



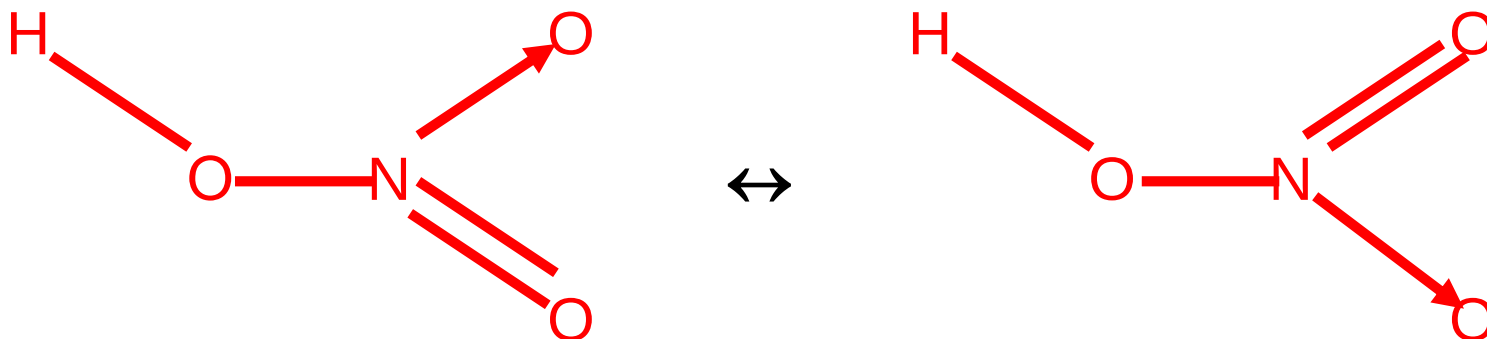
4. Метод молекулярных орбиталей

Ограничения метода ВС

- азотная кислота, бензол, озон???



**наложение валентных схем или
резонансные структуры**



Метод МО

(Малликен, Хунд):

- молекула – совокупность ядер и электронов,
- каждый электрон движется в поле остальных электронов и ядер.

(связь многоцентровая, многоэлектронная)

ЛКАО

- $\psi(\text{МО})_{\text{связ}} = C_1\psi(\text{АО}_1) + C_2\psi(\text{АО}_2)$
- $\psi(\text{МО})_{\text{разр}} = C_3\psi(\text{АО}_1) - C_4\psi(\text{АО}_2)$
- Энергии АО близки $\Rightarrow C_1$ и C_2 близки $\Rightarrow$ максимальное перекрывание, снижение энергии связывающих МО
- Энергии АО сильно различаются $\Rightarrow$ несвязывающие МО

Принципы метода МО

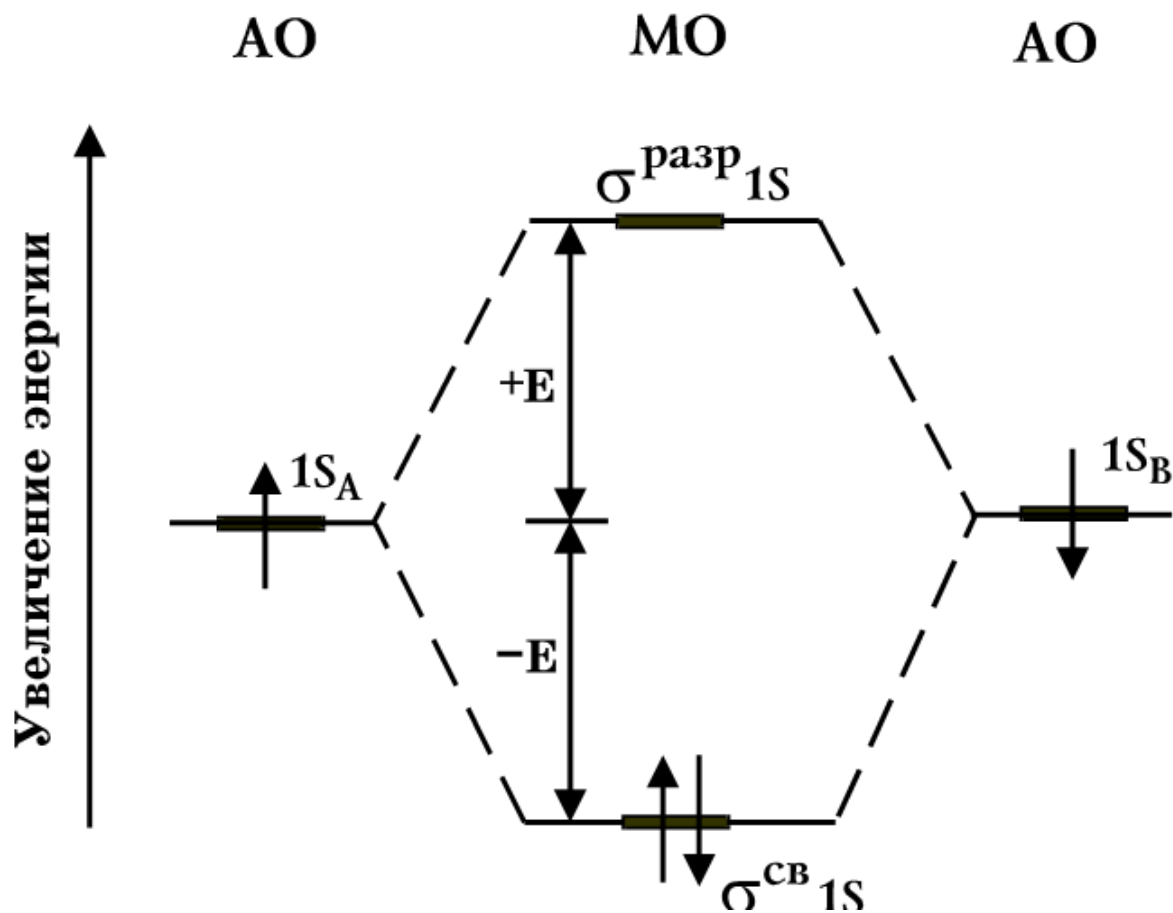
1. Как и в атоме, в молекуле **е** занимают соответствующие орбитали.

При этом продолжают действовать:

- принцип $\min E$,
- принцип Паули,
- правило Хунда

2. Число МО = суммарному числу АО

Гомоядерная молекула (H_2)



1 период



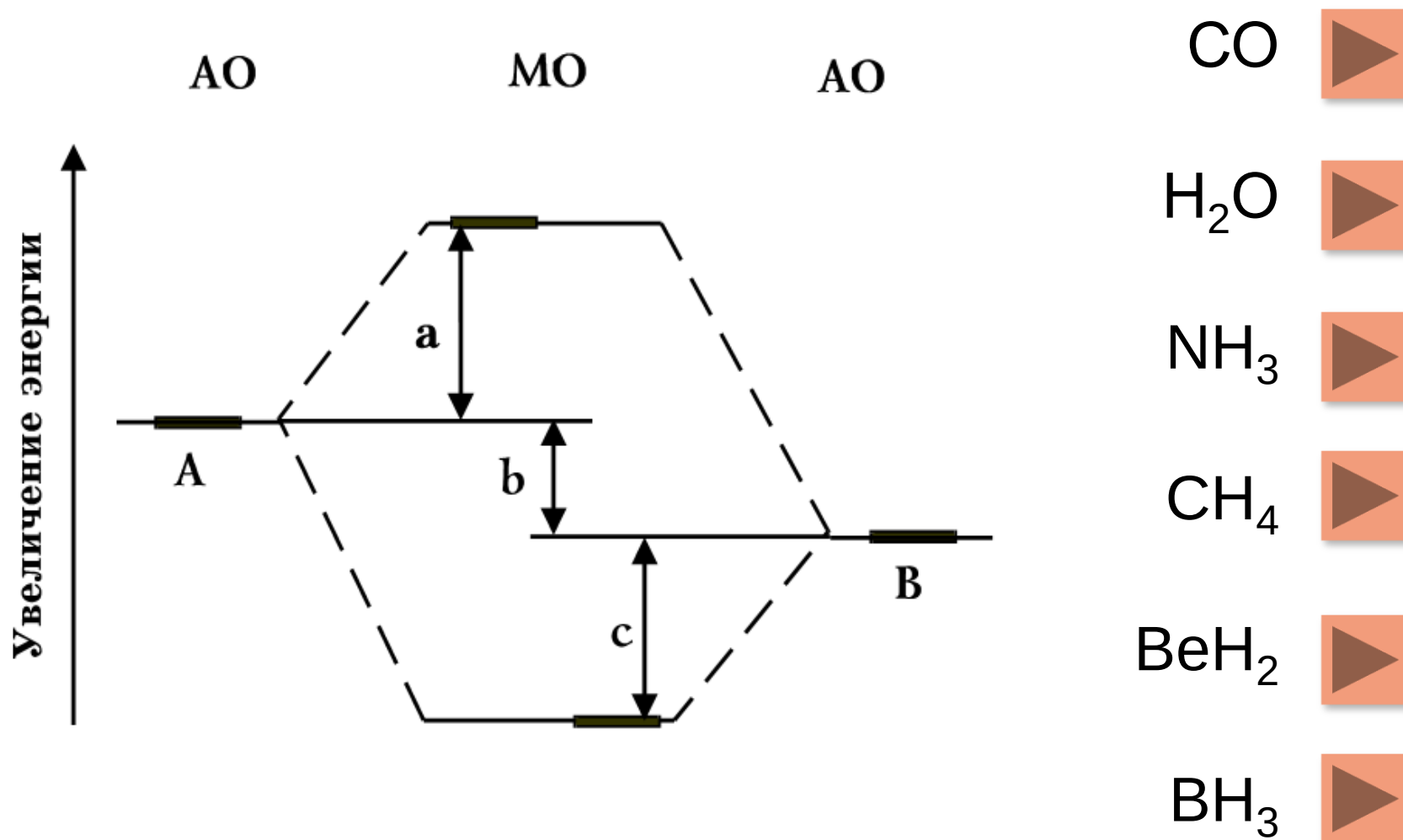
2 период



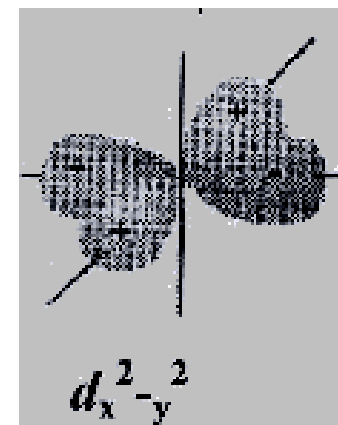
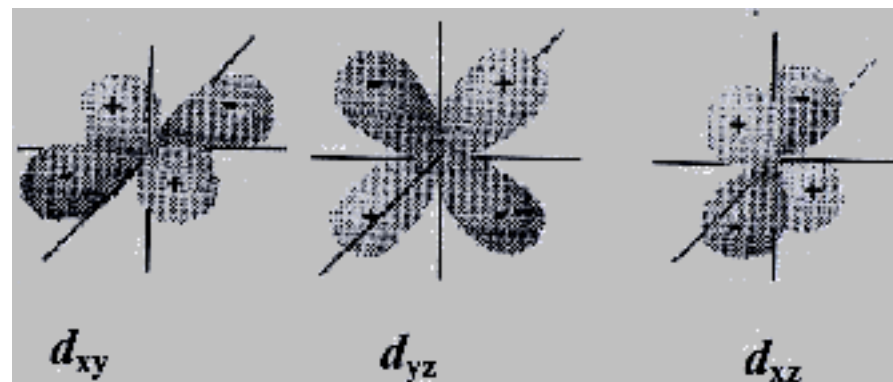
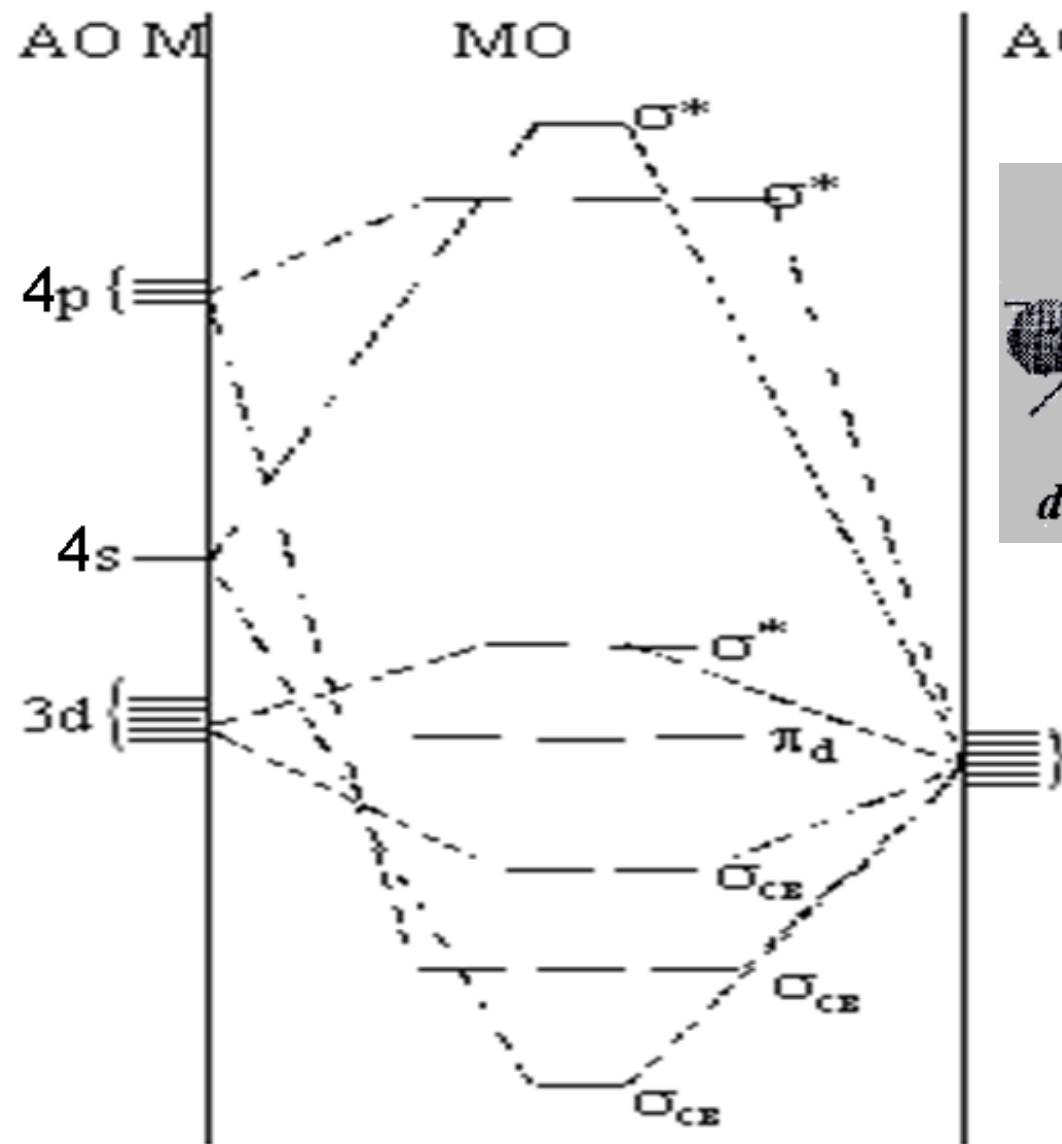
S_2



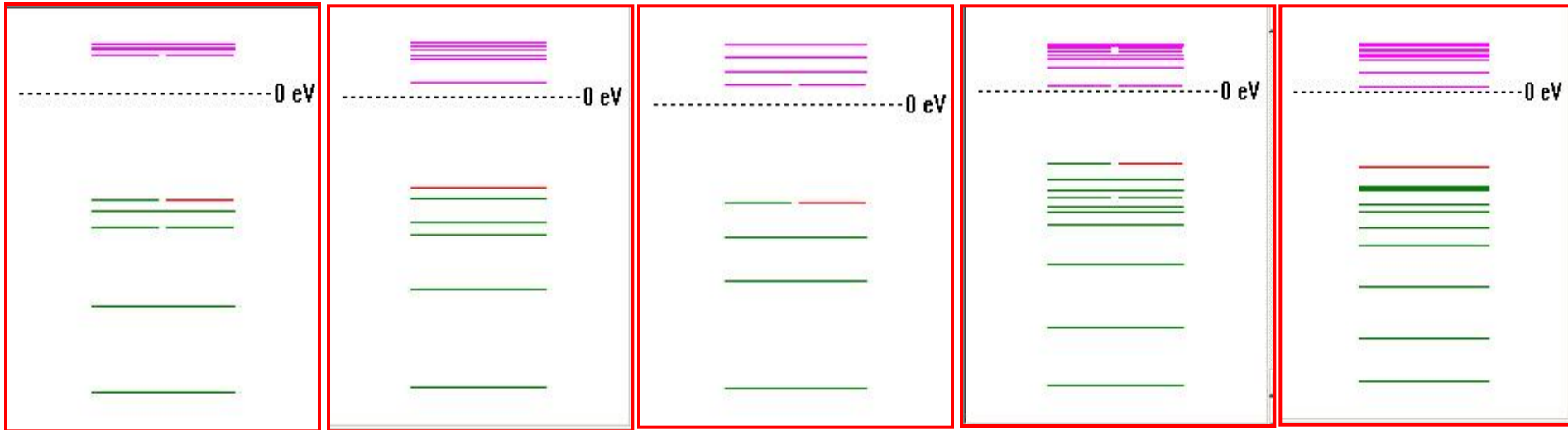
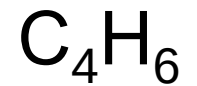
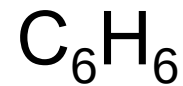
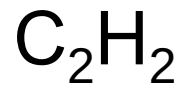
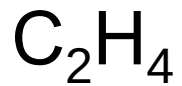
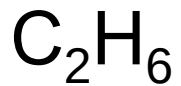
Гетероядерная молекула



МО для октаэдрических комплексов

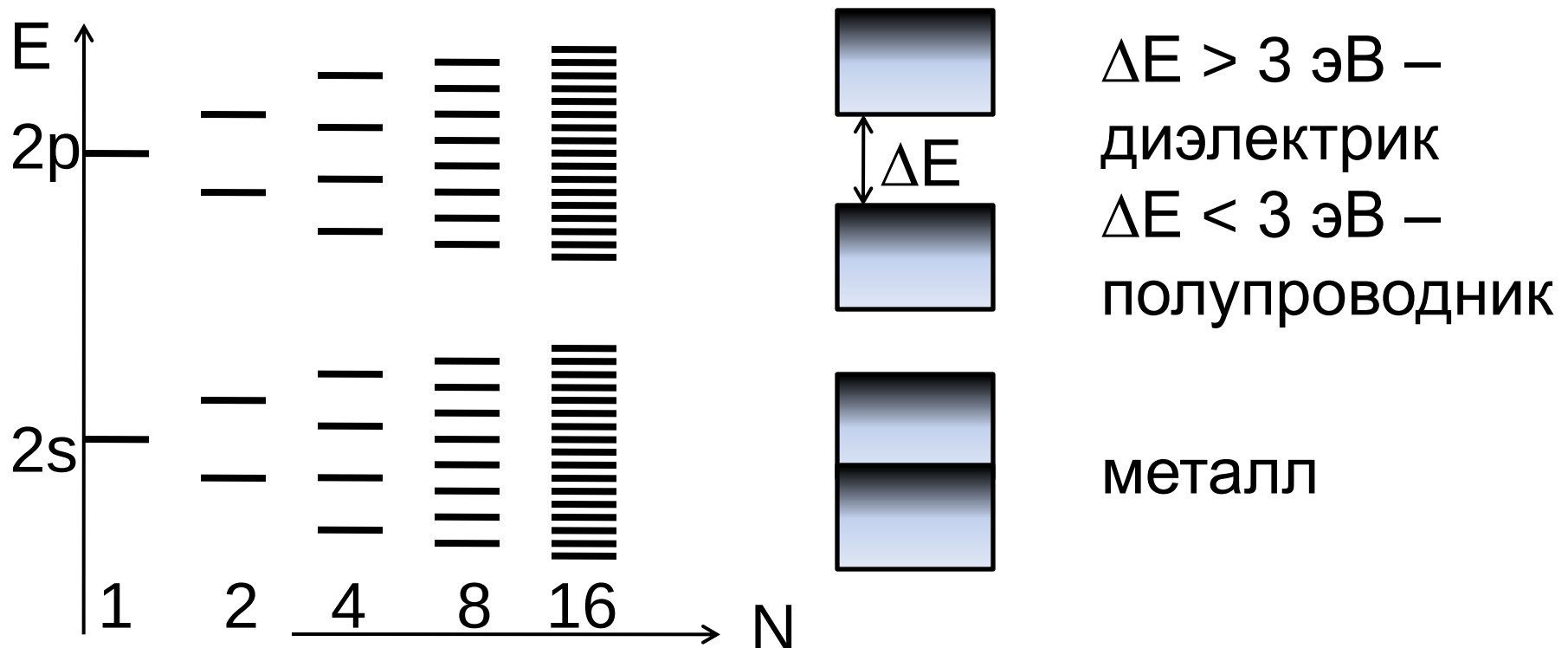


Молекулы не с одним центральным атомом



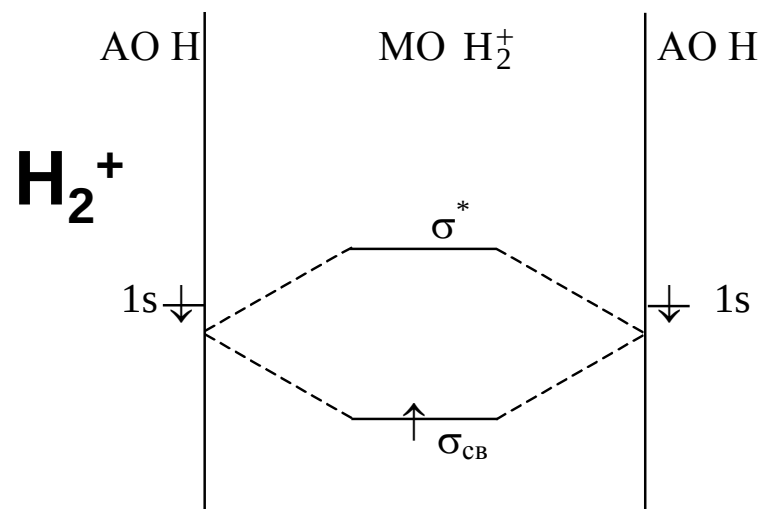
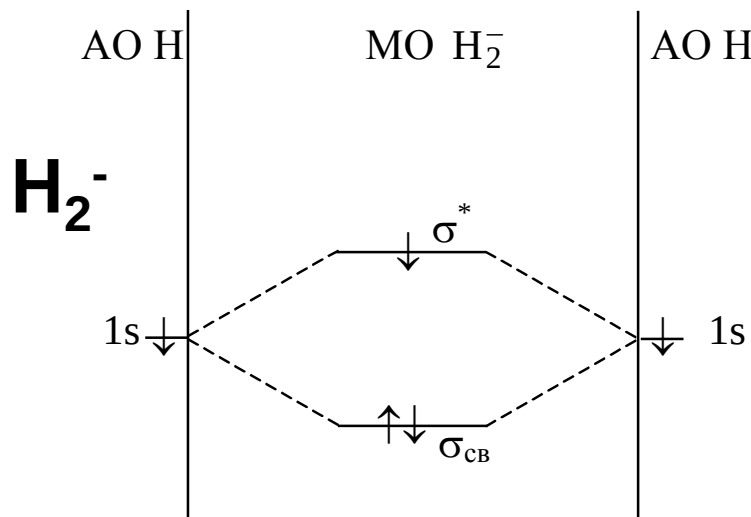
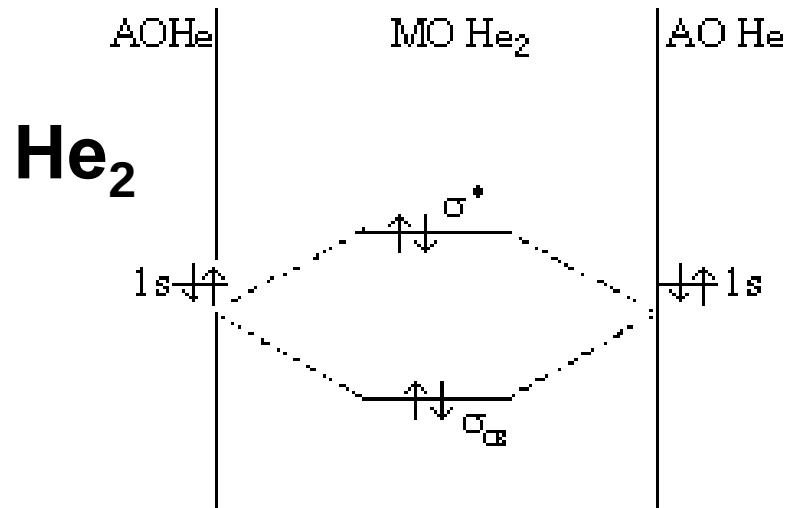
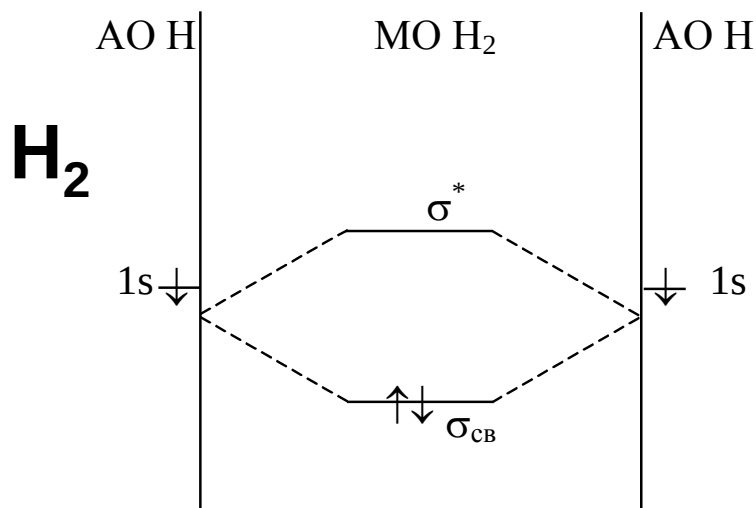
Зоны в кристаллах

- В 1 см^3 металла 10^{22} - 10^{23} атомов
- Энергетическая разница между состояниями $\sim 10^{-22}$ эВ





Двухатомные гомоядерные молекулы 1 периода



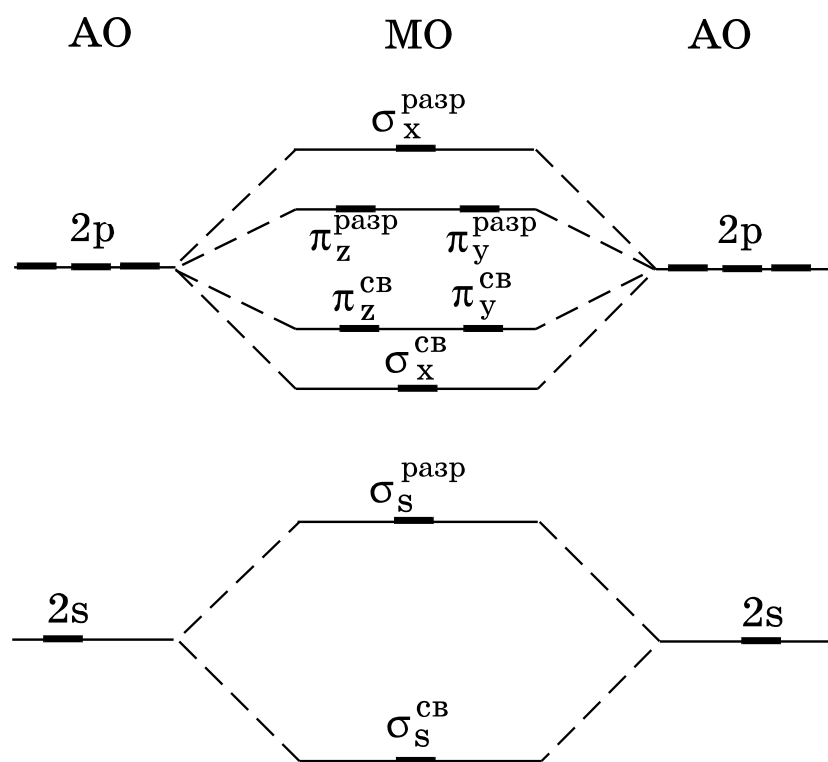
Двухатомные гомоядерные молекулы 2 периода



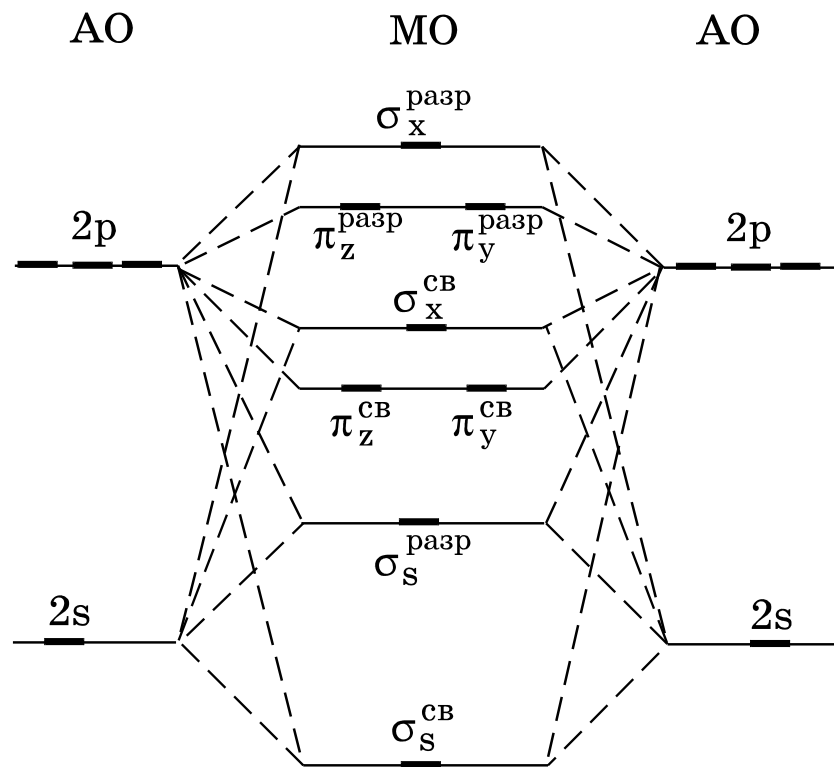
Конец периода
($O_2 - F_2$)

Начало периода
($Li_2 - N_2$)

Увеличение энергии ↑

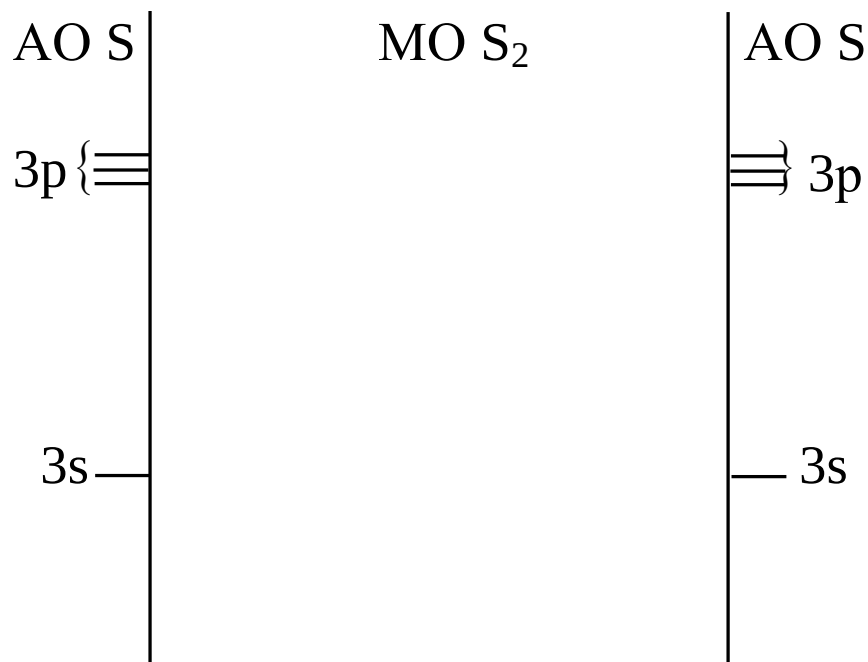


a



Строим энергетическую диаграмму молекулы S_2

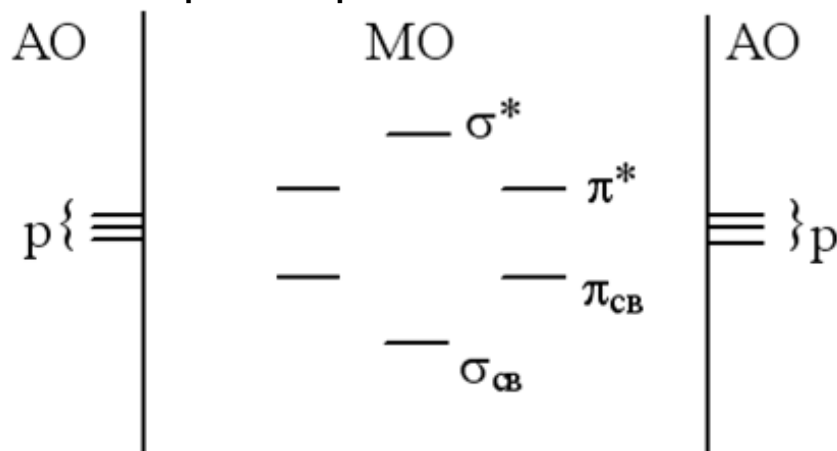
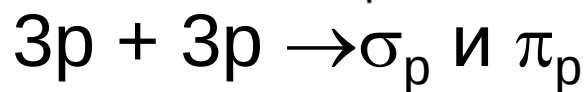
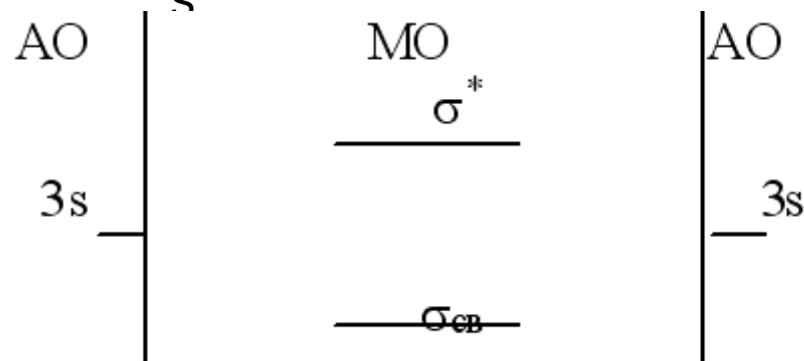
- 1. Строим АО внешнего уровня



- 2. Определяем число МО: $\Sigma \text{ АО} = \Sigma \text{ МО}$
 $4\text{АО S} + 4\text{АО S} = 8\text{МО}$

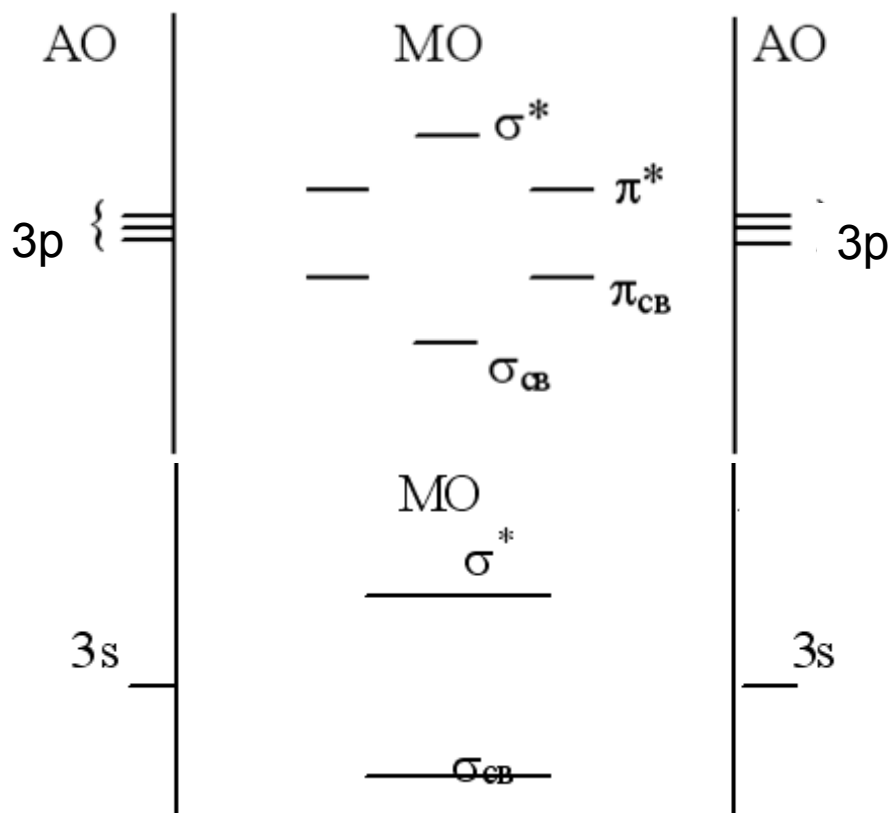
Строим энергетическую диаграмму молекулы S_2

- 3. Определяем тип перекрывания АО



Строим энергетическую диаграмму молекулы S_2

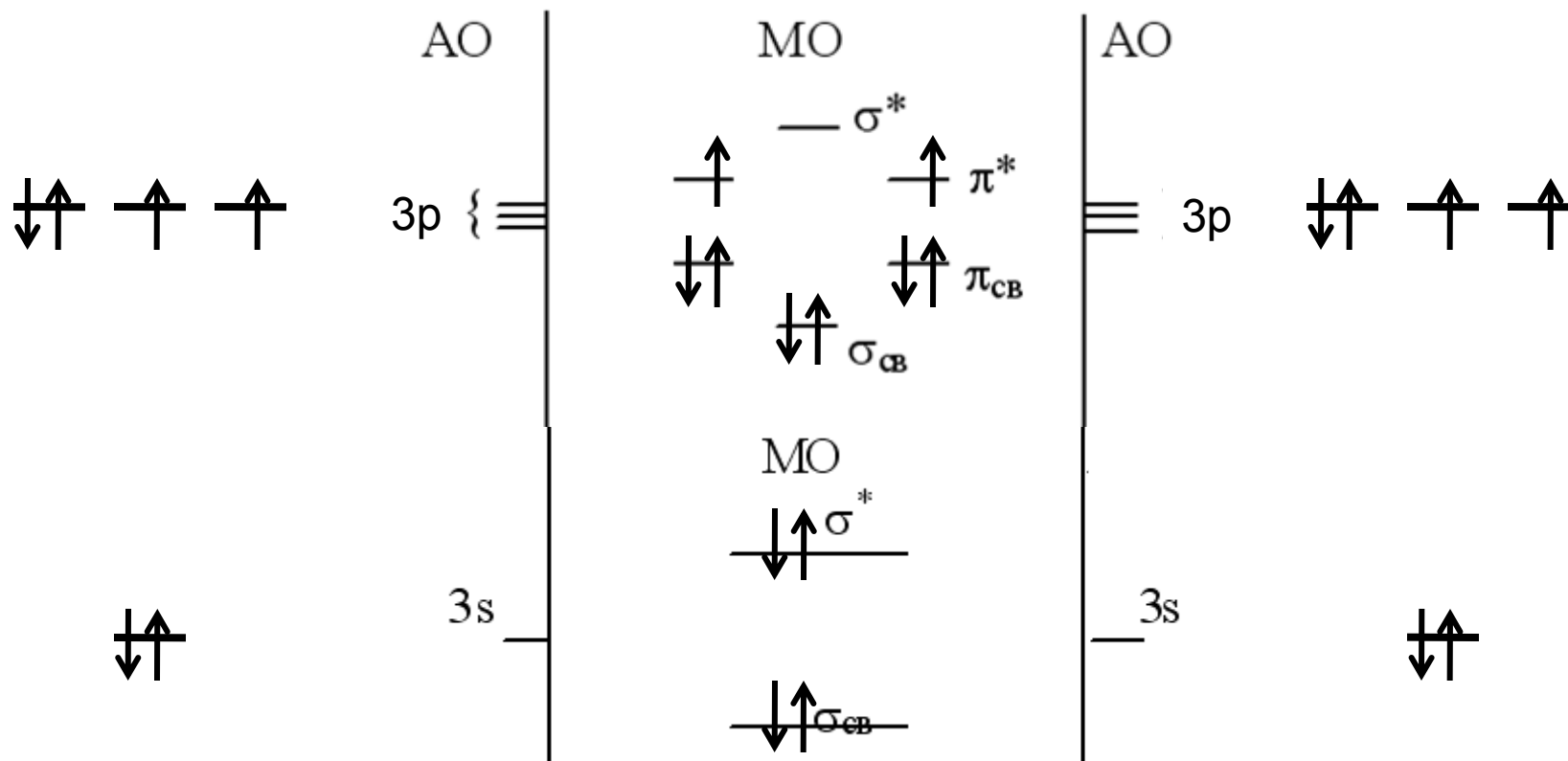
- 4. Общий вид МО



Строим энергетическую диаграмму молекулы S_2



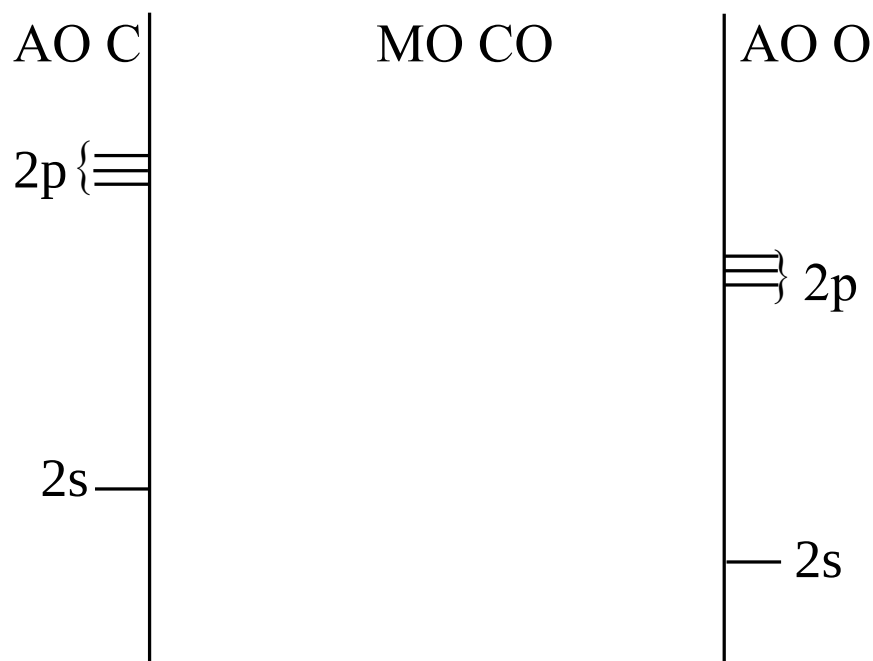
- 5. Заполняем орбитали электронами



- Кратность связи? Магнитные свойства?

Строим энергетическую диаграмму молекулы CO

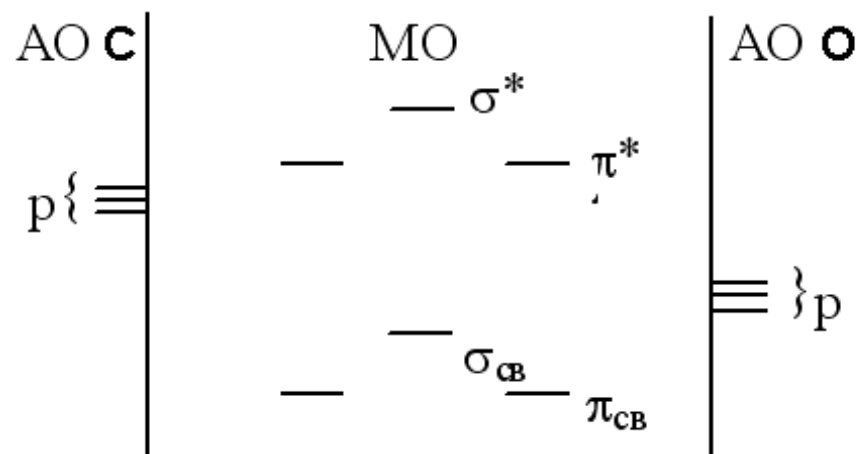
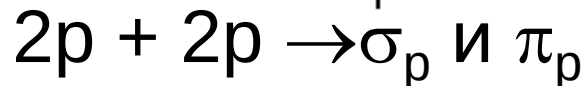
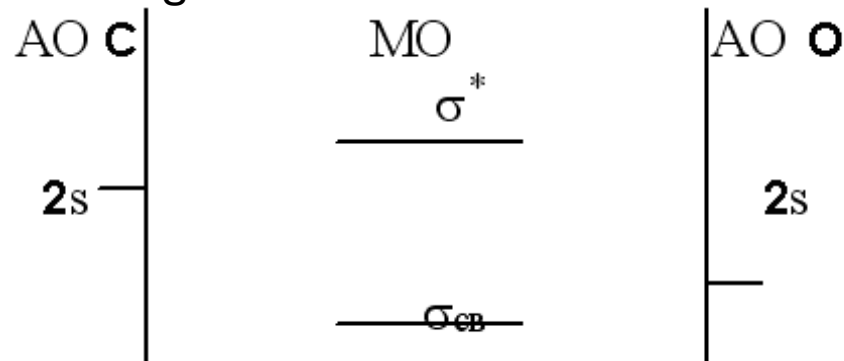
- 1. Строим АО внешнего уровня



- 2. Определяем число МО: $\Sigma \text{ АО} = \Sigma \text{ МО}$
 $4\text{АО C} + 4\text{АО O} = 8\text{МО}$

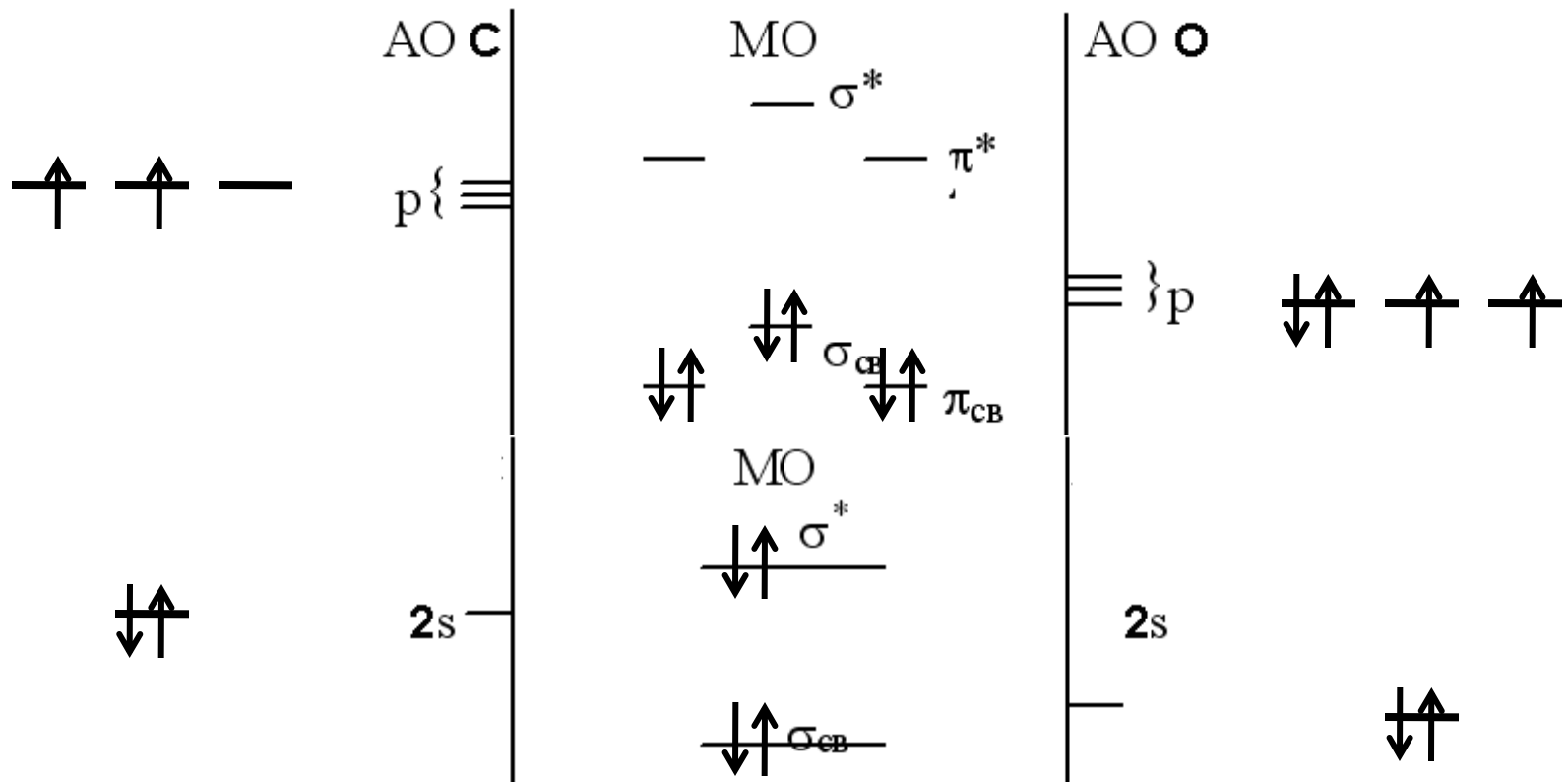
Строим энергетическую диаграмму молекулы CO

- 3. Определяем тип перекрывания АО

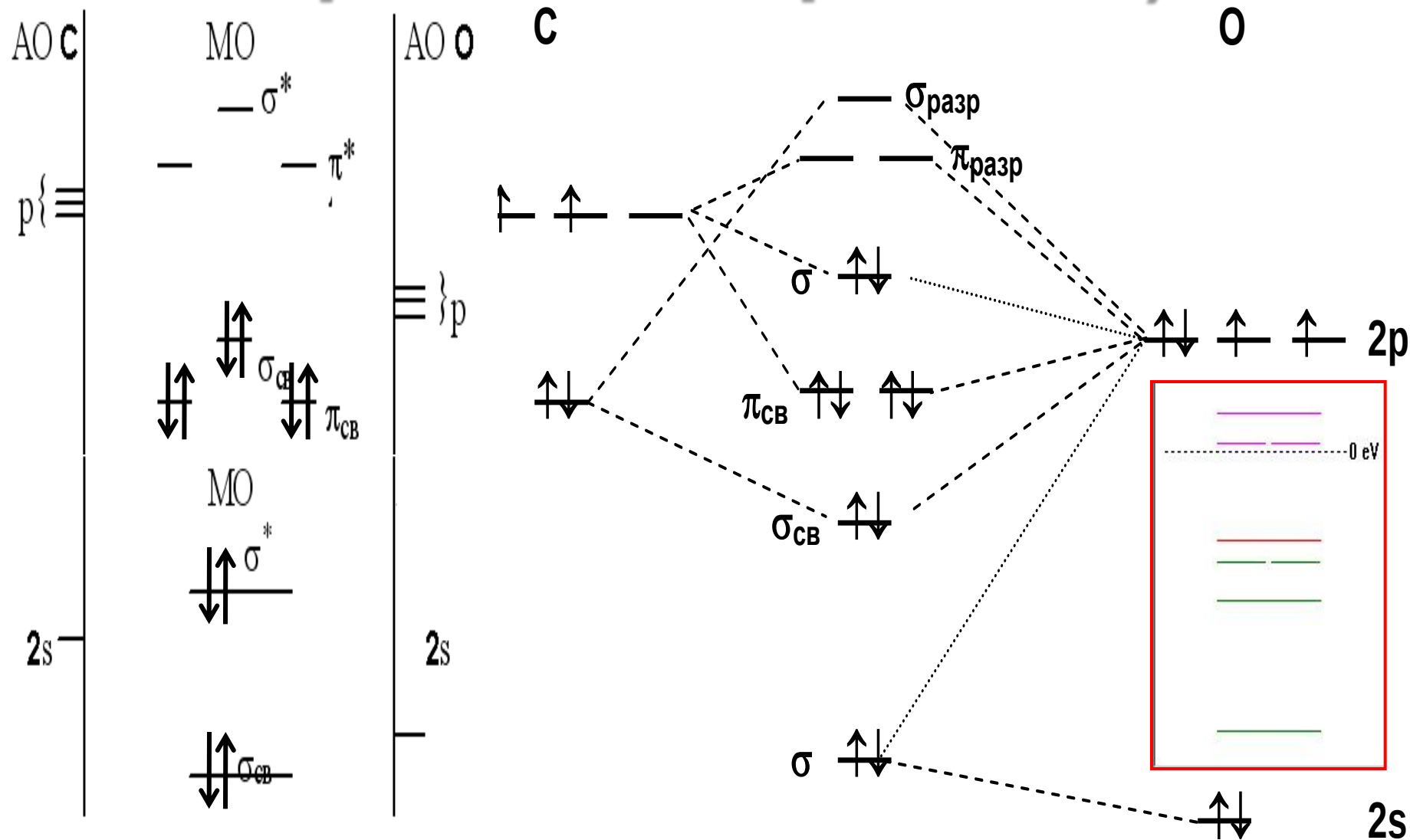


Строим энергетическую диаграмму молекулы CO

- Заполняем орбитали электронами

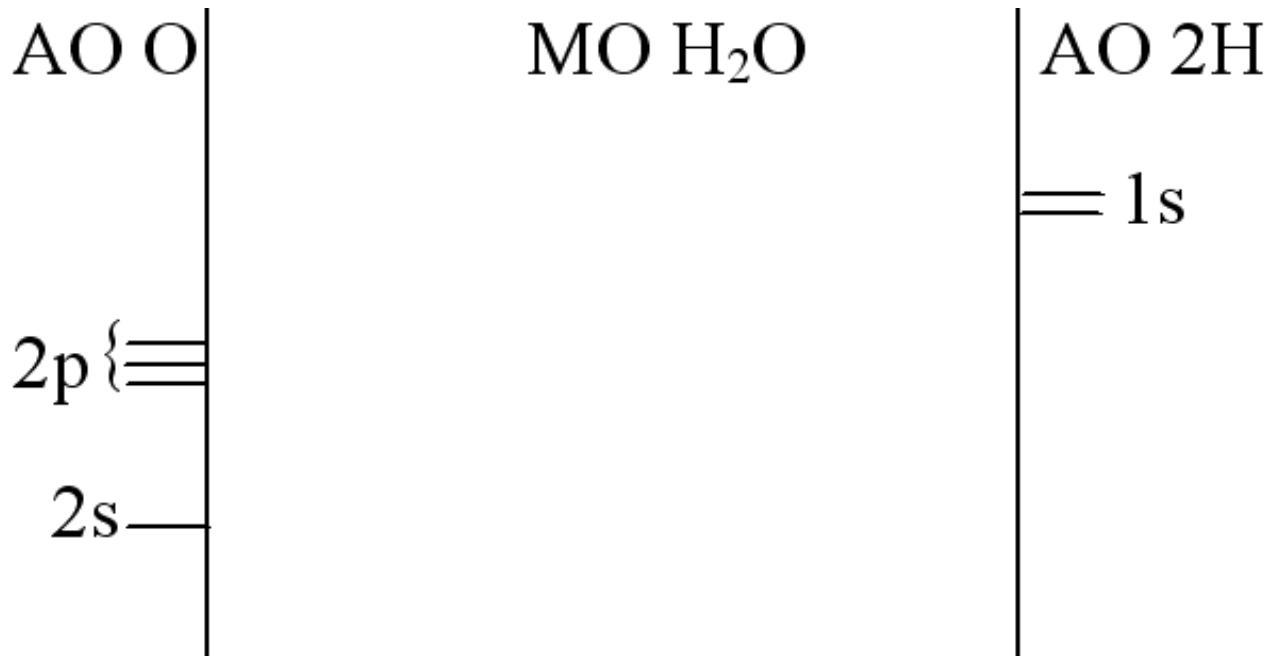


СО (сравнение со строгой диаграммой)



Строим энергетическую диаграмму молекулы H_2O

- 1. Строим АО внешнего уровня



- 2. Определяем число МО: $\Sigma \text{ АО} = \Sigma \text{ МО}$
 $4\text{АО O} + 2\text{АО H} = 6\text{МО}$

Строим энергетическую диаграмму молекулы H₂O

- 3. Определяем тип перекрывания АО

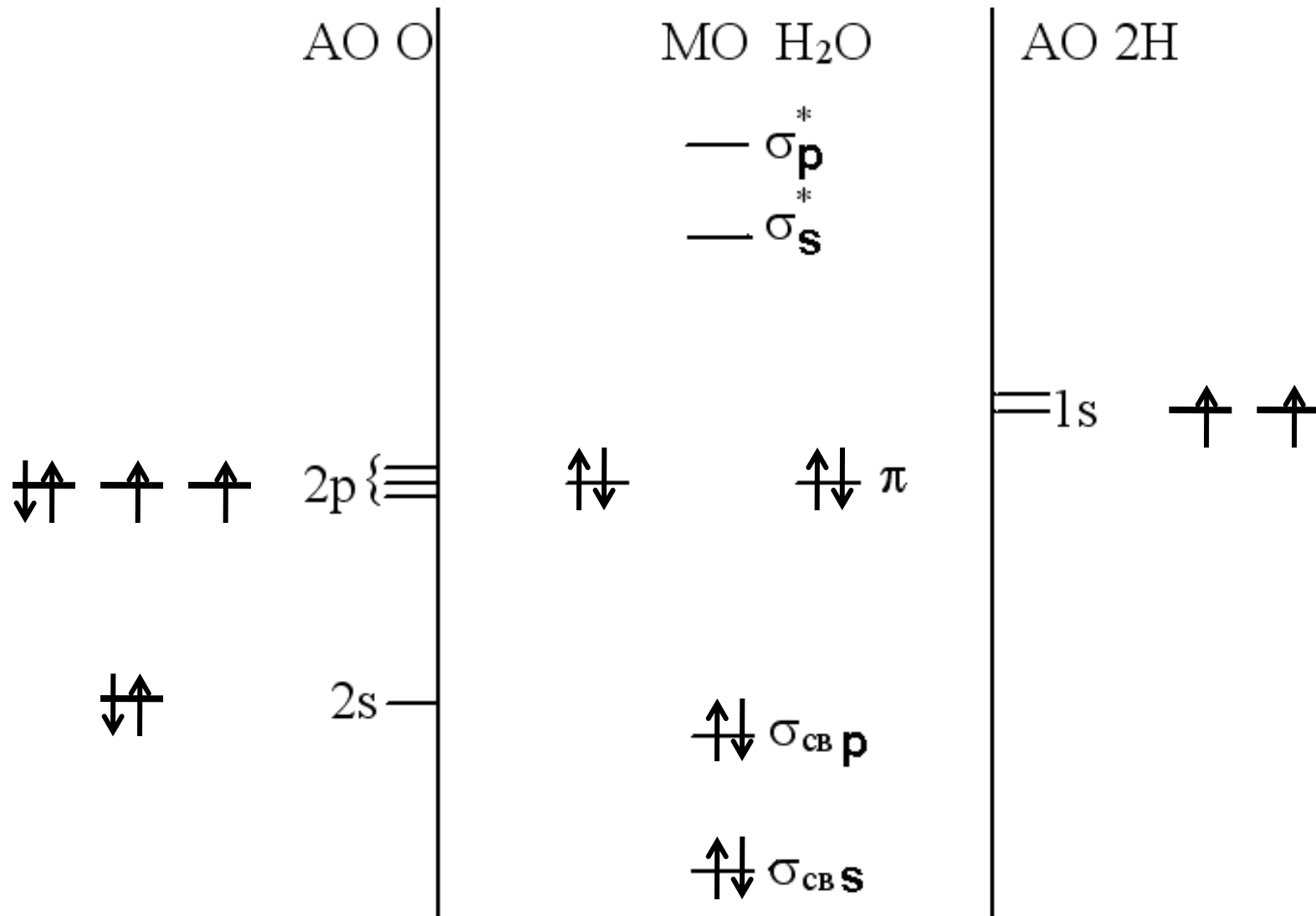


- 4. Определяем число связывающих, разрыхляющих, несвязывающих МО

$$\begin{aligned}\Sigma \text{МО}_{\text{связывающих}} &= \Sigma \text{МО}_{\text{разрыхляющих}} = \Sigma \text{АО}_{\text{min}} = \\ &= 2 * 1 \text{ АО Н} = 2\end{aligned}$$

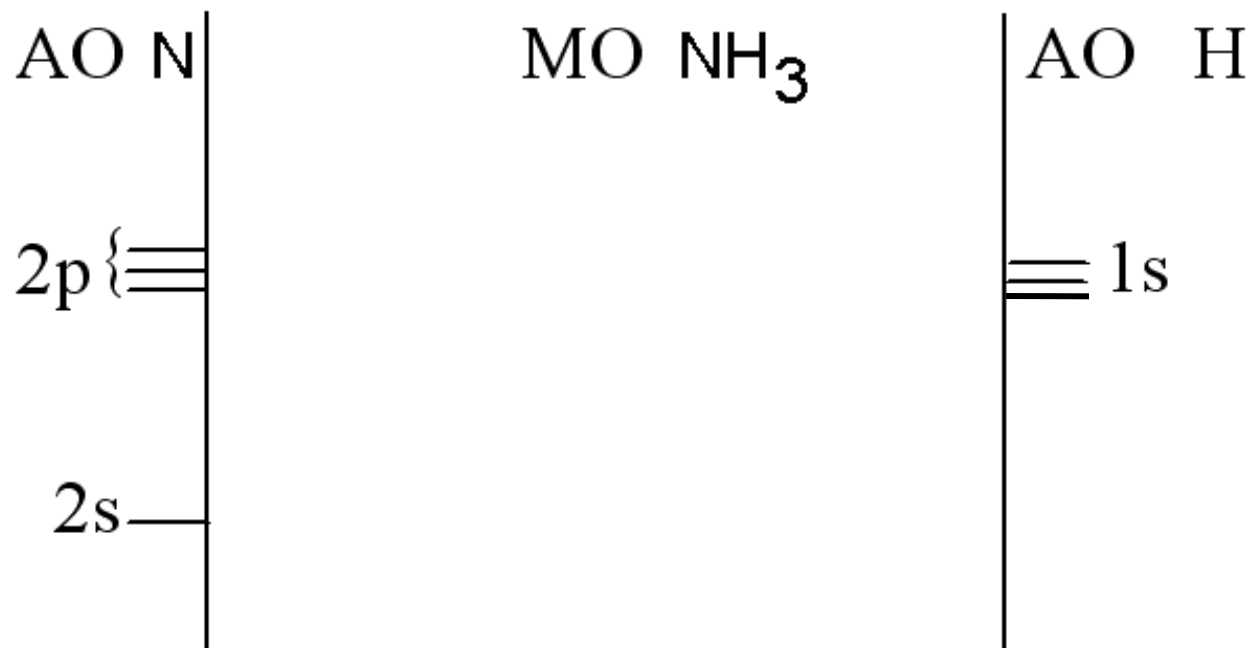
$$\begin{aligned}\Sigma \text{МО}_{\text{несвязывающих}} &= \Sigma \text{МО} - \Sigma \text{МО}_{\text{связывающих}} - \\ &- \Sigma \text{МО}_{\text{разрыхляющих}} = 6 - 2 - 2 = 2\end{aligned}$$

Строим энергетическую диаграмму молекулы H_2O

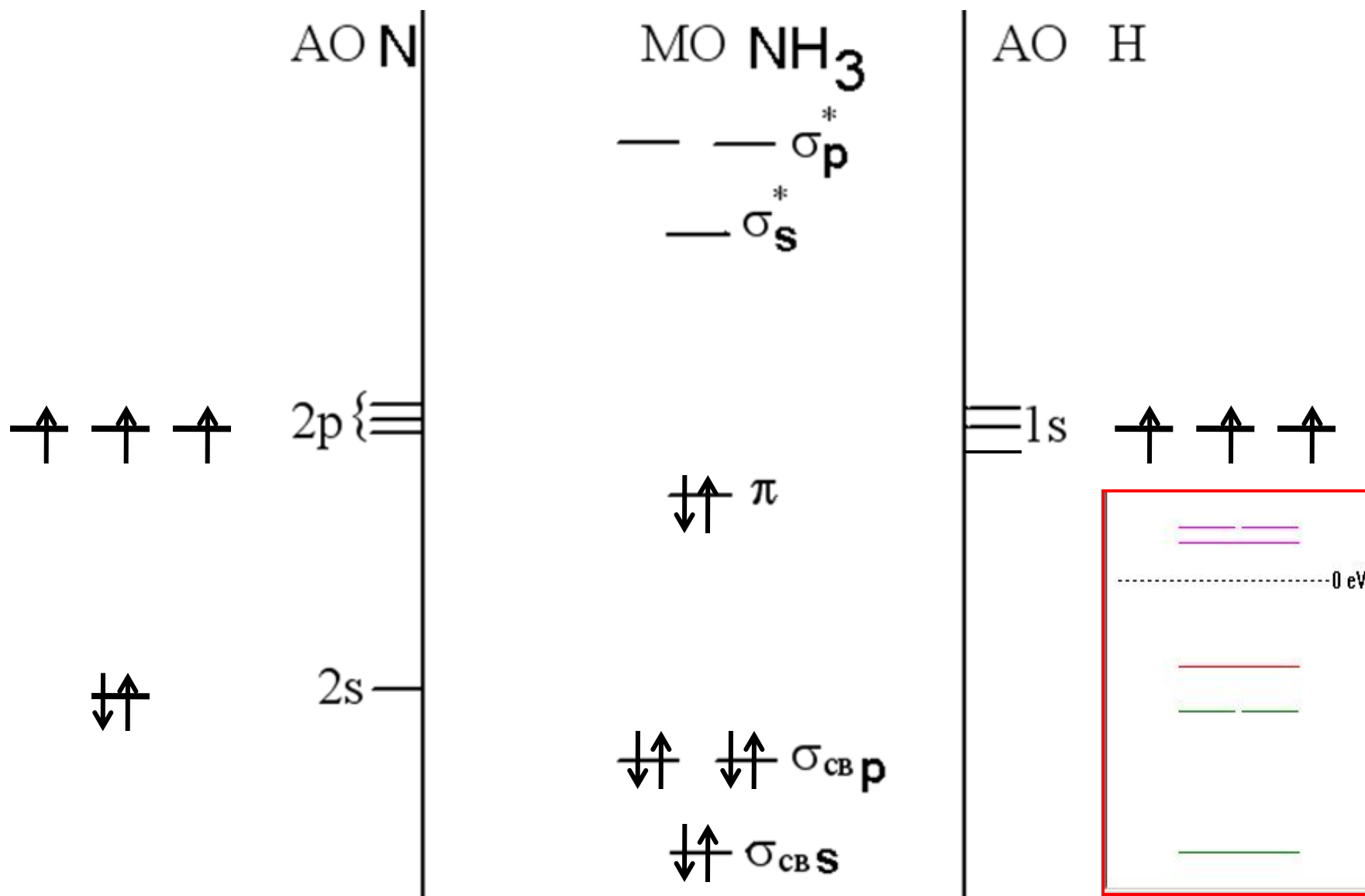


NH₃

- $\Sigma \text{ MO} = 4 \text{ AO N} + 3 \text{ AO H} = 7$
- $\Sigma \text{ MO}_{\text{связ}} = \Sigma \text{ MO}_{\text{разр}} = 3 * 1 \text{ AO H} = 3$
- $\Sigma \text{ MO}_{\text{несв}} = 7 - 3 - 3 = 1$
- $2s + 1s \rightarrow \sigma_s, 2p + 1s \rightarrow \sigma_p$

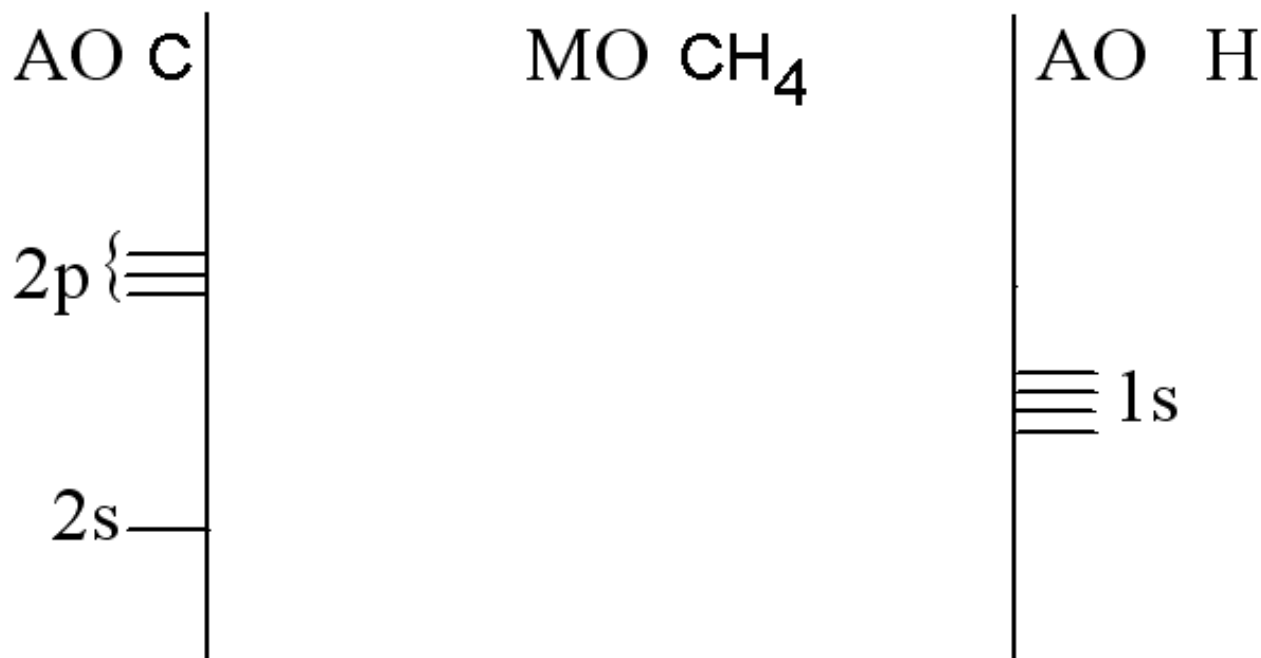


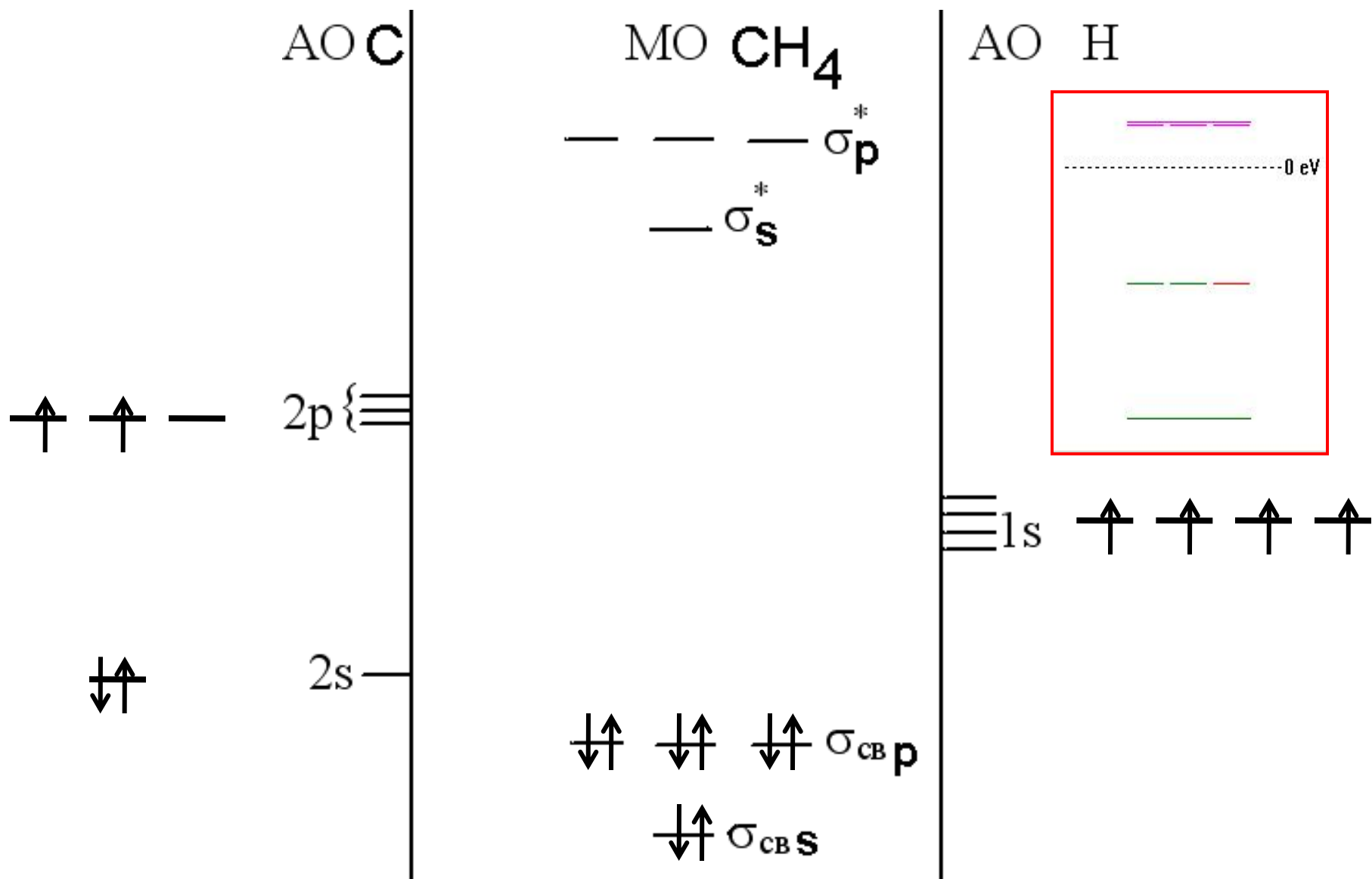
NH₃



CH₄

- $\Sigma \text{ MO} = 4 \text{ AO C} + 4 \text{ AO H} = 8$
- $\Sigma \text{ MO}_{\text{связ}} = \Sigma \text{ MO}_{\text{разр}} = 4 * 1 \text{ AO H} = 4$
- $\Sigma \text{ MO}_{\text{несв}} = 8 - 4 - 4 = 0$
- $2s + 1s \rightarrow \sigma_s, 2p + 1s \rightarrow \sigma_p$

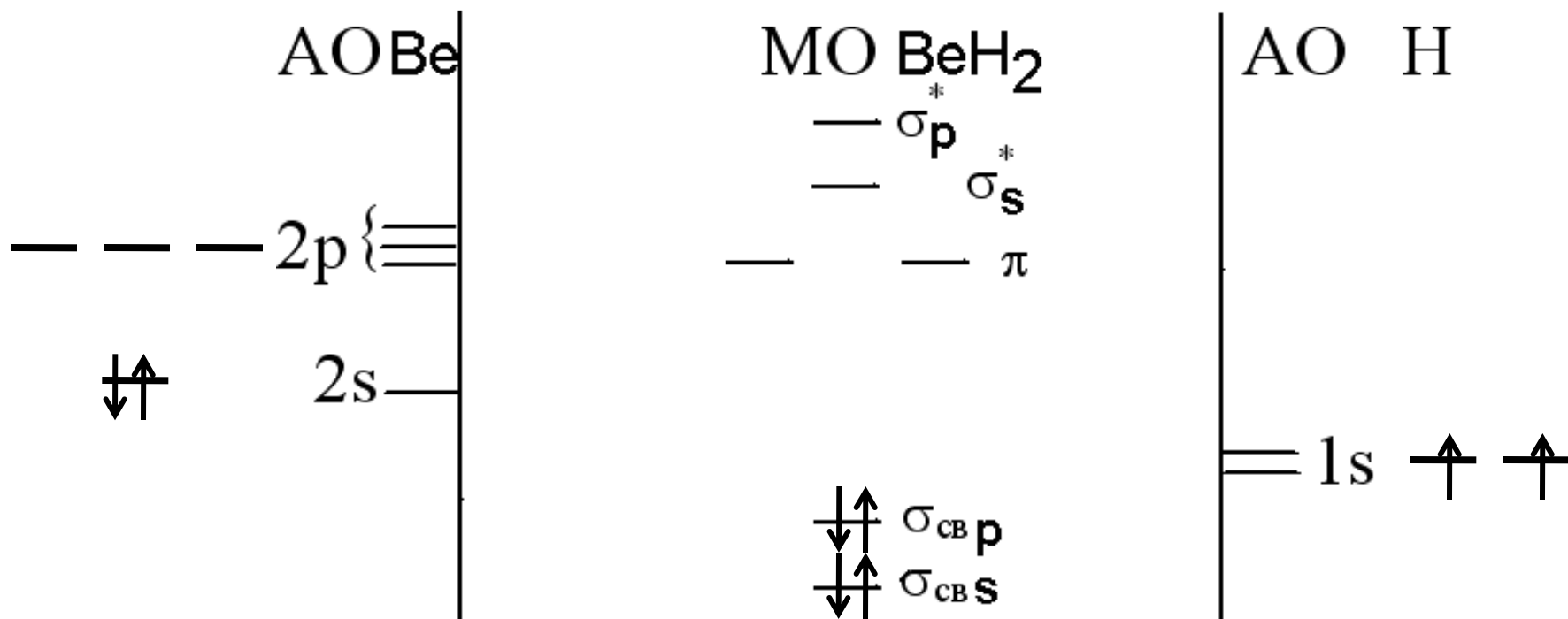
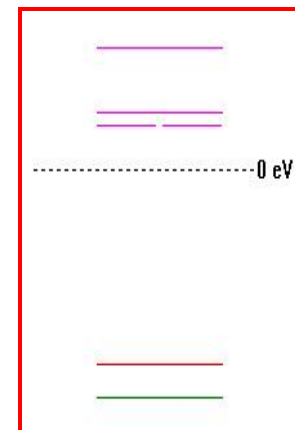




BeH₂



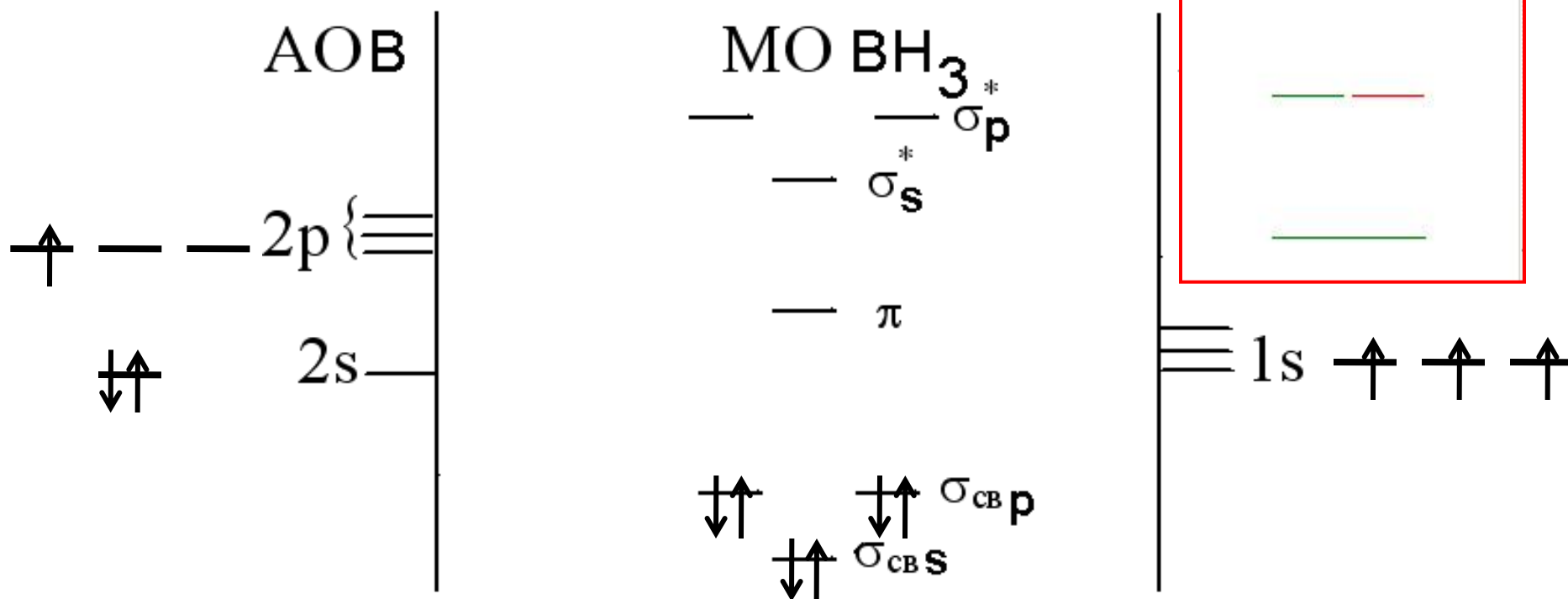
- $\Sigma \text{ MO} = 4 \text{ AO Be} + 2 \text{ AO H} = 6$
- $\Sigma \text{ MO}_{\text{связ}} = \Sigma \text{ MO}_{\text{разр}} = 2 * 1 \text{ AO H} = 2$
- $\Sigma \text{ MO}_{\text{несв}} = 6 - 2 - 2 = 2$
- $2s + 1s \rightarrow \sigma_s$, $2p + 1s \rightarrow \sigma_p$



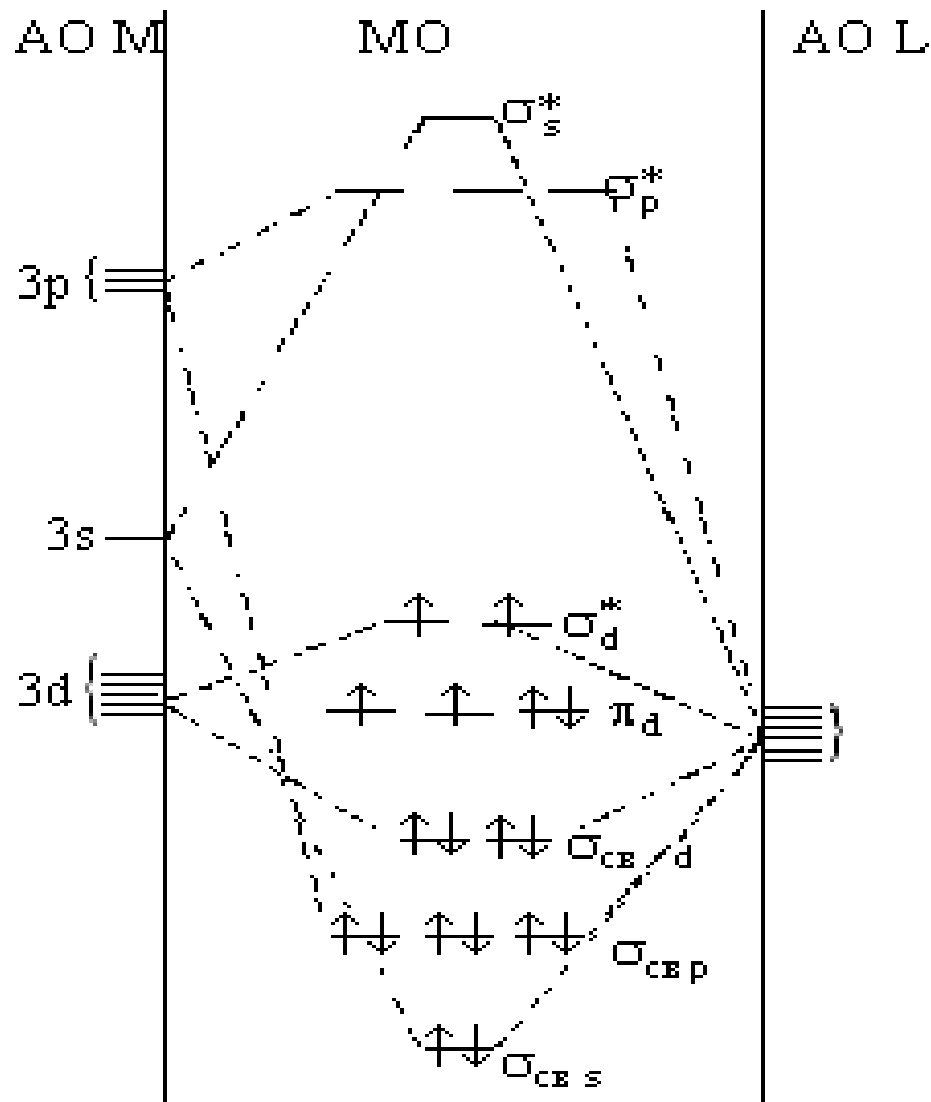
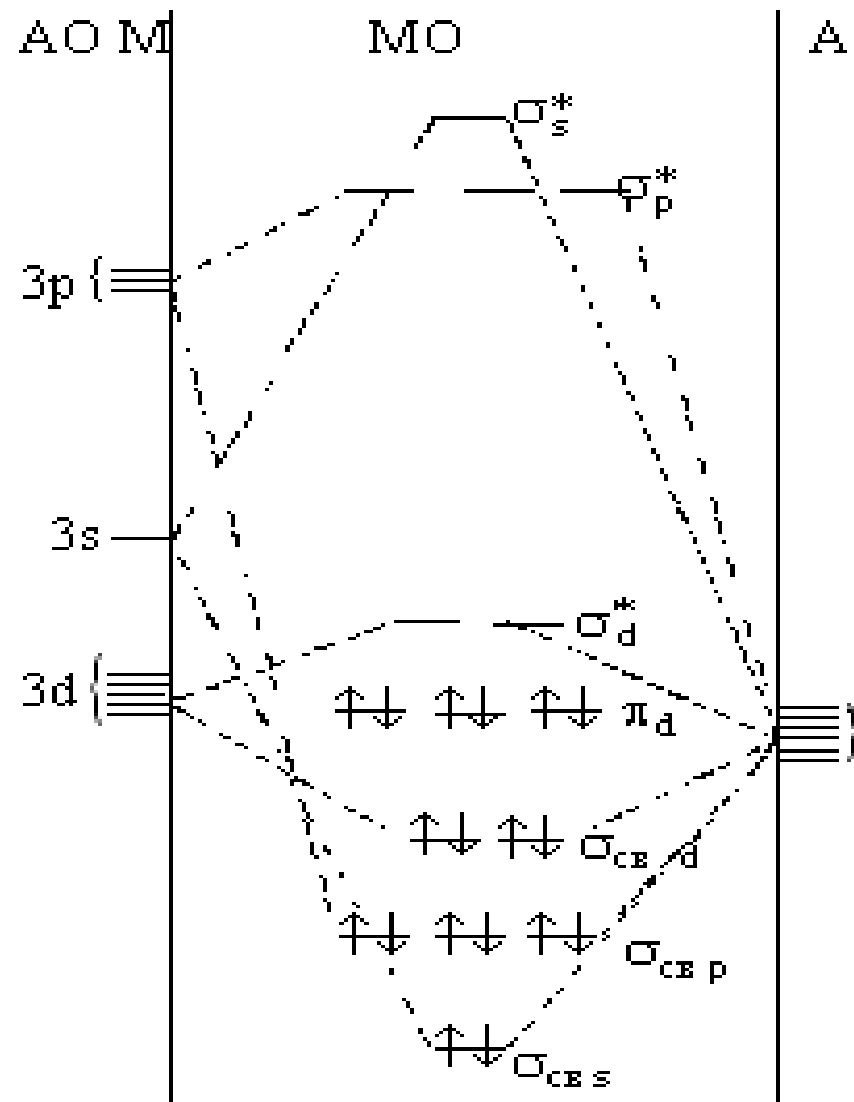
BH₃



- $\Sigma \text{ MO} = 4 \text{ AO B} + 3 \text{ AO H} = 7$
- $\Sigma \text{ MO}_{\text{связ}} = \Sigma \text{ MO}_{\text{разр}} = 3 * 1 \text{ AO H} = 3$
- $\Sigma \text{ MO}_{\text{несв}} = 7 - 3 - 3 = 1$
- $2s + 1s \rightarrow \sigma_s, 2p + 1s \rightarrow \sigma_p$



Комплексы Co^{3+}

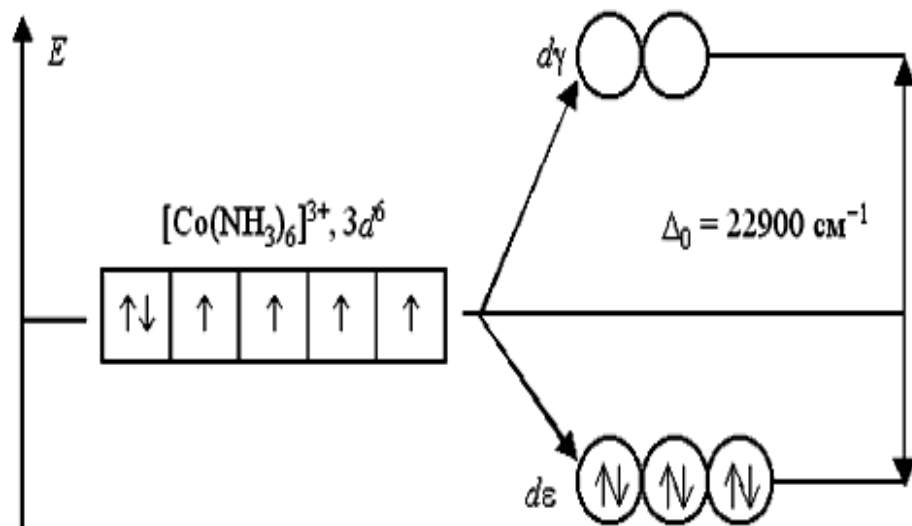


Зависимость Δ от лиганда

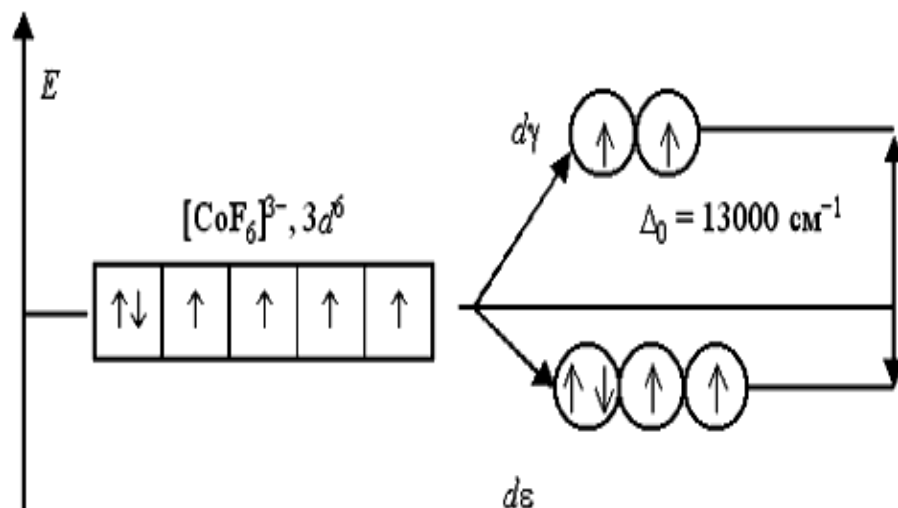
Спектрохимический ряд лигандов (по величине поля):



Е отталкивания электронов $\text{Co}^{3+} = 251 \text{ кДж/моль}$



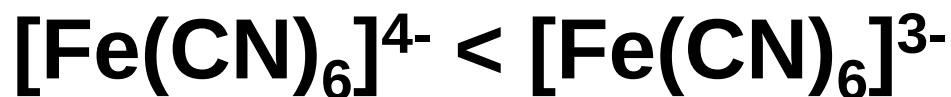
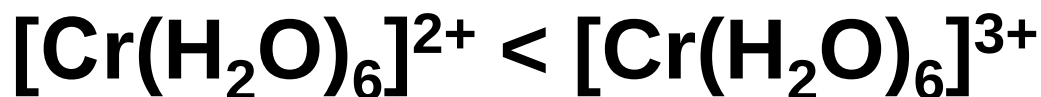
$$\Delta = 265 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta = 156 \text{ кДж/моль}$$

Зависимость Δ от комплексообразователя

- Рост степени окисления $\rightarrow$ рост Δ

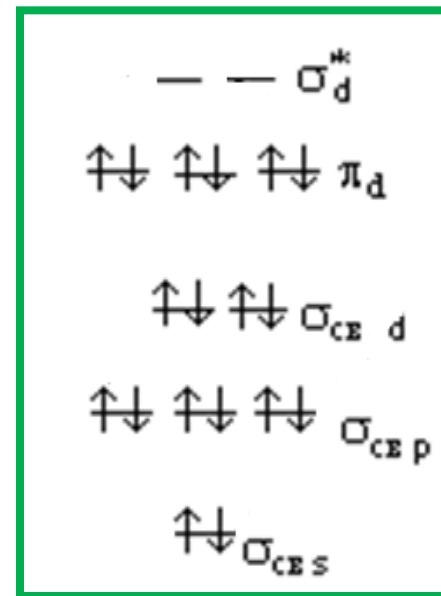
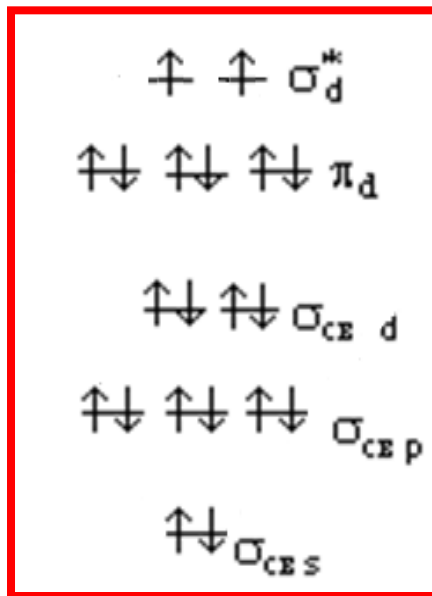
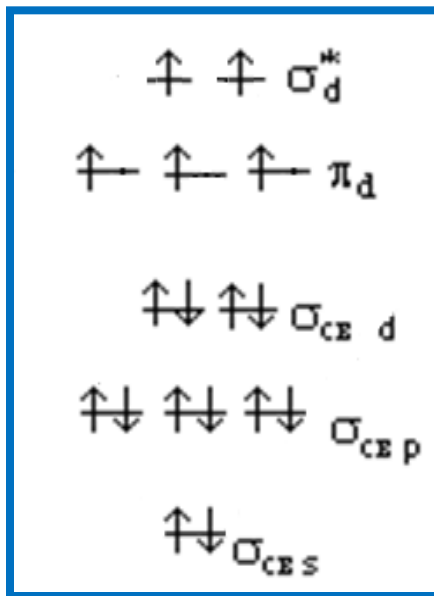
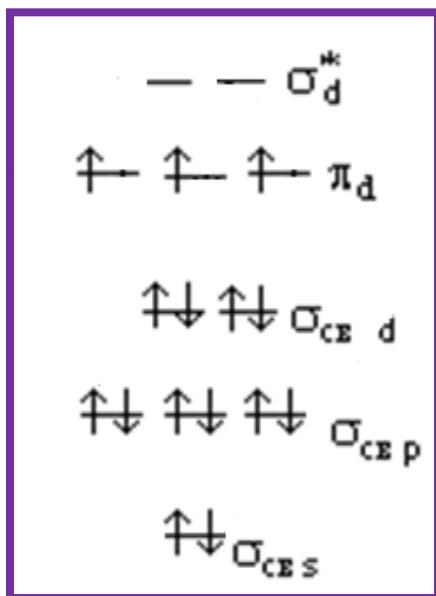


- Рост номера периода $\rightarrow$ рост Δ



Устойчивые октаэдрические комплексы

Электронная конфигурация комплекса	Электронная конфигурация центрального иона	Примеры центральных ионов
$(\sigma_d^{CB})^{12}(\pi_d)^3$	d^3	Cr^{3+}, Mn^{4+}
$(\sigma_d^{CB})^{12}(\pi_d)^3(\sigma_d^{разр})^2$	d^5	Mn^{2+}, Fe^{3+}
$(\sigma_d^{CB})^{12}(\pi_d)^6(\sigma_d^{разр})^2$	d^8	Ni^{2+}
$(\sigma_d^{CB})^{12}(\pi_d)^6$	d^6	$Co^{3+}, Fe^{2+}, Pt^{4+}$



Неустойчивые октаэдрические комплексы



Электронная конфигурация комплекса	Электронная конфигурация центрального иона	Примеры центральных ионов
$(\sigma_d^{CB})^{12}(\pi_d)^3(\sigma_d^{разр})^1$	d^4	Cr^{2+} , Mn^{3+}
$(\sigma_d^{CB})^{12}(\pi_d)^6(\sigma_d^{разр})^3$	d^9	Cu^{2+}

