

# Teorie molekulových orbitalů (MO)

PSOC Proseminář z Obecné chemie – ZS 2024

Eva Zahradníková & Patrik Pospíšil

# Teorie Molekulových orbitalů (MO)



Základem teorie MO je představa, že každá molekula je tvořena souborem atomových jader, v němž jsou umístěny na určitých orbitalech elektrony patřící celé molekule – elektron na MO patří i k jádrům jiných atomů.

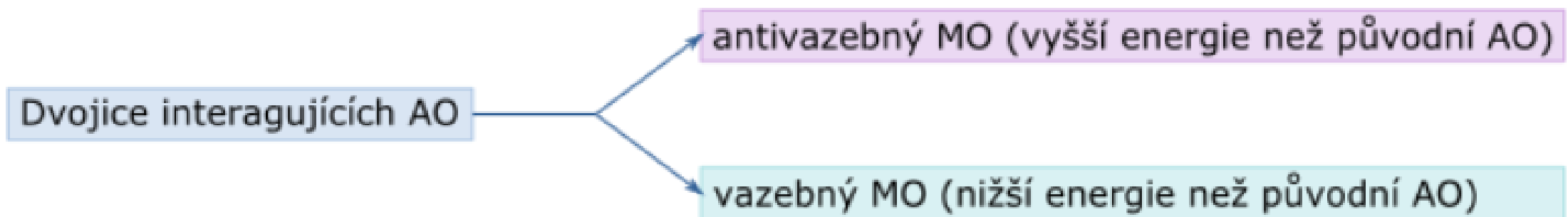
**Základní pravidla:** Při obsazování MO platí stejná pravidla jako pro AO

- 1) Pauliho princip výlučnosti: **žádné dva elektrony v atomu nemohou existovat ve stejném kvantovém stavu**
- 2) Hundovo pravidlo: **pro danou elektronovou konfiguraci má nejnižší energii člen s nejvyšší multiplicitou, tedy i s maximální velikostí celkového spinu**
- 3) Výstavbový princip: **orbitaly s nižší energií se zaplňují dříve než orbitaly s vyšší energií**

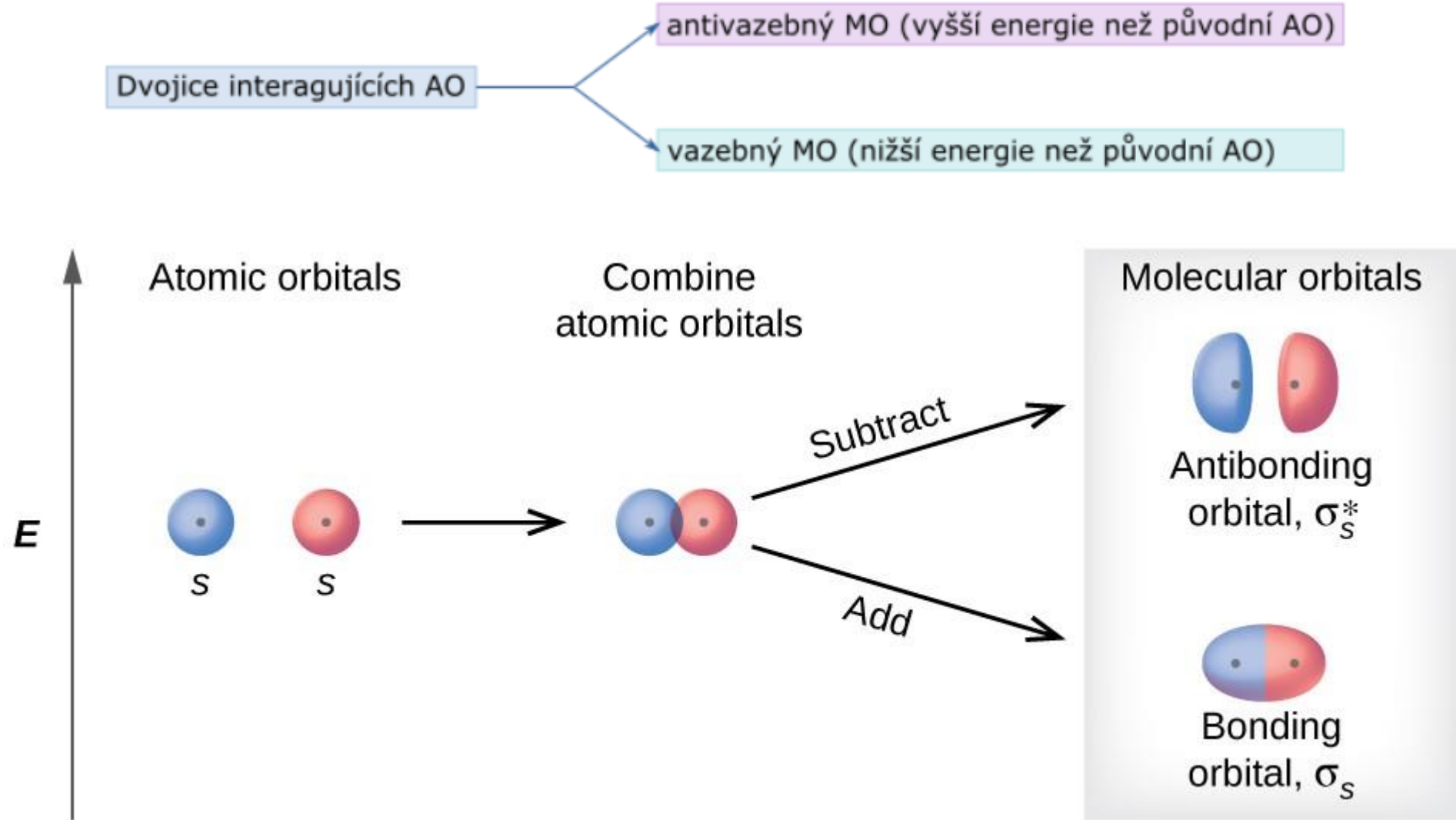
## Teorie Molekulových orbitalů (MO)

Molekulové orbitály vznikají překryvem a interakcí atomových orbitalů (AO). Při vzniku dvouatomové molekuly se překrývá a interaguje **dvojice** atomových orbitalů, přičemž pak i vždy vzniká **dvojice** molekulových orbitalů.

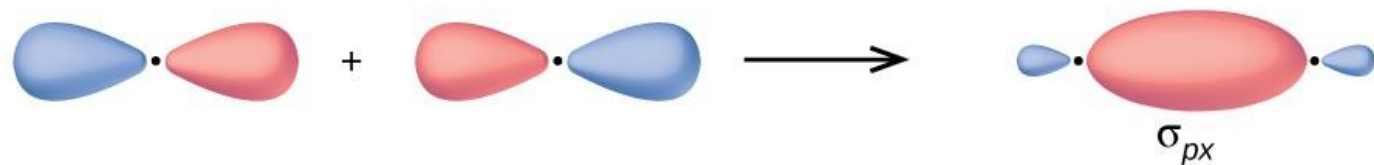
Jeden z nich má energii nižší než oba původní atomové orbitály, ten se nazývá **vazebný molekulový orbital** a obvykle se značí symbolem **b** (bonding; angl. *bond* = vazba) umístěným vpravo nahoře vedle symbolu orbitalu. Druhý má energii vyšší než oba původní atomové orbitály, nazývá se **antivazebný molekulový orbital** a označuje se obvykle **hvězdičkou** umístěnou vpravo nahoře vedle symbolu orbitalu. V diagramech znázorňujeme obvykle orbitály s nižší energií níže a orbitály s vyšší energií výše:



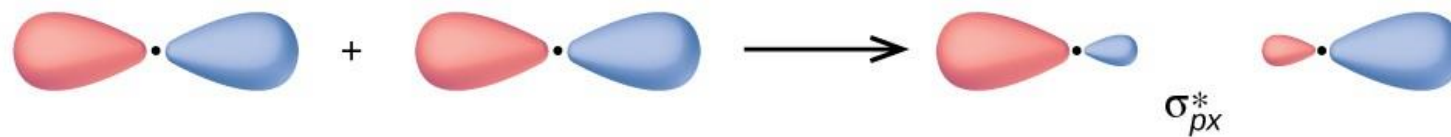
# Tvary MO pro interagující s-orbitaly:



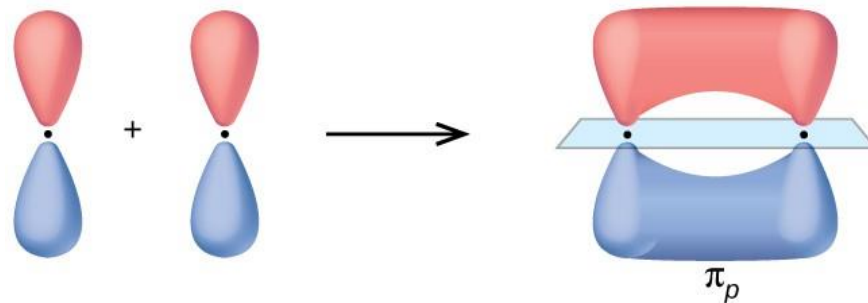
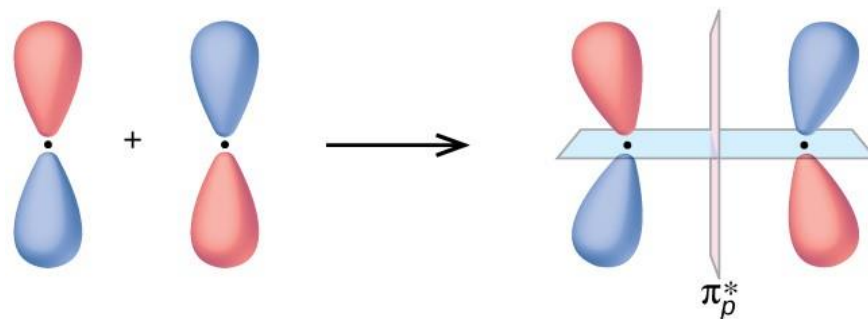
# Tvary MO pro interagující p-orbitaly:



$\sigma$  - vazba:



$\pi$  - vazba:



# Tvary MO a postup při řešení:

1. Zapišeme elektronovou konfiguraci obou atomů v základním nevázaném stavu.

2. Zakreslíme rámečkové diagramy AO obou atomů. Pro jeden atom vlevo, pro druhý vpravo. Do záhlaví napíšeme, která sada rámečků je pro který atom. Nejdříve obsazované AO (tj. AO s nejnižší energií) kreslíme dolů, další v pořadí obsazování nad ně. Aplikují se při tom zásady výstavbového principu, což znamená, že se orbitály obsazují podle rostoucí energie.

3. Do mezery mezi AO obou atomů zakreslíme rámečkový diagram MO a čarami propojíme MO s těmi AO, z nichž vznikly. Typický příklad diagramu MO pro dvouatomovou molekulu, jejíž atomy mají v základním stavu obsazené pouze s- a p-orbitály.

4. Do diagramu MO umístíme tolik elektronů, kolik je jich dohromady v obou AO vázaných atomů. Pokud znázorňujeme diagram MO pro molekulový ion, pak počet elektronů v MO upravíme podle celkového náboje (nábojového čísla) iontu.

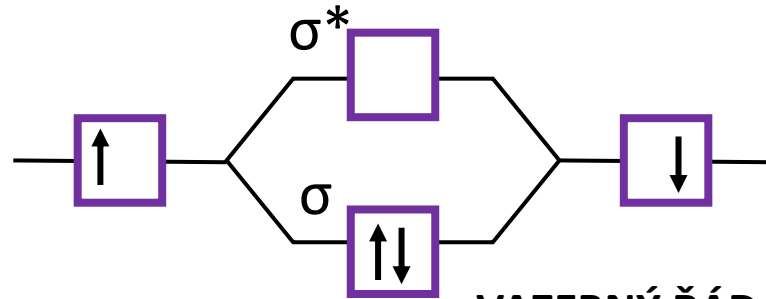
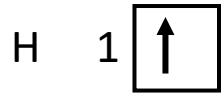
5. Pro obsazování MO platí stejná pravidla jako při obsazování AO. Jsou to: výstavbový princip, Hundovo pravidlo a Pauliho princip.

*Jinými slovy:* MO se obsazují v diagramu zdola nahoru (tj. v pořadí rostoucí energie), každý rámeček dvěma elektrony. Degenerované MO (tj. MO se stejnou energií, umístěné v diagramu MO stejně vysoko) se obsazují podle Hundova pravidla: elektrony se rozdělují mezi degenerované orbitály tak, aby multiplicita byla co nejvyšší (tj. před sdružováním elektronů do párů s opačným spinem se degenerované orbitály obsadí po jednom nepárovém elektronu se stejným spinem). Podle Pauliho principu mohou být v každém rámečku nanejvýš dva elektrony a musí se lišit spinem.

	interagující AO		výsledné MO	
rostoucí energie ↑ E				$\sigma_s^*$ antivazebný
rostoucí energie ↑ E	$s + s$			$\sigma_s^b$ vazebný
rostoucí energie ↑ E				$\sigma_{sy}^*$ antivazebný
rostoucí energie ↑ E	$s + p_y$			$\sigma_{sy}^b$ vazebný
rostoucí energie ↑ E				$\sigma_y^*$ antivazebný
rostoucí energie ↑ E	$p_y + p_y$			$\sigma_y^b$ vazebný
rostoucí energie ↑ E				$\sigma_{z^2}^*$ antivazebný
rostoucí energie ↑ E	$d_{z^2} + d_{z^2}$			$\sigma_{z^2}^b$ vazebný
rostoucí energie ↑ E				$\pi_z^*$ antivazebný
rostoucí energie ↑ E	$p_z + p_z$			$\pi_z^b$ vazebný
rostoucí energie ↑ E				$\pi_x^*$ antivazebný
rostoucí energie ↑ E	$p_x + p_x$			$\pi_x^b$ vazebný
rostoucí energie ↑ E				$\pi_{z,yz}^*$ antivazebný
rostoucí energie ↑ E	$p_z + d_{yz}$			$\pi_{z,yz}^b$ vazebný
rostoucí energie ↑ E				$\pi_{yz}^*$ antivazebný
rostoucí energie ↑ E	$d_{yz} + d_{yz}$			$\pi_{yz}^b$ vazebný

# Příklady na procvičení

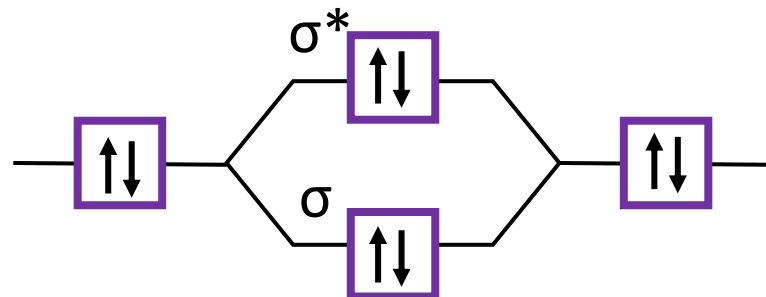
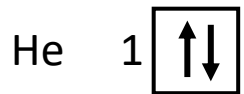
1) molekula H<sub>2</sub>



**VAZEBNÝ ŘÁD:**

(počet é ve vazebných MO – počet elektronů v protivazebných MO) / 2 =  
(2 – 0) / 2 = 1

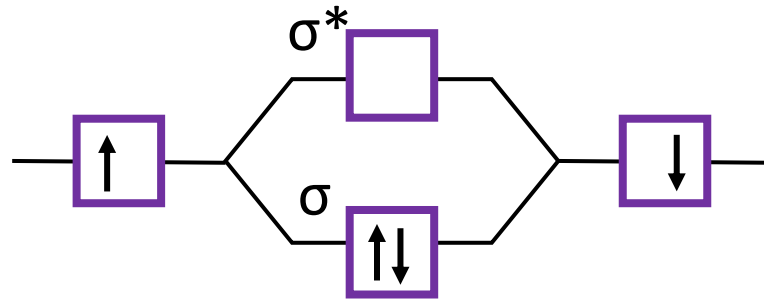
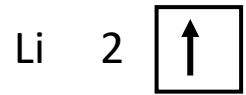
2) molekula He<sub>2</sub>



**VŘ:** (2-2) / 2 = 0 → **nemůže existovat**

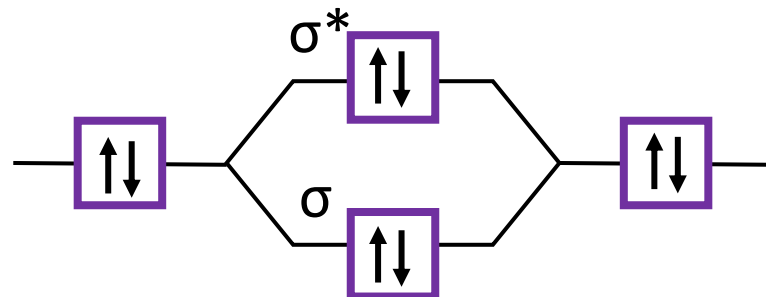
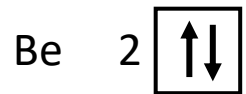
# Příklady na procvičení

3) molekula  $\text{Li}_2$



VŘ:  $(2-0) / 2 = 1$

4) molekula  $\text{Be}_2$

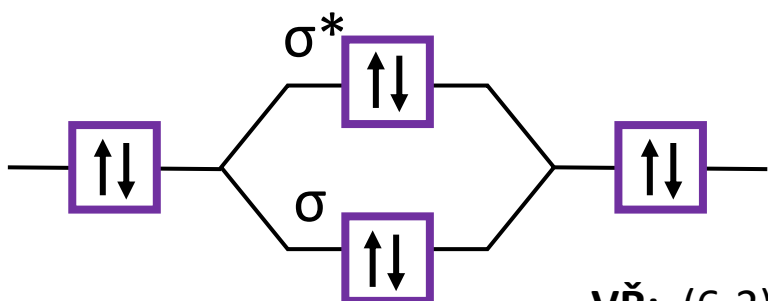
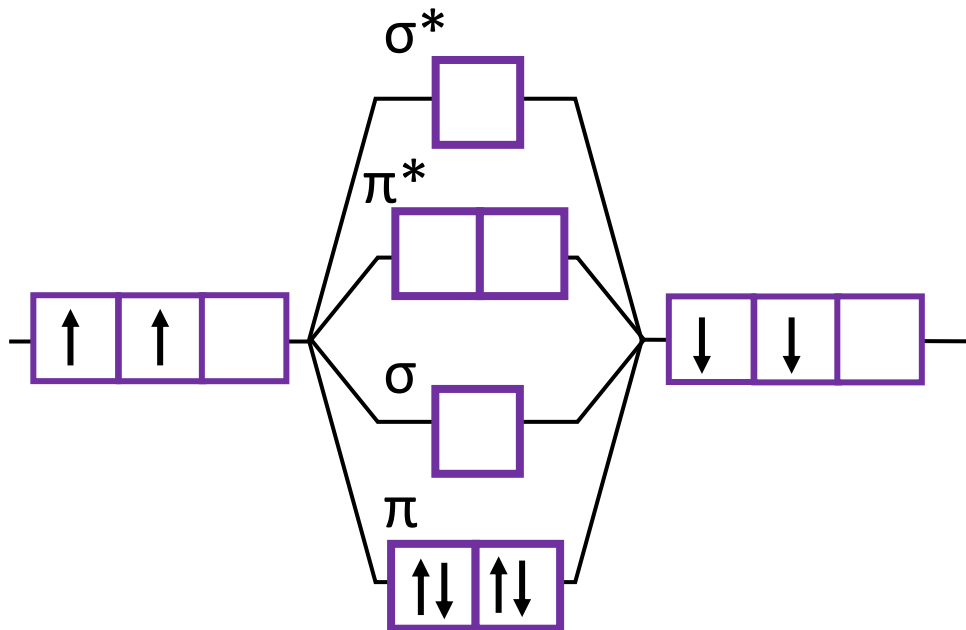
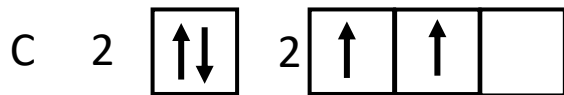


VŘ:  $(2-2) / 2 = 0 \rightarrow$  **nemůže existovat**



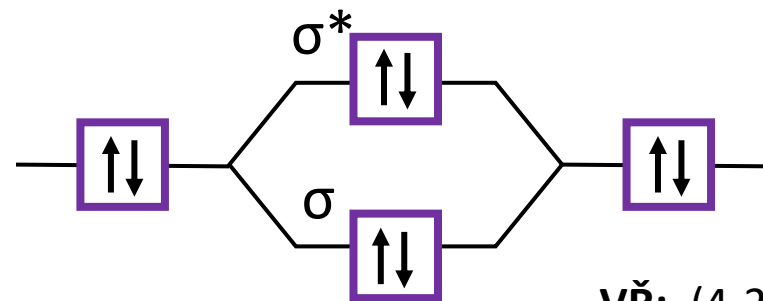
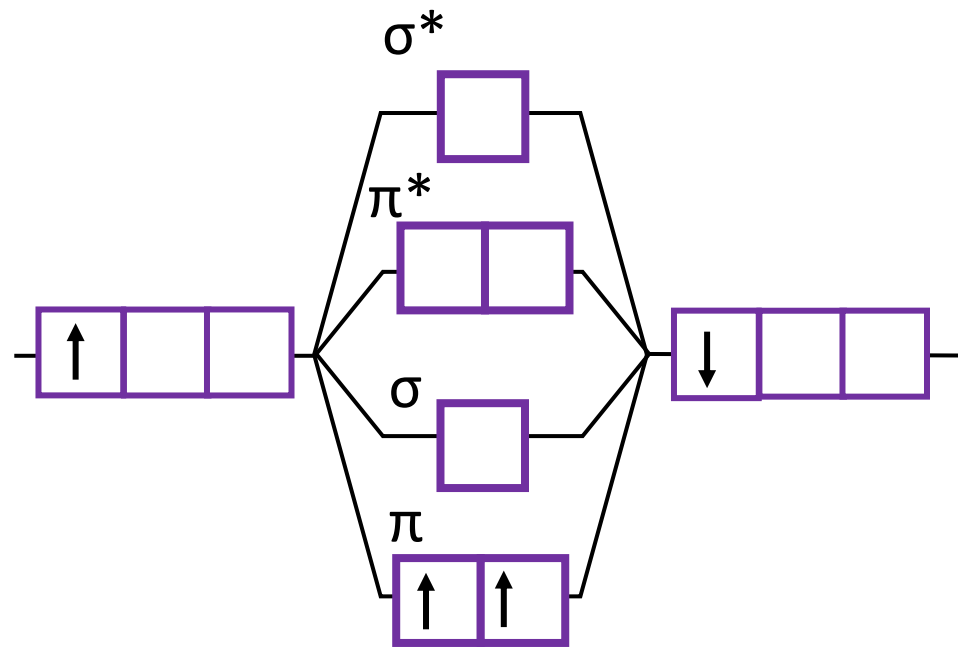
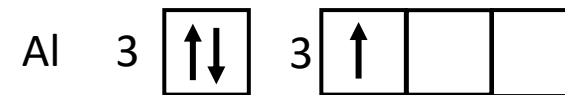
# Příklady na procvičení

5) molekula  $C_2$



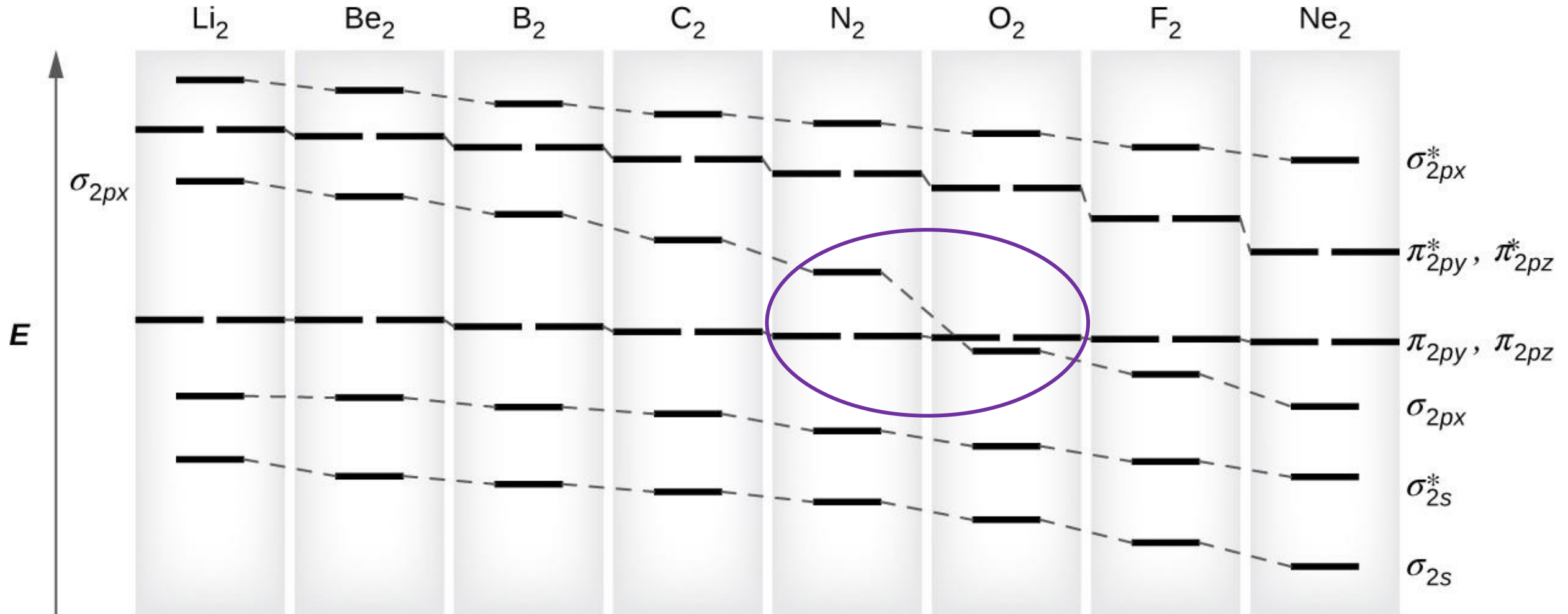
VŘ:  $(6-2) / 2 = 2$

6) molekula  $Al_2$



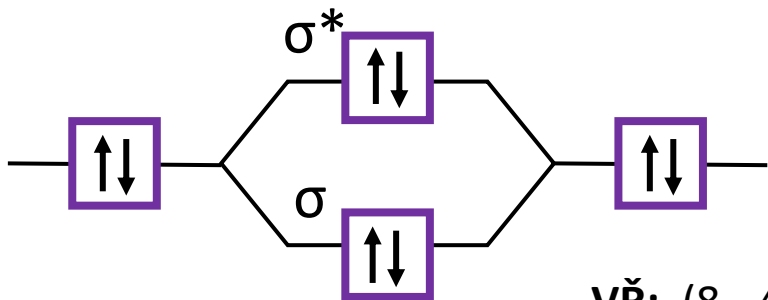
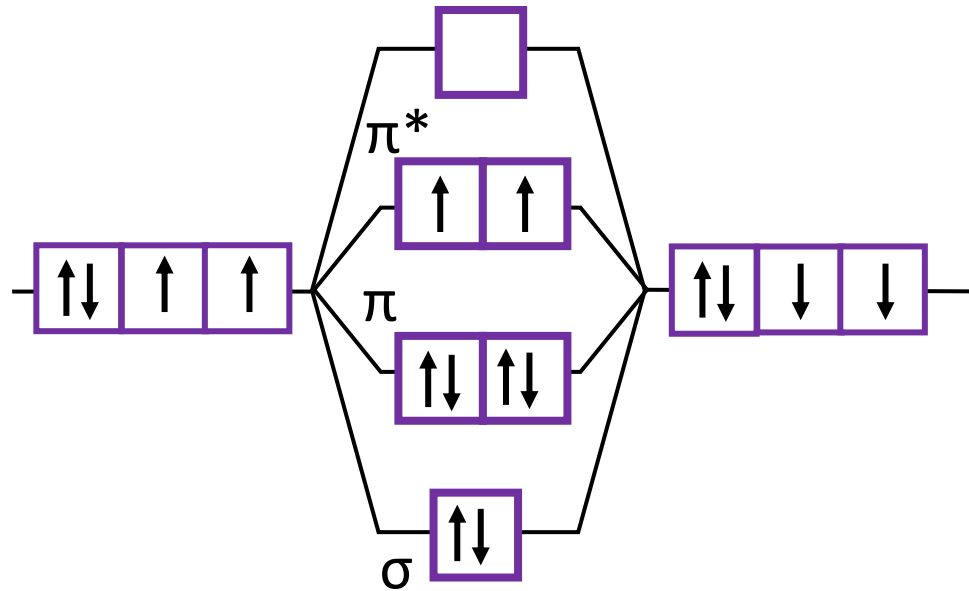
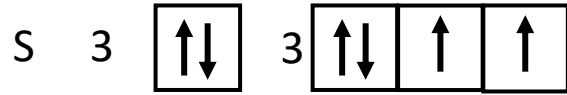
VŘ:  $(4-2) / 2 = 1$

# Vliv s-p mísení na energii MO:



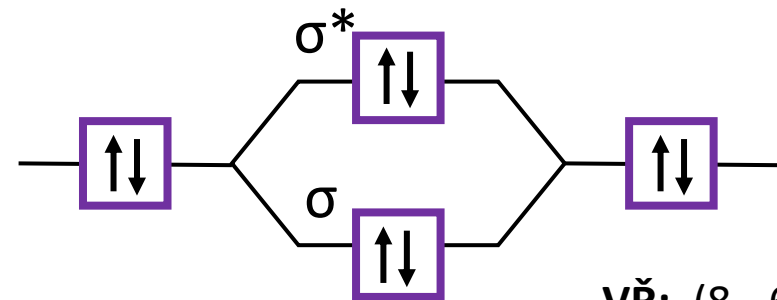
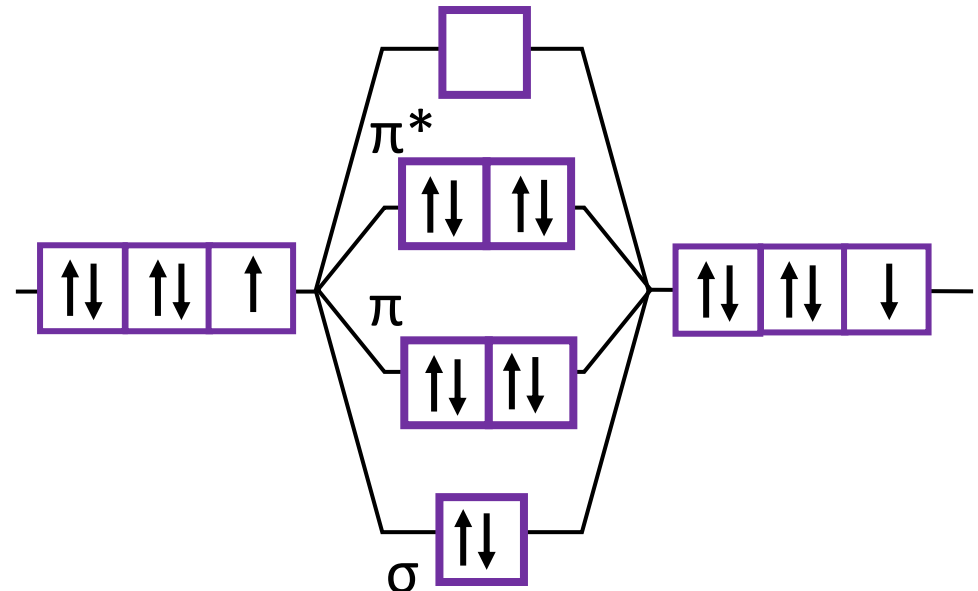
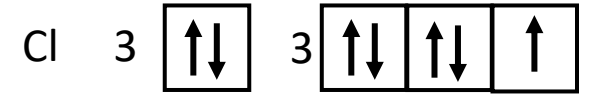
# Příklady na procvičení

7) molekula S<sub>2</sub>



VŘ:  $(8 - 4) / 2 = 2$

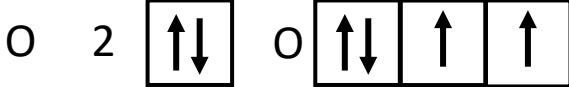
8) molekula Cl<sub>2</sub>



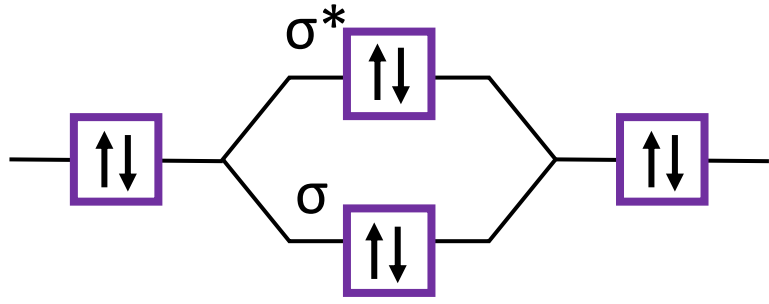
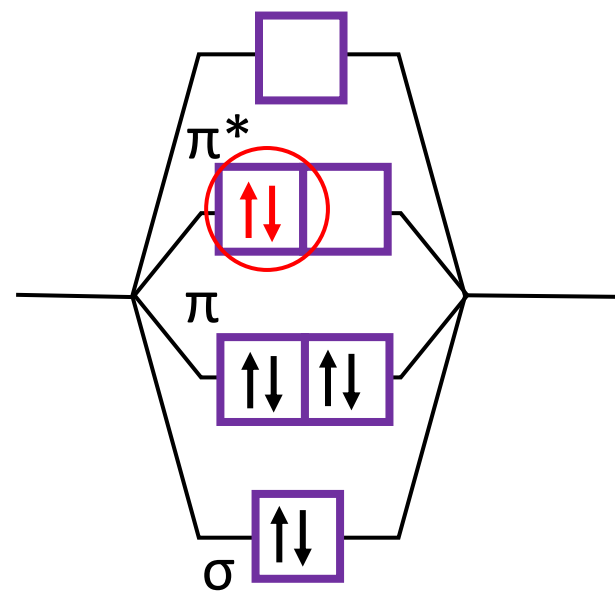
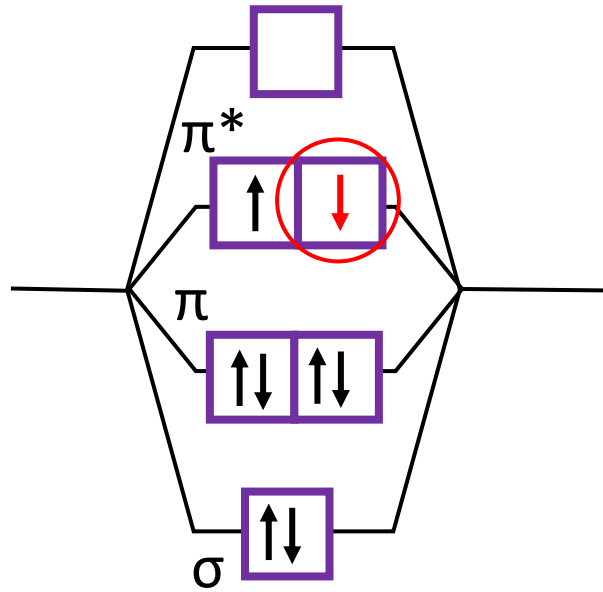
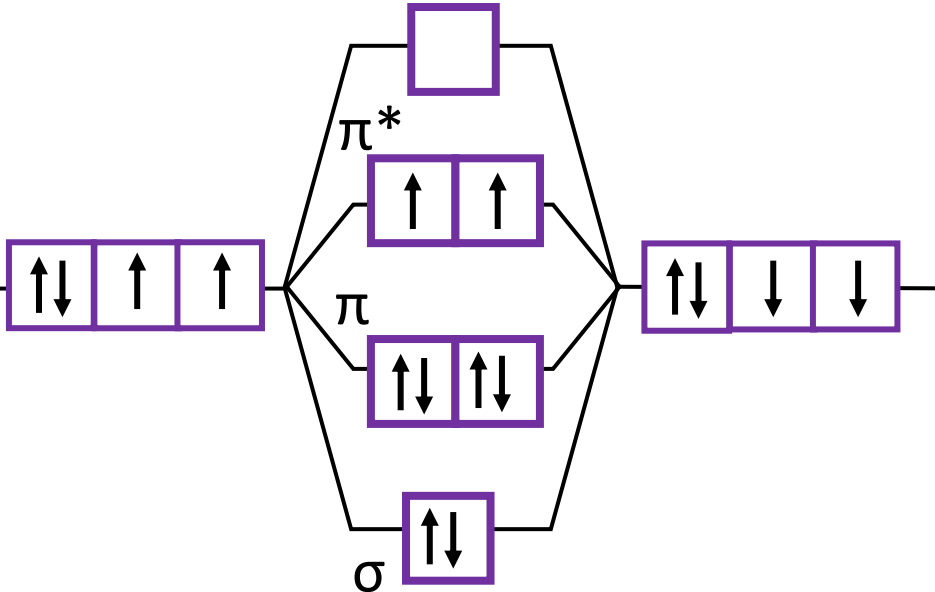
VŘ:  $(8 - 6) / 2 = 1$

# Singletový vs. tripletní kyslík

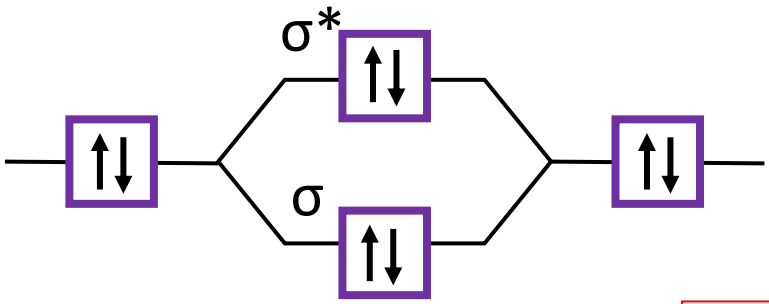
9) molekula O<sub>2</sub>



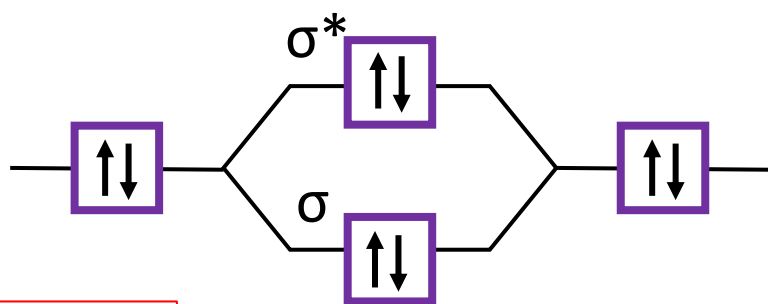
VŘ:  $(8 - 4) / 2 = 2$



TRIPLETNÍ

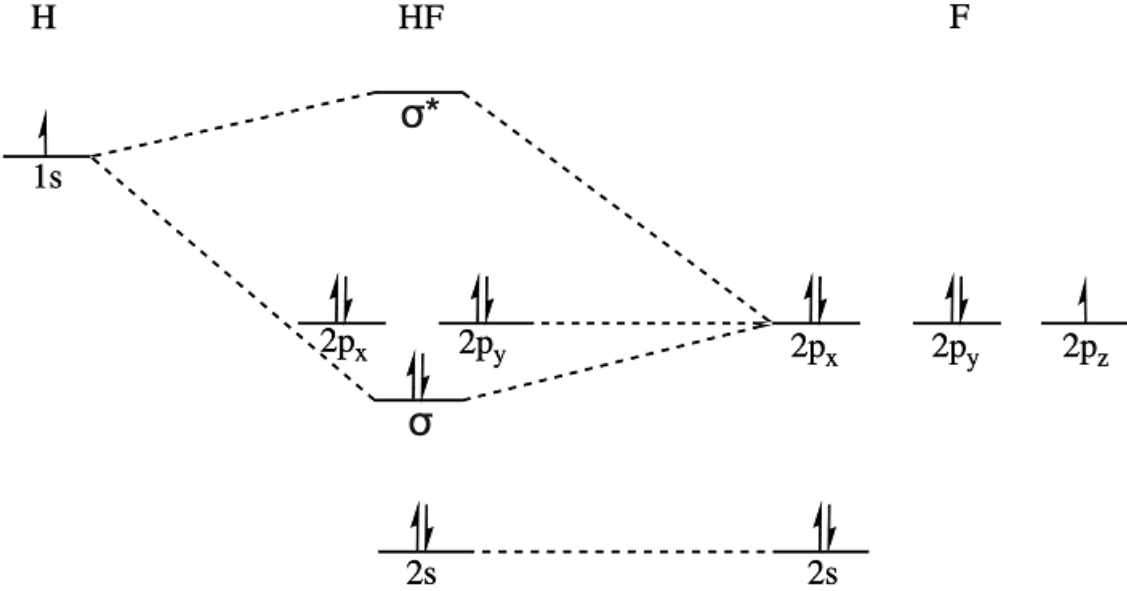


SINGLETOVÝ



# Heteroatomické molekuly

7) molekula HF



8) molekula CO

