

Метод МО

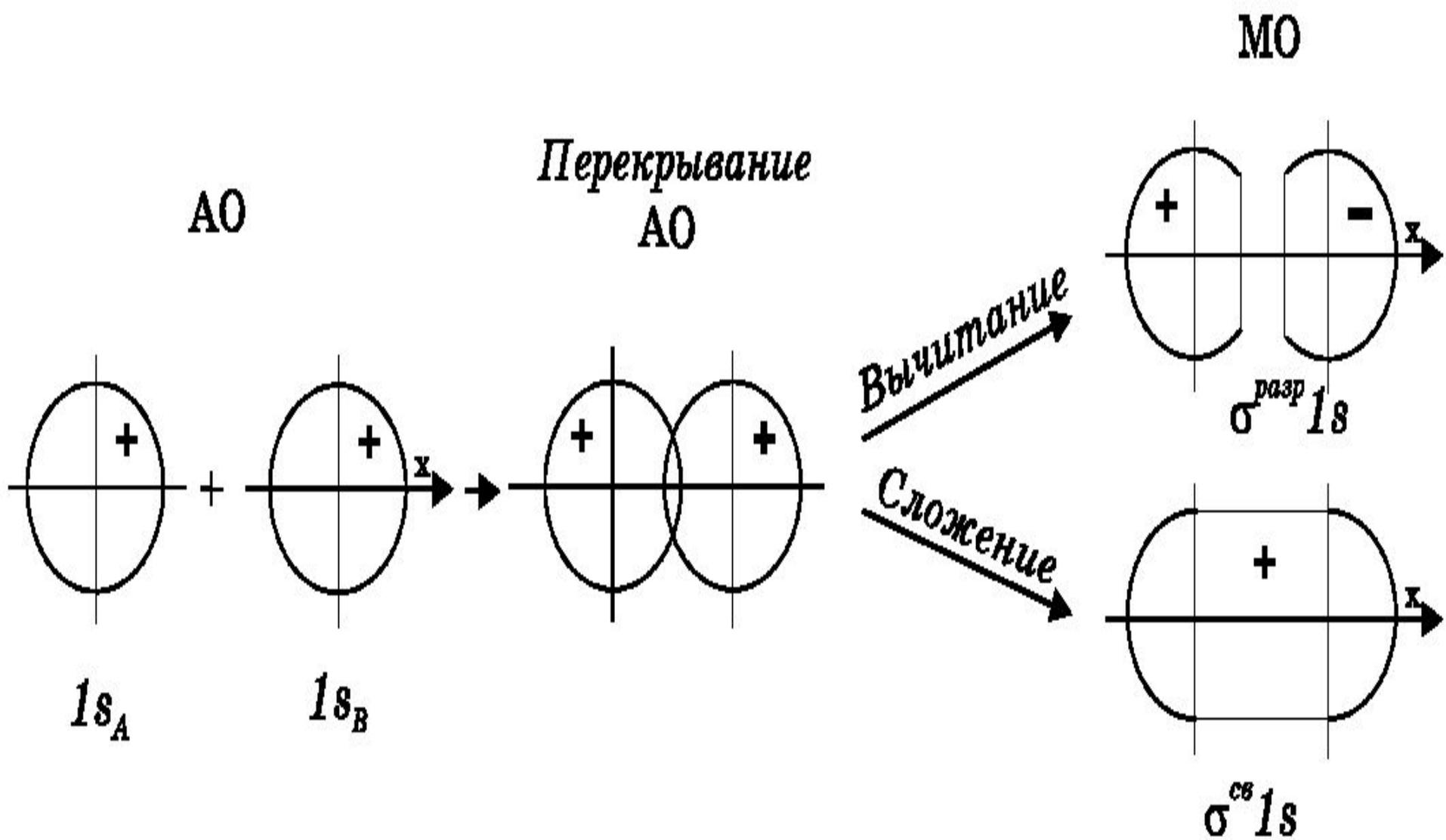
Метод молекулярных орбиталей (МО)

Основные положения МО:

1. Образование молекул сопровождается формированием МО.
2. МО образуется из атомных орбиталей
3. Из каждых двух АО образуются две МО одна – связывающая, другая – разрыхляющая

Энергия связывающей МО меньше энергии разрыхляющей МО.

Основное положение метода валентных связей состоит в том, что связь между атомами осуществляется за счет электронных пар (связующих двух-электронных облаков). Но это не всегда так. В ряде случаев в образовании химической связи участвуют отдельные электроны. Так, в молекулярном ионе H^{2+} одноэлектронная связь. Метод валентных связей образование одноэлектронной связи объяснить не может, она противоречит его основному положению.



**Схема образования связывающей и
разрыхляющей молекулярных орбиталей.**

Молекулярные орбитали	B_2	C_2	N_2^+	N_2		O_2^+	O_2	F_2	(Ne_2)
$\sigma_x^{\text{разр}}$	—	—	—	—	$\sigma_x^{\text{разр}}$	—	—	—	$\uparrow\downarrow$
$\pi_y^{\text{разр}}, \pi_z^{\text{разр}}$	—	—	—	—	$\pi_y^{\text{разр}}, \pi_z^{\text{разр}}$	\uparrow —	\uparrow \uparrow	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
$\sigma_x^{\text{св}}$	—	—	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	$\pi_y^{\text{св}}, \pi_z^{\text{св}}$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
$\pi_y^{\text{св}}, \pi_z^{\text{св}}$	\uparrow \uparrow	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\sigma_x^{\text{св}}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_s^{\text{разр}}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\sigma_s^{\text{разр}}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_s^{\text{св}}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\sigma_s^{\text{св}}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
Порядок связи	1	2	2,5	3		2,5	2	1	0
Межъядерное расстояние, А	1,59	1,31	1,12	1,10		1,12	1,21	1,42	—
Энергия диссоциации, кДж/моль	288,4	627	828	940		629	494	151	—

Энергетические диаграммы двухатомных молекул и ионов элементов второго периода Периодической системы

ПРАВИЛА ОПИСАНИЯ МОЛЕКУЛ

Правила нахождения МО из АО и вывод о возможности образования молекул заключаются в следующем:

1. Взаимодействуют между собой только АО наиболее близкие по энергии (обычно с разницей не более 12 эВ)¹.

Необходимый рассматриваемый набор взаимодействующих АО (базисный набор атомных орбиталей) для *s*- и *p*-элементов 2 периода включает валентные 2*s*- и 2*p*- 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 3*s*- и 3*p*- базисом АО, вследствие относительно большой разницы в энергиях 3*p*- и 3*d*- 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 2*s*- три 2*p*- АО. Тогда двухатомная молекула, образованная двумя одинаковыми атомами элементов 2 периода (N_2 , F_2) имеет восемь МО. Из них 4 орбитали σ - типа по симметрии относительно оси связи (σ_g , σ_p - связывающие и разрыхляющие σ_s^* , σ_p^* и 4 орбитали π - типа по симметрии относительно оси связи (π_y и π_z - связывающие и разрыхляющие π)).

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. Энергии базисных АО ns и np - элементов 1,2,3 периодов представлены в таблице 1.

Энергетическая диаграмма для молекулы кислорода O_2 представлена на рисунке 1.

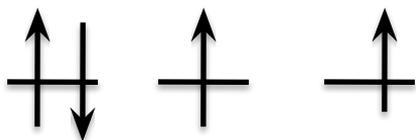
При построении энергетических диаграмм следует учитывать взаимное влияние близких по энергиям МО. Если разница энергий комбинируемых АО данного атома мала (менее 12 эВ) и они имеют сходную симметрию относительно оси связи, например $2s$ - и $2p$ - АО от лития до азота, то наблюдается дополнительное, т.е. конфигурационное взаимодействие МО. Такое взаимодействие приводит к тому, что на энергетической диаграмме связывающие

\square_p - МО располагаются выше, чем связывающие - и - МО, например, для двухатомных молекул от Li_2 до N_2 .

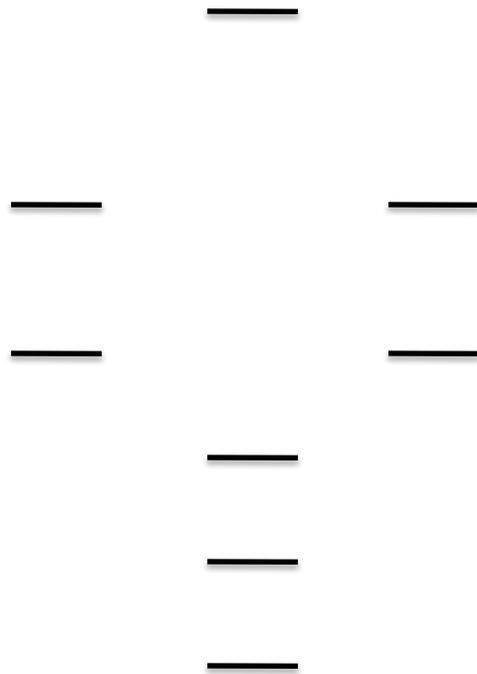
4. В соответствии с методом МО молекулярная система может образоваться, если число электронов на связывающих МО превышает число электронов на разрыхляющих МО. Т.е. осуществляется выигрыш в энергии по сравнению с изолированным состоянием частиц. Порядок связи (ПС) в двухатомной частице, определяемый как полуразность числа связывающих и разрыхляющих электронов, должен быть больше нуля. Так, ПС = 2 для молекулы кислорода O_2 .

Наличие в молекулах электронов на несвязывающих МО не изменяет ПС, но приводит к некоторому ослаблению энергии связи за счет усиления межэлектронного отталкивания. Указывает на повышенную реакционную способность молекулы, на тенденцию перехода несвязывающих электронов на связывающие МО.

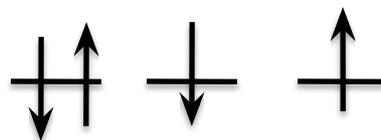
O2



2s2p4



O2



2s2p4

