

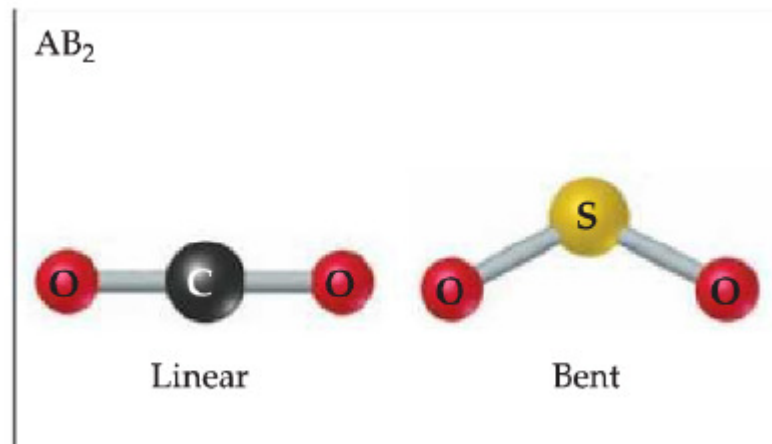
# Geometrija molekula

Lusiove formule su dvodimezione 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<sub>n</sub>** molekula:

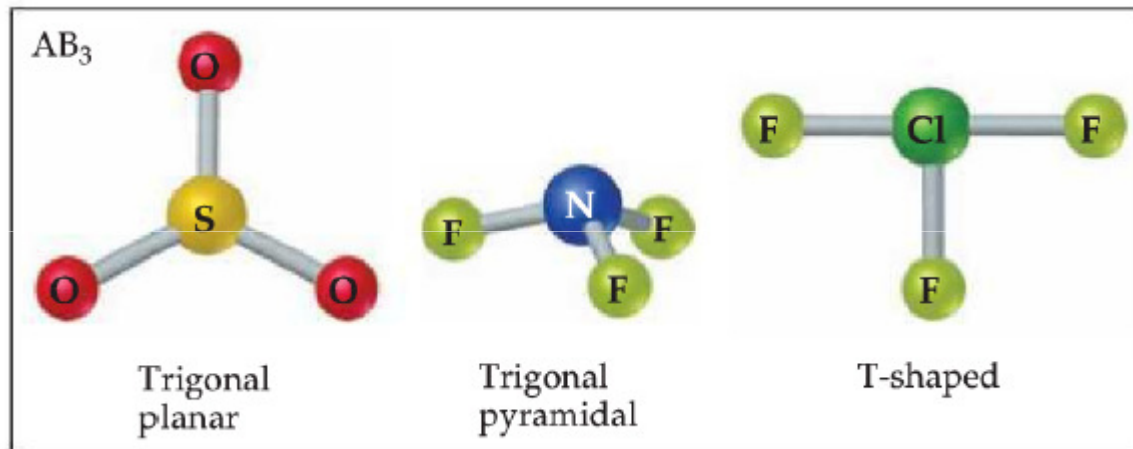
AB<sub>2</sub> molekuli mogu da postoje u linearnoj i savijenoj geometriji



# Geometrija molekula

Geometrija **AB<sub>n</sub>** molekula:

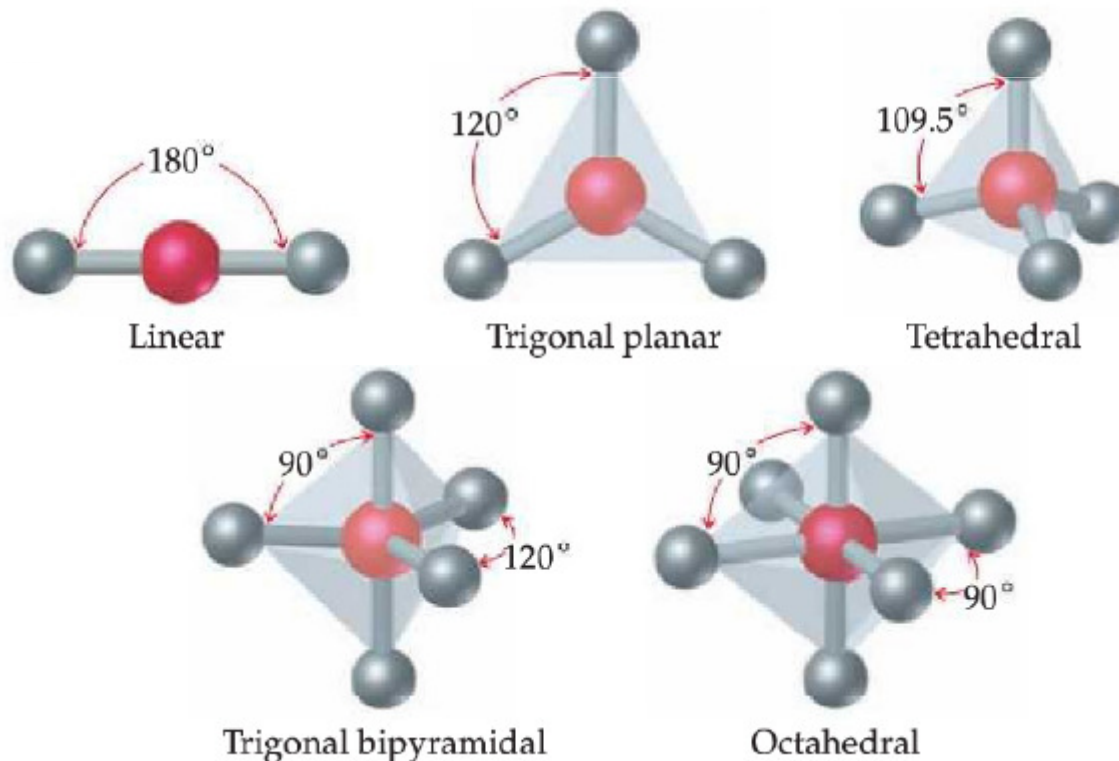
AB<sub>3</sub> molekuli mogu da postoje u trigonalno-planarnoj, trigonalno-piramidalnoj ili u geometriji u obliku slova T



# Geometrija molekula

Geometrija **AB<sub>n</sub>** molekula:

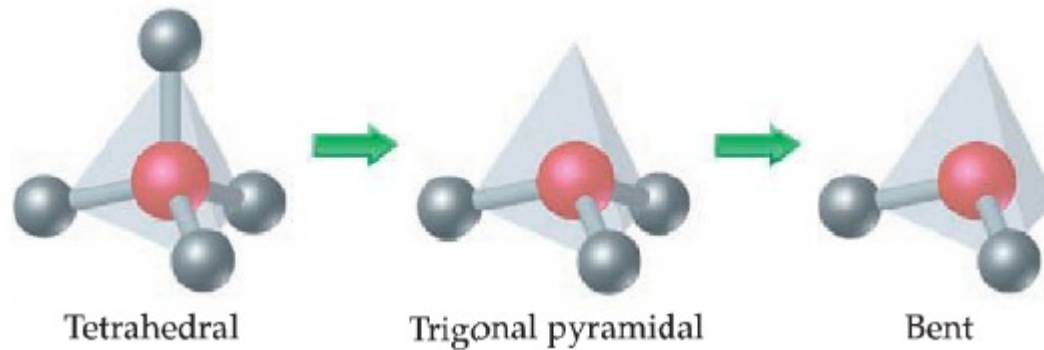
Geometrija svih AB<sub>n</sub> molekula se može izvesti iz jedne od 5 osnovnih geometrijskih struktura koje se sreću u hemiji – linearna, trigonalno-planarna, tetraedarska, trigonalno-bipiramidalna i oktaedarska



# Geometrija molekula

Geometrija **AB<sub>n</sub>** molekula:

Tako se trigonalno-piramidalna (za AB<sub>3</sub>) i savijena (za AB<sub>2</sub>) geometrije izvode iz tetraedarske



# **Geometrija molekula**

Teorije i modeli koji se koriste pri određivanju geometrije nepoznatog molekula

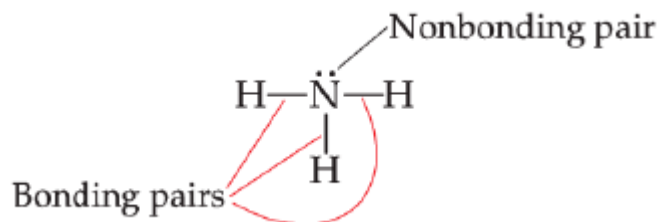
1. VSEPR model (Valence-Shell Electron-Pair Repulsion)
2. Teorija valentne veze
3. Molekulsko-orbitalna teorija (MO teorija)

# VSEPR model

Neki osnovni pojmovi:

Veziivni 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**

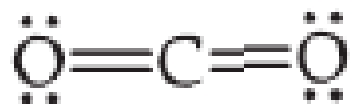




## VSEPR model

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 dvostruke veze u CO<sub>2</sub> molekulu

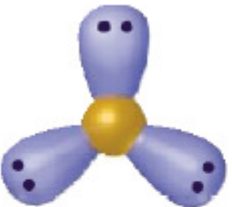
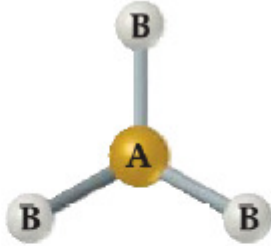
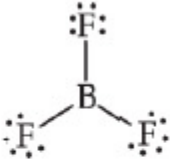
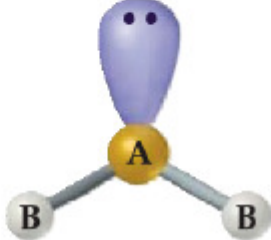
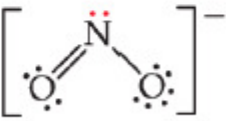


Number of Electron Domains	Electron-Domain Geometry	Bonding Domains	Nonbonding Domains	Molecular Geometry	Example
2	 Linear	2	0	 Linear	$\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}$

# VSEPR model

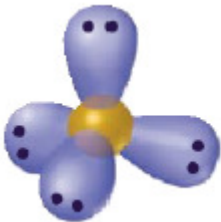
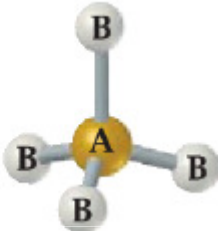
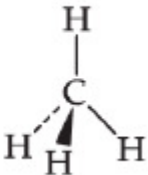
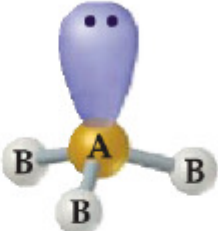
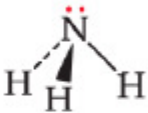
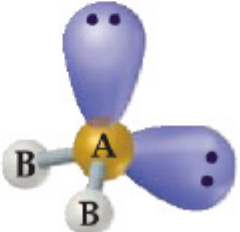

Ako centralni atom ima tri elektronska domena onda će oni biti pod uglom od 120 stepeni u trigonalno-planarnoj geometriji.

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

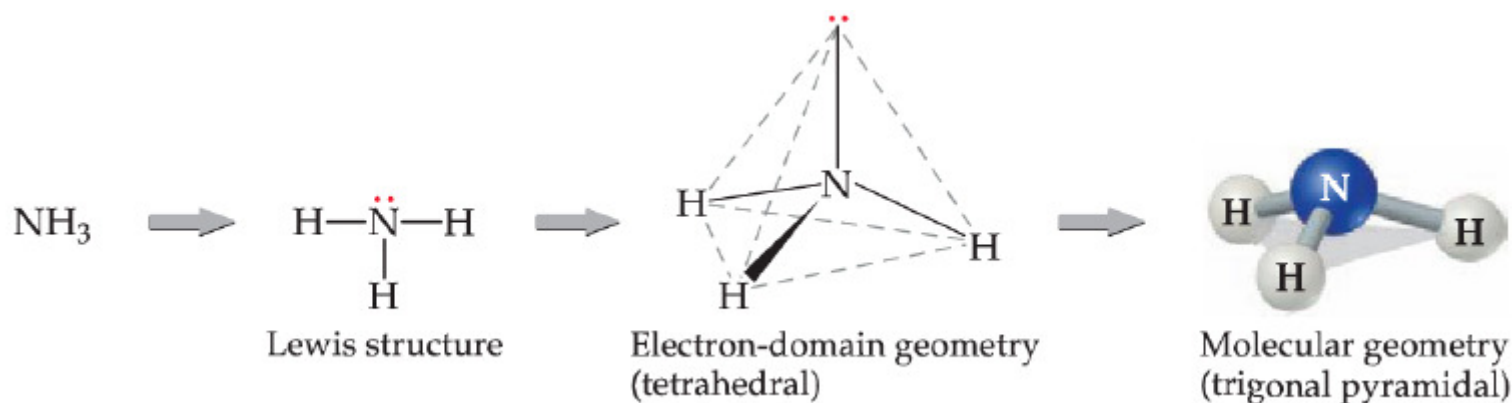
Ako centralni atom ima četiri elektronska domena onda će oni biti pod uglom od 109,5 stepeni u tetraedarskoj geomeriji.

Number of Electron Domains	Electron-Domain Geometry	Bonding Domains	Nonbonding Domains	Molecular Geometry	Example
4	 <p>Tetrahedral</p>	4	0	 <p>Tetrahedral</p>	
		3	1	 <p>Trigonal pyramidal</p>	
		2	2	 <p>Bent</p>	

# VSEPR model

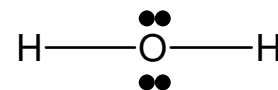
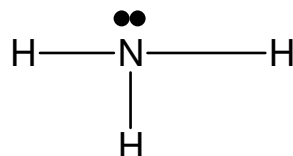
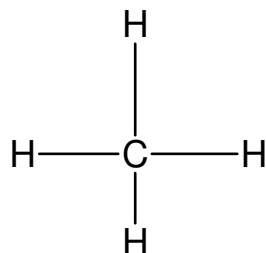
Određivanje geometrije pomoću VSEPR modela:

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  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  i  $\text{H}_2\text{O}$  (ovo su izoelektronski molekuli – imaju isti broj elektrona)



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

$\text{CH}_4$  bi trebao da ima tetraedarsku geometriju sa uglom od 109,5 stepeni između H atoma

$\text{NH}_3$  trigonalno-piramidalnu geometriju sa uglom od 109,5 stepeni između H atoma

$\text{H}_2\text{O}$  iskrivljenu geometriju sa uglom od 109,5 između H atoma

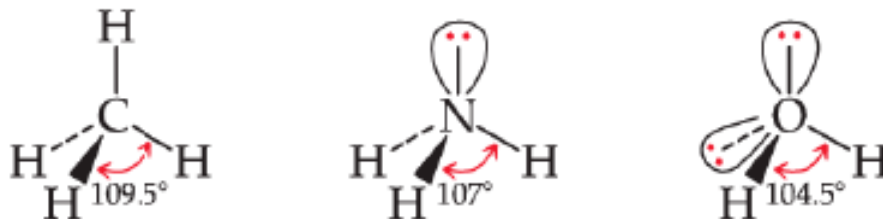
# VSEPR model

Eksperimentalna merenja su pokazala da su geometrije tačno predviđene 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 nevezivnih elektronskih parova je jače nego između vezivnih

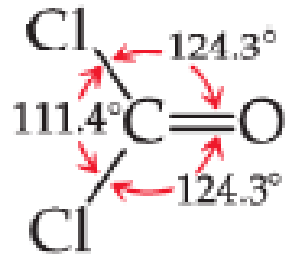
Zbog toga dolazi do približavanja vezivnih elektronskih parova kod amonijaka i vode što se manifestuje smanjenjem ugla



# VSEPR model

np-np > np-vp > vp-vp

Takođe višestruka veza će veoma jako odbijti vezivne elektronske parove pa će geometrija fozgena biti:



## VSEPR model

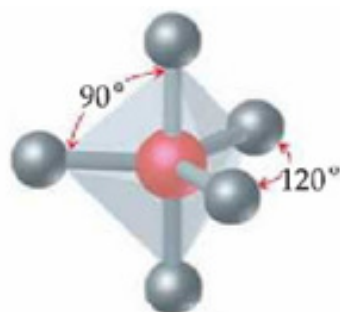
Molekuli sa centralnim atomom koji ima više od četiri elektronska domena

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



Trigonal bipyramidal



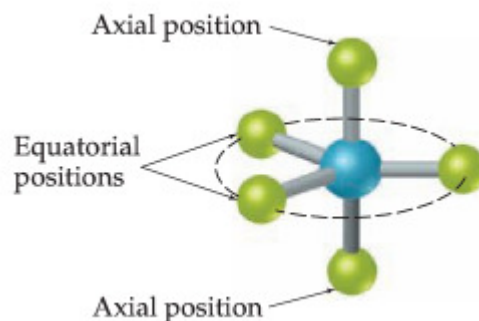
## VSEPR model

U trigonalno-bipiramdalnoj 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

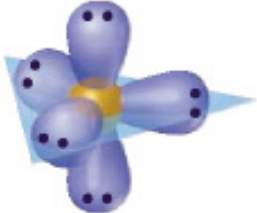

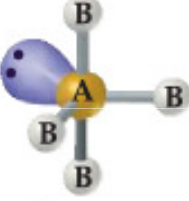
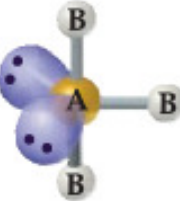
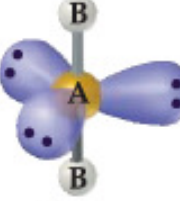


## VSEPR model

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

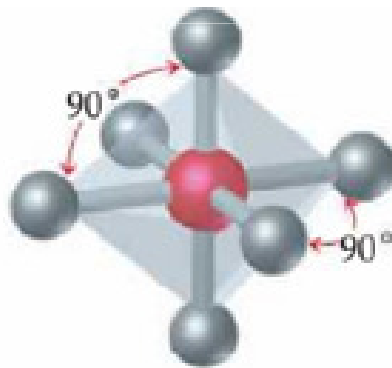
# VSEPR model

Total Electron Domains	Electron-Domain Geometry	Bonding Domains	Nonbonding Domains	Molecular Geometry	Example
5	 <p>Trigonal bipyramidal</p>	5	0	 <p>Trigonal bipyramidal</p>	PCl <sub>5</sub>
		4	1	 <p>Seesaw</p>	SF <sub>4</sub>
		3	2	 <p>T-shaped</p>	ClF <sub>3</sub>
		2	3	 <p>Linear</p>	XeF <sub>2</sub>

# VSEPR model



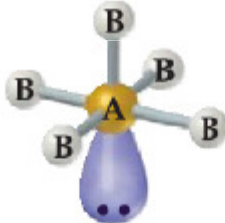
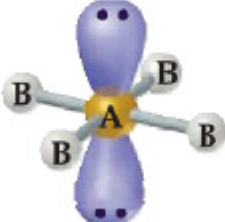
Najstabilniji raspored za šest elektronskih domena oko centralnog atoma je oktaedarski

Svih šest položaja su ekvivalentni



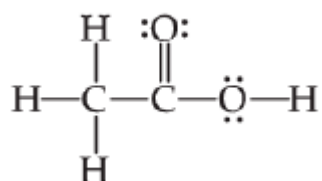
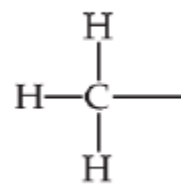
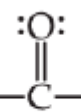
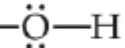
Octahedral

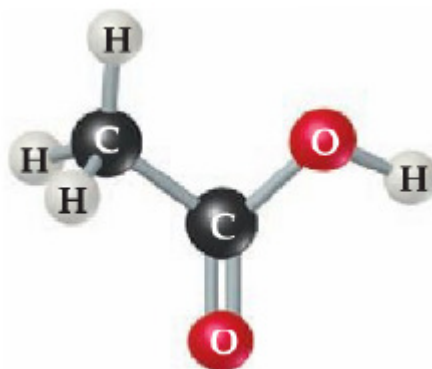
# VSEPR model

Number of Electron Domains	Electron-Domain Geometry	Bonding Domains	Nonbonding Domains	Molecular Geometry	Example
6	 Octahedral	6	0	 Octahedral	$\text{SF}_6$
		5	1	 Square pyramidal	$\text{BrF}_5$
		4	2	 Square planar	$\text{XeF}_4$

# 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

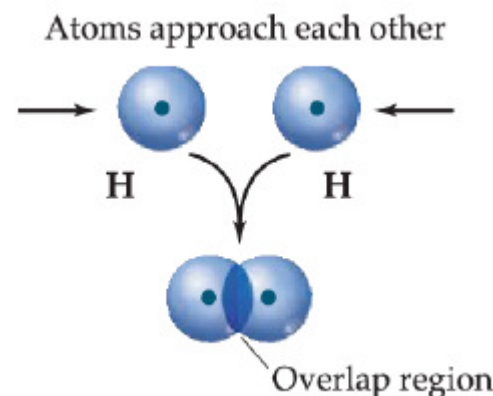
Teorijski, donekle kvantno-mehanički pristup.

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  $\sigma$  (sigma) veza ili bočno i tada nastaje  $\pi$  (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

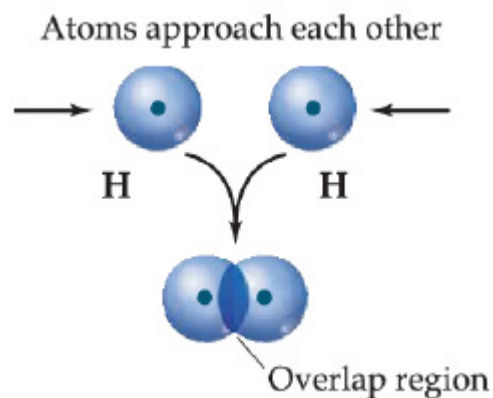
$\sigma$  veza uvek prva nastaje i znatno je jača od  $\pi$  veze



## Teorija valentne veze

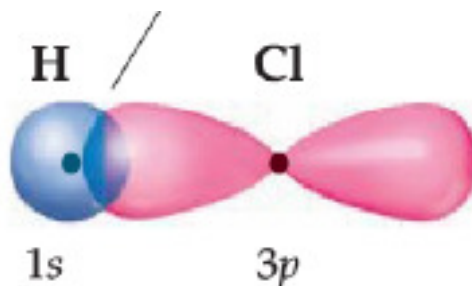
Kod  $H_2$  molekula čeono se preklapa  $1s$  atomska orbitala sa prvog atoma vodonika sa  $1s$  atomskom orbitalom sa drugog atoma vodonika

Dve  $s$  orbitale se uvek čeono preklapaju i daju  $\sigma$  vezu

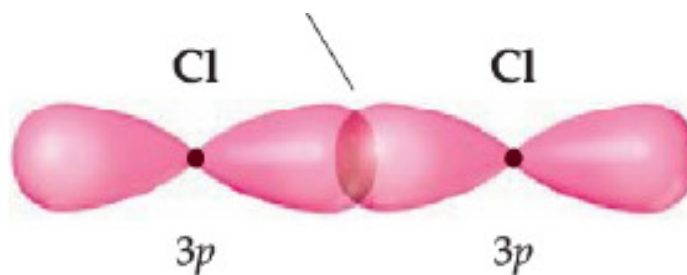


## Teorija valentne veze

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  $\sigma$  vezu



Molekul  $\text{Cl}_2$  – svaki od atoma hlora ima samo po jednu polupopunjenu  $3p$  orbitalu. Dve  $p$  orbitale mogu čeono da se preklope i da daju  $\sigma$  vezu



## Teorija valentne veze - hibridizacija

Teorija valentne veze lepo radi za dvoatomske molekule

Poliatomski molekuli – primer  $\text{H}_2\text{O}$

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  $\text{CH}_4$

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 orbite ne zadovoljavaju neke osnovne postulate kvantne-mehanike i ne mogu biti talasne funkcije u Šredingerovoj jednačini

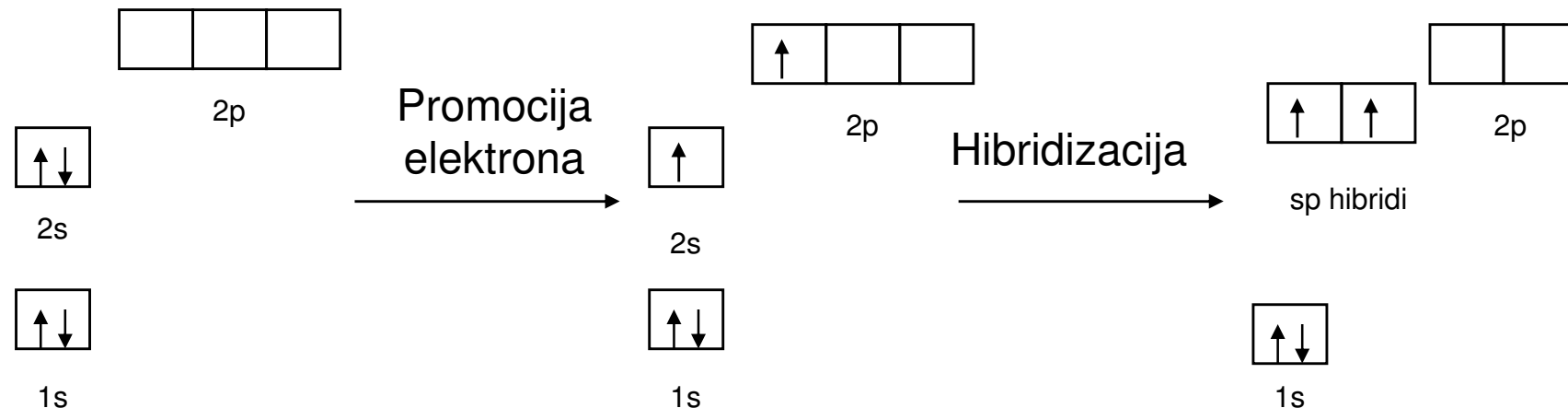
# Teorija valentne veze - hibridizacija

## sp hibridizacija

Molekul  $\text{BF}_2$  je linearan. Elektronska konfiguracija berilijuma je Be:  $1s^2 2s^2$  i on ne može da gradi vezu sa atomima fluora jer nema polpopunjene orbitale.

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

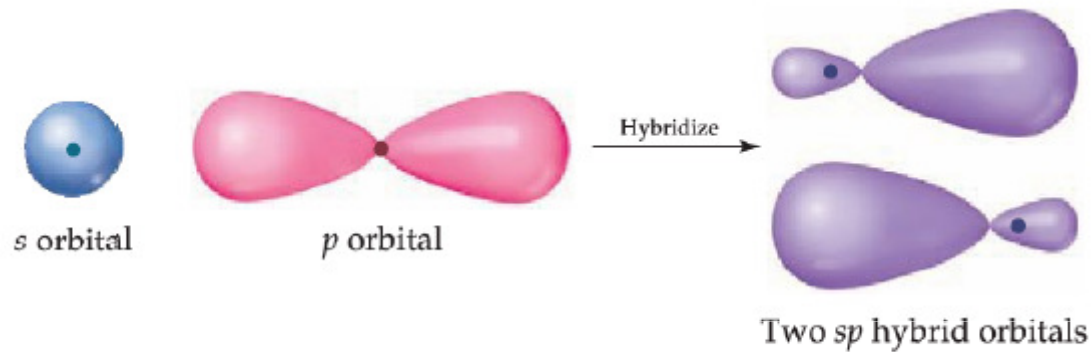
Zatim se  $2s$  i jedna (polupopunjena)  $2p$  orbitala hibridizuju i izjednačavaju po energiji. Preostale dve prazne  $2p$  orbitale berilijuma ostaju nepromenjena



# 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

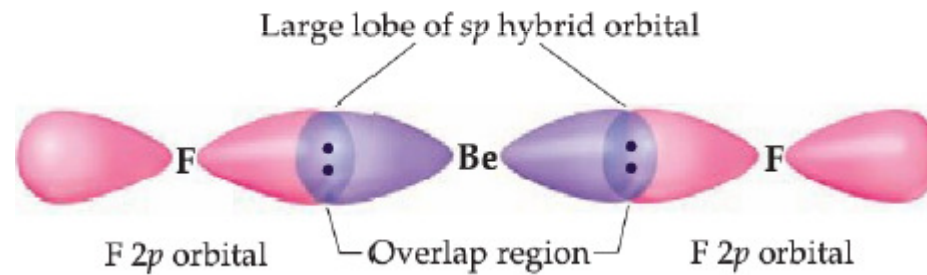


*sp* hybrid orbitals shown together  
(large lobes only)

# Teorija valentne veze - hibridizacija

sp hibridizacija

Ove orbitale sada mogu da se preklapaju sa polupopunjenim  $2p$  orbitalama fluora i da daju linearan molekul  $\text{BeF}_2$

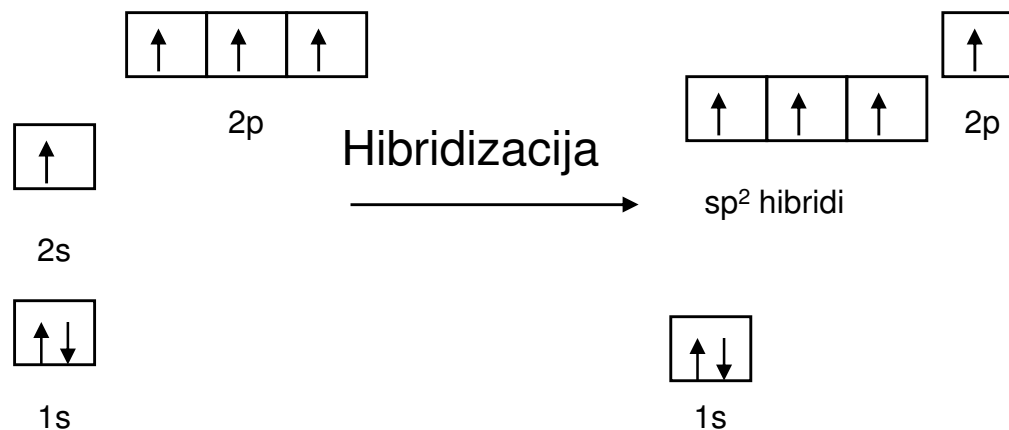


# Teorija valentne veze - hibridizacija

## $sp^2$ 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).

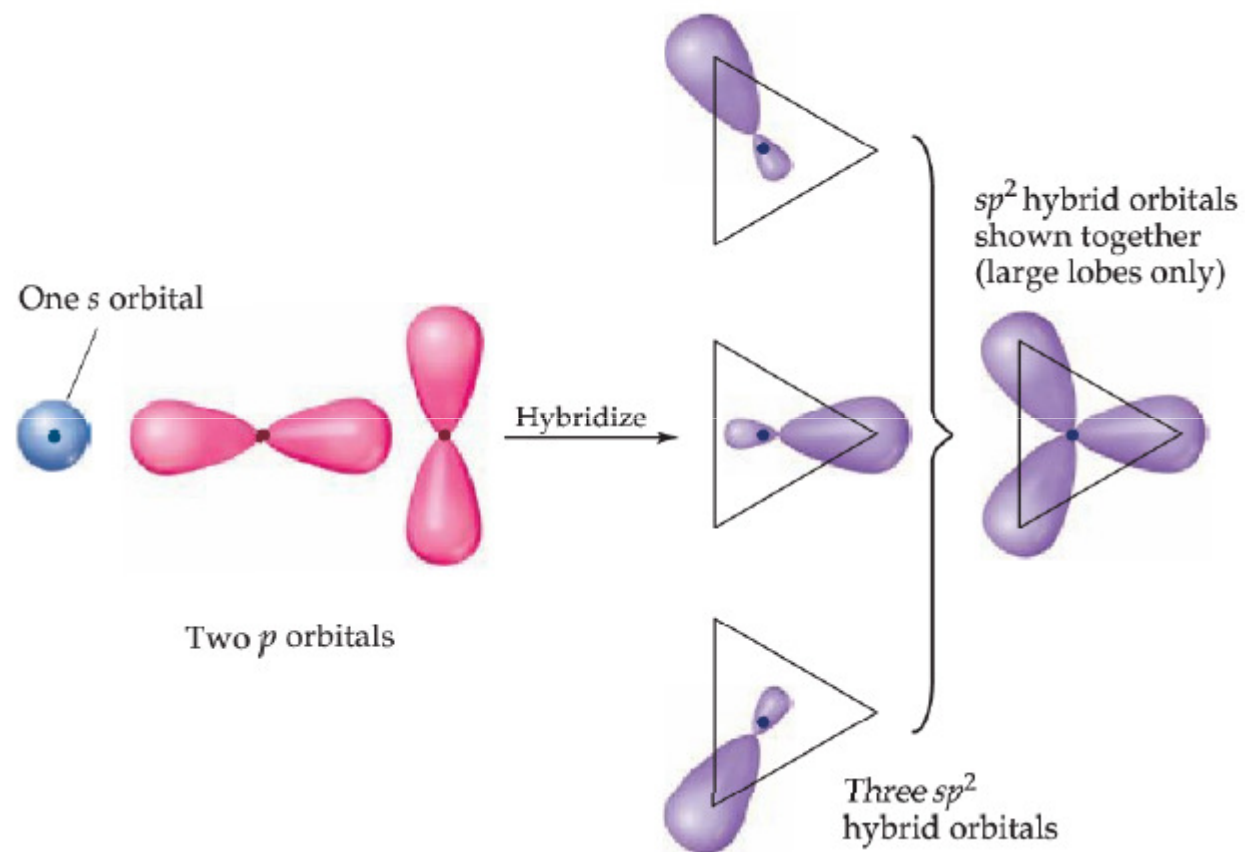
Preostala nehibridizovana  $p$  orbitala stoji pod pravim uglom u odnosu na ravan koju čine tri hibridne orbite





# Teorija valentne veze - hibridizacija

## $sp^2$ hibridizacija

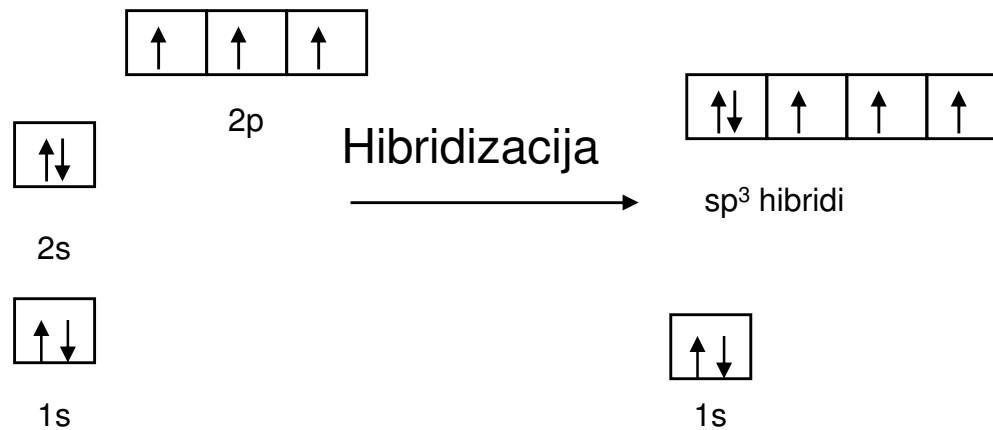


# Teorija valentne veze - hibridizacija

$sp^3$  hibridizacija

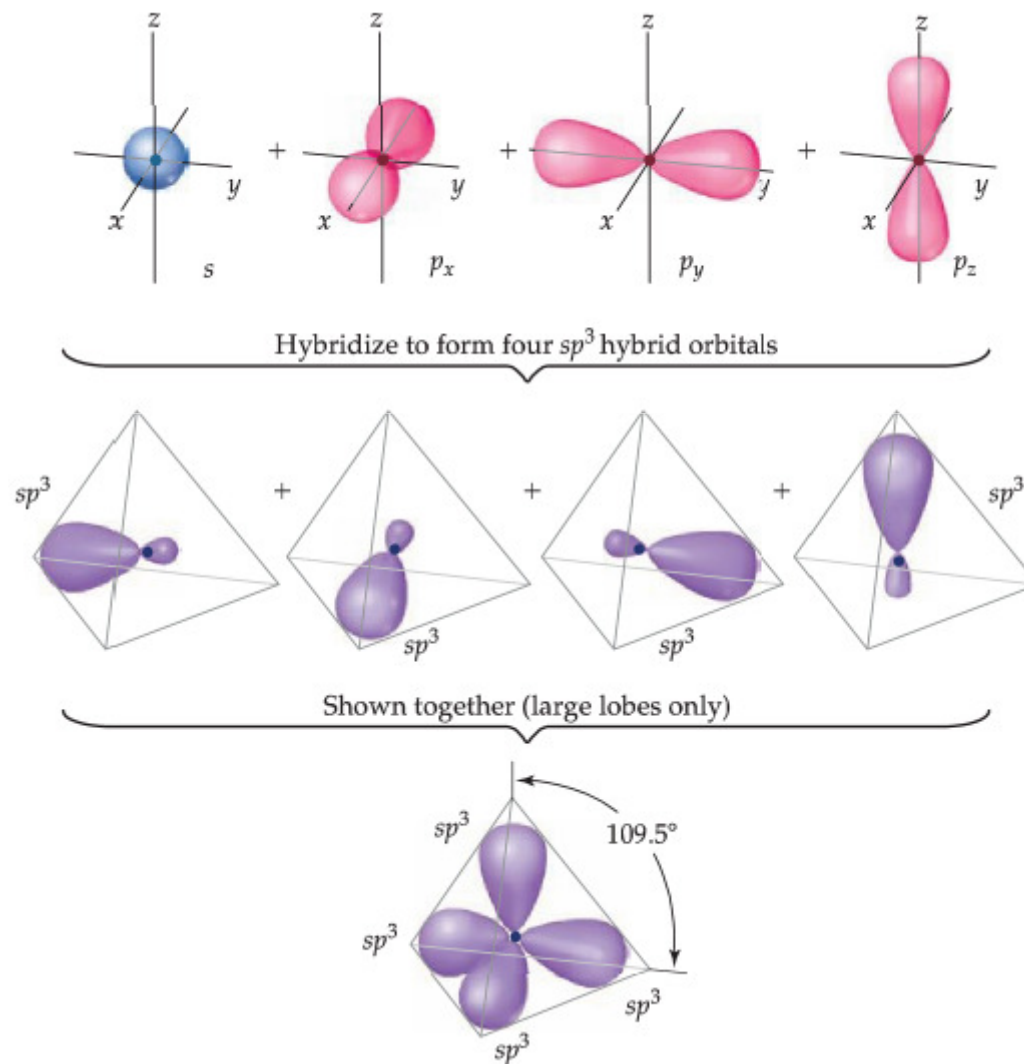
Mešanjem jedne  $s$  i tri  $p$  orbitala nasaju četiri hibridne orbitale  
–  $sp^3$  hibidne orbitale

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



# Teorija valentne veze - hibridizacija

## $sp^3$ hibridizacija



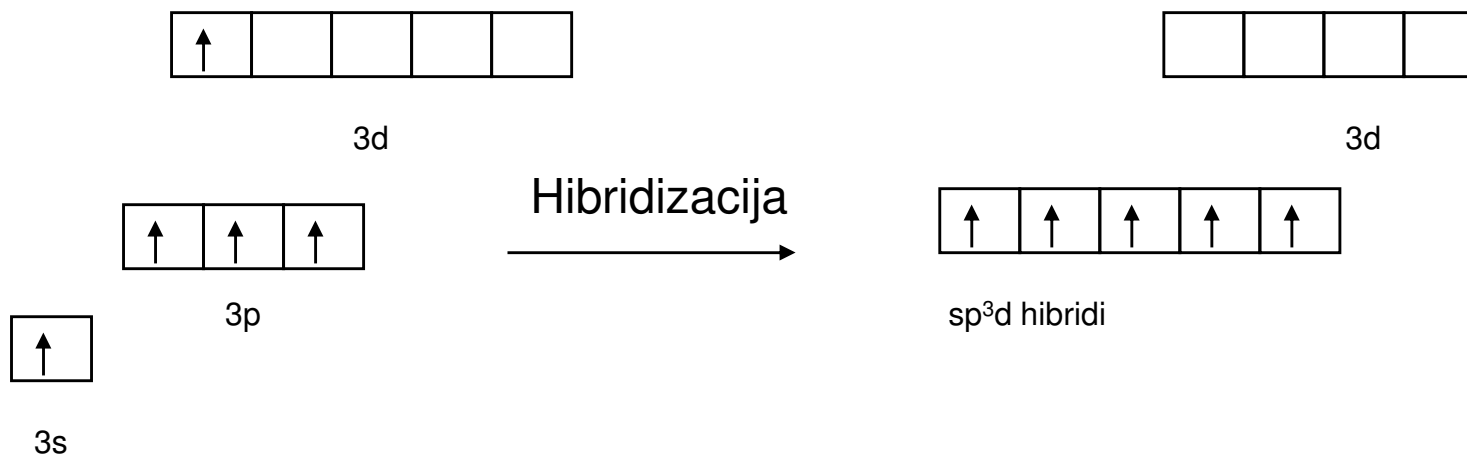
# Teorija valentne veze - hibridizacija

## $sp^3d$ hibridizacija

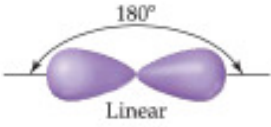
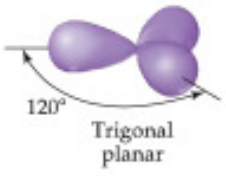
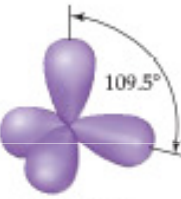
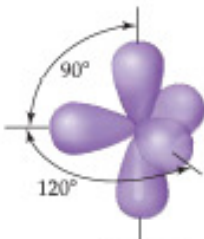
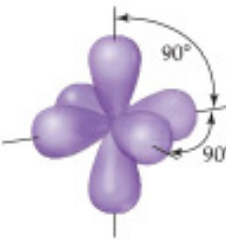
U ovom mešanju orbitala mogu da ušestvuju i  $d$  orbitale (samo za elemente treće i viših perioda)

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

Nehibridizovane  $d$  orbitale zadržavaju svoju energiju i geometriju



# Teorija valentne veze - hibridizacija

Atomic Orbital Set	Hybrid Orbital Set	Geometry	Examples
$s, p$	Two $sp$	 <p>Linear</p>	$\text{BeF}_2, \text{HgCl}_2$
$s, p, p$	Three $sp^2$	 <p>Trigonal planar</p>	$\text{BF}_3, \text{SO}_3$
$s, p, p, p$	Four $sp^3$	 <p>Tetrahedral</p>	$\text{CH}_4, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_4^+$
$s, p, p, p, d$	Five $sp^3d$	 <p>Trigonal bipyramidal</p>	$\text{PF}_5, \text{SF}_4, \text{BrF}_3$
$s, p, p, p, d, d$	Six $sp^3d^2$	 <p>Octahedral</p>	$\text{SF}_6, \text{ClF}_5, \text{XeF}_4, \text{PF}_6^-$

## Teorija valentne veze – višestruke veze

Kada se dva atoma vezuju kovalentno uvek prvo nastaje  $\sigma$  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  $\pi$  veza.

Ovakva veza između dva atoma koje se sastoji iz jedne  $\sigma$  i jedne ili više  $\pi$  veza se zove višestuka (dvostruka, trostruka) veza

$\pi$  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  $\pi$  veze ni međusobno ni sa atomima viših perioda

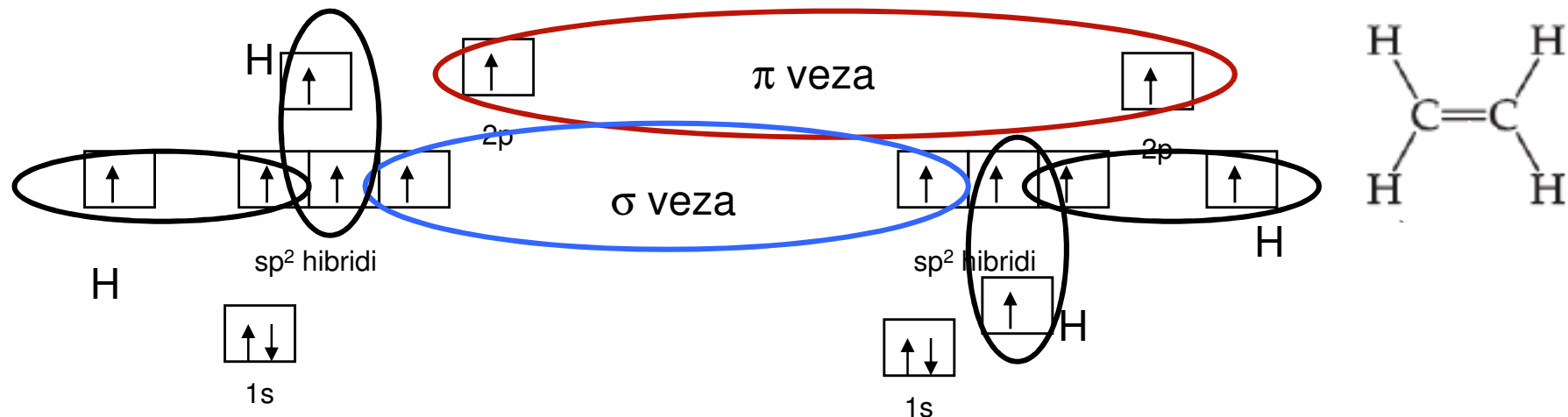
Postoji veza  $O=O$  kao i  $S=O$  ali  $S=S$  ne postoji

# Teorija valentne veze – višestruke veze

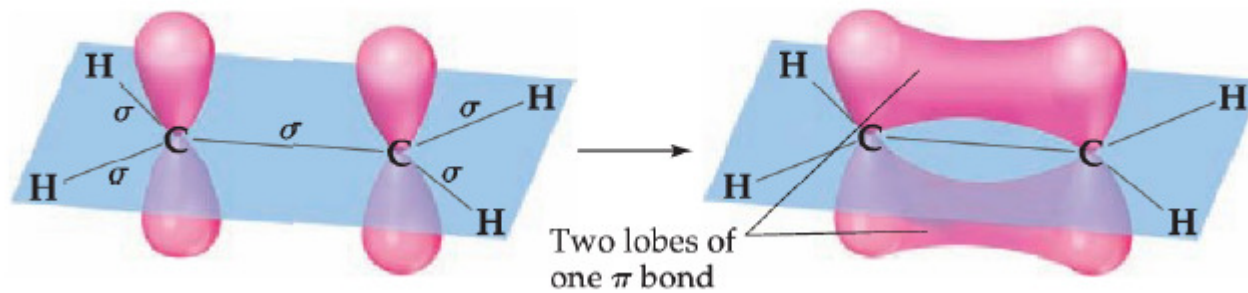
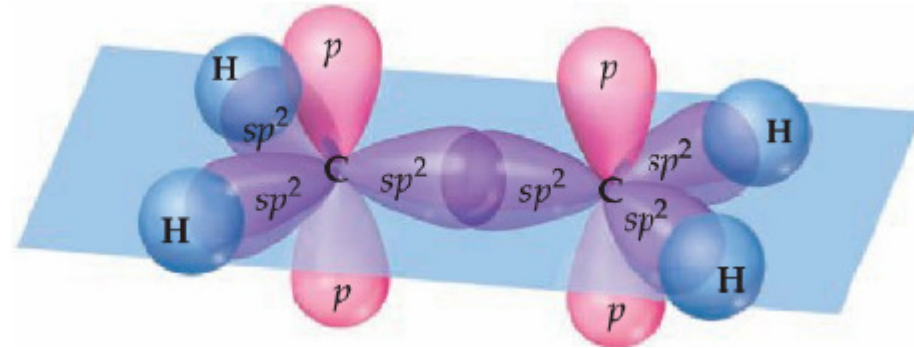
Orbtale koje se bočno preklapaju su uvek nehibridizovane i najčešće  $p$  orbitale (mogu i  $d$  orbitale da grade  $\pi$  vezu ali to je ređe)

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  $\sigma$  veze sa vodoncima a treću za građenje  $\sigma$  veze međusobno. Nehibridizovane  $2p$  orbitale sa oba atoma ugljenika se međusobno preklapaju i daju  $\pi$  vezu



# Teorija valentne veze – višestruke veze

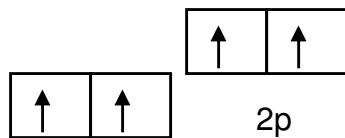




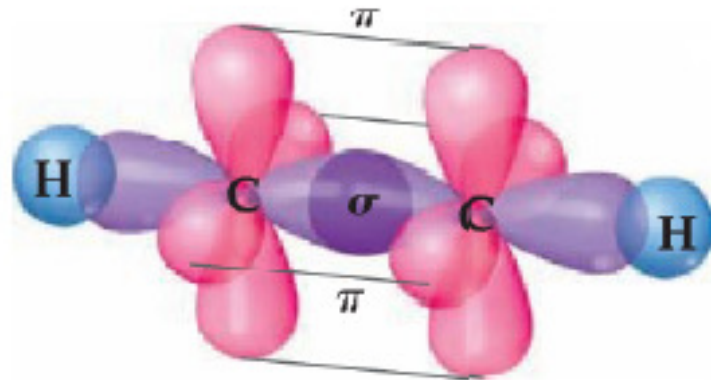
# Teorija valentne veze – višestruke veze

Kod molekula etina postoji trostruka veza između atoma ugljenika  $\text{H-C}\equiv\text{C-H}$

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



1s



## Molekulske orbitale

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

Molekulsko 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 enegiju koja se može izračunati, molekulska orbitala se može prikazati kao kontura koja obuhvata prostor u kome je verovatnoća nalaženja elektrona 90%...

## Molekulske orbitale – molekulu H<sub>2</sub>

Rekli smo da veza u molekulu H<sub>2</sub> nastaje preklapanjem dve 1s atomske orbitale dva atoma vodonika.

MO teorija proširuje ovu ideju i tvrdi da:

- **Preklapanjem 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 linearnog kombinovanja atomskih orbitala.

## Molekulske orbitale – molekulu H<sub>2</sub>

Ovo je samo matematička posledica linearnog kombinovanja atomskih orbitala.

Zapamtite – orbitale su talasne funkcije  $\Psi$ . 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 oduzmemo. Tada dobijamo dve nove funkcije koje izgledaju potpuno drugačije od funkcija koje smo sabirali tj oduzimali

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

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

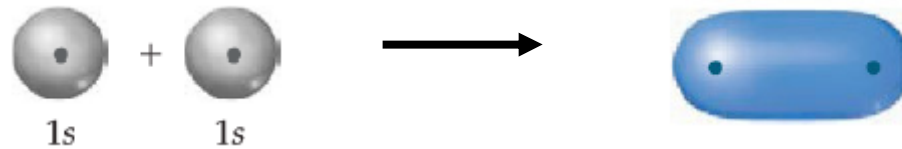
## Molekulske orbitale – molekulu H<sub>2</sub>

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

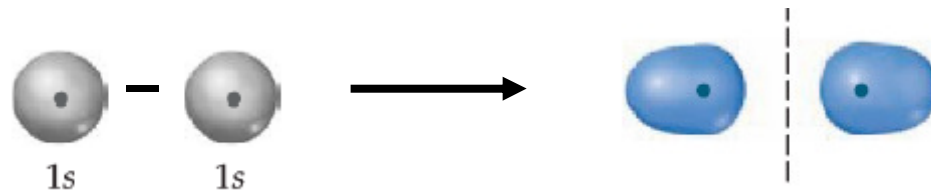
$$\Psi_2 = \Psi_{1sA} - \Psi_{1sB}$$

$\Psi_1$  i  $\Psi_2$  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 – molekulu H<sub>2</sub>

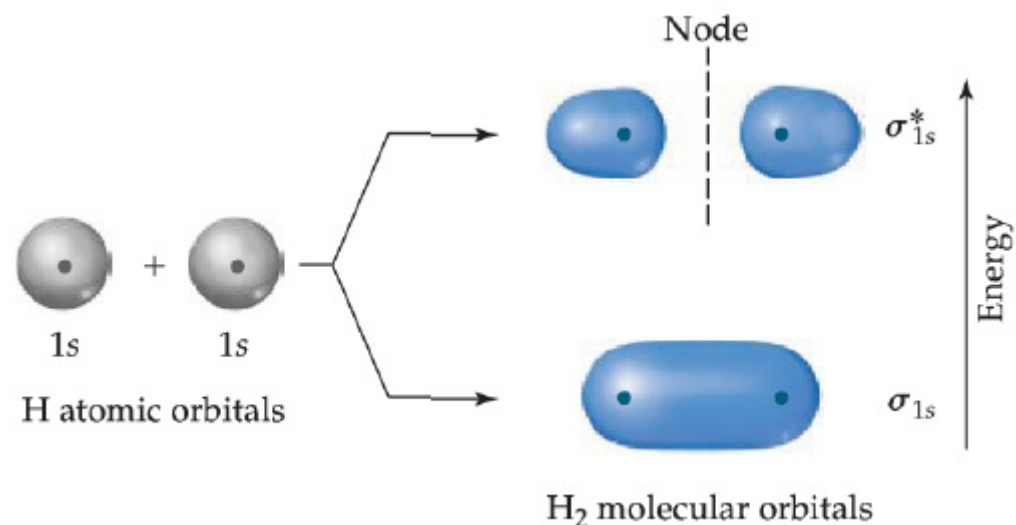
Ako sada za svaku od novodobijenih orbitala ( $\Psi_1$  i  $\Psi_2$ ) rešimo Šredingerovu jednačinu da bismo dobili energije elektrona u tim orbitalama

$$H\Psi_1 = E_1\Psi_1$$

$$H\Psi_2 = E_2\Psi_2$$

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  $\Psi_1$  elektron nalazi pod privlačnim uticajem dva jezgra

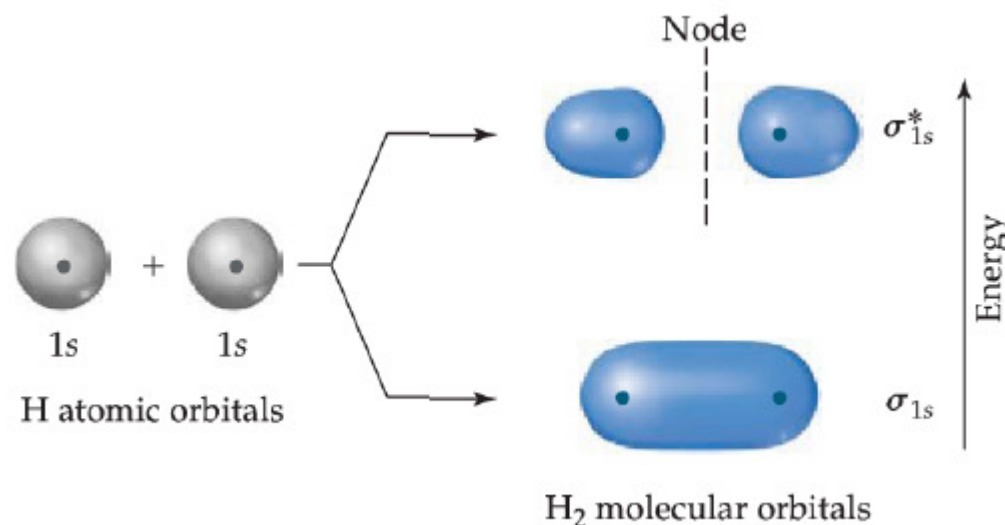


## Molekulske orbitale – molekulu H<sub>2</sub>

Samim tim možemo zaključiti da će elektronima biti "bolje" u molekularnoj orbitali  $\Psi_1$  nego u 1s atomskim orbitalama.

Zato se  $\Psi_1$  molekulska orbitala zove još i **vezivna molekulska orbitala**. Ova orbitala je "odgovorna" za postojanje veze između dva atoma vodonika.

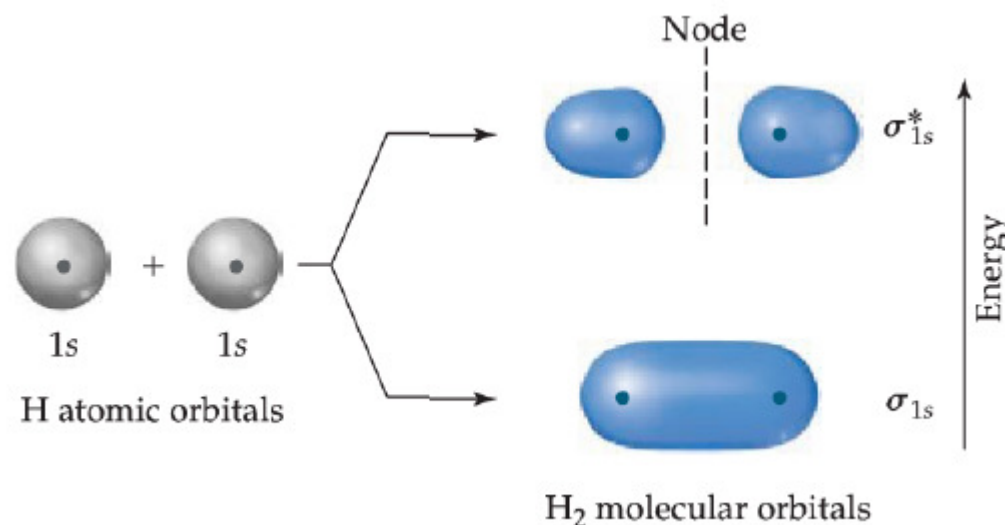
Energija elektrona koji se nalazi u  $\Psi_2$  molekularnoj orbitali će biti veća od energije koju je imao kada se nalazio u 1s atomskoj orbitali vodonika.



## Molekulske orbitale – molekulu H<sub>2</sub>

I ovo ima smisla jer su elektroni u  $\Psi_2$  pomereni od jezgra vodonikovih atoma.

Očigledno je da svaki elektron koji se nađe u  $\Psi_2$  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  $\Psi_2$  molekulska orbitala naziva i **antivezivna molekulska orbitala** jer svaki elektron u njoj teži da prekine vezu između dva atoma.



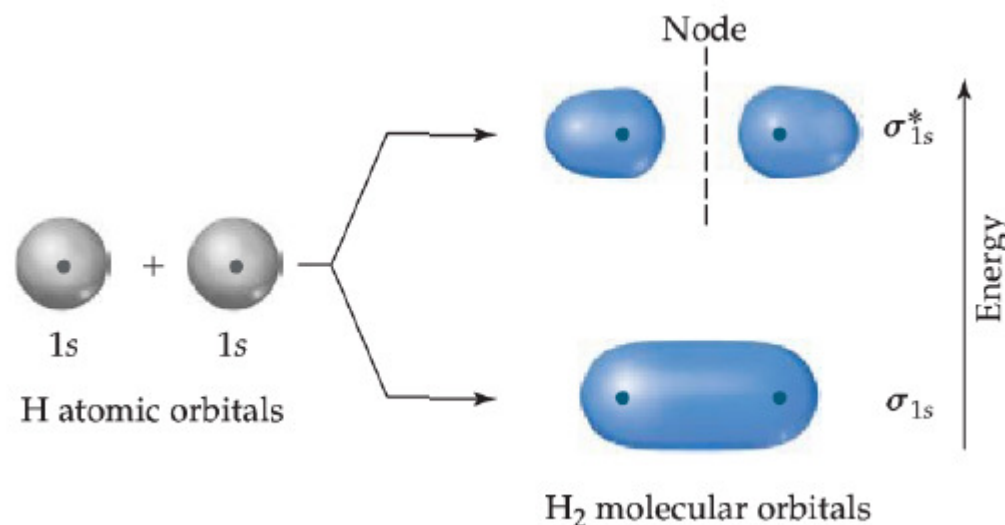


# Molekulske orbitale – molekulu H<sub>2</sub>

Oznake molekulskih orbitala

Veza između atoma vodonika u molekulu H<sub>2</sub> je  $\sigma$  veza pa se i molekulske orbitale koje učestvuju u sigma vezi zovu  $\sigma$  orbitale.

Vezivna molekulska orbitala  $\Psi_1$  se obeležava kao  $\sigma_{1s}$  a antivezivna molekulska orbitala  $\Psi_2$  kao  $\sigma^*_{1s}$ . \* ukazuje da je orbitala antivezivna a 1s u indeksu ukazuje da je ta molekulska orbitala nastala preklapanjem 1s atomskih orbitala.

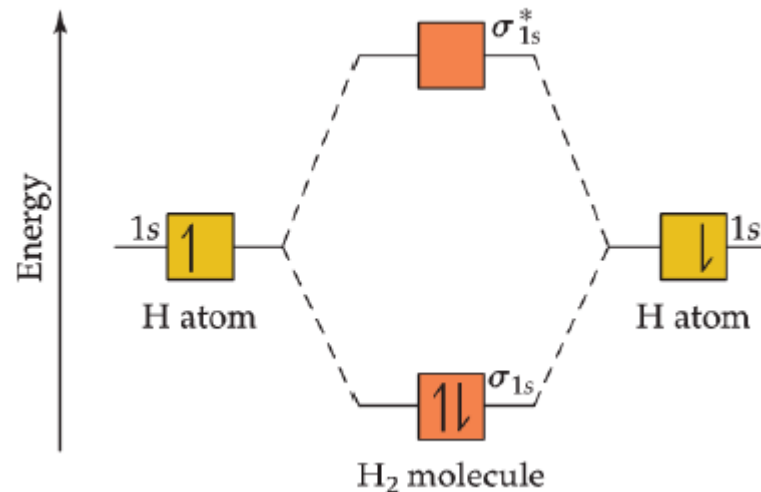


# Molekulske orbitale – molekulske orbitalni dijagrami

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

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

Sa leve i desne strane dijagrama 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  $\sigma_{1s}$



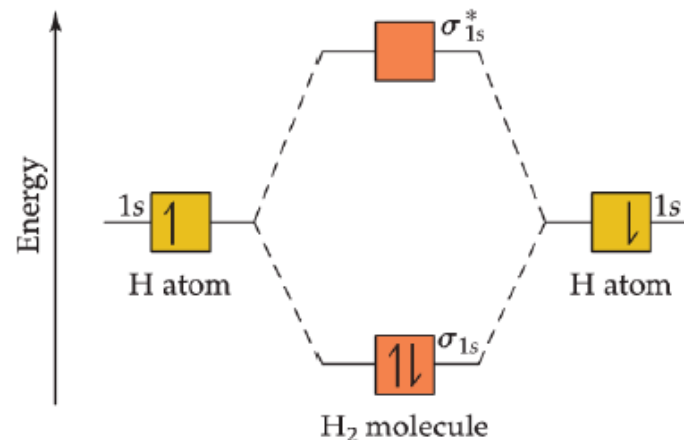
# Molekulske orbitale – molekulske orbitalni dijagrami

U svaku molekulske 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 molekulske orbitalu – to je vezivna  $\sigma_{1s}$  MO.

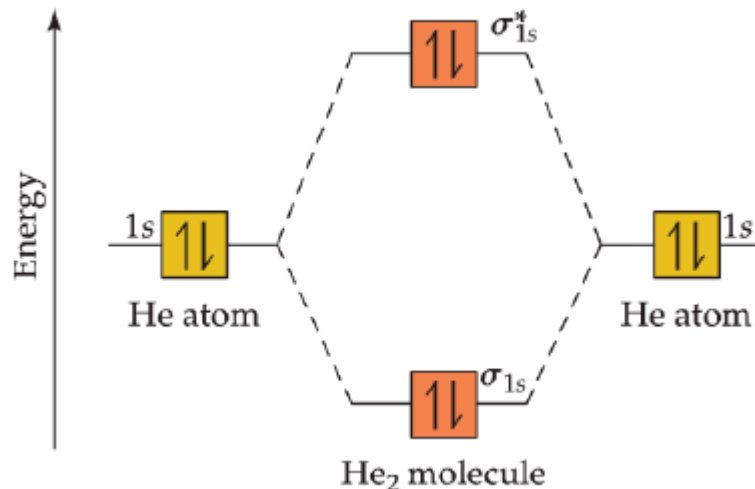
Elektroni koji se nalaze u vezivoj MO se zovu vezivni elektroni.

Pošto je energija elektrona u  $\sigma_{1s}$  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



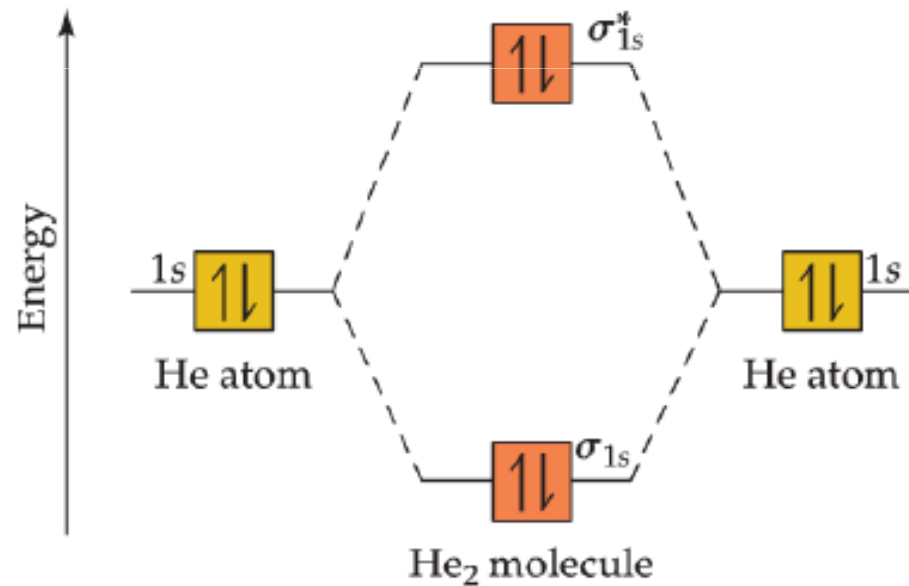
# Molekulske orbitale – molekulske orbitalni dijagrami

Molekul  $\text{He}_2$  ima četiri elektrona. Dva elektrona će popunjavati vezivnu  $\sigma_{1s}$  MO a druga dva antivezivnu  $\sigma^*_{1s}$  MO. Snižavanje energije koje se dobilo spuštanjem dva elektrona iz atomske  $1s$  orbitale u vezivnu molekulske  $\sigma_{1s}$  orbitalu je nadoknađeno rastom energije elektrona koji su iz atomske  $1s$  orbitale prešli u antivezivnu molekulske  $\sigma^*_{1s}$  orbitalu. U stvari elektroni u antivezivnim orbitalama nešto malo više destabilizuju molekul nego što elektroni u vezivnim stabilizuju pa molekul  $\text{He}_2$  ne može da postoji.



# Molekulske orbitale – molekulske orbitalni dijagrami

Tačnije energetski je povoljnije da postoje dva nevezana atoma helijuma nego molekul  $\text{He}_2$ . Zato nijedno eksperimentalno istraživanje nije otkrilo  $\text{He}_2$  molekul.



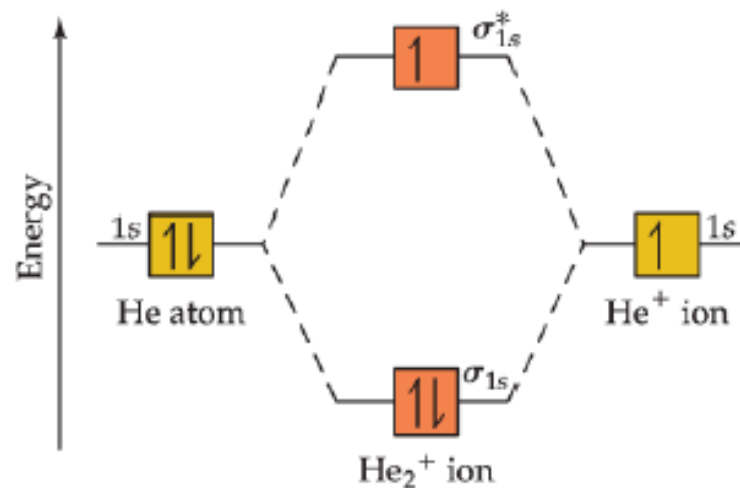
## Red veze

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...



# MO dijagrami dvoatomnih molekula elemenata druge periode

Pravila za crtanje MO dijagrama:

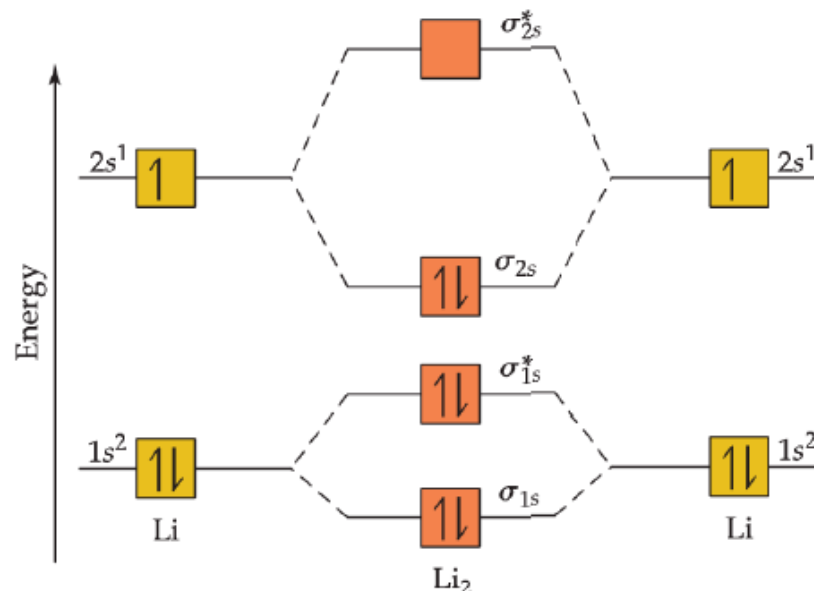
1. Broj nastalih MO mora biti jednak broju kombinovanih atomskih orbitala
2. Da bi se atomske orbitale mogle kombinovati moraju biti bliskih energija i moraju imati odgovarajuću simetriju
3. Efikasnost kombinovanja atomskih orbitala je proporcionalna njihovom prekapanju – što se bolje preklapaju vezivna 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

$\text{Li}_2$  pronađen u parama litijuma na  $1342^\circ\text{C}$

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

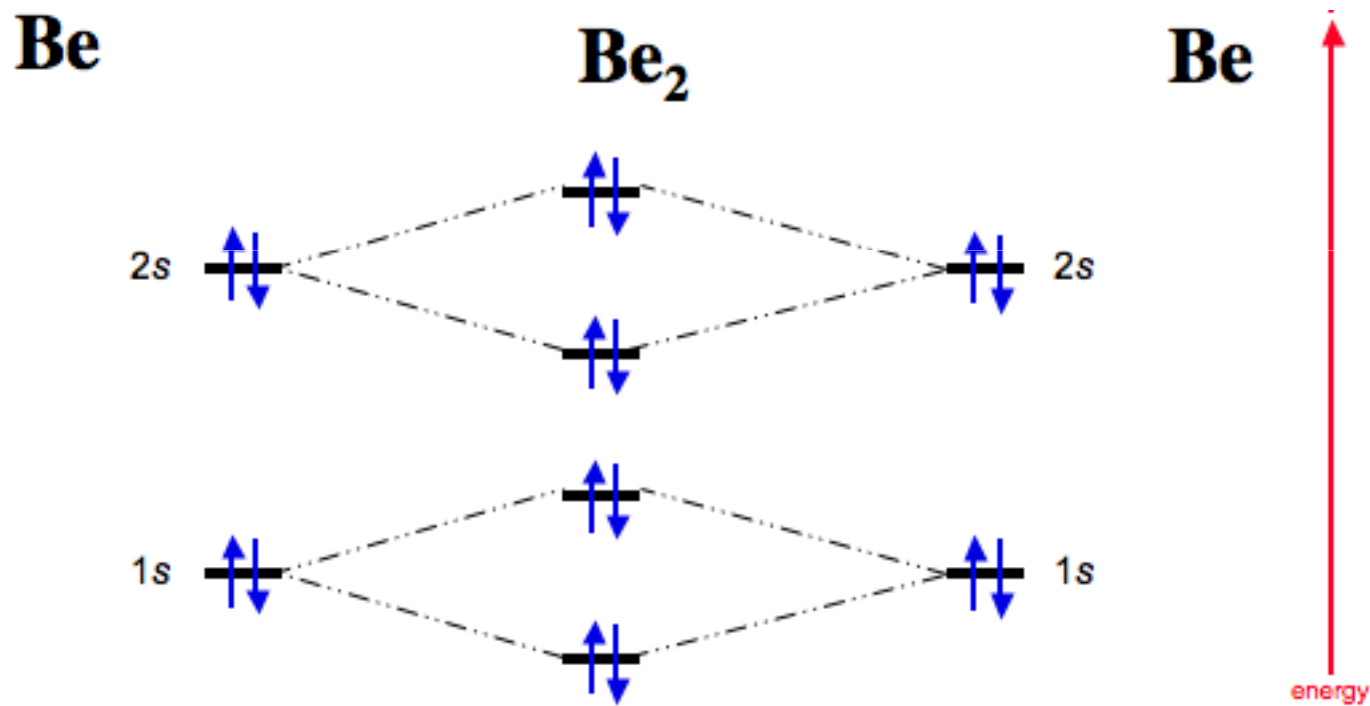
2s se međusobno bolje preklapaju nego 1s jer su dalje od jezgra i zato je razmak između  $\sigma_{2s}$  i  $\sigma_{2s}^*$  veći nego između  $\sigma_{1s}$  i  $\sigma_{1s}^*$  (pravilo 3).





# MO dijagrami dvoatomnih molekula elemenata druge periode

Be<sub>2</sub> nije pronađen.

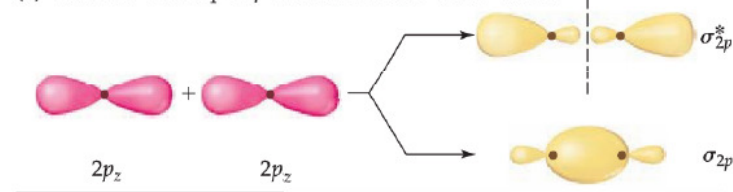


# MO dijagrami dvoatomnih molekula elemenata druge periode

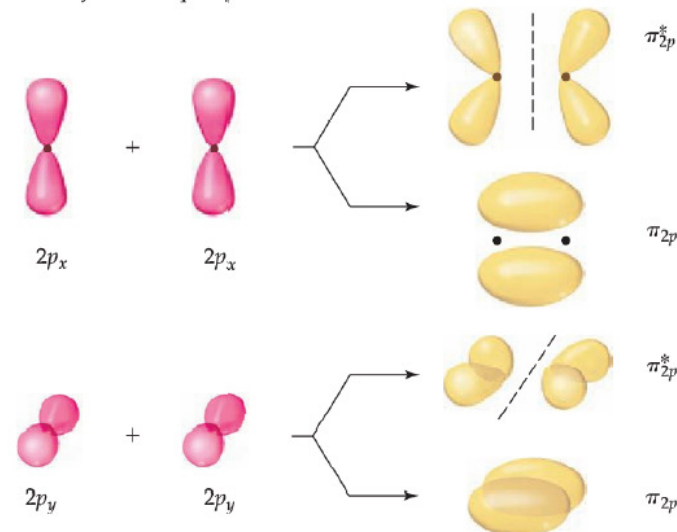
2p atomske orbitale se mogu preklapati čeono (tada nastaju vezivna  $\sigma$  i antivezivna  $\sigma^*$  MO) i bočno (tada nastaju vezivna  $\pi$  i antivezivna  $\pi^*$  MO)

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

(a) "End-on" overlap of p orbitals forms  $\sigma$  and  $\sigma^*$  MOs.

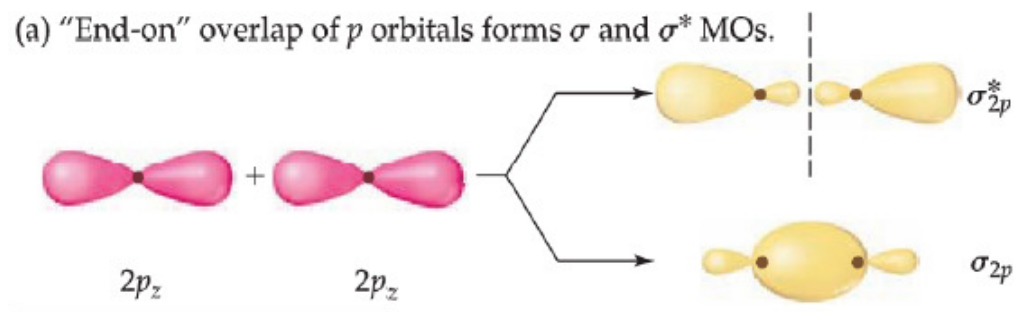


(b) "Sideways" overlap of p orbitals forms two sets of  $\pi$  and  $\pi^*$  MOs.

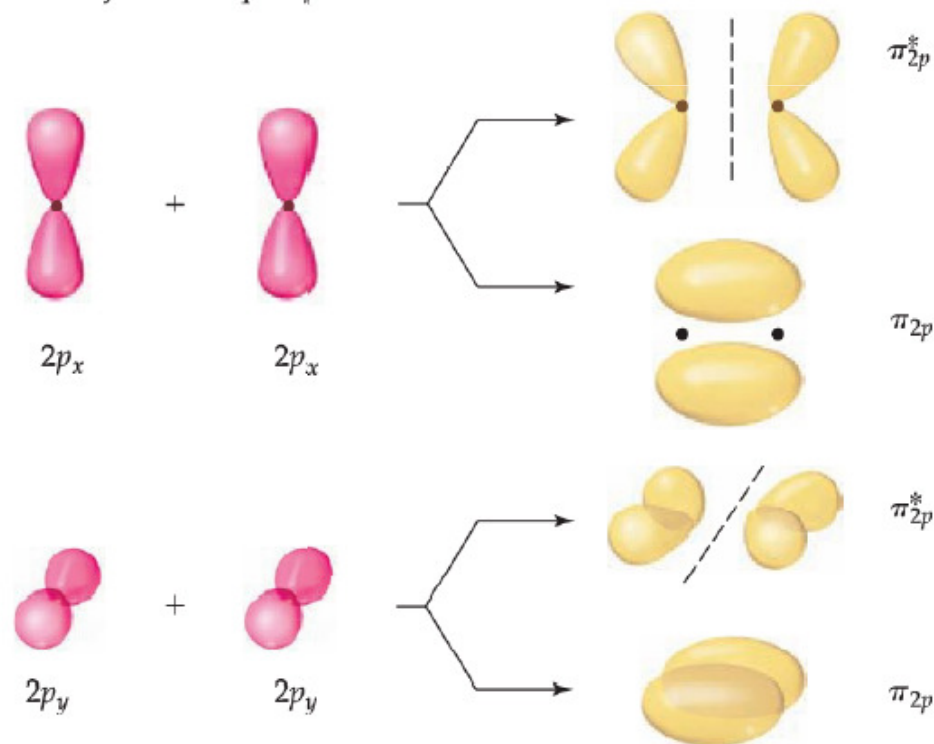


# MO dijagrami dvoatomnih molekula elemenata druge periode

(a) "End-on" overlap of  $p$  orbitals forms  $\sigma$  and  $\sigma^*$  MOs.

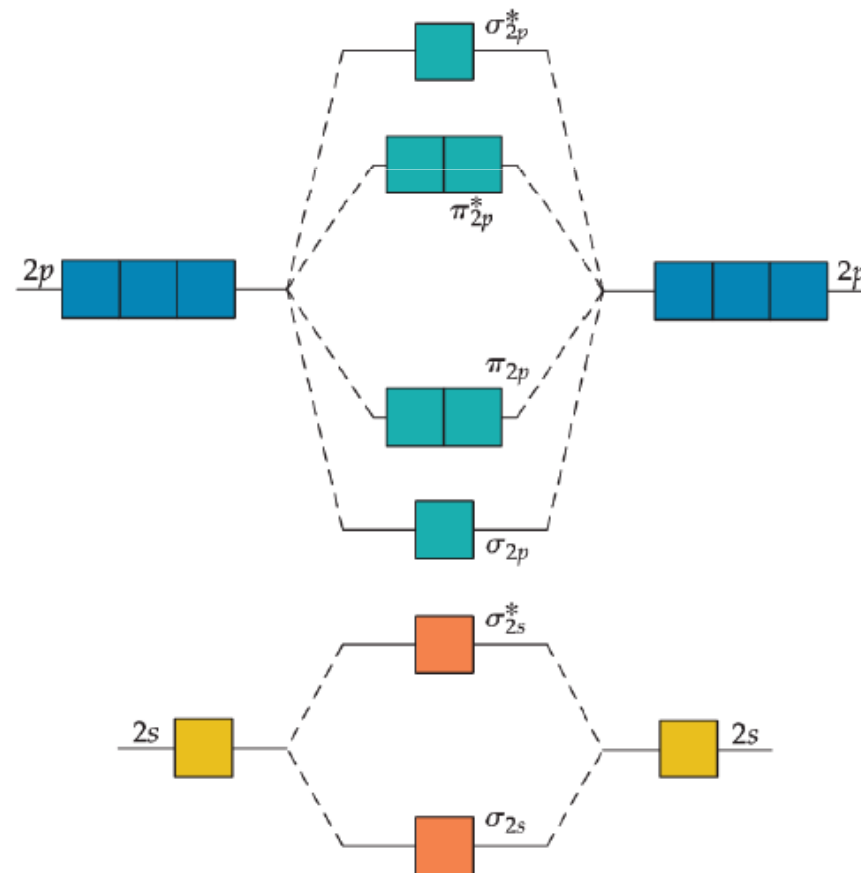


(b) "Sideways" overlap of  $p$  orbitals forms two sets of  $\pi$  and  $\pi^*$  MOs.



# MO dijagrami dvoatomnih molekula elemenata druge periode

Pošto je čeono preklapanje "jače" od bočnog preklapanja tada se očekuje da će vezivna  $\sigma_{2p}$  MO biti niže energije od vezivnih  $\pi_{2p}$  MO kao i da će antivezivna  $\sigma_{2p}^*$  MO biti niže energije od antivezivnih  $\pi_{2p}^*$  MO (pravilo 3).



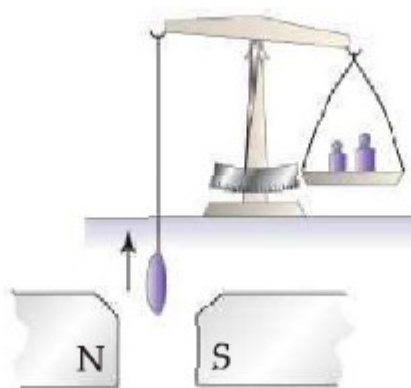
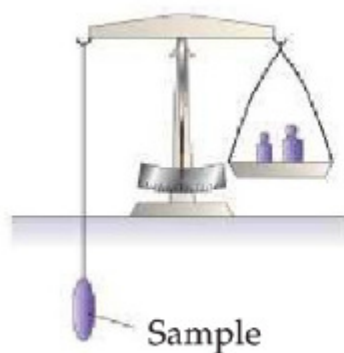


# Elektronska konfiguracija i osobine molekula

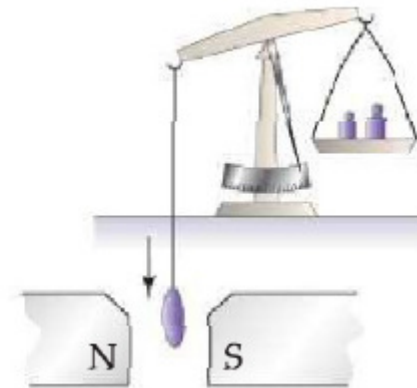
Paramagnetizam i dijamagnetizam.

Molekuli koji imaju jedan ili više nesparenih elektrona će biti privučeni magnetnim poljem. Što je više nesparenih elektrona molekula 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 <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	Ne <sub>2</sub>
$\sigma_{2p}^*$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>
$\pi_{2p}^*$	<input type="checkbox" value="1"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox" value="1"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox" value="1"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox" value="1"/> <input type="checkbox" value="1"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/> <input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/> <input type="checkbox" value="1↓"/>
$\sigma_{2p}$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/> <input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/> <input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/> <input type="checkbox" value="1↓"/>
$\pi_{2p}$	<input type="checkbox" value="1"/> <input type="checkbox" value="1"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/> <input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/> <input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>
$\sigma_{2s}^*$	<input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>
$\sigma_{2s}$	<input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>
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  $\pi^*_{2p}$  orbitalama

