انواع شعاعها و طرز بدست آوردن آنها:

احتمال وجود ابر الکترونی با دور شدن از هسته هیچگاه به صفر نمی‌رسد. از این رو حتی برای یک اتم منفرد نیز، نمی‌توان تعریف روشنی از شعاع اتمی ارائه داد. الکترونهای موجود در محیطهای شیمیایی مختلف، تحت تأثیر میدان اتمهای مجاور قرار می‌گیرند و در نتیجه، چگونگی پخش ابر الکترونی الکترونها بستگی به خصوصیات محیط شیمیایی آنها خواهد داشت. در اینصورت حتی اگر شعاع اتم منفرد را بتوان تعریف کرد، این شعاع در نتیجهٔ ترکیب این اتم با اتمهای مختلف تغییر می‌کند و در هر ترکیبی مقدار آن متفاوت خواهد بود، هر چند که در اغلب موارد میزان این تغییر از ترکیبی به ترکیب دیگر جزئی است. همان طور که گفتیم اگر چه شعاع یک اتم منفرد را نمی‌توان مشخص کرد، ولی فاصلهٔ بین اتمها (طول پیوندها) بطور تجربی قابل اندازه‌گیری است و شعاعهای اتمهای تشکیل دهندهٔ پیوند را می‌توان با استفاده از این طول پیوندها محاسبه کرد. بهرحال برحسب اینکه نوع پیوند بین دو اتم کوالانسی یا یونی یا ... باشد می‌توان شعاعهای کوالانسی یا یونی یا .... را بدست آورد.

شعاع اتمی:

شعاع اتمی (کوالانسی) عناصری را که در حالت عنصری خود به صورت مولکول دو اتمی هستند و بین دو اتم آنها پیوندکوالانسی یگانه وجود دارد مانند $F-F, Cl-Cl$ میتوان با استفاده از طول پیوند کوالانسی که به طور تجربی قابل اندازه‌گیری است، محاسبه کرد؛ به این ترتیب که طول پیوند را به دو تقسیم نموده و شعاع اتمی را بدست آورد. جدول زیر شعاعهای اتمی بعضی از عناصر را که با استفاده از روش بالا

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir

بدست آمده است، نشان می‌دهد.

مقادیر شعاعهای اتمی که با استفاده از طول پیوند برای عناصر مختلف بدست آمده است

عنصر	طول پیوند (برحسب pm)	شعاع اتمی، pm
F_2	142	71
Cl_2	199	99
Br_2	228	114
I_2	267	133
C	154	77

شعاع اتمی عناصری که به صورت مولکول دو اتمی وجود ندارند یا بین دو اتم آنها پیوند کوالانسی یگانه ایجاد نمی‌شود، با استفاده از روش دیگری تعیین می‌شود. به عنوان مثال برای بدست آوردن شعاع کوالانسی ازت، شعاع کوالانسی کربن را که $77\,pm$ است، از طول پیوند $C-N$ در مولکول H_3C-NH_2 که $147\ pm$ است، کم می‌کنیم و در نتیجه برای شعاع کوالانسی ازت مقدار pm 70 بدست می‌آید.

با در دست داشتن شعاعهای اتمی می‌توان طول پیوندهای مختلف را از طریق محاسبه بدست آورد و با طول پیوندهای بدست آمده از راه تجربه مقایسه کرد. جدول زیر این مقایسه را در مورد هالیدهای کربن نشان می‌دهد.

مقایسه طول پیوندهای تجربی با طول پیوندهایی که با استفاده از شعاعهای اتمی جدول قبل بدست آمده است.

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir

مولکول	پیوند	مقدار تجربی	مقدار محاسبه شده با استفاده	اختلاف
		طول پیوند	از شعاعهای اتمی جدول قبل	
		(pm)	(pm)	(pm)
CF_4	$C-F$	**132**	**148**	**16**
CCl_4	$C-Cl$	**177**	**176**	**1**
CBr_4	$C-Br$	**191**	**191**	**0**
CI_4	$C-I$	**214**	**211**	**3**

همانطور که در جدول مشاهده می‌شود، تطابق بین مقادیر تجربی طول پیوند و مقادیر محاسبه شدهٔ آن در مورد هالیدهای سنگین‌تر خیلی خوب است ولی در مورد CF_4 چنین نیست. در بسیاری از ترکیبات فلوئور مشاهده شده است که اگر شعاع اتمی فلوئور از مقدار pm 71 به pm 64 تصحیح شود، توافق بهتری بین مقادیر تجربی طول پیوند و مقادیر محاسبه شده بدست خواهد آمد. این تصحیح کاملاً جنبهٔ نظری داشته و برای نزدیکتر کردن نتایج محاسبه شده به نتایج تجربی انجام گرفته است.

شعاعهای اتمی در مولکولهای کوالانسی (pm)

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir

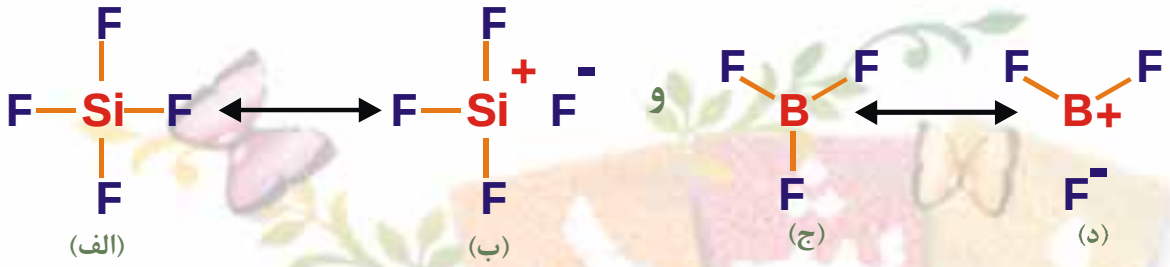
شعاعهای اتمی مربوط به پیوندهای ساده:	*Be*	*B*	*C*	*N*	*O*	*F*	*H*
	80	**77**	**70**	**66**	**64**	**29**	
89		*Al*	*Si*	*P*	*S*	*Cl*	
		126	**117**	**110**	**104**	**99**	
131	*Zn*	*Ga*	*Ge*	*As*	*Se*	*Br*	
	126	**122**	**121**	**117**	**114**		
148	*Cd*	*In*	*Sn*	*Sb*	*Te*	*I*	
	144	**140**	**141**	**137**	**133**		
148	*Hg*	*Ti*	*Pb*	*Bi*			
	147	**146**	**151**				
شعاعهای اتمی مربوط به پیوندهای دو گانه:		*B*	*C*	*N*	*O*		
		71	**67**	**62**	**62**		
شعاعهای اتمی مربوط به پیوندهای سه گانه :		**64**	**60**	**55**			

به همین ترتیب در مورد اتم هیدروژن در حالی که مقدار محاسبه شدهٔ طول پیوند $H-H$, pm **74**

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir

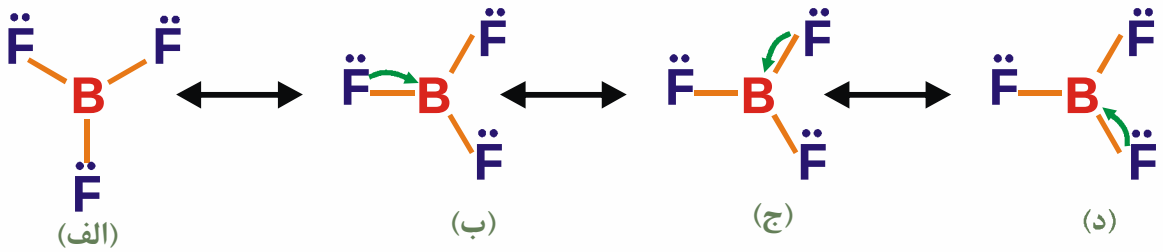
است، برای شعاع اتمی هیدروژن مقدار pm 29 در نظر گرفته می‌شود. با همین روش مـی‌تـوان شـعاعهای اتمی سایر عناصر را تصحیح کرد و جدول شعاعهای اتمی را بدست آورد.

از این جدول برای محاسبهٔ طول پیوند در ترکیبات کوالانسی استفاده می‌شود. بیشتر طول پیوندهایی که با استفاده از شعاعهای اتمی جدول قبل محاسبه می‌شود با اختلاف pm 30 - 20 با طول پیوندهای تجربی تفاوت دارد. اختلافهای کوچک (حدود $5pm$) قابل گذشت است ولی اختلافهای بیش از ایـن مقـدار نـشان دهندهٔ تأثیر عوامل مختلفی است که باید به آنها توجه داشت. مثلاً در SiF_4 طول پیوند محاسبه شده (pm 180) با مقدار تجربی آن (pm 150) تفاوت زیادی دارد. همچنین در مـورد BF_3، طـول پیونـد محاسـبه شده pm 150 است، در حالی که مقدار تجربی آن pm 130 است. چون این کوتاه شدن پیوند، معمـولاً در پیوند بین اتمهایی که اختلاف الکترونگاتیوی آنها خیلی زیاد است، رخ می‌دهد، " شـومیکر" و " استیونـسن" این کوتاه شدن را ناشی از یونی شدن نسبی پیوند دانستند. بدین معنی که بین شکل کوالانسی (الف) و چهار شکل یونی همانند (ب) در SiF_4 و شکل کوالانسی (ج) و سه شکل یونی همانند (د) در مورد BF_3، رزونانس صورت می‌گیرد.



Olympiad.roshd.ir
شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران

درمورد BF_3 کوتاه شدن طول پیوند ممکن است به دلیل دوگانه شدن نسبی پیوند بین F و B نیز باشد، زیرا B دارای یک اوربیتال P_z خالی است و اتمهای F دارای اوربیتالهای P_z پر هستند. در نتیجه با استفاده از این اوربیتالها، پیوند دومی بین F و B بوجود می‌آید:



در SiF_4 امکان دارد دو گانه شدن پیوند، با استفاده از اوربیتالهای $2p$ پر F و اوربیتال $3d$ خالی Si در کوتاه شدن طول پیوند سهم داشته باشد.

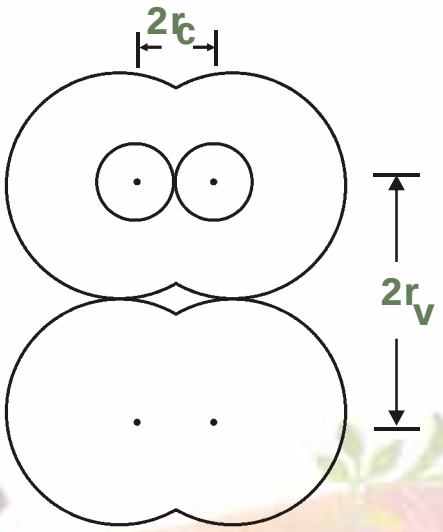
بطور کلی ممکن است رزونانس بین شکل یونی- کوالانسی و چندگانگی پیوند هر دو در کوتاه شدن پیوند سهم عمده ای داشته باشند.

تا اینجا دربارهٔ چگونگی تعیین شعاع اتمی برای پیوندهای کوالانسی یگانه بحث کردیم. در پیوندهای دوگانه و سه گانه طول پیوند کوتاهتر می‌شود ولی با استفاده از مقادیر تجربی طول پیوند، می‌توان شعاع کوالانسی را در این گونه ترکیبات نیز بدست آورد. برای مثال در اتیلن فاصله بین دو کربن $(C=C)$ برابر $135\ pm$ است و در استیلن فاصلهٔ بین دو کربن $(C\equiv C)$ برابر $120\ pm$ است. بنابراین شعاع کوالانسی کربن در پیوند دوگانه برابر $67\ pm$ و در پیوند سه گانه برابر $60\ pm$ بدست می‌آید.

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir

شعاع واندروالس:

علاوه بـر شعاعهای کوالانسی، شعاعهای وانـدروالس نیز از مشخصات اتمها در ترکیبـات کوالانـسی است. شعاعهای واندروالس نمایانگر کوتاهترین فاصله ممکن بین اتمهایی است که بین آنها پیوند شـیمیایی وجود ندارد. این فاصله مقداری است که در آن، نیروهای جاذبه ضعیف بـین اتمهـا، بـا نیـروی دافعـه بـین پوسته‌های الکترونی، به تعادل رسیده‌اند. شکل زیر شعاع غیر پیونـدی یـا شـعاع وانـدروالس را در مـورد مولکول F_2 نشان می‌دهد. همانطور که در شکل می‌بینید شعاع واندروالس در این مورد با تقسیم فاصله بین دو اتم، که با هم پیوند شیمیایی ندارند، بدست می‌آید. برای مقایسه، در این شـکل شـعاع کوالانـسی هـم مشخص شده است.



مقایسهٔ شعاع واندروالس (r_v) و شعاع کوالانسی (r_c) در مورد مولکول F_2 در این شکل شعاع واندروالس با علامت r_v

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir

و شعاع کوالانسی با علامت r_C نشان داده شده است.

نیرویی که اتمهای گازهای نادر را در کنار یکدیگر نگه می‌دارد، نیروهای ضعیف واندروالس است.

اگر دو اتم گاز نادر یکسان باشند، نصف فاصله بین هسته‌های آنها برابر شعاعهای غیر پیوندی یا واندروالس است. به عنوان مثال گزنون جامد از اتمهای گزنون تشکیل شده که فاصلهٔ بین آنها $436\ pm$ است. در نتیجه شعاع واندروالس گزنون برابر $218\ pm$ می‌شود.

مقادیر شعاعهای واندروالس در مورد بعضی از اتمها در جدول آمده است.

شعاعهای واندروالس pm

H	*N*	*O*	*F*
120	**150**	**140**	**135**
	P	*S*	*Cl*
	180	**190**	**185**
	As	*Sc*	*Br*
	200	**200**	**195**
	Sb	*Te*	*I*
	220	**220**	**215**

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir