
CZĄSTECZKI WIELOATOMOWE HYBRYDYZACJA ORBITALI ATOMOWYCH

Ćwiczenia

Monika Musiał

[http : //zcht.mfc.us.edu.pl/](http://zcht.mfc.us.edu.pl/) ~ mm

- *cząsteczki wieloatomowe*

Niezmienniczość funkcji falowej wobec transformacji unitarnej orbitali zajętych:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) \end{vmatrix}$$

Dokonujemy transformacji unitarnej (ortogonalnej):

$$\begin{aligned} \phi'_1 &= \phi_1 \cos \alpha + \phi_2 \sin \alpha \\ \phi'_2 &= -\phi_1 \sin \alpha + \phi_2 \cos \alpha \end{aligned}$$

Transformacja unitarna zachowuje ortonormalność orbitali.

Dwuelektronowa funkcja falowa skonstruowana z orbitali ϕ' jest równa funkcji wyjściowej:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \phi'_1(1) & \phi'_1(2) \\ \phi'_2(1) & \phi'_2(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) \end{vmatrix}$$

Zasada niezmienniczości obowiązuje dla dowolnej liczby elektronów.

- cząsteczki wieloatomowe
-

Orbitale zdelokalizowane (spektroskopowe) i zlokalizowane (chemiczne)

Równoważność obu opisów

- **Orbitale zdelokalizowane:**

Cząsteczka BeH_2 (liniowa) umieszczona wzdłuż osi z. Orbitale Be $2p_x$ i $2p_y$ nie mają partnera do tworzenia wiązania, pozostają więc orbitalami niewiążącymi.

Sposób konstrukcji orbitali zdelokalizowanych narzucony przez symetrię:

$$\sigma_g = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_{Ha} + 1s_{Hb})$$
$$\sigma_u = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_{Ha} - 1s_{Hb})$$

- cząsteczki wieloatomowe

Orbitale molekularne:

$$\sigma_{g1s_H} = c_1\sigma_g + c_22s_{Be}$$

$$\sigma_{u1s_H} = c_3\sigma_u + c_42p_{Be}$$

$$\sigma_{g2s_{Be}}^* = c_5\sigma_g - c_62s_{Be}$$

$$\sigma_{g2p_{Be}}^* = c_7\sigma_u - c_82p_{Be}$$

Kolejność energetyczna:

$$\sigma_{1s_{Be}}^n < \sigma_{g1s_H} < \sigma_{u1s_H} < \pi_{2p_{Be}}^n < \sigma_{g2s_{Be}}^* < \sigma_{u2p_{Be}}^*$$

Konfiguracja elektronowa:

$$[BeH_2] = K_{Be}(\sigma_{g1s_H})^2(\sigma_{u1s_H})^2$$

- cząsteczki wieloatomowe
-

- **Orbitale zlokalizowane:**

Konstrukcja orbitali zhybrydizowanych:

$$h_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(2s_{Be} + 2p_{zBe})$$
$$h_b = \frac{1}{\sqrt{2}}(2s_{Be} - 2p_{zBe})$$

Orbitale molekularne:

$$\sigma_a = d_1 h_a + d_2 1s_{Ha}$$
$$\sigma_b = d_1 h_b + d_2 1s_{Hb}$$

$$\sigma_a^* = d_3 h_a + d_4 1s_{Ha}$$
$$\sigma_b^* = d_3 h_b + d_4 1s_{Hb}$$

- cząsteczki wieloatomowe
-

Kolejność energetyczna:

$$\sigma_{1s_{Be}}^n < \sigma_a = \sigma_b < \pi_{2p_{Be}}^n < \sigma_a^* = \sigma_b^*$$

Konfiguracja elektronowa:

$$[BeH_2] = K_{Be}(\sigma_a)^2(\sigma_b)^2$$

http : //zcht.mfc.us.edu.pl/ ~ mm

- hybrydyzacja

Można wykazać, że orbitale zlokalizowane powstają przez transformację unitarną (ortogonalną) orbitali zdelokalizowanych i vice versa

$$\sigma_g = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_{Ha} + 1s_{Hb})$$
$$\sigma_u = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_{Ha} - 1s_{Hb})$$

$$\sigma_{g1s_H} = c'_1(1s_{Ha} + 1s_{Hb}) + c_2 2s_{Be}$$
$$\sigma_{u1s_H} = c'_3(1s_{Ha} - 1s_{Hb}) + c_4 2p_{Be}$$

$$c'_3 \sigma_{g1s_H} = c'_3 c'_1 (1s_{Ha} + 1s_{Hb}) + c'_3 c_2 2s_{Be}$$
$$c'_1 \sigma_{u1s_H} = c'_1 c'_3 (1s_{Ha} - 1s_{Hb}) + c'_1 c_4 2p_{Be}$$

- *hybrydyzacja*

Dodając i odejmując stronami, otrzymamy:

$$\sigma_a = d'_1 h_a + d'_2 1s_{Ha}$$

$$\sigma_b = d'_1 h_b + d'_2 1s_{Hb}$$

<http://zcht.mfc.us.edu.pl/> ~ mm

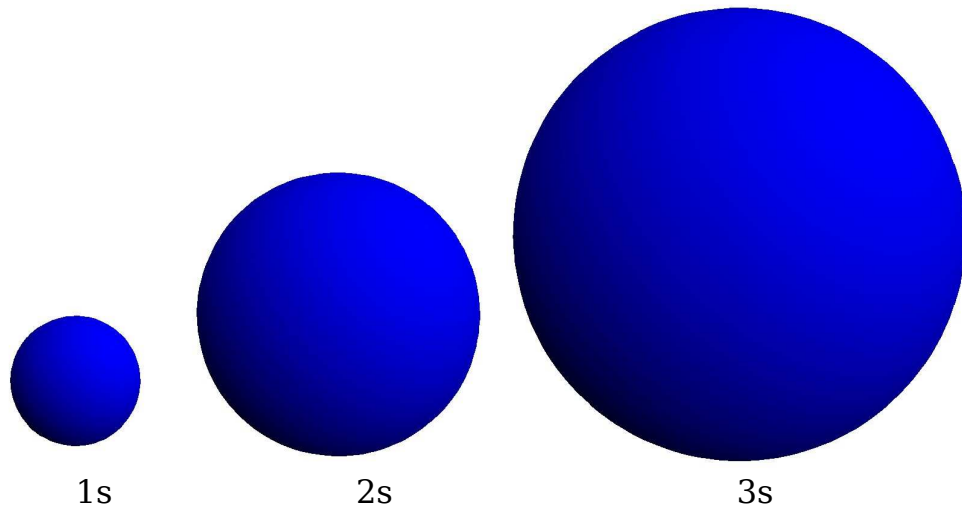
- *hybrydyzacja*
-

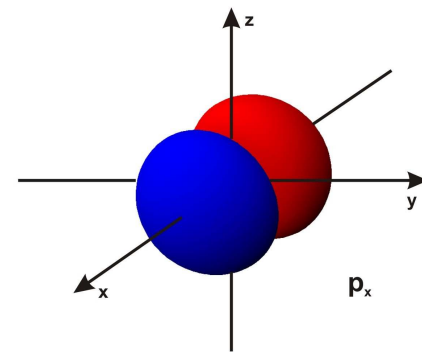
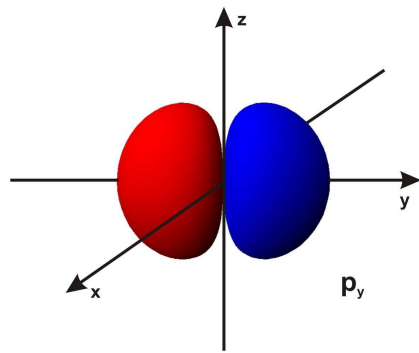
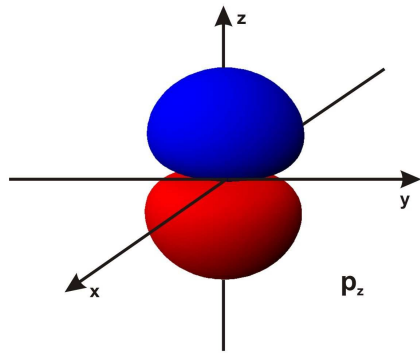
Hybrydyzacja orbitali atomowych

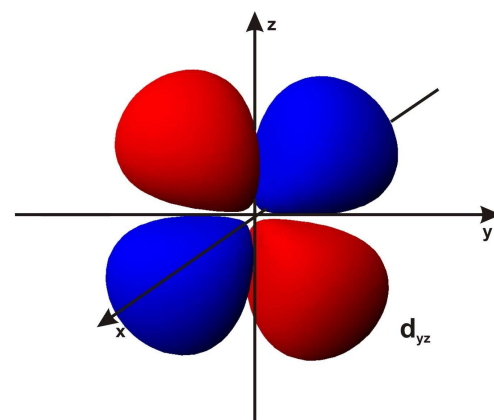
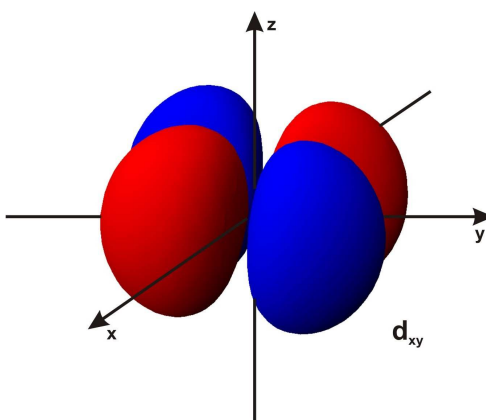
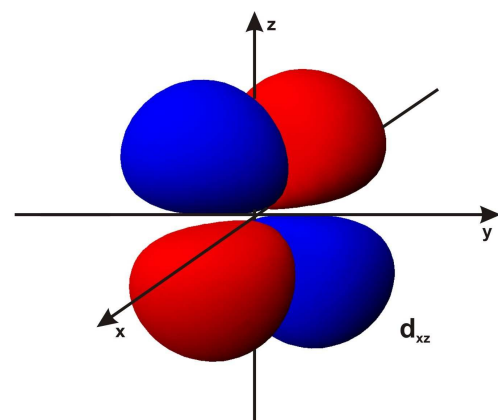
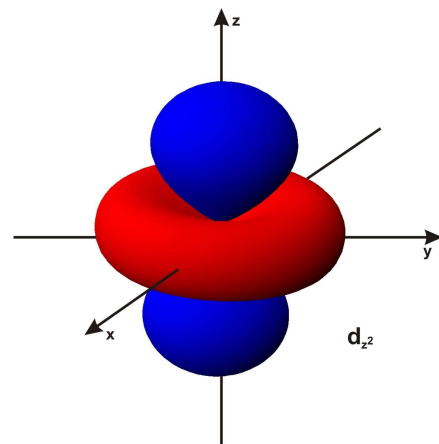
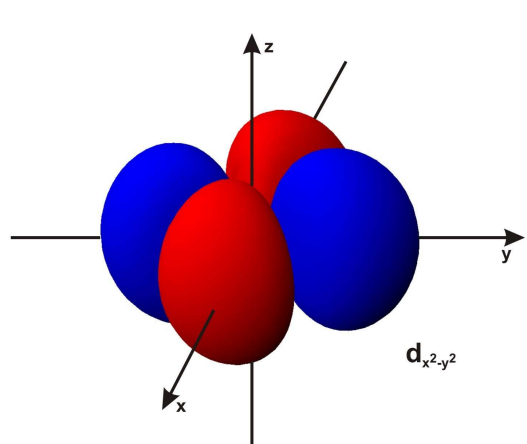
Mieszanie się (kombinacja liniowa) orbitalu s z orbitalami p (d) prowadzące do nowych orbitali atomowych o innych własnościach kierunkowych.

[http : //zcht.mfc.us.edu.pl/](http://zcht.mfc.us.edu.pl/) ~ mm

KONTURY ORBITALI







- *hybrydyzacja*
-

Hybrydyzacja *sp* (digonalna):

cząsteczki liniowe

$$h_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_z)$$

$$h_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p_z)$$

[http : //zcht.mfc.us.edu.pl/](http://zcht.mfc.us.edu.pl/) ~ mm

- *hybrydyzacja*
-

Hybrydyzacja sp^2 (trygonalna):

cząsteczki płaskie

$$h_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}s + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}p_x$$

$$h_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y$$

$$h_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y$$

[http : //zcht.mfc.us.edu.pl/](http://zcht.mfc.us.edu.pl/) ~ mm

- *hybrydyzacja*
-

Hybrydyzacja sp^3 (tetragonalna lub tetraedryczna):

cząsteczki przestrzenne

$$h_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z)$$

$$h_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z)$$

$$h_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)$$

$$h_4 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$$

- *hybrydyzacja*
-

Inne typy hybrydyzacji:

Hybrydyzacja sd : nieliniowa, $\alpha = 90^\circ$

$$h_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + d_{xy})$$
$$h_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s - d_{xy})$$

[http : //zcht.mfc.us.edu.pl/](http://zcht.mfc.us.edu.pl/) ~ mm

- hybrydyzacja

Hybrydyzacja sp^3d^2 (oktaedryczna):

cząsteczki typu SF_6

$$\begin{aligned}h_1 &= \frac{1}{\sqrt{6}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_z + \frac{1}{\sqrt{3}}d_{z^2} \\h_2 &= \frac{1}{\sqrt{6}}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_z + \frac{1}{\sqrt{3}}d_{z^2} \\h_3 &= \frac{1}{\sqrt{6}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{12}}d_{z^2} \\h_4 &= \frac{1}{\sqrt{6}}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{12}}d_{z^2} \\h_5 &= \frac{1}{\sqrt{6}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y - \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{12}}d_{z^2} \\h_6 &= \frac{1}{\sqrt{6}}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y - \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{12}}d_{z^2}\end{aligned}$$

- hybrydyzacja
-

Hybrydyzacja sp^3d (bipiramida trygonalna):
np. cząsteczka PCl_5

$$h_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}s + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}p_x$$

$$h_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y$$

$$h_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y$$

$$h_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_z + d_{z^2})$$

$$h_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_z - d_{z^2})$$

- hybrydyzacja

Hybrydyzacja nie zmienia wyznacznikowej funkcji falowej ani rozkładu gęstości elektronowej

tzn.:

$$\begin{aligned}\Psi(h_1h_2) &= |h_1(1)h_2(2)| \\ &= \Psi(sp_z) = |s(1)p_z(2)| \\ \Psi(h_1h_2h_3) &= |h_1(1)h_2(2)h_3(3)| \\ &= \Psi(sp_xp_y) = |s(1)p_x(2)p_y(3)| \\ \Psi(h_1h_2h_3h_4) &= |h_1(1)h_2(2)h_3(3)h_4(4)| \\ &= \Psi(sp_xp_y p_z) = |s(1)p_x(2)p_y(3)p_z(4)|\end{aligned}$$

oraz

$$\begin{aligned}\rho(x, y, z)[h_1h_2] &= \rho(x, y, z)[sp_z] \\ \rho(x, y, z)[h_1h_2h_3] &= \rho(x, y, z)[sp_xp_y] \\ \rho(x, y, z)[h_1h_2h_3h_4] &= \rho(x, y, z)[sp_xp_y p_z]\end{aligned}$$

- hybrydyzacja

Przykłady cząsteczek należących
do poszczególnych typów hybrydyzacji:

- sp : CO_2 , BeH_2 , C_2H_2 , C_3H_4 , HCN , Hg_2Cl_2 , $ZnCl_2$
- sp^2 : BH_3 , BX_3 , SO_3 , $HCHO$, $COCl_2$, NO_3^- , $SnCl_2$, $PbBr_2$, SO_2 , NO_2^- , C_2H_4 , węglowodory z wiązaniem podwójnym
- sp^3 : NH_4^+ , BH_4^- , CH_4 , SiH_4 , CCl_4 , $SnCl_4$, GeF_4 , SO_4^{2-} , $POCl_3$, ClO_4^- , NH_3 , NF_3 , F_2O , ClO_2 , H_2O , węgiel nasycony w związkach organicznych
- sp^3d^2 : SF_6 , TiF_6^{3-} , $TiCl_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$
- sd : $BaCl_2$
- sp^3d : PCl_5 , $TeCl_4$, SF_4 , ClF_3 , ICl_2^-