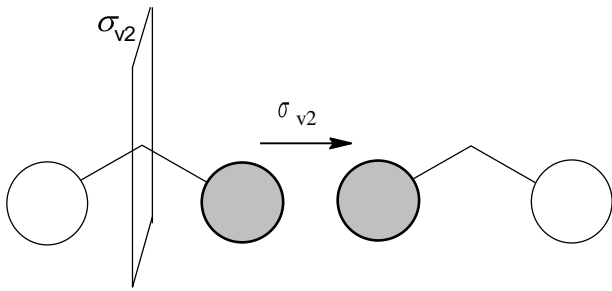
orbital $2p_y$ kyslíku symetrický vůči σ_{v2}

(ii) orbitály vzniklé kombinací AO vodíku.

Řešení:

Kombinací 2 AO orbitalů vodíku (1s) vznikají 2 různé MO:





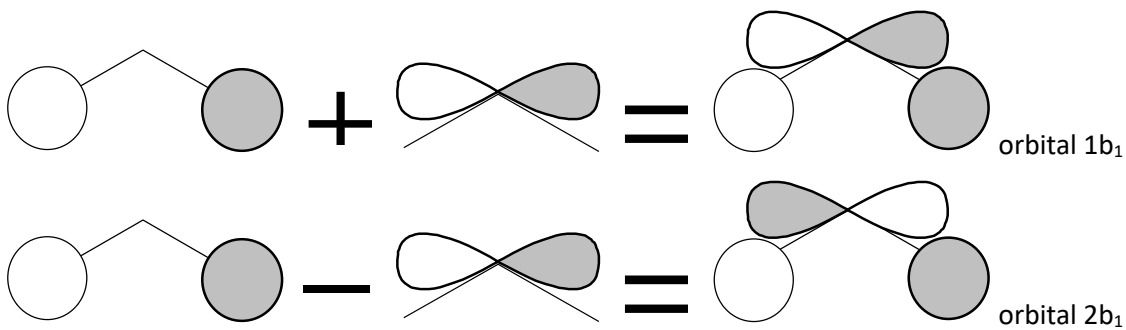
orbital B_1 symetrický vůči σ_{v2}

(iii) Určete, které valenční orbitály kyslíku lze kombinovat s orbitály vzniklými kombinací AO vodíku.

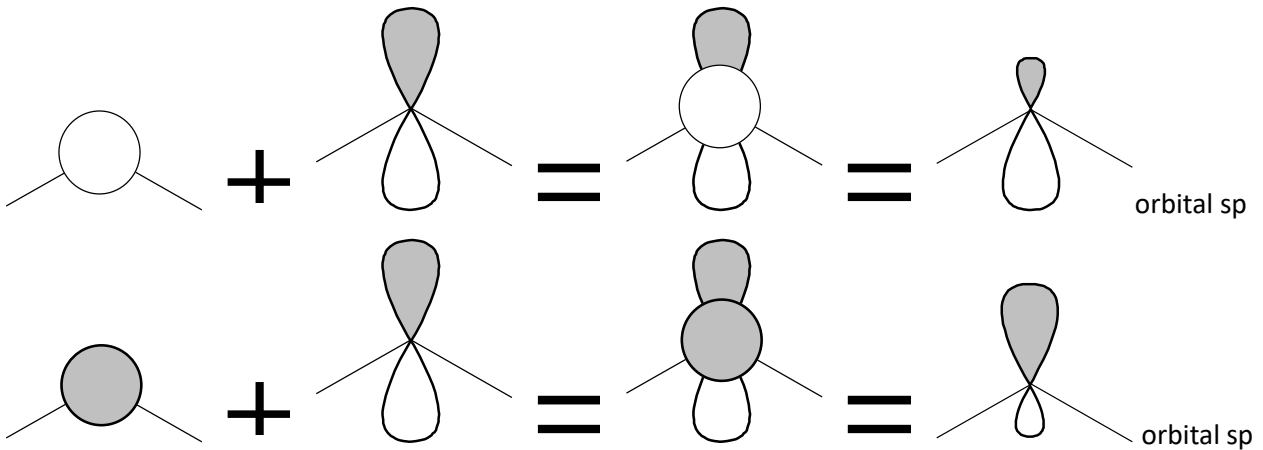
Řešení:

Kombinovat lze ty orbitály, které mají stejnou symetrii vůči prvkům symetrie molekuly vody:

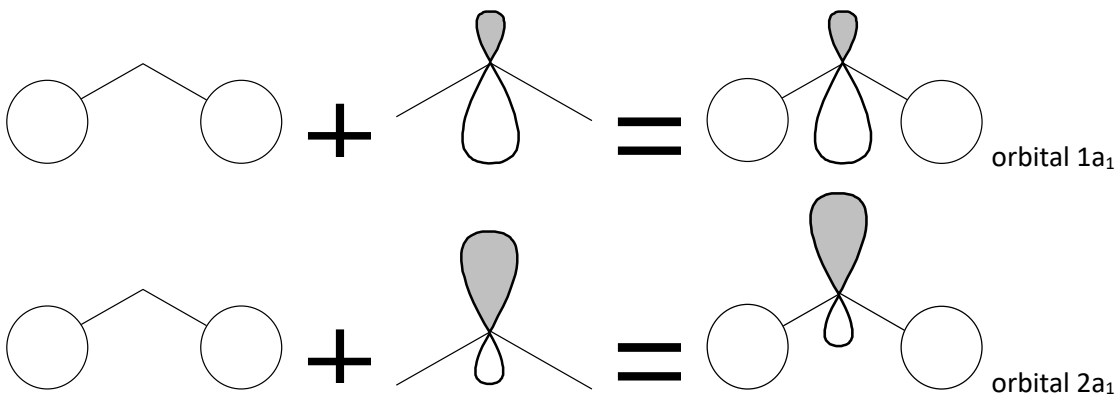
1.) Orbitály $2p_x$ a B_1 se kombinují za vzniku vazebného MO $1b_1$ a antivazebného MO $2b_1$:

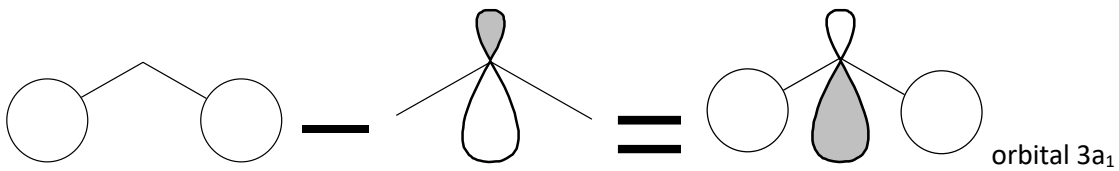


2.) Orbitály $2s$ a $2p_z$ se kombinují za vzniku 2 hybridních orbitalů sp :



Ty se potom kombinují s orbitalem A_1 za vzniku vazebných MO $1a_1$, $2a_1$ a antivazebného MO $3a_1$:

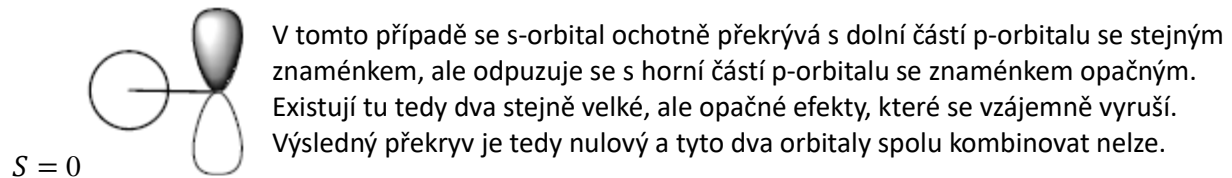
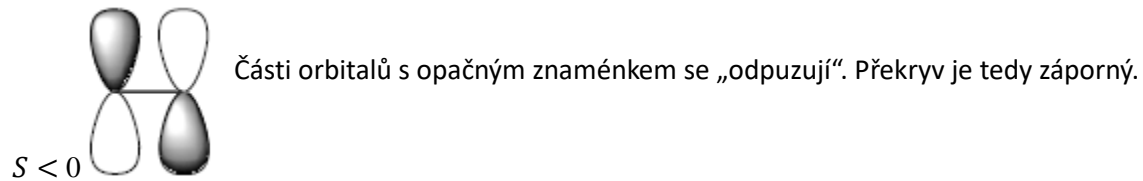
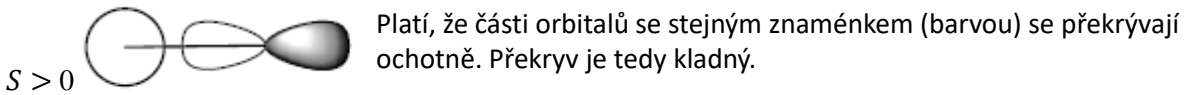




3.) Orbital $2p_y$ nelze kombinovat ani s orbitalem A_1 , ani s orbitalem B_1 . Vzniká z něj ne vazebný MO $1b_2$.

3. Určete, v jakém případě se jedná o kladný ($S > 0$), záporný ($S < 0$), případně nulový překryv ($S = 0$)?

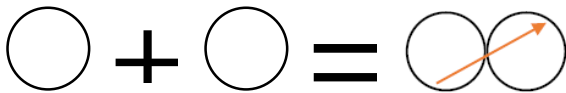
Řešení:



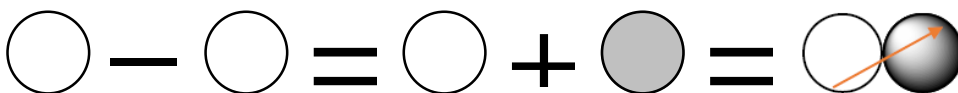
4. Určete, jaké MO vzniknou (tj. σ nebo π), určete jejich symetrii (S nebo AS) vůči středové souměrnosti se středem v centru vazby a přiřaďte jim správné nálepky symetrie (tj. „g“ nebo „u“), interagují-li spolu

(i) 2 identické orbitály s na různých centrech.

Řešení:



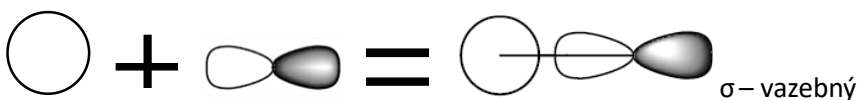
K interakci AO dochází na spojnici jader. \Rightarrow orbital σ
vazebný orbital \Rightarrow bez *
symetrický vůči středu symetrie \Rightarrow dolní index „g“ } orbital σ_g



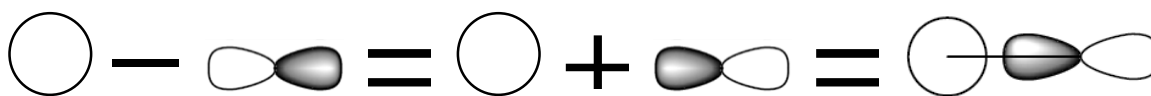
K interakci AO dochází na spojnici jader. \Rightarrow orbital σ
antivazebný orbital \Rightarrow *
antisymetrický vůči středu symetrie \Rightarrow dolní index „u“ } orbital σ_u^*

(ii) orbital s na jednom centru a orbital p na druhém centru, tak že laloky orbitalu p leží na spojnici jader.

Řešení:



K interakci AO dochází na spojnici jader. \Rightarrow orbital σ
 vazebný orbital \Rightarrow bez *
 ani symetrický, ani antisymetrický vůči středu symetrie. \Rightarrow bez dolního indexu „g“ nebo „u“



K interakci AO dochází na spojnici jader. \Rightarrow orbital σ
 antivazebný orbital \Rightarrow *
 ani symetrický, ani antisymetrický vůči středu symetrie. \Rightarrow bez dolního indexu „g“ nebo „u“

(iii) 2 identické orbitály p na různých centrech, tak že laloky obou orbitalů p leží na spojnici jader.

Řešení:



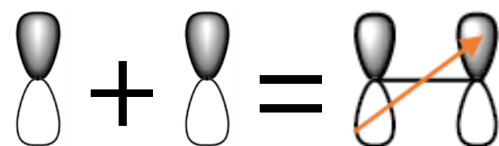
K interakci AO dochází na spojnici jader. \Rightarrow orbital σ
 vazebný orbital \Rightarrow bez *
 symetrický vůči středu symetrie \Rightarrow dolní index „g“



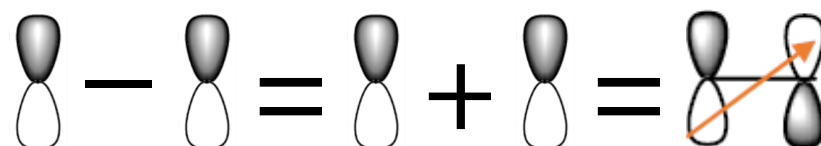
K interakci AO dochází na spojnici jader. \Rightarrow orbital σ
 antivazebný orbital \Rightarrow *
 antisymetrický vůči středu symetrie \Rightarrow dolní index „u“

(iv) 2 identické orbitály p na různých centrech, tak že laloky obou orbitalů p jsou lokalizovány kolmo ke spojnici jader.

Řešení:



K interakci AO dochází mimo spojnici jader. \Rightarrow orbital π
 vazebný orbital \Rightarrow bez *
 antisymetrický vůči středu symetrie \Rightarrow dolní index „u“

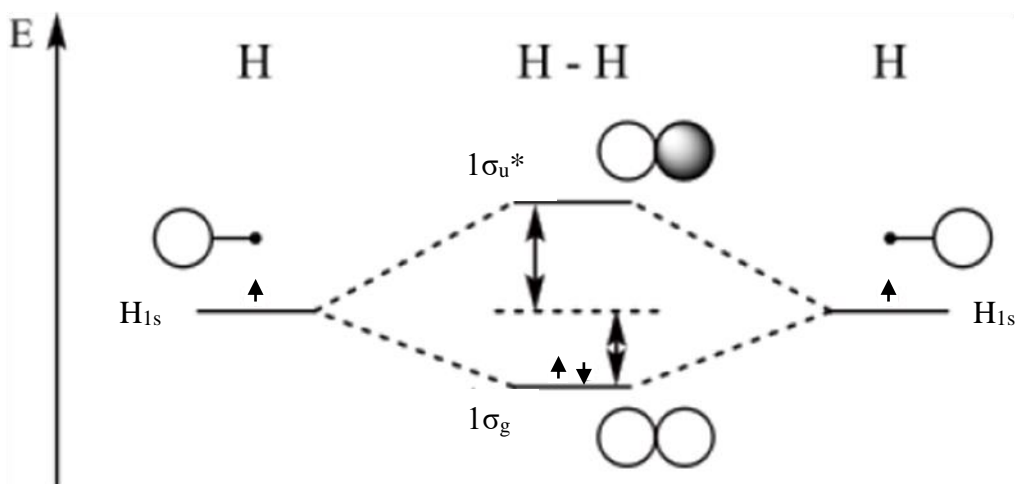


K interakci AO dochází mimo spojnicí jader. \Rightarrow orbital π
 antivazebný orbital \Rightarrow *
 symetrický vůči středu symetrie \Rightarrow dolní index „g“ } orbital π_g^*

5.

- (i) Načrtněte interakční diagram MO pro molekulu H_2 . Určete, jaké MO vzniknou, a přiřadte jim správné nálepky symetrie. Doplňte příslušný počet elektronů, napište elektronovou konfiguraci, vypočtěte řád vazby. Určete, jaké má molekula prvky symetrie.

Řešení:



Vzniknou 2 MO, oba σ – 1 vazebný a symetrický vůči středu symetrie ($1\sigma_g$) a 1 antivazebný a antisymetrický vůči středu symetrie ($1\sigma_u^*$).

elektronová konfigurace: $(1\sigma_g)^2$

řád vazby = $(2 - 0) / 2 = 1$

prvky symetrie: identita E , 1 ∞ -četná rotační osa symetrie C_∞ (prochází oběma atomy), ∞ dvoučetných os symetrie C_2 (prochází středem vazby H-H), 1 ∞ -četná nevlastní osa symetrie S_∞ (prochází oběma atomy), ∞ dvoučetných nevlastních os symetrie S_2 (prochází středem vazby H-H), 1 horizontální rovina symetrie σ_h (prochází středem vazby H-H, kolmá na C_∞), ∞ vertikálních rovin symetrie σ_v (atomy a vazba H-H leží v těchto rovinách) a střed symetrie (střed vazby H-H).

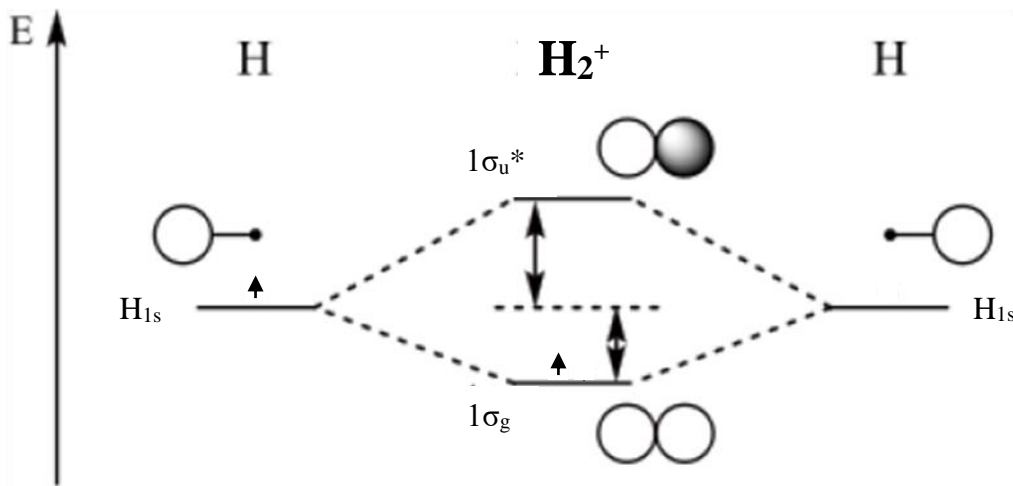
- (ii) Interakční diagram upravte pro kation H_2^+ a anion H_2^- . Doplňte příslušný počet elektronů, napište příslušné elektronové konfigurace a vypočtěte řády vazby. Jak se budou měnit vazebné délky a disociační energie?

Řešení:

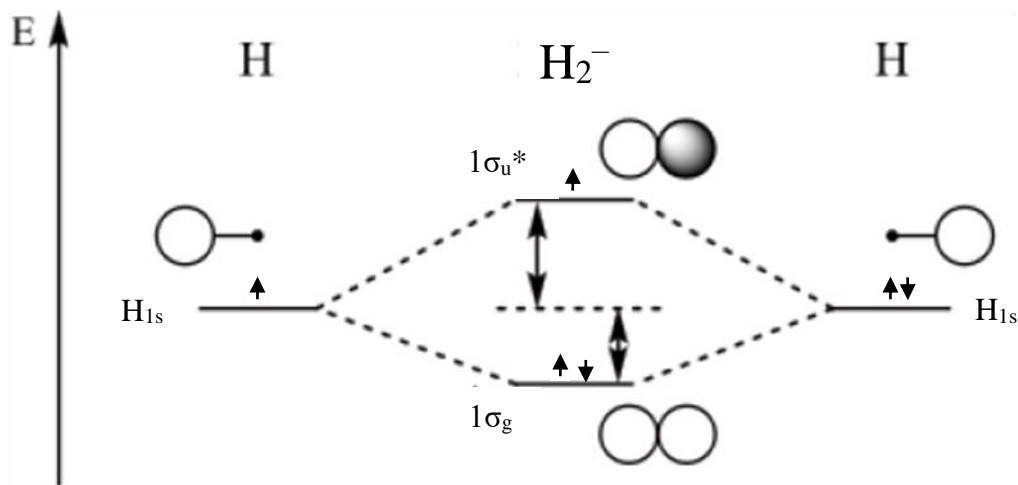
kation:

elektronová konfigurace: $(1\sigma_g)^1$

řád vazby = $(1 - 0) / 2 = 0,5 \Rightarrow$ Vazebná délka je větší a disociační energie je menší než v molekule H_2 .



anion:

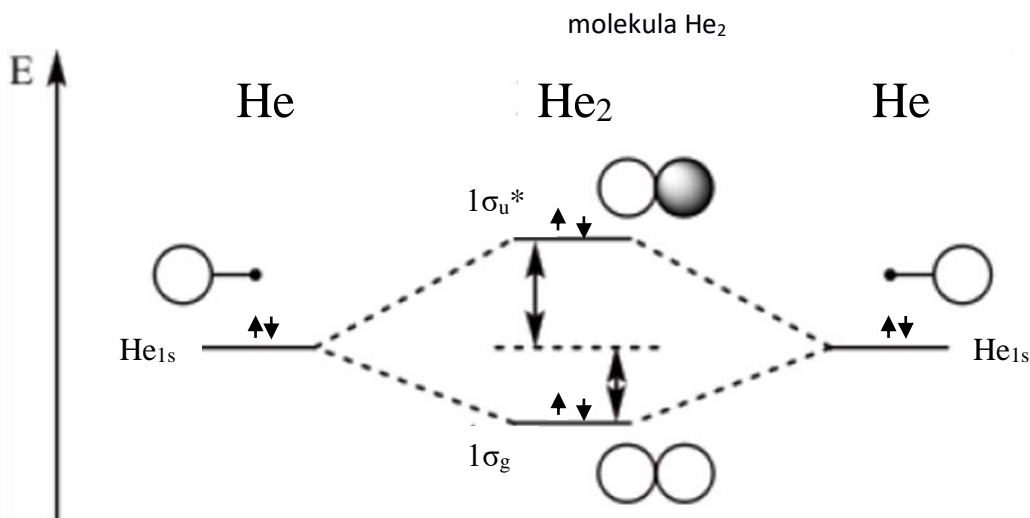


elektronová konfigurace: $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^1$

řád vazby = $(2 - 1) / 2 = 0,5 \Rightarrow$ Vazebná délka je větší a disociační energie je menší než v molekule H_2 .

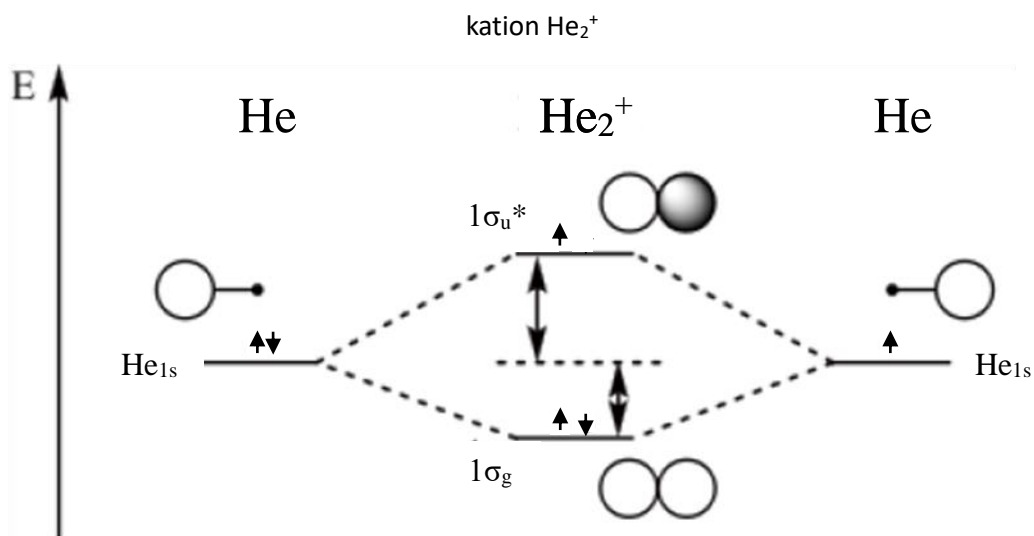
(iii) Interakční diagram upravte pro molekul He_2 He_2^+ . Doplňte příslušný počet elektronů, napište příslušné elektronové konfigurace a vypočítejte řády vazby. Jak se v případě kationtu změní vazebná délka a disociační energie?

Řešení:



elektronová konfigurace: $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2$

$$\text{řád vazby} = (2 - 2) / 2 = 0$$

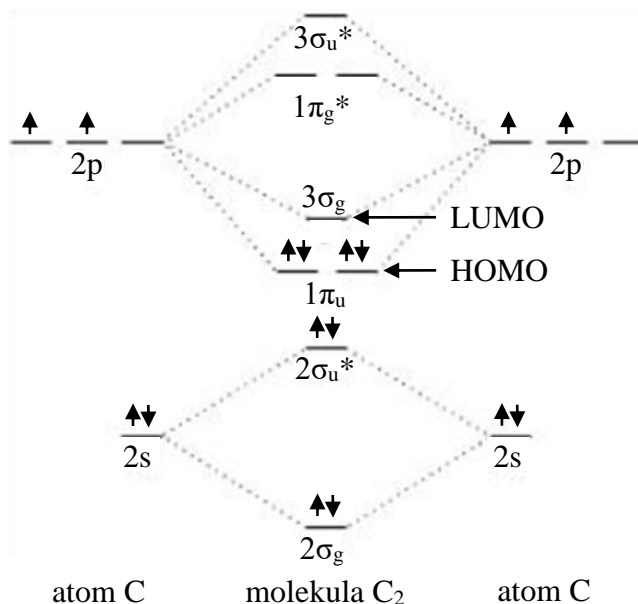


elektronová konfigurace: $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^1$

řád vazby = $(2 - 1) / 2 = 0,5 \Rightarrow$ Vazebná délka je kratší a disociační energie je větší než v molekule He_2 .

6. Načrtněte interakční diagram MO pro molekulu C_2 . Určete, jaké MO vzniknou, a přiřaďte jim správné nálepky symetrie. Doplňte příslušný počet elektronů, napište elektronovou konfiguraci, vypočtete řád vazby. Vyznačte hraniční orbitály (HOMO/LUMO). Lze očekávat větší prodloužení vazby v případě excitace z HOMO do LUMO, nebo z HOMO ještě o hladinu výš?

Řešení:



elektronová konfigurace: $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(1\pi_u)^4$

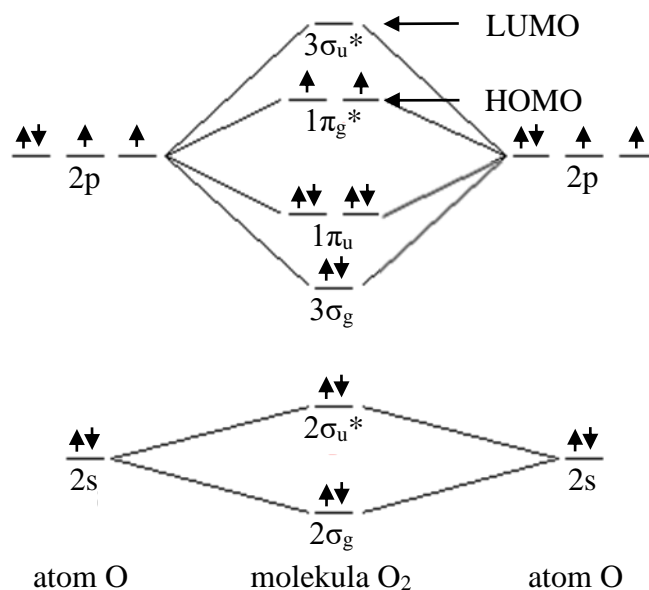
$$\text{řád vazby} = (4 - 0) / 2 = 2$$

Excituje-li se 1 elektron z HOMO do LUMO, počet elektronů ve vazebných a antivazebných MO bude stále stejný a řád vazby bude stále roven 2. Excituje-li se však 1 elektron z HOMO o hladinu výš než do LUMO, počet elektronů ve vazebných MO klesne na 5 a počet elektronů v antivazebných MO naopak vzroste na 3 a výsledný řád vazby pak bude roven 1. \Rightarrow Větší prodloužení lze očekávat pro excitaci z HOMO do hladiny vyšší, než je hladina LUMO.

7. Načrtněte interakční diagram MO pro molekulu O_2 . Určete, jaké MO vzniknou, a přiřaďte jim správné nálepky symetrie. Doplňte příslušný počet elektronů, napište elektronovou konfiguraci, vypočítejte řád vazby. Vyznačte hraniční orbitály (HOMO/LUMO). Vypočítejte spinovou multiplicitu. Jak se budou měnit elektronové konfigurace, řády vazeb a disociační energie, vytvoříme-li postupně O_2^+ , O_2^- ? Molekula O_2 oplývá jednou vlastností týkající se magnetismu. Kterou?

Řešení:

molekula O_2

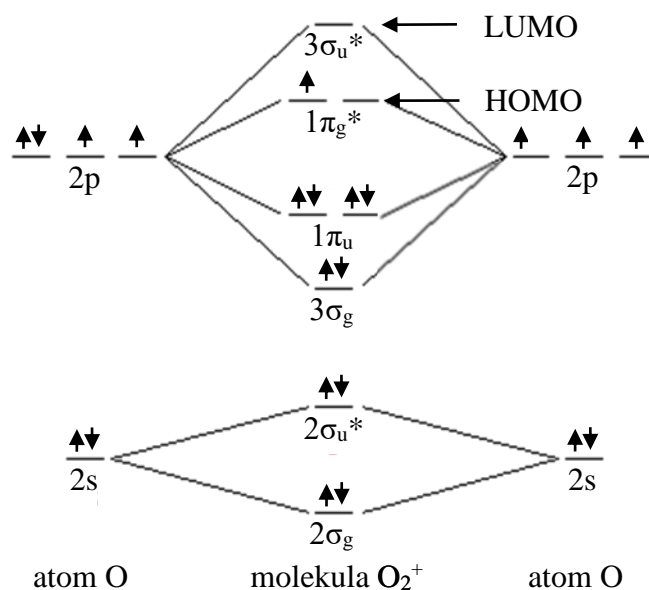


Elektronová konfigurace: $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g^*)^2$

Řád vazby = $(6 - 2) / 2 = 2$

Spinová multiplicita: $M = 2S + 1 = 2 \cdot (2 \cdot \frac{1}{2}) + 1 = 3 \Rightarrow$ Jedná se o triplet. Molekula je paramagnetická.

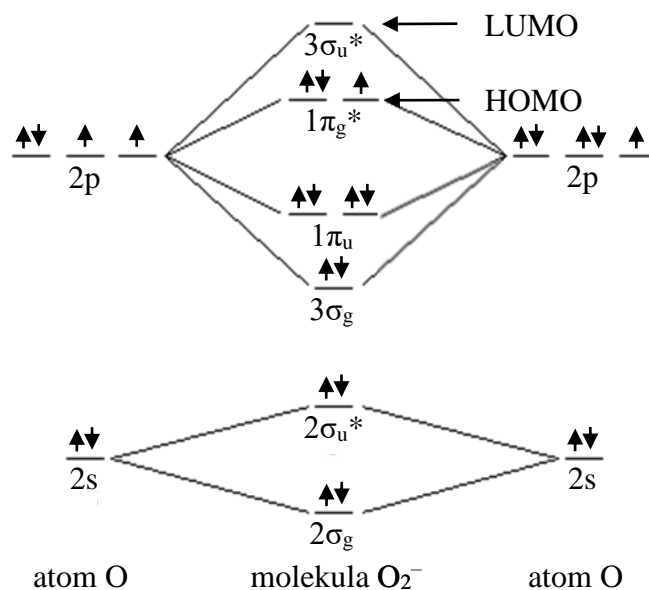
kation O_2^+



Elektronová konfigurace: $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g^*)^1$

Řád vazby = $(6 - 1) / 2 = 2,5 \Rightarrow$ Vazebná délka je kratší, disociační energie je větší než v molekule O_2 .

anion O_2^-



Elektronová konfigurace: $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g^*)^3$

Řád vazby = $(6 - 3) / 2 = 1,5 \Rightarrow$ Vazebná délka je delší, disociační energie je menší než v molekule O_2 .

8. Jak se mění řád vazby, vazebná délka a velikost disociační energie směrem od molekuly N_2 k molekule Ne_2 ?

Řešení:

molekula N_2

Elektronová konfigurace: $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$

Řád vazby = $(6 - 0) / 2 = 3$

molekula O_2

Elektronová konfigurace: $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g^*)^2$

Řád vazby = $(6 - 2) / 2 = 2$

molekula F_2

Elektronová konfigurace: $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g^*)^4$

Řád vazby = $(6 - 4) / 2 = 1$

molekula Ne_2

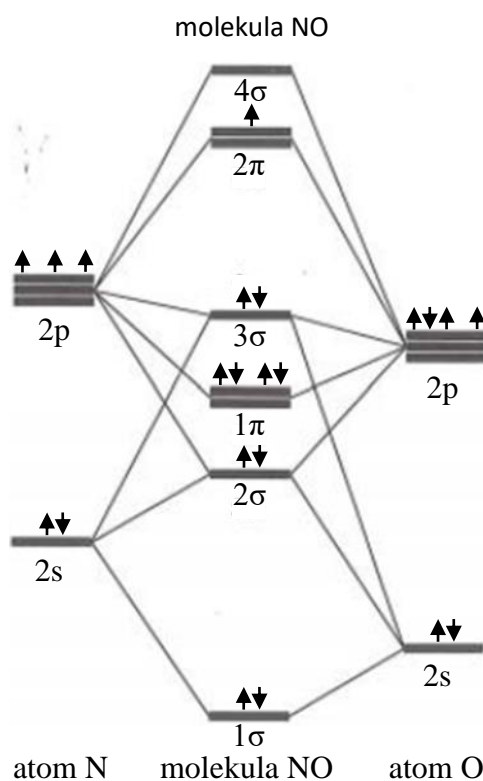
Elektronová konfigurace: $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g^*)^2(3\sigma_u^*)^2$

Řád vazby = $(6 - 6) / 2 = 0$

Řád vazby a velikost disociační energie směrem od molekuly N_2 k molekule Ne_2 klesá. Vazebná délka v tomto směru roste.

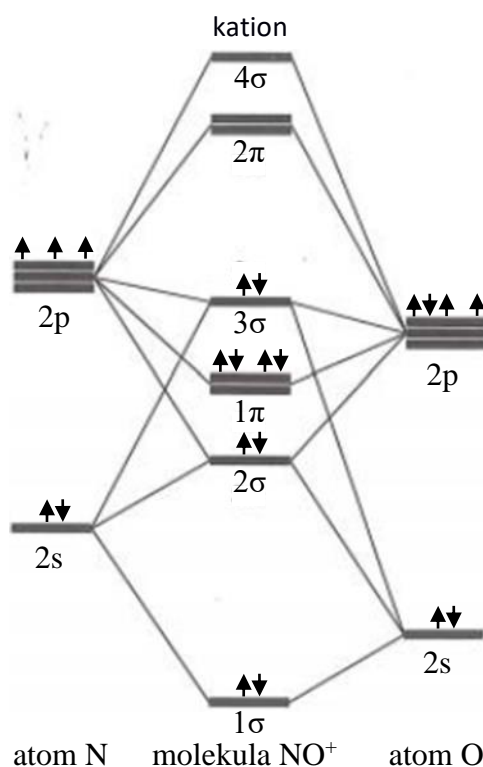
9. Na obrázku je znázorněn interakční digram MO pro molekulu NO. Orbitaly 1σ a 1π jsou vazebné, orbitaly 2π a 4σ antivazebné, orbitaly 2σ a 3σ jsou spíše nevazebné. Doplňte elektrony. Vysvětlete, proč je tato molekula v základním stavu radikál. Vypočtete spinovou multiplicitu. Jak se změní vazebná délka a disociační energie, vytvoříme-li kation a anion?

Řešení:

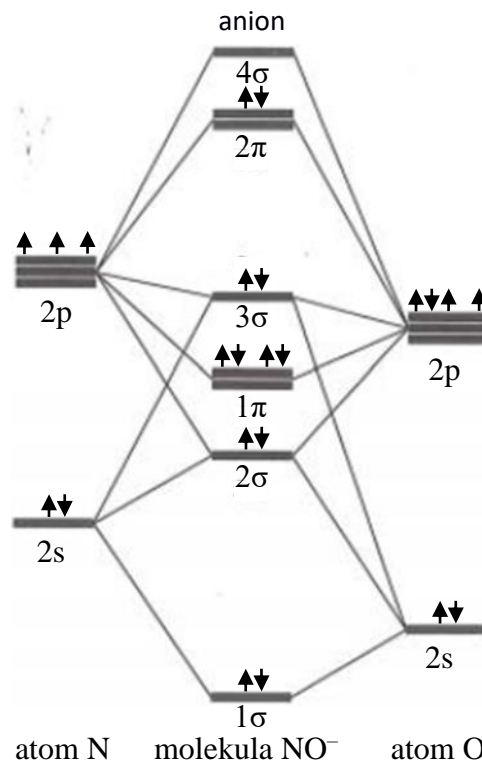


Molekula je v základním stavu radikálem, protože má v orbitalu 2π jeden nepárový elektron.

spinová multiplicita: $M = 2S + 1 = 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2 \Rightarrow$ Jedná se o dublet. Řád vazby = $(6 - 1) / 2 = 2,5$



řád vazby = $(6 - 0) / 2 = 3 \Rightarrow$ Vazebná délka je kratší, disociační energie je větší než v molekule NO.



řád vazby = $(6 - 2) / 2 = 2 \Rightarrow$ Vazebná délka je delší, disociační energie je menší než v molekule NO.