

## طول پیوند *Bond lengths*

همواره در مولکولها، اتمهای متشکله دارای حرکت نوسانی نسبت به یکدیگر می‌باشند، اگرچه در اثر نوسان اتمها فاصله پیوند آنها همیشه متغیر است، با وجود این در همه پیوندها فاصله متوسطی بین هسته دو اتم تشکیل دهنده پیوند وجود دارد که آن را طول پیوند یا فاصله اتصال گویند.

اگر ماده‌ای را بتوان به صورت کریستال تهیه نمود، فاصله بین دو هسته اتم را به وسیله پراش اشعه  $X$  می‌توان اندازه گرفت. در اغلب اوقات طول پیوندها را به کمک اسپکتروگراف پرتو  $X$  محاسبه می‌کنند، البته روشهای دیگری نیز برای محاسبه طول پیوند ترکیباتی که حالت کریستال ندارند وجود دارد، که مهمترین آنها مطالعه اسپکتروسکوپی مولکولها می‌باشد. مثلاً، طیف اتم هیدروژن به وسیله مکانیک سیستم (الکترون - هسته) مشخص می‌گردد و طیف مولکولی آن به صورت مکانیک دو هسته و الکترونها تعیین شده است. به وسیله تجزیه طیف مولکولی ممکن است محل یک هسته در داخل مولکول را نسبت به هسته دیگر بطور دقیقی تعیین نمود و بدین ترتیب تصویر روشنی از ماهیت ساختمان یک مولکول بدست آورد. اگرچه در اینجا بطور مفصل درباره اندازه‌گیری ساختمان مولکولی به وسیله طیف بحث نخواهد شد، با وجود این باید یادآور شد که عده کثیری از دانشمندان با بکار بردن معادله موج در این زمینه بطور مفصل تحقیق نموده و نتایج جالبی کسب کرده‌اند که خود گواه بر اهمیت زیاد کاربرد مکانیک موجی است. جدول زیر طول پیوند را برای مولکولهای دو اتمی نشان می‌دهد.

ملکول	طول پیوند	شعاع محاسبه شده	مجموع شعاع
F <sub>2</sub>	1,42	F 0,71	
Cl <sub>2</sub>	1,99	Cl 1,00	
Br <sub>2</sub>	2,28	Br 1,14	
I <sub>2</sub>	2,67	I 1,34	
P <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	0,92	H 0,21	
HCl	1,27	H 0,27	
HBr	1,41	H 0,27	
HI	1,61	H 0,27	
ClF	1,63		1,71
BrCl	2,14		2,14
BrF	1,76		1,85
ICl	2,32		2,34
H <sub>2</sub>	0,74	H 0,37	

طول پیوند برای بعضی از مولکولهای دو اتمی برحسب آنگستروم

بایستی توجه داشت که در یک سری از مولکولهای شناخته شده نظیر هالوژنها و هالوژنهای هیدروژن، طول پیوند با ازدیاد عدد اتمی افزایش می یابد. چنین تمایلی طبیعی است زیرا که طول پیوند مشخص کننده ماکزیمم پایداری و یا مینیمم انرژی برای یک جفت اتم است که در پیوند شرکت می کنند. موقعی که پیوندی تشکیل می شود مجموع انرژی دو اتم شرکت کننده در پیوند کاهش می یابد، مقدار کاهش این انرژی بستگی به وضعیت و محل الکترون ظرفیتی دو اتم و کاملاً نسبت عکس با دافعه الکتروستاتیکی بین دو هسته و دافعه بین الکترونها قشر خارجی دو اتم دارد. در حقیقت این نیروی دافعه با کوچک شدن فاصله دو هسته اتم از هم، زیاد می شود، زیرا موقعی که در یک ستون از جدول تناوبی عدد اتمی اضافه می شود الکترونها ظرفیتی در فاصله دورتری از هسته اتم مربوط قرار دارند، ولی از طرف دیگر با اضافه شدن عدد اتمی (تعداد پروتونها) قوه دافعه دو هسته شرکت کننده در پیوند اضافه می شود. بنابراین، در فاصله ای که انرژی اتمهای پیوند شده کم است و یا پیوند این دو اتم محکم است با اضافه شدن عدد اتمی طول این فاصله بیشتر می شود.

همچنین بررسیهای دقیق نشان داده است که هر چه تفاوت الکترونگاتیوی بین دو اتم تشکیل دهنده یک پیوند بیشتر باشد، طول پیوند حاصل کوتاهتر و انرژی آن بیشتر خواهد بود. دلیل چنین رویدادی را، افزایش قطبیت پیوند و بار جزئی اتمها و در نتیجه افزایش مقدار انرژی رزونانس یونی - کوالانسی پیوند حاصل، می توان دانست.

به عنوان مثال، طول شعاع کوالانسی اتمهای کربن و فلوئور برابر  $0/77$  و  $0/67$  آنگستروم است و انتظار می رود که طول پیوند  $C-F$  در مولکول تترافلوئورید کربن برابر  $1/44$  آنگستروم باشد، در صورتی که از طریق تجربی طول این پیوند بسیار کوتاهتر و حدود  $1/32$  آنگستروم بدست می آید.

در موقع مطالعه انرژی پیوند متوجه شدیم که انرژی پیوند مستقل از بقیه اتمهایی است که به یکی از دو اتم شرکت کننده در پیوند متصل می باشند. حال می خواهیم بررسی نمائیم که آیا این موضوع در مورد طول پیوند نیز وجود دارد یا نه؟ در جدول زیر طول پیوند  $O-H$  و  $C-C$  و  $C-S$  در ترکیبات مختلف مقایسه شده است.

طول پیوند	مولکول	پیوند
0,97 0,96 0,97 0,96 0,96	OH هیدروکسیل آب $H_2O$ $H_2O_2$ $CH_3OH$ HCOOH	O-H
1,54 1,54 1,55 1,54 1,54 1,53	الماس $C_2H_6$ $C_2H_5OH$ $C_2H_6$ $(CH_3)_2CHOH$ $C_6H_{14}$	C-C
1,81 1,83 1,83 1,81	$(C_2H_5)_2S$ $(CF_3)_2S$ $C_2H_6S$ $C_2H_5SH$	C-S

طول پیوند  $(O-H)$  و  $(C-C)$  و  $(C-S)$  در ترکیبات مختلف بر حسب آنگستروم

ثبات هر کدام از طول پیوندها قابل توجه بوده و این موضوع مؤید آن است که خصوصیات یک پیوند به مقدار بسیار زیاد بستگی به ماهیت اتمهای پیوند کننده دارد. با وجود این باید قبول کرد که بین دو اتم مشخص ممکن است پیوندهایی وجود داشته باشند که در ترکیبات مختلف طول آنها و انرژی‌شان کاملاً متفاوت باشد. اگر به مشخصات داده شده در جدول بعدی در مورد ترکیبات اتان، اتیلن و استیلن دقت نمائیم مشاهده می‌کنیم که اختلاف قابل ملاحظه‌ای در مورد انرژی و طول پیوند C-C وجود دارد.

پیوند	مکول	طول پیوند	انرژی تفکک پیوند
C-C	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1,54	83
	Graphite	1,42	
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1,39	128
	C <sub>1</sub> H <sub>4</sub>	1,34	
	C <sub>2</sub>	1,31	
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,20	
O-O	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,48	48
	O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1,49	
	O <sub>2</sub>	1,28	118
	O	1,28	
	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1,12	
	O <sub>2</sub>	1,21	
N-O	NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1,24	73
	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1,24	
	N <sub>2</sub> O	1,19	
	NO <sub>2</sub>	1,19	150
	NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1,15	
	NO	1,15	
	NO <sup>+</sup>	1,06	

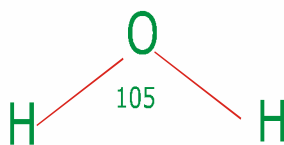
طول و انرژی پیوند (N-O) و (O-O) و (C-C) در ترکیبات مختلف

در واقع باید همینطور هم باشد زیرا نوع اتصال دو کربن در ترکیبات مختلف متفاوت از یکدیگر است. در اتان اتصال ساده (C-C) و در اتیلن اتصال مضاعف (C=C) و بالاخره در استیلن اتصال سه‌گانه  $C \equiv C$  می‌باشد. نتیجه جالبی که از این مقایسه حاصل می‌شود اینست که نوع پیوند تعیین کننده انرژی و طول آنست. مسئله موقعی جالبتر است که دلیل ایجاد پیوندهای متفاوت را دریابیم.

## زاویه پیوند Bond angles

شکل زیر نشان می‌دهد که زاویه پیوند عبارت از زاویه داخلی حاصل از تقاطع دو خط است که از

هسته اتم مرکزی به هسته‌های دو اتم متصل شده به آن ترسیم می‌گردد. چون اتمها دائماً در حال نوسان



زاویه پیوند در مولکول آب

هستند بنابراین، زاویه پیوند همانند طول پیوند متغیر می‌باشد. با وجود این چون سه اتم در حال نوسان

هستند لذا می‌توان زاویه متوسطی را به عنوان زاویه پیوند تعیین نمود.

زاویه پیوند  $\theta$  عبارتست از زاویه داخلی مابین هسته اتمهای پیوند شده. زوایای پیوند به مانند

طول پیوند به وسیله پراش اشعه  $X$  و اسپکتروسکوپی مولکولی قابل اندازه‌گیری می‌باشند. جدول زیر

زاویه پیوند اتم اکسیژن را در ترکیبات مختلف نشان می‌دهد.

مولکول	$X-O-Y$	درجات
$H_2O$	آب	104/5
$F_2O$	اکسیژن فلورید	103/2
$Cl_2O$	اکسیژن دی کلرید	111
$(CH_3)_2O$	دی‌متیل اتر	111
$CH_3-OH$	متانل	109

زاویه پیوند در مورد اتم اکسیژن در ترکیبات مختلف

اگرچه آنها دائماً در حال نوسان می‌باشند ولی زاویه پیوند در مورد ترکیبات مختلف اکسیژن بین

103 تا 111 درجه متغیر است. از طرف دیگر همانطوری که در جدول بعد مشاهده می‌شود زاویه پیوند

در مورد ترکیبات مختلف کربن  $sp^3$  در حدود 110 درجه می‌باشد.

مولکول	H-C-H	درجات
$CH_4$	متان	109/5
$CH_3Cl$	منوکلرومتان	110/5
$CH_2Cl_2$	دی‌کلرومتان	112
$CH_3Br$	منو برمومتان	111/2
$CH_3I$	منو یدومتان	111/4
$CH_3OH$	الکل متیلیک	109/3
$C_2H_6$	اتان	109/3

تغییرات زاویه اتصال H-C-H در بعضی از مولکولها

به این ترتیب نظم بخصوصی که در آرایش مولکولی ترکیبات مختلف یک عنصر وجود دارد بنظر

می‌رسد. این مشاهدات موقعی جالبتر است که دلیل این نظم را دریابیم. جدول بعدی زوایای پیوند

هیدروهای گروه VI و V و IV را نشان می‌دهد که از آن نتیجه می‌شود که تمام هیدروهای گروه IV

دارای زوایای پیوند 109/5 درجه بوده که آن را زاویه چهاروجهی می‌نامیم زیرا تمام اتمهای هیدروژن در

رئوس یک چهاروجهی منظم واقع شده‌اند. در گروه V تمام ترکیبات هیدروژنه این گروه دارای آرایش

ساختمانی سه‌وجهی منظم هرمی هستند. برای  $NH_3$  زاویه پیوند اطراف اتم مرکزی 107 درجه و برای

$SbH_3$  تا 91 درجه تقلیل می‌یابد.

IV	درجه	V	درجه	VI	درجه
109/5	$NH_3$	107/3	$H_2O$	104/5	
$CH_4$					
109/5	$SiH_4$	93/3	$PH_3$	92/2	$H_2S$
109/5	$AsH_3$	91/8	$H_2Se$	91	
$GeH_4$					
109/5	$SnH_4$	91/3	$SbH_3$	89/5	$H_2Te$

در گروه VI زاویه پیوند از 104 درجه برای آب تا 89 درجه برای  $H_2Te$  بطور مشابه کاهش می‌یابد. بنابراین، از روی مفاهیم بالا می‌توان بدین نتیجه رسید که، ارزش زوایای پیوند اتم مرکزی تا اندازه زیادی به وسیله خصوصیت خود این اتم تعیین می‌گردد. بنابراین می‌توان گفت که زاویه پیوند یک اتم هنگامی که گروههای مختلف بدان متصل می‌گردند دارای یک ثبات تقریبی است و همچنین می‌توان استنباط کرد که در ترکیبات مشابه، اتمهایی که در یک ستون از جدول تناوبی قرار دارند از نظر شکل هندسی دارای شباهتهایی می‌باشند. از قسمت اخیر می‌توان بدین نتیجه رسید که زاویه پیوند یک اتم به مقدار زیادی بستگی به تعداد الکترونهاي ظرفیت آن دارد. در یک گروه از جدول تناوبی تعداد الکترونهاي ظرفیت مساوی بوده و به وسیله همین الکترونهاي ظرفیت خصوصیات آن گروه مشخص می‌گردد. تنها با کمک گرفتن از فرض ساده بالاست که می‌توان موضوع شباهت ارتباط زوایای پیوند را توسعه داد.

