

H₂O – خطي أم زاوي؟

H₂O – Linear or Angular?

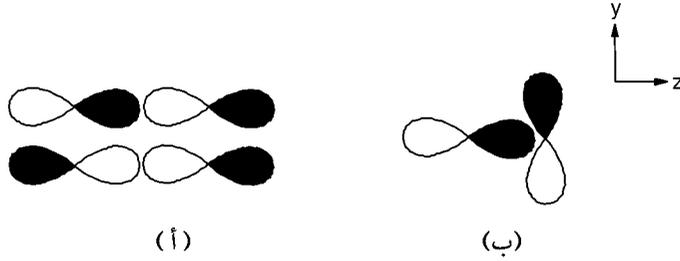
واجهتنا مشكلة بسيطة عند إنشاء م.ج. ل H₂، وذلك بسبب احتمال وجود طريقتين يمكن ل م.ذ. أن تتحد بهما - إما في - الطور أو خارج - الطور. وعندما تنتقل إلى جزيء ثنائي الذرات يحتوي على عنصر من الصف الثاني من الجدول الدوري، مثل O₂، تصبح المشكلة أكثر تعقيداً. لذا يتحتم علينا أن نأخذ في الاعتبار جميع الاتحادات الممكنة 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 المحدد بالنسبة للربط في HF (الجزء ٦،٣). أما في حالة O₂ 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 ١٧،١ أ) 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 تغيير في الطاقة (الشكل رقم ١٧،١ ب).



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.

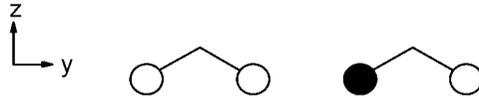
يركز هذا الفصل على دور نظرية الزمر في تعريف تماثلات م.ذ. لكل ذرة في الجزيء ، وكيفية وضع هذه المدارات في مجموعات معاً ومن ثم اتحادات م.ذ. المسموحة لتكوين الرابطة. سنقوم بدراسة الربط في H_2O بأسلوب يوضح هذه المنهجية.

(٧، ١) التماثل - الاتحادات الخطية المعدلة

لقد أسسنا للمقاربة التدريجية لتوليد مخطط م.ج. في الجزء ٦.٢ :

- 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 .

كمقدمة لحالات أكثر تعقيداً، يلزمنا إيجاد الكيفية التي تمكن 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	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	$= a_1 + b_2$
$\Gamma_{H\ 1s}$	2	0	0	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 و b_2 إما بتفحص جدول صفات C_{2v} وإما أو باستخدام صيغة الاختزال (الجزء ٣.٢).

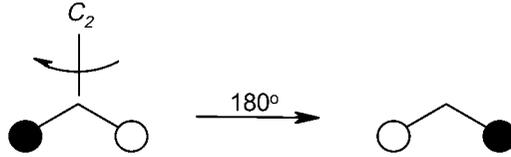
تؤكد لنا نظرية الزمر أن هناك طريقتين يمكن أن تتحد بهما مدارات $1s$ للهيدروجين، ولهذه الاتحادات التماثلات a_1 و b_2 . لاحظ بأننا قد ولدنا رموزاً للاتحادين، كما هو متوقع، بعلمنا أن عدد n من م.ذ. تتحد لتنتج عدد n من م.ج. (الجزء ٦.١). تقليدياً، تُستخدم الرموز التماثلية ذات الحروف الصغيرة (رموز موليكاني) 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	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	$= a_1$
$\Gamma_{\text{في - الطور}}$	1	1	1	1	
$\Gamma_{\text{خارج - الطور}}$	1	-1	-1	1	$= b_2$

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 اخ.م.ت. (اتحاد خطي معدل التماثل)، وهي اتحادات خطية لأن موجات الإلكترونات إما أن تضاف إلى بعضها وإما تطرح من بعضها (المعادلة ٦,١ و ٦,٢) 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 ($2p$ ، $2s$) 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
$\Gamma_{O\ 2p_x}$	1	-1	1	-1	= b_1
$\Gamma_{O\ 2p_y}$	1	-1	-1	1	= b_2
$\Gamma_{O\ 2p_z}$	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:

$$\begin{aligned} p_x &\equiv T_x = b_1 \\ p_y &\equiv T_y = b_2 \\ p_z &\equiv T_z = a_1 \end{aligned}$$

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:

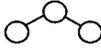
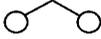
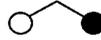
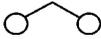
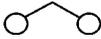
- مدارات s متماثلة كروياً ولها دائماً تماثل التمثيلات غير القابلة للاختزال في الصف الأول من جدول الصفات (المميز 1 تحت جميع العمليات).

سؤال تقييم ذاتي ٧، ١: ما تماثلات مدارات s و p تحت تماثل D_{4h} ؟
انظر جدول صفات D_{4h} في الملحق ٣.
جميع إجابات أسئلة التقييم الذاتي في الملحق ٣.

(٧، ٣) مخطط مدارات H₂O الجزيئية

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

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

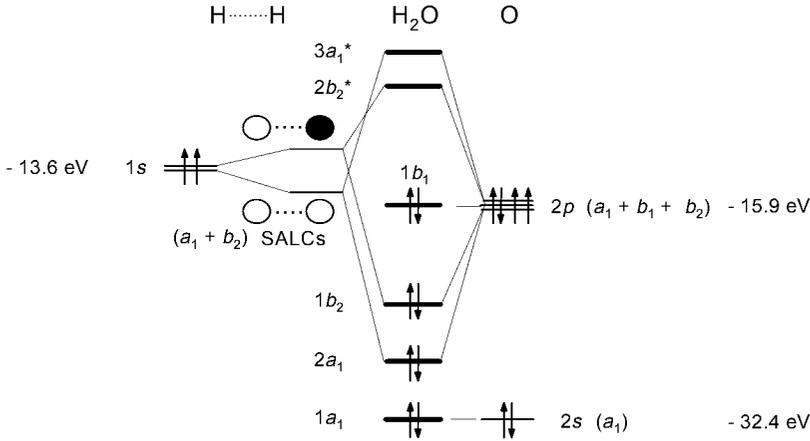
م.ج.	الرمز	م.ذ.	ا.خ.م.ت.
	a_1	$2s$	
	b_1	$2p_x$	
	b_2	$2p_y$	
	a_1	$2p_z$	
			

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 ب 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 لا يوجد 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 الانظام 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، لا بد لها أن تتحد لتولد ثلاث م.ج. وفي حالة الماء على أي حال، فإن طاقات التأين المناسبة هي 13.6 1sH ، 4.32 2sO و 15.9 eV ، فمدار $2s$ للأكسجين طاقته أقل بكثير مما يسمح له بأن يتداخل وهو

بالضرورة غير رابط. يظهر في مخطط م.ج. في الشكل رقم (٧،٣) اتحاداً ا.خ.م.ت. بمتوسط طاقة -13.6 eV.

وُضعت الأرقام المرافقة للمدارات لتمييز ببساطة بين م.ج. ذات رموز التماثل المتشابهة ($2a_1$ ، $1a_1$ ، 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 تكافئ رابطة O-H الأحاديتين.



الشكل رقم (٧،٣). مخطط م.ج. لجزيء H₂O (C_{2v}) الزاوي.

(٧،٤) مخطط تعالق م.ج. C_{2v}/D_{∞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 الزاوية لا الخطية؟ للإجابة على هذا السؤال لا بد لنا أن نقارن بين وصف م.ج. للماء في كلا الحالتين.

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

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}^{\phi} \dots$	$\infty \sigma_v$	i	$2S_{\infty}^{\phi} \dots$	∞C_2	$= \sigma_g^+ + \sigma_u^+$
Γ_{H_2O}	2	2	2	0	0	0	

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

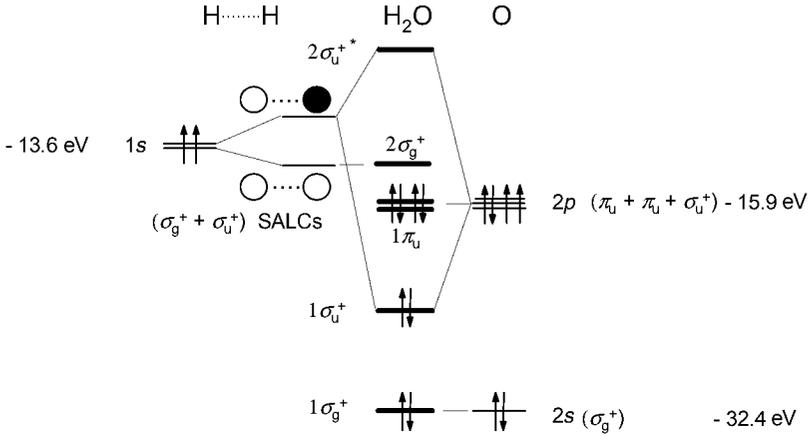
لا يمكن تحويل التمثيل القابل للاختزال أعلاه إلى مجموع تمثيلات غير قابلة للاختزال باستخدام صيغة الاختزال (g)، إذ أن $1/g = 0$ (الجزء ٣.٢). لا بد أن يتم الاختزال بالتفحص، وهو سهل نسبياً في هذه الحالة.

يمكن قراءة تماثلات م.ذ.، p_x ، p_y و p_z مباشرة من جدول الصفات ($D_{\infty h}$) (الملحق ٥) وهي σ_g^+ (الصف العلوي)، π_u (T_y ، T_x) و σ_u^+ (T_z) على التوالي. لا يوجد 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 ($D_{\infty h}$).

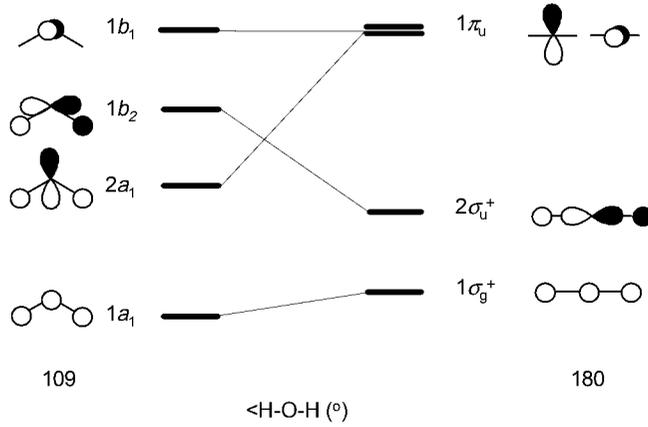
م.ج.	الرمز	م.ذ.	ا.خ.م.ت.
	σ_g^+	2s	
	π_u	$2p_x$	
	π_u	$2p_y$	
	σ_u^+	$2p_z$	

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 H₂O الخطي (D_{∞h}).

هناك خطأ واضح في وصف الماء بأنه جزيء خطي، إذ إن رتبة الرابطة O-H التي يفرضها الشكل رقم (٧,٤) هي 0.5! يرتبط الوصفان ل م.ج. الاثنين بواسطة ما يعرف بمخططات التعلق (أحياناً يسمى بمخطط والش Walsh للتعلق)، ويظهر بها كيف تتحول م.ج. التي تصف الشكل الزاوي (C_{2v}) إلى تلك التي تصف الشكل الخطي (D_{∞h}) إذ تفتح الزاوية H-O-H من 109° إلى 180°. يوضح المخطط التعلق (الشكل رقم ٧.٥) سبب تبني H₂O للشكل الزاوي برابطة O-H رتبته 1، وليس الشكل الخطي بروابط O-H الأضعف. لقد أظهرنا جميع التداخلات الممكنة بشكل عام، وأهملنا أي احتمالات لاختلاف الطاقة بين المدارات المشاركة:



الشكل رقم (٧، ٥). مخطط تعلق لـ H_2O الخطي ($D_{\infty h}$) والزواي (C_{2v}).

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

$1a_1 \rightarrow 1\sigma_g^+$: تنقص الطاقة قليلاً كلما فُقد أي تداخل للرابطة $\text{H}\cdots\text{H}$ 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 (I) أصبح تداخل طرف - طرف مدارات p أكثر فاعلية و(II) كلما فُقد تداخل عكس رابط $\text{H}\cdots\text{H}$ طرفية.

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

من الواضح أن التغيرات المهمة تشمل م.ج. لـ $2a_1$ و $1b_2$ لتمائل C_{2v} وللماء،

يصبح الإلكترونان الرابطان $2a_1$ في البناء الزاوي غير رابطتين 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)، وباعتماد على ملء م.ج. في الشكل رقم (٧، ٥). نتنبأ لـ BeH_2

بشكل خطي بواسطة VSEPR حيث تملأ إلكترونات التكافؤ الأربعة ($2e : \text{H} ; 2e : \text{Be}$)

مداري م.ج. σ^+ منخفضة الطاقة للترتيب الخطي. عند وجود إلكترونات إضافية (الجدول رقم ٧,٣) يتطلب بقاء الشكل الخطي أن يكون مدارا π_u م.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 .

OH ₂	NH ₂	CH ₂	BH ₂	BeH ₂	
8	7	6	5	4	عدد إلكترونات التكافؤ
105	103	136	131	180	<H-E-H(°)

(٧,٥) الخلاصة

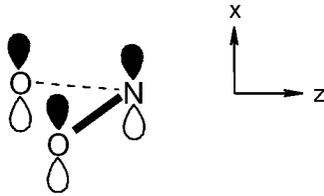
- المدارات متشابهة التماثل فقط يمكنها أن تتداخل.
- تتولد التمثيلات غير القابلة للاختزال (الرموز التماثلية) لـ ا.خ.م.ت. للذرات الطرفية باستخدام نظرية الزمر باحتساب 1، 0 أو 1- كمساهمة في التمثيلات القابلة للاختزال، ويعتمد ذلك على أن م.ذ. لم تنزاح، انزاحت أو انعكست، على التوالي تحت تأثير عملية تماثلية ما.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

- 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 الملحق ٤.

- ١* - ارسم مخطط م.ج. جزئي لوصف الربط π في أيون النتريت $[\text{NO}_2]^-$ (C_{2v})، ضع الرمز التماثلي المناسب لكل م.ج.:



(طاقات تأين مدارات التكافؤ: $13.1 \text{ N } 2p$ ؛ $15.9 \text{ O } 2p$ 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: $13.6 \text{ H } 1s$ ؛ $9.3 \text{ Be } 2s$ ؛ $6.0 \text{ O } 2p$ eV).