Konzultace Obecná chemie

Od 11. listopadu do konce semestru

Pondělí 14:00 - 15:00 A12 - 311

Konzultace u vedoucích seminářů po domluvě

Dualismus částice - vlna

…….a elektron taky.

Born-Oppenheimerova aproximace

Oddělení elektronického a jaderného pohybu
Jádra jsou 2000 x těžší než elektrony

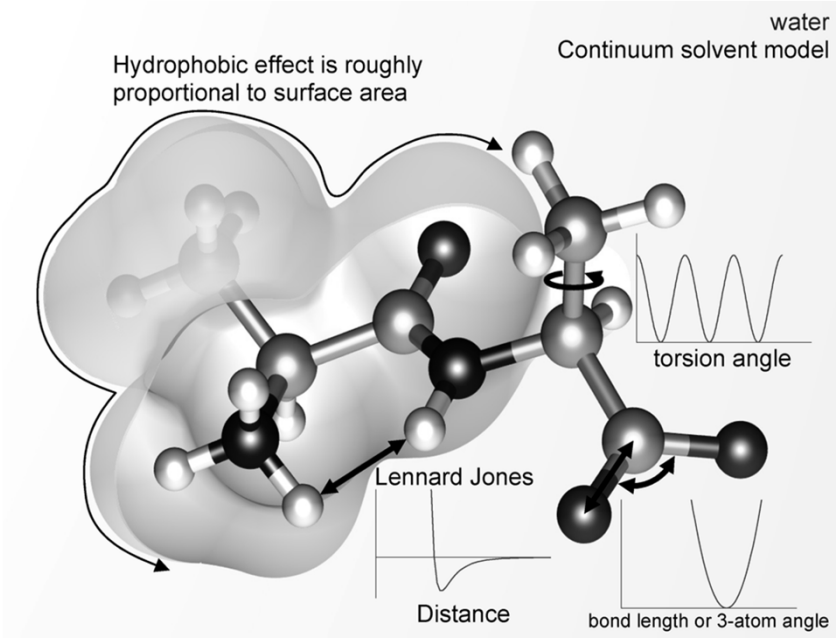
Elektrony – **kvantová** chemie, popis systému do 100 atomů na základě vlastností elektronů
jádra nepohyblivá, *Ab initio* výpočty

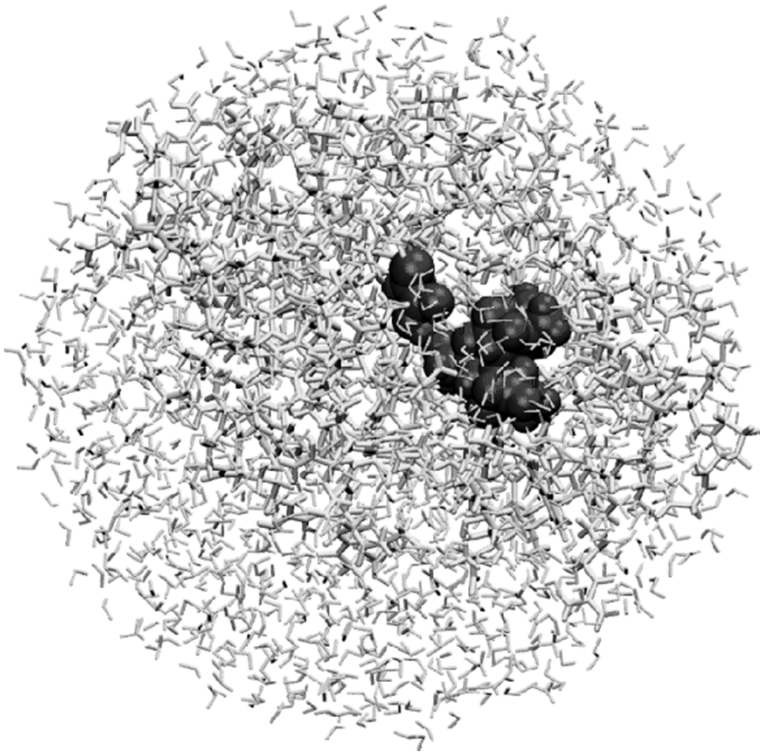
Jádra – **klasická** Newtonova mechanika, popis celkové energie systému (10 000 atomů) jen na základě polohy jader, chování elektronů nepopisuje (chemická vazba = pružina), Molekulová mechanika – silové pole, Molekulová dynamika

$$\mathbf{E = T_n + T_e + V_{ee} + V_{nn} + V_{en}}$$

T = kinetická energie
V = potenciální energie

Molekulová mechanika





$$U = \sum_{i<j} \sum 4\varepsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right]$$

$$+ \sum_{i<j} \sum \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}$$

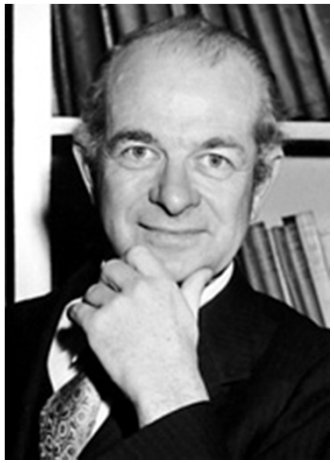
$$+ \sum_{bonds} \frac{1}{2} k_b (r - r_0)^2$$

$$+ \sum_{angles} \frac{1}{2} k_a (\theta - \theta_0)^2$$

$$+ \sum_{torsions} k_\phi \left[1 + \cos(n\phi - \delta)\right]$$

VB versus MO

Teorie valenčních vazeb (VB)



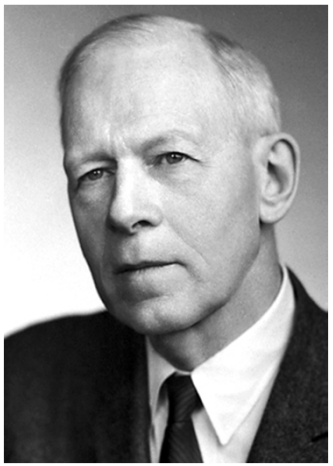
Linus Pauling

(1901 - 1994)

NP za chemii 1954, za mír 1963

Lokalizované vazby

Teorie molekulových orbitalů (MO)



Robert S. Mulliken

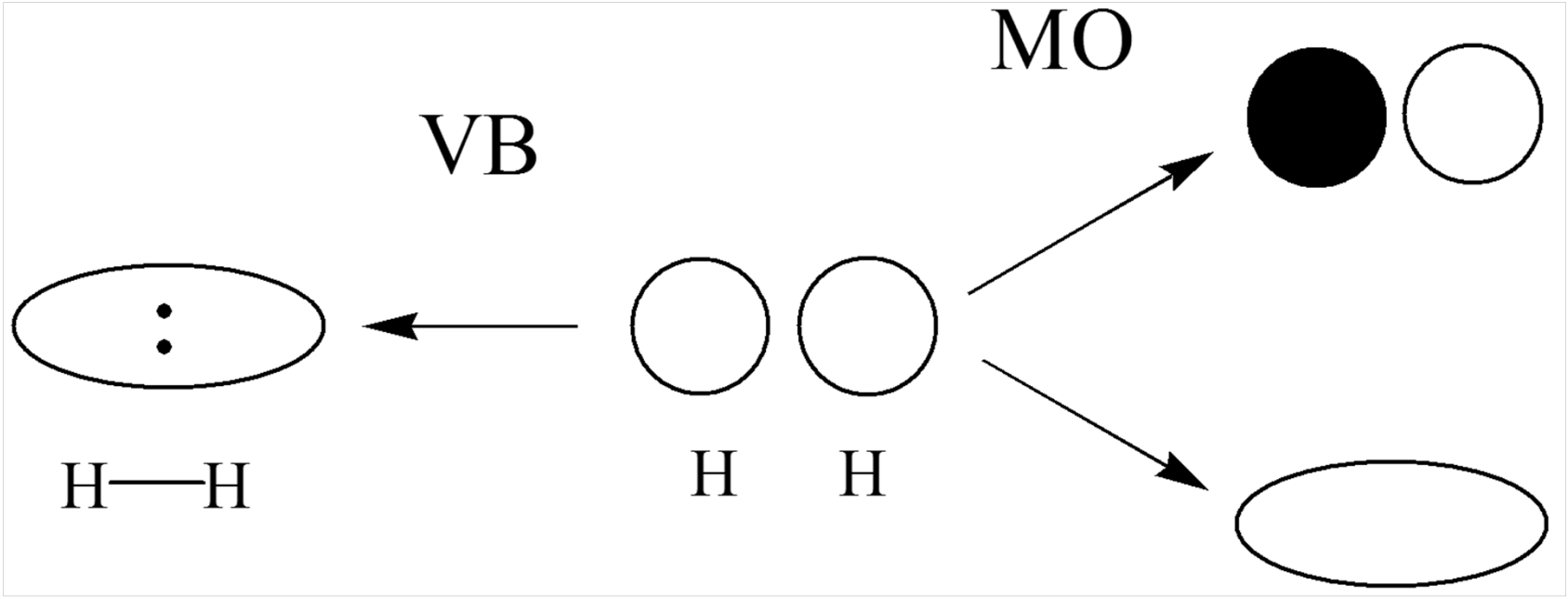
(1896 - 1986)

NP za chemii 1966

Delokalizované vazby

Rozdíl mezi VB a MO

Protivazebný MO



Vazebný MO

Lokalizované vazby

Delokalizované vazby

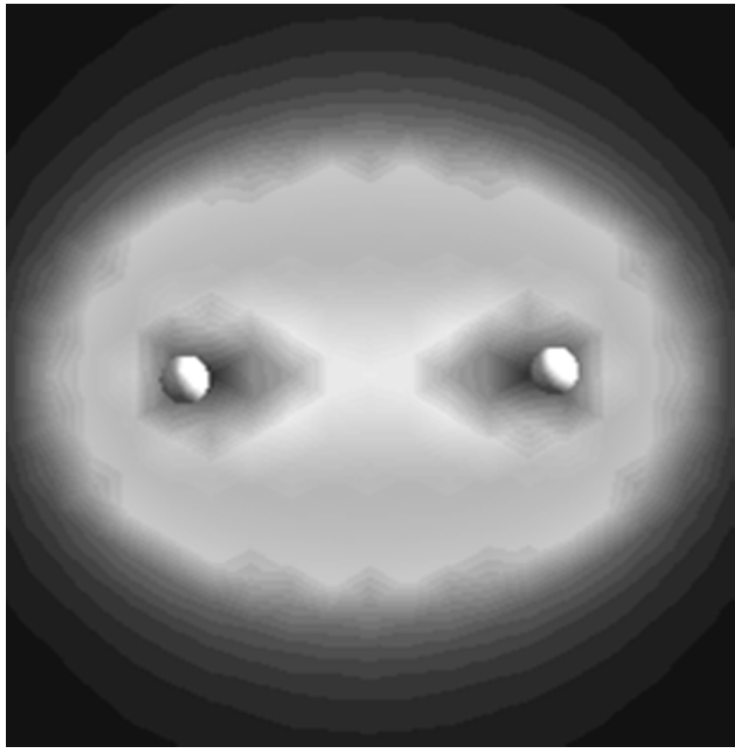
Teorie Molekulových Orbitalů (MO)

Kombinace **atomových** orbitalů na **všech atomech** v molekule

- Vhodná symetrie
- Vhodná (podobná) energie

Z n AO vytvoříme *n* MO

Pro začátek dvouatomové molekuly: H_2, F_2, CO,....



Vazebný MO v molekule H_2

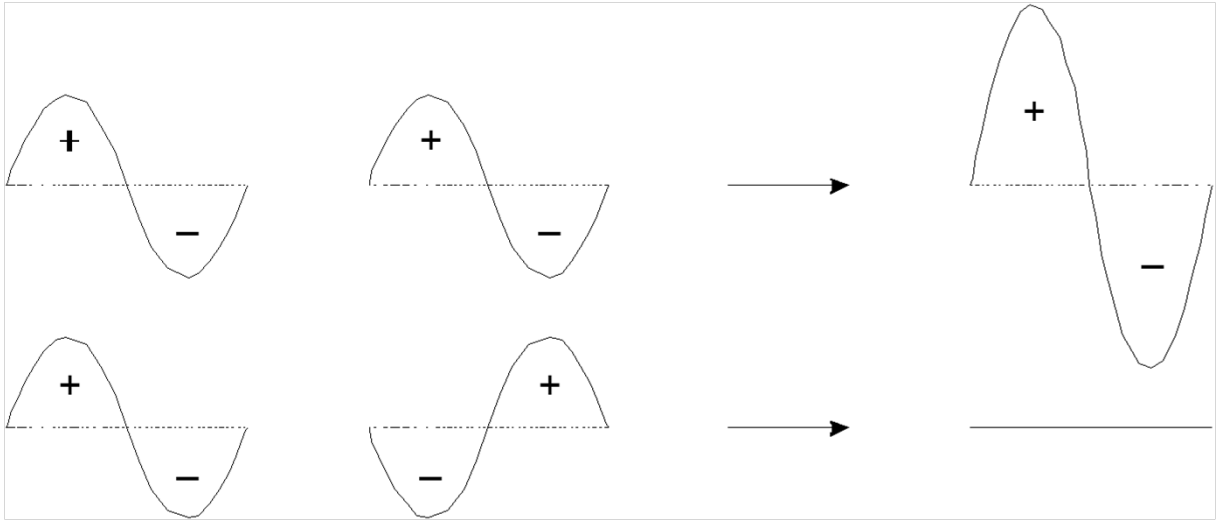
Stejně i pro víceatomové: BF_3, CH_4,....

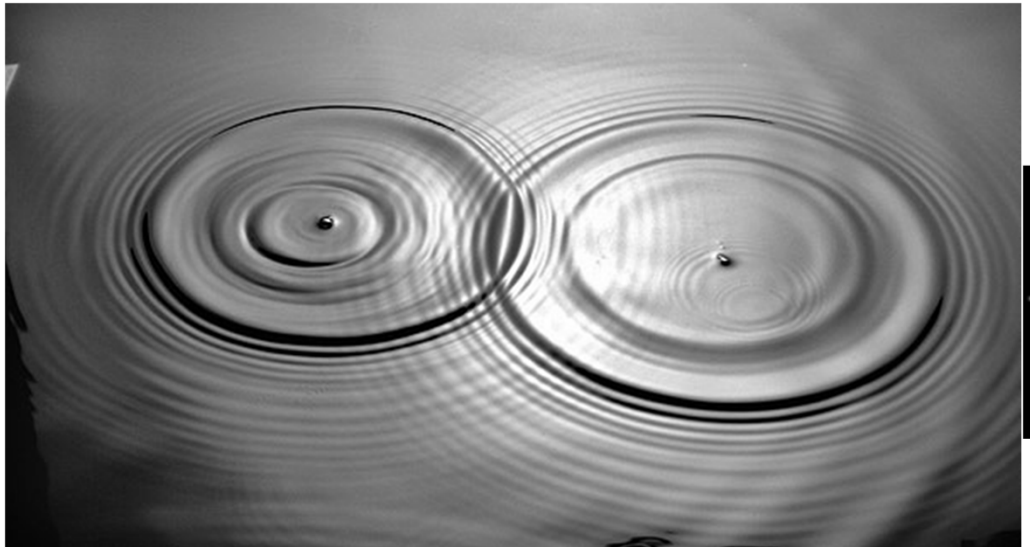
Interference vlnových funkcí

Vazebný MO

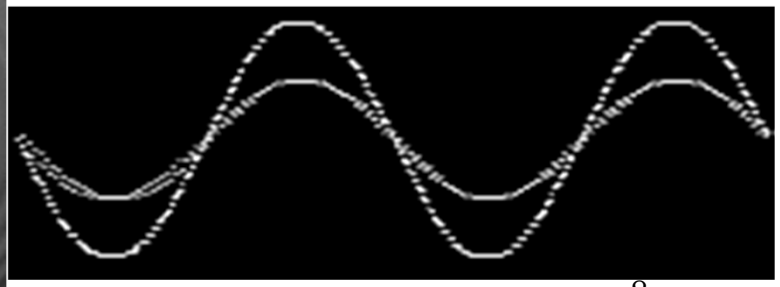
Konstruktivní

Destruktivní

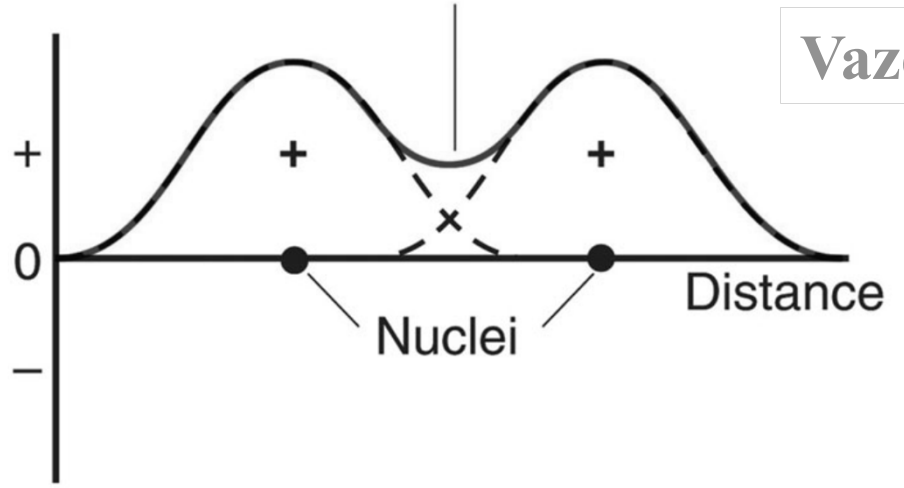




Protivazebný MO



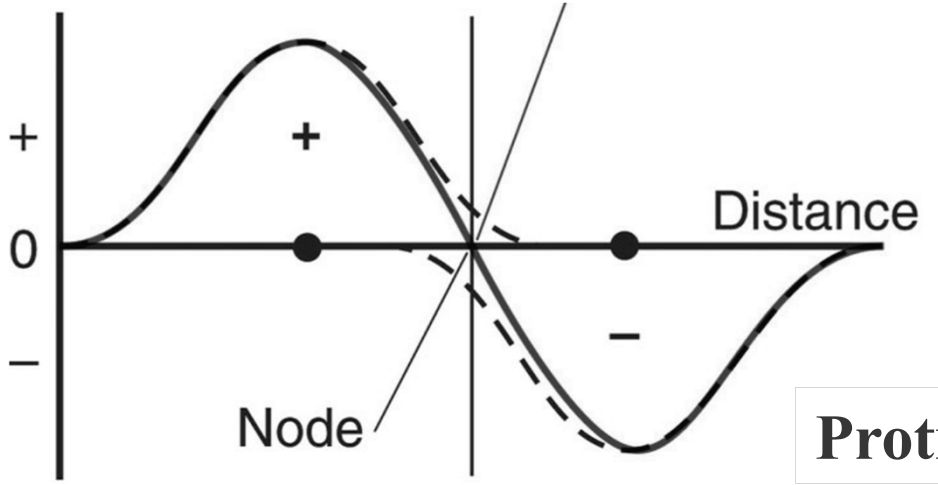
LCAO = Lineární kombinace atomových orbitalů



Vazebný MO

Kombinace dvou vlnových funkcí (orbitalů) se stejným znaménkem

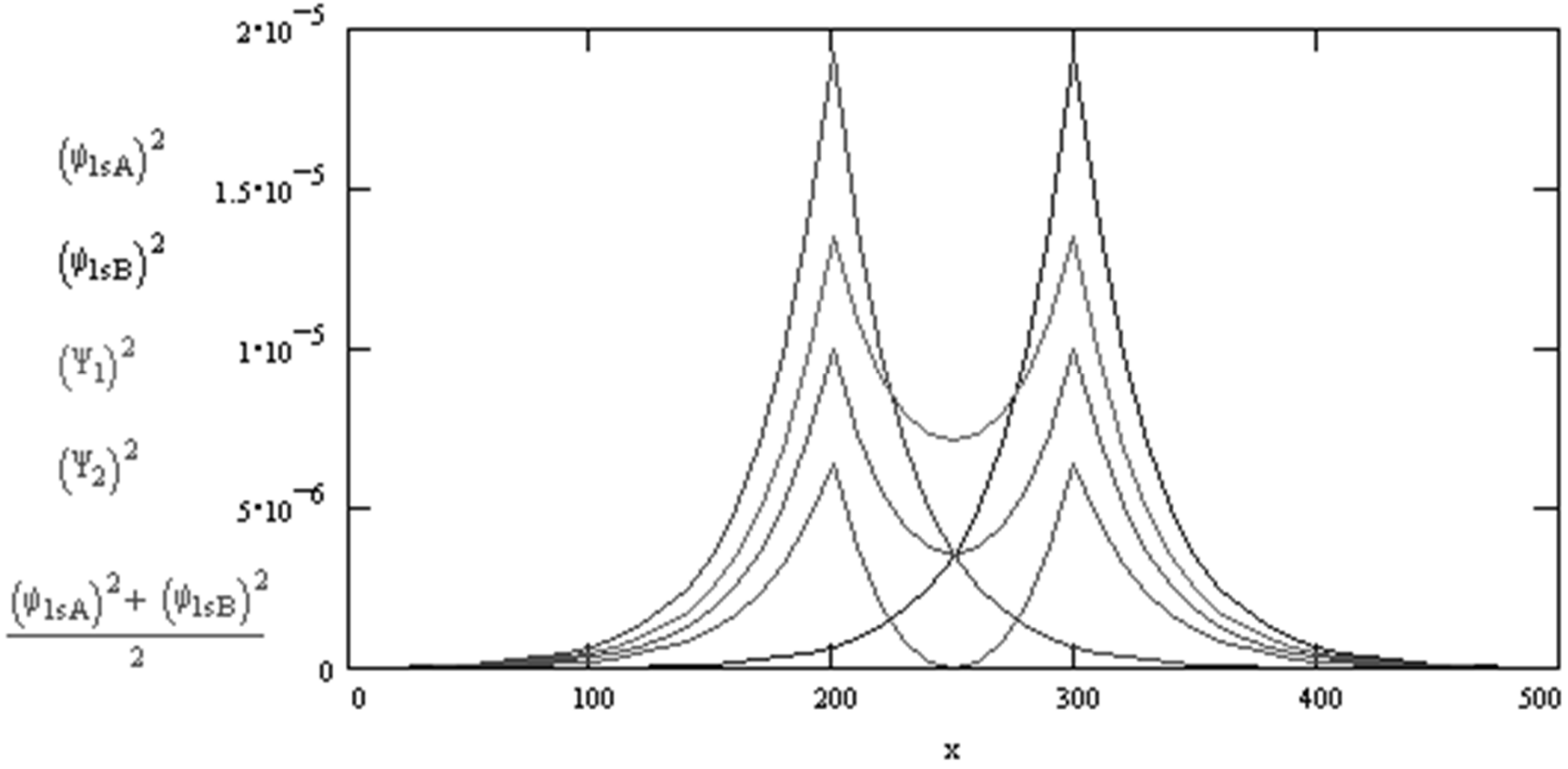
$$\Psi = c_1 \Psi_A + c_2 \Psi_B$$
$$\Psi* = c_3 \Psi_A - c_4 \Psi_B$$



Kombinace dvou vlnových funkcí (orbitalů) s opačným znaménkem

Protivazebný MO

LCAO = Lineární kombinace atomových orbitalů

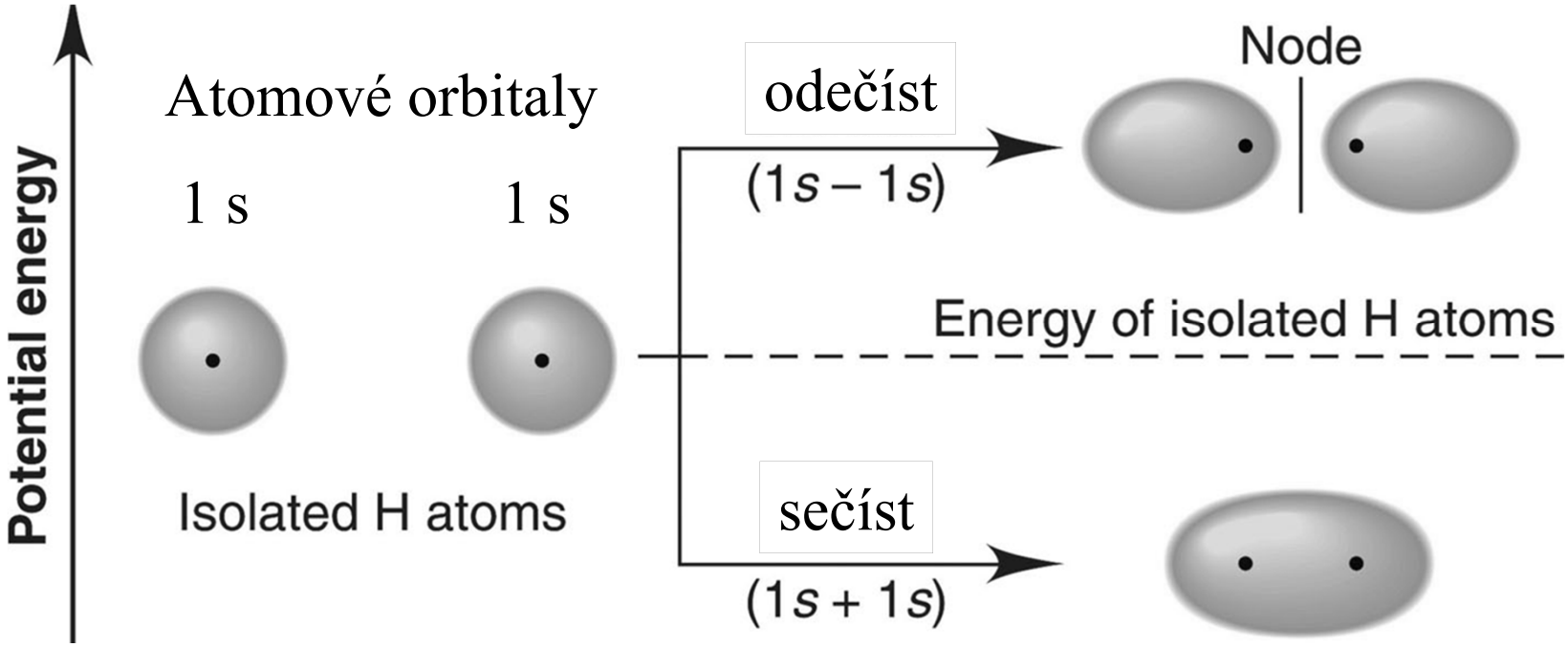


LCAO = Lineární kombinace atomových orbitalů

$\Psi = c_1 \Psi_A + c_2 \Psi_B$

$\Psi* = c_3 \Psi_A - c_4 \Psi_B$

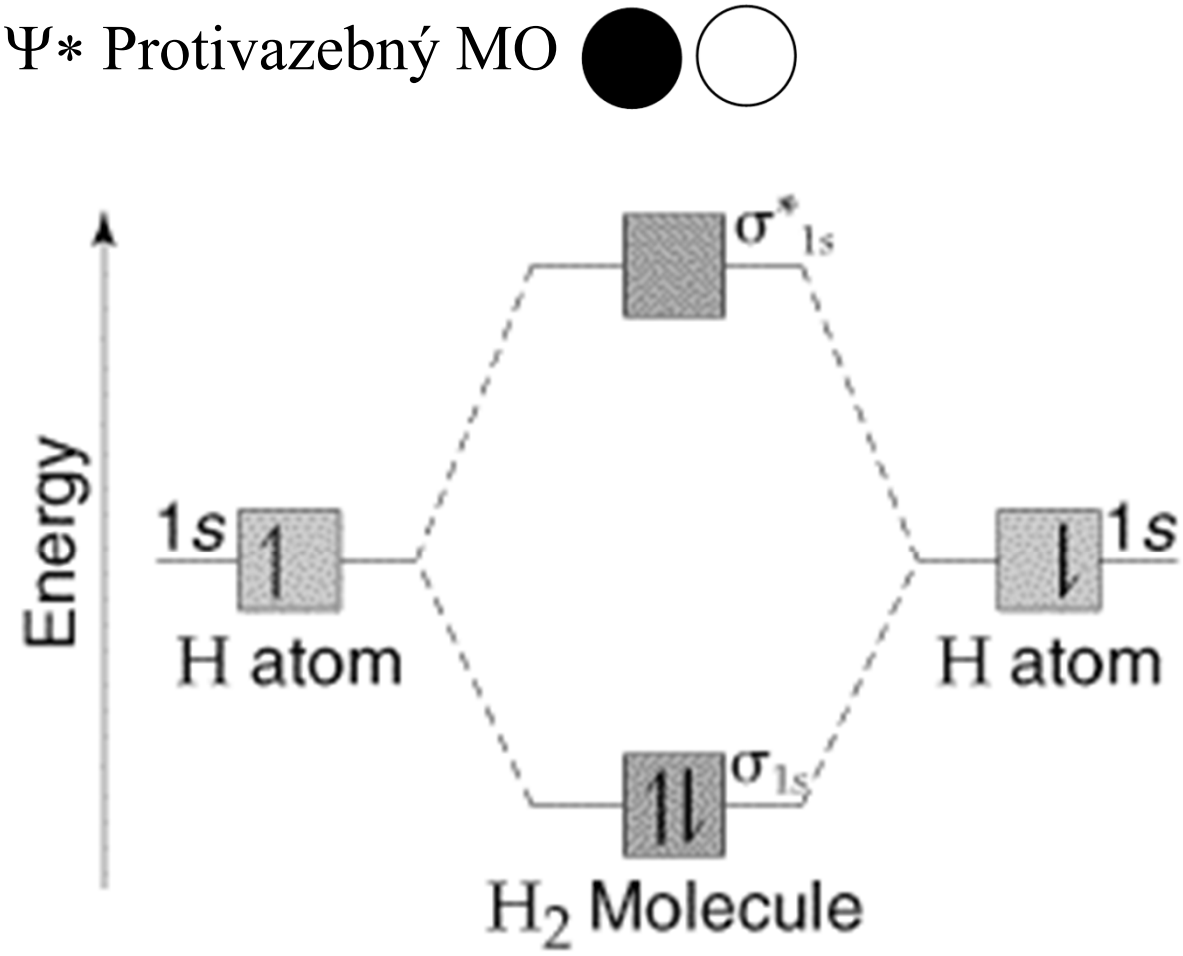
$\Psi*$ Protivazebný MO



Ψ Vazebný MO

Počet MO = počet AO

Ψ* Protivazebný MO



Ψ Vazebný MO

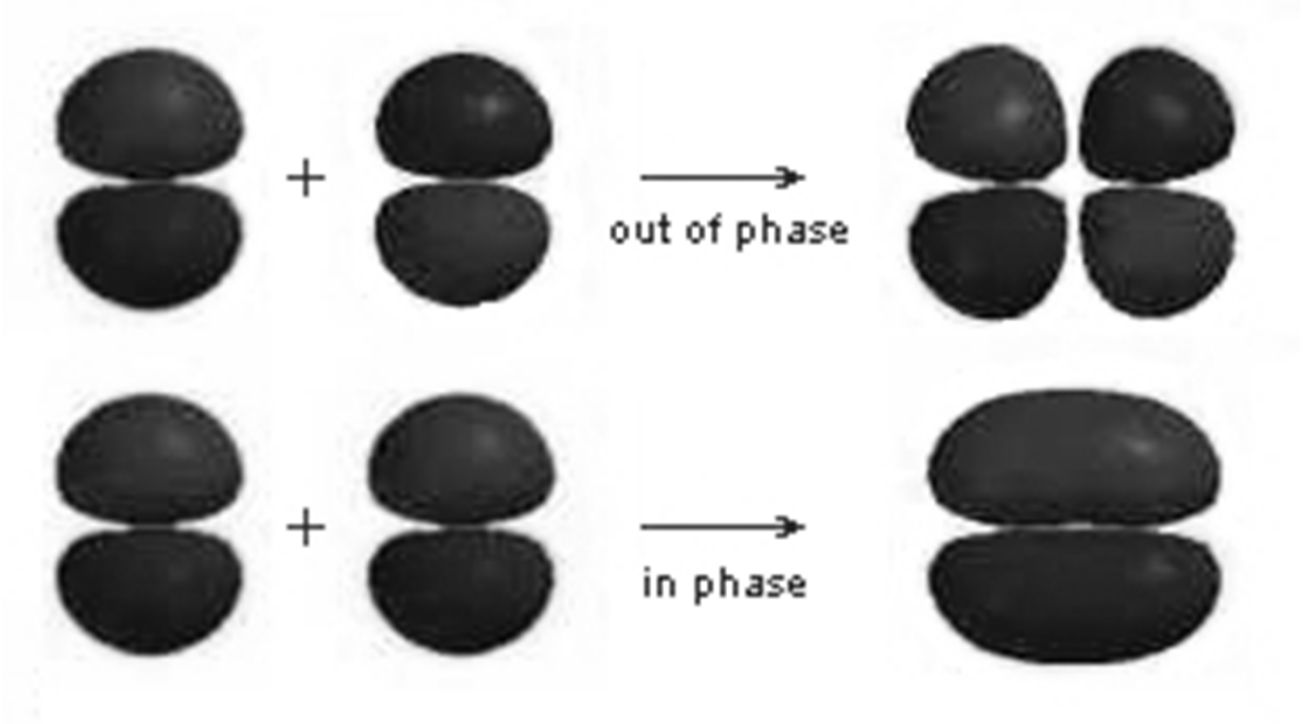
Energetická

destabilizace

stabilizace

ve srovnání s
volnými atomy

π MO vzniklé kombinací p AO

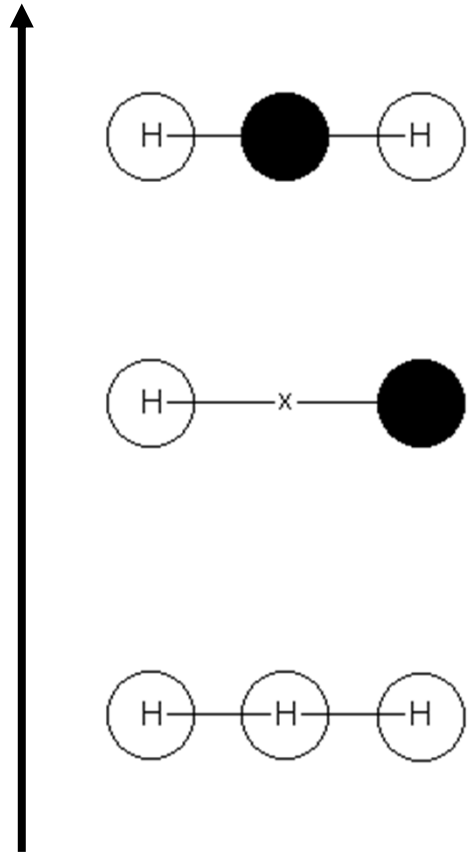


Protivazebný π MO

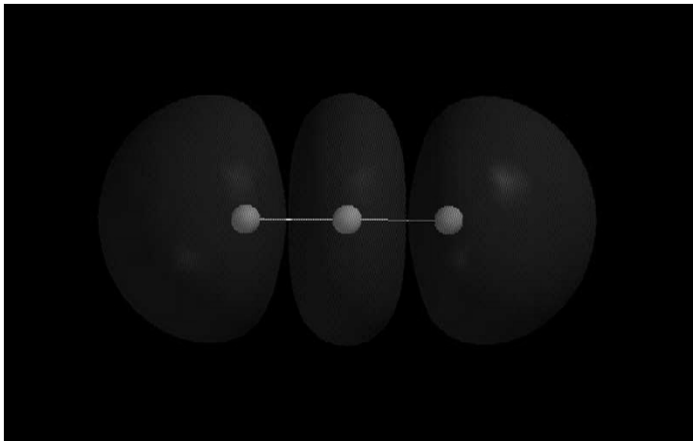
Vazebný π MO

H_3^+

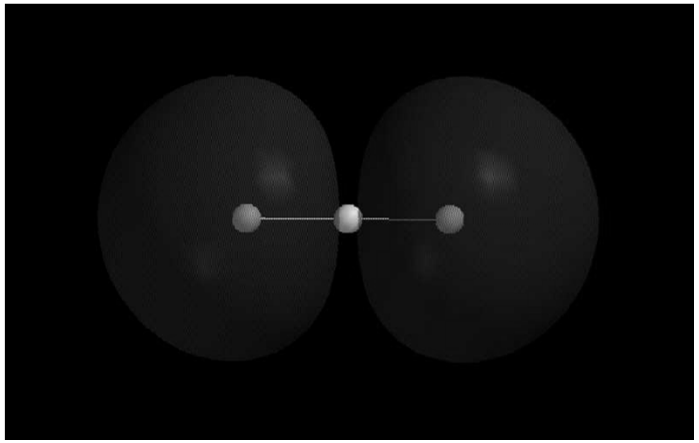
Vzrůstá energie, klesá stabilita



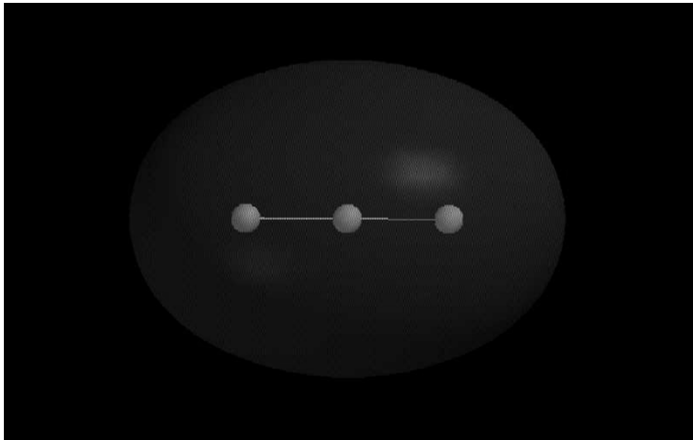
Protivazebný MO



Nevazebný MO



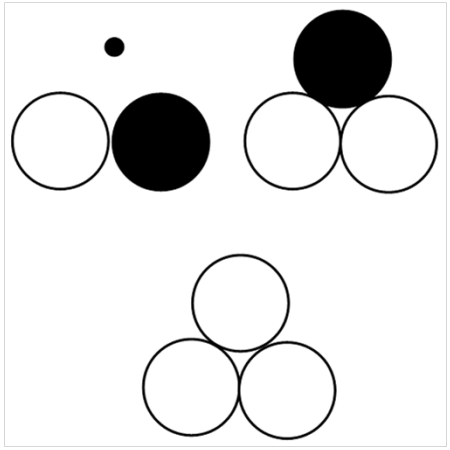
Vazebný MO



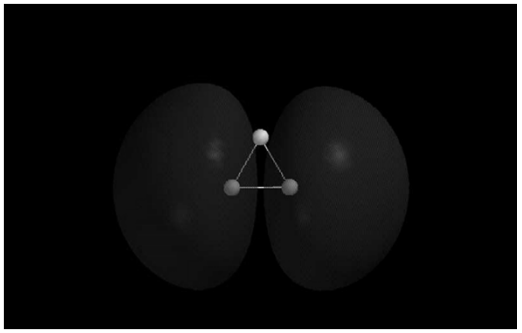
Vzrůstá počet uzlových rovin

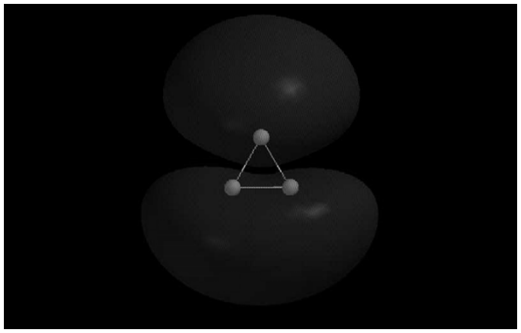
H_3^+

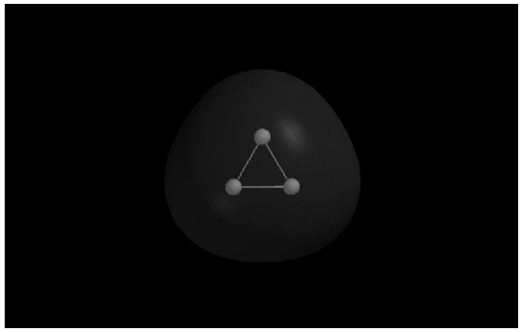
Vzrůstá energie,
klesá stabilita



Protivazebné MO



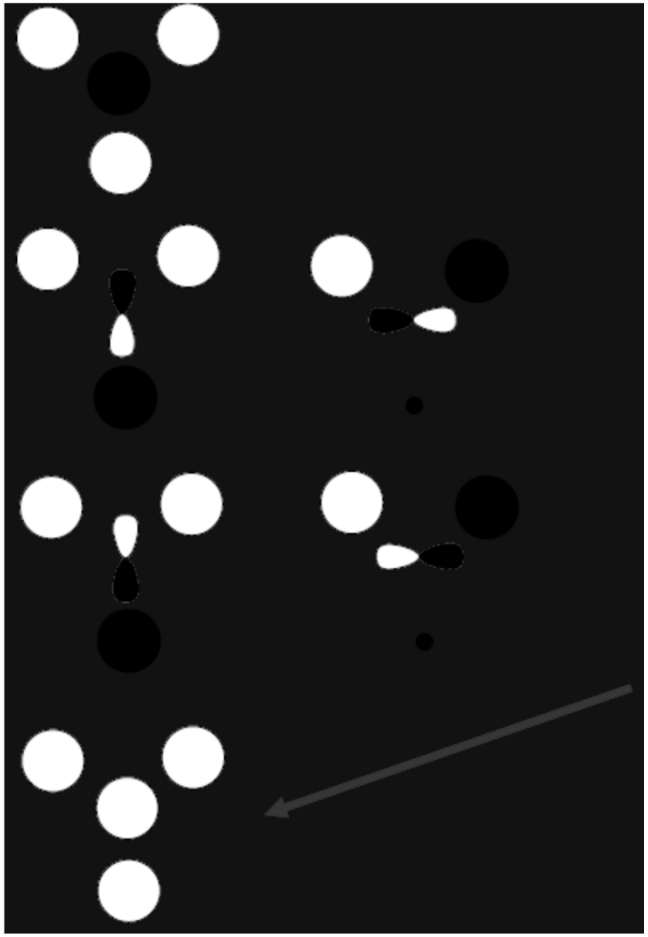




Vazebný MO

Vzrůstá počet uzlových rovin

LCAO = Lineární kombinace AO



LCAO
obecně pro n atomů a m orbitalů

$$\Psi_i = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 + c_3 \Psi_3 + ... + c_n \Psi_n$$

Ze 6 AO vznikne 6 MO

- Centrální atom = 1×s + 2×p (třetí p?)
- Ligandy = 3×s

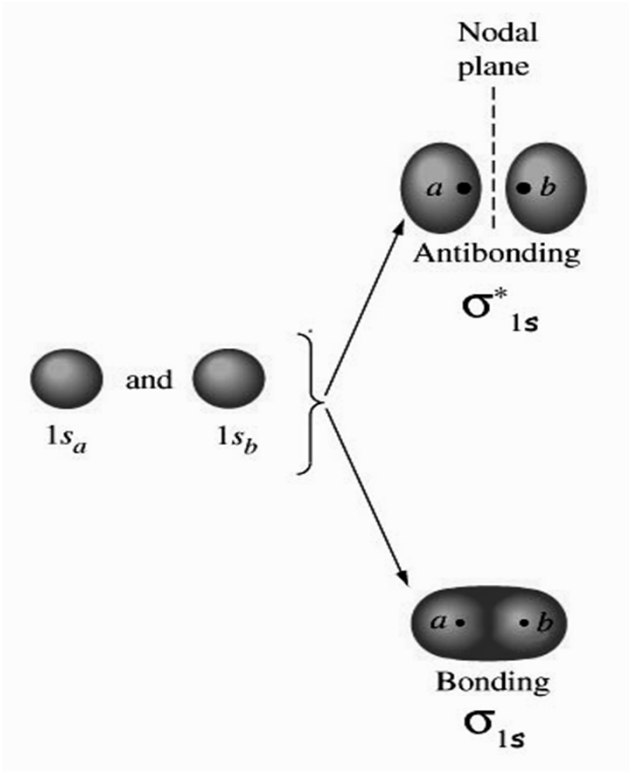
MO s nejnižší energií, nemá žádnou uzlovou rovinu, nejvíce vazebný, kombinace po jednom AO z každého atomu, všechny se stejným znaménkem

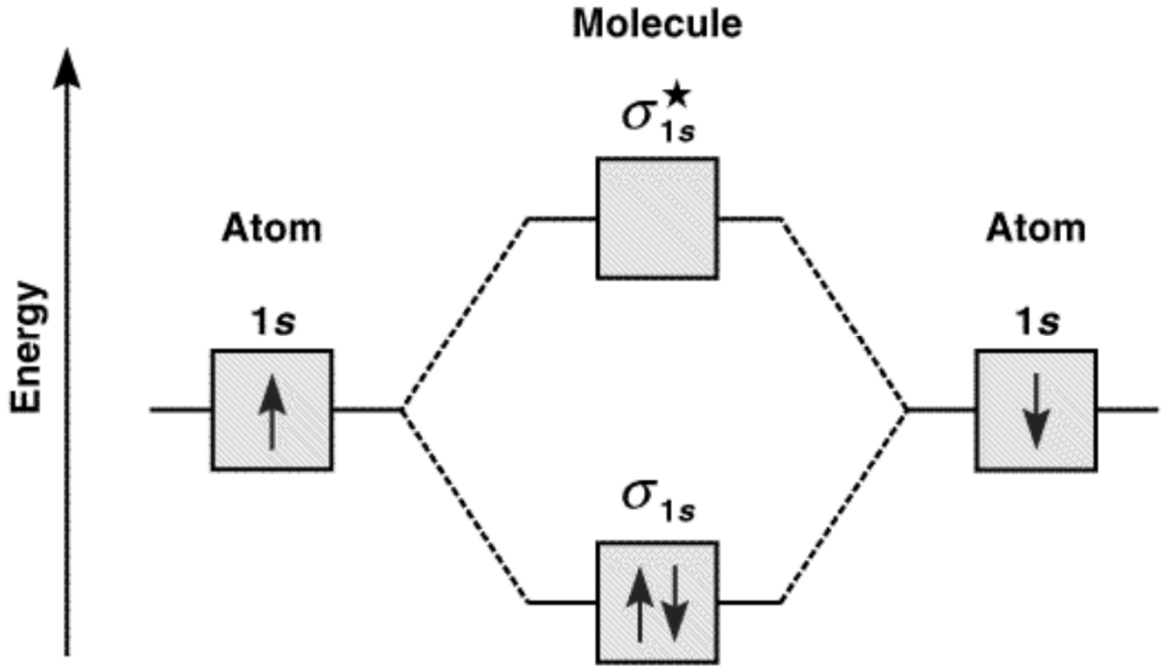
Zaplňování MO elektrony

Aufbau
Hund
Pauli

Pravidla pro zaplňování MO elektrony

Protivazebný MO

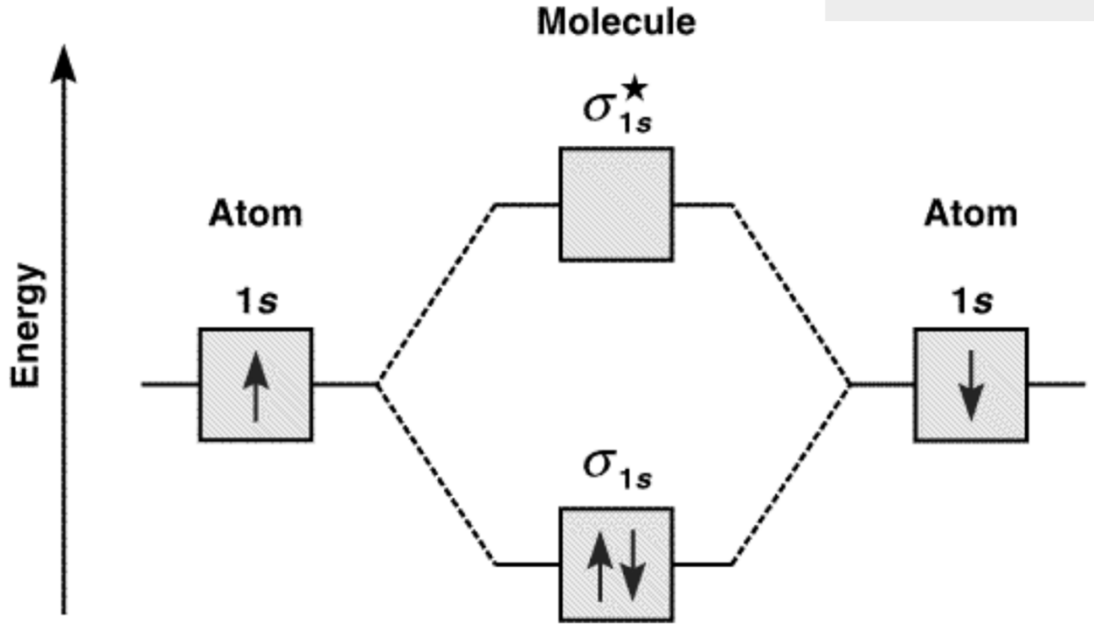




Vazebný MO

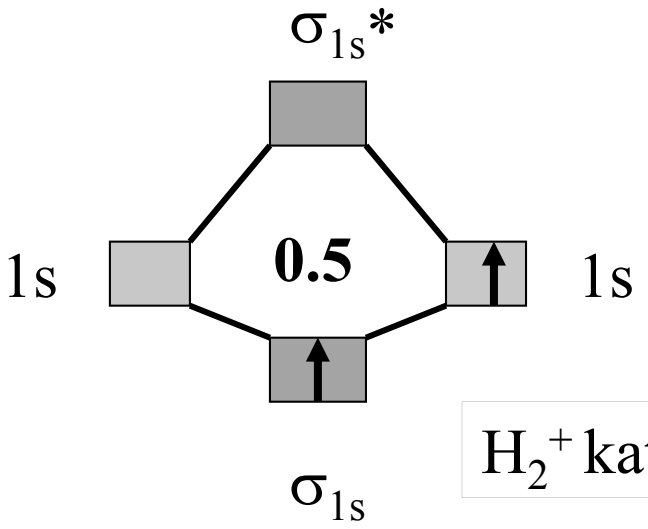
Řád vazby

$$\check{R}\acute{a}d = \frac{eMO - eMO^{*}}{2}$$

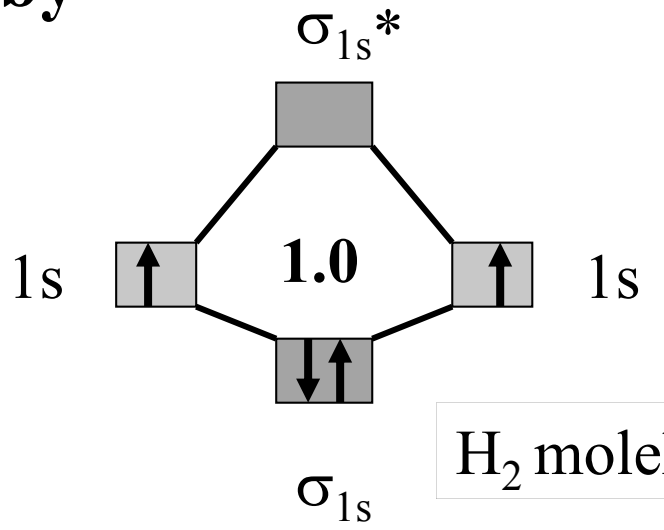


Řád vazby = ½ (počet vazebných e – počet protivazebných e)

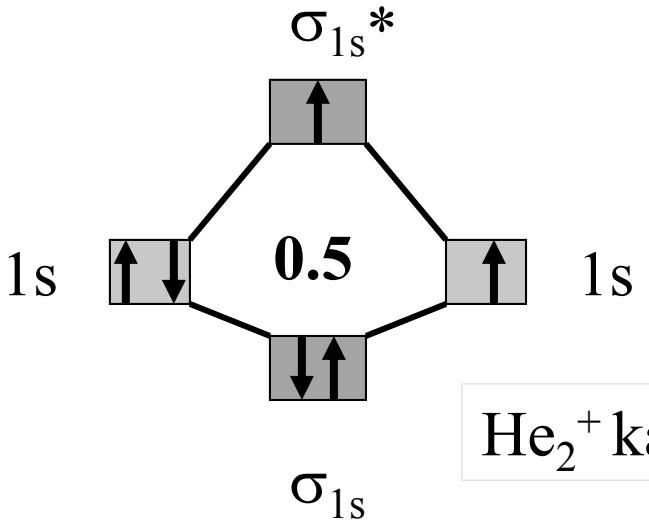
Řád vazby



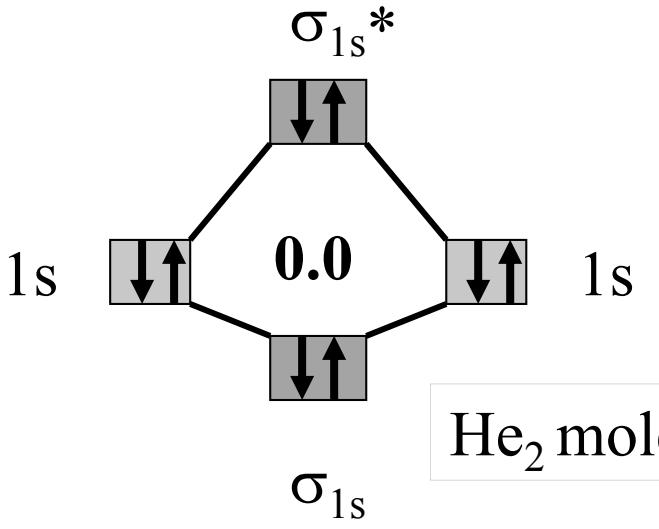
H_2^+ kation



H_2 molekula



He_2^+ kation

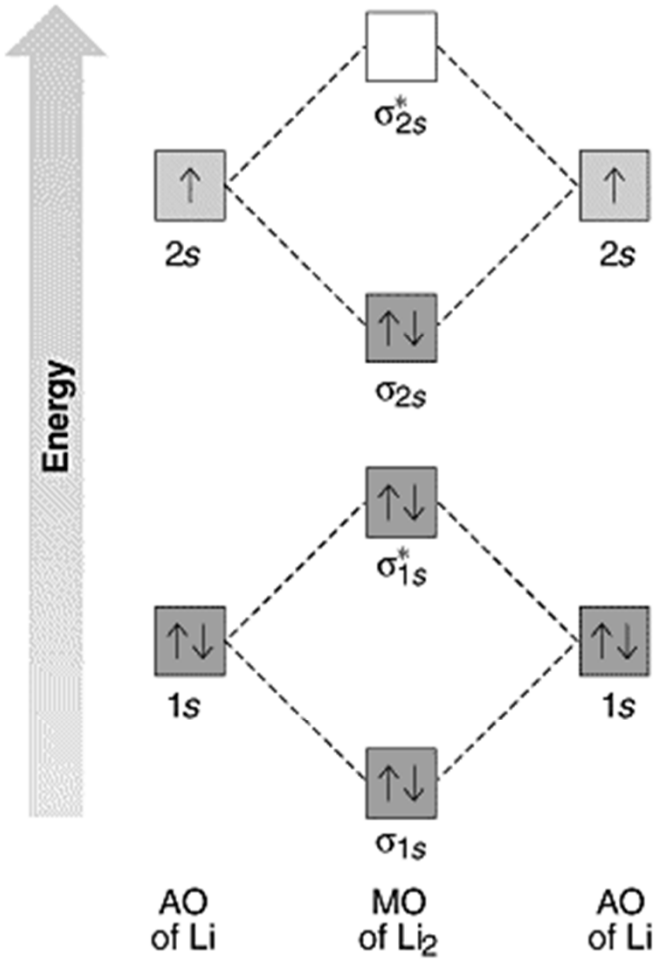


He_2 molekula

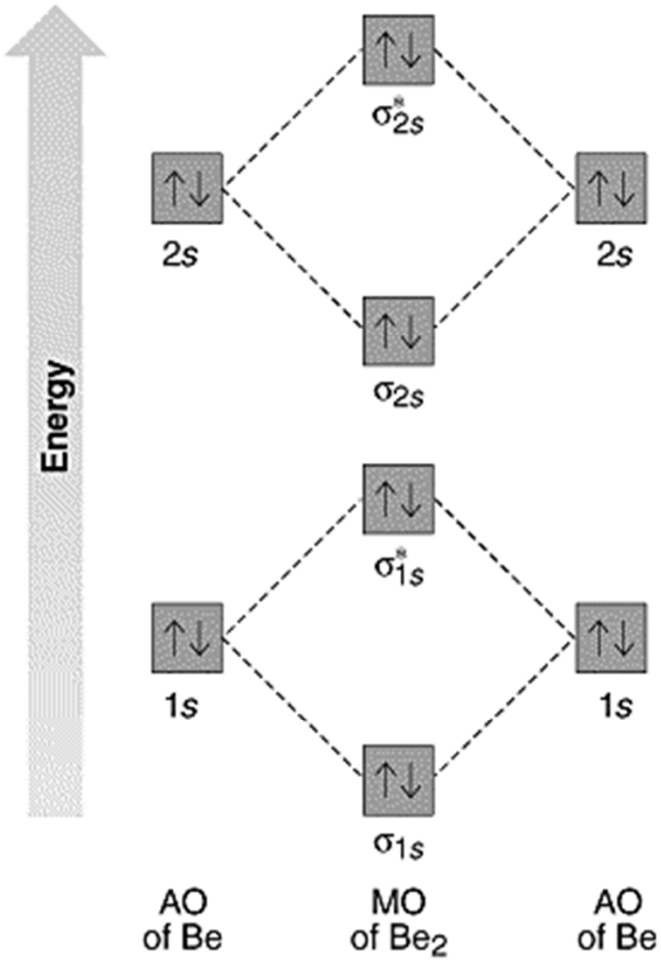
Řád vazby

Molekula	Vazebné elektrony	Protivaz. elektrony	Řád vazby	Délka vazby, Å	Vazebná energie, kJ mol^{-1}
H_2^+	**1**	**0**	**0.5**	**1.06**	**255**
H_2	**2**	**0**	**1**	**0.74**	**432**
H_2^-	**2**	**1**	**0.5**	**-**	**-**
He_2^+	**2**	**1**	**0.5**	**1.08**	**230**
He_2	**2**	**2**	**0**	**---**	**0**

1 elektronová vazba: 1 vazebný e$^-$ tvoří silnější vazbu než 2 vazebné a 1 protivazebný e$^-$

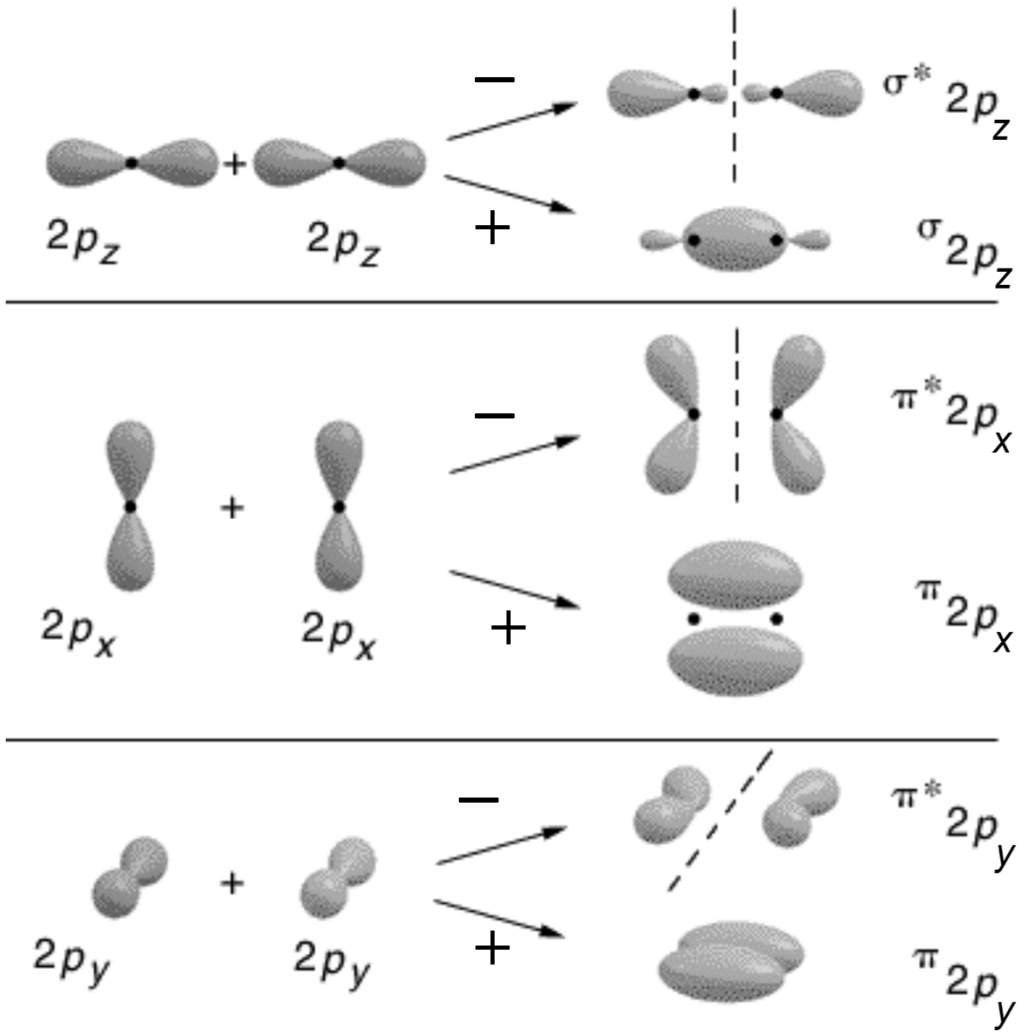


A Li_2 bond order = 1



B Be_2 bond order = 0

MO vzniklé kombinací p AO



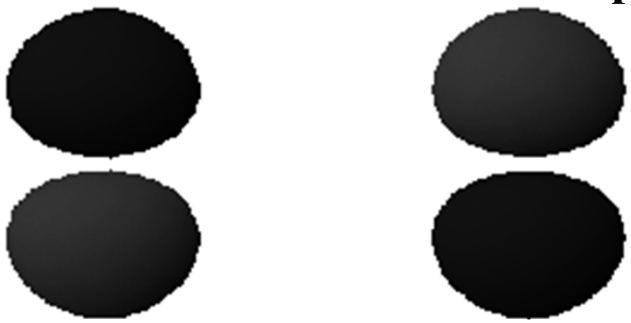
MO vzniklé kombinací p AO

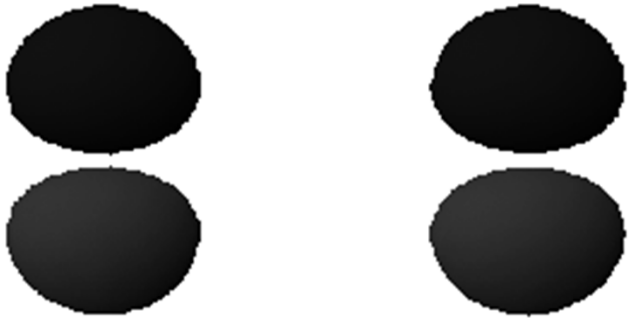
Protivazebný MO σ_{2pz}^*

Vazebný MO σ_{2pz}

MO vzniklé kombinací p AO

Protivazebný MO π_{2px}^*



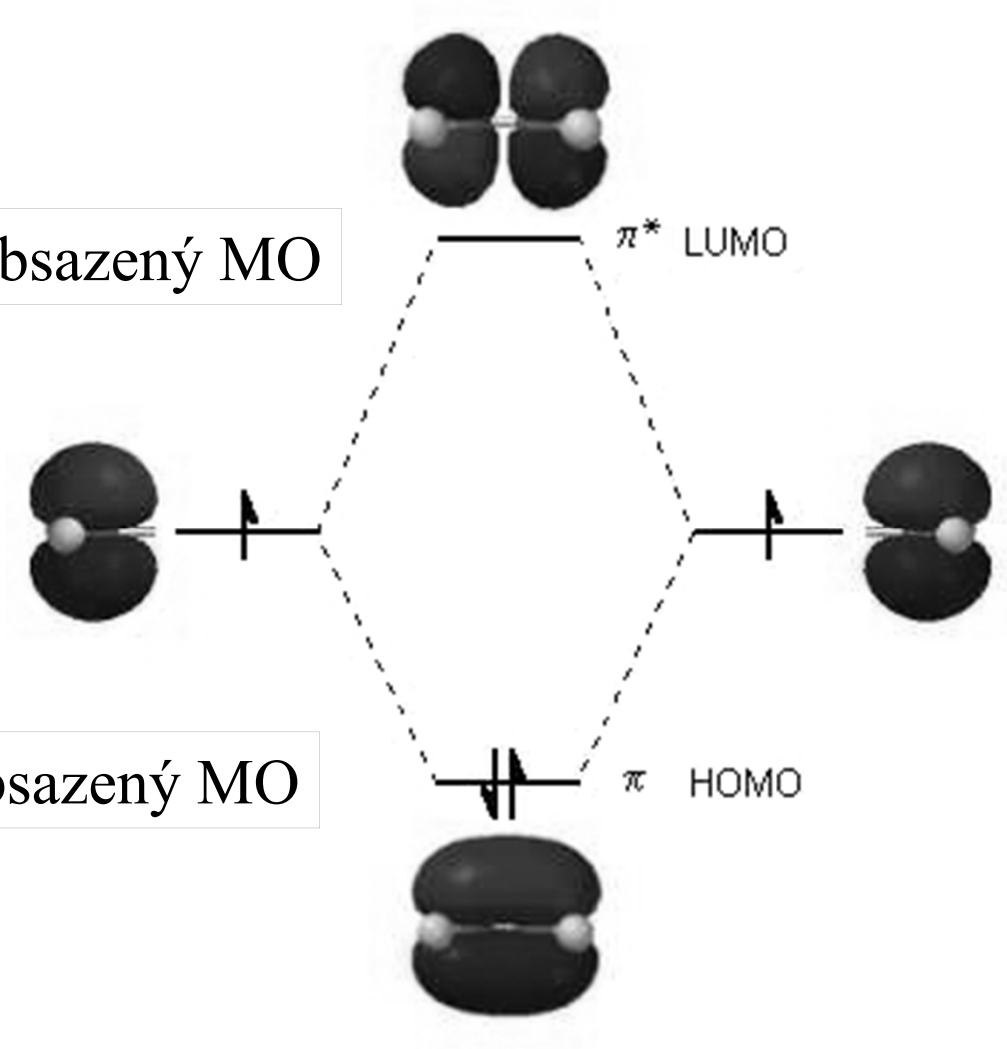


Vazebný MO π_{2px}

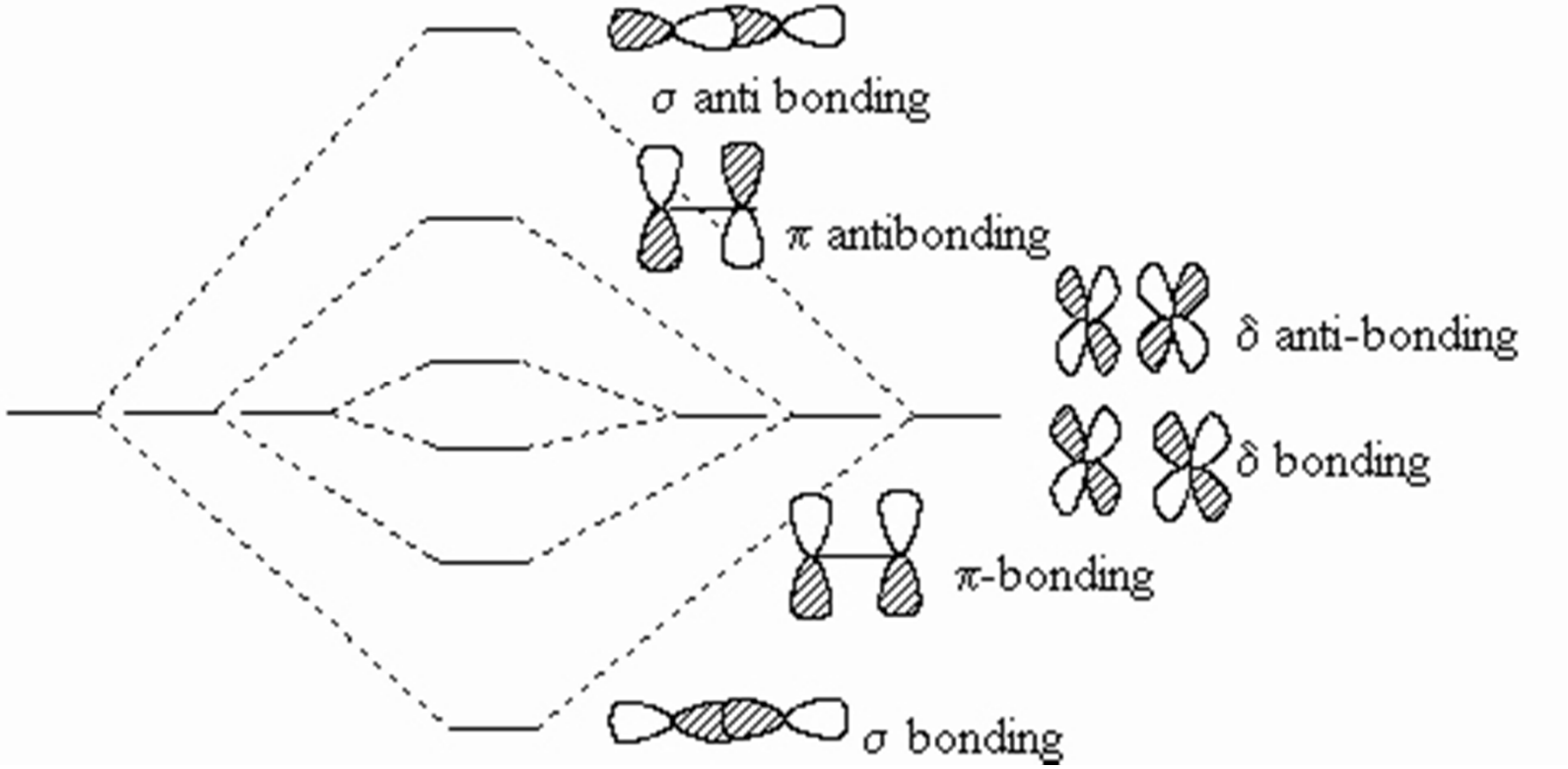
Pi vazba v ethenu pomocí MO

LUMO = nejnižší neobsazený MO

HOMO = nejvyšší obsazený MO

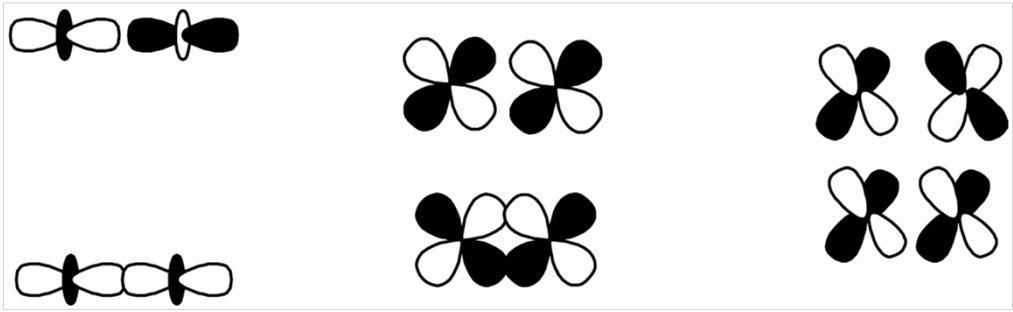


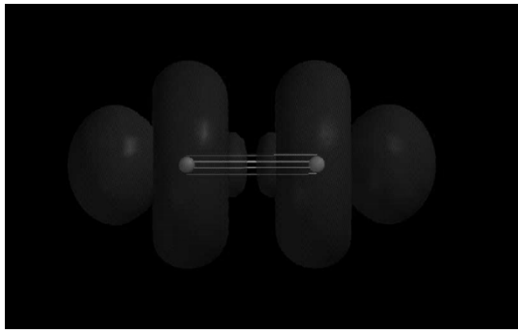
Typy molekulových orbitalů

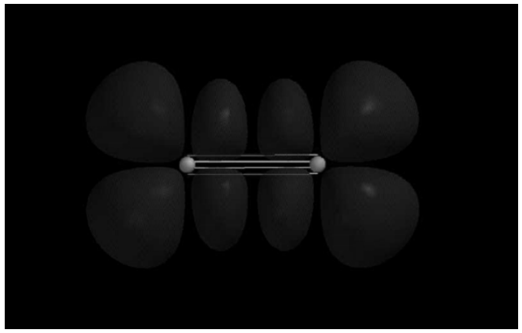


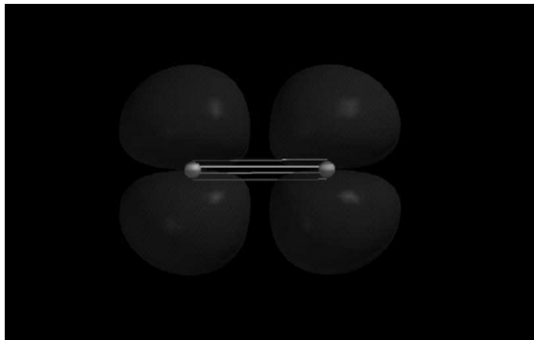
Lepší překryv snižuje energii vazebného MO a zvyšuje energii protivazebného MO: $\sigma > \pi > \delta$

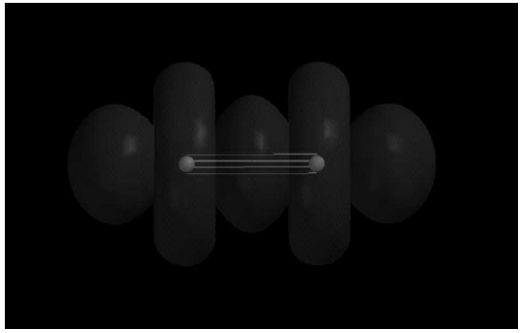
Tvorba MO z d orbitalů

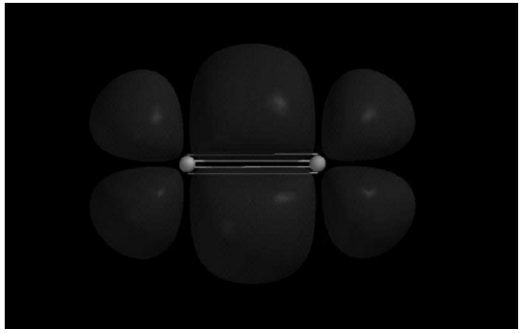


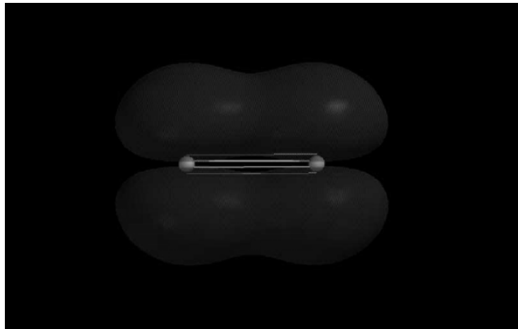












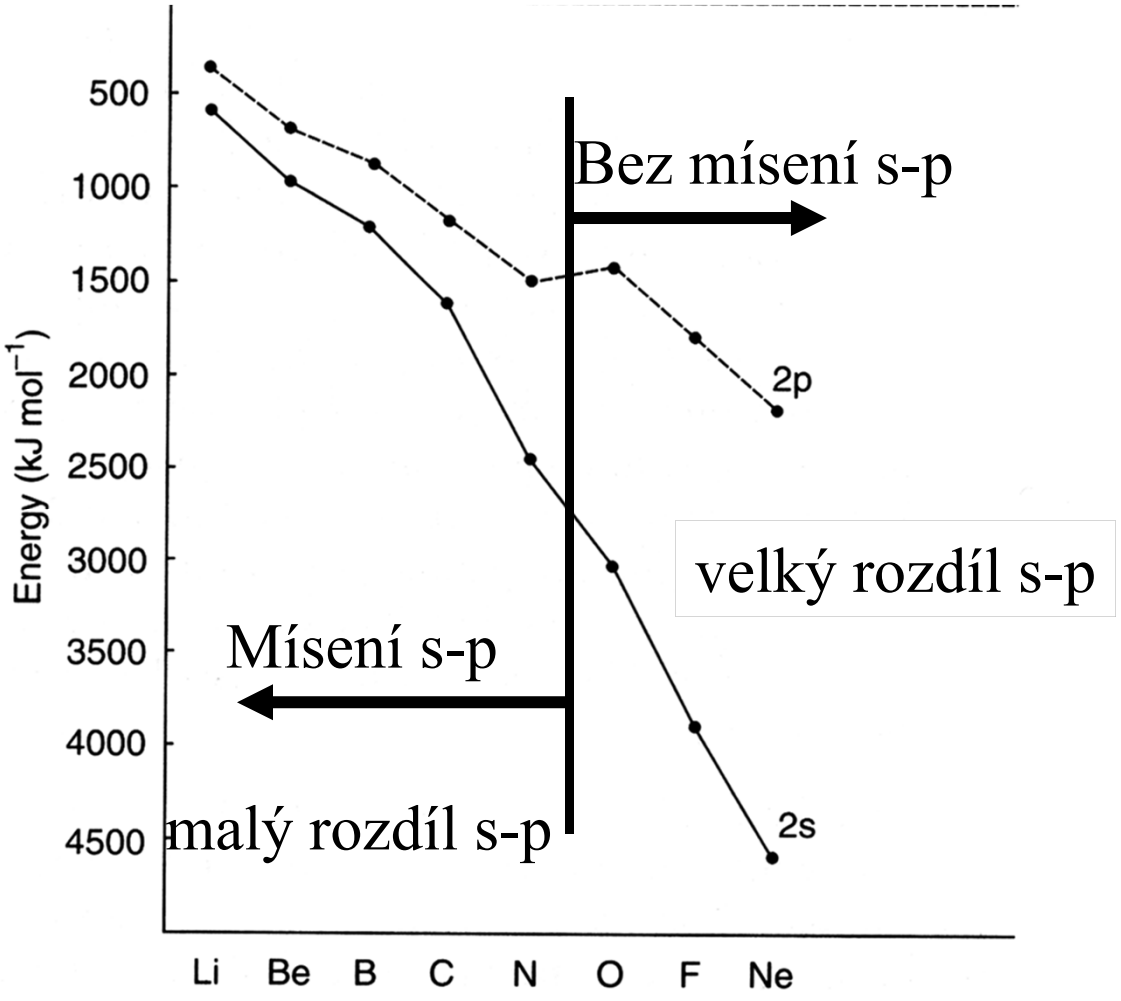
$d(z^2)$ $d(z^2)$

$d(xz)$ $d(xz)$
$d(yz)$ $d(yz)$

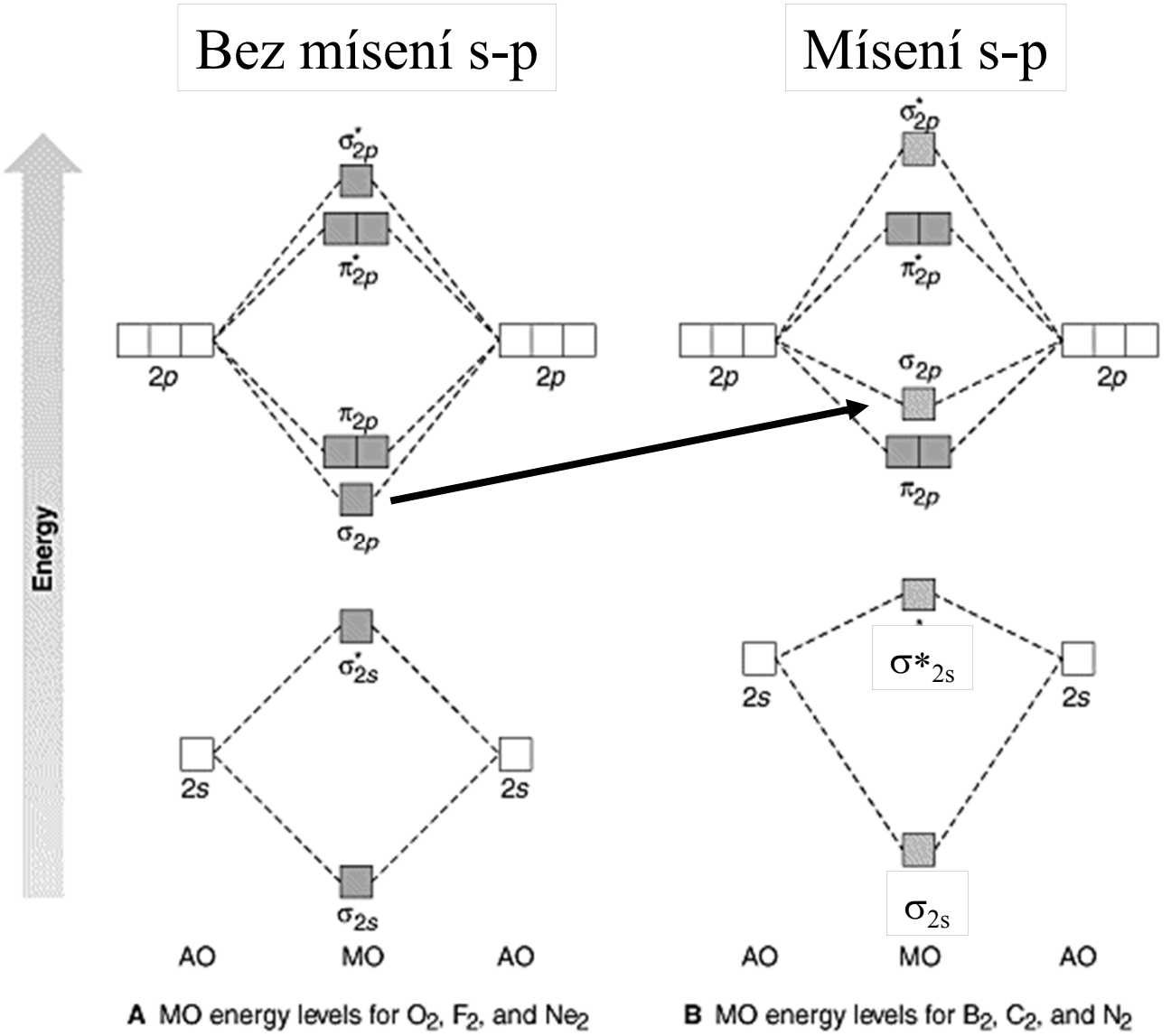
$d(x^2–y^2)$ $d(x^2–y^2)$
$d(xy)$ $d(xy)$

Mísení s-p orbitalů

Energeticky blízké orbitaly na stejném atomu se mohou smíchat



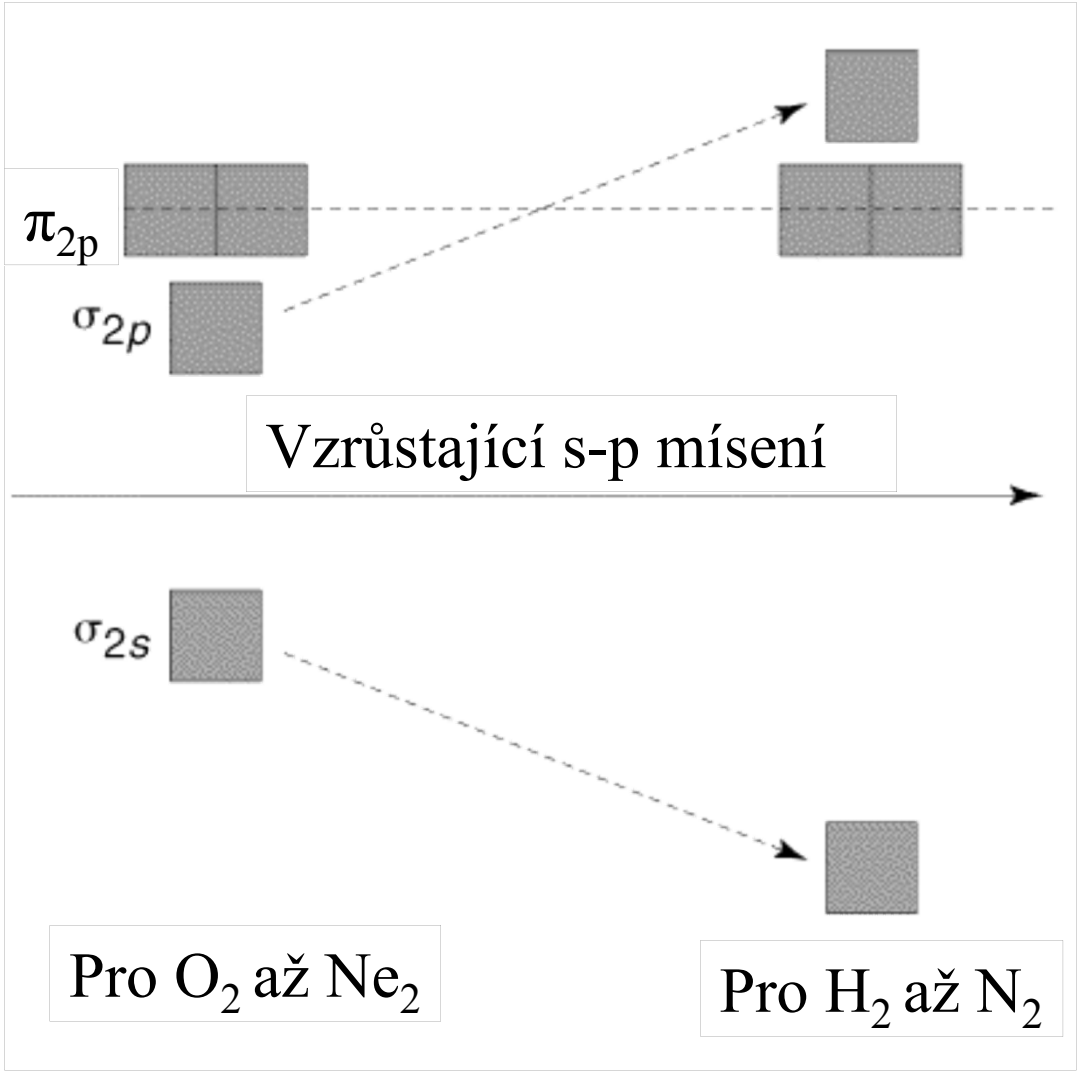
Energie

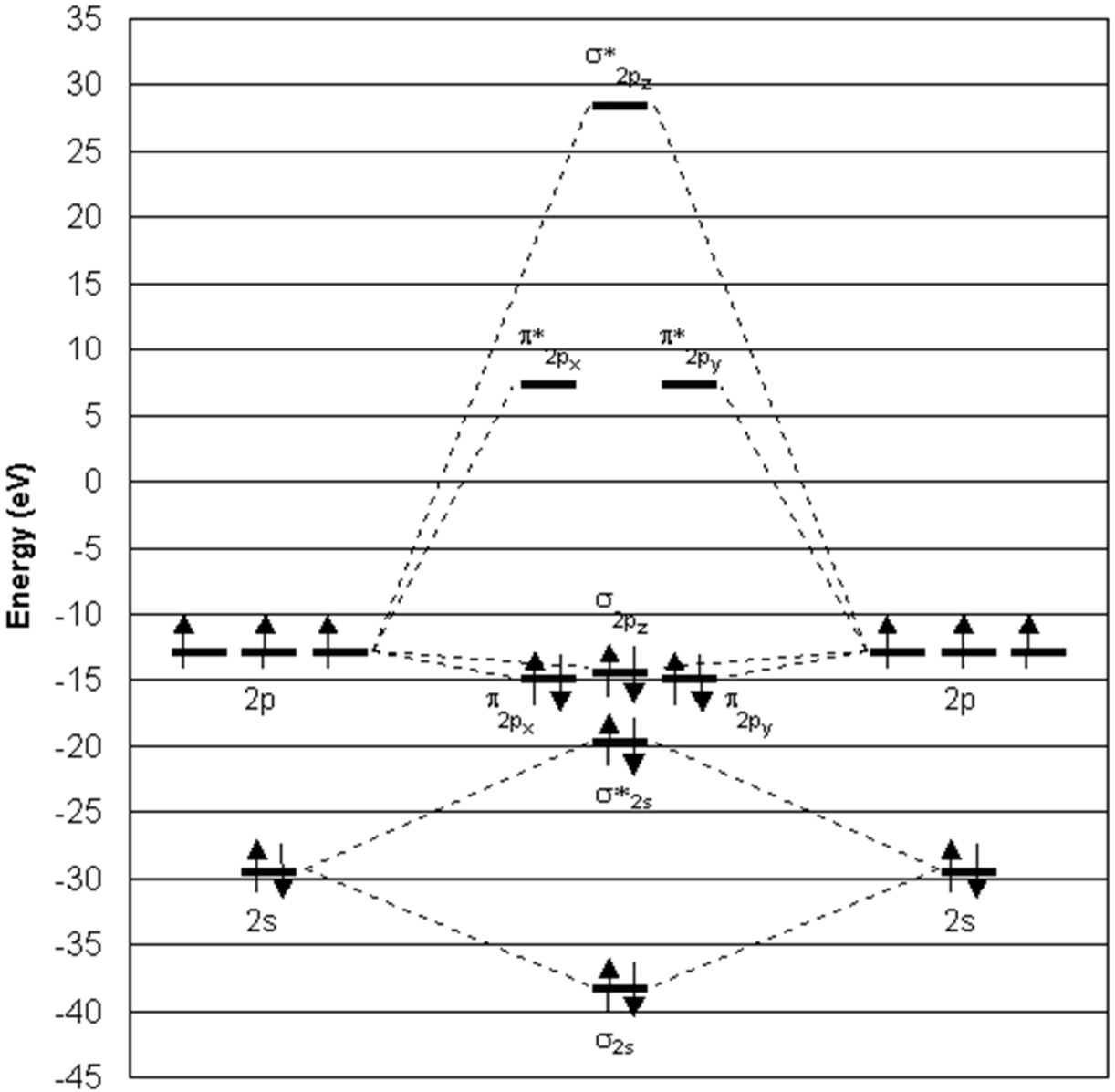


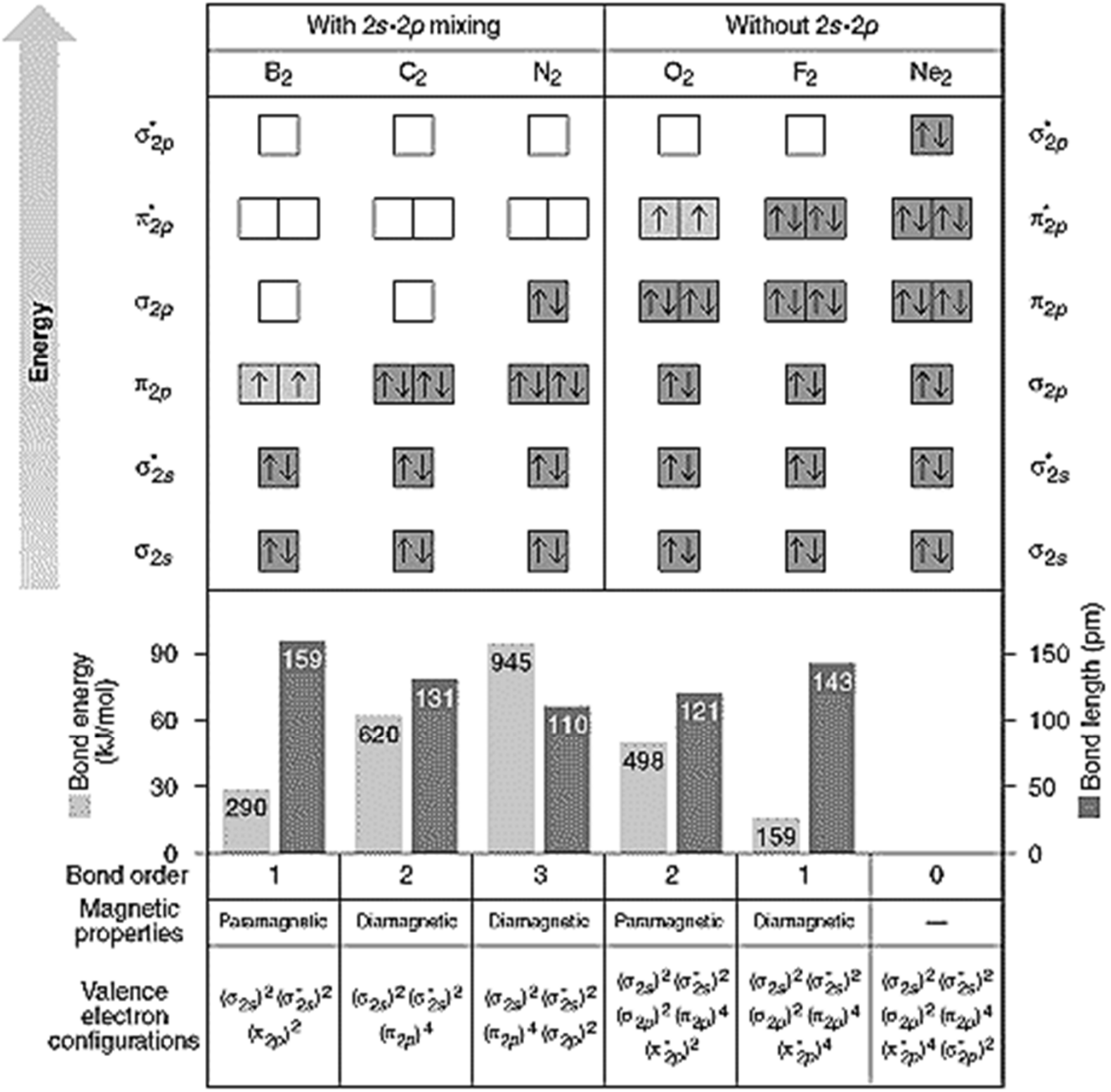
Pro O_2 až Ne_2

Pro H_2 až N_2

Diatomické molekuly



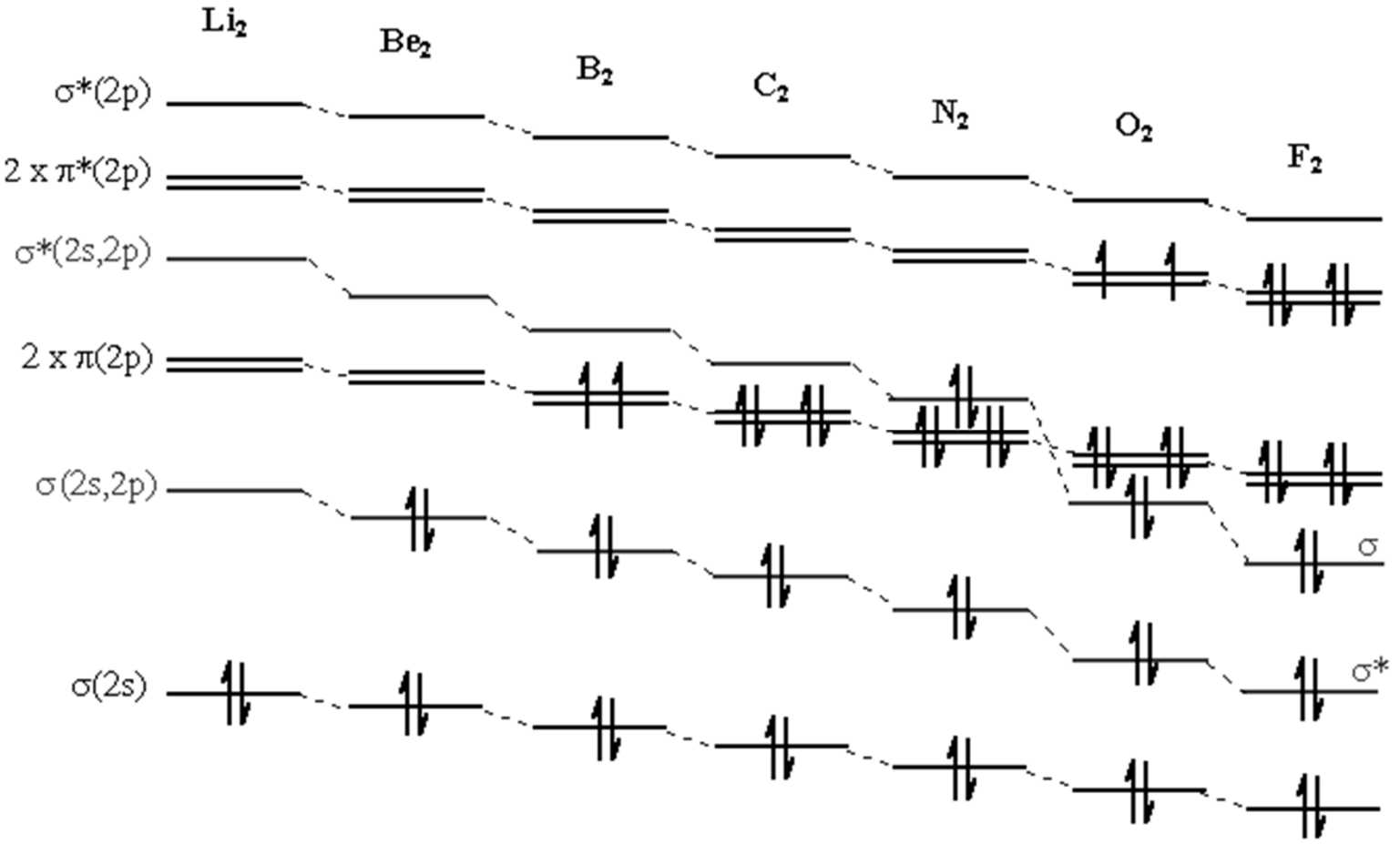

Energy (eV)
35
30
25
20
15
10
5
0
-5
-10
-15
-20
-25
-30
-35
-40
-45
σ* 2pz
π* 2px
π* 2py
σ 2pz
π 2px
π 2py
2p
2p
σ*2s
2s
2s
σ2s

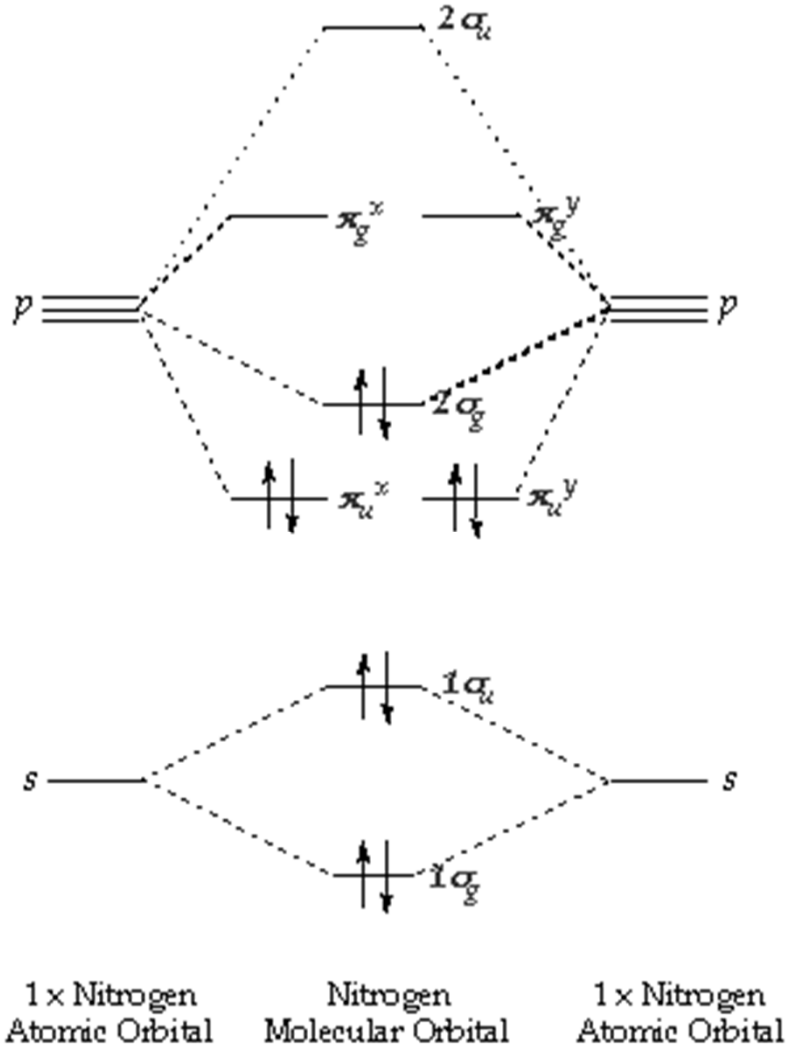

With 2s-2p mixing
Without 2s-2p
B2
C2
N2
O2
F2
Ne2
Energy
σ*2p
π*2p
σ2p
π2p
σ*2s
σ2s
Bond energy (kJ/mol)
Bond length (pm)
90
60
30
0
150
100
50
0
290
159
620
131
945
110
498
121
159
143
Bond order
1
2
3
2
1
0
Magnetic properties
Paramagnetic
Diamagnetic
Diamagnetic
Paramagnetic
Diamagnetic
—
Valence electron configurations

Diatomické molekuly v plynné fázi

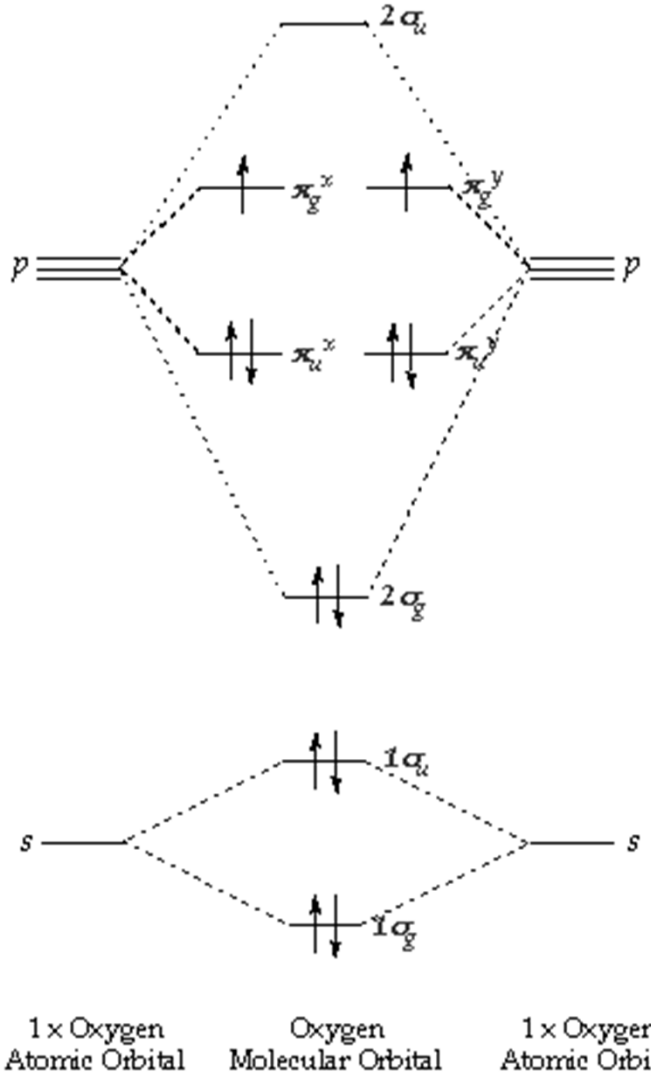
		Délka (pm)	E_{vaz} (kJ mol^{-1})
Li-Li	σ_{2s}^2	267	110
Be...Be	$\sigma_{2s}^2 \sigma^*_{2s}^2$	?	?
B-B	$\sigma_{2s}^2 \sigma^*_{2s}^2 \pi_{2p}^2$	159	290
C=C	$\sigma_{2s}^2 \sigma^*_{2s}^2 \pi_{2p}^4$	124	602
N≡N	$\sigma_{2s}^2 \sigma^*_{2s}^2 \pi_{2p}^4 \sigma_{2p}^2$	110	942
O=O	$\sigma_{2s}^2 \sigma^*_{2s}^2 \sigma_{2p}^2 \pi_{2p}^4 \pi^*_{2p}^2$	121	494
F-F	$\sigma_{2s}^2 \sigma^*_{2s}^2 \sigma_{2p}^2 \pi_{2p}^4 \pi^*_{2p}^4$	142	155

Diatomické molekuly



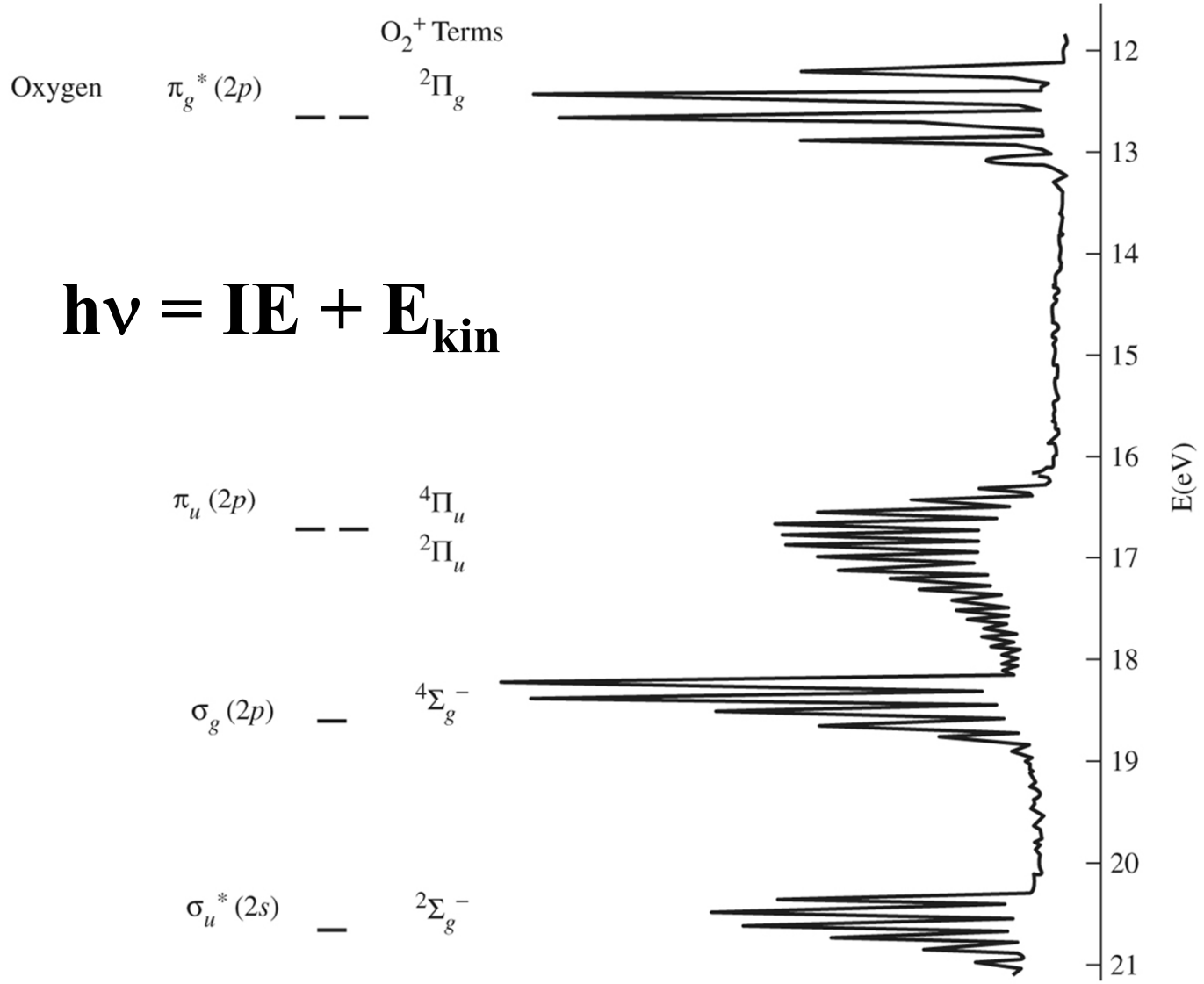


N_2 trojná vazba



O_2 paramagnetická molekula

PES spektrum molekuly O_2



$$h\nu = IE + E_{kin}$$

Kyslík a jeho molekulové ionty

	O_2^+	O_2	O_2^-	O_2^{2-}
Počet valenčních elektronů	11	12	13	14
Obsazení HOMO π_x^* a π_y^*	↑ |	↑ | ↑	↑↓ | ↑	↑↓ | ↑↓
Řád vazby	2.5	2.0	1.5	1.0
Délka vazby, pm	112	121	126	149
Vazebná energie, kJ/mol	643	494	395	126
Magnet. vlastnosti	param	param	param	diam

Multiplicita

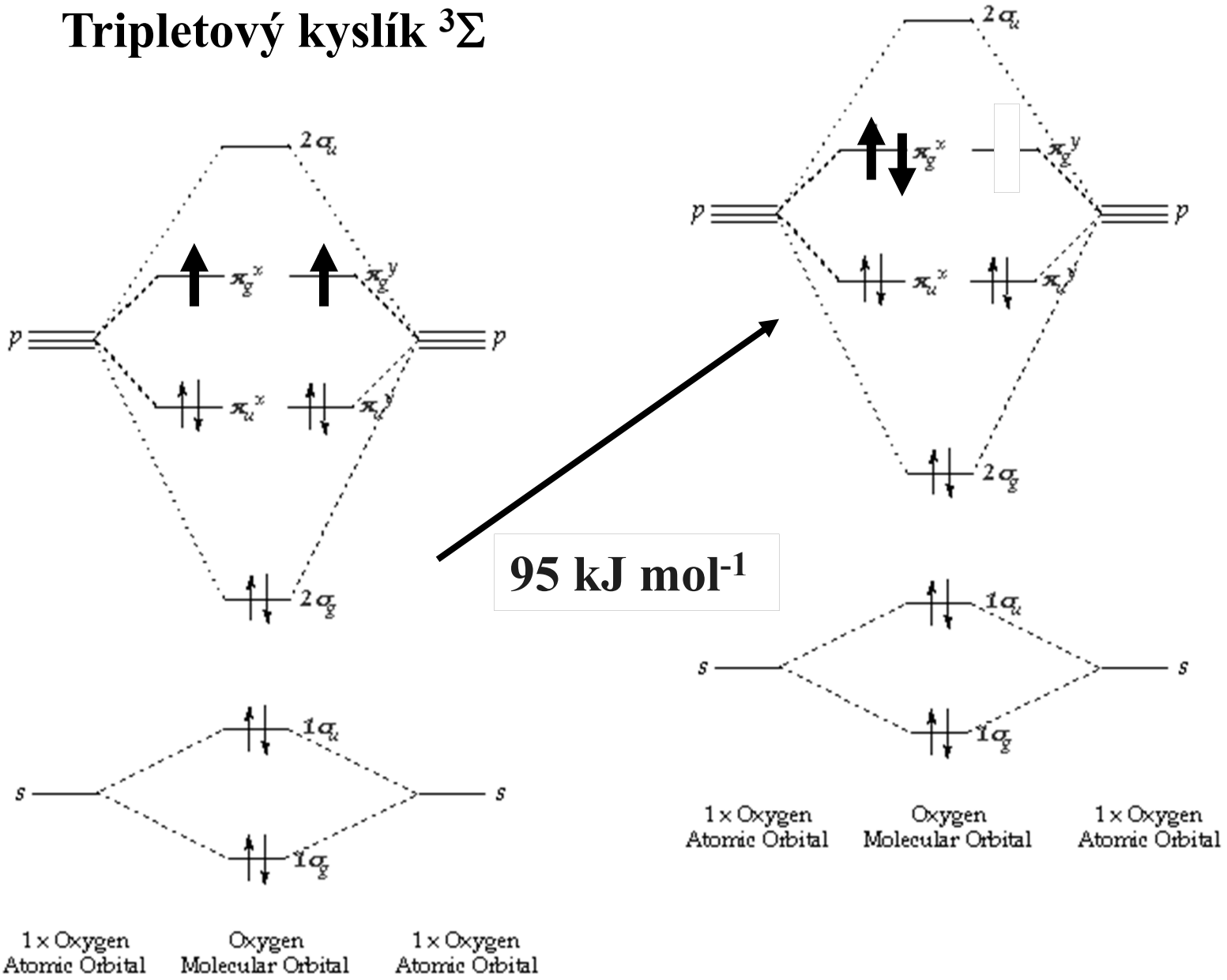
M = 2 **S** + 1

S = součet nepárových spinů (½) v atomu nebo molekule

M	**název**	**S**	
1	singlet	0	↑↓
2	dublet	½	↑
3	triplet	1	↑↑
4	kvartet	1½	↑↑↑
5	kvintet	2	↑↑↑↑
6	sextet	2½	↑↑↑↑↑

Singletový kyslík $^1\Delta$

Tripletový kyslík $^3\Sigma$

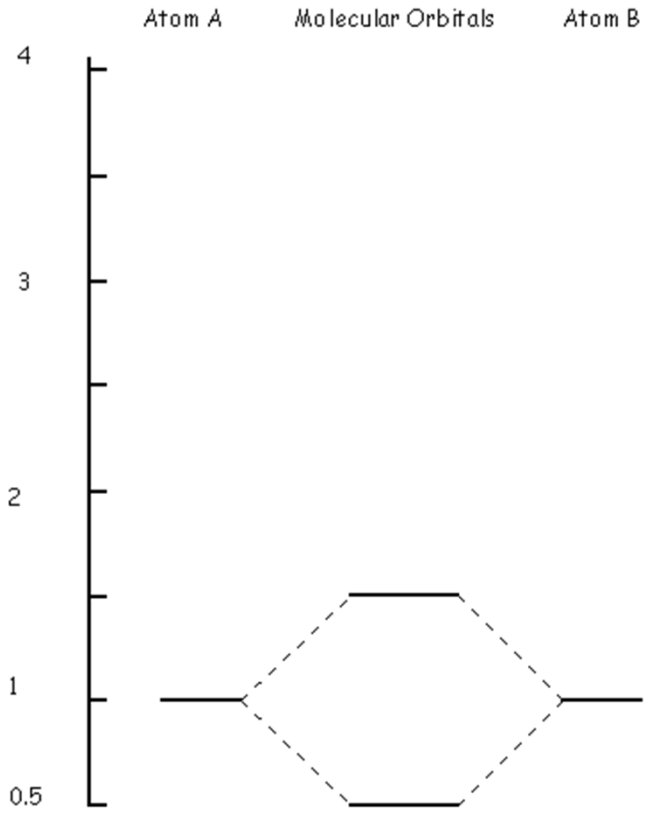


Izoelektronové molekuly

Počet val. elektr.	Příklady diatomických částic
9	BO, CN, CP, CO^+
10	N_2, CO, CN^-, BF, NO^+, TiO, SiO
11	O_2^+, ·NO, SO^+
12	O_2, SO
13	O_2^-, Cl_2^+, ·ClO
14	F_2, O_2^{2-}, ClO^-

MO v polárních molekulách

$\Psi* = c_3 \Psi_A - c_4 \Psi_B$



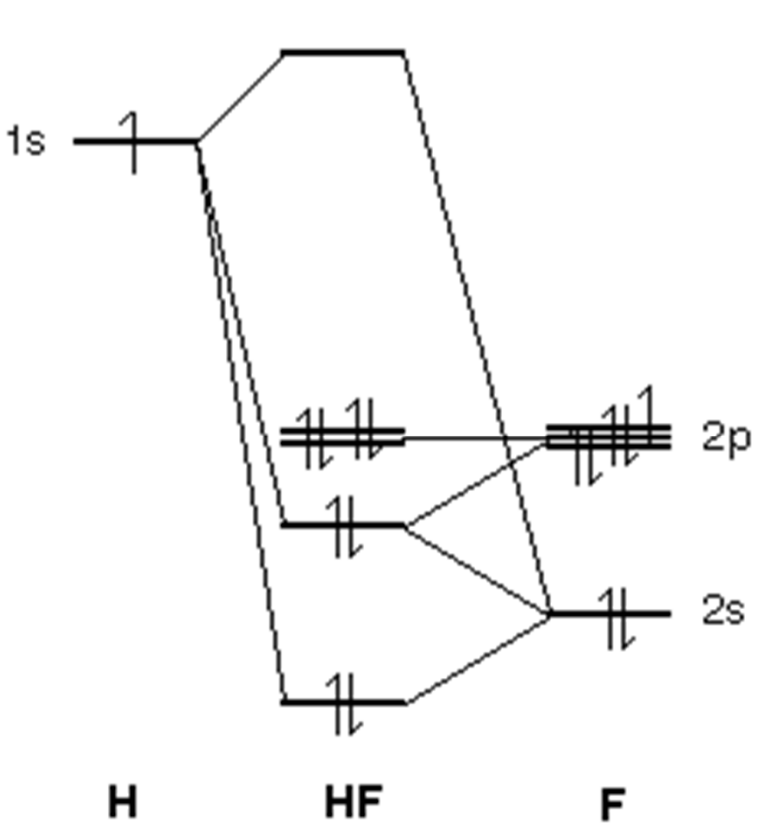
$\Psi = c_1 \Psi_A + c_2 \Psi_B$

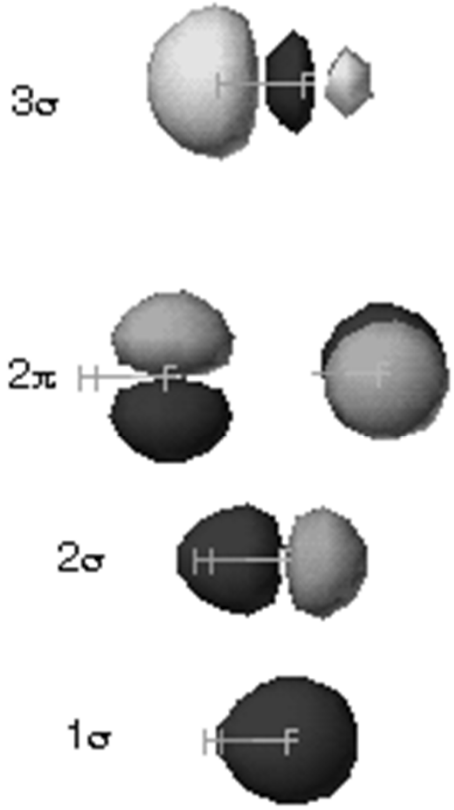
$\chi(A) << \chi(B)$ **iontová** vazba
$c_1 \rightarrow 0$ vazebný MO = Ψ_B
$c_4 \rightarrow 0$ protivazebný MO = Ψ_A

$\chi(A) < \chi(B)$ **polární** vazba
$c_1 < c_2$ vazebný MO má větší příspěvek od B
$c_3 > c_4$ protivazebný MO má větší příspěvek od A

$\chi(A) = \chi(B)$ **nepolární** vazba
$c_1 = c_2$ $c_3 = c_4$
stejný příspěvek od obou atomů

MO v polárních molekulách, HF





Protivazebný MO

Nevazebný MO

Slabě vazebný MO

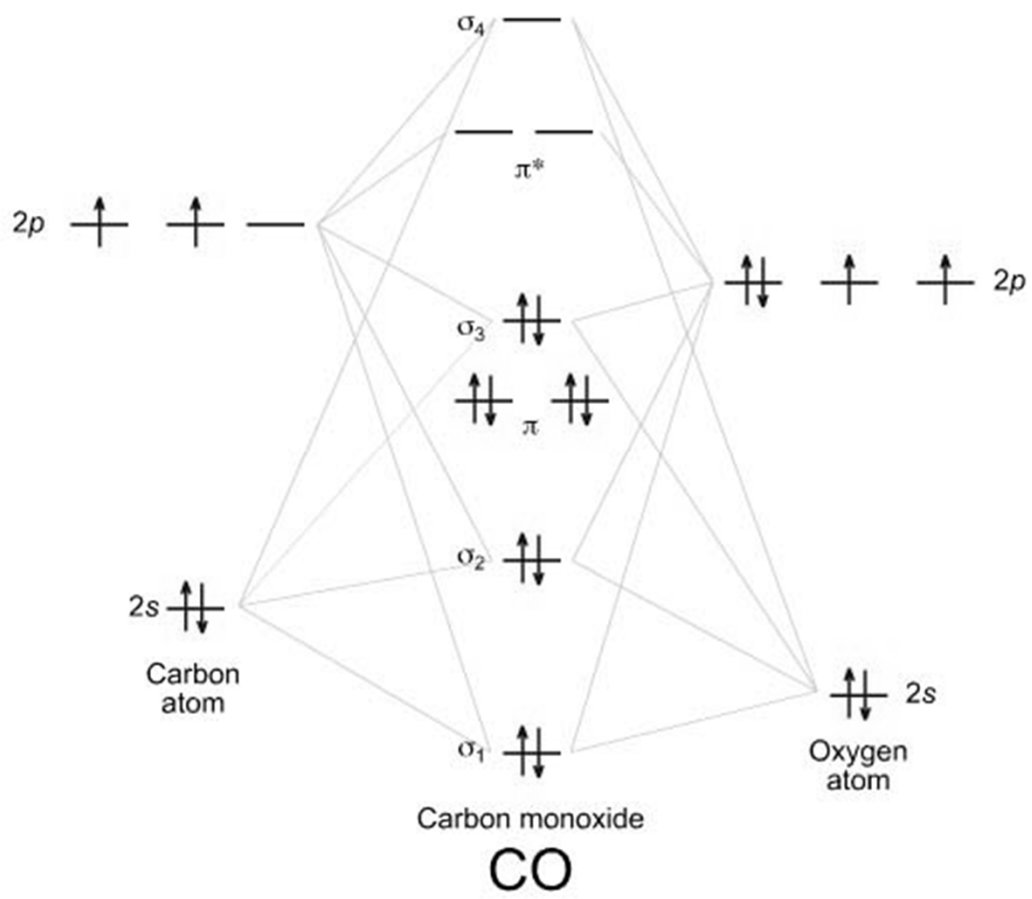
Vazebný MO

Vazebný MO koncentrován na atomu s vyšší elektronegativitou - F
Protivazebný MO koncentrován na atomu s nižší elektronegativitou - H

MO v CO

LUMO

HOMO



σ^*_{pz}

$\pi^*_{px, y}$

σ_{pz}

$\pi_{px, y}$

σ^*_{s}

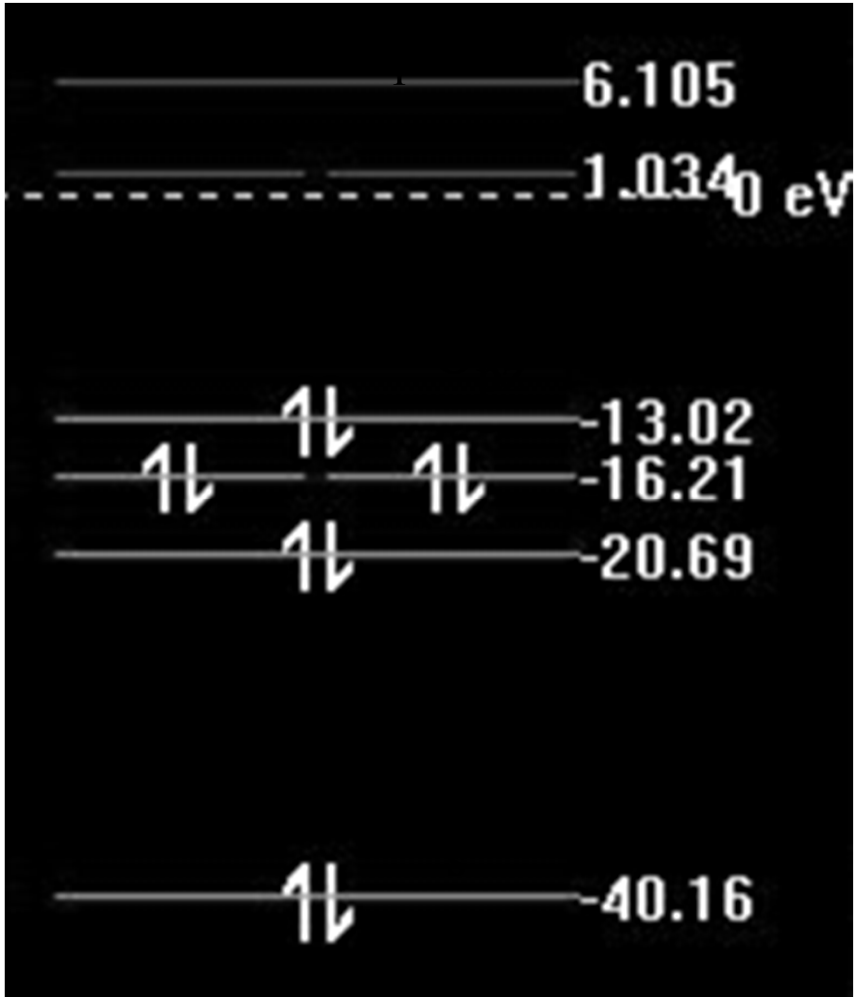
σ_{s}

C + O = 10 elektronů

MO v CO

LUMO

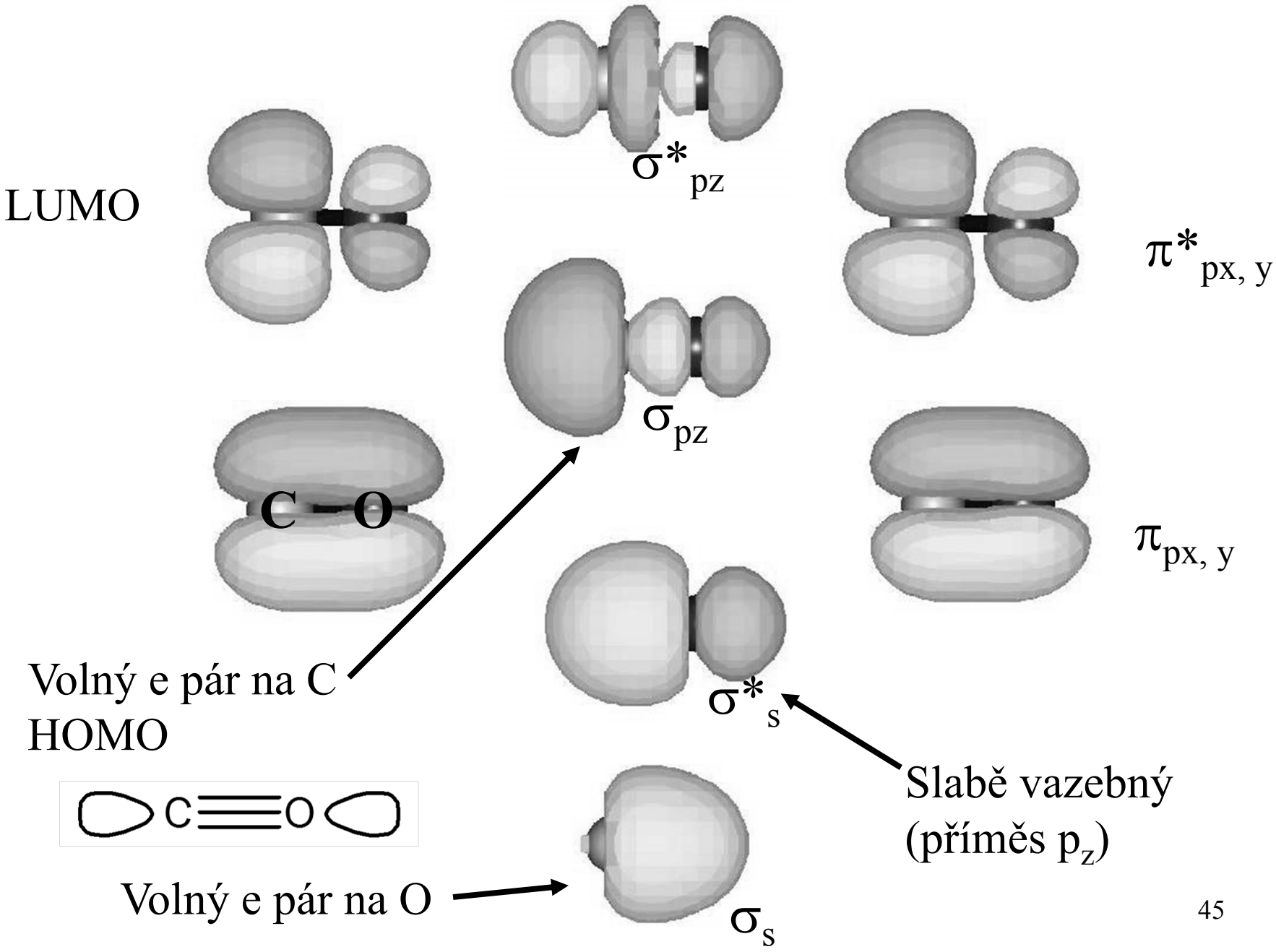
HOMO



$\pi^*_{px, y}$

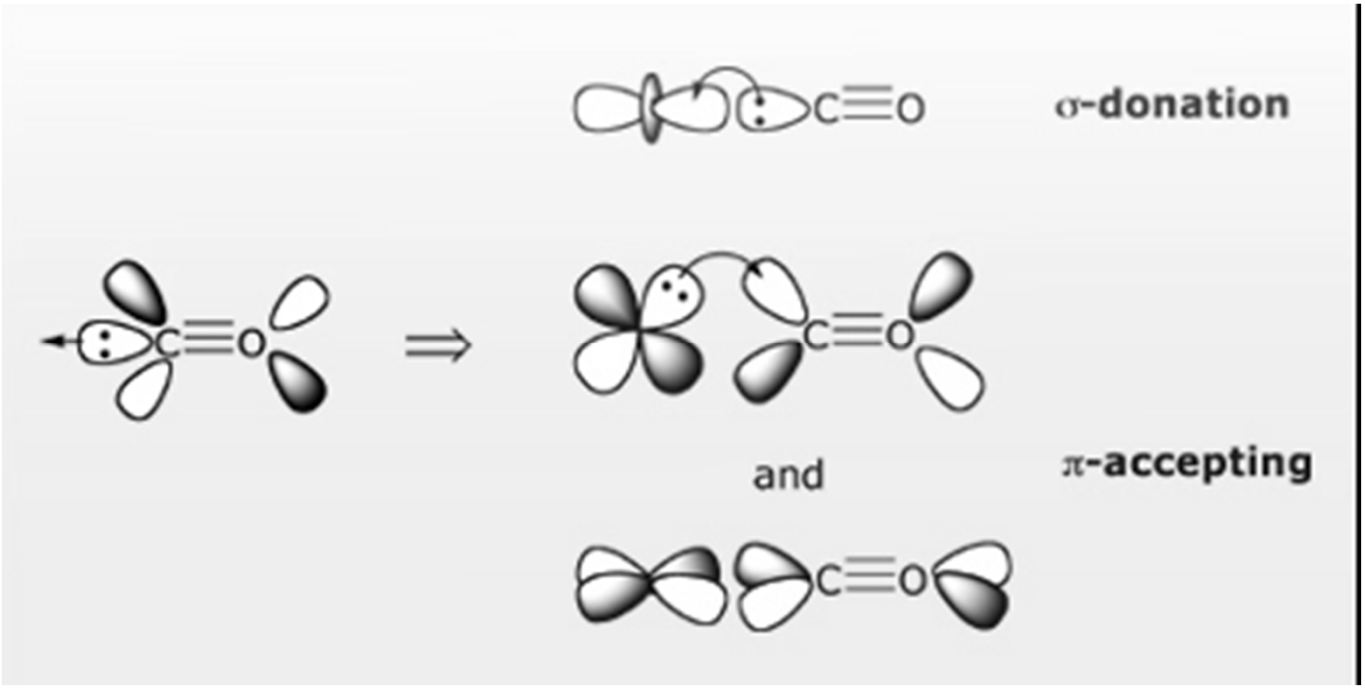
$\pi_{px, y}$

C + O
10 elektronů


LUMO
σ*pz
π*px, y
σpz
C O
πpx, y
Volný e pár na C
HOMO
σ*s
Slabě vazebný
(příměs pz)
C O
Volný e pár na O
σs

Vazba CO v karbonylech přechodných kovů

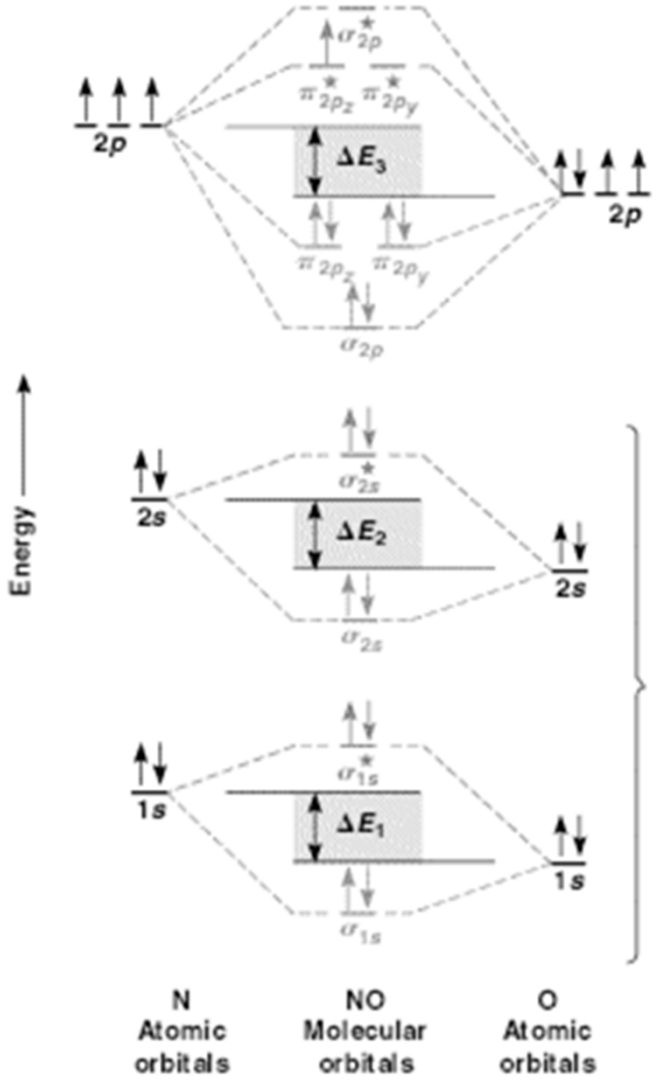
M-----C≡O



Molekulové orbitaly v NO

Atomové orbitaly N

Atomové orbitaly O

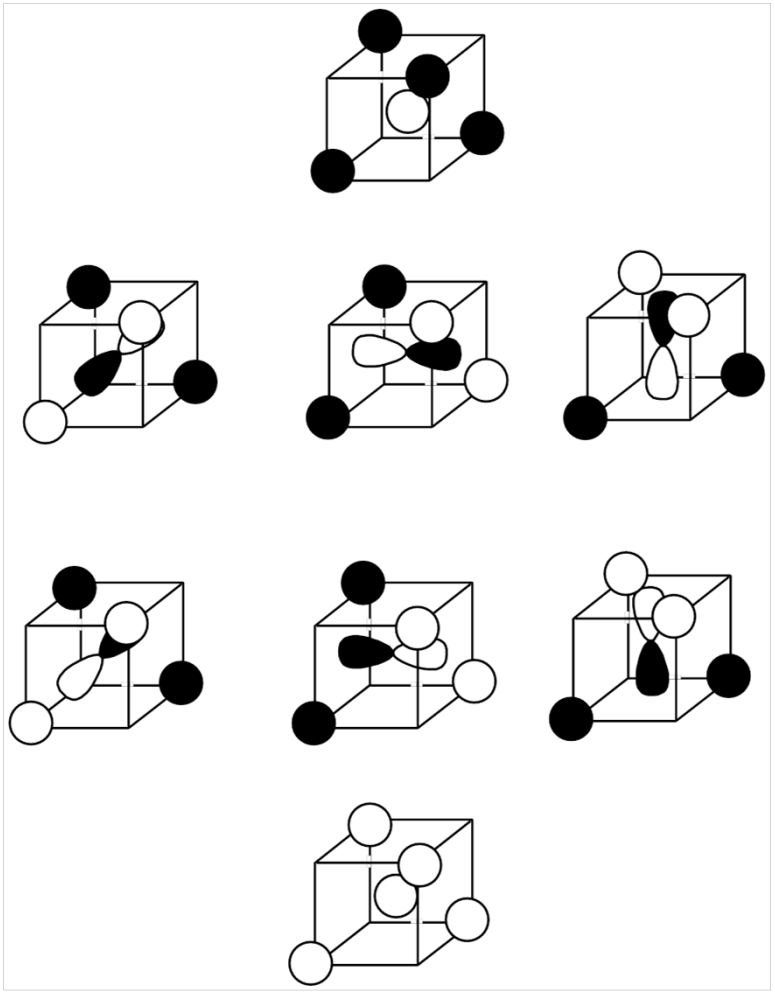


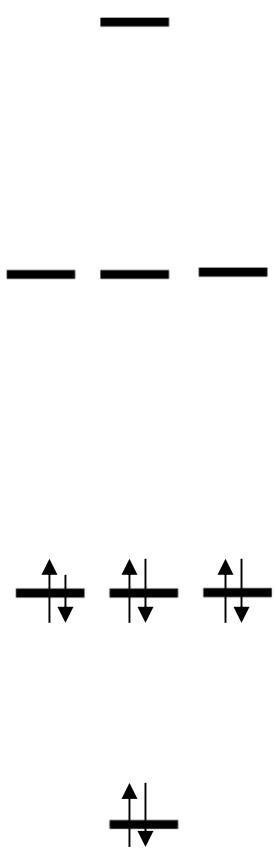
Multiplicita ?

Řád vazby ?

A co NO^+ ?

Molekulové orbitaly CH_4





Použité
atomové orbitaly

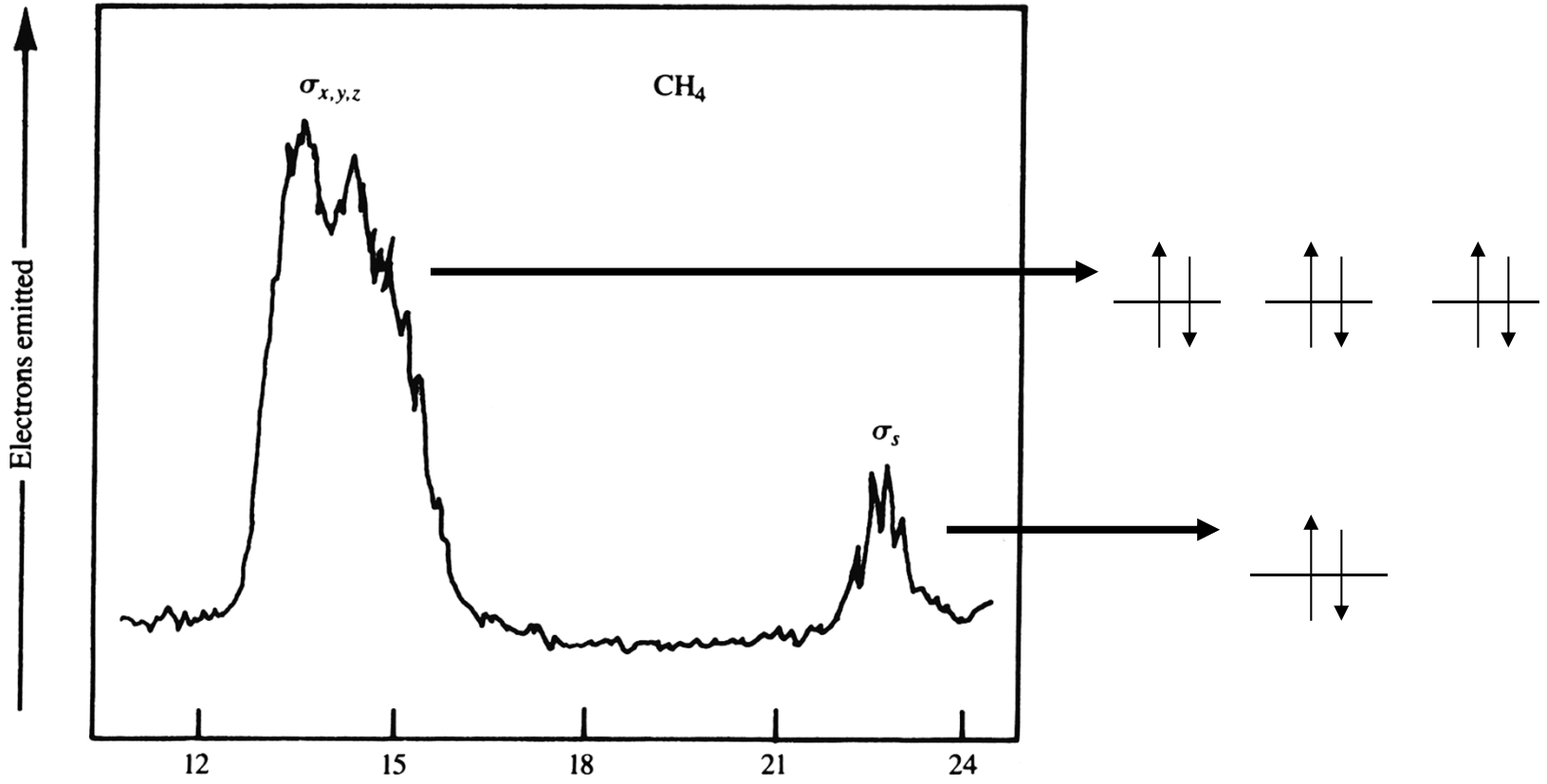
C = s + 3×p
4H = 4×s

8 atomových orbitalů

C + 4H
8 elektronů

Vzrůstá počet uzlových rovin

PES methanu souhlasí s modelem MO

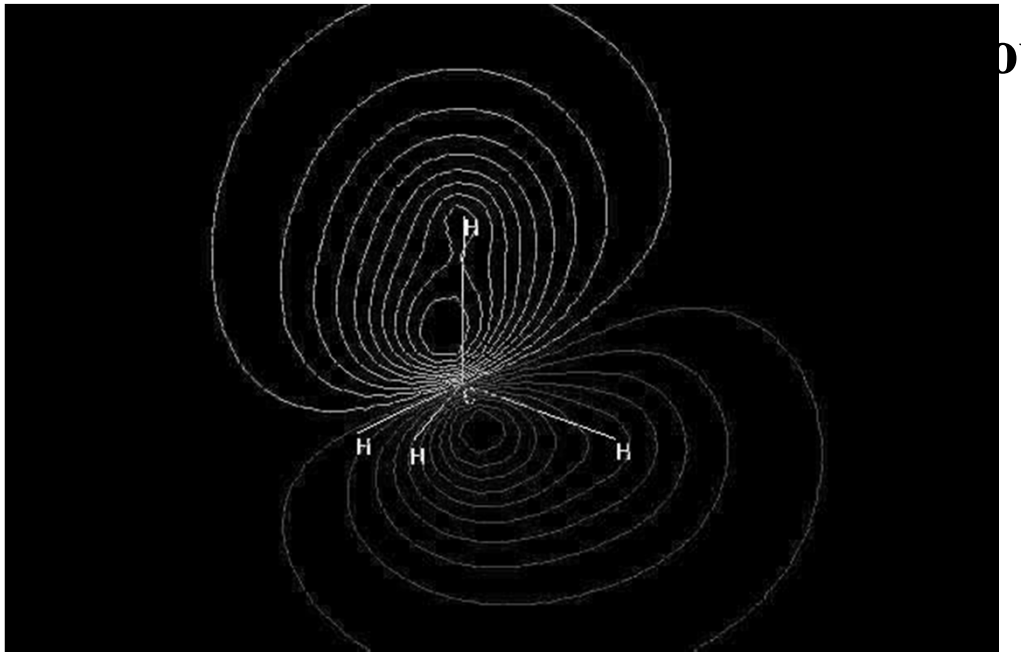


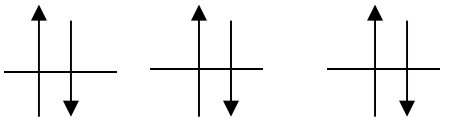
$h\nu = IE + E_{kin}$

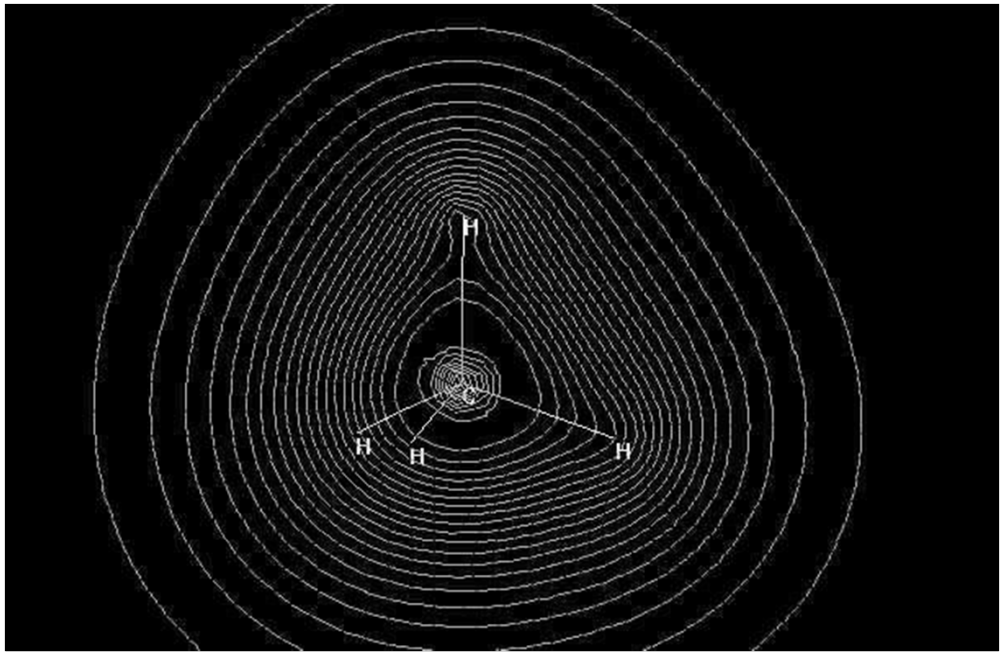
Plocha = 3

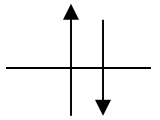
Plocha = 1

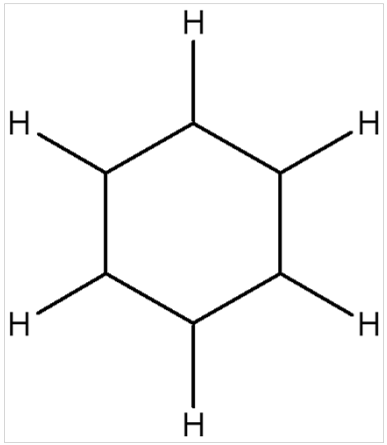
ové orbitaly CH_4



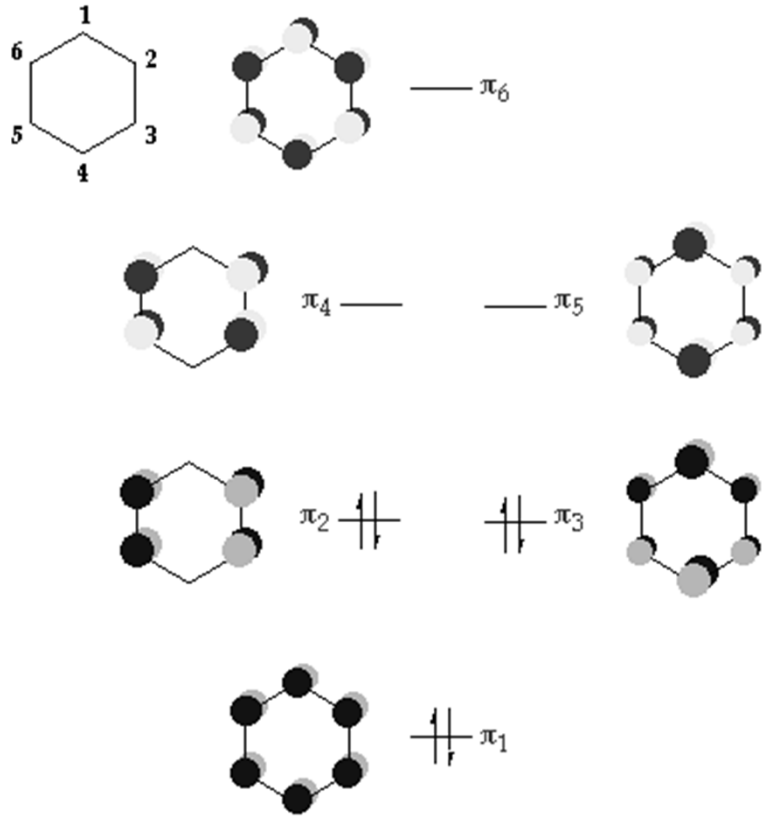




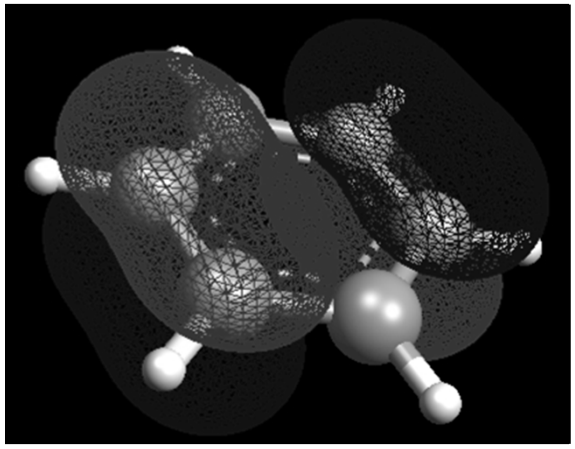


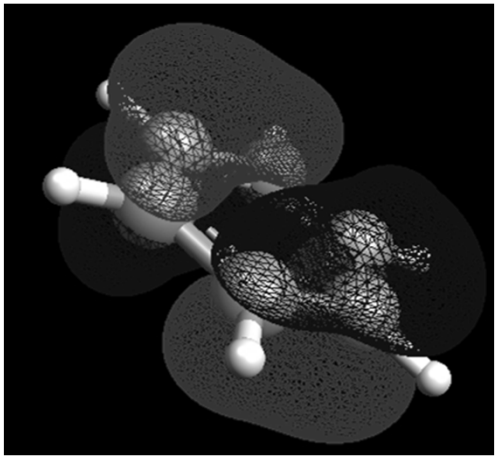


Vazebné MO v benzenu



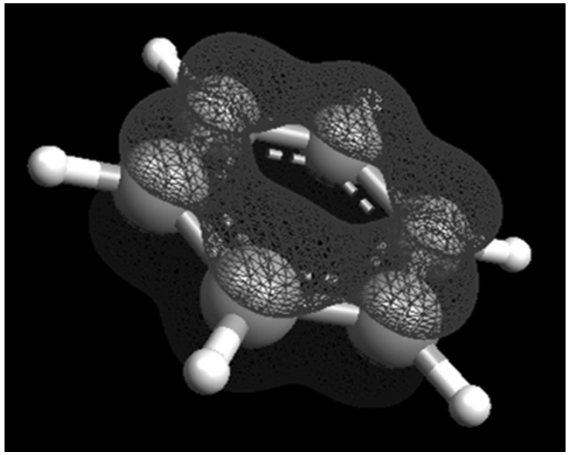
Oddělený pohled na sigma a pi systém



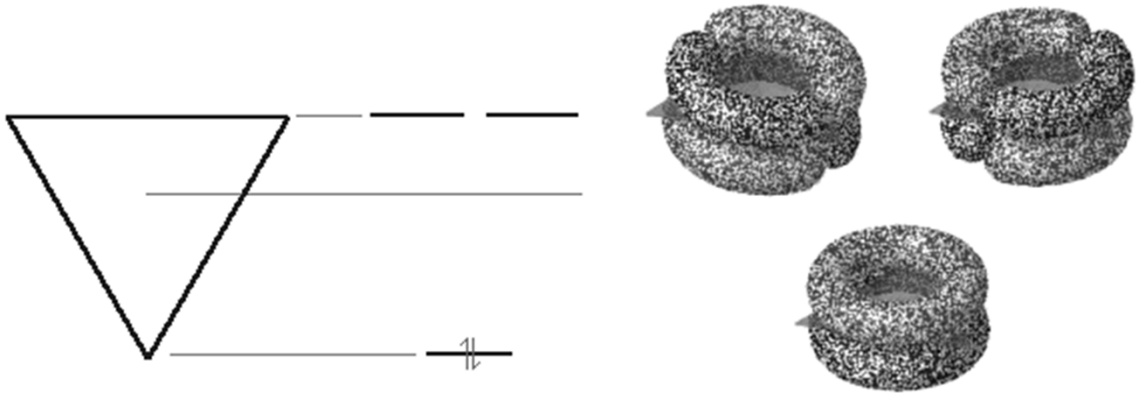


Hückelovo pravidlo

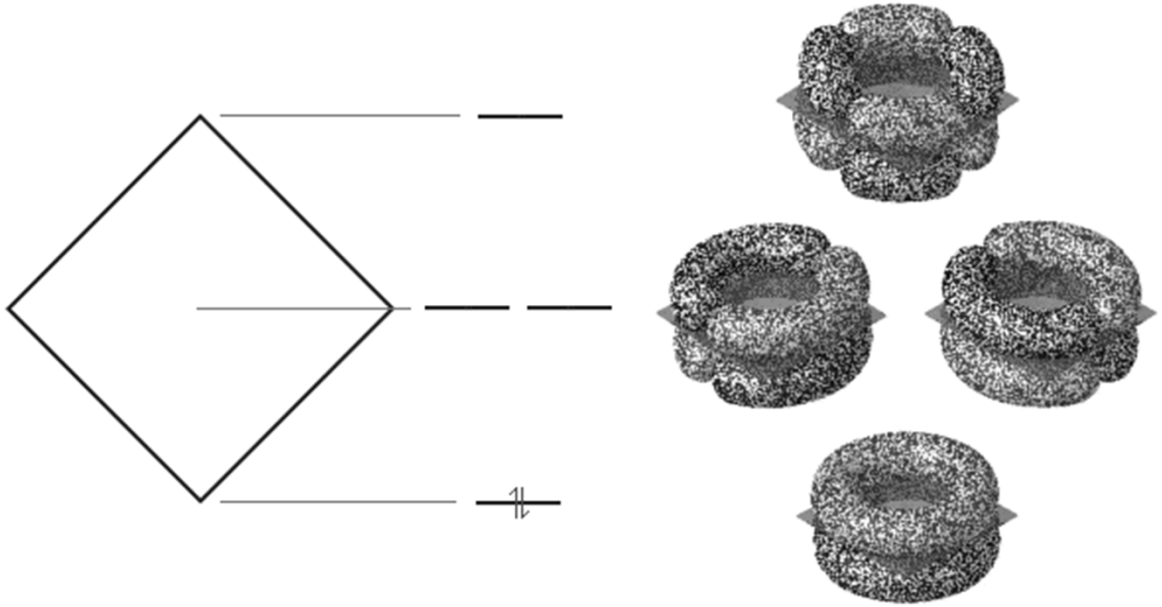
π = 4n + 2
2, 6, 10, 14,……



$C_3H_3^+$

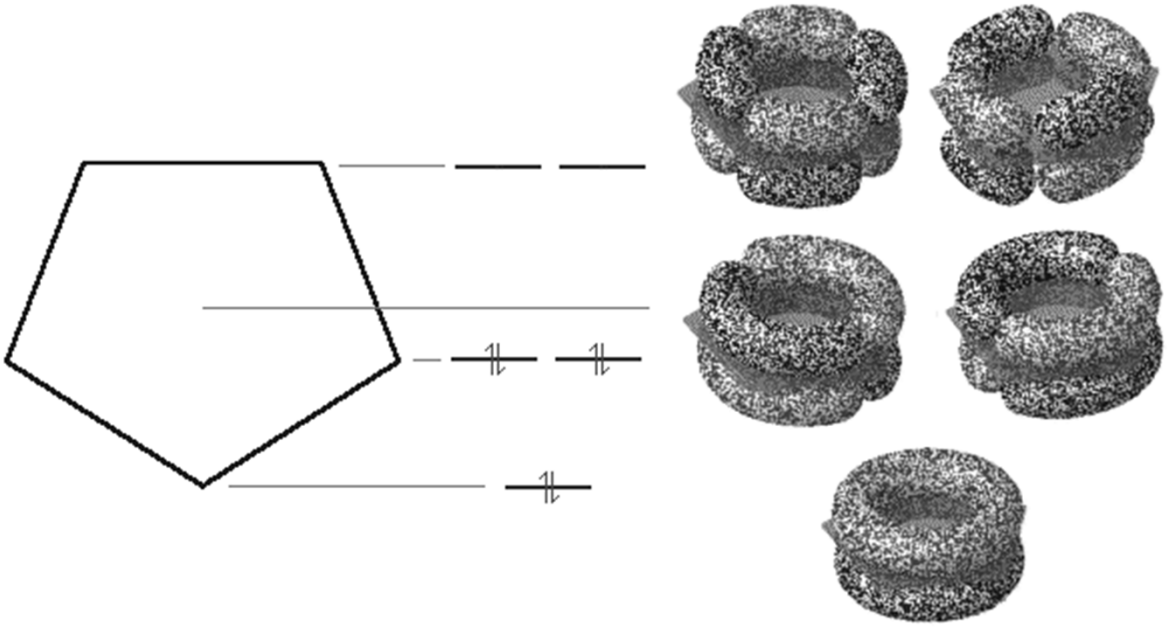


$C_4H_4^{2+}$



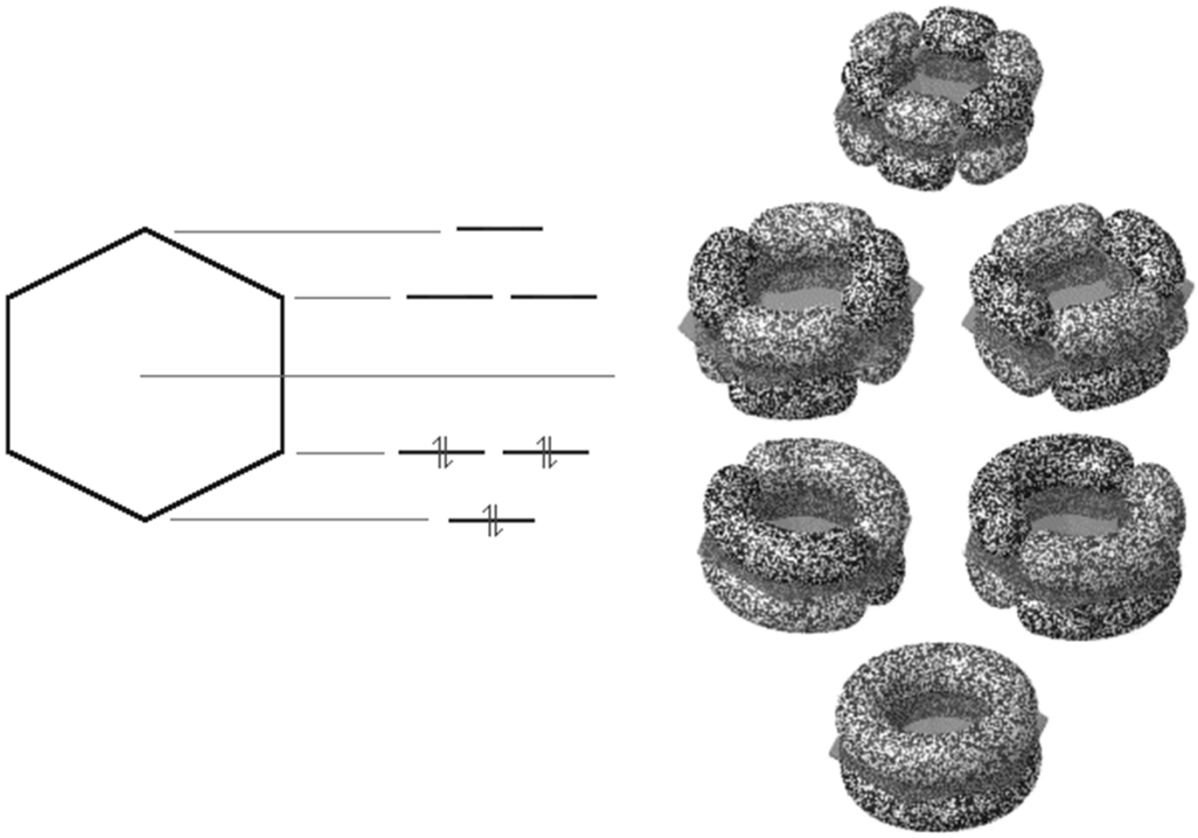
Hückelovo pravidlo $\pi = 4n + 2$

$C_5H_5^-$



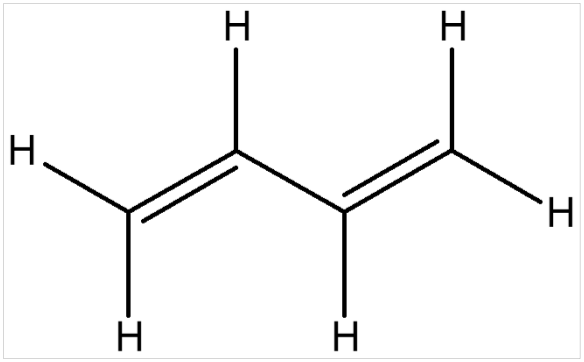
Hückelovo pravidlo $\pi = 4n + 2$

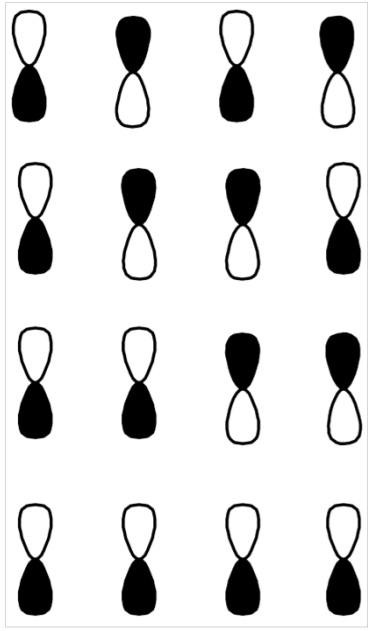
C_6H_6

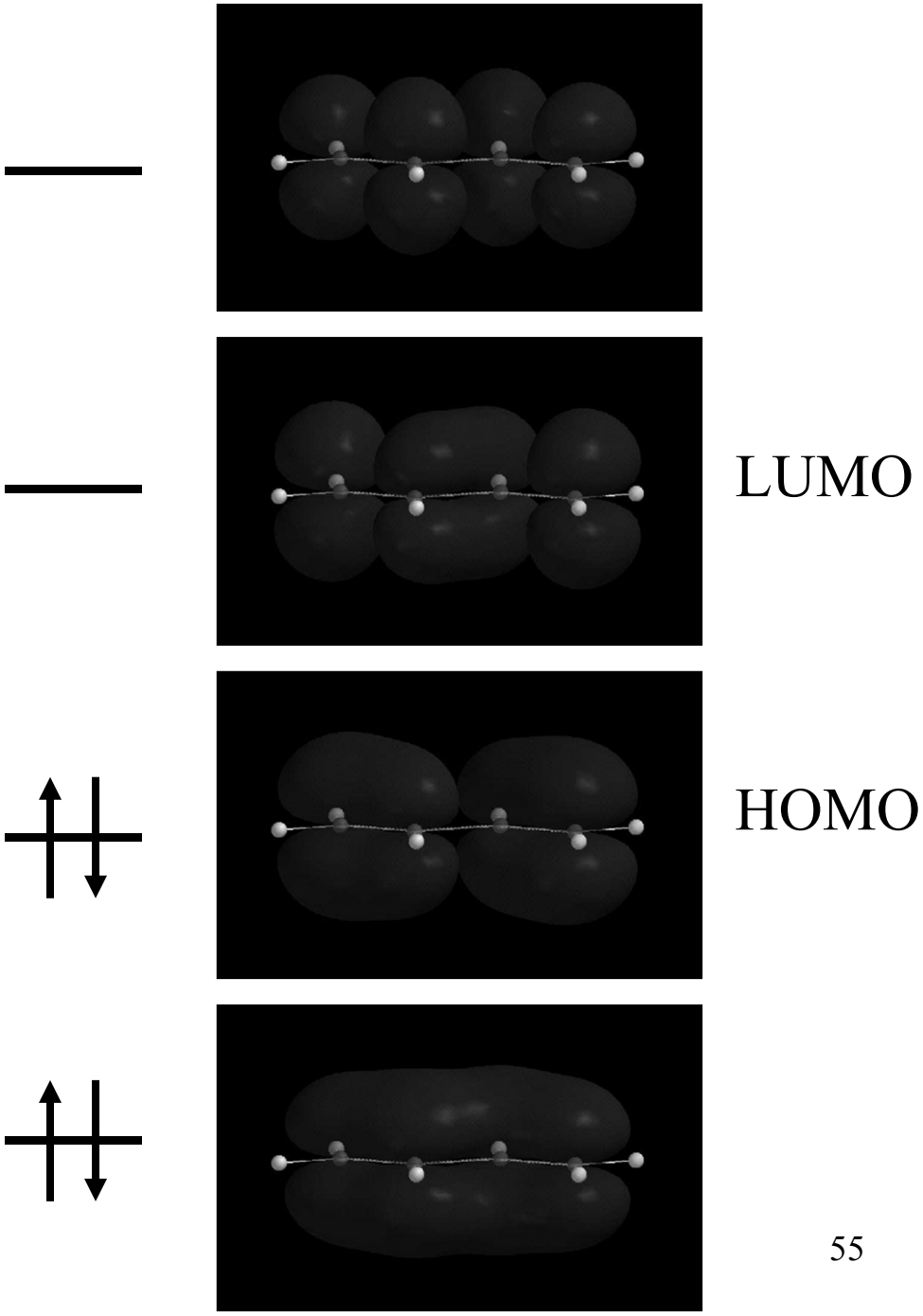


Hückelovo pravidlo $\pi = 4n + 2$

1,3-butadien



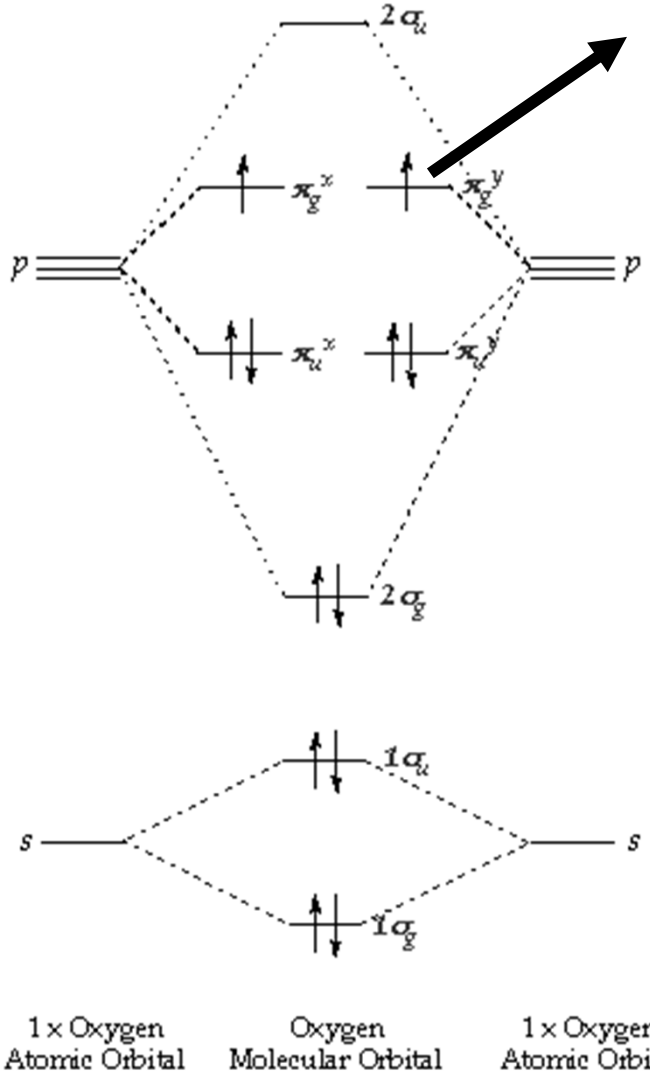




LUMO

HOMO

Molekulové ionty

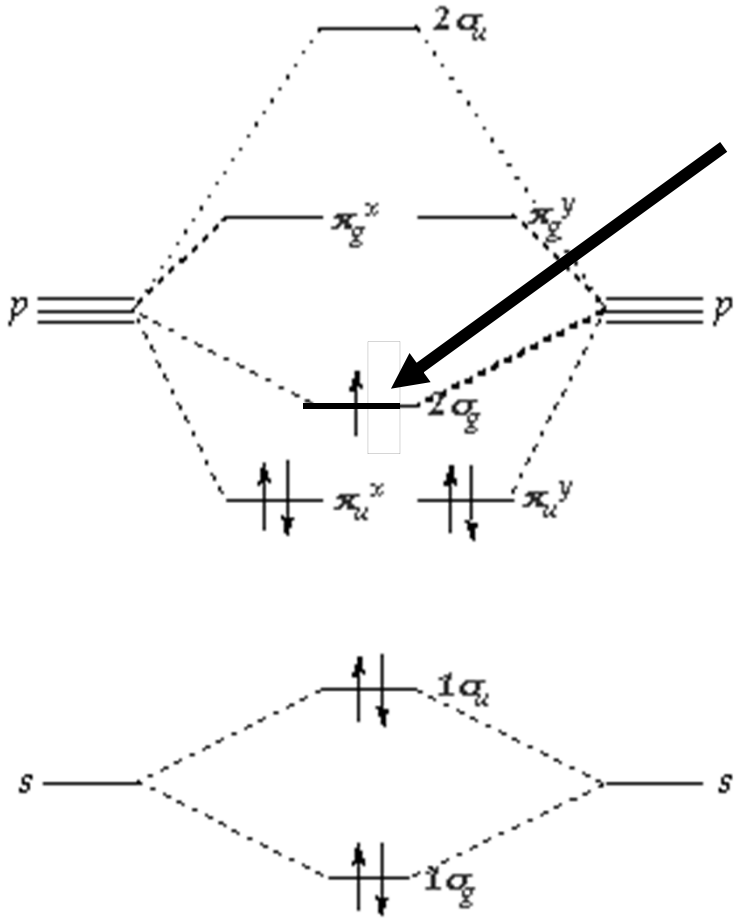


IE

$O_2 \rightarrow O_2^+ + e^-$

Odtržení nejslaběji vázaného e v HOMO

Molekulové ionty



$CN + e^- \rightarrow CN^-$

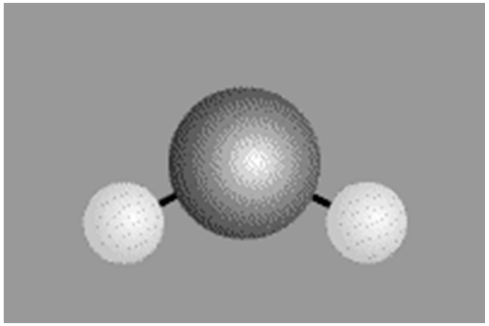
Přidání e do HOMO

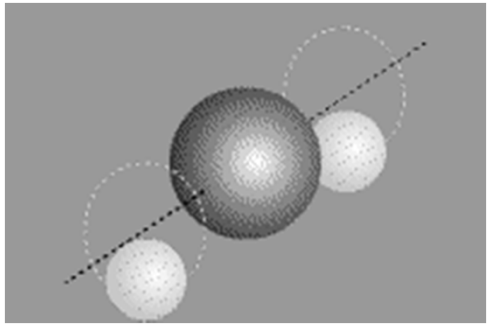
Excitace molekul

$E_{celk} = E(\text{elektronová}) + E(\text{vibrační}) + E(\text{rotační}) + E_{ost}$

Jednotlivé složky E_{celk} jsou nezávislé – velmi rozdílné velikosti (Bornova-Oppenheimmerova aproximace)

E(elektron)	100 kJ mol^{-1}	UV a viditelná
E(vibrační)	1.5 – 50 kJ mol^{-1}	Infračervená
E(rotační)	0.1 – 1.5 kJ mol^{-1}	Mikrovlnná a daleká IČ





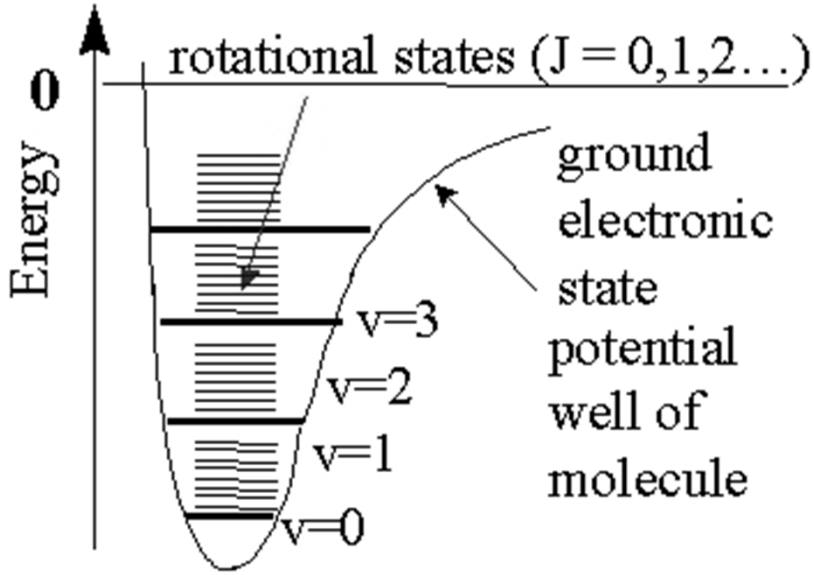
Rotační energie

Kvantování rotační energie

$E(\text{rotační}) = (\hbar^2/2I)\, J(J+1)$
J = rotační kvantové číslo
I = moment setrvačnosti ($\mu\, r^2$)

$\mu = m_1 m_2/(m_1 + m_2)$

Výběrové pravidlo $\Delta J = \pm 1$



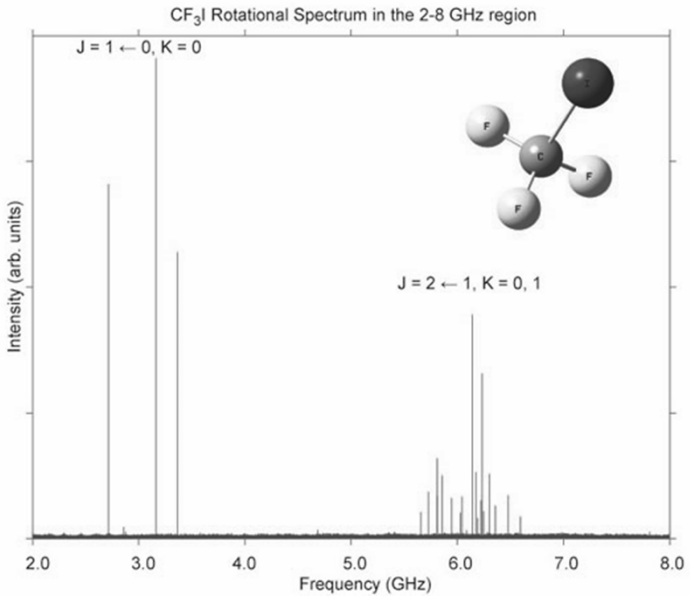
Za normální teploty jsou molekuly v mnoha excitovaných rotačních stavech, rotační energie srovnatelná s tepelnou energií pohybu molekul

Mikrovlnná spektroskopie

Rotační spektra jen pro látky v plynné fázi

Lze získat velmi přesná data o vazebných délkách a úhlech
I = moment setrvačnosti = μr^2

Vazebná délka v H_2 0.74116 Å



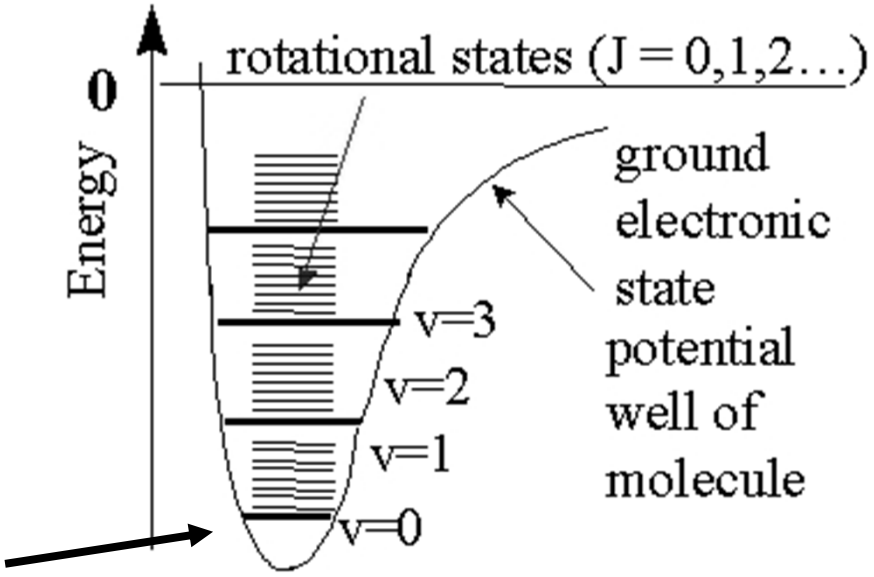
Vibrační energie

Kvantování vibrační energie

E(vibrační) = k $\hbar^2$ (v + ½)
v = vibrační kvantové číslo

Výběrové pravidlo $\Delta v = \pm 1$

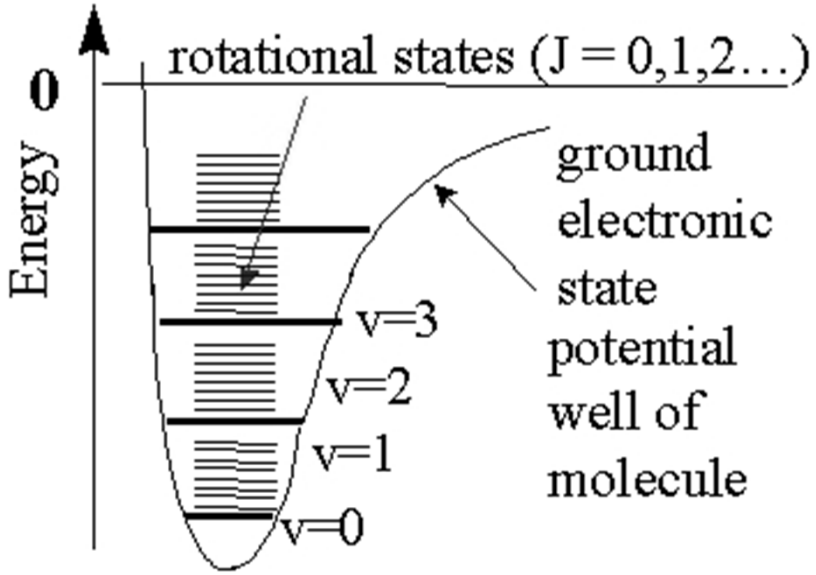
Energie nulového bodu:
Pro v = 0 E(vibrační) = ½ k $\hbar^2$
H_2 E(disoc) = 432 kJ mol^{-1}
E(v = 0) = 25 kJ mol^{-1}



Za normální teploty jsou molekuly v základním vibračním stavu v = 0

Vibrační energie

Molekula	Vibrační energie, cm^{-1}
H_2	4159.2
D_2	2990.3
H_2^+	2173



$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2}\pi\sqrt{\frac{k}{m}}$$

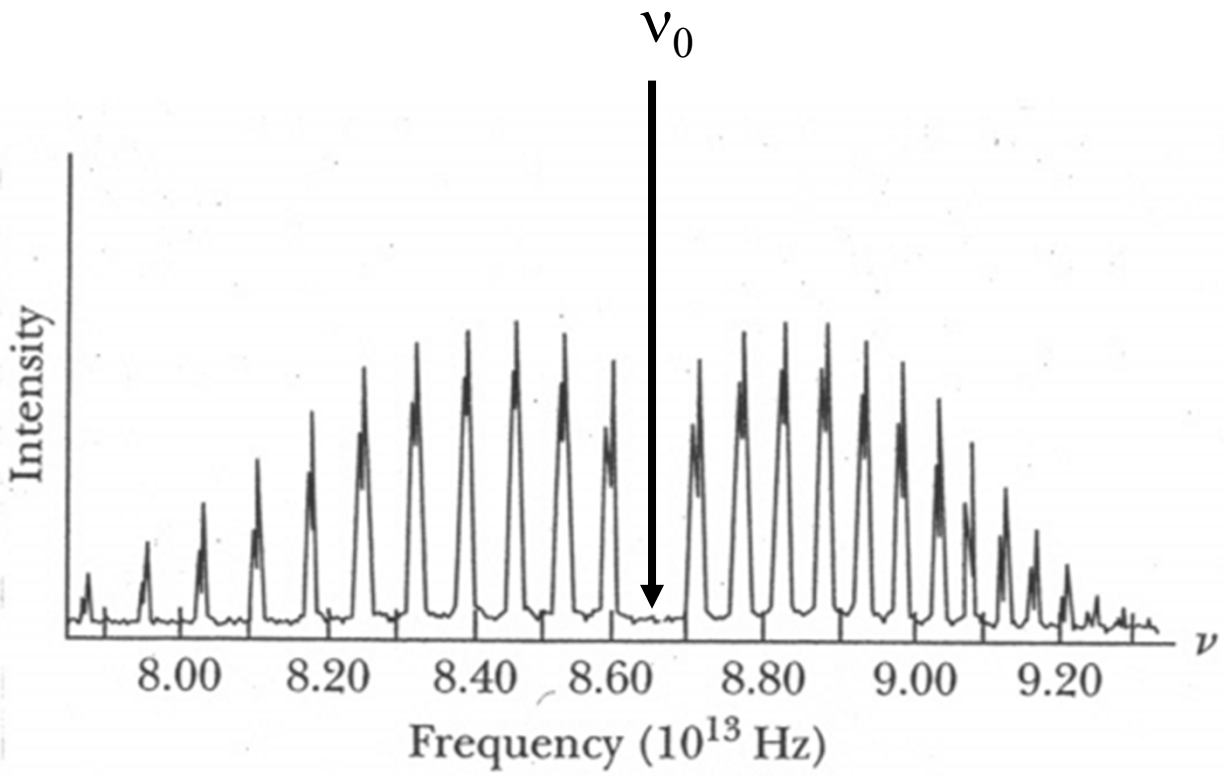
Rotačně – vibrační spektrum $HCl_{(g)}$

IČ oblast

$\nu_0 = 2886\ cm^{-1}$

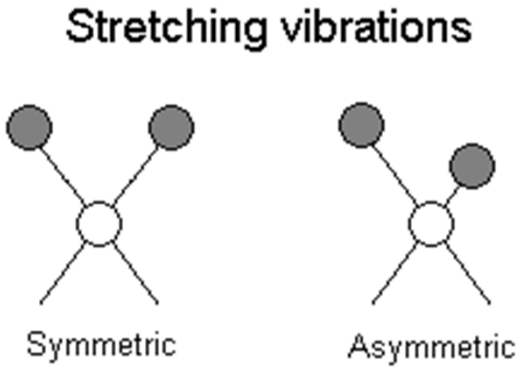
$\Delta v = \pm 1$

$\Delta J = \pm 1$

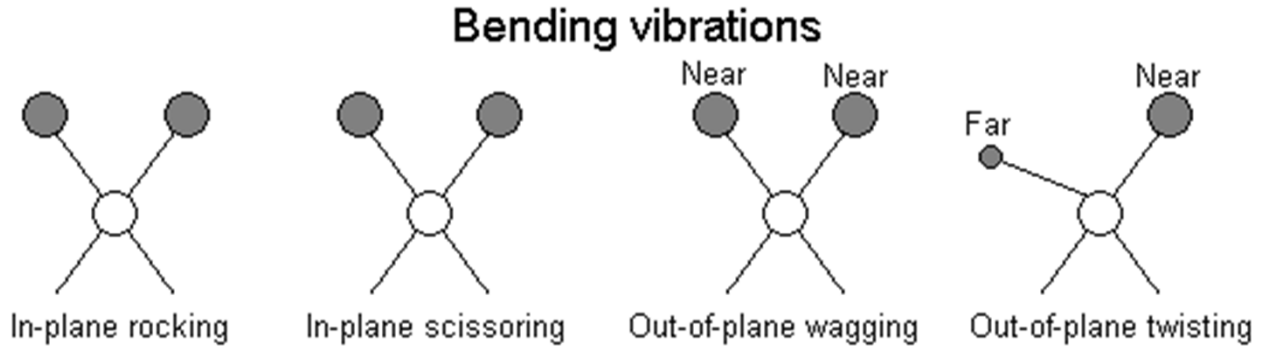


Typy vibrací

Valenční vibrace
Změna vazebné délky



Deformační vibrace
Změna úhlu



kyvadlová nůžková vějířová kroutivá

Vibrační spektroskopie

Oblast	λ (μm)	**vlnočet** (cm^{-1})
Blízká IČ	0.78 - 2.5	12800 - 4000
Střední IČ	2.5 - 50	4000 - 200
Daleká IČ	50 -1000	200 - 10

Nejužitečnější oblast 4000 – 400 cm^{-1} obsahuje vibrace většiny molekul

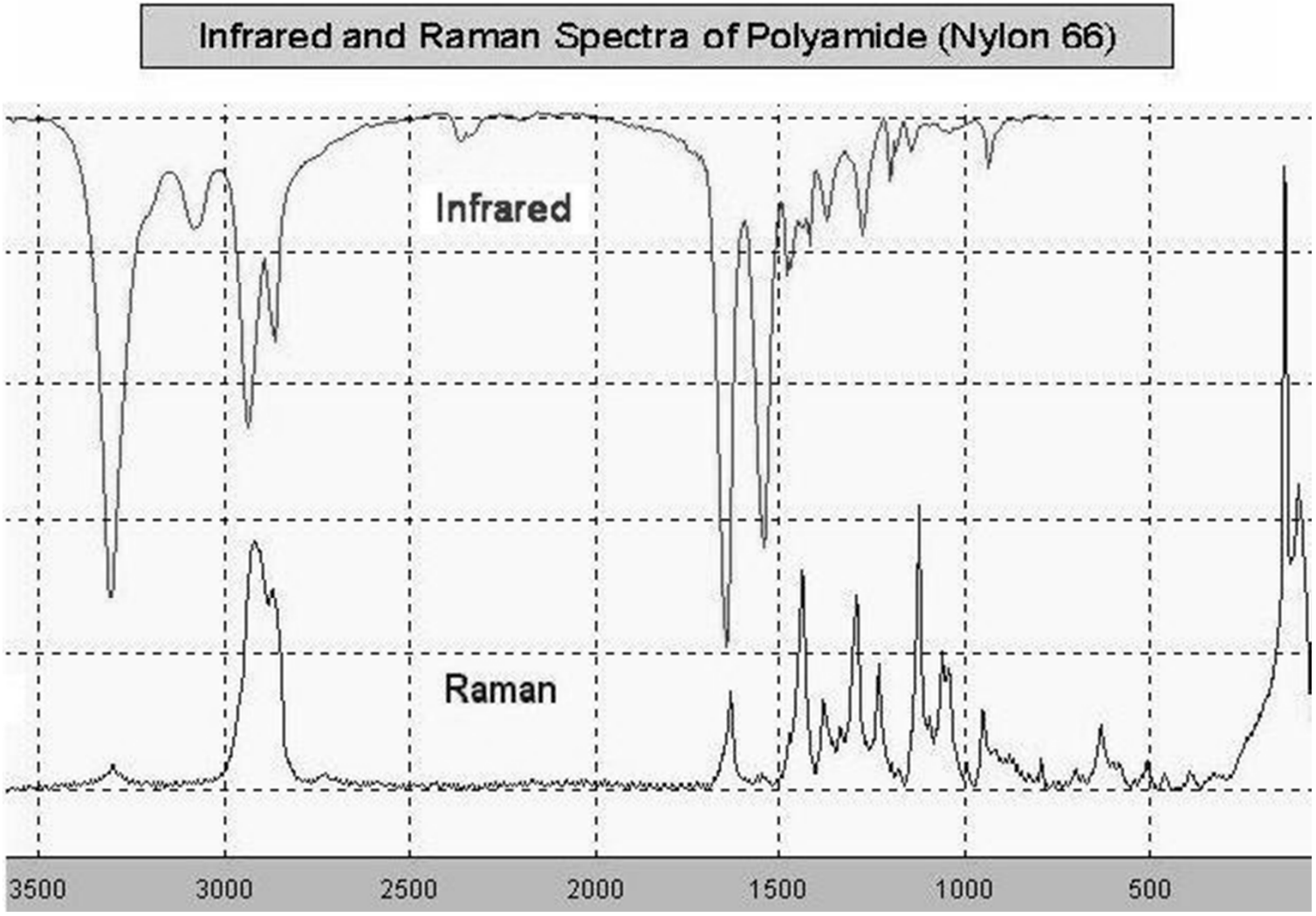
Infračervená a Ramanova spektroskopie

Infračervená spektroskopie

- Vibrace musí měnit **dipolový moment** molekuly (HCl, H_2O)
- Průchod IČ záření přes vzorek, měříme **absorbované** množství

Ramanova spektroskopie

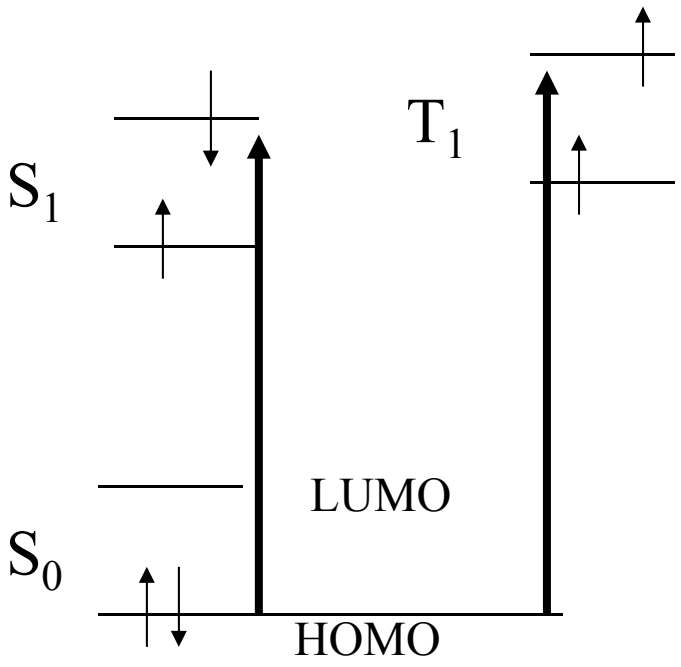
- Vibrace musí měnit **polarizaci** molekuly (H_2)
- Průchod viditelného záření (laser) přes vzorek, měříme **rozptýlené** množství



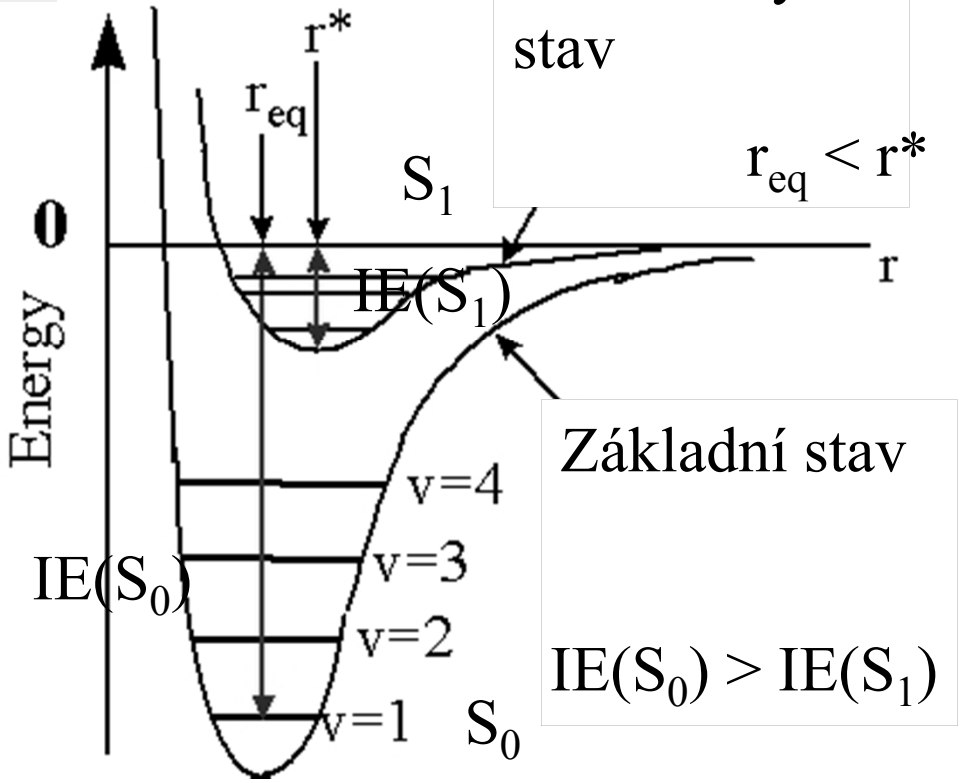
$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2}\pi\sqrt{\frac{k}{m}}$$

Elektronová energie

Výběrové pravidlo ΔS = 0



povolený zakázaný



Excitovaný stav

$r_{eq} < r^*$

Základní stav

$IE(S_0) > IE(S_1)$

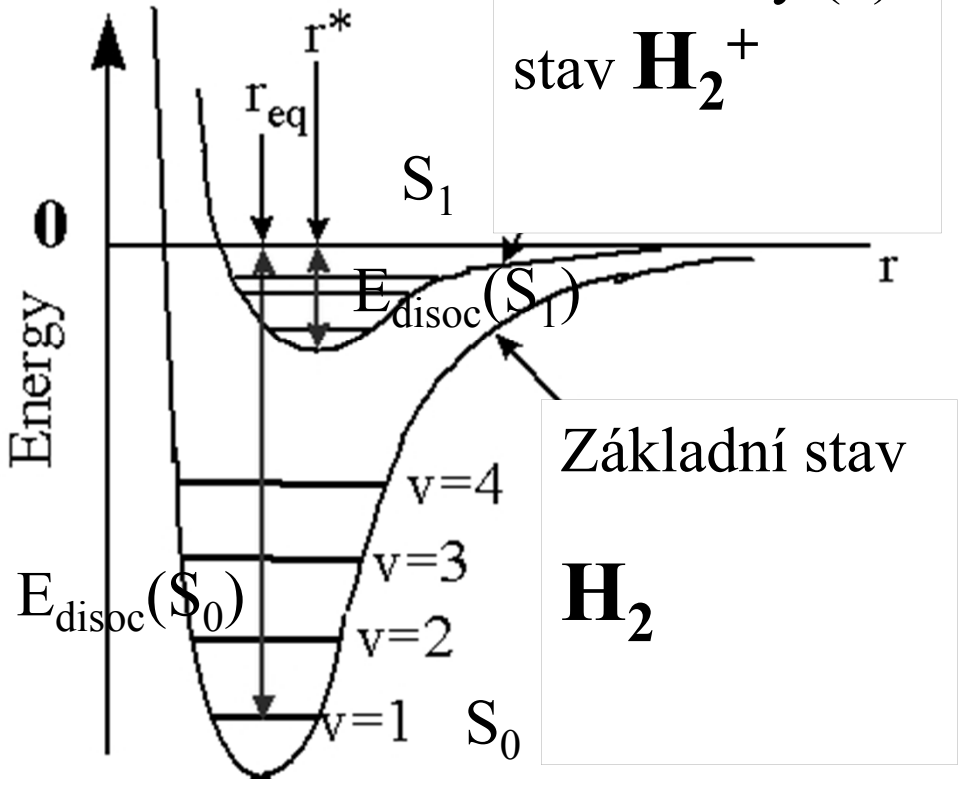
Molekula H_2

$$H_2 \rightarrow H_2^+ + e^-$$

$r_{eq}(H_2) = 0.74$ Å
$r^*(H_2^+) = 1.06$ Å

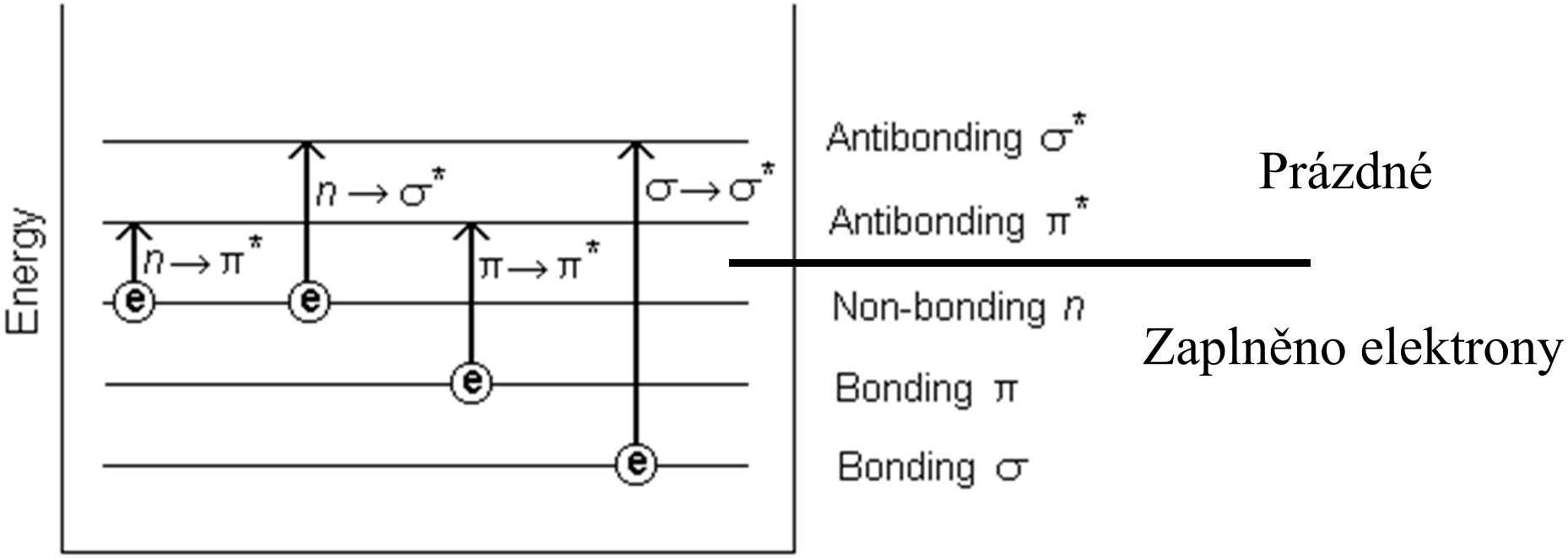
$E_{disoc}(S_0) = 432$ kJ mol^{-1}
$E_{disoc}(S_1) = 255$ kJ mol^{-1}

$IE(H_2) = 1490$ kJ mol^{-1}

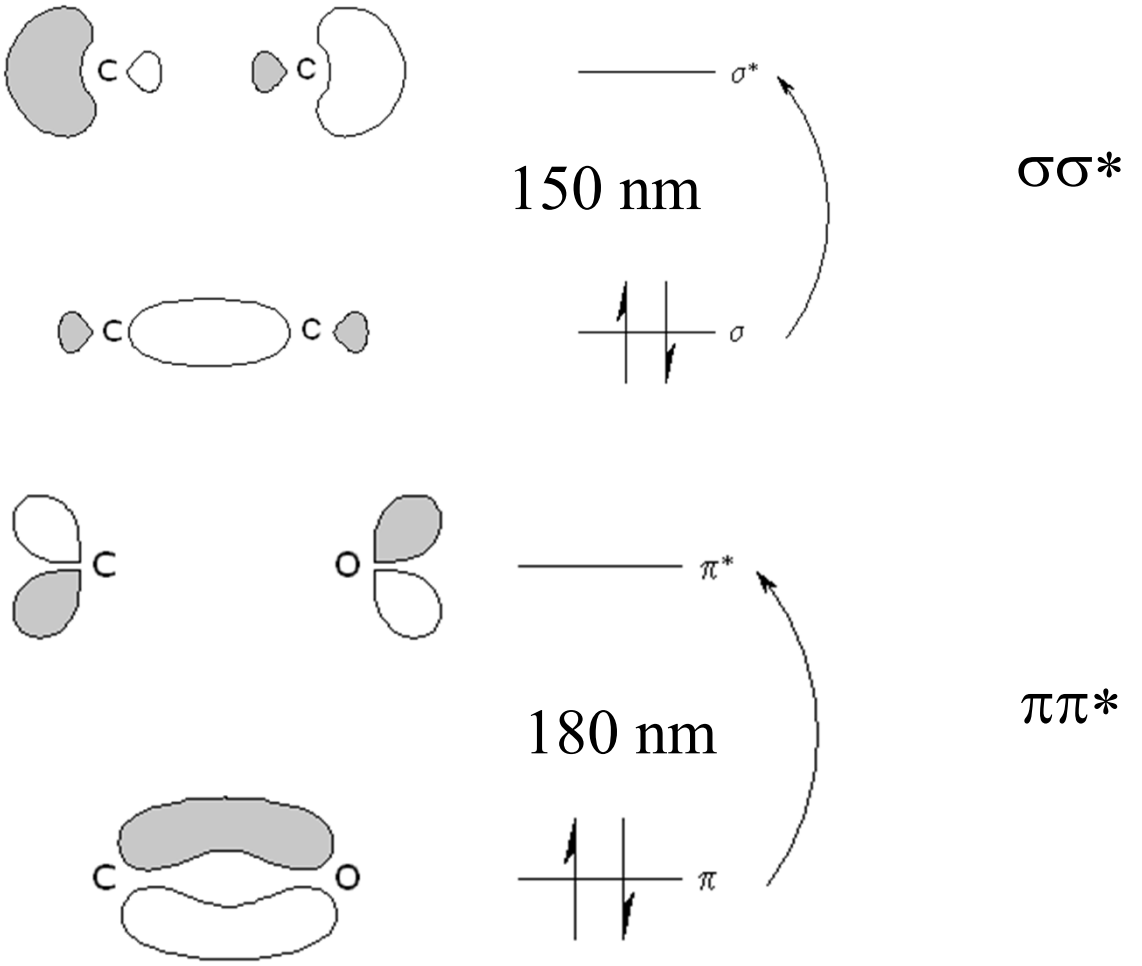


$r_{eq} < r^*$ $E_{disoc}(S_0) > E_{disoc}(S_1)$

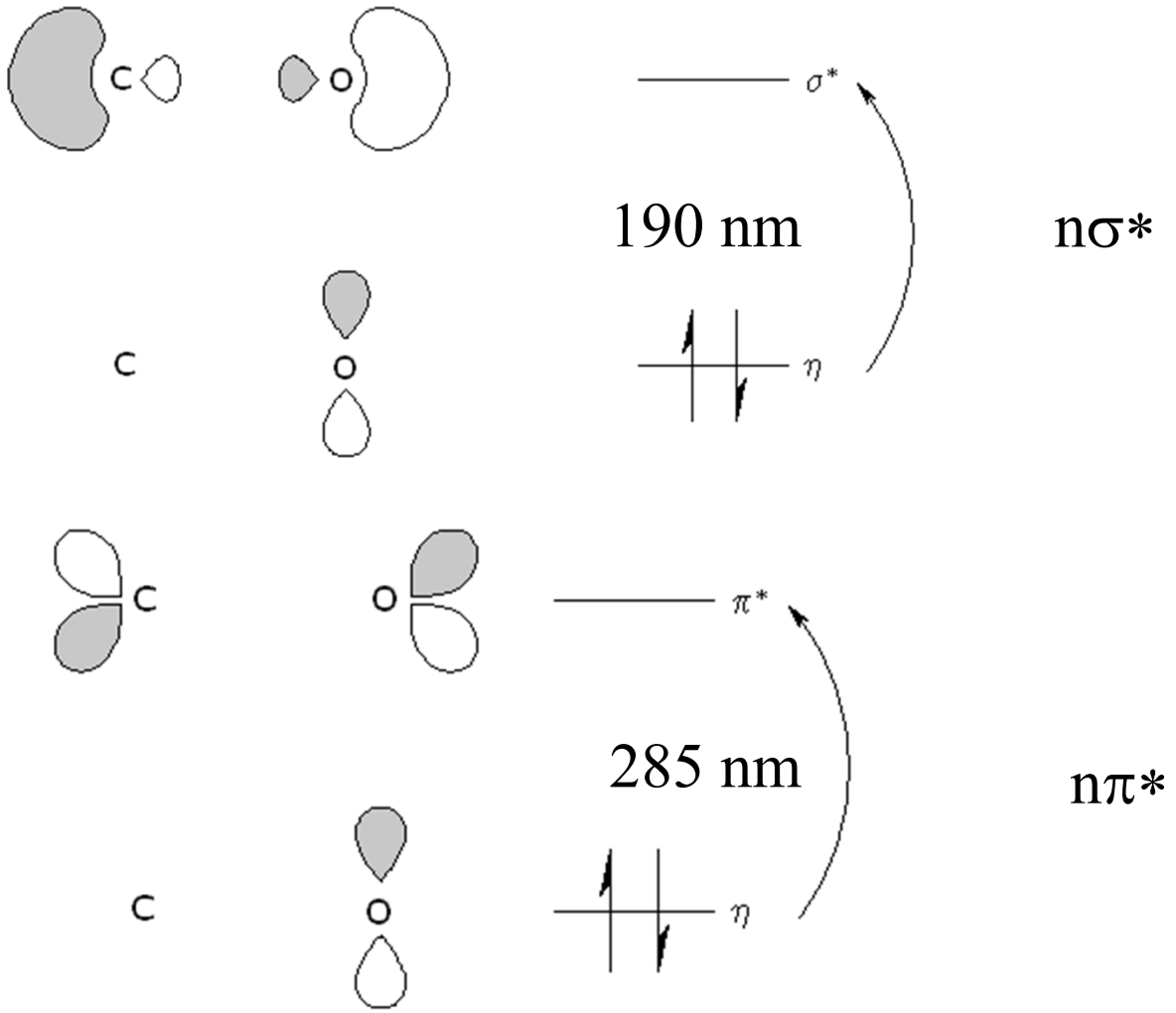
Elektronové přechody



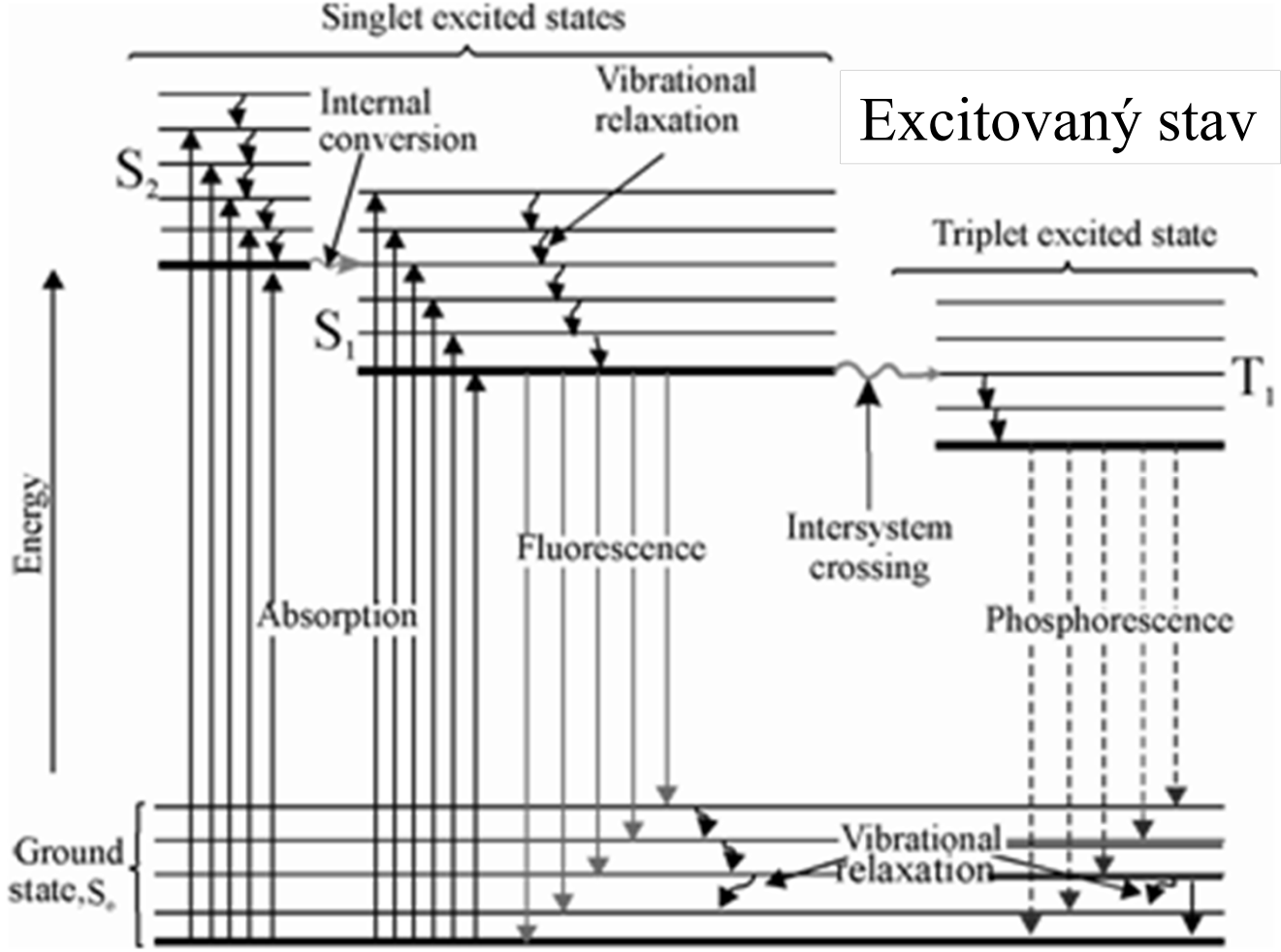
Elektronové přechody



Elektronové přechody



Excitace - deexcitace



Excitovaný stav

Základní elektronický stav

Excitace - deexcitace

A = absorpce fotonu

vr = vibrační relaxace, uvolnění tepla

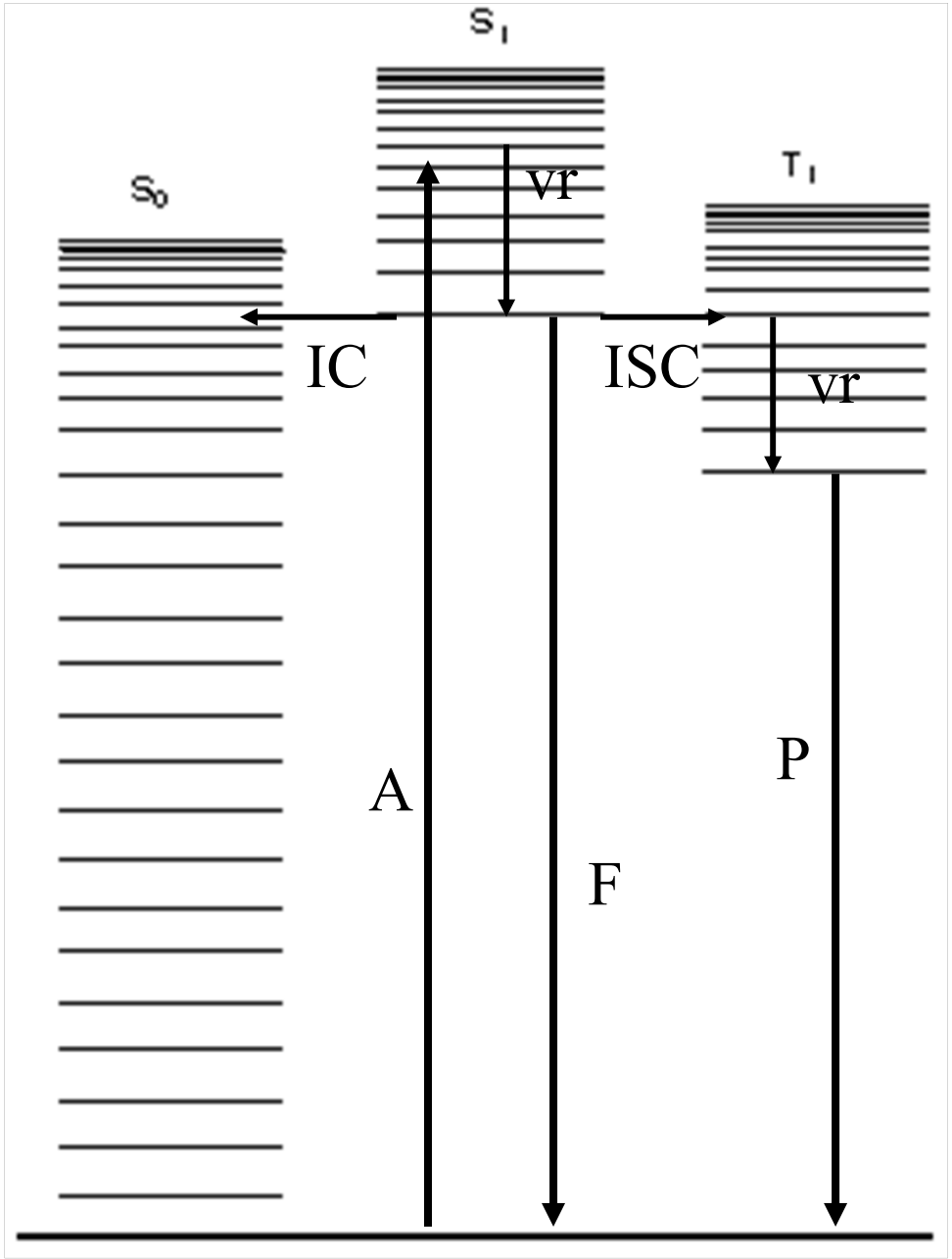
IC = vnitřní přeměna, nezářivá, mezi stavy se stejnou multiplicitou, spinově povolená, isoenergetická

ISC = mezisystémový přechod, nezářivá, mezi stavy se různou multiplicitou, spinově zakázaný, isoenergetický

F = fluorescence, spinově povolená emise $S_1 \rightarrow S_0$, rychlá, vyzáření fotonu

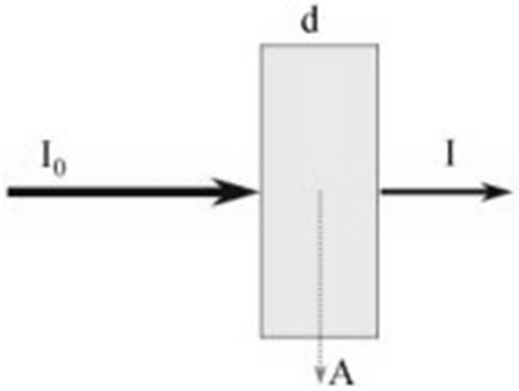
P = fosforescence, spinově zakázaná emise $T_1 \rightarrow S_0$, pomalá, vyzáření fotonu

S = singlet, T = triplet


S1
S0
T1
vr
IC
ISC
vr
A
F
P

Lambert-Beerův zákon

$I = I_0 \exp[-\varepsilon(\lambda)\, c\, d]$



$\varepsilon(\lambda)$ = molární extinkční koeficient
c = molární koncentrace (M)
d = délka kyvety

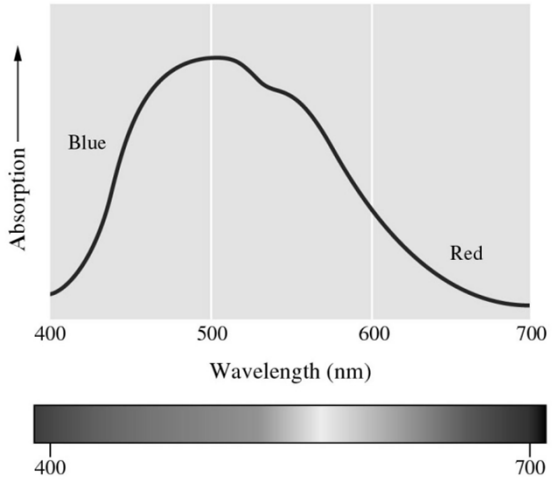
Platí pro určitou λ

Johann H. Lambert (1728-1777)

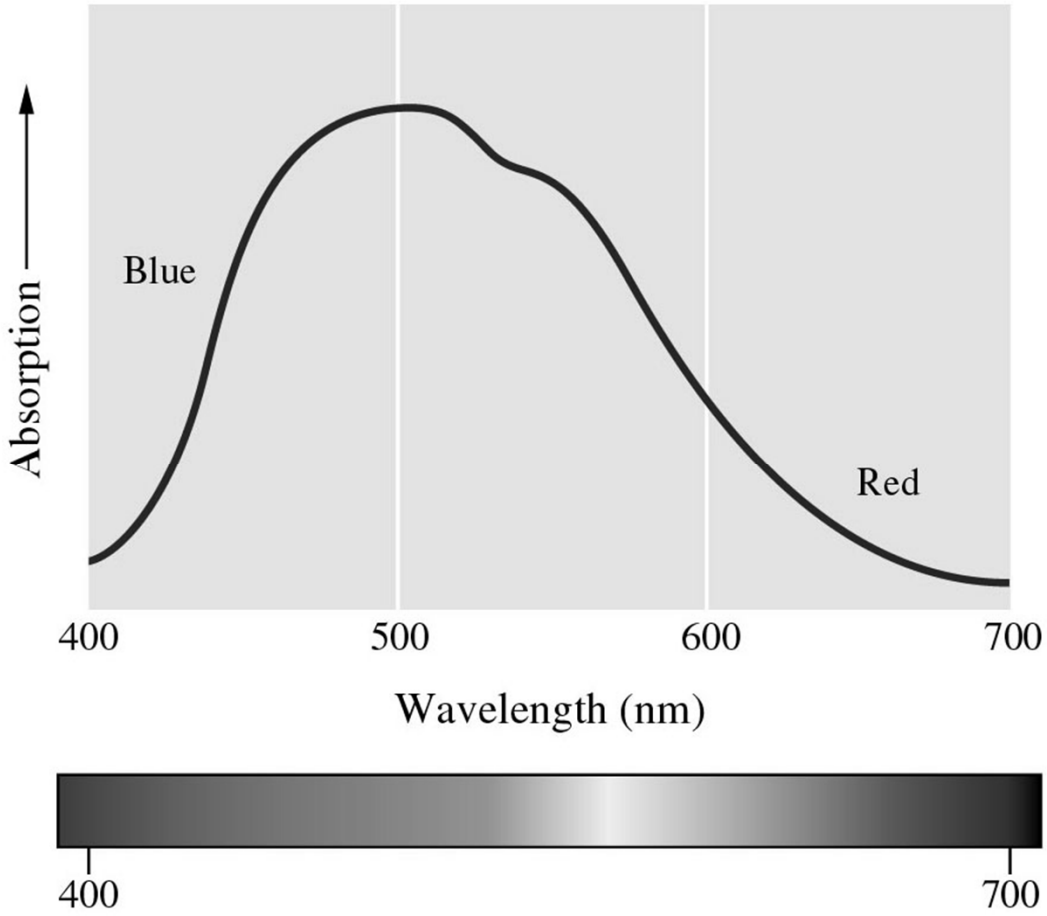
August Beer (1825-1863)

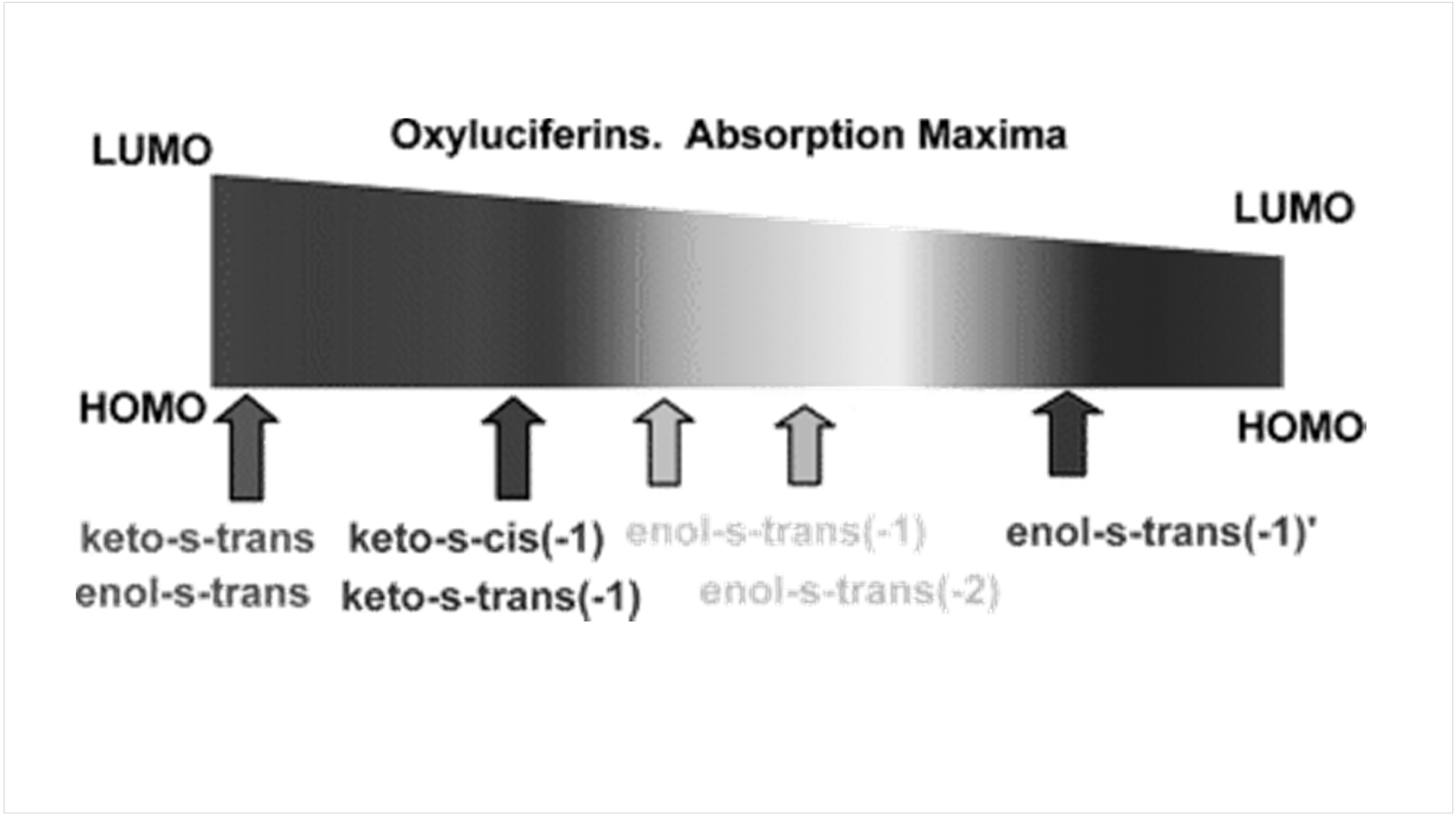
% Transmitance = $(I / I_0)\ 100$

Absorbance = $-\log(I / I_0) = \varepsilon(\lambda)\, c\, d$



Absorpčí spektrum




Oxyluciferins. Absorption Maxima
LUMO
LUMO
HOMO
HOMO
keto-s-trans
enol-s-trans
keto-s-cis(-1)
keto-s-trans(-1)
enol-s-trans(-1)
enol-s-trans(-2)
enol-s-trans(-1)'

Mechanismy přetržení chemické vazby

Termální excitace

dodaná tepelná energie je napumpována do vibračních modů (valenčních vibrací), vazba se prodlužuje, zeslabuje, až se přeruší
relativně pomalé, 10^{-12} s

Elektronická excitace

energie dopadajícího záření (fotony, elektrony) je použita na excitaci vazebného elektronu do protivazebného orbitalu
okamžité, 10^{-15} s

Mechanismy přetržení chemické vazby

Smíšená vibračně elektronická excitace

energie (tepelná) několika vibrací (fononů) je spojena a napumpována do elektronického přechodu valenčního elektronu do protivazebného orbitalu