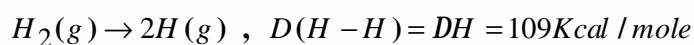


## انرژی پیوند Bond Energies

در مورد مولکول دو اتمی انرژی تجزیه یا دیسوسیاسیون  $D$  عبارتست از تغییرات آنتالپی واکنش

که در طی آن مولکولهای دو یا چند اتمی در حالت گازی تبدیل به اتمهای مربوطه می‌شوند. برای مثال:



یا به عبارت دیگر، انرژی دیسوسیاسیون ( $D$ ) عبارتست از مقدار انرژی لازم برای شکستن پیوند.

جهت عناصر واقع در ستونهای جدول تناوبی (مثلاً فلزات قلیایی) انرژی پیوند با افزایش عدد اتمی فلز

کاهش می‌یابد و در مورد هالوژن‌ها نیز همینطور است ولی در مقام مقایسه با فلزات قلیایی انرژی پیوندی

مولکولهای دو اتمی هالوژن‌ها بیشتر است. جدول زیر انرژی دیسوسیاسیون مولکولهای دو اتمی را

برحسب  $\text{Kcal/mole}$  معلوم می‌دارد.

مولکول	$D(X-X)$	مولکول	$D(X-X)$
O <sub>2</sub>	118,32	S <sub>2</sub>	102
H <sub>2</sub>	104,18	Se <sub>2</sub>	64,7
OH	101,5	Te <sub>2</sub>	53,4
F <sub>2</sub>	37,8	N <sub>2</sub>	225,08
HF	134,6	NO	150,10
Cl <sub>2</sub>	58,02	P <sub>2</sub>	116,9
HCl	103,16	As <sub>2</sub>	90
CF	60,6	Sb <sub>2</sub>	69
Br <sub>2</sub>	46,08	Bi <sub>2</sub>	39,7
HBr	87,46	C <sub>2</sub>	144
BrF	56,0	CO	256,47
BrCl	52,3	CH	81
I <sub>2</sub>	36,08	B <sub>2</sub>	69
HI	71,37	Li <sub>2</sub>	26,41
ICI	50,3	Na <sub>2</sub>	18,01
IBr	42,5	K <sub>2</sub>	12,24
At <sub>2</sub>	22,4	Rb <sub>2</sub>	11,66
SH	85	Cs <sub>2</sub>	10,71

انرژی پیوند مولکولهای دو اتمی:  $[D(X-X) = \text{Kcal / mol}]$

ملاحظه می‌شود که در مورد هالوژنهای هیدروژن انرژی پیوند نسبتاً خیلی زیاد است. در این مورد

نیز انرژی پیوند با افزایش عدد اتمی کاهش می‌یابد.

اختلاف زیادی در مورد انرژی پیوند مولکولهای مجاور بهم در جدول تناوبی دیده می‌شود، مثلاً در

مورد اکسیژن که عدد اتمی آن یکی بیشتر از ازن است انرژی دیسوسیاسیون مولکول  $O_2$  نصف انرژی

دیسوسیاسیون  $N_2$  می‌باشد ولی انرژی دیسوسیاسیون آن چهار برابر  $F_2$  است که دلیل اصلی آن را

می‌توان به مرتبه پیوندی مربوط دانست. به مثال زیر توجه کنید.

**مثال.** با رسم ساختار لوئیس مولکولهای  $F_2$ ،  $O_2$ ،  $N_2$  و  $CO$  علت اختلاف انرژی پیوندی آنها

را مشخص کنید.

**حل** با استفاده از قواعد رسم ساختار لوئیس، آرایشهای زیر بدست می‌آید.



همچنان که ساختارهای لوئیس نشان می‌دهد چون مرتبه پیوندی در  $CO$  و  $N_2$  بیشتر است انرژی

پیوندی آنها بیشتر از انرژی پیوندی  $O_2, F_2$  می‌باشد. پیوند دوگانه در  $O_2$  موجب می‌شود انرژی پیوند

آن از انرژی پیوندی ساده مولکول  $F_2$  بیشتر باشد.

**تمرین.** براساس ساختار لوئیس، انرژی پیوندی را در گونه‌های شیمیایی،

الف.  $O_2, O_2^-$ ، ب.  $CN^-, CN$  و ج.  $NO, NO^+$  با یکدیگر مقایسه کنید.

علاوه بر مرتبه پیوند عاملی دیگری که در انرژی پیوندی مؤثر است جرم اتمی اتمهای تشکیل دهنده پیوند می باشد. با کاهش جرم اتمی<sup>1</sup> انرژی پیوندی افزایش می یابد. یکی از دلایلی که موجب می شود  $H_2$  قویترین پیوند ساده در بین مولکولهای دو اتمی جور هسته را داشته باشد. جرم اتمی بسیار کوچک اتمهای هیدروژن است. وابستگی انرژی پیوندی به جرم را در قدرت پیوندی در مولکولهای دو اتمی هالوژنها (به استثنای  $F_2$ ) به خوبی می توان دید. عاملی که موجب کاهش انرژی پیوندی در مولکول  $F_2$  می گردد. دافعه شدید جفتهای غیرپیوندی در فاصله طول پیوندی نسبتاً کوچک  $F-F$  می باشد.

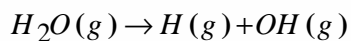
همچنین داده های جدول نشان می دهد انرژی پیوندی  $HF$  بسیار بیشتر از میانگین انرژیهای پیوندی  $H_2, F_2$  است. این تفاوت از قطبیت پیوند  $HF$  ناشی می شود. اختلاف الکترونگاتیوی دو اتم موجب ایجاد بارهای یکسان غیرهمنام بر روی دو اتم می شود. جاذبه حاصل از این بارها موجب کوتاه شدن طول پیوند و در نتیجه افزایش انرژی پیوندی می گردد.

بنابراین نظریه پیوندها به روشی ساده رابطه انرژی پیوند بعضی از مولکولها را با یکدیگر برای ما تفسیر خواهد کرد. گاهی اوقات ممکن است شکستن پیوند سبب بوجود آمدن رادیکال یا بخشی از مولکول گردد، مثلاً: در اثر شکستن مولکول آب رادیکالهای  $OH$  و  $H$  تولید می شود.

<sup>1</sup> به طور دقیق تر انرژی پیوندی به معکوس جرم کاهش یافته ربط دارد. جرم کاهش یافته مولکول دو اتم  $AB$  به

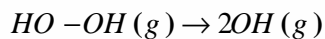
$$\mu = \frac{m_A \times m_B}{m_A + m_B}$$

صورت روبرو تعریف می شود.



$$D(H-OH) = 119.7 \text{ Kcal / mole}$$

و گاهی اوقات نیز شکستن یک پیوند ممکن است دو رادیکال مشابه تولید نماید:



$$D(HO-OH) = 48 \text{ Kcal / mole}$$

اگر پیوند بین دو اتم مشخص نظیر  $H$  و  $C$  که در مولکولهای مختلف وجود دارند، در نظر گرفته شود، باید

تأثیر مولکول دیگر پیوند شده با  $C$  را بر روی انرژی پیوند مطالعه نمود. مثلاً: انرژی پیوند  $(C-H)$  جفت

هیدروکربورهای مختلف عبارتست از:



$$D(H-CH_3) = 103 \text{ Kcal / mole}$$



$$D(H-CH_2CH_3) = 96 \text{ Kcal / mole}$$



$$D[H-C(CH_3)_3] = 90 \text{ Kcal / mole}$$

انرژی دیسوسیاسیون اتصالهای  $C-H$  در ترکیبات دیگر، بین 90 تا 103 کیلوکالری است. که در

جدول میانگین انرژی پیوندی درج می‌شود.

ثبات تقریبی انرژی دیسوسیاسیون یا انرژی پیوند مفهوم جالبی دارد، زیرا در واقع نشان‌دهنده

این است که خصوصیات اصلی دو اتم بوجود آورنده پیوند عامل اصلی تعیین‌کننده مقدار انرژی پیوند

است. در حقیقت آنها و یا رادیکالهای متصل به بقیه مولکول تأثیر کمی در مقدار انرژی پیوند این دو اتم

بخصوص دارند. بنابراین، لزوم ایجاد یک نظریه که قادر به توجیه مشخصات پیوند شیمیایی برحسب

خواص اصلی اتمهای متصله باشد، احساس می‌گردد.

### کاربرد انرژی پیوند *Use of Bond Energies*

از نظر عملی ثبات تقریبی انرژی پیوند در ترکیبات مختلف نتیجه مهمی دارد، زیرا می‌توان یک

پیوند بخصوص (مثلاً  $C-H$ ) یا هر پیوند دیگر از این نوع را به وسیله انرژی پیوند متوسط مشخص کرد،

که عبارتست از انرژی تقریبی لازم برای شکستن اتصال در هر ترکیبی که این اتصال در آن وجود دارد.

اختلاف انرژی متوسط ( $E$ ) با انرژی پیوند در این است که انرژی دیسوسیاسیون عبارتست از مقدار انرژی

که باید به یک ترکیب مشخص داد تا اتصال بخصوص آن شکسته شود و حال آنکه انرژی پیوند متوسط

مربوط به کلیه ترکیباتی می‌شود که این پیوند بخصوص در آن وجود دارد. جدول زیر فهرستی از انرژی

پیوند متوسط را نشان می‌دهد.

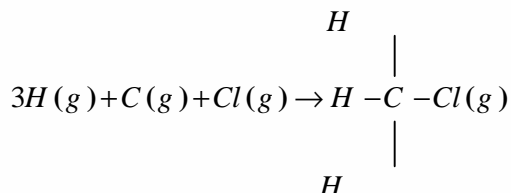
پیوند	انرژی	پیوند	انرژی	پیوند	انرژی	پیوند	انرژی
O-O	148	S-S	63	As-As	40	C=C	148
H-H	104	S-H	88	As-H	61	N=N	100
H-O	111	S-Cl	66	As-F	115	C=N	147
F-F	37	S-Br	51	As-Cl	69	C=O	164-174
F-O	45	Se-Se	44	As-Br	57	C=S	114
F-H	135	Se-H	67	As-I	42	C=C	194
Cl-Cl	58	Se-Cl	59	Sb-Sb	34	N=N	225
Cl-O	50	Te-Te	33	Sb-Cl	75	C≡N	207-213
Cl-H	103	Te-H	57	C-C	83		
Cl-F	61	N-N	38	C-O	82		
Br-Br	46	N-H	93	C-H	99		
Br-H	88	N-F	66	C-F	116		
Br-F	57	N-Cl	48	C-Cl	78		
Br-Cl	52	P-P	41	C-Br	66		
I-I	36	P-H	76	C-I	57		
I-H	71	P-Cl	76	C-N	70		
I-Cl	50	P-Br	64				
I-Br	43	P-I	51				

انرژی پیوند متوسط جهت پیوندهای ساده و مرکب برحسب  $K cal/mole$

با بکار بردن انرژی متوسط پیوند می توان انرژی آزاد شده را در موقع تشکیل یک مولکول گازی

از اتمهای گازی اولیه اش تخمین زد. مثلاً  $DH$  یا انرژی آزاد شده در فشار ثابت را برای واکنش زیر بدین

ترتیب حساب می کنند.



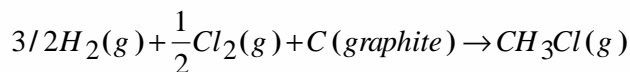
$DH$  برابر است با مجموع انرژیهای سه اتصال  $C-H$  و یک اتصال  $(C-Cl)$  و چون سیستم فوق

انرژی از دست داده است لذا  $DH$  با علامت منفی نشان داده می شود.

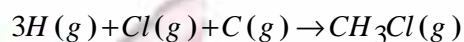
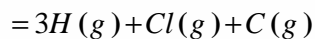
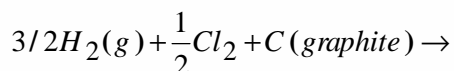
$$DH = -3E(C-H) - E(C-Cl) = -294 - 80 = -374 \text{ Kcal / mole}$$

برای پیدا کردن  $DH$  مربوط به تشکیل  $CH_3Cl$  از عناصر کربن و هیدروژن بایستی رابطه زیر را

نوشت:



این واکنش در حقیقت مجموع دو واکنش زیر می باشد.



$$DH = -374 \text{ Kcal / mole}$$

مقدار  $DH$  را برای واکنش گازی معین کردیم ولی برای واکنش بعدی  $DH$  را می توان برحسب

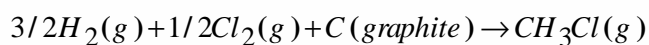
انرژی دیسوسیاسیون پیوند  $H_2, Cl_2$  و گرمای تبخیر گرافیت به اتم کربن گازی محاسبه نمود که

عبارتست از:

$$DH = 3/2D(H - H) + 1/2D(Cl - Cl) + DH_v(C) =$$

$$3/2(104) + 1/2(57/9) + 170/9 = 351 \text{ Kcal}$$

و بالاخره برای واکنش مجموع:



$$DH = -374 + 356 = -18 \text{ Kcal / mole}$$

مقدار  $DH$  بدست آمده به وسیله کالریمترهای خیلی دقیق برابر است با  $-19/6 \text{ Kcal/mole}$  و

بیان می کند که انرژی پیوند متوسط را می توان با جزئی تقریب به جای انرژی پیوند جانشین کرد. از

انرژی پیوند برای محاسبه گرمای ایجاد شده در واکنشهای مختلف هنگامی که به وسایل اندازه گیری

(کالریمتری) دسترسی نباشد استفاده می گردد.

