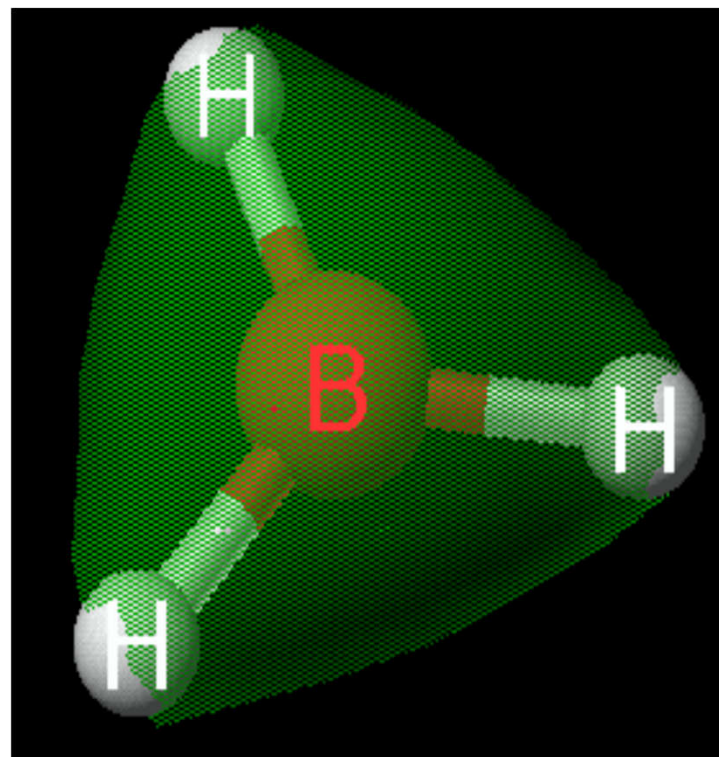


Two Theories of Bonding

**MOLECULAR ORBITAL
THEORY** — Robert
Mullikan (1896-1986)

THUYẾT MO



Phương pháp orbital phân tử (MO)

Tính thuận từ của O_2

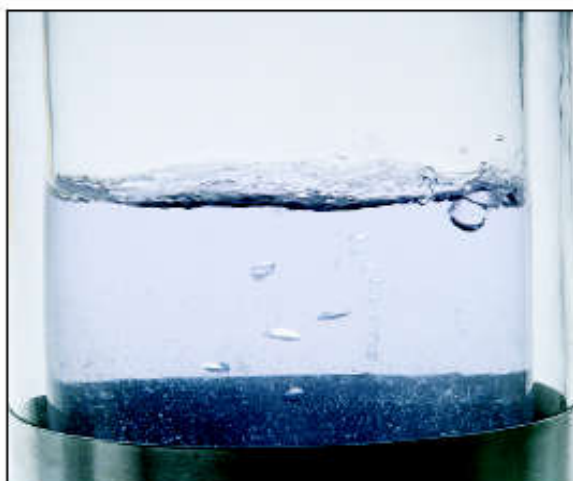
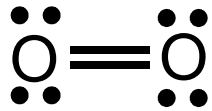


Figure 10.16 Liquid oxygen. Oxygen gas condenses to a liquid at $-183\text{ }^{\circ}\text{C}$ (*left*). Notice that liquid oxygen is very pale blue (*middle*). Oxygen in the liquid state is paramagnetic and clings to the poles of a magnet (*right*). (Charles D. Winters)

Bất lợi của thuyết VB

Thực nghiệm cho thấy O₂ thuận từ



Không có điện tử độc thân

Nghịch từ



Lý thuyết orbital phân tử – liên kết cộng hóa trị được tạo thành từ sự tổ hợp tuyến tính các AO tạo thành các MO.

LIÊN KẾT CỘNG HÓA TRỊ THEO PHƯƠNG PHÁP MO

- a. Bài toán ion H_2^+**
- b. Quan niệm của phương pháp MO**
- c. Các luận điểm cơ sở của phương pháp MO**
- c. Áp dụng phương pháp MO cho các phân tử
bậc hai**

Quan niệm của phương pháp MO

- Phân tử là một nguyên tử phức tạp đa nhân.
- Mô tả sự chuyển động của từng electron riêng biệt bằng hàm orbital phân tử (MO)

Các luận điểm cơ sở của phương pháp MO

- Phân tử - tổ hợp thống nhất gồm các hạt nhân và các electron của các nguyên tử tương tác.
- Trạng thái của e được mô tả bằng các MO. Mỗi MO được xác định gần đúng bằng phương pháp tổ hợp tuyến tính các orbital nguyên tử $\psi_{MO} = \sum C_i \psi_{AO}$
- **Số MO tạo thành bằng số AO tham gia tổ hợp tuyến tính**

Điều kiện các AO tham gia tổ hợp tuyến tính

- Năng lượng gần nhau.**
- Mức độ che phủ đáng kể.**
- Cùng tính đối xứng đối với trục liên nhân.**

Sự che phủ các AO dọc theo trục liên nhân \rightarrow MO σ
MO σ nhận trục liên nhân làm trục đối xứng

Sự che phủ các AO về hai phía trục liên nhân \rightarrow MO π
MO π có mặt phẳng phản xứng chứa trục liên nhân

Năng lượng các MO phụ thuộc vào năng lượng AO ,
mức độ che phủ giữa các AO và cách che phủ
dương hay âm.

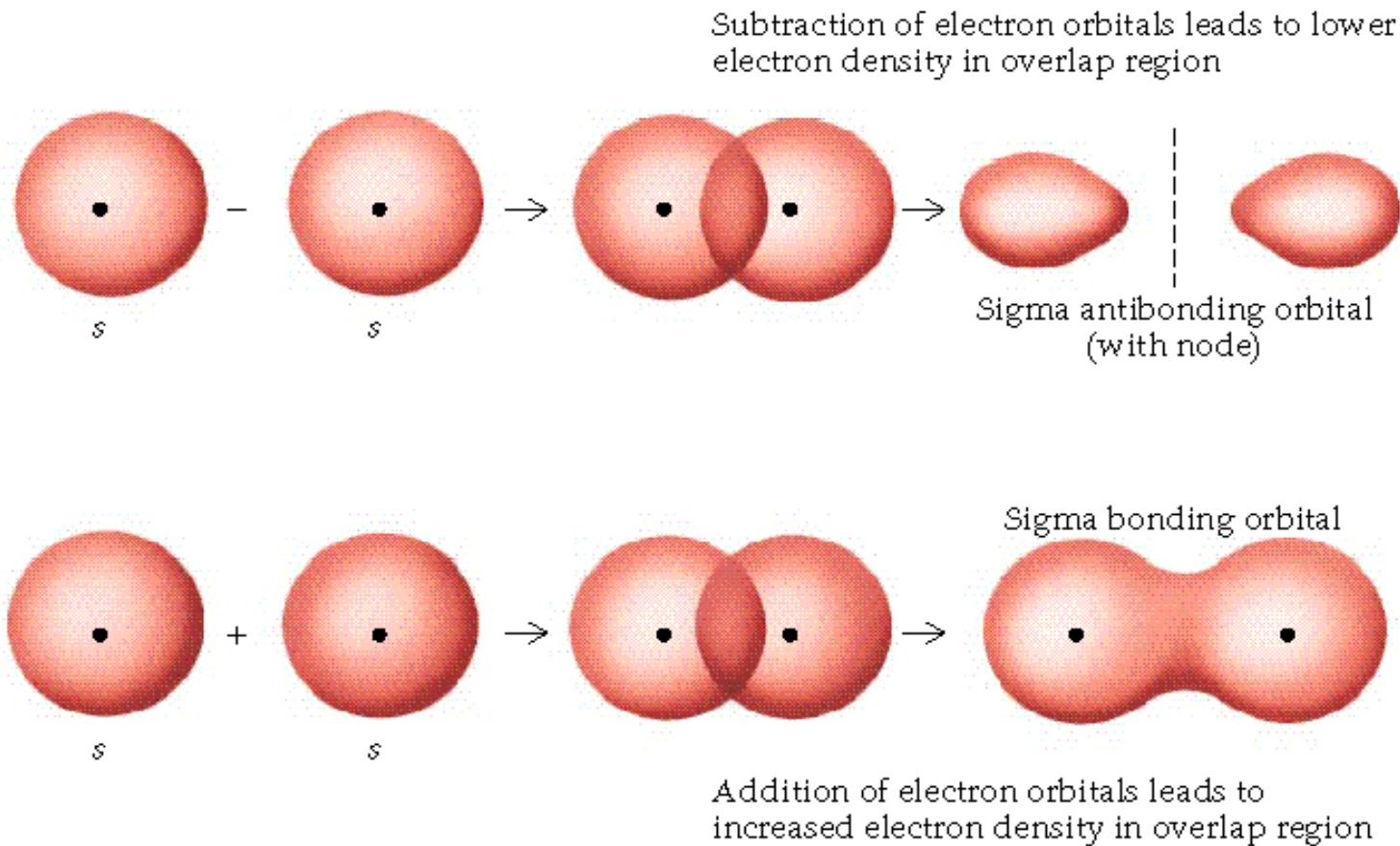
Sự tạo thành các MO từ sự tổ hợp tuyến tính các AO của phân tử bậc hai

$AO + AO \rightarrow MO$ liên kết ($\sigma, \pi \dots$), $E_{MO} < E_{AO}$

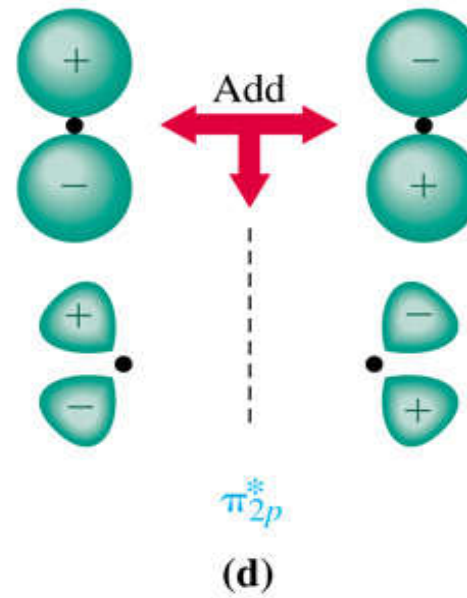
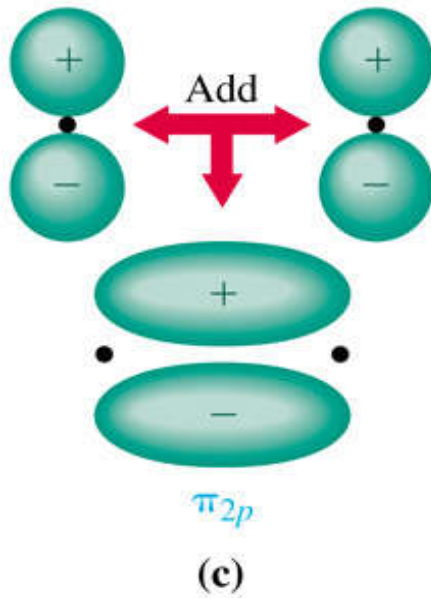
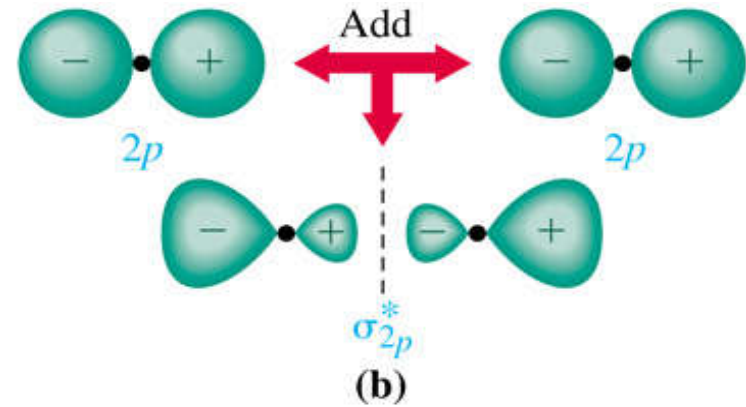
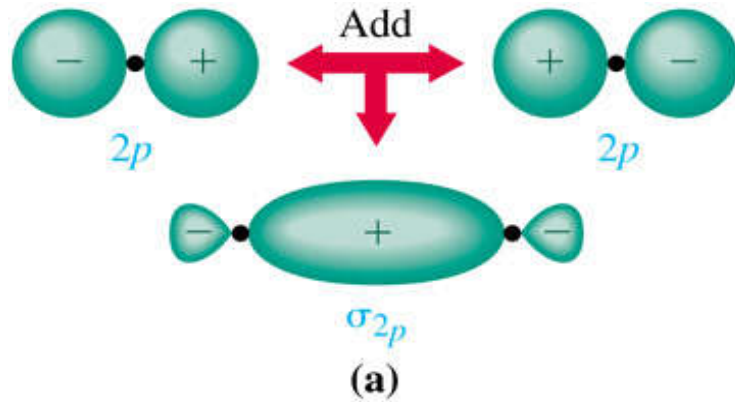
$AO - AO \rightarrow MO$ phản liên kết ($\sigma^*, \pi^* \dots$), $E_{MO^*} > E_{AO}$

$AO \rightarrow MO$ không liên kết ($\sigma^0, \pi^0 \dots$), $E_{MO^0} = E_{AO}$

Sự tạo thành các MO σ từ AO s



Sự tạo thành các MO_{σ}, MO_{π} từ các AO_p



Mỗi MO chỉ chứa tối đa 2 e có spin đối song.

Các e sắp xếp vào các MO tuân theo nl vững bền, nl ngoại trừ Pauli, quy tắc Hund.

Các đặc trưng liên kết

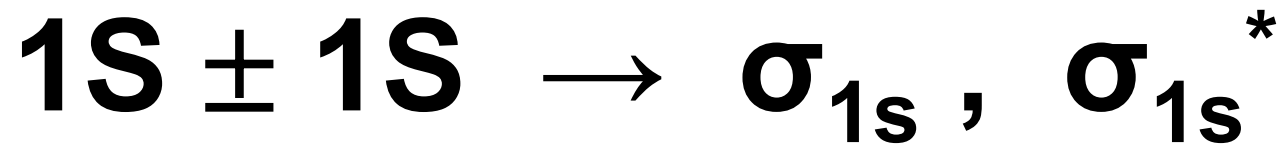
- Lk được quyết định bởi các e lk mà không bị triệt tiêu.
- Một bậc lk ứng với một cặp e lk không bị triệt tiêu
- Cho lk 2 tâm: Bậc lk $= \frac{\sum e_{lk} - \sum e^*}{2}$
- Tên của lk được gọi bằng tên của cặp e lk không bị triệt tiêu
- Bậc lk tăng thì năng lượng lk tăng còn độ dài lk giảm

- **Thuyết MO coi sự hình thành liên kết hóa học là sự chuyển điện tử (hóa trị) từ các AO của các nguyên tử tương tác về các orbital phân tử thuộc chung toàn bộ phân tử.**

Việc mô tả cấu trúc phân tử gồm các bước

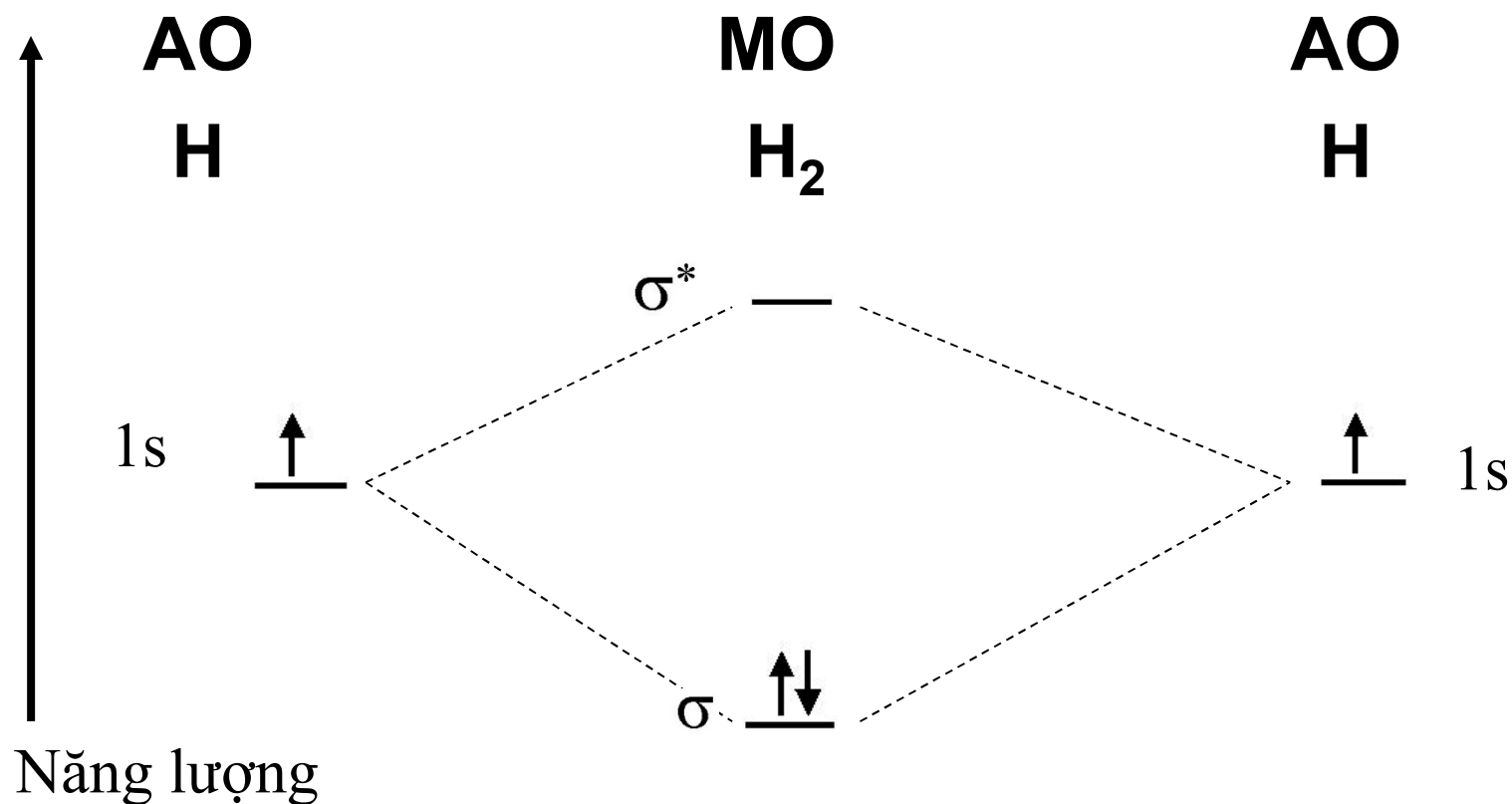
- ✓ **Bước 1:** Xét sự tạo thành MO từ các AO
- ✓ **Bước 2:** Sắp xếp các MO theo thứ tự năng lượng tăng dần
- ✓ **Bước 3:** Xếp các electron vào các MO
- ✓ **Bước 4:** Xét các đặc trưng liên kết

Các phân tử bậc hai thuộc chu kỳ 1

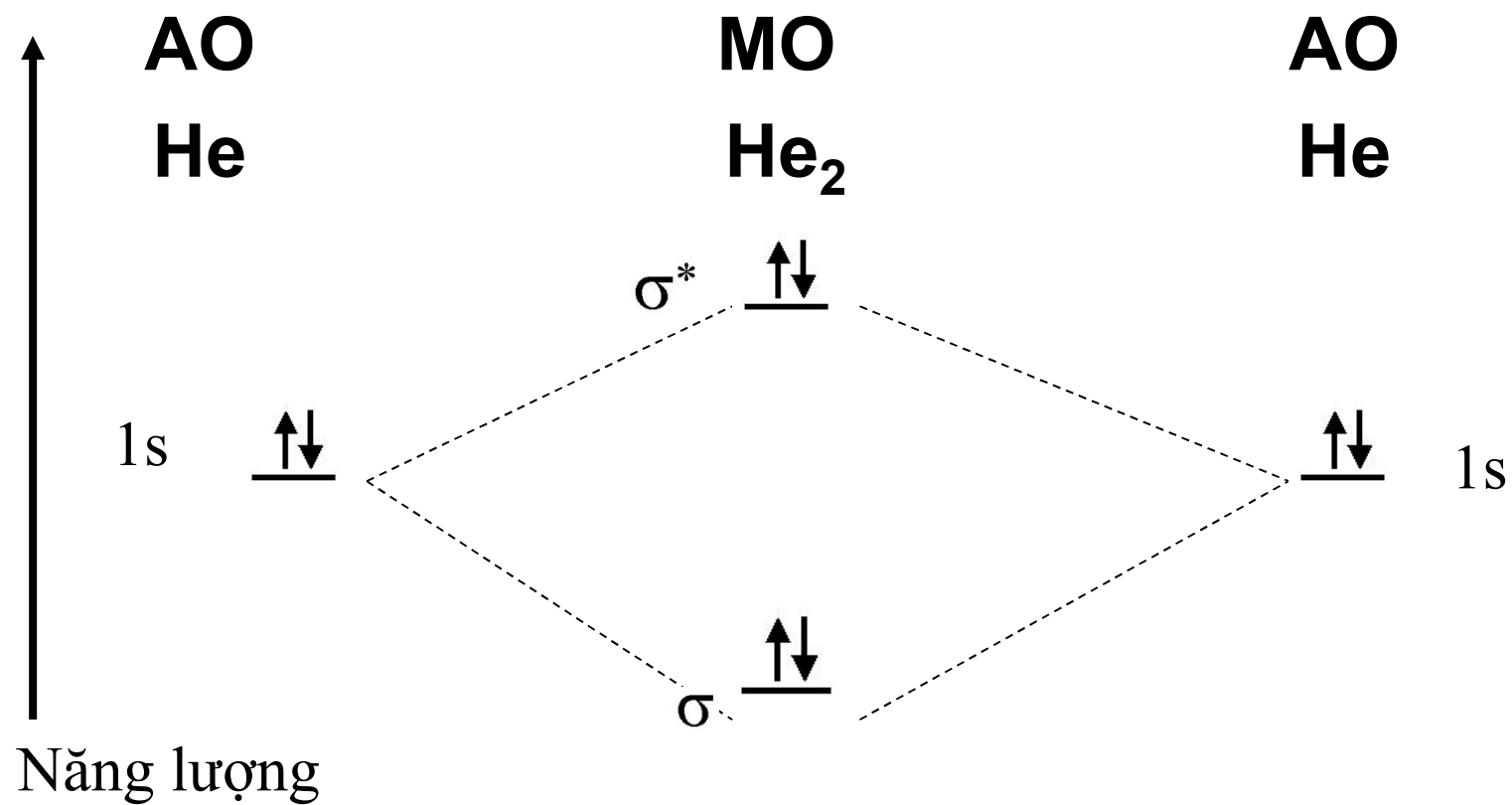


$$E : \sigma_{1s} < \sigma_{1s}^*$$

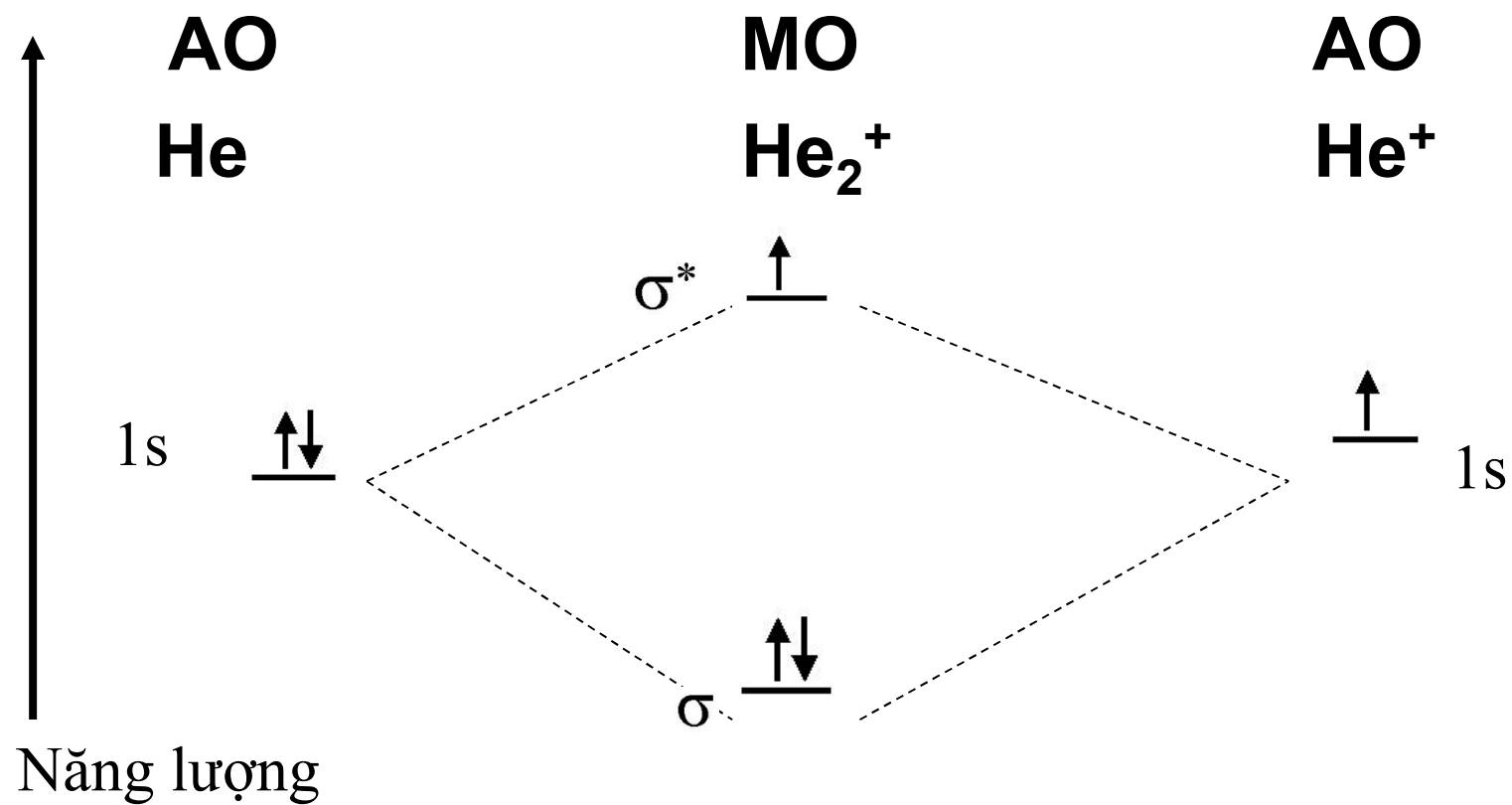
Các phân tử bậc hai thuộc chu kỳ 1



$\text{H}_2 : [(\sigma_{1s})^2]$ **Bậc liên kết = 1**
Nghịch từ



Bậc liên kết = 0
Không tồn tại



Bậc liên kết = $\frac{1}{2}$
Thuận từ

ỨNG DỤNG

Trong các phân tử H_2 , H_2^- , H_2^{2-} phân tử nào có liên kết bền nhất, phân tử nào thuận từ, phân tử nào không tồn tại.

ỨNG DỤNG

Trong các phân tử H_2 , H_2^- , H_2^{2-}

Phân tử có liên kết bền nhất : H_2

Phân tử có tính thuận từ : H_2^-

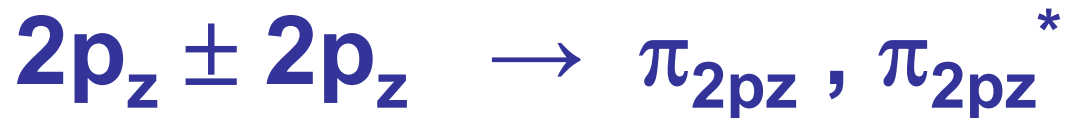
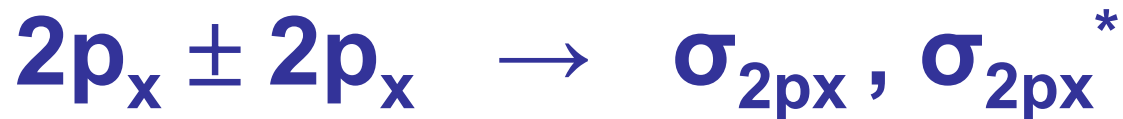
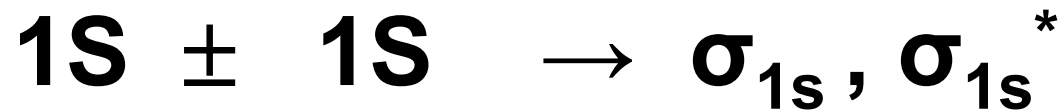
Phân tử không tồn tại : H_2^{2-}

Áp dụng phương pháp MO cho các phân tử bậc hai chu kỳ hai

- **Các phân tử hai nguyên tử của các nguyên tố cuối chu kỳ II**
- **Các phân tử hai nguyên tử cùng loại của những nguyên tố đầu chu kỳ II**
- **Các phân tử hai nguyên tử khác loại của những nguyên tố chu kỳ II**

Các phân tử bậc hai thuộc chu kỳ 2

(trục x là trục liên nhân)



Các phân tử bậc hai đầu chu kỳ 2

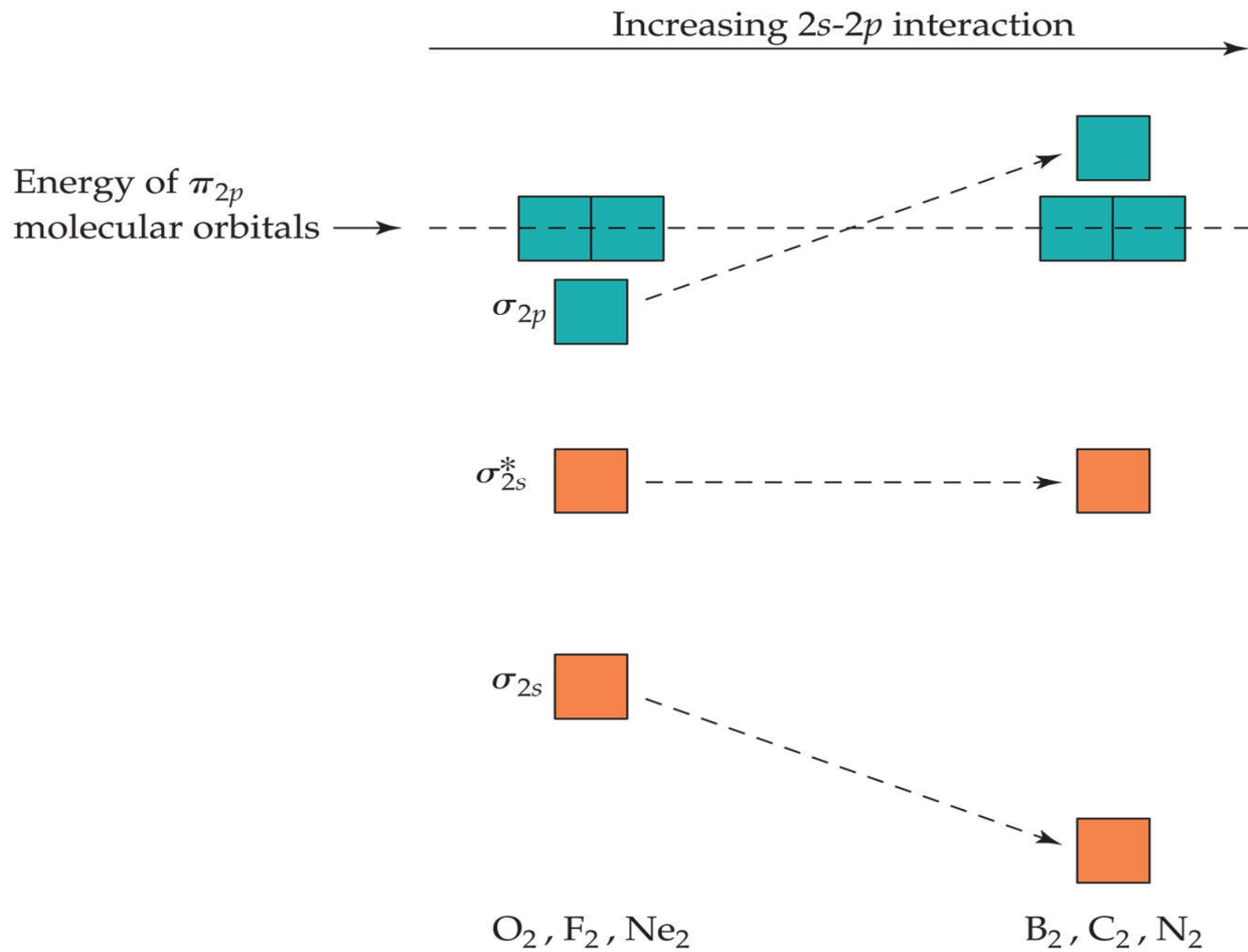
Chu kỳ 2	Li	Be	B	C	N	O	F
$E_{2p}-E_{2s}$ = ΔE [eV]	1,85	2,73	3,75	4,18	10,9	15,6	20,8

$$2S \pm 2S \rightarrow \sigma_{2s}, \sigma_{2s}^*$$

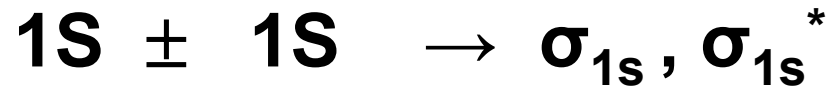
$$2p_x \pm 2p_x \rightarrow \sigma_{2px}, \sigma_{2px}^*$$

$$\sigma_{2s} = C_1(2S + 2S) + C_2(2P_x + 2P_x) \quad C_2 \ll C_1$$

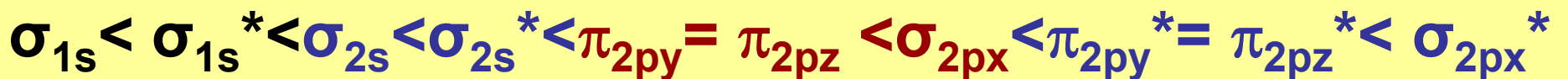
$$\sigma_{2s}^* = C_3(2S - 2S) + C_4(2P_x - 2P_x) \quad C_4 \ll C_3$$



Các phân tử bậc hai thuộc chu kỳ 2 (trục x là trục liên nhân)



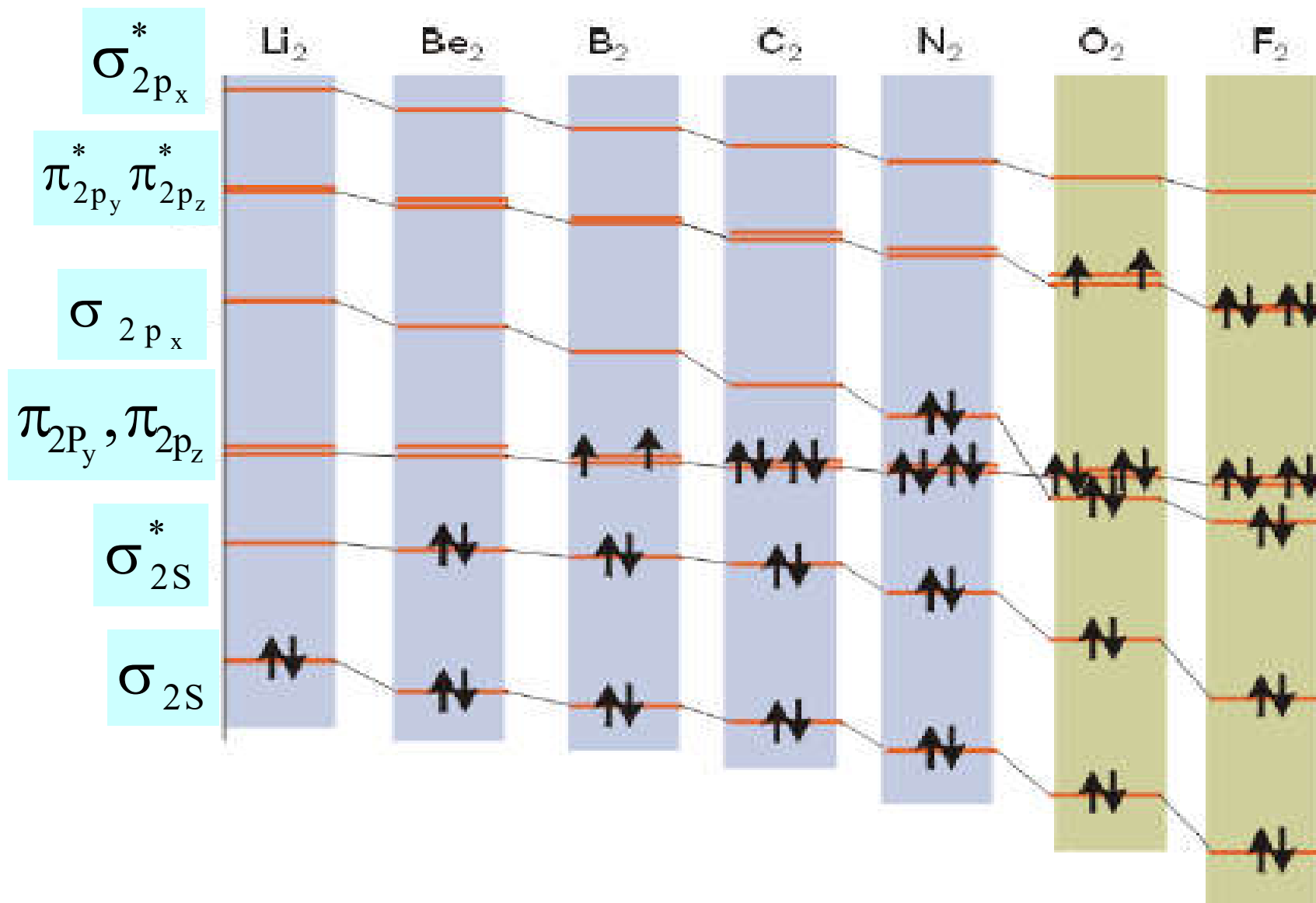
Đầu chu kỳ 2 :



Cuối chu kỳ 2:



Period 2 – Homonuclear Diatomics



➤ Các ptử hai ngtử của các ngtử đầu chu kỳ II

MO	Li ₂	Be ₂	B ₂	C ₂	N ₂	N ₂ ⁺
Tổng số e	6(2)	8(4)	10(6)	12(8)	14(10)	13(9)
$\sigma_{2p_x}^*$	—	—	—	—	—	—
$\pi_{2p_y}^*, \pi_{2p_z}^*$	— —	— —	— —	— —	— —	— —
σ_{2p_x}	—	—	—	—	↑↓	↑
π_{2p_y}, π_{2p_z}	— —	— —	↑ ↑	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
σ_{2s}^*	—	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{2s}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{1s}^*	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{1s}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Bậc liên kết	1	0	1	2	3	2,5
Chiều dài lk (Å⁰)	2,67	—	1,59	1,24	1,10	1,12
NL liên kết (kJ/mol)	105	—	289	599	940	828
Từ tính	nghịch	—	thuận	nghịch	nghịch	thuận

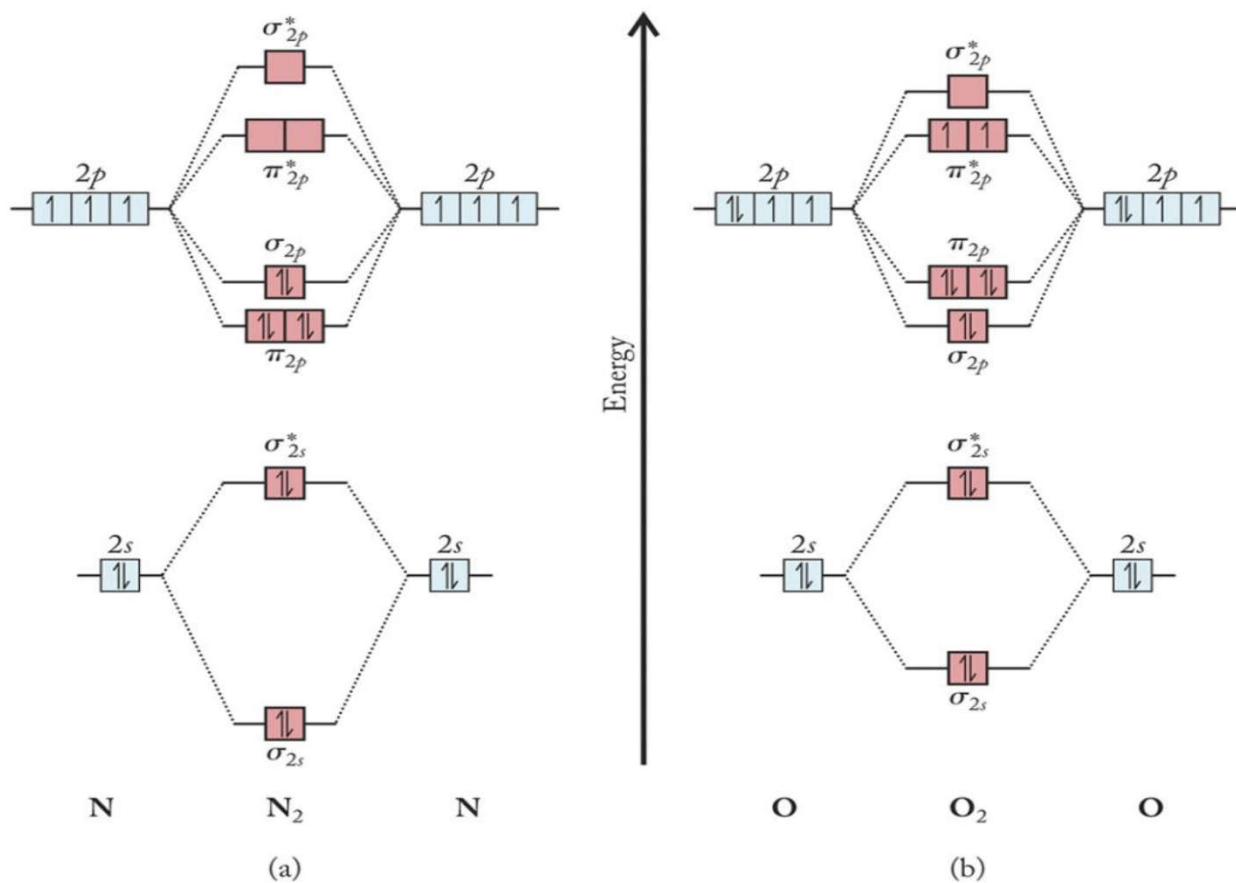
➤ Các ptử hai ngử cùng loại của những ngử cuối cky II

MO	O ₂ ⁺	O ₂	O ₂ ⁻	F ₂	F ₂ ⁻	Ne ₂
Tổng số e	15(11)	16(12)	17(13)	18(14)	19(15)	20(16)
σ_{2px}^*	—	—	—	—	↑	↑↓
π_{2py}^*, π_{2pz}^*	↑ —	↑ ↑	↑↓ ↑	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
π_{2py}, π_{2pz}	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
σ_{2px}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{2s}^*	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{2s}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{1s}^*	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{1s}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Bậc liên kết	2,5	2	1,5	1	0,5	0
Chiều dài lk (Å⁰)	1,12	1,21	1,26	1,41		—
NL liên kết (kJ/mol)	629	494	328	154		—
Từ tính	thuận	Thuận	thuận	nghịch	thuận	—

➤ Các ptử hai ngử khác loại của những ngử chu kỳ II

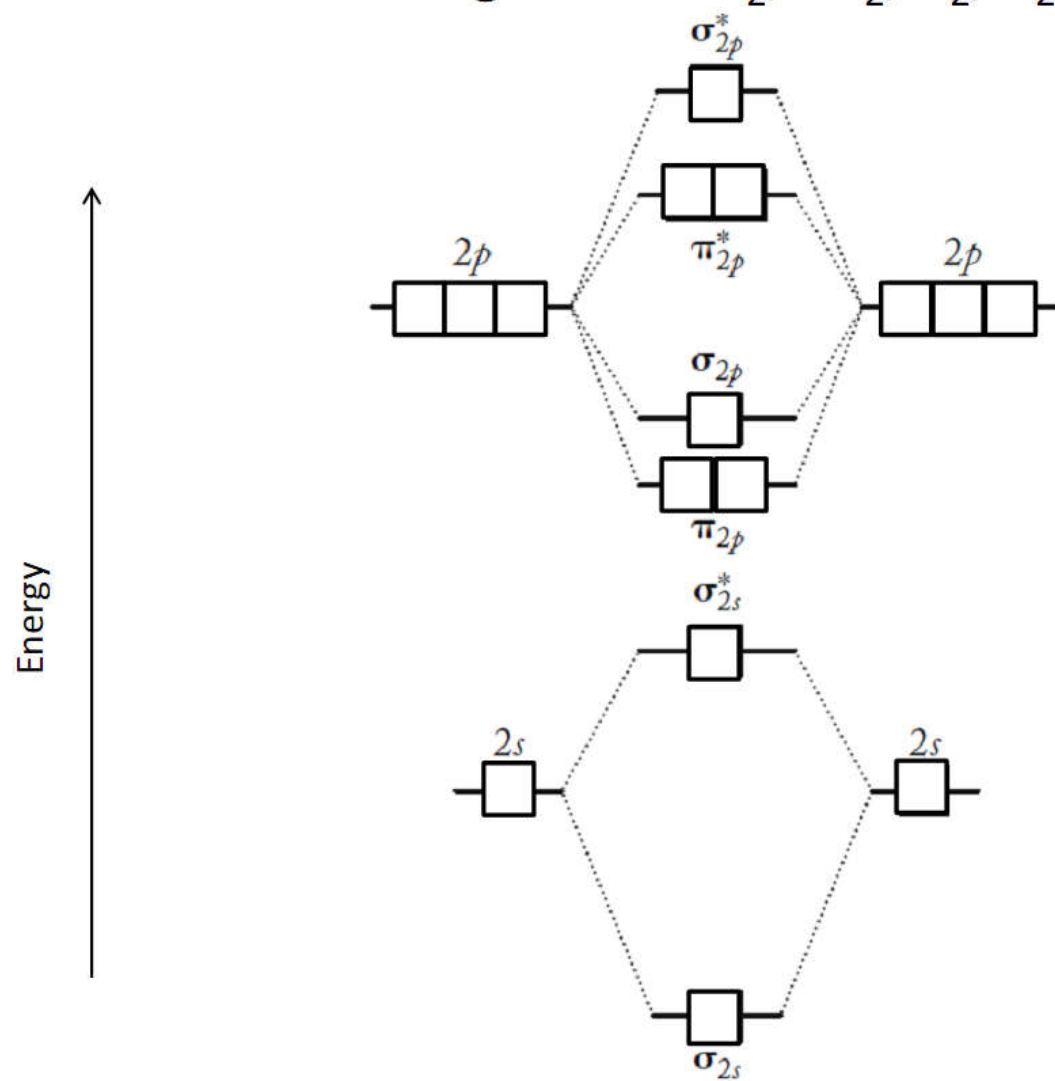
MO	N ₂	CO	CN ⁻	NO ⁺
Tổng số e	14	14	14	14
σ_{2px}^*	—	—	—	—
π_{2py}^*, π_{2pz}^*	— —	— —	— —	— —
σ_{2px}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
π_{2py}, π_{2pz}	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
σ_{2s}^*	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{2s}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{1s}^*	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{1s}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Bậc liên kết	3	3	3	3
Chiều dài liên kết (Å⁰)	1,10	1,13	1,14	1,06
NL liên kết (kJ/mol)	940	1076	1004	1051
Tính thuận từ	nghịch	nghịch	nghịch	nghịch

N₂ vs O₂

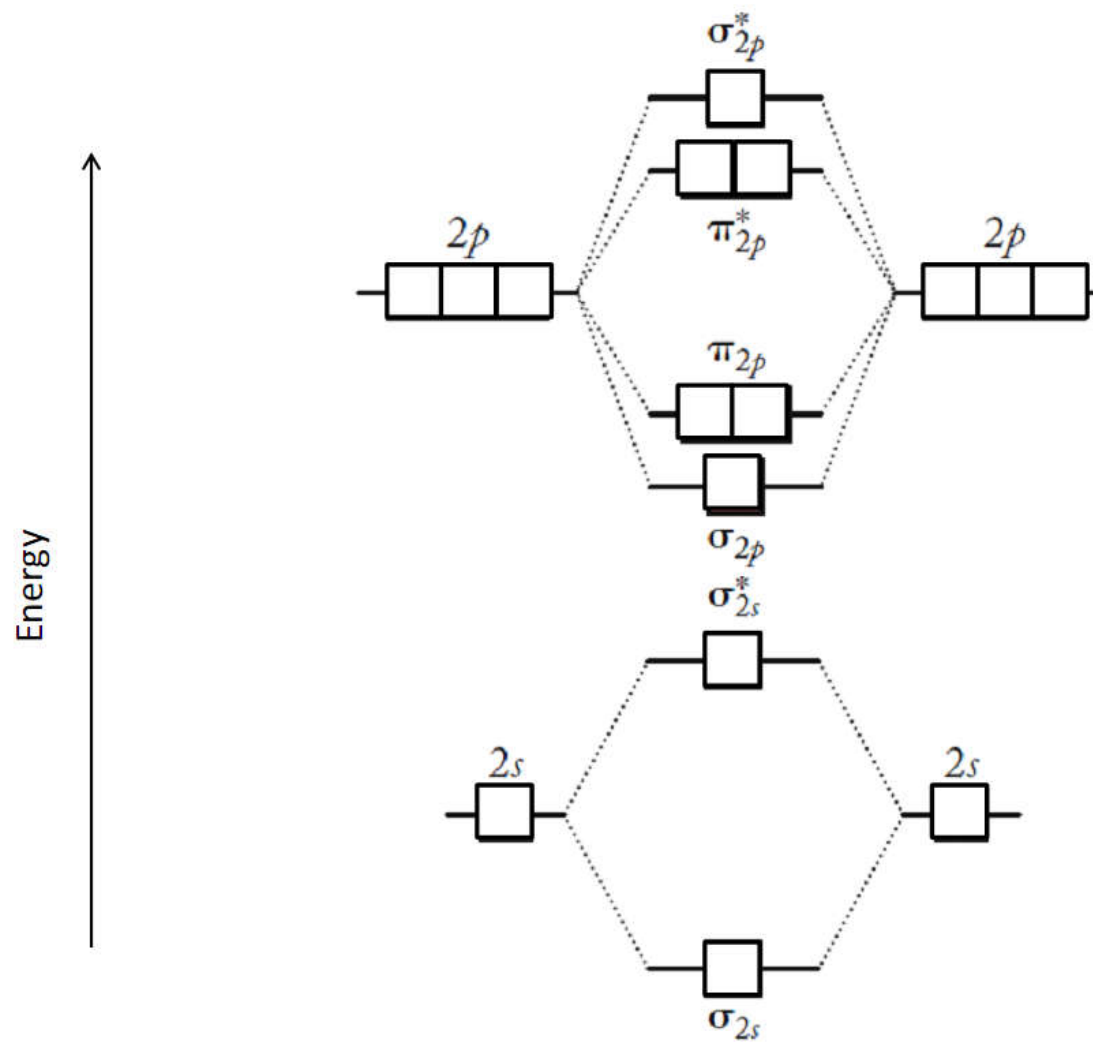


Chemistry: The Science in Context 3/e Figure 9.46
© 2012 W. W. Norton & Company, Inc.










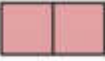
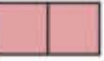
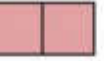
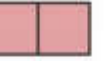



































MO diagram for Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 , N_2



MO diagram for O_2 , F_2 , Ne_2



Paramagnetic vs Diamagnetic

	Li ₂	Be ₂	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂	Ne ₂
σ_{2p}^*								
π_{2p}^*								
σ_{2p}								
π_{2p}								
σ_{2s}^*								
σ_{2s}								
Bond order	1	0	1	2	3	2	1	0
Magnetic properties	Diamagnetic	Nonexistent	Paramagnetic	Diamagnetic	Diamagnetic	Paramagnetic	Diamagnetic	Nonexistent

ỨNG DỤNG

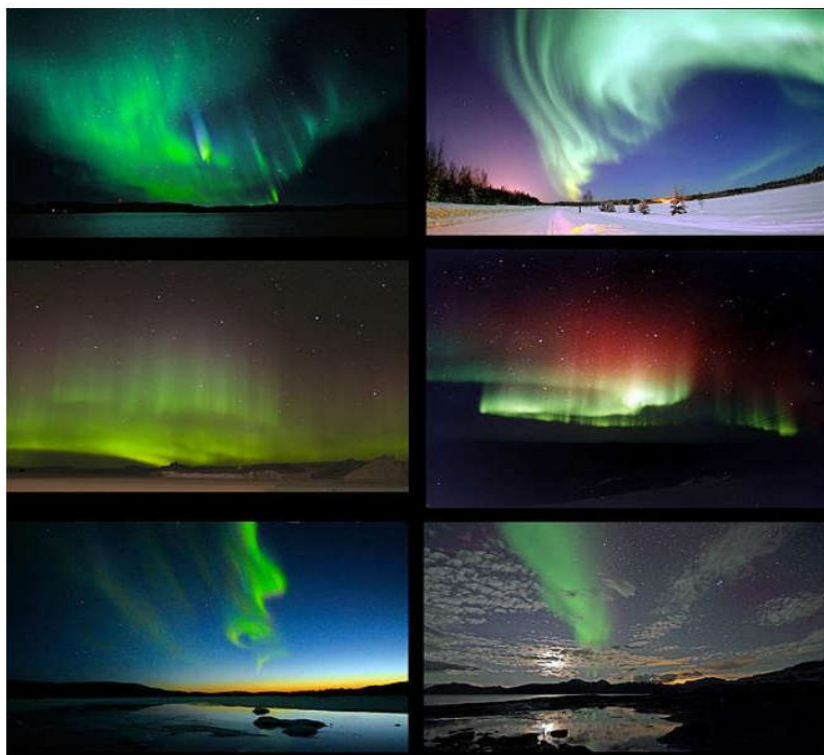
- So sánh bậc liên kết, độ dài liên kết, năng lượng liên kết của các phân tử sau: NO^+ , NO , NO^-

ỨNG DỤNG

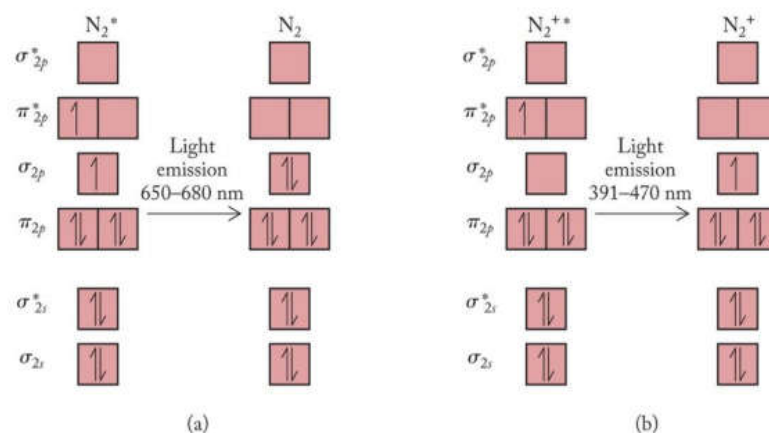
- So sánh bậc liên kết, độ dài liên kết, năng lượng liên kết của các phân tử sau:

	NO ⁺	NO	NO ⁻
Bậc liên kết :	3	2,5	2
Độ dài lk :		tăng dần	
Năng lượng liên kết:		giảm dần	

Bắc cực quang: Aurora Borealis



Collisions between atoms/ molecules/ ions with electrons and positive particles in the solar wind produce excited state species.



Chemistry: The Science in Context 3/e Figure 9.50
© 2012 W. W. Norton & Company, Inc.

TABLE 9.3 Origins of Colors in the Aurora

Wavelength (nm)	Color	Chemical Species
650–680	Deep red	N_2^*
630	Red	O^*
558	Green	O^*
391–470	Blue violet	N_2^{+*}

Chemistry: The Science in Context 3/e Table 9.3
© 2012 W. W. Norton & Company, Inc.

LIÊN KẾT KIM LOẠI

Các tính chất của kim loại

Không trong suốt

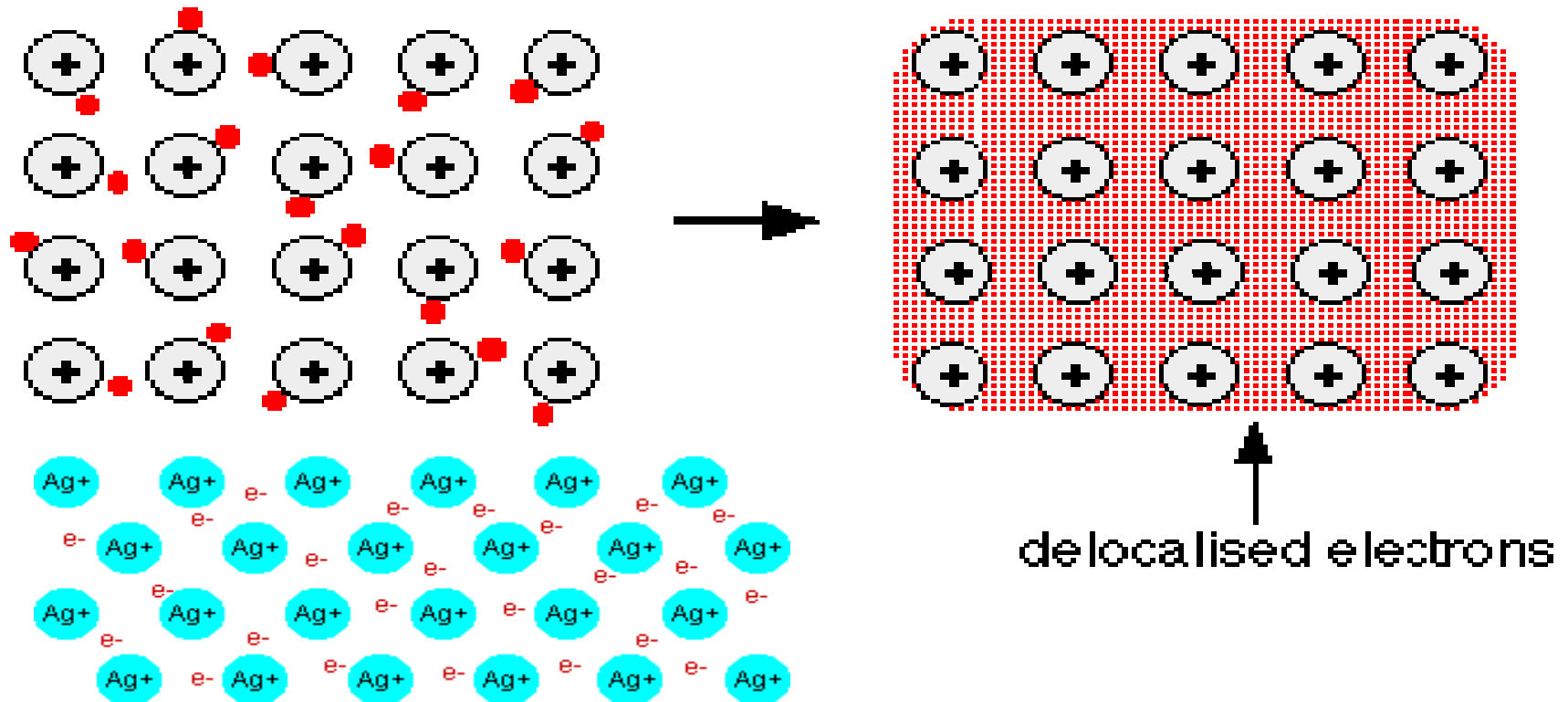
Có ánh kim

Dẫn nhiệt, dẫn điện tốt

Dẻo ...

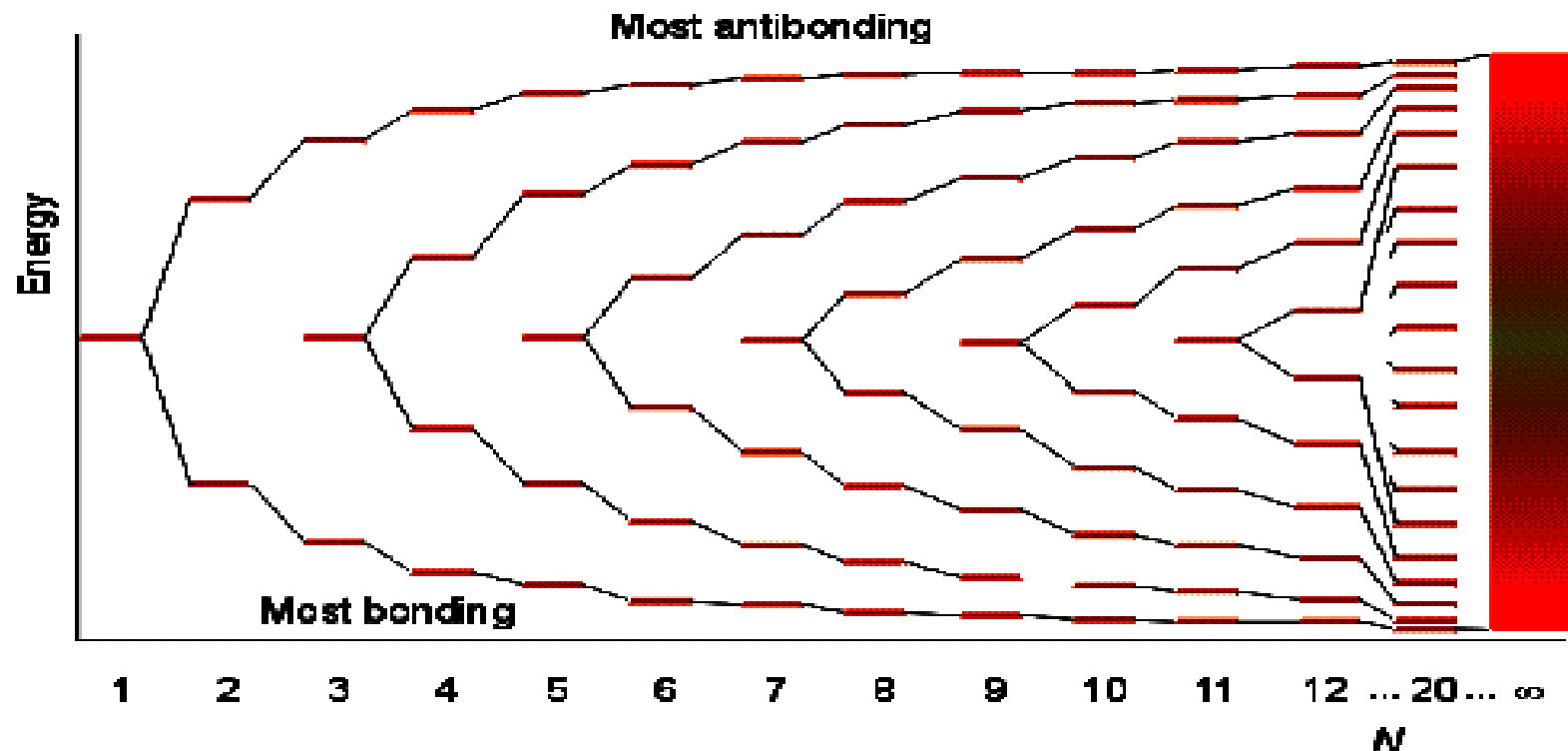
Cấu tạo kim loại và liên kết kim loại

- ✓ Những ion dương ở nút mạng tinh thể
- ✓ Các electron hóa trị tự do chuyển động hỗn loạn trong toàn bộ tinh thể KL \rightarrow khí electron



Thuyết miền năng lượng về cấu tạo kim loại

Orbital Energies for an N Atom Solid



- **MIỀN HÓA TRỊ - HOMO**

miền chứa electron hóa trị

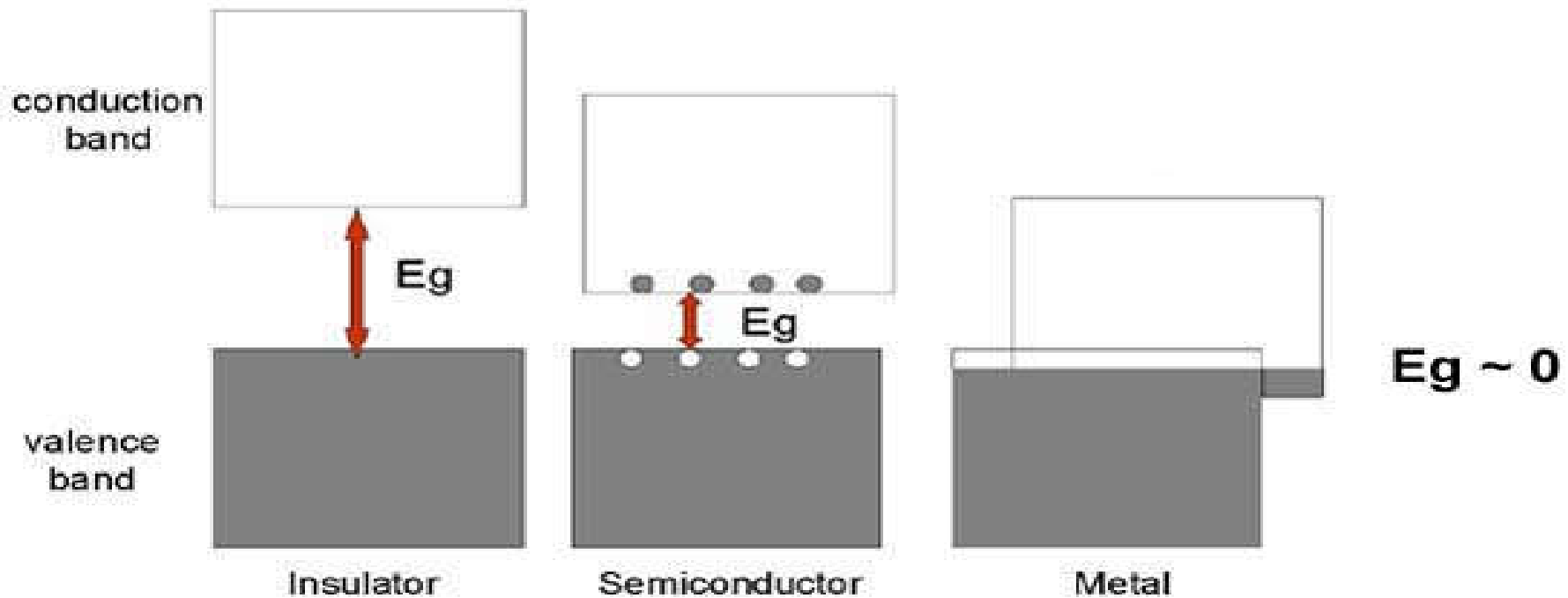
- **MIỀN DẪN – LUMO**

miền nằm trên miền hóa trị

- **MIỀN CẤM**

là khoảng cách giữa hai miền trên nếu có

Áp dụng thuyết miền năng lượng để giải thích tính dẫn điện của chất rắn



Chất cách
điện

$$\Delta E > 3 \text{ eV}$$

Chất bán dẫn

$$0,1 < \Delta E < 3 \text{ eV}$$

Kim loại có

miền hóa trị và
miền dẫn che phủ
hay tiếp xúc nhau