

Неорганічна хімія

Роман Гладішевський



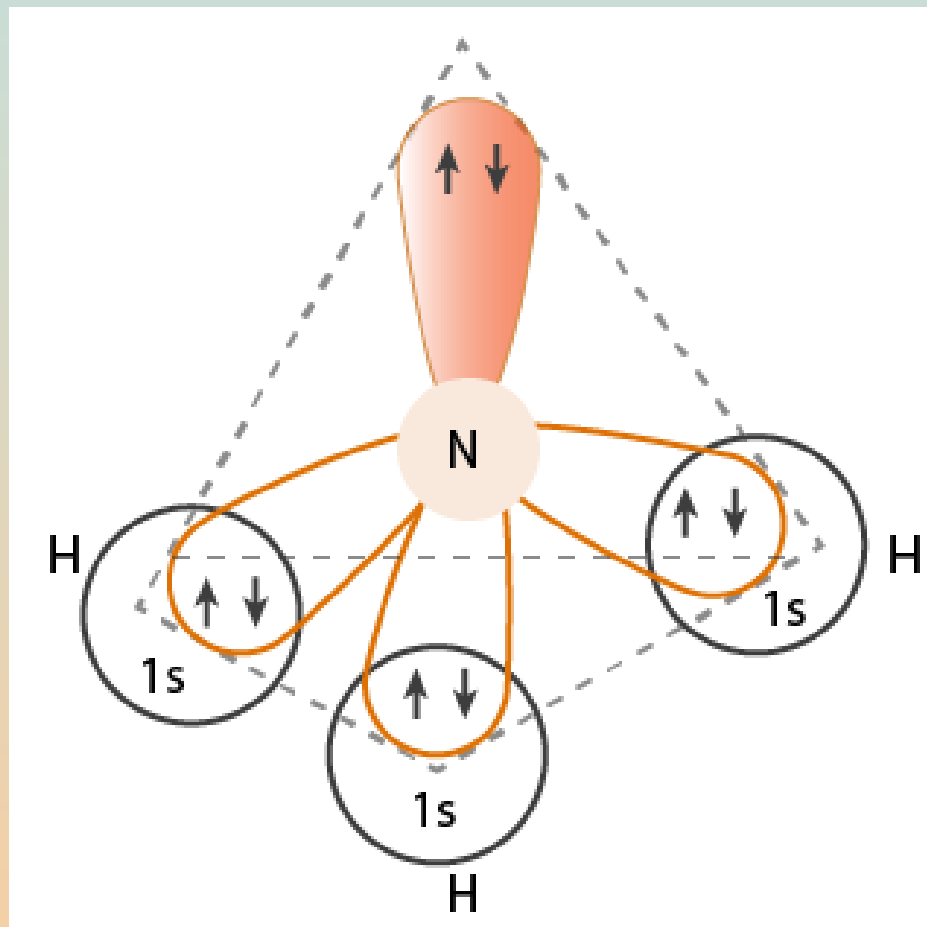
кафедра неорганічної хімії

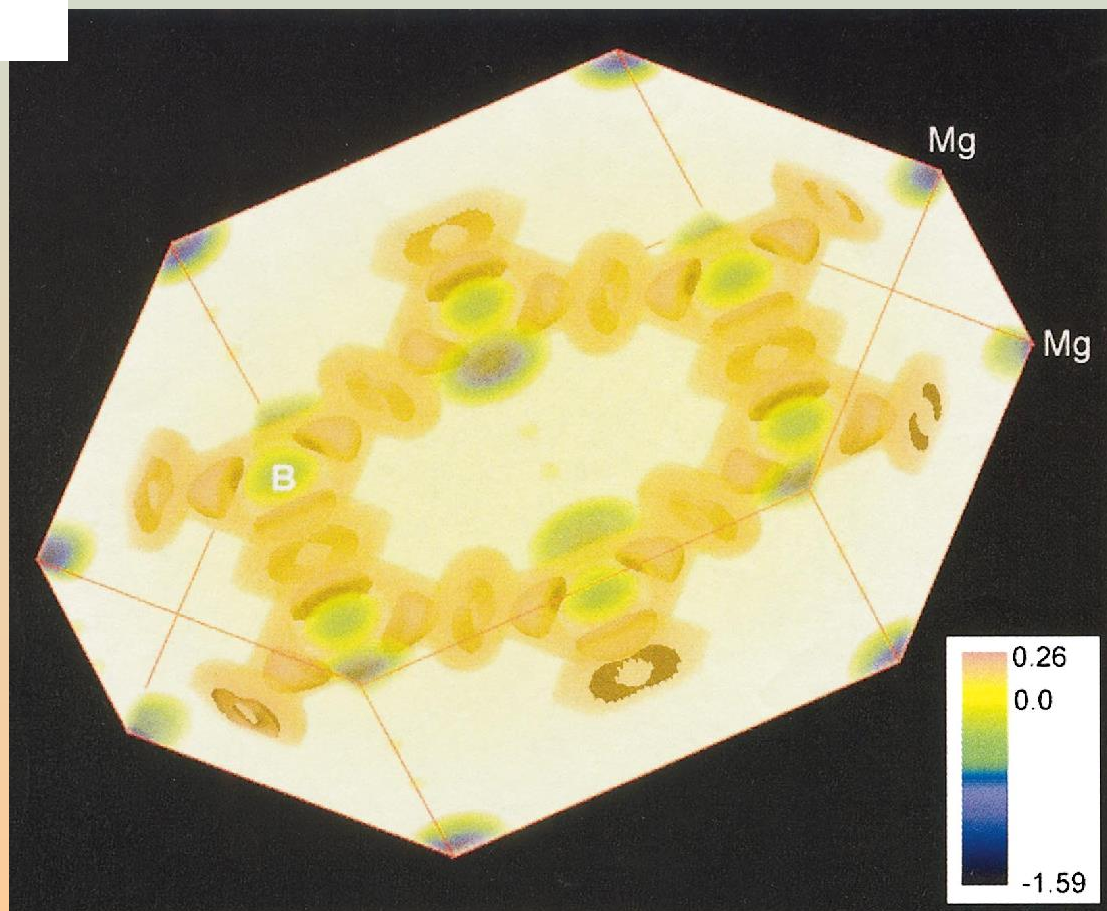
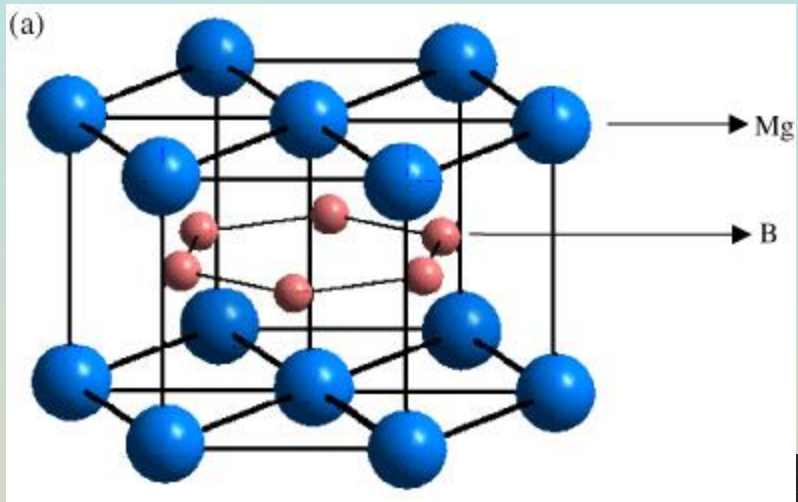
*Львівський національний університет
імені Івана Франка*



Тема 29.

Метод МО ЛКАО.





Метод молекулярних орбіталей – квантово-хімічний метод опису хімічного зв'язку, що розглядає молекулу як “багатоядерний атом”, в якому електрони знаходяться на молекулярних орбіталях.

$$\Psi_{\text{молекули}} = \psi_1 \cdot \psi_2 \cdot \psi_3 \cdots \psi_n$$



Роберт Маллікен
1896-1986



Фрідріх Гунд
1896-1997

МО ЛКАО – молекулярні орбіталі як лінійна комбінація атомних орбіталей.

$$\psi_{\pm} = c_1\psi_A \pm c_2\psi_B,$$

де ψ_A і ψ_B – хвильові функції електронів атомів А і В;
 c_1 і c_2 – коефіцієнти, що показують внесок відповідних атомних орбіталей у формування молекулярної орбіталі.

Енергія утворення молекулярної орбіталі

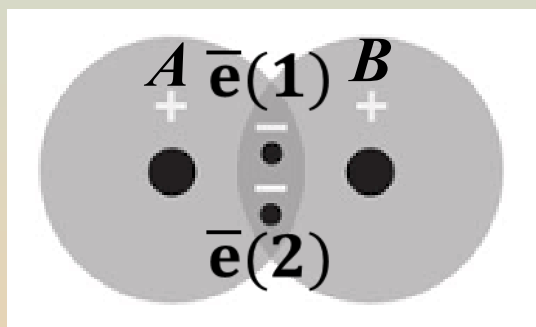
$$E = Q \pm \beta,$$

де Q – кулонівський інтеграл; β – обмінний інтеграл.

$E = Q + \beta$: зв'язувальна (зв'язуюча) молекулярна орбіталь (ЗМО), симетрична хвильова функція $\psi_+ = c_1\psi_A + c_2\psi_B$

$E = Q - \beta$: розслаблювальна (антизв'язуюча) молекулярна орбіталь (РМО), асиметрична хвильова функція

$$\psi_- = c_1\psi_A - c_2\psi_B$$



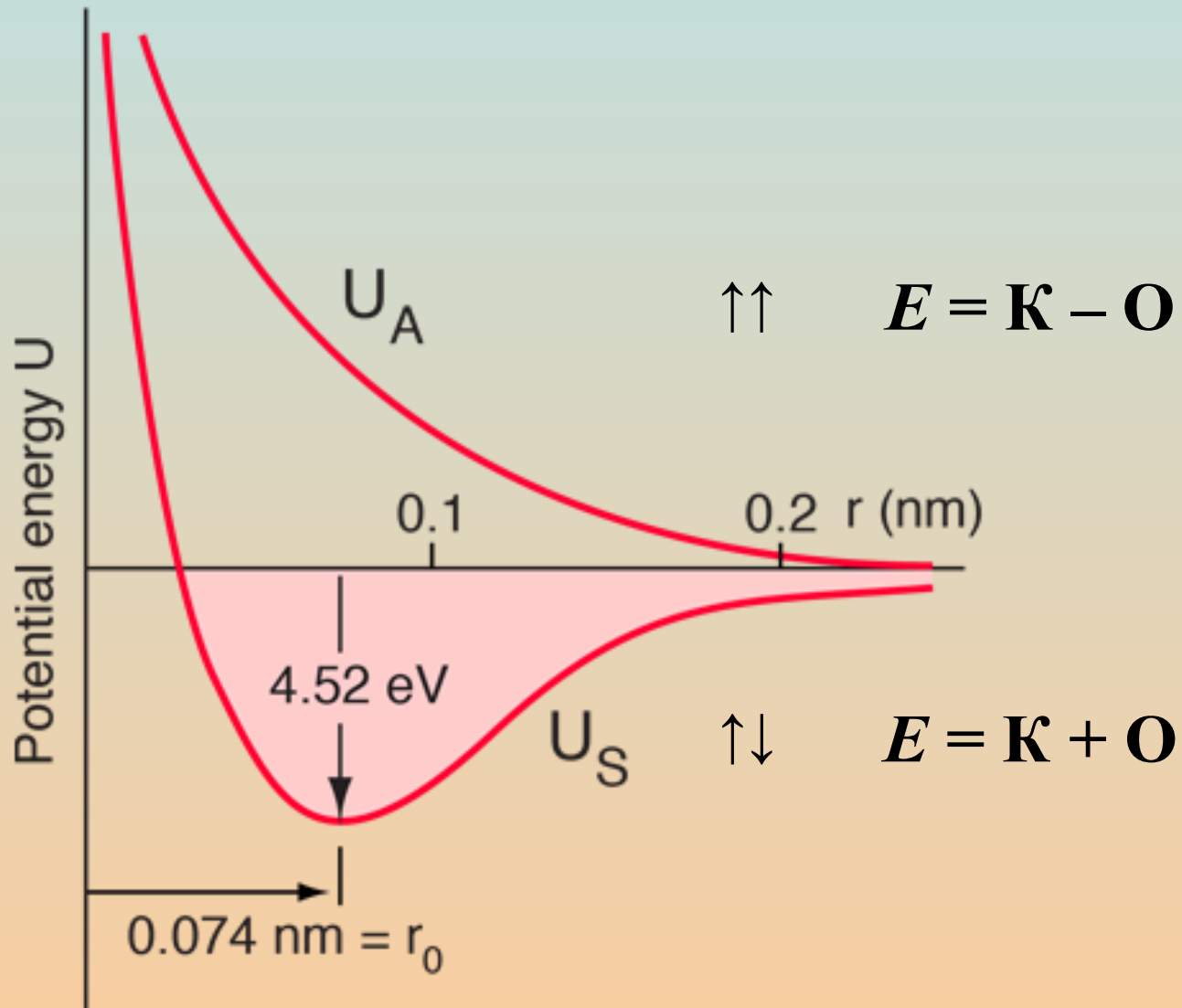
$$\psi = \psi_A(1) \cdot \psi_B(2)$$

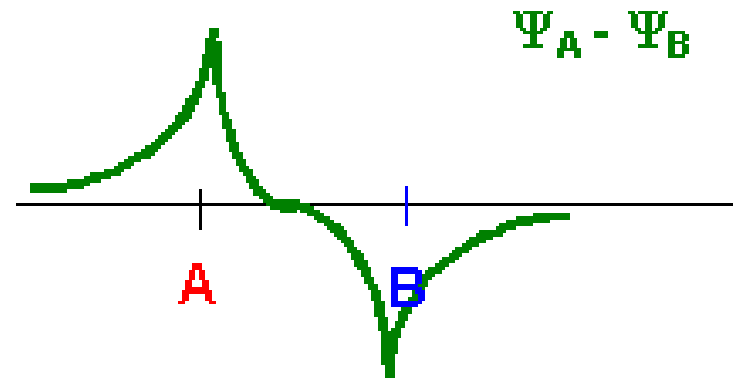
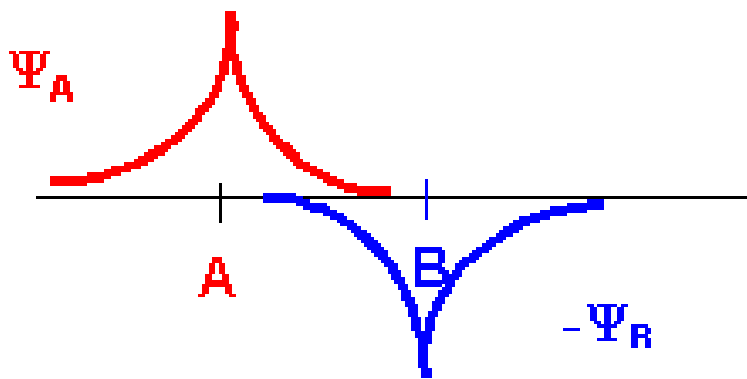
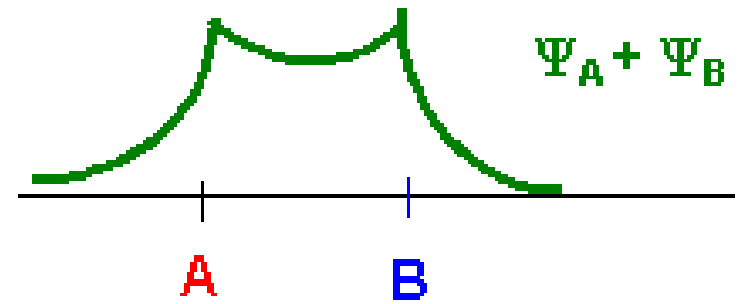
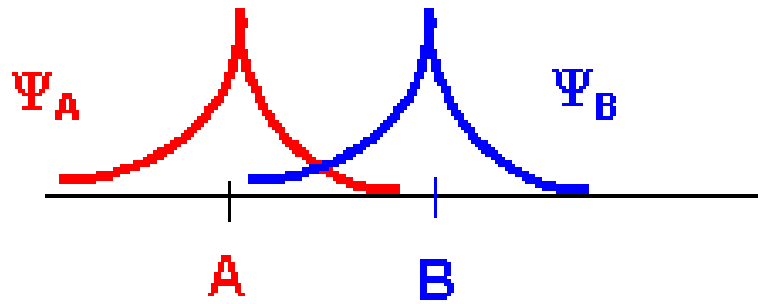
$$\psi = \psi_A(2) \cdot \psi_B(1)$$

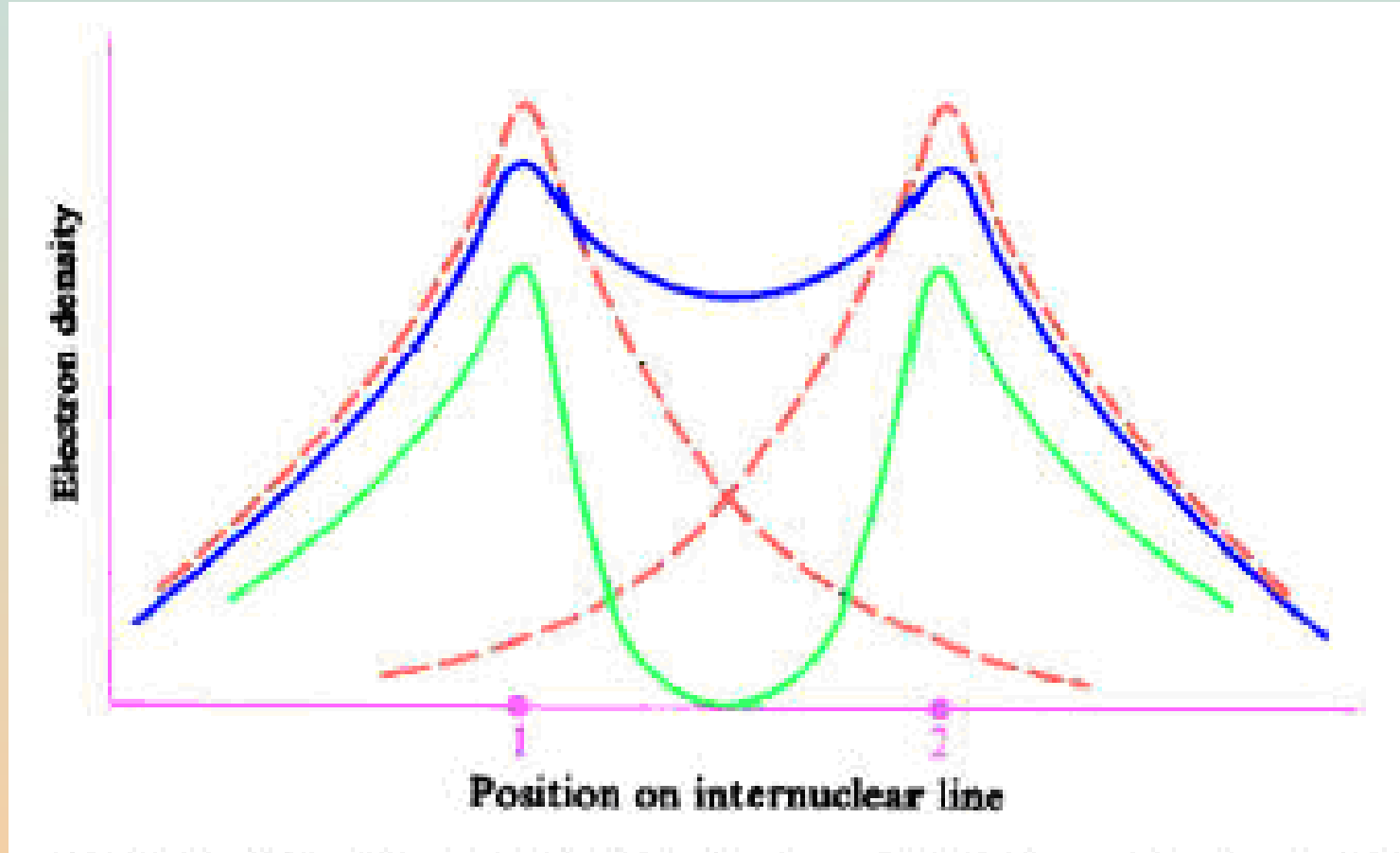
$$\psi = \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) \pm \psi_A(2) \cdot \psi_B(1)$$

$$E = \frac{K \pm O}{1 \pm \Pi^2}$$

K – кулонівський інтеграл,
O – обмінний інтеграл,
Π – інтеграл перекривання







Молекулярні орбіталі позначають буквами σ , π , δ , φ ; розслаблювальні орбіталі позначають *. Кількість молекулярних орбіталей дорівнює сумарній кількості вихідних атомних орбіталей. У багатоатомних (≥ 3) системах можуть виникнути енергетичні рівні, що містяться між ЗМО і РМО – незв'язувальні (незв'язуючі) молекулярні орбіталі (НМО).

Умови для виникнення молекулярних орбіталей:

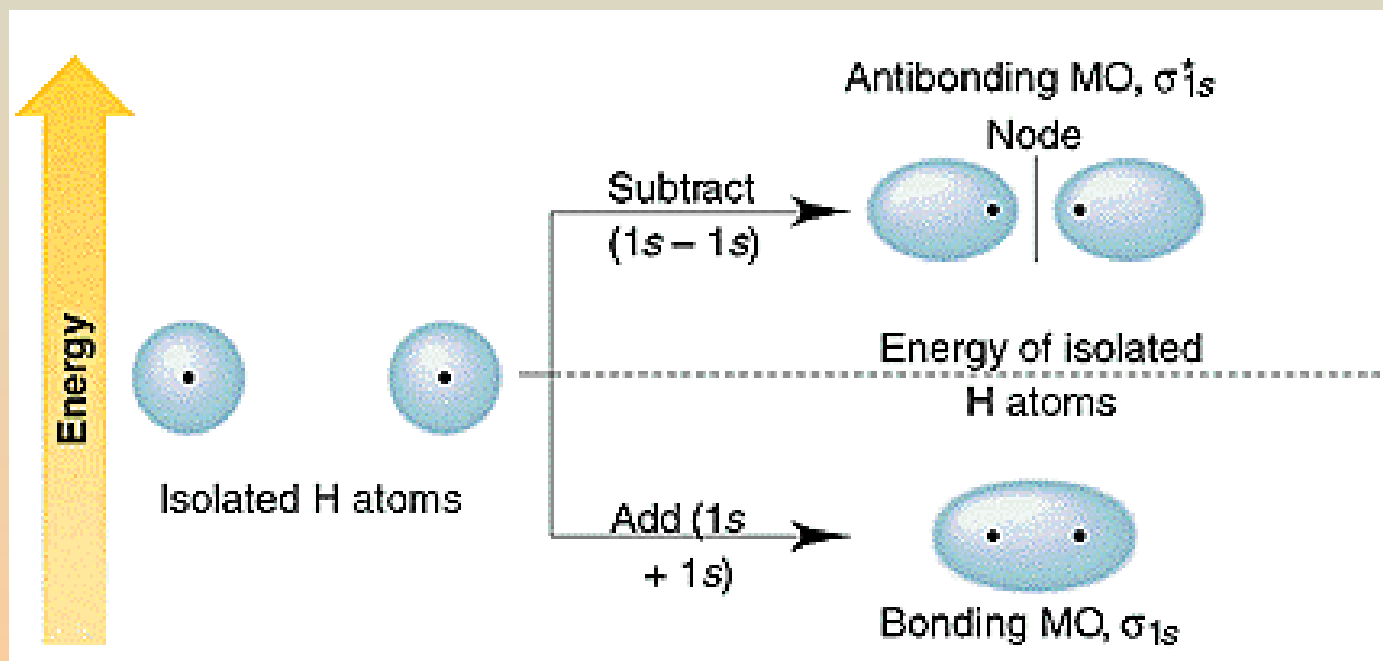
1. Енергії атомних орбіталей не повинні сильно відрізнятися.
2. Електронні хмари взаємодіючих атомних орбіталей повинні максимально перекриватися.
3. Атомні орбіталі повинні мати однакову симетрію.
4. Заповнення електронами молекулярних орбіталей відбувається згідно з принципом найменшої енергії системи, принципу Паулі, правила Гунда.

Порядок зв'язку:

$$\text{ПЗ} = \frac{(\text{кількість } \bar{e} \text{ на ЗМО}) - (\text{кількість } \bar{e} \text{ на РМО})}{(\text{кількість атомів})}$$

Схема утворення ЗМО і РМО при взаємодії двох атомів **H**:

$$E(\sigma_{1s}) <^* E(\text{AO}) < E(\sigma_{1s}^*)$$



Двохатомні гомоядерні молекули

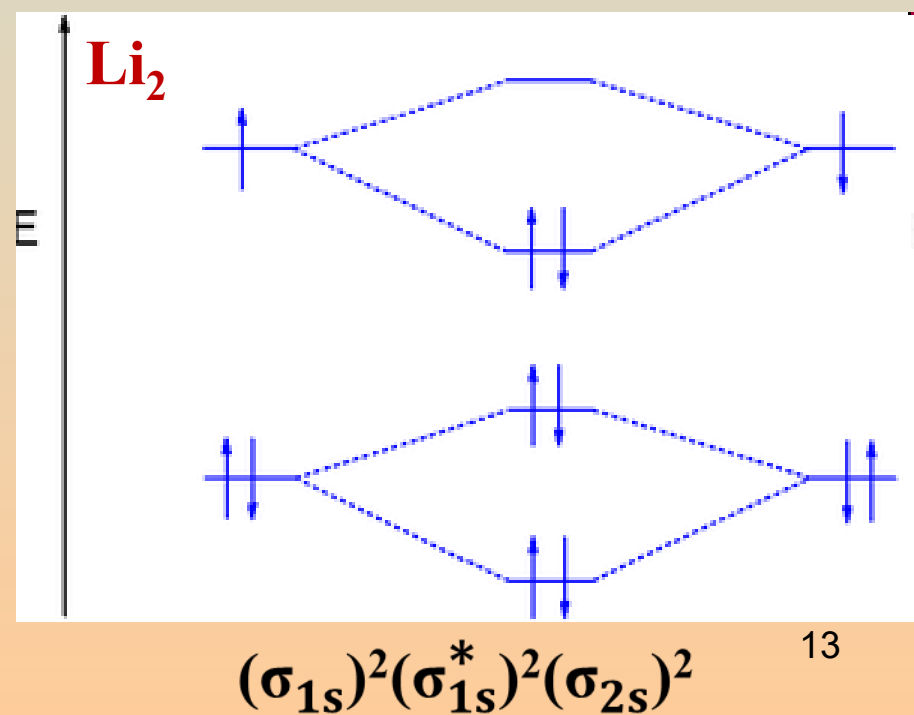
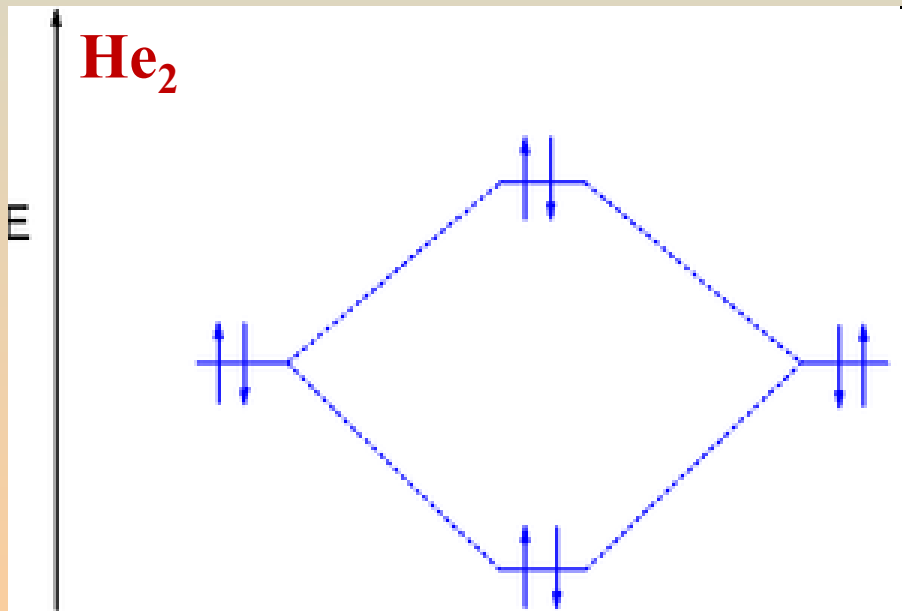
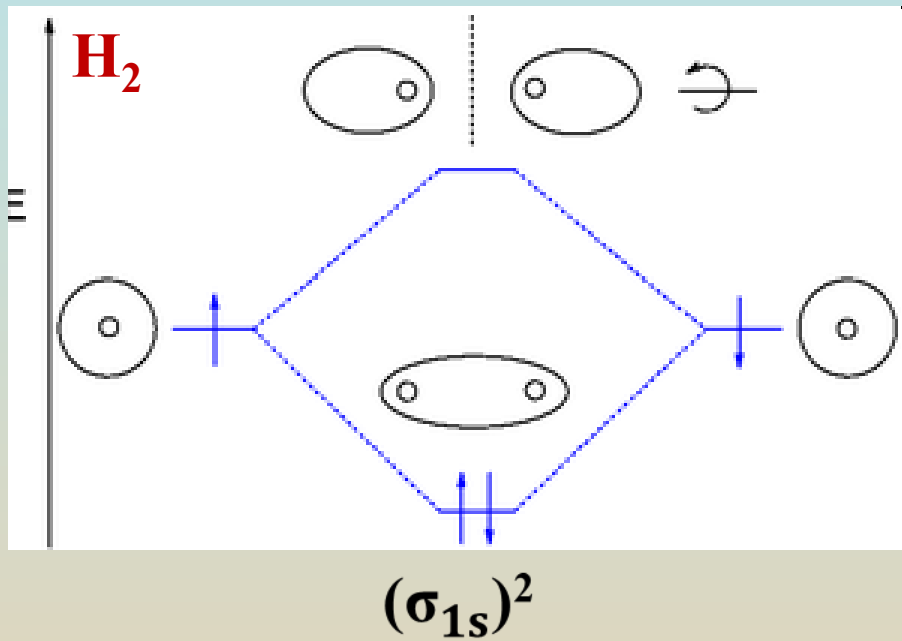
$$ПЗ(H_2) = (2-0)/2 = 1$$

$$ПЗ(H_2^+) = (1-0)/2 = 0,5$$

$$ПЗ(He_2) = (2-2)/2 = 0$$

$$ПЗ(Li_2) = (4-2)/2 = 1$$

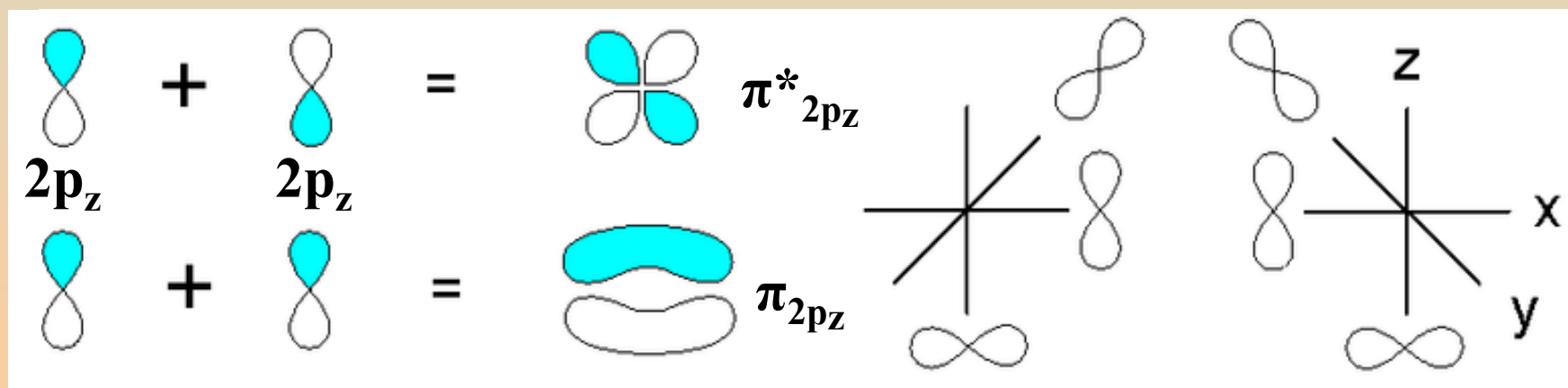
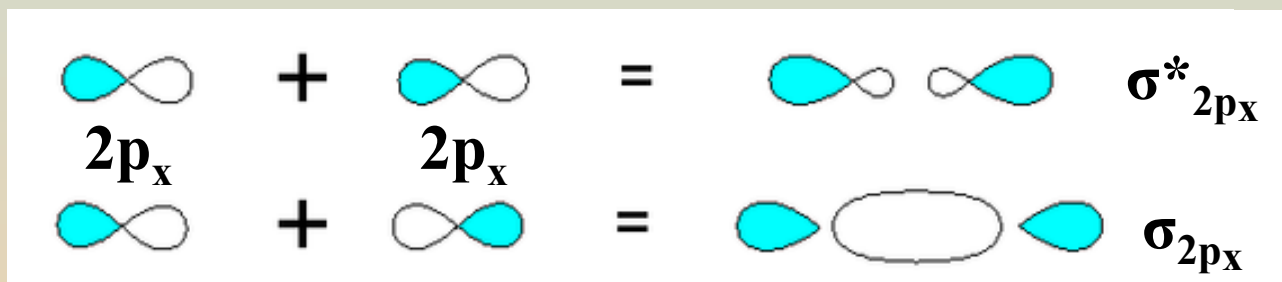
$$ПЗ(Be_2) = (4-4)/2 = 0$$



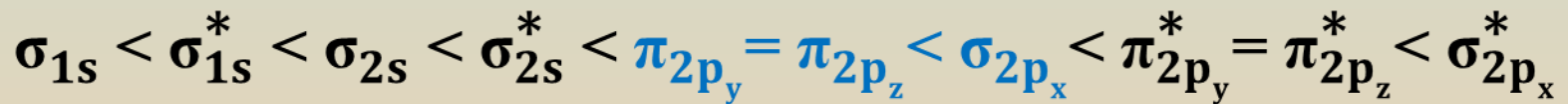
Двохатомні гомоядерні молекули елементів 2-го періоду (Li, Be, **B**, **C**, **N**, **O**)

Валентні атомні орбіталі: $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$

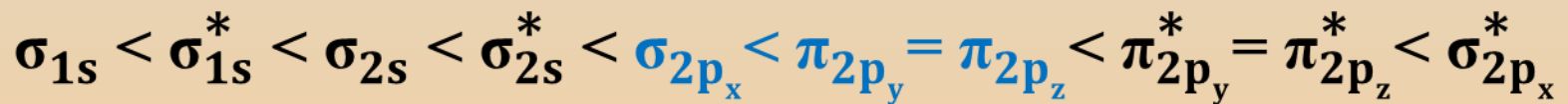
Молекулярні орбіталі: σ_{2s} , σ_{2p_x} , π_{2p_y} , π_{2p_z} , σ_{2s}^* , $\sigma_{2p_x}^*$, $\pi_{2p_y}^*$, $\pi_{2p_z}^*$

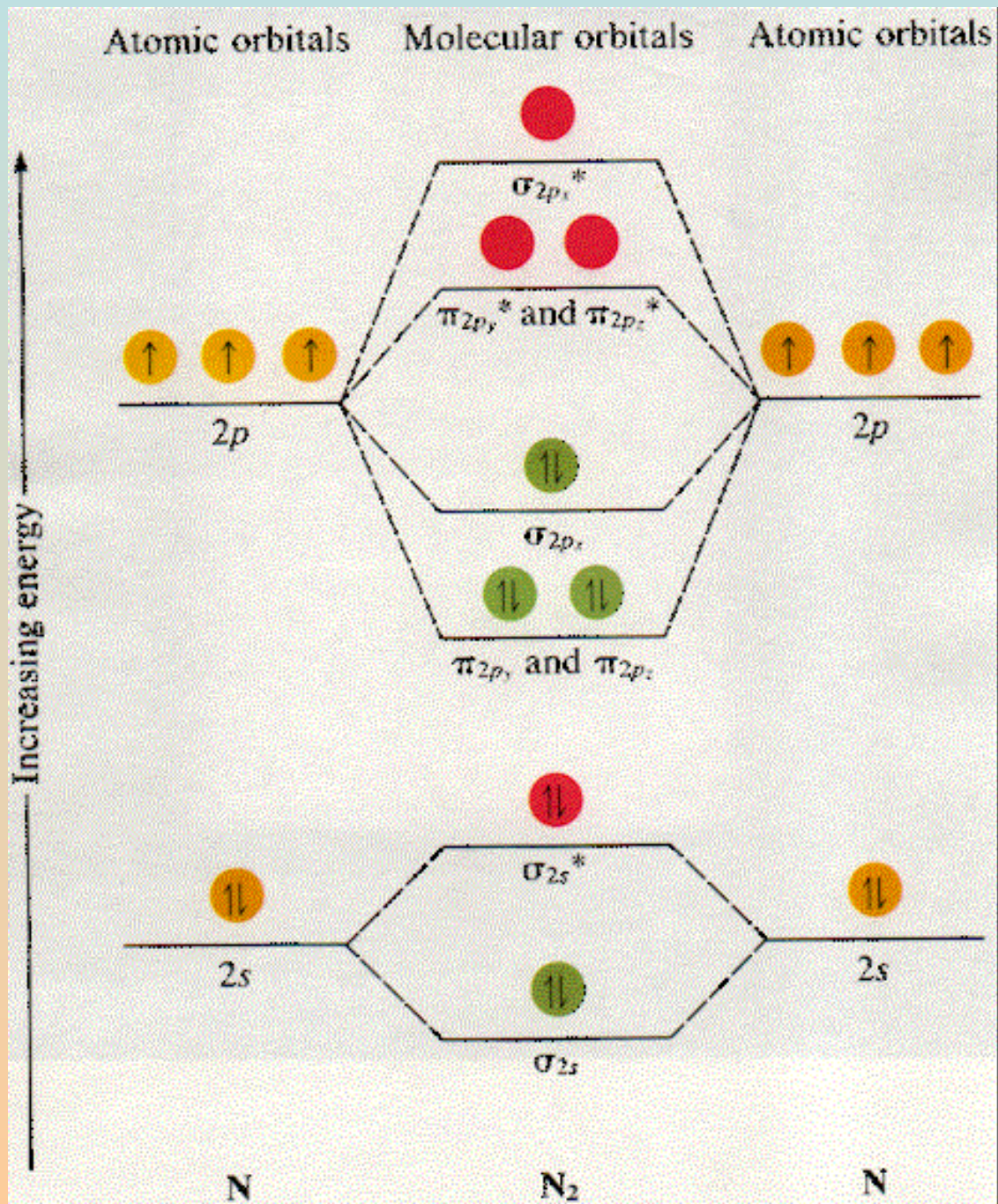


Порядок заповнення молекулярних орбіталей
на початку періоду (N):

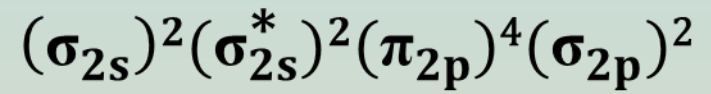


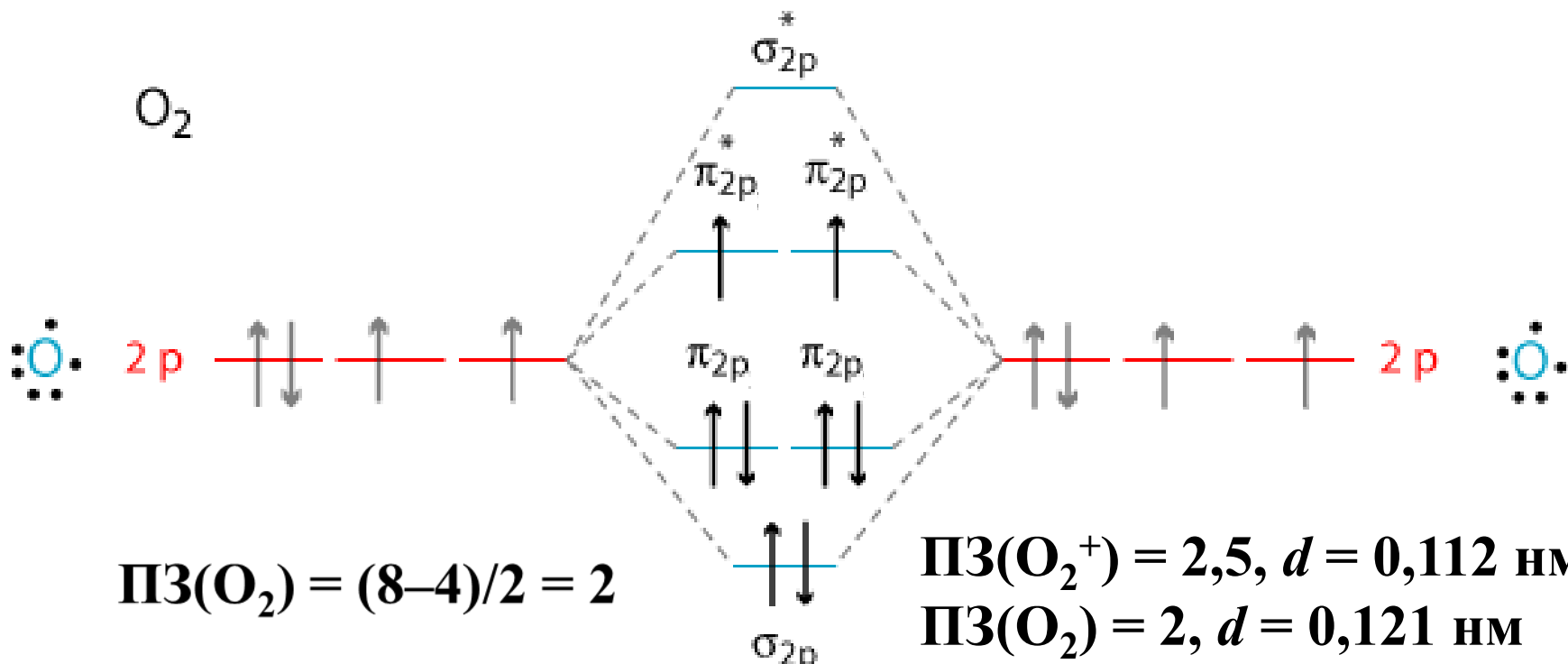
в кінці періоду (O):





$$\Pi 3(\text{N}_2) = (8-2)/2 = 3$$





$$\text{ПЗ}(O_2) = (8-4)/2 = 2$$

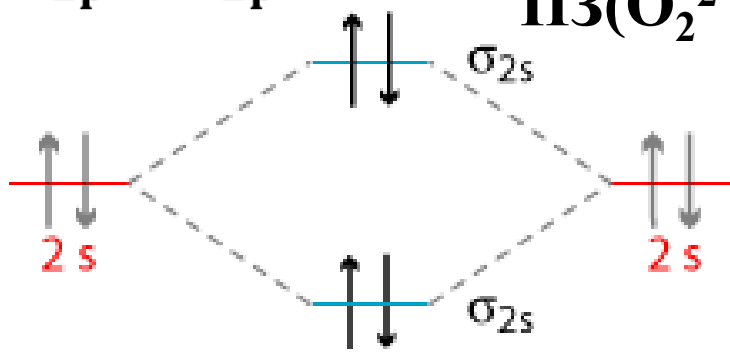
$$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^2$$

$$\text{ПЗ}(O_2^+) = 2,5, d = 0,112 \text{ нм}$$

$$\text{ПЗ}(O_2) = 2, d = 0,121 \text{ нм}$$

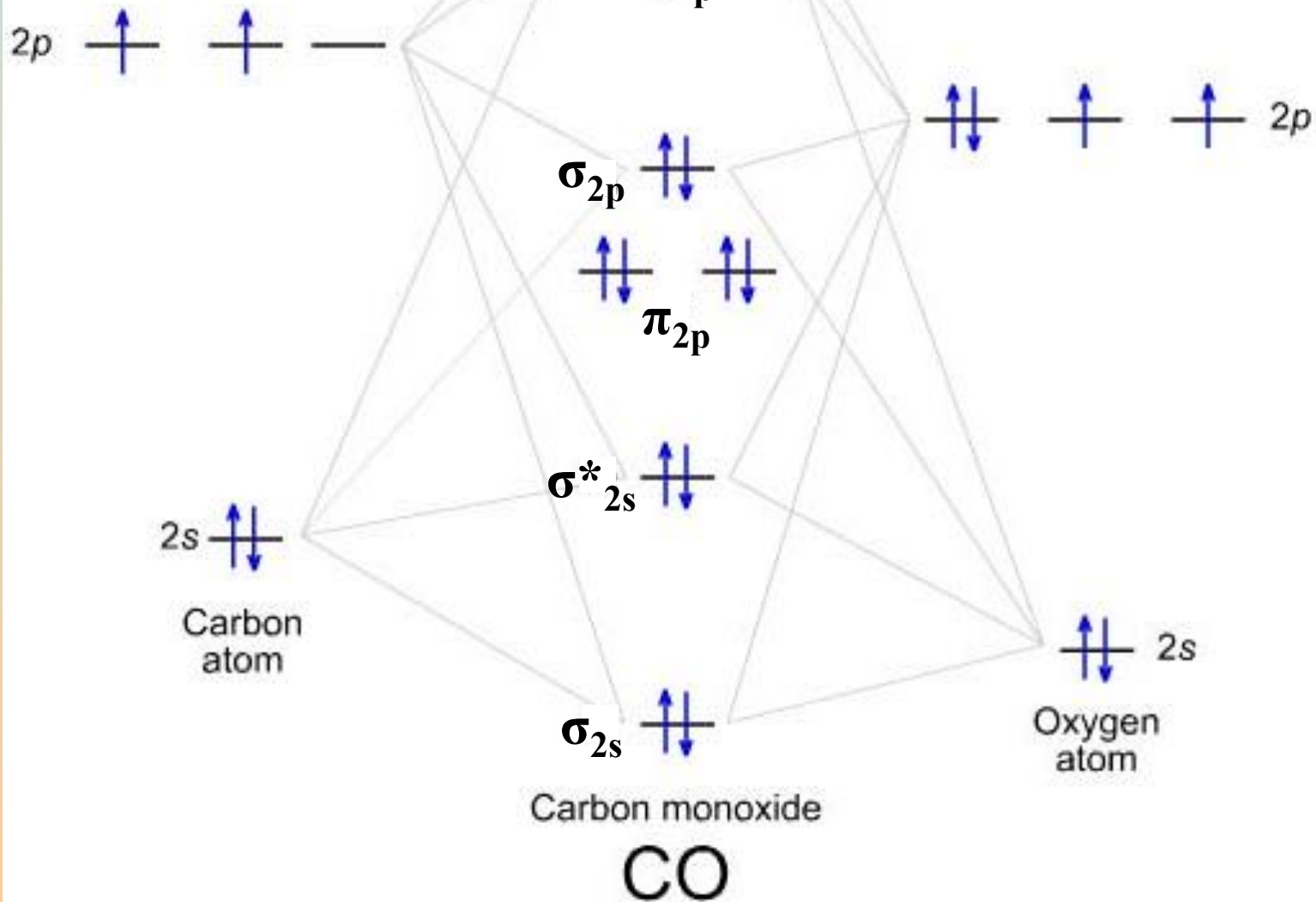
$$\text{ПЗ}(O_2^-) = 1,5, d = 0,128 \text{ нм}$$

$$\text{ПЗ}(O_2^{2-}) = 1, d = 0,149 \text{ нм}$$



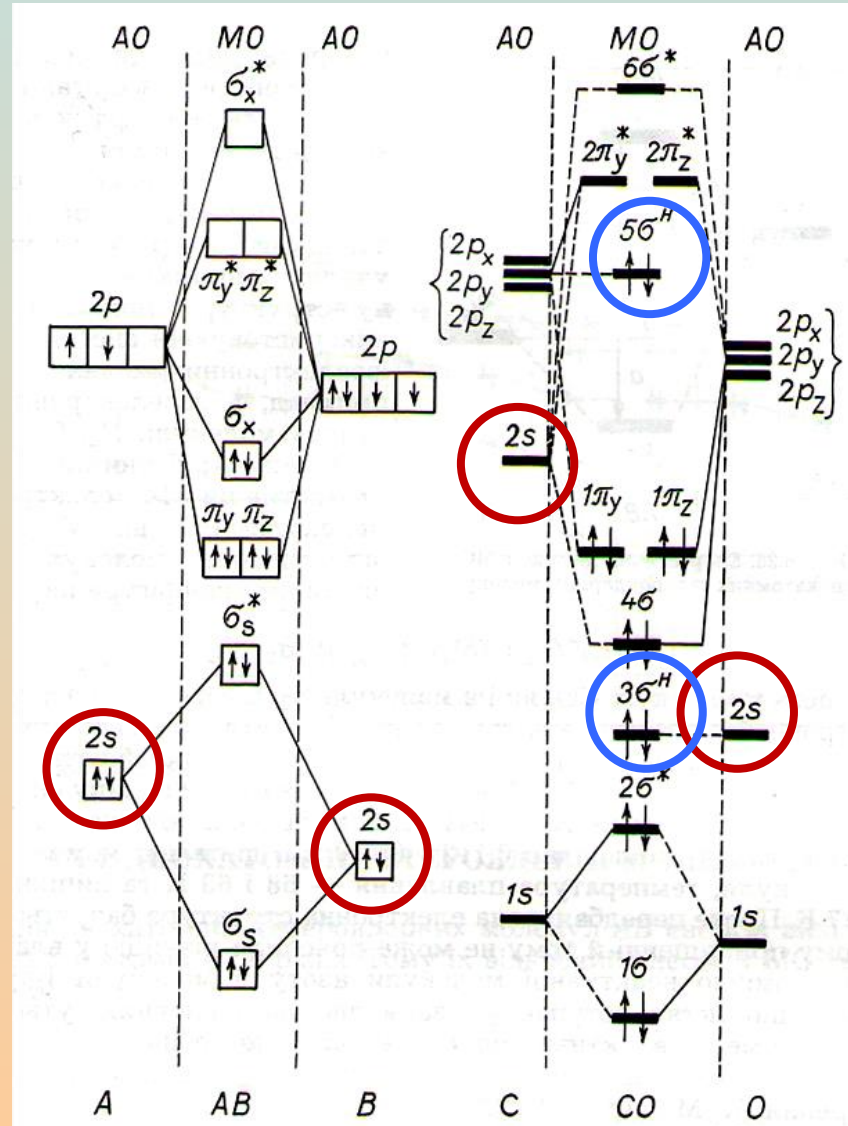
CO \equiv N₂
14 електронів

σ^*_{2p} — Двохатомні гетероядерні молекули



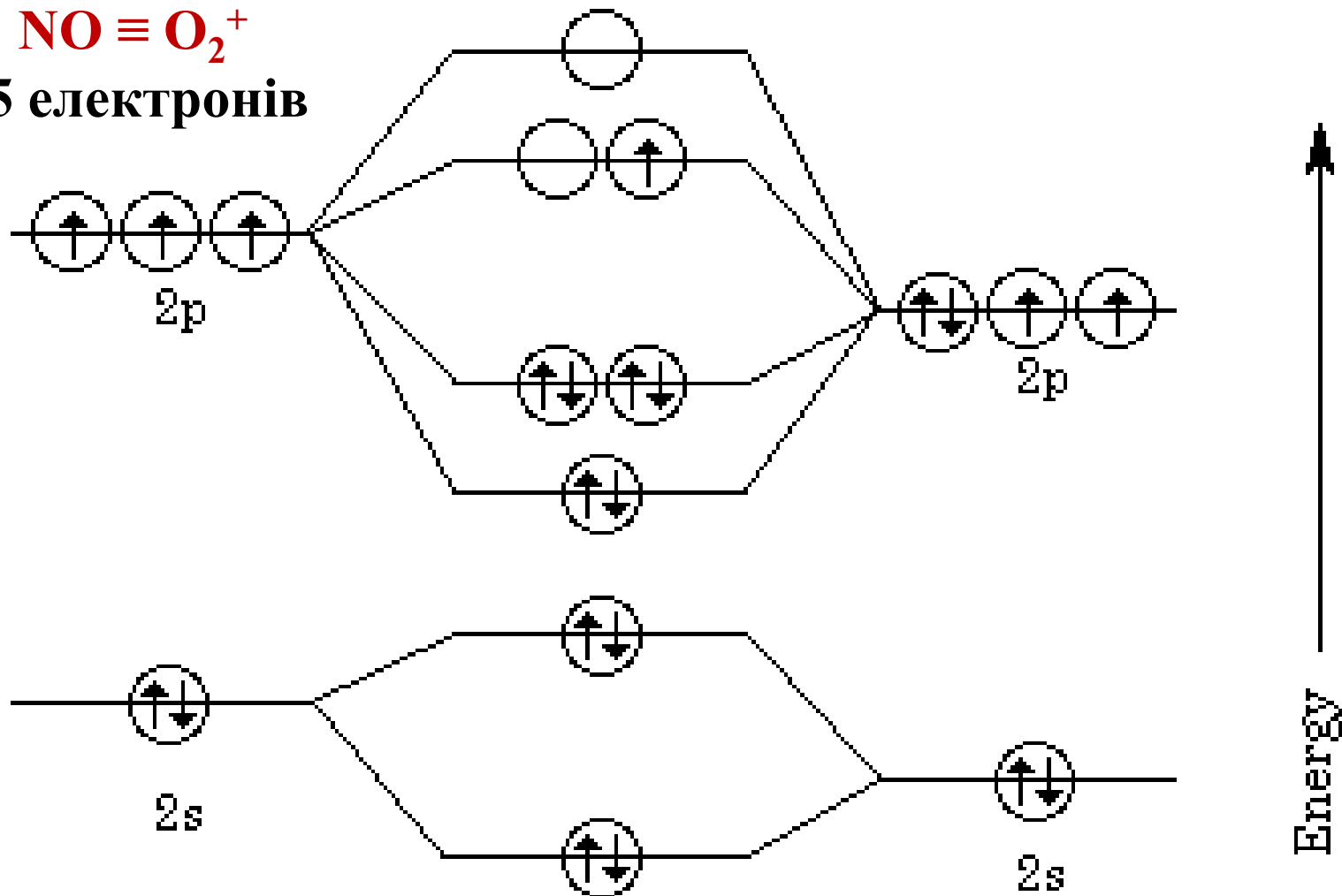
$$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p})^4 (\sigma_{2p})^2$$

$$(1\sigma)^2 (2\sigma^*)^2 (3\sigma^H)^2 (4\sigma)^2 (1\pi)^4 (5\sigma^H)^2$$





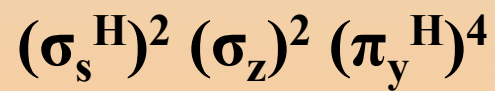
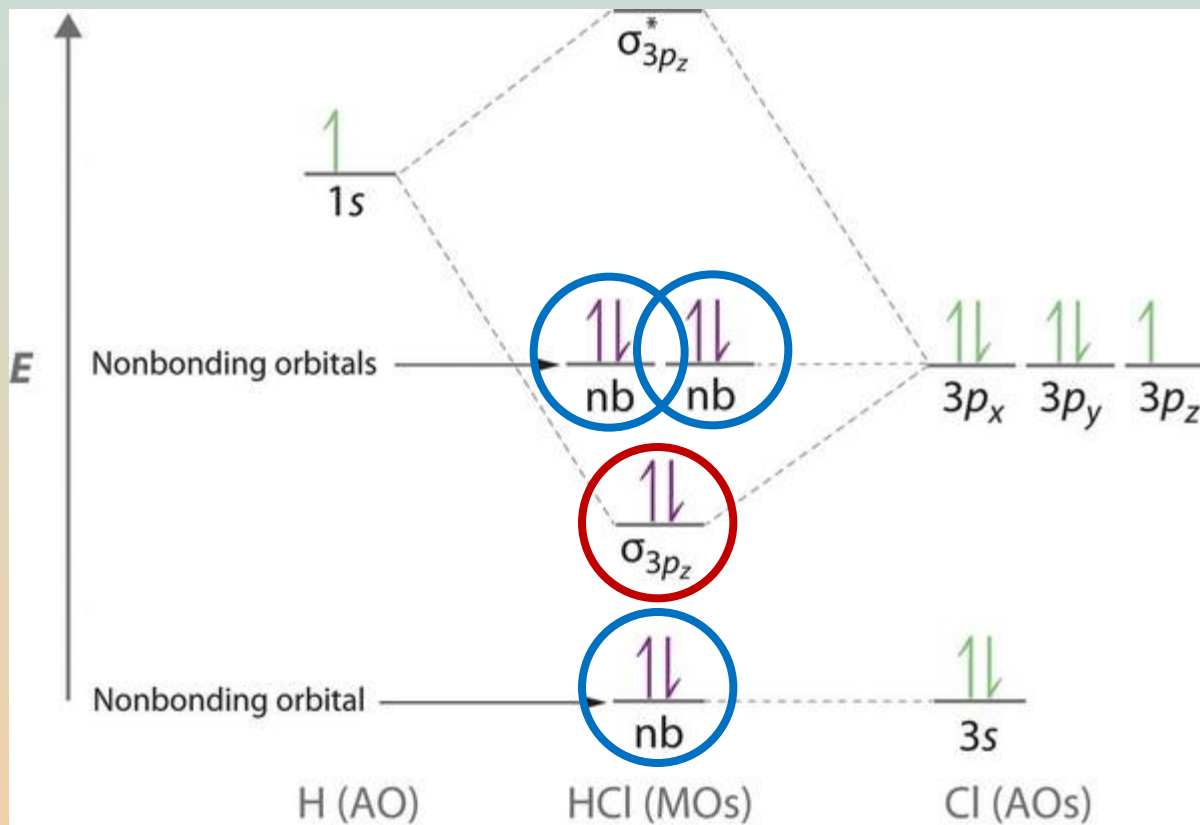
15 електронів

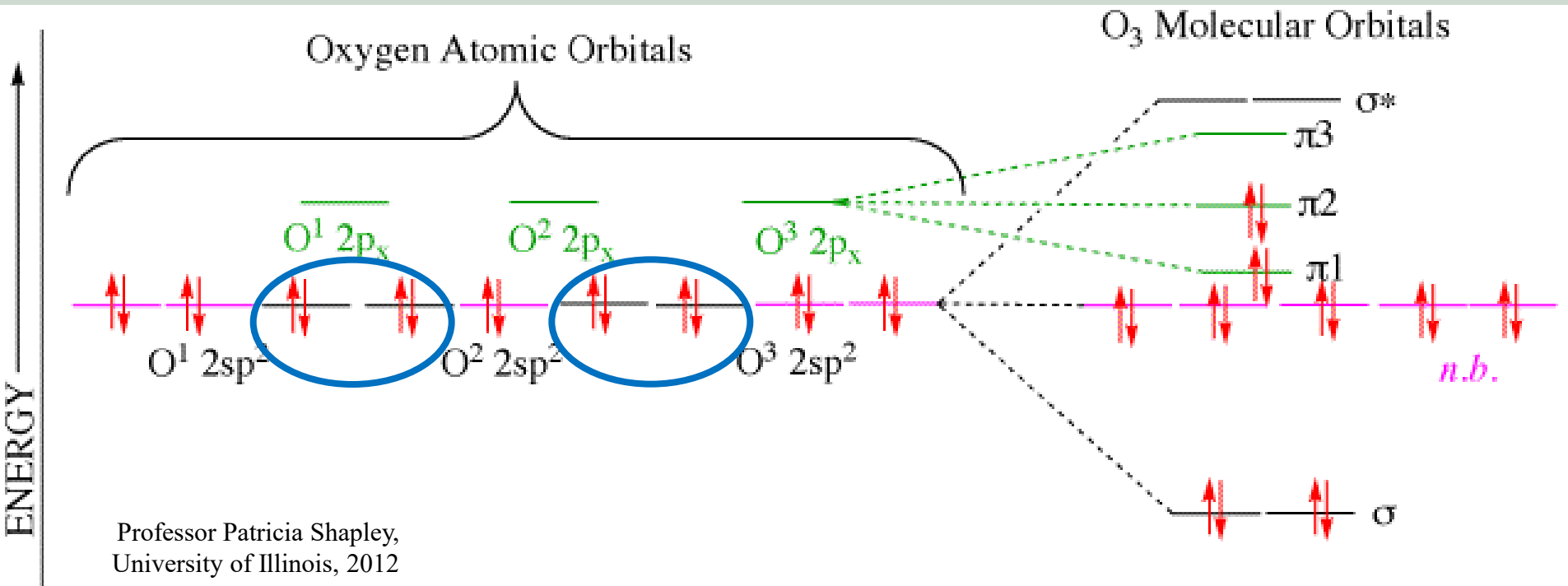


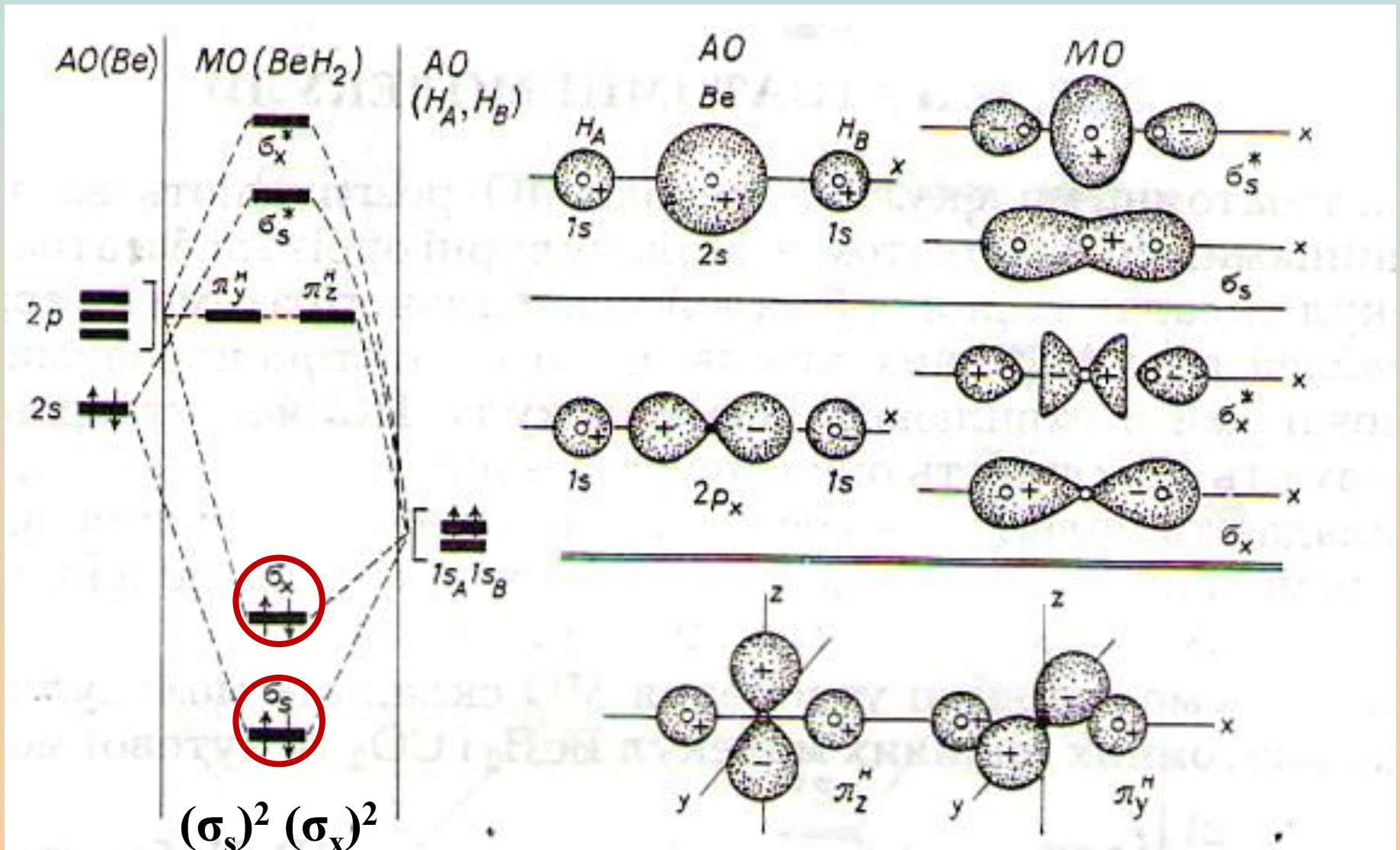
Atomic Orbitals
for N

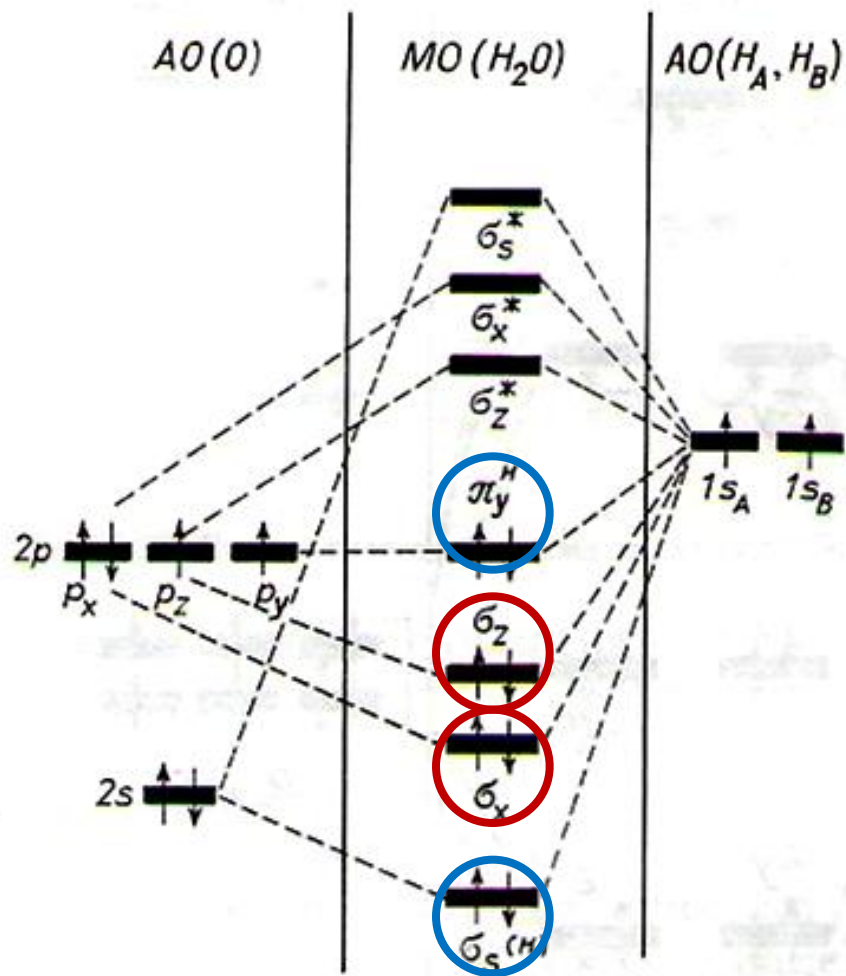
Atomic Orbitals
for O

Energy ↑









$$(\sigma_s^{(H)})^2 (\sigma_x)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_y^H)^2$$

