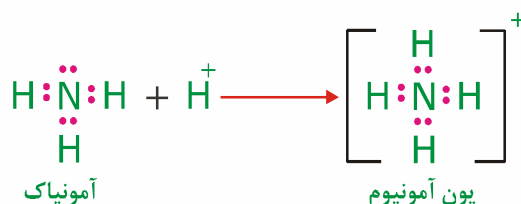


## بار قراردادی

در تشکیل برخی پیوندهای کوالانسی هر دو الکترون اشتراکی توسط یکی از دو اتم تأمین می‌شود. مثلاً در واکنش آمونیاک ( $NH_3$ ) با یک پروتون (اتم هیدروژنی که الکترون خود را از دست داده است)، جفت الکترون ناپیوندی اتم نیتروژن  $NH_3$ ، برای تشکیل یک پیوند کوالانسی جدید، بکار می‌رود:



پیوندی که به این طریق تشکیل می‌شود، اغلب «پیوند کوالانسی - کوئوردینانسی» نامیده می‌شود. ولی شاید این نامگذاری نامعقول باشد، زیرا برچسب «پیوند کوالانسی - کوئوردینانسی» روی پیوند خاصی، به معنی متفاوت دانستن آن، از سایر پیوندهای کوالانسی است، در صورتی که قائل شدن چنین تمایزی چندان توجیه‌پذیر نیست. همه الکترونها، از هر منبعی که باشند، همانندند و تمام پیوندهای  $NH_4^+$  یکسان هستند و تمیز دادن آنها از یکدیگر ممکن نیست.

ولی توجه کنید که تعداد پیوندهای جفت الکترونی روی اتم نیتروژن  $NH_4^+$  با تعدادی که انتظار می‌رود متفاوت است. چون اتم نیتروژن پنج الکترون والانس دارد ( $N$  در گروه VA است)، انتظار می‌رود

که با اشتراک سه جفت الکترون به ساختار هشت‌تایی برسد. این پیشگویی برای  $NH_3$  درست، ولی در مورد  $NH_4^+$  نادرست است.

با محاسبه بار قراردادی اتمها در  $NH_4^+$ ، می‌توان این مشاهده را توضیح داد.

بار قراردادی یا بار اسمی بار الکتریکی است که به هر اتم در ترکیب نسبت داده می‌شود و با کمک آن می‌توان ظرفیت اتم را تعیین و توجیه نمود. می‌دانیم ظرفیت یک اتم در تشکیل پیوند کوالانس برابر با تعداد الکترونهاست که باید اتم بگیرد تا به آرایش الکترونی گاز نجیب بعد از خود برسد. بنابراین عناصر گروههای IVA (چهار الکترون (چهار ظرفیتی)، VA (سه الکترون (سه ظرفیتی)، VIA (دو الکترون (دو ظرفیتی) و VIIA (یک الکترون (یک ظرفیتی) نیاز دارند تا به آرایش الکترونی گاز بی‌اثر برسند. اما در بسیاری از موارد مشاهده می‌شود که یک اتم معین در ترکیبات مختلف و یا حتی در یک ترکیب دارای ظرفیتهای متفاوتی است. برای مثال نیتروژن در یون آمید  $NH_2^-$  دو ظرفیتی در آمونیاک  $NH_3$  سه ظرفیتی و در یون آمونیوم  $NH_4^+$  چهار ظرفیتی است و در یون هیدرازونیم  $NH_2NH_3^+$  هر دو ظرفیت 3 و 4 را برای نیتروژن مشاهده می‌کنیم. علت این اختلاف به بارهای قراردادی متفاوت نیتروژنها مربوط می‌شود. بار قراردادی نیتروژن در آمونیاک صفر است و مفهوم بار قراردادی صفر این است که تعداد الکترونهاى لایه ظرفیت نیتروژن در این ترکیب به مانند اتم آزاد پنج می‌باشد. در یون آمید  $NH_2^-$  بار قراردادی نیتروژن 1- است، یعنی به طور قراردادی می‌توان این چنین تصور کرد که آرایش الکترونی نیتروژن در  $NH_2^-$  به مانند اکسیژن خنثی می‌باشد، بنابراین چون در جدول تناوبی از نظر تعداد الکترون لایه ظرفیت یک واحد به جلو رفته‌ایم یک ظرفیت کاهش می‌یابد پس ظرفیت  $N^-$

همانند  $O$  دو است. با همین استدلال می‌توان به خوبی درک کرد که چرا نیتروژن با بار قراردادی  $+1$  در یون آمونیم همان ظرفیت اتم کربن با بار قراردادی صفر را در متان  $CH_4$  دارد.

بار قراردادی هر اتم در یک مولکول (یا یون) به طریق زیر محاسبه می‌شود: نخست الکترونها را هر پیوند را به طور مساوی بین دو اتم بوجود آورنده آن، به نحوی که از هر پیوند کوالانسی یک الکترون به هر اتم برسد، تقسیم می‌کنیم. سپس تعداد الکترونها را که از این عمل سهم هر اتم شده است با تعداد الکترونها و الانس آن مقایسه می‌کنیم.

در  $NH_4^+$ ، اتم نیتروژن که چهار پیوند کوالانسی دارد چهار الکترون سهم می‌برد. چون اتم نیتروژن در واقع پنج الکترون و الانس دارد، بنابراین اتم نیتروژن در  $NH_4^+$  یک الکترون کمبود دارد و به آن یک بار قراردادی  $+1$  نسبت داده می‌شود. هر اتم هیدروژن در  $NH_4^+$  دارای همان یک الکترونی است که اتم هیدروژن منفرد دارد، از این رو بار قراردادی به آن تعلق نمی‌گیرد. به این ترتیب، بار قراردادی از تفاضل تعداد الکترونها و الانس یک اتم آزاد عنصر و تعداد الکترونها که در یک ساختار لوئیس به دور آن اتم قرار می‌گیرد، بدست می‌آید. اگر این دو تعداد، مساوی باشند، اتم عنصر در ساختار لوئیس مورد بحث بار قراردادی صفر خواهد داشت. اما اگر تعداد الکترونها اطراف اتم در ساختار لوئیس کمتر از تعداد الکترونها و الانس اتم باشند، در واقع به آن معنی است که بار مثبت هسته کاملاً خنثی نشده است، لذا به تعداد کمبود الکترون، به اتم بار مثبت نسبت داده می‌شود. در حالی که اگر تعداد الکترونها دور اتم، بیشتر از الکترونها و الانس باشد، به تعداد الکترونها اضافی به اتم بار منفی نسبت داده می‌شود.

بنابراین برای محاسبه بار قراردادی یک اتم، می‌توان عملیات بالا را به صورت یک فرمول درآورد.

(تعداد الکترونهاى غيرمشارک) - (تعداد الکترونهاى مشارک)  $\frac{1}{2}$  = بار قراردادى

چون اتم  $N$  (عنصر گروه  $VA$ ) در  $NH_4^+$ ، چهار جفت الکترون مشارک دارد و الکترون

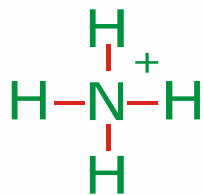
غيرمشارک نيز ندارد، بار قراردادى  $N$  در  $NH_4^+$  عبارت است از:

$$+1 = 5 - 4 - 0 =$$

بار قراردادى هر اتم  $H$  در  $NH_4^+$  صفر است.

$$0 = 1 - 1 - 0 =$$

بار قراردادى  $N$  در  $NH_4^+$  را به صورت زير نشان مى دهند:



اکنون، مى توان تعداد پيوندهاى اتم  $N$  در  $NH_4^+$  را توضيح داد. اتم فرضى  $N^+$ ، چهار الکترون

والانس دارد و قادر است چهار پيوند تشكيل دهد. در حالى که اتم واقعى  $N$  پنج الکترون والانس دارد و

تنها سه پيوند کوالانسى بوجود مى آورد.

بار قراردادى، همانگونه که از اسم آن معلوم است، قراردادى است. در تخصيص بارهاى قراردادى،

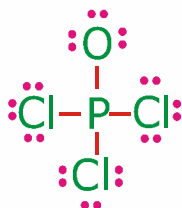
فرض مى شود که اتمهاى پيوند شده، به طور يکسان در جفت الکترون پيوندى سهيمند. اين فرض،

معمولاً صحيح نيست و بارهاى قراردادى را بايد با احتياط تفسير کرد. چگالى الکترونى روى اتم  $N$

در  $NH_4^+$  کمتر از آن است که روی اتم  $N$  در مولکول  $NH_3$  وجود دارد. ولی بار واقعی اتم  $N$  در  $NH_4^+$

یک بار مثبت کامل نیست، زیرا سهم  $N$  و  $H$  در جفت الکترونیهای پیوندی مساوی نیست.

برای مثالی دیگر از روش محاسبه بار قراردادی، مولکول  $POCl_3$  را در نظر می‌گیریم:



بار قراردادی اتم  $O$  عبارت است از:

$$\text{بار قراردادی} = (\text{تعداد الکترونیهای غیرمشترک}) - (\text{تعداد الکترونیهای مشترک}) - \frac{1}{2}(\text{تعداد الکترونیهای والانس}) = \text{بار قراردادی}$$

$$\text{بار قراردادی} = +6 - 1 - 6 = -1$$

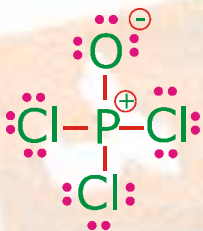
بار قراردادی اتم  $P$  عبارت است از:

$$\text{بار قراردادی} = +5 - 4 - 0 = +1$$

بار قراردادی هر اتم  $Cl$  عبارت است از:

$$\text{بار قراردادی} = +7 - 1 - 6 = 0$$

پس ساختار مولکولی به صورت زیر است:



دقت کنید که جمع جبری بارهای قراردادی در ساختار  $POCl_3$  صفر است. جمع جبری بارهای قراردادی در تمام مولکولها صفر و جمع جبری بارهای قراردادی اتمهای یک یون برابر بار الکتریکی آن یون است.

اتمی که تعداد پیوندهای آن در یک ساختار لوئیس برابر تعدادی است که بر اساس شماره گروه از آن انتظار می‌رود، آن اتم بار قراردادی ندارد. در صورت امکان، ساختار لوئیس یک مولکول باید به نحوی ترسیم شود که تعداد پیوندهای هر اتم، همان باشد که بر پایه شماره گروه آن پیش‌بینی می‌شود. اما این کار همیشه میسر نیست.

دو اتمی که در یک مولکول به هم پیوند شده‌اند نباید بار قراردادی همانم داشته باشد. دافعه بین این بارها سبب شکستن پیوند بین دو اتم خواهد شد. ساختار لوئیزی که در آن از این قاعده بارهای مجاور تخطی شده باشد معمولاً نشان‌دهنده صحیح ساختار مولکول یا یون نیستند پس به طور خلاصه خواهیم داشت:

## بارهای قراردادی

1. بار قراردادی هر اتم در یک ساختار لوئیس را می‌توان با استفاده از فرمول زیر محاسبه

کرد:

$$\text{(تعداد الکترونهاي غيرمشاركت)} - \text{(تعداد الکترونهاي مشاركت)} - \frac{1}{2} \text{(تعداد الکترونهاي والانس)} = \text{بار قراردادی}$$

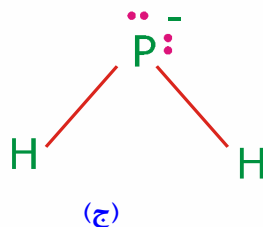
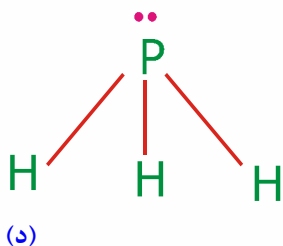
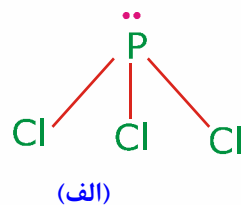
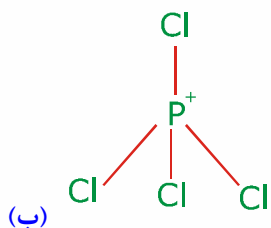
2. در یک مولکول، جمع جبری بارهای قراردادی باید صفر باشد. در یک یون، جمع جبری

بارهای قراردادی با بار الکتریکی آن یون برابر است.

3 اگر تعداد پیوندهای یک اتم در یک مولکول، همان باشد که شماره گروهی آن حکم می‌کند، آن اتم در آن مولکول بار قراردادی ندارد. در صورت امکان، ساختار لوئیس یک مولکول، باید به نحوی ترسیم شود، که تعداد پیوندهای هر اتم، آن باشد که بر پایه شماره گروه آن پیش‌بینی می‌شود. اما، این کار همیشه میسر نیست.

4 اتمهایی که در یک مولکول به هم پیوند شده‌اند، نباید بار قراردادی همانم داشته باشند. ساختار لوئیس که در آن از این قاعده «بارهای مجاور» تخطی شده باشد، معمولاً نشان‌دهنده صحیح ساختار مولکول یا یون نیستند.

مثال. بار قراردادی فسفر را در گونه‌های زیر بدست آورید.



$$F.C = 5 - \left(\frac{1}{2} \times 6 + 2\right) = 0$$

حل. الف.

بنابراین فسفر سه ظرفیتی است.

$$F.C = 5 - \left(\frac{1}{2} \times 8 + 0\right) = +1 \quad \text{ب.}$$

پس فسفر چهار ظرفیتی است، زیرا فسفر با بار قراردادی +1 همان آرایش الکترونی لایه ظرفیت کربن یا سیلیسیم را دارد، بنابراین مانند آنها چهار ظرفیتی است.

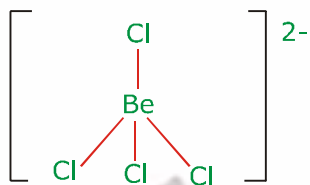
$$F.C = 5 - \left(\frac{1}{2} \times 4 + 4\right) = -1 \quad \text{ج.}$$

فسفر با بار قراردادی -1 مثل اکسیژن و گوگرد با بار قراردادی صفر دو ظرفیتی است.

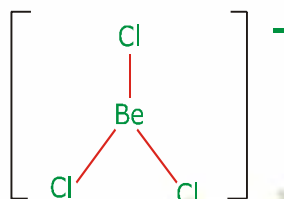
$$F.C = 5 - \left(\frac{1}{2} \times 6 + 2\right) = 0 \quad \text{د.}$$

توجه کنید که علیرغم اینکه فسفر در مثالهای (الف) و (د) بار قراردادی و ظرفیتهای یکسان دارد ولی عدد اکسایش فسفر در  $PCl_3$ ، +3 و در  $PH_3$ ، -3 است.

تمرین. با بدست آوردن بار قراردادی بریلیم در موارد زیر ظرفیتهای متفاوت این اتم را تفسیر کنید.



(ج)



(ب)



(الف)