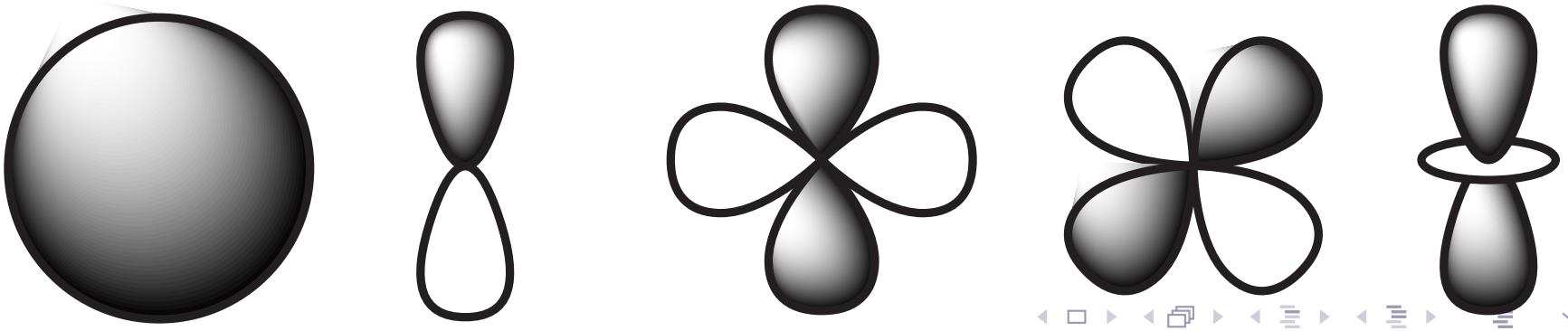
Orbitaly, VSEPR

Rezonanční struktury, atomové a molekulové orbitaly, hybridizace, určování tvaru molekuly pomocí teorie VSEPR, úvod do symetrie molekul, dipólový moment

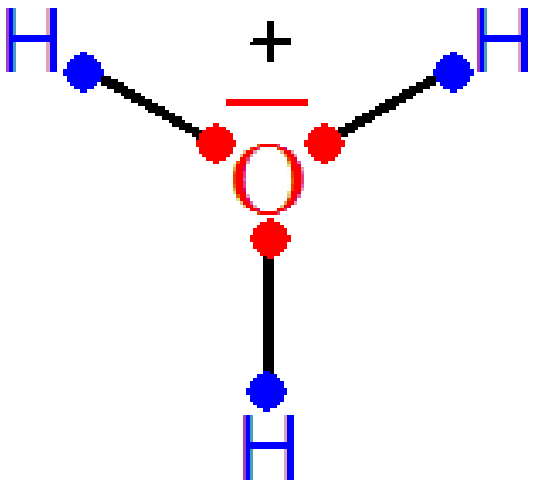
Zdeněk Moravec, http://z-moravec.net

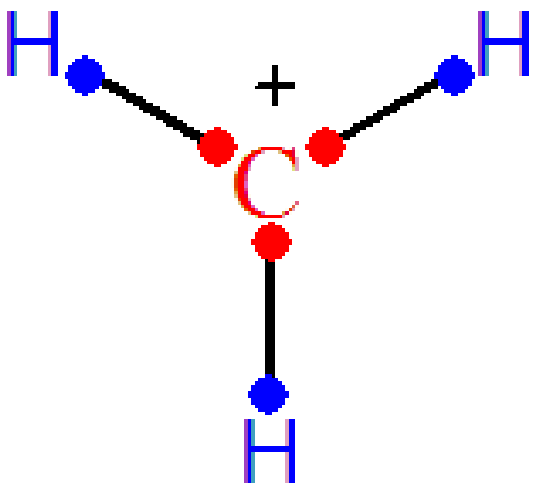
16. listopadu 2017



Formální náboj

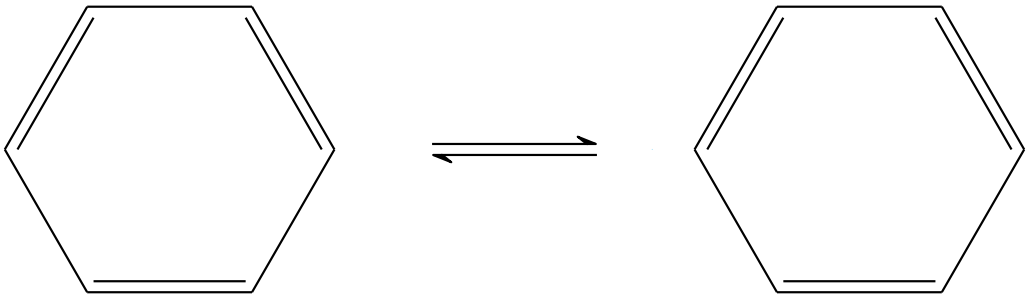
- Rozdíl mezi počtem valenčních elektronů ve volném atomu a valenčních elektronů ve vázaném atomu.
- Záporný náboj je umístěn na nejelektronegativnějším atomu.
- Součet formálních nábojů všech atomů v molekule je roven jejímu náboji.
- H_3O^+: H: 0; O: 6-5=+1
- $CH_3{}^+$: H: 0; C: 4-3=+1

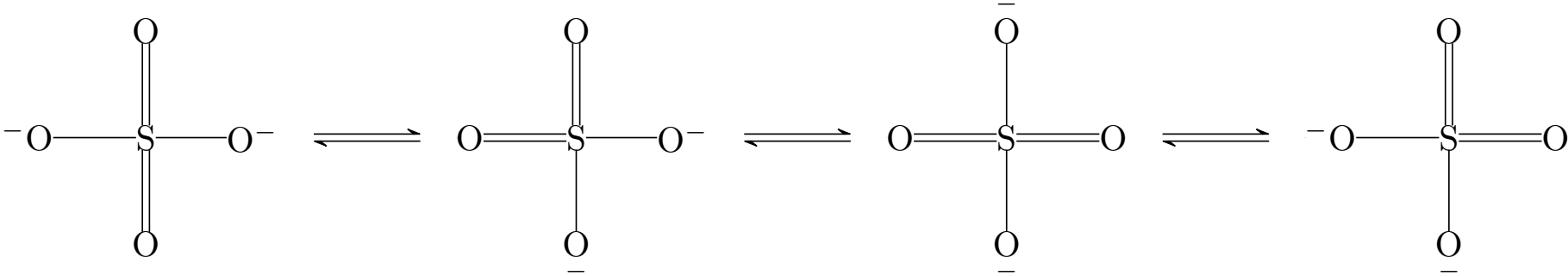




Rezonanční struktury

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





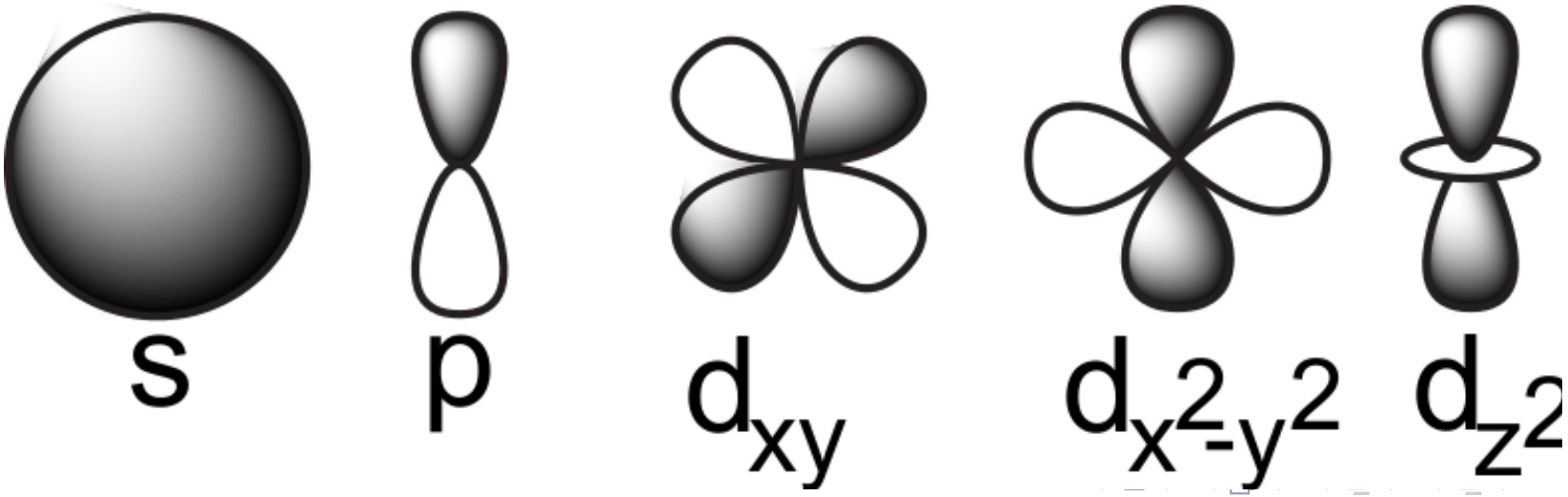
Atomové orbitaly

- 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 $< 0, n - 1 >$.
  - 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.

[1] www.chemguide.co.uk/atoms/properties/atomorbs.html

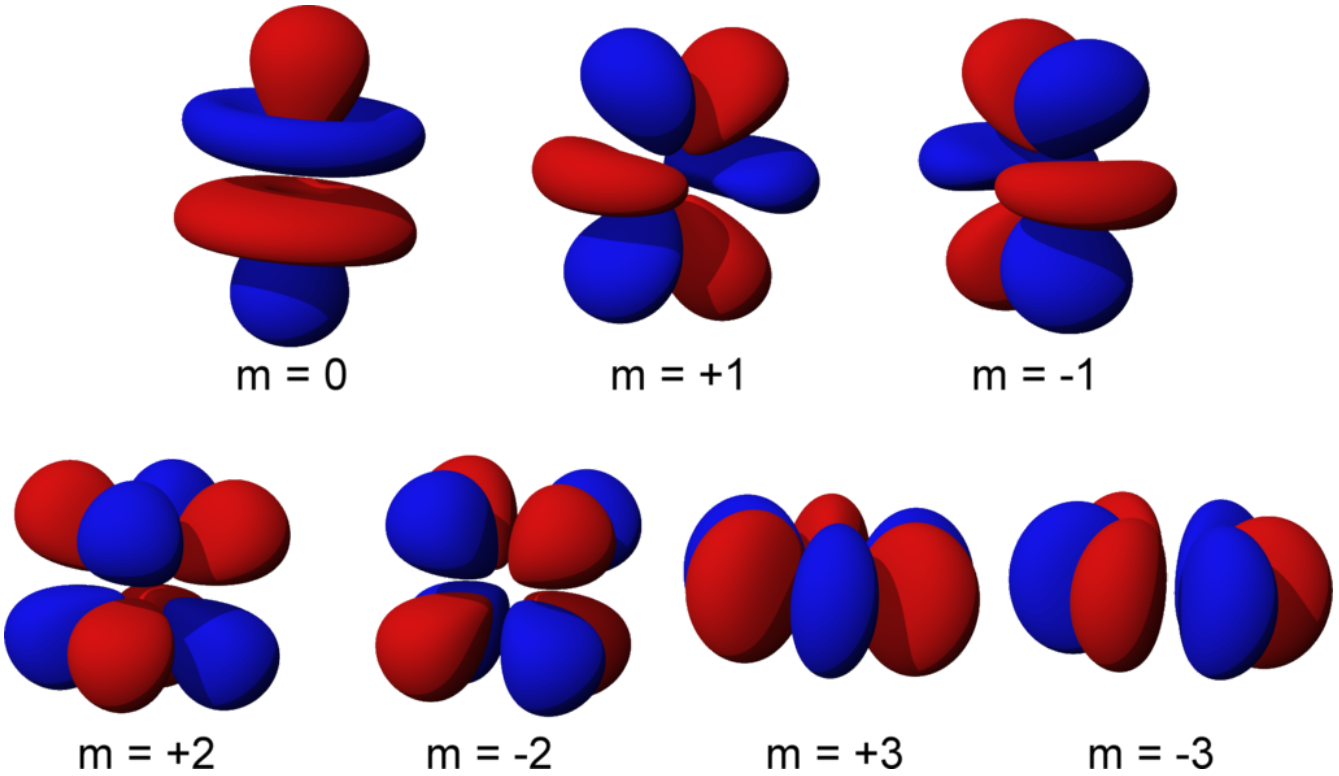
Atomové orbitaly

- 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.



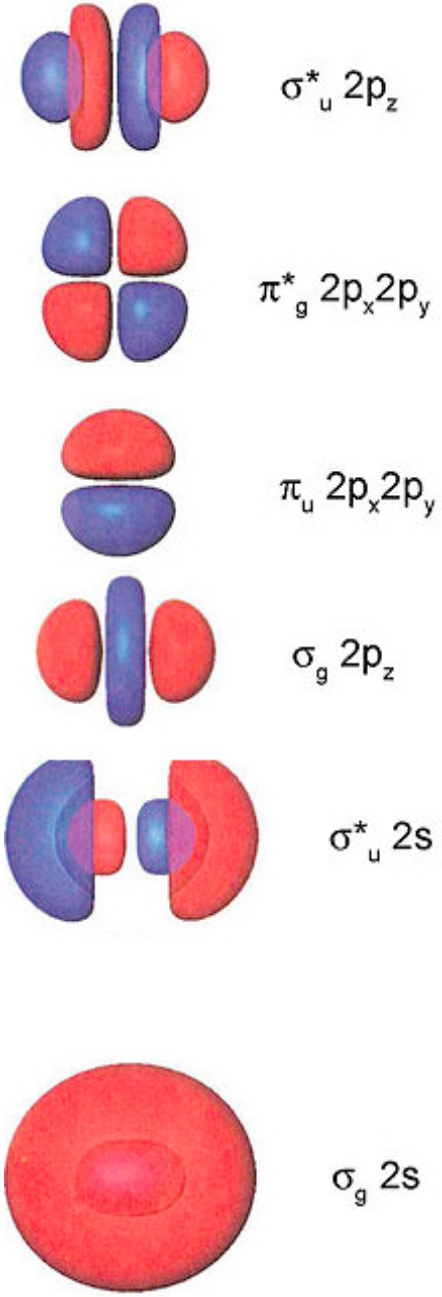
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:F_orbital.png
Autor: A2569875

Molekulové orbitaly

- Teorie LCAO-MO - Linear Combination of Atomic Orbitals - Molecular Orbital.
- Molekulové orbitaly vznikají lineární kombinací atomových orbitalů.
- Kombinací dvou AO vznikají dva MO - vazebný a protivazebný. Protivazebné orbitaly 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 bočným překryvem orbitalů, je přítomna v násobných vazbách.
- Vazba δ - vzniká překryvem všech čtyř laloků d-orbitalu, je přítomna ve čtverné vazbě např. v $[Re_2Cl_8]^{2-}$.

[1] Molecular Orbital Theory

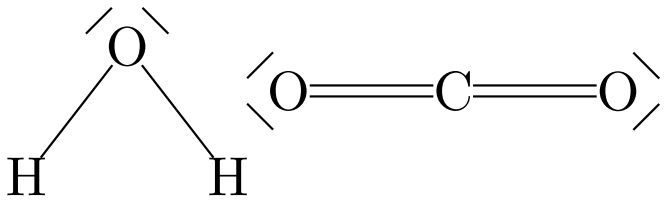
Molekulové orbitaly



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.
- $RV = \frac{vazebne\ \ elektrony - protivazebne\ \ elektrony}{2}$
- Neobsazené molekulové orbitaly neovlivňují ani řád vazby, ani energii systému.

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^2	rovnostranný trojúhelník
sp^3	tetraedr
d^2sp^3	oktaedr
dsp^2	čtverec
dsp^3	trigonální bipyramida čtvercová pyramida

[1] Valence Bond Theory and Hybrid Atomic Orbitals

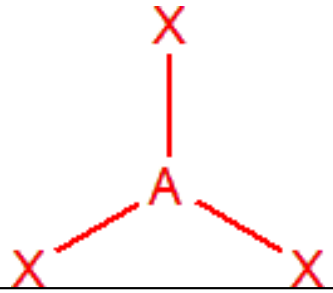
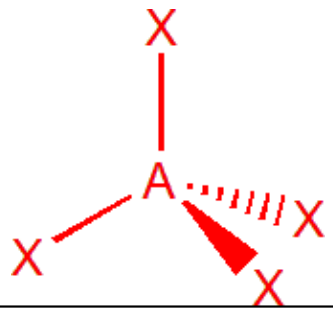
VSEPR

- **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.
- 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.

[1] Teorie VSEPR

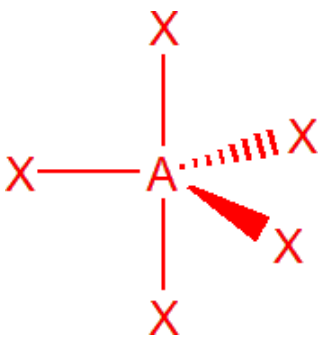
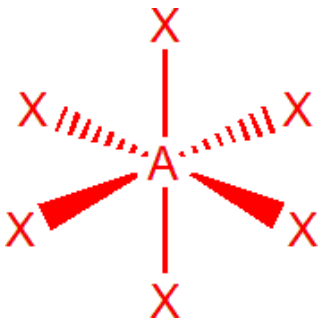
VSEPR

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_2, pokud je jeden nevazebný (E), označení je AXE.

AX_2

X—A—X

Tvar: lineární; $\angle XAX = 180°$; Příklad: CO_2, BeF_2

AXE

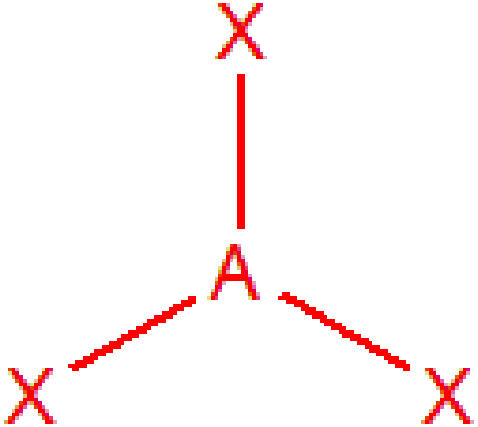
E—A—X

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

VSEPR

Tři elektronové páry na centrálním atomu

AX_3

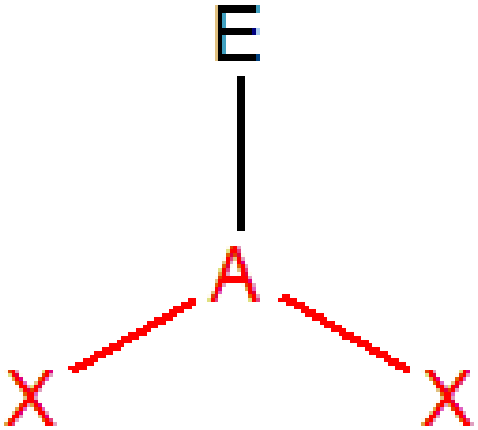


Tvar: rovnostranný trojúhelník; $\angle XAX = 120^\circ$ Příklad: BCl_3

VSEPR

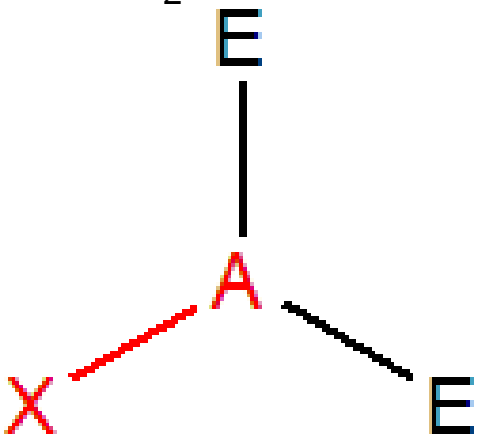
Tři elektronové páry na centrálním atomu

AX_2E



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

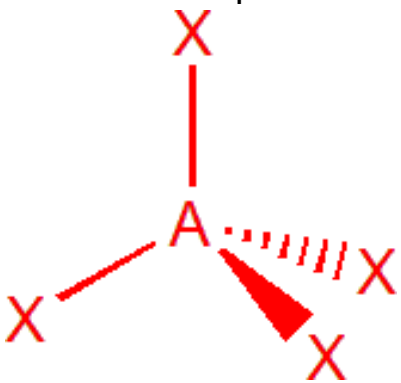
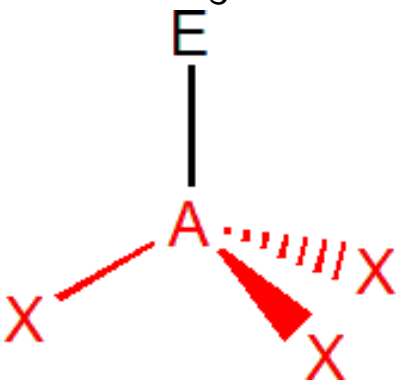
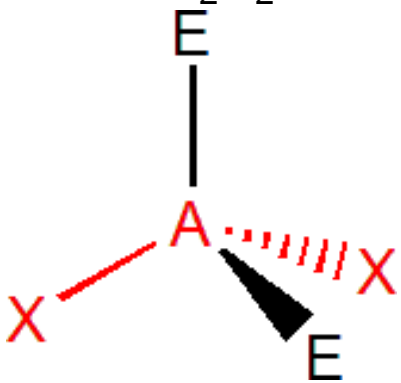
AXE_2



Tvar: lineární; Příklad: O_2

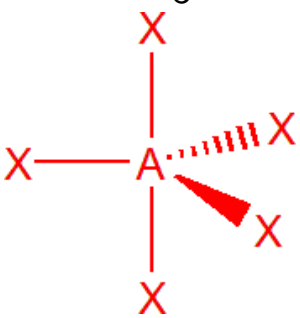
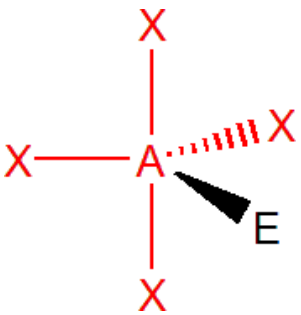
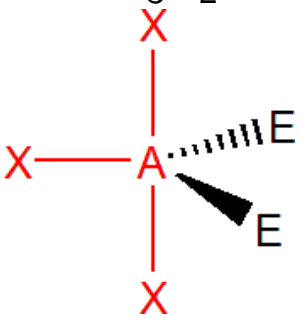
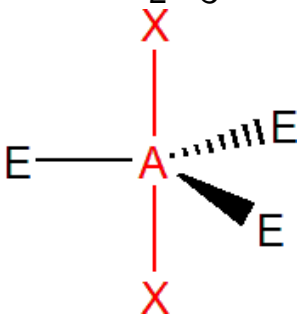
VSEPR

Čtyři elektronové páry na centrálním atomu

AX_4	AX_3E	AX_2E_2
		
Tvar: tetraedr	trigonální pyramida	lomený
$\angle XAX = 109.5°$	$\angle XAX < 109.5°$	$\angle XAX << 109.5°$
Příklad: SO_4^{2-}	PH_3	$SeBr_2$

VSEPR

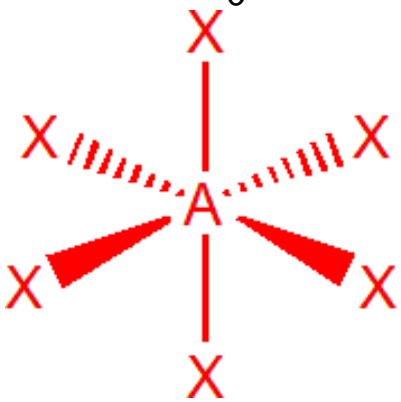
Pět elektronových párů na centrálním atomu

AX_5	AX_4E	AX_3E_2	AX_2E_3
			
Tvar: trigonální bipyramida	houpačka	tvar T	lineární
$\angle XAX = 90^\circ$ *a* 120°	$\angle XAX < 90^\circ$ a $< 120^\circ$	$\angle XAX = 90^\circ$	$\angle XAX = 180^\circ$
Příklad: AsF_5	SeH_4	ICl_3	BrF_2^-

VSEPR

Šest elektronových párů na centrálním atomu

AX_6

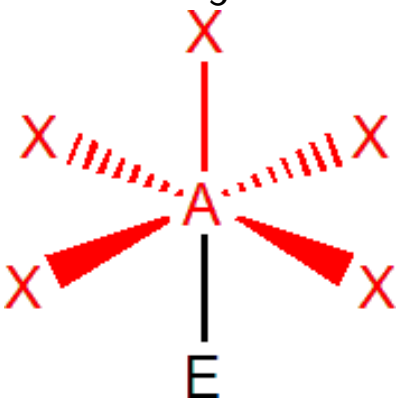


Tvar: oktaedr

$\angle XAX = 90°$

Příklad: SF_6

AX_5E

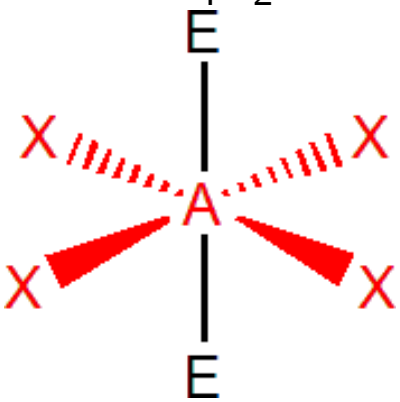


čtvercová pyramida

$\angle XAX < 90°$

IF_5

AX_4E_2



čtverec

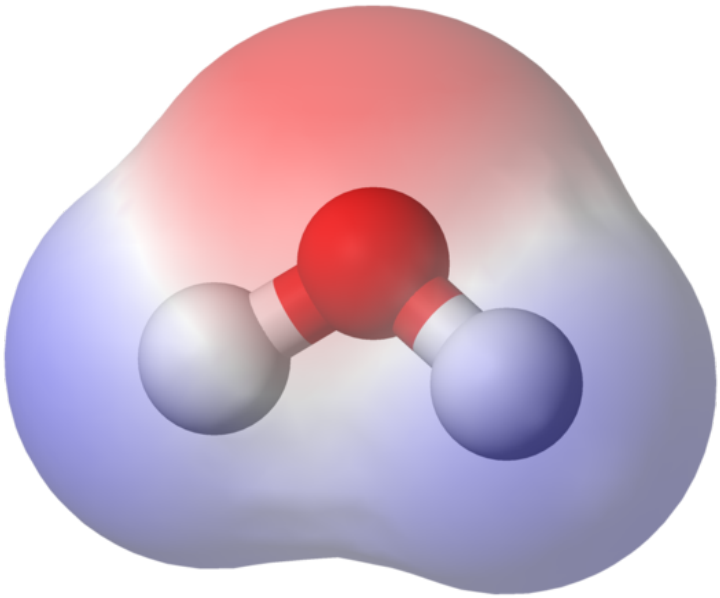
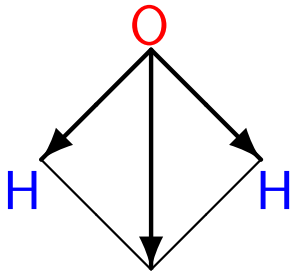
$\angle XAX = 90°$

XeF_4

Symetrie molekul

- **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	σ	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.