

شیمی (۲) - فصل چهارم - ترکیب‌های کووالانسی

همانطوری که می‌دانید در بین اتم‌های تشکیل دهنده، ترکیب‌های مولکولی پیوند کووالانسی وجود دارد. در تشکیل این پیوند برخلاف تشکیل پیوند یونی اتم‌ها به جای از دست دادن یا پذیرفتن الکترون، با خود یا با اتم‌های دیگر الکترون به اشتراک می‌گذارند. تا از طریق به اشتراک گذاشتن الکترون و با پر کردن ترازهای انرژی بیرونی خود به آرایش هشتایی پایدار (اکتت) برسند.

تفاوت بین ترکیب‌های یونی و مولکولی

۱- در یک ترکیب یونی بین اجزای سازنده ترکیب، پیوند یونی وجود دارد در حالی که در یک ترکیب مولکولی بین اجزای سازنده ترکیب (اتم‌ها) پیوند کووالانسی برقرار است.

۲- دلیل تفاوت خواص ترکیب‌های یونی و مولکولی در این است که:

الف) در یک ترکیب کووالانسی دو اتم فقط با پیوند کووالانسی به یکدیگر متصل‌اند و با اتم‌های دیگر پیوندی ندارند. در حالی که در یک ترکیب یونی هر یون با تعدادی یون با بار مخالف پیوند یونی تشکیل می‌دهد. به عنوان مثال شبکه بلور نمک طعام که هر یون توسط ۶ یون با بار مخالف احاطه می‌شود.
ب) اگر بلور نمک طعام را با بلور ید که هر دو جامد هستند، مقایسه کنیم متوجه می‌شویم که در بین دو اتم ید پیوند کووالانسی وجود دارد و اجزاء سازنده بلور نیز مولکول‌های خنثی هستند و پیوند محکمی بین مولکول‌ها وجود ندارد. می‌توان نتیجه گرفت که ترکیب یونی به صورت یک شبکه بلوری گسترده بوده اما یک ترکیب مولکولی به صورت مولکول‌های جدا از هم است.

مواردی که می‌توانند بعنوان تعریفی از پیوند کووالانسی باشند:

برای تشکیل پیوند کووالانسی، دو اتم تشکیل دهنده پیوند هر کدام یک الکترون منفرد لایه ظرفیت خود را به اشتراک می‌گذارند.

۱- یک جفت الکترون اشتراکی

۲- همپوشانی اوربیتال‌های اتمی نیمه پر

۳- آزاد کردن مقداری انرژی و رسیدن به پایداری

۴- افزایش چگالی الکترون در ناحیه بین اتم‌های دو نافلز

تشکیل پیوند کووالانسی ساده بین دو اتم هیدروژن

در تشکیل پیوند کووالانسی بین دو اتم هیدروژن برهم کنش‌هایی وجود دارد، که این برهم کنشها عبارتند از:

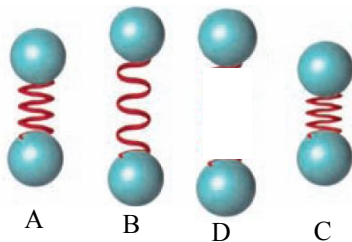
الف) نیروی جاذبه بین الکترون یک اتم هیدروژن و هسته یا پروتون اتم هیدروژن دیگر.

ب) نیروی دافعه بین تک الکترون‌های دو اتم هیدروژن.

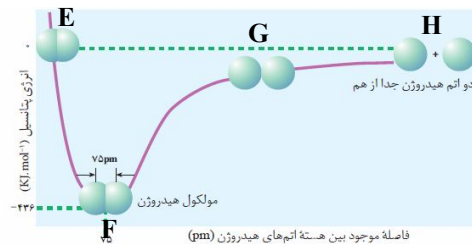
ج) نیروی دافعه بین هسته‌های دو اتم هیدروژن.

شکل زیر تشکیل پیوند کووالانسی در بین دو اتم هیدروژن را نشان می‌دهد. مطابق این شکل سطح انرژی اتم‌های هیدروژن متصل به هم، نسبت به اتم‌های هیدروژن آزاد (جدا از هم) کاهش می‌یابد و در نتیجه پایداری آن بیشتر می‌شود. در این شکل هر یک از نقاط H تا G نشان دهنده جایگاهی از دو اتم هیدروژن

با توجه به انرژی پتانسیل است.



شکل (آ)



شکل (ب)

نقطه H: در این نقطه اتم‌های هیدروژن جدا از هم بوده و اتم‌ها از همدیگر فاصله زیادی دارند و نیروی جاذبه بسیار کمی به یکدیگر وارد می‌کنند.

نقطه G: فاصله اتم‌ها نسبت به همدیگر کمتر شده و هسته هراتم می‌تواند بر روی ابر الکترونی اتم دیگر نیروی جاذبه وارد کند.

نقطه F: مجموعه ای از برهم کنش‌های (جاذبه هسته - الکترون، دافعه الکترون - الکترون و دافعه هسته - هسته) وجود دارد و مولکول دارای انرژی پتانسیل کم و پایداری بیشتری است.

نقطه E: اتم‌ها به هم نزدیک شده و نیروی دافعه زیادی ایجاد می‌شود که سبب به هم خوردن فاصله‌ی تعادلی شده و انرژی پتانسیل سیستم افزایش می‌یابد.

تذکر: نقاط A، B، C، D از شکل (آ) به ترتیب با نقاط F، G، E، H از شکل (ب) مطابقت دارند.

خواص پیوند کووالانسی

الف) طول پیوند ب) انرژی پیوند ج) مرتبه‌ی پیوند

(الف) طول پیوند: هسته‌های دو اتم در فاصله‌ای از یکدیگر قرار می‌گیرند که حداقل انرژی پتانسیل را داشته باشند. فاصله‌ی میانگین بین دو اتم تشکیل دهنده پیوند کووالانسی را فاصله‌ی تعادلی می‌گویند. بنابراین میانگین فاصله‌ی موجود در بین هسته‌های دو اتم متصل به یکدیگر را طول پیوند می‌گویند.

(ب) انرژی پیوند: مقدار انرژی لازم برای شکستن پیوند شیمیایی بین دو اتم در یک مول از مولکولهای گازی و تولید اتم‌های جدا از هم گازی. مقدار انرژی پیوند را معمولاً بر حسب کیلوژول بر مول بیان می‌کنند.

عوامل مؤثر بر انرژی پیوند و طول پیوند

۱- آرایش الکترونی اتم‌های تشکیل دهنده پیوند. ۲- بار مؤثر هسته اتم‌های تشکیل دهنده پیوند. ۳- شعاع اتمی اتم‌های تشکیل دهنده پیوند.

توضیح سه عامل فوق:

(الف) به طور کلی هر چقدر عدد اتمی و تعداد لایه‌های الکترونی اتم‌ها بیشتر باشد بار مؤثر هسته کاهش می‌یابد و شعاع اتم بزرگتر می‌شود، در این صورت برتری نیروی جاذبه هسته - الکترون نسبت به نیروی دافعه هسته - هسته و بخصوص الکترون - الکترون کمتر می‌شود و فاصله هسته‌های دو اتم تشکیل دهنده پیوند بیشتر می‌شود. در نتیجه با افزایش فاصله هسته‌های دو اتم، طول پیوند نیز افزایش می‌یابد و پیوند نسبتاً ضعیفی بین اتم‌ها تشکیل می‌شود که این نوع پیوند با انرژی کمتری می‌شکند و موقع تشکیل نیز انرژی کمتری آزاد می‌کند.

(ب) اتم‌های کوچکتر به راحتی به یکدیگر نزدیک می‌شوند و برتری نیروهای جاذبه نسبت به نیروهای دافعه اغلب بیشتر است و فاصله هسته‌های دو اتم کمتر شده و با کاهش فاصله هسته‌های دو اتم طول پیوند نیز کاهش می‌یابد و پیوند قوی بین اتم‌ها به وجود می‌آید که این گونه پیوند‌ها موقع تشکیل انرژی بیشتری آزاد کرده و موقع شکستن نیز انرژی بیشتری مصرف می‌کنند.

(ج) مرتبه‌ی پیوند

مرتبه پیوند نشان دهنده تعداد جفت الکترونهاى مشترک بین دو اتم است. به طوریکه مرتبه پیوندی یک پیوند یگانه (یک جفت الکترون مشترک) مانند $C - C$ برابر با یک و مرتبه پیوندی پیوند دوگانه مانند $C = C$ برابر با دو و مرتبه پیوندی یک پیوند سه‌گانه مانند $C \equiv C$ برابر سه است.

رابطه طول پیوند، انرژی پیوند و مرتبه پیوند با یکدیگر

وقتی بین دو هسته به جای یک جفت الکترون مشترک دو جفت الکترون مشترک وجود داشته باشد، این هسته‌ها با قدرت بیشتری به وسیله جفت الکترونهاى مشترک جذب می‌شوند که طول پیوند کوتاهتر و انرژی پیوند بیشتر می‌شود. می‌توان نتیجه گرفت که مرتبه پیوند با انرژی پیوند نسبت مستقیم و با طول پیوند نسبت عکس دارد یعنی هر چقدر مرتبه پیوند بیشتر باشد، انرژی پیوند نیز بیشتر می‌شود، اما طول پیوند کمتر خواهد شد. (مانند جدول زیر).

انرژی پیوند KJ.mol^{-1}	طول پیوند ppm	مرتبه پیوند	پیوند
۸۳۹	۱۲۱	۳	$C \equiv C$
۶۱۴	۱۳۴	۲	$C = C$
۳۴۷	۱۵۴	۱	$C - C$

با توجه به این جدول می‌توان دریافت که با افزایش مرتبه پیوند، انرژی پیوند بیشتر شده و طول پیوند کمتر می‌شود.

نکته: در صورتیکه در دو یا چند پیوند یکی از اتم‌ها ثابت باشد با تغییر دادن اتم دیگر در یک گروه یا دوره می‌توان انرژی و طول پیوند را با شعاع اتمی مقایسه کرد. اگر اتم تغییر کننده از آن یک گروه باشد، از بالا به پایین با افزایش عدد اتمی شعاع بزرگتر می‌شود، بنابراین طول پیوند بیشتر شده و انرژی پیوند کاهش می‌یابد. اما اگر اتم تغییر کننده از آن یک دوره باشد، در یک دوره از سمت چپ به راست با افزایش عدد اتمی شعاع کوچکتر می‌شود. در نتیجه طول پیوند کوچکتر شده و انرژی پیوند افزایش می‌یابد.

مثال: هر یک از پیوندهای موجود در قسمت الف و ب را از لحاظ طول پیوند و انرژی پیوند مرتب کنید.

الف) $C - O$, $C - F$, $C - N$ (ب) $N - Cl$, $N - F$, $N - I$

جواب: الف) اتم کربن در هر سه پیوند یکسان است اما سه اتم دیگر (O , N , F) به این اتم متصل هستند که هر سه در یک دوره قرار دارند و ترتیب افزایش اندازه اتمی آنها به صورت $(N > O > F)$ می‌باشد. بنابراین: از لحاظ طول پیوند: $C - N > C - O > C - F$ و از لحاظ انرژی پیوند: $C - F > C - O > C - N$

ب) در این قسمت اتمهای F , I , Cl به اتم نیتروژن متصل هستند که هر سه آنها در یک گروه قرار دارند و ترتیب افزایش شعاع اتمی آنها به صورت $(I > Cl > F)$ می‌باشد. بنابراین: از لحاظ طول پیوند: $N - I > N - Cl > N - F$ و از لحاظ اندازه انرژی پیوند: $N - F > N - Cl > N - I$

انواع پیوند کووالانسی از نظر قطبیت: فصلت پیوند کووالانسی را با توجه به اختلاف الکترونگاتیوی دو اتم تشکیل دهنده پیوند می‌توان توییه کرد.

الف) پیوند کووالانسی ناقطبی

پیوند کووالانسی ناقطبی نوعی پیوند کووالانسی است که در آن الکترونها پیوندی به طور یکسان بین دو اتم متصل به هم توزیع شده باشند. به طور مثال پیوند کووالانسی بین دو اتم فلور (F - F)، دو اتم اکسیژن (O = O) و یا دو اتم نیتروژن (N ≡ N) از جمله پیوندهای کووالانسی ناقطبی هستند. زیرا هسته اتم‌های تشکیل دهنده هریک از پیوندها جاذبه یکسانی بر الکترونها پیوندی دارند و پیوند بین دو اتم در این پیوندها قطب‌های مثبت و منفی ندارد.

ب) پیوند کووالانسی قطبی

هرگاه مقدار الکترونگاتیوی دو اتم تشکیل دهنده پیوند برابر نباشد، در این نوع پیوند الکترونها پیوندی به وسیله یکی از اتم‌های متصل به هم بیشتر جذب می‌شود که در این صورت پیوند بین دو اتم قطب‌های مثبت و منفی خواهد داشت. این نوع پیوند را پیوند کووالانسی قطبی می‌گویند. به طور مثال در پیوندهای کووالانسی (H - Br) یا (O - H) هسته اتم‌های تشکیل دهنده پیوند جاذبه یکسانی بر الکترونها پیوندی ندارند و در این پیوند اتم با الکترونگاتیوی بیشتر قطب منفی و اتم با الکترونگاتیوی کمتر قطب مثبت پیوند را تشکیل می‌دهد.

$$E_N(\text{H}) = 2/1$$

$$E_N(\text{H}) = 2/1$$

$$E_N(\text{Br}) = 2/8 \rightarrow \Delta E_N(\text{H} - \text{Br}) = |2/1 - 2/8| = 0/7$$

$$E_N(\text{O}) = 3/5 \rightarrow \Delta E_N(\text{H} - \text{O}) = |2/1 - 3/5| = 1/4$$

تعیین خصلت پیوند با توجه به محدوده اختلاف الکترونگاتیوی (ΔE_N)

هر اندازه تفاوت الکترونگاتیوی بین دو اتم بیشتر باشد فصلت پیوند از سمت کووالانسی غیرقطبی به سمت یونی متمایل می‌شود و قطبیت پیوند افزایش می‌یابد. یعنی قطبیت پیوند با افتلاف الکترونگاتیوی بین دو اتم تشکیل دهنده پیوند نسبت مستقیم دارد. به طوریکه جدول زیر رابطه فصلت پیوند را با افتلاف الکترونگاتیوی بین دو اتم نشان می‌دهد.

خصلت پیوند	اختلاف الکترونگاتیوی
عمدتا یونی	$> 1/7$
مرز بین قطبی و یونی (۵۰ درصد یونی)	$1/7$
کووالانسی قطبی	$0/4$ تا $1/7$
مرز بین قطبی و ناقطبی	$0/4$
کووالانسی غیر قطبی	0 تا $0/4$

مثال: با توجه به جدول الکترونگاتیوی عناصر پیش‌بینی کنید در بین پیوندهای زیر کدام یک خصلت یونی و کدام یک خصلت کووالانسی دارد؟

الف) Na-Cl ب) S-F ج) Al-F د) O-H

نام عنصر	H	Cl	F	S	Al	O	Na
الکترونگاتیوی	2/1	3	4	2/5	1/5	3/5	0/9

$$\text{ب) } \Delta E_N(\text{S} - \text{F}) = |2/5 - 4/0| = 1/5$$

$$\text{الف) } \Delta E_N(\text{Na} - \text{Cl}) = |0/9 - 3/0| = 2/1$$

$$\text{د) } \Delta E_N(\text{O} - \text{H}) = |3/5 - 2/1| = 1/4$$

$$\text{ج) } \Delta E_N(\text{Al} - \text{F}) = |1/5 - 4/0| = 2/5$$

اختلاف الکترونگاتیوی اتم‌ها در پیوندهای موجود در قسمتهای الف و ج بیشتر از $1/7$ است. این پیوندها خصلت یونی و از سوی دیگر اختلاف الکترونگاتیوی اتم‌ها در پیوندهای موجود در قسمتهای (ب و د) بین $0/4$ تا $1/7$ است، این پیوندها کووالانسی قطبی هستند.

نکات مهم:

۱- درصد خصلت یونی با افزایش اختلاف الکترونگاتیوی افزایش می‌یابد. به طوری که خصلت یونی در پیوندهای با اتم یکسان مانند (Br - Br) برابر صفر درصد است اما در بقیه پیوندها وابسته به اختلاف الکترونگاتیوی بین دو اتم می‌باشد.

۲- هیچ پیوندی صد در صد خصلت یونی ندارد و در هر پیوندی حتی در بین یک فلز قلیایی و یک هالوژن اشتراک الکترون تا حدودی جزئی صورت می‌گیرد و انتقال الکترون به صورت صد در صد نیست.