**Тема: «Строение вещества. Метод МО»**

Условие задания

1. Рассмотреть возможность образования молекулярной частицы по методу МО. Постройте энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей.

2. Сделайте заключение о смещении электронной плотности при образовании химической связи, о возможном значении (качественном) дипольного момента химической связи и соответствии вашего вывода значению разности электроотрицательностей атомов элементов, составляющих данную молекулярную частицу.

3. Какова энергетическая устойчивость соответственно положительного и отрицательного ионов относительно нейтральной молекулы; отдача или присоединение электрона упрочняет химическую связь в этой молекуле, возможны ли возбужденные состояния (какие) для данной молекулы?

4. Каковы магнитные свойства этой молекулярной частицы?

Варианты

16. NaH

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

1. Образование химической связи рассматривается, как переход электронов с атомных орбиталей на молекулярные обитали, охватывающие все ядра. Таким образом, молекулярные орбитали являются *многоцентровыми.* Если переход на молекулярные орбитали связан с *выигрышем* энергии, то молекула образуется.
2. В пространстве между ядрами создается повышенная электронная плотность вследствие квантово-механического эффекта обменного взаимодействия всех обобществленных (делокализованных) электронов. Отметим, что в действительности основной вклад вносят делокализованные *валентные* электроны атомов.
3. Решение задачи сводится к нахождению возможных МО, распределению на них электронов в соответствии с квантово-механическими принципами (принцип минимума энергии, запрет Паули, правило Гунда) и заключению по свойствам образующейся (или нет) молекулярной системы.
4. Молекулярные орбитали получаются при комбинировании атомных орбиталей (АО) отсюда название метода МО ЛКАО (МО-линейная комбинация атомных орбиталей).
5. Типы МО обозначают буквами греческого алфавита, сходными с латинскими буквами, принятыми для обозначения АО:

МО σ π δ

Имеются различные варианты ММО. Наиболее широкое использование получил метод МО ЛКАО «молекулярная орбиталь – есть линейная комбинация атомных орбиталей».

Принцип линейной комбинации подразумевает конструирование МО путём *сложения* и *вычитания* волновых функций электронов исходных АО.

ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ ПОСТРОЕНИЯ И ИНТЕРПРЕТАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДИАГРАММ

1. Взаимодействуют между собой только АО наиболее близкие по энергии (обычно с разницей не более 12 эВ, т.е. примерно 1000 кДж/моль). Необходимый рассматриваемый набор взаимодействующих АО (базисный набор атомных орбиталей) для s- и p-элементов 2 периода включает валентные 2s- и 2p- АО. Именно такой базис АО позволяет заключить о выигрыше энергии при переходе электронов на МО. Для s- и p-элементов 3 периода во многих случаях оказывается достаточным ограничиться 3s- и 3p- базисом АО из-за относительно большой разницы в энергиях 3p- и 3d- состояния.

2. Число молекулярных орбиталей равно числу атомных орбиталей, из которых они образованы. Причём необходимо, в пространстве между ядрами АО перекрывались и имели одинаковую симметрию относительно оси связи (ось x совпадает с осью связи). Молекулярные орбитали, имеющие более низкую энергию (энергетически более выгодное состояние), чем комбинируемые АО, называются связывающими, а более высокую энергию (энергетически менее выгодное состояние) - разрыхляющими. Если энергия МО равна энергии комбинируемой АО, то такая МО называется несвязывающей.

Например, атомы 2 периода азот и фтор имеют 4 базисных АО: одну 2s- три 2p- АО. Тогда двухатомная молекула, образованная двумя одинаковыми атомами элементов 2 периода (N2, F2) имеет восемь МО.

3. Образование МО и распределение электронов представляется с помощью энергетических диаграмм. Горизонтальные линии по краям диаграмм соответствуют энергии каждой из АО отдельного атома, середине - энергиям соответствующих МО.

4. В соответствии с методом МО молекулярная система может образоваться, если число электронов на связывающих МО превышает число электронов на разрыхляющих МО. Т.е. осуществляется выигрыш в энергии по сравнению с изолированным состоянием частиц. Порядок связи (ПС) в двухатомной частице, определяемый как полуразность числа связывающих и разрыхляющих электронов, должен быть большенуля.

Пример:

Рассмотрим образование молекулы HF.

1. Электронные конфигурации атомов:

водород H [1s1], фтор F [1s22s22p5].

Базисный набор АО: водород – одна 1s-АО, фтор – одна 2s-АО, три 2р-АО.

Энергии базисных АО: EH(1s) = − 13,6 эВ; EF(2s) = − 40,0 эВ, EF(2p) = − 17,4 эВ (см. табл). Энергия 1s - АО фтора имеет очень низкое значение энергии и в базисный набор не входит.

2. Комбинируем АО для получения МО. В соответствии с энергетическим принципом и принципом симметрии 1s - АО водорода может комбинироваться только с 2pх - АО фтора. В результате получаем связывающую σSP - МО и разрыхляющую σSP\* - МО. Остальные АО фтора дают соответствующие несвязывающие МО: 2s - АО - σSН - МО, 2py - АО - πРН - МО, 2pZ - АО - πРН - МО. При комбинировании 5 АО получаем 5 МО.

3. Распределяем электроны базисного набора АО по МО. Из восьми электронов базисного набора АО (один электрон от водорода и семь от фтора) по возрастанию энергии 2 электрона занимают несвязывающую - σSН МО, 2 электрона связывающую σSP - МО и две пары спаренных электронов (4 электрона) - две одинаковые по энергии (вырожденные) πРНy и πРНz несвязывающие МО.

4. Заключение: ПС = 1, следовательно, молекула HF образуется.

5. Т.к. два электрона на связывающей орбитали σSP , а также 4 электрона на несвязывающих πРН - высших заполненных электронами МО (ВЗМО) в большей степени локализованы в поле ядра атома фтора (сравним относительные энергии МО и соответствующие АО), то можно сделать заключение, что молекула HF должна быть полярна с избыточным отрицательным зарядом в поле ядра атома фтора (что соответствует разности электроотрицательностей атомов элементов). Молекула фторида водорода в целом является донором электронов с избыточным отрицательным зарядом в поле ядра атома фтора, т.к. имеет две пары электронов πРН на внешних несвязывающих высших заполненных электронами МО.