

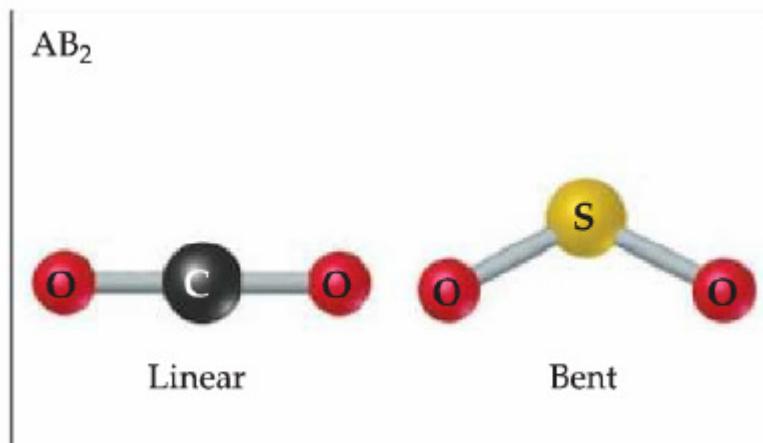
Geometrija molekula

Lusiove formule su dvodimezije i ne daju nam nikakve informacije o geometriji molekula

Srećom postoje razvijene eksperimentalne metode (rentgenska kristalografija, NMR spektroskopija...) koje mogu prilično tačno da odrede geometriju molekula.

Geometrija **AB_n** molekula:

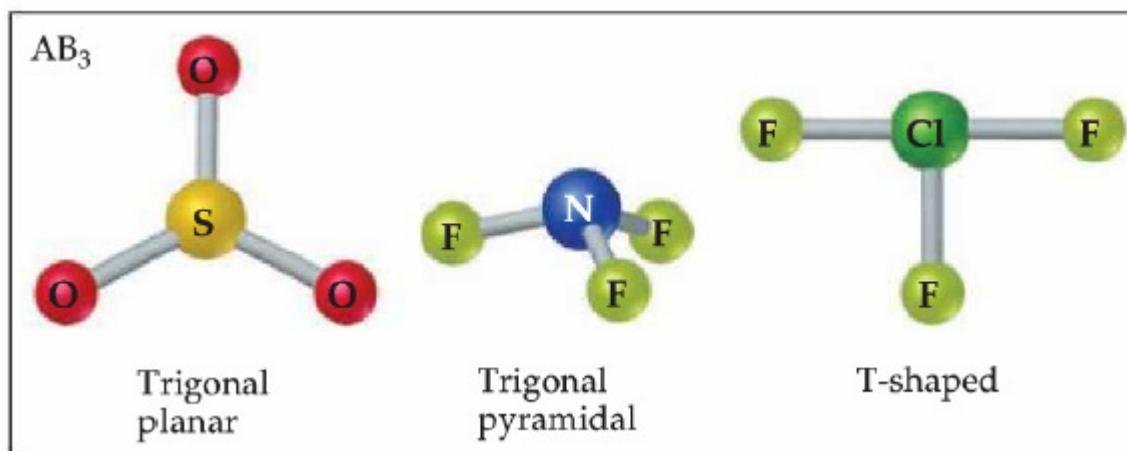
AB₂ molekuli mogu da postoje u linearnoj i savijenoj geometriji



Geometrija molekula

Geomatrija **AB_n** molekula:

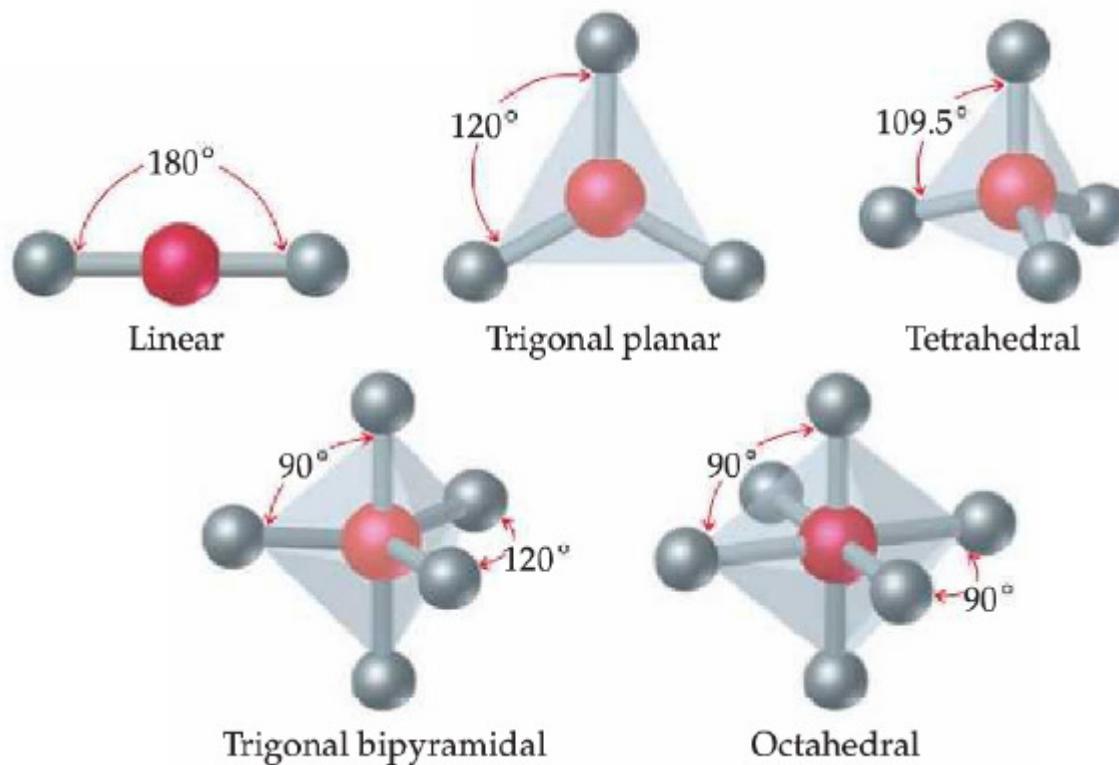
AB₃ molekuli mogu da postoje u trigonalno-planarnoj,
trigonalno-piramidalnoj ili u geometriji u obliku slova T



Geometrija molekula

Geomatrija AB_n molekula:

Geomerija svih AB_n molekula se može izvesti iz jedne od 5 osnovnih geometrijskih struktura koje se sreću u hemiji – linearna, trigonalno-planarna, tetraedarska, trigonalno-bipiramidalna i oktaedarska



Geometrija molekula

Geomatrija AB_n molekula:

Tako se trigonalno-piramidalna (za AB_3) i savijena (za AB_2) geometrije izvode iz tetraedarske



Geometrija molekula

Teorije i modeli koji se koriste pri određivanju geometrije nepoznatog molekula

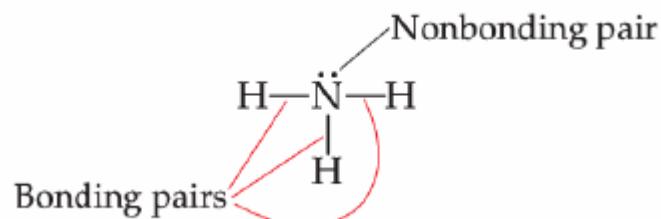
1. VSEPR model (Valence-Shell Electron-Pair Repulsion)
2. Teorija valentne veze
3. Molekulsko-orbitalna teorija (MO teorija)

VSEPR model

Neki osnovni pojmovi:

Veživni elektronski par su elektroni koji učestvuju u vezi između dva atoma i podeljeni su između njih, u Luisovim formulama se obelažavaju crticama

Nevezivni elektroni (zovu se još i slobodni elektronski par) ne učestvuju u vezi. Pripadaju samo jednom atomu. U Luisovim formulama su prikazani sa dve tačke



VSEPR model

Koristi se za predviđanje geometrije AB_n molekula kada je atom A *p* element.

Empirijski pristup, ne zasniva se na nekim teorijskim proračunima

Analogija sa balonima; baloni uvezani zajedno će težiti da se postave u takav geometrijski raspored da budu što dalje jedan od drugog. Za 2 balona to je linearni, za 3 to je trigonalno-planarni a za 4 to je tetraedarski raspored



VSEPR model

Ista stvar je i sa elektronima i oni će težiti da budu što dalje jedan od drugog.

Uvodi se pojam elektronskog domena.

Elektronski domen čine jedan ili više parova elektrona koji zauzimaju određeni deo prostora. Npr. vezivni elektroni između dva atoma čine jedan elektronski domen, nevezivni elektroni (slobodi elektronski par) takođe čine jedan domen.

Ukoliko postoji dvostruka veza između dva atoma onda prosta i dvostruka veza (obe crtice – 4 elektrona) čine samo jedan elektronski domen.

Elektronski domen se može sastojati od proste veze, nevezivnog para ili višestruke veze

VSEPR model

Ti elektronski domeni se međusobno odbijaju i teže da budu što dalje jedan od drugog.

Ako centralni atom ima samo dva elektronska domena onda će oni biti pod uglom od 180 stepeni.

Oba ova elektronska domena su dvostrukе veze u CO_2 molekulu

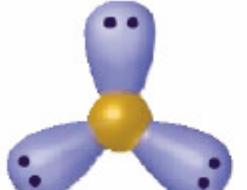
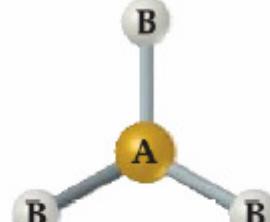
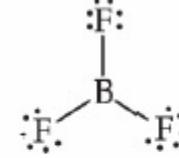
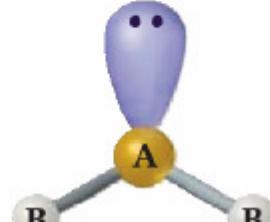
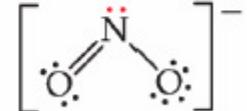


Number of Electron Domains	Electron-Domain Geometry	Bonding Domains	Nonbonding Domains	Molecular Geometry	Example
2	 Linear	2	0	 Linear	$\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}$

VSEPR model

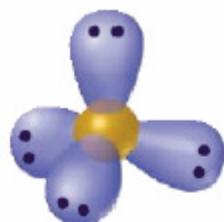
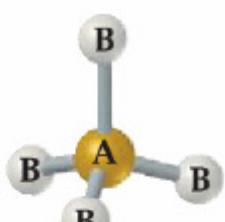
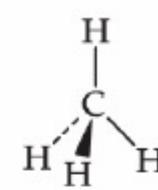
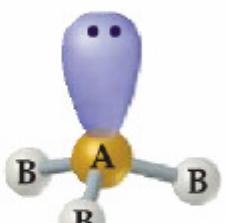
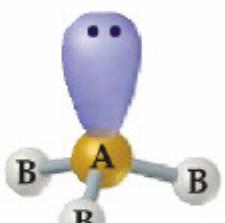
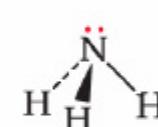
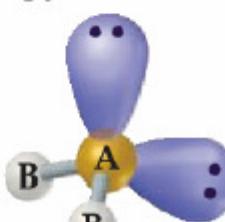
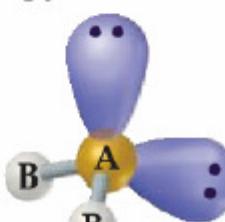
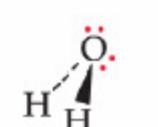
Ako centralni atom ima tri elektronska domena onda će oni biti pod uglom od 120 stepeni u trigonalno-planarnoj geometriji.

Ako su sva tri domena vezivni elektroni molekul će imati trigonalno-planarnu geometriju, a ukoliko je jedan slobodni elektronski par molekul će imati savijenu geometriju

Number of Electron Domains	Electron- Domain Geometry	Bonding Domains	Nonbonding Domains	Molecular Geometry	Example
3	 Trigonal planar	3	0	 Trigonal planar	
2		1		 Bent	

VSEPR model

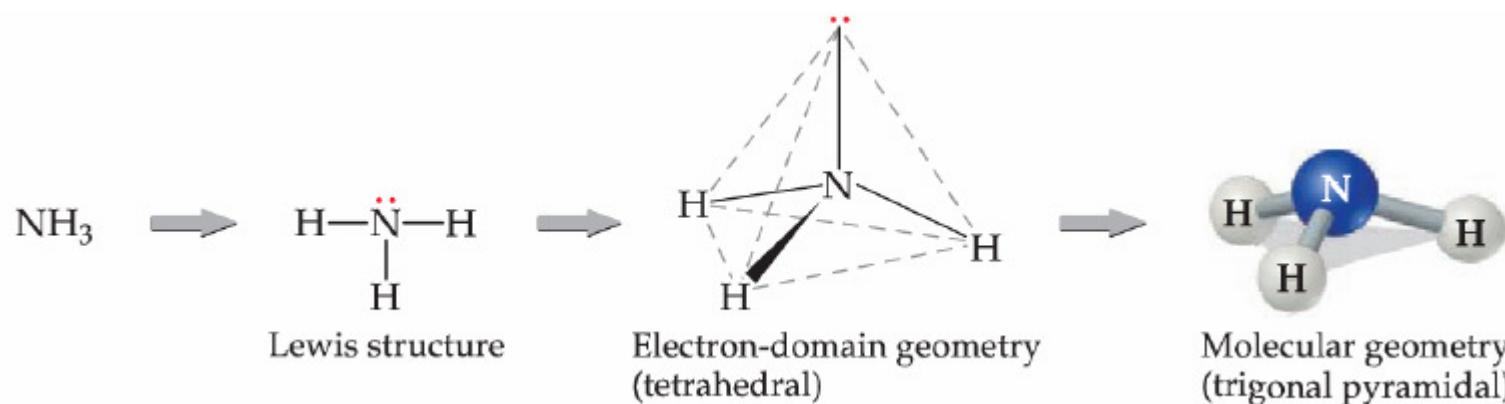
Ako centralni atom ima četiri elektronska domena onda će oni biti pod uglom od 109,5 stepeni u tetraedarskoj geomeriji.

Number of Electron Domains	Electron-Domain Geometry	Bonding Domains	Nonbonding Domains	Molecular Geometry	Example
4		4	0		
3		1			
2		2			

VSEPR model

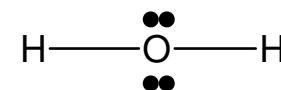
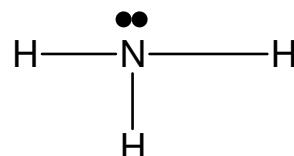
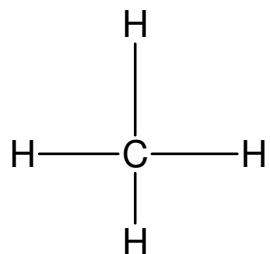
Određivanje geometrije pomoću VSEPR modela:

1. Nacrta se Luisova formula molekula
2. Odredi se broj elektronskih domena na centralnom atomu
3. Odredi se geometrija elektronskih domena (2 – linearna, 3-trigonalno-planarna, 4 – tetraedarska)
4. Na vezivne domene se dopišu atomi u odredi geometrija molekula



VSEPR model

Kakva će biti geometrija i koliki će biti ugao između vodonikvih atoma u molekulima CH_4 , NH_3 i H_2O (ovo su izoelektronski molekuli – imaju isti broj elektrona)



I C i N i O imaju po 4 elektronska domena koji stoje u tetraedarskoj geometriji

CH_4 bi trebao da ima tetraedarsku geometriju sa uglom od 109,5 stepeni između H atoma

NH_3 trigonalno-piramidalnu geometriju sa uglom od 109,5 stepeni između H atoma

H_2O iskrivljenu geometriju sa uglom od 109,5 između H atoma

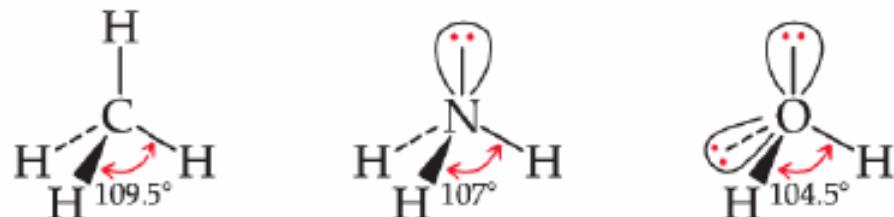
VSEPR model

Eksperimentalna merenja su pokazala da su geometrije tačno predviđenje ali da uglovi nisu. Ugao između atoma vodonika u metanu je 109,5, u amonijaku je oko 107 a u vodi 104,5 stepeni

VSEPR model ovo objašnjava različitim odbijanjem između vezivnih i nevezivih elektronskih parova.

Po tom modelu nevezivni elektronski par je "veći" od vezivnog elektronskog para i samim tim odbijanje između nevezivih elektronskih parova je jače nego između vezivnih

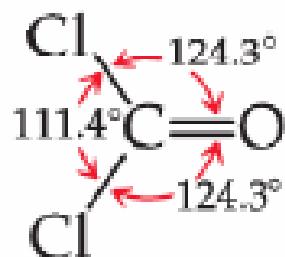
Zbog toga dolazi do približavanja vezivnih elektronskih parova kod amonijaka i vode što se manifestuje smanjenjem ugla



VSEPR model

np-np > np-vp > vp-vp

Takođe višestruka veza će veoma jako odbijati vezivne elektronske parove pa će geometrija fozgена biti:



VSEPR model

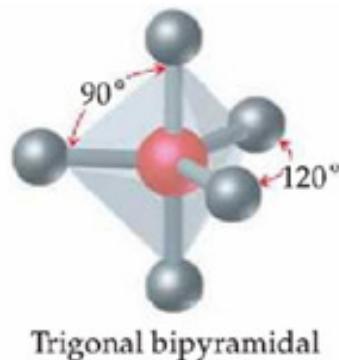
Molekuli sa centralnim atomom koji ima više od četiri elektronska domena

To su centralni atomi iz treće periode koji mogu upotrebiti i 3d orbitale za smeštanje dodatnih elektronskih parova

Najstabilniji raspored za pet elektronskih domena oko centralnog atoma je trigonalno-bipiramidalni.

Dve trigonalne-piramide koje imaju zajedničku osnovu

Ovde se prvi put srećemo sa geometrijom u kojoj svi položaji nisu ekvivalentni



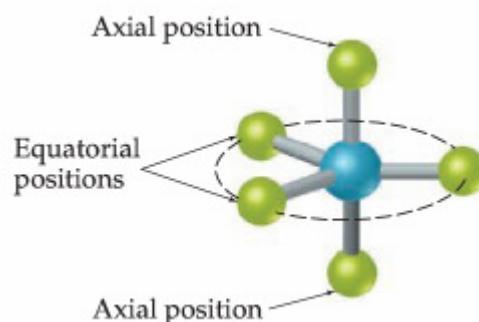
VSEPR model

U trigonalno-bipiramidalnoj geometriji postoje dva različita položaja aksijalni i ekvatorijalni

Aksijalni položaj ima 3 atoma pod uglom od 90 stepeni i jedan atom pod uglom od 180 stepeni

Ekvatorijalni položaj ima 2 atoma pod uglom od 120 stepeni i 2 atoma pod uglom od 90 stepeni

Smatra se da je ekvatorijalni položaj nešto stabilniji od aksijalnog

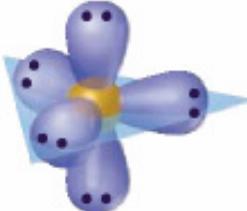
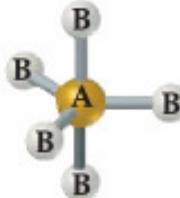
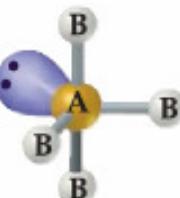
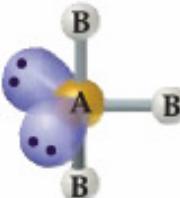
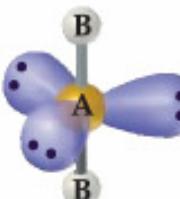


VSEPR model

Kod AB_4 molekula sa jednim nevezivnim elektronskim parom
(trigonalno-bipiramidalna geometrija elektronskih domena)
nevezivni elektronski par će uvek biti u ekvatorijalnom
položaju

Kod AB_3 molekula sa dva nevezivna elektronska para
(trigonalno-bipiramidalna geometrija elektronskih domena)
nevezivni elektronski parovi će uvek biti u ekvatorijalnom
položaju

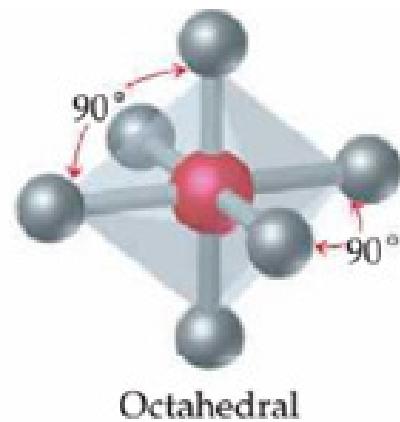
VSEPR model

Total Electron Domains	Electron-Domain Geometry	Bonding Domains	Nonbonding Domains	Molecular Geometry	Example
5		5	0		PCl_5
4		1			SF_4
3		2			ClF_3
2		3			XeF_2

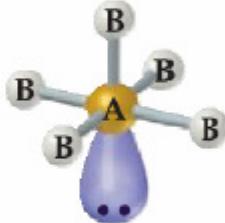
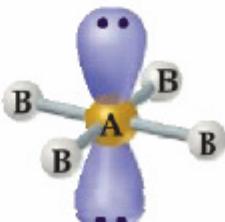
VSEPR model

Najstabilniji raspored za šest elektronskih domena oko centralnog atoma je oktaedarski

Svih šest položaja su ekvivalentni

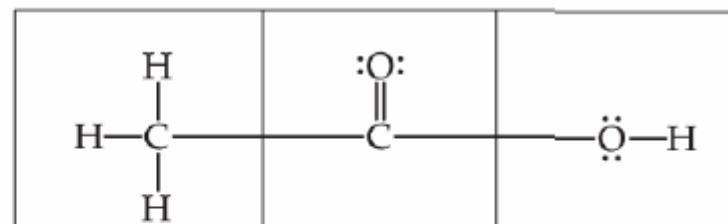
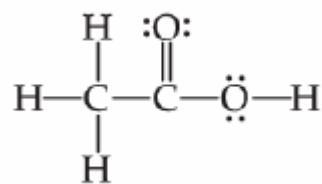


VSEPR model

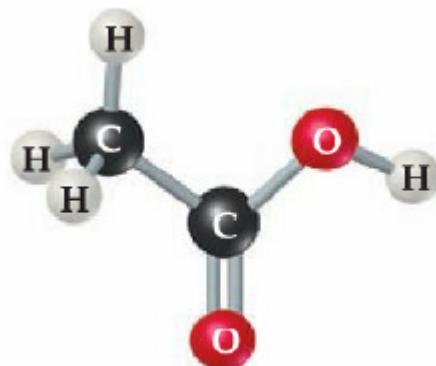
Number of Electron Domains	Electron-Domain Geometry	Bonding Domains	Nonbonding Domains	Molecular Geometry	Example
6	 Octahedral	6	0	 Octahedral	<chem>SF6</chem>
5		5	1	 Square pyramidal	<chem>BrF5</chem>
4		4	2	 Square planar	<chem>XeF4</chem>

VSEPR model

Oblici složenijih molekula se određuju tako što se oni podele na fragmente, odredi geometrija svakog fragmenta i fragmenti spoje



Number of electron domains	4	3	4
Electron-domain geometry	Tetrahedral	Trigonal planar	Tetrahedral
Predicted bond angles	109.5°	120°	109.5°



Teorija valentne veze

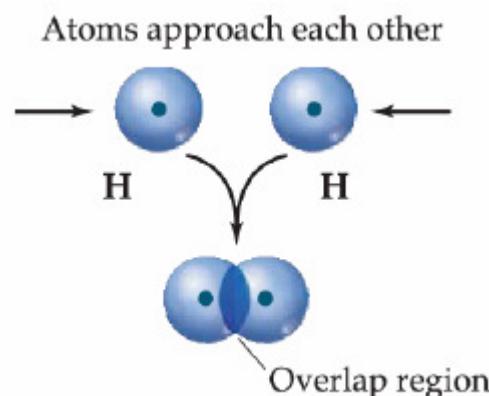
Teorijski, donekle kvantno-mehanički pritup.

Razmatra se kako nastaje kovalentna veza između atoma sa stanovišta atomskih orbitala.

Da bi nastala kovalentna veza mora doći do preklapanja atomskih orbitala atoma koji čine vezu

Preklapanje može biti čeono i tada nastaje σ (sigma) veza ili bočno i tada nastaje π (pi) veza

Preklapanjem atomskih orbitala dolazi do povećanja elektronske gustine u regionu između dva jezgra i dolazi do stvaranja kovalentne veze



Teorija valentne veze

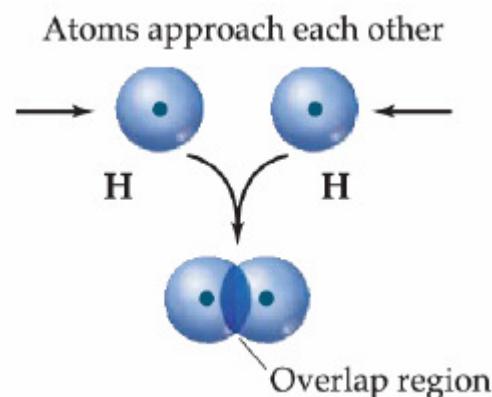
Te atomske orbitale su po pravilu polupopunjene sa po jednim elektronom

σ veza uvek prva nastaje i znatno je jača od π veze

Teorija valentne veze

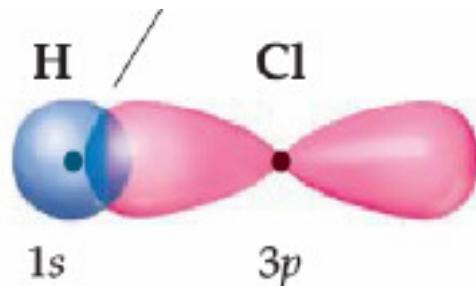
Kod H_2 molekula čeono se preklapa $1s$ atomska orbitala sa prvog atoma vodonika sa $1s$ atomskom orbitalom sa drugog atoma vodonika

Dve s orbitale se uvek čeono preklapaju i daju σ vezu

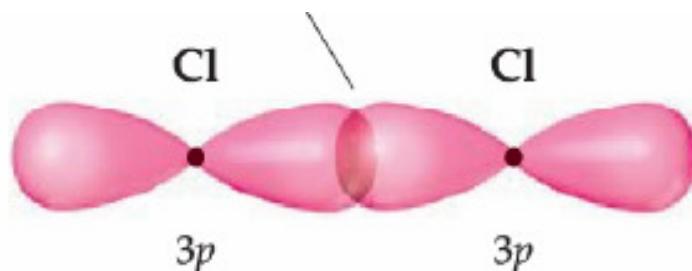


Teorija valentne veze

Molekul HCl - vodonik ima polupopunjenu $1s$ atomsku orbitalu a hlor ima polupopunjenu samo jednu od tri $3p$ orbitale s i p orbitala mogu čeono da se preklope i da daju σ vezu



Molekul Cl_2 – svaki od atoma hlora ima samo po jednu polupopunjenu $3p$ orbitalu. Dve p orbitale mogu čeono da se preklope i da daju σ vezu



Teorija valentne veze - hibridizacija

Teorija valentne veze lepo radi za dvoatomske molekule

Poliatomski molekuli – primer H_2O

Atom kiseonika ima dve polupopunjene $2p$ orbitale (i jednu punu $2p$ orbitalu) i svaka od njih može da se preklapa sa po jednom $1s$ orbitalom atoma vodonika

Međutim ugao između $2p$ orbitala atoma kiseonika je 90 stepeni a ugao između atoma vodonika u vodi je 104,5 stepeni

Poliatomski molekuli – primer CH_4

Ugljenik ima dve polupopunjene $2p$ orbitale i može da veže dva atoma vodonika pod uglom od 90 stepeni.

Međutim u metanu ima četiri vodonika pod uglom od 109,5 stepeni

Teorija valentne veze - hibridizacija

Da bi se objasnile ovakve "čudne" geometrije molekula morao se uvesti pojam hibridizacije u teoriju valentne veze

Hibridizacija je samo model i ne odražava pravo stanje

Veoma koristan model za brzo predviđanje geometrije molekula, dosta se koristi u organskoj hemiji, manje u neorganskoj hemiji

Ideja hibridizacije je u tome da se atomske orbitale iz različitih podnivoa (najčešće s i p) centralnog atoma međusobno mešaju izjednačavajući se po energiji i dobijajući sasvim novi oblik. Novonastale orbitale su hibridi izmešanih orbitala i zovu se hibridne orbitale

Matematički je ovaj tip mešanja je dozvoljen ali hibridne orbitle ne zadovoljavaju neke osnovne postulate kvantne-mehanike i ne mogu biti talasne funkcije u Šredingerovoj jednačini

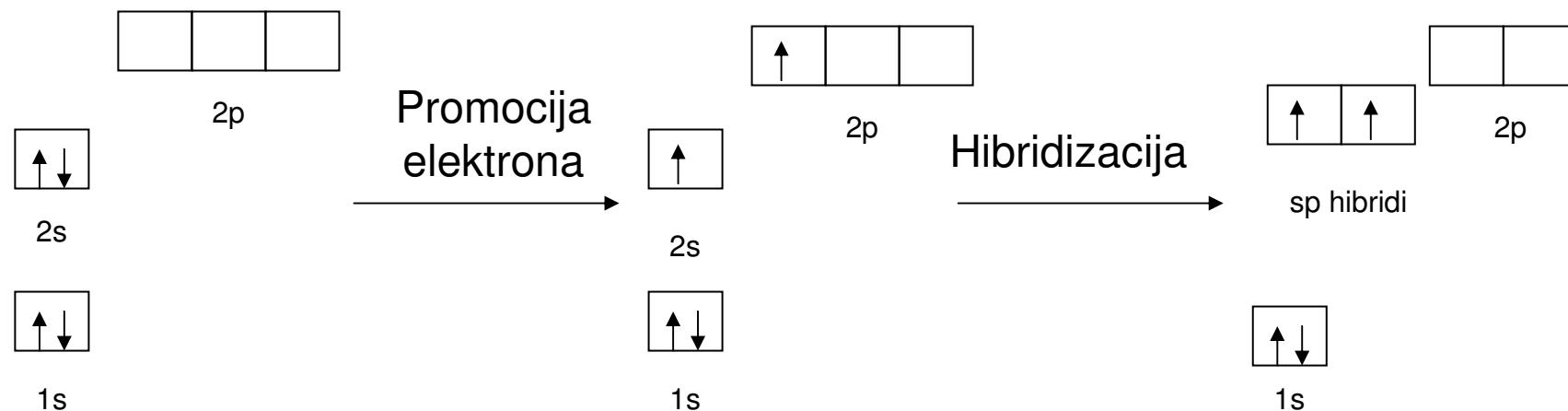
Teorija valentne veze - hibridizacija

sp hibridizacija

Molekul BF_3 je linearan. Elektronska konfiguracija berilijuma je $\text{Be}: 1s^2 2s^2$ i on ne može da gradi vezu sa atomima fluora jer nema polpopunjene orbitale.

Prvo se vrši promocija jednog elektrona iz popunjene $2s$ orbitale u praznu $2p$ orbitalu

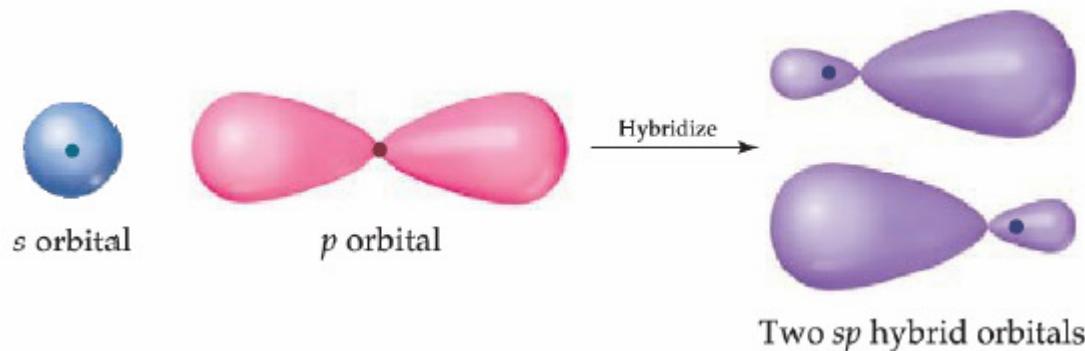
Zatim se $2s$ i jedna (polupopunjena) $2p$ orbitala hibridizuju i izjednačavaju po energiji. Preostale dve prazne $2p$ orbitale berilijuma ostaju nepromenjene



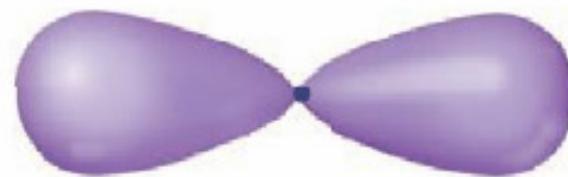
Teorija valentne veze - hibridizacija

sp hibridizacija

Izgled dve nastale sp hibridne orbitale je



One su usmerene duž iste ose samo u suprotnim smerovima.
Ugao između njih je 180 stepeni

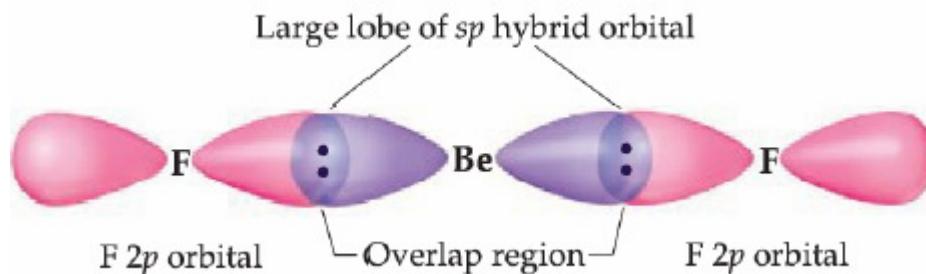


sp hybrid orbitals shown together
(large lobes only)

Teorija valentne veze - hibridizacija

sp hibridizacija

Ove orbitale sada mogu da se preklapaju sa polupopunjеним $2p$ orbitalama fluora i da daju linearan molekul BeF_2

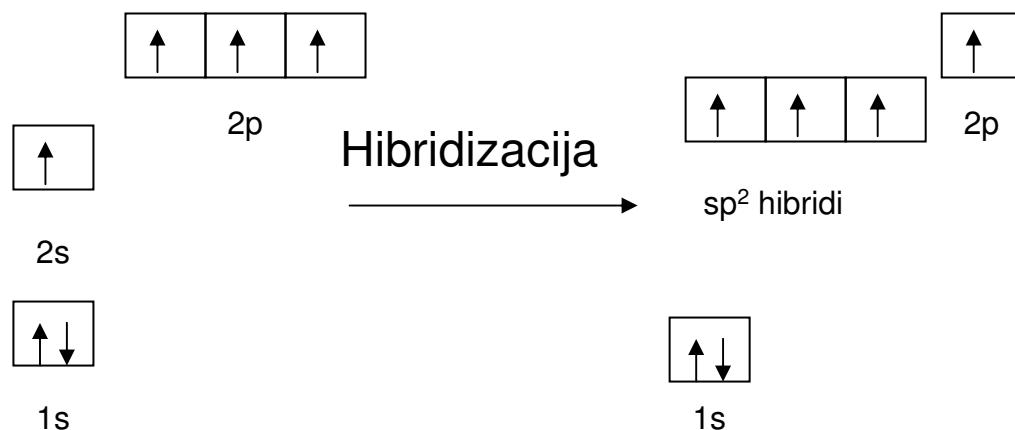


Teorija valentne veze - hibridizacija

sp^2 hibridizacija

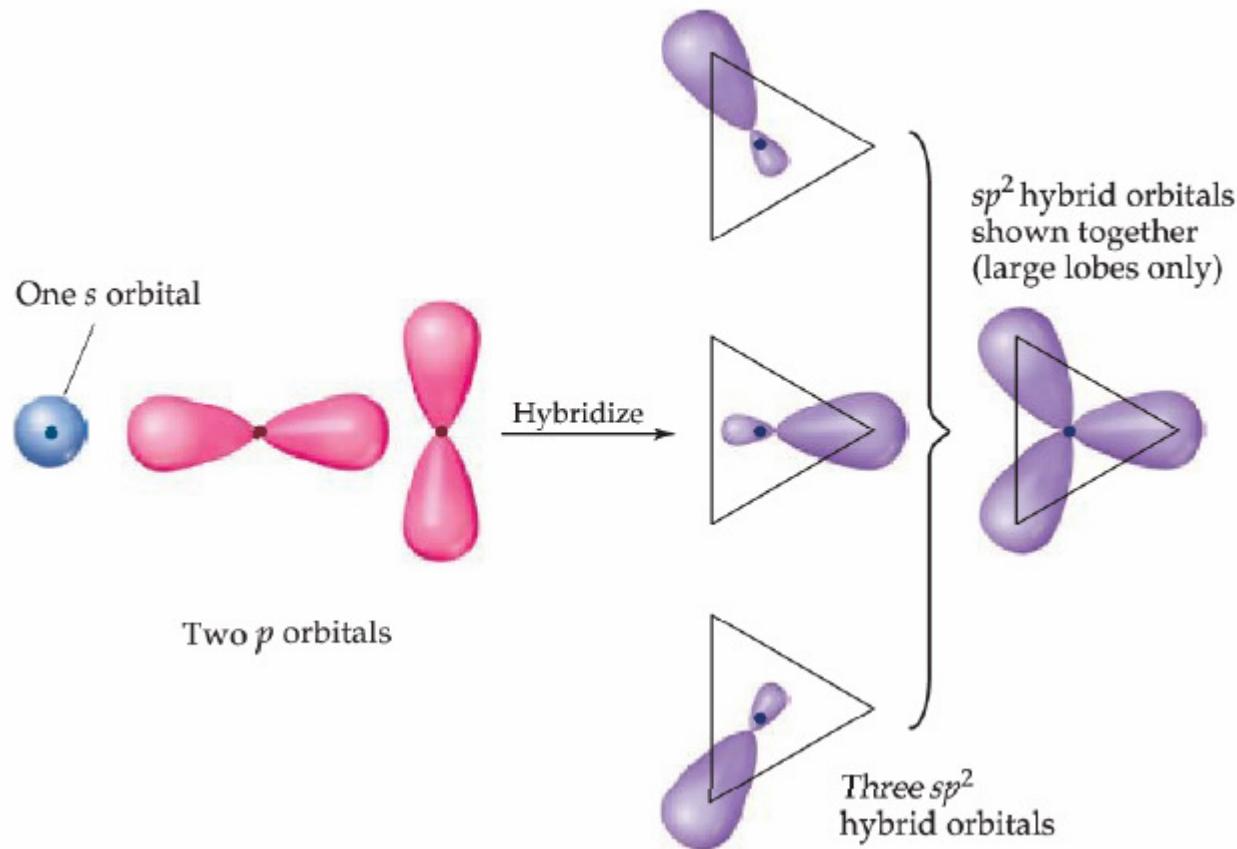
Kad god mešamo određeni broj atomskih orbitala uvek dobijemo isti broj hibridnih orbitala. Tako mešanje jedne s i dve p orbitale dobijamo tri sp^2 hibridne orbitale u trigonalno-planarnoj geometriji (ugao između njih 120 stepeni).

Preostala nehibridizovana p orbitala stoji pod pravim uglom u odnosu na ravan koju čine tri hibridne orbitale.



Teorija valentne veze - hibridizacija

sp^2 hibridizacija

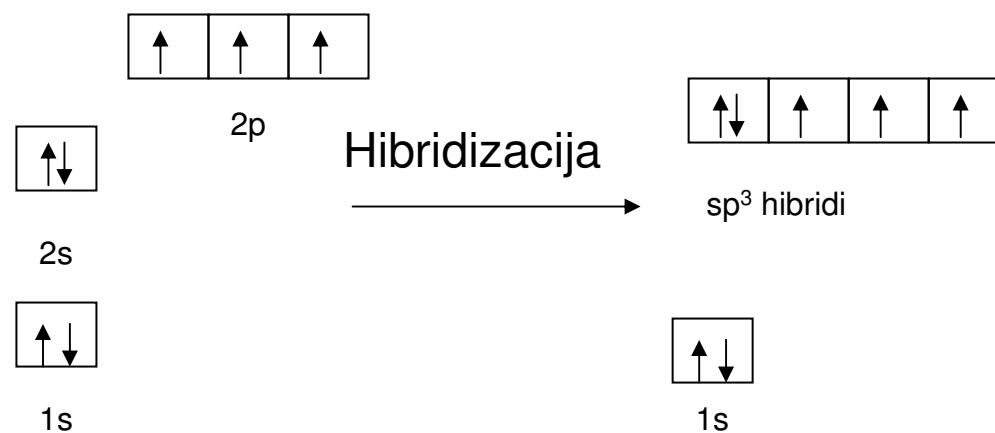


Teorija valentne veze - hibridizacija

sp^3 hibridizacija

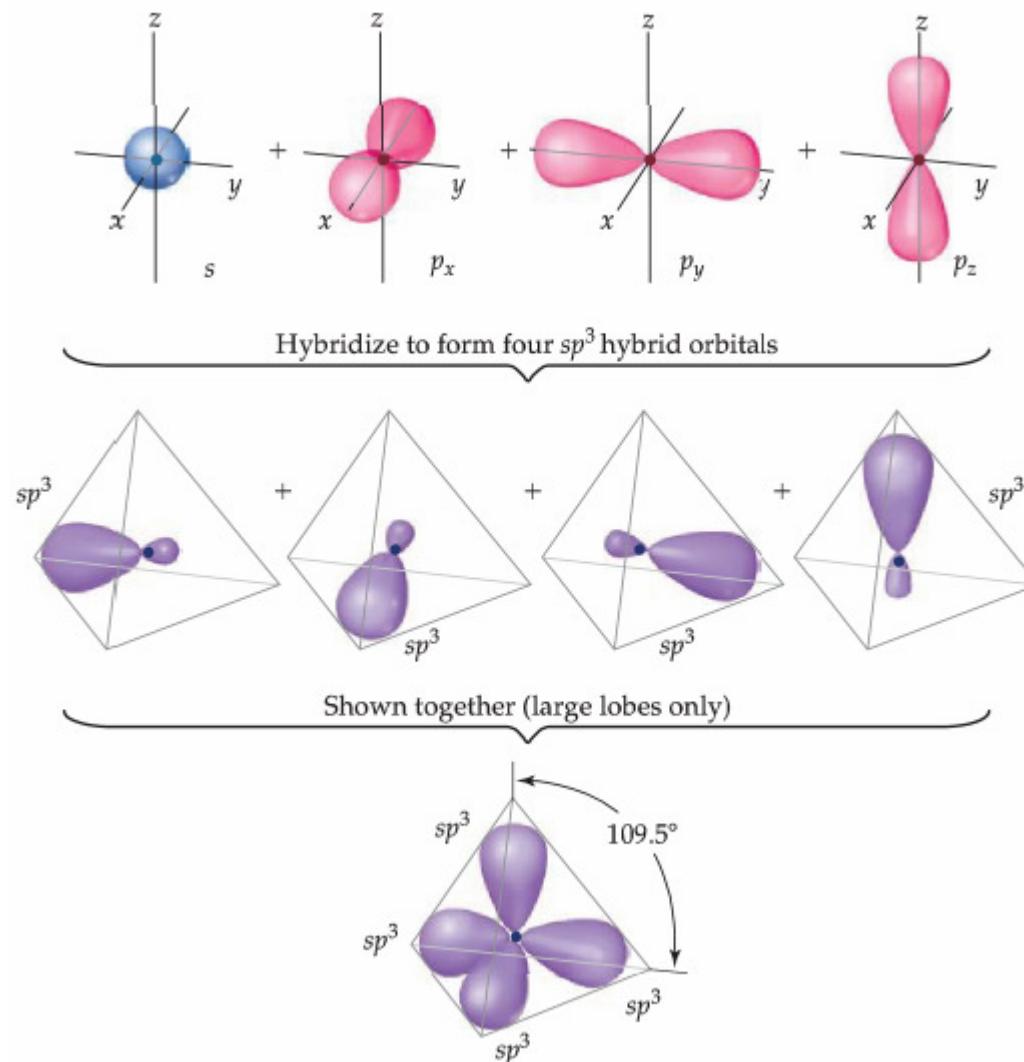
Mešanjem jedne s i tri p orbitala nasaju četri hibridne orbitale
– sp^3 hibidne orbitale

One su usmerene ka rogljevima tetraedra – ugao između njih
je 109,5 stepeni



Teorija valentne veze - hibridizacija

sp^3 hibridizacija



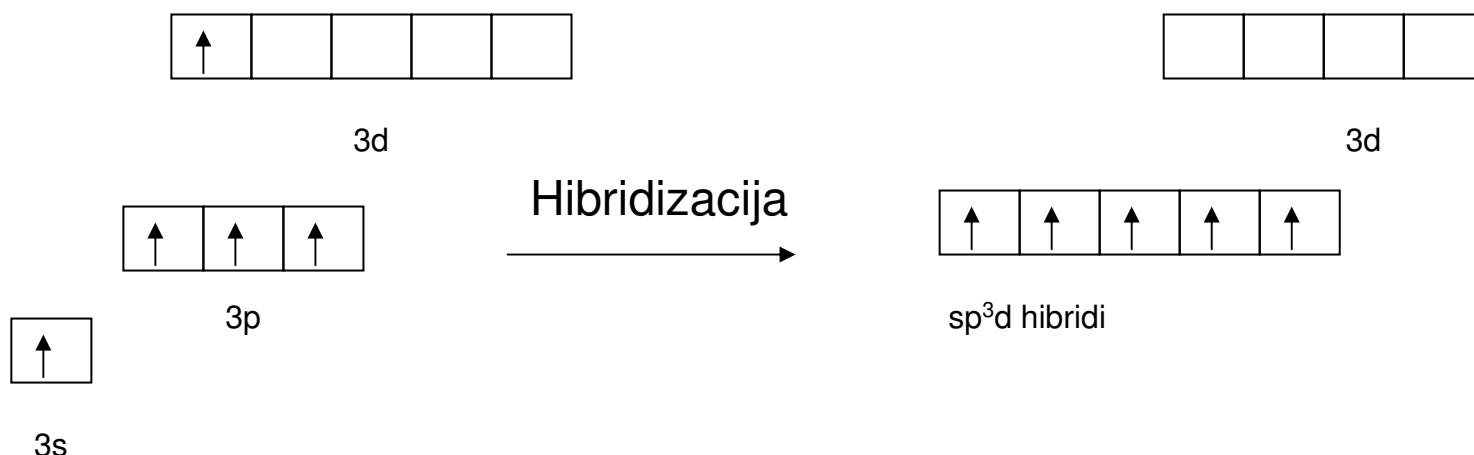
Teorija valentne veze - hibridizacija

sp^3d hibridizacija

U ovom mešanju orbitala mogu da ušestvuju i d orbitali
(samo za elemente treće i viših perioda)

Ako se meša jedna d orbitala tada nastaje pet sp^3d hibridnih orbitala. One su usmerene ka temenima trigonalne-bipiramide

Nehibridizovane d orbitali zadržavaju svoju energiju i geometriju

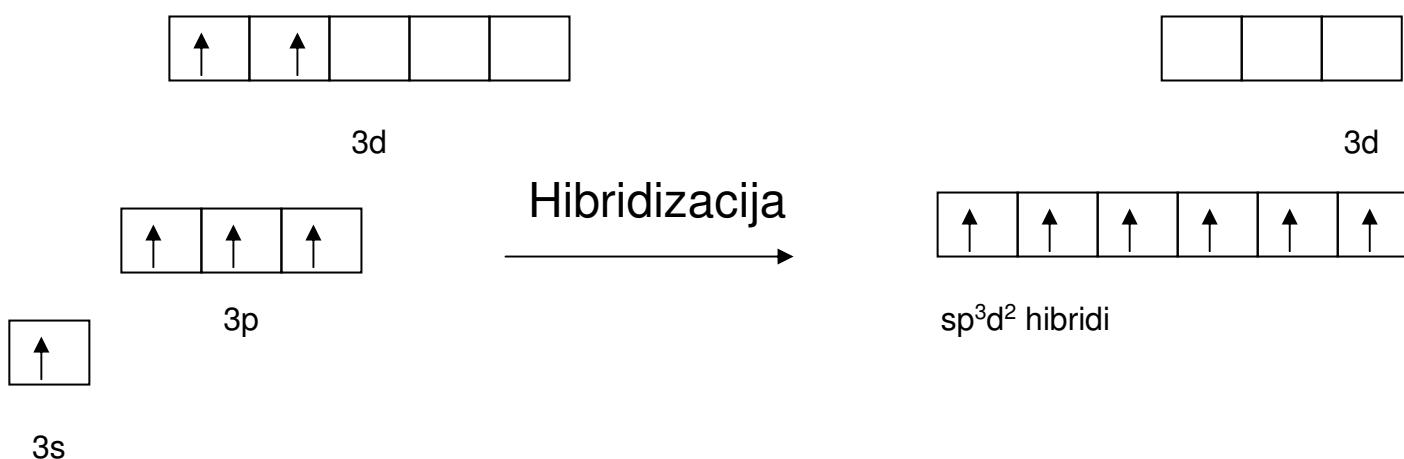


Teorija valentne veze - hibridizacija

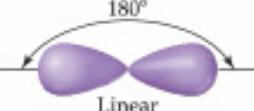
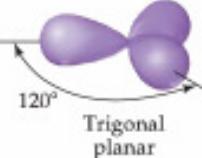
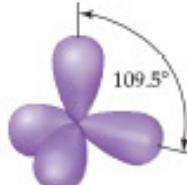
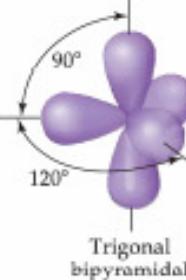
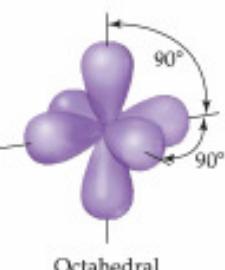
sp^3d^2 hibridizacija

Ako se mešaju dve d orbitala tada nastaje šest sp^3d^2 hibridnih orbitala. One su usmerene ka temenima oktaedra

Nehibridizovane d orbitale zadržavaju svoju energiju i geometriju



Teorija valentne veze - hibridizacija

Atomic Orbital Set	Hybrid Orbital Set	Geometry	Examples
s,p	Two sp	 Linear	BeF ₂ , HgCl ₂
s,p,p	Three sp ²	 Trigonal planar	BF ₃ , SO ₃
s,p,p,p	Four sp ³	 Tetrahedral	CH ₄ , NH ₃ , H ₂ O, NH ₄ ⁺
s,p,p,p,d	Five sp ³ d	 Trigonal bipyramidal	PF ₅ , SF ₄ , BrF ₃
s,p,p,p,d,d	Six sp ³ d ²	 Octahedral	SF ₆ , ClF ₅ , XeF ₄ , PF ₆ ⁻

Teorija valentne veze – višestruke veze

Kada se dva atoma vezuju kovalentno uvek prvo nastaje σ veza čeonim preklapajem odgovarajućih orbitala

Nakon toga ukoliko su atomi dovoljno blizu i ukoliko postoje odgovarajuće orbitale može da dođe do bočnog preklapanja između orbitala tih atoma i da nastane dodatna π veza.

Ovakva veza između dva atoma koje se sastoji iz jedne σ i jedne ili više π veza se zove višestuka (dvostruka, trostruka) veza

π veze grade samo atomi iz druge periode međusobno i sa atomima iz treće i viših perioda

Atomi iz treće periode zbog svoje veličine ne grade π veze ni međusobno ni sa atomima viših perioda

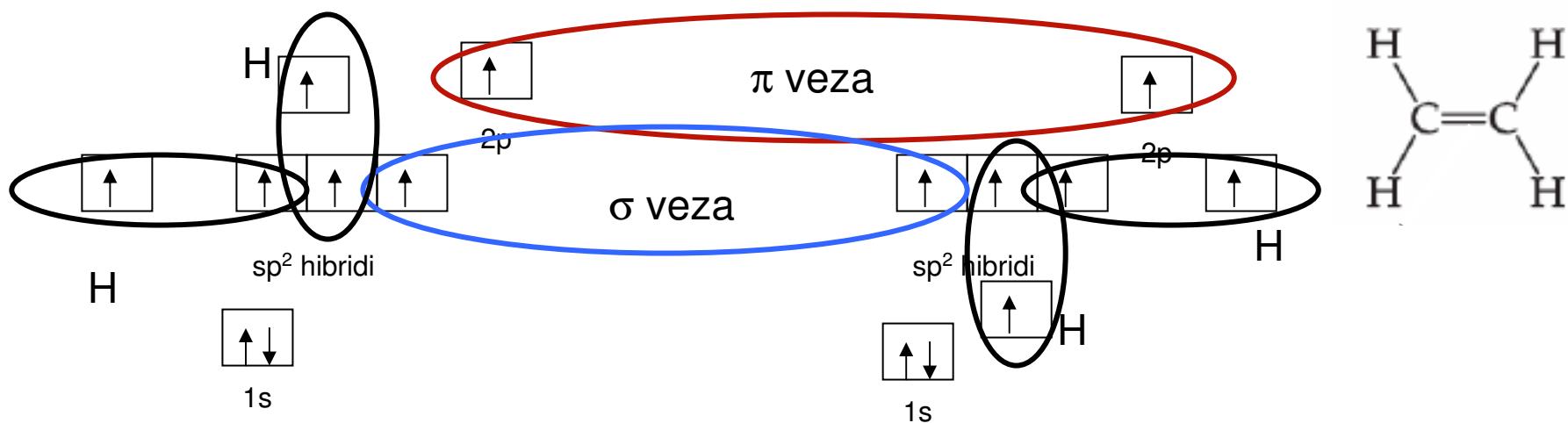
Postoji veza O=O kao i S=O ali S=S ne postoji

Teorija valentne veze – višestruke veze

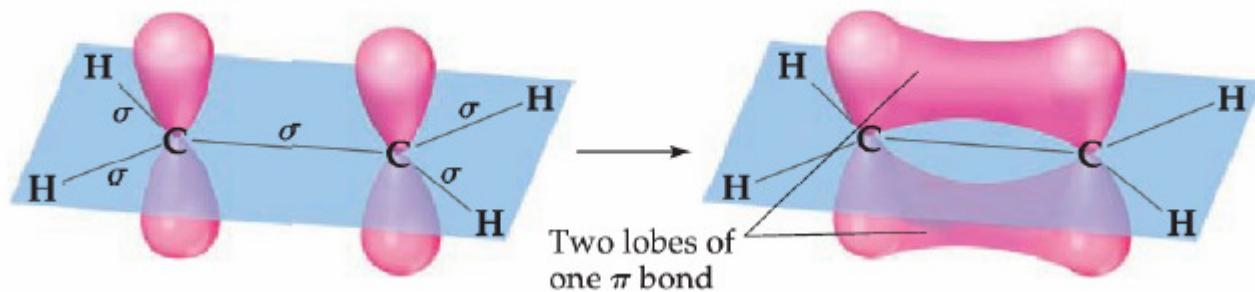
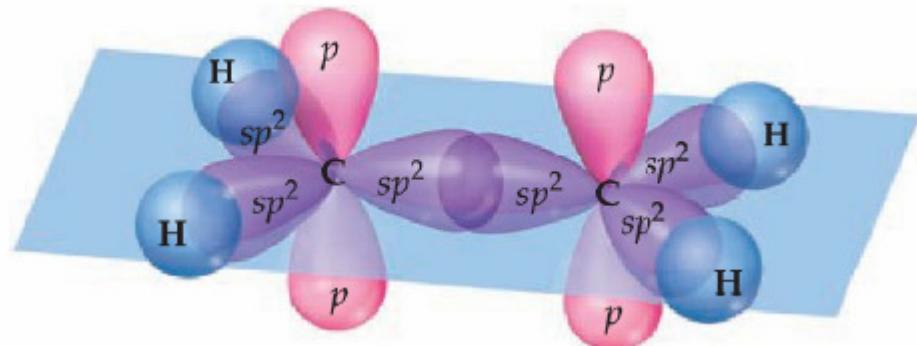
Orbitale koje se bočno preklapaju su uvek nehibridizovane i najčešće p orbitale (mogu i d orbitale da grade π vezu ali to je ređe)

Eten se sastoji od dva sp^2 hibridizovana atoma ugljenika i četiri atoma vodonika

Ugljenici dve od tri sp^2 hibridizovane orbitale koriste za građenje σ veze sa vodonicima a treću za građenje σ veze međusobno. Nehibridizovane $2p$ orbitale sa oba atoma ugljenika se međusobno preklapaju i daju π vezu



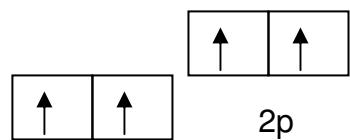
Teorija valentne veze – višestruke veze



Teorija valentne veze – višestruke veze

Kod molekula etina postoji trostruka veza između atoma ugljenika H-C≡C-H

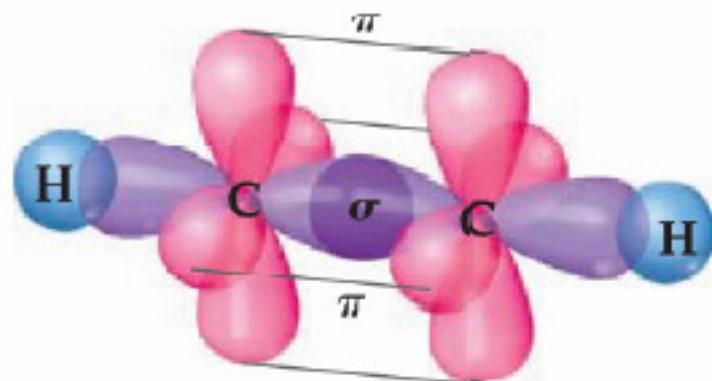
Ugljenici su *sp* hibridizovani a dve nehibridizovane *2p* orbitale se bočno preklapaju gradeći trostruku vezu



sp hibridi



1s



Lokalizovana i delokalizovana veza

Sve veze koje smo do sada radili su povezivale samo dva atoma a vezivni elektroni su se nalazili uvek oko ili između ta dva atoma. Ovakve veze se nazivaju lokalizovane veze.

U nekim molekulima postoje delokalizovane veze; u tim molekulima ne možemo tačno lokalizovati vezivne elektrone na par atoma. Ovo se javlja kod molekula koji imaju rezonantne strukture sa π vezama.

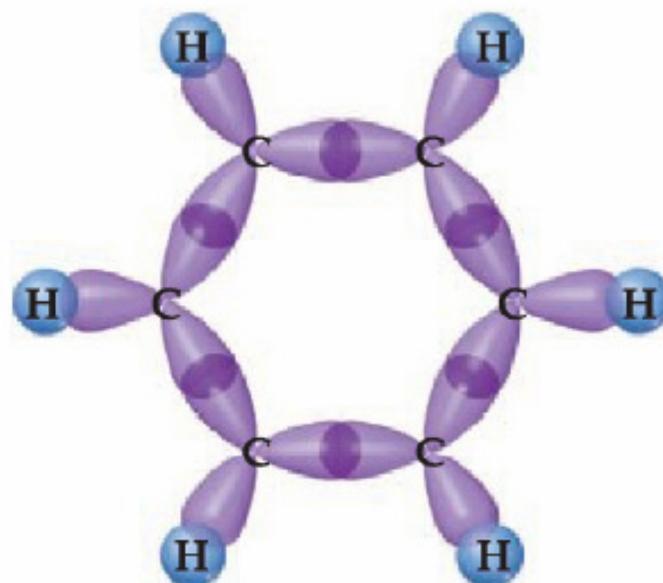
Delokalizovane veze su uvek π tipa.

Najbolji primer delokalizovanih π veza je molekul benzena.



Lokalizovana i delokalizovana veza

Benzen se sastoji od šest sp^2 hibridizovanih atoma ugljenika (koji čine šestočlani prsten) i šest atoma vodonika. Po jedna sp^2 hibridna orbitala svakog ugljenika gradi σ vezu sa atomom vodonika. Preostale dve sp^2 hibridne orbitale grade σ veze između atoma ugljenika u šestočlanom prstenu. Sve ove veze su lokalizovane

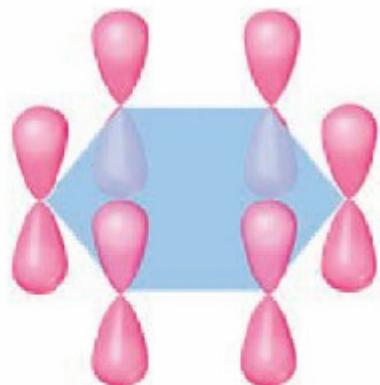


(a) σ bonds

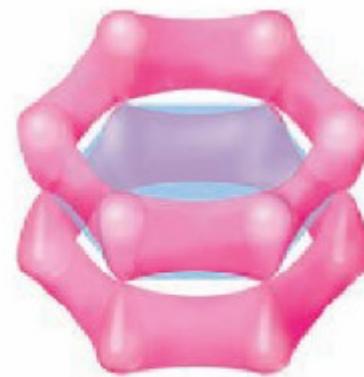
Lokalizovana i delokalizovana veza

Ostala nam je još jedna nehibridizovana polupopunjena 2p orbitala na svakom atomu ugljenika koja je orijentisana normalno na ravan prstena.

Tih šest p orbitala se međusobno preklapaju (svaka sa dve sa susednih C atoma) dajući jedan veliki oblak elektronske gustine iznad i ispod ravni prstena. Elektroni (svih šest) mogu slobodno da se kreću u krug oko celog prstena.



(b) 2p atomic orbitals



(c) Delocalized π bonds

Lokalizovana i delokalizovana veza

Za ovu vezu ne možemo reći da je lokalizovana između dva atoma već je ona delokalizovana između šest ugljenikovih atoma molekula benzena.

Delokalizacija je i energetski fenomen; molekuli sa delokalizovanim vezama su znatno stabilniji od molekula sa isključivo lokalizovanim vezama.



(b) Localized π bonds

Nestabilan molekul



(c) Delocalized π bonds

Veoma stabilan molekul

Molekulske orbitale

Teorija velentne veze super radi pri određivanju geometrije molekula ali ne može da objasni mnoge osobine molekula kao što su boja, pobuđena stanja, elektronski spektri...

Molekulska orbitalna teorija – takođe model, zasniva se na kvantno-mehaničkom pristupu i rešavanju Šredingerove jednačine.

Elektroni u molekulu su opisani specifičnim talasnim funkcijama koje se zovu MOLEKULSKE ORBITALE (MO).

Molekulske orbitale su dosta slične atomskim orbitalama; svaka može da primi samo po dva elektrona različitog spina, imaju energiju koja se može izračunati, molekulska orbitala se može prikazati kao kontura koja obuhvata prostor u kome je verovatnoća nalaženja elektrona 90%...

Molekulske orbitale – moleku H_2

Rekli smo da veza u molekulu H_2 nastaje preklapanjem dve 1s atomske orbitale dva atoma vodonika.

MO teorija proširuje ovu ideju i tvrdi da:

- **Preklapajem atomskih orbitala nastaju molekulske orbitale**
- **Kad god se dve atomske orbitale preklapaju nastaju dve molekulske orbitale.** (kad se preklapaju četiri atomske orbitale nastaju četiri molekulske orbitale)

Od dve molekulske orbitale nastale preklapanjem 1s atomskih orbitala atoma vodonika jedna MO je niže energije a druga MO je više energije.

Ovo je samo matematička posledica linearног kombinovanja atomskih orbitala.

Molekulske orbitale – moleku H_2

Ovo je samo matematička posledica linearnog kombinovanja atomskih orbitala.

Zapamtite – orbitale su talasne funkcije Ψ . Ove lepe sličice na slajdovima su samo grafička reprezentacija tih talasnih funkcija. Kada kažemo da se orbitale preklapaju tada samo dolazi do kombinovanja tih talasnih funkcija atomskih orbitala.

Šta su funkcije i kako se funkcije mogu kombinovati?

Jedan od načina kombinovanja funkcija je da ih saberemo ili oduzmemosmo. Tada dobijamo dve nove funkcije koje izgledaju potpuno drugačije od funkcija koje smo sabirali tj oduzimali

$$\Psi_1 = \Psi_{1sA} + \Psi_{1sB}$$

$$\Psi_2 = \Psi_{1sA} - \Psi_{1sB}$$

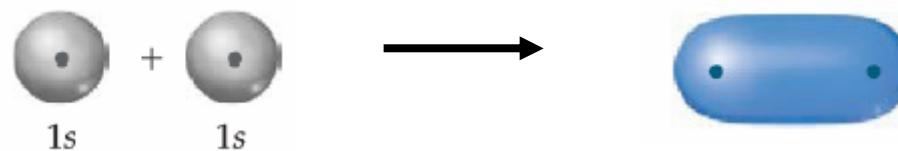
Molekulske orbitale – moleku H₂

$$\Psi_1 = \Psi_{1sA} + \Psi_{1sB}$$

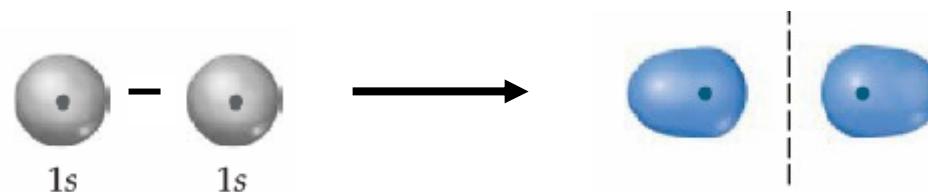
$$\Psi_2 = \Psi_{1sA} - \Psi_{1sB}$$

Ψ_1 i Ψ_2 su nove funkcije koje su nastale kombinovanjem 1s orbitala atoma vodonika. Kako će one izgledati?

$$\Psi_1 = \Psi_{1sA} + \Psi_{1sB}$$



$$\Psi_2 = \Psi_{1sA} - \Psi_{1sB}$$



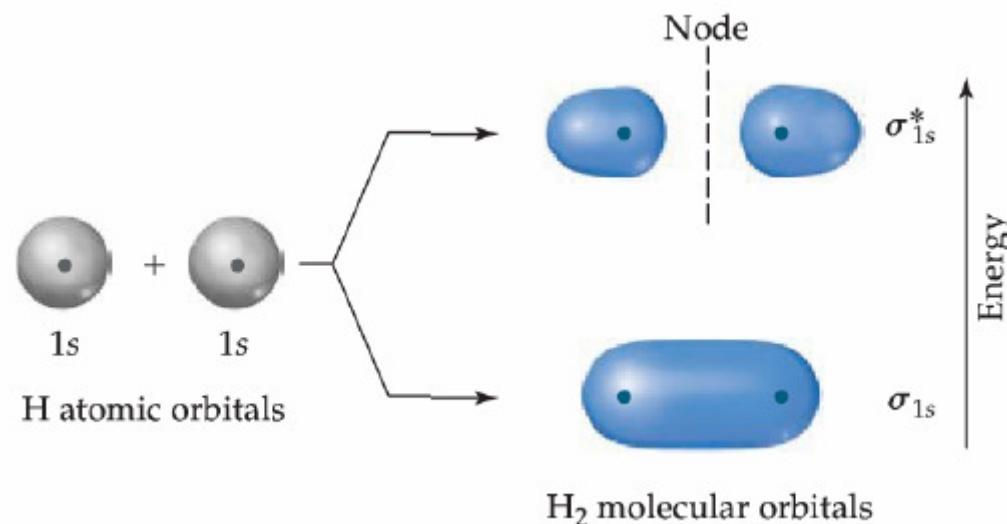
Molekulske orbitale – moleku H_2

Ako sada za svaku od novodobijenih orbitala (Ψ_1 i Ψ_2) rešimo Šredingerovu jednačinu da bismo dobili energije elektrona u tim orbitalama $H\Psi_1 = E_1\Psi_1$

$$H\Psi_2 = E_2\Psi_2$$

Dobićemo da je E_1 znatno niža od E_2 . Takođe E_1 će biti niža i od energije koju je elektron imao kada se nalazio u $1s$ atomskoj orbitali atoma vodonika.

Ovo ima logike jer se u Ψ_1 elektron nalazi pod privlačnim uticajem dva jezgra

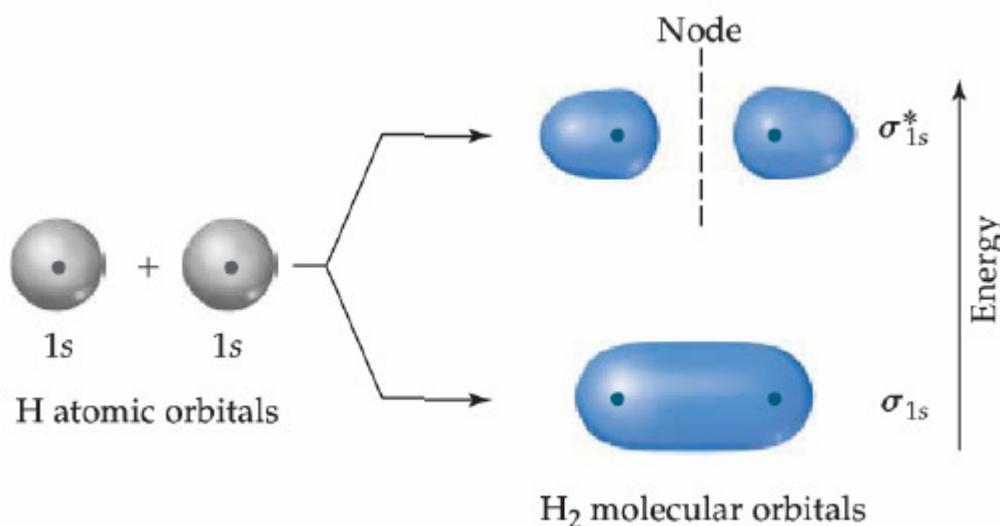


Molekulske orbitale – moleku H_2

Samim tim možemo zaključiti da će elektronima biti “bolje” u molekulskoj orbitali Ψ_1 nego u 1s atomskim orbitalama.

Zato se Ψ_1 molekulska orbitala zove još i **vezivna molekulska orbitala**. Ova orbitala je “odgovorna” za postojanje veze izmeđa dva atoma vodonika.

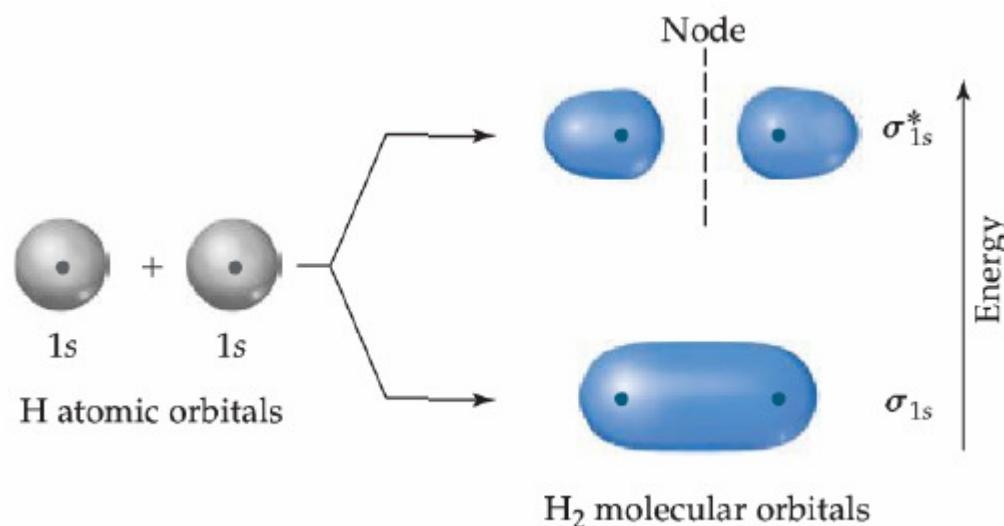
Energija elektrona koji se nalazi u Ψ_2 molekulskoj orbitali će biti veća od energije koju je imao kada se nalazio u 1s atomskoj orbitali vodonika.



Molekulske orbitale – moleku H_2

I ovo ima smisla jer su elektroni u Ψ_2 pomereni od jezgra vodonikovih atoma.

Očigledno je da svaki elektron koji se nađe u Ψ_2 će "navijati" da se prekine veza između dva vodonikova atoma i da se vrati u $1s$ atomsku orbitalu gde mu je niža energija. Zato se Ψ_2 molekulska orbitala naziva i **antivezivna molekulska orbitala** jer svaki elektron u njoj teži da prekine vezu između dva atoma.

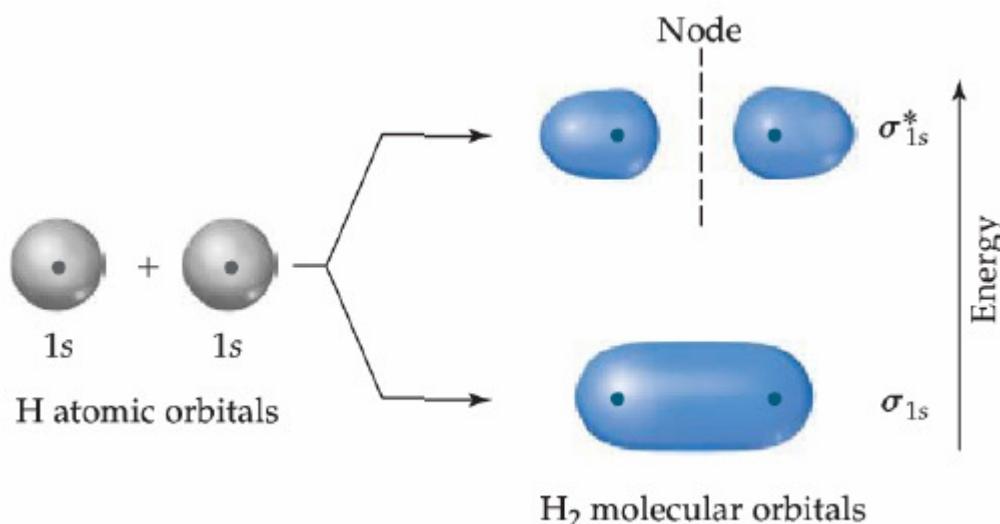


Molekulske orbitale – moleku H_2

Oznake molekulskeih orbitala

Veza između atoma vodonika u molekulu H_2 je σ veza pa se i molekulske orbitale koje učestvuju u sigma vezi zovu σ orbitale.

Vezivna molekulska orbitala Ψ_1 se obeležava kao σ_{1s} a antivezivna molekulska orbitala Ψ_2 kao σ^*_{1s} . * ukazuje da je orbitala antivezivna a 1s u indeksu ukazuje da je ta molekulska orbitala nastala preklapanjem 1s atomskih orbitala.

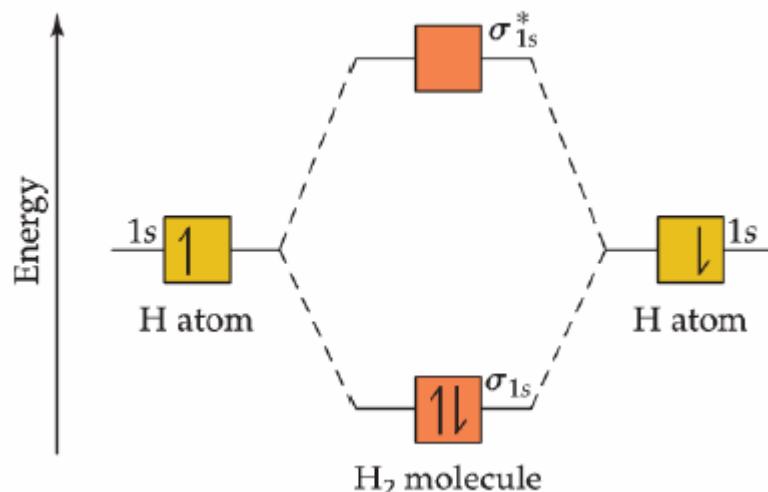


Molekulske orbitale – molekulsko orbitalni dijagrami

Sve ovo se mnogo lepše i preglednije prikazuje molekulsko orbitalnim dijagramima.

Visina orbitale na dijagramu pokazuje njenu energiju (što je orbitala više na dijagramu i energija joj je viša)

Sa leve i desne strane dijagraama su prikazane atomaske orbitale koje čine vezu a usredini su prikazane molekulske orbitale – obratite pažnju na oznake – atomske orbitale su označene kao $1s$ a molekulske kao σ_{1s}



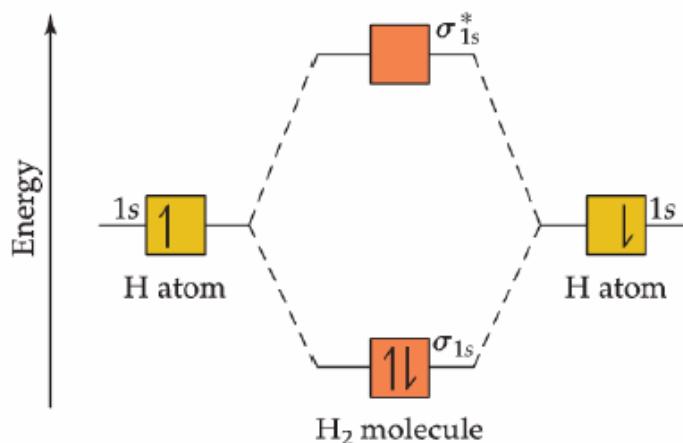
Molekulske orbitale – molekulski orbitalni dijagrami

U svaku molekulsku orbitalu mogu da stanu dva elektrona suprotnog spina (Paulijev princip).

Svaki od H atoma ima po jedan elektron pa će molekul H_2 imati dva elektrona. Ta dva elektrona se smeštaju u nižu molekulsku orbitalu – to je vezivna σ_{1s} MO.

Elektroni koji se nalaze u vezivnoj MO se zovu vezivni elektroni

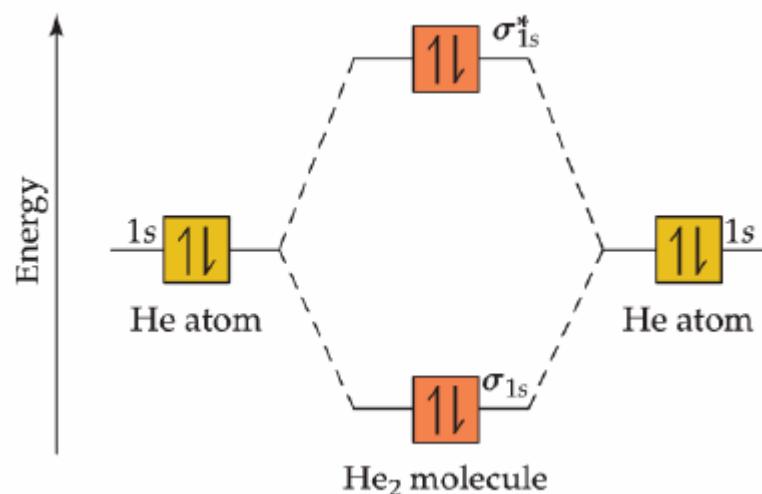
Pošto je energija elektrona u σ_{1s} MO niža nego da su u 1s atomskim orbitalama atoma vodonika, molekul H_2 može da postoji i biće stabilniji nego dva nevezana H atoma



Molekulske orbitale – molekulsko orbitalni dijagrami

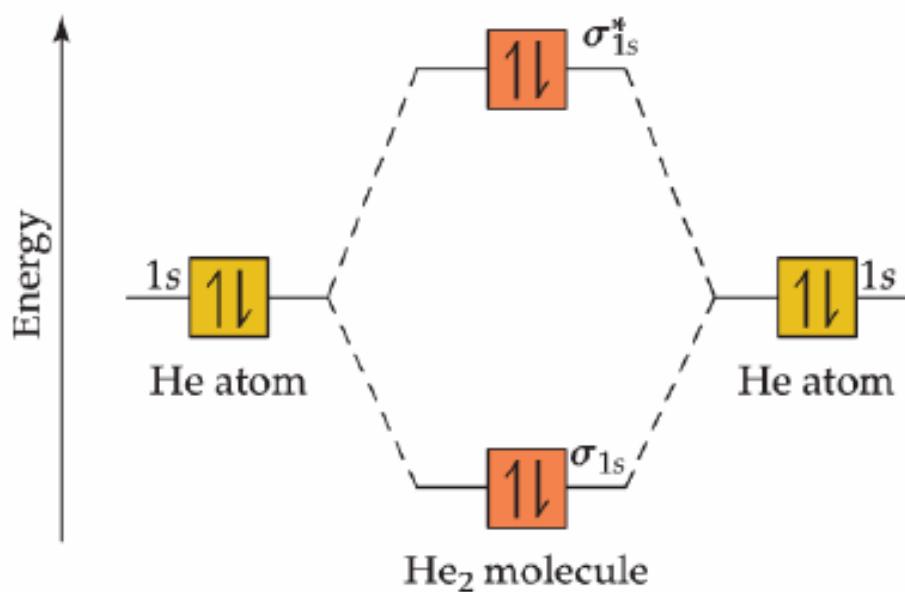
Molekul He_2 ima četiri elektrona. Dva elektrona će popunjavati vezivnu σ_{1s} MO a druga dva antivezivnu σ^*_{1s} MO.

Snižavanje energije koje se dobilo spuštanjem dva elektrona iz atomske 1s orbitale u vezivnu molekulsku σ_{1s} orbitalu je nadoknađeno rastom energije elektrona koji su iz atomske 1s orbitale prešli u antivezivnu molekulsku σ^*_{1s} orbitalu. U stvari elektroni u antivezivnim orbitalama nešto malo više destabilizuju molekul nego što elektroni u vezivnim stabilizuju pa molekul He_2 ne može da postoji.



Molekulske orbitale – molekulsko orbitalni dijagrami

Tačnije energetski je povoljnije da postoje dva nevezana atoma helijuma nego molekul He_2 . Zato nijedno eksperimentalno istraživanje nije otkrilo He_2 molekul.



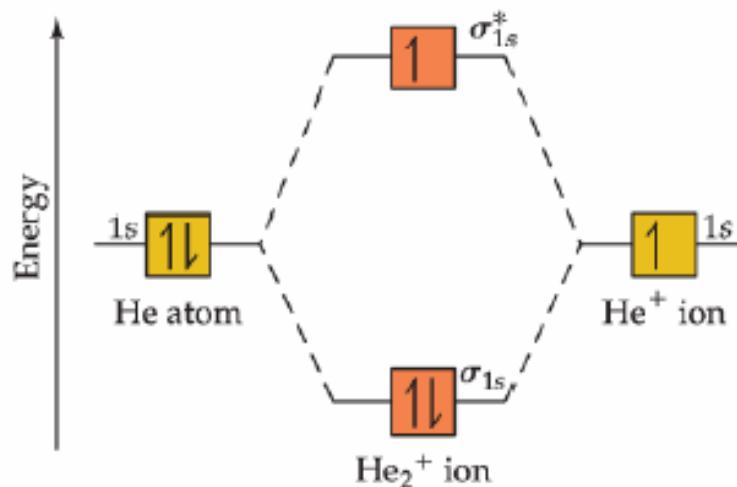
Red veze

Energija kovalentne veze se po MO teoriji može izraziti i redom veze

$$\text{red veze} = \frac{\text{broj vezivnih elektrona} - \text{broj antivezivnih elektrona}}{2}$$

Ako je red veze 1 – prosta veza, 2 – dvostruka veza, 3 – trostruka veza.

Red veze može da ima i polucele vrednosti kao $\frac{1}{2}, 1.5, 2.5\dots$



MO dijagrami dvoatomnih molekula elemenata druge periode

Pravila za crtanje MO dijagrama:

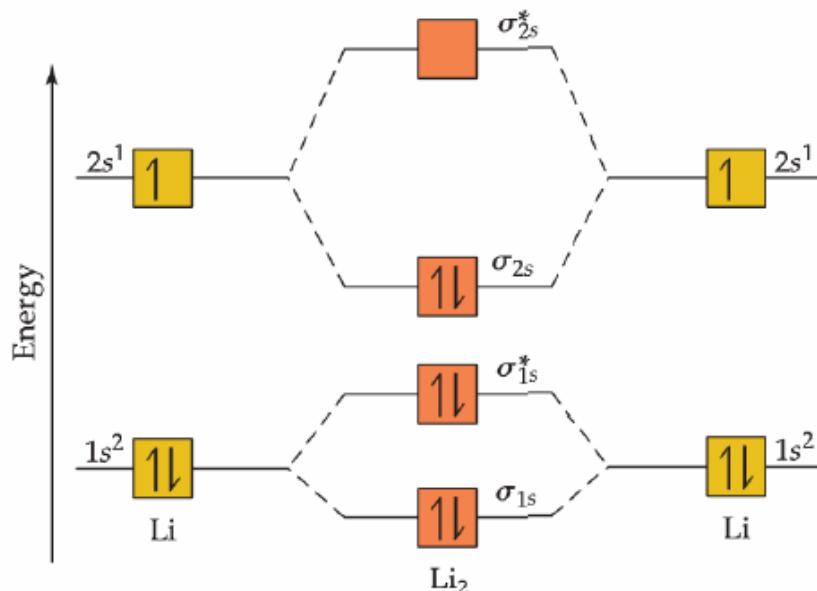
1. Broj nastalih MO mora biti jednak broju kombinovanih atomskih orbitala
2. Da bi se atomske orbitale mogle kombinovati moraju biti bliskih energija i moraju imati odgovarajuću simetriju
3. Efikasnost kombinovanja atomskih orbitala je proporcionalna njihovom prekapanju – što se bolje preklapaju vezivna MO će imati nižu energiju a antivezivna MO višu
4. Svaka MO može da primi maksimalno dva elektrona suprotnih spinova
5. Ako su dve ili više MO degenerisane (imaju iste energije) popunjavaće se u skladu sa Hundovim pravilom

MO dijagrami dvoatomnih molekula elemenata druge periode

Li_2 pronađen u parama litijuma na 1342°C

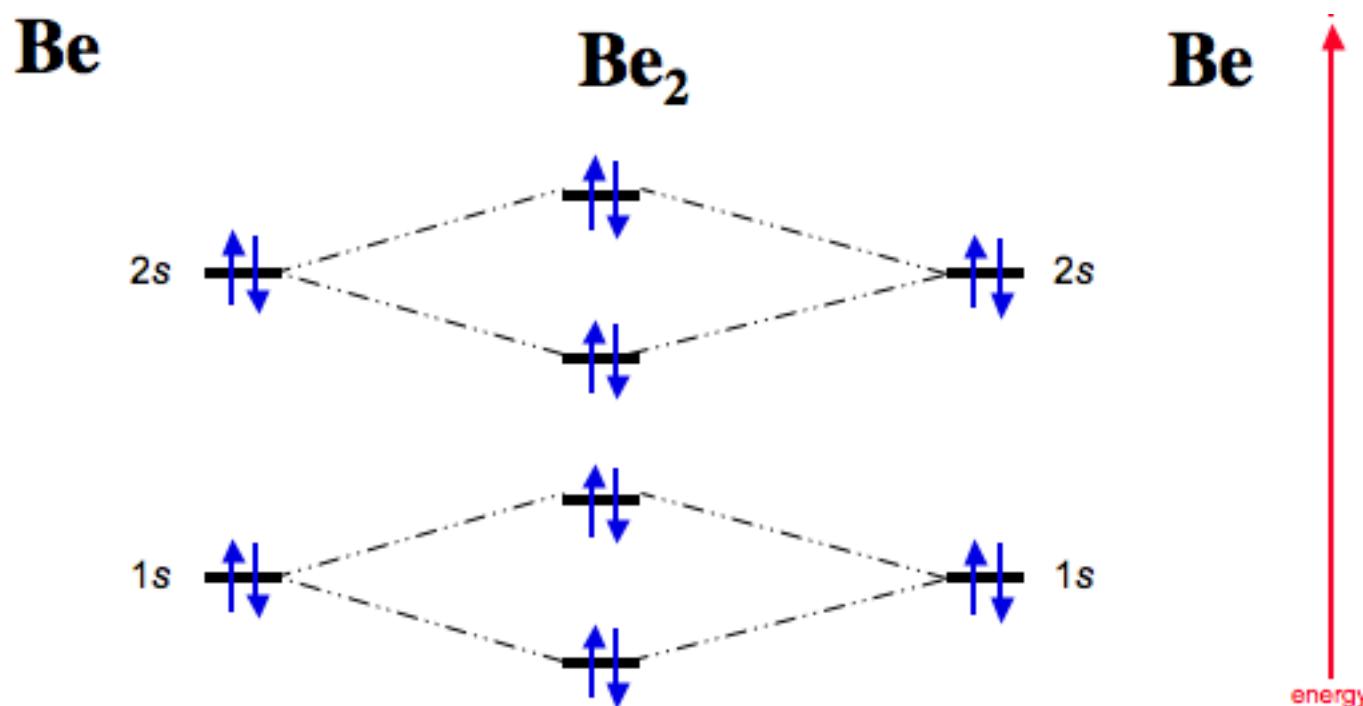
1s atomske orbitale ne interaguju sa 2s atomskim orbitalama zbog velike razlike u energiji (pravilo 2).

2s se međusobno bolje preklapaju nego 1s jer su dalje od jezgra i zato je razmak između σ_{2s} i σ^*_{2s} veći nego između σ_{1s} i σ^*_{1s} (pravilo 3).



MO dijagrami dvoatomnih molekula elemenata druge periode

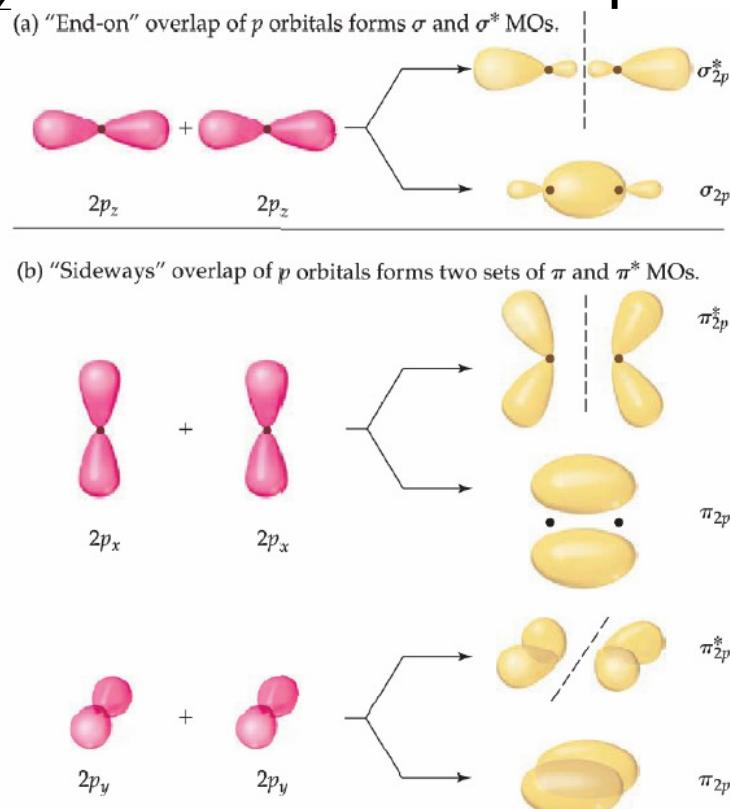
Be_2 nije pronađen.



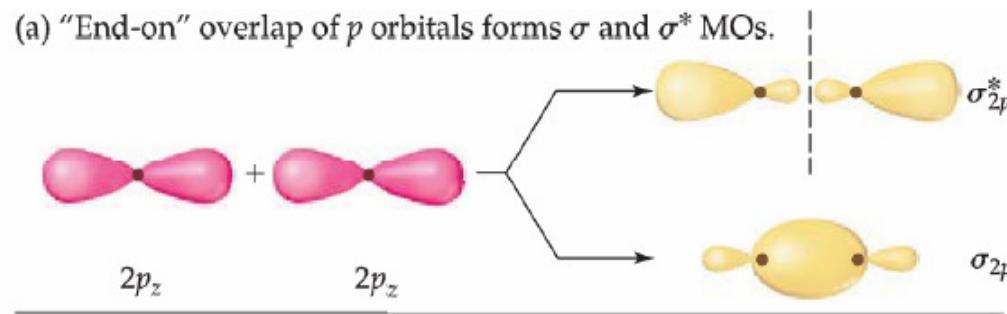
MO dijagrami dvoatomnih molekula elemenata druge periode

2p atomske orbitale se mogu preklapati čeono (tada nastaju vezivna σ i antivezivna σ^* MO) i bočno (tada nastaju vezivna π i antivezivna π^* MO)

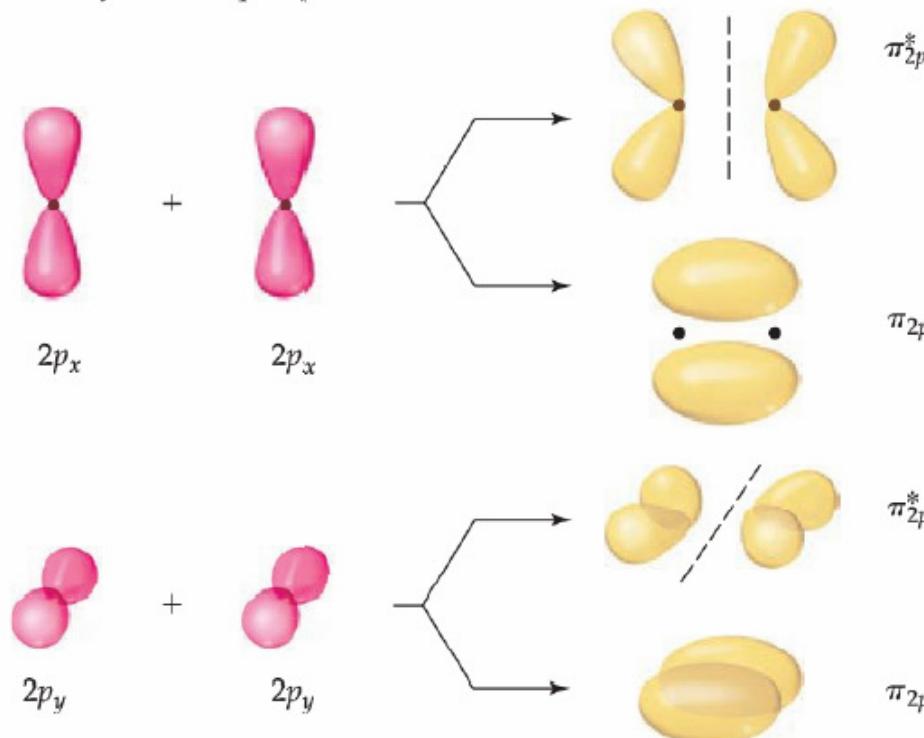
Uvek se uzima da jezgra molekula leže na z osi koordinatnog sistema tako da će se $2p_z$ orbitale uvek čeno preklapati a $2p_x$ i $2p_y$ bočno.



MO dijagrami dvoatomnih molekula elemenata druge periode

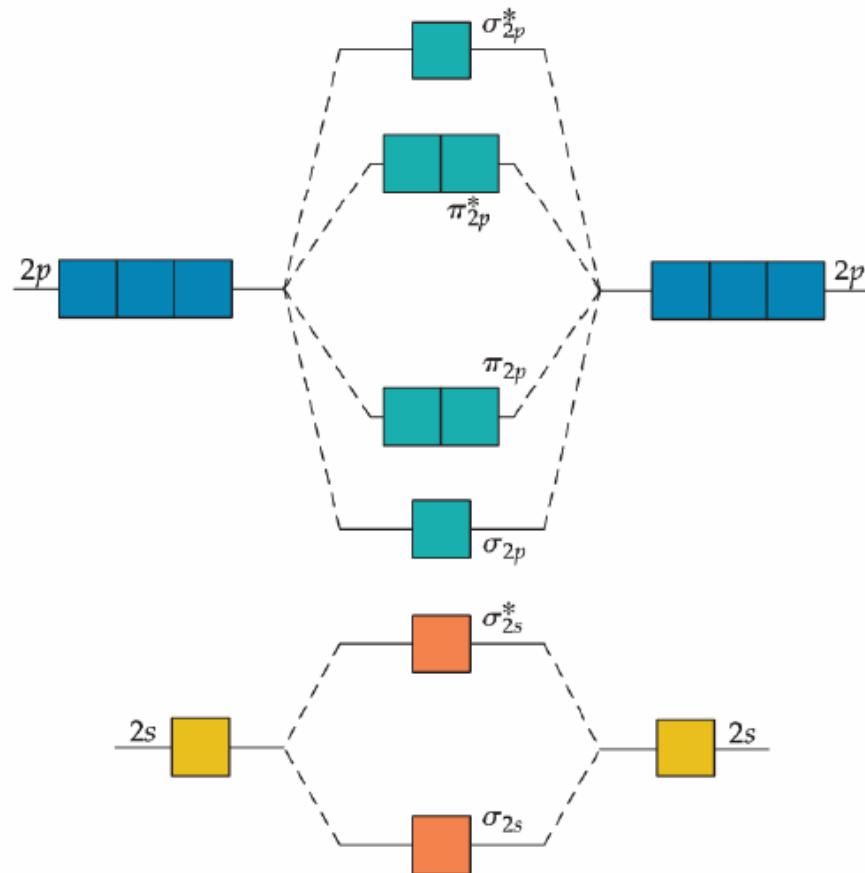


(b) "Sideways" overlap of p orbitals forms two sets of π and π^* MOs.



MO dijagrami dvoatomnih molekula elemenata druge periode

Pošto je čeono preklapanje "jače" od bočnog preklapanja tada se očekuje da će vezivna σ_{2p} MO biti niže energije od vezivnih π_{2p} MO kao i da će antivezivna σ^*_{2p} MO biti niže energije od antivezivnih π^*_{2p} MO (pravilo 3).



MO dijagrami dvoatomnih molekula elemenata druge periode

Ali kod B_2 , C_2 i N_2 vezivne π_{2p} orbitale se nalaze ispod vezivne σ_{2p} orbitale. Razlog za to je mešanje između $2s$ i $2p_z$ orbitala kod B, C i N (manja razlika u energiji između njih)

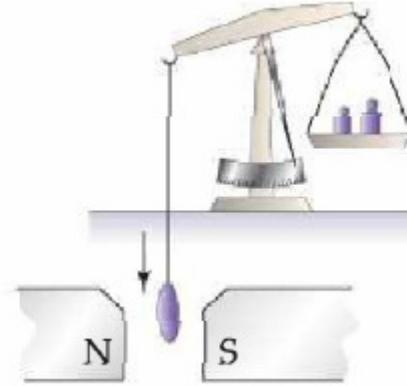
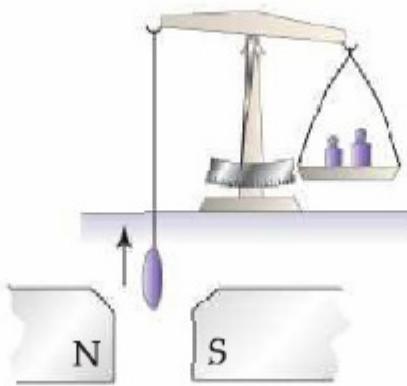
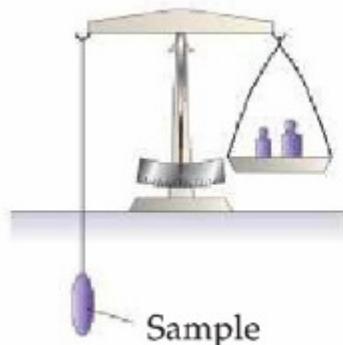
	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2	Ne_2
σ_{2p}^*	□	□	□	□	□	1↓
π_{2p}^*	□ □	□ □	□ □	1 1	1↓ 1↓	1↓ 1↓
σ_{2p}	□	□	1↓	1↓ 1↓	1↓ 1↓	1↓ 1↓
π_{2p}	1 1	1↓ 1↓	1↓ 1↓	1↓ 1↓	1↓ 1↓	1↓ 1↓
σ_{2s}^*	1↓	1↓	1↓	1↓	1↓	1↓
σ_{2s}	1↓	1↓	1↓	1↓	1↓	1↓

Elektronska konfiguracija i osobine molekula

Paramagnetizam i dijamagnetizam.

Molekuli koji imaju jedan ili više nesparenih elektrona će biti privućeni magnetnim poljem. Što je više nesparenih elektrona molekul će biti jače privučen. Takvi molekuli se zovu paramagnetični molekuli

Molekuli u kojima su svi elektroni spareni će biti odbijeni od strane magnetnog polja (veoma slabo) i takvi molekuli se zovu dijamagnetični molekuli



dijamagnetična supstanca

paramagnetična supstanca

Elektronska konfiguracija i osobine molekula

Large 2s–2p interaction			Small 2s–2p interaction			
B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂	Ne ₂	
σ_{2p}^*						
π_{2p}^*						
σ_{2p}						
π_{2p}						
σ_{2s}^*						
σ_{2s}						
Bond order	1	2	3	2	1	0
Bond enthalpy (kJ/mol)	290	620	941	495	155	—
Bond length (Å)	1.59	1.31	1.10	1.21	1.43	—
Magnetic behavior	Paramagnetic	Diamagnetic	Diamagnetic	Paramagnetic	Diamagnetic	—

Elektronska konfiguracija i osobine molekula

Molekul O_2 ima kratku vezu i veliku negativnu entalpiju veze ali je paramagnetičan. Luisova formula može da objasni kratku i jaku vezu ali ne i paramagnetizam (svi elektroni su spareni)

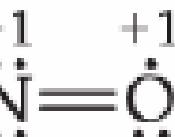


MO dijagram O_2 molekula ukazuje na jaku vezu (red veze=2) ali i objašnjava paramagnetne osobine molekula O_2 preko dva nesparena elektrona u π_{2p}^* orbitalama

O_2
σ_{2p}^*
π_{2p}^*
π_{2p}
σ_{2p}
σ_{2s}^*
σ_{2s}

Heteronuklearni dvoatomni molekuli

Molekul NO je veoma bitan molekul u biohemiji. Ima neparan broj valentnih elektrona (11). Mogu se nacrtati dve Luisove formule, od kojih leva ima formalna naelektrisanja N i O atoma nula a desna -1 i +1.



U obe Luisove strukture postoji dvosruka veza između N i O. Međutim eksperimentalna merenja su pokazala da je veza u NO molekulu kraća nego ostale dvostrukе veze između azota i kiseonika.

Heteronuklearni dvoatomni molekuli

MO dijagram NO molekula pokazuje da se nesparen elektron nalazi u antivezivnoj π_{2p}^* orbitali i kao i da je red veze u ovom molekulu 2.5

