

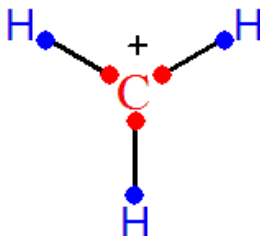
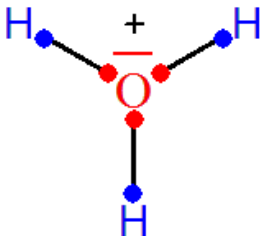
# Orbitaly, VSEPR

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

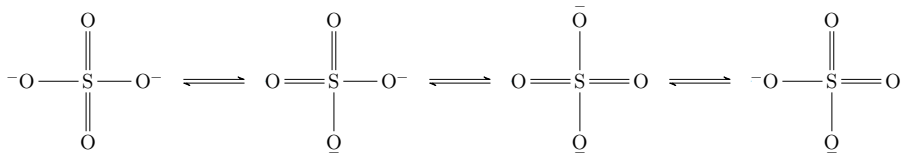
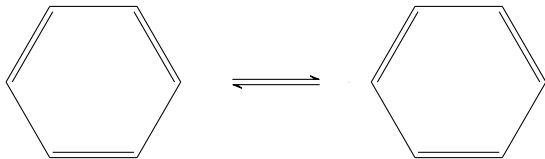
# Formální náboj

- 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.
- $\text{H}_3\text{O}^+$ : H: 0; O:  $6-5=+1$
- $\text{CH}_3^+$ : H: 0; C:  $4-3=+1$



# Rezonanční struktury

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

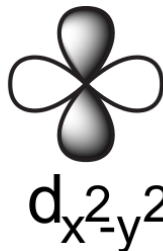
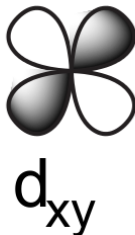
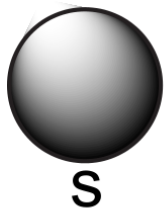


# Atomové orbitály

- Funkce popisující prostorové rozložení pravděpodobnosti výskytu elektronu.
- Orbitály 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  $< 0, n - 1 >$ .
  - Magnetické kvantové číslo ( $m$ ) - popisuje prostorovou orientaci orbitalu. Nabývá hodnot v intervalu  $< -l; l >$ .
  - 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.

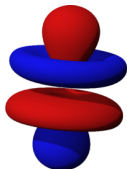
# Atomové orbitaly

- 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 orbitály

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



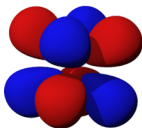
$m = 0$



$m = +1$



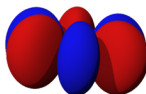
$m = -1$



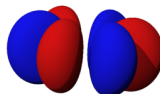
$m = +2$



$m = -2$



$m = +3$



$m = -3$

[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:F\\_orbital.png](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.  $\sigma^*$ .
- 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  $\sigma$  - vzniká osovým překryvem orbitalů.
- Vazba  $\pi$  - vzniká bočním překryvem orbitalů, je přítomna v násobných vazbách.
- Vazba  $\delta$  - vzniká překryvem všech čtyř laloků d-orbitalu, je přítomna ve čtverné vazbě např. v  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ .

# Molekulové orbitaly



$\sigma_u^* 2p_z$



$\pi_g^* 2p_x 2p_y$



$\pi_u 2p_x 2p_y$



$\sigma_g 2p_z$



$\sigma_u^* 2s$



$\sigma_g 2s$

Molekulové orbitaly v  $O_2$

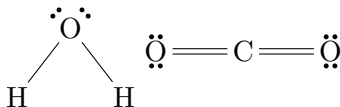
Zdroj: <https://commons.wikimedia.org/>

Autor: Tem5psu



# Řád vazby

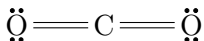
- Řád vazby popisuje počet elektronových párů, které tvoří vazbu mezi atomy.
- Lze jej odvodit z Lewisovského vzorce molekuly nebo z diagramu MO.



- 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  $\text{CO}_2$  jsou kyslíky obklopeny čtyřmi nevazebnými 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  $\text{ICl}_5$ , kde má jód dva nevazebné elektrony a celkem 10 elektronů z pěti kovalentních vazeb.
  - Podobně síra v molekule  $\text{SF}_6$  má ve valenční slupce celkem 12 elektronů ze šesti kovalentních vazeb  $\text{S}-\text{F}$ .

# Hybridizace



- Hybridizace atomových orbitalů — proces energetického mísení a směrového vyrovnání atomových orbitalů daného atomu
- Počet hybridních orbitalů odpovídá počtu mísených atomových orbitalů

Hybridizace	Geometrie molekuly
sp	lineární
sp <sup>2</sup>	rovnostředný trojúhelník
sp <sup>3</sup>	tetraedr
d <sup>2</sup> sp <sup>3</sup>	oktaedr
dsp <sup>2</sup>	čtverec
dsp <sup>3</sup>	trigonální bipyramida čtvercová pyramida

- **Valence Shell Electron Pair Repulsion**
- Tvar molekuly určíme na základě rozmístění elektronových párů v okolí centrálního atomu tak, aby jejich vzájemné odpuzování bylo co nejmenší.
- Tento model je vhodný převážně pro sloučeniny nepřechodných prvků.
- Uvažujeme pouze nevazebné elektronové páry -  $n$  a vazebné elektronové páry  $\sigma$ .
- **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	$X-A-X$
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 AX<sub>2</sub>, pokud je jeden nevazebný (E), označení je AXE.

---



Tvar: lineární;  $\angle XAX = 180^\circ$ ; Příklad: CO<sub>2</sub>, BeF<sub>2</sub>

---

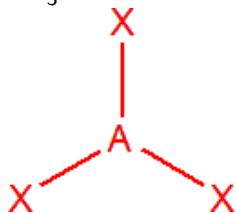


Tvar: lineární;  $\angle EAX = 180^\circ$ ; Příklad: CO

# VSEPR

Tři elektronové páry na centrálním atomu

$AX_3$



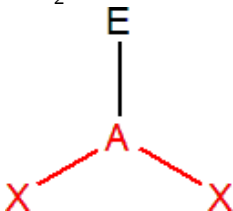
Tvar: rovnostranný trojúhelník;  $\angle XAX = 120^\circ$  Příklad:  $BCl_3$



# VSEPR

Tři elektronové páry na centrálním atomu

$AX_2E$



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

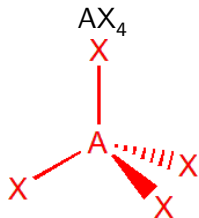
$AXE_2$



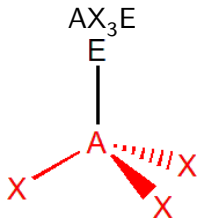
Tvar: lineární; Příklad:  $O_2$

# VSEPR

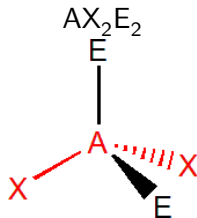
Čtyři elektronové páry na centrálním atomu



Tvar: tetraedr  
 $\angle XAX = 109.5^\circ$   
Příklad:  $\text{SO}_4^{2-}$



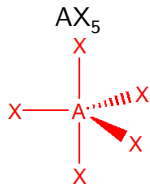
trigonální pyramida  
 $\angle XAX < 109.5^\circ$   
 $\text{PH}_3$



lomený  
 $\angle XAX \ll 109.5^\circ$   
 $\text{SeBr}_2$

# VSEPR

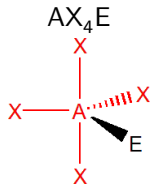
Pět elektronových párů na centrálním atomu



Tvar: trigonální  
bipyramida

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

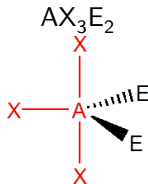
Příklad:  $\text{AsF}_5$



houpačka

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

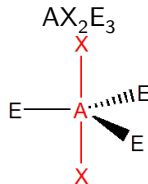
$\text{SeH}_4$



tvar T

$90^\circ$

$\text{ICl}_3$



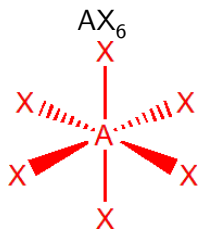
lineární

$180^\circ$

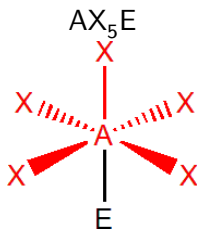
$\text{BrF}_2^-$

# VSEPR

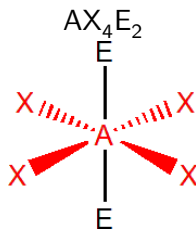
Šest elektronových párů na centrálním atomu



Tvar: oktaedr  
 $\angle XAX = 90^\circ$   
Příklad:  $\text{SF}_6$



čtvercová pyramida  
 $\angle XAX < 90^\circ$   
 $\text{IF}_5$



čtverec  
 $\angle XAX = 90^\circ$   
 $\text{XeF}_4$

- **Operace symetrie** - geometrická operace, jejímž provedením dostaneme objekt do polohy nerozlišitelné od výchozí.
- **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	$\sigma$	Rovina symetrie
Inverze	i	Střed symetrie
Nevlastní osa	$S_n$	Rotačně-reflexní osa

# Dipólový moment

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

