



مترادف‌های گمراه‌کننده!

متوجه تفاوت میان مفاهیم شیمیایی باشیم

امیر غلامی

کارشناس ارشد شیمی آلی

چکیده

اغلب واژه‌های ظرفیت و عدد اکسایش در کتاب‌های شیمی دبیرستان و دانشگاهی به صورت مترادف برای یکدیگر به کار برده می‌شود در حالی که چنین برداشتی اشتباه و گمراه‌کننده است. هدف این مقاله مقایسه این مفاهیم با هم و روشن شدن تعریف و ارتباط آن‌ها با بار قراردادی است.

کلیدواژه‌ها: ظرفیت، عدد اکسایش، پیوند شیمیایی، عدد کوئوردیناسیون

مقدمه

تعداد الکترون‌ها و ظرفیت هر اتم از مهم‌ترین عواملی است که در بررسی اولیه ماهیت یک پیوند کووالانسی مورد توجه قرار



می‌گیرد. در جدول ۱، تعریف ساده‌ای از این مفاهیم و موارد مرتبط با آن‌ها آمده است.

مفهوم	تعریف
ظرفیت	تعداد الکترون‌هایی که اتم در تشکیل پیوند به‌کار می‌برد.
عدد اکسایش	بار باقی‌مانده روی یک اتم زمانی که همه لیگاندها به‌صورت هترولیتیک جدا شده، یعنی جفت الکترون پیوندی به گونه‌ای که الکترونگاتیوی بیشتر دارد انتقال می‌یابد.
بار قراردادی	بار باقی‌مانده روی یک اتم زمانی که همه لیگاندها به‌صورت همولیتیک جدا می‌شوند. یعنی سهم هر اتم از جفت الکترون پیوندی یک الکترون است.
عدد کوئوردیناسیون	تعداد اتم‌های متصل شده به هر اتم

جدول ۱

جدول ۲ مقایسه ظرفیت، عدد اکسایش، تعداد پیوندها و عدد کوئوردیناسیون برای برخی از مولکول‌های ساده

مولکول AH_n	تعداد الکترون‌های لایه ظرفیت هر اتم در حالت آزاد	تعداد الکترون‌های غیرپیوندی روی اتم در مولکول	ظرفیت	عدد اکسایش	تعداد پیوندهای اتم مرکزی	عدد کوئوردیناسیون
نمونه‌هایی که در آن‌ها ظرفیت، عدد اکسایش، تعداد پیوندها و عدد کوئوردیناسیون با هم برابرند.						
BH_3	۳	۰	۳	+۳	۳	۳
CH_4	۴	۰	۴	+۴	۴	۴
NH_3	۵	۲	۳	-۳	۳	۳
OH_2	۶	۴	۲	-۲	۲	۲
HF	۷	۶	۱	-۱	۱	۱
نمونه‌هایی که در آن‌ها ظرفیت و عدد اکسایش با هم برابر نیستند.						
H_2CCH_2	۴	۰	۴	-۳	۴	۴
CMe_4	۴	۰	۴	۰	۴	۴
CH_2Cl_2	۴	۰	۴	۰	۴	۴
$[NH_4]^+$	۵	۰	۵	-۳	۴	۴
$[OH_2]^+$	۶	۲	۴	-۲	۳	۳
نمونه‌هایی که در آن‌ها ظرفیت با تعداد پیوندهای دو مرکزی-دوالکترنی برابر نیست.						
$[BH_4]^-$	۳	۰	۳	+۳	۴	۴
$[NH_4]^+$	۵	۰	۵	-۳	۴	۴
نمونه‌هایی که در آن‌ها ظرفیت با عدد کوئوردیناسیون برابر نیست.						
C_2H_4	۴	۰	۴	-۲	۴	۳
C_2H_2	۴	۰	۴	-۱	۴	۲
H_2NBH_3	۳	۰	۳	+۳	۴	۴

ظرفیت اتم - که اغلب به عنوان قدرت یا میل ترکیبی اتم در مولکول در نظر گرفته می‌شود - نخستین بار توسط فرانکلند و پس از آن به شکل‌های گوناگون تعریف شد اما ساده‌ترین آن‌ها که هنوز از آن استفاده می‌شود بیانی از سیدگویی است که به زبان ریاضی به این شکل نشان داده می‌شود:

(۱) تعداد الکترون‌های ناپیوندی روی اتم مولکول - تعداد الکترون‌های لایه ظرفیت اتم در حالت آزاد = ظرفیت

به این ترتیب برای تعیین ظرفیت یک اتم در یک مولکول نیاز به رسم ساختار رزونانسی مناسب برای آن مولکول است و از روی فرمول تجربی نمی توان به ظرفیت اتم پی برد. ظرفیت اتمها در برخی ترکیبهای مولکولی در جدول ۲ نشان داده شده است. نیتروژن در NH_3 دارای یک زوج الکترون ناپیوندی است و می تواند در واکنش با گونههایی همچون BH_3 یا H^+ - که کمبود الکترون دارند - شرکت کند. اگر ظرفیت اتم بیش از ظرفیت گروهی خود باشد دو احتمال وجود دارد:

۱. ممکن است فرمول مولکول، درست نباشد.
۲. این حالت را براساس پیوندهای دو مرکزی - دو الکترونی نمی توان توضیح داد بلکه از توضیح پیوند سه مرکزی - دو الکترونی باید برای آن استفاده کرد. CH_5^+ نمونه ای از پیوند دوما مرکزی - دو الکترونی است.

در فرمول عمومی AH_n ، ظرفیت اتم A به قدرت ترکیب آن با هیدروژن نسبت داده می شود. به دیگر سخن، ظرفیت یک اتم را در یک مولکول به کمک فرمول هیدرید آن می توان تعیین کرد: AH_n . این روش برای مولکولهای پیچیده تر باعث اشتباه و سردرگمی می شود. در واقع این حالت تنها در هیدریدهای خنثی - یعنی AH_n - وجود دارد که در آنها ظرفیت، عدد اکسایش، تعداد پیوند و عدد کوئوردیناسیون یکسان است و در نمونه های پیچیده عمومیت ندارد. چنانچه در NH_4^+ این عددها با هم یکسان نیستند؛ ظرفیت نیتروژن (+۵)، عدد اکسایش آن (+۳)، تعداد پیوند و عدد کوئوردیناسیون (+۴) است. بنابراین برابر بودن این عددها در مولکولها کاملاً تصادفی است.

ظرفیت و عدد اکسایش

عدد اکسایش به چگونگی گسستگی پیوند و هسته اتمهای پیوندی - که یکسان باشند یا نباشند یا اینکه گسستگی به صورت همولیتیک است یا هترولیتیک - بستگی دارد. در پیوندهای میان دو هسته یکسان، گسستگی به صورت همولیتیک است و به هر اتم یک الکترون منفرد تعلق می گیرد، شکل ۱.

به کمک این رابطه می توان عدد اکسایش را به دست آورد:

(۲) بار روی لیگاندها - بار روی ترکیب = عدد اکسایش

باید توجه شود بار به دست آمده نمی تواند با بار روی اتم در مولکول مطابقت داشته باشد و فرضی است. متأسفانه عدد اکسایش اغلب به عنوان بار قراردادی هم توصیف می شود در حالی که این دو، کاملاً با هم متفاوتند. در بسیاری از موارد، ظرفیت یک اتم در یک مولکول ممکن است به طور اتفاقی با عدد اکسایش آن برابر باشد. با این حال، بررسی جدول های ۲ و ۳ نشان می دهد که در گونه هایی، این تشابه نقض می شود. ظرفیت و عدد اکسایش به ویژه در چنین گونه هایی یکسان نیست:

- در ترکیب هایی که در آن چند اتم با یک اتم یکسان پیوند دارند مانند

جدول ۳ گونه هایی که در آنها برابر بودن ظرفیت با عدد اکسایش و تعداد پیوندها و عدد کوئوردیناسیون نقص شده است.

عواملی که حالت معادل بودن را نقض می کند.	نمونه	عامل
۱. پیوند بین دو اتم با هسته یکسان است. ۲. دو اتم متصل به اتم دارای بار مخالف هم هستند (مانند H^+ و Cl^-). ۳. گونه دارای بار و لیگاند به صورت کاتیون جدا می شود (مانند H^+).	۱. Me_4C : در این ترکیب C چهار ظرفیتی، اما عدد اکسایش صفر است. ۲. CH_2Cl_2 در این ترکیب C چهار ظرفیتی، اما عدد اکسایش صفر است. ۳. $N[NH_4]^+$ در این ترکیب پنج ظرفیتی، اما عدد اکسایش -۳ است.	عدد اکسایش
اتم در ترکیب، حامل بار است (ظرفیت برابر با جمع جبری تعداد پیوندها و بار است).	$[BH_4]^-$ اتم B سه ظرفیتی، اما تعداد پیوند چهار است. $[NH_4]^+$ اتم N پنج ظرفیتی، اما تعداد پیوند چهار است.	تعداد پیوندها
۱. اتم چند پیوندی است (دو یا سه پیوندی). ۲. لیگاند به صورت داتیو وجود دارد.	۱. $H_2C=CH_2$: اتم C چهار ظرفیتی، اما عدد کوئوردیناسیون سه است. ۲. $H-C \equiv C-H$: اتم C چهار ظرفیتی، اما عدد کوئوردیناسیون دو است.	عدد کوئوردیناسیون

روش قطعه قطعه شدن برای اختصاص دادن عدد اکسایش (با

خاصیت یونی زیاد)

گسستگی غیر یکسان یا هترولیتیک



ناجور هسته $x=CH_3, Cl; q=\pm 1$

$X=H; q=\pm 1$

$X=OH_2, NH_3; q=0$

گسستگی یکسان یا همولیتیک

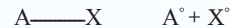


جور هسته

روش قطعه قطعه شدن برای اختصاص دادن بار قراردادی

(با خاصیت کووالانسی زیاد)

گسستگی یکسان یا همولیتیک



شکل ۱ روش قطعه قطعه شدن برای تعیین عدد اکسایش و بار قراردادی

۱. $C(CH_3)_4$ ، که ظرفیت کربن مرکزی چهار، اما عدد اکسایش آن صفر است.

- هنگامی که اتمهای متصل به اتم مورد نظر، بار مخالف دارند مانند H^+ و Cl^- در مولکول CH_2Cl_2 ، که در آن کربن ظرفیت چهار دارد اما عدد اکسایش آن صفر است.

- هنگامی که گونه ای به صورت یک کاتیون از مولکول اولیه جدا شده است مانند NH_4^+ ، که در آن ظرفیت نیتروژن پنج است اما عدد اکسایش (-۳) دارد.

ظرفیت و تعداد پیوندها

برابر بودن ظرفیت و تعداد پیوندها در گونه‌های مولکولی تصادفی است و در گونه‌های زیر نقض می‌شود:

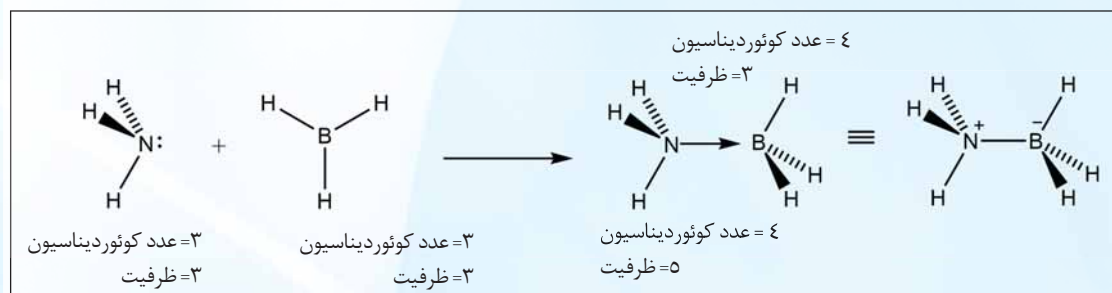
هنگامی که پیوندهای ۲- مرکزی، ۲- الکترونی برای مولکول‌های از نوع AH_n که اتم مورد نظر حامل بار است. برای نمونه، مولکول‌های هم‌الکترون (BH_4^-) ، CH_4 و (NH_4^+) را در نظر بگیرید. در حالی که هر یک از آن‌ها دارای چهار پیوند با اتم مرکزی‌اند اما ظرفیت بور، کربن، نیتروژن به ترتیب ۳، ۴ و ۵ است. رابطه ساده زیر بین ظرفیت و تعداد پیوندها وجود دارد:

$$(۳) \quad \text{بار قراردادی} + \text{تعداد پیوندها} = \text{ظرفیت}$$

به این ترتیب برای مولکول‌های خنثی از نوع AH_n که اتم مرکزی حامل هیچ بار قراردادی نیست - ظرفیت و تعداد پیوندها به صورت تصادفی با هم برابرند.

ظرفیت و عدد کوئوردیناسیون

عدد کوئوردیناسیون، تعداد پیوندهای متصل به اتم مورد نظر در مولکول تعریف می‌شود. برای مولکول‌های از نوع AH_n ، عدد کوئوردیناسیون با ظرفیت آن برابر است. با این حال، این هم‌ارزی وقتی که یک پیوند چندگانه موجود است نقض می‌شود. برای نمونه می‌توان مولکول‌های $H_2C=CH_2$ ، $H_2C=CH_2$ و $HC=CH$ در نظر گرفت. ظرفیت کربن در هر مولکول چهار است اما عددهای کوئوردیناسیون به ترتیب ۲، ۳، ۴ است. در اصل، زمانی که اتم مرکزی بیش از یک الکترون خود را با اتم دیگر به پیوند می‌گذارد، عدد کوئوردیناسیون اتم مرکزی نسبت به ظرفیت آن کاهش می‌یابد. به همین ترتیب، رابطه بین ظرفیت و عدد کوئوردیناسیون و برابر بودن آن‌ها زمانی که پیوند کووالانس - داتیو وجود دارد، نقض می‌شود. در پیوند کووالانس - داتیو زوج الکترون پیوندی توسط یک اتم تأمین می‌شود. شکل ۲ نمونه‌ای از برابر نبودن ظرفیت و عدد کوئوردیناسیون را نشان می‌دهد.



شکل ۲

بنا به شکل ۲، عدد کوئوردیناسیون و ظرفیت در ابتدا به صورت تصادفی در نیتروژن (N) و در بور (B) با هم مساوی هستند. ولی در اثر پیوند داتیو بین اتم نیتروژن و بور، هم ظرفیت نیتروژن و هم عدد کوئوردیناسیون آن تغییر کرده است. در حالی که ظرفیت بور بدون تغییر باقی مانده، و فقط عدد کوئوردیناسیون تغییر کرده است.

مقایسه عدد اکسایش، بار قراردادی و بار واقعی

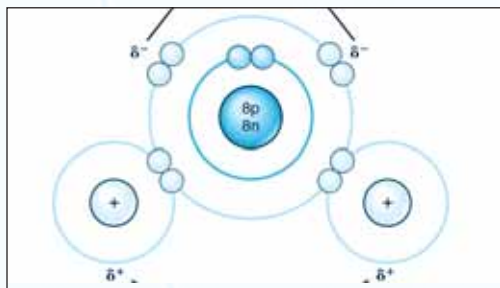
یادآوری می‌شود عدد اکسایش تنها یکی از روش‌های تعیین بار یک اتم در مولکول است. نوعی دیگر از بار که ممکن است به یک اتم در یک مولکول اختصاص داده شود، بار قراردادی است. بار قراردادی یک اتم با توجه به ساختار لوویس مولکول تعیین می‌شود. الکترون در هر پیوند کووالانسی به طور مساوی بین دو اتم متصل توزیع می‌شود به طوری که هر اتم، یک الکترون دریافت می‌کند. بار قراردادی را از رابطه زیر می‌توان به دست آورد:

(۴)



$$\text{تعداد الکترون‌های باقی‌مانده روی اتم در مولکول وقتی پیوندها به صورت همولتیک یا یکسان شکسته می‌شوند} - \text{تعداد الکترون‌های لایه ظرفیت هر اتم} = \text{بار قراردادی}$$

از آنجا که هر پیوند ۲- مرکزی، ۲- الکترونی نقش یک الکترون را دارد که به تعداد الکترون‌های یک اتم در یک مولکول اضافه شده است، بار قراردادی را می‌توان با کم کردن تعداد کل الکترون روی اتم در مولکول، از مجموع تعداد الکترون‌ها در لایه ظرفیتی اتم در حالت آزاد و تعداد پیوند کووالانسی به دست آورد:



$$\text{تعداد کل الکترون روی اتم در مولکول و ناپیوندی} = \text{تعداد الکترون‌های لایه ظرفیت هر اتم} + \text{بار قراردادی}$$

برای نمونه، در مجموعه‌ای از گونه‌های هم الکترون $(\text{XH}_4)^q$

که در آن $X = \text{B}$ و C و N است و q به ترتیب از چپ به راست $(+1)$ و (0) و (-1) است - یعنی مولکول‌هایی که هشتایی شده‌اند، بار قراردادی در اتم مرکزی به ترتیب (-1) ، (0) ، $(+1)$ است، جدول ۴.

پرسش اساسی این است که بار واقعی اتم در یک مولکول کووالانسی، بیشتر به عدد اکسایش نزدیک‌تر است یا بار قراردادی؟

جدول ۴ محاسبه بار قراردادی برای گونه‌های

$$(\text{XH}_4)^q (X = \text{B}, \text{C}, \text{N}; q = -1, 0, +1)$$

برای پاسخ به این پرسش، عدد اکسایش و بار قراردادی برای برخی از مولکول‌های ساده با بار به‌دست آمده به روش نظری، مقایسه شده‌اند، جدول ۵. در این جدول مقدار بار محاسبه‌شده نظری به طور متوسط بین بار قراردادی و عدد اکسایش است. در نمونه‌های موجود در جدول ۶، مقدار بار محاسبه‌شده به بار قراردادی نزدیک‌تر است تا عدد اکسایش، اما مقدار بار محاسبه شده ممکن است که با بار قراردادی تفاوت داشته باشد. برای نمونه، اتم نیتروژن را در $(\text{NH}_4)^+$ در نظر بگیرید که دارای بار قراردادی $(+1)$ ، عدد اکسایش (-3) و بار محاسبه‌شده (-0.84) است؛ بار محاسبه‌شده به بار قراردادی نزدیک‌تر است تا عدد اکسایش، اما علامت آن فرق می‌کند.

بنابراین، نه عدد اکسایش و نه بار قراردادی به‌عنوان بار واقعی در یک مولکول در نظر گرفته نمی‌شوند. هم‌ارزی و مترادف بودن این مفاهیم فقط برای مولکول‌های ساده خنثی AH_n وجود دارد. وجود پیوند میان اتم‌های یکسان، باعث می‌شود که عدد اکسایش و ظرفیت با هم متفاوت باشند و استفاده از آن‌ها به‌جای هم کاملاً گمراه‌کننده است. استفاده از مفاهیم ظرفیت، عدد اکسایش، عدد کوئوردیناسیون و تعداد پیوندها نیز به‌جای یکدیگر، نامناسب و نادرست خواهد بود.

عنصر	تعداد الکترون‌های لایه ظرفیت اتم در حالت آزاد	تعداد الکترون‌های باقی‌مانده روی اتم وقتی که پیوند به‌صورت همولیتیک یا یکسان گسسته می‌شود.	بار قراردادی
B	۳	۴	-۱
C	۴	۴	۰
N	۵	۴	+۱

جدول ۵ مقایسه عدد اکسایش، بار قراردادی و بار محاسبه‌شده برای برخی از مولکول‌های ساده

عنصر	عدد اکسایش	بار محاسبه شده	بار قراردادی
CH_4	-۴	-۰/۸۲	۰
$(\text{CH}_3)^+$	-۲	۰/۳۵	+۱
$(\text{CH}_3)^-$	-۴	-۱/۳۶	-۱
NH_3	-۳	-۱/۰۵	۰
NH_4^+	-۳	-۸۴/۰	+۱

* منابع

- Klein, D. J.; Trinajstić, N. J. Chem. Educ. **1990**, 67, 633.
- Hoffmann, R.; Shaik, S.; Hiberty, P. C. Acc. Chem. Res. **2003**, 36, 750.
- Gerratt, L.; Cooper, D. L.; Karadakov, P. B.; Raimondi, M. Chem. Soc. Rev. **1997**, 26, 87.
- Palenik, G. J. Inorg. Chem. **1997**, 36, 122.
- Sidgwick, N. V. The Electronic Theory of Valency; The Clarendon Press: Oxford, **1927**.
- Wulfsburg, G. Principles of Descriptive Inorganic Chemistry; University Science Books: Mill Valley, CA, **1991**; p440.
- بهشتی، عزیزالله، شیمی معدنی (۱)، دانشگاه شهید چمران اهواز، ۱۳۷۹.
- زارع، فرهاد، شیمی عمومی (۲)، دانشگاه پیام‌نور، ۱۳۸۶.