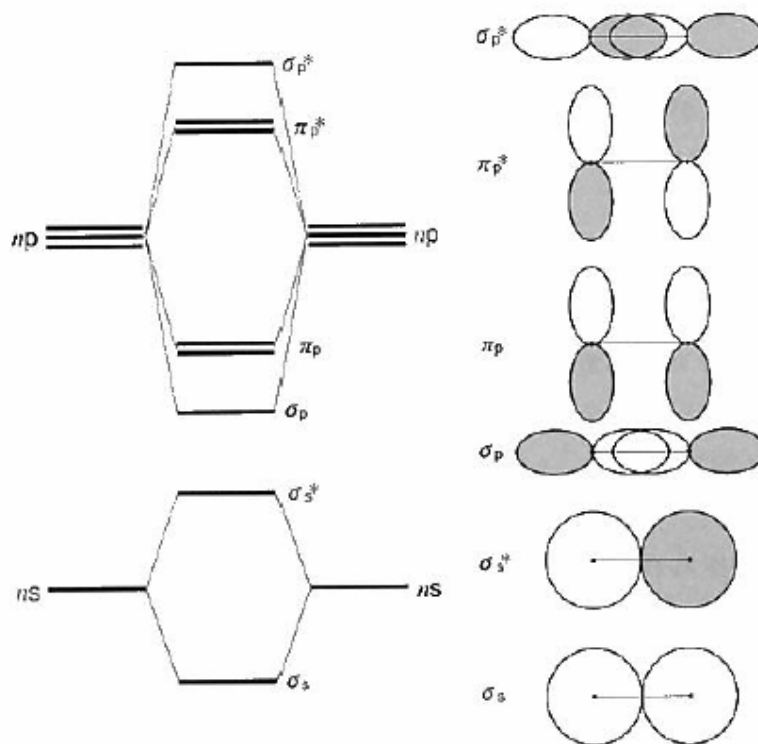


dari  $\pi_p^*$ . Gambar 5.13 atau Gambar 5.14(a) mengungkapkan pola tingkat energi dalam molekul jenis  $A_2$  dengan celah energi ns-np besar. Pola ini dapat diaplikasikan ke tabel periodik di sebelah kanan.



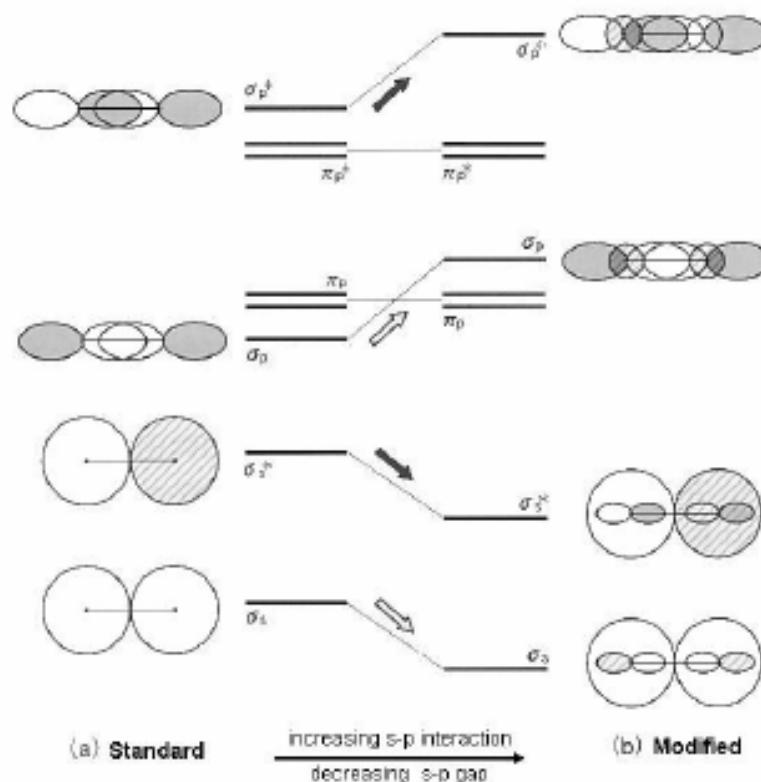
**Gambar 5.13** Interaksi orbital molekul jenis  $A_2$

Di bagian kiri atom dalam tabel periodik, interaksi antara orbital s dan p menjadi signifikan, sebab celah energi ns -np kecil seperti di Gambar 5.14(b). Akibatnya orbital dengan simetri sama, ( $\sigma_s$ ,  $\sigma_p$ ) dan ( $\sigma_s^*$ ,  $\sigma_p^*$ ), pencampuran satu sama lain akan menghasilkan tingkat energi termodifikasi. Aturan untuk pencampuran dalam orbital dapat dirangkumkan sebagai berikut.

- (1) Semakin rendah orbital karakter ikatan akan meningkat (atau karakter anti ikatannya akan menurun) untuk menurunkan energinya.
- (2) Semakin tinggi orbital karakter anti ikatannya akan meningkat (atau karakter ikatannya akan menurun) untuk meningkatkan energinya.

Misalnya,  $\sigma_s$  yang semakin stabil akan terbentuk dengan pencampuran kecil  $\sigma_p$  ke  $\sigma_s$  untuk meningkatkan tumpang tindih sefasa di tengah daerah antar inti.  $\sigma_s^*$  yang semakin stabil akan terbentuk

dengan pencampuran kecil  $\sigma_p^*$  ke  $\sigma_s^*$  sehingga tumpang tindih berlawanan fasa dapat diturunkan untuk memperkuat karakter ikatannya. Tingkat energi yang termodifikasi untuk molekul jenis  $A_2$  membuat tingkat  $\sigma_p$  lebih tinggi dari  $\pi_p^*$  dibanding dengan bentuk standar.



**Gambar 5.14** Tingkat energi molekul diatomik homonuklir.

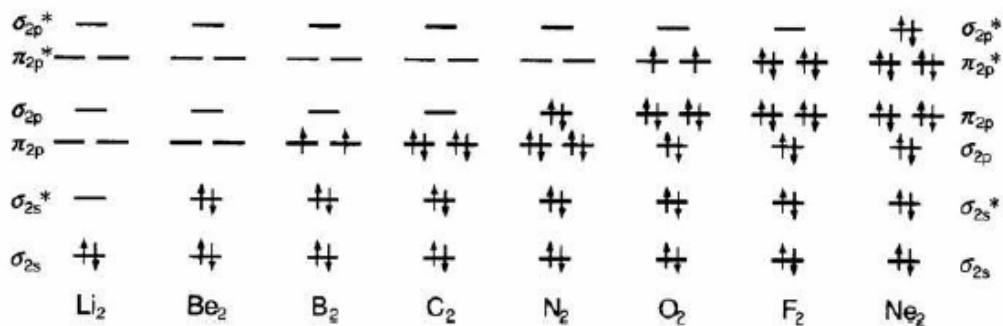
Apakah ikatan kimia terbentuk atau tidak bergantung pada konfigurasi elektron dalam tingkat energinya di Gambar 5.14(a) atau (b). Sebagai indeks kualitatif yang mengindikasikan kekuatan ikatan dalam molekul jenis  $A_2$ , orde ikatan (P) dapat didefinisikan dengan persamaan berikut.

$$P = (\text{jumlah elektron di orbital ikatan} - \text{jumlah elektron di orbital non ikatan}) / 2 \quad (5.45)$$

Berdasarkan persamaan ini, pasangan elektron ikatan akan menghasilkan orde ikatan satu. Dalam persamaan ini, pasangan elektron di orbital anti ikatan akan menurunkan orde ikatan sebesar satu. Definisi orde ikatan ini merupakan indeks yang berguna untuk mengetahui multiplisitas ikatan pasangan elektron (ikatan kovalen).

Marilah kita bangun konfigurasi elektron berdasarkan Gambar 5.14 dan mendapatkan orde ikatan menggunakan pers. (5.45).  $H_2$  memiliki konfigurasi elektron  $(\sigma_{1s})^2$ , dan orde ikatannya  $P = (2-0)/2 = 1$ . Dengan demikian molekul hidrogen memiliki ikatan tunggal dengan satu pasangan elektron ikatan.  $He_2$  memiliki konfigurasi elektron  $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2$  yang menghasilkan orde ikatan  $P = (2-2)/2 = 0$ .  $P = 0$  berarti tidak akan menghasilkan ikatan kimia yang stabil. Dalam kasus  $Li_2$ , orbital  $\sigma_{2s}$  mengandung elektron (lihat Gambar 5.15), konfigurasi elektronnya menjadi  $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2$ . Dalam konfigurasi ini, kulit dalam elektron  $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2$  berkaitan dengan konfigurasi elektron  $He_2$ . Bagian ini tidak memberi kontribusi pada orde ikatan. Jadi hanya elektron valensi yang signifikan dalam orde ikatan. Konfigurasi elektron valensi dalam kasus ini adalah  $(\sigma_{2s})^2$ , dan dengan demikian orde ikatan  $Li_2$  menjadi  $P = 1$  seperti dalam kasus  $(\sigma_{1s})^2$  dalam  $H_2$ . Umumnya, molekul diatomik homonuklir unsur golongan satu (H, Li, Na, K, dsb.) dalam tabel periodik memiliki konfigurasi elektron  $(\sigma_{ns})^2$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ), dan atom dihubungkan dengan ikatan tunggal  $P = 1$ .

Dalam  $Be_2$   $\sigma_{2s}^*$  juga mengandung pasangan elektron, dan konfigurasi elektron valensinya menjadi  $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2$  menghasilkan  $P = 0$ , yang berarti tidak ada ikatan kimia seperti dalam kasus  $He_2$ . Mirip dengan ini, molekul diatomik homonuklir unsur golongan dua tabel periodik diharapkan tidak membentuk molekul stabil. Namun, molekul diatomik seperti  $Mg_2$  dan  $Ca_2$  ada walaupun ikatannya secara termal tidak stabil dan terdekomposisi sangat mudah. Energi disosiasi  $D_0$   $Ca_2$  hanya 0,13 eV, yang hanya 3 % dari  $D_0$  (4,478 eV)  $H_2$ .



Gambar 5.15 Konfigurasi elektron  $Li_2$ - $Ne_2$

$B_2$  memiliki enam valensi elektron, dan dua elektron terakhir mengisi  $\pi_{2p}$  atau  $\sigma_{2p}$ . Dalam kasus atom B, celah s-p sedemikian kecil sehingga tingkat energi termodifikasi di Gambar 5.14 harus digunakan dan tingkat  $\pi_{2p}$  ditempati dua elektron. Akibatnya konfigurasi elektron valensi  $B_2$  menjadi

pasangan elektron tak berpasangan (triplet) dengan spin paralel karena aturan Hund sebagaimana dapat dilihat di Gambar 5.15. Jadi, sekelompok molekul  $B_2$  menunjukkan sifat paramagnetik, yakni dengan diberikannya medan magnet akan menghasilkan magnetisasi sepanjang arah medan dalam  $B_2$ , kontribusi pada orde ikatan dari  $(\sigma_{2s})^2$  dan  $(\sigma_{2s}^*)^2$  saling menghilangkan dan kemudian hanya kontribusi dari  $(\pi_{2p})^2$  yang bersisa memberikan  $P = 1$ . Oleh karena itu, molekul  $B_2$  memiliki satu ikatan  $\pi$ , yang dapat dianggap ikatan tunggal dengan orde ikatan 1.

Dalam  $C_2$   $\pi_{2p}$  diisi elektron sebelum  $\sigma_{2p}$  seperti dalam kasus  $B_2$ , dan orbital  $\pi_{2p}$  menjadi HOMO. Ikatan kimia dalam  $C_2$  adalah ikatan ganda  $P = 2$  yang terdiri dari dua ikatan  $\pi$ . Menarik untuk membandingkan molekul  $B_2$  dan  $C_2$ . Energi disosiasi molekul  $C_2$  yang berikatan ganda (6,21 eV) hampir dua kali lebih besar dari energi disosiasi molekul  $B_2$  (3,02 eV). Panjang ikatan  $C_2$  jauh lebih pendek daripada ikatan  $B_2$ .

$N_2$  terletak tepat di batas jenis urutan yang standar dan termodifikasi di Gambar 5.14. Kedua jenis akan menghasilkan orde ikatan  $P = 3$  untuk molekul  $N_2$ , yang adalah molekul ikatan rangkap tiga yang tersusun atas dua ikatan  $\pi$  dan satu ikatan  $\sigma$ . Percobaan seperti spektroskopi fotoelektron menghasilkan konfirmasi bahwa HOMO-nya adalah  $\sigma_{2p}$  bukan  $\pi_{2p}$ , yang menunjukkan bahwa tingkat termodifikasi lebih konsisten dengan pengamatan. Energi disosiasi molekul  $N_2$  (9,759 eV), sedikit lebih besar daripada tiga kali energi disosiasi  $B_2$  (3,02 eV), dan merupakan yang terbesar di antara molekul diatomik homonuklir.

Dalam  $O_2$  urutan standar harus digunakan sebab adanya celah energi 2s-2p yang besar, dan dengan demikian orbital  $\pi_{2p}^*$  yang terdegenerasi menjadi HOMO menghasilkan konfigurasi elektron jenis triplet. Orde ikatan  $O_2$  harus menurun sebesar satu dari orde ikatan  $N_2$ , sebab dua elektron tambahan dimasukkan ke dalam orbital anti ikatan dan dengan demikian molekul  $O_2$  memiliki ikatan ganda yang terbentuk dari satu ikatan  $\pi$  dan satu ikatan  $\sigma$ . Konfigurasi elektron  $O_2$  adalah dua elektron tak berpasangan (triplet) dengan spin paralel seperti kasus  $B_2$ , dan ini berakibat oksigen memiliki sifat paramagnetik.

Dalam  $F_2$  penambahan dua elektron lebih lanjut di orbital  $\pi_{2p}^*$  menurunkan orde ikatan satu dari orde ikatan dalam  $O_2$ , yang menghasilkan ikatan tunggal ikatan  $\sigma$ .

Dalam konfigurasi elektron  $\text{Ne}_2$ , elektron mengisi penuh sampai  $\sigma_{2p}^*$ , dan karakter ikatan yang didapat oleh orbital ikatan dihapuskan oleh elektron anti ikatan menghasilkan orde ikatan  $P = 0$ . Akibatnya molekul stabil  $\text{Ne}_2$  diharapkan tidak ada seperti kasus  $\text{He}_2$ .

Namun,  $\text{Ne}_2$  ada dalam kondisi khusus, yang efek termal tidak efektif mendekomposisi molekul ini. Energi disosiasi  $\text{Ne}_2$  sangat kecil 0,0036 eV, yang sekitar sepersepuluh energi kinetik molekul dalam keadaan gas pada temperatur kamar.

Tabel 5.3 mendaftarkan konfigurasi elektron valensi, orde ikatan, energi disosiasi, jarak inti pada kesetimbangan untuk molekul diatomik homonuklir dan beberapa ionnya. Bila sifat-sifat dibandingkan di antara molekul jenis  $A_2$  di baris yang sama, semakin besar orde ikatan, semakin besar energi disosiasinya, dan juga semakin pendek panjang ikatannya (jarak antar inti kesetimbangannya). Bila molekul jenis  $A_2$  segolongan dibandingkan, kekuatan ikatan untuk  $P > 0$  lebih besar untuk unsur yang lebih besar. Hal ini menunjukkan bahwa unsur baris yang lebih atas memiliki orbital yang lebih kompak untuk menghasilkan ikatan yang lebih pendek antara kerapatan elektron bertambah di daerah ikatan (pasangan elektron kovalen) dan dua inti, yang menyebabkan kuatnya gaya ikatan antara inti. Ikatan yang sangat lemah  $P = 0$  semacam  $\text{Mg}_2$ ,  $\text{Ca}_2$ ,  $\text{Ne}_2$ , dan  $\text{Ar}_2$  cukup berbeda dari ikatan pasangan elektron biasa (ikatan kovalen), dan energi disosiasi menjadi lebih besar dari atas ke bawah tabel periodik.

**Contoh 5.2** Tentukan orde ikatan ( $P$ )  $\text{O}_2^+$ . Bandingkan energi disosiasi  $D_0$  dan panjang ikatan  $R$   $\text{O}_2^+$  dengan  $\text{O}_2$  dan  $\text{N}_2$ .

**(Jawaban)** Konfigurasi elektron  $\text{O}_2^+$  adalah  $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2s})^4(\pi_{2p}^*)^1$ , yang memiliki satu elektron lebih sedikit di  $\pi_{2p}^*$  dibandingkan dalam  $\text{O}_2$ . Dengan melihat ada 8 elektron di orbital ikatan dan 3 elektron di orbital anti ikatan, kita mendapatkan orde ikatan  $\text{O}_2^+$  adalah  $P(\text{O}_2^+) = (8-3)/2 = 2,5$ .

Karena  $\text{O}_2^+$  memiliki satu elektron anti ikatan daripada  $\text{O}_2$ , orde ikatan  $\text{O}_2$  dapat dengan mudah didapatkan  $P(\text{O}_2) = 2$ . Dalam  $\text{N}_2$  elektron anti ikatan diambil dari konfigurasi elektron  $\text{O}_2^+$ , dan dengan demikian  $P(\text{N}_2) = 3$ . Umumnya, semakin besar  $P$ ,  $D_0$  menjadi lebih besar dan  $R$  menjadi lebih kecil. Dengan demikian kita mendapatkan kesimpulan berikut (lihat Tabel 5.3).

Energi disosiasi  $D_0(\text{N}_2) > D_0(\text{O}_2^+) > D_0(\text{O}_2)$

Panjang ikatan  $R(\text{N}_2) < R(\text{O}_2^+) < R(\text{O}_2)$

**Table 5.3** Konfigurasi elektron dan struktur molekul dan ion diatomik homonuklir.

Molecule	Valence electron configuration						Bond order	Dissociation energy $D_0(\text{eV})$	Bond length $R(\text{pm})$
	$\sigma_{2s}$	$\sigma_{2s}^*$	$\sigma_{2p}$	$\pi_{2p}$	$\pi_{2p}^*$	$\sigma_{2p}^*$			
H <sub>2</sub>	2						1	4.4781	74.144
He <sub>2</sub>	2	2					0		
Li <sub>2</sub>	2						1	1.046	267.29
Be <sub>2</sub>	2	2					0		
B <sub>2</sub>	2	2		2			1	3.02	159.0
C <sub>2</sub>	2	2		4			2	6.21	124.25
N <sub>2</sub>	2	2	2	4			3	9.759	109.77
O <sub>2</sub>	2	2	2	4	2		2	5.116	120.75
F <sub>2</sub>	2	2	2	4	4		1	1.602	141.19
Ne <sub>2</sub>	2	2	2	4	4	2	0	0.0036	309
Na <sub>2</sub>	2						1	0.73	307.9
Mg <sub>2</sub>	2	2					0	0.0501	389.1
Si <sub>2</sub>	2	2	2	2			2	3.21	224.6
P <sub>2</sub>	2	2	2	4			3	5.033	189.34
S <sub>2</sub>	2	2	2	4	2		2	4.3693	188.92
Cl <sub>2</sub>	2	2	2	4	4		1	2.4794	198.8
Ar <sub>2</sub>	2	2	2	4	4	2	0	0.0104	376
K <sub>2</sub>	2						1	0.514	390.51
Ca <sub>2</sub>	2	2					0	0.13	427.73
Br <sub>2</sub>	2	2	2	4	4		1	1.9707	228.11
Kr <sub>2</sub>	2	2	2	4	4	2	0	0.0160	400.7
I <sub>2</sub>	2	2	2	4	4		1	1.5424	266.6
Xe <sub>2</sub>	2	2	2	4	4	2	0	0.0230	436.2
H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1						0.5	2.648	106.0
He <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2	1					0.5	2.365	108.1
N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2	2	1	4			2.5	8.71	111.64
O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2	2	2	4	1		2.5	6.663	111.64
Ar <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2	2	2	4	4	1	0.5	1.33	248
Kr <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2	2	2	4	4	1	0.5	1.15	279
Xe <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2	2	2	4	4	1	0.5	1.03	317

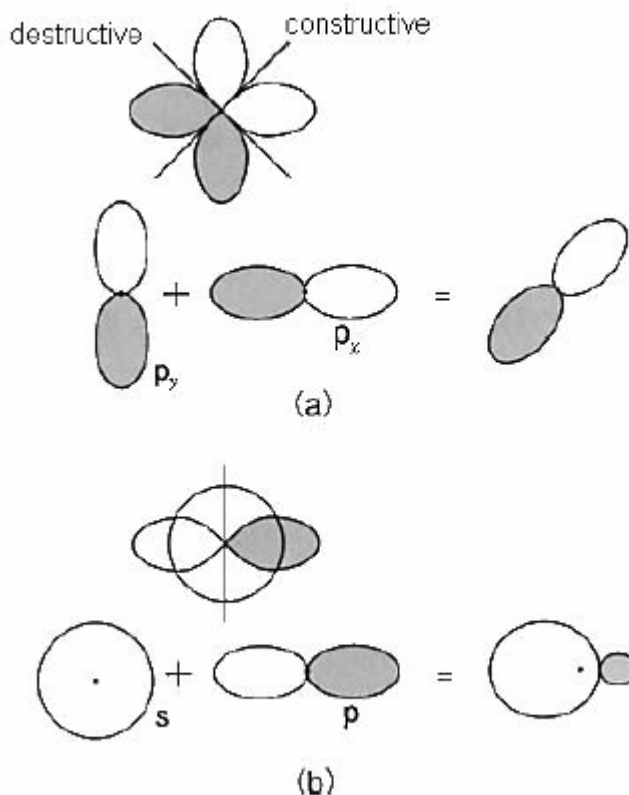
## 5.6 Hibridisasi orbital

Di bagian sebelumnya, kita telah mempelajari beberapa contoh bagaimana orbital dicampur membentuk orbital baru melalui interaksi orbital. Dalam beberapa kasus, dua orbital dalam satu atom berinteraksi dengan orbital di atom lain. Dalam kasus semacam ini, orbital baru dapat dianggap dihasilkan dari interaksi orbital hibrida yang terdiri dua orbital dalam satu atom dengan orbital atom lain. Di bagian ini, kita akan mempelajari hibridisasi orbital dan beberapa some aplikasi orbital hibrida.

### 5.6.1 Campuran orbital dalam atom yang sama

Marilah kita mempelajari efek campuran orbital dalam atom yang sama. Sebagaimana dalam Gambar 5.16(a), campuran orbital  $p_x$  dan  $p_y$  menjadi ekuivalen dengan orbital  $p$  dengan arah yang dirotasi di bidang  $x-y$ . Arahnya bergantung pada koefisien kombinasi linear, dan arah manapun dalam bidang ini yang mengandung sumbu kedua orbital  $p$  mungkin, campuran orbital  $p$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ , dan  $p_z$ , mungkin menghasilkan orbital  $p$  dengan arah sebarang dalam ruang tiga dimensi. Dengan demikian mungkin untuk mereorganisasi orbital  $p$  menghasilkan kombinasi linear yang paling cocok untuk tumpang tindih secara efisien dengan orbital atom atau molekul yang mendekat, bahkan bila spesies lain mendekat di arah manapun. Pada dasarnya, pemilihan arah orbital  $p$  atau arah koordinat dapat dianggap sembarang untuk kemudahan komputasi. Namun, karakteristik penting interaksi orbital tidak bergantung pemilihan sistem koordinat, dan sifat interaksi orbital ini dapat dinotasikan sebagai invariants dalam sistem koordinat. Reorganisasi orbital  $p$  adalah sifat penting yang menjamin invariantsnya sistem koordinat.

Kemudian, kita akan mempelajari campuran orbital  $s$  dan  $p$  atom yang sama. Karena campuran orbital  $p$  adalah ekuivalen dengan satu orbital  $p$  dengan arah yang cocok, kita hanya perlu memperhatikan campuran satu orbital  $s$  dan satu orbital  $p$ . Hasilnya dapat dilihat di Gambar 5.16(b); efek konstruktif terjadi di arah fasa orbital  $s$  dan  $p$  berimpit, sementara efek pencampurannya destruktif dalam arah yang berlawanan. Efek ini menghasilkan cuping besar pada arah sefasa bersama dengan cuping kecil di arah berlawanan. Peningkatan sifat arah semacam ini berkaitan dengan campuran orbital atom yang sama menghasilkan orbital dengan arah yang lebih tinggi disebut hibridisasi, dan dihasilkan orbital disebut orbital terhibridisasi atau orbital hibrid.



**Gambar 5.16** Efek pencampuran orbital atom yang sama. (a) perubahan arah pada campuran orbital p dengan arah yang berbeda. (b) Peningkatan arah pada campuran orbital s dan orbital p (efek hibridisasi).

Orbital hibrid memiliki sifat penting berikut berhubungan dengan pembentukan ikatan kimia.

**[Sifat karakteristik orbital hibrid]**

- (1) Keterarahan menjadi lebih tinggi, dan tumpang tindih dengan spesies yang datang dari arahnya meningkat.
- (2) Distribusi elektron orbital hibrid menjadi asimetrik, dan kerapatan elektron pada arah peningkatan menjadi semakin tinggi menjadi gaya tarik kuat antara inti ini dengan inti yang mendekat.

Walaupun banyak buku teks berkomentar hanya pada sifat (1), sifat (2) juga sangat penting, seperti dengan mudah dapat dipahami dari teorema elektrostatis Feynman di bagian 4.2. Selain itu, campuran orbital 2p ke orbital 1s dan juga campuran orbital 3d ke orbital 2s dan 2p juga memiliki beberapa efek yang disebutkan di atas.



Pengaruh pencampuran seperti ini orbital yang lebih tinggi selain orbital valensi pada deformasi distribusi elektron sekitar atom dinyatakan sebagai efek depolarisasi. Fungsi tambahan dengan bilangan kuantum azimut lebih tinggi selain dari orbital valensi untuk meningkatkan fungsi basis disebut fungsi polarisasi. Dibandingkan dengan efek hibridisasi pencampuran orbital di antara orbital yang bilangan kuantum utamanya sama, efek polarisasi agak moderat dengan prinsip perbedaan energi, karena efek polarisasi melibatkan orbital dengan bilangan kuantum utama yang lebih tinggi. Perhitungan dengan kumpulan basis minimal yang hanya mengandung orbital valensi termasuk efek hibridisasi tetapi mengabaikan efek polarisasi.

#### 5.6.2 Hibridisasi sp

Hibridisasi satu ke satu orbital valensi s dan p menghasilkan orbital hibrid sp, yang terdiri dari dua orbital yang saling ortonormal dua orbital diungkapkan sebagai.

$$\begin{aligned}\phi_a &= \frac{s+z}{\sqrt{2}} \\ \phi_a &= \frac{s-z}{\sqrt{2}}\end{aligned}\tag{5.46}$$

Di sini, kita menggunakan orbital ( $p_z$ ) sebagai orbital p. Fungsi orbital  $p_z$  dan s diungkapkan sederhana sebagai z dan s. Dua orbital hibrid di pers.(5.46) juga ekuivalen energi dan bentuknya, walaupun arahnya berbeda dengan sudutnya  $180^\circ$  sebagaimana dapat dilihat di Gambar 5.17. Energi orbital hibrid sp  $\epsilon_{sp}$  sama dengan rata-rata energi orbital s dan p, yang diungkapkan sebagai  $\alpha_s$  dan  $\alpha_p$ .

$$\epsilon_{sp} = \frac{\alpha_s + \alpha_p}{2}\tag{5.47}$$

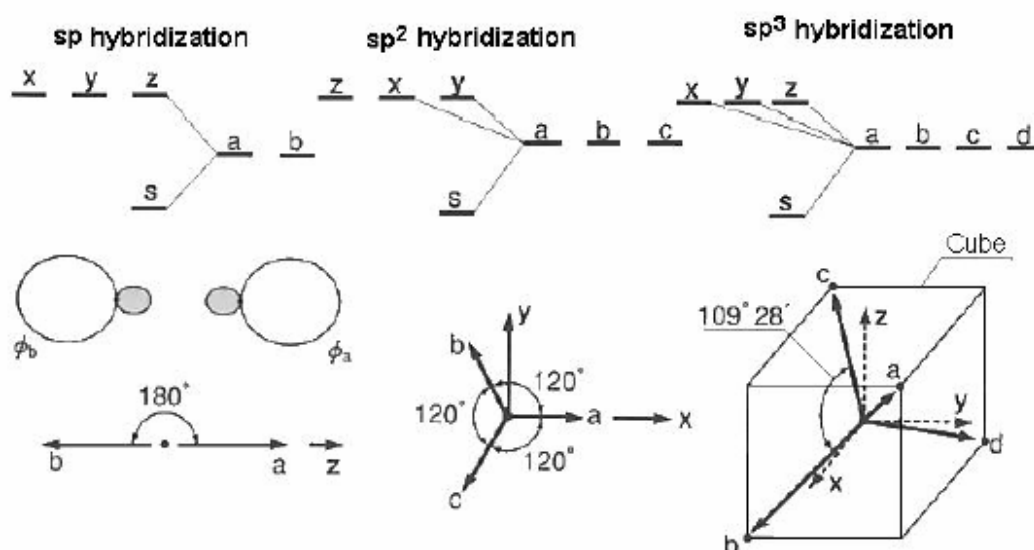
Orbital hibrid sp menghasilkan molekul linear A-B-C atau A-B-C-D (seperti  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ) secara linear dihubungkan dengan ikatan  $\sigma$  dengan sudut ikatan  $180^\circ$ . Dalam  $\text{HCN}$  dan  $\text{C}_2\text{H}_2$ , selain itu pada ikatan CN dan CC dibentuk dengan hibridisasi sp dua set ikatan  $\pi$  karena tumpang tindih jenis  $\pi$  dengan arah paralel dengan ikatan  $\sigma$ , dan akibatnya ikatan rangkap tiga  $\text{C}\equiv\text{N}$  dan  $\text{C}\equiv\text{C}$  terbentuk.

#### 5.6.3 Hibridisasi $sp^2$

Dari satu orbital s dan dua orbital p (orbital  $p_x$  dan  $p_y$ , yang fungsinya diungkapkan singkat dengan x dan y), kita dapat membangun kumpulan orbital hibrida,  $\phi_a$ ,  $\phi_b$ ,  $\phi_c$ , yang ekuivalen energi dan

bentuknya dengan arah yang satu sama lain di bidang dipisahkan sejauh  $120^\circ$  (Gambar 5.17) dan dinyatakan sebagai orbital hibrid  $sp^2$ .

$$\begin{aligned}\phi_a &= \frac{1}{\sqrt{3}}s + \sqrt{\frac{2}{3}}x \\ \phi_b &= \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}x + \frac{1}{\sqrt{2}}y \\ \phi_c &= \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}x - \frac{1}{\sqrt{2}}y\end{aligned}\quad (5.48)$$



**Gambar 5.17** orbital hibrid  $sp^n$  ( $n = 1, 2, 3$ ).

Orbital-orbital ini memenuhi ke-ortonormalan. Karena kerapatan elektron sebanding dengan  $|\phi|^2$ , kuadrat koefisien orbital atom menghasilkan nilai relatif komponen  $s$  dan  $p$ ; komponen orbital  $s$  adalah  $(1/\sqrt{3})^2 = 1/3$ , dan komponen orbital  $p$  adalah  $(\sqrt{2/3})^2 = (1/\sqrt{6})^2 + (1/\sqrt{2})^2 = 2/3$ . Akibatnya  $s : p = 1 : 2$ . Energi orbital hibrid  $sp^2$  adalah  $\epsilon_{sp^2}$  adalah nilai rata-rata energi orbital  $s$  dan  $p$  dengan bobot  $s : p = 1 : 2$ .

Bila orbital hibrida  $sp^2$  menghasilkan tiga ikatan dengan spesies lain pada  $0, 120, 240^\circ$ , orbital hibridanya menghasilkan molekul berbentuk segitiga seperti  $NH_3^+$ ,  $BH_3$ ,  $BF_3$  dengan sudut ikatan  $120^\circ$ . Dan etilen  $C_2H_4$  dengan sudut ikatan agak terdeformasi  $120^\circ$ ,  $\angle HCH = 117,5^\circ$ . Benzen  $C_6H_6$  dapat juga dihasilkan dengan hibridisasi  $sp^2$ . Dalam etilen dan benzen, tumpang tindih jenis  $\pi$  antara orbital  $p$  di luar

bidang yang tidak terlibat dalam hibridisasi  $sp^2$  menghasilkan ikatan  $\pi$ . Jadi, molekul etilen memiliki ikatan rangkap C=C. Enam ikatan CC  $\pi$  di benzen ekuivalen, dan ikatan-ikatan ini memiliki sifat intermediat antara ikatan tunggal dan ganda, yang dapat dikonfirmasi dari orde ikatan dengan metoda molekul orbital.

#### 5.6.4 Hibridisasi $sp^3$

Dari satu orbital s dan tiga orbital p (fungsi orbital dinyatakan dengan singkat dengan x, y, dan z), kita dapat membangun kumpulan empat orbital hibrida,  $\phi_a, \phi_b, \phi_c, \phi_d$ , sebagaimana ditunjukkan dalam Gambar 5.17. Energi dan bentuk orbital ini ekuivalen, dan orbital-orbital ini diarahkan ke empat sudut dari pusat tetrahedron.

$$\begin{aligned}\phi_a &= \frac{s + x + y + z}{2} \\ \phi_b &= \frac{s + x - y - z}{2} \\ \phi_c &= \frac{s - x - y + z}{2} \\ \phi_d &= \frac{s - x + y - z}{2}\end{aligned}\tag{5.49}$$

Kempat orbital ini memenuhi sifat keortonormalan. Kerapatan elektronnya sebanding dengan  $|\phi|^2$ . Dengan demikian, kuadrat koefisien orbital atom menghasilkan nilai relatif komponen s dan p. Komponen orbital s adalah  $(1/2)^2 = 1/4$ , dan komponen orbital p adalah  $(1/2)^2 \times 3 = 3/4$ . Akibatnya s : p = 1 : 3. Energi orbital hibrid  $sp^3$  adalah  $\epsilon_{sp^3}$  adalah nilai rata-rata energi orbital s dan p dengan bobot s : p = 1 : 3.

$$\epsilon_{sp^3} = \frac{\alpha_s + 3\alpha_p}{4}\tag{5.50}$$

Bila orbital hibrid  $sp^3$  membuat empat ikatan  $\sigma$  dengan spesies lain, orbital ini akan menghasilkan molekul tetrahedral seperti  $CH_4, SiH_4, NH_4$  dengan sudut ikatan tetrahedral  $109,47^\circ$ .

#### 5.6.5 Hibridisasi lain

Selain orbital hibrid di atas, jenis orbital hibrid yang lain yang melibatkan orbital d juga penting. Sebagaimana ditunjukkan di Tabel 5.4, orbital-orbital ini berkaitan dengan pembentukan berbagai struktur molekul.

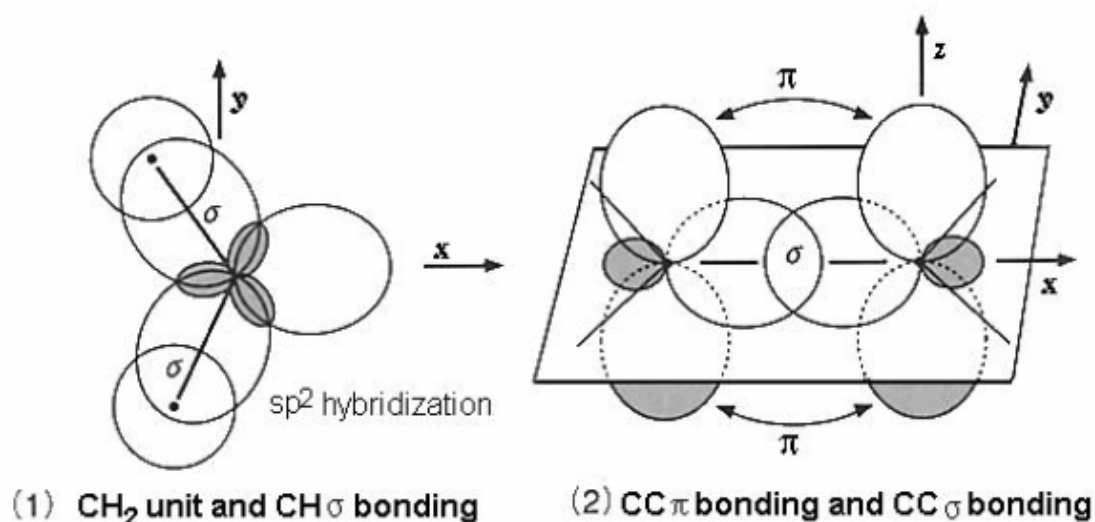
**Tabel 5.4** Hibridisasi dan struktur molekul

Hybrid orbital	Structure	Bond angle	Example
sp	Linear form	180°	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , HCN, BeH <sub>2</sub> , HgCl <sub>2</sub>
sp <sup>2</sup>	Equilateral triangle	120°	BF <sub>3</sub> , NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
sp <sup>3</sup>	Tetrahedron	109.47°	CH <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , SiH <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
dsp <sup>2</sup>	Square plane	90°	Ni(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>
sp <sup>3</sup> d	Trigonal-bipyramid	90° 120° 180°	PCl <sub>5</sub> , AsF <sub>5</sub> , SbCl <sub>5</sub> (Note)
d <sup>2</sup> sp <sup>3</sup>	Octahedron	90°	Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>3+</sup> , PtCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup>
sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	Octahedron	90°	SF <sub>6</sub>

(catatan) struktur trigonal-bipiramid PCl<sub>5</sub> dapat dijelaskan dengan ikatan tiga pusat-dua elektron yang akan didiskusikan di bawah ini.

**Contoh 5.3** Jelaskan struktur molekul etilen C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> menggunakan orbital hibrid.

**(Jawaban)** Dalam tiap atom C, tiga orbital hibrid sp<sup>2</sup> bersama dengan orbital p yang tegak lurus dapat dianggap sebagai orbital valensi, dan empat elektron valensi masing-masing mengisi ke-empat orbital. Kombinasi orbital hibrid sp<sup>2</sup> dua atom C menghasilkan ikatan CC karena tumpang tindih jenis  $\sigma$ . Dua orbital hibrid sp<sup>2</sup> yang tertinggal dengan sudut 120° terhadap sumbu ikatan CC dapat digunakan untuk membentuk ikatan CH  $\sigma$  yakni tumpang tindih jenis  $\sigma$ , yang menghasilkan satuan CH<sub>2</sub>. Dalam tahap ini, dua satuan CH<sub>2</sub> dapat berotasi satu sama lain mengelilingi sumbu ikatan CC, karena ikatan CC sampai tahap ini masih berupa ikatan CC tunggal, yang dapat berputar bebas untuk memiliki sembarang sudut rotasi.



Namun, tumpang tindih antara pasangan orbital p yang tersisa pada tiap atom C menghasilkan ikatan CC karena tumpang tindih jenis  $\pi$ , yang akan paling efektif terbentuk bila orbital p memiliki arah paralel, yakni dua  $\text{CH}_2$  menjadi ko-planar. Dengan demikian, antara dua atom C, terbentuk satu ikatan  $\text{CC}\sigma$  antara dua orbital hibrid  $\text{sp}^2$  dan satu ikatan  $\text{CC}\pi$  dari pasangan orbital p paralel menghasilkan ikatan rangkap CC. Akibat keterbatasan rotasi sekeliling sumbu CC akibat ikatan  $\pi$ , semua enam atom ada di bidang dan akibatnya molekul etilen berstruktur planar.

Efek gaya tarik elektrostatik akibat elektron ikatan pada inti karbon juga jauh lebih kuat dalam ikatan rangkap CC daripada dalam ikatan tunggal CH. Jadi gaya tarik oleh kerapatan elektron ikatan lebih kuat dalam ikatan rangkap, dan dengan demikian sudut ikatan HCH (sudut ikatan antara dua ikatan CH) dapat menjadi sedikit lebih kecil dari  $120^\circ$  sehingga gaya resultan dari kerapatan elektron dalam dua ikatan CH dapat diimbangi dengan gaya lawannya yang disebabkan oleh kerapatan elektron dalam ikatan rangkap CC; nyatanya sudut ikatan HCH yang diamati adalah  $117,5^\circ$ .

## 5.7 Ikatan tiga-pusat dua-elektron dan ikatan hidrogen

Sebagaimana dibahas di bagian sebelumnya di bab ini, pemasangan elektron tidak harus ada untuk mengikat dua inti dengan gaya tarik karena adanya kerapatan elektron terletak di tengah antara inti. Penting untuk pembentukan ikatan bagaimana kerapatan elektron terdistribusi dalam daerah ikatan antar inti. Dalam bagian ini, kita akan mempelajari ikatan tiga atom yang dibentuk oleh dua elektron.

### 5.7.1 Interaksi orbital tiga elektron

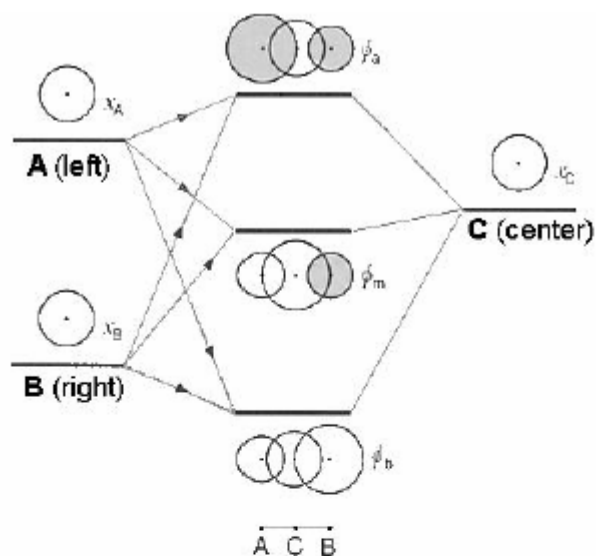
Marilah kita mempelajari interaksi orbital yang terlibat dalam sistem tiga atom, A, B, dan C, di mana C berada di tengah, dengan menggunakan metoda orbital molekul Huckel. Orbital C,  $\chi_C$  dapat berinteraksi dengan orbital  $\chi_A$ ,  $\chi_B$ , dengan integral resonansi adalah  $\beta_{AC} \neq 0$ ,  $\beta_{BC} \neq 0$ . Karena integral resonansi untuk jarak yang besar dapat diabaikan,  $\beta_{AC} = 0$ . Integral Coulomb untuk atom-atom ini dinyatakan dengan  $\alpha_A$ ,  $\alpha_B$ ,  $\alpha_C$ . Persamaan sekuler untuk mendapatkan orbital molekul diberikan sebagai berikut.

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - \varepsilon & 0 & \beta_{AC} \\ 0 & \alpha_B - \varepsilon & \beta_{BC} \\ \beta_{AC} & \beta_{BC} & \alpha_C - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (5.51)$$

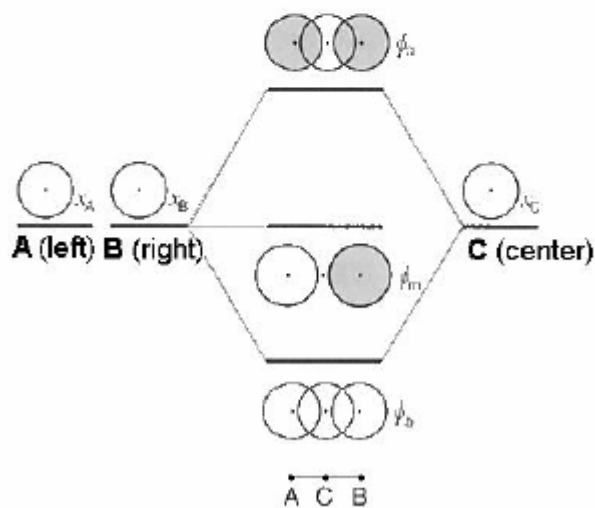
Persamaan ini sama dengan persamaan sekuler dalam Contoh 5.1 (interaksi orbital dua ke satu) dalam bagian 5.3. Jadi, di antara orbital baru yang dihasilkan dengan interaksi tiga orbitalnya, orbital yang paling stabil  $\phi_b$  menjadi lebih rendah daripada orbital yang lebih rendah  $\chi_A, \chi_B$  dan orbital yang paling tak stabil  $\phi_a$  menjadi lebih tinggi dari orbital yang lebih tinggi  $\chi_A, \chi_B$  sebagaimana dapat dilihat di Gambar 5.18.

$\phi_b$  adalah orbital ikatan, yang terdiri kombinasi sefasa atom orbital atom pusat dengan kedua ujung untuk meningkatkan kerapatan elektron di daerah tengah antara inti.  $\phi_a$  adalah orbital anti ikatan, yang dibentuk dari kombinasi berlawanan fasa atom pusat dengan kedua ujung untuk meniadakan kerapatan elektron di daerah antara inti. Sebaliknya, orbital baru dengan kestabilan intermediate  $\phi_m$  dibentuk dalam tingkat intermediate di antara tingkat orbital kedua ujung. Bila orbital kedua ujung terdegenerasi, tingkat orbital intermediate sama dengan tingkat terdegenerasi. Dalam bentuk  $\phi_m$ , orbital yang lebih tinggi bercampur dengan dengan orbital atom pusat dengan fasa sama, dan orbital yang lebih rendah bercampur dengan fasa berlawanan. Hal ini berarti sifat ikatan lemah di  $\phi_m$  sebagaimana ditunjukkan di Gambar 5.18(a). Harus dicatat bahwa, bila orbital kedua ujung terdegenerasi, salah satunya mungkin sefasa, tetapi yang lain harus menjadi berlawanan fasa. Berdasarkan simetri dalam kasus terdegenerasi, kontribusi dari atom pusat ditiadakan secara lengkap di  $\phi_m$  sebagaimana ditunjukkan di Gambar 5.18(b), dengan demikian  $\phi_m$  menjadi hampir non ikatan, sebab interaksi langsung antara kedua ujung dapat diabaikan.

Bila elektron diikuti dalam orbital ikatan interaksi tiga pusat  $\phi_b$ , tiga atom dapat dihubungkan dengan tetangganya. Pasangan elektron dalam  $\phi_b$  menghasilkan ikatan yang lebih kuat. Jenis ikatan seperti ini dihasilkan oleh pasangan elektron dalam orbital ikatan tiga pusat disebut ikatan tiga-pusat dua-elektron. Kini, mari kita pelajari beberapa contoh.



(a)  $\chi_A > \chi_B$

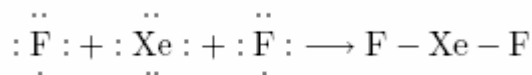


(b)  $\chi_A = \chi_B$

**Gambar 5.18** Interaksi orbital tiga pusat.

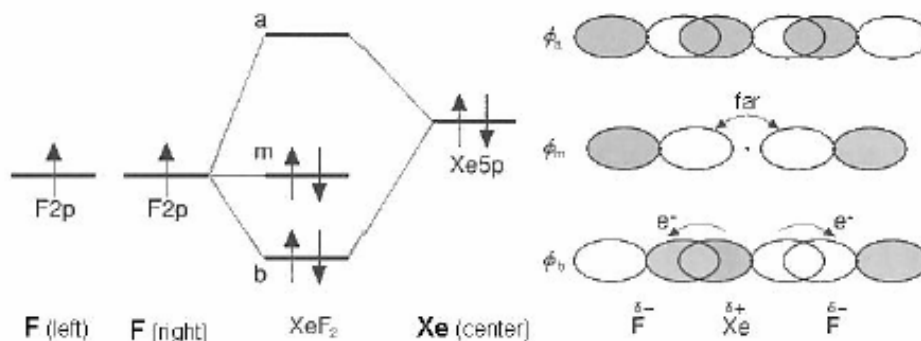
#### 5.7.2 Ikatan tiga-pusat dua elektron linear

Dengan meletakkan atom fluorin F di kedua sisi atom xenon Xe, kita dapat mendapatkan molekul  $\text{XeF}_2$ , di mana pasangan elektron dalam orbital 5p atom Xe berinteraksi dengan elektron tak berpasangan dalam orbital 2p dua atom F diatur secara linear dengan atom pusat Xe



Tingkat energi yang relevan dapat dirangkumkan di Gambar 19.

Energi ionisasi atom Xe dan atom F masing-masing adalah 12,1 eV dan 17,4 eV. Jadi, orbital 5p Xe memiliki tingkat energi orbital 2p F. Orbital 2p F tidak berinteraksi satu sama lain karena jaraknya besar dan ditunjukkan di sisi kiri Gambar 5.19. Pasangan elektron dalam orbital molekul ikatan  $\phi_b$  terletak di dekat energi yang lebih rendah 2p F, dan atom Xe dan atom F diikat dengan kerapatan elektron. Kesatbilan orbital molekul intermediate  $\phi_m$  dapat dianggap orbital non ikatan,



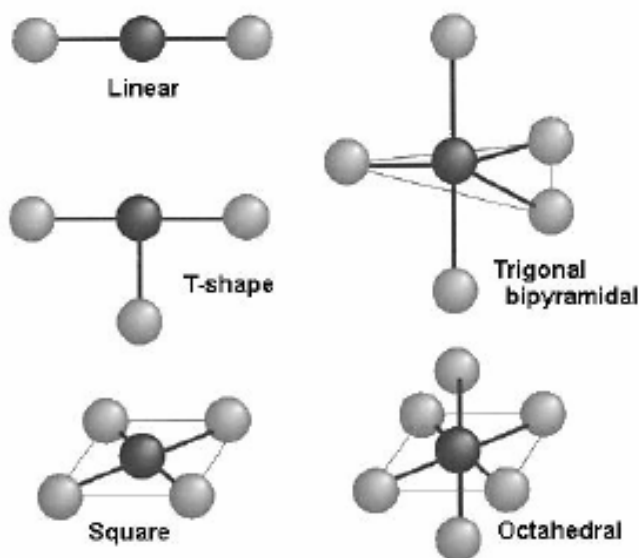
**Gambar 5.19** Ikatan elektron tiga pusat dalam XeF<sub>2</sub>

dan pasangan elektron di orbital ini tidak memiliki efek pada ikatan dan elektron-elektron ini didistribusikan di kedua atom F, masing-masing satu rata-rata. Akibatnya XeF<sub>2</sub> memiliki ikatan linear tiga-pusat dua-elektron dengan orde ikatan 1/2 untuk masing-masing ikatan XF. Walaupun ikatan ini juga dianggap sebagai ikatan tiga pusat empat elektron, tapi secara esensi adalah ikatan tiga-pusat dua elektron.

Dengan menggantikan atom Xe dengan ion iodida I<sup>-</sup> dengan konfigurasi elektron yang sama dan juga menggantikan atom F dengan halogen lain I atau Cl, kita dapat memperoleh ion molekul linear I<sub>3</sub><sup>-</sup> dan ICl<sub>2</sub><sup>-</sup> yang ditunjukkan Gambar 5.20. Dalam XeF<sub>2</sub>, satu pasangan elektron orbital 5p digunakan untuk ikatan tiga-pusat dua-elektron. Di sini, pasangan elektron lain dari orbital 5p dapat digunakan untuk menggunakan kumpulan ikatan tiga-pusat dua elektron dengan arah yang berbeda. Kedua kumpulan ikatan tiga-pusat menghasilkan bentuk bujur sangkar XeF<sub>4</sub> (Gambar 5.20). Satu kumpulan



pasangan elektron lain di Xe 5p dapat digunakan untuk menghasilkan  $\text{XeF}_6$ . Bentuk  $\text{XeF}_6$  yang diamati agak terdistorsi dari bentuk yang diharapkan yakni bentuk oktahedra.



**Gambar 5.20** Berbagai struktur molekul.

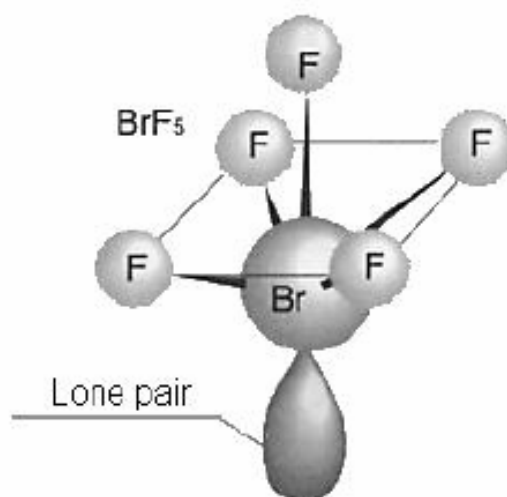
Ada banyak contoh lain untuk ikatan tiga pusat dua elektron dari pasangan elektron dalam orbital p dan beberapa elektron tak berpasangan dalam atom halogen. Dalam molekul  $\text{PCl}_5$ , setiap orbital dari tiga orbital hibrid  $sp^2$  sekeliling atom P yang memiliki elektron tak berpasangan dan membentuk ikatan pasangan elektron dengan pasangan elektron di atom Cl. Akibatnya bentuk segitiga terbentuk. Dua elektron sisanya dari lima elektron valensi atom P ada di orbital 3p yang berarah vertikal sebagai pasangan elektron, yang dapat digunakan membentuk kumpulan ikatan tiga pusat dua elektron dengan elektron tak berpasangan di dua atom Cl. Jadi dihasilkan molekul trigonal bipiramidal (Gambar 5.20). Tiga ikatan kovalen PCl dengan orde ikatan satu dalam bidang segitiga sebagai ikatan ekuatorial (panjang ikatan dari percobaan 201,7 pm), yang jauh lebih kuat dan jauh lebih pendek daripada dua ikatan PCl vertikal yang dinyatakan sebagai ikatan aksial (panjang ikatan dari percobaan 212,4 pm), karena ikatan ini adalah ikatan lemah dengan orde ikatan 1/2. Walaupun struktur trigonal bipiramidal  $\text{PCl}_5$  dapat dijelaskan dengan orbital hibrid dalam Tabel 5.4, namun sukar untuk menjelaskan perbedaan panjang ikatannya.

Contoh mirip yang mengandung orbital hibrid  $sp^2$  bersama dengan orbital p vertikal yang menghasilkan ikatan tiga-pusat dua-elektron, molekul jenis  $\text{AB}_3$ , seperti  $\text{ClF}_3$  dan  $\text{BrF}_3$  dapat dihasilkan

dalam kasus ini, orbital hibrid atom halogen pusat terdiri atas satu elektron tak berpasangan dan dua pasangan elektron, elektron yang tak berpasangan itu dapat membentuk ikatan kovalen dengan elektron tak berpasangan dalam atom F. Dua pasangan elektron dalam orbital hibrid menjadi pasangan elektron yang tidak digunakan bersama. Orbital p vertikal pada bidang hibridisasi yang mengandung pasangan elektron, yang dapat digunakan kumpulan ikatan tiga pusat dua elektron dengan atom F. Jadi molekul berbentuk T yang ditunjukkan di Gambar 5.20 dapat terbentuk. Garis horizontal bentuk T terbentuk dari ikatan tiga-pusat, dan oleh karena itu jarak dari atom pusat dalam ikatan horizontal lebih panjang daripada ikatan vertikal (ikatan kovalen). Pasangan elektron yang tidak digunakan bersama terbuat dari orbital hibrid yang jauh lebih kuat ditarik oleh atom pusatnya daripada ikatan kovalen pasangan elektron, dan akibatnya atom pusatnya ditarik menghasilkan bentuk yang agak terdeformasi seperti panah ke atas  $\uparrow$ .

**Contoh 5.4** Struktur molekul  $\text{BrF}_5$  adalah suatu bentuk seperti gambar berikut. Dengan menggunakan kombinasi ikatan kovalen dan ikatan tiga-pusat dua-elektron, jelaskan struktur molekul  $\text{BrF}_3$ .

**(Jawaban)** Konfigurasi elektron kulit terluar atom Br atom is  $(4s)^2(4p)^5$ . Dalam atom Br,

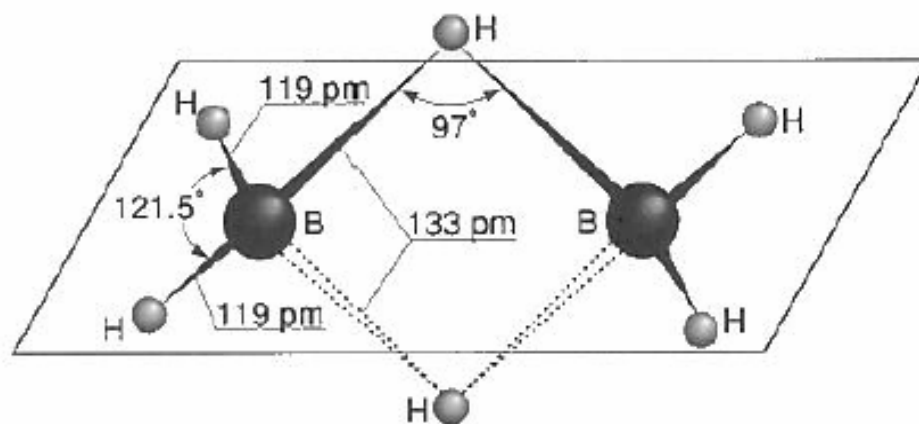


orbital  $4p_x$  dan  $4p_y$  mengandung pasangan elektron, dan pasangan orbital hibrid  $sp$  tersusun atas orbital  $4s$  dan  $4p_z$ . Satu orbital hibrid  $sp$  (yang mengarah ke bawah) mengandung pasangan elektron, dan satunya (yang mengarah ke atas) mengandung elektron tak berpasangan. Sebaliknya setiap atom F memiliki satu elektron tak berpasangan dalam orbital p. Elektron tak berpasangan dari orbital hibrid  $sp$  di

arah z dapat membentuk ikatan kovalen dengan atom F. Orbital  $4p_x$  dan  $4p_y$  atom Br dapat digunakan untuk menghasilkan ikatan tiga pusat dua-elektron dengan atom di baik arah x dan y, dan struktur bujur sangkar dengan empat atom F ditempatkan di sudut-sudutnya terbentuk. Satu ikatan BrF diarahkan ke atas adalah ikatan kuat dengan panjang ikatan yang lebih rendah (panjang ikatan yang diamati 171,8 pm), dan ikatan BrF dalam bidang horizontal adalah ikatan lemah karena ikatan tiga-pusat dua-elektron dengan panjang ikatan yang lebih panjang (panjang ikatan yang diamati 178,8 pm). Atom Br agak bergeser sedikit ke bawah dari bidang bujur sangkar, karena pasangan elektron yang berarah ke bawah menarik atom Br lebih kuat daripada pasangan kovalen yang berarah ke atas (sudut ikatan yang diamati  $\angle F(\text{horizontal})BrF(\text{vertikal}) = 85,1^\circ$ ). Atau dapat juga diasumsikan struktur oktahedral terbentuk dari hibridisasi  $sp^3d^2$ , tetapi ikatan aksial yang pendek dari piramida bujur sangkar akan menjadi sukar dijelaskan.

### 5.7.3 Ikatan tiga-pusat dua-elektron bengkok

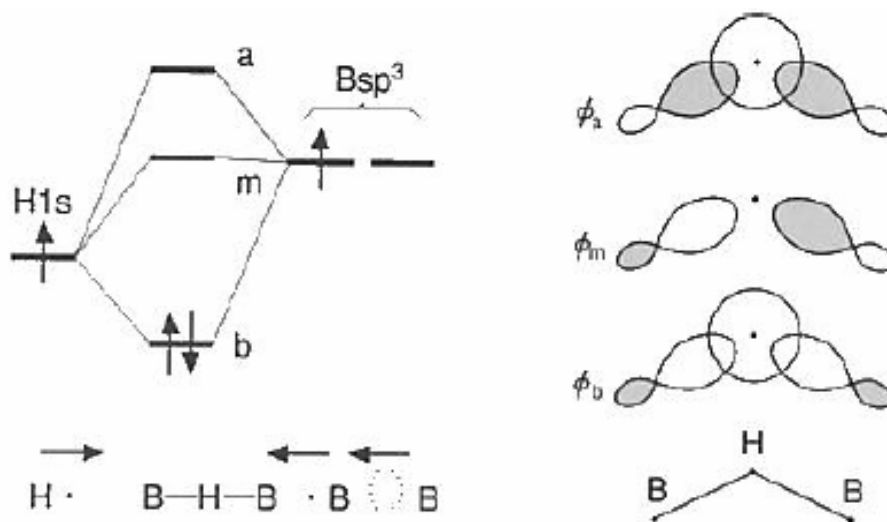
Suatu contoh menarik termasuk ikatan tiga pusat bengkok dengan atom H di tengah. Ikatan seperti ini dapat dilihat dalam senyawa boron hidridida (biasanya disebut boran). Diboran  $B_2H_6$  adalah contoh yang khas. Terdapat dua ikatan BHB dalam molekul diboran dan bentuk geometrik memiliki struktur jembatan sebagaimana diperlihatkan di Gambar 5.12.



**Gambar 5.21** Struktur jembatan diboran  $B_2H_6$

Untuk atom B hibridisasi  $sp^3$  dapat diasumsikan dua dari empat orbital hibrid  $sp^3$  memiliki elektron tidak berpasangan, satu orbital mempunyai pasangan elektron, dan satu orbital lagi adalah orbital

kosong tanpa terisi elektron. Masing-masing dua elektron tak berpasangan membentuk ikatan kovalen BH dengan atom H, yang orde ikatannya satu. Dalam struktur jembatan, sebuah elektron tak berpasangan di atom H di tengah berinteraksi dengan pasangan elektron di atom B dan juga dengan orbital kosong atom B lain menghasilkan tingkat energi diperlihatkan di Gambar 5.22, karena energi ionisasi atom H jauh lebih besar daripada atom B. Interaksi orbital menghasilkan orbital bengkok sebagaimana diperlihatkan dalam gambar. Hanya orbital ikatan  $\phi_b$  yang mengandung pasangan elektron. Dua atom B dan atom H di tengah diikat dengan ikatan tiga-pusat-dua-elektron dengan orde ikatan  $1/2$ . Bergantung pada perbedaan orde ikatan, ikatan jembatan BH memiliki panjang ikatan lebih besar daripada ikatan BH terminal.

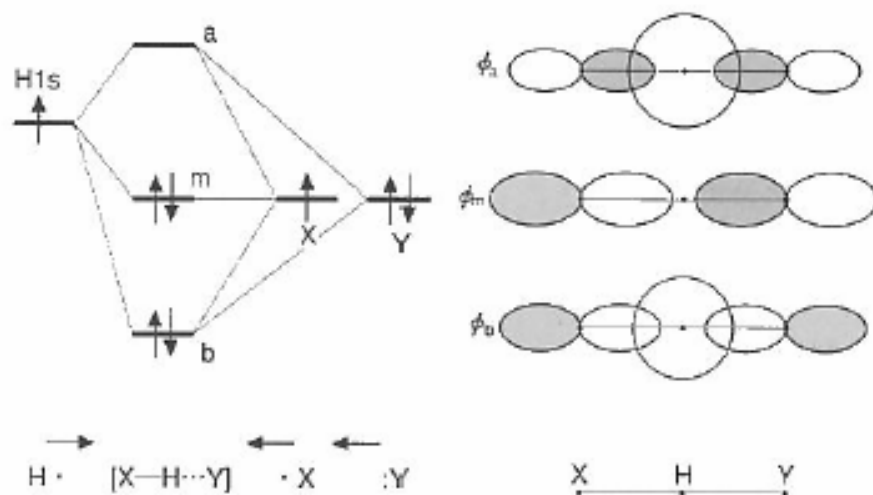


**Gambar 5.22** Orbital molekul diboran.

#### 5.7.4 Ikatan hidrogen

Bila atom H diikat dengan atom X yang sangat elektronegatif membentuk ikatan baru dengan atom elektronegatif lain Y, ikatan seperti ini disebut ikatan hidrogen. Ikatan hidrogen dapat dianggap sebagai suatu jenis ikatan tiga-pusat dua-elektron. Dalam kasus ini, tingkat energi tak berpasangan agak lebih tinggi dibanding dengan orbital valensi atom elektronegatif, dan tingkat energi di Gambar 5.23 didapatkan dalam gambar ini atom X dan Y ditunjukkan dalam sisi yang sama untuk kemudahan, walaupun keduanya dipisahkan dengan jarak yang besar dan mungkin berbeda energinya. Pasangan elektron dalam orbital ikatan  $\phi_b$  yang menghubungkan tiga atom melalui atom H. Ikatan XH menjadi agak lemah daripada kasus tanpa ikatan hidrogen. Bila kenegativitan atom Y tidak cukup kuat, pasangan

elektron dalam orbital ikatan  $\phi_b$  yang mengkonsentrasikan kerapatan elektron pada ikatan XH. Pasangan elektron di orbital  $\phi_m$  hampir non ikatan dan pasangan ini tidak memiliki pengaruh pada pembentukan atau disosiasi ikatan hidrogen.



**Gambar 5.23** Ikatan hidrogen.

## 5.8 Tingkat energi elektron dan spektra fotoelektron

Sebagaimana dibahas di bagian 4.3, energi orbital  $\epsilon_i$  dapat dihubungkan dengan energi ionisasi yang diamati  $I_i$  melalui rumus Koopmans.

$$I_i = -\epsilon_i \quad (5.52)$$

Hubungan ini hanya pendekatan dan kecocokan numerik eksaknya tidak dapat diharapkan. Sepanjang yang dibahas adalah keadaan elektronik dasar singlet, energi ionisasi yang diamati dapat diperoleh untuk memberikan korespondensi satu satu dengan tingkat energi orbital molekul. Dalam bagian ini, kita akan mempelajari hubungan di antara spektra fotoelektron, energi ionisasi, dan tingkat energi orbital molekul. Spektrum fotoelektron molekul hidrogen juga akan dipelajari dalam hubungan dengan energi disosiasi.

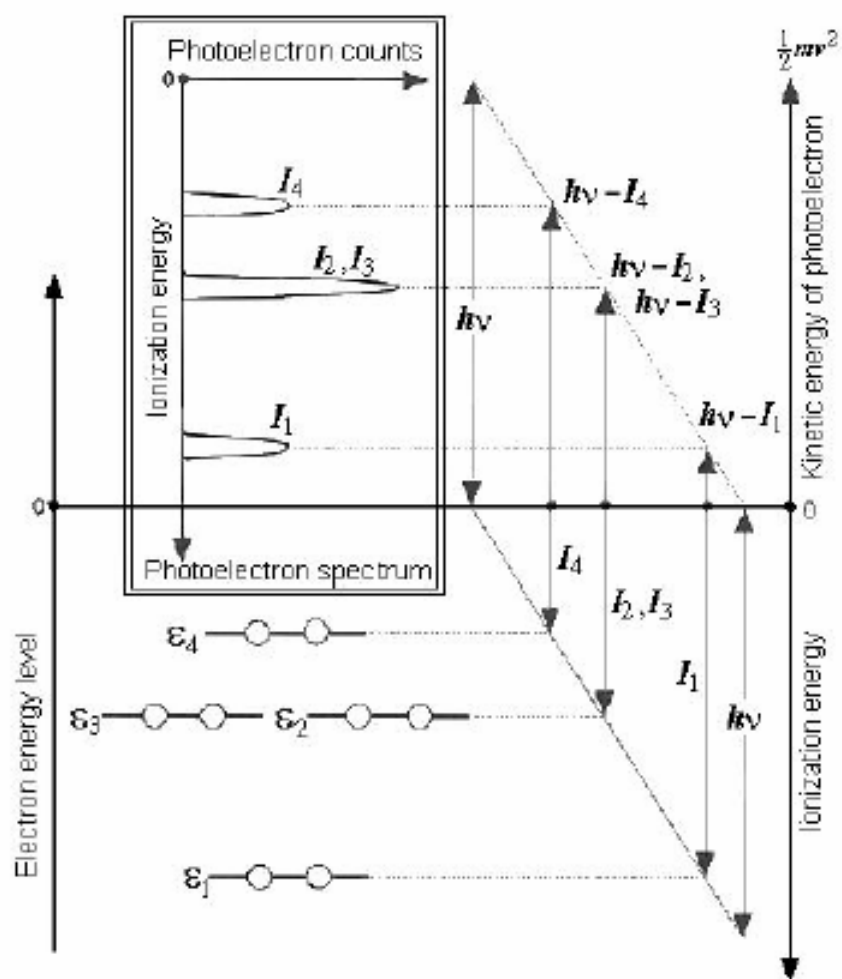
### 5.8.1 Spektra fotoelektron dan tingkat energi elektron orbital molekul

Energi kinetik  $\frac{1}{2} mv^2$  fotoelektron dipancarkan dari zat yang diiradiasi oleh foton  $h\nu$  dengan frekuensi  $\nu$  dalam efek fotolistrik dapat diberikan dengan rumus berikut.

$$\frac{1}{2} mv^2 = h\nu - I_i \quad (5.53)$$

Di sini,  $I_i$  adalah energi ionisasi zat. Dengan menggunakan persamaan Koopman kita mendapatkan

$$\frac{1}{2} mv^2 = h\nu - \epsilon_i \quad (5.53)$$



**Gambar 5.24** Hubungan antara spektra fotoelektron dan tingkat energi elektron dari orbital molekul

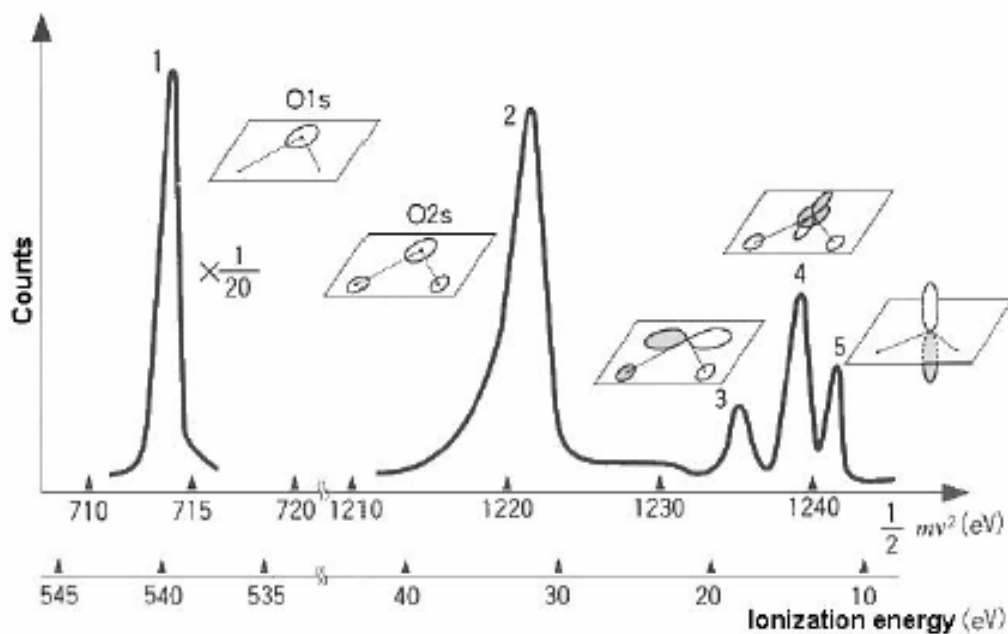
Jadi, energi kinetik fotoelektron bergantung pada tingkat energi orbital molekul asal fotoelektron yang dipancarkan. Akibatnya pengukuran distribusi energi kinetik fotoelektron yang disebabkan oleh energi foton  $h\nu$  menghasilkan spektrum fotoelektron, yang berkaitan pada tingkat energi orbital molekul sebagaimana diilustrasikan di Gambar 5.24.

Umumnya, metoda yang mengukur cacah elektron sebagai fungsi energi kinetik disebut spektroskopi elektron. Penggunaan spektroskopi elektron untuk fotoelektrons yang dipancarkan oleh efek fotolistrik adalah spektroskopi fotoelektron. Gambar 5.25 menunjukkan contoh spektrum X-ray fotoelektron (XPS) molekul  $H_2O$  yang diukur dengan sumber foton karakteristik X-ray dari Mg (garis  $K_{\alpha}$ : 1253,6 eV). Dalam spektrum ini, ada lima puncak yang jelas terpisahkan yang berkaitan dengan orbital molekul. Salah satunya adalah kumpulan fotoelektron yang paling lambat, yang dapat ditandai sebagai orbital molekul yang terutama tersusun atas orbital 1s oksigen. Persamaan (5.54) menghasilkan perubahan energi kinetik menjadi energi ionisasi, dan dengan demikian kita mendapat  $I(O\ 1s) = 539,9$  eV. Fotoelektron lain memiliki energi jauh lebih besar dengan kecepatan yang lebih tinggi, dan fotoelektron sedikit lebih kecil daripada energi foton 1253,6 eV dari sumber X-ray, karena energi ionisasi orbital valensi yang terkait jauh lebih kecil daripada energi ionisasi kulit dalam O 1s. Di antara fotoelektron valensi, fotoelektron yang paling lambat menghasilkan puncak orbital molekul yang terutama tersusun atas orbital O2s, dan energi ionisasi yang terkait sebagai  $I(O\ 2s) = 32,2$  eV. Lebih lanjut, puncak dengan energi ionisasi 18,5 eV, 14,7 eV, 12,6 eV dan dapat ditandai dengan orbital molekul  $H_2O$  berikut.

18,5 eV orbital molekul ikatan OH mengandung orbital atom. O  $2p_y$

14,7 eV orbital molekul ikatan HH mengandung orbital atom. O  $2p_z$

12,6 eV orbital molekul non ikatan mengandung orbital atom O  $2p_x$



**Gambar 5.25** Spektrum X-ray fotoelektron (XPS) molekul H<sub>2</sub>O dengan garis Mg K<sub>α</sub>

Berdasarkan pada korespondensi di atas, kita dapat mengkonfirmasi bahwa 10 elektron dalam molekul air dimasukkan dalam lima orbital molekul; dalam tiap orbital dua elektron dimasukkan sebagai pasangan elektron. Tabel 5.5 mendaftarkan perbandingan energi ionisasi I dari spektrum X-ray fotoelektron dengan energi orbital hasil perhitungan dengan metoda orbital molekul *ab initio*. Walaupun kecocokan eksak tidak dapat diperoleh, nilai absolut energi orbital cocok dengan baik dengan energi ionisasi dalam rentang kesalahan 10%.

**Tabel 5.5** Energi ionisasi I dari XPS dan energi orbital  $\epsilon$  dari metoda orbital molekul *ab initio* untuk H<sub>2</sub>O

Peak number	$I(\text{eV})$	$\epsilon(\text{eV})$	Molecular orbital character	Main atomic orbital component
1	539.9	-558.3	Inner shell	O1s
2	32.2	-36.8	Bonding	O2s
3	18.5	-19.3	OH Bonding	O2p <sub>y</sub>
4	14.7	-15.2	HH bonding	O2p <sub>z</sub>
5	12.6	-13.6	Nonbonding	O2p <sub>x</sub>

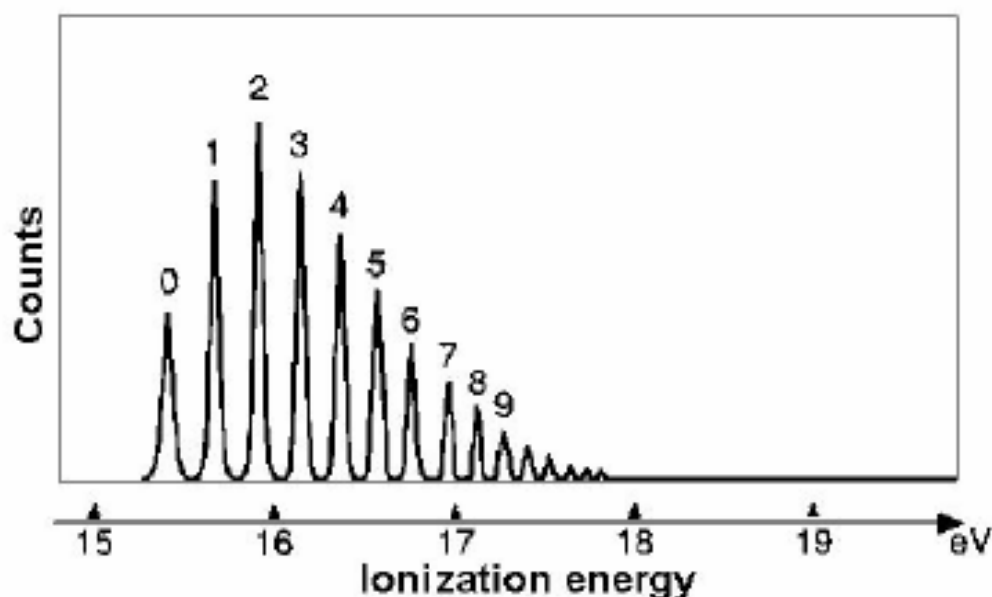
#### 5.8.2 Spektrum fotoelektron molekul hidrogen dan energi ikatan

Spektrum fotoelektron diukur dengan foton ultraviolet disebut spektrum fotoelektron ultraviolet (UPS). Untuk pengukuran UPS, foton 21,22 eV diiradiasikan dari tabung lucutan helium, akibat transisi 2<sup>1</sup>P→<sup>1</sup>S (dari orbital 2p ke orbital 1s), digunakan dalam banyak kasus. Karena foton ultraviolet (UV)



memiliki energi jauh lebih kecil dibandingkan foton X-ray, foton UV tidak cukup mengionisasi kulit elektron dalam. Namun, energi kinetik elektron sedemikian kecil sehingga lebih banyak struktur halus dapat diungkap dalam UPS. Bila vibrasi molekul dieksitasi dengan ionisasi, energi kinetik fotoelektron menjadi lebih kecil dengan sejumlah energi yang diperlukan untuk eksitasi vibrasional, karena energi ini lebih lanjut digunakan dari energi foton. Dalam spektra fotoelektron yang sangat tinggi resolusinya, struktur vibrational halus sering memunculkan banyak puncak. Dalam Gambar 5.26 spektrum fotoelektron molekul hidrogen ditunjukkan sebagai contoh.

Puncak yang dilabel dengan 0, 1, 2, .. di gambar mengindikasikan kuantum vibrational  $v$  dari keadaan vibrational dari ion yang dihasilkan  $H_2^+$ .  $v = 0$  berhubungan pada keadaan dasar vibrational  $H_2^+$ , yaitu keadaan vibrasi titik nol ion molekul hidrogen. Gambar 5.26 menunjukkan puncak paling kuat untuk  $v = 2$ .



**Gambar 5.26** Spektrum fotoelektron ultraviolet molekul  $H_2$ .

Hal ini berkaitan dengan prinsip Franck-Condon, yang merupakan aturan yang dikenal dengan baik untuk transisi elektronik dalam molekul. Menurut prinsip Franck-Condon, transisi elektronik dapat dianggap terjadi tanpa gerakan inti. Akibatnya kurva energi potensial seperti dalam Gambar 5.27 hanya transisi vertikal yang mungkin. Dalam kasus real, transisi vertikal paling mungkin terjadi, dan transisi yang agak bergeser dapat juga muncul walaupun kebolehjadiannya kecil. Transisi yang memerlukan pergeseran inti besar sukar terjadi.

Karena gaya ikat menjadi lebih lemah dalam ion molekul hidrogen, jarak kesetimbangan diharapkan menjadi lebih besar di ionnya daripada molekul hidrogen. Puncak yang paling tinggi  $v = 2$  dalam spektrum fotoelektron di Gambar 5.26 mengindikasikan bahwa hanya pada garis vertikal dari posisi kesetimbangan  $H_2$  kurva potensial ion memotong tingkat vibrasional  $v = 2$ . Energi ionisasi berkaitan dengan transisi vertikal disebut energi ionisasi secara umum. Dalam kasus ionisasi molekul hidrogen, energi ionisasi dapat ditentukan sebesar 15,96 eV dari Gambar 5.26. Energi ionisasi minimum molekul hidrogen sebaliknya berhubungan pada transisi ionisasi pada tingkat  $v = 0$  dalam ion. Energi ionisasi minimum semacam ini tanpa eksitasi vibrasional disebut energi ionisasi adiabatik, yang diperlukan adalah 15,43 eV dalam kasus  $H_2$ .

Apakah makna limit  $v \rightarrow 8$  dalam eksitasi the vibrasional? Ini berkaitan dengan keadaan terdisosiasi dengan ikatan diputus dengan lengkap. Dalam spektrum fotoelektron di Gambar 5.26 limit  $v \rightarrow 8$  berhubungan dengan disosiasi  $H_2^+$  menjadi atom H dan ion  $H^+$ . Jadi, bila posisi  $v \rightarrow 8$  dalam spektrum dapat dideduksikan, energi disosiasi  $H_2^+$ ,  $D_0(H_2^+)$  dapat diperoleh dari  $I(\infty) - I(0)$ . Catat bahwa interval antara puncak dalam spektrum menurun dengan meningkatnya  $v$ , plot grafis interval ini sebagai fungsi  $v$  memberikan posisi di mana intervalnya menjadi nol. Dari prosedur ini kita dapat memperoleh posisi yang tepat limit disosiasi. Hasilnya menjadi  $I(\infty) = 18,08$  eV. Dari nilai ini, kita peroleh  $D_0(H_2^+) = I(\infty) - I(0) = 18,08 - 15,43 = 2,65$  eV (lihat Tabel 5.3). Lebih lanjut, koreksi energi titik nol menghasilkan energi ikat  $D_e$  (dalam kasus  $H_2$  ini, nilai ini adalah energi ikat). Pengamatan seksama interval puncak menunjukkan bahwa interval ini hampir menurun secara linear. Dari garis ini kita memperoleh interval vibrasional pada  $v = 0$ , dan separuhnya dapat merupakan perkiraan energi titik nol. Jadi kita dapat memperoleh

$$D_e(H_2^+) = D_0(H_2^+) + 0,14 = 2,79 \text{ eV}$$

Dari spektrum dalam gambar ini, energi vibrasional kuantum  $H_2^+$  dapat diperkirakan sekitar 0,28 eV. Nilai berkaitan dengan bilangan gelombang sekitar  $2260 \text{ cm}^{-1}$ , yang sangat lebih rendah daripada bilangan gelombang  $4401 \text{ cm}^{-1}$  untuk vibrasi molekular dalam  $H_2$ . Hal ini sebab dalam ionnya pelepasan elektron ikatan akan menurunkan gaya ikat. Umumnya, kehilangan elektron iktan menyebabkan pengurangan gaya ikatan, yang menghasilkan pengurangan bilangan gelombang vibrasional. Sebaliknya kehilangan elektron anti ikatan akan meningkatkan gaya ikat yang menghasilkan peningkatan bilangan gelombang vibrasional.

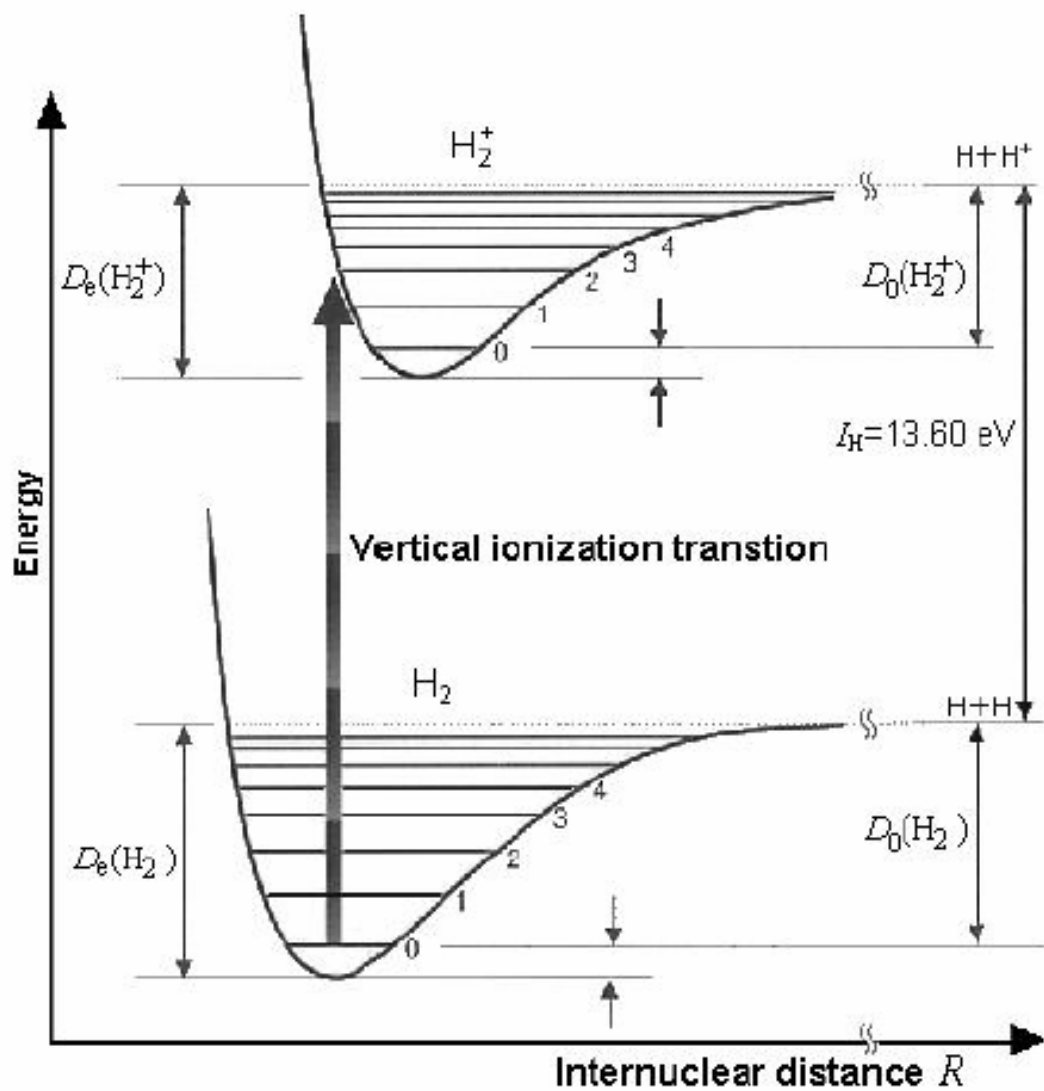
**Contoh 5.5** Dari spektrum fotoelektrons Gambar 5.26 dan energi ionisasi atom hidrogen (13,60 eV), tentukan energi disosiasi molekul hidrogen.

**(Jawaban)** Marilah kita menyatakan energi disosiasi molekul hidrogen  $D_0(\text{H}_2)$ , energi ionisasi atom hidrogen  $I_{\text{H}}$ , energi yang diperlukan untuk ionisasi molekul hidrogen dan disosiasi ion  $\text{H}_2^+$  pada saat yang sama seperti  $I(\infty)$ . Maka, kita mendapatkan hubungan berikut.

$$D_0(\text{H}_2) + I_{\text{H}} = I(\infty)$$

Kedua sisi persamaan ini berkaitan dengan energi yang dibutuhkan untuk menghasilkan keadaan terdisosiasi ion molekul hidrogen (keadaan terdisosiasi menjadi H dan  $\text{H}^+$ ) berawal dari keadaan dasar vibrasional (keadaan vibrasional titik nol) molekul hidrogen. Sisi kiri adalah lintasan disosiasi molekul hidrogen dalam tahap pertama diikuti dengan ionisasi satu dari dua atom hidrogen di tahap kedua. Sisi kanan adalah lintasan lain perubahan langsung menjadi keadaan ionik terdisosiasi. Lintasan yang terakhir ini dapat diperkirakan dari Gambar 5.26 sebagai  $I(\infty) = 18,08 \text{ eV}$ .

Maka, dengan menggunakan  $I_{\text{H}} = 13,60 \text{ eV}$ , kita mendapatkan  $d_0(\text{H}_2) = I(\infty) - I_{\text{H}} = 18,08 - 13,60 = 4,48 \text{ eV}$  (lihat Tabel 5.3)



**Gambar 5.27** Kurva energi potensial untuk  $H_2^+$  dan  $H_2$

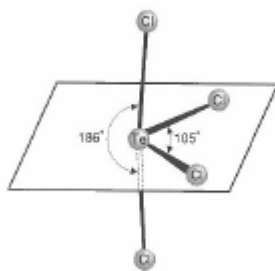
### Latihan

5.1 Persamaan sekuler orbital  $\pi$  untuk alil  $CH_2CHCH_2$  dalam metoda Huckel sederhana diberikan

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

Selesaikan persamaan ini, dan tentukan fungsi orbital  $\pi$  dan tingkat energi alil.

- 5.2 Tentukan orde ikatan  $P N_2^+$ , dan bandingkan energi disosiasi  $D_0$  dan panjang ikatan  $R N_2^+$  dengan  $O_2$  dan  $N_2$ .
- 5.3 Jelaskan orbital molekul dan tingkat energi molekul HCl secara kualitatif dengan menggunakan prinsip interaksi orbital.
- 5.4 Jelaskan orbital molekul dan their energi secara kualitatif  $N_2$  berdasarkan prinsip interaksi orbital dan contoh 5.1 untuk interaksi orbital dua ke satu.
- 5.5 Jelaskan struktur molekul propena  $CH_3CH=CH_2$  dengan menggunakan orbital hibrid.
- 5.6 Jelaskan struktur molekul  $TeCl_4$  sebagaimana gambar berikut.



- 5.7 Dengan menggunakan orbital atom ( $\chi_i$ ), 1s untuk atom H 1s, 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub> atom F, orbital molekul ( $\phi_i = \sum_j C_{ji} \chi_j$ ) molekul HF dihitung dan ditabelkan dan didaftarkan di Tabel 5.6. Baris teratas menunjukkan energi orbital ( $\epsilon_i$  eV) untuk orbital molekul  $\phi_i$  ( $i = 1, \dots, 6$ ). Di baris lebih rendah, koefisien  $C_{ji}$  untuk orbital atom  $\chi_j$  diberikan. Fasa (tanda)  $\chi_j$  dipilih sebagai berikut; fasa orbital s dipilih positif pada jarak besar, dan fasa untuk orbital p dipilih positif pada arah positif pada sumbu koordinat yang biasa didefinisikan pada semua atom. Perhatikan dengan seksama tabel ini, dan jawab pertanyaan berikut.

- (1) Klasifikasikan  $\phi_1 - \phi_6$  ke orbital  $\sigma$  dan  $\pi$ .
- (2) Manakah dari  $\chi_1 - \chi_6$  yang merupakan orbital 1s F?
- (3) Manakah dari  $\chi_1 - \chi_6$  yang merupakan orbital 1s H?
- (4) Manakah orbital kosong di antara  $\phi_1 - \phi_6$ ?

(5) Manakah di antara orbital  $\phi_1 - \phi_6$  yang paling bertanggungjawab pada gaya ikatan antara atom H dan F.

Table 5.6:

Table 5.6:

$\phi_i$ $\varepsilon_i(\text{eV})$	$\phi_1$	$\phi_2$	$\phi_3$	$\phi_4$	$\phi_5$	$\phi_6$
	-704.8	-40.03	-15.92	-12.63	-12.63	-17.12
$\chi_1$ $C_{1s}$	0.995	-0.249	0.083	0	0	0.085
$\chi_2$ $C_{2s}$	0.023	0.936	-0.435	0	0	-0.560
$\chi_3$ $C_{3s}$	0	0	0	1	0	0
$\chi_4$ $C_{4s}$	0	0	0	0	1	0
$\chi_5$ $C_{5s}$	-0.003	-0.090	-0.702	0	0	0.825
$\chi_6$ $C_{6s}$	-0.006	0.158	0.521	0	0	1.090

5.8 Orbital molekul (MO)  $C_2H_4$  dihitung sebagai kombinasi linear orbital atom (AO), 1s untuk atom H dan 1s, 2s,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  untuk atom C, dan Tabel 5.7 mendaftarkan sembilan MO dari energi terendah. Baris teratas termasuk energi orbital orbital molekul dalam satuan eV. Baris yang lebih rendah mendaftarkan koefisien untuk AO (1 - 14). Karena AO jenis Slater (STO) yang disebut STO3G digunakan dalam perhitungan. Fasa-fasa orbital s dipilih positif pada jarak besar, dan fasa-fasa untuk orbital p dipilih pada arah positif pada sumbu koordinat yang berkaitan. Tabel 5.8 menggunakan koordinat Cartesian untuk enam atom dalam satuan Å. Perhatikan dengan seksama tabel ini, dan jawab pertanyaan berikut. Catat bahwa tidak hanya satu jawaban yang benar, dan tentukan semua jawaban yang mungkin.

- (1) Manakah dari 1-14 di Tabel 5.7 yang merupakan orbital atom H?
- (2) Manakah dari 1-14 di Tabel 5.7 yang merupakan orbital atom C?
- (3) Manakah di antara MO (1) – (9) di Tabel 5.7 yang merupakan *lowest unoccupied orbital molekul* (LUMO).
- (4) MO manakah, di antara 1-9, di Tabel 5.7 yang berkontribusi pada pembentukan ikatan  $CC\pi$ ?
- (5) MO manakah, di antara 1-9, di Tabel 5.7 yang berkontribusi pada pembentukan ikatan  $CH\pi$ ?
- (6) AO manakah yang merupakan orbital  $2p_x$  untuk atom (1) di Tabel 5.8?

(7) AO manakah yang merupakan orbital 1s untuk atom (5) di Tabel 5.8 ?

Table 5.7:

Table 5.7:

エネルギー (eV)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
	-299.9	-299.8	-26.6	-20.2	-16.4	-14.4	-12.6	-8.8	8.6
1	0.702	0.701	-0.178	-0.137	0.000	0.015	0.000	0.000	0.000
2	0.702	-0.701	-0.178	0.137	0.000	0.015	0.000	0.000	0.000
3	0.020	0.031	0.471	0.416	0.000	-0.026	0.000	0.000	0.000
4	0.020	-0.031	0.471	-0.416	0.000	-0.026	0.000	0.000	0.000
5	0.002	-0.004	-0.112	0.198	0.000	0.502	0.000	0.000	0.000
6	-0.002	-0.004	0.112	0.198	0.000	-0.502	0.000	0.000	0.000
7	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.394	0.000	0.392	0.000	0.000
8	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.394	0.000	-0.392	0.000	0.000
9	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.636	0.810
10	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.636	-0.810
11	-0.005	0.005	0.115	-0.224	-0.260	0.217	-0.348	0.000	0.000
12	-0.005	0.005	0.115	-0.224	0.260	0.217	0.348	0.000	0.000
13	-0.005	-0.005	0.115	0.224	-0.260	0.217	0.348	0.000	0.000
14	-0.005	-0.005	0.115	0.224	0.260	0.217	-0.348	0.000	0.000

Tabel 5.8

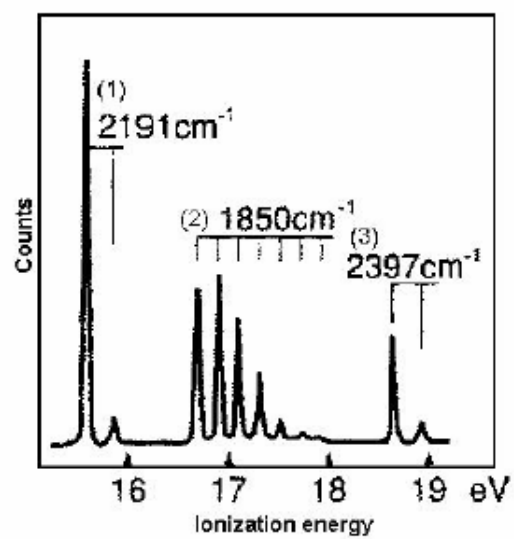
	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>
(1)	1.338	0.0	0.0
(2)	0.0	0.0	0.0
(3)	-0.564	0.929	0.0
(4)	-0.564	-0.929	0.0
(5)	1.902	0.929	0.0
(6)	1.902	-0.929	0.0

5.9 Gambar berikut menunjukkan peta kontur kerapatan elektron untuk orbital molekul dalam molekul  $\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{H}_2\text{S}$ , manakah yang paling stabil untuk menghasilkan ikatan OH dan SH. Deduksikan besar energi ionisasi relatif tiga atom, S, O, dan H berdasarkan gambar ini.



5.10 Gambar berikut menunjukkan spektrum fotoelektron yang diamati untuk molekul nitrogen  $N_2$  menggunakan foton ultraviolet  $h\nu = 21,218$  eV diemisikan dari lucutan helium. Puncak (1)-(3) berkaitan dengan struktur vibrational akibat eksitasi struktur molekul ion  $N_2^+$ . Perbandingan frekuensi vibrasional yang diamati (bilangan gelombang) untuk keadaan ionik dengan untuk  $N_2$  ( $2345$   $cm^{-1}$ ) menghasilkan kesimpulan berikut; (1) orbital ikatan yang sangat lemah ikatannya, (2) orbital ikatan yang kuat, dan (3) orbital anti ikatan yang lemah. Tandai pita yang diamati (1)-(3) atas orbital molekul  $1\pi_g$ ,  $3\sigma_g$ ,  $2\sigma_u$ , yang peta kerapatan elektronnya ditunjukkan di Gambar 4.5. Deduksikan orde ikatan  $N_2^+$  untuk keadaan ionik yang berkaitan (1)-(3) dengan membandingkannya dengan panjang ikatan  $N_2$ .





## 6 Orbital molekul dan reaksi kimia

Reaksi kimia adalah sebuah fenomena di mana sistem yang terdiri dari inti atom dan elektron berubah baik dalam konfigurasi geometri maupun komposisinya. Sebagaimana telah kita pelajari, gaya ikatan dan anti ikatan disebabkan oleh elektron. Dalam bab ini, kita akan mempelajari dasar-dasar prinsip kimia kuantum pada reaksi kimia yang didasarkan pada fungsi-fungsi elektron.

### 6.1 Teori orbital tentang kereaktifan

Dalam bab 5, kita mempelajari komposisi dari orbital molekul yang baru dan tingkat-tingkat energi berdasarkan interaksi orbital. Akan tetapi, apakah ikatan-ikatan baru terbentuk atau tidak bergantung pada konfigurasi elektron. Pada bagian ini, marilah kita untuk pertama kali mempelajari hubungan antara konfigurasi elektron dan kereaktifan dan juga hubungan antara elektron yang tidak berpasangan dan kereaktifan dan kemudian kita akan mempelajari prinsip HOMO-LUMO dan teori orbital terdepan (*frontier orbital theory*).

#### 6.1.1 Bilangan okupasi elektron dan kereaktifan

Bilangan okupasi elektron dalam tingkat energi satu elektron dibatasi oleh 2, 1, 0 menurut prinsip eksklusi Pauli dan bilangan ini diklasifikasikan dalam tiga kasus sebagaimana tertera dalam Tabel 6.1.

**Table 6.1** Klasifikasi tingkat-tingkat energi elektron.

occupation number	0	1	2
electronic configuration	—	↑	↑↓
group	vacant orbital	unpaired electron	electron pair

Interaksi orbital juga dapat diklasifikasikan dalam enam bentuk yang ditunjukkan dalam Tabel 6.2. Bentuk (1) adalah sebuah interaksi antara orbital kosong tanpa elektron yang memberikan bilangan okupasi nol dan tidak memberikan pembentukan ikatan. Sebagai contoh adalah interaksi antara orbital kosong 2s dari sebuah pasangan atom He. Bentuk (2) adalah sebuah interaksi antara sebuah orbital kosong dengan sebuah elektron yang tidak berpasangan dan dalam kasus ini sebuah elektron dalam