




МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Дальневосточный федеральный университет»
(ДФУ)

ШКОЛА ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

«СОГЛАСОВАНО»
Руководитель ОП Химия


(подпись) А.А. Капустина
«26» июня 2015г. (Ф.И.О. рук. ОП)

«УТВЕРЖДАЮ»
Заведующая кафедрой
общей, неорганической и
элементоорганической химии

(подпись) А.А. Капустина
«26» июня 2015г. (Ф.И.О. зав. каф.)

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ
Строение вещества с основами квантовой химии и квантовой механики
Направление подготовки 04.03.01 Химия
профиль «Фундаментальная химия»
Форма подготовки очная

курс 2,3 семестр 4,5
лекции 72 часов
практические занятия 72 час.
лабораторные работы .
в том числе с использованием МАО не предусмотрены
в том числе в электронной форме лек. ___/пр. ___/лаб. _____ час.
всего часов аудиторной нагрузки 144 час.
в том числе с использованием МАО не предусмотрены
самостоятельная работа 72 час.
в том числе на подготовку к экзамену 54 час.
курсовая работа / курсовой проект _____ семестр
зачет _____ семестр
экзамен 4,5 семестр

Рабочая программа составлена в соответствии с требованиями федерального государственного образовательного стандарта высшего образования, утвержденного приказом Министерства образования и науки РФ от 12.03.2015 № 210

Рабочая программа обсуждена на заседании кафедры Общей, неорганической и элементоорганической химии ШЕН протокол № 11 от « 15 » июня 2015 г.

Заведующая кафедрой
Общей, неорганической и элементоорганической химии ШЕН к.х.н., доцент Капустина А.А.
Составители: к.х.н., доцент Капустина А.А., Савченко В.Г.

Оборотная сторона титульного листа РПУД

I. Рабочая программа пересмотрена на заседании кафедры:

Протокол от « _____ » _____ 20__ г. № _____

Заведующий кафедрой _____ (подпись) _____ (И.О. Фамилия)

II. Рабочая программа пересмотрена на заседании кафедры:

Протокол от « _____ » _____ 20__ г. № _____

Заведующий кафедрой _____ (подпись) _____ (И.О. Фамилия)

Аннотация к рабочей программе учебной дисциплины «Строение вещества с основами квантовой химии и квантовой механики»

Дисциплина «Строение вещества с основами квантовой химии и квантовой механики» разработана для студентов направления 04.03.01-Химия, профиль «Фундаментальная химия» в соответствии с ФГОС ВО по данному направлению. Входит в базовую часть учебного плана: Б1.Б.21. Трудоемкость дисциплины 6 зачетных единиц (216) часов. Дисциплина включает 72 часа лекций, 72 часа практических занятий и 72 часа самостоятельной работы, в том числе 54 часа на подготовку к экзамену. Реализуется в 4 и 5 семестрах. Каждый семестр завершается экзаменом.

Дисциплина «Строение вещества с основами квантовой химии и квантовой механики» опирается на знания, умения и навыки, усвоенные при изучении таких дисциплин, как «Неорганическая химия», «Физика», «Математика». Знания, полученные при изучении дисциплины «Строение вещества с основами квантовой химии и квантовой механики», используются при изучении дисциплин «Органическая химия», «Физическая химия». Содержание дисциплины охватывает следующий круг вопросов: классические и квантово-механические теории строения атомов и молекул, агрегатное состояние вещества, взаимосвязь строения и свойств вещества, методы расчета и установления строения молекул, внутримолекулярное движение.

Знания, полученные при изучении дисциплины «Строение вещества с основами квантовой химии и квантовой механики» используются при изучении таких дисциплин, как «Физические методы исследования», «Механизмы реакций и стереохимия», при выполнении научно-исследовательской работы.

Цель: формирование у студентов знаний об основах строения вещества, методах его экспериментального и теоретического изучения, взаимосвязи строения и свойств химических веществ, формирование химического мышления, умения использовать полученные знания в профессиональной деятельности.

Задачи:

1. Сформировать знания теоретических основ строения химических частиц.

2. Сформировать умение использовать свойства веществ для установления их строения и решать обратную задачу.

3. Познакомить с методами расчета энергии молекулы.

Для освоения данной дисциплины у студентов должны быть

сформированы следующие предварительные компетенции: умение использовать знания по неорганической, органической, физической химии, физике для объяснения строения молекул; умение объяснять взаимосвязь строения и свойств молекул.

Планируемые результаты обучения по данной дисциплине (знания, умения, владения), соотнесенные с планируемыми результатами освоения образовательной программы, характеризуют этапы формирования следующих общепрофессиональных и профессиональных компетенций:

Код и формулировка компетенции	Этапы формирования компетенции	
Способностью использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности (ОПК-3)	Знает	Классические и квантово-механические законы, описывающие строение вещества и связанные со строением свойства вещества;
	Умеет	Применять знания законов для решения практических задач, связанных со строением вещества;
	Владеет	Инструментами и методами определения строения атомов и молекул
Владением системой фундаментальных химических понятий (ПК-3)	Знает	Квантово-механические принципы, лежащие в основе концепции атомных и молекулярных орбиталей, квантовую теорию образования химической связи и зависимость свойств вещества от типа связи;
	Умеет	Применять систему фундаментальных химических понятий для решения практических задач, связанных со строением вещества;
	Владеет	системой фундаментальных химических понятий, необходимых для установления строением вещества;

Методы активного обучения учебным планом не предусмотрены.

I. СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЧАСТИ КУРСА

Модуль 1. Основы квантовой химии и квантовой механики (36 часов).

Раздел 1. Основные постулаты квантовой механики. Математический аппарат квантовой механики. Простейшие задачи (18 часов).

Тема 1. Волновая функция, состояние (2 часа).

Вероятность нахождения квантовой системы в элементе конфигурационного пространства. Плотность вероятности нахождения квантовых частиц в пространстве. Условие нормировки волновой функции.

Требования к волновой функции.

Тема 2. Формализм квантовой механики, операторы (2 часа).

Операторы физических величин. Собственные значения и собственные функции операторов. Спектр оператора. Вырожденные состояния, кратность вырождения. Среднее значение физической величины. Принцип суперпозиции состояний. Принцип неопределенности Гейзенберга. Соотношения неопределенностей для координаты и импульса.

Тема 3. Уравнение Шредингера (3 часа).

Уравнение Шредингера. Стационарные состояния. Стационарное уравнение Шредингера. Общий вид гамильтониана молекулы. Основное состояние.

Тема 4. Приближенные методы решения квантово-механических задач (3 часа).

Вариационный принцип. Вариационный метод Ритца. Теория возмущений.

Тема 5. Простейшие задачи квантовой механики (4 часа).

Решение уравнения Шредингера для частицы в потенциальной яме с бесконечно высокими стенками (энергетические уровни, волновая функция частицы, плотность вероятности нахождения частицы в пространстве между стенками). Частица в потенциальном ящике. Модель свободных электронов для сопряженных полиенов. Туннельный эффект.

Тема 6. Волновая функция атома водорода (4 часа).

Гамильтониан водородоподобного атома. Разделение переменных. Радиальная функция. Сферические гармоники. Квантовые числа водородоподобного атома. Узловые точки и узловые поверхности. Радиальная функция распределения. Энергетические уровни водородоподобного атома.

Раздел 2. Многоэлектронный атом; приближенные методы решения квантово-механических задач (10 часов).

Тема 1. Многоэлектронный атом (2 часа).

Гамильтониан многоэлектронного атома. Приближение независимых частиц. Эффективный потенциал. Метод самосогласованного поля. Уравнения Хартри. Энергия в методе Хартри.

Тема 2. Метод Хартри-Фока (2 часа).

Антисимметричность электронной волновой функции. Спин-орбиталь. Детерминант Слетера. Уравнения Хартри-Фока. Основный, кулоновский и обменный интегралы. Природа обменного взаимодействия. Общая схема решения уравнений Хартри-Фока. Понятия ограниченного и неограниченного метода Хартри-Фока. Приближение центрального поля. Классификация АО. Физический смысл орбиталей Хартри-Фока. Теорема Купманса.

Тема 3. Электронная корреляция (2 часа).

Методы учета корреляционной энергии: метод конфигурационного взаимодействия, метод связанных кластеров, метод теории возмущений Меллера-Плессета, общие принципы и сравнительная характеристика.

Тема 4. Теория функционала плотности (2 часа).

Теорема Хоэнберга-Кона. Полная энергия квантовой системы. Представление кинетической энергии в ТФП, орбитали Кона-Шэма. Обменные и корреляционные функционалы. Приближения LDA и GGA. Гибридные функционалы.

Раздел 3. Квантовая химия молекул и теория химической связи (4 часа).

Тема 1. Гамильтониан молекулы (2 часа).

Приближение Борна-Оппенгеймера. Электронная волновая функция. Критерий применимости приближения Борна-Оппенгеймера.

Тема 2. Метод молекулярных орбиталей (2 часа).

Приближение МО ЛКАО. Уравнения Рутаана. Метод Рутаана на примере молекулы водорода. Образование связывающей и разрыхляющей молекулярных орбиталей. Распределение электронной плотности для молекулярных связывающей и разрыхляющей орбиталей молекулы H_2 . Зависимость полной, кинетической и потенциальной энергий от межъядерного расстояния в молекуле H_2 .

Раздел 4. Поверхность потенциальной энергии (ППЭ); пути и энергетика химической реакции (4 часа).

Тема 1. Поверхность потенциальной энергии (2 часа).

Потенциальная энергия двухатомной молекулы. Понятие ППЭ. Стационарные точки ППЭ. Гессиан. Координата реакции. Путь минимальной энергии. Седловая точка. Переходное состояние. Энергия активации.

Тема 2. Колебания молекул (2 часа).

Модель гармонического осциллятора для молекулы. Силовые постоянные. Частоты нормальных колебаний. Энергия нулевых колебаний. Расчет термодинамических функций.

Модуль 2. Строение вещества (36 часов).

Раздел 1. Введение. Классические и квантово-механические теории строения молекул. (8 час.).

Тема 1. Теоретические основы учения о строении химических частиц Работы Франкланда, Купера, Кекуле, А.М. Бутлерова. (1час.).

Тема 2. Основы современной теории химического строения (1час.).

Потенциальная кривая. Равновесное состояние. Энергия (полная и диссоциации) молекулы. Интерпретация направленности химических связей.

Тема 3. Теория отталкивания электронных пар валентной оболочки (2 час.).

Основные положения теории Гиллеспи. Применение теории для определения геометрического строения молекул.

Тема 4. Приближенные методы решения волнового уравнения (4час.).

Гетеронуклеарные двухатомные молекулы в МО ЛКАО. Расчет энергии. Построение энергетических диаграмм. Симметрия молекулярных систем.

Точечные группы симметрии молекул. Представления и характеры представлений точечных групп. Использование симметрии молекул для построения молекулярных орбиталей

Многоатомные молекулы в методе МО. Понятие о делокализованных и локализованных МО. Явление внутреннего вращения. Потенциальные барьеры. Конформеры.

Раздел 2. Геометрия молекул. Энергетическая характеристика молекул. (6час.).

Тема 1. Сохранение орбитальной симметрии в химических реакциях (2час.).

Принцип Вудворда и Гоффмана. Перициклические реакции. Супра- и антартаповерхностные реакции.

Тема 2. Метод МО Хюккеля (2час.)

Основные положения метода МО Хюккеля. Применение его к диеновым и ароматическим соединениям. Понятия: электронная плотность, заряд на атомах, порядок связи, индекс свободной валентности. Энергия диссоциации и энергия делокализации.

Тема 3. Диаграммы Уолша (2час.).

Подход Уолша к определению строения молекул. Диаграммы Уолша для молекул состава AB_2 и AB_3 .

Раздел 3. Электрические и магнитные свойства молекулярных систем и их использование для изучения строения молекул. (8 час.).

Тема 1. Магнитный момент. Магнитная восприимчивость. (1час).

Магнитный момент и методы его определения. Связь магнитного момента и магнитной восприимчивости.

Тема 2. Использование магнитных свойств при изучении строения молекул. (2 час).

Применение магнитных свойств для определения термов атомов и молекул, в методе МО. Сущность методов ЭПР и ЯМР.

Тема 3. Дипольный момент (1 час.).

Дипольный момент в классической и квантовой механике. Индуцированный дипольный момент. Методы определения и вычисления дипольного момента.

Тема 4. Поляризуемость молекул (4 час.).

Поляризуемость молекул. Эллипсоид поляризуемости. Уравнение Ланжевена-Дебая. Поляризационная теория. Зависимость поляризуемости и поляризующего действия от электронной конфигурации, размера и заряда иона. Молярная рефракция. Закономерности в величинах молярной рефракции.

Раздел 4. Внутримолекулярное движение и электромагнитные спектры. (8час.).

Тема 1. Вращательное движение (1 час.)

Приближение жесткого ротатора. Момент инерции. Энергия вращения. Вращательная постоянная.

Тема 2. Вращательные спектры (2час.)

Вращательные спектры. Правила отбора. Определение молекулярных параметров из вращательных спектров.

Тема 3. Колебательное движение и колебательный спектр. (2 час.)

Нормальные колебания: число, тип, симметрия. Колебательно-вращательный спектр. Приближение гармонического осциллятора. Правила отбора и спектр гармонического осциллятора.

Тема 4. Молекула - ангармонический осциллятор (2 час.).

Потенциал Морзе. Правила отбора и спектр ангармонического осциллятора. Определение геометрических параметров и другой информации из спектров.

Тема 5. Колебательные спектры комбинационного рассеяния. Колебательные спектры многоатомных молекул. (1 час.)

Понятие о КР – спектрах и их использовании при изучении строения молекул. Особенности ИК - и КР -спектров многоатомных молекул.

Раздел 5. Комплексные соединения. Межмолекулярные взаимодействия. Строение конденсированных фаз. (6 час.).

Тема 1. Комплексные соединения (2 час.)

Комплексы π -акцепторного типа. Применение методов МО и ВС для описания строения комплексных соединений.

Тема 2. Межмолекулярные взаимодействия(2час.)

Межмолекулярные взаимодействия: индукционное, ориентационное, дисперсионное взаимодействие. Ван-дер-Ваальсовы молекулы. Взаимосвязь сил Ван-дер-Ваальса

Тема 3. Агрегатное состояние вещества (2 час.).

Строение конденсированных фаз. Жидкости, аморфные вещества, мезофазы, кристаллы, их поверхности и границы раздела.

Кристаллическое состояние вещества: Элементарные кристаллы; Кристаллы с ковалентной связью; Ионные кристаллы. Аморфное, жидкое и газообразное состояние вещества. Интерметаллиды. Стекла.

II. СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ ПРАКТИЧЕСКОЙ ЧАСТИ

КУРСА

Модуль1 (36час.)

Занятие №1. Тема: Алгебра операторов (2 часа).

План занятия

I.Разбор теоретических вопросов:

1. Дать определение операторам.
2. Как обозначаются операторы?
3. Когда оператор считается заданным?
4. Что означает сумма или разность операторов?
5. Что означают понятия коммутативные и некоммутативные операторы?
6. Произведение 2-х одинаковых операторов?
7. Что представляют собой линейные самосопряженные (эрмитовы) операторы?
- 8.Что означает понятие комплексное сопряжение ?

II.Решение задач

Примеры типов задач для решения:

1. Проверить линейность операторов.
2. Найти явный вид оператора.
3. Доказать, что $F + G = G + F$

Занятие №2. Тема: Операторы основных физических величин (2 часа).

План занятия

I.Разбор теоретических вопросов:

1. Оператор координаты x .
2. Оператор момента импульса.
3. Оператор кинетической энергии:
4. Выражения для составляющих оператора момента импульса в сферических координатах.
5. Выражение ∇^2 в сферических координатах.
6. Оператор полной энергии частицы или системы.
7. Операторы кинетической и потенциальной энергии.

II.Решение задач

Примеры типов задач для решения:

1. Доказать, что оператор физической величины является эрмитовым (самосопряженным).
2. Найти эрмитово-сопряженный оператор для оператора дифференцирования $D = d/dx$.
3. Проверить эрмитовость оператора \hat{p}_y .

Занятие №3. Тема: Коммутационные соотношения (2 часа).

План занятия

I.Разбор теоретических вопросов:

1. В каком случае величины L и M могут быть одновременно и точно измерены?

2. Что показывают соотношения:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$\Delta \bar{y} \cdot \Delta p_y \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$\Delta z \cdot \Delta p_z \geq \frac{\hbar}{2}$$

3. Приведите соотношение неопределенности для энергии и времени.

4. Напишите соотношения для коммутативных операторов.

5. Что показывают соотношения:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$\Delta \bar{y} \cdot \Delta p_y \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$\Delta z \cdot \Delta p_z \geq \frac{\hbar}{2}$$

6. Напишите соотношения для коммутативных операторов.

II. Решение задач

Примеры типов задач для решения:

1. Показать, что операторы проекций импульса коммутируют между собой.

2. Показать, что оператор координаты и оператор проекции импульса на другую координату коммутируют.

3. Вычислить коммутатор $[\hat{L}_x, \hat{y}], [\hat{L}_y, \hat{z}], [\hat{p}_x, \hat{L}_z]$

4. Доказать, что, если два эрмитовых оператора \mathbf{F} и \mathbf{G} коммутируют, то их произведение также является эрмитовым.

Занятия №№4-5. Тема: Задачи на собственные функции и собственные значения (4 часа).

План занятия

I. Разбор теоретических вопросов:

1. В каком случае говорят, что a – это собственное значение оператора $\hat{L} = \frac{d}{dx}$, а функция $f = e^{ax}$ – собственная функция оператора $\hat{L} = \frac{d}{dx}$?

2. Как записать условие, при котором оператор \hat{L} оставляет функцию f неизменной, с точностью до постоянного множителя?

3. Что называется спектром собственных значений оператора \hat{L} ? Каким он может быть? 4. В каком случае говорят, что этот спектр n -кратно вырожден?

5. Какие собственные функции f_n и f_m самосопряженного оператора \hat{L} ортогональны между собой?

6. Что понимается под нормированием функции f_n ? а коэффициент $\frac{1}{A}$ - коэффициентом

7. Как записать условие ортогональности и нормировки вместе?

8. Разбор теорем:

Теорема. Если несколько собственных функций принадлежат одинаковым собственным значениям, то любая линейная комбинация из этих функций является решением того же операторного уравнения и с тем же собственным значением.

Теорема. Если 2 оператора \hat{L} и \hat{M} имеют общую полную систему собственных функций, они коммутируют.

Теорема. Если 2 оператора \hat{L} и \hat{M} коммутируют, то они имеют общие собственные функции.

Теорема. Система собственных функций операторного уравнения полна. Это значит, что любую функцию $F(x)$, определенную в той же области переменных и подчиненную тем же граничным условиям, что и собственные функции дискретного спектра $f_n(x)$ оператора \hat{L} , можно представить в виде ряда из этих собственных функций:

$$F(x) = c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x) + \dots + c_n f_n(x)$$

$$F(x) = \sum_n c_n f_n(x)$$

II. Решение задач

Примеры типов задач для решения:

1. Доказать, что собственные значения эрмитова оператора являются вещественными числами.

2. Показать, что функции ϕ и $\phi = \phi e^{i\delta}$ описывают одно и то же физическое состояние.

3. Найти собственные значения и собственные функции оператора проекции момента импульса на ось z .

4. Найти собственные значения и собственные функции оператора проекции импульса p_x .

5. Найти собственные функции оператора координаты.

Занятие №6. Тема: Среднее значение физической величины (2 часа).

План занятия

I. Разбор теоретических вопросов:

1. Что является единственно возможным значением физической величины?

2. Назовите основное уравнение квантовой механики. Кем и когда оно предложено?

3. Что такое волновая функция?

4. Приведите стационарное уравнение Шредингера. Почему оно так называется?

II. Решение задач

Примеры типов задач для решения:

1. Показать, что необходимым и достаточным условием вещественности среднего значения величины F является эрмитовость (самосопряженность) ее оператора F .

2. Найти связь между средними значениями координаты и импульса двух частиц, волновые функции которых Ψ_1 и Ψ_2 связаны соотношением $\Psi_2(x) = \Psi_1(x + a)$, $a = \text{const}$.

3. Доказать, что если в одном и том же состоянии среднее значение величины A равно $\langle A \rangle$, а среднее значение величины B равно $\langle B \rangle$, то среднее значение суммы $\langle A + B \rangle = \langle A \rangle + \langle B \rangle$.

Занятия №7-9. Тема: Одномерные задачи квантовой механики, частица в потенциальной яме, в потенциальном ящике (6 часов).

План занятия

I. Разбор теоретических вопросов:

1. Постановка задачи:

Пусть частица находится в одномерной прямоугольной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками. Ширина ямы l . Найти:

- Нормированные волновые функции стационарных состояний и энергетический спектр частицы, используя уравнение Шредингера.

- Возможные значения энергии частицы, исходя из того, что реализуются лишь такие ее состояния, при которых в пределах данной ямы укладывается целое число полувольт де Бройля.

- Вероятность пребывания частицы в области $l/3 < x < 2l/3$, если она находится в основном энергетическом состоянии.

- Среднее значение координаты частицы $\langle x \rangle$ и проекции импульса $\langle p_x \rangle$ если частица находится в основном состоянии.

2. Анализ условия.

3. Решение.

II. Решение задач

Примеры типов задач для решения:

1. Найти вероятность пребывания частицы в области $l/3 < x < 2l/3$, если она находится в основном энергетическом состоянии.

2. Нарисовать волновые функции первых трех состояний для частицы, находящейся в потенциальной яме с потенциалом, изображенным на рисунке. Для каждого состояния указать число узлов функции и число максимумов на кривой плотности вероятности. Написать граничные условия, необходимые для расчета волновой функции.

3. Нарисовать волновые функции первых трех состояний для частицы, находящейся в потенциальной яме с потенциалом, изображенным на рисунке. Для каждого состояния указать число узлов функции и число максимумов на кривой плотности вероятности. Написать граничные условия, необходимые для расчета волновой функции.

Занятие №10. Тема: Гармонический осциллятор (2 часа).

План занятия

I. Разбор теоретических вопросов:

1. Решение операторного уравнения для нахождения возможных значений энергии частицы.

II. Решение задач

Примеры типов задач для решения:

1. Найти наиболее вероятное положение частицы при заданных условиях.

Занятия №11-12. Тема: Теория момента импульса, движение частицы в центральном поле. Водородоподобный атом (4 часа).

План занятия

I. Разбор теоретических вопросов:

1. Нахождение собственных функций и собственные значения проекции оператора момента импульса и квадрата оператора момента импульса.

2. Квантование орбитального момента и его проекции.

II. Решение задач

Примеры типов задач для решения:

1. Изобразите радиальную и сферическую поверхностные функции для состояния электрона в атоме водорода с волновой функцией Ψ_{320} .

$$R_{32} = \frac{4}{81\sqrt{30}} e^{-\rho/3} \rho^2 \quad S_{20} = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \Theta - 1)$$

Нарисуйте и назовите атомную орбиталь.

2. Изобразите радиальную и сферическую поверхностные функции для состояния электрона в атоме водорода с волновой функцией Ψ_{321} .

$$R_{32} = \frac{4}{81\sqrt{30}} e^{-\rho/3} \rho^2$$

$$S_{21} = \sqrt{\frac{5}{12\pi}} 3 \sin \Theta \cos \Theta \cos \varphi$$

Нарисуйте и назовите атомную орбиталь.

Занятие №13. Тема: Многоэлектронные атомы. Термы многоэлектронных атомов (2 часа).

План занятия

I. Разбор теоретических вопросов:

1. Что такое одноэлектронное приближение?
2. Что такое электронная конфигурация? Однократно- или двукратно-возбужденная электронная конфигурация?
3. В чем сущность метода Хартри? Запишите оператор потенциальной энергии i -го электрона в методе Хартри.
4. В чем смысл метода самосогласованного поля? Что понимается под самосогласованным полем?
5. Что такое терм атома?

II. Решение задач

Примеры задач:

1. Определить терм основного состояния атома V (порядковый номер - 23).
2. Определить, для какого атома терм основного состояния $^4S_{3/2}$.
3. Атом Ti (электронная конфигурация: $3d^24s^2$) может иметь следующие термы: 1S , 3P , 1D , 1G , 3F . Расположить термы в порядке возрастания энергии.
4. Определить терм основного состояния атома Vg (порядковый номер - 35).
5. Определить, для какого атома терм основного состояния $^2D_{3/2}$.
6. Атом Ni (электронная конфигурация: $3d^84s^2$) может иметь следующие термы: 1S , 3P , 1D , 1G , 3F . Расположить термы в порядке возрастания энергии.

Занятия №14-15. Тема: Метод Хартри-Фока (4 часа).

План занятия

I. Разбор теоретических вопросов:

1. Какое основное отличие заложено в метод Хартри-Фока по сравнению с методом Хартри?
2. Что такое основная энергия молекулы в методе Хартри-Фока?
3. Какие экспериментальные возможности существуют для проверки теоремы Купманса?

Занятие №16. Тема: Номенклатура базисных наборов (2 часа).

План занятия

I. Разбор теоретических вопросов:

1. Что понимают под электронной корреляцией? Что такое дырка Ферми? Учитывает ли корреляцию метод Хартри-Фока? Какую?

2. Почему методы учета корреляционной энергии иногда называют пост-хартри-фоковскими?

3. Расшифруйте и объясните аббревиатуры MP4, CISD, CCSDT.

4. Назовите обменный и корреляционный функционалы в составе V3LYP.

5. SVWN, PBE, BLYP, V3LYP. Какие из перечисленных функционалов относятся к градиент-корректированным, какие из них являются гибридными?

6. Что означает термин *ab initio*? Какие квантово-химические методы подходят под это определение?

Занятия №17-18. Приближение МО ЛКАО. Уравнения Рутана (4 часа).

План занятия

I. Разбор теоретических вопросов:

1. В молекуле (как и в атоме) имеются дискретные энергетические состояния отдельных электронов (молекулярные орбитали) с их самосогласованным движением в поле друг друга и всех ядер молекулы.

2. Каждая орбиталь характеризуется своим набором квантовых чисел, отражающих свойства электронов в данном энергетическом состоянии.

3. Характер распределения электронов по МО определяет порядок (кратность) связи, её энергию, межъядерные расстояния (длина связи), магнитные свойства молекул и др.

4. Заполнение молекулярных орбиталей подчиняется тем же правилам, что и заполнение атомных: принципу энергетической выгодности, принципу Паули, правилу Хунда, принципу заполнения электронных структур Aufbau.

II. Решение задач

Примеры типов задач для решения:

1. Пусть число базисных орбиталей - n . Оцените число интегралов, которые нужно вычислить для задания матриц уравнения Рутаана.

2. Получите уравнения Рутаана используя вариационный метод.

Модуль 2 (36час.)

Занятие №1. Основные положения классической и квантовой теорий строения молекул (2 часа).

План занятия

I. Разбор теоретических вопросов:

1. Постулаты Франкланда. Единицы сродства. Число валентности.

2. Купер. Графические формулы.

3. Строение органических молекул по Кекуле.

4. Теория строения Бутлерова.

5. Молекулярные параметры. Потенциальная кривая.

6. Электронная энергия.

7. Энергия диссоциации.

8. Постулаты квантовой механики.

Занятие №2. Теория отталкивания электронных пар валентной оболочки (2 часа).

План занятия

I. Разбор теоретических вопросов:

1. Чем обуславливается конфигурация связей многовалентного атома (или иона)?

2. Назовите ориентации облаков \bar{e} -пар валентных орбиталей в пространстве в зависимости от их числа.

3. Как изменяется сила отталкивания \bar{e} -пар (E - неподеленная, X - поделенная) в валентной оболочке в ряду E-E \rightarrow E-X \rightarrow X-X? Вместо " \rightarrow " поставьте знак ">" или "<".

4. Почему с увеличением числа неподеленных \bar{e} -пар уменьшается валентный угол в одготипных молекулах?

5. Почему неподеленная электронная пара занимает в пространстве больший объем?

6. Объясните и помощью основных положений теории ОЭПВО правило полярности, согласно которому в структурах молекул AX₅, AX₄E, AX₃E₂, производных от тригональной бипирамиды, более электроотрицательные лиганды всегда занимают аксиальные положения, и аксиальные связи удлинены по сравнению с экваториальными?

II. Решение задач

Примеры типов задач для решения:

1. Определите геометрическое строение молекул: а) PCl₃, SnCl₂, IF₅, ClF₃, [ICl₂]⁻, [ICl₄]⁻, SCl₄; б) BeCl₂, BCl₃, CH₄, PCl₅, SCl₆, XeF₆; в) COCl₂, SOF₄, TeO₂, HNO₂, H₂SO₄, SO₂F₂, IOF₅; г) SF₃N, CH₃CN

Занятие №3. Метод МО ЛКАО, гомонуклеарные двухатомные молекулы (2 часа).

План занятия

I. Разбор теоретических вопросов:

1. Классификация молекулярных орбиталей по связывающим свойствам.

2. Классификация молекулярных орбиталей по симметрии.

3. Классификация молекулярных орбиталей по энергии.

4. Построение волновых функций и энергетических диаграмм гомонуклеарных двухатомных молекул.

II. Решение задач

Примеры типов задач для решения:

1. Сравнить устойчивость и длину связей в молекулах N_2 , N_2^+ и N_2^- , используя метод МО.

Занятие №4. Метод МО ЛКАО, гетеронуклеарные двухатомные молекулы (2 часа).

План занятия

I. Разбор теоретических вопросов:

1. По каким признакам классифицируют молекулярные орбитали?
2. Каков порядок расположения молекулярных орбиталей на энергетической шкале?
3. Записать волновые функции МО и построить энергетические диаграммы гетеронуклеарных двухатомных молекул.

II. Решение задач

Примеры типов задач для решения:

1. Записать волновые функции МО и построить энергетические диаграммы следующих молекул: CO, CN^- .

Занятие №5. Симметрия молекул (2 часа).

План занятия

I. Разбор теоретических вопросов:

1. Точечные группы симметрии молекул. Операции симметрии.
 2. Правило группового умножения.
 3. Представления и характеры представлений точечных групп.
- Приводимые (ПП) и неприводимые представления (НП).

II. Решение задач

Примеры типов задач для решения:

1. Составление таблицы НП для группы симметрии C_{2v} .

Занятия №№6-7. Многоатомные молекулы в ММО (4 часа).

План занятия

I. Разбор теоретических вопросов:

1. Классификация молекулярных орбиталей многоатомных молекул.
2. Представление о делокализованных и локализованных МО, их использовании для описания одноэлектронных и коллективных свойств

II. Решение задач

Примеры типов задач для решения:

1. Построение волновых функций МО и энергетических диаграмм для многоатомных молекул (H_2O , NH_3 , CH_4).

Занятие №8. Сохранение орбитальной симметрии при химических реакциях (2 часа).

План занятия

I. Разбор теоретических вопросов:

1. Сформулируйте принцип сохранения орбитальной симметрии.
2. Дайте определение согласованным, перициклическим реакциям. Приведите примеры.
3. Что такое супраповерхностное и антароповерхностное присоединение? Примеры.
4. В чем заключается метод корреляционных диаграмм?

II. Решение задач

Примеры типов задач для решения:

1. Рассмотрите с помощью корреляционных диаграмм реакцию димеризации этилена по типу $\pi_s^2 + \pi_s^2$ и по типу $\pi_s^2 + \pi_a^2$. Какая из них разрешена, а какая запрещена по симметрии?
2. Рассмотрите с помощью корреляционных диаграмм реакцию диенового синтеза (реакция Дильса-Альдера) – присоединение олефинов к диенам. Докажите, что она разрешена по симметрии.

Занятие №9. Диаграммы Уолша (2 часа).

План занятия

I. Разбор теоретических вопросов:

1. Подход Уолша к оценке расположения МО на энергетической шкале в однотипных соединениях. Положительное и отрицательное перекрывания.
2. Построение корреляционных диаграмм для молекул AB_2 линейного и углового строения.
3. Построение корреляционных диаграмм для плоских и пирамидальных молекул AB_3 .

II. Решение задач

Примеры типов задач для решения:

1. Определите с помощью диаграммы Уолша, какие из перечисленных молекул будут угловыми, а какие линейными: BH_2 , CH_2 , H_2O , NH_2^+ ?

Занятия №№10-11. Метод Хюккеля. Применение к диеновым и ароматическим соединениям (4 часа).

План занятия

I. Разбор теоретических вопросов:

1. Подход Хюккеля к описанию связи в непредельных соединениях.
2. Основные положения метода Хюккеля.
3. Расчет энергии и волновой функции молекулы аллила.
4. Электронная плотность, заряд на атомах, порядок связи, индекс свободной валентности.

5. Расчет энергии и волновой функции молекулы бензола.

6. Особенности ароматических соединений. Правило Хюккеля.

II. Решение задач

Примеры типов задач для решения:

1. Рассчитанные по методу МОХ, π -МО бутадиена имеют вид:

$$\Psi_1 = 0.372 x_1 + 0.602 x_2 + 0.602 x_3 + 0.372 x_4$$

$$\Psi_2 = 0.602 x_1 + 0.372 x_2 - 0.372 x_3 - 0.602 x_4$$

$$\Psi_3 = 0.602 x_1 - 0.372 x_2 - 0.372 x_3 + 0.602 x_4$$

$$\Psi_4 = 0.372 x_1 - 0.602 x_2 + 0.602 x_3 - 0.372 x_4 .$$

Учитывая, что электронами заняты только первые две π -МО, рассчитайте электронные плотности на 3-ем и 4-ом атомах углерода и порядок связи между ними.

Занятие №12. Магнитные свойства молекул (2 часа).

План занятия

I. Разбор теоретических вопросов:

1. Чем обусловлены магнитные свойства вещества?
2. Какие вещества являются парамагнитными? В чем особенность парамагнетизма?
3. Диамагнетизм. Его особенности.
4. Магнитная восприимчивость и магнитные моменты.
5. Энергия молекулы в магнитном поле. Расщепление вырожденных уровней энергии.
6. Использование магнитных свойств при изучении строения молекул.
7. Спектральные методы, основанные на магнитных свойствах веществ.

Понятие об ЭПР- и ЯМР-методах.

Занятия №№ 13-14. Электрические свойства молекул (4 часа).

План занятия

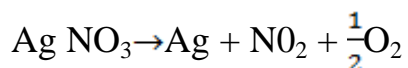
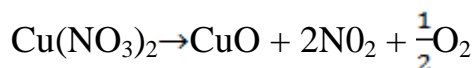
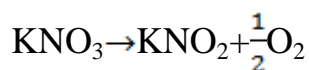
I. Разбор теоретических вопросов:

1. Дипольный момент. Физический смысл, методы определения.
2. Вычисление дипольного момента по аддитивной схеме.
3. Дипольный момент и симметрия молекул, полярные и неполярные молекулы.
4. Поляризуемость и ее зависимость от строения молекул; Эллипсоид поляризуемости;
5. Вычисление поляризуемости по аддитивной схеме;
6. Поляризационная теория;
7. Применение поляризационной теории для объяснения реакционной способности молекул.

II. Решение задач

Примеры типов задач для решения:

1. Объяснить с точки зрения поляризационной теории почему получается различные продукты при термическом разложении нитратов:



2. Рассчитать дипольные моменты изомеров толуоловой кислоты $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$, если дипольный момент группы CH_3 в бензольном ядре равен $+0.4\text{Д}$, а дипольный момент группы COOH в бензольном ядре равен -0.9Д .

3. Используя представление о симметрии, определите, какие из перечисленных ниже молекул являются полярными, а какие неполярными: HCN , NOCl , NH_3 , AlF_3 , H_2S , COCl_2 , H_2O , SiH_4 , CF_4 , CO_2 .

Занятие №15. Вращательное движение и вращательные спектры молекул (2 часа).

План занятия

I. Разбор теоретических вопросов:

1. Внутримолекулярное движение и электромагнитный спектр;

2. Вращательное движение (приближение жесткого ротатора).

Вращательная постоянная. Вращательное квантовое число Вращательные уровни энергии.

3. Вращательный спектр поглощения и испускания. Правила отбора.

II. Решение задач

Примеры типов задач для решения:

1. Изучение ИК-вращательного спектра газообразного HF дает для вращательной постоянной значение $B = 41.14 \text{ см}^{-1}$. Рассчитать значение энергии вращения для состояний, отвечающих вращательным квантовым числам 1, 2, 3, 4, 5. Вычислить величину кванта энергии, возбуждающего переход молекулы с данного уровня на соседний.

Занятие №16. Колебательное движение и колебательные спектры молекул (2 часа).

План занятия

I. Разбор теоретических вопросов:

1. Нормальные колебания и их классификация.

2. Колебательное движение в приближении гармонического осциллятора.

3. Колебательный спектр поглощения и испускания.

4. Молекула-ангармонический осциллятор.

5. КР спектры. Правила отбора.

6. Определение молекулярных параметров из колебательных спектров.

II. Решение задач

Примеры типов задач для решения:

1. Первая полоса в колебательном спектре поглощения газообразного лежит при $3.46 \cdot 10^{-4}$ см, вторая - при $1.76 \cdot 10^{-4}$ см, третья - при $1.15 \cdot 10^{-4}$ см. Найти значение фактора ангармоничности χ и ω_0 - основную частоту колебаний молекулы.

Занятие №17. Комплексные соединения (2 часа).

План занятия

I. Разбор теоретических вопросов:

1. Классификация карбониллов металлов по функции молекулы CO как структурного фрагмента комплекса.

2. Состав карбониллов. Правило инертного газа.

3. Образование связи в карбонилах металлов по методу ВС.

4. Образование связи в карбонилах металлов по методу МО.

5. Теория поля лигандов.

II. Решение задач

Примеры типов задач для решения:

1. Рассмотреть строение $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, используя метод МО.

Занятие №18. Межмолекулярное взаимодействие. Агрегатное состояние вещества (2 часа).

План занятия

I. Разбор теоретических вопросов:

1. Ориентационное взаимодействие;

2. Индукционное взаимодействие;

3. Дисперсионное взаимодействие;

4. Взаимосвязь сил Ван-дер-Вальса; Ван-дер-Вальсовы молекулы; Ион-молекулярное взаимодействие.

5. Дать характеристику кристаллического состояния вещества: элементарные кристаллы; кристаллы с ковалентной связью; ионные кристаллы.

6. Природа водородной связи.

7. Аморфное, жидкое и газообразное состояние вещества.

8. Интерметаллиды. Состав. Строение.

9. Стекла. Состав. Строение.

III. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ОБУЧАЮЩИХСЯ

Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы обучающихся по дисциплине «Название дисциплины» представлено в Приложении 1 и включает в себя:

план-график выполнения самостоятельной работы по дисциплине, в том числе примерные нормы времени на выполнение по каждому заданию;

характеристика заданий для самостоятельной работы обучающихся и методические рекомендации по их выполнению;

требования к представлению и оформлению результатов самостоятельной работы;

критерии оценки выполнения самостоятельной работы.

IV. КОНТРОЛЬ ДОСТИЖЕНИЯ ЦЕЛЕЙ КУРСА

п/п	Контролируемые разделы / темы дисциплины	Коды и этапы формирования компетенций		Оценочные средства - наименование		
				текущий контроль	промежуточная аттестация	
	Модуль 1. Основы квантовой химии и квантовой механики. Раздел 1. Основные постулаты квантовой механики. Математический аппарат квантовой механики. Тема 1. Волновая функция, состояние Тема 2. Формализм квантовой механики, операторы. Тема 3. Уравнение Шредингера. Тема 4. Методы решения квантово-механических задач. Тема 5.	3	ОПК-	Знает	Проверка усвоения материала на занятиях №№1-11, Собеседование(УО-1). Тестовый контроль(ПР-1).	Сдача коллоквиумов №№1-2 (в соответствии с рейтинговой оценкой знаний)(УО-2). Экзаменационные вопросы №№ 1-19.
				Умеет	Проверка усвоения материала на занятиях №№1-11, Собеседование(УО-1). Тестовый контроль(ПР-1).	
				Владеет	Контрольные работы №№1-3 (ПР-2).	

Простейшие задачи
квантовой
механики.

Тема 6.

Волновая функция
атома водорода.

Раздел 2.

Многоэлектронный
атом;
приближенные
методы решения
квантово-
механических
задач.

Тема 1.

Многоэлектронный
атом.

Тема 2. Метод

Хартри-Фока.

Тема 3.

Электронная
корреляция.

Тема 4.

Теория
функционала
плотности.

Раздел 3.

Квантовая химия
молекул и теория
химической связи.

Тема 1.

Гамильтониан
молекулы.

Тема 2. Метод

молекулярных
орбиталей.

Раздел 4.

Поверхность
потенциальной
энергии (ППЭ);
пути и энергетика
химической
реакции.

Тема 1.

Поверхность
потенциальной
энергии.

Тема 2.

Колебания молекул.

Модуль 2.

<p>Строение вещества. Раздел 1. Введение. Классические и квантово-механические теории строения молекул. Тема 1. Теоретические основы учения о строении химических частиц. Тема 2. Основы современной теории химического строения. Тема 3. Теория отталкивания электронных пар валентной оболочки. Тема 4. Приближенные методы решения волнового уравнения. Раздел 2. Геометрия молекул. Энергетическая характеристика молекул. Тема 2. Метод МО Хюккеля. Тема 3. Диаграммы Уолша.</p>				
<p>Модуль 2. Строение вещества. Раздел 2. Геометрия молекул. Энергетическая характеристика молекул. Тема 1. Сохранение орбитальной симметрии</p>	<p>ПК-3</p>	<p>Знает</p>	<p>Проверка усвоения материала на занятиях №№12-18, Собеседование(УО-1). Тестовый контроль(ПР-1).</p>	<p>Сдача коллоквиума №№ 3-4 (в соответствии с рейтинговой оценкой знаний)(УО-2). Экзаменац</p>
		<p>Умеет</p>	<p>Проверка усвоения материала на</p>	<p>ионные вопросы №№ 20-50.</p>

	<p>химических реакциях.</p> <p>Раздел 3. Электри- ческие и магнитные свойства молекулярных систем и их использование для изучения строения молекул.</p> <p>Тема 1.Магнитный момент. Магнитная восприимчивость. Тема 2. Использо- вание магнитных свойств при изучении строения молекул. Тема 3. Дипольный момент. Тема 4. Поляризу- емость молекул. Раздел 4. Внутри- молекулярное движение и электро магнитные спектры. Тема 1. Враща- тельное движение. Тема 2. Вращатель- ные спектры. Тема 3. Колебатель- ное движение и колебательный спектр. Тема 4. Молекула - ангармонический осциллятор. Тема 5. Колебательные спектры комбинационного рассеяния. Колебательные спектры</p>		<p>занятиях №№12-18, Собеседо- вание(УО-1). Тестовый контроль(ПР-1).</p>	<p>Владеет</p> <p>Контроль ные работы №№4-6 (ПР-2).</p>
--	--	--	--	---

многоатомных молекул. Раздел 5. Комплексные соединения. Межмолекулярные взаимодействия. Строение конденсированных фаз. Тема 1. Комплексные соединения. Тема 2. Межмолекулярные взаимодействия. Тема 3. Агрегатное состояние вещества.				
---	--	--	--	--

Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы обучающихся по дисциплине «Строение вещества с основами квантовой химии» представлено в Приложении 1 и включает в себя:

план-график выполнения самостоятельной работы по дисциплине, в том числе примерные нормы времени на выполнение по каждому заданию;

характеристика заданий для самостоятельной работы обучающихся и методические рекомендации по их выполнению;

требования к представлению и оформлению результатов самостоятельной работы;

критерии оценки выполнения самостоятельной работы.

V. СПИСОК УЧЕБНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ И ИНФОРМАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

Основная литература (электронные и печатные издания)

1. Строение вещества с основами квантовой химии (модуль "Строение вещества") : учебно-методическое пособие к семинарским занятиям / А. А. Капустина ; Дальневосточный федеральный университет, Школа естественных наук, Владивосток : Изд-во Дальневосточного федерального университета, 2017 – 75 с.

<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:830024&theme=FEFU>

2. Бутиков Е.И., Кондратьев А.С., Уздин В.М.: Учеб. Пособие: Кн.3. Строение свойства вещества. -М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010-336 с.(электронный ресурс).

http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=Lan:/usr/vtIs/ChamoHome/visualizer/data_lan/data_lan+%285536%29.xml&theme=FEFU

3. Венер, М.В. Строение молекул и основы квантовой химии / М.В. Венер.-М.: Изд-во Московского городского педагогического университета.-2010.-90 с.

<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=IPRbooks:IPRbooks-26626&theme=FEFU>

4. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела [Электронный ресурс] : учебное пособие для вузов / В. Г. Цирельсон.-3-е изд., испр. (эл.). - Электрон. текстовые дан. (1 файл pdf : 522 с.). -М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. - (Учебник для высшей школы).-Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10".

<http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785996323623.html>

5. Строение вещества. Строение кристаллов : учеб. пособие / А.М. Голубев, А.А. Волков, И.В. Татьяна, В.Н. Горячева. - М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2010. -35 с.: ил

http://www.studentlibrary.ru/book/bauman_0064.htmlhttp://www.studentlibrary.ru/book/bauman_0064.html

6. Калашников, Н.П. Практикум по решению задач по общему курсу физики. Основы квантовой физики. Строение вещества. Атомная и ядерная физика [Электронный ресурс] : учебное пособие / Н.П. Калашников, Н.М. Кожевников, Т.В. Котырло [и др.]. — Электрон. дан. — СПб. : Лань, 2014. — 238 с.

http://e.lanbook.com/books/element.php?p11_id=49468

Дополнительная литература (печатные и электронные издания)

1. Капустина, А. А. Методическое пособие к семинарским занятиям по курсу «Строение вещества» / А. А. Капустина. – Владивосток : Изд-во Дальневост. ун-та, 2007. – 54 с

<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:251190&theme=FEFU>

2. Третьяков, Ю. Д. Химия твердого тела / Ю. Д. Третьяков, А.В. Кнотько, И.А. Пресняков. – М. : Изд-во Академия, 2006. –302 с.

<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:245093&theme=FEFU>

3. Минкин, В. И., Теория строения молекул. / В. И. Минкин, Б. Я. Симкин, Р. М. Минаев. - Ростов-на-Дону : Феникс, 1997. – 560 с.

<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:246127&theme=FEFU>

4. Борщевский , А.Я. Структура атомных частиц. Многоэлектронные атомы/А.Я. Борщевский . – М.: Изд-во Моск. ун-та, 2010. -80с.
<http://www.chem.msu.su/rus/weldept.html>:

Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет»

1. <http://e.lanbook.com/>
2. <http://www.studentlibrary.ru/>
3. <http://znanium.com/>
4. <http://www.nelbook.ru/>

Перечень информационных технологий и программного обеспечения

Платформа электронного обучения Blackboard ДВФУ.
bb.dvfu.ru/webapps/blackboard/execute/staffinfo/manageStaffInfo?course_id=_4650_1&mode=view&mode=cpview

VI. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОСВОЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ

Рекомендации по планированию и организации времени, отведенного на изучение дисциплины

Время, отведённое на самостоятельную работу, должно быть использовано обучающимся планомерно в течение семестра.

Планирование – важнейшая черта человеческой деятельности. Для организации учебной деятельности эффективным вариантом является использование средств, напоминающих о стоящих перед вами задачах, и их последовательности выполнения. В роли таких средств могут быть ИТ-технологии (смартфоны, планшеты, компьютеры и т.п.), имеющие приложения/программы по организации распорядка дня/месяца/года и сигнализирующих о важных событиях, например, о выполнении заданий по дисциплине «Строение вещества с основами квантовой химии и квантовой механики».

Регулярность – первое условие поисков более эффективных способов работы. Рекомендуется выбрать день/дни недели для регулярной подготовки по дисциплине «Строение вещества с основами квантовой химии и

квантовой механики», это позволит морально настроиться на выполнение поставленных задач, подготовиться к ним и выработать правила выполнения для них, например, сначала проработка материала лекций, чтение первоисточников, затем выделение и фиксирование основных идей. Рекомендуемое среднее время два часа на одно занятие.

Описание последовательности действий, обучающихся при изучении дисциплины

В соответствии с целями и задачами дисциплины студент изучает на занятиях и дома разделы лекционного курса, готовится к практическим занятиям, проходит контрольные точки текущей аттестации, включающие разные формы проверки усвоения материала (собеседование, тестирование и др.).

Освоение дисциплины включает несколько составных элементов учебной деятельности:

1. Внимательное чтение рабочей программы учебной дисциплины (помогает целостно увидеть структуру изучаемых вопросов). В ней содержится перечень контрольных испытаний для всех разделов и тем, включая экзамен; указаны сроки сдачи заданий, предусмотренных учебной программой курса дисциплины «Строение вещества с основами квантовой химии и квантовой механики».

2. Неотъемлемой составной частью освоения курса является посещение лекций и их конспектирование. Глубокому освоению лекционного материала способствует предварительная подготовка, включающая чтение предыдущей лекции, работу с учебниками.

3. Регулярная подготовка к практическим занятиям и активная работа на них, включающая:

- повторение материала лекции по теме;
- знакомство с планом занятия и списком основной и дополнительной литературы, с рекомендациями по подготовке к занятию;
- изучение научных сведений по данной теме в разных учебных пособиях;
- чтение первоисточников и предлагаемой дополнительной литературы;
- посещение консультаций с целью выяснения возникших сложных вопросов при подготовке к практическим занятиям.

4. Подготовка к экзамену (в течение семестра), повторение материала всего курса дисциплины.

Рекомендации по работе с литературой

Изучение дисциплины следует начинать с проработки тематического плана лекций, уделяя особое внимание структуре и содержанию темы и

основных понятий. Изучение «сложных» тем следует начинать с составления логической схемы основных понятий, категорий, связей между ними. Целесообразно прибегнуть к классификации материала, в частности при изучении тем, в которых присутствует большое количество незнакомых понятий, категорий, теорий, концепций, либо насыщенных информацией типологического характера.

При работе с литературой обязательно выписывать все выходные данные по каждому источнику. Можно выписывать кратко основные идеи автора и иногда приводить наиболее яркие и показательные цитаты (с указанием страниц). Ищите аргументы «за» или «против» идеи автора.

Чтение научного текста является частью познавательной деятельности. Ее цель – извлечение из текста необходимой информации. От того на сколько осознанна читающим собственная внутренняя установка (найти нужные сведения, усвоить информацию полностью или частично, критически проанализировать материал и т.п.) во многом зависит эффективность осуществляемого действия.

Используйте основные установки при чтении научного текста:

1. информационно-поисковая (задача – найти, выделить искомую информацию);

2. усваивающая (усилия читателя направлены на то, чтобы как можно полнее осознать и запомнить как сами сведения излагаемые автором, так и всю логику его рассуждений);

3. аналитико-критическая (читатель стремится критически осмыслить материал, проанализировав его, определив свое отношение к нему);

4. творческая (создает у читателя готовность в том или ином виде – как отправной пункт для своих рассуждений, как образ для действия по аналогии и т.п. – использовать суждения автора, ход его мыслей, результат наблюдения, разработанную методику, дополнить их, подвергнуть новой проверке).

Для работы с научными текстами применяйте следующие виды чтения:

1. библиографическое – просматривание карточек каталога, рекомендательных списков, сводных списков журналов и статей за год и т.п.;

2. просмотрное – используется для поиска материалов, содержащих нужную информацию, обычно к нему прибегают сразу после работы со списками литературы и каталогами, в результате такого просмотра читатель устанавливает, какие из источников будут использованы в дальнейшей работе;

3. ознакомительное – подразумевает сплошное, достаточно подробное прочтение отобранных статей, глав, отдельных страниц, цель –

познакомиться с характером информации, узнать, какие вопросы вынесены автором на рассмотрение, провести сортировку материала;

4. изучающее – предполагает доскональное освоение материала; в ходе такого чтения проявляется доверие читателя к автору, готовность принять изложенную информацию, реализуется установка на предельно полное понимание материала;

5. аналитико-критическое и творческое чтение – два вида чтения близкие между собой тем, что участвуют в решении исследовательских задач. Первый из них предполагает направленный критический анализ, как самой информации, так и способов ее получения и подачи автором; второе – поиск тех суждений, фактов, по которым или в связи с которыми, читатель считает нужным высказать собственные мысли.

Основным для студента является изучающее чтение – именно оно позволяет в работе с учебной литературой накапливать знания в профессиональной области.

При работе с литературой можно использовать основные виды систематизированной записи прочитанного:

1. Аннотирование – предельно краткое связное описание просмотренной или прочитанной книги (статьи), ее содержания, источников, характера и назначения.

2. Планирование – краткая логическая организация текста, раскрывающая содержание и структуру изучаемого материала.

3. Тезирование – лаконичное воспроизведение основных утверждений автора без привлечения фактического материала.

4. Цитирование – дословное выписывание из текста выдержек, извлечений, наиболее существенно отражающих ту или иную мысль автора.

5. Конспектирование – краткое и последовательное изложение содержания прочитанного.

Подготовка к практическим занятиям

При подготовке к практическим занятиям рекомендуется пользоваться материалами лекций, рекомендованной литературой и ресурсами интернет. Вопросы, которые вызывают затруднение при подготовке, должны быть заранее сформулированы и озвучены во время занятий в аудитории для дополнительного разъяснения преподавателем. Ответы, выносимые на обсуждение, должны быть тщательно подготовлены и по ним составлена схема (план), которой студент пользуется на занятии. При ответе надо логически грамотно выражать и обосновывать свою точку зрения, свободно оперировать понятиями и категориями. При самостоятельном решении задач нужно обосновывать каждый этап решения, исходя из теоретических

положений курса.

Подготовка к экзамену

В процессе подготовки к экзамену, следует ликвидировать имеющиеся пробелы в знаниях, углубить, систематизировать и упорядочить знания. Особое внимание следует уделить организации подготовки к экзаменам. Для этого важны следующие моменты - соблюдение режима дня: сон не менее 8 часов в сутки; занятия заканчивать не позднее, чем за 2-3 часа до сна; прогулки на свежем воздухе, неустойчивые занятия спортом во время перерывов между занятиями. Наличие полных собственных конспектов лекций является необходимым условием успешной сдачи экзамена. Если пропущена какая-либо лекция, необходимо ее восстановить, обдумать, устранить возникшие вопросы, чтобы запоминание материала было осознанным. Следует помнить, что при подготовке к экзаменам вначале надо просмотреть материал по всем вопросам сдаваемой дисциплины, далее отметить для себя наиболее трудные вопросы и обязательно в них разобраться. В заключение еще раз целесообразно повторить основные положения.

Рекомендации по подготовке к практическим занятиям

Модуль 1

1. Подготовка к практическим занятиям.

Задание на дом к занятию №1

Просмотреть материал лекций, учебники и подготовиться к решению задач по теме «Алгебра операторов».

Задание на дом к занятию №2

Просмотреть материал лекций, учебники и подготовиться к решению задач по теме «Операторы физических величин».

Задание на дом к занятию №3

Просмотреть материал лекций, учебники и подготовиться к решению задач по теме «Коммутационные соотношения».

Задание на дом к занятию №№4-5

Просмотреть материал лекций, учебники и подготовиться к решению задач на собственные значения и собственные функции операторов.

Задание на дом к занятию №6

Просмотреть материал лекций, учебники и подготовиться к решению задач на нахождение среднего значения физической величины.

Задание на дом к занятию №№7-9

Просмотреть материал лекций, учебники и подготовиться к анализу условия и постановке задачи, а также к нахождению волновой функции частицы в потенциальной яме. Определить граничные условия для

потенциальных ям различной формы.

Задание на дом к занятию №10

Просмотреть материал лекций, учебники и подготовиться к решению общей задачи нахождения энергии гармонических колебаний частицы.

Задание на дом к занятию №11

Просмотреть материал лекций, учебники и подготовиться к решению задач по теории момента импульса.

Задание на дом к занятию №№12-13

Просмотреть материал лекций, учебники по теории строения многоэлектронного атома и подготовиться к решению задач по нахождению терма основного состояния атома.

Задание на дом к занятию №№14-18

Просмотреть материал лекций, учебники по теории МО ЛКАО и методу Хартри-Фока-Рутаана. Подготовиться к решению задач по нахождению волновых функций простейших молекулярных систем, построению определителя Слэтера, решению уравнений Рутаана.

Модуль 2

1. Подготовка к сдаче коллоквиумов.

При подготовке к сдаче коллоквиумов воспользуйтесь приведенными выше рекомендациями по работе с литературой. Используйте материалы лекций и рекомендованных литературных источников.

2. Подготовка к практическим занятиям.

Задание на дом к занятию №1

Просмотреть материал лекций, учебники и подготовиться к анализу классических и квантово-механических теорий строения молекул, их достоинств и недостатков.

Задание на дом к занятию №2

Просмотреть материал лекций, учебники и методическое пособие к практическим занятиям и подготовиться к решению задач по определению пространственного строения молекул по методу Гиллеспи, контрольной работе №1.

Задание на дом к занятиям №3-4

Просмотреть материал лекций, учебники и методическое пособие, подготовиться к написанию волновых функций молекулярных орбиталей двухатомных гомонуклеарных и гетеронуклеарных молекул, построению энергетических диаграмм молекул.

Задание на дом к занятиям №№ 5-7

Просмотреть материал лекций, учебники и методическое пособие, подготовиться к рассмотрению многоатомных молекул по методу МО с

использованием понятия об их симметрии, контрольной работе №2.

Задание на дом к занятию № 8

Просмотреть материал лекций, учебники и методическое пособие, подготовиться к рассмотрению принципа сохранения орбитальной симметрии при химических реакциях.

Задание на дом к занятию № 9

Просмотреть материал лекций, учебники и методическое пособие, подготовиться к построению и анализу диаграмм Уолша.

Задание на дом к занятиям №№ 10-11

Просмотреть материал лекций, учебники и методическое пособие, подготовиться к рассмотрению строения молекул ненасыщенных органических соединений по методу Хюккеля, контрольной работе №3.

Задание на дом к занятию № 12

Просмотреть материал лекций, учебники и методическое пособие, подготовиться к рассмотрению магнитных свойств и их использованию для объяснения строения молекул.

Задание на дом к занятиям №№ 13-14

Просмотреть материал лекций, учебники и методическое пособие, подготовиться к рассмотрению электрических свойств (дипольного момента, поляризуемости) и их использованию для объяснения строения молекул, контрольной работе №4.

Задание на дом к занятию № 15

Просмотреть материал лекций, учебники и методическое пособие, подготовиться к рассмотрению вращательного движения и вращательных спектров и их использованию для объяснения строения молекул.

Задание на дом к занятию № 16

Просмотреть материал лекций, учебники и методическое пособие, подготовиться к рассмотрению колебательного движения и колебательных спектров и их использованию для объяснения строения молекул, контрольной работе №5.

Задание на дом к занятию № 17

Просмотреть материал лекций, учебники и методическое пособие, подготовиться к рассмотрению строения комплексных соединений.

Задание на дом к занятию № 18

Просмотреть материал лекций, учебники и методическое пособие, подготовиться к рассмотрению межмолекулярного взаимодействия, агрегатного состояния вещества.

Типовые контрольные задания, методические материалы, определяющие процедуры оценивания знаний, умений и навыков и (или) опыта деятельности, а также критерии и показатели, необходимые для оценки

знаний, умений, навыков и характеризующие этапы формирования компетенций в процессе освоения образовательной программы, представлены в Приложении 2.

Методическое пособие к практическим работам находится в Приложении 3.

VII. МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

Лекционная аудитория (мультимедийный проектор, настенный экран, ноутбук). Наглядные пособия: периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева.



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Дальневосточный федеральный университет»
(ДВФУ)

ШКОЛА ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ
САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ОБУЧАЮЩИХСЯ**

**по дисциплине «Строение вещества с основами квантовой химии и
квантовой механики»**

**Направление подготовки 04.03.01 Химия
профиль «Фундаментальная химия»**

Форма подготовки очная

**Владивосток
2015**

План-график выполнения самостоятельной работы по дисциплине

№ п /п	Дата/сроки выполнения	Вид самостоятельной работы	Примерные нормы времени на выполнение	Форма контроля
Модуль 1.				
1	1.02.16- 15.03.16	Подготовка к практическим занятиям, контрольным работам.	3 часа	Контрольная работа №1
2	16.03.16- 30.04.16	Подготовка к практическим занятиям, контрольным работам.	3 часа	Контрольная работа №2
3	1.05.16- 30.05.16	Подготовка к практическим занятиям, контрольным работам.	3 часа	Контрольная работа №3
4	Июнь 2016	Подготовка к экзамену	27 часов	Экзамен
Модуль 2				
1	1.09.16- 15.10.16	Подготовка к практическим занятиям, сдаче коллоквиума.	4 часа	Принятие коллоквиумов №№ 1-2 с оценкой в соответствии с рейтинг-планом. Контрольные работы №№1-2.
2	16.10.16- 30.11.16	Подготовка к практическим занятиям, сдаче коллоквиума.	3 часа	Принятие коллоквиума №3 с оценкой в соответствии с рейтинг-планом. Контрольные работы №№ 3--4.
3	1.12.16- 30.12.16	Подготовка к практическим занятиям, сдаче коллоквиума.	2 часа	Принятие коллоквиума №4с оценкой в соответствии с рейтинг-планом Контрольная работа №5.
4	Январь 2017	Подготовка к экзамену	27 часов	Экзамен

Рекомендации по самостоятельной работе студентов

В соответствии с целями и задачами дисциплины студент изучает на занятиях и дома разделы лекционного курса, готовится к практическим занятиям, проходит контрольные точки текущей аттестации, включающие разные формы проверки усвоения материала (опрос, тестирование и др.).

Самостоятельная работа включает подготовку к практическим занятиям (работа с литературой, проработка тем лекционных занятий), к тестированию и контрольным работам.

Самостоятельная работа может осуществляться индивидуально или группами студентов в зависимости от цели, объема, конкретной тематики самостоятельной работы, уровня сложности, уровня умений студентов.

Рекомендации по подготовке к практическим занятиям

Самостоятельная работа студентов по подготовке к практическим занятиям включает в себя проработку тематического плана лекций, уделяя особое внимание структуре и содержанию темы и основных понятий. Изучение «сложных» тем следует начинать с составления логической схемы основных понятий, категорий, связей между ними. Целесообразно прибегнуть к классификации материала, в частности при изучении тем, в которых присутствует большое количество незнакомых понятий, категорий, теорий, концепций, либо насыщенных информацией типологического характера.

В ходе подготовки к практическим занятиям необходимо изучить основную литературу, ознакомиться с дополнительной литературой, новыми публикациями в периодических изданиях. При этом учесть рекомендации преподавателя. Дорабатывать свой конспект лекции, делая в нем соответствующие записи из литературы, рекомендованной преподавателем. Целесообразно составить план-конспект своего выступления по вопросам практического занятия.

Виды плана по форме выражения:

1. Номинативный. Это самый краткий способ выражения плана: утвердительные односоставные предложения, главный член которых – в форме подлежащего, например: конформеры.

2. Вопросительный, или вопросный (каждый пункт плана представляет собой вопросительное предложение).

3. Цитатный (пункты плана – цитаты из исходного текста, которые отражают содержание будущего ответа).

4. Тезисный (пункты плана передают основные моменты содержания ответа, который потом легко воспроизвести).

Требования к содержанию плана:

1. план должен соответствовать теме, адекватно и достаточно полно отражать содержание ответа;

2. пункты плана должны быть связаны внутренней логикой (второй пункт вытекает из первого, третий из второго и т.д.);

3. части плана должны быть соразмерены.

Технология составления плана:

1. Прочитайте рекомендованную преподавателем литературу, определяя микротемы, которые раскрывают вопрос.

2. Разделите прочитанное на части.

3. Определите, с какой целью составляется план, и на основе этого решите, какой будет вид плана по форме выражения.

4. Дайте краткое наименование каждой части.

5. Проверьте получившийся план, скорректируйте его, учитывая требования.

6. Определите, достаточно ли адекватно передает структуру и содержание ответа составленный план.

7. В случае необходимости дополните или сократите план.

Требования к оформлению плана:

Пункты плана ответа должны быть единообразно оформлены, иметь единое основание деления.

Студенту рекомендуется следующая схема подготовки к практическому занятию:

1. Проработать конспект лекций;

2. Прочитать основную и дополнительную литературу, рекомендованную по изучаемому разделу;

3. Ответить на вопросы плана практического занятия;

4. Составить план-конспект своего выступления по вопросам практического занятия;

5. При затруднениях сформулировать вопросы к преподавателю.

Критерии оценивания плана-конспекта:

Параметр	Баллы
<ul style="list-style-type: none">• соответствие теме,• адекватно и достаточно полно отражено содержание ответа,• пункты плана связаны внутренней логикой,• части плана соразмерены,• единообразное оформление,• единое основание деления.	100 – 86 (отлично)
<ul style="list-style-type: none">• соответствие теме,• не достаточно полно отражено содержание ответа,	85 – 76

<ul style="list-style-type: none"> • пункты плана связаны внутренней логикой, • части плана не соразмерены, • единообразное оформление, • единое основание деления. 	(хорошо)
<ul style="list-style-type: none"> • соответствие теме, • не достаточно полно отражено содержание ответа, • пункты плана не связаны внутренней логикой, • части плана не соразмерены, • единообразное оформление, • единое основание деления. 	75 – 61 (удовле- тво- рительно)
<ul style="list-style-type: none"> • не соответствует теме, • не отражено содержание ответа, • пункты плана не связаны внутренней логикой, • части плана не соразмерены, • единообразное оформление, • единое основание деления. 	60-50 (неудов- летво- рительно)

Самостоятельная работа с литературой

Изучая материал по учебной книге (учебнику, учебному пособию, монографии, хрестоматии и др.), следует переходить к следующему вопросу только после полного уяснения предыдущего, фиксируя выводы, в том числе те, которые в учебнике опущены или на лекции даны для самостоятельного вывода. Особое внимание следует обратить на определение основных понятий курса. Надо подробно разбирать примеры, которые поясняют определения, и приводить аналогичные примеры самостоятельно. Полезно составлять опорные конспекты. При изучении материала по учебной книге полезно либо в тетради на специально отведенных полях, либо в документе, созданном на ноутбуке, планшете и др. информационном устройстве, дополнять конспект лекций. Там же следует отмечать вопросы, которые есть необходимость разобрать на консультации с преподавателем. Выводы, полученные в результате изучения учебной литературы, рекомендуется в конспекте выделять, чтобы при перечитывании материала они лучше запоминались.

Подготовка к коллоквиуму

При подготовке к сдаче коллоквиума рекомендуется пользоваться материалами лекций и рекомендованной литературой. Коллоквиум является одной из составляющих учебной деятельности студента по овладению знаниями. Целью коллоквиума является определение качества усвоения лекционного материала и части дисциплины, предназначенной для самостоятельного изучения.

Задачи, стоящие перед студентом при подготовке и написании коллоквиума:

1. закрепление полученных ранее теоретических знаний;

2. выработка навыков самостоятельной работы;
3. выяснение подготовленности студента к будущей практической работе.

Коллоквиум проводится под наблюдением преподавателя. Тема коллоквиума известна и проводится она по сравнительно недавно изученному материалу, в соответствии с перечнем тем и вопросов для подготовки.

Преподаватель готовит задания либо по вариантам, либо индивидуально для каждого студента. По содержанию работа может включать теоретический материал, задачи, тесты, расчеты и т.п. выполнению работы предшествует инструктаж преподавателя.

Ключевым требованием при подготовке к коллоквиуму выступает творческий подход, умение обрабатывать и анализировать информацию, делать самостоятельные выводы, обосновывать целесообразность и эффективность предлагаемых рекомендаций и решений проблем, чётко и логично излагать свои мысли. Подготовку к коллоквиуму следует начинать с повторения соответствующего раздела учебника, учебных пособий по данной теме и конспектов лекций.

Подготовка к сдаче экзамена

В процессе подготовки к экзамену, следует ликвидировать имеющиеся пробелы в знаниях, углубить, систематизировать и упорядочить знания. Особое внимание следует уделить организации подготовки к экзамену. Наличие полных собственных конспектов лекций является необходимым условием успешной сдачи экзамена. Если пропущена какая-либо лекция, необходимо ее восстановить, обдумать, устранить возникшие вопросы, чтобы запоминание материала было осознанным. Следует помнить, что при подготовке к экзамену вначале надо просмотреть материал по всем вопросам сдаваемой дисциплины, далее отметить для себя наиболее трудные вопросы и обязательно в них разобраться. В заключение еще раз целесообразно повторить основные положения.

Задания по подготовке к практическим занятиям

Модуль1

1.Подготовка к практическим занятиям.

Задание на дом к занятию №1

Просмотреть материал лекций, учебники и подготовиться к решению задач по теме «Алгебра операторов».

Задание на дом к занятию №2

Просмотреть материал лекций, учебники и подготовиться к решению задач по теме «Операторы физических величин».

Задание на дом к занятию №3

Просмотреть материал лекций, учебники и подготовиться к решению задач по теме «Коммутационные соотношения».

Задание на дом к занятию №№4-5

Просмотреть материал лекций, учебники и подготовиться к решению задач на собственные значения и собственные функции операторов.

Задание на дом к занятию №6

Просмотреть материал лекций, учебники и подготовиться к решению задач на нахождение среднего значения физической величины.

Задание на дом к занятию №№7-9

Просмотреть материал лекций, учебники и подготовиться к анализу условия и постановке задачи, а также к нахождению волновой функции частицы в потенциальной яме. Определить граничные условия для потенциальных ям различной формы.

Задание на дом к занятию №10

Просмотреть материал лекций, учебники и подготовиться к решению общей задачи нахождения энергии гармонических колебаний частицы.

Задание на дом к занятию №11

Просмотреть материал лекций, учебники и подготовиться к решению задач по теории момента импульса.

Задание на дом к занятию №№12-13

Просмотреть материал лекций, учебники по теории строения многоэлектронного атома и подготовиться к решению задач по нахождению терма основного состояния атома.

Задание на дом к занятию №№14-18

Просмотреть материал лекций, учебники по теории МО ЛКАО и методу Хартри-Фока-Рутаана. Подготовиться к решению задач по нахождению волновых функций простейших молекулярных систем, построению определителя Слэтера, решению уравнений Рутаана.

Модуль 2

1. Подготовка к сдаче коллоквиумов.

При подготовке к сдаче коллоквиумов воспользуйтесь материалами лекций и рекомендованной литературой.

2. Подготовка к практическим занятиям.

Задание на дом к занятию №1

Просмотреть материал лекций, учебники и подготовиться к анализу классических и квантово-механических теорий строения молекул, их достоинств и недостатков.

Задание на дом к занятию №2

Просмотреть материал лекций, учебники и методическое пособие к

практическим занятиям и подготовиться к решению задач по определению пространственного строения молекул по методу Гиллеспи, контрольной работе №1.

Задание на дом к занятиям №3-4

Просмотреть материал лекций, учебники и методическое пособие, подготовиться к написанию волновых функций молекулярных орбиталей двухатомных гомонуклеарных и гетеронуклеарных молекул, построению энергетических диаграмм молекул.

Задание на дом к занятиям №№ 5-7

Просмотреть материал лекций, учебники и методическое пособие, подготовиться к рассмотрению многоатомных молекул по методу МО с использованием понятия об их симметрии, контрольной работе №2.

Задание на дом к занятию № 8

Просмотреть материал лекций, учебники и методическое пособие, подготовиться к рассмотрению принципа сохранения орбитальной симметрии при химических реакциях.

Задание на дом к занятию № 9

Просмотреть материал лекций, учебники и методическое пособие, подготовиться к построению и анализу диаграмм Уолша.

Задание на дом к занятиям №№ 10-11

Просмотреть материал лекций, учебники и методическое пособие, подготовиться к рассмотрению строения молекул ненасыщенных органических соединений по методу Хюккеля, контрольной работе №3.

Задание на дом к занятию № 12

Просмотреть материал лекций, учебники и методическое пособие, подготовиться к рассмотрению магнитных свойств и их использованию для объяснения строения молекул.

Задание на дом к занятиям №№ 13-14

Просмотреть материал лекций, учебники и методическое пособие, подготовиться к рассмотрению электрических свойств (дипольного момента, поляризуемости) и их использованию для объяснения строения молекул, контрольной работе №4.

Задание на дом к занятию № 15

Просмотреть материал лекций, учебники и методическое пособие, подготовиться к рассмотрению вращательного движения и вращательных спектров и их использованию для объяснения строения молекул.

Задание на дом к занятию № 16

Просмотреть материал лекций, учебники и методическое пособие, подготовиться к рассмотрению колебательного движения и колебательных

спектров и их использованию для объяснения строения молекул, контрольной работе №5.

Задание на дом к занятию № 17

Просмотреть материал лекций, учебники и методическое пособие, подготовиться к рассмотрению строения комплексных соединений.

Задание на дом к занятию № 18

Просмотреть материал лекций, учебники и методическое пособие, подготовиться к рассмотрению межмолекулярного взаимодействия, агрегатного состояния вещества.

Методические рекомендации по решению задач

При решении задач, заданных на дом и при решении задач, включенных в контрольную работу, целесообразно придерживаться следующего алгоритма:

1. Грамотно провести анализ условия задачи и выявить к какой теме относится задача, решается ли она:

- по химической формуле вещества;
- по математической формуле.

2. Обратить внимание на вопрос задачи, установить, в каких единицах должен быть получен ответ.

3. Записать кратко данные (условие) задачи.

4. Продумать логическую последовательность решения.

5. Выполнить решение, применяя необходимые формулы.

6. Осуществить вычисления.

7. Проверить решение.

Примеры решения задач

1. Примеры использования теории ОЭПВО для определения геометрического строения и объяснения структурных характеристик молекул:

Пример 1. Установите геометрическое строение молекулы SCl_4 .

Решение:

А) Определяем сумму электронов в валентной оболочке атома серы: электронная конфигурация атома серы $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$, на внешнем уровне 6 электронов. Каждый из атомов хлора поставляет в валентную оболочку атома серы по одному электрону. Отсюда:

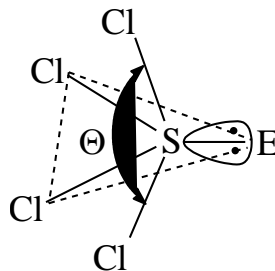
$$\Sigma \bar{e} = 6\bar{e} + 4\bar{e} = 10\bar{e}.$$

Б) Определяем сумму поделенных (n) и неподеленных (m) \bar{e} -пар (она равна суммарному числу электронов, деленному на два):

$$n + m = \frac{10}{2} = 5.$$

В) Определяем расположение \bar{e} -пар в пространстве.

$n+m=5$ - тригональная бипирамида; $n = 4$, $m = 1$ (число n равно числу σ -связей в молекуле). Неподеленная \bar{e} -пара занимает в пространстве больше места, поэтому будет располагаться в том направлении, которое энергетически более выгодно. В случае тригональной бипирамиды – это экваториальное направление. То есть молекулу SCl_4 можно изобразить так:



Угол $\Theta < 180^\circ$, так как одно из направлений занято неподеленной \bar{e} -парой, а это приводит к искажению бипирамиды.

Пример 2. Установите геометрическое строение молекулы POCl_3 .

Решение:

А) Находим сумму электронов в валентной оболочке атома фосфора. На внешнем уровне в атоме фосфора $5\bar{e}$ ($\text{P } 3s^2 3p^3$). Атом кислорода, как валентный, поставляет в валентную оболочку атома фосфора два электрона, а каждый атом хлора - по одному электрону. Отсюда:

$$\Sigma \bar{e} = 5\bar{e} + 2\bar{e} + 3\bar{e} = 10\bar{e}.$$

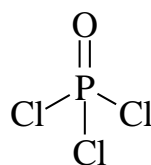
Б) Определяем сумму поделенных (n) и неподеленных (m) \bar{e} -пар, учитывая, что кратная связь равноценна одинарной (то есть исключаем π -связи):

$$n + m = \frac{10}{2} - 1 = 4.$$

В рассматриваемой молекуле одна π -связь, поэтому вычитаем из получившегося при делении числа единицу.

В) Определяем геометрическое строение молекулы.

$n+m=4$ - тетраэдр, $n = 4$, $m = 0$. Таким образом, строение следующее:



Из-за большого размера \bar{e} -облака двойной связи угол ClPCl меньше

угла в правильном тетраэдре.

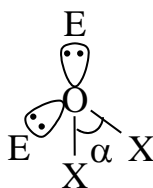
Пример 3. В какой из молекул H_2O или Cl_2O угол между связями O-X будет меньше? Почему?

Решение:

Общая формула рассматриваемых молекул OX_2E_2 , так как $\Sigma \bar{e} = 6\bar{e} + 2\bar{e} = 8\bar{e}$, где $6\bar{e}$ от атомов O, а $2\bar{e}$ от атомов X.

$$n + m = \frac{8}{2} = 4, \quad n = 2, \quad m = 2.$$

Электронные пары располагаются в форме тетраэдра:



Неподеленные \bar{e} -пары, занимая в пространстве больший объем, приводят к уменьшению угла α по сравнению с углом в правильном тетраэдре. Угол будет тем меньше, чем больше электроотрицательность атома X. Электроотрицательность атома хлора больше электроотрицательности атома водорода.

Таким образом, угол между связями O-Cl в молекуле Cl_2O меньше, чем угол между связями O-H в молекуле H_2O .

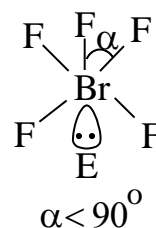
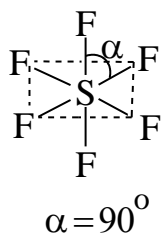
Пример 4. Сравните углы XAX в молекулах SF_6 и BrF_5 .

Решение:

Общее число электронов в валентных оболочках центрального атома в этих молекулах одинаковое и равно 12, $n + m = 6$. Однако соотношение между m и n разное:

SF_6 : $n = 6, m = 0$, то есть формула AF_6E_0 - неподеленных электронных пар нет, геометрическое строение - правильный октаэдр.

BrF_5 : $n = 5, m = 1$, то есть формула AF_5E . Наличие неподеленной электронной пары приводит к уменьшению аксиально-экваториального угла FBrF в молекуле BrF_5 по сравнению с аналогичным углом FSF в молекуле SF_6 .



Пример 5. Расположите в порядке возрастания валентного угла XSX молекулы $\text{SOF}_4, \text{SOCl}_4$.

Решение:

Обе молекулы имеют одинаковое строение тригональной бипирамиды, обе содержат кратную связь S=O (в экваториальной плоскости), которая занимает большой объем и приводит к уменьшению аксиального угла X SX. Это уменьшение больше в молекуле SOF₄, так как атом F более электроотрицателен, чем атом Cl, электроотрицательность фтора 13.62, электроотрицательность хлора 8,41.

Ответ: SOF₄ SOCl₄

увеличение аксиального валентного угла X SX.

2.Примеры решения задач по теме «Метод молекулярных орбиталей»

Пример 1.Рассмотрим молекулу HF.Электронная конфигурация атомов: H 1s¹; F 1s²2s²2p⁵. 1s- и 2s-орбитали фтора значительно отличаются по энергии от 1s-орбитали водорода, поэтому, при качественном рассмотрении, можно считать, что они сохраняют несвязывающий характер:

$$1s(F) = 1\sigma^{\text{нecв.}}; \quad 2s(F) = 2\sigma^{\text{нecв.}}$$

2p-орбитали фтора близки по энергии с 1s-орбиталью водорода. Если принять межъядерную ось за ось x, то с 1s-орбиталью водорода будет комбинироваться 2p_x-орбиталь фтора:

$$3\sigma^{\text{cb.}} = 1s(H) + 2p_x(F); \quad 4\sigma^* = 1s(H) - 2p_x(F).$$

2p_y- и 2p_z-орбитали фтора отличаются от 1s-орбитали водорода по симметрии, поэтому образуют две вырожденные несвязывающие орбитали π-типа:

$$1\pi^{\text{нecв.}} = 2p_y(F); \quad 1\pi^{\text{нecв.}} = 2p_z(F).$$

При классификации МО обычно не указывают АО, из которых они образованы, а сохраняют только тип (σ, π ...) МО и ее порядковый номер внутри данного типа.

Количественный расчет молекулы HF показывает, что в образовании орбиталей 1σ и 2σ вносят вклад и другие атомные орбитали, однако он незначителен и при качественном рассмотрении может не учитываться:

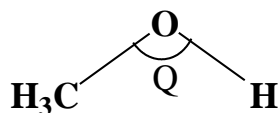
$$1\sigma = 0.997 (1s F) + 0.013 (2s F) + 0.002 (2p_x F) - 0.031 (1s H)$$

$$2\sigma = 0.955 (2s F) - 0.24 (1s F) + 0.110 (2p_x F) + 0.160 (1s H).$$

3.Примеры решения задач по теме «Электрические и магнитные свойства»

Пример 1: Момент связи O–CH₃ равен 1.2Д. Момент связи O–H равен 1.51Д. Дипольный момент молекулы метилового спирта 1.69Д. Определить валентный угол СОН в молекуле спирта.

Решение:



Вспользуемся формулой (1):

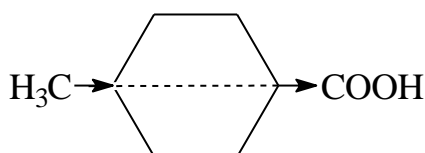
$$1.69 = \sqrt{1.51^2 + 1.2^2 + 2 \cdot 1.51 \cdot 1.2 \cdot \cos Q} ;$$

$$\cos Q = -0.238; \quad Q = 103^\circ 48.$$

Пример 2: Рассчитать дипольные моменты изомеров толуоловой кислоты $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$, если дипольный момент группы CH_3 в бензольном ядре равен $+0.4\text{Д}$, а дипольный момент группы COOH в бензольном ядре равен -0.9Д .

Решение:

А) Пара-изомер:

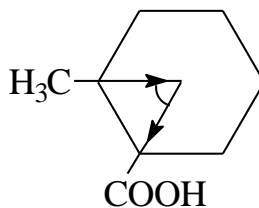


Вектор CH_3 направлен к центру бензольного ядра, вектор COOH – от центра ядра. Направление векторов совпадает.

$$\mu = \mu_1 + \mu_2$$

$$\mu = 0.4 + 0.9 = 1.3\text{Д}.$$

Б) Орто-изомер:



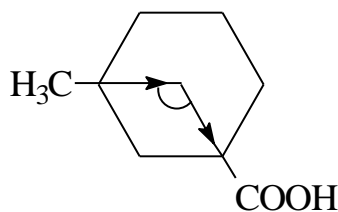
Угол между двумя моментами:

$$Q = 60^\circ$$

$$\cos 60^\circ = 0.5.$$

$$\mu = \sqrt{0.4^2 + 0.9^2 + 2 \cdot 0.4 \cdot (-0.9) \cdot 0.5} = 0.78\text{Д}.$$

В) Мета-изомер:



В этом случае угол:

$$Q = 120^\circ$$

$$\cos Q = -0.5.$$

$$\mu = \sqrt{0.4^2 + 0.9^2 + 2 \cdot 0.4 \cdot (-0.9) \cdot (-0.5)} = 1.153\text{Д}.$$

4.Примеры решения задач по теме: «Вращательное и колебательное движения»

Пример 1: В спектре HI начало основной полосы лежит при $4.29 \cdot 10^{-4}$ см, начало следующей полосы, отвечающей первому "обертону", при $2.28 \cdot 10^{-4}$ см. Определите основную частоту колебаний молекулы HI, фактор ангармоничности и энергию диссоциации на атомы, если атом I получается возбужденным.

Энергия возбуждения 21.65 ккал/моль.

Решение:

Воспользуемся формулами (11) и (12) для частоты колебаний. Предварительно определим частоту основной полосы ν_1 и первого обертона:

$$\nu_1 = \frac{1}{4.29 \cdot 10^{-4} \text{ см}} = 2331.0 \text{ см}^{-1}; \quad \nu_2 = \frac{1}{2.28 \cdot 10^{-4} \text{ см}} = 4380.6 \text{ см}^{-1}.$$

Подставив ν_1 и ν_2 в формулы (11) и (12), получим:

$$2331.0 \text{ см}^{-1} = \omega_0 \cdot (1 - 2x); \quad 4380.6 \text{ см}^{-1} = 2\omega_0 \cdot (1 - 3x).$$

Решая эти уравнения совместно, находим:

$$x = 0.0172; \quad \omega_0 = 2309.5 \text{ см}^{-1}.$$

ν_1 , ν_2 , ω_0 в данном случае выражены в обратных сантиметрах. Умножая величину ω_0 на скорость света, равную $2.998 \cdot 10^{10}$ см/с, получим:

$$\omega_0 = 6.924 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}.$$

Энергию диссоциации рассчитаем по формуле (14):

$$D = \frac{6.924 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-1}}{4 \times 1.72 \cdot 10^{-2}} = 1.006 \cdot 10^{15}.$$

Для I моль:

$$D = 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 1.006 \cdot 10^{15} = 6.056 \cdot 10^{38}.$$

Энергия диссоциации на невозбужденные атомы:

$$D_H = D - E_{\text{возб}}.$$

Пример 2: Во вращательном спектре HCl полоса, отвечающая вращательному квантовому числу $J' = 6$, находится при $68.95 \cdot 10^{-4}$ см. Определить момент инерции молекулы и расстояние между ядрами.

Решение:

Определяем момент инерции, воспользовавшись формулой (5):

$$I = \frac{h}{4\pi^2 \cdot \nu} \cdot J'' = \frac{h}{4\pi^2 \cdot \nu} \cdot (J'+1)$$

Частота $\nu = \frac{C}{\lambda}$, где C - скорость света ($2.998 \cdot 10^{10}$ см/с);

λ - длина волны (дана в условии).

$$\nu = \frac{2.998 \cdot 10^{10} \text{ см/с}}{68.95 \cdot 10^{-4} \text{ см}} = 4.348 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$$

Подставим полученное значение в выражение для момента инерции:

$$I = \frac{6.624 \cdot 10^{-27} \cdot (6+1)}{4 \cdot (3.142)^2 \cdot 4.348 \cdot 10^{12}} = 2.7 \cdot 10^{-40}.$$

Межъядерное расстояние определяем по формуле (7):

$$r = \sqrt{\frac{I \cdot (m_1 + m_2)}{m_1 \cdot m_2}},$$

$$m_H = 1.65 \cdot 10^{-24} \text{ г},$$

$$m_{Cl} = 35.46 \cdot 1.65 \cdot 10^{-24} = 58.51 \cdot 10^{-24} \text{ г},$$

$$r = \sqrt{\frac{2.7 \cdot 10^{-40} \cdot (1.65 + 35.46 \cdot 1.65) \cdot 10^{-24}}{1.65 \cdot 10^{-24} \cdot 35.46 \cdot 1.65 \cdot 10^{-24}}} = 1.3 \cdot 10^{-8} \text{ см}.$$

Принимая, что атомы тесно соприкасаются в молекуле, ее диаметр (d) равен 2r:

$$d = 2 \cdot 1.3 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 2.6 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 2.6 \text{ \AA}.$$

Это неплохо согласуется с экспериментальными данными, полученными из вязкости газа – 2.56 Å°.

Домашние задания для подготовки к контрольным работам

1. Контрольная работа по теории ОЭПВО

1. Объясните и помощью основных положений теории ОЭПВО правило полярности, согласно которому в структурах молекул AX₅, AX₄E, AX₃E₂, производных от тригональной бипирамиды, более электроотрицательные лиганды всегда занимают аксиальные положения, и аксиальные связи удлинены по сравнению с экваториальными?

2. Определите геометрическое строение молекул: а) PCl₃, SnCl₂, IF₅, ClF₃, [ICl₂]⁻, [ICl₄]⁻, SCl₄ ; б) BeCl₂, BCl₃, CH₄, PCl₅, SCl₆, XeF₆ ; в) COCl₂, SOF₄, TeO₂, HNO₂, H₂SO₄, SO₂F₂, IOF₅ ; г) SF₃N, CH≡CH

3. Сравните углы ХАХ в молекулах PF₅ и ClF₃. В какой из этих молекул он больше и почему?

4. Даны молекулы PI₃, PBr₃, PCl₃, PF₃. Определите, какое из указанных ниже значений валентного угла относится к каждой из этих молекул: 102°; 101,5°; 97,8°; 100,3°?

5. Сопоставьте значения валентных углов CPC, CPF (экваториальная плоскость), FPF в молекуле (CH₃)₂PF₃.

6. Сравните углы ХАХ в молекулах PCl₃ и CCl₄. В какой молекуле он больше?

7. Угол HCH в молекуле H₂C=CH₂ равен 116.8°, а угол HCC - 122°. Объясните данный факт.

8. Валентные углы в молекуле Cl₂CO имеют значение 111.3° и 124.3°. Определите, какое из этих значений относится к углу ClCCl и какое к углу OCCl.

9. Расположите в порядке возрастания валентного угла XPX молекулы POF_3 , POCl_3 , POBr_3 .

10. Угол ONO в ионах $[\text{NO}_2]^+$ и $[\text{NO}_2]^-$ соответственно 180° и 115° . Объясните данный факт.

11. В какой молекуле валентный угол больше: в H_2O или OF_2 ?

2. Контрольная работа по теме: «Метод МО»

1. Записать волновые функции МО и построить энергетические диаграммы следующих молекул: CO , CN^-

2. Сравнить устойчивость и длину связей в молекулах N_2 , N_2^+ и N_2^- , используя метод МО.

3. Записать волновые функции МО и построить энергетические диаграммы следующих молекул: H_2O , NH_3 , CH_4 .

3. Контрольная работа по теме: «Электрические и магнитные свойства»

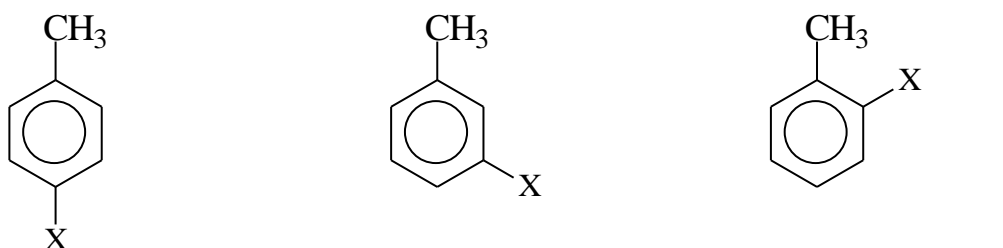
1. Дипольный момент связи $\text{O}-\text{H}$ в воде равен 1.58Д . Определить величину валентного угла в молекуле H_2O , если ее дипольный момент равен 1.84 .

2. Рассчитать дипольный момент молекулы H_2S , если дипольный момент связи $\text{S}-\text{H}$ равен 0.68Д , а валентный угол равен 82° .

3. Дипольный момент молекулы Cl_2O равен 0.78Д . Рассчитать дипольный момент связи, если валентный угол в молекуле Cl_2O равен 115° .

4. Дипольные моменты бромбензола $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ и толуола $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ соответственно равны 1.52Д и 0.4Д . При измерении дипольных моментов изомеров бромтолуола получены значения $\mu = 1.44\text{Д}$ и $\mu = 1.75\text{Д}$. Какие изомеры были исследованы?

5. Рассчитать дипольные моменты двузамещенных производных бензола типа:



где $x = \text{Br}$, CN , NO_2 , NH_2 , OH , если дипольный момент $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ равен 0.4 , а дипольные моменты замещающих групп соответственно равны:

	Br	NO_2	CN	NH_2	OH
$\mu(\text{Д})$	-1.52	-3.96	-3.92	$+1.53$	-1.56

6. Используя представление о симметрии, определите, какие из перечисленных ниже молекул являются полярными, а какие неполярными: HCN , NOCl , NH_3 , AlF_3 , H_2S , COCl_2 , H_2O , SiH_4 , CF_4 , CO_2 .

7. Объясните, почему транс-изомер дихлорэтилена неполярен, а цис-изомер – полярен.

8. Рассчитайте поляризуемость следующих молекул: 2,2-диметилбутан; 2,3-диметилпентан; 2,2,3-триметилпентан.

9. Расположите в ряд в порядке возрастания поляризуемости следующие ионы: Na^+ , Al^{3+} , Mg^{2+} , O^{2-} , F^- .

10. Расположите в порядке уменьшения поляризуемости молекулы HI , HF , HBr , HCl .

11. Используя поляризационную теорию, объясните причину термической нестойкости молекул CaCO_3 и CuCO_3 . Какая из них термически более стойкая? Почему?

12. Объясните причину немоного изменения термической устойчивости карбонатов щелочных металлов: от Li_2CO_3 до K_2CO_3 она возрастает, а от K_2CO_3 до Cs_2CO_3 – падает. Почему?

13. Используя поляризационную теорию, объясните, почему от мышьяка к висмуту увеличивается устойчивость соединений со степенью окисления "+3" и падает устойчивость соединений атомов этих элементов со степенью окисления "+5".

14. Рассмотрите закономерности изменения устойчивости соединений элементов подгруппы ванадия (V , Nb , Ta) со степенями окисления "+3" и "+5".

4. Контрольная работа по теме: «Вращательное и колебательное движения»

1. Изучение ИК-вращательного спектра газообразного HF дает для вращательной постоянной значение $B = 41.14 \text{ см}^{-1}$. Рассчитать значение энергии вращения для состояний, отвечающих вращательным квантовым числам 1, 2, 3, 4, 5. Вычислить величину кванта энергии, возбуждающего переход молекулы с данного уровня на соседний.

Решить аналогичную задачу для HCl , если $B = 20.83 \text{ см}^{-1}$.

Решить аналогичную задачу для HBr , если $B = 16.70 \text{ см}^{-1}$.

Решить аналогичную задачу для HI , если $B = 12.84 \text{ см}^{-1}$.

2. Воспользовавшись условием задачи 1, рассчитать момент инерции и межъядерные расстояния в молекуле HF . Приняв, что атомы в молекуле находятся в тесном контакте, сравнить значение диаметра, полученное из спектральных данных, со значением "газокинетического" диаметра $d = 2.34 \cdot 10^{-8} \text{ см}$.

Решить аналогичную задачу для HCl , если $d = 2.56 \text{ \AA}$.

Решить аналогичную задачу для HBr , если $d = 2.84 \text{ \AA}$.

Решить аналогичную задачу для HI , если $d = 3.24 \text{ \AA}$.

3. Первая полоса в колебательном спектре поглощения газообразного

лежит при $3.46 \cdot 10^{-4}$ см, вторая - при $1.76 \cdot 10^{-4}$ см, третья - при $1.15 \cdot 10^{-4}$ см. Найти значение фактора ангармоничности χ и ω_0 - основную частоту колебаний молекулы.

Решить аналогичную задачу для молекулы CO. Первая полоса - при $4.67 \cdot 10^{-4}$ см, вторая - при $2.35 \cdot 10^{-4}$ см, третья - при $1.57 \cdot 10^{-4}$ см.

4. Воспользовавшись решением задачи 3, рассчитать энергию диссоциации молекулы HCl и энергию, отвечающую переходу молекулы HCl из основного состояния с $v = 0$ в состояние с $v = 1, 2, 3, 4, 5, 6$.

Решить аналогичную задачу для молекулы CO.

Критерии оценки выполнения самостоятельной работы

Студенты опрашиваются устно на консультациях согласно графику, оцениваются по пятибалльной системе.

Оценка «Отлично»

- А) Задание выполнено полностью.
- Б) Отчет/ответ составлен грамотно.
- В) Ответы на вопросы полные и грамотные.
- Г) Материал понят, осознан и усвоен.

Оценка «Хорошо»

- А), Б) - те же, что и при оценке «Отлично».
- В) Неточности в ответах на вопросы, которые исправляются после уточняющих вопросов.

Г) Материал понят, осознан и усвоен.

Оценка «Удовлетворительно»

- А), Б - те же, что и при оценке «Отлично».
- В) Неточности в ответах на вопросы, которые не всегда исправляются после уточняющих вопросов.

Г) Материал понят, осознан, но усвоен не достаточно полно.

Оценка «Неудовлетворительно»

- А) Программа не выполнена полностью.
- Б) Устный отчет и ответы на вопросы не полные и не грамотные.
- В) Материал не понят, не осознан и не усвоен.

Критерии оценивания решения задач.

В решении и объяснении нет ошибок. Ход решения рациональный. Если необходимо, решение произведено несколькими способами.



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Дальневосточный федеральный университет»
(ДВФУ)

ШКОЛА ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

ФОНД ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ

по дисциплине **«Строение вещества с основами квантовой химии и
квантовой механики»**

Направление подготовки 04.03.01 Химия

профиль **«Фундаментальная химия»**

Форма подготовки очная

**Владивосток
2015**

I. Паспорт оценочных средств по дисциплине «Строение вещества с элементами квантовой химии»

Код и формулировка компетенции	Этапы формирования компетенции	
Способностью использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности (ОПК-3)	Знает	Классические и квантово-механические законы, описывающие строение вещества и связанные со строением свойства вещества;
	Умеет	Применять знания законов для решения практических задач, связанных со строением вещества;
	Владеет	Инструментами и методами определения строения атомов и молекул;
Владением системой фундаментальных химических понятий (ПК-3)	Знает	Квантово-механические принципы, лежащие в основе концепции атомных и молекулярных орбиталей, квантовую теорию образования химической связи и зависимость свойств вещества от типа связи;
	Умеет	Применять систему фундаментальных химических понятий для решения практических задач, связанных со строением вещества;
	Владеет	Системой фундаментальных химических понятий, необходимых для установления строением вещества;

п/п	Контролируемые разделы / темы дисциплины	Коды и этапы формирования компетенций		Оценочные средства - наименование		
				текущий контроль	промежуточная аттестация	
	<p>Модуль 1. Основы квантовой химии и квантовой механики. Раздел 1. Основные постулаты квантовой механики. Математический аппарат квантовой механики. Тема 1. Волновая функция,</p>	3	ОПК-	<p style="text-align: center;">Знает</p>	<p>Проверка усвоения материала на занятиях №№1-11, Собеседование(УО-1). Тестовый контроль(ПП-1).</p>	<p>Сдача коллоквиумов №№1-2 (в соответствии с рейтинговой оценкой знаний)(УО-2). Экзаменационные вопросы №№ 1-19.</p>
				<p style="text-align: center;">Умеет</p>	<p>Проверка усвоения материала на занятиях №№1-11,</p>	

<p>состояние Тема 2. Формализм квантовой механики, операторы. Тема 3. Уравнение Шредингера. Тема 4. Методы решения квантово- механических задач. Тема 5. Простейшие задачи квантовой механики. Тема 6. Волновая функция атома водорода. Раздел 2. Многоэлектронный атом; приближенные методы решения квантово- механических задач. Тема 1. Многоэлектронный атом. Тема 2. Метод Хартри-Фока. Тема 3. Электронная корреляция. Тема 4. Теория функционала плотности. Раздел 3. Квантовая химия молекул и теория химической связи. Тема 1. Гамильтониан молекулы. Тема 2. Метод молекулярных орбиталей. Раздел 4.</p>			<p>Собеседов ание(УО-1). Тестовый контроль(ПР-1).</p>	
		Владеет	Контроль ные работы №№1-3 (ПР-2).	

Поверхность
потенциальной
энергии (ППЭ);
пути и энергетика
химической
реакции.

Тема 1.

Поверхность
потенциальной
энергии.

Тема 2.

Колебания молекул.

Модуль 2.

Строение вещества.

Раздел 1.

Введение.

Классические и
квантово-
механические
теории строения
молекул.

Тема 1.

Теоретические
основы учения о
строении
химических частиц.

Тема

2. Основы
современной теории
химического
строения.

Тема 3.

Теория
отталкивания
электронных пар
валентной
оболочки.

Тема 4.

Приближенны
е методы решения
волнового
уравнения.

Раздел 2.

Геометрия молекул.
Энергетическая
характеристика
молекул.

Тема 2. Метод
МО Хюккеля. Тема

3. Диаграммы Уолша.					
	<p>Модуль 2. Строение вещества. Раздел 2. Геометрия молекул. Энергетическая характеристика молекул. Тема 1.. Сохранение орбитальной симметрии в химических реакциях. Раздел 3. Электрические и магнитные свойства молекулярных систем и их использование для изучения строения молекул. Тема 1. Магнитный момент. Магнитная восприимчивость. Тема 2. Использование магнитных свойств при изучении строения молекул. Тема 3. Дипольный момент. Тема 4. Поляризуемость молекул. Раздел 4. Внутри-молекулярное движение и электромагнитные спектры. Тема 1. Вращательное движение. Тема 2. Вращательные спектры. Тема 3.</p>	ПК-3	Знает	Проверка усвоения материала на занятиях №№12-18, Собеседование(УО-1). Тестовый контроль(ПР-1).	Сдача коллоквиума №№ 3-4 (в соответствии с рейтинговой оценкой знаний)(УО-2). Экзаменационные вопросы №№ 20-50.
Умеет	Проверка усвоения материала на занятиях №№12-18, Собеседование(УО-1). Тестовый контроль(ПР-1).				
Владеет	Контрольные работы №№4-6 (ПР-2).				

<p>Колебательное движение и колебательный спектр. Тема 4.</p> <p>Молекула ангармонический осциллятор. Тема 5.</p> <p>Колебательные спектры комбинационного рассеяния. Колебательные спектры многоатомных молекул. Раздел 5.</p> <p>Комплексные соединения. Межмолекулярные взаимодействия. Строение конденсированных фаз. Тема 1.</p> <p>Комплексные соединения. Тема 2.</p> <p>Межмолекулярные взаимодействия. Тема 3.</p> <p>Агрегатное состояние вещества.</p>			
---	--	--	--

II. Шкала оценивания уровня сформированности компетенций по дисциплине «Строение вещества с основами квантовой химии и квантовой механики»

Код и формулировка компетенции	Этапы формирования компетенции		критерии	показатели
ОПК-3 Способность использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности	знает (пороговый уровень)	Классические и квантово-механические законы, описывающие строение вещества и связанные со строением свойства	Знание классических теорий строения молекул и основных постулатов квантовой механики. Знание принципов квантово-механического описания	Знание основных постулатов квантовой механики, работ Франкланда, Купера и других ученых; принципа Борна-Оппенгеймера, принципа неопределенности Гейзенберга, принципа сохранения орбитальной

		вещества	<p>многоэлектронных систем (атомов и молекул). Знание квантово-химических подходов к определению реакционной способности соединений. Знание современных методов расчета энергий и структурных параметров молекулы. Знание теории отталкивания электронных пар валентной оболочки.</p>	<p>симметрии и др. Знание сути квантово-механических методов расчета энергий и структурных параметров молекулы; основных постулатов теории Гиллеспи.</p>
	умеет (продвинутой)	Применять знания законов для решения практических задач, связанных со строением вещества	<p>Умение решать простейшие типовые задачи с помощью теории строения многоэлектронного атома. Умение объяснять строение молекул с позиций классической и квантовой теорий.</p>	<p>Умение применять приближенные методы расчета энергетических характеристик многоэлектронного атома; умение определять геометрическое строение молекул с помощью теории отталкивания электронных пар валентной оболочки; умение описывать строение молекул с помощью метода молекулярных орбиталей (МО); умение использовать симметрию молекул для построения молекулярных орбиталей; умение строить диаграммы Уолша.</p>

	владеет (высокий)	Инструментами и методами определения строения атомов и молекул	<p>Владение навыками построения и решения волнового уравнения приближенными методами.</p> <p>Владение навыками установления геометрического строения молекул.</p>	<p>Способность построения волнового уравнения квантовых систем.</p> <p>Способность решения волнового уравнения для многоэлектронных атомов и протейших молекул приближенными методами.</p> <p>Способность установления геометрическое строение молекул с помощью теории отталкивания электронных пар валентной оболочки.</p> <p>Способность описания строения молекул с помощью метода молекулярных орбиталей (МО) и других приближенных методов.</p>
<p>ПК-3</p> <p>Владением системой фундаментальных химических понятий.</p>	знает (пороговый уровень)	<p>Квантово-механические принципы, лежащие в основе концепции атомных и молекулярных орбиталей, квантовую теорию образования химической связи и зависимость свойств вещества от типа связи</p>	<p>Знание концепции атомных и молекулярных орбиталей.</p> <p>Знание понятий «атомные и молекулярные термы».</p> <p>Знание понятий «поверхности потенциальной энергии и пути реакции».</p> <p>Знание электрических и магнитных свойств и их зависимости от строения.</p>	<p>-знание принципов, лежащих в основе концепции атомных и молекулярных орбиталей;</p> <p>-знание понятия атомные термы.</p> <p>-знание понятий поверхность потенциальной энергии и пути реакции, принципа сохранения орбитальной симметрии;</p> <p>-знание магнитных и электрических свойств молекул.</p>

			<p>Знание видов внутримолекулярного движения и связанных с ним спектров.</p> <p>Знание видов межмолекулярного взаимодействия.</p> <p>Знание строения конденсированных фаз.</p>	<p>-знание соотношения между видом спектра и определенным видом внутримолекулярного движения;</p> <p>-знание особенностей ориентационного, индукционного и дисперсионного взаимодействий;</p> <p>-знание особенностей строения твердых и жидких веществ.</p>
	умеет (продвинутой)	<p>Применять систему фундаментальных химических понятий для решения практических задач, связанных со строением вещества</p>	<p>Умение объяснять строение вещества на основе его свойств и объяснять свойства вещества, исходя из его строения</p>	<p>-умение определять последовательность энергетических уровней атома;</p> <p>- умение составлять молекулярные орбитали для двухатомных и многоатомных молекул;</p> <p>-умение использовать магнитные и электрические свойства молекул для установления их строения;</p> <p>-умение использовать вращательные и колебательные спектры для установления строения молекул;</p> <p>умение объяснять принцип сохранения орбитальной симметрии в химических реакциях.</p>

			<p>Владение навыками использования системы фундаментальных химических понятий для установления строения вещества, описания его энергетических характеристик и свойств.</p>	<p>-способность осуществлять расчет одноэлектронных волновых функций в различных приближениях; -способность определять термов основного и возбужденных состояний атома; -способность определять геометрические параметры и другую информацию из спектров; -способность строить диаграммы Уолша; -способность устанавливать направление реакции, исходя из принципа сохранения орбитальной симметрии в химических реакциях; -способность вычислять состав ковалентных и ионных кристаллов.</p>
	владеет (высокий)	<p>системой фундаментальных химических понятий, необходимых для установления строением вещества</p>		

Методические рекомендации, определяющие процедуры оценивания результатов освоения дисциплины

I. Промежуточная аттестация студентов. Промежуточная аттестация студентов по дисциплине проводится в соответствии с локальными нормативными актами ДВФУ и является обязательной.

К аттестации по дисциплине допускаются студенты, выполнившие все практические работы и защитившие отчеты по ним.

Примерный перечень оценочных средств (ОС)

Устный опрос

1. Коллоквиум (УО-2) (Средство контроля усвоения учебного материала темы, раздела или разделов дисциплины, организованное как учебное занятие в виде собеседования преподавателя с обучающимся.)- Вопросы по темам/разделам дисциплины (в соответствии с рейтинговой системой оценки знаний).

2. Экзамен (Средство промежуточного контроля) – Вопросы к экзамену, образцы билетов.

Планы коллоквиумов

Модуль 2. Строение вещества.

Раздел 1. Введение. Классические и квантово-механические теории строения молекул.

Коллоквиум № 1

1. Классические теории строения молекул.
2. Основные идеи метода молекулярных орбиталей. Вариационный метод решения уравнения Шредингера.
3. Молекула H_2^+ в методе МОЛКАО. Нахождение энергии. Энергетическая диаграмма.
4. Молекула H_2^+ в методе МОЛКАО. Построение волновых функций, их анализ.
5. Интерпретация понятий кулоновского, резонансного интегралов и интеграла перекрытия.
6. Расчет устойчивости различных конфигураций H_3^+ .
7. Теория отталкивания электронных пар валентной оболочки.
8. Гетеронуклеарные двухатомные молекулы в методе МОЛКАО.
9. Использование симметрии молекул для построения МО многоатомных молекул.
10. Молекула H_2O . Делокализованные молекулярные орбитали.
11. Молекула H_2O . Локализованные МО.
12. Молекула NH_3 . Волновые функции. Энергетическая диаграмма.
13. Молекула CH_4 . Делокализованные МО. Энергетическая диаграмма.
14. Молекула CH_4 . Локализованные МО.

Модуль 2. Строение вещества.

Раздел 2. Геометрия молекул. Энергетическая характеристика молекул.

Коллоквиум № 2

1. Диаграммы Уолша.

2. Основные положения метода Хюккеля.
3. Этилен. Строение. Волновые функции. Энергия МО.
4. Понятия электронной плотности и заряда на атоме в методе Хюккеля.
5. Порядок связи в МО Хюккеля. Индекс свободной валентности.
6. Молекула аллила в методе Хюккеля.
7. Молекула бензола в методе Хюккеля.
8. Особенности строения и свойств ароматических соединений.
9. Циклобутadiен в методе Хюккеля.
10. Сохранение орбитальной симметрии в химических реакциях.

Модуль 2. Строение вещества.

Раздел 3. Электрические и магнитные свойства молекулярных систем и их использование для изучения строения молекул.

Коллоквиум № 3

1. Происхождение магнитных моментов. Парамагнетизм и диамагнетизм.
2. Магнитная восприимчивость и магнитные моменты.
3. Использование магнитных свойств для изучения строения молекул.
4. Энергия молекулы в магнитном поле. Расщепление вырожденных уровней энергии.
5. Электрический дипольный момент. Его экспериментальное определение. Уравнение Ланжевена-Дебая.
6. Векторная аддитивная схема расчета дипольных моментов. Примеры.
7. Поляризуемость молекул. Тензор поляризуемости. Изменение поляризуемости в зависимости от строения атома и молекулы. Расчет по аддитивной схеме.
8. Поляризационная теория Фаянса.
9. Полярные и неполярные молекулы. Дипольный момент и симметрия молекул.

Модуль 2. Строение вещества.

Раздел 4. Внутримолекулярное движение и электромагнитные спектры.

Раздел 5. Комплексные соединения. Межмолекулярные взаимодействия. Строение конденсированных фаз.

Коллоквиум № 4

1. Внутримолекулярное движение. Вращательные уровни энергии (приближение жесткого ротатора).
2. Вращательный спектр поглощения двухатомной молекулы. Определение молекулярных параметров.
3. Колебательное движение молекул. Нормальные колебания. Их число, тип, симметрия.

4. Колебательное движение двухатомной молекулы. Приближение гармонического осциллятора. Система уровней гармонического осциллятора.

5. Правила отбора и спектр гармонического осциллятора. Недостатки этой модели.

6. Молекула - ангармонический осциллятор. Правила отбора и спектр поглощения ангармонического осциллятора.

7. Определение молекулярных параметров двухатомных молекул из колебательных ИК-спектров.

8. Колебательный спектр комбинационного рассеяния.

9. Правила отбора и спектр многоатомной молекулы.

10. Энергия диссоциации. Вычисление энергии диссоциации из спектров.

11. Карбонилы металлов. Состав. Строение по методу валентных связей.

12. Строение комплексных соединений по методу МО. Молекулярные орбитали σ -типа.

13. Строение карбониллов металлов по методу МО. Молекулярные орбитали π -типа.

14. Общая характеристика межмолекулярного взаимодействия. Ориентационное взаимодействие.

15. Индукционное межмолекулярное взаимодействие.

16. Дисперсионное межмолекулярное взаимодействие.

17. Взаимосвязь сил Ван-дер-Ваальса. Ван-дер-Ваальсовы молекулы. Ион-молекулярное взаимодействие.

18. Водородная связь.

19. Кристаллическое состояние вещества:

Элементарные кристаллы;

Кристаллы с ковалентной связью;

Ионные кристаллы.

20. Аморфное, жидкое и газообразное состояние вещества.

21. Интерметаллиды.

22. Стекла.

Вопросы к экзамену

Модуль 1. Квантовая химия и квантовая механика

1. Волновая функция. Вероятность нахождения квантовой системы в элементе конфигурационного пространства. Плотность вероятности нахождения квантовых частиц в пространстве. Условие нормировки волновой функции. Свойства волновой функции.

2. Операторы физических величин (постулат). Свойства операторов физических величин. Операторы основных физических величин.
3. Собственные значения и собственные функции операторов. Спектр оператора, вырожденные состояния, кратность вырождения.
4. Алгебра операторов.
5. Среднее значение физической величины.
6. Принцип суперпозиции состояний.
7. Принцип неопределенности Гейзенберга. Соотношения неопределенностей для координаты и импульса.
8. Уравнение Шредингера. Уравнение Шредингера для стационарного состояния.
9. Решение уравнения Шредингера для частицы в потенциальной яме с бесконечно высокими стенками (энергетические уровни, волновая функция частицы).
10. Радиальные функции атома водорода. Узловые точки.
11. Сферические гармоники.
12. Вариационная теорема, вариационный метод Ритца.
13. Метод Хартри (эффективный потенциал, волновая функция Хартри, энергия в методе Хартри, остоновый и кулоновский интегралы, уравнения Хартри, метод самосогласованного поля).
14. Определитель Слэтера. Принцип Паули. Обменная энергия.
15. Метод Хартри-Фока (полная энергия, уравнения Хартри-Фока). Теорема Купманса.
16. Спин-орбитальное взаимодействие. Квантовые числа многоэлектронного атома.
17. Атомные термы в приближении LS-связи. Правила Хунда. Определение терма основного состояния.
18. Энергетические уровни многоэлектронного атома. Атом в магнитном поле. Эффекты Зеемана и Пашена-Бака.
19. Приближение Борна – Оппенгеймера. Общий вид гамильтониана молекулы. Электронная волновая функция.
20. Приближение МО ЛКАО. Уравнения Рутаана.
21. Молекула водорода по методу МО ЛКАО.
22. Базисные наборы (функции Слэтера, функции Гаусса, базисы Попла и Даннинга, поляризационные и диффузные функции, хартри-фоковский предел).
23. Корреляционная энергия, методы учета корреляционной энергии.
24. Теорема Гельмана – Фейнмана. Образование химической связи.

25. Поверхность потенциальной энергии. Стационарные точки ППЭ. Гессиан.

26. Химическая реакция в терминах ППЭ. Координата реакции. Путь минимальной энергии. Седловая точка. Переходное состояние. Энергия активации.

Модуль 2. Строение вещества.

Классические теории строения молекул.

1. Теория отталкивания электронных пар валентной оболочки.
2. Гетеронуклеарные двухатомные молекулы в методе МОЛКАО.
3. Использование симметрии молекул для построения МО многоатомных молекул.
4. Молекула H_2O . Делокализованные молекулярные орбитали.
5. Молекула H_2O . Локализованные МО.
6. Молекула NH_3 . Волновые функции. Энергетическая диаграмма.
7. Молекула CH_4 . Делокализованные МО. Энергетическая диаграмма.
8. Молекула CH_4 . Локализованные МО.
9. Диаграммы Уолша.
10. Основные положения метода Хюккеля.
11. Этилен. Строение. Волновые функции. Энергия МО.
12. Понятия электронной плотности и заряда на атоме в методе Хюккеля.
13. Порядок связи в МО Хюккеля. Индекс свободной валентности.
14. Молекула аллила в методе Хюккеля.
15. Молекула бензола в методе Хюккеля.
16. Особенности строения и свойств ароматических соединений.
17. Циклобутadiен в методе Хюккеля.
18. Сохранение орбитальной симметрии в химических реакциях.
19. Происхождение магнитных моментов. Парамагнетизм и диамагнетизм.
20. Магнитная восприимчивость и магнитные моменты.
21. Использование магнитных свойств для изучения строения молекул.
22. Энергия молекулы в магнитном поле. Расщепление вырожденных уровней энергии.
23. Электрический дипольный момент. Его экспериментальное определение. Уравнение Ланжевена-Дебая.
24. Векторная аддитивная схема расчета дипольных моментов. Примеры.

25. Поляризуемость молекул. Тензор поляризуемости. Изменение поляризуемости в зависимости от строения атома и молекулы. Расчет по аддитивной схеме.
26. Поляризационная теория Фаянса.
27. Полярные и неполярные молекулы. Дипольный момент и симметрия молекул.
28. Внутримолекулярное движение. Вращательные уровни энергии (приближение жесткого ротатора).
29. Вращательный спектр поглощения двухатомной молекулы. Определение молекулярных параметров.
30. Колебательное движение молекул. Нормальные колебания. Их число, тип, симметрия.
31. Колебательное движение двухатомной молекулы. Приближение гармонического осциллятора. Система уровней гармонического осциллятора.
32. Правила отбора и спектр гармонического осциллятора. Недостатки этой модели.
33. Молекула - ангармонический осциллятор. Правила отбора и спектр поглощения ангармонического осциллятора.
34. Определение молекулярных параметров двухатомных молекул из колебательных ИК-спектров.
35. Колебательный спектр комбинационного рассеяния.
36. Правила отбора и спектр многоатомной молекулы.
37. Энергия диссоциации. Вычисление энергии диссоциации из спектров.
38. Карбонилы металлов. Состав. Строение по методу валентных связей.
39. Строение комплексных соединений по методу МО. Молекулярные орбитали σ -типа.
40. Строение карбониллов металлов по методу МО. Молекулярные орбитали π -типа.
41. Общая характеристика межмолекулярного взаимодействия. Ориентационное взаимодействие.
42. Индукционное межмолекулярное взаимодействие.
43. Дисперсионное межмолекулярное взаимодействие.
44. Взаимосвязь сил Ван-дер-Ваальса. Ван-дер-Ваальсовы молекулы. Ион-молекулярное взаимодействие.
45. Водородная связь.
46. Кристаллическое состояние вещества:
 - Элементарные кристаллы;
 - Кристаллы с ковалентной связью;

- Ионные кристаллы.

47. Аморфное, жидкое и газообразное состояние вещества.

49.Интерметаллиды.

50.Стекла.

Образцы экзаменационных билетов

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

«Дальневосточный федеральный университет»

Школа естественных наук

ООП 04.03.01-Химия

Дисциплина Строение вещества с основами квантовой химии и квантовой механики

Форма обучения очная

Семестр 4 2016 - 2017 учебного года

Реализующая кафедра Общей, неорганической и элементоорганической химии

Экзаменационный билет № 1

1. Волновая функция. Вероятность нахождения квантовой системы в элементе конфигурационного пространства. Плотность вероятности нахождения квантовых частиц в пространстве. Условие нормировки волновой функции. Требования к волновой функции.

2. Модель гармонического осциллятора для молекулы. Нормальные координаты. Силовые постоянные. Частоты нормальных колебаний. Энергия нулевых колебаний.

3. Решить задачу.

Заведующая кафедрой

Капустина А.А.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

«Дальневосточный федеральный университет»

Школа естественных наук

ООП 04.03.01-Химия

Дисциплина Строение вещества с основами квантовой химии и квантовой механики

Форма обучения очная

Семестр 4 2016 - 2017 учебного года

Реализующая кафедра Общей, неорганической и элементоорганической химии

Экзаменационный билет № 2

1. Операторы физических величин (постулат). Операторы основных физических величин. Собственные значения и собственные функции операторов. Спектр оператора. Вырожденные состояния, кратность вырождения.

2. Принцип неопределенности Гейзенберга. Соотношения неопределенностей для координаты и импульса.

3. Решить задачу.

Заведующая кафедрой

Капустина А.А.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

«Дальневосточный федеральный университет»

Школа естественных наук

ООП 04.03.01-Химия

Дисциплина Строение вещества с основами квантовой химии и квантовой механики

Форма обучения очная

Семестр 4 2016 - 2017 учебного года

Реализующая кафедра Общей, неорганической и элементоорганической химии

Экзаменационный билет № 3

1. Уравнение Шредингера. Стационарные состояния. Стационарное уравнение Шредингера. Общий вид гамильтониана молекулы. Основное и возбужденные состояния.
2. Поверхность потенциальной энергии. Потенциальная энергия двухатомной молекулы. Стационарные точки на ППЭ. Гессиан. Понятие глобального и локального минимумов.
3. Решить задачу.

Заведующая кафедрой

Капустина А.А.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

«Дальневосточный федеральный университет»

Школа естественных наук

ООП 04.03.01-Химия

Дисциплина Строение вещества с основами квантовой химии и квантовой механики

Форма обучения очная

Семестр 4 2016 - 2017 учебного года

Реализующая кафедра Общей, неорганической и элементоорганической химии

Экзаменационный билет № 4

1. Водородоподобный атом. Гамильтониан водородоподобного атома. Разделение переменных. Квантовые числа водородоподобного атома. Энергетические уровни атома водорода.
2. Орбитальная энергия электрона в методе Хартри-Фока. Теорема Купманса.
3. Решить задачу.

Заведующая кафедрой

Капустина А.А.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

«Дальневосточный федеральный университет»

Школа естественных наук

ООП 04.03.01-Химия

Дисциплина Строение вещества с основами квантовой химии и квантовой механики

Форма обучения очная

Семестр 4 2016 - 2017 учебного года

Реализующая кафедра Общей, неорганической и элементоорганической химии

Экзаменационный билет № 5

1. Гамильтониан многоэлектронного атома. Приближение независимых частиц.

Орбитальные энергии и полная энергия атома в приближении независимых частиц.

2. Химическая реакция в терминах ППЭ. Координата реакции. Путь минимальной энергии. Седловая точка. Переходное состояние. Энергия активации.

3. Решить задачу.

Заведующая кафедрой

Капустина А.А.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

«Дальневосточный федеральный университет»

Школа естественных наук

ООП 04.03.01-Химия

Дисциплина Строение вещества с основами квантовой химии и квантовой механики

Форма обучения очная

Семестр 4 2016 - 2017 учебного года

Реализующая кафедра Общей, неорганической и элементоорганической химии

Экзаменационный билет № 6

1. Метод самосогласованного поля. Эффективный потенциал. Уравнения Хартри.

Энергия в методе Хартри.

2. Корреляционно-согласованные базисы.

3. Решить задачу.

Заведующая кафедрой

Капустина А.А.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Дальневосточный федеральный университет»
Школа естественных наук

ООП 04.03.01-Химия

Дисциплина Строение вещества с основами квантовой химии и квантовой механики

Форма обучения очная

Семестр 4 2016 - 2017 учебного года

Реализующая кафедра Общей, неорганической и элементоорганической химии

Экзаменационный билет № 7

1. Антисимметричность электронной волновой функции. Спин-орбиталь. Детерминант Слетера.
2. Валентно-расщепленные базисы Попла.
3. Решить задачу.

Заведующая кафедрой

Капустина А.А.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Дальневосточный федеральный университет»
Школа естественных наук

ООП 04.03.01-Химия

Дисциплина Строение вещества с основами квантовой химии и квантовой механики

Форма обучения очная

Семестр 4 2016 - 2017 учебного года

Реализующая кафедра Общей, неорганической и элементоорганической химии

Экзаменационный билет № 8

1. Метод Хартри-Фока: остоновый, кулоновский и обменный интегралы, уравнения Хартри-Фока. Энергия в методе Хартри-Фока. Природа обменного взаимодействия.
2. Принцип Паули. Теорема Паули для волновой функции.
3. Решить задачу.

Заведующая кафедрой

Капустина А.А.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Дальневосточный федеральный университет»
Школа естественных наук

ООП 04.03.01-Химия

Дисциплина Строение вещества с основами квантовой химии и квантовой механики

Форма обучения очная

Семестр 4 2016 - 2017 учебного года

Реализующая кафедра Общей, неорганической и элементоорганической химии

Экзаменационный билет № 9

1. Решение уравнения Шредингера для частицы в потенциальной яме с бесконечно высокими стенками.
2. Хартри-фоковский предел, корреляционная энергия и точная энергия химической частицы.
3. Решить задачу.

Заведующая кафедрой

Капустина А.А.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Дальневосточный федеральный университет»
Школа естественных наук

ООП 04.03.01-Химия

Дисциплина Строение вещества с основами квантовой химии и квантовой механики

Форма обучения очная

Семестр 4 2016 - 2017 учебного года

Реализующая кафедра Общей, неорганической и элементоорганической химии

Экзаменационный билет № 10

1. Электронная корреляция. Методы учета корреляционной энергии: метод конфигурационного взаимодействия (КВ).
2. Нарисуйте радиальные функции атома водорода 1s, 2s, 2p, 3s.
3. Решить задачу.

Заведующая кафедрой

Капустина А.А.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

«Дальневосточный федеральный университет»

Школа естественных наук

ООП 04.03.01-Химия

Дисциплина Строение вещества с основами квантовой химии и квантовой механики

Форма обучения очная

Семестр 4 2016 - 2017 учебного года

Реализующая кафедра Общей, неорганической и элементоорганической химии

Экзаменационный билет № 11

1. Теория функционала плотности: теорема Хоэнберга-Кона, полная энергия квантовой системы в ТФП, модель однородного электронного газа Томаса-Ферми-Дирака, метод Слэтера ($X\alpha$).

2. Нарисуйте радиальные функции распределения атома водорода 1s, 2s, 2p.

3. Решить задачу.

Заведующая кафедрой

Капустина А.А.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

«Дальневосточный федеральный университет»

Школа естественных наук

ООП 04.03.01-Химия

Дисциплина Строение вещества с основами квантовой химии и квантовой механики

Форма обучения очная

Семестр 4 2016 - 2017 учебного года

Реализующая кафедра Общей, неорганической и элементоорганической химии

Экзаменационный билет № 12

1. Теория функционала плотности: орбитали Кона-Шэма, обменно-корреляционный функционал, приближения LDA и GGA, гибридные функционалы.

2. Понятие туннельного эффекта.

3. Решить задачу.

Заведующая кафедрой

Капустина А.А.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

«Дальневосточный федеральный университет»
Школа естественных наук

ООП 04.03.01-Химия

Дисциплина Строение вещества с основами квантовой химии и квантовой механики

Форма обучения очная

Семестр 4 2016 - 2017 учебного года

Реализующая кафедра Общей, неорганической и элементоорганической химии

Экзаменационный билет № 13

1. Атомные термы в приближении Рассела-Сандерса. Снятие вырождения энергетических уровней многоэлектронного атома по квантовым числам. Атом в магнитном поле. Эффекты Зеемана и Пашена-Бака.
2. Сравнительная характеристика методов учета корреляционной энергии.
3. Решить задачу

Заведующая кафедрой

Капустина А.А.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

«Дальневосточный федеральный университет»
Школа естественных наук

ООП 04.03.01-Химия

Дисциплина Строение вещества с основами квантовой химии и квантовой механики

Форма обучения очная

Семестр 4 2016 - 2017 учебного года

Реализующая кафедра Общей, неорганической и элементоорганической химии

Экзаменационный билет № 14

1. Оператор Фока. Кулоновский и обменный операторы в методе Хартри-Фока. Общая схема решения уравнений Хартри-Фока.
2. Спектр оператора.
3. Решить задачу.

Заведующая кафедрой

Капустина А.А.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Дальневосточный федеральный университет»
Школа естественных наук

ООП 04.03.01-Химия

Дисциплина Строение вещества с основами квантовой химии и квантовой механики

Форма обучения очная

Семестр 4 2016 - 2017 учебного года

Реализующая кафедра Общей, неорганической и элементоорганической химии

Экзаменационный билет № 15

1. Приближение Борна-Оппенгеймера. Электронная волновая функция. Критерий применимости приближения Борна-Оппенгеймера.
2. Спектральные серии Лаймана, Бальмера, Пашена.
3. Решить задачу.

Заведующая кафедрой

Капустина А.А.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Дальневосточный федеральный университет»
Школа естественных наук

ООП 04.03.01-Химия

Дисциплина Строение вещества с основами квантовой химии и квантовой механики

Форма обучения очная

Семестр 4 2016 - 2017 учебного года

Реализующая кафедра Общей, неорганической и элементоорганической химии

Экзаменационный билет № 16

1. Приближение МО ЛКАО. Уравнения Рутаана.
2. Условие нормировки волновой функции. Требования к волновой функции.
3. Решить задачу.

Заведующая кафедрой

Капустина А.А.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

«Дальневосточный федеральный университет»

Школа естественных наук

ООП 04.03.01-Химия

Дисциплина Строение вещества с основами квантовой химии и квантовой механики

Форма обучения очная

Семестр 5 2016 - 2017 учебного года

Реализующая кафедра Общей, неорганической и элементоорганической химии

Экзаменационный билет № 1

4. Классическая теория строения молекул. Химический аспект.

5. Молекула- ангармонический осцилятор. Правила отбора и спектр ангармонического осциллятора.

6. Решить задачу

Заведующая кафедрой

Капустина А.А.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

«Дальневосточный федеральный университет»

Школа естественных наук

ООП 04.03.01-Химия

Дисциплина Строение вещества с основами квантовой химии и квантовой механики

Форма обучения очная

Семестр 5 2016 - 2017 учебного года

Реализующая кафедра Общей, неорганической и элементоорганической химии

Экзаменационный билет № 3

1. Водородная связь.

2. Понятие электронной плотности и заряда на атоме в ММО Хюккеля.

3. Решить задачу

Заведующая кафедрой

Капустина А.А.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

«Дальневосточный федеральный университет»

Школа естественных наук

ООП 04.03.01-Химия

Дисциплина Строение вещества с основами квантовой химии и квантовой механики

Форма обучения очная

Семестр 5 2016 - 2017 учебного года

Реализующая кафедра Общей, неорганической и элементоорганической химии

Экзаменационный билет № 4

1. Молярная рефракция. Использование ее для установления строения молекул.

2. Колебательное движение двухатомной молекулы. Приближение гармонического

осциллятора. Система уровней гармонического осциллятора.

3. Решить задачу

Заведующая кафедрой

А.А. Капустина

II. Текущая аттестация студентов. Текущая аттестация студентов по дисциплине проводится в соответствии с локальными нормативными актами ДВФУ и является обязательной.

Примерный перечень оценочных средств (ОС)

I. Устный опрос

1. Собеседование (УО-1) (Средство контроля, организованное как специальная беседа преподавателя с обучающимся на темы, связанные с изучаемой дисциплиной, и рассчитанное на выяснение объема знаний обучающегося по определенному разделу, теме, проблеме и т.п.) - Вопросы по темам/разделам дисциплины.

Вопросы собеседований

Модуль 1. Основы квантовой химии и квантовой механики.

Раздел 1. Основные постулаты квантовой механики. Математический аппарат квантовой механики.

Тема 1. Постулаты квантовой механики. Функция состояния.

1. Сформулируйте постулат о состоянии квантовой системы. Что такое волновая функция? От чего она зависит?

2. Квантовое состояние системы описывается волновой функцией $\psi(q, t)$. Напишите условие нормировки этой волновой функции на единицу.

3. Почему волновые свойства частиц обнаружены в явлениях атомного масштаба? Можно ли в рамках квантовой теории описывать движения макротел?

4. Приведите пример эксперимента, показывающего невозможность классического описания движения микрочастицы.

5. Каким условиям должна удовлетворять волновая функция частицы?

Тема 2. Формализм квантовой механики. Операторы.

1. Какой физический смысл имеют стандартные условия: непрерывности, однозначности, ортогональности, нормированности ψ ?

2. Напишите условие ортонормированности функций.

3. Чем отличается плотность вероятности от вероятности? Какова вероятность найти частицу в точке x_0, y_0, z_0 ?

4. Пусть частица находится в состоянии ψ . Какова должна быть эта функция, чтобы некоторая физическая величина в результате измерения не давала разброса значений?

Тема 3. Уравнение Шредингера.

1. Какой физический смысл имеет величина E в уравнении Шредингера для стационарных состояний?

2. Для каких систем допустимо использование стационарного уравнения Шредингера? Приведите примеры.

3. Каковы границы применимости уравнения Шредингера.

Тема 4. Приближенные методы решения квантово-механических задач.

1. Точное решение уравнения Шредингера может быть получено лишь для весьма ограниченного круга задач. Как можно использовать существующие математические методы приближенного решения уравнений для задач квантовой химии?

2. Докажите вариационную теорему.

3. Вывод секулярного уравнения в вариационном методе Ритца.

Тема 5. Простейшие задачи квантовой механики.

1. Получить решение уравнения Шредингера для частицы в потенциальной яме.

2. Найти собственные значения энергии и собственные функции для частицы в трехмерном «потенциальном ящике».

3. Прохождение частицы сквозь потенциальный барьер.

4. Чем характеризуется величина туннельного эффекта?

5. Почему задачу о движении электрона в атоме водорода удастся решить точно, а для атома гелия это невозможно?

6. Рассчитайте первые три энергетических уровня \square -системы сопряженных полиенов в модели одноэлектронного приближения.

Тема 6. Волновая функция атома водорода.

1. Запишите наиболее общий вид волновой функции, описывающий электрон в поле протона. Почему угловая часть этой функции зависит от квантовых чисел l и m ? Почему радиальная часть данной функции зависит от n и l ?

2. Нарисуйте радиальные функции атома водорода $1s$, $2s$, $2p$, $3s$.

3. Нарисуйте радиальные функции распределения атома водорода $1s$, $2s$, $2p$.

4. Объясните возникновение спектральных серий Лаймана, Бальмера, Пашена.

5. В атоме водорода уровни энергии электрона при $n > 1$ вырождены по орбитальному квантовому числу l , а в многоэлектронных атомах это вырождение снимается. Почему?

6. Зная вид волновой функции атома водорода, получите следующие важные характеристики: среднее расстояние между ядром и электроном,

наиболее вероятное расстояние, зависимость вероятности нахождения электрона от расстояния до ядра (радиальная функция распределения).

Модуль 1. Основы квантовой химии и квантовой механики.

Раздел 2. Многоэлектронный атом; приближенные методы решения квантово-механических задач.

Тема 1. Многоэлектронный атом.

1. Что такое одноэлектронное приближение?
2. Что такое электронная конфигурация? Однократно- или двукратно-возбужденная электронная конфигурация?
3. В чем сущность метода Хартри? Запишите оператор потенциальной энергии i -го электрона в методе Хартри.
4. В чем смысл метода самосогласованного поля? Что понимается под самосогласованным полем?
5. Будет ли полная электронная энергия в методе Хартри равна сумме энергий, занятых орбиталей? Почему?
6. Гамильтониан многоэлектронного атома имеет более сложный вид за счет появления оператора межэлектронного взаимодействия. Какие проблемы возникают в связи с этим, и какие решения предложены в современных методах квантовой химии?

Тема 2. Метод Хартри-Фока.

1. Волновая функция в методе Хартри противоречит принципу Паули. Каким образом можно построить волновую функцию, удовлетворяющую принципу антисимметричности волновой функции фермионов?
2. Какой вид приобретают уравнения электронной энергии, если волновая функция представлена в виде определителя Слейтера?
3. Какое основное отличие заложено в метод Хартри-Фока по сравнению с методом Хартри?
4. Что такое остоновая энергия молекулы в методе Хартри-Фока?
5. Какие экспериментальные возможности существуют для проверки теоремы Купманса?

Тема 3. Электронная корреляция.

1. Что понимают под электронной корреляцией? Что такое дырка Ферми? Учитывает ли корреляцию метод Хартри-Фока? Какую?
2. Почему методы учета корреляционной энергии иногда называют пост-хартри-фовскими?
3. Расшифруйте и объясните аббревиатуры MP4, CISD, CCSDT.

4. В методе Хартри-Фока не учитывается скоррелированность движения электронов в каждый момент времени. Каким образом в современных методах квантовой химии компенсируется корреляционная энергия?

Тема 4. Теория функционала плотности.

1. Нахождение многоэлектронной волновой функции связано с серьезными вычислительными сложностями. Можно ли рассчитать параметры молекулярной системы, не зная явный вид волновой функции, а используя, например, электронную плотность?

2. Назовите обменный и корреляционный функционалы в составе B3LYP.

3. SVWN, PBE, BLYP, B3LYP. Какие из перечисленных функционалов относятся к градиент-корректированным, какие из них являются гибридными?

4. Что означает термин *ab initio*? Какие квантово-химические методы подходят под это определение?

Модуль 1. Основы квантовой химии и квантовой механики.

Раздел 3. Квантовая химия молекул и теория химической связи.

Тема 1. Гамильтониан молекулы.

1. Можно ли полную волновую функцию молекулы выразить в виде произведения электронной и ядерной функций?

2. Что называют орбиталью, спин-орбиталью, атомной орбиталью, молекулярной орбиталью?

3. Из чего складывается полная энергия молекулы в приближении Борна-Оппенгеймера? Запишите гамильтонианы электронного и ядерного взаимодействия.

Тема 2. Метод молекулярных орбиталей.

1. Пусть число базисных орбиталей - n . Оцените число интегралов, которые нужно вычислить для задания матриц уравнения Рутаана.

2. Объясните физический смысл величины интегралов перекрывания.

3. Получите уравнения Рутаана используя вариационный метод.

4. Какие преимущества и недостатки заключаются в способе представления МО как линейной комбинации АО?

Модуль 1. Основы квантовой химии и квантовой механики.

Раздел 4. Поверхность потенциальной энергии (ППЭ); пути и энергетика химической реакции.

Тема 1. Поверхность потенциальной энергии.

1. Какие подходы используются в квантовой химии для описания

динамических процессов в квантовой системе, например, для описания химической реакции?

2. Нарисуйте кривые аттрактивного и репульсивного взаимодействия двухатомной молекулы.

3. Какие типы критических точек выделяют на ППЭ?

4. Какие значения имеют диагональные элементы гессиана для каждого типа критических точек?

Тема 2. Колебания молекул.

1. Каким образом, используя методы квантовой механики и квантовой химии, можно рассчитать свойства молекул, связанные с их колебательной энергией.

2. Объясните понятия полной энергии молекулы, электронной энергии, энергии нулевых колебаний.

3. Как осуществляется переход к нормальным колебаниям?

Модуль 2. Строение вещества.

Раздел 1. Введение. Классические и квантово-механические теории строения молекул.

Тема 1. Теоретические основы учения о строении химических частиц.

Тема 2. Основы современной теории химического строения.

1. Значение работ Франкланда.

2. Взаимосвязь работ Кекуле, Купера и А.М. Бутлерова.

3. Что включает в себя в понятие «Молекулярные параметры»?

4. Энергия диссоциации и способы ее определения.

5. Объясните ход потенциальной кривой.

6. Методы определения межъядерного расстояния?

7. Сформулируйте основные постулаты квантовой механики.

8. В чем суть принципа неопределенности Гейзенберга.

9. Каким требованиям должна удовлетворять волновая функция.

10. Уравнение Шредингера для стационарного состояния.

Тема 3. Теория отталкивания электронных пар валентной оболочки.

1. Чем обуславливается конфигурация связей многовалентного атома (или иона)?

2. Назовите ориентации облаков \bar{e} -пар валентных орбиталей в пространстве в зависимости от их числа.

3. Как изменяется сила отталкивания \bar{e} -пар (E - неподеленная, X - поделенная) в валентной оболочке в ряду E-E → E-X → X-X? Вместо "→" поставьте знак ">" или "<".

4. Почему с увеличением числа неподеленных \bar{e} -пар уменьшается валентный угол в одготипных молекулах?

5. Почему неподеленная электронная пара занимает в пространстве больший объем?

6. Объясните и с помощью основных положений теории ОЭПВО правило полярности, согласно которому в структурах молекул AX_5 , AX_4E , AX_3E_2 , производных от тригональной бипирамиды, более электроотрицательные лиганды всегда занимают аксиальные положения, и аксиальные связи удлинены по сравнению с экваториальными?

Тема 4. Приближенные методы решения волнового уравнения.

1. По каким признакам классифицируют молекулярные орбитали?

2. Каков порядок расположения молекулярных орбиталей на энергетической шкале?

3. Записать волновые функции МО и построить энергетические диаграммы следующих молекул: HF, CO, CN \cdot .

4. Точечные группы симметрии молекул. Операции симметрии.

5. Правило группового умножения.

6. Представления и характеры представлений точечных групп. Приводимые (ПП) и неприводимые представления (НП).

7. Составление таблицы НП для группы симметрии C_{2v}

8. Классификация молекулярных орбиталей многоатомных молекул.

9. Построение волновых функций МО и энергетических диаграмм для многоатомных молекул (H_2O , NH_3 , CH_4).

10. Представление о делокализованных и локализованных МО, их использовании для описания одноэлектронных и коллективных свойств.

11. Что понимается под термином «делокализованная молекулярная орбиталь»?

12. Разберите строение молекулы CaH_2 по методу ММО.

Модуль 2. Строение вещества.

Раздел 2. Геометрия молекул. Энергетическая характеристика молекул.

Тема 1. Сохранение орбитальной симметрии в химических реакциях.

1. Сформулируйте принцип сохранения орбитальной симметрии.

2. Дайте определение согласованным, перициклическим реакциям. Приведите примеры.

3. Что такое супраповерхностное и антараповерхностное присоединение?

Примеры.

4. В чем заключается метод корреляционных диаграмм?

5. Рассмотрите с помощью корреляционных диаграмм реакцию

димеризации этилена по типу $\pi_s^2 + \pi_s^2$ и по типу $\pi_s^2 + \pi_a^2$. Какая из них разрешена, а какая запрещена по симметрии?

6. Рассмотрите с помощью корреляционных диаграмм реакцию диенового синтеза (реакция Дильса-Альдера) – присоединение олефинов к диенам. Докажите, что она разрешена по симметрии.

Тема 2. Метод МО Хюккеля (МОХ).

1. Перечислите основные положения метода МОХ.

2. Рассчитайте энергию π -МО, используя метод МОХ, для молекул аллила, бензола, циклобутадиена и др.

3. Запишите волновые функции π -МО выше перечисленных молекул.

4. Объясните особенности ароматических соединений, используя метод МОХ. Правило Хюккеля.

5. Рассчитайте электронную плотность, заряд на атомах, порядок связи в молекулах аллила, бензола, циклобутадиена.

6. Рассчитанные по методу МОХ, π -МО бутадиена имеют вид:

$$\Psi_1 = 0.372 x_1 + 0.602 x_2 + 0.602 x_3 + 0.372 x_4$$

$$\Psi_2 = 0.602 x_1 + 0.372 x_2 - 0.372 x_3 - 0.602 x_4$$

$$\Psi_3 = 0.602 x_1 - 0.372 x_2 - 0.372 x_3 + 0.602 x_4$$

$$\Psi_4 = 0.372 x_1 - 0.602 x_2 + 0.602 x_3 - 0.372 x_4 .$$

Учитывая, что электронами заняты только первые две π -МО, рассчитайте электронные плотности на 3-ем и 4-ом атомах углерода и порядок связи между ними.

7. Циклобутадиен в методе ММО Хюккеля. Объяснение устойчивости и реакционной способности молекулы.

Тема 3. Диаграммы Уолша.

1. В чем заключается подход Уолша к описанию и предсказанию геометрической структуры молекул?

2. Постройте диаграмму Уолша для молекул состава AH_2 . Определите с помощью данной диаграммы, какие из перечисленных молекул будут угловыми, а какие линейными: BH_2 , CH_2 , H_2O , NH_2^+ .

3. Постройте диаграмму Уолша для молекул состава AH_3 . Определите с помощью данной диаграммы, какие из перечисленных ниже молекул будут плоскими, а какие пирамидальными: BF_3 , AlCl_3 , NF_3 , SF_3^+ , SnCl_3

Модуль 2. Строение вещества.

Раздел 3. Электрические и магнитные свойства молекулярных систем и их использование для изучения строения молекул.

Тема 1. Магнитный момент. Магнитная восприимчивость.

Тема 2. Использование магнитных свойств при изучении строения

молекул.

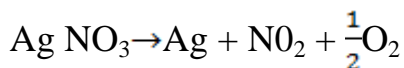
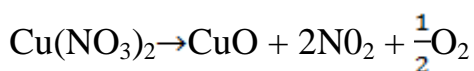
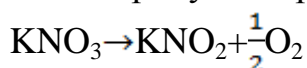
1. Чем обусловлены магнитные свойства вещества?
2. Какие вещества являются парамагнитными? В чем особенность парамагнетизма?
3. Диамагнетизм. Его особенности.
4. Магнитная восприимчивость и магнитные моменты.
5. Энергия молекулы в магнитном поле. Расщепление вырожденных уровней энергии.
6. Использование магнитных свойств при изучении строения молекул.
7. Спектральные методы, основанные на магнитных свойствах веществ.

Понятие об ЭПР- и ЯМР-методах.

Тема 3. Дипольный момент.

Тема 4. Поляризуемость молекул.

1. Дипольный момент. Физический смысл, методы определения.
2. Вычисление дипольного момента по аддитивной схеме.
3. Дипольный момент и симметрия молекул, полярные и неполярные молекулы.
4. Поляризуемость и ее зависимость от строения молекул; Эллипсоид поляризуемости;
5. Вычисление поляризуемости по аддитивной схеме;
6. Поляризационная теория;
7. Применение поляризационной теории для объяснения реакционной способности молекул.
8. Объяснить с точки зрения поляризационной теории почему получается различные продукты при термическом разложении нитратов:



Модуль 2. Строение вещества.

Раздел 4. Внутримолекулярное движение и электромагнитные спектры.

Тема 1. Вращательное движение.

Тема 2. Вращательные спектры.

1. В какой области электромагнитного спектра проявляется вращательное движение?
2. Назовите правила отбора.
3. Решите следующие задачи:

4. . Изучение ИК-вращательного спектра газообразного HF дает для вращательной постоянной значение $B = 41.14 \text{ см}^{-1}$. Рассчитать значение энергии вращения для состояний, отвечающих вращательным квантовым числам 1, 2, 3, 4, 5. Вычислить величину кванта энергии, возбуждающего переход молекулы с данного уровня на соседний.

5. Решить аналогичную задачу для HCl, если $B = 20.83 \text{ см}^{-1}$.

6. Решить аналогичную задачу для HBr, если $B = 16.70 \text{ см}^{-1}$.

7. Решить аналогичную задачу для HI, если $B = 12.84 \text{ см}^{-1}$.

Тема 3. Колебательное движение и колебательный спектр.

4. Нормальные колебания: число, тип, симметрия, энергия.

5. Колебательное движение (приближение гармонического осциллятора).

Силовая постоянная. Колебательное квантовое число. Уровни энергии гармонического осциллятора.

2. Колебательный спектр поглощения и испускания. Правила отбора.

3. Достоинства и недостатки модели гармонического осциллятора.

Тема 4. Молекула - ангармонический осциллятор.

Тема 5. Колебательные спектры комбинационного рассеяния.

Колебательные спектры многоатомных молекул.

1. Потенциал Морзе. Уровни энергии ангармонического осциллятора.

2. Правила отбора и спектр ангармонического осциллятора.

3. Определения молекулярных параметров из колебательно-вращательных спектров.

4. Что такое комбинационное рассеяние?

5. Условия, при которых нормальные колебания активны в ИК и КР спектрах. Приведите примеры.

6. В чем особенности колебательных спектров многоатомных молекул?

Модуль 2. Строение вещества.

Раздел 5. Комплексные соединения. Межмолекулярные взаимодействия. Строение конденсированных фаз.

Тема 1. Комплексные соединения.

1. Какие комплексы называются комплексами π -акцепторного типа? Их классификация.

2. Правило 18 электронов (правило Сиджвига). Примеры.

3. Рассмотрите образование связи в комплексе $[\text{Fe}(\text{CO})_9]$, используя метод валентных связей.

4. Запишите волновые функции МО σ -типа для комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$. Постройте энергетическую диаграмму.

5. Покажите образование π -МО того же комплекса.

6. Сущность теории кристаллического поля. Ее достоинства и недостатки.

Тема 2. Межмолекулярные взаимодействия.

1. Какие виды межмолекулярного взаимодействия существуют?
2. Какие виды межмолекулярного взаимодействия зависят от температуры?
3. Чем кривая межмолекулярного взаимодействия отличается от потенциальной кривой молекулы?
4. Что такое Ван - дер - ваальсовы молекулы? Условия их существования.
5. В чем сущность ион - молекулярного взаимодействия?

Тема 3. Агрегатное состояние вещества.

1. Дать характеристику кристаллического состояния вещества:

- Элементарные кристаллы;
- Кристаллы с ковалентной связью;
- Ионные кристаллы.

2. Природа водородной связи.

3. Аморфное, жидкое и газообразное состояние вещества.

4. Интерметаллиды. Состав. Строение.

5. Стекла. Состав. Строение.

II. Письменные работы

1. Тест (ПР-1) (Система стандартизированных заданий, позволяющая автоматизировать процедуру измерения уровня знаний и умений обучающегося) - Фонд тестовых заданий.

2. Контрольная работа (ПР-2) (Средство проверки умений применять полученные знания для решения задач определенного типа по теме или разделу) - Комплект контрольных заданий по вариантам.

Тестовые задания для текущей проверки

Модуль 2. Строение вещества.

Раздел 1. Введение. Классические и квантово-механические теории строения молекул.

Тема 3. Теория отталкивания электронных пар валентной оболочки.

Правильны ли ниже приведенные утверждения. Выберите ответ «да» или «нет».

1. Валентный угол в молекуле воды больше, чем в молекуле OF_2 .
2. Молекула BF_3 имеет пирамидальное строение.
3. Не поделённая электронная пара занимает в пространстве больший объём, чем поделённая.
4. Молекула CO_2 имеет угловое строение.
5. Валентные углы в молекулах NH_3 и NCl_3 одинаковые
6. Молекула COCl_2 имеет треугольное строение
7. Валентные углы OCCl и ClCCl в молекуле COCl_2 одинаковые.

8. Кратная связь занимает в пространстве больший объём, чем одинарная.
9. Валентные углы в молекуле PCl_3 больше, чем в молекуле CCl_4 .
10. Молекулы CO_2 и SO_2 имеют разное строение.

Модуль 2. Строение вещества.

Раздел 1. Введение. Классические и квантово-механические теории строения молекул.

Тема 4. Приближенные методы решения волнового уравнения.

Правильны ли ниже приведенные утверждения. Выберите ответ «да» или «нет».

1. Атомные орбитали, входящие в состав молекулярной орбитали должны быть одинаковой симметрии.
2. Атомные орбитали, входящие в состав молекулярной орбитали, должны быть разными по энергии.
3. Число молекулярных орбиталей не равно числу атомных, из которых они образовались.
4. На разрыхляющих орбиталях в молекуле кислорода есть неспаренные электроны, поэтому она парамагнитна.
5. Энергия разрыхляющей орбитали ниже, чем атомной.
6. Несвязывающая молекулярная орбиталь по энергии выше связывающей орбитали.
7. Делокализованные молекулярные орбитали молекулы воды являются трехцентровыми.
8. Атомные орбитали и образованные из них молекулярные орбитали относятся к разным неприводимым представлениям.
9. Из двух молекул с одинаковым порядком связи меньшую энергию диссоциации имеет та, у которой нет электронов на разрыхляющих орбиталях.
10. Делокализованные орбитали можно математически преобразовать в локализованные.

Контрольная работы (примеры)

Модуль 1. Квантовая химия и квантовая механика

Контрольная работа №1.

Вариант №1

1. Проверить линейность операторов \hat{Q} (возведение в квадрат), $\hat{D} = \frac{d}{dx}$, \hat{L}_y

2. Найти явный вид оператора

$$\left(\frac{d}{dx} + x\right)^3$$

3. Вычислить коммутатор $[\hat{L}_x, \hat{p}_z]$

Вариант №2

1. Проверить линейность операторов \hat{Q} (возведение в квадрат), $\hat{D} = \frac{d}{dy}$, \hat{p}_x

2. Найти явный вид оператора

$$\left(\frac{d}{dx} + \frac{1}{x}\right)^3$$

3. Вычислить коммутатор $[\hat{L}_x, \hat{z}]$

Контрольная работа №2.

Вариант №1

1. Доказать, что собственные значения эрмитова оператора являются вещественными числами.

2. Найти среднее значение импульса частицы в потенциальной яме шириной a с бесконечно высокими стенками.

3. Вычислить коммутатор $[\hat{p}_z, \hat{y}]$

Вариант №2

1. Доказать, что собственные функции, принадлежащие различным собственным значениям эрмитова оператора, взаимно ортогональны.

2. Найти среднее значение координаты частицы в потенциальной яме шириной a с бесконечно высокими стенками.

3. Вычислить коммутатор $[\hat{p}_y, \hat{y}]$

Контрольная работа №3

Вариант №1

1. Определить терм основного состояния атома Al (атомный номер 13)

2. Определить терм основного состояния атома Mn (атомный номер 25)
3. Определить, для какого атома терм основного состояния 3F_4

Вариант №2

1. Определить терм основного состояния атома F (атомный номер 9)
2. Определить терм основного состояния атома Sc (атомный номер 21)
3. Определить, для какого атома терм основного состояния ${}^4F_{9/2}$

Вариант №3

1. Определить терм основного состояния атома B (атомный номер 5)
2. Определить терм основного состояния атома Cu (атомный номер 29)
3. Определить, для какого атома терм основного состояния 5D_4

Вариант №4

1. Определить терм основного состояния атома Si (атомный номер 14)
2. Определить терм основного состояния атома S (атомный номер 16)
3. Определить, для какого атома терм основного состояния ${}^4F_{3/2}$

Модуль 2. Строение вещества.

Контрольная работа №1 (Теория Гиллеспи)

Вариант №1

1. Геометрическое строение $SOCl_2$, PCl_3 , $SnCl_2$.
2. Валентные углы в молекуле $COCl_2$ имеют значения $111,3^\circ$ и $124,3^\circ$.

Какое из этих значений относится к углу $ClCCl$, а какое к углу $OCCl$?

Вариант №2

1. Геометрическое строение IF_5 , $IO(OH)_3$, SOF_4 .
2. Сравнить углы XAX в молекулах PF_5 и ClF_3 .

Вариант №3

1. Геометрическое строение SF_4 , TeO_2 , C_2H_2 .
2. Сравнить углы XAX в молекулах PCl_3 и CCl_4 .

Вариант №4

1. Геометрическое строение $NOCl$, XeF_6 , $POCl_3$.
2. Даны молекулы PI_3 , PBr_3 , PCl_3 , PF_3 . Определить какое из указанных значений валентного угла относится к каждой из них: 102° ; $101,5^\circ$; $97,8^\circ$; $100,3^\circ$?

Вариант №5

1. Геометрическое строение $COCl_2$, PCl_5 , $SnCl_2$

2. Объясните почему угол HCH в молекуле C_2H_4 равен $116,8^{\circ}$, а угол HCC – 120° ?

Вариант №6

1. Геометрическое строение IF_5 , $IO(OH)_3$, SOF_4 .
2. Расположите в порядке возрастания валентного угла ХРХ молекулы POF_3 , $POBr_3$, $POCl_3$.

Вариант №7

1. Геометрическое строение SOF_4 , $(ICl_2)^-$, $COCl_2$
2. В какой молекуле валентный угол больше, в H_2O или OF_2 ?
Почему?

Вариант №8

1. Геометрическое строение SF_6 , $(ICl_4)^-$, $POCl_3$.
2. Сравните углы ХSХ в молекулах SCl_4 , SF_4 .

Вариант №9

1. Геометрическое строение $COCl_2$, SF_4 , $(BF_4)^-$
2. Сравнить углы ХАХ в молекулах SCl_6 , $BrCl_5$.

Контрольная работа №2 (Метод молекулярных орбиталей)

Вариант №1

1. Записать волновые функции МО и построить энергетическую диаграмму для молекул N_2 , CO (гетеронуклеарная схема), NH_3 .

Вариант №2

1. Записать волновые функции МО и построить энергетическую диаграмму для молекул O_2 , H_2O , HCl .

Вариант №3

1. Записать волновые функции МО и построить энергетическую диаграмму для молекул Cl_2 , CO (гомонуклеарная схема), PH_3 .

Вариант №4

1. Записать волновые функции МО и построить энергетическую диаграмму для молекул C_2 , SiO , H_2S .

Вариант №5

1. Записать волновые функции МО и построить энергетическую диаграмму для молекул NO , O_2 , NH_3 .

Вариант №6

1. Записать волновые функции МО и построить энергетическую диаграмму для молекул B_2 , H_2O , BeH_2 .

Вариант №7

1. Записать волновые функции МО и построить энергетическую диаграмму для молекул F_2 , HF (гетеронуклеарная схема), PH_3 .

Контрольная работа №3 (Метод Хюккеля)

Вариант №1

Молекулярные орбитали непердельного органического соединения:

$$\Psi_1 = \frac{1}{2} (P_{z1} + P_{z2} + P_{z3} + P_{z4}) \quad \downarrow \uparrow$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (P_{z1} - P_{z3}) \quad \uparrow$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (P_{z2} - P_{z4}) \quad \uparrow$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{2} (P_{z1} - P_{z2} + P_{z3} - P_{z4})$$

Определить: $P_{1,2}$; $P_{1,3}$; q_1 ; q_2 ; F_1 ; F_2

Вариант №2

Молекулярные орбитали непердельного органического соединения:

$$\Psi_1 = \frac{1}{2} (P_{z1} + P_{z2} + P_{z3} + P_{z4}) \quad \downarrow \uparrow$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (P_{z1} - P_{z3}) \quad \uparrow$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (P_{z2} - P_{z4}) \quad \uparrow$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{2} (P_{z1} - P_{z2} + P_{z3} - P_{z4})$$

Определить: $P_{2,3}$; $P_{2,4}$; q_3 ; q_4 ; F_3 ; F_4

Вариант №3

Молекулярные орбитали непердельного органического соединения:

$$\Psi_1 = \frac{1}{2} (P_{z1} + P_{z2} + P_{z3} + P_{z4}) \quad \downarrow \uparrow$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (P_{z1} - P_{z3}) \quad \uparrow$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (P_{z2} - P_{z4}) \quad \uparrow$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{2} (P_{z1} - P_{z2} + P_{z3} - P_{z4})$$

Определить: $P_{1,2}$; $P_{1,3}$; q_1 ; q_2 ; F_1 ; F_2

Вариант №4

Молекулярные орбитали непердельного органического соединения:

$$\Psi_1 = \frac{1}{2} (P_{z1} + P_{z2} + P_{z3} + P_{z4}) \quad \downarrow \uparrow$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (P_{z1} - P_{z3}) \quad \uparrow$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (P_{z2} - P_{z4}) \quad \uparrow$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{2} (P_{z1} - P_{z2} + P_{z3} - P_{z4})$$

Определить: $P_{2,3}$; $P_{2,4}$; q_3 ; q_4 ; F_3 ; F_4

Контрольная работа №4 (Электрические и магнитные свойства)

Вариант №1

1. Рассчитать дипольный момент 1,2- дихлорбензола, если $\mu(\text{C-Cl}) = 1,59 \text{ Д}$ ($\cos 60^\circ = 0,5$)

2. Какие из указанных молекул полярны, а какие нет: SO_2 , NH_3 , H_2O ?

Ответ поясните.

3. Рассчитать среднюю поляризуемость молекулы $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$.

Вариант №2

1. Рассчитать дипольный момент 1,3- дибромбензола, если $\mu(\text{C-Br}) = 1,57 \text{ Д}$ ($\cos 120^\circ = -0,5$).

2. Какие из указанных молекул полярны, а какие нет: BF_3 , Cl_2CO , CH_4 ?

Ответ поясните.

3. Рассчитать среднюю поляризуемость молекулы

$\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$.

Вариант №3

1. Рассчитать дипольный момент 1-хлор,2-бромбензола, $\mu(\text{CCl}) = 1,59 \text{ Д}$, $\mu(\text{C-Br}) = 1,57 \text{ Д}$, ($\cos 60^\circ = 0,5$)

2. Какие из указанных молекул полярны, а какие нет: NOCl , C_2H_2 , CCl_4 ?

Ответ поясните.

3. Рассчитать среднюю поляризуемость молекулы $\text{CH}_3\text{-CH}_3$.

Вариант №4

1. Рассчитать дипольный момент 1-трифторметил-3- хлорбензола, если $\mu(\text{C-Cl}) = 1,59 \text{ Д}$, $\mu(\text{C-F}) = 2,54 \text{ Д}$ ($\cos 120^\circ = -0,5$)

2. Какие из указанных молекул полярны, а какие нет: HCN , AlCl_3 , H_2S ?

Ответ поясните.

3. Рассчитать среднюю поляризуемость молекулы

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$.

Контрольная работа №5 (Внутримолекулярное движение и электромагнитный спектр)

Вариант №1

1. Вращательная постоянная молекулы HF $B = 41,14 \text{ см}^{-1}$.

Рассчитать энергию вращения для основного состояния и межъядерное расстояние.

2. Основная полоса в колебательном спектре поглощения HCl лежит при $3,46 \cdot 10^{-4}$. Найти значение фактора ангармоничности и основную частоту колебаний молекулы.

Вариант №2

1. Вращательная постоянная молекулы HCl $B=20,83 \text{ см}^{-1}$.

Рассчитать энергию вращения для основного состояния и межъядерное расстояние.

2. Основная полоса в колебательном спектре поглощения CO лежит при $4,67 \cdot 10^{-4} \text{ см}$, вторая при $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ см}$. Найти значение фактора ангармоничности и основную частоту колебаний молекулы.

Вариант №3

1. Вращательная постоянная молекулы HBr равна $16,7 \text{ см}^{-1}$

Рассчитать энергию вращения для состояния, отвечающего квантовому числу $J=1$ и межъядерное расстояние.

2. Граница между сгущением колебательных полос и областью непрерывного спектра поглощения лежит для хлора при 4785 Å^0 . Рассчитать энергию диссоциации Cl_2 .

Вариант №4

1. Вращательная постоянная молекулы HI равна $12,84 \text{ см}^{-1}$.

Рассчитать энергию вращения для состояния, отвечающего квантовому числу $J=2$ и межъядерное расстояние.

2. Граница между сгущением колебательных полос и областью непрерывного спектра поглощения лежит для брома при $\lambda=5107 \text{ Å}^0$. Рассчитать энергию диссоциации этой молекулы.

Вариант №5

1. Во вращательном спектре молекулы HCl полоса, отвечающая квантовому числу $J=6$ находится при $68,95 \cdot 10^{-4} \text{ см}$.

Определить межъядерное расстояние молекулы.

2. Граница полосатого и непрерывного спектров молекулы I_2 лежит при 4995 Å^0 . Определить энергию диссоциации этой молекулы.

Критерии оценки знаний умений и навыков при текущей проверке

I. Оценка устных ответов:

Отметка "Отлично"

1. Дан полный и правильный ответ на основе изученных теорий.
2. Материал понят и изучен.
3. Материал изложен в определенной логической последовательности, литературным языком.
4. Ответ самостоятельный.

Отметка "Хорошо"

- 1, 2, 3, 4 – аналогично отметке "Отлично".
5. Допущены 2-3 несущественные ошибки, исправленные по требованию учителя, наблюдалась "шероховатость" в изложении материала.

Отметка "Удовлетворительно"

1. Учебный материал, в основном, изложен полно, но при этом допущены 1-2 существенные ошибки (например, неумение применять законы и теории к объяснению новых фактов).

2. Ответ неполный, хотя и соответствует требуемой глубине, построен несвязно.

Отметка "Неудовлетворительно"

1. Незнание или непонимание большей или наиболее существенной части учебного материала.

2. Допущены существенные ошибки, которые не исправляются после уточняющих вопросов, материал изложен несвязно.

II. Оценка умения решать задачи:

Отметка "Отлично"

1. В решении и объяснении нет ошибок.
2. Ход решения рациональный.
3. Если необходимо, решение произведено несколькими способами.
4. Допущены ошибки по невнимательности (оговорки, описки).

Отметка "Хорошо"

1. Существенных ошибок нет.
2. Допущены 1-2 несущественные ошибки или неполное объяснение, или использование 1 способа при заданных нескольких.

Отметка "Удовлетворительно"

1. Допущено не более одной существенной ошибки, записи неполны, неточности.
2. Решение выполнено с ошибками в математических расчетах.

Отметка "Неудовлетворительно"

1. Решение осуществлено только с помощью учителя.
2. Допущены существенные ошибки.
3. Решение и объяснение построены не верно.

III. Оценка письменных работ:

Критерии те же. Из оценок за каждый вопрос выводится средняя итоговая оценка за письменную работу.

Примеры теста для проверки сформированности компетенций:

ОПК-3

1. Сравнить валентные углы ХАХ в молекулах PCl_3 и CCl_4 .
 - а. Валентный угол больше в молекуле PCl_3
 - б. Валентный угол больше в молекуле CCl_4 .
 - в. Валентные углы в этих молекулах одинаковые
 - г. Сравнить валентные углы в этих молекулах нельзя

2. Волновая функция должна удовлетворять следующим требованиям:

- а. Быть однозначной, конечной и непрерывной
- б. Быть однозначной
- в. Быть конечной
- г. Быть непрерывной

3. Расположите в порядке возрастания валентного угла XPX молекулы POF_3 , $POBr_3$, $POCl_3$.

- а. POF_3 , $POBr_3$, $POCl_3$.
- б. $POBr_3$, $POCl_3$, POF_3
- в. POF_3 , $POCl_3$, $POBr_3$
- г. $POCl_3$, POF_3 , $POBr_3$

4. Метод МО Хюккеля не применим

- а. к предельным органическим молекулам
- б. к непредельным органическим молекулам
- в. применим к любым органическим молекулам

ПК-3

1. Какие из указанных молекул полярны: $NOCl$, C_2H_2 , CCl_4 ?

- а. $NOCl$
- б. $NOCl$, CCl_4
- в. CCl_4
- г. C_2H_2 , CCl_4

2. Правильны ли ниже приведенные утверждения

- 1. Атомные орбитали, входящие в состав молекулярной орбитали, должны быть разными по энергии.
- 2. Несвязывающая молекулярная орбиталь по энергии выше связывающей орбитали.
- 3. Делокализованные молекулярные орбитали молекулы воды являются трехцентровыми.

- а. Верны 1 и 2.
- б. Верны 1 и 3.
- в. Верны 2 и 3
- г. Верны все.

3. Какие из указанных молекул полярны: HCN , $AlCl_3$, H_2S ?

- а. HCN , H_2S
- б. HCN , $AlCl_3$
- в. $AlCl_3$, H_2S
- г. все полярны

4. Правильны ли ниже приведенные утверждения

- 1. Атомные орбитали, входящие в состав молекулярной орбитали должны быть одинаковой симметрии.
 - 2. Число молекулярных орбиталей равно числу атомных, из которых они образовались
 - 3. Энергия разрыхляющей орбитали ниже, чем атомной.
- а. Верны 1 и 2.

- б. Верны 1 и 3.
- в. Верны 2 и 3
- г. Верны все.



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Дальневосточный федеральный университет»
(ДВФУ)

ШКОЛА ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
по дисциплине «Строение вещества с основами квантовой химии и
квантовой механики»
Направление подготовки 04.03.01 Химия
профиль/ «Фундаментальная химия»
Форма подготовки очная

Владивосток
2015

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ РФ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ
ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ПРИКЛАДНОЙ ЭКОЛОГИИ

А.А. Капустина

**МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ
К СЕМИНАРСКИМ ЗАНЯТИЯМ
ПО КУРСУ "СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА"**

Владивосток
Издательство Дальневосточного университета
2007

УДК 543.547

Рецензент:

Методическое пособие предназначено для студентов 3 курса химического факультета при их подготовке к семинарским занятиям по курсу "Строение вещества". Содержит в сжатом виде материал по основным разделам курса, а также образцы решенных задач, контрольные вопросы и задания.

Методическое пособие подготовлено кафедрой неорганической и элементоорганической химии ДВГУ.

Печатается по решению учебно-методического совета ДВГУ.

Составитель: А.А. Капустина

Занятие № 1

1. Теория отталкивания электронных пар валентной оболочки [1-3]

Данная теория сформирована Гиллеспи на основании огромного экспериментального материала, обобщенного Сиджвигом и Пауэллом.

Представления теории ОЭПВО исключительно полезны и достаточно надежны для объяснения структурных характеристик молекул и ионов, образованных непреходными элементами.

Основные положения теории:

1. Конфигурация связей многовалентного атома (или иона) обусловливается исключительно числом \bar{e} -пар в его валентной оболочке.

2. Ориентация облаков \bar{e} -пар валентных орбиталей определяется максимальным отталкиванием заполняющих их электронов.

Электронные пары испытывают не только электростатическое отталкивание, но и отталкивание в силу действия принципа Паули, поэтому выражение для сил отталкивания имеет вид:

$$F \sim \frac{1}{r^n},$$

где r - расстояние между "центрами тяжести" облаков электронных пар, $n \rightarrow \infty$.

Задача поиска расположения центров облаков \bar{e} -пар, расталкивающихся в соответствии о законом (I), при равных для всех пар величинах r эквивалента задаче размещения нескольких частиц на поверхности сферы при их максимальном удалении друг от друга. Эта задача решается строго для числа частиц (q) от 2 до 12 и дает следующий результат:

Конфигурация

линейная

равносторонний треугольник

тетраэдр

тригональная бипирамида

октаэдр

октаэдр с дополнительной вершиной

квадратная антипризма

тригональная призма с тремя дополнительными вершин

квадратная актипризма о двумя дополнительными вершинами

0

икосаэдр без одной вершины

1

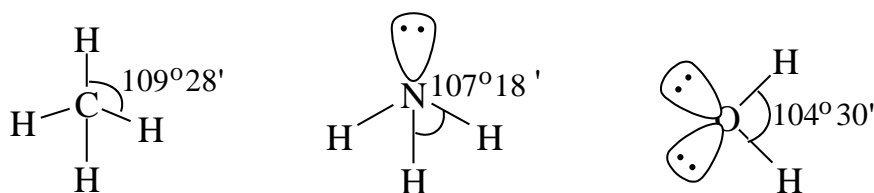
икосаэдр

2

В число q входят \bar{e} -пары как на связывающих МО, так и несвязывающих, то есть поделенные и неподеленные электронные пары. Гиллеспи ввел для поделенных \bar{e} -пар обозначение X , а для неподеленных - E . Тогда формулу молекулы, образованной многовалентным атомом, можно записать как $A X_n E_m$, где A - центральный многовалентный атом, n - число поделенных \bar{e} -пар, а m - число неподеленных \bar{e} -пар в валентной оболочке атома. Сумма $(n + m) = q$ определяет геометрическое строение молекулы.

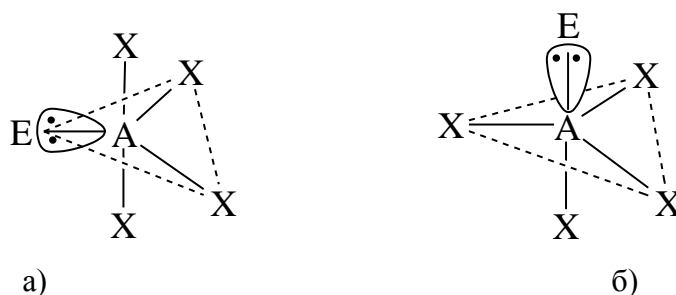
3. Неподеленная \bar{e} -пара занимает больший объем, чем \bar{e} -пара, участвующая в образовании ординарной связи.

Это допущение вытекает из таких простых аргументов, как то, что неподеленная \bar{e} -пара находится в поле только одного положительного атомного остова и, следовательно, более диффузна, чем связывающая \bar{e} -пара, испытывающая сжатие полем зарядов двух атомных остовов. Отсюда следует вывод, что в серии однотипных молекул (то есть содержащих равное число \bar{e} -пар в валентной оболочке центрального атома) неподеленная \bar{e} -пара, заменяя связывающую электронную пару, стремится занять большее пространство вокруг атома. Это уменьшает валентные углы между связями, например, в ряду:



Важное следствие, что в молекулах, геометрическая форма которых производится от структуры тригональной бипирамиды, неподеленные электронные пары всегда занимают экваториальное положение (рис. а). При экваториальном положении неподеленной (E) \bar{e} -пары только два невыгодных $E-X$ взаимодействия \bar{e} -пар, когда их оси составляют угол EAX 90° и отталкивание минимально.

При аксиальном расположении неподеленной \bar{e} -пары таких невыгодных $E-X$ взаимодействий три (рис. б).



4. Объем \bar{e} -пары, участвующей в образовании связи, уменьшается с увеличением электроотрицательности лиганда.

Более электроотрицательный лиганд сильнее притягивает общее \bar{e} -облако связывающей пары, что можно представить как дополнительное сжатие этого облака. Данная электронная пара более удалена от центрального атома. Валентные углы, составляемые связями центрального атома с наиболее

электроотрицательными лигандами, имеют наименьшее значение. Например, в молекуле NH_3 угол H-N-H равен 107° , а в молекуле NF_3 угол F-N-F равен 102° .

5. Электронные пары кратных связей эквивалентны ординарной связи, но занимают в пространстве больший объем.

То есть электроны π -связей при определении геометрия молекул не учитываются. Обычно размер \bar{e} -облака двойной связи принимают равным размеру орбитали неподеленной электронной пары.

Из-за большого объема \bar{e} -пар кратных связей валентные углы в таких молекулах отличаются от валентных углов в молекулах с ординарными связями. Например, из-за большого размера электронного облака кратной связи угол X-C-X в молекулах типа $\text{X}_2\text{C}=\text{CH}_2$ всегда меньше 120° , и тем меньше, чем больше электроотрицательность атома X. Угол X-C-S , наоборот, больше 120° .

II. Недостатки теории ОЭПВО

Теория Гиллеспи:

1) не применима к описанию строения d-элементов, так как наличие d-электронов приводит к отклонению от сферической симметрии расположения электронов остова.

2) не учитывает природу лиганда.

3) не учитывает тип орбиталей электронных пар.

Последние два недостатка не позволяют учесть отдельные тонкие различия в однотипных молекулах.

Примеры использования теории ОЭПВО для определения геометрического строения и объяснения структурных характеристик молекул:

Пример 1. Установите геометрическое строение молекулы SCl_4 .

Решение:

А) Определяем сумму электронов в валентной оболочке атома серы: электронная конфигурация атома серы $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$, на внешнем уровне 6 электронов. Каждый из атомов хлора поставляет в валентную оболочку атома серы по одному электрону. Отсюда:

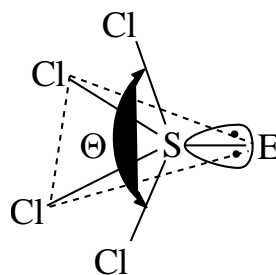
$$\Sigma \bar{e} = 6\bar{e} + 4\bar{e} = 10\bar{e}.$$

Б) Определяем сумму поделенных (n) и неподеленных (m) \bar{e} -пар (она равна суммарному числу электронов, деленному на два):

$$n + m = \frac{10}{2} = 5.$$

В) Определяем расположение \bar{e} -пар в пространстве.

$n+m=5$ - тригональная бипирамида; $n=4$, $m=1$ (число n равно числу σ -связей в молекуле). Неподеленная \bar{e} -пара занимает в пространстве больше места, поэтому будет располагаться в том направлении, которое энергетически более выгодно. В случае тригональной бипирамиды – это экваториальное направление. То есть молекулу SCl_4 можно изобразить так:



Угол $\Theta < 180^\circ$, так как одно из направлений занято неподеленной \bar{e} -парой, а это приводит к искажению бипирамиды.

Пример 2. Установите геометрическое строение молекулы POCl_3 .

Решение:

А) Находим сумму электронов в валентной оболочке атома фосфора. На внешнем уровне в атоме фосфора $5\bar{e}$ ($\text{P } 3s^2 3p^3$). Атом кислорода, как валентный, поставляет в валентную оболочку атома фосфора два электрона, а каждый атом хлора - по одному электрону. Отсюда:

$$\Sigma \bar{e} = 5\bar{e} + 2\bar{e} + 3\bar{e} = 10\bar{e}.$$

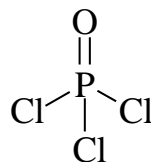
Б) Определяем сумму поделенных (n) и неподеленных (m) \bar{e} -пар, учитывая, что кратная связь равноценна одинарной (то есть исключаем π -связи):

$$n + m = \frac{10}{2} - 1 = 4.$$

В рассматриваемой молекуле одна π -связь, поэтому вычитаем из получившегося при делении числа единицу.

В) Определяем геометрическое строение молекулы.

$n + m = 4$ - тетраэдр, $n = 4$, $m = 0$. Таким образом, строение следующее:



Из-за большого размера \bar{e} -облака двойной связи угол ClPCl меньше угла в правильном тетраэдре.

Пример 3. В какой из молекул H_2O или Cl_2O угол между связями O-X будет меньше? Почему?

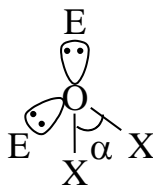
Решение:

Общая формула рассматриваемых молекул OX_2E_2 , так как

$\Sigma \bar{e} = 6\bar{e} + 2\bar{e} = 8\bar{e}$, где $6\bar{e}$ от атомов O , а $2\bar{e}$ от атомов X .

$$n + m = \frac{8}{2} = 4, \quad n = 2, \quad m = 2.$$

Электронные пары располагаются в форме тетраэдра:



Неподеленные \bar{e} -пары, занимая в пространстве больший объем, приводят к уменьшению угла α по сравнению с углом в правильном тетраэдре. Угол будет тем меньше, чем больше электроотрицательность атома X. Электроотрицательность атома хлора больше электроотрицательности атома водорода.

Таким образом, угол между связями O–Cl в молекуле Cl_2O меньше, чем угол между связями O–H в молекуле H_2O .

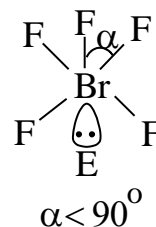
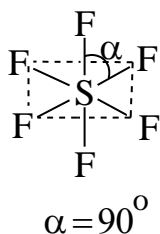
Пример 4. Сравните углы XAX в молекулах SF_6 и BrF_5 .

Решение:

Общее число электронов в валентных оболочках центрального атома в этих молекулах одинаковое и равно 12, $n + m = 6$. Однако соотношение между m и n разное:

SF_6 : $n = 6$, $m = 0$, то есть формула AF_6E_0 - неподеленных электронных пар нет, геометрическое строение - правильный октаэдр.

BrF_5 : $n = 5$, $m = 1$, то есть формула AF_5E . Наличие неподеленной электронной пары приводит к уменьшению аксиально-экваториального угла FBrF в молекуле BrF_5 по сравнению с аналогичным углом FSF в молекуле SF_6 .



Пример 5. Расположите в порядке возрастания валентного угла X SX молекулы SOF_4 , SOCl_4 .

Решение:

Обе молекулы имеют одинаковое строение тригональной бипирамиды, обе содержат кратную связь $\text{S}=\text{O}$ (в экваториальной плоскости), которая занимает большой объем и приводит к уменьшению аксиального угла X SX. Это уменьшение больше в молекуле SOF_4 , так как атом F более электроотрицателен, чем атом Cl, электроотрицательность фтора 13.62, электроотрицательность хлора 8,41.

Ответ: SOCl_4 SOF_4

увеличение аксиального валентного угла X SX.

Контрольные вопросы и задания

1. Чем обуславливается конфигурация связей многовалентного атома (или иона)?

2. Назовите ориентации облаков \bar{e} -пар валентных орбиталей в пространстве в зависимости от их числа.

3. Как изменяется сила отталкивания \bar{e} -пар (E - неподеленная, X - поделенная) в валентной оболочке в ряду E-E \rightarrow E-X \rightarrow X-X? Вместо " \rightarrow " поставьте знак ">" или "<".

4. Почему с увеличением числа неподеленных \bar{e} -пар уменьшается валентный угол а одготипных молекулах?

5. Почему неподеленная электронная пара занимает а пространстве больший объем?

6. Объясните и помощью основных положений теории ОЭПВО правило полярности, согласно которому в структурах молекул AX₅, AX₄E, AX₃E₂, производных от тригональной бипирамиды, более электроотрицательные лиганды всегда занимают аксиальные положения, и аксиальные связи удлинены по сравнению с экваториальными?

7. Определите геометрическое строение молекул: а) PCl₃, SnCl₂, IF₅, ClF₃, [ICl₂]⁻, [ICl₄]⁻, SCl₄ ; б) BeCl₂, BCl₃, CH₄, PCl₅, SCl₆, XeF₆ ; в) COCl₂, SOF₄, TeO₂, HNO₂, H₂SO₄, SO₂F₂, IOF₅ ; г) SF₃N, CH \equiv CH

8. Сравните углы XAX в молекулах PF₅ и ClF₃. В какой из этих молекул он больше и почему?

9. Даны молекулы PI₃, PBr₃, PCl₃, PF₃. Определите, какое из указанных ниже значений валентного угла относится к каждой из этих молекул: 102°; 101,5°; 97,8°; 100,3°?

10. Сопоставьте значения валентных углов CPC, CPF (экваториальная плоскость), FPF в молекуле (CH₃)₂PF₃.

11. Сравните углы XAX в молекулах PCl₃ и CCl₄. В какой молекуле он больше?

12. Угол HCH в молекуле H₂C=CH₂ равен 116.8°, а угол HCC - 122°. Объясните данный факт.

13. Валентные углы в молекуле Cl₂CO имеют значение 111.3° и 124.3°. Определите, какое из этих значений относится к углу ClCCl и какое к углу OCCl.

14. Расположите в порядке возрастания валентного угла XPX молекулы POF₃, POCl₃, POBr₃.

15. Угол ONO в ионах [NO₂]⁺ и [NO₂]⁻ соответственно 180° и 115°. Объясните данный факт.

16. В какой молекуле валентный угол больше: в H₂O или OF₂?

Занятие № 2

Метод молекулярных орбиталей (МО). Двухатомные молекулы [2, 4]

В методе МО полная волновая функция молекулы строится из функций, описывающих поведение отдельных электронов в поле, создаваемом остальными электронами и всеми атомными ядрами, которые образуют молекулярный остов.

Подобно атомным орбиталям, МО представляет собой одноэлектронную функцию (то есть зависящую явно от координат только одного электрона), которая включает пространственную и спиновую компоненты – спин-орбиталь.

Каждая МО характеризуется своим значением энергии, и в соответствии с принципом построения все электроны молекулы располагаются попарно (одной пространственной функции отвечают две спиновые) на МО, заполняя их в порядке повышения энергии.

Из различных приближений, которые можно применить для построения МО, наилучшим (хотя и не единственно возможным) является приближение линейных комбинаций атомных орбиталей (МО ЛКАО). В этом приближении каждая МО записывается в виде линейной комбинации атомных орбиталей (АО) атомов, образующих молекулу.

Для того, чтобы атомные орбитали входили в МО с большим вкладом, необходимо выполнение следующих условий:

- 1) энергии, соответствующие АО, должны быть сравнимы по величине;
- 2) АО должны иметь отличное от нуля перекрывание, то есть они должны обладать одинаковыми свойствами симметрии.

МО гомонуклеарных двухатомных молекул

Для гомоядерной двухатомной молекулы, составленной из элементов второго периода, ограничивая базис валентными 1s-, 2s- и 2p-орбиталями, МО в форме ЛКАО можно записать в виде:

$$\varphi = C_1 1s_a + C_2 1s_b + C_3 2s_a + C_4 2s_b + C_5 2p_{xa} + C_6 2p_{xb} + C_7 2p_{ya} + C_8 2p_{yb} + C_9 2p_{za} + C_{10} 2p_{zb},$$

где а и в – обозначения ядер.

Если принять межъядерную ось за ось x, тогда, учитывая требование одинаковой симметрии АО, можно сказать, что s-АО могут комбинироваться с s- и p_x-функциями, но не с p_y-, p_z-АО.

Так, например, для основного состояния молекулы Li₂ в результате расчета по методу Рутаана получают следующие МО (в порядке возрастания энергии):

$$\varphi_1 = 0.7048 (1s_a + 1s_b) + 0.0095 (2s_a + 2s_b) + 0.0003 (2p_{xa} + 2p_{xb})$$

$$\varphi_2 = 0.7054 (1s_a - 1s_b) + 0.0209 (2s_a - 2s_b) + 0.0032 (2p_{xa} + 2p_{xb})$$

$$\varphi_3 = -0.1440 (1s_a + 1s_b) + 0.5298 (2s_a + 2s_b) + 0.1144 (2p_{xa} + 2p_{xb}).$$

Легко заметить, что сходные АО комбинируются и дают наибольший вклад в МО. Это позволяет, не проводя точных расчетов, рассмотреть основные качественные закономерности электронного строения двухатомных молекул первого и второго периодов: H_2 , He, Be_2 , B_2 и т.д. и их ионов.

Молекулярные орбитали, симметричные относительно отражения в плоскости молекулы, называют σ -орбиталями, антисимметричные – π -орбиталями.

Если энергия МО ниже, чем исходных атомных, она является связывающей, а если выше, чем АО, то разрыхляющей молекулярной орбиталью (*). На связывающей МО электронная плотность увеличивается по сравнению с АО, а на разрыхляющей – уменьшается.

МО, не меняющие знак при инверсии относительно центра симметрии, называются четными (gerade) и обозначаются индексом "g". МО, меняющие знак при инверсии в центре симметрии, характеризуются индексом "u" – нечетная (ungerade).

Молекулярная орбиталь определяется также типом АО, из которых она построена. Например, запись σ_{1s} означает, что данная МО σ -типа построена из 1s-АО.

Квантовомеханические расчеты совместно с данными молекулярной спектроскопии дают следующий порядок МО для молекул, построенных из атомов первого и второго периодов:

$$\sigma_g 1s < \sigma_u^* 1s < \sigma_g 2s < \sigma_u^* 2s < \pi_{zu} 2p = \pi_{yu} 2p < \sigma_{xg} 2p < \pi_{zg}^* 2p = \pi_{yg}^* 2p < \sigma_{xu}^* 2p \quad (I)$$

Орбитали $\sigma_{xg} 2p$ и вырожденные $\pi_{z(y)u} 2p$ имеют близкие энергии и могут меняться местами в зависимости от конкретной молекулы.

Ряд (I) характерен для молекул, образованных атомами, легче азота.

МО гетеронуклеарных двухатомных молекул

Для двухатомных молекул, состоящих из различных атомов (гетероядерные молекулы), МО несимметричны. В связывающих МО коэффициенты при АО более электроотрицательного атома больше. Для разрыхляющих МО вклад более электроотрицательного атома меньше. В гетеронуклеарных молекулах могут быть еще несвязывающие МО, энергия которых практически не отличается от энергии АО.

Рассмотрим молекулу **HF**. Электронная конфигурация атомов: H $1s^1$; F $1s^2 2s^2 2p^5$. 1s- и 2s-орбитали фтора значительно отличаются по энергии от 1s-орбитали водорода, поэтому, при качественном рассмотрении, можно считать, что они сохраняют несвязывающий характер:

$$1s(F) = 1\sigma^{\text{нecв.}}; \quad 2s(F) = 2\sigma^{\text{нecв.}}$$

2p-орбитали фтора близки по энергии с 1s-орбиталью водорода. Если принять межъядерную ось за ось x, то с 1s-орбиталью водорода будет комбинироваться 2p_x-орбиталь фтора:

$$3\sigma^{\text{св.}} = 1s(\text{H}) + 2p_x(\text{F}); \quad 4\sigma^* = 1s(\text{H}) - 2p_x(\text{F}).$$

2p_y- и 2p_z-орбитали фтора отличаются от 1s-орбитали водорода по симметрии, поэтому образуют две вырожденные несвязывающие орбитали π-типа:

$$1\pi^{\text{несв.}} = 2p_y(\text{F}); \quad 1\pi^{\text{несв.}} = 2p_z(\text{F}).$$

При классификации МО обычно не указывают АО, из которых они образованы, а сохраняют только тип (σ, π ...) МО и ее порядковый номер внутри данного типа.

Количественный расчет молекулы HF показывает, что в образовании орбиталей 1σ и 2σ вносят вклад и другие атомные орбитали, однако он незначителен и при качественном рассмотрении может не учитываться:

$$1\sigma = 0.997 (1s \text{ F}) + 0.013 (2s \text{ F}) + 0.002 (2p_x \text{ F}) - 0.031 (1s \text{ H})$$

$$2\sigma = 0.955 (2s \text{ F}) - 0.24 (1s \text{ F}) + 0.110 (2p_x \text{ F}) + 0.160 (1s \text{ H}).$$

Контрольные вопросы и задания

1. Основные идеи метода МО.
2. Рассчитать энергию МО молекулярного иона H₂⁺, используя вариационный метод.
3. Найти волновые функции МО молекулярного иона H₂⁺.
4. Используя метод МО, показать, какая геометрическая конфигурация иона H₃⁺ более устойчива, линейная или треугольная.
5. Записать волновые функции МО и построить энергетические диаграммы следующих молекул: O₂, Cl₂, N₂, CO, CN⁻.
6. Сравнить устойчивость и длину связей в молекулах N₂, N₂⁺ и N₂⁻, используя метод МО.

Занятие № 3

Метод молекулярных орбиталей. Многоатомные молекулы.

Использование симметрии для построения молекулярных орбиталей [2-6]

Молекулярные орбитали (МО) многоатомных молекул являются многоцентровыми, охватывающими всю молекулу. Такие орбитали называются делокализованными. Как и в случае двухатомных молекул, МО трехатомных молекул получаются линейной комбинацией атомных орбиталей. Атомные орбитали (АО), входящие в состав МО, должны быть близкими по энергии, иметь одинаковую симметрию, перекрываться в должной степени.

Число МО равно числу АО, из которых они образовались.

Рассмотрим линейные и угловые трехатомные молекулы.

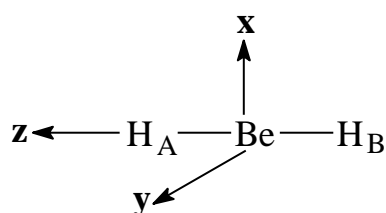
I. Линейные молекулы

МО линейных молекул классифицируют на σ -, π -, δ -орбитали, как и в случае двухатомной молекулы. Для молекул, имеющих центр симметрии, МО подразделяются еще на четные (g), не меняющие знака при отражении в центре симметрии, и нечетные (u), меняющие знак при этой операции.

Рассмотрим молекулу **BeH₂**.

1. *Выбираем систему координат.*

Примем ось симметрии молекулы (линию, соединяющую все три атома) за ось z.



2. *Выбираем базис.*

Электронные конфигурации атомов:

H $1s^1$

Be $1s^2 2s^2 2p^0$.

Орбиталь 1s бериллия сохраняет свой атомный характер, так как отличается значительно по энергии от остальных АО. В качестве базиса используем 1s-орбитали атомов H и 2s- и 2p-орбитали атома Be (по энергетическим соображениям) – всего 6 атомных орбиталей.

3. *Образование молекулярных орбиталей.*

Сначала строим групповые орбитали из 1s-АО водорода (S_A и S_B). Они принадлежат к той же группе симметрии, что и сама молекула, и имеют вид:

$$\sigma_g = 1s_A + 1s_B$$

$$\sigma_u = 1s_A - 1s_B.$$

Эти групповые орбитали будут комбинироваться с теми АО бериллия, которые совпадают с ними по симметрии.

А) $\sigma_g = 1s_A + 1s_B$ совпадает по симметрии с 2s-орбиталью атома Be (рис. 1):

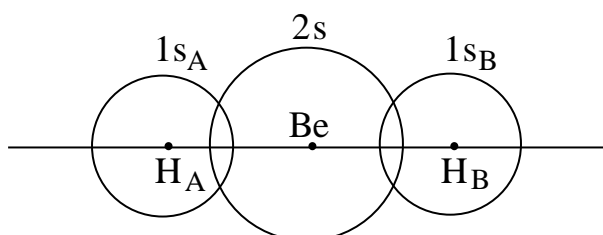


Рис. 1. Схема линейной комбинации АО при образовании $\sigma_S^{cb.}$ -МО

В результате их линейной комбинации получаются две молекулярные орбитали σ -типа (связывающая и разрыхляющая):

$$\Psi_1(\sigma_S^{cb.}) = C_1 2s + C_2(1s_A + 1s_B)$$

$$\Psi_2(\sigma_S^*) = C_3 2s - C_4(1s_A + 1s_B).$$

Б) $\sigma_u = 1s_A - 1s_B$ совпадает по симметрии с $2p_x$ -орбиталью (рис. 2):

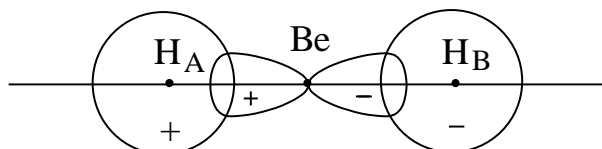


Рис. 2. Схема линейной комбинации АО при образовании $\sigma_Z^{cb.}$ -МО

Их линейная комбинация дает еще две орбитали:

$$\Psi_3(\sigma_Z^{cb.}) = C_5 2p_z + C_6(1s_A - 1s_B)$$

$$\Psi_4(\sigma_Z^*) = C_7 2p_z - C_8(1s_A - 1s_B).$$

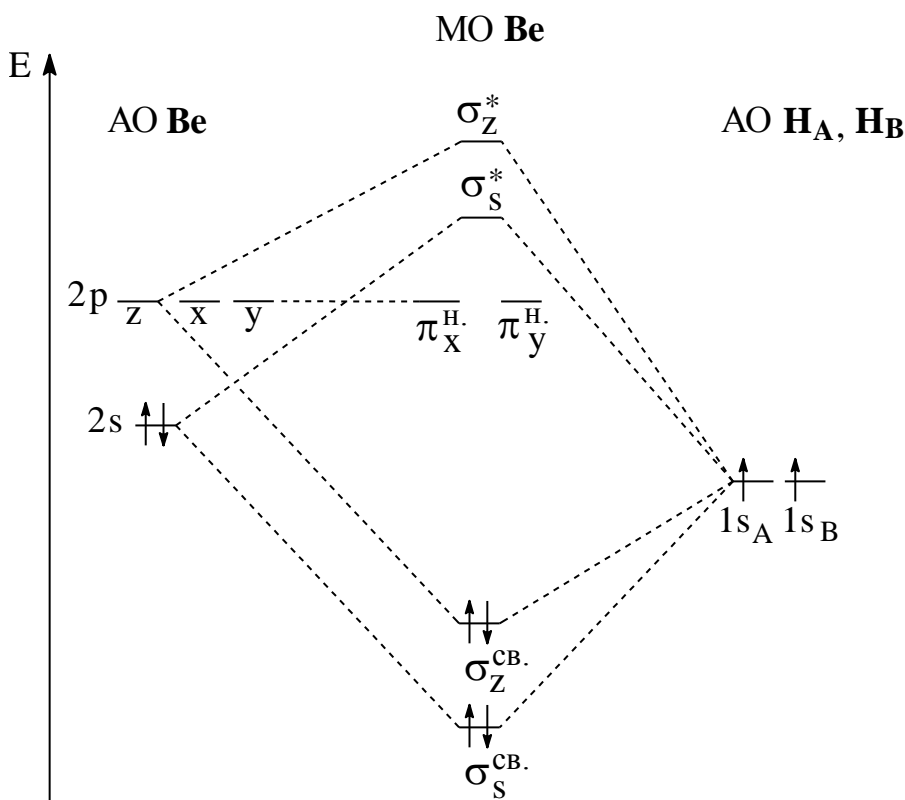
В) Орбитали $2p_x$ и $2p_y$ атома Ве не совпадают по симметрии с групповыми орбиталями атомов водорода, поэтому не комбинируются с ними.

В линейной молекуле они являются несвязывающими орбиталями π -типа:

$$2p_x - \pi_x^{ncb.}; \quad 2p_y - \pi_y^{ncb.}.$$

Таким образом, из шести атомных орбиталей получено шесть молекулярных орбиталей: две связывающих, две разрыхляющих, две несвязывающих.

4. Строим схему энергетических уровней МО молекулы BeH_2 :



Вследствие различия в электроотрицательности $1s$ -уровни водорода

расположены ниже 2s- и 2p-уровней атома Be. Связывающие МО устойчивее АО, а разрыхляющие менее устойчивы, чем АО (как и в случае двухатомных молекул). Уровень энергии несвязывающих орбиталей $\pi_x^{\text{несв.}}$ и $\pi_y^{\text{несв.}}$ не отличается от соответствующих атомных орбиталей.

Четыре электрона размещаются на связывающих орбиталях. Электронная конфигурация молекулы BeH_2 : $(\sigma_s^{\text{св.}})^2 (\sigma_z^{\text{св.}})^2$.

В качестве второго примера линейной трехатомной молекулы рассмотрим молекулу CO_2 , имеющую π -связи.

1. Как и в предыдущем примере, начнем с выбора системы координат.

Пусть атомы С и О лежат на оси z . Для атомов кислорода строим локальную систему координат, причем, принимаем, что ось z у каждого из этих атомов направлена к атому углерода (рис. 3):

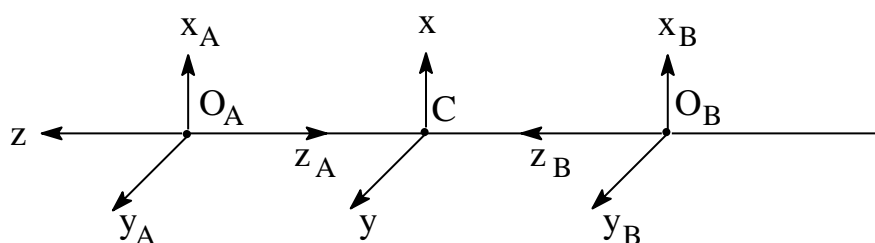


Рис. 3. Система координат молекулы CO_2

2. Выбор базиса.

Электронные конфигурации атомов:



1s-орбитали атомов рассматривать не будем, так как в образовании связи они не участвуют.

В качестве базиса используем 2s-, 2p-орбитали атома углерода и 2p-орбитали атомов кислорода. 2s-орбитали атомов кислорода сохраняют атомный характер, для простоты учитывать их не будем. Всего взято 10 атомных орбиталей.

3. Образование молекулярных орбиталей.

1. Как и в предыдущем случае, строим первоначально групповые орбитали σ -типа атомов кислорода, принадлежащие к той же группе симметрии, что и молекула CO_2 . Это будут:

$$\sigma_g = 2p_{zA} + 2p_{zB}$$

$$\sigma_u = 2p_{zA} - 1p_{zB}$$

Эти групповые орбитали будут комбинироваться с теми АО углерода, которые совпадают с ними по симметрии.

А) σ_g совпадает по симметрии с $2s$ -орбиталью атома углерода:

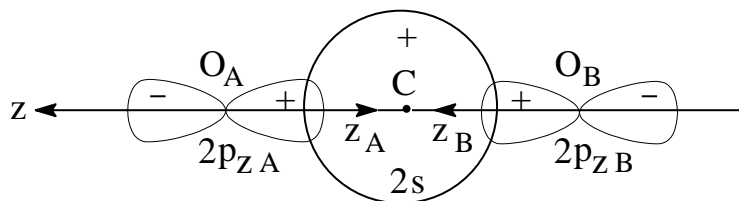


Рис. 4. Схема линейной комбинации АО при образовании σ_s^{cb} -МО молекулы CO_2

При их линейной комбинации (рис. 4) получаются две МО - связывающая и разрыхляющая:

$$\Psi_1(\sigma_s^{cb}) = C_1 2s + C_2(2p_{zA} + 2p_{zB})$$

$$\Psi_2(\sigma_s^*) = C_3 2s - C_4(2p_{zA} + 2p_{zB}).$$

Б) σ_u совпадает по симметрии с $2p_z$ -орбиталью атома углерода.

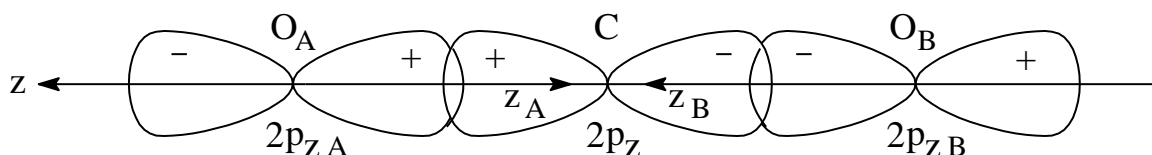


Рис.5. Схема образования σ_z^{cb} -МО молекулы CO_2

Образуются следующие МО:

$$\Psi_3(\sigma_z^{cb}) = C_5 2p_z + C_6(2p_{zA} - 2p_{zB})$$

$$\Psi_4(\sigma_z^*) = C_7 2p_z - C_8(2p_{zA} - 2p_{zB}).$$

Все МО σ -типа получены.

2. Прежде, чем строить МО π -типа, образуем групповые орбитали атомов кислорода π -типа. Это будут:

$$\pi_x = 2p_{xA} + 2p_{xB}$$

$$\pi_y = 2p_{yA} + 2p_{yB}$$

$$\pi_x^* = 2p_{xA} - 2p_{xB}$$

$$\pi_y^* = 2p_{yA} - 2p_{yB}.$$

Приступим к образованию π -МО.

А) π_x и $2p_x$ -орбиталь атома углерода:

$$\Psi_5(\pi_x^{cb}) = C_9 2p_x + C_{10}(2p_{xA} + 2p_{xB})$$

$$\Psi_6(\pi_x^*) = C_{11} 2p_x - C_{12}(2p_{xA} + 2p_{xB}).$$

Б) π_y -атомов кислорода и $2p_y$ -атома С:

$$\Psi_7(\pi_y^{cb}) = C_9 2p_y + C_{10}(2p_{yA} + 2p_{yB})$$

$$\Psi_8(\pi_y^*) = C_{11} 2p_y - C_{12}(2p_{yA} + 2p_{yB}).$$

В) Групповые орбитали атомов кислорода π_x^* и π_y^* не имеют сходных по симметрии среди АО атома углерода, поэтому являются несвязывающими:

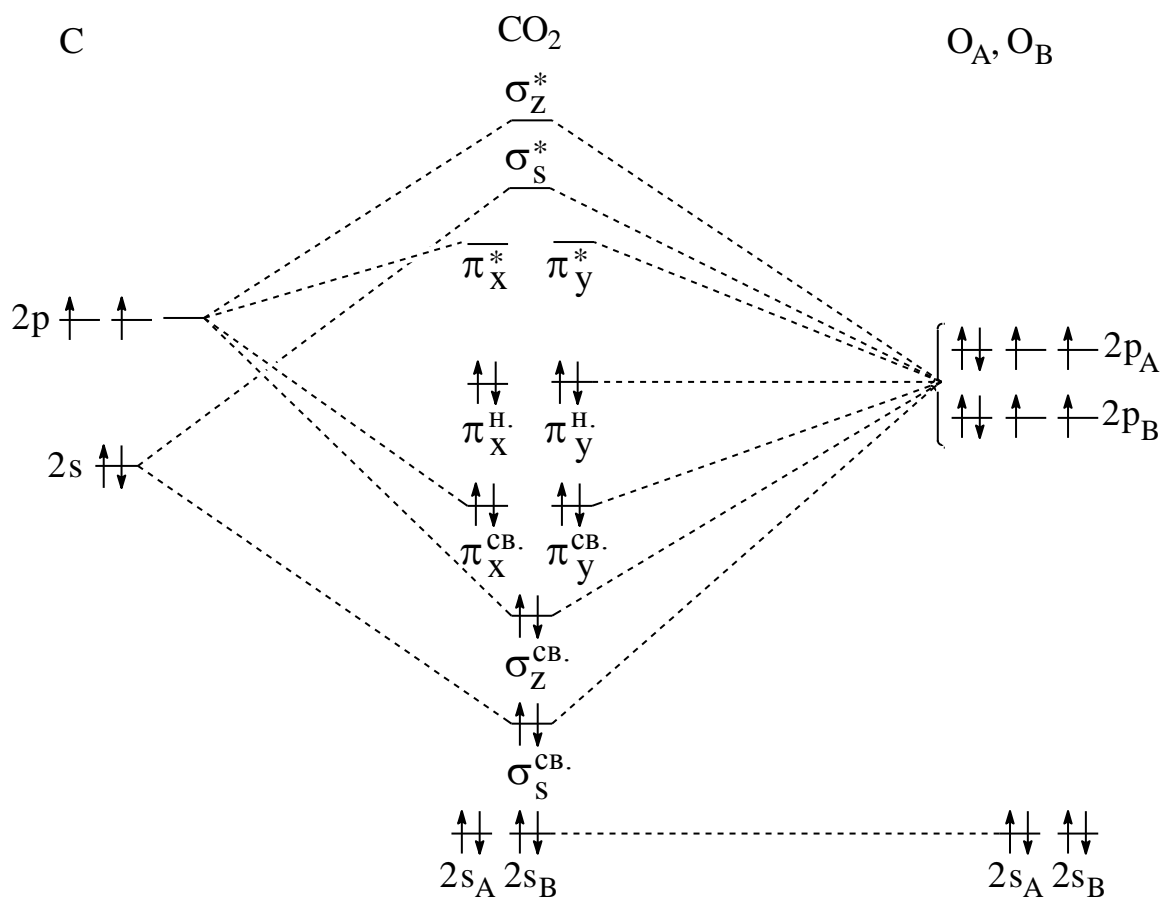
$$\Psi_9(\pi_x^{ncsb}) = 2p_{xA} - 2p_{xB}$$

$$\Psi_{10}(\pi_y^{ncsb}) = 2p_{yA} - 2p_{yB}.$$

Таким образом, из 10 атомных орбиталей получено 10 молекулярных

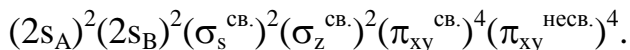
орбиталей.

4. Построение энергетической диаграммы молекулы CO₂:



Атомные орбитали кислорода располагаются ниже аналогичных атомных орбиталей углерода, так как кислород более электроотрицательный элемент. Связывающие МО устойчивее АО, причем, σ^{CB}-МО дают больший выигрыш в энергии, чем π^{CB}-МО. Разрыхляющие МО выше АО. Несвязывающие МО не отличаются по энергии от АО. На молекулярных орбиталях располагаются 16 валентных электронов: 4 электрона от атомов углерода и 12 электронов от двух атомов кислорода.

Основное состояние молекулы CO₂:



В этом состоянии 4 электрона находятся на σ^{CB}-орбиталях и 4 электрона — на π^{CB}-орбиталях. Таким образом, в молекуле CO₂ имеются две σ- и две π-связи.

II. Угловые молекулы

Для нелинейных многоатомных молекул классификация МО ведется по отношению к операциям симметрии, характерным для данной конфигурации молекулы: А - симметричные типы орбиталей, В - антисимметричные.

Молекула H₂O.

1. Как и в случае линейных молекул, введем систему координат.

Кроме того, изобразим те элементы симметрии, которые относятся к

точечной группе симметрии C_{2v} (к этой группе симметрии относится молекула H_2O).

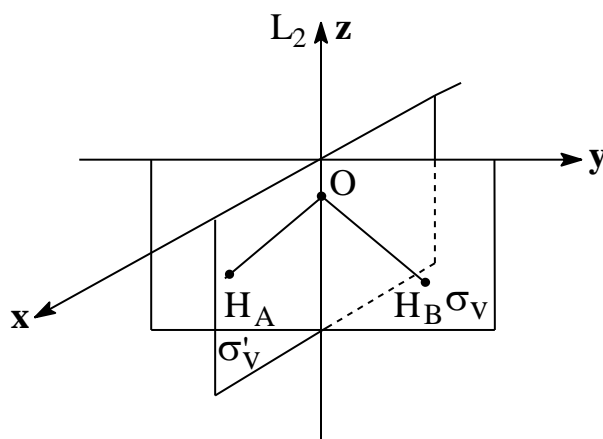


Рис. 6. Система координат молекулы H_2O

Пусть молекула H_2O лежит в плоскости σ_v , проходящей через оси y и z . Перпендикулярно этой плоскости, через оси x и z проходит еще одна плоскость симметрии σ'_v . Ось симметрии 2-го порядка L_2 совпадает с осью координат z . Кроме указанных элементов симметрии, есть еще элемент тождественного преобразования (идентичности - I), при котором с фигурой ничего не происходит.

Для того, чтобы облегчить выбор АО и групповых орбиталей, одинаковых по симметрии, составим таблицу, в которой "+1" будет означать, что волновая функция орбитали не меняет знак при операции симметрии, а "-1" - меняет.

Операции симметрии	I	L_2	σ'_v	σ_v	АО атома O	Комбинации АО атомов H
a_1	1	1	1	1	s, p_z	$S_A + S_B$
a_2	1	1	-1	-1	-	-
b_1	1	-1	1	-1	p_x	-
b_2	1	-1	-1	1	p_y	$S_A - S_B$

Орбитали, находящиеся в данной таблице в одной строчке, имеют одинаковую симметрию. Они могут комбинироваться, образуя молекулярные орбитали той же симметрии:

a_1 - симметричные по отношению ко всем операциям; b_1 и b_2 - антисимметричные по отношению к повороту вокруг оси L_2 (b_1 антисимметрична также к отражению в плоскости σ_v ; b_2 - в плоскости σ'_v).

2. Выбор базиса.

Электронные конфигурации атомов:

O $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$

H_A $1s_A$

H_B $1s_B$.

Всего взято 6 атомных орбиталей.

Орбиталь $1s$ атома кислорода значительно отличается по энергии от остальных АО, поэтому сохраняет атомный характер. Обозначаем ее $1a_1$.

3. Образование молекулярных орбиталей.

А) $2s, 2p_z, (1s_A + 1s_B)$ - групповая орбиталь атомов водорода.

$$\Psi_{1,2}(\sigma_s^{cb,*}) = C_{1,3}2s \pm C_{2,3}(1s_A + 1s_B)$$

$$\Psi_{3,4}(\sigma_z^{cb,*}) = C_{5,7}2p_z \pm C_{6,8}(1s_A + 1s_B).$$

В образовании этих четырех МО принимала участие одна и та же групповая орбиталь атомов водорода, кроме того, исходные $2s$ - и $2p_z$ -АО атома кислорода близки по энергии. Все это приводит к тому, что образующиеся МО взаимодействуют, давая три σ -МО sp -типа: σ_{sp}^{cb} , $\sigma_{sp}^{нecb}$, σ_{sp}^* . Получающиеся три молекулярные орбитали обозначают символом a_1 , в соответствии с их симметрией (см. табл.). Перед символом ставится цифра, указывающая на их энергетическую последовательность:

$$\sigma_{sp}^{cb} \quad - \quad 2a_1$$

$$\sigma_{sp}^{нecb} \quad - \quad 3a_1$$

$$\sigma_{sp}^* \quad - \quad 4a_1.$$

Нумерация начинается с цифры 2, так как $1a_1$ - это орбиталь $1s$ атома кислорода, которая, как выше сказано, сохраняет атомный характер.

Б) $2p_y$ -атома кислорода, групповая орбиталь $(1s_A - 1s_B)$ атомов водорода:

$$\Psi_{5,6}(\sigma_y^{cb,*}) = C_{9,11}2p_y \pm C_{10,12}(1s_A - 1s_B).$$

Эти две σ -МО в соответствии с симметрией образуют как $1B_2$, так и $2B_2$:

$$\sigma_y^{cb} \quad - \quad 1b_2$$

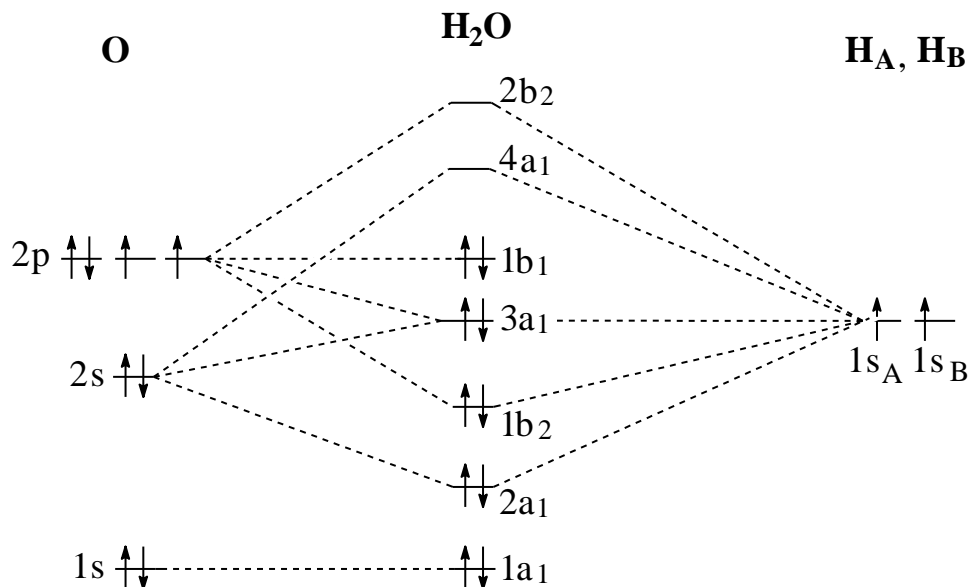
$$\sigma_y^* \quad - \quad 2b_2.$$

В) АО атома кислорода p_x не имеет сходных себе по симметрии АО, поэтому является в молекуле H_2O несвязывающей МО π -типа:

$2p_x - 1b_1$ - несвязывающая МО.

Таким образом, из шести АО получено шесть МО, на которых будут располагаться 8 электронов: 6 электронов от атома кислорода и 2 электрона от двух атомов водорода (при учете $1s$ АО атома кислорода, МО - семь, а электронов - 10).

4. Построение энергетической диаграммы.



Электронная конфигурация молекулы H_2O :

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_1)^2(3a_1)^2(1b_1)^2.$$

В молекуле H_2O электронами заполнены две связывающих ($2a_1$, $1b_2$) и три несвязывающих ($1a_1$, $3a_1$, $1b_1$) орбитали.

Символы a_1 , a_2 , b_1 , b_2 – это символы неприводимых представлений (НП). НП – это числа или матрицы, которые показывают, как преобразуется функция при действии тех или иных элементов симметрии. Доля старых функций в новых называется характером представления. Так, для группы C_{2v} неприводимыми представлениями являются наборы чисел "+1", указанные в таблице.

В качестве угловой трехатомной молекулы с π -связями рассмотрим молекулу NO_2 .

1. Выбор системы координат.

Совместим начало координат с атомом азота, а атомы кислорода расположим в плоскости симметрично относительно оси x .

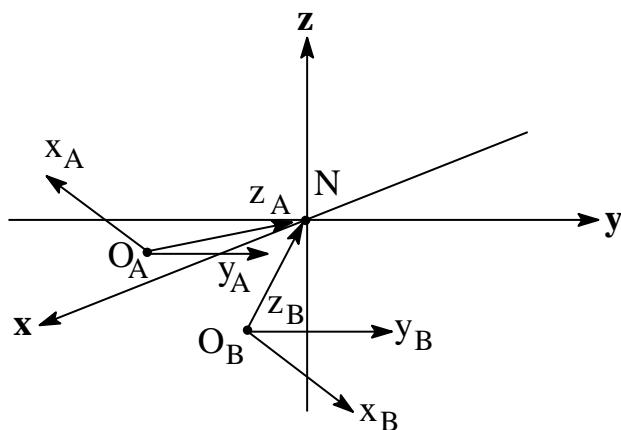


Рис. 7. Система координат молекулы NO_2

Для атомов кислорода строим локальную систему координат. Принимаем,

что ось z для них направлена к атому азота, u_A и u_B параллельны оси y .

2. Выбор базиса.

В качестве базиса будем брать валентные $2s$ - и $2p$ -орбитали атома азота и $2p$ -орбитали атома кислорода. Всего 10 атомных орбиталей.

3. Образование молекулярных орбиталей.

Классифицировать будем по типу перекрывания, то есть на σ - и π -МО.

1. Строим групповые орбитали σ -типа атомов кислорода. Это будут:

$$\sigma_g = 2p_{zA} + 2p_{zB}$$

$$\sigma_u = 2p_{zA} - 2p_{zB}.$$

А) σ_g -групповая орбиталь имеет ту же симметрию, что $2s$ - и $2p$ -орбитали атома азота. Линейной комбинацией получаются МО (нормировочные множители опустим):

$$\Psi_1(\sigma_s^{cb.}) = 2s + (2p_{zA} + 2p_{zB})$$

$$\Psi_2(\sigma_s^*) = 2s - (2p_{zA} + 2p_{zB})$$

$$\Psi_2'(\sigma_x^{cb.}) = 2p_x + (2p_{zA} + 2p_{zB})$$

$$\Psi_3(\sigma_x^*) = 2p_x - (2p_{zA} + 2p_{zB}).$$

Из-за значительной близости в энергии волновые функции Ψ_2 и Ψ_2' образуют новую молекулярную орбиталь несвязывающего типа, которую обозначают $\Psi_x^{несв.}$, хотя она имеет "примесь" орбитали σ_s . Таким образом, получается три МО: $\sigma_s^{cb.}$, $\sigma_x^{несв.}$, σ_x^* .

Б) σ_u комбинируется с орбиталью $2p_z$ атома азота:

$$\Psi_4 = 2p_z + (2p_{zA} - 2p_{zB})$$

$$\Psi_5 = 2p_z - (2p_{zA} - 2p_{zB}).$$

Энергия пяти полученных МО σ -типа возрастает в последовательности: $\sigma_s^{cb.}$, $\sigma_z^{cb.}$, $\sigma_x^{несв.}$, σ_z^* , σ_x^* .

2. Групповые орбитали атомов кислорода π -типа:

$$\Psi_1(\pi_1) = 2p_{yA} + 2p_{yB}$$

$$\Psi_2(\pi_2) = 2p_{yA} - 2p_{yB}.$$

А) Первая из этих групповых орбиталей перекрывается с $2p_y$ -орбиталью атома азота (и совпадает с ней по симметрии). При их комбинации получаются две орбитали π -типа:

$$\Psi_6 = (\pi_y^{cb.}) = 2p_y + (2p_{yA} + 2p_{yB})$$

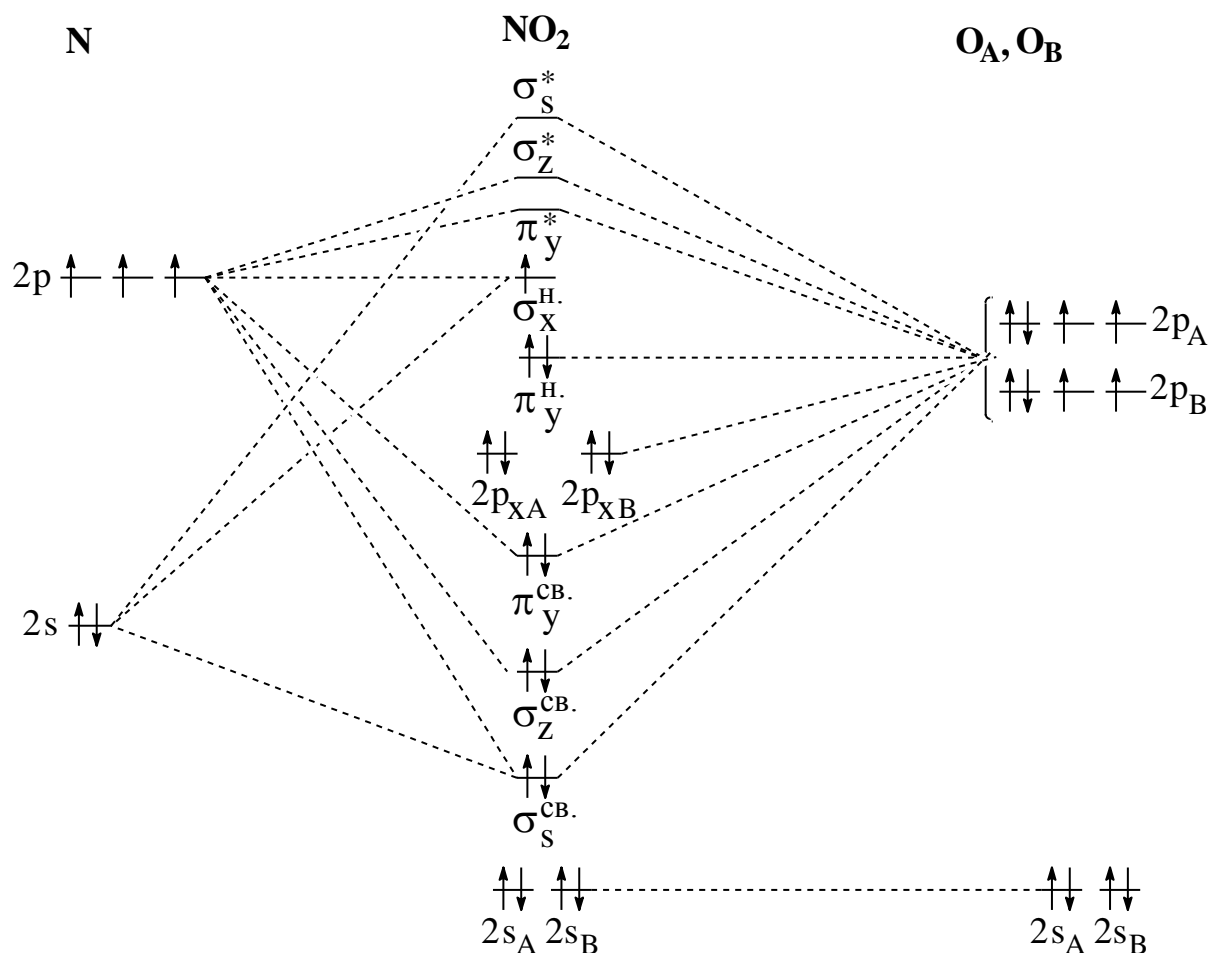
$$\Psi_7 = (\pi_y^*) = 2p_y - (2p_{yA} + 2p_{yB}).$$

Б) Оставшаяся групповая орбиталь π -типа является несвязывающей:

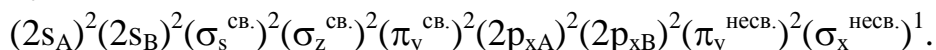
$$\Psi_8(\pi_y^{несв.}) = \Psi_2(\pi_2) = 2p_{yA} - 2p_{yB}.$$

В) $2p_x$ -орбитали обоих атомов кислорода не совпадают по симметрии и не перекрываются с другими АО, поэтому сохраняют свой атомный характер.

4. Построение энергетической диаграммы молекулы NO_2 .



В молекуле NO₂ 17 валентных электронов: 5 электронов азота и по шесть электронов от каждого из атомов кислорода (здесь учтены и 2s-атомные орбитали атомов кислорода). Электронная конфигурация основного состояния молекулы NO₂:



Электронная конфигурация отвечает формальному наличию одной π- и двух σ-связей. Благодаря наличию одного неспаренного электрона на σ_x^{H.}-МО молекула NO₂ парамагнитна.

На основании рассмотренных примеров можно вывести следующий алгоритм разбора трехатомной молекулы по методу МО:

1. Выбор системы координат:

- Если молекула линейная, одна из осей должна совпадать с межъядерной осью.

- Если молекула угловая, одна из осей должна делить угол пополам.

- В угловых молекулах с π-связью строится локальная система координат для концевых атомов, причем одна из локальных осей координат должна быть направлена к центральному атому.

2. Выбор базиса.

У концевых атомов, если это р-электроны, валентные s-орбитали (для простоты), как правило, опускаются.

3. *Образование молекулярных орбиталей* начинают с образования групповых орбиталей концевых атомов, которые затем комбинируют со сходными по энергии и симметрии АО центрального атома. При этом учитывают условие их обязательного перекрывания.

4. *Построение энергетической диаграммы молекулы* и запись ее электронной конфигурации.

Контрольные вопросы и задания

1. Сформулируйте основные положения метода МО.
2. Какими свойствами должны обладать атомные орбитали, участвующие в образовании МО?
3. Что понимается под термином "делокализованная" МО?
4. Разберите линейную молекулу CaH_2 по методу МО.
5. Рассмотрите характер связей в линейной молекуле CS_2 с помощью метода МО.
6. Опишите электронное строение следующих угловых молекул (МО):
а) H_2S ; б) O_3 ; в) SCl_2 ; г) Cl_2O ; д) OF_2 .
7. Как метод МО объясняет магнитные свойства угловых молекул ClO_2 и иона ClO_2^+ ?
8. Возможно ли (с точки зрения ММО) существование линейного иона NO_2^+ ?

Занятие № 4

Метод Хюккеля (МОХ).

Применение его к непредельным органическим соединениям [2]

Метод МОХ – простейший расчетный качественный метод квантовой химии. В этом методе σ - и π -молекулярные орбитали рассматриваются как взаимно-независимые. Особое внимание уделяется π -орбиталям, являющимся внешними, определяющими реакционную способность молекулы.

В методе МОХ основные интегралы H_{ij} не вычисляются точно, а рассматриваются как параметры, обозначаемые $H_{ii} = \alpha$; $H_{ij} = \beta$.

Здесь α - кулоновский интеграл, достаточно хорошей оценкой которого является потенциал ионизации электрона, находящегося на АО изолированного атома.

β - обменный интеграл, который принимают, равным нулю, если атомы i и j не являются соседними.

Вековой определитель имеет вид $|H_{ij} - ES| = 0$. Полная энергия молекулы

есть сумма энергий орбиталей с учетом их заполненности:

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i ,$$

где n_i - число заполнения МО электронами ($n_i = 2, 1$ или 0).

Электронные плотности заряда, порядки связей, индекс свободной валентности

При описании результатов расчета волновых функций отдельных молекул и в целях сопоставления их с экспериментальными характеристиками оказывается полезным ввести ряд понятий, определяемых значениями коэффициентов АО в МО и энергиями последних.

Электронная плотность. Полная электронная плотность (q), создаваемая π -электронами сопряженной молекулы, равна в приближении МОХ:

$$q_j = \sum_i n_i C_{ij}^2 ,$$

где n_i - число электронов на i -ой МО;

C_{ij} - нормировочный множитель перед j -тым атомом в составе i -ой МО.

Заряд атома (z) определяется выражением:

$$z = 1 - q.$$

Порядок связи (P) вычисляется по формуле:

$$P_{rs} = \sum_i n_i \cdot C_{ri} \cdot C_{si} , \quad P_{rs} = \varepsilon n_i \cdot C_{ri} \cdot C_{si} ,$$

где n_i - число электронов на i -ой МО;

C_{ri} и C_{si} - нормировочные множители в i -ой МО перед атомными орбиталями тех атомов (r и s), порядок связи между которыми определяют.

Поскольку по данной формуле определяют порядок лишь π -связи, для определения общего порядка связи его следует суммировать с порядком σ -связи, принимаемым в МОХ равным единице.

Индекс свободной валентности (F):

$$F = 4.732 - \sum P.$$

Индекс свободной валентности, больше единицы, характерен для радикалов. Чем больше индекс свободной валентности атома в ненасыщенном соединении, тем более вероятно протекание реакции присоединения по этому атому.

Контрольные вопросы и задания

1. Перечислите основные положения метода МОХ.
2. Рассчитайте энергию π -МО, используя метод МОХ, для молекул аллила, бензола, циклобутадиена и др.
3. Запишите волновые функции π -МО выше перечисленных молекул.
4. Объясните особенности ароматических соединений, используя метод

МОХ. Правило Хюккеля.

5. Рассчитайте электронную плотность, заряд на атомах, порядок связи в молекулах аллила, бензола, циклобутадиена.

6. Рассчитанные по методу МОХ, π -МО бутадиена имеют вид:

$$\Psi_1 = 0.372 x_1 + 0.602 x_2 + 0.602 x_3 + 0.372 x_4$$

$$\Psi_2 = 0.602 x_1 + 0.372 x_2 - 0.372 x_3 - 0.602 x_4$$

$$\Psi_3 = 0.602 x_1 - 0.372 x_2 - 0.372 x_3 + 0.602 x_4$$

$$\Psi_4 = 0.372 x_1 - 0.602 x_2 + 0.602 x_3 - 0.372 x_4 .$$

Учитывая, что электронами заняты только первые две π -МО, рассчитайте электронные плотности на 3-ем и 4-ом атомах углерода и порядок связи между ними.

Занятие № 5

5.1. *Сохранение орбитальной симметрии в химических реакциях*

5.2. *Диаграммы Уолша*

Сохранение орбитальной симметрии в химических реакциях [2]

В 1965 году Р. Вудворд и Р. Хоффман выдвинули чрезвычайно плодотворную идею анализа стереохимии и относительной оценки энергетических барьеров весьма широкого круга органических реакций, основанную на сопоставлении свойств симметрии орбиталей исходных веществ и продуктов.

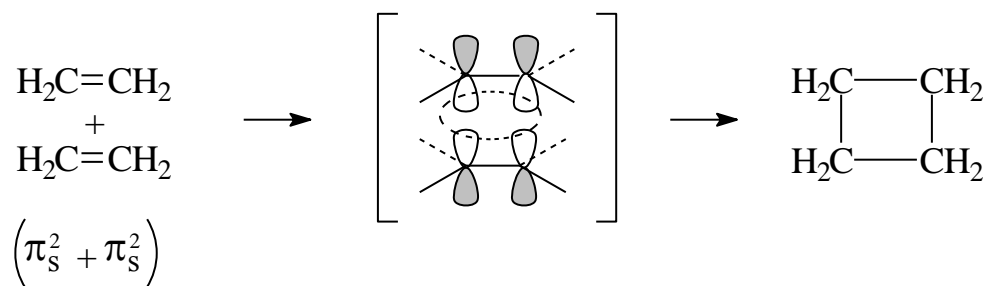
Идея получила название "принцип Вудворда и Хоффмана", который сводится к положению о том, что согласованные реакции легко протекают в том случае, когда заполненные орбитали системы реагирующих молекул и орбитали молекул – продуктов реакции – полностью соответствуют друг другу по свойствам симметрии на протяжении всего пути реакции.

К согласованным реакциям относятся такие, которые протекают в одну стадию, то есть без участия промежуточных продуктов (ионов, радикалов, молекулярных комплексов, других интермедиатов). Примером согласованной реакции может служить реакция димеризации этилена.

Большинство согласованных реакций являются перициклическими, в них наиболее существенные изменения характера связывания относятся к атомам и орбиталям, образующим замкнутые системы.

В перициклических реакциях орбитали тех связей и групп, которые непосредственно принимают участие в процессах разрыва старых и образования новых связей, могут быть объединены единой замкнутой кривой, которую называют соединяющим циклом.

Классифицируют реакции по типу орбиталей, образующих связи, и числу электронов на этих орбиталях. Например, реакция димеризации этилена относится к типу $\pi^2 + \pi^2$:



Для более полного описания реакции вводится дополнительное определение, характеризующее стереохимию присоединения. Если связи, образуемые (или рвущиеся) данным компонентом реакции, например, молекулой этилена, лежат по одну сторону молекулярной плоскости, такое превращение относится к *супраповерхностным* и обозначается индексом "s", как в приведенном выше примере.

Если же образуемые молекулой связи расположены в переходной структуре по разные стороны ее молекулярной плоскости, такое присоединение относят к *антароповерхностному* типу и обозначают индексом "a".

Наиболее распространенный подход к анализу перициклических реакций связан с методом корреляционных диаграмм Вудворда-Хоффмана.

При составлении корреляционных диаграмм целесообразно придерживаться следующих правил:

1. Выделить связи и орбитали, принимающие главное участие в реакции, учесть порядок энергетических уровней выделенных орбиталей реагентов и продуктов.

2. Задав путь сближения реагентов или отдельных связей при внутримолекулярной реакции в направлении формирования ожидаемой структуры переходного состояния, классифицировать МО реагентов и продуктов по свойствам симметрии, присущей выбранной структуре переходного состояния.

3. Установить соответствие между МО реагентов и продуктов в рамках выбранной классификации орбиталей по симметрии. При этом необходимо, чтобы оси или плоскости симметрии ожидаемого переходного состояния проходили через рвущиеся и образующиеся в ходе реакции связи.

Контрольные вопросы и задания

1. Сформулируйте принцип сохранения орбитальной симметрии.
2. Дайте определение согласованным, перициклическим реакциям. Приведите примеры.
3. Что такое супраповерхностное и антароповерхностное присоединение? Приведите примеры.
4. В чем заключается метод корреляционных диаграмм?
5. Рассмотрите с помощью корреляционных диаграмм реакцию димеризации этилена по типу $\pi_s^2 + \pi_s^2$ и по типу $\pi_s^2 + \pi_a^2$. Какая из них

разрешена, а какая запрещена по симметрии?

6. Рассмотрите с помощью корреляционных диаграмм реакцию диенового синтеза (реакция Дильса-Альдера) – присоединение олефинов к диенам. Докажите, что она разрешена по симметрии.

Диаграммы Уолша [2]

Под термином "диаграммы Уолша" (реже "диаграммы Уолша-Малликена") подразумевают корреляционные зависимости, описывающие изменения энергетических уровней молекулярных орбиталей структуры при ее различных деформациях.

Диаграммы Уолша можно получить как в результате прямых количественных расчетов МО молекул в их различных геометриях, так и на основании качественной теории МО. Подход Уолша к построению диаграмм включает следующие допущения:

1. Форма МО и порядок их расположения в энергетической шкале качественно однотипны для всех молекул одного ряда.

2. Если при изменении геометрической формы молекулы увеличивается положительное перекрывание (перекрывание АО, волновые функции которого имеют одинаковый знак), энергетический уровень МО понижается. Если увеличивается отрицательное перекрывание АО, то энергия МО увеличивается.

3. Полную энергию молекул можно представить, как сумму энергий МО, заполненных электронами.

Молекула принимает такую электронную конфигурацию, при которой уровни отдельных занятых МО понижаются.

Контрольные вопросы и задания

1. В чем заключается подход Уолша к описанию и предсказанию геометрической структуры молекул?

2. Постройте диаграмму Уолша для молекул состава AH_2 . Определите с помощью данной диаграммы, какие из перечисленных молекул будут угловыми, а какие линейными: BH_2 , CH_2 , H_2O , NH_2^+ .

3. Постройте диаграмму Уолша для молекул состава AH_3 . Определите с помощью данной диаграммы, какие из перечисленных ниже молекул будут плоскими, а какие пирамидальными: BF_3 , AlCl_3 , NF_3 , SF_3^+ , SnCl_3^- .

Занятие № 6

Магнитные свойства молекул [4]

Магнитные свойства всякого вещества связаны с числом и распределением неспаренных электронов в его атомах, ионах или молекулах.

Парамагнетизм

Парамагнетизм обусловлен присутствием в веществе ионов, атомов или молекул, имеющих неспаренные электроны. Каждая из этих частиц обладает определенным магнитным моментом в отсутствии внешнего магнитного поля, поэтому парамагнитные вещества втягиваются во внешнее магнитное поле с силой, пропорциональной произведению напряженности поля на его градиент:

$$F = \alpha_v H \frac{\partial H}{\partial y} \quad (I),$$

где α_v - объемная магнитная восприимчивость;

H - напряженность магнитного поля;

$\frac{\partial H}{\partial y}$ - градиент магнитного поля.

Спиновый магнитный момент (μ_s) вычисляется по формуле (II):

$$\mu_s = 2\mu_B \sqrt{S \cdot (S+1)} \quad (II),$$

где S - абсолютная величина спинового квантового числа;

μ_B - магнетон Бора, он равен $\mu_B = \frac{\bar{e} \cdot h}{4\pi \cdot m \cdot C}$, где \bar{e} - заряд электрона,

h - постоянная Планка, m - масса электрона, C - скорость света.

Орбитальный магнитный момент (μ_ℓ) вычисляют по формуле (III):

$$\mu_\ell = \mu_B \sqrt{L(L+1)} \quad (III),$$

где L - орбитальное квантовое число молекулы.

Суммарный магнитный момент (μ) молекулы можно вычислить по формуле (IV):

$$\mu = g \sqrt{J(J+1)} \quad (IV),$$

где J - квантовое число полного момента количества движения;

g - фактор Ланде или гиромангнитная постоянная.

Парамагнетизм зависит от температуры, так как тепловое движение молекул способствует нарушению ориентации магнитных моментов.

Диамagnetизм

Диамангнитные вещества выталкиваются из внешнего магнитного поля. Их атомы, молекулы не содержат неспаренных электронов и не имеют собственного магнитного момента.

Под действием внешнего магнитного поля в них может возникнуть индуцированный магнитный момент ($\Delta\mu$), направленный противоположно наложенному полю:

$$\Delta\mu = \alpha H \quad (V),$$

где α - магнитная восприимчивость вещества;

H - напряженность внешнего поля.

Диамагнетизм не зависит от температуры.

Контрольные вопросы и задания

1. Чем обусловлены магнитные свойства вещества?
2. Какие вещества являются парамагнитными? В чем особенность парамагнетизма?
3. Диамагнетизм. Его особенности.
4. Магнитная восприимчивость и магнитные моменты.
5. Энергия молекулы в магнитном поле. Расщепление вырожденных уровней энергии.
6. Использование магнитных свойств при изучении строения молекул.
7. Спектральные методы, основанные на магнитных свойствах веществ. Понятие об ЭПР- и ЯМР-методах.

Занятие № 7

Электрические свойства молекул

I. Дипольные моменты.

Величина дипольного момента $\mu = \ell \cdot q$, где ℓ - расстояние между центрами зарядов, q - величина заряда полюса. Величина дипольного момента измеряется в дебаях (Д):

$$Д = 10^{-18} \text{ эл.ст.ед.}$$

Дипольный момент характеризуется также направлением, то есть дипольный момент – вектор. Дипольным моментом обладает не только молекула как целое, но и отдельные полярные связи (например, С–Н, О–Н и т.д.), и отдельные группы, например, $-\text{NO}_2$, $-\text{CH}_3$ и т.д.

Дипольный момент молекулы, как целого, приблизительно равен векторной сумме дипольных моментов связей или групп. Это правило можно назвать правилом аддитивности дипольных моментов.

Векторная сумма может быть найдена геометрическим построением либо вычислена по формуле.

Для случая, когда в молекуле есть две полярные группы или связи, дипольный момент можно вычислить по формуле:

$$\mu = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cdot \cos Q} , \quad (1)$$

где μ_1, μ_2 – моменты групп или связей;

Q – угол между ними.

При большом числе полярных связей можно, кроме формулы 1, использовать формулу 2 :

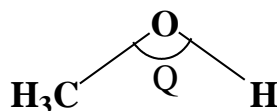
$$\mu = \sqrt{(\sum m_x)^2 + (\sum m_y)^2 + (\sum m_z)^2} , \quad (2)$$

где m_x , m_y , m_z – проекции векторов дипольных моментов на соответствующие оси координат.

Примеры решения задач

Задача 1: Момент связи O–CH₃ равен 1.2Д. Момент связи O–H равен 1.51Д. Дипольный момент молекулы метилового спирта 1.69Д. Определить валентный угол COH в молекуле спирта.

Решение:



Воспользуемся формулой (1):

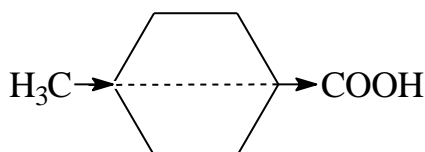
$$1.69 = \sqrt{1.51^2 + 1.2^2 + 2 \cdot 1.51 \cdot 1.2 \cdot \cos Q} ;$$

$$\cos Q = -0.238; \quad Q = 103^\circ 48.$$

Задача 2: Рассчитать дипольные моменты изомеров толуоловой кислоты CH₃C₆H₄COOH, если дипольный момент группы CH₃ в бензольном ядре равен +0.4Д, а дипольный момент группы COOH в бензольном ядре равен -0.9Д.

Решение:

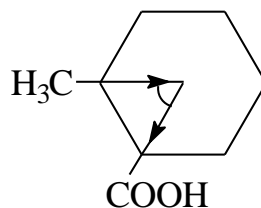
А) Пара-изомер:



Вектор CH₃ направлен к центру бензольного ядра, вектор COOH – от центра ядра. Направление векторов совпадает.

$$\mu = \mu_1 + \mu_2 \quad \mu = 0.4 + 0.9 = 1.3\text{Д.}$$

Б) Орто-изомер:

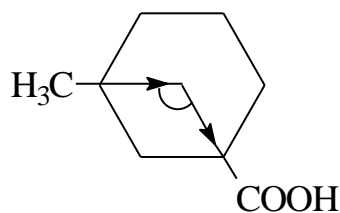


Угол между двумя моментами:

$$Q = 60^\circ \quad \cos 60^\circ = 0.5.$$

$$\mu = \sqrt{0.4^2 + 0.9^2 + 2 \cdot 0.4 \cdot (-0.9) \cdot 0.5} = 0.78\text{Д.}$$

В) Мета-изомер:



В этом случае угол:

$$Q = 120^\circ \quad \cos Q = -0.5.$$

$$\mu = \sqrt{0.4^2 + 0.9^2 + 2 \cdot 0.4 \cdot (-0.9) \cdot (-0.5)} = 1.153 \text{ Д.}$$

II. Полярные и неполярные молекулы.

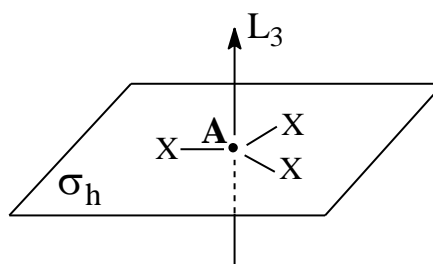
Дипольный момент и симметрия молекул.

Причинами неполярности молекулы могут быть:

1. Одинаковая электроотрицательность атомов (H_2 , Cl_2 и т.д.).
2. Симметрия молекулы, вследствие чего неполярными могут быть молекулы с полярными связями, например, BF_3 .

При операциях симметрии не должны изменяться ни сама молекула, ни характеризующие ее величины. Если физическая величина имеет векторный характер, как дипольный момент, то эта величина при операциях симметрии не должна изменять ни своего абсолютного значения по модулю, ни своего направления в пространстве. А это возможно лишь в том случае, когда вектор дипольного момента совпадает со всеми элементами симметрии молекулы.

Рассмотрим в качестве примера молекулу BF_3 . Она относится к плоским треугольным молекулам AX_3 , имеющим ось симметрии L_3 , третьего порядка и плоскость σ_h , перпендикулярную этой оси:



Одновременно совпадать и осью и с плоскостью симметрии дипольный момент может только в точке их пересечения, это значит, что $\mu = 0$ и молекула этого типа неполярна.

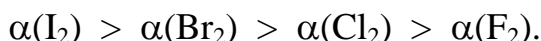
III. Поляризуемость молекул.

Во внешнем электрическом поле происходит деформация электронных облаков молекулы, возникает индуцированный дипольный момент:

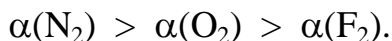
$$\Delta\mu = \alpha \cdot E,$$

где α - поляризуемость молекулы.

Поляризуемость в значительной степени зависит от размеров атомов и молекул. В связи с этим для однотипных молекул, образованных атомами элементов одной и той же группы периодической системы, поляризуемость возрастает с ростом радиуса атома, например:

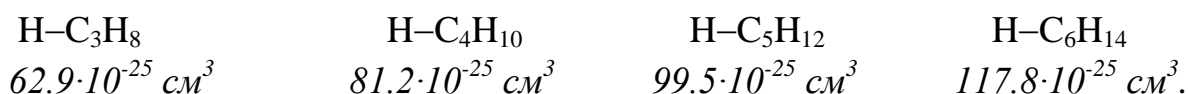


По периоду для молекул состава Э_2 поляризуемость падает из-за уменьшения радиуса атома:



Для органических молекул наблюдаются следующие закономерности:

- В гомологических рядах молекул с нормальной цепью и концевым положением функциональной группы наблюдается возрастание поляризуемости на приблизительно равную величину с ростом длины цепи:



- Поляризуемость линейных изомеров больше, чем разветвленных.

- Поляризуемость уменьшается с увеличением кратности связи:



Поляризуемость, как скалярная величина, может быть вычислена по формуле:

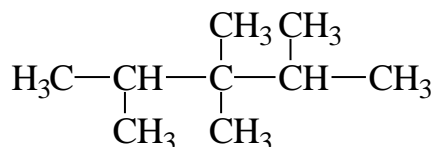
$$\alpha = \sum_{i,j} n_{ij} \alpha_{ij},$$

где α_{ij} - поляризуемость связи $\text{Э}_i-\text{Э}_j$;

n_{ij} - число связей вида $\text{Э}_i-\text{Э}_j$ в данной молекуле.

В случае алканов i и j означают, какой это атом углерода – первичный, вторичный, третичный или четвертичный.

Например, рассчитаем среднюю поляризуемость молекулы 2,3,3,4-тетраметилпентана:



Для этой молекулы $n_{11} = 0$, так нет связей между двумя первичными атомами углерода (C_1-C_1), также $n_{12} = 0$; n_{13} (число связей между первичным и третичным атомами углерода), $n_{13} = 4$, $n_{14} = 2$, $n_{34} = 2$.

Для алканов поляризуемость отдельных связей имеет следующие значения:

$\alpha_{12} = 31.656 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$	$\alpha_{24} = 11.071 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$
$\alpha_{13} = 27.486 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$	$\alpha_{33} = 8.288 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$
$\alpha_{14} = 25.322 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$	$\alpha_{34} = 5.329 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$
$\alpha_{22} = 18.413 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$	$\alpha_{44} = 2.006 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$

$$\alpha_{23} = 13.660 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$$

Тогда, поляризуемость данной молекулы равна:

$$\alpha = (4 \cdot 27.486 + 2 \cdot 25.322 + 2 \cdot 5.329) \cdot 10^{-25} \text{ см}^3 = 1.7125 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3.$$

Экспериментальное значение:

$$\alpha = 1.713 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3.$$

Применительно к соединениям с ионной связью поляризационная теория создана в 30-х годах 20 века Фаянсом. Она состоит из двух групп правил.

I группа правил характеризует поляризуемость ионов:

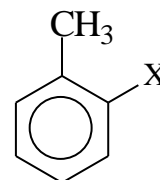
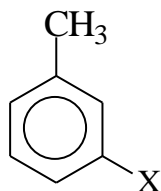
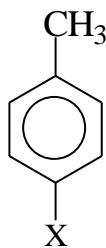
1. Анионы сильнее поляризуются, чем катионы.
2. Легче всего поляризуются катионы с 18-электронной оболочкой.
3. При одинаковой структуре электронных оболочек ионов их поляризуемость уменьшается с уменьшением отрицательного и увеличением положительного заряда иона.
4. Поляризуемость ионов-аналогов увеличивается с увеличением ионного радиуса.

II группа правил относится к поляризующему действию:

1. Поляризующее действие производят, как правило, катионы, реже – анионы.
2. Поляризующее действие возрастает с увеличением заряда катиона.
3. Поляризующее действие возрастает с уменьшением радиуса катиона.
4. Поляризующее действие катионов увеличивается с переходом от ионов с 18-электронной оболочкой к ионам с 8-электронной оболочкой.

Задачи для решения

1. Дипольный момент связи O–H в воде равен 1.58Д. Определить величину валентного угла в молекуле H₂O, если ее дипольный момент равен 1.84.
2. Рассчитать дипольный момент молекулы H₂S, если дипольный момент связи S–H равен 0.68Д, а валентный угол равен 82°.
3. Дипольный момент молекулы Cl₂O равен 0.78Д. Рассчитать дипольный момент связи, если валентный угол в молекуле Cl₂O равен 115°.
4. Дипольные моменты бромбензола C₆H₅Br и толуола C₆H₅CH₃ соответственно равны 1.52Д и 0.4Д. При измерении дипольных моментов изомеров бромтолуола получены значения $\mu = 1.44\text{Д}$ и $\mu = 1.75\text{Д}$. Какие изомеры были исследованы?
5. Рассчитать дипольные моменты двузамещенных производных бензола типа:



где $x = \text{Br}, \text{CN}, \text{NO}_2, \text{NH}_2, \text{OH}$, если дипольный момент $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ равен 0.4, а дипольные моменты замещающих групп соответственно равны:

	Br	NO_2	CN	NH_2	OH
$\mu(\text{Д})$	-1.52	-3.96	-3.92	+1.53	-1.56

6. Используя представление о симметрии, определите, какие из перечисленных ниже молекул являются полярными, а какие неполярными: $\text{HCN}, \text{NOCl}, \text{NH}_3, \text{AlF}_3, \text{H}_2\text{S}, \text{COCl}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{SiH}_4, \text{CF}_4, \text{CO}_2$.

7. Объясните, почему транс-изомер дихлорэтилена неполярен, а цис-изомер – полярен.

8. Рассчитайте поляризуемость следующих молекул: 2,2-диметилбутан; 2,3-диметилпентан; 2,2,3-триметилпентан.

9. Расположите в ряд в порядке возрастания поляризуемости следующие ионы: $\text{Na}^+, \text{Al}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{O}^{2-}, \text{F}^-$.

10. Расположите в порядке уменьшения поляризуемости молекулы $\text{HI}, \text{HF}, \text{HBr}, \text{HCl}$.

11. Используя поляризационную теорию, объясните причину термической нестойкости молекул CaCO_3 и CuCO_3 . Какая из них термически более стойкая? Почему?

12. Объясните причину немонотонного изменения термической устойчивости карбонатов щелочных металлов: от Li_2CO_3 до K_2CO_3 она возрастает, а от K_2CO_3 до Cs_2CO_3 – падает. Почему?

13. Используя поляризационную теорию, объясните, почему от мышьяка к висмуту увеличивается устойчивость соединений со степенью окисления "+3" и падает устойчивость соединений атомов этих элементов со степенью окисления "+5".

14. Рассмотрите закономерности изменения устойчивости соединений элементов подгруппы ванадия ($\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) со степенями окисления "+3" и "+5".

Занятия № 8, 9

Внутримолекулярное движение. Молекулярные спектры

Вращательные спектры

Вращательные спектры поглощения двухатомных молекул возникают при поглощении молекулой кванта света, достаточного для возбуждения вращения

молекулы около оси, перпендикулярной к линии, соединяющей ядра. Энергия такого вращения определяется по формуле:

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 \cdot I} \cdot J \cdot (J + 1), \quad (1)$$

где I - момент инерции молекулы;

J - вращательные квантовое число. J может принимать значения 0, 1, 2, 3.

При возбуждении вращения молекула поглощает квант света $h\nu$, равный разности конечного и исходного уровней:

$$h \cdot \nu = E_{J''} - E_{J'} = \frac{h^2}{8\pi^2 \cdot I} \cdot [J'' \cdot (J'' + 1) - J' \cdot (J' + 1)]. \quad (2)$$

Вращательные переходы, как правило, ограничены изменением квантового числа J только на единицу, то есть:

$$J'' = J' + 1 \quad (\text{правило отбора}), \quad (3)$$

поэтому:

$$h \cdot \nu = \frac{h^2}{8\pi^2 \cdot I} \cdot 2J''. \quad (4)$$

Отсюда:

$$\nu = \frac{h}{4\pi^2 \cdot I} \cdot J''. \quad (5)$$

Для данной молекулы $\frac{h}{4\pi^2 \cdot I} = B$ есть молекулярная постоянная, называемая вращательной постоянной:

$$\nu = B \cdot J''. \quad (6)$$

Найдя из спектра частоты ИК-поглощения или излучения, определяем по разности двух соседних частот молекулярную постоянную:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 \cdot I}.$$

Отсюда находим величину момента инерции молекулы (I). По величине I можно определять расстояние между ядрами атомов в двухатомной молекуле, воспользовавшись формулой:

$$I = M \cdot r^2, \quad (7)$$

где r - межъядерное расстояние;

M - приведенная масса молекулы ($M = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$).

Колебательные спектры простейших двухатомных молекул

Согласно квантовой теории, энергия ангармонического осциллятора определяется формулой:

$$E_{\text{кол.}} = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \cdot h \cdot \omega_0 - \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 \cdot \chi \cdot h \cdot \omega_0, \quad (8)$$

где χ - фактор ангармоничности, постоянная для данного осциллятора величина;

ω_0 - основная частота колебания осциллятора;

ν - колебательное квантовое число, равное 1, 2, 3 ...

Когда молекула поглощает квант света, она переходит от одного уровня колебательной энергии к другому. Разность энергии обоих уровней равна кванту поглощенного света.

При этом в спектре поглощения возникает линия с частотой:

$$\nu = \frac{E'' - E'}{h}. \quad (9)$$

Если в начальном состоянии колебательное квантовое число $\nu = 0$, то

$$\nu = \nu \cdot \omega_0 \cdot [1 - (\nu + 1) \cdot \chi] \quad (10)$$

дает начало полосы колебательно-вращательного спектра.

При разных значениях получаем для ν :

$$\nu_1 = \omega_0 \cdot (1 - 2 \cdot \chi), \quad \nu = 1; \quad (11)$$

$$\nu_2 = 2 \cdot \omega_0 \cdot (1 - 3 \cdot \chi), \quad \nu = 2; \quad (12)$$

$$\nu_3 = 3 \cdot \omega_0 \cdot (1 - 4 \cdot \chi), \quad \nu = 3; \quad (13)$$

Частота отвечает началу основной полосы "тону", а частоты ν_2 и ν_3 - первых двух "обертонов".

Из значений частот колебательных спектров можно найти основную частоту колебаний ядра в молекуле ω_0 и фактор ангармоничности χ . Зная ω_0 и χ , можно рассчитать важнейшую энергетическую характеристику молекулы - энергию диссоциации D по формуле:

$$D = \frac{\omega_0}{4 \cdot \chi} \quad (14)$$

Энергия диссоциации может быть рассчитана также, если известна частота ν_{max} , отвечающая границе между местом сгущения колебательных полос и областью сплошного спектра:

$$D = h \cdot \nu_{\text{max}}. \quad (15)$$

Обычно из полосатого спектра определяется энергия диссоциации молекулы на один атом в основном и один атом в возбужденном состоянии. Чтобы подучить значение энергии диссоциации молекулы на два невозбужденных атома, надо из величины, рассчитанной по двум последним формулам, вычесть значение энергии возбуждения.

Примеры решения задач

Задача 1: В спектре HI начало основной полосы лежит при $4.29 \cdot 10^{-4}$ см, начало следующей полосы, отвечающей первому "обертону", при $2.28 \cdot 10^{-4}$ см. Определите основную частоту колебаний молекулы HI, фактор ангармоничности и энергию диссоциации на атомы, если атом I получается возбужденным.

Энергия возбуждения 21.65 ккал/моль.

Решение:

Воспользуемся формулами (11) и (12) для частоты колебаний. Предварительно определим частоту основной полосы ν_1 и первого обертона:

$$\nu_1 = \frac{1}{4.29 \cdot 10^{-4} \text{ см}} = 2331.0 \text{ см}^{-1}; \quad \nu_2 = \frac{1}{2.28 \cdot 10^{-4} \text{ см}} = 4380.6 \text{ см}^{-1}.$$

Подставив ν_1 и ν_2 в формулы (11) и (12), получим:

$$2331.0 \text{ см}^{-1} = \omega_0 \cdot (1 - 2x); \quad 4380.6 \text{ см}^{-1} = 2\omega_0 \cdot (1 - 3x).$$

Решая эти уравнения совместно, находим:

$$x = 0.0172; \quad \omega_0 = 2309.5 \text{ см}^{-1}.$$

ν_1 , ν_2 , ω_0 в данном случае выражены в обратных сантиметрах. Умножая величину ω_0 на скорость света, равную $2.998 \cdot 10^8$ см/с, получим:

$$\omega_0 = 6.924 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}.$$

Энергию диссоциации рассчитаем по формуле (14):

$$D = \frac{6.924 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-1}}{4 \times 1.72 \cdot 10^{-2}} = 1.006 \cdot 10^{15}.$$

Для I моль:

$$D = 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 1.006 \cdot 10^{15} = 6.056 \cdot 10^{38}.$$

Энергия диссоциации на невозбужденные атомы:

$$D_H = D - E_{\text{возб.}}$$

Задача 2: Во вращательном спектре HCl полоса, отвечающая вращательному квантовому числу $J' = 6$, находится при $68.95 \cdot 10^{-4}$ см. Определить момент инерции молекулы и расстояние между ядрами.

Решение:

Определяем момент инерции, воспользовавшись формулой (5):

$$I = \frac{h}{4\pi^2 \cdot \nu} \cdot J'' = \frac{h}{4\pi^2 \cdot \nu} \cdot (J'+1)$$

Частота $\nu = \frac{C}{\lambda}$, где C - скорость света ($2.998 \cdot 10^{10}$ см/с);

λ - длина волны (дана в условии).

$$\nu = \frac{2.998 \cdot 10^{10} \text{ см/с}}{68.95 \cdot 10^{-4} \text{ см}} = 4.348 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$$

Подставим полученное значение в выражение для момента инерции:

$$I = \frac{6.624 \cdot 10^{-27} \cdot (6+1)}{4 \cdot (3.142)^2 \cdot 4.348 \cdot 10^{12}} = 2.7 \cdot 10^{-40}.$$

Межъядерное расстояние определяем по формуле (7):

$$r = \sqrt{\frac{I \cdot (m_1 + m_2)}{m_1 \cdot m_2}},$$

$$m_H = 1.65 \cdot 10^{-24} \text{ г},$$

$$m_{Cl} = 35.46 \cdot 1.65 \cdot 10^{-24} = 58.51 \cdot 10^{-24} \text{ г},$$

$$r = \sqrt{\frac{2.7 \cdot 10^{-40} \cdot (1.65 + 35.46 \cdot 1.65) \cdot 10^{-24}}{1.65 \cdot 10^{-24} \cdot 35.46 \cdot 1.65 \cdot 10^{-24}}} = 1.3 \cdot 10^{-8} \text{ см}.$$

Принимая, что атомы тесно соприкасаются в молекуле, ее диаметр (d) равен 2r:

$$d = 2 \cdot 1.3 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 2.6 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 2.6 \text{ \AA}.$$

Это неплохо согласуется с экспериментальными данными, полученными из вязкости газа – 2.56 Å°.

Задачи для решения

1. Изучение ИК-вращательного спектра газообразного HF дает для вращательной постоянной значение $B = 41.14 \text{ см}^{-1}$. Рассчитать значение энергии вращения для состояний, отвечающих вращательным квантовым числам 1, 2, 3, 4, 5. Вычислить величину кванта энергии, возбуждающего переход молекулы с данного уровня на соседний.

Решить аналогичную задачу для HCl, если $B = 20.83 \text{ см}^{-1}$.

Решить аналогичную задачу для HBr, если $B = 16.70 \text{ см}^{-1}$.

Решить аналогичную задачу для HI, если $B = 12.84 \text{ см}^{-1}$.

2. Воспользовавшись условием задачи 1, рассчитать момент инерции и межъядерные расстояния в молекуле HF. Приняв, что атомы в молекуле находятся в тесном контакте, сравнить значение диаметра, полученное из спектральных данных, со значением "газокинетического" диаметра $d = 2.34 \cdot 10^{-8} \text{ см}$.

Решить аналогичную задачу для HCl, если $d = 2.56 \text{ \AA}$.

Решить аналогичную задачу для HBr, если $d = 2.84 \text{ \AA}$.

Решить аналогичную задачу для HI, если $d = 3.24 \text{ \AA}$.

3. Первая полоса в колебательном спектре поглощения газообразного лежит при $3.46 \cdot 10^{-4} \text{ см}$, вторая - при $1.76 \cdot 10^{-4} \text{ см}$, третья - при $1.15 \cdot 10^{-4} \text{ см}$. Найти значение фактора ангармоничности χ и ω_0 - основную частоту колебаний молекулы.

Решить аналогичную задачу для молекулы CO. Первая полоса - при $4.67 \cdot 10^{-4} \text{ см}$, вторая - при $2.35 \cdot 10^{-4} \text{ см}$, третья - при $1.57 \cdot 10^{-4} \text{ см}$.

4. Воспользовавшись решением задачи 3, рассчитать энергию диссоциации молекулы HCl и энергию, отвечающую переходу молекулы HCl из основного

состояния с $\nu = 0$ в состояние с $\nu = 1, 2, 3, 4, 5, 6$.

Решить аналогичную задачу для молекулы CO.

5. Граница между сгущением колебательных полос и областью непрерывного спектра поглощения лежит для хлора при 4785 \AA . Рассчитать энергию диссоциации Cl_2 . Учитывая, что при этой диссоциации один из атомов хлора претерпевает возбуждение, энергия которого равна 2500 кал/моль , рассчитать также энергию диссоциации молекулы Cl_2 на невозбужденные атомы.

Решить аналогичную задачу для:

- Br_2 . Границе полосатого и непрерывного спектра отвечает $\lambda = 5107 \text{ \AA}$. $E_{\text{возб.}} = 10400 \text{ кал/моль}$.

- I_2 . Границе полосатого и непрерывного спектра отвечает $\lambda = 4995 \text{ \AA}$. $E_{\text{возб.}} = 21650 \text{ кал/моль}$.

- H_2 . Границе полосатого и непрерывного спектра отвечает $\lambda = 849.4 \text{ \AA}$. Энергию возбуждения атома водорода рассчитать, зная, что длина волны первой линии Лаймана в спектре атомарного водорода $\lambda = 1216 \text{ \AA}$.

Занятие № 10

Комплексные соединения [2]

К комплексным или координационным соединениям относят такие соединения, в молекулах которых можно выделить центральный атом (комплексообразователь), связанный с несколькими соседними группами атомов (лигандами), причем число лигандов превышает количество связей, которые способны образовать центральный атом в соответствующем валентном состоянии за счет своих неспаренных электронов.

Особенности координационной связи:

1. Координационная связь имеет донорно-акцепторную природу, то есть возникает при перекрывании полностью заселенных электронами АО лиганда и вакантных АО центрального атома.

2. Координационные связи могут быть многоцентровыми, то есть электронная пара связывающей МО может быть делокализована в области, охватывающей не два, а несколько атомных центров.

В 1929 году Г. Бете заложил основы теоретического подхода к описанию распределения электронов в d (а также f) оболочках центрального атома, координирующего относительно себя группы лигандов в окружениях различной симметрии. Этот подход, получивший название теории кристаллического поля (ТКП), включает основные исходные положения:

1. Природа сил, вызывающих наличие координационных связей и определяющих устойчивость координационного соединения, сводится к чисто электростатическому взаимодействию между центральным ионом-комплексообразователем и лигандами.

2. Лиганды независимо от их реальной структуры рассматриваются в ТКП как точечные заряды (реже - диполи), характер расположения которых

относительно центрального иона определяет симметрию действующего на него внешнего поля.

3. Электронная конфигурация центрального иона учитывается в явном виде в рамках квантово-механических представлений.

4. С учетом указанных выше приближений расчет волновых функций центрального иона-комплексобразователя в рамках ТКП требует решения уравнения Шредингера с гамильтонианом:

$$H = H_0 + V,$$

где H_0 - оператор Гамильтона для свободного иона-комплексобразователя;

V - оператор, описывающий взаимодействие этого иона с созданным лигандами электростатическим полем.

Теория кристаллического поля – чрезвычайно ценная модель, однако она не учитывает орбитали лиганда, поэтому не может учесть ряда важных эффектов, определяющих природу химической связи в координационных соединениях. Так, ТКП неприменима к π -комплексам с многоцентровыми орбиталями лигандов.

Наиболее общий подход к рассмотрению электронной структуры комплексов связан с расчетами полных волновых функций комплекса, как целого, по методу МО.

В области координационных соединений обобщения, полученные на основе метода МО, названы теорией поля лигандов.

МО комплекса образуют из АО центрального атома и групповых орбиталей лигандов, имеющих ту же симметрию и энергию, при этом зачастую не проводят конкретных расчетов.

В целом подход тот же, что и при построении МО многоатомных молекул.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие комплексы называются комплексами π -акцепторного типа? Их классификация.

2. Правило 18 электронов (правило Сиджвига). Примеры.

3. Рассмотрите образование связи в комплексе $[\text{Fe}(\text{CO})_9]$, используя метод валентных связей.

4. Запишите волновые функции МО σ -типа для комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$. Постройте энергетическую диаграмму.

5. Покажите образование π -МО того же комплекса.

6. Сущность теории кристаллического поля. Ее достоинства и недостатки.

Использованная литература

1. Гиллеспи Р. Геометрия молекул // М.: Мир. 1975.
2. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул // Ростов-на-дону: "Феникс". 1997. 560 с.
3. Хьюн Дж. Неорганическая химия. Строение веществ и реакционная способность // М.: Химия. 1987.
4. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь // М.: Высш. школа. 1984.
5. Грей Г. Электроны и химическая связь // М.: Мир. 1964.
6. Полторак О.М., Ковба Л.М. Физико-химические основы неорганической химии // М.: Изд-во МГУ. 1984.
7. Краснов К.С. Физическая химия // М.: Высш. школа. 1982.
8. Татевский В.М. Строение молекул // М.: Химия. 1977.
9. Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В. Физические методы определения строения органических молекул // Л.: Изд-во ЛГУ. 1976.

Учебное издание

Алевтина Анатольевна КАПУСТИНА

**МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ К СЕМИНАРСКИМ ЗАНЯТИЯМ
ПО КУРСУ "СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА"**

Методическое пособие
для студентов химического факультета ДВГУ

Технический редактор *Л.М.Гурова*
Корректор *С.А. Прудкогляд*

Подписано в печать 17.07.2007.
Формат 60×84¹/₁₆. Усл. печ. л. 3,26
Уч.-изд. л. 2,12 Тираж 200экз.

Издательство Дальневосточного университета 690950,
Владивосток, Октябрьская, 27