

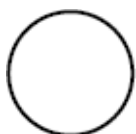
MOLEKULOVÉ ORBITALY - Řešení

Úkol č. 8. 1

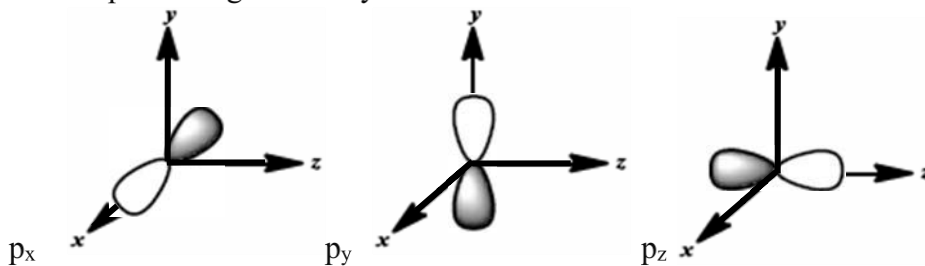
Do souřadného systému znázorníte izoplochy příslušející AO s, p a d. Jaká je degenerace těchto orbitalů, nejsou-li ve vázaném stavu?

Řešení:

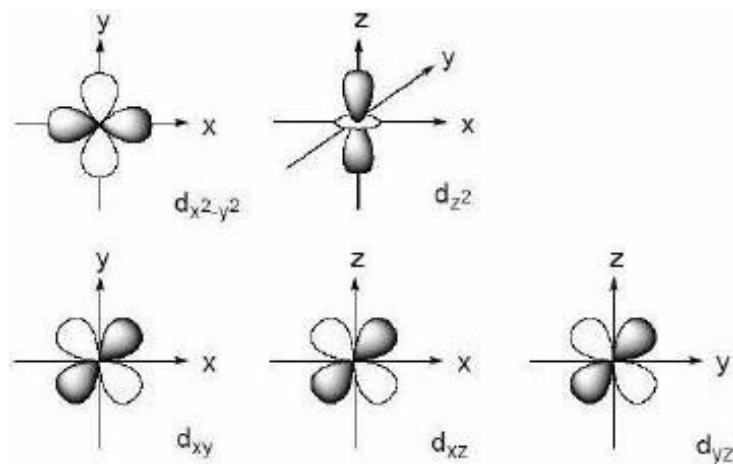
Orbital s – nedegenerovaný



Orbital p – 3x degenerovaný

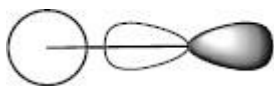


Orbital d – 5x degenerovaný

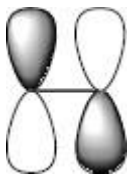


Úkol č. 8. 2

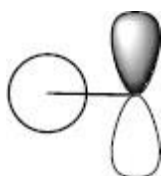
Určete, v jakém případě se jedná o kladný ($S > 0$), záporný ($S < 0$), případně nulový překryv ($S = 0$)?



$S > 0$... Platí, že části orbitalů se stejným znaménkem (barvou) se překrývají ochotně. Překryv je tedy kladný.



$S < 0$... Části orbitalů s opačným znaménkem se „odpuzují“. Překryv je tedy záporný.

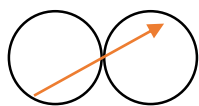


$S = 0$... V tomto případě se s orbital ochotně překrývá s dolní částí p orbitalu se stejným znaménkem, ale odpuzuje se s horní částí p orbitalu se znaménkem opačným. Existují tu tedy dva stejně velké, ale opačné efekty, které se vzájemně vyruší. Výsledný překryv je tedy nulový a tyto dva orbitaly spolu kombinovat nelze.

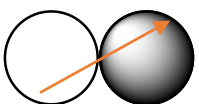
Úkol č. 8.3

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 a) 2 identické orbitaly s na různých centrech, b) orbital s na jednom centru a orbital p na druhém centru tak, že laloky orbitalu p leží na spojnici jader, c) 2 identické orbitaly p na různých centrech tak, že laloky obou orbitalů p leží na spojnici jader, d) 2 identické orbitaly p na různých centrech tak, že laloky obou orbitalů p jsou lokalizovány kolmo ke spojnici jader.

Řešení:



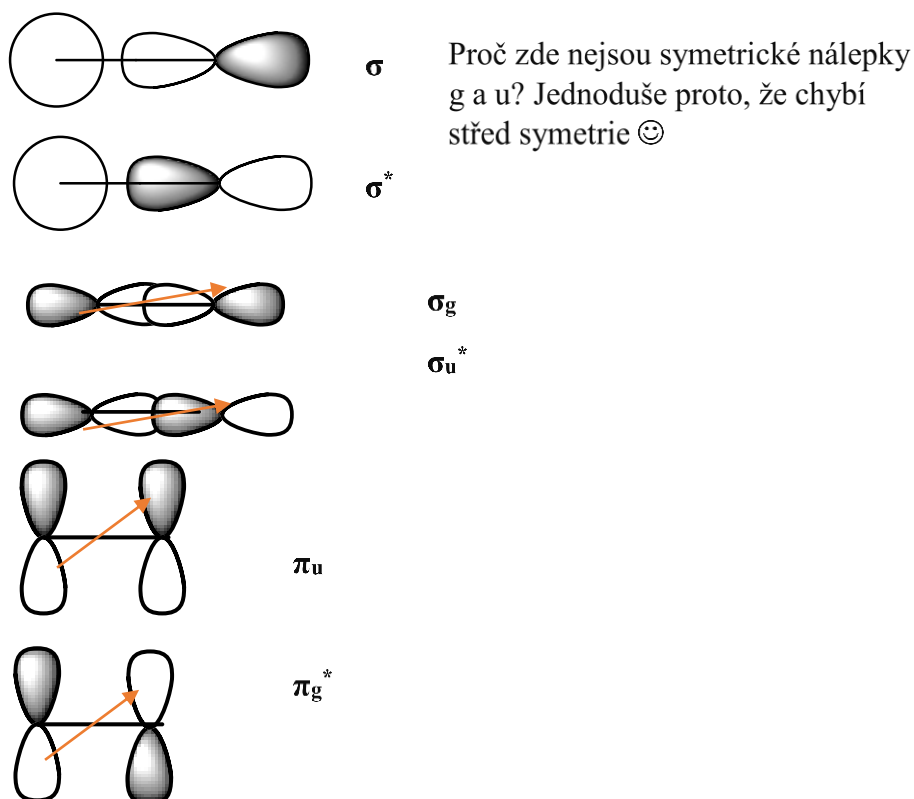
σ_g



σ_u^*

Ze dvou AO typu s vzniknou dva MO typu σ , přičemž kladný překryv (souhlasné znaménko) indikuje vazebnost tohoto orbitalu, je-li zaplněn elektrony. Zde je pravděpodobnost výskytu elektronů nejvyšší. V případě záporného překryvu (nesouhlasná znaménka) se jedná o protivazebnost, vzniká tzv. uzlová rovina a takový orbital značíme σ^* . Zde je pravděpodobnost výskytu elektronů nižší.

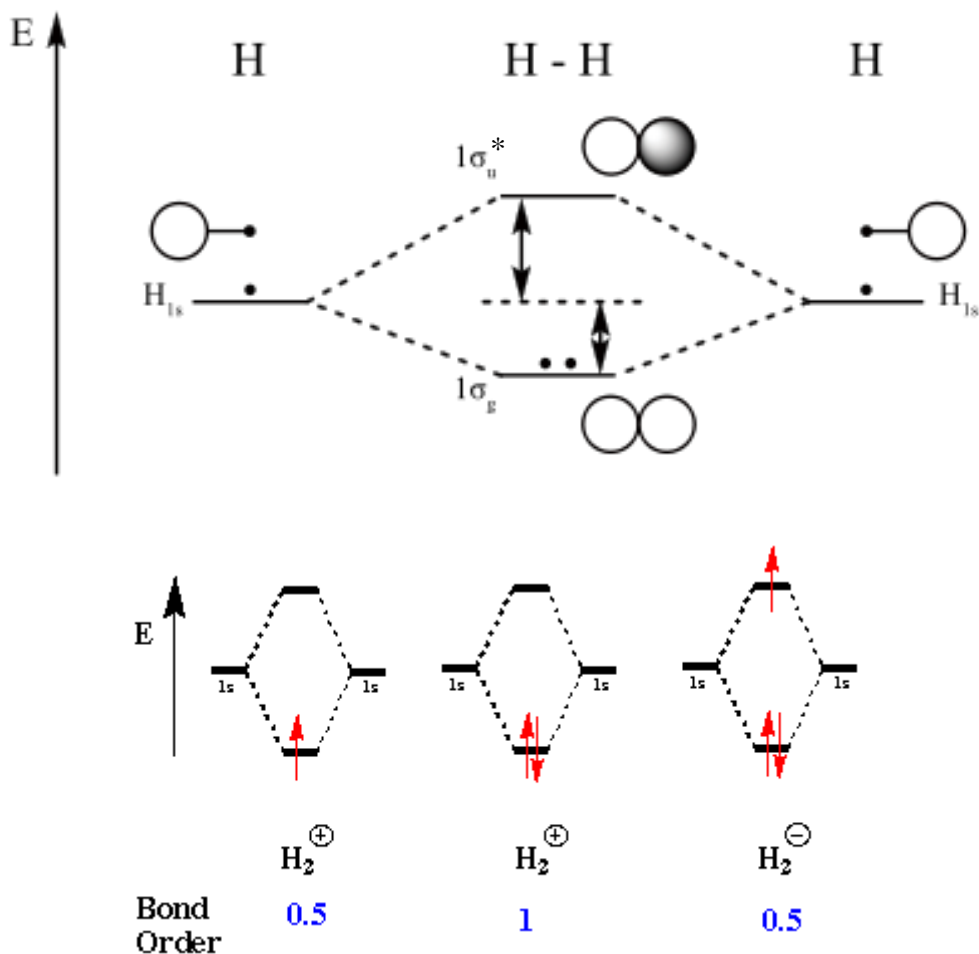
Symetrickými nálepkami se potom myslí konkrétní značení MO po provedení operace zrcadlení vůči středu symetrie. Nezmění-li vlnová funkce znaménko, přidáváme index g (z něm. „gerade“ = přímo, sudý). Pokud se znaménko změní, přidáváme index u (z něm. „ungerade“ = nepřímý, lichý).



Úkol č. 8. 4

Načrtněte interakční diagram MO pro molekulu H_2 . Určete, jaké MO vzniknou a přiřaďte jim správné nálepky symetrie. Doplňte příslušný počet elektronů, napište elektronovou konfiguraci, vypočtěte řád vazby. Určete, jaké má molekula prvky symetrie. Následně 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? Interakční diagram upravte pro molekul He_2 a He_2^+ . Doplňte příslušný počet elektronů, napište příslušné elektronové konfigurace a vypočtěte řády vazby. Jak se v případě kationtu změní vazebná délka a disociační energie?

Řešení:



Prvky symetrie: identita E (je operací, prvkem je celá molekula), 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). Bodová grupa: $D_{\infty h}$

Ze dvou AO vzniknou dva MO. Elektronová konfigurace pro molekulu vodíku je $(1\sigma_g)^2$, pro kation $(1\sigma_g)^1$ a pro anion $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^1$. Řád vazby se vypočítá jako $\frac{1}{2}$ (počet vazebných e^- – počet protivazebných e^-). Vazebná délka se v případě kationtu prodlouží, protože klesl řád vazby, vazba je tedy méně pevná a je třeba méně energie pro její disociaci. V případě aniontu je tomu úplně stejně, neboť se řád vazby také snížil.

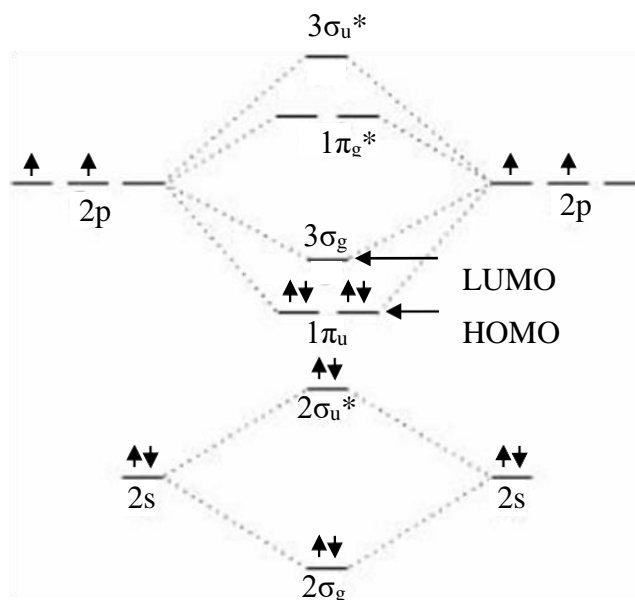
Řešení pro molekulu He_2 se liší v počtu elektronů. Elektronová konfigurace je $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2$. Protože je dvojně obsazen i protivazebný orbital, v tomto případě lze vyvodit závěr, že tato

molekula není schopna existence (řád vazby je totiž 0). Kation He_2^+ má stejnou konfiguraci jako anion molekuly vodíku. Řád vazby je 0.5.

Úkol č. 8. 5

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, vypočítejte 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:



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.

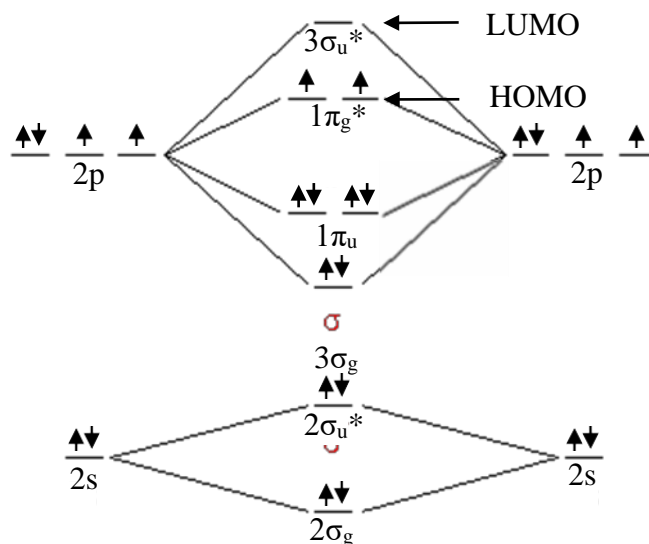
<https://is.muni.cz/do/1499/el/estud/prif/js09/molekuly/web/C2/C2.html>

Úkol č. 8. 6

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,

vypočtete řád vazby. Vyznačte hraniční orbitály (HOMO/LUMO). Vypočtete 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:



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: $M = 2S + 1 = 2 \times (\frac{1}{2} + \frac{1}{2}) + 1 = 3$... jedná se o triplet (biradikál) a molekula je tedy paramagnetická.

V případě kationtu je v HOMO o jeden elektron méně. To má za následek změnu řádu vazby na 2.5 a vazba se tímto zkrátí, a tedy i zesílí. Bude potřeba více energie pro rozbití této vazby než v případě neutrální molekuly. U aniontu je v HOMO o jeden elektron více. Dochází tak ke změně řádu vazby na 1.5. Vazba je prodloužena, zeslabena a bude mít menší disociační energii než neutrální molekula.

<https://is.muni.cz/do/1499/el/estud/prif/js09/molekuly/web/O2/O2.html>

Úkol č. 8. 7

Jak se mění řád vazby, vazebná délka a velikost disociační energie směrem od molekuly N₂ k molekule Ne₂?

Řešení:

molekula N₂

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 O₂

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 F₂

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 Ne₂ (hypotetická, neexistující)

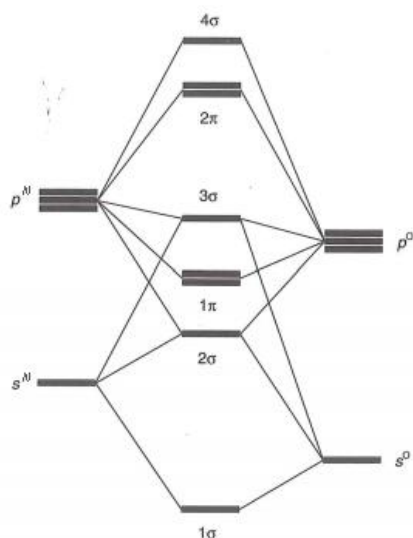
Elektronová konfigurace: $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g^*)^4(3\sigma_u^*)^2$

Řád vazby = $(6 - 6) / 2 = 0$

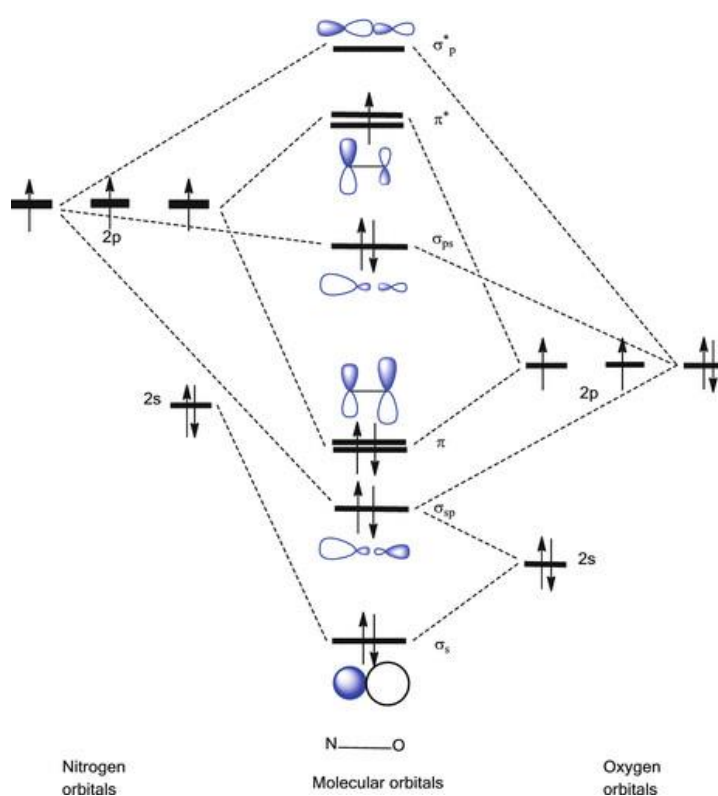
Řád vazby a velikost disociační energie směrem od molekuly N₂ k molekule Ne₂ klesá. Vazebná délka v tomto směru roste.

Úkol č. 8. 8

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. Doplněte elektrony. Vysvětlete, proč je tato molekula v základním stavu radikál. Vypočítejte spinovou multiplicitu. Jak se změní vazebná délka a disociační energie, vytvoříme-li kation a anion?



Řešení:



Molekula je v základním stavu radikálem proto, že má v π^* ($2 \times$ degenerovaném) orbitalu jeden nepárový elektron. Spinová multiplicita $M = 2$, jedná se o dublet, což je pro jednoduché radikály celkem typické. Vytvořením kationtu se opět zkrátí vazebná délka a naroste disociační energie. U aniontu je tomu naopak.