

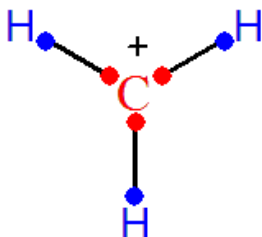
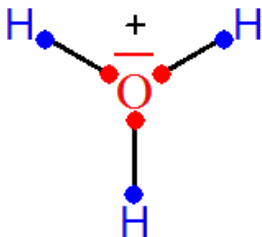
Orbitaly, VSEPR

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

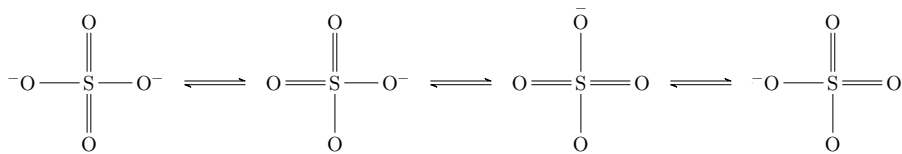
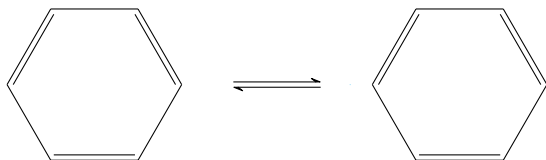
Formální náboj

- 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

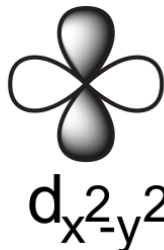
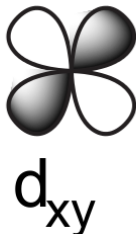
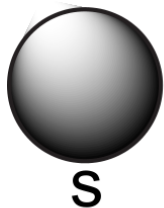
- Popisují polohu elektronů v molekulách.
- Vyjadřují jednotlivé limitní stavy.



- 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 $\langle 0, n - 1 \rangle$.
 - Magnetické kvantové číslo (m) - popisuje prostorovou orientaci orbitalu. Nabývá hodnot v intervalu $\langle -l; l \rangle$.
 - 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.

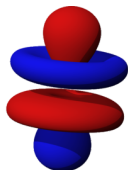
Atomové orbitaly

- 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.

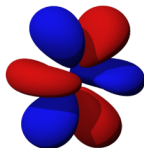


Atomové orbitaly

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



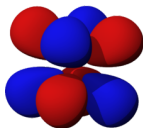
$m = 0$



$m = +1$



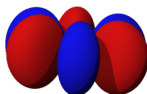
$m = -1$



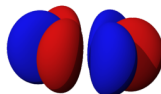
$m = +2$



$m = -2$



$m = +3$



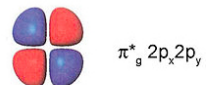
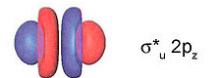
$m = -3$

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 bočním 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

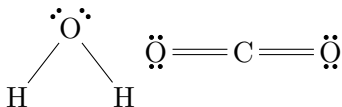


Molekulové orbitály v O_2

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

Autor: Tem5psu

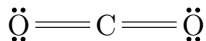
- Řád vazby popisuje počet elektronových párů, které tvoří vazbu mezi atomy.
- Lze jej odvodit z Lewisovského vzorce molekuly nebo z diagramu MO.



- 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.

Oktetové pravidlo

- Nepřechodné prvky se snaží vytvářet chemické vazby tak, aby měly ve valenční slupce osm elektronů, čímž dosáhnou na elektronovou konfiguraci vzácného plynu.
- Elektrony, které atomy sdílí v kovalentních vazbách se započítávají pro každý atom zvlášť. Např. v molekule CO_2 jsou kyslíky obklopeny čtyřmi ne vazebnými elektrony a čtyři vazebnými, centrální uhlík je pak obklopen celkem osmi elektrony ze čtyř kovalentních vazeb.



- Existuje několik výjimek z oktetového pravidla, u nekovů z třetí a vyšší periody se setkáváme s tzv. *elektronovým dodecetem*, kdy má atom ve valenční slupce 12 elektronů. Toho může dosáhnout díky nezaplňným d-orbitalům.
 - Příkladem je molekula ICl_5 , kde má jód dva ne vazebné elektrony a celkem 10 elektronů z pěti kovalentních vazeb.
 - Podobně síra v molekule SF_6 má ve valenční slupce celkem 12 elektronů ze šesti kovalentních vazeb S–F.

Hybridizace

- Hybridizace atomových orbitalů — proces energetického mísení a směrového vyrovnání atomových orbitalů daného atomu.¹
- 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

¹Valence Bond Theory and Hybrid Atomic Orbitals

- **V**alence **S**hell **E**lectron **P**air **R**epulsion
- Tvar molekuly určíme na základě rozmístění elektronových párů v okolí centrálního atomu tak, aby jejich vzájemné odpuzování bylo co nejmenší.²
- 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.

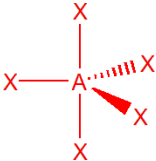
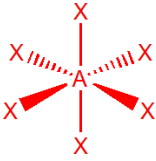
VSEPR

Výchozí tvary

Počet elektronových párů	Tvar	
2	lineární	
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

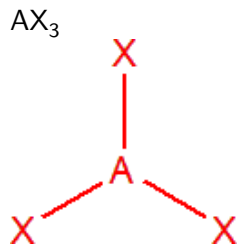
AXE



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

VSEPR

Tři elektronové páry na centrálním atomu

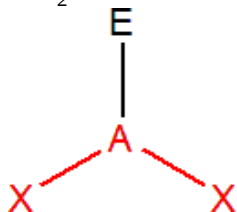


Tvar: rovnostranný trojúhelník; $\angle XAX = 120^\circ$ Příklad: BCl_3

VSEPR

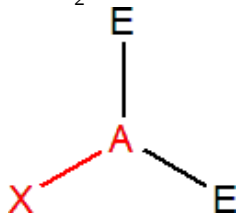
Tři elektronové páry na centrálním atomu

AX_2E



Tvar: lomený; $\angle XAX < 120^\circ$ Příklad: SO_2

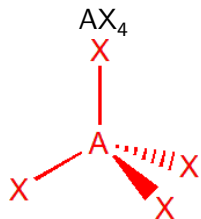
AXE_2



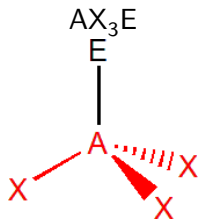
Tvar: lineární; Příklad: O_2

VSEPR

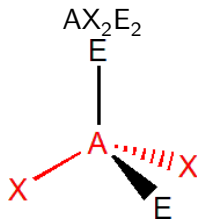
Čtyři elektronové páry na centrálním atomu



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



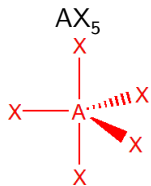
trigonální pyramida
 $\angle XAX < 109.5^\circ$
PH₃



lomený
 $\angle XAX \ll 109.5^\circ$
SeBr₂

VSEPR

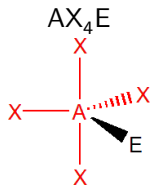
Pět elektronových párů na centrálním atomu



Tvar: trigonální
bipyramida

90° a 120°

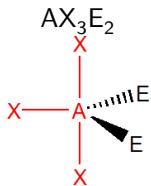
Příklad: AsF_5



houpačka

$< 90^\circ$ a $< 120^\circ$

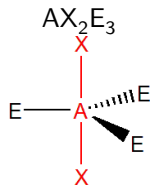
SeH_4



tvar T

90°

ICl_3



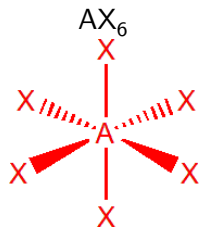
lineární

180°

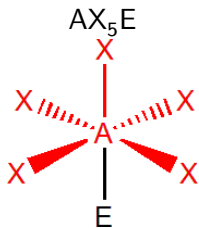
BrF_2^-

VSEPR

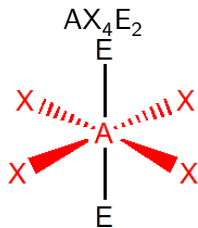
Šest elektronových párů na centrálním atomu



Tvar: oktaedr
 $\angle XAX = 90^\circ$
Příklad: SF_6



čtvercová pyramida
 $\angle XAX < 90^\circ$
 IF_5



čtverec
 $\angle XAX = 90^\circ$
 XeF_4

- **Operace symetrie** - geometrická operace, jejímž provedením dostaneme objekt do polohy nerozlišitelné od výchozí.³
- **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

³Symetrie molekul – ukázky

Dipólový moment

- Vektor popisující rozložení elektrického náboje v molekule.
- Výsledný dipólmoment získáme vektorovým součtem dipólmomentů jednotlivých vazeb.

