

NH₃ – مستوي أم هرمي؟

NH₃ - 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 BH₃ و NH₃. هل يمكن لأشكال م.ج. أن تفسر لِمَ البوران مستوي في حين الأمونيا هرمي، وبنفس الطريقة لتفسير أشكال أصناف EH₂ في الجزء ٧.٤؟ تواجه المقاربة الموضحة في الفصل السابع لأصناف EH₃ المختلفة مشكلة لأن الذرات الطرفية، ذرات الهيدروجين الثلاث، تتبنى ترتيباً حلقياً (مثلثي) حول الذرة المركزية، وليس خطياً كما تم وصفه في حالة الذرتين الطرفيتين في EH₂. لذلك يجب علينا أن نجد الطريقة التي سوف نتناول بها الترتيب الحلقي للذرات الطرفية أولاً، ووسيلتنا في ذلك سوف تكون مقارنة شكلي H₃ الخطي والزواي. وباستخدام المبادئ التي تعلمناها من التمرين، يمكننا توجيه سؤال: ما البناء الذي يتخذه كل من BH₃ و NH₃، ثم نختتم بنظرة مختصرة على الجزئيات ذات الترتيبات الحلقيّة الأكبر للذرات الطرفية.

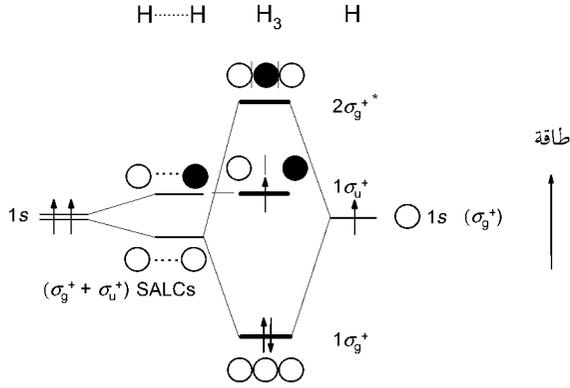
(٨، ١) H_3 خطي أم مثلثي؟

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 ل H_2O الخطي. لذا، فإن تماثل ا.خ.م.ت. للذرات الطرفية و $1s$ م.ذ. للذرة المركزية هو:

$$\text{ا.خ.م.ت. للذرات الهيدروجين الطرفية: } \sigma_g^+ + \sigma_u^+$$

$$1s \text{ للهيدروجين المركزية: } \sigma_g^+$$

يظهر مخطط م.ج. ل 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 مقارنة محددة أكثر دقة مبنية على التماثل.



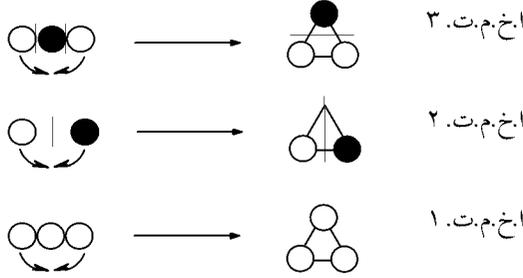
الشكل رقم (٨، ١). مخطط م.ج. ل H_3 متضمناً الرموز التماثلية للمدارات الجزيئية.

تتغير زمرة H_3 المثلثي إلى D_{3h} . لم يعد "للذرة المركزية" وجود الآن إنما لا يزال

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 بشي H₃ الخطي ليصبح مثلثاً:



الشكل رقم (٢، ٨). ا.خ.م.ت. لمدارات 1s في الهيدروجين في H₃ المثلي مستتجاً من ا.خ.م.ت. من H₃ 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 σ_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 و 3 بنفس الطريقة إذ لا بد من التعامل معهما كزوج. لقد واجهتنا هذه المشكلة في موضح آخر، مثل متجهات الانتقال T_y و T_x تحت تماثل C_{2v} (الجزء ٢، ٣). عامة:

- يمكن ل 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.

• لا يمكن تحليل ا.خ.م.ت. التي تكوّن جزءاً من المجموعات المتساوية e أو t بهذه الطريقة.

إن أول نقطة يجب ملاحظتها حول ا.خ.م.ت. 2 و 3 هي كونها رغم أنها تملك عدداً مختلفاً من العقد في الترتيب الخطي، إلا أن لدى كلٍّ من ا.خ.م.ت. عقدة واحدة فقط في النظام المثلي؛ 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 عموماً 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 المثلي 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 ل H_3 في الشكل رقم (٨،٣):

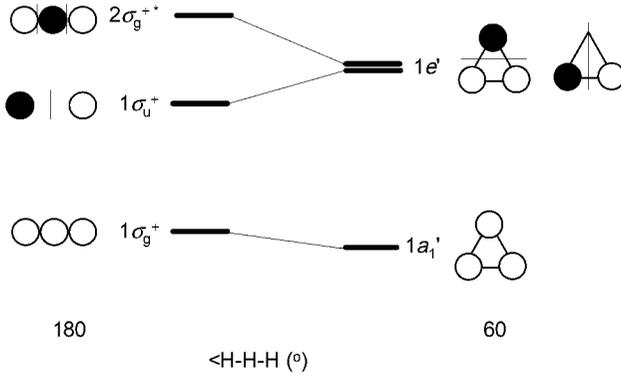
$$1\sigma_g^+ \rightarrow 1a_1'$$

$$1\sigma_u^+ \rightarrow 1e'$$

$$2\sigma_g^+ \rightarrow 1e'$$

الرابط (بعض صفة الربط تظهر عند قاعدة المثلث).

لا يظهر 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 المثلي لأن الإلكترونات سوف تشغل فقط م.ج. $(1a_1')$ الأدنى طاقة.

NH₃ مستوي أم هرمي؟

الشكل رقم (٨،٣). مخطط H₃ م.ج. التعالقي (D_{∞h}) الخطي و (D_{3h}) المثلي.

(٨،٢) مخطط مدارات BH₃ الجزيئية

سنبدأ بتحديد م.ج. التي تصف BH₃ (D_{3h}) المستوي. نحن نعرف مظهر ورموز ا.خ.م.ت. الثلاث لذرات الهيدروجين، إذ إنها مثل تلك المستمدة من H₃ المثلي والتي لها تماثل D_{3h} أيضاً. أما تماثل م.ذ. على البورون فيمكن قراءتها مباشرة من جدول الصفات (بإهمال 1s م.ذ. لقلب الذرة):

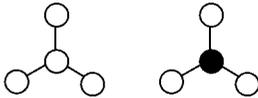
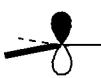
2s : a₁' (مدارات s متماثلة تماماً).

2p_x 2p_y : e' (T_x, T_y)

2p_z : a₂'' (T_z)

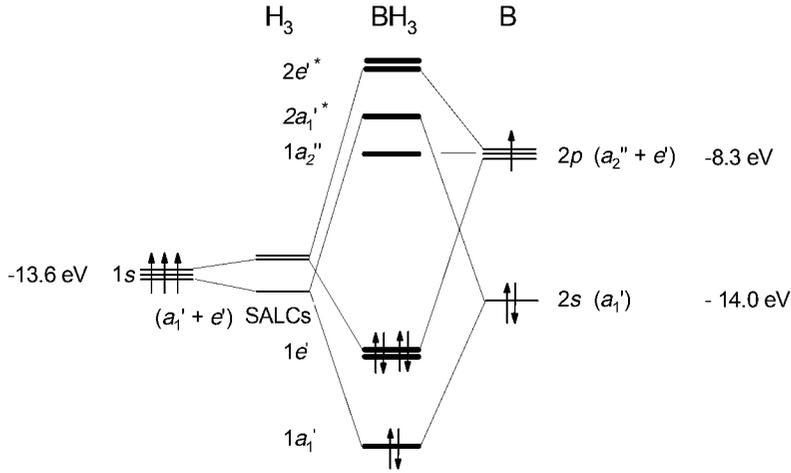
يظهر التوافق بين ا.خ.م.ت. و م.ذ. للذرة المركزية ذات التماثل نفسه في الجدول رقم (٨،١).

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 ل $2p_z$ م.ذ. توافق تماثلي وهو غير رابط.

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



الشكل رقم (٨، ٤). مخطط م.ج. لـ BH₃ (D_{3h}) المستوي.

سؤال تقييم ذاتي ٨، ١: استنتج رموز تماثل ا.خ.م.ت. NH₃ وم.ذ. للنتروجين تحت تماثل C_{3v}.

ارسم كل ا.خ.م.ت. وضع رموز تماثله وذلك بتأمل الترتيب العقدي في H₃ الحلقي (الشكل رقم ٨، ٢).

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

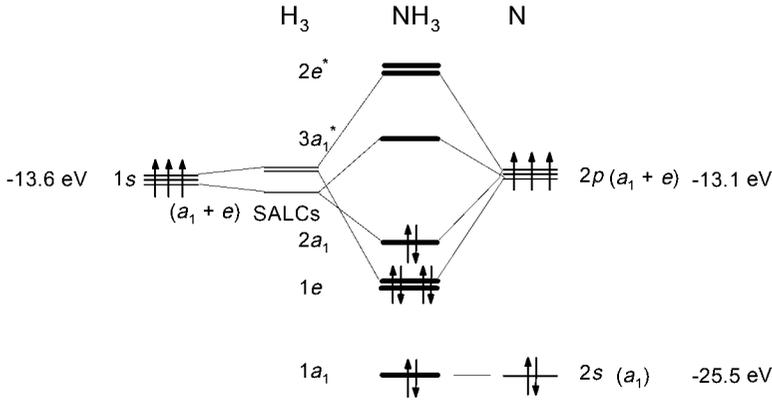
جميع إجابات أسئلة التقييم الذاتي في الملحق ٣.

يظهر مخطط م.ج. لبناء NH₃ 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،

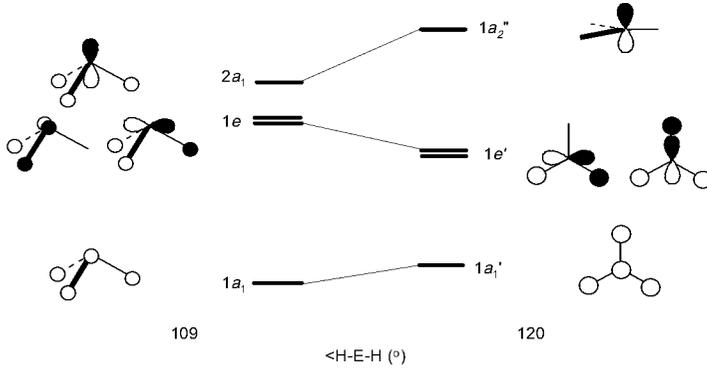
2p_y بشكل أكثر فعالية مع e ا.خ.م.ت. مما يستطيعه 2p_z مع a₁ ا.خ.م.ت.، حيث يستخدم

فقط الفص السفلي.



الشكل رقم (٨، ٥). مخطط م.ج. لـ NH_3 الهرمي (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 لـ (C_{3v}) الهرمي و (D_{3h}) المستوي.

$1a_1 \rightarrow 1a_1'$: تزداد الطاقة قليلاً عند فقد تداخل الربط $H \cdots H$ عند قاعدة الهرم.
 $1e \rightarrow 1e'$: تتناقص الطاقة قليلاً حيث (١) التداخل في المستوى لمدار p مع a_1 م.ت. أكثر فاعلية و(٢) يقل أي تداخل $H \cdots H$ 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.

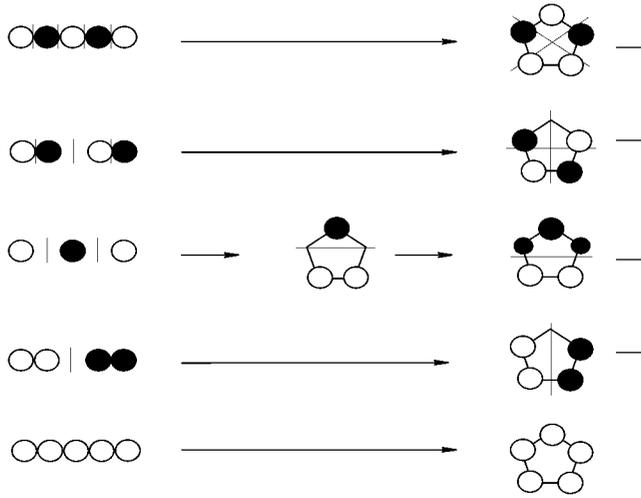
يظهر الفارق الملموس بين الشكلين رقمي (٨،٤) و(٨،٥)، والموضح في الشكل رقم (٨،٦) في أن p_z م.ذ. على E في EH₃ الهرمي والتي تتوافق مع ا.خ.م.ت. وبالتالي فلها صفة الربط. أما BH₃ المستوي ذو إلكترونات التكافؤ الستة فيكتفي بم.ج.م.ج. a_1' في بناء D_{3h} ؛ لا تؤثر a_2'' الفارغة في الشكل، وهو ما يملية انخفاض طاقة e' بالنسبة لمدارات e. وعلى الجانب الآخر، فإن لدى NH₃ ثمانية إلكترونات تكافؤ وبناءً مستويًا مما يضع اثنين منها في a_2'' م.ج. غير الرابط ذو الطاقة المرتفعة. وعليه، فإنه يؤثر الترتيب الهرمي حيث يصبح م.ج. الأخير رابطاً (2a₁).

(٨،٣) ترتيبات حلقيّة أخرى

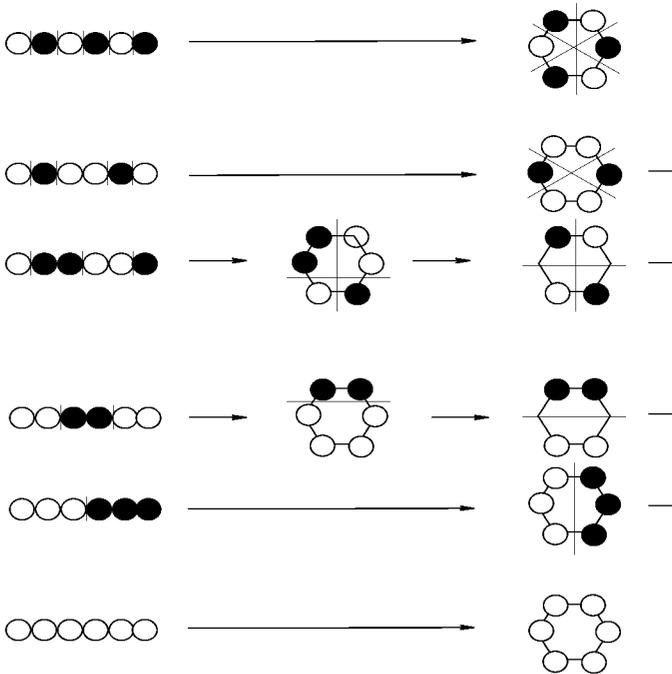
يمكن الوصول إلى تعميم حول طريقة إيجاد ترتيبات عقدية حلقيّة من تلك الخطيّة وهي أساس لوصف الربط في الجزينات ذات الأربع متصلات أو أكثر حول الذرة المركزيّة، وبنفس الطريقة التي رأيناها أعلاه لـ EH₃. تظهر الترتيبات العقدية لـ H₃ و H₆ الحلقيّة في الشكلين رقمي (٨،٧) و(٨،٨)، حيث سيطلب منك سؤال تقييم ذاتي ٨،٢ إعادة تمرين H₄. وكما في مثال H₃ (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 الحلقيّة، حيث وضحنا أن "العقد لا بد 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 (٧، ٨). نماذج للعقد في H_5 الحاقلي مستنتجة من نظائرها الخطية.

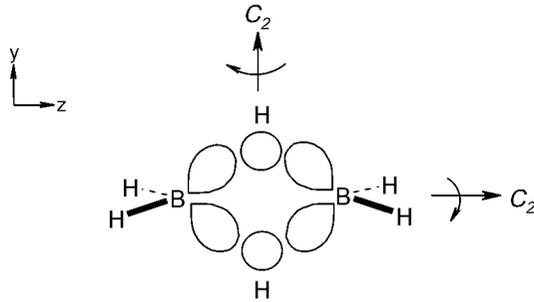


الشكل رقم (٨، ٨). نماذج للعقد في H_6 الحاقلي مستنتجة من نظائرها الخطية.

سؤال تقييم ذاتي ٨,٢: بتأمل النماذج العقديّة لـ H₄ الخطي (الشكل رقم ٦.٣)،
ارسم نموذج عقدي لنظيره ذي النظام الحلقي.

دعنا نتأمل الربط في ثنائي البوران B₂H₆، 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 لا يتوافق مع خواص غاز B₂H₆ المعروفة، فهو ثابت وإن كان حساساً للهواء، والمستخدم على نطاق واسع كذخيرة في كيمياء تحضير البورون.

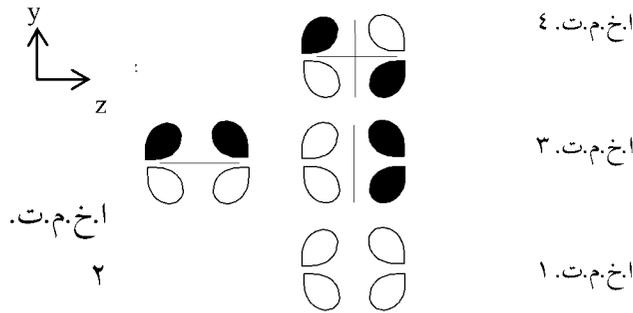
هل يمكننا تفسير ثبات ثنائي البوران بواسطة نموذج الربط؟ ما مدى صلاحية التعبير "ناقص الإلكترونات" لهذا الجزيء؟ سنركّز فقط على بناء شظيتي B-H-B الجسريتين، ولنبسّط الأمر سوف نفرض أن التهجين sp^3 على البورون. تتكون روابط B-H الطرفية بتداخل sp^3 المهجنة مع مدارات $1s$ على الهيدروجين مولداً رابطتي σ التقليدية 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	$= a_g + b_{1u}$ $+ b_{2u} + b_{3g}$

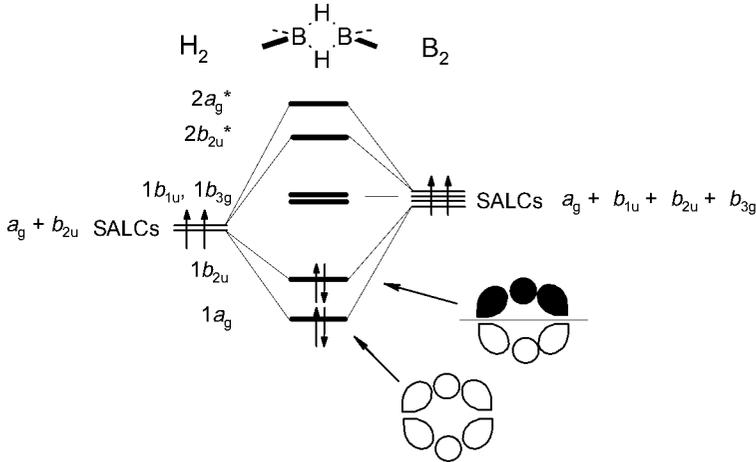
إن ا.خ.م.ت. التي تعود إلى ذرتي الهيدروجين هي الاتحادات في - الطور (a_g) وخارج - الطور (b_{2u}) المألوفة. تميز رموز التماثل بين هذين ا.خ.م.ت.، خاصة الرموز السفلية g و u (متماثل وعكس متماثل حول مركز الانقلاب، على التوالي) كما تسمح لنا أن نستأنف إسناد الرموز إلى ا.خ.م.ت. الأربعة التي تعود إلى مدارات sp^3 الجسرية للبورون (انظر سؤال التقييم الذاتي ٨.٢):



يمكن تمييز ا.خ.م.ت. الاثنتين (g) بوضوح (ا.خ.م.ت. 1 و 4)، 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 :

D _{2h}	E	C ₂ (z)	C ₂ (y)	C ₂ (x)	i	σ(xy)	σ(xz)	σ(yz)	
Γ ₁ م.ت. ١	1	1	1	1	1	1	1	1	= a _g
Γ ₂ م.ت. ٢	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	= b _{2u}
Γ ₃ م.ت. ٣	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	= b _{1u}
Γ ₄ م.ت. ٤	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	= b _{3g}

يتم إنشاء مخطط م.ج. للوحدات الجسرية في B₂H₆ بعد ذلك بربطها بـ ا.خ.م.ت. ذات التماثل نفسه.



الشكل رقم (٨،٩). مخطط م.ج. لوحدات الجسرية لـ B₂H₆.

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. الجزئي بهذا المفهوم ليس ناقص الإلكترونات، رغم أن رتبة الرابطة لكل وحدة B-H هي 0.5 فقط.

(٨، ٤) الخلاصة

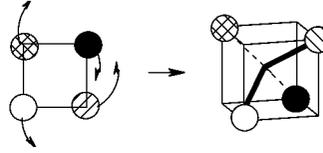
- يتم توليد النماذج العقدية للترتيبات الحلقية من نظائرها الخطية بجذب أطراف الترتيبات الخطية بعضها إلى بعض.
- تندمج بعض العقد مع بعضها بالتحلق.
- لا بد لجميع العقد أن تمر عبر مركز متعدد الأوجه.
- تملك المدارات التي لها نفس عدد العقد والتي تتوزع على نفس عدد الذرات، طاقات متشابهة.
- المدارات التي تعود إلى 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 البيوتادين 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 رقم ٥.١).
- أوجد رموز التماثل وامتلاء المدارات في م.ج. المسؤولة عن الربط π في كلتا الحالتين، ومن ثم فسر المشاهدة الموضحة أعلاه.
- ٣- بناء على مخطط المدارات التعالقي D_{3h}/C_{3v} ، ما البناء الذي تتنبأ به لكل من $[CH_3]^+$ ، $[CH_3]^0$ ، و $[CH_3]^-$ ؟

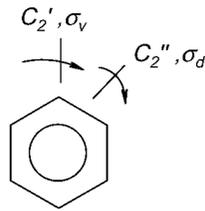
٤- ارسم مخطط م.ج. ل CH₄ المستوي (D_{4h}) ورباعي الأوجه (T_d). لعمل ذلك، اتبع الخطوات التالية لكل بناء هندسي:

- 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. ل H₄ رباعي الأوجه من تلك لـ H₄ المستوي وذلك بشي الزوايا المتعكسة للمربع إلى أعلى والاثنين الآخرين إلى أسفل:



- رتب م.ج. حسب ازدياد الطاقة.

- ٥- باستخدام مخططات م.ج. من السؤال 4، ارسم مخطط المدارات التعلقي ل CH₄ (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.