

02. april 2020.

## 12. Hemijska veza. Struktura molekula.

Molekul nastaje od dva ili više atoma koji se povezuju kovalentnom vezom. Prema IUPAC-u molekul je elektroneutralna vrsta koja se sastoji od više od jednog atoma.

Glavne kvantno-mehaničke teorije o elektronskoj strukturi molekula su:

1. **TEORIJA VALENTNE VEZE**: koncept podeljenog (zajedničkog) elektronskog para, sparivanja spinova, koncepti  $\sigma$  i  $\pi$  veza, promocije i hibridizacije
2. **MOLEKULSKO ORBITALNA TEORIJA**: koncept molekulskih orbitala, koje predstavljaju talasnu funkciju koja se rasprostire preko svih atoma u molekulu

### Born-Openhajmer-ova aproksimacija

Šredingerova jednačina ne može da se reši egzaktno za bilo koji molekul. Najprostiji molekul sastoji se od tri čestice: dva jezgra i jednog elektrona ( $H_2^+$ ).

Born-Openhajmerova aproksimacija pretpostavlja da se **jezgra**, budući da imaju mnogo veću masu od elektrona, kreću sporo, pa se mogu tretirati kao da **miruju**, dok se elektroni kreću u odnosu na jezgra. **Rastojanje između jezgara** se tako može smatrati fiksnim, obeležićemo ga sa **R**, i tada se rešava **Šredingerova jednačina samo za talasnu funkciju elektrona**. Izabere se određeno R i reši jednačina za elektrone za dato rastojanje R, zatim se izabere druga vrednost za R i ponovi račun i td. **Na taj način ispituje se kako se menja energija molekula sa rastojanjem (dužinom veze) i dobija kriva potencijalne energije za molekul** (Slika 1). To je kriva potencijalne energije, jer je kinetička energija jezgara praktično nula.

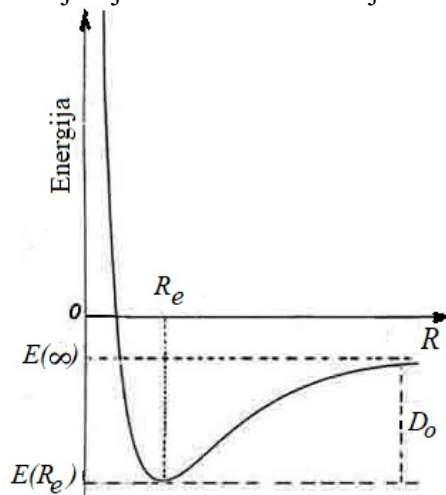
Na ovoj krivoj zapaža se **minimum**. Rastojanje između jezgara koje odgovara minimum potencijalne energije, za osnovno elektronsko stanje, je **ravnotežna dužina veze ( $R_e$ )**.

Na rastojanjima manjim od  $R_e$  odbojne sile rastu brže od privlačnih, tj. kada  $R \rightarrow 0$ ,  $E$  teži  $\infty$  zbog dominirajućeg odbijanja jezgara.

Kada  $R \rightarrow \infty$ ,  $E$  teži zbiru energija potpuno razdvojenih atoma, na koje se molekul razlaže.

Energija disocijacije molekula je  $D_0 = E(\infty) - E(R_e)$

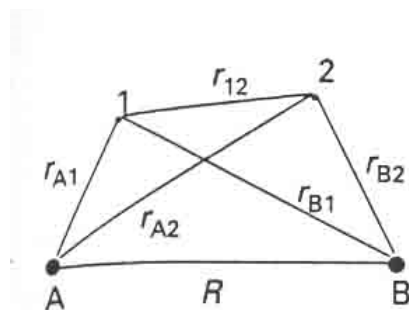
Aproksimacija je sasvim zadovoljavajuća za osnovno stanje molekula.



**Slika 1.** Kriva potencijalne energije molekula (za osnovno elektronsko stanje), R je rastojanje između jezgara (međunuklearno rastojanje).

# Teorija valentne veze

## Molekul H<sub>2</sub>



Slika 2.

Elektron 1 je sa atoma A, a elektron 2 je sa atoma B, rastojanje između elektrona je  $r_{12}$ , rastojanje između jezgara je  $R$ , dok su rastojanja pojedinih elektrona od pojedinih jezgara data sa  $r_{A1}$ ,  $r_{A2}$ ,  $r_{B1}$  i  $r_{B2}$ .

Kada su dva atoma H razdvojena, svaki elektron “oseća” privlačnu silu samo jednog protona (elektron 1 “oseća” privlačenje samo jezgra (protona) A, dok elektron 2 “oseća” privlačnu silu samo od jezgra B), tako da je ukupna talasna funkcija data proizvodom talasnih funkcija 1s atomskih orbitala:

$$\Psi = \Psi_{H1sA}(r_1) \Psi_{H1sB}(r_2)$$

ili, prostije napisano:

$$\Psi = A(1) B(2), \text{ gde su sa 1 i 2 označeni elektroni, } \Psi_{H1sA}(r_1) = A(1), \Psi_{H1sB}(r_2) = B(2).$$

**Kada se atomi dovoljno približe jedan drugome, ne razlikuje se da li je na atomu A elektron 1 ili elektron 2, odnosno svaki elektron oseća privlačnu silu oba jezgra (protona), odnosno 1s orbitale pojedinih H atoma se preklapaju. Sledi da je podjednako važeći opis i sledeći izraz:**

$$\Psi = A(2) B(1)$$

Kada su dva rezultata jednako verovatna, kvantna mehanika opisuje stvarno stanje sistema kao superpoziciju talasnih funkcija za svaku od mogućnosti, tako da opis molekula predstavljaju sledeće linearne kombinacije:

$$\Psi = A(1) B(2) \pm A(2) B(1)$$

Kombinacija koja odgovara **nižoj energiji i predstavlja formiranje hemijske veze I molekula H<sub>2</sub>** je ona sa znakom +, tako da je **talasna funkcija molekula H<sub>2</sub> prema teoriji valentne veze:**

$$\Psi = A(1) B(2) + A(2) B(1) \quad (1)$$

Talasna funkcija data izrazom (1) predstavlja približno rešenje Šredingerove jednačine u kojoj je hamiltonijan:

$$\hat{H}_e = \hat{K}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (2)$$

gde su značenja pojedinih članova izraza sledeća:

$$\hat{K}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_2 \quad \text{operator kinetičke energije elektrona}$$

$$\hat{V}_{Ne} = -\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \left[ \frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{B2}} \right] \quad \text{potencijalna energija privlačenja između elektrona i jezgara}$$

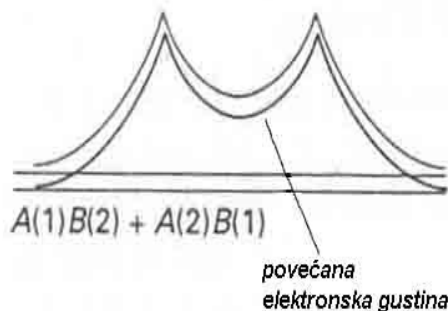
$$\hat{V}_{ee} = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{12}} \quad \text{potencijalna energija odbijanja elektrona}$$

$$\hat{V}_{NN} = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 R} \quad \text{potencijalna energija odbijanja jezgara}$$

*Napomena:* operator kinetičke energije jezgara  $\hat{K}_N$  se zanemaruje.

Dakle, kada se dva atoma vodonika veoma približe jedan drugome **pojavljuju se nove elektrostatičke interakcije: privlačenje između jezgara i elektrona, odbijanje između dva jezgra i odbijanje između dva elektrona.**

Obrazovanje veze u molekulu  $H_2$  slikovito znači da je velika verovatnoća da se dva elektrona nađu između dva jezgra i da se vežu zajedno. Prema teoriji valentne veze to se posmatra kao da član talasne funkcije  $A(1)B(2)$  **konstruktivno interferira** sa doprinosom  $A(2)B(1)$ , tako da nastaje **povećanje vrednosti talasne funkcije odnosno elektronske gustine u oblasti između jezgara**, slika 3.

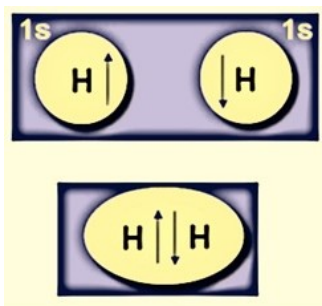


**Slika 3.** Konstruktivna interferencija doprinosa  $A(1)B(2)$  i  $A(2)B(1)$  ukupnoj talasnoj funkciji, formiranje  $\sigma$  veze, prema teoriji valentne veze.

**Elektronska raspodela opisana talasnom funkcijom u izrazu (1) naziva se **sigma ( $\sigma$ ) veza**.** Ona ima **cilindričnu simetriju** duž ose koja spaja jezgra.

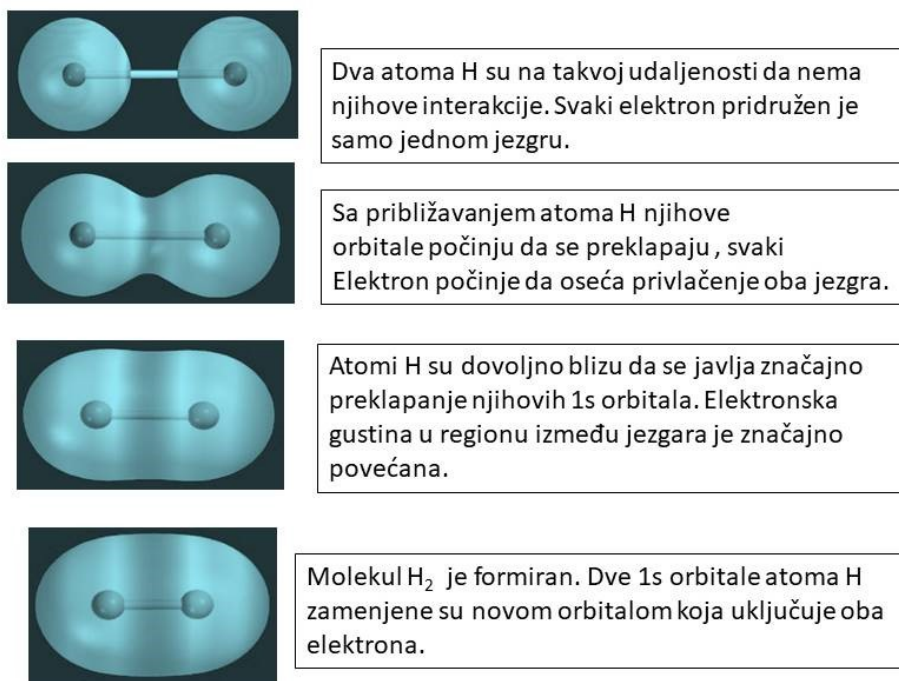
**Talasna funkcija  $\Psi = A(1) B(2) + A(2) B(1)$  može da se obrazuje samo od dva elektrona sparenih spinova. Tada se postiže prostorna talasna funkcija koja odgovara najnižoj energiji.**

Dakle, osnovne karakteristike teorije valentne veze su **sparivanje spinova** dva elektrona i **gomilanje elektronske gustine u oblasti između jezgara** koje proističe iz tog sparivanja. Drugim rečima, **kada su dva atoma dovoljno blizu nastaje značajno preklapanje-konstruktivna interferencija 1s orbitala, povećava se elektronska gustina u regionu između dva jezgra H i formira se hemijska veza.**



**Slika 4.** Preklapanje dve polupopunjene 1s orbitale dva atoma H vodi formiranju sigma veze  $H_2$ , prema modelu valentne veze.

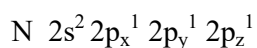
Na slici 5 ilustrovano je formiranje molekula  $H_2$  po opisanim fazama.



**Slika 5.** Formiranje molekula  $H_2$  prema modelu valentne veze.

## Homonuklearni dvoatomski molekuli ( $N_2$ , $Cl_2$ )

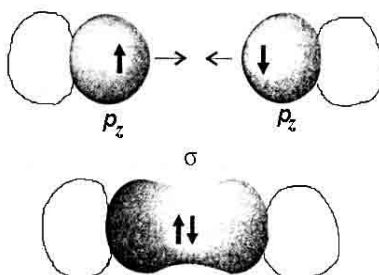
Elektronska konfiguracija valentne ljuske svakog atoma azota je:



Po dogovoru, za **z-osu** uzima se međunuklearna osa.

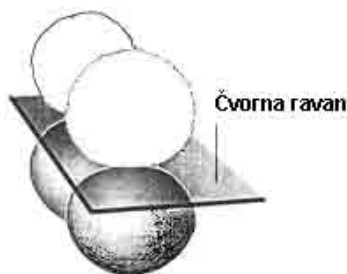
**Sigma veza kod  $N_2$**  obrazuje se **sparivanjem spinova dva elektrona** iz dveju  $p_z$  orbitala, koje su pripadale svaka jednom atomu N i koje stoje jedna naspram druge odnosno preklapaju se **čeonu**.

Talasna funkcija ove veze data je izrazom koji je sličan izrazu (1), u kome se A i B odnose na dve  $2p_z$  orbitale.

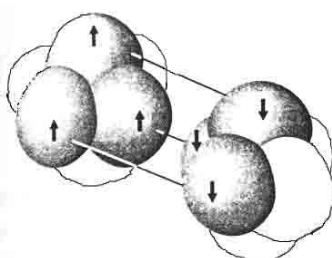


**Slika 6.** Čeonu preklapanje dve  $p_z$  orbitale, sparivanje spinova elektrona iz ovih orbitala i formiranje sigma veze.

Preostale dve p orbitale,  $p_x$  i  $p_y$ , na svakom atomu azota obrazuju dve  **$\pi$  veze**. Pi veze proizilaze iz sparivanja elektrona iz dve p orbitale koje se približavaju **bočno** jedna drugoj.



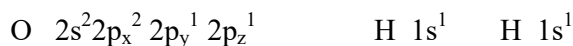
**Slika 7.** Građenje  $\pi$  veze bočnim preklapanjem p orbitala.



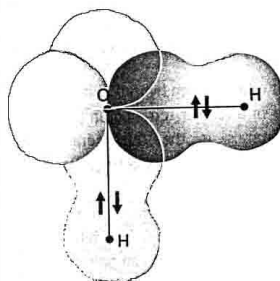
**Slika 8.** Jedna  $\sigma$  i dve  $\pi$  veze u molekulu  $N_2$   
: $N \equiv N$ :

## Višeatomski molekuli

### Molekul H<sub>2</sub>O



Svaka od dve  $\sigma$  veze u molekulu H<sub>2</sub>O nastaje preklapanjem jedne H1s orbitale i jedne O2p orbitale; teorija predviđa uglove od 90° između veza, a stvarni uglovi su 104,5°.

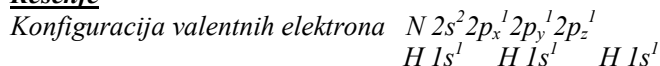


Slika 9.  $\sigma$  veze u molekulu H<sub>2</sub>O

#### Primer

Predvideti uglove veza u molekulu NH<sub>3</sub> na osnovu teorije valentne veze.

#### Rešenje

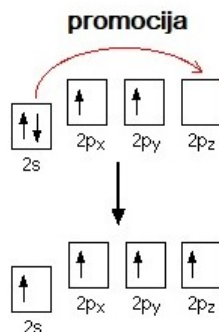


Gornja konfiguracija azota sugerise da će tri atoma H formirati veze sparivanjem spinova sa elektronima iz tri polupunjene 2p orbitale azota. Pošto su poslednje sve međusobno normalne, teorija predviđa ugao veze od 90° i **trigonalnu piramidu** za oblik molekula.

\*Napomena: molekul je trigonalna piramida, ali ugao veze, nađen eksperimentalno, je 107°.

### Promocija

C  $2s^2 2p_x^1 2p_y^1$  po teoriji valentne veze ugljenik bi trebalo da gradi samo dve veze, međutim on je tetravalentan. Problem je prevaziđen **promocijom**, tj. **ekscitacijom** jednog (s) elektrona u orbitalu više energije (kod C to je prazna 2p<sub>z</sub> orbitala). Ovaj proces zahteva utrošak energije; to nije realan proces, već predstavlja doprinos celokupnoj promeni energije koja se javlja pri formiranju veza. U atomu C promocija vodi konfiguraciji  $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ , sa 4 nesparena elektrona u zasebnim orbitalama, slika 10. Oni se mogu sparivati sa 4 elektrona iz drugih atoma, npr. iz H atoma, pri čemu nastaju 4  $\sigma$  veze u CH<sub>4</sub>.



Slika 10. Promocija jednog 2s elektrona u praznu 2p<sub>z</sub> orbitalu atoma ugljenika.

## Hibridizacija

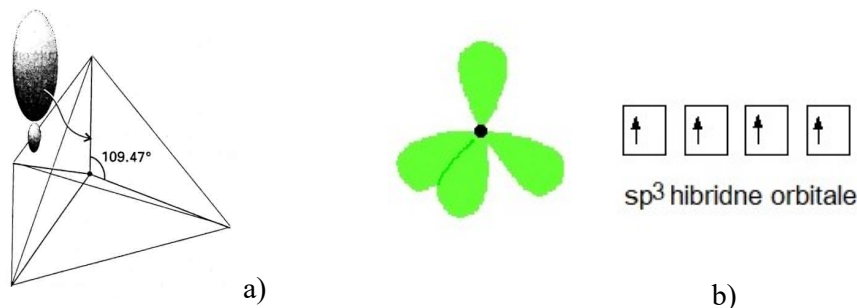
Prethodni opis vezivanja u  $\text{CH}_4$  još uvek nije potpun jer nastale  $\sigma$  veze nisu ekvivalentne: tri veze su jednog tipa (nastale iz  $\text{H}1s$  i  $\text{C}2p$  orbitala) a jedna je drugačijeg karaktera (nastala iz  $\text{H}1s$  i  $\text{C}2s$  orbitala).

**Hibridizacija je interferencija, superpozicija orbitala** (u slučaju C atoma to je mešanje  $\text{C}2s$  i  $\text{C}2p$ ) tako da nastaju **hibridne orbitale**, koje su **ekvivalentne**. Na primer, **mešanjem jedne s i tri p orbitale nastaju četiri  $\text{sp}^3$  hibridne orbitale**. **Hibridne orbitale su identične**, osim što imaju različite orijentacije u prostoru. Takođe, one imaju izražen **usmereni karakter**, tj. pojačanu amplitudu u međunuklearnom regionu.

### $\text{sp}^3$ hibridizacija

$\text{sp}^3$  hibridne orbitale nastaju interferencijom jedne s i tri p orbitale.

Svaka  $\text{sp}^3$  orbitala ima jedan veliki deo usmeren ka jednom od rogljeva tetraedra. Manji deo se obično ne prikazuje. Ugao između osa hibridnih  $\text{sp}^3$  orbitala je **tetraedarski ugao od  $109,47^\circ$** , slika 11.



**Slika 11.** a) Jedna  $\text{sp}^3$  hibridna orbitala (ima ih četiri); svaka je usmerena prema jednom roglju tetraedra), b) tetraedarski raspored četiri  $\text{sp}^3$  hibridne orbitale, svaka sadrži po jedan elektron i istih su energija (ekvivalentne su, identične).

**Linearne kombinacije koje predstavljaju 4  $\text{sp}^3$  hibridne orbitale su:**

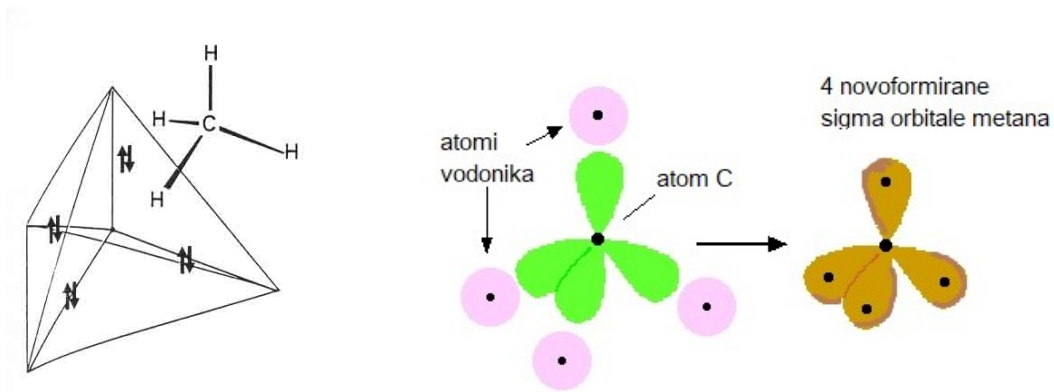
$$h_1 = s + p_x + p_y + p_z$$

$$h_2 = s - p_x - p_y + p_z$$

$$h_3 = s - p_x + p_y - p_z$$

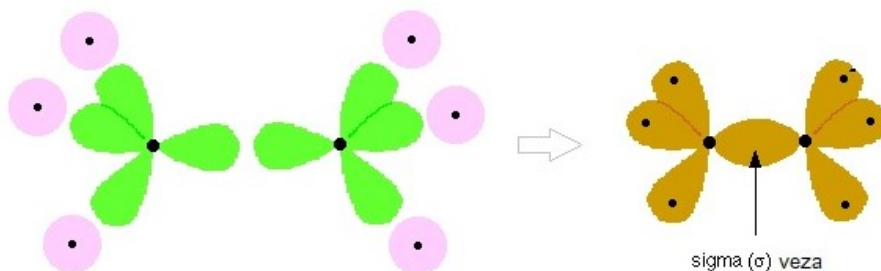
$$h_4 = s + p_x - p_y - p_z$$

Svaka  $\text{sp}^3$  orbitala ima jedan nesporen elektron i sparuje se sa po jednim  $\text{H}1s$  elektronom gradeći  $\sigma$  vezu molekula metana  $\text{CH}_4$  usmerenu u pravcu roglja tetraedra (slika 12). Talasna funkcija  $\sigma$  veze nastale iz  $h_1$  i  $1s_A$  talasnih funkcija je:  $\Psi = h_1(1) A(2) + h_1(2) A(1)$ .



**Slika 12.** Svaka  $sp^3$  hibridna orbitala formira  $\sigma$  vezu preklapanjem sa jednom  $H1s$  orbitalom lociranom na roglju tetraedra - formiranje molekula  $CH_4$ .

Na analogan način formira se molekul etana, slika 13.



**Slika 13.** Formiranje molekula etana  $CH_3-CH_3$  na analogan način kao kod metana. Orbitale H preklapaju se sa  $sp^3$  hibridnim orbitalama svakog od dva C atoma, time nastaju po tri sigma C-H veze svakog od ugljenika. Preostale  $sp^3$  hibridne orbitale (po jedna od svakog C atoma) preklapaju se čeonu i formiraju takođe sigma vezu, C-C

## $sp^2$ hibridizacija

Molekul etena,  $CH_2 = CH_2$ , je **planaran**, uglovi veza HCH i CCH su  $120^\circ$ .

Promocija C atoma se odvija do konfiguracije  $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ , međutim, ne hibridizuju se sve 4 orbitale, već **jedna s i dve p orbitale** i time nastaju **tri  $sp^2$  hibridne orbitale**. Ove tri hibridne orbitale leže u ravni, usmerene su ka uglovima jednakostraničnog trougla, a ugao između osa orbitala je  $120^\circ$ , slike 14 i 15.

Svaka od njih učestvuje u građenju  $\sigma$  veze ili sa hibridnom orbitalom susednog C atoma, ili sa  $H1s$  orbitalama susednih atoma vodonika. Hibridne  $sp^2$  orbitale su:

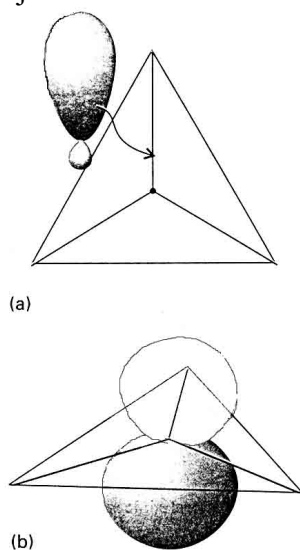
$$h_1 = s + \sqrt{2} p_y$$

$$h_2 = s + \sqrt{\frac{3}{2}} p_x - \sqrt{\frac{1}{2}} p_y$$

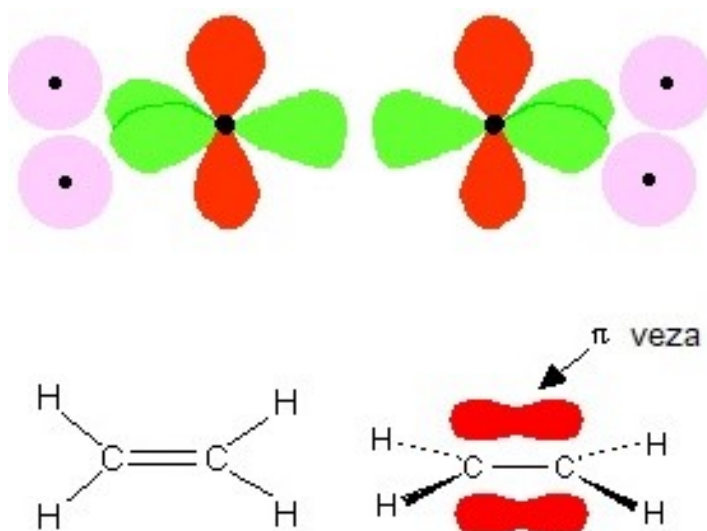
$$h_3 = s - \sqrt{\frac{3}{2}} p_x - \sqrt{\frac{1}{2}} p_y$$



Preostala  $p_z$  orbitala, koja nije uključena u hibridizaciju, leži normalno na ravan hibridnih orbitala, slike 14 i 15. Ona će učestvovati u građenju  $\pi$  veze tako što se elektron iz ove orbitale sparuje sa elektronom iz takođe nehibridizovane  $p_z$  orbitale drugog C atoma (bočno preklapanje  $p_z$  orbitala), pri građenju molekula etena.



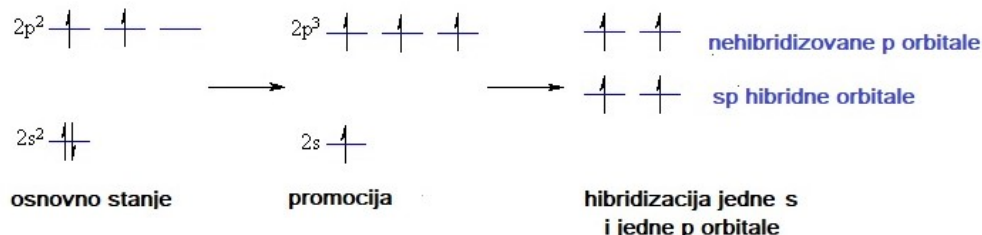
**Slika 14.** a)  $sp^2$  hibridna orbitala, b) preostala, nehibridizovana  $p$  orbitala, normalna je na ravan hibridnih  $sp^2$  orbitala.



**Slika 15.** Formiranje molekula etena – svaki atom C učestvuje u formiranju 3 sigma veze (preko  $sp^2$  hibridnih orbitala) i jedne pi veze (preko nehibridizovanih  $p_z$  orbitala). **Tri  $sp^2$  hibridne orbitale (zeleno)**, ugao između njih je  $120^\circ$ ; **nehibridizovane  $p_z$  orbitale ugljenika (crveno)** orijentisane su normalno na ravan  $sp^2$  hibridnih orbitala i njihovim preklapanjem nastaje pi veza.

## sp hibridizacija

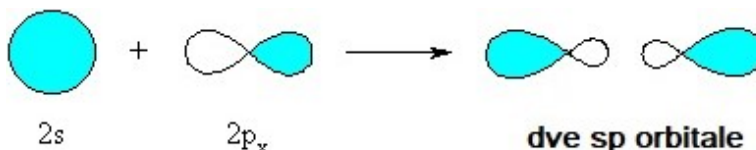
Razmatramo **linearan** molekul etina  $\text{CH} \equiv \text{CH}$ .



**Slika 16.** Promocija i hibridizacija u slučaju etina.

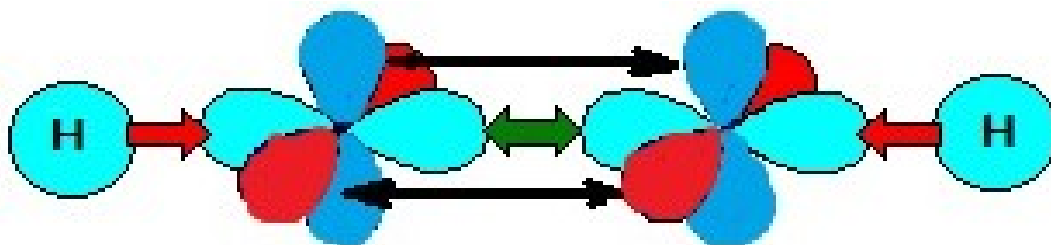
U ovom slučaju nastaju **dve hibridizovane sp orbitale (hibridizacijom jedne s i jedne p orbitale)**, slika 16, koje su međusobno pod uglom od  $180^\circ$  (slika 17) i predstavljene su linearnim kombinacijama

$$h_1 = s + p_z \quad \text{i} \quad h_2 = s - p_z.$$

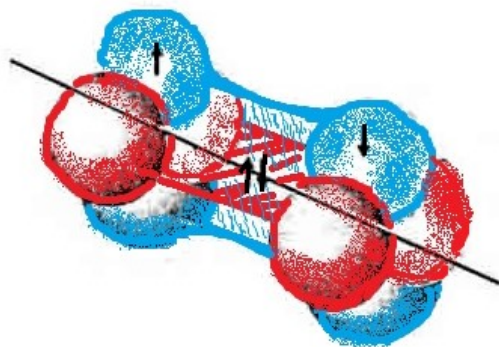


**Slika 17.** Nastanak dve sp hibridne orbitale iz jedne s i jedne p orbitale; ugao između hibridnih sp orbitala je  $180^\circ$ .

Ove dve hibridne sp orbitale leže duž ose koja spaja jezgra dva C atoma i učestvuju u građenju  **$\sigma$  veza**, slika 18. Elektron iz jedne hibridne orbitale C atoma sparuje se sa elektronom iz hibridne sp orbitale susednog C atoma gradeći  **$\sigma$  vezu C-C**, a druga hibridna sp orbitala gradi drugu  **$\sigma$  vezu** sa H1s orbitalom (C-H vezu). Elektroni iz preostalih **nehibridizovanih p orbitala** (koje su normalne na molekulsku osu) **grade dve  $\pi$  orbitale**, koje su **uzajamno normalne i normalne su na molekulsku osu**. Tako nastaje **trostruka veza** između dva C atoma u etinu koju čine **jedna  $\sigma$  i dve  $\pi$  veze**, slike 18 i 19.



**Slika 18.** Formiranje molekula etina – oba C atoma su sp hibridizovana, dve **C-H  $\sigma$  veze** nastaju interakcijom (preklapanjem) C sp hibridnih orbitala sa H1s orbitalama (videti **crvene** strelice); jedna **C-C  $\sigma$  veza** nastaje preklapanjem C sp hibridne orbitale sa drugom C sp orbitalom (videti **zelenu** strelicu); dve **C-C  $\pi$  veze** su izgrađene interakcijom 2 para p orbitala ugljenikovih atoma (videti **crne** strelice). Time nastaje trostruka veza, koju čine dve  $\pi$  veze i jedna  $\sigma$  veza.



**Slika 19.** Molekul etina- prikazano je građenje dve  $\pi$  veze iz nehibridizovanih p orbitala koje su uzajamno normalne i normalne su na molekulsku osu .