الفصل السابع

H_2O – خطي أم زاوي؟
H_2O – Linear or Angular?

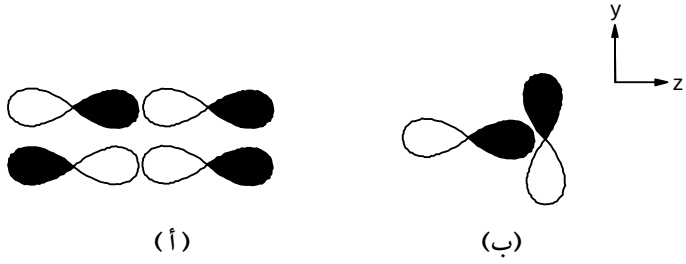
واجهتنا مشكلة بسيطة عند إنشاء م.ج. لـ H_2، وذلك بسبب احتمال وجود طريقتين يمكن لـ م.ذ. أن تتحد بهما – إما في – الطور أو خارج – الطور. وعندما ننتقل إلى جزيء ثنائي الذرات يحتوي على عنصر من الصف الثاني من الجدول الدوري، مثل O_2، تصبح المشكلة أكثر تعقيداً. لذا يتحتم علينا أن نأخذ في الاعتبار جميع الاتحادات الممكنة للموجات الإلكترونية بين الذرتين، أي بين إلكترونات *1s*، *2s* وأحد مدارات *2p* الثلاث. هناك معياران مهمان عند تقييم تداخلات إلكترون – إلكترون المسموحة :

- تتداخل فقط الإلكترونات متساوية الطاقة تداخلاً ذا قيمة.

لقد سبق وتناولنا هذا المحدّد بالنسبة للربط في HF (الجزء ٦,٣). أما في حالة O_2 فالفرق بين ثلاثة أنواع من م.ذ. يعني بأن التداخلات *1s-1s*، *2p-2p* فقط معقولة من حيث الطاقة، وليس مثلاً *1s-2s*. ثانياً :

- يمكن فقط للمدارات ذات التوجيه الصحيح أن تتداخل.

يعني ذلك، مثلاً، أن اتحاد $2p_z$-$2p_z$ مسموح (الشكل رقم ٧,١أ) ويولد م.ج. رابطة σ وعكس رابطة σ، في حين يولد تداخل $2p_z$ $2p_y$ مقادير متساوية من صفة الربط وعكس الربط ولا يؤدي إلى تغير في الطاقة (الشكل رقم٧,١ب).



الشكل رقم (٧,١). (أ) **اتحادات *2p* م.ذ. المسموحة و(ب) المحظورة.**

نتيجة لذلك، يمكننا إعادة صياغة المعيار الثاني على أساس التماثل:

- تتداخل المدارات ذات التماثل نفسه فقط.

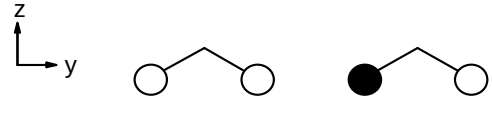
يركز هذا الفصل على دور نظرية الزمر في تعريف تماثلات م.ذ. لكل ذرة في الجزيء، وكيفية وضع هذه المدارات في مجموعات معاً ومن ثم اتحادات م.ذ. المسموحة لتكوين الرابطة. سنقوم بدراسة الربط في H_2O بأسلوب يوضح هذه المنهجية.

(٧،١) التماثل – الاتحادات الخطية المعدّلة

لقد أسسنا للمقاربة التدريجية لتوليد مخطط م.ج. في الجزء٦,٢:

- حدد الطريقة التي يتحد بها م.ذ. للذرات الطرفية (الهيدروجين).
- انظر كيف تتداخل هذه الاتحادات مع م.ذ. على الذرة المركزية (الأكسجين).

في الواقع، لقد سبق ورأينا كيف يتحد مدارا *1s* على الهيدروجين بطريقة وصفية:



الشكل رقم (٧,٢). اتحادات مدارات *1s* للهيدروجين في H_2O.

obeikandl.com

كمقدمة لحالات أكثر تعقيداً، يلزمنا إيجاد الكيفية التي تمكّن نظرية الزمر من الإجابة منطقياً على ذلك. باستخدام مداري *1s* م.ذ. للهيدروجين كقاعدة للتمثيل، يمكننا توليد التمثيلات القابلة للاختزال التالية للزمرة C_{2v}، وذلك بنفس الطريقة السابقة للمتجهات (القسم الثاني).

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
$\Gamma_{H\,1s}$	2	0	0	2	$= a_1 + b_2$

لا ينزاح م.ذ. الاثنان تحت تأثير E و$\sigma(yz)$ (تحسب 1) في حين ينزاحان إلى مواقع جديدة تحت C_2 (في الواقع يتبادلان الأماكن) و$\sigma(xz)$ (تحسب 0). تتحول التمثيلات القابلة للاختزال بسهولة إلى مجموع التمثيلات غير القابلة للاختزال a_1 وb_2 إما بتفحص جدول صفات C_{2v} وإما أو باستخدام صيغة الاختزال (الجزء٣,٢).

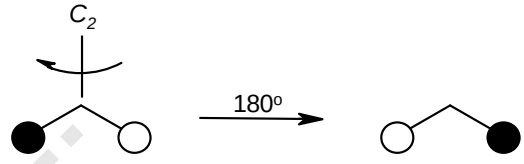
تؤكد لنا نظرية الزمر أن هناك طريقتين يمكن أن تتحد بهما مدارات *1s* للهيدروجين، ولهذه الاتحادات التماثلات a_1 وb_2. لاحظ بأننا قد ولّدنا رموزاً للاتحادين، كما هو متوقع، بعلمنا أن عدد *n* من م.ذ. تتحد لتنتج عدد *n* من م.ج. (الجزء ٦,١). تقليدياً، تُستخدم الرموز التماثلية ذات الحروف الصغيرة (رموز موليكان) لوصف المدارات، بخلاف استخدام الرموز الكبيرة لوصف التماثل الاهتزازي.

بتأمل الاحتمالين المبينين في الشكل رقم (٧,٢) كقاعدة للتمثيل يمكننا أن نصل إلى الإسناد التالي:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
$\Gamma_{\text{في - الطور}}$	1	1	1	1	$= a_1$
$\Gamma_{\text{خارج - الطور}}$	1	–1	–1	1	$= b_2$

opelkanal.com

لاحظ أنه يجب اعتبار كل اتحاد م.ذ. كوحدة كاملة، كما فعلنا في أشكال الشد المتماثلة وعكس المتماثلة في SO_2 (الجزء ٣,٣). لذا فإن الاتحاد خارج – الطور ينعكس في نفسه تحت تأثير ويحسب -1 في التمثيل.



يطلق على اتحادي م.ذ. في الشكل رقم (٧,٢) **اتحادات خطية معدلة التماثل أو ا.خ.م.ت.** (اتحاد خطي معدل التماثل)، وهي اتحادات خطيةلأن موجات الإلكترونات إما أن تضاف إلى بعضها وإما تطرح من بعضها (المعادلة ٦,١ و٦,٢) ولقد تم *تعديلها بأخذ* المحددات التي يفرضها التماثل بالحسبان للزمرة النقطية C_{2v}.

(٧,٢) تماثل مدارات الذرة المركزية

علينا الآن إيجاد رموز التماثل التي تصف م.ذ. على ذرة الأكسجين المركزية. يلزمنا فقط النظر إلى مدارات التكافؤ (*2s*، *2p*) حيث تشد النواة إلكترونات قلب الذرة *1s* بقوة نحوها ولا تشارك في الربط. باستخدام كل من م.ذ. للتكافؤ بدورها كقاعدة للتمثيل تنتج لدينا السلسلة التالية من التمثيلات:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
$\Gamma_{O\ 2s}$	1	1	1	1	$= a_1$
$\Gamma_{O\ 2px}$	1	–1	1	–1	$= b_1$
$\Gamma_{O\ 2py}$	1	–1	–1	1	$= b_2$
$\Gamma_{O\ 2pz}$	1	1	1	1	$= a_1$

لاحظ أن بعض المدارات تنعكس تحت تأثير بعض عمليات التماثل (مثلاً p_y تحت C_2) ويحسب -1، كما سبق ولاحظنا في الجزء ٣,٢.

يمكن التوصل إلى تعميم هام من مجموعة رموز التماثل أعلاه:

- الرموز التي تعود إلى مدارات p الثلاث هي ذاتها لمتجهات الانتقال:

$$p_x \equiv T_x = b_1$$
$$p_y \equiv T_y = b_2$$
$$p_z \equiv T_z = a_1$$

لذلك، يمكن قراءة تماثل مدارات p للذرة المركزية مباشرة من جدول الصفات، دون تحليل إضافي. وبطبيعة الحال، فإن تحديد تماثلات م.ذ. للذرة المركزية تصلح هنا فقط لأن كل م.ذ. مميز (له رمز a أو b). ليس الحال كذلك بالعموم، لذا فإن قراءة التماثلات مباشرة من جدول الصفات هي أبسط طريقة لإيجاد تماثلات م.ذ. تلك.

وعلاوة على ذلك فإن:

- مدارات s متماثلة كرويا ولها دائما تماثل التمثيلات غير القابلة للاختزال في الصف الأول من جدول الصفات (المميز 1 تحت جميع العمليات).

سؤال تقييم ذاتي٧,١: ما تماثلات مدارات s و p تحت تماثل D_{4h} ؟

انظر جدول صفات D_{4h} في الملحق٣.

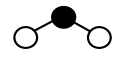
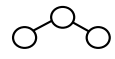
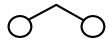
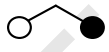
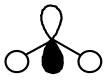
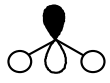
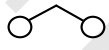
جميع إجابات أسئلة التقييم الذاتي في الملحق ٣.

(٧,٣) مخطط مدارات H_2O الجزيئية

يمكننا الآن إنشاء مخطط مدارات م.ج. للماء، وبيان م.ج. وطاقاتها النسبية، وذلك باتحاد ا.خ.م.ت. للذرات الطرفية مع م.ذ. للذرة المركزية ذات التماثل نفسه.

obeikandl.com

الجدول رقم (٧,١). اتحادات مدارية مسموحة تماثلياً بين ا.خ.م.ت. للهيدروجين وم.ذ. للأكسجين في جزيء H_2O الزاوي (C_{2v}).

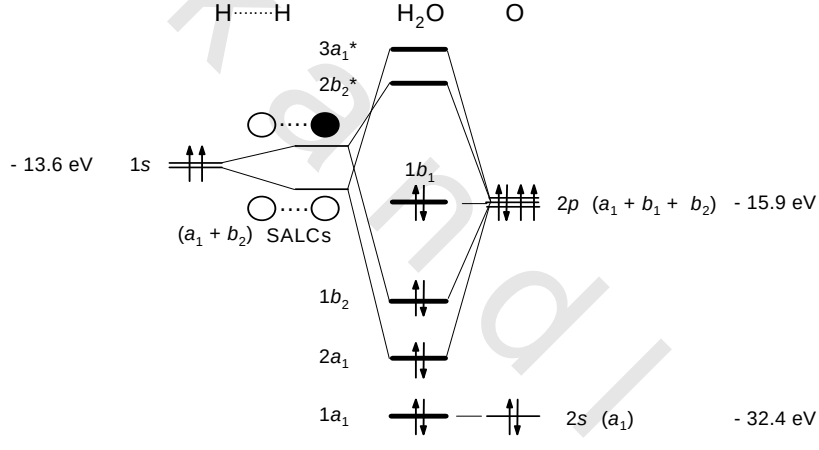
م.ج.		الرمز	م.ذ.	ا.خ.م.ت.
		a_1	*2s*	
		b_1	$2p_x$	
		b_2	$2p_y$	
		a_1	$2p_z$	

لاحظ كيف يتوافق البناء العقدي لكل من ا.خ.م.ت. مع م.ذ. ذات التماثل المشابه، فتنتظم المناطق ذات أقصى (أو أدنى) كثافة إلكترونية؛ يتضح ذلك بشكل خاص في م.ج. الخاص بـ b_2. ليس لاتحاد ا.خ.م.ت. لمداري م.ج. ذات التماثل a_1 أي عقد، ولا لمدار *s* ولا لفص p_z السفلي كذلك. وعلى الجانب الآخر، ليس هناك توافق في التماثل بين $2p_x$ م.ذ. على الأكسجين مع ا.خ.م.ت. على الهيدروجين، وبالتالي فهو غير رابط؛ فالعقد في م.ذ. هذا لايوجد ما يماثلها من a_1 ا.خ.م.ت. والذي ليس به عقد، ولا b_2 ا.خ.م.ت. ذو العقد المتعامدة مع عقد p_x. تصف لنا نظرية الزمر هذا الانتظام في العقد، وهو ما يميز تشييد م.ج. الذي يجب عليك أن تبحث عنه في الأمثلة اللاحقة.

بالإضافة إلى ذلك، لدى ا.خ.م.ت. تماثل a_1 مثل كل من *2s* و$2p_z$ في م.ذ. للأكسجين، وبفرض تساوي طاقة المدارات الثلاث، لابد لها أن تتحد لتولد ثلاث م.ج. وفي حالة الماء على أي حال، فإن طاقات التأين المناسبة هي H 1*s* 13.6، O 2*s* 32.4 وO 2*p* 15.9 eV، فمـدار *2s* للأكسجين طاقته أقـل بكثير مما يسمح له بأن يتداخل وهو

بالضرورة غير رابط. يظهر في مخطط م.ج. في الشكل رقم (٧,٣) اتحادا ا.خ.م.ت. بمتوسط طاقة 13.6– eV.

وُضعت الأرقام المرافقة للمدارات لتميّز ببساطة بين م.ج. ذات رموز التماثل المتشابهة ($1a_1$، $2a_1$، ...إلخ) ؛ لقد تم وسم مداري م.ج. عكس الرابطين بنجمة (*) للتوضيح. أما $1a_1$ و$1b_1$ غير الرابطين في م.ج. فهما في الواقع زوجا الإلكترونات الحرة على ذرة الأكسجين. إن رتبة الرابطة الكلية 2 (من $2a_1$ و$1b_2$ في م.ج.)، وهي تكافىء رابطتي O-H الأحاديتين.



الشكل رقم (٧,٣). مخطط م.ج. لجزيء H_2O (C_{2v}) الزاوي.

(٧,٤) مخطط تعالق م.ج. $C_{2v}/D_{\infty h}$

لابد لأي نموذج ربط أن يكون قادراً على تفسير الخواص المعروفة للجزيء، مثل شكل الجزيء. كيف إذن يمكن لوصف م.ج. للماء أن يتوافق مع الهندسة الزاويّة لا الخطية؟ للإجابة على هذا السؤال لا بد لنا أن نقارن بين وصف م.ج. للماء في كلا الحالتين.

obeikandl.com

إن طريقة توليد مخطط م.ج. لجزيء H_2O الخطي ($D_{\infty h}$) هي نفسها لبناء (C_{2v})، وإن كان يبدو جدول صفات ($D_{\infty h}$) مخيفا إلى حد ما:

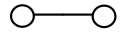
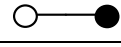
$D_{\infty h}$	E	$2C_\infty^\phi$....	$\infty\,\sigma_v$	i	$2S_\infty^\phi$....	∞C_2	
$\Gamma_{H\,1s}$	2	2	2	0	0	0	$= \sigma_g^+ + \sigma_u^+$

يعود القيد "... $2C_\infty^\phi$" كعملية تماثلية إلى الدوران باتجاه وبعكس اتجاه عقارب الساعة حول محور C_∞ (يقع على امتداد z) بزاوية متزايدة مقدارها ϕ؛ "... $2S_\infty^\phi$" له معنى مشابه أيضاً.

لا يمكن تحويل التمثيل القابل للاختزال أعلاه إلى مجموع تمثيلات غير قابلة للاختزال باستخدام صيغة الاختزال (g)، إذ أن $1/g = 0$ (الجزء٣,٢). لا بد أن يتم الاختزال بالتفحّص، وهو سهل نسبياً في هذه الحالة.

يمكن قراءة تماثلات م.ذ.، p_x ، p_y وp_z مباشرة من جدول الصفات $D_{\infty h}$ (الملحق ٥) وهي σ_g^+ (الصف العلوي)، π_u (T_x ، T_y) وσ_u^+ (T_z) على التوالي. لايوجد ما يتوافق مع م.ذ. $2p_x$، $2p_y$ على الأكسجين، في حين يتحد م.ذ. $2s$ و$2p_z$ مع ا.خ.م.ت. في– الطور وخارج – الطور، على التوالي لتنتج اتحادات رابطة وعكس رابطة.

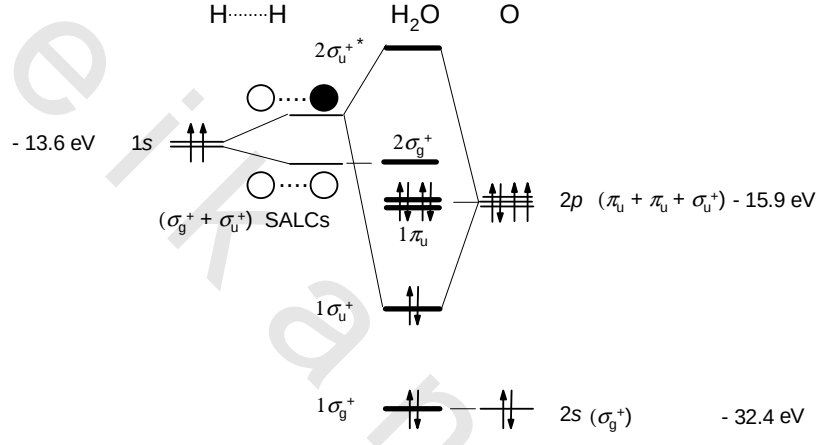
الجدول رقم (٧,٢). اتحاد مدارات مسموحة تماثلياً بين ا.خ.م.ت. للهيدروجين وم.ذ. للأكسجين لجزيء H_2O الخطي ($D_{\infty h}$).

ا.خ.م.ت.	م.ذ.	الرمز	م.ج.
	2s	σ_g^+	
	$2p_x$	π_u	
	$2p_y$	π_u	
	$2p_z$	σ_u^+	

openkandoi.com

وليكون الحديث متسقاً مع الشكل رقم (٧,٣)، نفرض أن *2s* للأكسجين منخفض الطاقة لا يتداخل تداخلاً ذا قيمة مع σ_g^+ أ.خ.م.ت.

شكل مخطط م.ج. هو:



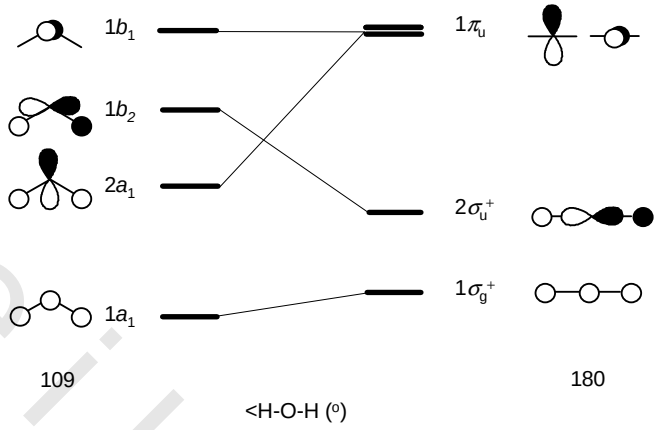
الشكل رقم (٧,٤). مخطط م.ج. لجزيء H_2O الخطي ($D_{\infty h}$).

هناك خطأ واضح في وصف الماء بأنه جزيء خطي، إذ إن رتبة الرابطة O-H التي يفرضها الشكل رقم (٧,٤) هي0.5!

يرتبط الوصفان لـ م.ج. الاثنين بواسطة ما يعرف بمخططات التعالق (أحيانا يسمى **بمخطط والش Walsh للتعالق**)، ويظهر بها كيف تتحول م.ج. التي تصف الشكل الزاوي (C_{2v}) إلى تلك التي تصف الشكل الخطي ($D_{\infty h}$) إذ تنفتح الزاوية H-O-H من 109˚ إلى 180˚. يوضح المخطط التعالقي (الشكل رقم٧,٥) سبب تبني H_2O للشكل الزاوي برابطة O-H رتبتها 1، وليس الشكل الخطي بروابط O-H الأضعف.

لقد أظهرنا جميع التداخلات الممكنة بشكل عام، وأهملنا أي احتمالات لاختلاف الطاقة بين المدارات المشاركة:

obeikandl.com



الشكل رقم (٧,٥). مخطط تعالق لـــ H_2O الخطي ($D_{\infty h}$) والزاوي (C_{2v}).

بالإضافة إلى ذلك، لم نقم بأي محاولة لحساب قيمة التغير الحادث في الطاقة، ولكننا سوف نجري تقييماً كيفياً في الآتي:

$1a_1 \rightarrow 1\sigma_g^+$: تتناقص الطاقة قليلاً كلما فُقِد أي تداخل للرابطة H···H الطرفية.

$2a_1 \rightarrow 1\pi_u$: تزداد الطاقة بسرعة كلما انتقلت م.ج. من رابطة إلى غير رابطة.

$1b_2 \rightarrow 2\sigma_u^+$: تزداد الطاقة كلمت (ا) أصبح تداخل طرف – طرف لمدارات p أكثر فاعلية و(اا) كلما فُقد تداخل عكس رابط H···H طرفية.

$1b_1 \rightarrow 1\pi_u$: لا تتغير الطاقة حيث يبقى م.ج. غير رابطين في كلا الشكلين الهندسيين.

من الواضح أن التغيرات المهمة تشمل م.ج. لـ $2a_1$ و $1b_2$ لتماثل C_{2v}. وللماء، يصبح الإلكترونان الرابطان $2a_1$ في البناء الزاوي غير رابطين في الشكل الخطي (بالتالي تنقص رتبة الرابطة O-H)، مما يجعل H_2O يفضل الاحتفاظ بالشكل الزاوي.

نحن الآن في موضع يسمح لنا بتفسير التغير في الشكل لسلسلة الأصناف EH_2 (E=Be, B, C, N, O)، وبالاعتماد على ملء م.ج. في الشكل رقم (٧,٥). نتنبأ لـ BeH_2 بشكل خطي بواسطة VSEPR حيث تملأ إلكترونات التكافؤ الأربعة (2e : Be ؛ 2e : H)

مداري م.ج. σ^+ منخفضي الطاقة للترتيب الخطي. عند وجود إلكترونات إضافية (الجدول رقم ٧,٣) يتطلب بقاء الشكل الخطي أن يكون مدارا π_uم.ج. غير الرابطين مشغولين. لتجنب ذلك، يتشوه شكل الأصناف الأخيرة من الخطي إلى الزاوي حتى يمكن لواحد من م.ج. على الأقل أن يتخذ صفة الربط (a_1).

الجدول رقم (٧,٣). زوايا الروابط في EH_2.

	BeH_2	BH_2	CH_2	NH_2	OH_2
عدد إلكترونات التكافؤ	4	5	6	7	8
<H-E-H(°)	180	131	136	103	105

(٧,٥) الخلاصة

- المدارات متشابهة التماثل فقط يمكنها أن تتداخل.
- تتولد التمثيلات غير القابلة للاختزال (الرموز التماثلية) لـ ا.خ.م.ت. للذرات الطرفية باستخدام نظرية الزمر باحتساب 1، 0 أو -1 كمساهمة في التمثيلات القابلة للاختزال، ويعتمد ذلك على أن م.ذ. لم تنزاح، انزاحت أو انعكست، على التوالي تحت تأثير عملية تماثلية ما.
- لمدارات s دائماً تماثل تام التماثل للتمثيلات غير القابلة للاختزال (1 لجميع العمليات).
- تكافيء الرموز التماثلية التي تعود لمدارات *p* الثلاث التمثيلات $\mathbf{T_x}$ ، $\mathbf{T_y}$ أو $\mathbf{T_z}$.
- تتولد م.ج. باتحاد ا.خ.م.ت. للذرات الطرفية مع م.ذ. للذرة المركزية التي تحمل نفس الرمز التماثلي.

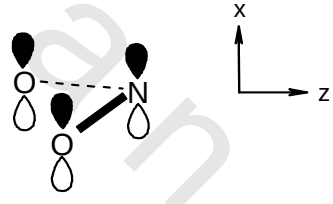
openkandi.com

• مخططات تعالق المدارات التي توضح التغيرات النسبية في الطاقة بين شكلين متقاربين متحولان فيما بينهما تشكل أداة ذات فائدة عظيمة في التنبؤ بالشكل الهندسي للجزيء.

مسائل

جميع إجابات المسائل التي تحمل العلامة * في الملحق٤.

١*- ارسم مخطط م.ج. جزئي لوصف الربط π في أيون النتريت $[NO_2]^-$ (C_{2v})، ضع الرمز التماثلي المناسب لكل م.ج.:



(طاقات تأين مدارات التكافؤ: N *2p* 13.1 ؛ O *2p* 15.9 eV)

(تلميح: لدى كل أكسجين زوجان حران، ولدى النتروجين زوج حر واحد ويساهم كل منهما بإلكترون واحد في الرابطة σ N-O).

٢- باستخدام مخطط التعالق المداري لـ $C_{2v}/D_{\infty h}$ قدم اقتراحاً لسبب كون الحالة المثارة الأولى لـ BeH_2 ذات شكل زاوٍ في حين BH_2 خطي.

٣- قم بتعديل الشكل رقم (٧,٣) ليتولد مخطط لـ BeH_2 (C_{2v}) الزاوي.

(طاقات التأين لمدارات التكافؤ: H1*s* 13.6 ؛ Be *2s* 9.3، *2p* 6.0 eV).