الفصل الثامن

NH_3 – مستوي أم هرمي؟
NH_3 - Planar or Pyramidal?

سوف نستأنف في هذا الفصل صقل معرفتنا بالكيفية التي يمكن لنظرية الزمر أن تُطبَّق للتمكن من فهم نماذج الربط، وذلك بتأمل بناء كل من BH_3 وNH_3. هل يمكن لأشكال م.ج. أن تفسر لِمَ البوران مستوٍ في حين الأمونيا هرمي، وبنفس الطريقة لتفسير أشكال أصناف EH_2 في الجزء ٧,٤ ؟ تواجه المقاربة الموضَحة في الفصل السابع لأصناف EH_3 المختلفة مشكلة لأن الذرات الطرفية، ذرات الهيدروجين الثلاث، تتبنى ترتيباً حلقياً (مثلثي) حول الذرة المركزية، وليس خطيًّا كما تم وصفه في حالة الذرتين الطرفيتين في EH_2. لذلك يجب علينا أن نجد الطريقة التي سوف نتناول بها الترتيب الحلقي للذرات الطرفية أولاً، ووسيلتنا في ذلك سوف تكون مقارنة شكلي H_3 الخطي والزاوي. وباستخدام المباديء التي تعلمناها من التمرين، يمكننا توجيه سؤال: ما البناء الذي يتخذه كل من BH_3 وNH_3، ثم نختم بنظرة مختصرة على الجزيئات ذات الترتيبات الحلقية الأكبر للذرات الطرفية.

obeikandl.com

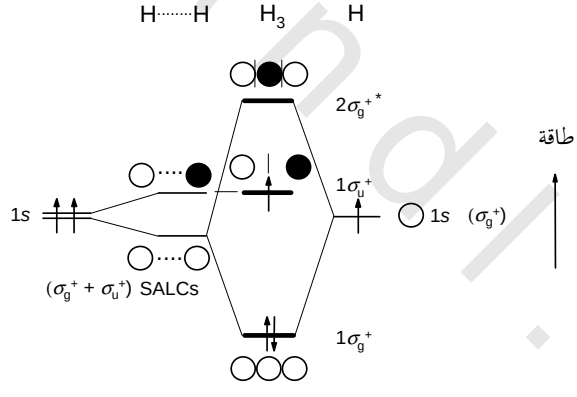
(٨,١) H_3 خطي أم مثلثي؟

لقد سبق وناقشنا م.ج. H_3 الخطي في الجزء ٦,١ ، إلا أنه من السهل التأكد من المخطط بتطبيق تقنيات نظرية الزمر المحددة في الفصل السابق. لقد تم تحديد الزمرة النقطية $D_{\infty h}$ وإيجاد تمثيلات ا.خ.م.ت. للذرة الطرفية كجزء من تحليلنا لـ H_2O الخطي. لذا ، فإن تماثل ا.خ.م.ت. للذرات الطرفية و*1s*م.ذ. للذرة المركزية هو :

ا.خ.م.ت. لذرات الهيدروجين الطرفية : $\sigma_g^+ + \sigma_u^+$

1s للهيدروجين المركزية : σ_g^+

يظهر مخطط م.ج. لـ H_3 الخطي في الشكل رقم (٨,١) في الصفحة التالية ، وهو عبارة عن إعادة إخراج للشكل رقم (٦,٢) ولكن بإضافة رموز التماثل المتحصل عليها من نظرية الزمر – لقد انتقلنا من إنشاء م.ج. بطريقة بديهية إلى مقاربة محددة أكثر دقة مبنية على التماثل.

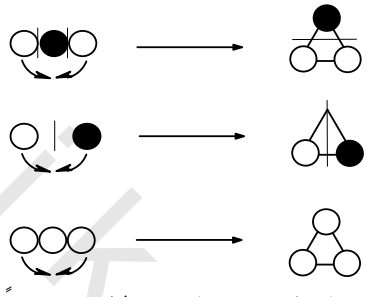


الشكل رقم (٨,١). مخطط م.ج. لـــ H_3 متضمناً الرموز التماثلية للمدارات الجزيئية.

تتغير زمرة H_3 المثلثي إلى D_{3h}. لم يعد "للذرة المركزية" وجود الآن إنما لايزال بالإمكان معاملة ذرات الهيدروجين الثلاث كمجموعة تمثيلها هو :

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	
$\Gamma_{H\ 1s}$	3	0	1	3	0	1	$= a_1' + e'$

نتوقع ثلاث ا.خ.م.ت. من اتحاد ثلاث م.ذ.، والرموز التي استنتجناها تتوافق مع ذلك. كيف تبدو ا.خ.م.ت. هذه؟ يمكننا أن نولد صوراً لهذه ا.خ.م.ت. وذلك بثني H_3 الخطي ليصبح مثلثا:



الشكل رقم (٨,٢). ا.خ.م.ت. لمدارات *1s* في الهيدروجين في H_3 المثلثي مستنتجاً من ا.خ.م.ت. من H_3 الخطي.

من السهل أن نبين أن ا.خ.م.ت. الأدنى طاقة – تلك بلا عقد – لها التماثل a_1'، وذلك باحتساب 1، -1 أو 0 إذا بقيت ا.خ.م.ت. في مكانها، انعكست أو انزاحت تحت عملية تماثلية:

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	
$\Gamma_{\text{ا.خ.م.ت.١}}$	1	1	1	1	1	1	$= a_1'$

لا يمكن تفسير رموز تماثل ا.خ.م.ت. 2 و3 بنفس الطريقة إذ لا بد من التعامل معهما كزوج. لقد واجهتنا هذه المشكلة في موضح آخر، مثل متجهات الانتقال T_x وT_y تحت تماثل C_{2v} (الجزء ٢,٣). عامة:

- يمكن لـ ا.خ.م.ت. ذات الرموز a أو b فقط أن تتأكد رموزها التماثلية باحتساب 1، -1 أو 0 إذا بقيت في مكانها، انعكست أو انزاحت تحت تأثير عملية تماثلية.

obeikandl.com

- لا يمكن تحليل ا.خ.م.ت. التي تكوّن جزءا من المجموعات المتساوية *e* أو *t* بهذه الطريقة.

إن أول نقطة يجب ملاحظتها حول ا.خ.م.ت. 2 و3 هي كونها رغم أنها تملك عددا مختلفاً من العقد في الترتيب الخطي، إلا أن لدى كلٍّ من ا.خ.م.ت. عقدة واحدة فقط في النظام المثلثي؛ ذلك لأن عقدتا ا.خ.م.ت. 3 تلتحمان عند الثني. وبما أن كلا ا.خ.م.ت. لديه عقدة واحدة فإن ذلك يحتم أن لهما نفس الطاقة، والرمز *e* يكون مناسباً. لاحظ أن ا.خ.م.ت. ذات العدد نفسه من العقد لا تكون عموما بالضرورة متساوية؛ وما لم توصف بالرموز *e* أو *t* فإنها تكون متشابهة ولكن ليست متساوية من حيث الطاقة.

بما أن لدينا الآن مخططات م.ج. لكل من H_3 المثلثي والخطي، يمكننا رسم مخطط التعالق واستخدامه للوصول إلى تحديد البناء المفضل منهما.

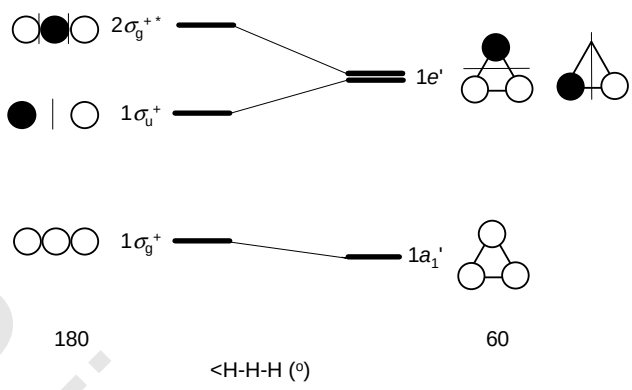
وكما هو الحال في مخطط تعالق D_{3h} / C_{2v} للماء، نستطيع التوصل إلى بعض الاستنتاجات الكيفية من مخطط م.ج. التعالقي لـ H_3 في الشكل رقم (٨,٣):

$1\sigma_g^+ \rightarrow 1a_1'$: تتناقص الطاقة عند بداية الربط H···H عند قاعدة المثلث.

$1\sigma_u^+ \rightarrow 1e'$: تزايد الطاقة كلما انتقل م.ج. من غير الرابط إلى قليل من عكس الرابط.

$2\sigma_g^+ \rightarrow 1e'$: تتناقص طاقة م.ج. كلما انتقل من عكس الرابط تماماً إلى قليل من عكس الرابط (بعض صفة الربط تظهر عند قاعدة المثلث).

لايظهر بوضوح من هذا المخطط التعالقي أي من الشكلين الهندسيين ببساطة هو المفضل لصنف يملك ثلاثة إلكترونات تكافؤ؛ نحتاج إلى حسابات لتعيين قيمة التغير في الطاقة التي تم وصفها قبل الوصول إلى استنتاج. إلا أن $[H_3]^+$ ذا إلكتروني التكافؤ يفضل بوضوح الشكل المثلثي لأن الإلكترونات سوف تشغل فقط م.ج. ($1a_1'$) الأدنى طاقة.



الشكل رقم (٨,٣). مخطط H_3 م.ج. التعالقي ($D_{\infty h}$) الخطي و (D_{3h}) المثلثي.

(٨,٢) مخطط مدارات BH_3 الجزيئية

سنبدأ بتحديد م.ج. التي تصف BH_3 (D_{3h}) المستوي. نحن نعرف مظهر ورموز ا.خ.م.ت. الثلاث لذرات الهيدروجين، إذ إنها مثل تلك المستمدة من H_3 المثلثي والتي لها تماثل D_{3h} أيضاً. أما تماثل م.ذ. على البورون فيمكن قراءتها مباشرة من جدول الصفات (بإهمال 1s م.ذ. لقلب الذرة):

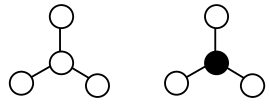
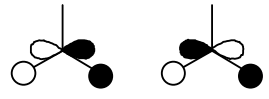
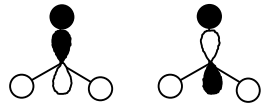
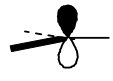
$2s$: a_1' (مدارات s متماثلة تماماً).

$2p_x\ 2p_y$: e' $(\mathbf{T_x}, \mathbf{T_y})$

$2p_z$: a_2'' $(\mathbf{T_z})$

يظهر التوافق بين ا.خ.م.ت. و م.ذ. للذرة المركزية ذات التماثل نفسه في الجدول رقم (٨,١).

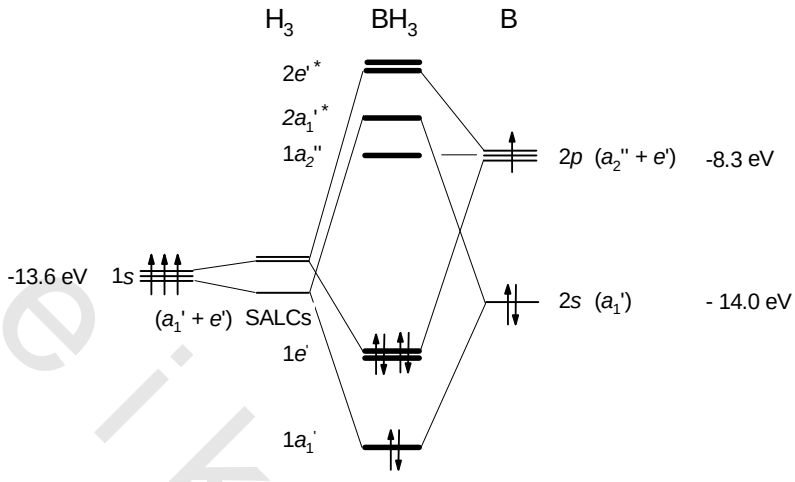
الجدول رقم (٨,١). الاتحادات المدارية المسموحة تماثلياً بين ا.خ.م.ت. للهيدروجين وم.ذ. للبورون لجزيء BH_3 (D_{3h}) المستوي.

م.ج.	الرمز	م.ذ.	ا.خ.م.ت.
	a_1'	2s	
	e'	$2p_x$	
	e'	$2p_y$	
	a_2''	$2p_z$	

إن جميع م.ذ. *2s*، $2p_x$ و$2p_y$ المتوافقة تماثلياً مع ا.خ.م.ت. للذرات الطرفية والتي تزدوج لتولد م.ج. رابطة وعكس رابطة. ليس لـ $2p_z$ م.ذ. توافق تماثلي وهو غير رابط.

يظهر مخطط م.ج. لـ BH_3 المستوي في الشكل رقم (٨,٤). ورتبة الرابطة B-H الكلية 3، أي كل رابطة B-H رتبتها 1، كما هو متوقع.

obeikandl.com



الشكل رقم (٨,٤). مخطط م.ج. لـــ BH_3 (D_{3h}) المستوي.

سؤال تقييم ذاتي ٨,١ : استنتج رموز تماثل ا.خ.م.ت. NH_3 وم.ذ. للنتروجين تحت تماثل C_{3v}.

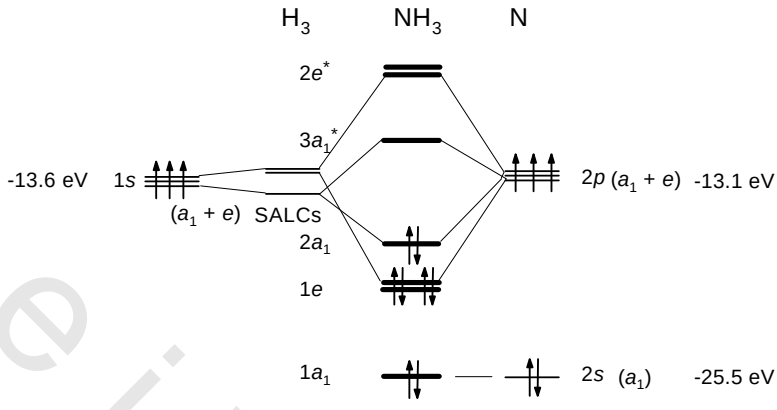
ارسم كل ا.خ.م.ت. وضَع رمز تماثله وذلك بتأمل الترتيب العقدي في H_3 الحلقي (الشكل رقم٨,٢).

ارسم م.ج. المتولدة من تزاوج ا.خ.م.ت. مع م.ذ. من نفس التماثل.

جميع إجابات أسئلة التقييم الذاتي في الملحق ٣.

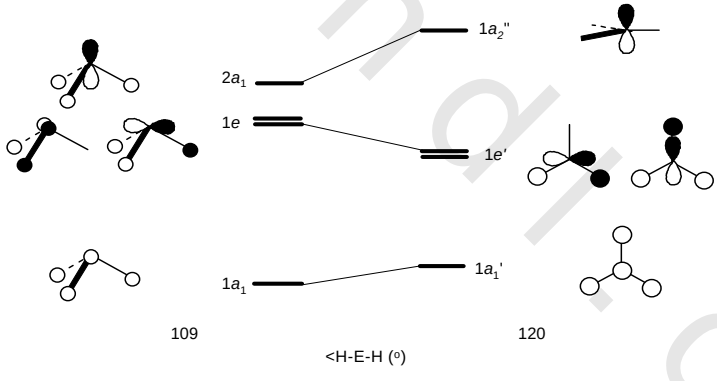
يظهر مخطط م.ج. لبناء NH_3 الهرمي المعروف (C_{3v}) في الشكل رقم (٨,٥). يعتمد ترتيب م.ج. في هذا البناء الهندسي على الحسابات التي تشير إلى تداخل $2p_x$، $2p_y$ بشكل أكثر فعالية مع e ا.خ.م.ت. مما يستطيعه $2p_z$ مع a_1 ا.خ.م.ت.، حيث يستخدم فقط الفص السفلي.

obeikandl.com



الشكل رقم (٨,٥). مخطط م.ج. لـــ NH_3 (C_{3v}) الهرمي.

يمكننا الآن توليد مخطط مدارات تعالقي عام لـ EH_3 (الشكل رقم ٨,٦) تظهر فيه التغيرات النسبية في الطاقة عندما يتشوه C_{3v} الهرمي نحو D_{3h} المستوي.



الشكل رقم (٨,٦). مخطط م.ج. التعالقي لـــ (C_{3v}) الهرمي و(D_{3h}) المستوي.

$1a_1 \rightarrow 1a_1'$: تزداد الطاقة قليلاً عند فقد تداخل الربط H···H عند قاعدة الهرم.

$1e \rightarrow 1e'$: تتناقص الطاقة قليلاً حيث (ا) التداخل في المستوى لمدار *p* مع ا.خ.م.ت. أكثر فاعلية و(اا) يقل أي تداخل H···H عكس رابط عندما تبتعد ذرات الهيدروجين عن بعضها.

$2a_1 \rightarrow 1a_2'$: تزايد سريع في الطاقة عندما تنتقل م.ج. من رابطة إلى غير رابطة.

obeikandl.com

يظهر الفارق الملموس بين الشكلين رقمي (٨,٤) و(٨,٥)، والموضح في الشكل رقم (٨,٦) في أن p_z م.ذ. على E في EH_3 الهرمي والتي تتوافق مع ا.خ.م.ت. وبالتالي فلها صفة الربط. أما BH_3 المستوي ذو إلكترونات التكافؤ الستة فيكتفي بملء a_1' م.ج. وe' في بناء D_{3h}؛ لا تؤثر a_2'' الفارغة في الشكل، وهو ما يمليه انخفاض طاقة e' بالنسبة لمدارات e. وعلى الجانب الآخر، فإن لدى NH_3 ثمانية إلكترونات تكافؤ وبناءً مستويًا مما يضع اثنين منها في a_2'' م.ج. غير الرابط ذو الطاقة المرتفعة. وعليه، فإنه يؤثِر الترتيب الهرمي حيث يصبح م.ج. الأخير رابطاً ($2a_1$).

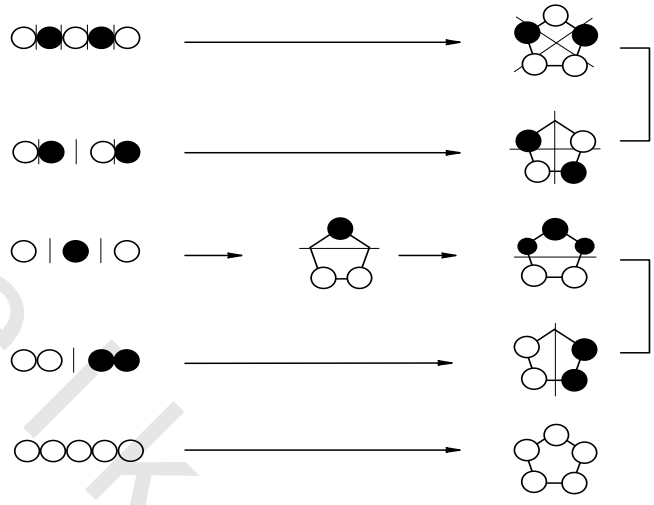
(٨,٣) ترتيبات حلقية أخرى

يمكن الوصول إلى تعميم حول طريقة إيجاد ترتيبات عقدية حلقية من تلك الخطية وهي أساس لوصف الربط في الجزيئات ذات الأربع متصلات أو أكثر حول الذرة المركزية، وبنفس الطريقة التي رأيناها أعلاه لـ EH_3. تظهر الترتيبات العقدية لـ H_5 وH_6 الحلقية في الشكلين رقمي (٨,٧) و(٨,٨)، حيث سيطلب منك سؤال تقييم ذاتي ٨,٢ إعادة تمرين H_4. وكما في مثال H_3 (الجزء ٨,١) تندمج بعض العقد بالالتفاف.

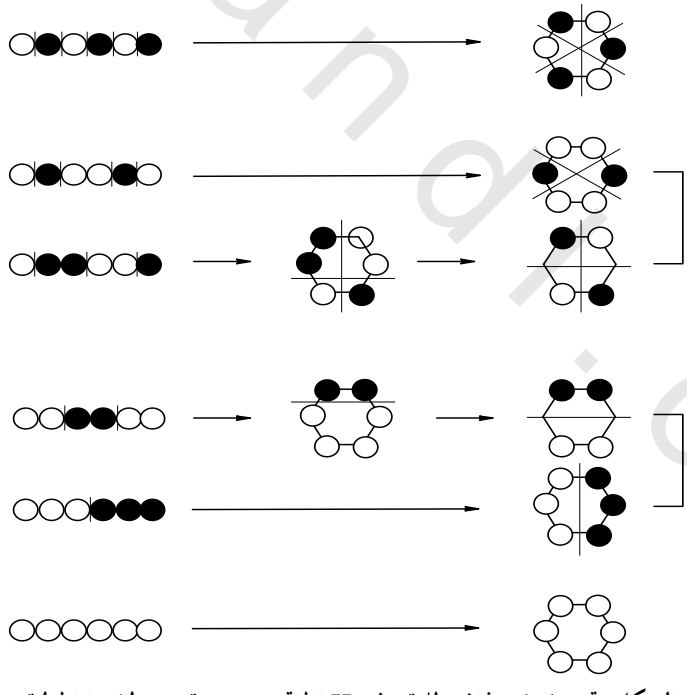
القاعدة الأساسية الأخرى التي يجب أن تتبع عند القيام بهذه العملية:

- لا بد أن تمر جميع العقد في مركز الشكل متعدد الأوجه.

ستطبق هذه القاعدة نفسها بالضبط، والتي اتبعت في ترتيب العقد في الترتيب الخطي، على الأنظمة الحلقية، حيث وضحنا أن "*العقد لابد أن تنتظم تماثلياً على امتداد* م.ج. ."وفي حالات خاصة، يؤدي ذلك إلى حركة العقد خارج الذرات حيث جرى تحديد ثلاث من هذه الحالات في الشكلين رقمي (٨,٧) و (٨,٨).



الشكل رقم (٨,٧). نماذج للعقد في H_5 الحاقي مستنتجة من نظائرها الخطية.



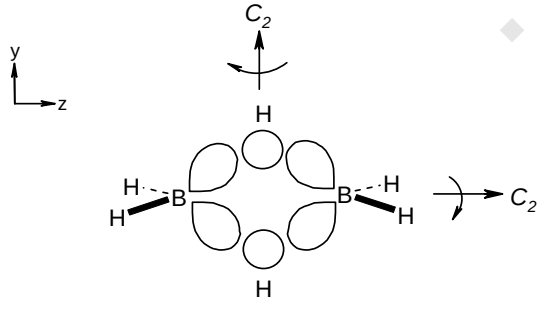
الشكل رقم (٨,٨). نماذج للعقد في H_6 الحاقي مستنتجة من نظائرها الخطية.

obeikandl.com

سؤال تقييم ذاتي٨,٢: بتأمل النماذج العقدية لـ H_4 الخطي (الشكل رقم٦,٣)، ارسم نموذج عقدي لنظيره ذي النظام الحلقي.

دعنا نتأمل الربط في ثنائي البوران B_2H_6، كمثال لكيفية استخدام هذه النماذج لتوليد ا.خ.م.ت. لأنظمة أكثر تعقيداً، ويدعى غالباً "*ناقص الإلكترونات*"حيث تملك وحدات B-H-B الجسرية ثلاثة إلكترونات فقط، في حين أننا عامة نحتسب إلكترونين لأي رابطة بين ذرتين، أي نتوقع أربعة إلكترونات لكل شظية B-H-B. إلا أن مفهوم نقص الإلكترونات هذا يفرض عدم ثبات كيميائي، مما لايتوافق مع خواص غاز B_2H_6 المعروفة، فهو ثابت وإن كان حساساً للهواء، والمستخدم على نطاق واسع كنذير في كيمياء تحضير البورون.

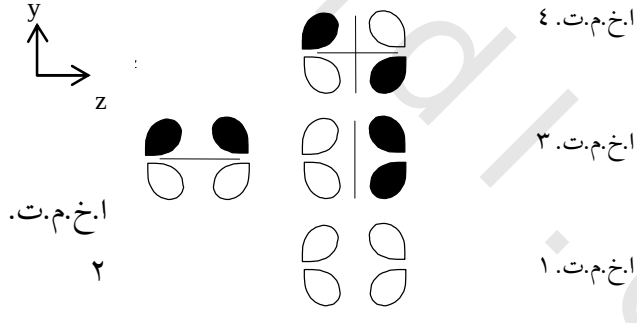
هل يمكننا تفسير ثبات ثنائي البوران بواسطة نموذج الربط؟ ما مدى صلاحية التعبير "*ناقص الإلكترونات*" لهذا الجزيء؟ سنركّز فقط على بناء شظيتي B-H-B الجسريتين، ولنبسّط الأمر سوف نفرض أن التهجين sp^3 على البورون. تتكون روابط B-H الطرفية بتداخل sp^3 المهجنة مع مدارات *1s* على الهيدروجين مولداً رابطتي σ التقليدية ثنائية المركز – ثنائية الإلكترون.



أول مهمة هي إيجاد رموز تماثل ا.خ.م.ت. التي تعود إلى ذرتي هيدروجين وأربع sp^3 مهجنة، تحت تماثل الزمرة النقطية D_{2h}:

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
$\Gamma_{H\ 1s}$	2	0	2	0	0	2	0	2	$= a_g + b_{2u}$
$\Gamma_B\ sp^3$	4	0	0	0	0	0	0	4	$= a_g + b_{1u} + b_{2u} + b_{3g}$

إن ا.خ.م.ت. التي تعود إلى ذرتي الهيدروجين هي الاتحادات في – الطور (a_g) وخارج – الطور (b_{2u}) المألوفة. تميز رموز التماثل بين هذين ا.خ.م.ت.، خاصة الرموز السفلية g وu (متماثل وعكس متماثل حول مركز الانقلاب، على التوالي) كما تسمح لنا أن نستأنف إسناد الرموز إلى ا.خ.م.ت. الأربعة التي تعود إلى مدارات sp^3 الجسرية للبورون (انظر سؤال التقييم الذاتي٨,٢):



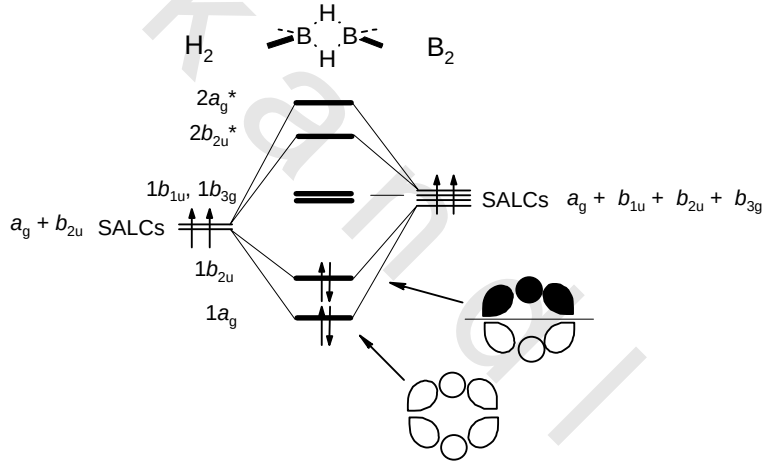
ا.خ.م.ت. ٢

يمكن تمييز ا.خ.م.ت. الاثنين (g) بوضوح (ا.خ.م.ت. 1 و4)، للمتماثلة تماماً منها الرمز a (1 ا.خ.م.ت.). كما أنه من الممكن تمييز كل ا.خ.م.ت. الأربعة بدون أي لبس، بفرض أن لها الرموز a أو b:

obeikandi.com

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
$\Gamma_{\text{ا.خ.م.ت.١}}$	1	1	1	1	1	1	1	1	$= a_g$
$\Gamma_{\text{ا.خ.م.ت.٢}}$	1	–1	1	–1	–1	1	–1	1	$= b_{2u}$
$\Gamma_{\text{ا.خ.م.ت.٣}}$	1	1	–1	–1	–1	–1	1	1	$= b_{1u}$
$\Gamma_{\text{ا.خ.م.ت.٤}}$	1	–1	–1	1	1	–1	–1	1	$= b_{3g}$

يتم إنشاء مخطط م.ج. للوحدات الجسرية في B_2H_6 بعد ذلك بربطها بـ ا.خ.م.ت. ذات التماثل نفسه.



الشكل رقم (٨,٩). مخطط م.ج. لوحدات B-H-B الجسرية لـ B_2H_6.

م.ج. الرابط $1a_g$ أدنى طاقة من b_{2u}، حيث يملك الأول عقدة واحدة أقل منه. تملأ الإلكترونات الأربعة المتاحة لدعم الشظيتين الجسريتين فقط مداري م.ج. الرابطين الممكنين. الجزيء بهذا المفهوم *ليس* ناقص الإلكترونات، رغم أن رتبة الرابطة لكل وحدة B-H هي 0.5 فقط.

obeikandl.com

(٨,٤) الخلاصة

- يتم توليد النماذج العقدية للترتيبات الحلقية من نظائرها الخطية بجذب أطراف الترتيبات الخطية بعضها إلى بعض.
- تندمج بعض العقد مع بعضها بالتحلّق.
- لا بد لجميع العقد أن تمر عبر مركز متعدد الأوجه.
- تملك المدارات التي لها نفس عدد العقد والتي تتوزع على نفس عدد الذرات، طاقات متشابهة.
- المدارات التي تعود إلى أي من الرموز *e* أو *t* فقط تكون متساوية في الطاقة.

مسائل

جميع إجابات المسائل التي تحمل العلامة * في الملحق ٤.

١*- أنشيء مخطط م.ج. يصف الربط π في BF_3 .

ما رتبة الرابطة π B-F ولماذا BF_3 حمض لويس أضعف من مما هو متوقع له؟

(طاقات تأين مدارات التكافؤ: B $2p_z$ 8.3 ؛ F $2p_z$ 18.7 eV).

(تلميح: ما التهجين على البورون في BF_3 المستوي ؟ كيف تتكون روابط π؟)

٢- يتبنى البيوتاديين الحلقي بناء ذا رابطتين مضاعفتين متمركزتين (D_{2h} ؛ ليقع الجزيء في المستوى xy) وليس الترتيب المثالي D_{4h} المنتشر (انظر مواقع عناصر التماثل في الشكل رقم٥,١).

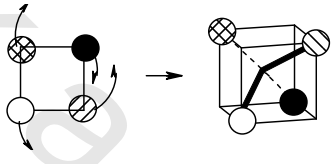
أوجد رموز التماثل وامتلاء المدارات في م.ج. المسؤولة عن الربط π في كلتا الحالتين، ومن ثم فسّر المشاهدة الموضحة أعلاه.

٣- بناء على مخطط المدارات التعالقي D_{3h}/C_{3v}، ما البناء الذي تتنبأ به لكل من $[CH_3]^+$ ، $[CH_3]^\bullet$ و $[CH_3]^-$ ؟

obeikandl.com

٤- ارسم مخطط م.ج. لـ CH_4 المستوي (D_{4h}) ورباعي الأوجه (T_d). لعمل ذلك، اتبع الخطوات التالية لكل بناء هندسي:

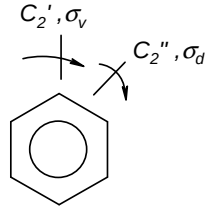
- استنتج التمثيلات غير القابلة للاختزال التي تصف ا.خ.م.ت. لذرات الهيدروجين الأربعة و *2s* م.ذ.، *2p* على الكربون.
- ارسم أربع ا.خ.م.ت. ثم وضح الطريقة التي تتفاعل بها مع م.ذ. للكربون.
- (تلميح: يمكن اشتقاق ا.خ.م.ت. لـ H_4 رباعي الأوجه من تلك لـ H_4 المستوي وذلك بثني الزوايا المتعاكسة للمربع إلى أعلى والاثنتين الأخريين إلى أسفل:



- رتب م.ج. حسب ازدياد الطاقة.

٥- باستخدام مخططات م.ج. من السؤال 4، ارسم مخطط المدارات التعالقي لـ CH_4 (D_{4h}) المستوي و(T_d) رباعي الأوجه ووضح لماذا يتم تبني الشكل رباعي الأوجه.

٦*- باستخدام مدارات p_z الستة كقاعدة تمثيل، جد رموز التماثل للستة م.ج. π للبنزين.



قم بتعديل الشكل رقم (٨.٨). لرسم كل من هذه م.ج. وأسند الرمز المناسب لكل منها.

openkanar.com