

دینکار

بنام خدا

نظر به اینکه کتابی جامع به زبان فارسی و با زبانهای خارجی کسه همه سرفصلهای درسهای شیمی معدنی مصوبه ستاد انقلاب فرهنگی را دربرداشته باشد، در کشورمان وجود ندارد و در نتیجه دانشجویان و علاقمندان رشته شیمی برای دسترسی به مطالب شیمی معدنی به کتابهای متعددی که بسیاری از آنها ترجمه نشده اند و نیز کمیاب اند نیاز دارند، لازم دیدیم که یک سری کتابهای شیمی معدنی تدوین کرده و در اختیار علاقمندان قرار دهیم. در طرح ریزی این سری از کتابها، کوشش شده است که مطالب، تمام سرفصلهای مصوبه ستاد را پوشانند تا قدم مؤثری جهت یکنواخت شدن روند تدریس و آموزش شیمی معدنی برداشته شود. ناگفته نماند برای اینکه این سری از کتابها به صورت یک مجموعه کامل درآید، فصلها، بخشهای ویژه و پیوستهای متعددی نیز علاوه بر مصوبه ستاد منظور شده است. این سری کتابها در هفت جلد طرح ریزی و تاکنون چهار جلد از آن تدوین و جلد اول آن (کتاب حاضر) چاپ و جلد دوم، سوم و چهارم آن در مرحله های حروفچینی و زیر چاپ اند. این کتاب (جلد اول) شامل شش فصل به شرح زیر است:

فصل اول: تاریخچه - نشر و جذب تابشهای الکترومغناطیسی.

فصل دوم: مدل‌های اولیه و مدل‌های کوآنتومی اتم

فصل سوم: بررسی حرکت الکترون در اتم از دیدگاه مکانیک موجی اوربیتالهای

اتمی

فصل چهارم: آرایش الکترونی اتم - ترمهای طیفی - بارمؤثر هسته اتم

فصل پنجم: طبقه بندی عناصر - ارتباط آرایش الکترونی عناصر با جدول تناوبی

فصل ششم: خواص بنیادی اتم

در اینجا لازم می‌دانیم که از سازمان آموزشی و انتشاراتی علوی به‌ویژه سرپرست محترم آن، جناب آقای دکتر سیدیحیی سلطانی و همکاران ایشان سپاسگزاری کنیم. از دوست و همکار عزیزمان جناب آقای دکتر مهدی شفائی که نمونه‌های نهایی را بازبینی کرده‌اند و همچنین از جناب آقای سیدجلال امیرآفتابی و سرکارخانم مسعوده محقق که نمونه‌های دست‌نویس را با دقت خاصی آماده کرده‌اند سپاسگزاری می‌شود. ضمناً لازم است از دست‌اندرکاران موسسه حروف‌چینی هویزه به‌ویژه آقایان جوهر و علی محمدی تشکر شود.

در پایان از کلیه خوانندگان این کتاب تقاضا می‌شود چنانچه با هرگونه ایراد و اشتباهی در آن مواجه شدند به‌هر نحوی که صلاح می‌دانند ما را مطلع فرمایند تا در تجدید چاپ این کتاب از نظرهای پیشنهادی استفاده شود.

حسین آقابزرگ - محمدرضاملاردی

بهار ۱۳۶۹

بسم الله الرحمن الرحيم

فهرست

صفحه	عنوان
	مقدمه
۱	فصل اول تاریخچه - نشر و جذب تابشهای الکترومغناطیسی
۱	۱-۱ تاریخچه
۶	۲-۱ تابشهای الکترومغناطیسی
۷	۳-۱ اشاره ای به اصول نظریه کلاسیک تابشهای الکترومغناطیسی
۹	۴-۱ جسم سیاه - تابش جسم سیاه
۱۱	۵-۱ قوانین مربوط به محاسبه انرژی و طول موج تابش جسم سیاه
۱۴	۶-۱ اصول نظریه کوآنتومی پلانک
۱۷	۷-۱ اثر فتو الکترونیک
۲۱	۸-۱ طیف
۲۹	فصل دوم مدل‌های اولیه و مدل‌های کوآنتومی اتم
۲۹	۱-۲ مدل‌های اتمی تامسون و رادرفورد
۳۱	۲-۲ نظریه اتمی بوهر
۴۲	۳-۲ توجیه چگونگی پیدایش سری‌های خطوط طیف نشری اتم هیدروژن
۴۹	۴-۲ کاربرد جرم کاهش یافته

صفحه	عنوان
۵۲	۵-۲ تعمیم نظریه بوهر به یونهای هیدروژن - مانند
۵۴	۶-۲ بسط نظریه بوهر - نظریه اتمی سامرفلد
۶۰	۷-۲ اثر زیمان - عدد کوآنتومی مغناطیسی
۶۴	۸-۲ نارسایی نظریه اتمی بوهر - سامرفلد
فصل سوم بررسی حرکت الکترون در اتم ازدیدگاه مکانیک موجی اوربیتالهای اتمی	
۶۹	۱-۳ کلیات
۶۹	۲-۳ نظریه لوی دو بروی - امواج مادی
۷۷	۳-۳ اصل عدم قطعیت
۷۹	۴-۳ اصل عدم قطعیت هایزنبرگ در مورد زمان و انرژی الکترون
۸۱	۵-۳ معادله انتشار موج پیش رونده
۸۲	۶-۳ معادله انتشار موج در سه بعد فضا
۸۴	۷-۳ معادله موج الکترون
۸۵	۸-۳ صورت هامیلتونی معادله شرودینگر
۸۶	۹-۳ احتمال در مکانیک موجی
۸۸	۱۰-۳ موج ذره در جمعه
۹۲	۱۱-۳ صورت معادله شرودینگر برای اتم هیدروژن
۹۳	۱۲-۳ حل معادله موج الکترون در مورد اتم هیدروژن
۹۴	۱۳-۳ مفهوم ریاضی اوربیتال اتمی
۹۶	۱۴-۳ نمودار تابع موج شعاعی
۹۷	۱۵-۳ نمودار تابع احتمال شعاعی
۹۸	۱۶-۳ نمودار تغییرات توابع موج زاویه ای
۱۰۱	۱۷-۳ نمودار تابع موج زاویه ای اوربیتالهای d
۱۰۴	۱۸-۳ نمودار تابع موج زاویه ای اوربیتالهای f
۱۰۶	۱۹-۳ نمودار تابع احتمال زاویه ای (θ^2 و Φ^2)
۱۰۷	۲۰-۳ نمودارهای دانسیته الکترونی
۱۱۴	۲۱-۳ تقارن اوربیتالهای اتمی
۱۱۵	۲۲-۳ حل معادله شرودینگر برای اتمهای چند الکترونی
۱۱۷	۲۳-۳ وضعیت اوربیتالها در اتمهای چند الکترونی

صفحه	عنوان
۱۱۹	فصل چهارم آرایش الکترونی اتم- ترمهای طیفی- بار مؤثر هسته اتم
۱۱۹	۱-۴ آرایش الکترونی اتم
۱۱۹	الف) اصل بناگذاری اتم (اصل آفبا)
۱۱۹	ب) تعیین پایداری نسبی ترازهای انرژی
۱۳۰	ج) اصول پایداری ترازها
۱۳۱	د) ترتیب پرشدن اوربیتالهای يك تراز
۱۳۳	۲-۴ ترمهای طیفی
۱۳۳	الف) کلیات
۱۳۶	ب) جفت شدن ممانها در میدان قوی
۱۳۷	ج) جفت شدن ممانها در میدان ضعیف
۱۳۹	د) تعیین تعداد آرایشهای متمایز يك آرایش الکترونی (حالتهای ریز)
۱۴۱	ه) تعیین ترمهای طیفی
۱۴۵	و) تعیین ترتیب نسبی حالتهای انرژی
۱۴۸	تمرینات
۱۷۹	ز) تعیین ترمهای طیفی بدروش فاکتورگیری از اسپین
۱۸۲	تمرینات
۱۸۶	۳-۴ بار مؤثر هسته اتم
۱۸۸	الف) محاسبه بار مؤثر هسته اتم
۱۹۴	ب) روند تغییرات بار مؤثر هسته اتمها
۱۹۴	ج) روند تغییرات بار مؤثر هسته اتم در دورهها
۱۹۷	د) روند تغییرات بار مؤثر هسته اتم در گروهها
۱۹۷	ه) کاربردهای بار مؤثر هسته
۱۹۷	ز) بار مؤثر هسته اتم در مولکول $(Z_{eff})_{mol}$
۱۹۹	ح) روند تغییرات $(Z_{eff})_{mol}$
۲۰۲	فصل پنجم طبقه بندی عناصر- ارتباط آرایش الکترونی عناصر با جدول تناوبی
۲۰۲	۱-۵ کلیات
۲۰۳	۲-۵ تاریخچه
۲۱۱	۳-۵ قانون تناوبی
۲۱۴	۴-۵ جدول تناوبی عناصر

صفحه	عنوان
۲۱۸	۵-۵ کشف گازهای نجیب و تکمیل جدول تناوبی
۲۱۹	۶-۵ اهمیت جدول تناوبی و نقش آن در پیشبرد دانش شیمی
۲۱۹	۷-۵ تصحیح جرم اتمی برخی از عناصر
۲۲۰	۸-۵ تعیین جرم اتمی عناصر با استفاده از اصل کانیزارو (یا کانیسارو)
۲۲۱	۹-۵ تعیین جرم اتمی عناصر با استفاده از قانون دولن و پتی
۲۲۲	۱۰-۵ تعیین جرم اتمی عناصر با استفاده از قانون همریختی
۲۲۲	۱۱-۵ ایجاد انگیزه تحقیق
۲۲۵	۱۲-۵ نارساییهای جدول مندلیف
۲۲۶	۱۳-۵ پرتوهای X عناصر- کشف عدد اتمی عناصر توسط موزلی
۲۳۲	۱۴-۵ تغییر مبنای طبقه بندی عناصر
۲۳۷	۱۵-۵ عناصر بعد از اورانیوم (یا عناصر ترانس اورانیم)
۲۳۸	۱۶-۵ بسط جدول تناوبی
	۱۷-۵ بررسی ارتباط بین جدول تناوبی و ترازهای الکترونی عناصر-
۲۴۱	مفهوم دوره در جدول تناوبی
۲۴۴	۱۸-۵ مفهوم گروه در ارتباط با آرایش الکترونی- تشابه گروهی (عمودی)
۲۴۷	۱۹-۵ تعیین موقعیت عناصر در جدول تناوبی براساس آرایش الکترونی
۲۵۰	فصل ششم خواص بنیادی اتم
۲۵۰	۱-۶ الکترونیخواهی اتم
۲۵۰	الف) تعریف
۲۵۱	ب) انرژی الکترونیخواهی
۲۵۱	ج) محاسبه ΔH الکترونیخواهی
۲۵۴	د) توجیه روندهای تغییرات انرژی الکترونیخواهی آنها
۲۵۷	ه) الکترونیخواهی مولکولها و رادیکالها
۲۵۸	و) ارتباط الکترونیخواهی اتم با الکترونگاتیوی آن
۲۵۹	ز) نقش الکترونیخواهی عناصر در قدرت اسیدی ترکیبات دوتایی هیدروژن دار
۲۵۹	ح) نقش الکترونیخواهی اتم در تشکیل پیوند یونی
۲۵۹	ط) نقش الکترونیخواهی عناصر در قدرت پیوند بین آنها
۲۶۰	۲-۶ یونیزاسیون اتم
۲۶۰	الف) تعریف

۲۶۱	ب) انرژی یونیزاسیون اتم
۲۶۱	ج) اندازه گیری انرژی یونیزاسیون
۲۶۴	د) اندازه گیری پتانسیل یونیزاسیون
۲۶۷	ه) ارتباط انرژی یونیزاسیون اتم با بار مؤثر هسته آن
۲۷۱	و) توجیه روند تغییرات انرژی یونیزاسیون عناصر در دوره های جدول تناوبی
۲۷۵	ز) بررسی روند تغییرات انرژی یونیزاسیون عناصر در گروه های جدول تناوبی
	ح) تغییر ترتیب پایداری ترازهای s و d لایه ظرفیت اتم و تأثیر آن بر یونیزاسیون
۲۷۸	
۲۸۴	ط) یونیزاسیون رادیکالها و مولکولها
۲۸۵	ی) ارتباط الکتروخواهی و یونیزاسیون اتم
۲۸۹	ک) ارتباط انرژی یونیزاسیون با نوع پیوند بین اتمی
۲۸۹	ل) ارتباط انرژی یونیزاسیون با الکترونگاتیوی اتم
۲۸۹	۳-۶ الکترونگاتیوی عناصر
۲۸۹	الف) تعریف
۲۹۰	ب) محاسبه الکترونگاتیوی عناصر به روش پاولینگ
۲۹۳	ج) روشهای دیگر محاسبه الکترونگاتیوی
۲۹۸	د) تغییرات الکترونگاتیوی
۳۰۴	ه) الکترونگاتیوی مولیکن-یافه
۳۰۹	ز) اصل برابری الکترونگاتیوی
۳۱۱	ح) روند تغییرات الکترونگاتیوی عناصر در دوره های جدول تناوبی و توجیه آن
۳۱۲	ط) روند تغییرات الکترونگاتیوی عناصر در گروه های جدول تناوبی و توجیه آن
۳۱۳	ی) نقش و کاربردهای الکترونگاتیوی
۳۲۲	ک) ارتباط الکترونگاتیوی با درجه سختی و نرمی گونه های شیمیایی
۳۲۵	۴-۶ ظرفیت و اعداد اکسایش
۳۲۵	الف) تاریخچه
۳۲۶	ب) معیار اولیه ظرفیت عناصر
۳۲۶	ج) تغییر پذیری ظرفیت عناصر
۳۲۷	د) مفهوم الکترونی ظرفیت عناصر
۳۲۹	ه) مفهوم ظرفیت الکتریکی یا الکترووالانس

صفحه	عنوان
۳۲۹	(و) مفهوم ظرفیت کووالانسی یا کووالانس
۳۳۱	(ز) مفهوم عدد اکسایش عناصر
۳۳۳	(ح) تعیین عدد اکسایش يك عنصر در يك تركيب براساس ساختار الکترونی آن ترکیب
۳۳۵	(ط) آرایشهای الکترونی پایدار
۲۳۹	(ی) توجیه علل تغییر و تنوع اعداد اکسایش عناصر
۳۵۳	(ک) توجیه افزایش پایداری حالت‌های اکسایش بالاتر در عناصر سنگین گروه‌ها
۳۵۶	(ل) حالت‌های اکسایش پایین و غیرعادی فلزات
۳۵۶	(م) تأثیر عدد اکسایش فلزات در خواص ترکیبات آنها
۳۵۸	مسائل، تمرینها و پرسشها
۳۵۸	مسائل، تمرینها و پرسشهای فصل اول
۳۵۹	مسائل، تمرینها و پرسشهای فصل دوم
۳۶۱	مسائل، تمرینها و پرسشهای فصل سوم
۳۶۳	مسائل، تمرینها و پرسشهای فصل چهارم
۳۶۵	مسائل، تمرینها و پرسشهای فصل پنجم
۳۶۷	مسائل، تمرینها و پرسشهای فصل ششم
۳۷۲	جدولهای پیوست
۳۸۴	واژه‌نامه
۴۱۱	منابع

فصل اول

تاریخچه - نشر و جذب تابشهای الکترومغناطیسی

۱-۱ تاریخچه

آشنایی با مفهوم اتم، سابقه‌ای بس طولانی (از قرن پنجم قبل از میلاد مسیح) دارد. فلاسفه یونان باستان، مانند لوسیپ^۱ و طرفداران مکتب او، به ویژه دیمقراطیس^۲ و اپی‌کورد^۳، معتقد بودند که ماده، ساختاری ناپیوسته دارد و تقسیم‌پذیری آن محدود است. مواد موجود در طبیعت از ذراتی بسیار ریز، جامد، و غیر قابل نفوذ و تقسیم‌ناپذیر که آن‌را اتم نامیده بودند، تشکیل شده است. اتمها آن قدر کوچکند که دیده نمی‌شوند، هر چند که از نظر شکل و اندازه، بسیار متفاوتند، ولی همگی از یک نوع ماده اولیه تشکیل شده‌اند. در جهان چیزی غیر از اتمها و فضاهاى خالی بین آنها، یافت نمی‌شود، تفاوت موجود بین اجسام مختلف، فقط به تعداد، شکل و چگونگی آرایش اتمهای تشکیل دهنده آنها بستگی دارد.

این نظریات، نسبت به سطح فهم علمی مردم آن زمان، بسیار پیشرفته بود. و از این رو، استقبالی از آن به عمل نیامده بود. به علاوه، چون بر تجربه و اصول روش علمی متکی نبود، تحولی در شناخت ساختار اتم و پیشرفت دانش شیمی، پدید نیاورد.

بررسی و شناخت ساختار اتم و ارائه مدل‌هایی برای آن، يك موضوع نسبتاً تازه علمی است. در حقیقت نظریه اتمی طرفداران مکتب لوسیپ، پس از قرن‌ها فراموشی اولین بار در قرن هفدهم توسط گاسندی^۴ مطرح شد و در قرن هیجدهم، بحث و بررسیهای

۱) *Leukippos* (حدود ۴۵۰ ق. م) ۲) *Demokritos* (۳۷۰-۴۶۰ ق. م)
۳) *Epicouros* (۲۷۰-۳۴۱ ق. م) ۴) *Gassendi*

زیادی توسط لمری^۱، بویل^۲، به‌ویژه نیوتن^۳ و هیگینس^۴ درباره آن صورت گرفت و زمینه‌های مساعدی فراهم آمده بود. در اوایل قرن نوزدهم بررسیهای دقیقی براساس «روش علمی» توسط بسیاری از دانشمندان، به‌ویژه در زمینه ترکیب وزنی عناصر صورت گرفته بود. با توجه به این واقعیت که قوانین وزنی مربوط به ترکیب عناصر با یکدیگر (مثلاً قانون نسبتهای ثابت که توسط پرست^۵ و یا قانون نسبتهای چندتایی که توسط دالتون^۶ کشف شده بود)، همگی خصلت انفصالی دارند و اصولاً باید نشانی از انفصالی بودن ساختار ماده باشند، دالتون به این نتیجه رسیده بود که ماده باید ساختار ناپیوسته داشته باشد. از این رو، نظریه اتمی طرفداران مکتب لوسیپ را پس از قرن‌ها فراموشی، مورد تأیید قرار داده، اولین بار در سال ۱۸۰۵ آن را به صورت تازه‌ای تنظیم کرد و با بررسیهای بیشتر به تکمیل آن پرداخت که در سال ۱۸۰۷ منتشر شد. خلاصه نظریه اتمی دالتون چنین است:

عناصر شیمیایی از ذرات بسیار ریز و تقسیم‌ناپذیری بنام اتم که ماهیت خود را در تغییرات شیمیایی حفظ می‌کنند، تشکیل شده‌اند.

همه اتمهای یک عنصر از نظر به‌ویژه، از نظر وزن یکسانند. تفاوت اتمهای عناصر مختلف در وزن آنها است به طوری که هر عنصر براساس وزن اتم خود از عناصر دیگر تمیز داده می‌شود.

مواد مرکب از اجتماع تعداد محدودی از اتمها که بین تعداد آنها نسبتهای ساده‌ای برقرار است، تشکیل می‌شوند.

اگرچه این نظریه توانسته بود بسیاری از مسایل علمی آن زمان از جمله، پدیده‌های فیزیکی، نظیر منجمد شدن، ذوب شدن، بخار شدن مواد و قوانین مربوط به ترکیب شدن عناصر با یکدیگر را به خوبی توجیه کند و بر همین اساس بود که مورد قبول همگان واقع شد. ولی، در برخی از زمینه‌ها، از جمله در مورد ظرفیت عناصر و یا علت ترکیب شدن آنها با یکدیگر، یعنی ماهیت پیوندهای شیمیایی نارسایی داشت. تا اینکه دای^۷ با استفاده از پیل ولتایی، در آغاز قرن نوزدهم پدیده الکترولیز را کشف کرد و نظریه الکتروشیمیایی خود را در سال ۱۸۰۶ ارائه داد که براساس آن معلوم داشت، ماده علاوه بر جرم دارای خصلت الکتریکی است و پیوند بین اتمهای عناصر، ماهیت الکتریکی دارد. برذلیوس^۸ نیز با ارائه نظریه الکتروشیمیایی خود، به نتایج مشابهی دست یافته بود.

۱) Lemmery

۳) Newton

۵) Proust

۷) Davy

۲) Boyle

۴) Higgins

۶) Dalton

۸) Berzelius

فاراده^۱ با کشف قوانین الکترولیز بین سالهای ۱۸۳۲ تا ۱۸۳۳، توانست رابطه بین مقدار جرمی که از هر عنصر ضمن الکترولیز آزاد می‌شود و مقدار الکتروسیته لازم برای آزاد شدن این مقدار جرم را به‌طور تجربی به‌دست آورد و ثابت کند که مقدار الکتروسیته لازم (q) برای آزاد کردن مقدار معینی از هر عنصر، به‌ماهیت آن عنصر بستگی ندارد، بلکه با ظرفیت الکتریکی یون آن عنصر (n) در الکترولیت مورد آزمایش، متناسب است، یعنی می‌توان نوشت:

$$q = nF \quad (1-1)$$

q مقدار الکتروسیته لازم برای آزاد کردن یک یون گرم از عنصر (بر حسب کولن)، n ظرفیت یون و F ثابتی برابر ۹۶۴۸۶ کولن بر مول است که به ثابت فاراده موسوم است. با توجه به اینکه n عدد درستی است، q مضرب درستی از مقدار ثابتی الکتروسیته است، فاراده توانست ثابت کند که الکتروسیته به‌صورت مضارب درستی از یک مقدار مشخص در ساختار مواد شرکت دارد. به بیانی دیگر، مانند جرم ماده، ماهیت ناپیوسته دارد.

شناخت ساختار واقعی اتم در حقیقت با کشف الکترون و پدیده رادیواکتیویته پی‌ریزی شد. با کشف پرتوهای کاتدی از طریق ایجاد تخلیه الکتریکی درون گازها در فشار کم توسط پلوکر^۲ در سال ۱۸۵۹ و بررسی خواص این پرتوها، توسط هیتورف^۳ (در سال ۱۸۶۹)، کروکس^۴ (در سال ۱۸۷۶) و تامسون^۵ (در سال ۱۸۹۷)، وجود الکترون در ساختار اتم کشف شد. تامسون با مشاهده انحراف این پرتوها به سمت قطب مثبت میدان الکتریکی، پی برده بود که این پرتوها از ذراتی حامل بار الکتریکی منفی تشکیل شده است. ضمناً با انجام بررسیهای بیشتر، دریافته بود که چنین ذراتی در ساختار تمام مواد، شرکت دارد. قابل توجه است که استونی^۶ (در سال ۱۸۷۴) توانسته بود مقدار تقریبی بار این ذرات را حساب کند. او این مقدار بار را به‌عنوان واحد بار الکتریکی در نظر گرفته و چنین نظر داده بود که الکتروسیته به‌صورت واحدهای بار الکتریکی در ساختار اتم عناصر شرکت دارد. در سال ۱۸۹۱ نام الکترون (به مفهوم کهر با) را برای این واحد بار الکتریکی انتخاب کرد.

تامسون با تأثیر دادن میدانهای الکتریکی و مغناطیسی بر پرتوهای کاتدی و بررسی میزان انحراف این پرتوها در این میدانها، توانسته بود در سال ۱۸۹۷ نسبت بار الکترون

۱) Faraday

۲) Plucker

۳) Hittorf

۴) Crookes

۵) Thomson

۶) Stoney

(e) به جرم آن (m_e) را حساب کند:

$$\frac{e}{m_e} = 1.75887 \times 10^{18} \text{ C/g}$$

میلیکان^۱ با انجام آزمایش معروف خود (آزمایش قطره روغن) بین سالهای ۱۹۰۸ و ۱۹۰۹، توانست بار الکترون را اندازه گرفته و مقداری برابر 1.6022×10^{-19} کولن برای آن به دست آورد. از این رو، امکان محاسبه جرم الکترون که با هیچ وسیله آزمایشگاهی قابل اندازه گیری نبوده است را فراهم سازد. زیرا، داریم:

$$\frac{1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}}{m_e} = 1.75887 \times 10^{18} \text{ C/g}$$

و یا :

$$m_e = 9.1101 \times 10^{-28} \text{ g}$$

کشف بار الکتریکی منفی و شرکت الکترونها در ساختار اتم، مسئله تازه‌ای را پیش آورده بود. زیرا، با قبول وجود الکترون در اتم، می‌بایست همه اتمها و در نتیجه همه مواد دارای بار الکتریکی منفی باشند. حال آنکه، تجربه چنین رویدادی را تأیید نمی‌کرد. از این رو، امکان شرکت داشتن ذراتی با بار الکتریکی مثبت در اتم که قدرمطلق بار آنها با بار الکترون برابر بوده و تعداد آنها نیز با تعداد الکترونها در اتم برابر باشد، امری اجتناب‌ناپذیر به نظر می‌رسید.

در سال ۱۸۶۶ گلدشتین^۲، ضمن بررسی تخلیه الکتریکی درون گازه‌ها با کاند سوراخدار، پرتوهای مجرای را کشف کرد و شرکت ذراتی با بار الکتریکی مثبت را در ساختار مواد به اثبات رسانید. تامسون ضمن اندازه‌گیری نسبت بار این ذرات به جرم آنها، دریافته بود که جرم آنها در تمام اتمها یکسان نیست. کوچکترین ذره مثبت که آن را واحد بار الکتریکی مثبت در نظر گرفته بود، مربوط به اتم هیدروژن بود که جرم آن حدود ۱۸۳۷ مرتبه از جرم الکترون بیشتر است و از این رو، پروتون (به مفهوم اولین ذره یا سبکترین ذره) نامیده شده است.

با کشف پدیده رادیواکتیوی طبیعی توسط بکرل^۳ (در سال ۱۸۹۶) و بررسی و پیگیری آن توسط دانشمندان، شرکت ذرات مثبت در اتمهای سنگین به اثبات رسید. دادرورد^۴ (در سال ۱۹۱۹) ضمن انجام اولین واکنش هسته‌ای، یعنی بمباران اتم نیتروژن به وسیله

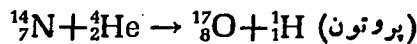
۱) Millikan

۲) Goldstein

۳) Becquerel

۴) Rutherford

ذرات آلفا (هسته اتم هلیوم)، توانست وجود پروتون را در اتمهای دیگر (یعنی غیر از اتم هیدروژن) کشف کند:



با کشف الکترون و پروتون و بررسی خواص آنها، اگرچه موضوع خنثی بودن اتم، روشن شده، ولی با توجه به اینکه در آن زمان با پیشرفت روشهای تجربی به امکان محاسبه جرم اتمی و یا جرم مولکولی عناصر فراهم آمده بود، مسئله تازه‌ای جلوه گر شد. زیرا، مقادیری که برای جرم اتمی یا مولکولی عناصر از طریق تجربی به دست می‌آمد، با فرض اینکه فقط الکترون و پروتون در ساختار اتم شرکت دارند، هماهنگی نداشت. برای روشن شدن این مطلب به بررسی یک نمونه می‌پردازیم:

دولن^۱ و پتی^۲ (در سال ۱۸۱۹) گرمای ویژه فلزات مختلف را حساب کردند و با بررسیهایی که در این زمینه انجام دادند، دریافتند که حاصلضرب جرم اتمی عناصر در گرمای ویژه آنها (در حالت جامد)، تقریباً مقدار ثابتی حدود ۳٫۶ کالری بر مول در درجه است که آن را گرمای اتمی نامیدند (قاعده دولن و پتی)، یعنی:

$$C \cdot M \simeq 6.3 \text{ cal/mol} \cdot \text{deg} \quad (2-1)$$

C گرمای ویژه عنصر (در حالت جامد) و M جرم اتمی آن عنصر است. با توجه به اینکه مثلاً، گرمای ویژه سدیم در حالت جامد برابر ۲۸٫۵ کالری بر گرم در درجه است، توانسته بودند جرم اتمی سدیم را بر اساس رابطه ۱-۲، با تقریب به دست آورند:

$$M \simeq \frac{6.3 \text{ cal/g} \cdot \text{deg}}{28.5 \text{ cal/g} \cdot \text{deg}} = 22.25$$

(جرم اتمی سدیم)

اما زمانی که امکان تعیین تعداد الکترونها و پروتونهای تشکیل دهنده اتم فراهم آمده بود و جرم این ذرات بر حسب واحد جرم اتمی، مشخص شد، جرم اتمی سدیم که در واقع، مجموع جرم ذرات تشکیل دهنده اتم آن است، می‌بایست با آنچه که بر اساس قانون دولن و پتی به دست آمده بود، هماهنگی داشته باشد. حال آنکه چنین نبوده زیرا، بر طبق محاسبه زیر، تقریباً برابر نصف مقدار تجربی آن، به دست می‌آمد:

$$\begin{aligned} & 11 \text{ پروتون} + 11 \text{ الکترون} = \text{جرم اتمی سدیم} \\ & 11 \times 1.007277 \text{ (amu)} \\ & + 11 \times 0.0005486 \text{ (amu)} \\ & = 11.08608 \text{ (amu)} \end{aligned}$$

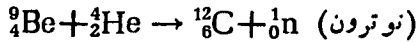
از این رو، فکر شرکت داشتن ذره دیگری غیر از الکترون و پروتون در ساختار اتم، که

۱) Dulong

۲) Petit

فاقد بار الکتریکی بوده، جرم و تعداد آن در حدود جرم و تعداد پروتون باشد، در بین دانشمندان قوت گرفت. تا اینکه رادرفورد (در سال ۱۹۲۰) وجود نوترون (یعنی ذره خنثی) را در اتم پیش بینی کرد.

این ذره چندین سال بعد (در سال ۱۹۳۲) توسط چادویک^۱ ضمن بمباران بریلیم به وسیله ذره های آلفا، مطابق واکنش هسته ای زیر کشف شد:



بررسیهایی که در مورد خواص نوترون صورت گرفته بود، معلوم داشت که در ساختار اتم هیدروژن معمولی ($H \equiv 1$) شرکت ندارد و در عناصر دیگر تعداد آن برابر یا بیشتر از تعداد پروتونهاست و جرم آن کمی از جرم پروتون بیشتر است (برابر ۱۰۰۰۸۶۶۵ واحد جرم اتمی).

مسئله بسیار مهم دیگری که پس از کشف الکترون و پروتون، توجه دانشمندان شیمی و فیزیک را در آن زمان به خود جلب کرده بود، چگونگی آرایش این ذرات در داخل اتم، به عبارت دیگر، مسئله مدل اتمی بود. از این رو، بر اساس روند تاریخی، جهت دستیابی به پاسخی برای این مسئله می بایست، ابتدا به بررسی مدل های اولیه ای که توسط تامسون و رادرفورد برای اتم ارائه شد، پردازیم، سپس نظریه های اتمی بوهر^۲ و سامرفلد^۳ را که بر اساس نظریه کوآنتومی تابشهای الکترومغناطیسی ارائه شده است و آنگاه مدل موجی اتم را که بر اساس نظریات دوبروی^۴ و هایزنبرگ^۵ توسط شرودینگر^۶ ارائه شد، مورد بررسی قرار دهیم. ولی، با توجه به اینکه بررسی مدل های ساختار اتمی و قبول یا رد آنها به آشنایی با تابشهای الکترومغناطیسی، نظریه کلاسیک و نظریه کوآنتومی در مورد این تابشها و نیز آشنایی با طیف نشری اتم نیاز مبرم دارد، از این رو، در این فصل به بحث درباره این مطالب پیشینازی می پردازیم و بررسی مدلها و نظریه های اتمی را به فصل بعد موکول می کنیم.

۲-۱ تابشهای الکترومغناطیسی

هر ذره باردار، در فضای اطراف خود میدان نیروی الکتریکی ایجاد می کند که به اختصار، میدان الکترونیکی آن نامیده می شود. اگر چنین ذره ای در حرکت باشد، دارای یک میدان نیروی مغناطیسی (یا میدان مغناطیسی) نیز خواهد شد. از این رو، هر ذره باردار

۱) Chadwick

۲) Bohr

۳) Sommerfeld

۴) de Broglie

۵) Heisenberg

۶) Schrodinger

در حال حرکت، دارای يك میدان الکترومغناطیسی است. آثار میدان الکترومغناطیسی يك ذره باردار که دارای حرکتی نوسانی است، به صورت امواجی است که در دو سطح نوسان عمود بر هم، بدون اتلاف انرژی و با سرعتی ثابت برابر $10^{10} \times 299792$ سانتی متر در ثانیه و به خط مستقیم در تمام راستاها در فضا پیش می رود. چنانچه در سر راه خود به يك ذره باردار برخورد کند آن را به نوسان درمی آورد. این امواج را امواج الکترومغناطیسی یا تابشهای الکترومغناطیسی می نامند که توسط هرتز^۱ (در سال ۱۸۸۸) کشف و خواص مهم آن بررسی شد. تابشهای الکترومغناطیسی را بر اساس ویژگیهای آنها به ترتیب افزایش طول موج، می توان به پرتوهای: گاما (γ)، ایکس (X)، فرابنفش (UV)، مرئی (Vis)، زیر قرمز (یا فروسرخ IR) و امواج هرتز، امواج ریز و امواج رادیو - تلویزیونی مطابق شکل ۱-۱، تقسیم کرد.*

۱-۳ اشاره ای به اصول نظریه کلاسیک تابشهای الکترومغناطیسی

نظریه کلاسیک تابش، همان، نظریه موجی تابشهای الکترومغناطیسی است که توسط هیوگنس^۲ (در سال ۱۶۷۸) پی ریزی و توسط یانگ^۳ و هاگسول^۴ (در سال ۱۸۶۵) توسعه و تکامل یافت.

بر اساس آن، پدیده هایی مانند پراش، شکست و تداخل نور را می توان توجیه کرد. از این رو، تا سال ۱۹۰۰، تنها نظریه قابل قبول درباره تابشهای الکترومغناطیسی بود و اصولاً آن را می توان به صورت زیر خلاصه کرد:

هر نوسان کننده، با تغییر دادن دامنه نوسان خود، می تواند تمام مقادیر پیوسته انرژی از صفر به بالا را تابش یا جذب کند، از این رو، تابشهای الکترومغناطیسی از جمله نور به صورت پیوسته منتشر یا جذب می شود.

هر ذره باردار که دارای حرکتی شتابدار (مثلاً حرکت نوسانی) باشد، می تواند

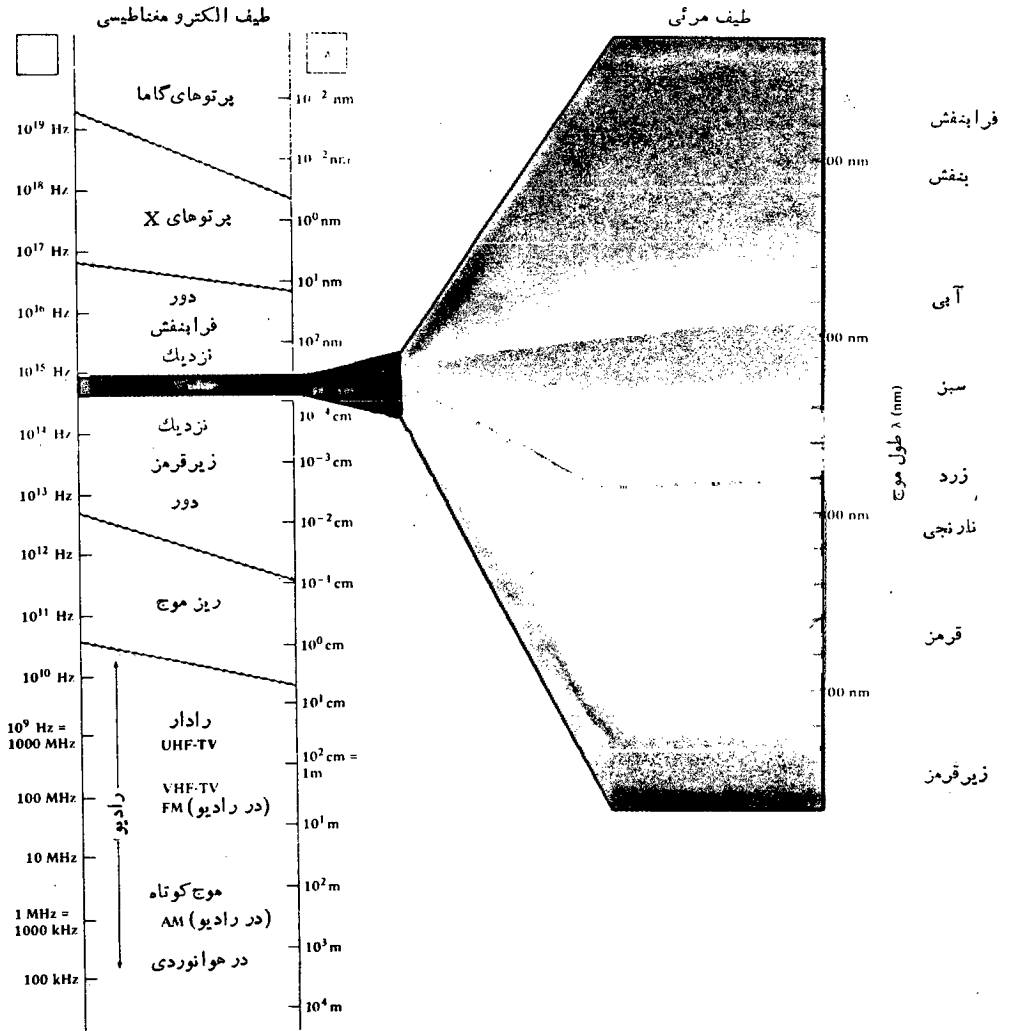
۱) Hertz

* معمولاً پرتوهای فرابنفش و مرئی با طول موج (بر حسب آنگستروم یا نانومتر) ولی تابشهای زیر قرمز با عدد موجی عکس طول موج، بر حسب cm^{-1} مشخص می شود (هر نانومتر برابر يك میلی میکرون یعنی برابر ۱۰ آنگستروم است). به طور کلی، در منابع طیف نمایی به جای طول موج، امروزه بیشتر از عدد موجی استفاده می شود.

۲) Huggins

۳) Young

۴) Maxwell



شکل ۱-۱ الف) طیف تابشهای الکترومغناطیسی ب) طیف نور مرئی

در هر شرایطی انرژی خود را به تدریج به صورت تابشهای الکترومغناطیسی منتشر کند. شدت تابش هر نوسان کننده باردار، با توان دوم دامنه نوسان و یا توان دوم فرکانس آن متناسب است (باید توجه داشت که اگر شدت تابش با مجذور فرکانس آن متناسب می بود، بر اثر تابشهای کیهانی تا امروز موجود زنده و یا ماده به صورت فعلی بر روی زمین باقی نمی ماند).

۱-۴ جسم سیاه- تابش جسم سیاه

مفهوم جسم سیاه

اصولاً در هر دمایی که از صفر مطلق بالاتر باشد، اجسام کسم یا بیش، مقداری از انرژی خود را به صورت تابشهای الکترومغناطیسی منتشر می کنند. بدیهی است که هر چه دمای جسم بالاتر باشد، بر شدت این تابشها افزوده می شود. همچنین، هر جسمی می تواند کم یا بیش انرژی پرتوهای را که بر آن بتابد، جذب کند.

بر حسب تعریف، هر جسمی که فقط جزیی از انرژی تابشی را بتواند جذب کند و جزء دیگر را بازتاب داده و یا از خود عبور دهد، اصطلاحاً جسم حقیقی (یا معمولی) نامیده می شود. بررسیها نشان داده است که در بین اجسام معمولی، سطح صیقلی فلزات (آینه) کمترین قدرت جذب انرژی تابشی (حدود ۶ درصد) را دارد و قسمت عمده آن را بازتاب می دهد. بدیهی است که هر چه سطح جسم ناهموارتر باشد، مقدار بیشتری از انرژی تابشی را می تواند جذب کند.

هر جسمی که بتواند در دمای معمولی، تمامی انرژی تابشهایی را که با هر طول موج و تحت هر زاویه ای که بر آن بتابد، جذب کند، اصطلاحاً جسم سیاه نامیده می شود. بدیهی است که هر گاه جسم سیاه در محیطی که دمای کمتر دارد قرار گیرد، می تواند تمامی تابشهای جذب شده را نشر دهد. یعنی جسم سیاه هم جذب کننده کامل و هم نشر دهنده کامل است. هر چند که چنین جسمی ممکن است وجود خارجی نداشته باشد ولی تا حدی می توان به آن دسترسی پیدا کرد. در عمل، برای دست یافتن به جسمی که تقریباً مانند جسم سیاه عمل کند، حفره ای در دیواره یک کوره که جدار داخلی آن کاملاً دوده اندود بوده و به تعداد زیادی از پره های دوده اندود مجهز باشد، ایجاد می کنند. در این صورت تقریباً ۹۷ صد انرژی پرتوهای که به داخل آن حفره بتابند، جذب می شوند.

ضریب جذب (جذبیت) سطح هر جسم، یعنی کسری از انرژی تابشی تابیده شده که به وسیله آن جسم جذب شده است (A)، در مورد جسم سیاه برابر واحد در نظر گرفته می شود

($A_0 = 1$). یعنی جسم سیاه تمام مقدار انرژی تابیده شده بر سطح خود را جذب می‌کند. طبق قانون کرشهف^۱ نسبت قدرت انتشار یعنی انتشار از واحد سطح جسم در واحد زمان: (E) به ضریب جذب در مورد هر جسمی، در دمای ثابت مقدار ثابتی است، یعنی می‌توان نوشت:

$$(3-1) \quad \frac{E_0}{A_0} = \frac{E}{A} \quad (\text{جسم حقیقی}) \quad (\text{جسم سیاه})$$

چون $A_0 = 1$ در نظر گرفته می‌شود. پس داریم:

$$(4-1) \quad E = AE_0$$

از طرفی چون $A < 1$ است، پس $E < E_0$ است. یعنی هیچ جسمی نمی‌تواند بیشتر از جسم سیاه، قدرت جذب (یا انتشار) تابشها را داشته باشد.

مفهوم تابش جسم سیاه

تابشهای گرمایی (تابش زیر قرمز) که طول موج آنها از طول موج تابشهای مرئی بزرگتر و انرژی آنها کمتر است و منحصرأ بر اثر تحریک گرمایی اتمهای جسم به وجود می‌آیند، تابش جسم سیاه نامیده می‌شود. چنین تابشی به ماهیت جسم یا منبعی که آن را از خود منتشر می‌کند، بستگی ندارد، بلکه به دمای آن جسم وابسته است. از آنجایی که این نوع تابشها، مرئی نبوده و در نتیجه، اگر منبع نورانی خارجی وجود نداشته باشد، جسمی که آنها را تابش می‌کند نیز دیده نمی‌شود و سیاه به نظر می‌آید، از این رو، اصطلاحاً تابش جسم سیاه نامیده شده است.

بدیهی است که با بالا رفتن دما، جسم سیاه، می‌تواند تابشهایی با طول موجهای کوتاهتر را منتشر کند. مثلاً در دماهای پایین‌تر از ۱۰۰۰ درجه کلوین، فقط پرتوهای زیر قرمز تابش می‌شوند (تابشهای گرمایی) که دیده نمی‌شود. بین ۲۰۰۰ تا ۳۰۰۰ درجه کلوین (دمای کمان الکتریکی و رشته تنگستن) پرتوهای مرئی نیز تابش می‌شود ولی تابشهای گرمایی شدت بیشتری دارد و جسم به رنگت سرخ دیده می‌شود. ولی بین دماهای ۴۰۰۰ تا ۶۰۰۰ درجه کلوین (دمای سطح خورشید) علاوه بر پرتوهای زیر قرمز و مرئی، پرتوهای فرابنفش نیز تابش می‌شود و جسم به تدریج به رنگهای قرمز، نارنجی، زرد و سرانجام سفید دیده می‌شود.

۱) Kirchhoff

۵-۱ قوانین مربوط به محاسبه انرژی و طول موج تابش جسم سیاه

استفان^۱ (در سال ۱۸۷۹)، رابطه‌ای تجربی برای محاسبه قدرت انتشار سطح هر جسم و دمای آن، به صورت زیر، کشف کرد:

$$E = e\sigma T^4 \quad (5-1)$$

که در آن e ، ضریب قدرت انتشار سطح جسم (یعنی نسبت قدرت انتشار واحد سطح آن (E) به واحد سطح جسم سیاه (E_0)): $(e = E/E_0)$ و σ مقدار ثابتی است برابر $5.67 \times 10^{-8} \text{ J/s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{K}^4$ که به ثابت استفان-بولتسمان^۲ موسوم است.

تمرین ۱-۱

قدرت انتشار سطح جسمی را که ضریب قدرت انتشار آن برابر 0.800 و دمای آن برابر 1000 K است، حساب کنید.

حل:

با استفاده از رابطه ۵-۱، می‌توان نوشت:

$$E = 0.800 \times 5.67 \times 10^{-8} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4} \times (1000 \text{ K})^4 = 4.754 \times 10^4 \text{ J/s} \cdot \text{m}^2$$

لومر^۳ و پرینگشایم^۴ (در سال ۱۸۹۹)، با انجام آزمایشها و بررسی نتایج حاصل از آنها، توانستند، نمودار تغییرات انرژی تابشی جسم سیاه یا جسم ملتهب را نسبت به طول موج (طیف انرژی) در دماهای مختلف برای جسم سیاه (یا جسم ملتهب) مطابق شکل ۱-۲، به دست آورند. با در نظر گرفتن اصول نظریه کلاسیک تابشهای الکترومغناطیسی، روند این نمودارها غیر منتظره و بسیاری از جنبه‌های آن غیر قابل توجیه بود. زیرا بر خلاف آنچه که بر اساس نظریه کلاسیک تابشهای الکترومغناطیسی پیش بینی می‌شد، انرژی تابشی جسم سیاه، متناسب با توان فرکانس یعنی متناسب با عکس مجذور طول موج افزایش نمی‌یابد. بلکه در هر دما، به تدریج که طول موج کوتاهتر می‌شود، ابتدا انرژی تابشی افزایش یافته و

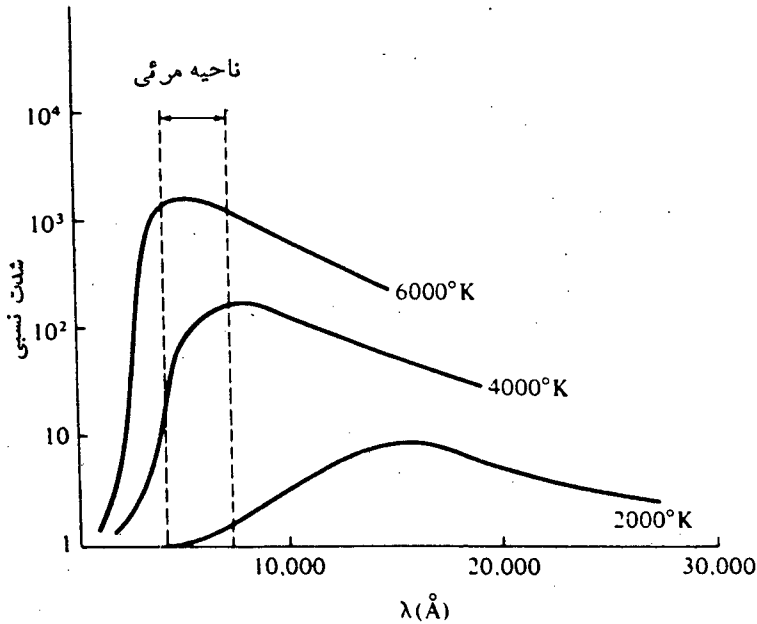
۱) Stefan

۲) Boltzmann

۳) Lummer

۴) Pringsheim

پس از رسیدن به يك مقدار ماكسيمم، روبه كاهش می گذارد.



شكل ۱-۲ نمودارهای توزیع (طیف) انرژی تابشی يك جسم سیاه نسبت به طول موج در دماهای مختلف

علاوه بر آن، در هر دما، طول موجی که به ازای آن، انرژی تابشی جسم سیاه به مقدار ماكسيمم خود می رسد، کوتاه تر می شود.

به منظور توجیه چنین روندهای غیر منتظره، وین^۱ (در سال ۱۹۰۰) بر اساس نظریه کلاسیک تابشهای الکترومغناطیسی، رابطه ای بین طول موج، انرژی تابشی جسم سیاه و دما به دست آورده بود*

قابل توجه است که این رابطه فقط برای توجیه روند تغییرات انرژی جسم سیاه در طول موجهای کوتاه کار آیی داشت و طول موج مربوط به انرژی ماكسيمم و مقدار این انرژی، مطابق روابط ۱-۶ و ۱-۷ قابل محاسبه است:

۱) Wien

* این رابطه به صورت $E_{\lambda} = (a/\lambda^5)(e^{-b/\lambda T})$ بود که در آن a و b مقادیر ثابتی اند.

$$\lambda_{max} = A/T \quad (۶-۱)$$

$$E_{max} = B \cdot T^5 \quad (۷-۱)$$

A ثابتی برابر $۲۸۹۷ \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{K}$ و B ثابتی برابر $۱۰^{-۴} \text{ J} \cdot \text{K}^{-۵}$ $۱۲۸۸۱ =$ می باشد.

تمرین ۲-۱

در دمای ۵۰۰۰ K ، به ازای کدام طول موج، جسم سیاه بیشترین مقدار انرژی را تابش می کند؟ مقدار این انرژی را بر حسب ژول، کیلوکالری و ارگ حساب کنید.

حل:

$$\lambda_{max} = \frac{۲۸۹۷ \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{K}}{۵۰۰۰ \text{ K}} = ۵۷۷۹۴ \times 10^{-7} \text{ m} = ۵۷۷۹۴ \times 10^{-7} \text{ m} \times$$

$$\frac{10^{10} \text{ \AA}}{1 \text{ m}} = ۵۷۷۹۴ \text{ \AA}$$

$$E_{max} = ۱۲۸۸۱ \times 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{K}^{-۵} \times (۵۰۰۰ \text{ K})^5 = ۴۲۰۲۵۳ \times 10^{۱۴} \text{ J}$$

$$= ۴۲۰۲۵۳ \times 10^{۱۴} \text{ J} \frac{10^7 \text{ erg}}{1 \text{ J}}$$

$$= ۴۲۰۲۵۳ \times 10^{۲۱} \text{ erg}$$

$$E_{max} = ۴۲۰۲۵۳ \times 10^{۱۴} \text{ J} \times \frac{1 \text{ cal}}{۴۱۸۶۸ \text{ J}}$$

$$= ۹۶۱۴۳ \times 10^{۱۳} \text{ cal} = ۹۶۱۴۳ \times 10^{۱۰} \text{ kcal}$$

دایله^۱ (در سال ۱۹۰۰) با کاربرد اصول کلاسیک «تقسیم مساوی انرژی»، معادله‌ای را که به معادله دایله-جینس^۲ موسوم است، ارائه داد که در طول موجهای بلند و دماهای بالا، کارآیی دارد.*

۱) Rayleigh

۲) Jeans

* این رابطه به صورت $E_{\lambda} = \frac{2\pi K}{c} \times \frac{T}{\lambda^4}$ است که در آن c سرعت نور، K ثابت بولتسمان

($۱۰^{-۲۳} \text{ J} \cdot \text{K}^{-۱}$) می باشد.

در حال، این روابط که بر اساس نظریه کلاسیک تابشهای الکترومغناطیسی پیشنهاد شده بودند، نمی توانستند مبنای درستی برای توجیه کامل روند نتایج تجربی مربوط به تابش جسم سیاه باشند. پلانک^۱، به منظور ارائه یک زیربنای نظری قابل قبول برای توجیه نتایج تجربی تابش جسم سیاه و جسم ملتهب، در سال ۱۹۰۰ نظریه^۲ کاملاً تازه ای بیان داشت که نظریه^۳ کوآنتومی تابش نامیده شده است.

۱-۶ اصول نظریه^۴ کوآنتومی پلانک

بر خلاف نظریه^۵ کلاسیک، یک نوسان کننده، نمی تواند تمام مقادیر پیوسته انرژی را در برداشته باشد، بلکه باید قبول کرد که در هر شرایطی دارای مقدار مشخصی انرژی است. هر یک از این مقادیر مشخص انرژی، مضارب درستی از یک واحد بنیادی انرژی بنام کوآنتوم انرژی (ε) است. یعنی می توان نوشت:

$$* E = n\varepsilon \quad (۸-۱)$$

n عدد درستی است که عدد کوآنتومی نامیده می شود و می توان تمام اعداد درست مثبت و صفر را به آن نسبت داد.

هر نوسان کننده، فقط هنگامی می تواند مقداری از انرژی خود را تابش کند که دارای سطوح انرژی مشخص و مجازی باشد و از یک سطح انرژی مجاز بالاتر (E_2) به سطح انرژی مجاز پایین تر (E_1) سقوط کند که در این صورت، تفاوت انرژی دو سطح را به صورت یک کوآنتوم انرژی، تابش می کند یعنی می توان نوشت:

$$\varepsilon = E_2 - E_1 \quad (۹-۱)$$

به ازای هر طول موج، یک کوآنتوم مشخص تابش می شود که مقدار آن با عکس طول موج و یا با فرکانس تابش متناسب بوده و از رابطه زیر قابل محاسبه است:

$$\varepsilon = h\nu \quad (۱۰-۱)$$

که در آن ν فرکانس تابش و h ثابتی است که به ثابت پلانک معروف شده و مقدار آن برابر

(۱) به خاطر همین نظریه، جایزه نوبل فیزیک سال ۱۹۱۸ نصیب وی شد؛ *Planck* (۱)

* پلانک در مورد محاسبه انرژی تابش جسم سیاه رابطه ای به صورت زیر ارائه داده بود.

$$E_\lambda = \frac{2\pi c}{\lambda^4} \cdot \frac{F}{e^{E/\lambda KT} - 1}$$

که در آن c سرعت نور و K ثابت بولستمان است.

$J \cdot s = 6.626 \times 10^{-34}$ است. این رابطه را با توجه به اینکه $\nu = \frac{c}{\lambda}$ است، می‌توان به

صورت زیر نوشت:

$$\varepsilon = \frac{hc}{\lambda} \quad (11-1)$$

با توجه به رابطه (۱۱-۱)، رابطه (۱۰-۱) را می‌توان به صورت $E = nh\nu$ نوشت که نشان می‌دهد، برخلاف نظریه کلاسیک، انرژی تابشی با فرکانس تابش متناسب است (نه با توان دوم آن).

در توجیه پیوسته به نظر آمدن تابشهای الکترومغناطیسی، پلانک، فرض کرد که هر نوسان کننده، یک کوآنتوم انرژی متناسب با فرکانس خاص خود را تابش می‌کند. چون تعداد نوسان کننده‌ها در جسم تابش کننده، فوق‌العاده زیاد است و هر کدام با فرکانس معینی نوسان می‌کنند، امکان تابش تمام کوآنتومهای قابل تصور به وسیله جسم ملتهب یا جسم سیاه وجود دارد. از این رو، تابش آنها پیوسته به نظر می‌آید.

در توجیه وجود ماکسیمم در نمودارهای شکل ۱-۲، پلانک فرض کرد که به ازای هر دما، فرکانس مناسبی (فرکانس غالب) وجود دارد که تعداد بیشتری از نوسان کننده‌ها با آن فرکانس نوسان می‌کنند. در نتیجه، انرژی تابش جسم سیاه، عمدتاً شامل کوآنتومهای مربوط به چنین فرکانس خواهد بود، در صورتی که کوآنتومهای کوچکتر و یا بزرگتر، امکان تابش کمتری دارند.

در پاسخ به این پرسش که چرا با بالا رفتن دما، نقطه ماکسیمم در نمودارهای شکل ۱-۲، به سمت طول موجهای کوتاهتر جابجا می‌شود، پلانک فرض کرد که فرکانس نوسان کننده‌ها، از جمله فرکانس غالب افزایش یافته، طول موج نظیر آن (λ_{max}) نیز در جهت کوتاهتر شدن، جابجا می‌شود. ضمناً، مقدار این طول موج از رابطه زیر قابل محاسبه است:

$$\lambda_{max} = \frac{hc}{5KT} \quad (12-1)$$

در مورد شدت انرژی تابشی جسم سیاه، پلانک برخلاف طرفداران نظریه کلاسیک پیشنهاد کرد که این شدت با تعداد کوآنتومهایی که در واحد زمان از واحد سطح جسم تابش می‌شود متناسب است.

تمرین ۳-۱

بر اساس نظریه پلانک، معین کنید که در دمای ۵۰۰۰ درجه کلوین، به ازای کدام طول موج، شدت تابش انرژی جسم سیاه بیشتر است؟ اندازه این طول موج را بر حسب آنگستروم (Å)، نانومتر (nm)، میکرومتر (μm) و میکرون (μ) حساب کنید.

حل:

با استفاده از رابطه ۱-۱۲، داریم:

$$\lambda_{max} = \frac{hc}{5KT}$$

$$\lambda_{max} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \times 2.9979 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}}{5 \times 1.381 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \times 5000 \text{ K}} = 5.754 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$= 5.754 \times 10^{-7} \text{ m} \times \frac{1 \times 10^{10} \text{ \AA}}{1 \text{ m}} = 5754 \text{ \AA}$$

$$= 5.754 \times 10^{-7} \text{ m} \times \frac{1 \times 10^9 \text{ nm}}{1 \text{ m}} = 575.4 \text{ nm}$$

$$= 5.754 \times 10^{-7} \text{ m} \times \frac{1 \times 10^{12} \text{ pm}}{1 \text{ m}} = 575400 \text{ pm}$$

$$= 5.754 \times 10^{-7} \text{ m} \times \frac{1 \times 10^6 \mu}{1 \text{ m}} = 0.5754 \mu$$

تمرین ۴-۱

در صورتی که شدت یک تابش به ازای طول موج ۵۰۰ nm برابر 4.025×10^{27} ازگ باشد، تعداد فوتونهایی که از هر سانتیمتر مربع سطح این جسم در ثانیه منتشر می شوند را حساب کنید.

حل:

چون داریم $E = nh\nu$ و $\nu = \frac{c}{\lambda}$ ، پس می توان نوشت:

$$E = nch/\lambda$$

$$۴۲۰۲۵ \times ۱۰^{۲۷} \text{erg} = n \times ۶۶۲۶۲ \times ۱۰^{-۲۷} \text{erg} \cdot \text{s} \times \frac{۲۹۹۷۹ \times ۱۰^۸ \text{m} \cdot \text{s}^{-۱}}{۵۰۰ \times ۱۰^{-۹} \text{m}}$$

$$n = \frac{۴۲۰۲۵ \times ۱۰^{۲۷} \text{erg} \times ۵۰۰ \times ۱۰^{-۹} \text{m}}{۶۶۲۶۲ \times ۱۰^{-۲۷} \text{erg} \cdot \text{s} \times ۲۹۹۷۹ \times ۱۰^۸ \text{m} \cdot \text{s}^{-۱}} = ۱۲۰۱۳ \times ۱۰^{۳۹}$$

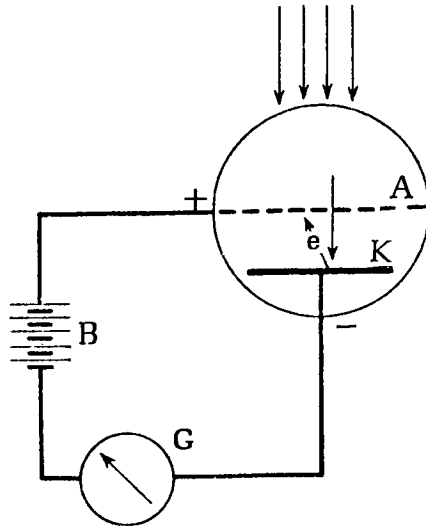
۱-۷ اثر فتوالکتریک

اولین بار هرتز (در سال ۱۸۸۷) مشاهده کرده بود که تا با نیدن پرتوهای فرابنفش بر فلزات، موجب ایجاد بار الکتریکی مثبت بر سطح آنها می‌شود. در توجیه چنین مشاهده‌ای، وی معتقد شد که در این عمل باید مقداری از بارهای الکتریکی منفی از سطح فلز خارج شود. بعدها، با کشف الکترون معلوم شد که این بارهای منفی همان الکترونهايي اند که از سطح فلز کنده می‌شوند. به طوری که اگر تیغه فلزی که در مقابل تابش پرتوهای فرابنفش قرار دارد، به قطب منفی یک پیل متصل شود و در مقابل آن یک تیغه فلزی دیگر که به قطب مثبت همان پیل متصل است، قرار گیرد، آن گاه، دو تیغه فلزی در جابجایی شیشه‌ای خالصی از هوا (مطابق شکل ۱-۳) جای داده شود، الکترونهايي جدا شده از سطح تیغه منفی، به طرف تیغه مثبت حرکت کرده و جریان الکتریسیته در مدار، برقرار می‌شود. چون بعداً معلوم شده بود که این اثر از طریق تابش پرتوهای نورانی نیز ظاهر می‌شود، از این رو، آن را اثر فتوالکتریک و الکترونهايي که به وسیله نور از سطح فلز کنده می‌شوند را فتوالکترئون نامیدند.

قابل توجه است که چون با قرار گرفتن هر مانعی که از تابش نور بر سطح فلز جلوگیری کند، جریان الکتریسیته در مدار قطع شده و با کنار رفتن آن مانع، جریان دوباره برقرار می‌شود. از این رو، از این اثر در دستگاهی به نام سلول فتوالکتریک، به عنوان چشم الکتریکی برای کنترل ورود و خروج افراد یا اشیاء، بسته شدن در آسانسورها و غیره استفاده می‌شود. در شکل ۱-۳ طرح یک سلول فتوالکتریک نشان داده شده است.

از بررسی دقیق اثر فتوالکتریک، نتایجی به دست آمده بود که بر اساس نظریه کلاسیک تابشهای الکترومغناطیسی، غیرمنتظره و غیر قابل توجیه بود. این نتایج را می‌توان چنین خلاصه کرد:

جدا کردن الکترون از سطح تیغه یک فلز معین، در صورتی امکان دارد که فرکانس آن تابش از حد معینی (فرکانس آستانه، ν_0) بیشتر باشد.



شکل ۱-۳ طرح سلول فتوالکتریک (B: پیل، G: گالوانومتر، K: قطب منفی و A: قطب مثبت).

با افزایش فرکانس (یا مقدار انرژی) تابش، تعداد فتوالکترونها زیاد نمی‌شود، بلکه انرژی جنبشی آنها افزایش می‌یابد. با افزوده شدن شدت تابش به کار رفته، انرژی فتوالکترونها، افزایش نمی‌یابد ولی تعداد آنها بیشتر می‌شود.

برای توجیه این مشاهدات، اینشتین^۱ (در سال ۱۹۰۵) پیشنهاد کرد که خصلت کوآنتومی را نباید به جذب و نشر تابشهای گرمایی محدود کرد، بلکه باید قبول کرد که هر تابش الکترومغناطیسی، از جمله پرتوهای مرئی (نور) نیز به صورت کوآنتومی جذب و یا منتشر می‌شود. وی به طور کلی، هر کوآنتوم تابش الکترومغناطیسی و به ویژه نور را یک فوتون (یعنی ذره نور) نامید. با این تعمیم، توانست نتایج تجربی حاصل از بررسی اثر فتوالکتریک را به شرح زیر توجیه کرده و اعتبار جهانی برای نظریه کوآنتومی تابشهای الکترومغناطیسی کسب کند.

بخشی از انرژی هر فوتون که اصطلاحاً تابع کاد نامیده شده است ($W = h\nu$)، صرف جدا کردن یک الکترون از سطح فلز می‌شود و مقدار آن به ماهیت فلز بستگی داشته،

۱) Einstein

در مورد فلز معین مقدار آن ثابت است. از این رو، برای اینکه الکترون از سطح يك فلز معین جدا شود، نوری که بر آن تابانیده می‌شود، باید حداقل دارای فرکانسی برابر ν_0 باشد. بخش دیگر انرژی فوتون، صرف افزایش انرژی جنبشی ($1/2 mv^2$) الکترونهاي جدا شده از سطح فلز می‌شود. پس، می‌توان نوشت:

$$(1-13) \quad h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2} m v^2$$

(انرژی فوتون)

بر اساس این رابطه، هر گاه، در مورد يك فلز معین، فرکانس نور تابشی (یعنی انرژی فوتون) افزایش یابد، چون مقدار $h\nu_0$ ثابت است. پس مقداری که از انرژی فوتون باقی می‌ماند، بر انرژی جنبشی فتوالکترونها افزوده می‌شود.

با توجه به اصول نظریه کوآنتومی، چون شدت تابش با تعداد فوتونهای که بر واحد سطح و در واحد زمان تابیده می‌شود متناسب است و هر فوتون می‌تواند يك الکترون را از سطح فلز جدا کند، پس در مورد تابش تک‌رنگ که فقط يك نوع فوتون را شامل است، افزایش شدت آن تابش (یعنی افزایش تعداد فوتونهای هم انرژی) موجب افزایش تعداد فتوالکترونها می‌شود، بدون اینکه بر انرژی جنبشی این الکترونها افزوده شود.

تمرین ۱-۵

تابع کار در مورد اتم پتاسیم برابر ۲٫۲ الکترون ولت است. معین کنید که آیا تابشی با طول موج ۳۵۰ نانومتر، می‌تواند بر فلز پتاسیم اثر فتوالکتریک داشته باشد؟ در صورتی که چنین اثری امکان داشته باشد، حداکثر مقداری که بر انرژی جنبشی فتوالکترونها اضافه خواهد شد را حساب کنید.

حل:

چون هر الکترون ولت برابر $10^{-12} \times 1.602 \times 10^{-19}$ ارگ است، می‌توان نوشت:

$$h\nu_0 = 2.2 \text{ eV} \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ erg/eV} = 3.52 \times 10^{-19} \text{ erg}$$

با توجه به اینکه نانومتر برابر 10^{-7} سانتیمتر است. داریم:

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.626 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s} \times 2.9979 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}}{350 \times 10^{-7} \text{ cm}}$$

$$= 5.675 \times 10^{-19} \text{ erg}$$

چون مقدار انرژی فوتونهای این تابش از مقدار تابع کار (یعنی $h\nu_0$) بیشتر است، پس این تابش می‌تواند الکترونها را از سطح فلز پتاسیم جدا کند. بر اساس رابطه ۱-۱۳، می‌توان مقداری را که بر انرژی جنبشی فتوالکترونهای حاصل، افزوده می‌شود، حساب کرد.

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - h\nu_0 = (577 - 375) \times 10^{-12} \text{ erg} = 202 \times 10^{-12} \text{ erg}$$

(انرژی جنبشی فتوالکترون)

تمرین ۱-۶

در صورتی که مقدار W برای فلز پتاسیم برابر 27260 الکترون ولت باشد، حداقل فرکانس لازم برای انجام عمل فتوالکتریک بر سطح این فلز، طول موج (بر حسب \AA و nm) و عدد موجی (بر حسب cm^{-1} و m^{-1}) مربوط به این فرکانس را حساب کنید. اگر طول موج نوری که بر سطح این فلز می‌تابد برابر 350 nm باشد، انرژی جنبشی فتوالکترونها و سرعت آنها را حساب کنید.

حل:

ابتدا مقدار W را بر حسب ارگ به دست می‌آوریم:

$$27260 \text{ eV} \times 1.602 \times 10^{-12} \text{ erg/eV} = 3621 \times 10^{-12} \text{ erg}$$

حال با توجه به رابطه فرکانس حد (ν_0) با W ، می‌توان نوشت:

$$\nu_0 = \frac{W}{h} = \frac{3621 \times 10^{-12} \text{ erg}}{6.626 \times 10^{-27} \text{ erg}\cdot\text{s}} = 5.465 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} (\text{Hz})$$

با استفاده از رابطه $c = \lambda\nu$ ، می‌توان اندازه طول موج را حساب کرد.

$$\lambda = \frac{2.998 \times 10^{10} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}}{5.465 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}} = 5.486 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

$$= 5486 \text{ \AA}$$

$$= 5486 \text{ nm}$$

با توجه به رابطه عدد موجی ($\bar{\nu}$) با طول موج، می‌توان عدد موجی را حساب کرد:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{57486 \times 10^{-8} \text{cm}} = 1.723 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$$

$$= 1.723 \times 10^6 \text{m}^{-1}$$

برای حل قسمت دوم این تمرین چنین عمل می‌کنیم:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{2.998 \times 10^8 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}}{350 \times 10^{-9} \text{m}} = 8.566 \times 10^{14} \text{Hz}$$

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - h\nu_0 = (6.626 \times 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{s})(8.566 \times 10^{14} \text{s}^{-1}) -$$

$$3.621 \times 10^{-12} \text{erg}$$

$$= 2.055 \times 10^{-12} \text{erg}$$

و از آنجا، سرعت فتوالکترونها چنین محاسبه می‌شود:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 \Rightarrow v^2 = \frac{2E}{m}$$

$$\nu = \left(\frac{2 \times 2.055 \times 10^{-12} \text{erg}}{9.110 \times 10^{-28} \text{g}} \right)^{\frac{1}{2}} = 6.717 \times 10^7 (\text{erg/g})^{\frac{1}{2}}$$

$$= 6.717 \times 10^7 (\text{g} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-2} / \text{g})^{\frac{1}{2}}$$

$$= 6.717 \times 10^7 \text{cm/s}$$

۱-۸ طیف

مفهوم کلی

معمولاً طیف به مجموعه‌ای از نورهای تکررنگ اطلاق می‌شود که به صورت نوارهای پهن یا باریک و یا خطوط دور یا نزدیک به هم، پس از عبور تابش الکترومغناطیسی از یک منشور و یا در یک طیف‌نما قابل مشاهده و عکسبرداری است. طیف هر جسم یکی از ویژگی‌های بنیادی و وسیله‌ای دقیق برای بررسی و شناخت ساختار آن است. اصولاً کشف طیف عناصر و بررسی آنها یکی از عوامل موثر در شناخت ساختار اتم و پیدایش نظریه‌های اتمی جدید

بوده است. بر همین اساس است که به عنوان پیشنیازی جهت آشنا شدن با چگونگی کشف ساختار اتم، طیفها به ویژه طیف نوری اتم هیدروژن را مورد بررسی قرار می دهیم.

انواع طیف

الف) طیف نوری که از طریق برانگیختن اتم (یا مولکول) به وجود می آید و با تابانیدن مستقیم پرتوهای حاصل به طیف نما، تشکیل می شود. این نوع طیف را به روشهای متفاوتی می توان به دست آورد. مهمترین این روشها عبارتند از:

۱- قراردادن جسم در شعله (طیف شعله) که در مورد نمکها متداول است.
 ۲- ایجاد تخلیه الکتریکی درون گازه (طیف تخلیه)، که در مورد مواد گازی شکل متداول است.
 ۳- افزایش دمای جسم جامد تا حالت التهاب، که در مورد فلزات و مواد جامد متداول است (طیف جسم ملتهب).

۴- قراردادن جسم در گرمای حاصل از یک کمان الکتریکی که در مورد فلزات قلیایی و قلیایی خاکی و ترکیبات آنها متداول است (طیف کمان و یا طیف جرقه).

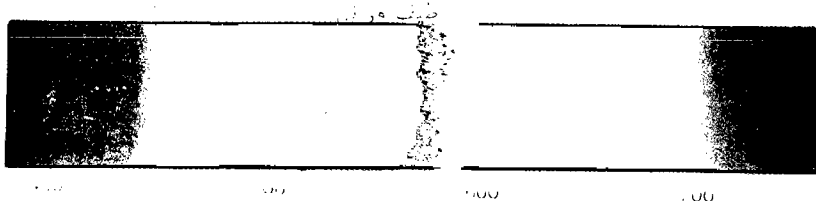
ب) طیف جذبی که پس از عبور یک تابش معین از یک محیط (جامد، مایع یا گاز) و وارد شدن آن در یک طیف نما، تشکیل می شود. در چنین طیفی برخی از طول موجهای تابش جذب شده، به جای آنها در طیف، نوارها یا خطوط سیاه مشاهده می شود. با توجه به اینکه، بر اساس قانون کرشهف، هر محیط، همان تابشهایی را جذب می کند که خود در شرایط مناسب می توانست آنها را تابش کند، از این رو، طیف جذبی هر جسم، یکی از ویژگیهای آن جسم است و با بررسی آن می توان به ساختار و خواص جسم پی برد. قابل توجه است که چنانچه به جای طیف نما، از دستگاه طیف نگار استفاده شود. محل طول موجهای جذب شده به صورت پیکهای جذبی، مشخص می شود.

صورت های مختلف طیف

طیف اجسام، ممکن است به یکی از صورتهای زیر تشکیل شود:
 طیف پیوسته که نشان دهنده تابش یا جذب مقادیر پیوسته ای از انرژی بوده و بین نواحی مختلف آن، مرز مشخصی نمی توان تشخیص داد.

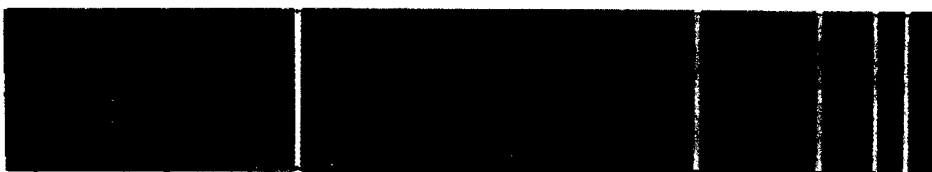
طیف نوری پیوسته که به وسیله جامدات ملتهب، مایعات و گازهای فوق العاده متر اکم در دماهای بالا، حاصل می شود. مانند طیف نور سفید که مطابق شکل ۱-۴، بین رنگهای مختلف آن، مرز مشخصی وجود ندارد.

طیف جذبی پیوسته را می توان با عبور نور سفید از یک ماده جامد شفاف (مثلاً



شکل ۱-۴ طیف نشری نورسفید

شیشه رنگی) و یا محلول رنگی به دست آورد. طیف خطی که نشان دهنده تابش یا جذب مقادیر مشخص و ناپیوسته‌ای از انرژی تابشی است و به صورت خطوط طیفی مشخصی که با فاصله‌های معینی از یکدیگر متمایزند، ظاهر می‌شود. طیف نشری خطی به وسیلهٔ اتمها در حالت گازی در دماهای بالا تابش می‌شود. مانند طیف نشری خطی اتم هیدروژن که در شکل ۱-۵ نشان داده شده است.



شکل ۱-۵ طیف نشری (خطی) اتم هیدروژن

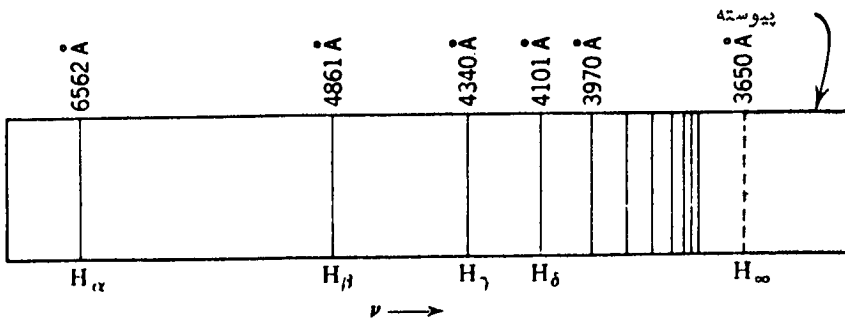
سریهای خطوط طیفی در همان زمانهایی که تابش جسم سیاه و مسائل مربوط به آن توجه عده‌ای از دانشمندان را به خود جلب کرده بود، گروه دیگری از اندیشمندان کوششهای خود را در زمینه بررسی طیفهای نشری حاصل از اتمها، متمرکز کرده بودند. در سال ۱۸۸۳، لپوینگ^۱ و دوار^۲ دریافته بودند که طیف نشری فلزات قلیایی و قلیایی خاکی، شامل دسته‌های متمایزی از خطوط (سری خطوط طیفی) است که با نظم مشخصی به ترتیب طول موج کنار یکدیگر قرار می‌گیرند. ولی نتوانسته بودند رابطه‌ای

۱) Liveing

۲) Dewar

تجربی درباره تعیین محل این خطوط طیفی به دست آوردند.

طیف نشری اتم هیدروژن نسبتاً ساده تر بود. اولین بار بالمر^{۱)} (در سال ۱۸۸۵) طیف نشری اتم هیدروژن را به روش تخلیه الکتریکی به دست آورد و وجود یک سری خطوط طیفی را مطابق شکل ۱-۶ در ناحیه مرئی کشف کرد که به خطوط سری بالمر شهرت یافت.



شکل ۱-۶ طیف نشری اتم هیدروژن در ناحیه مرئی

با بررسی وضعیت این خطوط، رابطه‌ای تجربی برای تعیین طول موج و محل هر یک از آنها در طیف پیشنهاد کرد که نتایج نسبتاً دقیقی از آن به دست آمده بود.

$$\lambda = \lambda_0 \frac{m^2}{m^2 - 4} \quad (۱۴-۱)$$

λ_0 ثابتی برابر ۳۶۴۶ آنگستروم و m عدد درستی است که می‌تواند مقادیر ۳، ۴، ۵، ۶، ... و ∞ را اختیار کند. چون معمولاً، در روابط مربوط به طیف، عموماً به جای طول موج عکس طول موج، یعنی عدد موجی (که با علامت $\bar{\nu}$ نشان داده می‌شود) را در نظر می‌گیرند، رابطه ۱-۱۴ را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda_0} \cdot \frac{m^2 - 4}{m^2} = \frac{4}{\lambda_0} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (۱۵-۱)$$

اگر در این رابطه، m را برابر ۳، ۴، ۵، ... قرار دهیم، به ترتیب طول موج خطوط طیفی H_α ، H_β ، H_γ ، ... به دست می‌آید.

1) Balmer

تمرین ۷-۱

به ازای $m = 3$ ، کدام خط طیفی از سری بالمر مشخص می‌شود؟

حل :

با استفاده از رابطه ۱-۱۵ می‌توان نوشت:

$$\bar{\nu} = \frac{4}{3646} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) = 1.524 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} = 6563 \text{ \AA} \quad \text{خط } H_{\alpha}$$

دیدبرگن^۱ با بررسیهای خود (در سال ۱۸۹۰) دریافته بود که رابطه طیفی بالمر (رابطه ۱-۱۴) ، جنبه کلی دارد و آن را برای تعیین طول موج خطوط طیفی سری دیگری که پاشن^۲ در ناحیه زیر قرمز طیف نشری اتم هیدروژن کشف کرده بود نیز می‌توان به کار برد. برای این منظور ، او رابطه ۱-۱۵ را به صورت کلی زیر ارائه داد:

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (1-16)$$

که در آن R_H مقدار ثابتی برابر 109677.58 است. و به ثابت دیدبرگن برای اتم هیدروژن موسوم است. n عدد درستی است که در مورد خطوط سری بالمر برابر ۲ و برای خطوط سری پاشن برابر ۳ و m عدد درست دیگری برابر $n+1$ ، $n+2$ ، $n+3$ ، $n+4$ و ... است ($m \geq n+1$). بر اساس این رابطه کلی ، چنانچه n برابر ۲ و m برابر ۳ ، ۴ ، ۵ ، ۶ و غیره باشد ، خطوط طیفی سری بالمر مشخص می‌شود که در ناحیه مرئی تابشهای الکترومغناطیسی قرار دارند. اگر n برابر ۳ و m برابر ۴ ، ۵ ، ۶ ، ۷ و غیره باشد ، خطوط طیفی سری پاشن مشخص می‌شود که در ناحیه زیر قرمز نزدیک قرار دارند. یادآوری می‌شود که سریهای دیگر خطوط طیفی اتم هیدروژن ، پس از کشف ساختار الکترونی اتم (در سال ۱۹۱۳ توسط بوهر دانشمند دانمارکی) کشف شدند (مثلاً سری فوند^۳ در سال ۱۹۲۴ کشف شد).

قابل توجه است که با در نظر گرفتن رابطه $\nu = \bar{\nu}c$ ، رابطه ۱-۱۶ را می‌توان برای محاسبه فرکانس خطوط طیفی ، به صورت زیر نیز نوشت:

۱) Rydberg

۲) Paschen

۳) Pfund

$$\nu = 3.291 \times 10^{15} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (17-1)$$

تمرین ۸-۱

طول موج (بر حسب آنگستروم) و فرکانس سومین خط از سری پاشن را حساب کنید.

حل:

با استفاده از روابط ۱۶-۱ و ۱۷-۱ و با توجه به اینکه برای خطوط طیفی سری پاشن $n = 3$ و برای سومین خط این سری $m = 6$ است، خواهیم داشت:

$$\bar{\nu} = 109677 \text{ cm}^{-1} \left(\frac{1}{9} - \frac{1}{36} \right) = 9140 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} = \frac{1}{9140 \text{ cm}^{-1}} = 0.0001094 \text{ cm} \times \frac{1 \times 10^8 \text{ \AA}}{1 \text{ cm}} = 1.094 \times 10^4 \text{ \AA}$$

$$\nu = 3.291 \times 10^{15} \left(\frac{1}{9} - \frac{1}{36} \right) = 2.74 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

تمرین ۹-۱

با استفاده از رابطه ۱۶-۱ طول موج (بر حسب pm) آخرین خط طیفی از سری پاشن را حساب کنید.

حل:

در مورد آخرین خط از هر سری طیفی، باید m را برابر بینهایت در نظر گرفت. از این رو، می توان نوشت:

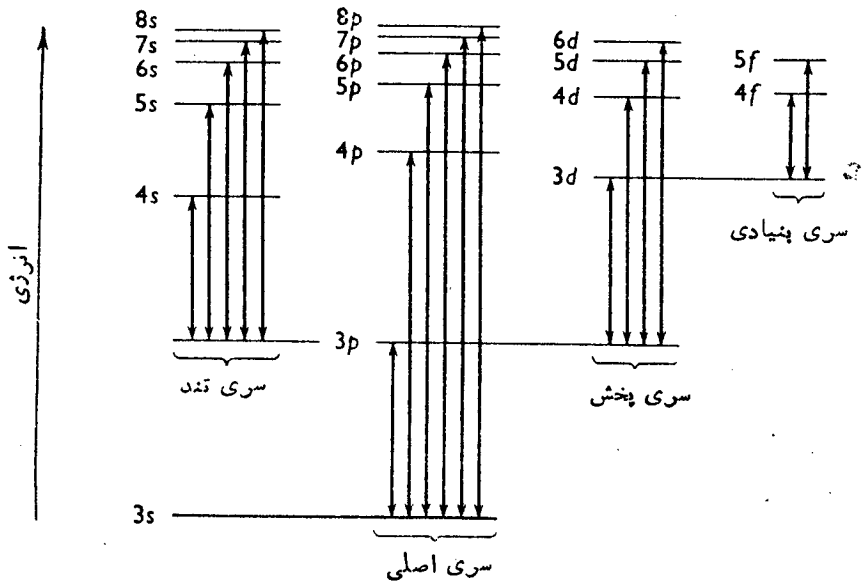
$$\bar{\nu} = 109677 \text{ cm}^{-1} \left(\frac{1}{32} - \frac{1}{\infty} \right) = 12186 \text{ cm}^{-1}$$

pm نشانه پیکومتر (*Picometer*) است که برابر 10^{-12} متر، 10^{-10} سانتیمتر و یا برابر 10^4 آنگستروم است.

$$\lambda = \frac{1}{\nu} = \frac{1}{12186 \text{ cm}^{-1}} = 82061 \times 10^{-9} \text{ cm}$$

$$= 82061 \times 10^{-9} \text{ cm} \times \frac{10^{10} \text{ pm}}{1 \text{ cm}} = 820610 \text{ pm}$$

ضمناً ، ریدبرگ با بررسیهای دقیقی که انجام داده بود و با استفاده از نظریات لیوینگ و دوار در مورد طیف نشری بخار فلزات قلیایی و قلیایی خاکی (که بسیار پیچیده تر از طیف نشری اتم هیدروژن بود) توانسته بود وجوه تشابهی بین خطوط مختلف مشاهده شده در طیف آنها را پیدا کرده و آنها را دسته بندی و نامگذاری کند. به این ترتیب که دسته ای از خطوط را که شدت بیشتری داشتند ، خطوط سری تند^۱ ، دسته دیگر را که از خطوط دیگر روشن تر بودند ، خطوط سری اصلی^۲ ، آن دسته از خطوط را که فاصله زیادتری از یکدیگر داشتند ، خطوط سری پخش^۳ و دسته دیگری از این خطوط را خطوط سری بنیادی^۴



شکل ۱-۷ نمایش جهشهای الکترونی در اتم سدیم که سریهای تند، اصلی، پخش و بنیادی خطوط طیفی آنرا به وجود می آورد.

۱) Sharp ۲) Principal ۳) Diffuse ۴) Fundamental

نامیده بود. وی براساس حرف اول نام، آنها را به ترتیب با S ، P ، D ، F مشخص کرد.

قابل توجه است که پس از کشف ساختار اتم و پیشنهاد مدل موجی برای آن، علایمی را که ریدبرگ برای سریهای خطوط طیفی اتمهای فلزات قلیایی و قلیایی خاکی در نظر گرفته بود، به عنوان علائم حالت‌های اتمی (یا ترمهای طیفی) پذیرفته شدند (در مورد حالت‌های اتمی به بخش ۴-۲ رجوع شود) و نیز به صورت حروف کوچک به عنوان علامت ترازهای انرژی اتم، یعنی ترازهای s ، p ، d ، f انتخاب شدند. این انتخاب براساس مشاهدات تجربی صورت گرفت. زیرا، معلوم شد که مثلاً در طیف نوری فلزات قلیایی، خطوطی را که ریدبرگ خطوط سری S نامیده بود، مطابق شکل ۱-۷ با جهش الکترون از ترازهایی که بعداً ترازهای s نامیده شد، به ترازهایی که ترازهای p نامیده شدند، مطابقت دارد و خطوطی را که خطوط سری P نامیده بود، با جهش الکترون از ترازهای p به ترازهای s ، خطوطی را که خطوط سری D نامیده بود، با جهش الکترون از ترازهایی که بعداً ترازهای d نامیده شد به ترازهای p و بالاخره، خطوطی را که وی خطوط سری F نامیده بود، با جهش الکترون از ترازهایی که بعداً ترازهای f نامیده شد، به ترازهای d مطابقت دارد.

فصل دوم

مدلهای اولیه و مدلهای کوآنتومی اتم

۲-۱ مدلهای اتمی تامسون و رادرفورد

همانطور که در بخش ۱-۱ اشاره شد، پس از کشف الکترون و پروتون و تعیین مقدار بار الکتریکی و تعداد هر یک از آنها در اتم، مسئله چگونگی پخش بارهای مثبت و منفی و وضع نسبی این ذرات در اتم، توجه دانشمندان را به خود جلب کرده بود. تامسون اولین کسی بود که به حل این مسئله پرداخت، وی بر اساس نتایج تجربی که به آنها دسترسی داشت، در سال ۱۹۰۱ مدلی برای ساختار اتم پیشنهاد کرد. در این مدل، اتم را به صورت کره‌ای به قطر یک آنگستروم در نظر گرفت که بارهای مثبت به طور یکنواخت در آن، در لایه‌های کروی (به خاطر دافعه الکتروستاتیکی) پراکنده بوده و الکترونها به تعدادی که برای خنثی کردن این بارهای مثبت لازم باشد، در وضعیت تعادل (از نظر نیروهای دافعه و جاذبه الکتروستاتیکی) در درون این کره قرار دارند. هر چند که در حالت پایه، الکترونها در داخل توده بار مثبت هیچ نوع حرکتی ندارند، ولی در حالت برانگیخته اتم، این الکترونها می‌توانند نسبت به وضعیت تعادل خود، نوسان کنند (همین حرکت می‌تواند منشاء تابش انرژی به وسیله اتم باشد). از این رو، تامسون توانسته بود تا حدی چگونگی تابش و طیف اتم را توضیح دهد. ولی در این تلاش با نارساییها و ایرادهای زیادی روبرو شد که مهمترین آنها ناتوانی در توجیه نتایج حاصل از آزمایش رادرفورد بود. زیرا، در آن روزها برای پی بردن به چگونگی توزیع بارهای مثبت و منفی در اتم، دانشمندان به فکر افتاده بودند که ذره باردار مثبتی را بر ورقه بسیار نازک فلزی که چندین ردیف اتم را در بردارد بتا بزنند و چگونگی انحراف این ذرات به وسیله اتمها را ملاک قضاوت خود درباره

چگونگی توزیع این ذرات در درون اتم قرار دهند. ذره مثبتی که برای این منظور انتخاب شده، هسته هلیوم یعنی ذره آلفا بود. تامسون بر اساس مدل اتمی پیشنهادی خود و محاسباتی که انجام داد، پیش‌بینی کرده بود که میانگین انحراف این ذرات بسیار ناچیز بوده و امکان انحراف زیاد آنها از مسیر اولیه، برابر صفر است. در صورتی که آزمایشها و بررسیهای هاردسن^۱ و گایگر^۲ به سرپرستی رادرفورد که در سال ۱۹۱۱ صورت گرفته بود، نشان داد که در آزمایش با ورقه بسیار نازک طلا، حدود $\frac{1}{8000}$ تعداد کل ذرات آلفای تابیده شده، با انحراف بزرگتر از ۹۰ درجه از مسیر اولیه خود خارج می‌شوند. از این‌رو، پیش‌بینی تامسون و مدل اتمی پیشنهادی او، مردود شناخته شد.

رادرفورد در توجیه نتایج این آزمایش، مدل جدیدی برای اتم پیشنهاد کرد که به «مدل اتم هسته‌دار» موسوم است و بر اساس آن تمامی بار مثبت و تقریباً تمامی جرم اتم در قسمت مرکزی آن تمرکز دارد. انحراف قابل توجه ذرات آنها را می‌توان به نزدیک شدن آنها به این توده بارهای مثبت و جرم نسبتاً زیاد آن نسبت داد. این قسمت مرکزی به «هسته اتم» موسوم شد که الکترونها بر روی مدارهای مختلفی به دور آن می‌چرخند. چون رادرفورد حرکت الکترون به دور هسته را مشابه با حرکت سیارات به دور خورشید در نظر گرفته بود، از این‌رو، مدل اتمی رادرفورد، «مدل منظومه شمسی مانند» اتم نیز نامیده شده است. اگرچه مدل رادرفورد، بر اساس نتایج تجربی پیشنهاد شده بود و با روند انحراف ذرات آلفا در برخورد به ورقه‌های نازک فلزی، هماهنگی کامل داشت، ولی با وجود این موفقیت، بانارساییها و ایرادهایی اساسی مواجه شد که به دو مورد آن اشاره می‌کنیم.

با توجه به اینکه هسته اتم دارای بار مثبت و الکترون دارای بار منفی است، الکترون نمی‌تواند در اتم بی‌حرکت باشد، زیرا الکترون جذب هسته شده و موجودیت اتم در معرض سؤال قرار می‌گیرد. پس باید قبول کرد که الکترون به دور هسته اتم می‌چرخد، در این صورت، بر اساس نظریه کلاسیک تابشهای الکترومغناطیسی، چون الکترون ذره‌ای باردار است و حرکت آن به دور هسته یک حرکت شتابدار محسوب می‌شود، پس باید به‌طور پیوسته و تدریجی انرژی خود را به صورت تابشهای الکترومغناطیسی از دست بدهد که بررسیهای تجربی چنین رویدادی را تأیید نمی‌کند. زیرا، اگر چنین بود، از یک طرف طیف نشری اتم می‌بایست پیوسته باشد، در صورتی که مطابق آنچه در بخش ۱-۸ مورد بررسی قرار گرفت،

1) Marsden

2) Geiger

طیف نشری اتم، طیفی خطی است. از طرف دیگر، الکترون می‌بایست به‌طور پیوسته و تدریجی انرژی خود را از دست بدهد و با طی مسیر مارپیچی، پس از مدت معینی بر روی هسته بیفتد. حال آنکه عملاً این چنین، روی نداده است.

قابل توجه است که مسئله علمی روز در آن زمان فقط، چگونگی قرار گرفتن الکترون‌ها و پروتون‌ها در درون اتم و یا تعیین وضعیت الکترون در اطراف هسته اتم نبود، بلکه مسایل مهم دیگری توجه دانشمندان را به‌خود جلب کرده بود که به طیف نشری اتم مربوط می‌شد. مثلاً چرا طیف نشری اتم در حالت گازی، به‌صورت خطی است؟ و یا اتم هیدروژن که فقط یک الکترون دارد، چگونه طیفی خطی شامل چند سری از خطوط طیفی در نواحی مرئی و زیرقرمز می‌دهد که هر سری خود شامل چندین خط طیفی است؟

نه تنها مدل اتمی تامسون، بلکه مدل اتمی رادرفورد نیز، نمی‌توانست پاسخی برای این نوع پرسشها پیدا کند. از این رو، مدل اتمی رادرفورد نیز مدلی نارسا قلمداد شد. در حالی که مسایل حل نشده روز، به‌ویژه مسایل مربوط به طیف اتم، به‌زیر بنای نظری کاملتری نیاز داشت.

هر چند که کنوی^۱ بدون تکیه بر مدل اتمی خاصی (در سال ۱۹۰۷) اولین بار مسئله خطی بودن طیف نشری اتم را بر اساس نظریه کوآنتومی مورد بررسی قرار داد و نظر داد که هر اتم اگر در حالت برانگیخته دارای یک الکترون باشد، یک خط طیفی مشخصی تابش می‌کند و تعداد فوق‌العاده زیاد اتمها با وضعیت برانگیخته‌گی متفاوت که در جرم معینی از ماده گازی وجود دارد، طیف نشری خطی را به‌وجود می‌آورند. ولی اولین کسی که مسایل مربوط به طیف نشری اتم را با ارائه مدل اتمی نسبتاً کامل و در عین حال ساده‌ای بر اساس نظریه کوآنتومی حل و فصل کرد، بوهر* دانشمند دانمارکی بود.

۲-۲ نظریه اتمی بوهر

بوهر (در سال ۱۹۱۳) برای برطرف کردن نواقص و نارسایی نظریه اتمی رادرفورد، نظریه جدیدی درباره ساختار اتم هیدروژن و یونهای هیدروژن - مانند (یعنی سیستمهای تک الکترونی) ارائه داد که بیش از هر نظریه در زمینه‌های شیمی یا فیزیک مورد پذیرش جهانی قرار گرفت.

بوهر نظریه اتمی خود را با توجه به نکات زیر، یعنی:

قبول اساس نظریه رادرفورد (یعنی مسیرهای دایره‌ای برای حرکت الکترون به‌دور

۱) Conway

* (به‌خاطر همین کار جایزه نوبل سال ۱۹۳۲ در شیمی به‌وی تعلق گرفت).

هسته)، استفاده از نظریه کوآنتومی تابش‌های الکترومغناطیسی، استفاده از نتایج تجربی حاصل از بررسی‌های طیف‌شناسان، به ویژه خطی بودن طیف نشری اتم هیدروژن به صورت دو پذیره*، بیان داشت:

پذیره اول

اتم هیدروژن، دارای هسته‌ای (با بار $+e$) $(Z = +e)$ و یک الکترون (با بار $-e$) است و این الکترون برخلاف نظر رادرفورد در مسیرهای دایره‌ای به هم پیوسته، به دور هسته نمی‌چرخد، بلکه بر اساس نظر کوآنتومی، بر روی مسیرهای دایره‌ای مجزایی که به فاصله معینی از هسته قرار داشته و نموداری از سطح انرژی مشخص و ثابتی است، مطابق شکل ۲-۱، به دور هسته می‌چرخد. تا هنگامی که الکترون بر روی چنین مدار مجاز و پایداری می‌چرخد، به هیچ صورت انرژی خود را از دست نمی‌دهد و تابشی منتشر نمی‌کند. به عبارت دیگر، سرعت و انرژی آن همواره بر روی چنین مسداری ثابت باقی می‌ماند. از این رو، این مدارها را «مدارهای ایستاده» می‌نامند (امروزه به جای مدار، تراز انرژی و یا حالت انرژی به کار می‌برند) با توجه به نظریه کوآنتومی، فاصله ترازهای مجاز از هسته اتم، طوری باید تنظیم شود که اندازه حرکت زاویه‌ای الکترون بر روی هر یک از آنها مضرب درستی از واحد بنیادی کوآنتوم (یعنی $h/2\pi$) باشد. یعنی همواره باید داشته باشیم:

$$\vec{l} = mvr = n \frac{h}{2\pi} \quad (1-2)$$

که در آن، l اندازه حرکت زاویه‌ای الکترون، m ، v و r به ترتیب جرم، سرعت حرکت الکترون و شعاع مدار مجاز است. n عدد درستی برابر ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و... می‌باشد که عدد کوآنتومی نامیده می‌شود (امروزه به عدد کوآنتومی اصلی موسوم است). نیروی جاذبه الکتروستاتیکی بین هسته و الکترون بر روی هر مدار ایستاده، به وسیله نیروی مرکز گرای حاصل از چرخش الکترون به دور هسته بر روی آن مدار (مطابق شکل ۲-۱)، جبران می‌شود. به طوری که شعاع آن مدار همواره ثابت باقی مانده، از نزدیک شدن تدریجی الکترون به هسته اتم و یا افتادن آن بر روی هسته، جلوگیری می‌شود. بر اساس این پذیره، بوهر نه تنها ایراد نظریه رادرفورد را برطرف کرد، بلکه امکان توجیه مسایلی نظیر شعاع مدارها، شکل آنها و شعاع و یا حجم اتم و... را فراهم آورد.

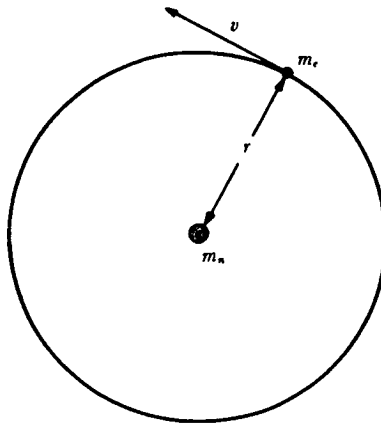
* Postulate (پوستولا) که اصل موضوع و یا فرض مسلم نیز ترجمه شده است.

پذیرۀ دوم

بر اساس نظریۀ کوآنتومی تابشهای الکترومغناطیسی، اتم فقط موقعی می‌تواند تابش کند که یک کوآنتوم مشخص از انرژی را جذب کرده و الکترون را از سطح انرژی مجاز E_1 به سطح انرژی مجاز معین بالاتر E_2 ارتقاء دهد. چنین الکترونی در بازگشت از سطح انرژی بالاتر به سطح انرژی پایین‌تر، تفاوت انرژی این دو حالت را به صورت یک کوآنتوم انرژی (که برابر همان کوآنتوم انرژی جذب شده به وسیلۀ اتم است)، تابش می‌کند. یعنی می‌توان نوشت:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad (2-2)$$

به این ترتیب بوهر توانست، زیربنایی نظری در مورد چگونگی جذب و تابش انرژی به وسیلۀ اتم و توجیه طیف اتم هیدروژن، ارائه دهد،



شکل ۲-۱ نمایش ساده‌ای از مدل اتمی بوهر

با توجه به اینکه زاویه دوران α در هر دور از گردش الکترون به دور هسته، از صفر تا 2π تغییر می‌کند. با استفاده از رابطه، ۲-۱، داریم:

$$\left\{ \begin{aligned} \int_0^{2\pi} mvr d\alpha &= mvr \int_0^{2\pi} d\alpha = mvr \left| \alpha \right|_0^{2\pi} \\ &= mvr \cdot 2\pi = n \frac{h}{2\pi} \cdot 2\pi = nh \end{aligned} \right. \quad (3-2)$$

در مورد پایدارترین سطح انرژی در اتم هیدروژن و یونهای هیدروژن - مانند که به

حالت پایه (یا حالت اصلی) موسوم است، $n=1$ است و لایه K نامیده می‌شود. مدارهای مجاز بالاتر که اصطلاحاً سطوح انرژی برانگیخته نامیده می‌شوند، به ترتیب عدد کوآنتومی، با حرف‌های L ($n=2$)، M ($n=3$)، N ($n=4$)، O ($n=5$)، P ($n=6$) و Q ($n=7$) و ... مشخص می‌شوند. بوهر بر اساس نظریه خود به محاسبه طول شعاع هر یک از مدارهای مجاز، سرعت الکترون بر روی آنها و مقدار انرژی جاذبه بین هسته و الکترونی که بر روی آنها به دور هسته در چرخش باشد، پرداخت.

محاسبه طول شعاع مدارهای مجاز (r_n)

نیروی جاذبه الکتروستاتیکی بین هسته و الکترون در اتم هیدروژن، بر اساس شکل ۱-۲، از رابطه زیر قابل محاسبه است:

$$F_1 = K \frac{e^2}{r^2} \quad (4-2)$$

که در آن e بار الکترون، r فاصله الکترون از هسته (یا شعاع مدار مجاز) و K ثابتی

است که مقدار آن در سیستم بین‌المللی برابر $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ است. چون ϵ_0 (نفوذپذیری خلأ) برابر $8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{m}\cdot\text{J}$ در نظر گرفته می‌شود: مقدار K برابر $9.0 \times 10^9 \text{ m}\cdot\text{J}/\text{C}^2$ است. ولی در سیستم الکتروستاتیک c.g.s مقدار K برابر واحد است. از این رو، در اینجا برای سهولت، محاسبات در سیستم اخیر صورت گرفته و K حذف می‌شود.

مقدار نیروی حاصل از چرخش الکترون به دور هسته را نیز می‌توان از رابطه زیر حساب کرد:

$$F_2 = \frac{mv^2}{r} \quad (5-2)$$

که در آن m جرم الکترون و v سرعت حرکت آن در مدار مجاز به شعاع r است. با توجه به اینکه مسیر حرکت الکترون به صورت دایره است، مقدار این دو نیرو باید با یکدیگر برابر باشد. از این رو، با مساوی قرار دادن F_2 و F_1 (روابط ۴-۲ و ۵-۲)، می‌توان نتیجه گرفت که:

$$v^2 = \frac{e^2}{mr} \quad (6-2)$$

مداهای اولیه و مداهای کوآنتومی اتم ۳۵

اگر مقدار r را با استفاده از رابطه ۱-۲ به دست آورده و در رابطه ۶-۲ قرار دهیم، خواهیم داشت:

$$r_{(n)} = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2} \quad (۷-۲)$$

بر اساس این رابطه، در مورد شعاع اتم هیدروژن در حالت اصلی آن ($n=1$) می توان نوشت:

$$\begin{aligned} r &= \frac{(1)^2 (6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})^2}{4(3.1416)^2 (9.1096 \times 10^{-31} \text{ kg}) \left(1.6022 \times 10^{-19} \text{ C} \times \frac{9.47805 \times 10^4 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{m}^{3/2} \cdot \text{s}^{-1}}{1 \text{ C}} \right)^2} \\ &= 0.5291 \times 10^{-10} \frac{\text{J}^2 \cdot \text{s}^2}{\text{kg}^2 \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-2}} = 0.5291 \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2})^2 \cdot \text{s}^2}{(\text{kg}^2 \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-2})} \\ &= 0.5291 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.5291 \times 10^{-10} \text{ m} \times \frac{10^{10} \text{ \AA}}{1 \text{ m}} = 0.5291 \text{ \AA} \\ &\approx 0.529 \text{ \AA} \end{aligned}$$

که با مقدار به دست آمده از روشهای دیگر، مطابقت کامل دارد و درحقیقت اولین معیار برای درستی نظریه اتمی بوهر محسوب می شود.

این طول را معمولاً با a_0 نشان می دهند و آن را شعاع بوهر و یا یک بوهر می نامند که به عنوان واحدی برای تعیین طول شعاع اتمی، شعاع یونی، طول پیوند و غیره به کار می رود. با توجه به رابطه ۷-۲، در مورد شعاع مدار n ام، می توان نوشت:

$$r_{(n)} = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} \cdot n^2 = a_0 \cdot n^2 \quad (۸-۲)$$

یعنی اندازه شعاع مدارهای مجاز دارای محدودیت کوآنتومی می باشد.

تمرین ۱-۲

فاصله سومین و چهارمین مدار مجاز را در اتم هیدروژن بر حسب a_0 و بر حسب آنگستروم حساب کنید.

حل:

بر اساس رابطه ۲-۸ می توان نوشت:

$$r_{(r)} = a_0 \times 3^2 = 9a_0$$

$$r_{(f)} = a_0 \times 4^2 = 16a_0$$

$$\Delta r = r_{(f)} - r_{(r)} = 7a_0$$

$$= 7 \times 0.5291 = 3.704 \text{ \AA}$$

محاسبه سرعت حرکت الکترون بر روی مدارهای مجاز

اگر مقدار v را از رابطه ۲-۱ استخراج کنیم، خواهیم داشت:

$$v_{(n)} = n \left(\frac{h}{2\pi} \right) \frac{1}{mr} \quad (9-2)$$

و اگر به جای r مقدار آن را (از رابطه ۲-۷) قرار دهیم، نتیجه می شود:

$$v_{(n)} = \frac{nh}{2m} \times \frac{4\pi^2 me^2}{n^2 h^2} = \frac{2\pi e^2}{nh} \quad (10-2)$$

بر اساس رابطه ۲-۹، در مورد سرعت الکترون در حالت پایه اتم هیدروژن

$(n=1, r=0.5291 \text{ \AA})$ داریم:

$$\begin{aligned} v_{(1)} &= \frac{(1) (6.626 \times 10^{-27} \text{ erg}\cdot\text{s})}{2 \times 3.1416 \times 9.1096 \times 10^{-28} \text{ g} \times 0.5291 \times 10^{-8} \text{ cm}} \\ &= 2.188 \times 10^8 \frac{\text{erg}\cdot\text{s}}{\text{g}\cdot\text{cm}} = 2.188 \times 10^8 \frac{(\text{g}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-2})\text{s}}{\text{g}\cdot\text{cm}} \\ &= 2.188 \times 10^8 \text{ cm/s} \end{aligned}$$

قابل توجه است که این مقدار، حدود $\frac{1}{137}$ سرعت نور است.

محاسبه انرژی کل الکترون

انرژی کل الکترون بر روی هر مدار ایستاده در اطراف هسته (E) که در واقع

سطح انرژی آن مدار را مشخص می کند، برابر جمع جبری مقادیر انرژی پتانسیل جاذبه

هسته و الکترون (V) و انرژی جنبشی الکترون (E_k) بر روی آن مدار ایستاده است:

$$E = V + E_k \quad (11-2)$$

با استفاده از رابطه ۶-۲، می‌توان مقدار انرژی جنبشی الکترون را در مدار ایستاده حساب کرد:

$$E_k = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} m \frac{e^2}{mr} = \frac{e^2}{2r} \quad (12-2)$$

می‌دانیم که انرژی پتانسیل، مقدار انرژی جاذبه‌ای است که برای آوردن الکترون از فاصله بینهایت دور از هسته (که در حالت سکون فرض می‌شود) و نزدیک کردن آن تا فاصله r به هسته لازم است. با بیان ریاضی، پتانسیل نیروی جاذبه الکتروستاتیکی، گرادیان نیروی جاذبه نسبت به فاصله و یا انتگرال مکانی نیروی جاذبه است. چنانچه، پتانسیل جاذبه هسته برای الکترون در فاصله بینهایت برابر صفر فرض شود، مقدار آن در مورد الکترونی که به فاصله r از هسته اتم قرار داشته باشد، از رابطه زیر، قابل محاسبه است:

$$V = \int_{\infty}^r F_1 dr = \int_{\infty}^r \frac{e^2}{r^2} dr = -\frac{e^2}{r} \quad (13-2)$$

با در نظر گرفتن روابط ۱۱-۲، ۱۲-۲ و ۱۳-۲، می‌توان نوشت:

$$E = -\frac{e^2}{2r} \quad (14-2)$$

اگر به جای r ، مقدار آن (از رابطه ۷-۲) را در این رابطه قرار دهیم، خواهیم داشت:

$$E_{(n)} = -\frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2} \quad (15-2)$$

مقدار انرژی الکترون در حالت ایستاده اتم هیدروژن ($E_{(n=1)}$) برابر است با:

$$1\text{C} = 9.4805 \times 10^4 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{m}^{3/2} \cdot \text{s}^{-1}; 1\text{eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$E_{(1)} = \frac{2(3.1416)^2 \times 9.1096 \times 10^{-31} \text{ kg} \times \left(1.6022 \times 10^{-19} \text{ C} \times \frac{9.4805 \times 10^4 \text{ kg}^{1/2} \text{m}^{3/2} \cdot \text{s}^{-1}}{1\text{C}} \right)^2}{(1)^2 \times \left(6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times \frac{1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}}{1 \text{ J}} \right)^2}$$

$$= 2.180 \times 10^{-18} \text{ kg m}^2 \text{s}^{-2}$$

$$= (2.180 \times 10^{-18} \text{ kg m}^2 \text{s}^{-2}) \left(\frac{1 \text{ J}}{1 \text{ kg m}^2 \text{s}^{-2}} \right) = 2.180 \times 10^{-18} \text{ J}$$

$$= (2.180 \times 10^{-18} \text{ J})(1\text{eV} / 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}) = 13.61 \text{ eV}$$

$$E_{(1)} = -13.61 \text{ eV}$$

در مورد انرژی مدار مجاز n ام، بر اساس رابطه ۲-۱۵ می‌توان نوشت:

$$E_{(n)} = -E_{(1)} \times \frac{1}{n^2} \quad (2-16)$$

یعنی انرژی الکترون، از محدودیت کوآنتومی پیروی می‌کند و به نسبت عکس توان دوم عدد کوآنتومی مدارهای ایستاده، کم و یا زیاد می‌شود. بدیهی است که هرچه الکترون از هسته دورتر باشد، چون n بزرگتر می‌شود، بر اساس روابط (۲-۱۵)، یا (۲-۱۶)، انرژی کل آن از لحاظ قدرمطلق کاهش یافته ولی با توجه به علامت منها، مقدار آن افزایش می‌یابد. قابل توجه است که با دورتر شدن الکترون از هسته در محدوده جاذبه هسته، مقدار انرژی پتانسیل آن افزایش ولی مقدار انرژی جنبشی آن کاهش می‌یابد. ولی افزایش مقدار انرژی پتانسیل آن بر کاهش انرژی جنبشی آن غلبه دارد. در نتیجه، مقدار کل انرژی الکترون افزایش می‌یابد. در شکل ۲-۲ انرژی ترازهای الکترونی، انرژی برانگیختگی و انرژی لازم برای جدا شدن الکترون در هر یک از ترازهای انرژی در اتم هیدروژن نشان داده شده است.

تمرین ۲-۲

الف) مقدار نیروی جاذبه الکترون-هسته،

ب) انرژی پتانسیل الکترون،

ج) انرژی جنبشی الکترون،

د) انرژی کل را برای الکترونی که بر روی دومین مدار مجاز به دور هسته می‌چرخد،

بر حسب واحدهای سیستم الکترواستاتیکی c.g.s حساب کنید.

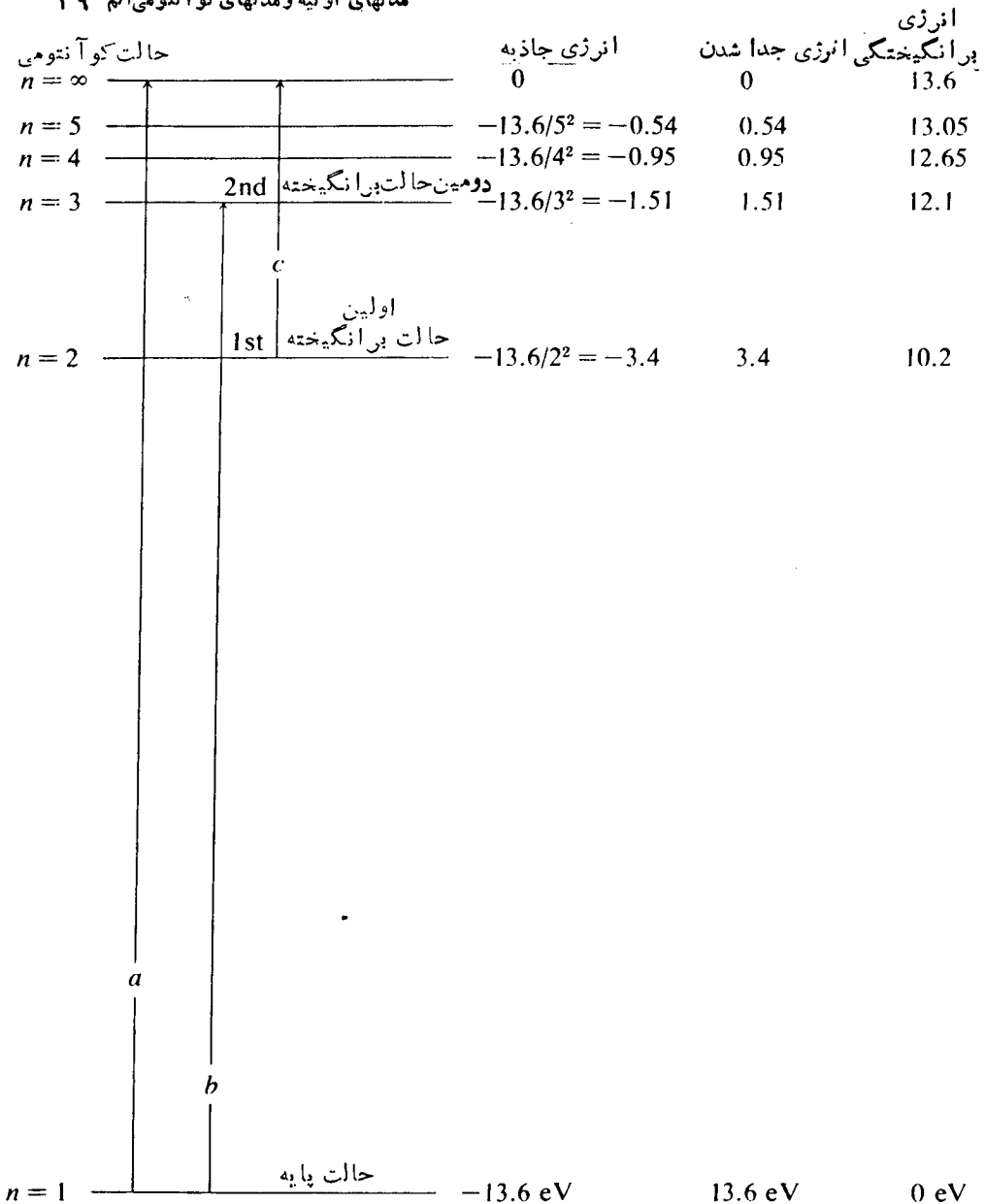
حل :

$$r_{(2)} = a_0 \cdot n^2 \quad \text{الف)}$$

$$= 0.529 \times 10^{-8} \text{ cm} \times 2^2 = 2.12 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$F = \frac{e^2}{r^2}$$

مدلهای اولیه و مدل‌های کوآنتومی اتم ۳۹



شکل ۲-۲ نمودار ترازهای انرژی، انرژیهای برانگیختگی و انرژی لازم برای جدا شدن الکترون بر روی ترازهای انرژی اتم هیدروژن. خط a نشان دهنده انرژی یونیزاسیون (13.6 eV) و خط b نشان دهنده انرژی لازم برای ایجاد دومین حالت برانگیخته (12.1 eV) و خط c نشان دهنده انرژی جدا شدن الکترون از اولین حالت برانگیخته (10.2 eV) است.

$$= \frac{(4.780 \times 10^{-10} \text{esu})^2}{(2.12 \times 10^{-8} \text{cm})^2} = 5.13 \times 10^{-4} \text{ dyne}$$

$$V_{(2)} = -\frac{e^2}{r_{(2)}} \quad (\text{ب})$$

$$V_{(2)} = -\frac{(4.780 \times 10^{-10} \text{esu})^2}{2.12 \times 10^{-8} \text{cm}} = -1.09 \times 10^{-11} \text{erg}$$

(ج) با توجه به رابطه ۲-۱۲ داریم :

$$E_k = \frac{e^2}{2r}$$

$$E_k = \frac{(4.780 \times 10^{-10} \text{esu})^2}{2 \times 2.12 \times 10^{-8} \text{cm}} = 5.13 \times 10^{-12} \text{erg}$$

(د)

$$\begin{aligned} E_T = V + E_k &= -1.09 \times 10^{-11} \text{erg} + 5.13 \times 10^{-12} \text{erg} \\ &= -1.09 \times 10^{-11} \text{erg} + 5.13 \times 10^{-12} \text{erg} \\ &= -5.77 \times 10^{-12} \text{erg} \end{aligned}$$

تمرین ۳-۳

فاصله اولین و دومین تراز برانگیخته را در اتم هیدروژن برحسب آنگستروم و نیز از نظر انرژی برحسب الکترون ولت حساب کنید.

حل :

چون مقدار n برای اولین و دومین تراز برانگیخته به ترتیب برابر ۲ و ۳ است، پس می‌توان نوشت:

$$r_{(n)} = a_0(n)^2$$

$$r_{(2)} = a_0(2)^2 = 0.529 \text{Å} \times 4 = 2.12 \text{Å}$$

$$r_{(3)} = a_0(3)^2 = 0.529 \text{Å} \times 9 = 4.76 \text{Å}$$

$$\Delta r = r_{(3)} - r_{(2)} = (4.76 - 2.12) \text{Å} = 2.64 \text{Å}$$

$$E_{(2)} = -E_{(1)} \times \frac{1}{4} = -13.6 \text{ eV} \times \frac{1}{4} = -3.4 \text{ eV}$$

$$E_{(3)} = -E_{(1)} \times \frac{1}{9} = -13.6 \text{ eV} \times \frac{1}{9} = -1.51 \text{ eV}$$

$$\Delta E = E_{(3)} - E_{(2)} = -1.51 \text{ eV} - (-3.4 \text{ eV}) = 1.89 \text{ eV}$$

تمرین ۲-۴

انرژی لازم برای اینکه الکترون در اتم هیدروژن از حالت پایه به سومین تراز برانگیخته ارتقاء یابد و انرژی لازم برای جدا شدن الکترون در این حالت برانگیخته را بر حسب eV و کیلوکالری برمول حساب کنید.

حل:

چون برای سومین تراز برانگیخته $n=4$ است، انرژی لازم برای ارتقاء الکترون از حالت پایه به سومین تراز برانگیخته عبارت است از:

$$\begin{aligned} E_{exc} &= E_{(4)} - E_{(1)} = -13.6 \text{ eV} \times \frac{1}{16} - (-13.6 \text{ eV} \times \frac{1}{1}) \\ &= -0.85 \text{ eV} + 13.6 \text{ eV} = 12.75 \text{ eV} \end{aligned}$$

چون هر الکترون ولت برابر ۲۳۰۶ کیلوکالری برمول است، می‌توان نوشت:

$$E_{exc} = 12.75 \text{ eV} \times \frac{2306 \text{ kcal/mole}}{1 \text{ eV}} = 2940 \text{ kcal/mol}$$

در مورد انرژی یونیزاسیون اتم هیدروژن در این شرایط، می‌توان نوشت:

$$\begin{aligned} E_{ion} &= E_{(\infty)} - E_{(4)} = -13.6 \text{ eV} \times \frac{1}{\infty^2} - (-13.6 \text{ eV} \times \frac{1}{16}) \\ &= 0.85 \text{ eV} \end{aligned}$$

$$= 0.85 \text{ eV} \times \frac{2306 \text{ kcal/mol}}{1 \text{ eV}} = 196 \text{ kcal/mol}$$

تمرین ۵-۲

انرژی یونیزاسیون اتم هیدروژن را بر اساس نظریه اتمی بوهر حساب کنید (بر حسب الکترون ولت).

حل :

چون انرژی یونیزاسیون ، مقدار انرژی لازم برای ارتقاء الکترون از حالت پایه به فاصله بینهایت دور از هسته اتم است، از این رو ، در مورد اتم هیدروژن می‌توان نوشت:

$$E_{ion} = E_{(\infty)} - E_{(1)} = -13.6 \text{ eV} \times \frac{1}{\infty^2} - \left(-13.6 \text{ eV} \times \frac{1}{1^2} \right) = 13.6 \text{ eV}$$

۳-۲ توجیه چگونگی پیدایش سریهای خطوط طیف نوری اتم هیدروژن

قابل توجه است که وقتی بوهر نظریه اتمی خود را ارائه داده بود ، برخی از نکات در آن مبهم به نظر می‌رسید. این مسأله پذیرفته شدن نظریه بوهر را توسط دانشمندان با اشکالاتی مواجه کرده بود. برای روشن شدن موضوع، به دو نمونه از این ابهامات و ایرادات اشاره می‌شود:

(۱) وقتی که بوهر نظریه کلاسیک در مورد تابشهای الکترومغناطیسی (یعنی اینکه هر ذره باردار نوسان کننده ، انرژی خود را به طور پیوسته و تدریجی تابش می‌کند) را که تنها روش توجیه تابش یک ذره باردار نوسان کننده نظیر الکترون در اتم بود کنار گذاشت و تابش انرژی بد وسیله اتم را به تغییر سطح انرژی الکترون از مدار ایستاده ای به مدار ایستاده دیگر نسبت داد ، درباره مکانیسم آن توضیحی نداده بود.

(۲) بوهر به طور دلخواه ، هر جا که ضرورت ایجاد کرده بود ، علاوه بر مکانیک کوآنتومی ، از مکانیک کلاسیک نیز در تدوین نظریه خود و به دست آوردن نتایج نهایی از آن ، استفاده کرد. با توجه به این ایرادها ، وی به معیار و ملاکی بسیار روشن و قانع کننده نیاز داشت تا پذیرش قطعی نظریه خویش را عملی سازد. هنگامی که موفق شد روابط طیفی که قبلاً از طریق تجربی توسط طیف شناسان کشف شده بود (روابط ۱-۱۶ و ۱-۱۷) را از طریق محاسبات متکی بر نظریه اتمی خود به دست آورد و دلیل تشکیل هر خط طیفی و چگونگی پیدایش سریهای مشخص از خطوط طیفی در طیف نوری اتم هیدروژن را توجیه کند، توانست یکی از روشن ترین ملاک درستی نظریه خود را ارائه داده و همگان را به پذیرش آن وادارد. هنگامی که هیدروژن در دستگاه طیف نما، تحت تأثیر تابشهای الکترومغناطیسی

(گرمایی، نورانی و...) قرار می‌گیرد، بر اساس پذیره دوم بوهر، هر اتم، آن کوآنتوم انرژی معینی از این تابشها را که با تفاوت سطح انرژی دو تراز مشخصی از آن، برابر است، جذب می‌کند و متناسب با آن کوآنتوم انرژی جذب شده، از حالت پایه به سطح انرژی بالاتری که اصطلاحاً سطح انرژی (یا حالت) برانگیخته نامیده می‌شود ارتقاء می‌یابد. از آنجایی که زمان ماندن آن در سطح انرژی بالاتر فوق‌العاده کوتاه است، به سطح انرژی پایین‌تر باز می‌گردد و تفاوت انرژی دو سطح را به صورت یک کوآنتوم انرژی (یک پرتو نکرنگ) تابش می‌کند که به صورت یک خط طیفی با طول موج معین، در طیف نما مشخص می‌شود. از این رو، با استفاده از روابط ۲-۲ و ۲-۱۵ می‌توان نتیجه گرفت که:

$$h\nu = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

و یا:

$$\nu = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (17-2)$$

اگر به جای پارامترهای رابطه ۲-۱۷، مقدار عددی هر یک از آنها قرار داده شود، رابطه ۱-۱۷ به دست می‌آید که قبلاً توسط طیف‌شناسان کشف شده بود. با توجه به مفهوم عدد موجی و رابطه آن با فرکانس سرعت تابشهای الکترومغناطیسی، می‌توان نوشت:

$$\bar{\nu} = \frac{2\pi^2 me^4}{Ch^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (18-2)$$

اگر در این رابطه، به جای پارامترها، مقدار عددی هر یک از آنها را قرار دهیم، رابطه ۱-۱۶ به دست می‌آید. یعنی همان رابطه‌ای که از طریق تجربی توسط طیف‌شناسان در مورد عدد موجی کشف شده بود.

تمرین ۲-۶

با مقایسه روابط ۱-۱۶ و ۲-۱۸ مقدار عددی ثابت ریذبرگ را برای اتم هیدروژن حساب کنید

حل:

با مقایسه این دو رابطه می‌توان نوشت:

$$R_H = \frac{2\pi^2 m e^4}{ch^3}$$

$$= \frac{2(3.1416)^2 (9.1096 \times 10^{-31} \text{kg}) (1.6022 \times 10^{-19} \text{C})^2 \left(\frac{9.4805 \times 10^9 \text{kg}^{1/2} \cdot \text{m}^{3/2} \cdot \text{s}^{-1}}{1 \text{C}} \right)}{2.9979 \times 10^8 \text{m} \cdot \text{s}^{-1} (6.6262 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s})^3}$$

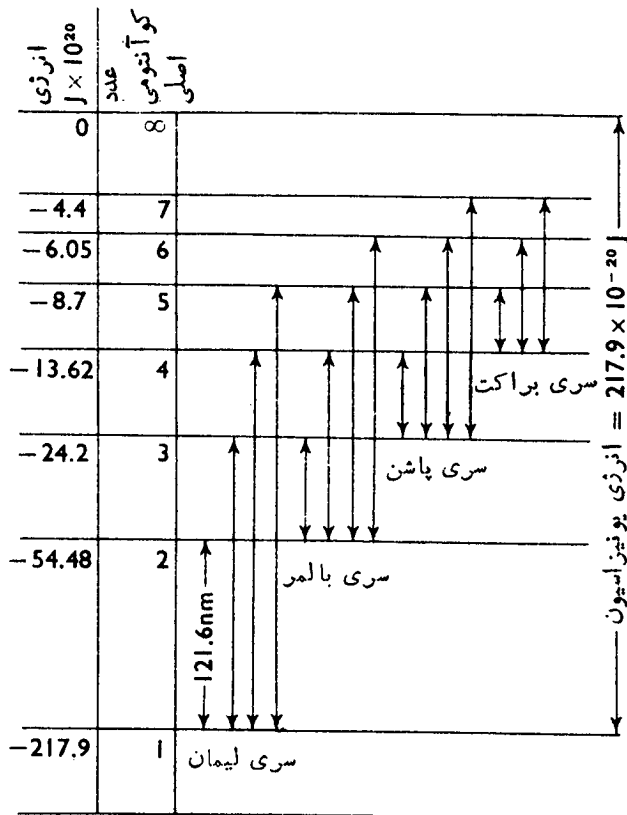
$$= 1.0975 \times 10^3 \text{kg}^2 \text{m}^6 \text{s}^{-6} / \text{mJ}^3 = 1.0975 \times 10^3 \text{m}^{-1}$$

$$= 1.0975 \times 10^3 \text{m}^{-1} \times \frac{1 \text{m}}{100 \text{cm}} = 1.0975 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$$

بوهر از این واقعیت که هر خط طیفی نشانه انتقال الکترون از یک سطح انرژی مجاز به سطح انرژی مجاز دیگر است، استفاده کرد. و در نتیجه پیدایش خطوط متعدد طیفی و سریهای مشخصی از این خطوط در طیف نشری اتم هیدروژن، چنین نظر داد که سطح برانگیختگی در همه اتمهای هیدروژن یکسان نیست. به علاوه، در هر اتم برانگیخته بسته به این که الکترون در بازگشت از سطح انرژی که در آن قرار دارد، به کدام سطح انرژی پایین تر سقوط کند، کوآنتوم انرژی مشخصی تابش می شود و خط طیفی مشخصی در طیف نما ظاهر می شود. چون تعداد اتمها در یک نمونه مورد بررسی فوق العاده زیادند، از این رو، تعداد خطوط طیفی نیز زیاد بوده و مطابق آنچه که در شکل ۲-۳ نشان داده شده است، می توان به منشاء هر سری از خطوط طیفی که توسط طیف شناسان در طیف نشری اتم هیدروژن کشف شده بود و با نظریه بوهر نیز مطابقت داشت، پی برد، شکل ۲-۳ نمایش جهشهای الکترونی که پیدایش سری پنجمگانه خطوط طیف نشری اتم هیدروژن را توجیه می کند، را نشان می دهد.

همان طور که در فصل اول اشاره شد، باید توجه داشت که فقط سریهای طیفی بالمر و پاشن قبل از ارائه نظریه بوهر شناخته شده بودند. سریهای دیگر، بعد از آن و تا سال ۱۹۲۴ (سال کشف سری فونند) به تدریج در طیف نشری اتم هیدروژن کشف شدند. در جدول ۲-۱ اندازه طول موج خطوط طیفی سریهای پنجمگانه طیف نشری اتم هیدروژن، داده شده است.

همان طور که ملاحظه می شود، نتایجی که از طریق محاسبات متکی بر اصول نظریه اتمی بوهر به ویژه در مورد طیف نشری اتم هیدروژن به دست آمد با نتایجی که از طریق تجربی توسط طیف شناسان قبل از بیان این نظریه ارائه شده بود، هماهنگی کامل دارد. به بیان دیگر، بوهر برای بررسیها و نتایج تجربی محض طیف شناسان، پایه نظری محکمی



شکل ۲-۳ نمایش جهش‌های الکترونی سری پنجگانه خطوط طیف نشری اتم هیدروژن

ارائه داد و یا به‌یابانی دیگر، آنچه‌که طیف‌شناسان از طریق تجربی به‌دست آورده بودند، پشتوانه تجربی محکمی برای درستی نظریه بوه‌ر محسوب شده، پذیرش و اعتبار جهانی آن را موجب شد.

تمرین ۲-۷

فرکانس سه‌خط طیفی اول از سری لیمان را (برحسب cm^{-1}) حساب کنید.

حل:

با توجه به اینکه برای خطوط طیفی این سری $n_1 = 1$ و برای سه خط طیفی اول n_2 به ترتیب برابر ۲، ۳ و ۴ است. با توجه به رابطه $2-18$ ، می‌توان نوشت:

$$\nu = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

جدول ۱-۳ - مقادیر n_1 ، n_2 و طول موج خطوط طیفی اتم هیدروژن

ناحیه تابشی	طول موج (Å)	n_2	n_1	سریهای طیفی
فرا بنفش	۹۳۸	۶	۱	لیمان
	۹۵۰	۵	۱	
	۹۷۳	۴	۱	
	۱۰۲۶	۳	۱	
	۱۲۱۶	۲	۱	
مرئی	۳۹۷۰	۷	۲	بالمر
	۴۱۰۲	۶	۲	
	۴۳۴۰	۵	۲	
	۴۸۶۱	۴	۲	
	۶۵۶۳	۳	۲	
زیر قرمز نزدیک	۹۵۴۶	۸	۳	پاشن
	۱۰۰۵۰	۷	۳	
	۱۰۹۳۸	۶	۳	
	۱۲۸۱۸	۵	۳	
	۱۸۷۵۱	۴	۳	
زیر قرمز میانی	۲۶۳۰۰	۶	۴	براکت
	۴۰۵۰۰	۵	۴	
زیر قرمز دور	۷۴۰۰۰	۶	۵	فوند

مدلهای اولیه و مدلهای کوآنتومی اتم ۴۷

$$\nu = 109750 \text{ cm}^{-1} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{4^2} \right) = 109750 \left(1 - \frac{1}{16} \right) = 82313 \text{ cm}^{-1} \quad \text{خط اول}$$

$$\nu = 109750 \text{ cm}^{-1} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{9^2} \right) = 109750 \left(1 - \frac{1}{81} \right) = 97556 \text{ cm}^{-1} \quad \text{خط دوم}$$

$$\nu = 109750 \text{ cm}^{-1} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{16^2} \right) = 109750 \left(1 - \frac{1}{256} \right) = 102891 \text{ cm}^{-1} \quad \text{خط سوم}$$

تمرین ۸-۲

فرکانس اولین و آخرین خط طیفی از سری براکت را (بر حسب هرتز) حساب کنید.

حل:

با توجه به اینکه برای خطوط این سری $n_1 = 4$ و n_2 برای اولین خط و آخرین خط به ترتیب ۵ و ∞ است، با استفاده از رابطه ۲-۱۷، می توان نوشت:

$$\nu = \frac{2(3.1416)^2 (9.1096 \times 10^{-31} \text{ kg}) \left(1.6022 \times 10^{-19} \text{ C} \times \frac{9.24805 \times 10^4 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{m}^{3/2} \cdot \text{s}^{-1}}{1 \text{ C}} \right)^2}{\left((6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \times \frac{1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}}{1 \text{ J}} \right)^2}$$

$$= 3.291 \times 10^{15} \frac{\text{kg}^2 \cdot \text{m}^6 \cdot \text{s}^{-4}}{\text{kg}^2 \cdot \text{m}^6 \cdot \text{s}^{-4}} = 3.291 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} = 3.291 \times 10^{15} \text{ Hz}$$

بنابراین داریم:

$$\nu = 3.291 \times 10^{15} \text{ Hz} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\nu = 3.291 \times 10^{15} \text{ Hz} \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{5^2} \right) = 7.405 \times 10^{13} \text{ Hz} \quad \text{برای خط اول}$$

$$\nu = 3.291 \times 10^{15} \text{ Hz} \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{\infty^2} \right) = 2.057 \times 10^{14} \text{ Hz} \quad \text{برای خط دوم}$$

تمرین ۹-۲

عدد موجی، طول موج (بر حسب Å) و انرژی (بر حسب الکترون ولت) فوتونی

که بر اثر سقوط الکترون از چهارمین تراز برانگیخته اتم هیدروژن به اولین تراز برانگیخته آن، تابش می‌شود، را حساب کنید. خط طیفی مربوط به چنین تابشی در کدام ناحیه تابشهای الکترومغناطیسی قرار داشته، به کدام سری از خطوط طیفی مربوط بوده و چندمین خط از آن سری است.

حل:

با استفاده از رابطه ۲-۱۸ و به کار بردن ثابت ریذبرگ، می‌توان نوشت:

$$\bar{\nu} = \frac{2\pi^2 me^4}{Ch^3} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{5^2} \right) = 109750 \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{25} \right) \text{cm}^{-1}$$

$$= 23048 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} = \frac{1}{23048 \text{ cm}^{-1}} = 43387 \times 10^{-5} \text{ cm} \times \frac{10^8 \text{ \AA}}{1 \text{ cm}} = 43387 \text{ \AA}$$

$$E = hc\bar{\nu} = 6626 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s} \times 239979 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \times 23048 \text{ cm}^{-1}$$

$$= 4578 \times 10^{-12} \text{ erg} \times \frac{1 \text{ eV}}{16022 \times 10^{-12} \text{ erg}} = 2857 \text{ eV}$$

با توجه به مقدار طول موج این تابش و شکل ۱-۱، خط طیفی آن در ناحیه مرئی تابشهای الکترومغناطیسی قرار دارد. این خط طیفی به سری بالمر تعلق دارد و با توجه به مقدار $n_4 = 5$ ، می‌توان دریافت که سومین خط این سری است.

تمرین ۲-۱۰

عدد موجی و طول موج (بر حسب \AA) تابشی که انرژی فوتون آن برابر 1335 eV الکترون ولت است را حساب کنید و معلوم دارید که این تابش به کدام ناحیه از تابشهای الکترومغناطیسی تعلق دارد و به جهش و سقوط الکترون بین کدام دو تراز انرژی در اتم هیدروژن مربوط می‌شود.

حل:

$$E = hc\bar{\nu}$$

$$1335 \text{ eV} \times \frac{16022 \times 10^{-12} \text{ erg}}{1 \text{ eV}} =$$

مدلهای اولیه و مدلهای کوآنتومی اتم ۴۹

$$= 6.626 \times 10^{-27} \text{erg} \times 2.9979 \times 10^{10} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1} \times \bar{\nu}$$

$$\bar{\nu} = 1.0077 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} = \frac{1}{1.0077 \times 10^5 \text{cm}^{-1}} = 9.9285 \times 10^{-6} \text{cm}$$

$$= 9.9285 \times 10^{-6} \text{cm} \times \frac{10^8 \text{Å}}{1 \text{cm}} =$$

$$= 9.9285 \times 10^2 \text{Å}$$

با توجه به اندازه طول موج این تابش، می توان دریافت که در ناحیه فرابنفش تابشهای الکترومغناطیسی قرار دارد و خط طیفی مربوط به آن به سری لیمان تعلق دارد. چون برای سری لیمان $n_1 = 1$ است، می توان مقدار n_2 را حساب کرد:

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (\text{برای سری لیمان})$$

$$1.0077 \times 10^5 \text{cm}^{-1} = 1.097 \times 10^5 \text{cm}^{-1} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$n_2 \approx 7$$

پس این تابش به جهش و سقوط الکترون بین حالت پایه ($n = 1$) و تراز هفتم مربوط است.

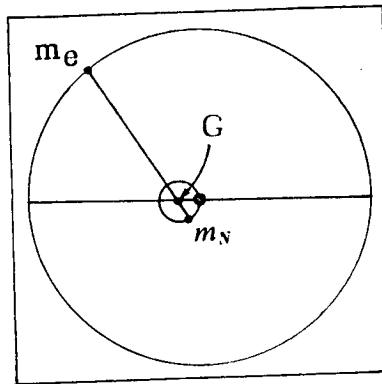
۴-۲ کاربرد جرم کاهش یافته

قابل توجه است که با وجود هماهنگی کامل نظریه اتمی بوهر با نتایج تجربی طیف شناسان، بین مقدار ثابت ریذبرگ برای اتم هیدروژن ($1.0967775811 \pm 0.00057 \text{cm}^{-1}$) و مقداری که برای آن بر اساس نظریه اتمی بوهر از روی رابطه (۲-۱۷) به دست می آید (1.09750cm^{-1}) تفاوت جزئی (حدود 73cm^{-1}) وجود دارد. دلیل این تفاوت عمدتاً مربوط به این است که بوهر مانند رادرفورد، الکترون را ذره ای متحرک و هسته را جزیی ساکن در اتم فرض می کرد. از این رو، در روابط و محاسبات مربوط به شعاع و انرژی الکترون فقط جرم الکترون را تأثیر داده بود. زیرا در آن زمان تصور بر این بود که جرم هسته در مقایسه با جرم الکترون، فوق العاده زیادتر است. با چنین تصویری، فرض بر این بود که هسته دقیقاً در مرکز اتم قرار داشته و الکترون به دور محوری که از مرکز هسته می گذرد، به دور آن می چرخد. از این رو، بوهر از حرکت هسته و تأثیر جرم آن بر شعاع و انرژی جنبشی

الکترون صرفنظر کرده، در حقیقت انرژی جنبشی سیستم را براساس رابطه زیر در نظر گرفته بود *

$$E_K = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} m r^2 \omega^2 \quad (۱۹-۲)$$

I گشتاور لختی ($= m r^2$)، ω سرعت زاویه‌ای و r شعاع مدار حرکت الکترون است. واقعیت این است که جرم هسته در مقابل جرم الکترون آن اندازه زیادتر نیست که بتوان فرض فوق را قبول کرد. بلکه، نه تنها الکترون، بلکه هسته اتم نیز دور محور مشترکی که مطابق شکل ۲-۴ از مرکز ثقل آن دو می‌گذرد، می‌چرخند. درحقیقت، این مرکز ثقل آن دو است که ساکن است. در این صورت، علاوه بر جرم الکترون، باید جرم هسته (m_N) را



شکل ۲-۴ نمایش حرکت الکترون و هسته به دور مرکز ثقل (G) اتم هیدروژن

نیز در محاسبات مربوط منظور کرد و به جای جرم الکترون، نسبت حاصل ضرب جرم الکترون در جرم هسته (m_N) به حاصل جمع این دو جرم را که به صورت رابطه زیر است، به کار برد:

$$E_K = \frac{1}{2} m_e v_e^2 + \frac{1}{2} m_N v_N^2 = \frac{1}{2} (m_e r_1^2 + m_N r_2^2) \omega^2 \quad (۲۰-۲)$$

و از آنجا می‌توان نتیجه گرفت که:

* در مورد انرژی جنبشی ذره، در حرکت دورانی داریم:

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m (r \omega)^2 = \frac{1}{2} m r^2 \omega^2 = \frac{1}{2} I \omega^2$$

$$I = \left(\frac{m_e m_N}{m_e + m_N} \right) r^2 \quad (21-2)$$

مقدار $\frac{m_e \cdot m_N}{m_e + m_N}$ را اصطلاحاً «جرم کاهش یافته» می‌نامند و با μ یا m نشان می‌دهند که برای اتم هیدروژن مقدار آن $10^{-28} \times 91046$ گرم است (به تمرین ۲-۱۱ رجوع شود).

با توجه به این مطالب و به منظور دقت بیشتر، تمام روابطی را که بر اساس نظریه اتمی بوهر برای اتم هیدروژن، به دست آورده‌ایم، باید مورد تجدید نظر قرار داده و در آنها به جای m ، جرم کاهش یافته الکترون — هسته (μ)، را منظور کنیم. از این رو، مثلاً، رابطه ۲-۱۸ را باید به صورت زیر، اصلاح کنیم:

$$v = \frac{2\pi^2 \mu e^4}{ch^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (22-2)$$

که بر اساس آن مقدار ثابت ریذبرگ برابر 1096898 cm^{-1} به دست می‌آید (به تمرین ۲-۱۱ رجوع شود) که تفاوت آن با مقدار تجربی، از 724 cm^{-1} به 1272 cm^{-1} کاهش می‌یابد. در نتیجه، دقت بیشتری در محاسبات حاصل می‌شود.

تمرین ۲-۱۱

جرم کاهش یافته را برای اتم‌های هیدروژن، دوتریم و He^+ و مقدار R_H را حساب کنید (جرم پروتون، نوترون و هسته دوتریم به ترتیب برابر $10^{-24} \times 1836$ ، $10^{-24} \times 3672$ و $10^{-24} \times 4008$ گرم و جرم هسته هلیوم برابر $10^{-24} \times 7294$ گرم است).

حل:

برای هیدروژن (${}^1_1\text{H}$) داریم:

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{91096 \times 10^{-28} \text{g} \times 1836 \times 10^{-24} \text{g}}{91096 \times 10^{-28} \text{g} + 1836 \times 10^{-24} \text{g}} = 91046 \times 10^{-28} \text{g} \\ R_H &= \frac{2\pi^2 \mu e^4}{ch^3} = \frac{2(3.1416)^2 (91046 \times 10^{-28} \text{g}) (4.8033 \times 10^{-10} \text{esu})^4}{(2.9979 \times 10^{10} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}) (6.6262 \times 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{s})^3} \\ &= 109684 \text{cm}^{-1} \end{aligned}$$

در مورد دو تریوم (${}^2_1\text{H}$) نیز می‌توان نوشت:

$$\mu = \frac{91096 \times 10^{-28} \text{g} \times 33423 \times 10^{-24} \text{g}}{91096 \times 10^{-28} \text{g} + 33423 \times 10^{-24} \text{g}} = 91071 \times 10^{-28} \text{g}$$

برای یون He^+ نیز داریم:

$$\mu = \frac{91096 \times 10^{-28} \text{g} \times 66440 \times 10^{-24} \text{g}}{91096 \times 10^{-28} \text{g} + 66440 \times 10^{-24} \text{g}} = 91084 \times 10^{-28} \text{g}$$

۵-۲ تعمیم نظریه بوهر به یونهای هیدروژن - مانند

با توجه به اینکه یونهای هیدروژن - مانند (نظیر He^+ ، Li^{2+} ، Be^{3+} و ...) فقط یک الکترون دارند و تنها تفاوت آنها با هیدروژن در مقدار بار هسته (Z) است که بزرگتر از واحد است، تمام روابطی را که بر اساس نظریه بوهر برای اتم هیدروژن به دست می‌آید، به یونهای هیدروژن - مانند نیز می‌توان تعمیم داد. به شرط اینکه بار هسته آنها در این روابط منظور شود. مثلاً در مورد انرژی الکترون در تراز اصلی این نوع یونها، با در نظر گرفتن جرم کاهش یافته، رابطه ۲-۱۵ را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$E_{(n)} = - \frac{2\pi^2 \mu e^4 Z^2}{n^2 h^2} \quad (2-23)$$

تمرین ۲-۱۲

انرژی الکترون را در حالت پایه یون هیدروژن - مانند He^+ حساب کنید،

$$(\mu = 91084 \times 10^{-28} \text{g})$$

حل :

با استفاده از رابطه ۲-۲۳ می‌توان نوشت،

$$E_{(1)} = - \frac{2 \times (3.1416)^2 \times 91084 \times 10^{-28} \text{g} \times (4.8033 \times 10^{-10} \text{esu})^4 \times 2^2}{1^2 \times (6.626 \times 10^{-27} \text{erg}\cdot\text{s})^2}$$

$$= -8719 \times 10^{-11} \text{erg}$$

قابل توجه است که نظریه اتمی بوهر را می‌توان به طور تقریبی به اتمهای چندالکترونی

مدلهای اولیه و مدلهای کوآنتومی اتم ۵۳

نسبتاً سبک تر تعمیم داد. بد شرط اینکه به جای بار حقیقی هسته (Z) ، بار موثر هسته (Z^*) اتم آنها را در روابط بوهر درمورد یونهای هیدروژن همانند منظور کرد*. مثلاً، درمورد محاسبه شعاع و انرژی ترازها در این اتمها، باید از روابط زیر استفاده شود:

$$r_{(n)} = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 \mu e^2 Z^*} \quad (24-2)$$

$$E_{(n)} = -\frac{2\pi^2 \mu e^4 Z^{*2}}{n^2 h^2} \quad (25-2)$$

تمرین ۲-۱۳

با توجه به اینکه بار موثر هسته لیتیم (${}^7\text{Li}$) برابر ۱٫۷۲۸ و جرم هسته آن برابر ۷٫۰۱۶ واحد اتمی جرم است، اندازه شعاع (برحسب \AA) تراز اصلی (حالت پایه) و انرژی الکترون را (برحسب الکترون ولت) در این تراز اتم لیتیم حساب کنید.

حل:

به منظور دقت بیشتر در محاسبه، ابتدا باید جرم کاهش یافته سیستم را حساب کرد:

$$m_N = 7.016 \text{ amu} \times \frac{1.6605 \times 10^{-24} \text{ g}}{1 \text{ amu}} = 1.1665 \times 10^{-23} \text{ g}$$

$$\mu = \frac{9.1096 \times 10^{-28} \text{ g} \times 1.1665 \times 10^{-23} \text{ g}}{9.1096 \times 10^{-28} \text{ g} + 1.1665 \times 10^{-23} \text{ g}} = 9.109 \times 10^{-28} \text{ g}$$

حال، با استفاده از این مقدار می توان اندازه شعاع تراز اصلی و انرژی الکترون را در این تراز حساب کرد:

$$r_{(2)} = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 \mu e^2 Z^*}$$

$$= \frac{2^2 \times (6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})^2}{4 \times (3.1416)^2 \times 9.109 \times 10^{-28} \text{ kg} \times (1.6022 \times 10^{-19} \text{ C})^2 \times \frac{9.47805 \times 10^4 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{m}^{3/2} \cdot \text{s}^{-1}}{1 \text{ C}} \times (1.728)}$$

$$= 1.67536 \times 10^{-11} \text{ m} \times \frac{10^{10} \text{ \AA}}{1 \text{ m}} = 1.67536 \text{ \AA} \quad (\text{مقدار تجربی آن } 1.752 \text{ \AA} \text{ است})$$

* در مورد مفهوم و روشهای محاسبه بار موثر هسته به بخش ۳-۴ رجوع شود.

$$E_{(2)} = -\frac{2\pi^2\mu e^4 Z^2}{n^2 h^2}$$

$$= -\frac{2 \times (3.1416)^2 \times 9.109 \times 10^{-31} \text{kg} \times (1.6022 \times 10^{-19} \text{C})^4 \times \frac{9.4805 \times 10^4 \text{kg}^{1/2} \cdot \text{m}^{3/2} \cdot \text{s}^{-1}}{1 \text{G}}}{2^2 \times (6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s})^2} \times (1.28)^2$$

$$= -8.930 \times 10^{-19} \text{J}$$

$$= -8.930 \times 10^{-19} \text{J} \times \frac{1 \text{eV}}{1.6022 \times 10^{-19} \text{J}} = -5.574 \text{eV}$$

۶-۲ بسط نظریه بوهر - نظریه اتمی سامرفلد

هر چند که نظریه اتمی بوهر در بسیاری از زمینه‌ها، از جمله تعیین اندازه شعاع، سرعت، انرژی الکترون در ترازهای مجاز، محاسبه طول موج، فرکانس و انرژی مربوط به خطوط طیفی، سری‌های متفاوت خطوط طیف نوری اتم هیدروژن و یونهای هیدروژن-مانند، از موفقیت کامل برخوردار بود، ولی در برخی از موارد با اشکالاتی مواجه شد.

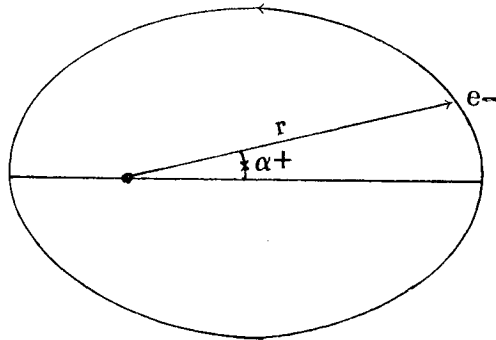
اولین اشکالی که نظریه بوهر با آن روبرو شد، این بود که بوهر فقط وجود خطوط طیفی منفردی را پیش‌بینی کرده بود که هر کدام به جهش و سقوط الکترون بین دو سطح انرژی معینی در اتم مربوط می‌شود. هر چند که در زمان ارائه نظریه وی رویداد دیگری در طیف نوری اتم هیدروژن و یونهای هیدروژن-مانند، مشاهده نشده بود، اما با توسعه کامل دستگاههای طیف‌نما و افزایش قدرت تشخیص آنها، معلوم شد که این خطوط طیفی منفرد نبوده بلکه غالباً هر یک از آنها، اجتماعی از تعداد معین خطوط بسیار نزدیک به یکدیگرند. این رویداد که چندگانگی خطوط طیفی نامیده شده است، بر اساس نظریه بوهر قابل توجیه نبود. زیرا، مشاهده این خطوط نزدیک به یکدیگر، نشان می‌دهد که به جای یک سطح انرژی برای هر عدد کوآنتومی n ، باید چند سطح انرژی مجاز نزدیک به یکدیگر (سطوح فرعی) در اطراف هسته اتم وجود داشته باشد. به عبارت دیگر، برخلاف آنچه که بوهر پیش‌بینی کرده بود، انرژی الکترون دقیقاً با در نظر گرفتن یک عدد کوآنتومی n دقیقاً مشخص نمی‌شود، بلکه برای این منظور باید عدد کوآنتومی دیگری نیز در نظر گرفت تا بتوان بر اساس آن، انرژی الکترون را در هر یک از سطوح فرعی انرژی مربوط به هر سطح اصلی انرژی، معین کرد.

مدل اتمی سامرفلد - عدد کوآنتومی فرعی

مسئله چندگانگی خطوط طیفی که بر اساس مدل اتمی بوهر قابل حل نبود، با پیشنهاد مسیر بیضی‌شکل برای حرکت الکترون توسط سامرفلد در سال ۱۹۱۵ به روشنی توجیه شد.

(البته بوهر قبلاً امکان مسیر بیضی شکل برای حرکت الکترون در اتم را در نظر گرفته بود ولی آن را پیگیری نکرده بود). سامرفلد با بررسی دقیق ویژگیهای مسیرهای بیضی شکل، پیشنهاد کرد که مسیر حرکت الکترون به دوره‌سته به‌طور کلی باید به‌شکل بیضی که هسته در یکی از کانونهای آن قرار دارد، در نظر گرفته شود، تا بتوان مسایل مربوط به انرژی الکترون و چندگانگی خطوط طیفی اتم هیدروژن را توجیه کرد. البته این مسیرها در حالت‌های خاصی، مطابق نظریه بوهر می‌توانند به شکل دایره باشند.

با فرض حرکت الکترون بر روی مدارهای مجاز دایره‌ای، تنها پارامتری که تغییر می‌کند، زاویه دوران (α) است. ولی مطابق شکل ۲-۵ در مسیر بیضی شکل، علاوه بر مقدار این زاویه، فاصله الکترون تا هسته (r) نیز پیوسته در تغییر است. با توجه به این دو درجه آزادی برای حرکت الکترون در مسیر بیضی شکل، دوشرط (یا محدودیت) کوآنتومی و در نتیجه دو عدد کوآنتومی را برای تعیین دقیقتر انرژی الکترون باید در نظر گرفت. * یکی از



شکل ۲-۵ نمایش مسیر بیضی شکل برای حرکت الکترون

* یادرنظر گرفتن مسیر بیضی شکل، رابطه ۲-۳ را باید به صورت دو رابطه زیر نوشت:

$$\int \vec{l} d\alpha = n_{\alpha} h$$

$$\int \vec{l} r dr = n_r h$$

چون اندازه حرکت هر سیستم منفردی مقدار ثابتی است. اندازه حرکت الکترون بر روی مسیر بیضی شکل باید با آنچه که بوهر در نظر گرفته بود، برابر باشد، یعنی داریم:

$$n_{\alpha} + n_r = n$$

→

این اعداد کوآنتومی همان n است که از آن پس، عدد کوآنتومی اصلی نامیده شد و عدد کوآنتومی دیگر که عدد کوآنتومی فرعی (سمتی و یا اوربیتالی) نامیده می‌شود، با حرف l نشان داده می‌شود. ارتباط این دو نوع عدد کوآنتومی با نصف قطرهای کوچکتر و بزرگتر بیضی، چنین است:

$$\frac{b}{a} = \frac{l+1}{n} \quad (26-2)$$

با توجه به حد $\frac{b}{a}$ ، می‌توان رابطه بین عدد کوآنتومی اصلی و عدد کوآنتومی فرعی را به دست آورد:

$$0 \leq \frac{l+1}{n} \leq 1 \rightarrow 0 \leq l \leq n-1 \quad (27-2)$$

یعنی به ازای هر مقدار n ، اعداد درستی از صفر تا $n-1$ به l می‌توان نسبت داد. مثلاً برای سومین مدار اصلی بوهر ($n=3$) سه مقدار ۰، ۱ و ۲ را می‌توان بجای l در نظر گرفت. به عبارت دیگر، سومین مدار مجاز بوهر (که سومین تراز اصلی نامیده می‌شود) شامل سه مدار فرعی، مطابق شکل ۲-۶ می‌باشد که به ازای $l=2$ دایره‌ای، به ازای $l=1$ بیضی و به ازای $l=0$ بیضی کشیده‌تر است. به طور کلی هر چه مقدار l کوچکتر شود، مدار به شکل بیضی کشیده‌تری میل می‌کند).

بر این اساس اولین تراز ایستاده بوهر ($n=1$) شامل یک تراز ($l=0$)، دومین

→ $n\alpha$ را عدد کوآنتومی سمتی و n_r را عدد کوآنتومی شعاعی می‌نامند. سایر فلد با بررسی حرکت الکترون بر روی مسیر بیضی، پیشنهاد کرد که نصف قطر کوچکتر بیضی (b) و نصف قطر بزرگتر آن (a) باید از شرط کوآنتومی پیروی کنند، به طوری که می‌توان نوشت:

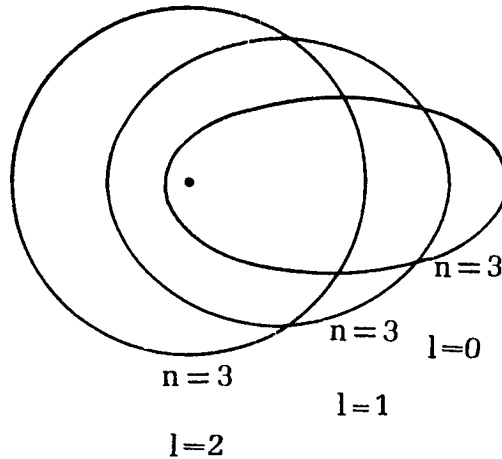
$$b = a_0 n \cdot n\alpha$$

$$a = a_0 n^2$$

و یا،

$$\frac{b}{a} = \frac{n\alpha}{n}$$

در نتیجه، می‌توان دریافت که $n\alpha$ باید مخالف صفر باشد ولی می‌توان به جای آن عدد درست و مثبتی مانند l را که یک واحد از $n\alpha$ کوچکتر بوده و صفر را نیز شامل می‌شود، در نظر گرفت، بدون اینکه در نتایج محاسبات تغییری اساسی داده شود.



شکل ۲-۶ مدارهای فرعی مربوط به سومین مدار اصلی ($n=3$)

تراز ایستاده بوهر شامل دو تراز فرعی انرژی (به ازای $l=0$ و $l=1$) ، سومین تراز ایستاده بوهر شامل سه تراز فرعی (به ازای $l=0$ ، $l=1$ و $l=2$) و چهارمین تراز ایستاده بوهر شامل چهار تراز فرعی انرژی (به ازای $l=0$ ، $l=1$ ، $l=2$ و $l=3$) است. در هر تراز ایستاده ، ترازهای فرعی که انرژی آنها به ترتیب با اعداد کوآنتومی $l=0$ ، $l=1$ ، $l=2$ ، $l=3$ و ... مشخص می شود ، با علائم s ، p ، d ، f و ... نشان داده می شود. چهار علامت اول همان طوری که در بخش یک گفته شد ، حرف اول اصطلاحات طیف سنجی و از تراز فرعی پنجم به بعد به ترتیب از حروف الفبا انتخاب شده است.

تمرین ۲-۱۴

بر اساس رابطه ۲-۲۶ ، شکل مدارهای فرعی مربوط به چهارمین تراز اصلی انرژی را مشخص کنید.

حل :

با توجه به رابطه ۲-۲۷ ، چهارمین تراز اصلی ($n=4$) شامل چهار تراز فرعی است که مقدار l برای آنها عبارت است از:

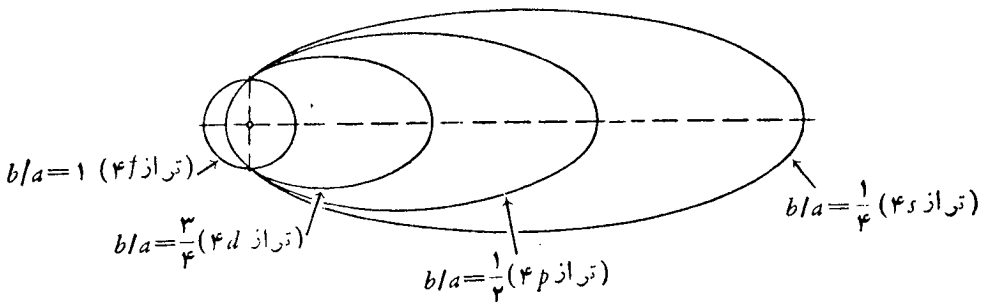
$$l_1=0 \text{ و } l_2=1 \text{ و } l_3=2 \text{ و } l_4=3$$

بر اساس رابطه ۲-۲۶ می‌توان نوشت:

$$\frac{b}{a_{(1)}} = \frac{0+1}{4} = \frac{1}{4} \text{ و } \frac{b}{a_{(2)}} = \frac{1+1}{4} = \frac{1}{2} \text{ و } \frac{b}{a_{(3)}} = \frac{2+1}{4} = \frac{3}{4} \text{ و}$$

$$\frac{b}{a_{(4)}} = \frac{3+1}{4} = 1$$

با توجه به چهار نسبت متفاوت $\frac{b}{a}$ می‌توان شکل این چهار مدار فرعی را به صورت زیر در نظر گرفت:



انرژی الکترون بر روی هر یک از این مدارهای فرعی مانند انرژی آن بر روی مدار اصلی، از شرط کوآنتومی پیروی می‌کند. یعنی رابطه ۲-۱ را برای هر مدار فرعی می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\vec{l} = l \frac{h}{2\pi} \quad (2-28)$$

در نظر گرفتن یک عدد کوآنتومی فرعی به خودی خود، وجود سطوح انرژی متفاوتی را ایجاد نمی‌کند. زیرا ممکن است که سطوح انرژی فرعی، هم‌تراز باشند. از این رو،

فقط با فرض ترازهای فرعی انرژی، چندگانگی خطوط طیفی را نمی‌توان توجیه کرد. مگر اینکه، شرایط همترازی سطوح فرعی مربوط به هر تراز اصلی انرژی، فراهم نباشد. با توجه به اینکه سرعت الکترون در مسیر بیضوی به‌طور پیوسته تغییر می‌کند و بر اساس رابطه نسبیت، جرم آن نیز در تمام طول مسیر مقادیر ثابتی نخواهد بود. از این رو، سامرفلد دریافت که بین مدارهای فرعی دایره‌ای و بیضی شکل، از نظر انرژی، تفاوت‌هایی وجود دارد. به بیان دیگر بین ترازهای فرعی مربوط به یک تراز اصلی، همترازی وجود ندارد. در نتیجه، الکترون ضمن جهش و سقوط بین دو تراز اصلی انرژی، بسته به اینکه از کدام تراز فرعی از تراز بالاتر به کدام تراز فرعی از تراز فرعی پایین‌تر سقوط کند، چند خط طیفی بسیار نزدیک به هم به‌جای یک خط طیفی منفرد تابش می‌شود. به این ترتیب، سامرفلد توانست چندگانگی خطوط طیف نشی اتم را توجیه کند.

قابل توجه است که تعداد خطوطی که از طریق تجربی در طیف‌نما مشاهده می‌شود کمتر از تعدادی است که بر اساس انتقال الکترون بین ترازهای فرعی، حساب می‌شود. این موضوع را بر اساس قاعده انتخاب می‌توان توضیح داد که بر طبق آن، انتقال الکترون در صورتی بین دو تراز فرعی امکان دارد که تفاوت عدد کوآنتومی فرعی آنها برابر ± 1 باشد (قاعده منع لاچودت*)، یعنی داشته باشیم:

$$\Delta l = \pm 1 \quad (2-29)$$

بر اساس این قاعده، مثلاً در سقوط الکترون از سومین تراز اصلی به دومین تراز اصلی، می‌توان وجود سه خط طیفی را پیشگویی کرد که از طریق تجربی نیز به تأیید رسیده است. زیرا می‌توان نوشت:

$$n=3 : l_1=0 \text{ و } l_2=1 \text{ و } l_3=2$$

$$n=2 : l_1'=0 \text{ و } l_2'=1$$

$$\begin{cases} l_1 - l_1' = 0 - 0 = 0 & \text{(مجاز نیست)} \end{cases}$$

$$\begin{cases} l_1 - l_2' = 0 - 1 = -1 & \text{(مجاز است)} \end{cases}$$

$$\begin{cases} l_2 - l_1' = 1 - 0 = +1 & \text{(مجاز است)} \end{cases}$$

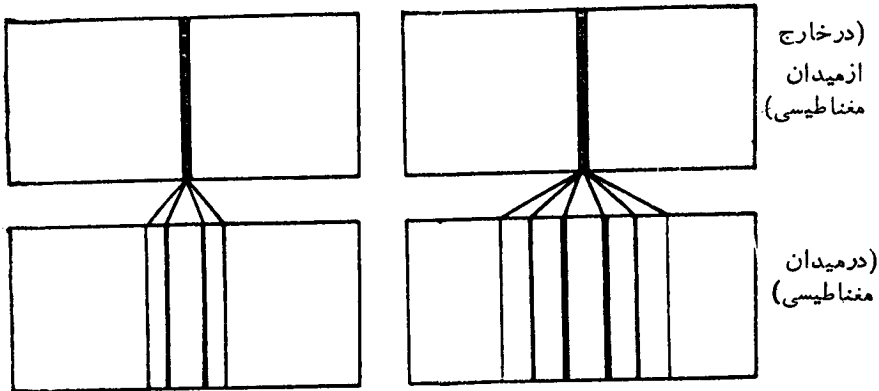
$$\begin{cases} l_2 - l_2' = 1 - 1 = 0 & \text{(مجاز نیست)} \end{cases}$$

* Laporte forbidden rule

$$\begin{cases} l_3 - l_1' = 2 - 0 = +2 & (\text{مجاز نیست}) \\ l_3 - l_2' = 2 - 1 = +1 & (\text{مجاز است}) \end{cases}$$

۲-۷ اثر زیمان* عدد کوآنتومی مغناطیسی

قابل توجه است که وقتی طیف نشری اتم هیدروژن در میدان مغناطیسی مورد مطالعه قرار می‌گیرد، وضعیت پیچیده‌تری پیدا می‌کند. یعنی هر خط طیفی حاصل از چندگانگی خطوط طیفی که خارج از میدان مغناطیسی به دست می‌آید، در میدان مغناطیسی به چند خط طیفی فوق‌العاده نزدیک به یکدیگر تجزیه می‌شود. مثلاً در مورد اتم سدیم، همان‌طور که در شکل ۲-۷ نشان داده شده است، این رویداد موجب می‌شود که هر یک از دو خط

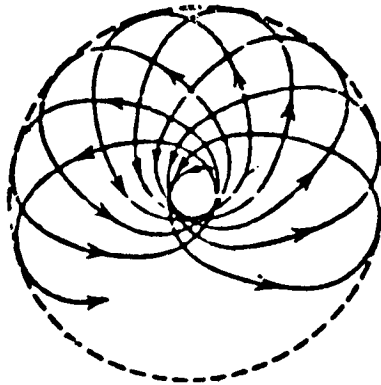


شکل ۲-۷، نمایش چندگانگی دوخط طیفی اصلی اتم سدیم در میدان مغناطیسی ضعیف

طیفی اصلی آن به چندین خط تفکیک می‌شود. چنین وضعیتی که به ساختار ظریف خطوط طیفی موسوم است، اولین بار توسط زیمان (در سال ۱۸۹۶) مشاهده شد و اثر زیمان نامیده

* Zeeman effect

می‌شود. این اثر، با قبول دو درجه آزادی برای حرکت الکترون یعنی در نظر گرفتن دو عدد کوآنتومی اصلی و فرعی برای مشخص کردن انرژی الکترون در چرخش به دور هسته، قابل بررسی نیست. بلکه برای توجیه آن باید سه درجه آزادی برای حرکت الکترون یا به بیانی دیگر، عدد کوآنتومی دیگری علاوه بر اعداد کوآنتومی اصلی و فرعی برای مشخص کردن دقیق وضعیت الکترون در فضای اطراف هسته باید در نظر گرفت. برای این منظور، باید قبول کرد که وقتی الکترون، بدون وجود یک میدان مغناطیسی خارجی، به دور هسته اتم می‌چرخد مرجعی وجود ندارد تا بتوان سطح مشخصی برای مدار چرخش آن در نظر گرفت. به بیان دیگر، سطح مدار چرخش آن کاملاً اختیاری است. اما وقتی الکترون در یک میدان مغناطیسی خارجی به دور هسته می‌چرخد، سطح مدار چرخش آن نسبت به راستای میدان مغناطیسی با حرکتی تقدیمی مطابق شکل ۲-۸ تغییر می‌کند. زیرا الکترون (ذره باردار)

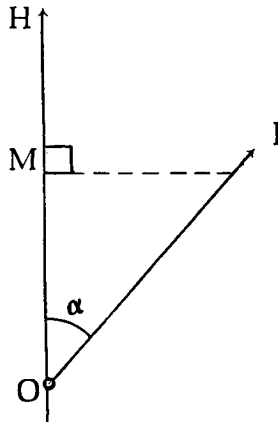


شکل ۲-۸ نمایش حرکت تقدیمی

ضمن چرخش به دور هسته، در نقش یک مغناطیس کوچک (با ممان مغناطیس μ) عمل می‌کند. در نتیجه، در یک میدان مغناطیسی (با شدت H)، تحت تأثیر قرار گرفته و سطح مدار چرخش آن دستخوش تغییراتی می‌شود. این تغییرات، دیگر اختیاری نبوده بلکه از محدودیت کوآنتومی پیروی می‌کند. به طوری که تصویر بردار ممان مغناطیسی حاصل از چرخش الکترون بر روی این سطوح، نسبت به راستای میدان، همواره باید مضرّب درستی از

$\frac{h}{2\pi}$ باشد. این مضرب درست را که به عدد کوآنتومی مغناطیسی موسوم شده است، با m_l نشان می‌دهند.

با توجه به اینکه مماس مغناطیسی حاصل از چرخش الکترون به دور هسته، با مماس اندازه حرکت زاویه‌ای آن (\vec{l}) متناسب است و با در نظر گرفتن شکل ۹-۲، چون تصویر بردار \vec{l} بر روی راستای میدان H برابر \vec{OM} است، شرط کوآنتومی بودن در مورد سطح مدار چرخش الکترون را مطابق آنچه که گفته شد، می‌توان به صورت زیر نوشت:



شکل ۹-۲ نمایش یکی از سطوح کوآنتومی چرخش الکترون به دور هسته در میدان مغناطیسی

$$OM = m_l \frac{h}{2\pi} \quad (۳۰-۲)$$

چون با توجه به رابطه بین زوایا و اضلاع در مثلث قائم‌الزاویه OMP داریم:

$$OM = \vec{l} \cos \alpha, \text{ پس می‌توان نوشت:}$$

$$\vec{l} \cos \alpha = m_l \frac{h}{2\pi} \quad (۳۱-۲)$$

با توجه به رابطه ۲-۲۸، می‌توان نوشت:

$$l \frac{h}{2\pi} \cos \alpha = m_l \frac{h}{2\pi}$$

و یا:

$$m_l = l \cos \alpha \quad (۳۲-۲)$$

با توجه به حد $\cos \alpha$ که بین -1 تا $+1$ است و صفر را نیز شامل می‌شود، می‌توان نتیجه گرفت که:

$$-l \leq m_l \leq +l \quad (۳۳-۲)$$

یعنی به ازای هر مقدار l ، می‌توان $1+l$ عدد درست (از $-l$ تا $+l$ که صفر را نیز در بر دارد) به m_l نسبت داد. براین اساس، هر تراز فرعی انرژی که با عدد کوآنتومی l مشخص می‌شود، در میدان مغناطیسی به $1+l$ تراز انرژی فرعی تر تقسیم می‌شود (که مفهوم امروزی آن همان اوربیتال اتمی است). از این رو، مثلاً دومین تراز ایستاده بوهر شامل دو تراز فرعی $2s$ و $2p$ است که تراز فرعی $2s$ ، چندگانگی ندارد ولی تراز فرعی $2p$ دارای سه گانگی است. یعنی از سه تراز فرعی تر که در خارج از میدان مغناطیسی هم ترازند ولی در میدان مغناطیسی بین آنها اختلاف سطح کمی به وجود می‌آید (هم تراز می‌آید) آنها به هم می‌خورند) تشکیل شده است که با عدد کوآنتومی مغناطیسی $m_l = 0$ ، $m_l = 1$ ، $m_l = -1$ مشخص می‌شوند.

$$n=2 \Rightarrow \begin{cases} 2s : l=0 \Rightarrow m_l=0 \\ 2p : l=1 \Rightarrow \begin{cases} m_l=1 \\ m_l=0 \\ m_l=-1 \end{cases} \end{cases}$$

با توجه به اینکه، ظهور هر خط طیفی نشانه جهش الکترون بین دو تراز انرژی متمایز از یکدیگر است و با قبول اینکه هر تراز فرعی انرژی در میدان مغناطیسی به چند تراز فرعی تقسیم می‌شود که می‌تواند منشاء خطوط طیفی خیلی نزدیک به یکدیگر باشد، مسئله ساختار ظریف خطوط طیفی قابل توجیه است.

تمرین ۱۵-۲

با توجه به ارتباط اعداد کوآنتومی، تعداد اوربیتال‌های سومین تراز اصلی انرژی و

حداکثر تعداد الکترونی که می‌تواند در این تراز انرژی قرار گیرد، را حساب کنید.

حل:

$$n = 3$$

$$l = 0 \Rightarrow m_l = 0 \quad \text{یک اوربیتال (۳s)}$$

$$l = 1 \Rightarrow m_l = \begin{cases} +1 \\ 0 \\ -1 \end{cases} \quad \text{سه اوربیتال (۳p)}$$

$$l = 2 \Rightarrow m_l = \begin{cases} +2 \\ +1 \\ 0 \\ -1 \\ -2 \end{cases} \quad \text{پنج اوربیتال (۳d)}$$

پس، سومین تراز اصلی انرژی که دارای سه تراز فرعی است، مجموعاً ۹ اوربیتال را شامل می‌شود. چون هر اوربیتال می‌تواند حداکثر به وسیله دو الکترون اشغال شود، بنابراین، این تراز اصلی حداکثر می‌تواند ۱۸ الکترون را در خود جای دهد.

۲-۸ نارسایی نظریه اتمی بوهر-سامرفلد

مدل کوآنتومی اتم که توسط بوهر پیشنهاد و توسط سامرفلد اصلاح و کامل شد، با در نظر گرفتن سه عدد کوآنتومی برای تعیین انرژی الکترون در اتم، اگرچه بسیاری از مسایل علمی روز در مورد اتم به ویژه، چگونگی پیدایش طیف نشری اتم هیدروژن و یونهای هیدروژن-مانند، سری چندگانه خطوط طیفی، ساختار ظریف خطوط طیفی و ... را توانسته بود به روشنی توجیه کند، ولی در برخی از زمینه‌ها نارسایی داشت که به چند نمونه از آنها اشاره می‌شود:

(۱) تأثیر میدان مغناطیسی ضعیف بر اتم هیدروژن، موجب ظهور پدیده‌ای بنام اثر زیمنان غیرنرمال* می‌شود که بر اساس مدل اتمی بوهر-سامرفلد قابل توجیه نیست.

* به بخش ۳۵-۱ کتاب شیمی معدنی، جلد دوم، تألیف دکتر رئیسی شبری - دکترس ملاردی، انتشارات دانشگاه تربیت معلم رجوع شود.

۲) این نظریه فقط در مورد سیستمهای تک الکترونی (اتم هیدروژن و یونهای هیدروژن - مانند) کاملاً صادق است ولی قادر به توجیه وضعیت طیف اتمهای چند الکترونی حتی اتم ساده‌ای مانند هلیوم که دو الکترون دارد، نمی‌باشد.

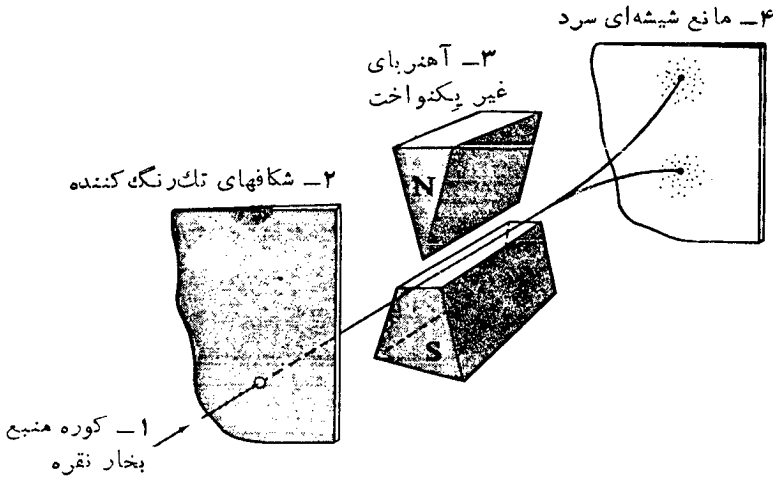
۳) منشاء تناوبی بودن خواص عناصر را بر اساس مدل اتمی بوهر نمی‌توان درک کرد
 ۴) بررسیهای دقیق‌تر که چندین سال پس از ارائه مدل اتمی بوهر - سامرفلد به عمل آمد، نشان داد که حتی با در نظر گرفتن سه عدد کوآنتومی، انرژی الکترون را به طور دقیق نمی‌توان مشخص کرد. زیرا مسئله ساختار ظریف طیف که به حرکت مداری الکترون به دور هسته اتم مربوط است و با در نظر گرفتن اعداد کوآنتومی l و m_l توسط سامرفلد توجیه شده بود، در حقیقت يك مسئله کاملاً حل شده‌ای نبود. زیرا مشاهدات تجربی نشان می‌داد که هر خط طیفی در ساختار ظریف خطوط طیفی را می‌توان در شرایط مناسب به دو خط طیفی فوق‌العاده نزدیک به یکدیگر تجزیه کرد. چنین وضعیتی بر اساس مدل اتمی بوهر - سامرفلد قابل پیش‌بینی نبوده است. زیرا با توجه به اینکه تبدیل يك خط طیفی به دو خط طیفی نزدیک به یکدیگر، بر تفکیک يك تراز انرژی معین به دو تراز انرژی نزدیک به هم دلالت دارد، پس باید عدد کوآنتومی دیگری در نظر گرفته شود که در مدل اتمی بوهر - سامرفلد این مسئله مورد توجه قرار نگرفته بود.

مسئله دوگانگی خطوط ظریف طیفی، بسا بررسیهای تجربی پژوهشگرانی چون اشترن^۱ و گِرلاخ^۲ کشف و به شناخت حرکت اسپینی الکترون توسط اولهنک^۳ و گوداسمیت^۴ منتهی شد. علت این دوگانگی با در نظر گرفتن عدد کوآنتومی دیگری بنام عدد کوآنتومی اسپینی کاملاً توضیح داده شد که به لحاظ اهمیت این موضوع، به بررسی آن می‌پردازیم.

آزمایش اشترن و گِرلاخ

اشترن و گِرلاخ در سال ۱۹۲۱ ضمن عبور پرتوی از بخار نقره (فلزی که اتمهای آن يك الکترون منفرد در لایه ظرفیت خود دارند) را مطابق شکل ۲-۱۵ از يك میدان مغناطیسی یکنواخت عبور دادند.

با توجه به اینکه اتمهای نقره موجود در بخار، حرکات نامنظمی داشته، میدان مغناطیسی نیز غیر یکنواخت است و در نتیجه، نیروهایی که در این میدان بر آنها وارد می‌شود با هم برابر نیستند، انتظار می‌رفت که اتمهای نقره به اندازه‌های متفاوتی انحراف حاصل کرده و پس از خروج از میدان، بروی مانع سرد، حول نقطه مرکزی O، تجمع حاصل کنند. به



شکل ۲-۱۵ طرحی برای دستگاه آزمایش اشترن-گرلاخ.

بیانی دیگر، فقط يك لکه مرکزی پراکنده را به وجود آورند. در صورتی که، برخلاف انتظار مشاهده شده بود که لکه مرکزی تشکیل نمی شود. بلکه به جای آن به فاصله مساوی از طرفین نقطه O، دو لکه، نشانه دو دسته شدن اتمهای نقره موجود در بخار، بر روی مانع به وجود می آید. همان طور که اشاره شد، چنین رویدادی برای مدل اتمی بوهر - سامرفلد قابل توجیه نیست.

توجیه نتایج آزمایش اشترن و گرلاخ - کشف حرکت اسپینی الکترون

در سال ۱۹۲۵، اولنک و گوداسمیت برای توجیه نتایج غیرمنتظره‌ای که از بررسیهای تجربی اشترن و گرلاخ به دست آمده بود، پیشنهاد کردند که الکترون، علاوه بر حرکت مداری خود به دور هسته اتم و داشتن ممان اندازه حرکت زاویه‌ای مداری و ممان مغناطیسی مربوطه (μ_L)، به دور محور خود نیز می چرخد (حرکت اسپینی) و در نتیجه دارای ممان اندازه حرکت اسپینی و ممان مغناطیسی جدیدی بنام ممان مغناطیسی اسپینی (μ_S) نیز خواهد بود. با توجه به اینکه چرخش الکترون به دور محور خود می تواند در دو جهت عکس یکدیگر صورت گیرد، پس برای بردار ممان اندازه حرکت اسپینی و ممان مغناطیسی حاصل می توان، دو جهت مخالف یکدیگر در نظر گرفت. از این رو، با توجه به تعداد فوق العاده زیاد اتمهای نقره موجود در بخار آن، می بایست قبول کرد که به طور آماری، نیمی از آنها دارای ممان مغناطیسی اسپینی در جهتی معین و نیم دیگر، ممان مغناطیسی اسپینی در خلاف آن، خواهند

داشت. از این رو، ضمن عبور از میدان مغناطیسی، این دو دسته اتم از یکدیگر جدا شده و هر دسته در یک طرف نقطه مرکزی بر روی مانع سرد رسوب می کنند. به این ترتیب اولتیک و گود اسمیت توانستند پایه‌ای نظری جهت توجیه نتایج تجربی به دست آمده توسط اشترن و گرلاخ، ارائه دهند. زیرا جمع برداری دونوع ممان مغناطیسی الکترونی که ضمن چرخش به دور هسته، در جهت حرکت عقر به ساعت به دور محور خود می چرخد با جمع برداری دونوع ممان مغناطیسی الکترونی که ضمن چرخش به دور هسته، در جهت عکس حرکت عقر به ساعت به دور محور خود می چرخد، برابر نیست. در نتیجه انرژی چنین دو الکترونی با یکدیگر تفاوت دارد. همین تفاوت سطح انرژی می تواند منشاء دوگانگی هر خط در ساختار ظریف خطوط طیفی شود. البته با توجه به اینکه این تفاوت انرژی بسیار ناچیز است، دوگانگی خطوط، فقط در طیف نماهای بسیار قوی که قدرت جدا کنندگی بالایی دارند، قابل تشخیص است.

عدد کوآنتومی اسپین

ممان اندازه حرکت الکترون در چرخش به دور محور خود (S) ، نیز مانند ممان اندازه حرکت آن در چرخش به دور هسته، کمیتی کوآنتومی و مضربی از واحد کوآنتومی است.

$$\frac{h}{2\pi}$$

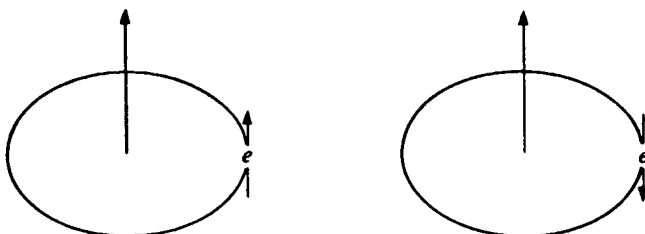
$$\vec{S} = m_s \frac{h}{2\pi} \quad (2-34)$$

m_s را عدد کوآنتومی اسپینی می نامند. با توجه به اینکه حرکت اسپینی در دو جهت مخالف یکدیگر امکان دارد، عدد کوآنتومی اسپینی الکترون باید دو عدد قرینه (یعنی $+m_s$ و $-m_s$) باشد. از طرفی چون الکترون، ذره‌ای از دسته فرمیونها* است که اسپین کسری $\frac{1}{2}$ دارند، عدد کوآنتومی اسپینی الکترون را باید برابر $+\frac{1}{2}$ و $-\frac{1}{2}$ در نظر گرفت. در

* Fermions

قابل توجه است که ذرات را از نظر اسپین به دو دسته کلی تقسیم می کنند، دسته‌ای را که اسپین آنها برابر صفر و یا یک عدد درست است، ذرات بوزون *Bosons* می نامند. زیرا، از مکانیک بوز - اینشتین پیروی می کنند (مانند فوتونها)، دسته دیگر را که اسپین کسری دارند، فرمیونها می نامند. زیرا از مکانیک فرمی - دیراک پیروی می کنند (مانند الکترونها).

شکل ۱۱-۲ جهت حرکت مداری و حرکت اسپینی الکترون در اتم هیدروژن نشان داده شده است.



شکل ۱۱-۲ نمایش جهت‌های حرکت اسپینی الکترون

توضیح

هرچند که نتایج تجربی با فرض حرکت اسپینی الکترون هماهنگی خوبی دارد، ولی قبول آن به عنوان یک واقعیت فیزیکی خالی از اشکال نیست. از این رو، دیراک^۱ در سال ۱۹۲۸، با توجه به اینکه در معادله موج الکترون که توسط شرودینگر ارائه شد، نسبت منظور نشده بود. این معادله را بر اساس نسبت، تنظیم کرد که در آن، اندازه حرکت زاویه‌ای اسپینی الکترون، خود بخود گنجانیده شد. بر اساس معادله دیراک، برای الکترون همان اندازه حرکت اسپینی و ممان مغناطیسی اسپینی به دست می‌آید که بر اساس نظریه اولنک و گود اسمیت می‌توان به دست آورد. به علاوه، چون بر اساس نظریه دیراک، خواص کوآنتومی الکترون مبتنی بر محاسبات ریاضی متکی بر مکانیک کوآنتومی است، آن اشکالاتی را که ممکن است در مفهوم فیزیکی حرکت الکترون به دور محور خود وجود داشته باشد، در بر ندارد.

* Dirac

فصل سوم

بررسی حرکت الکترون در اتم از دیدگاه مکانیک موجی اوربیتالهای اتمی

۱-۲ کلیات

همانطور که در بخش ۲-۲ اشاره شد، نظریه کوآنتومی بوهر-سامرلد، در مورد اتمهای چند الکترونی با عدم موفقیت روبرو شده بود. از این رو، لزوم ارائه نظریه کاملتری که بتواند وضعیت انرژی و حرکت الکترون در فضای اطراف هسته اتم را بهتر و دقیقتر، آشکار کند، توجه دانشمندان را به خود جلب کرده بود. برای دست یافتن به چنین هدفی، کوششهای بسیاری صورت گرفت، تا اینکه با توجه به خصلت دوگانگی موجی - ذره ای تابشهای الکترومغناطیسی، امکان تدوین نظریه تازه ای بنام مکانیک موجی در باره چگونگی حرکت و انرژی الکترون در اتم، فراهم آمد و تحولی شگرف در حل بسیاری از مسایل مربوط به ساختار الکترونی اتم و مولکول را موجب شد. اولین قدم در راه دستیابی به چنین توفیقی، توسط فیزیکدان معروف فرانسوی، لویی دو بروی در سال ۱۹۲۴ برداشته شد.

۲-۳ نظریه لویی دو بروی - امواج مادی

همانطور که در بخش ۱-۶ گفته شد، بر اساس نظریه کوآنتومی بودن تابشهای الکترومغناطیسی، انرژی هر فوتون از تابشهای نورانی را می توان از رابطه $E = hv$ به دست آورد که نشان می دهد مقدار انرژی فوتون هر تابشی به فرکانس آن تابش بستگی دارد. اما می دانیم که انرژی هر ذره، به جرم و سرعت حرکت آن نیز وابسته است. از این رو، با

در نظر گرفتن خصلت ذره‌ای تابشهای الکترومغناطیسی و براساس نظریه نسبیت اینشتین، می‌توان انرژی هر فوتون را از رابطه $E = mc^2$ نیز حساب کرد که در آن E ، m و c به ترتیب انرژی، جرم معادل آن و سرعت انتشار تابشهای الکترومغناطیسی است. پس در مورد هر فوتون می‌توان نوشت:

$$h\nu = mc^2 \quad (۱-۳)$$

و یا

$$\lambda = \frac{h}{mc}$$

که در آن mc اندازه حرکت فوتون است.

تمرین ۱-۳

براساس رابطه ۱-۳، جرم فوتون نور قرمز ($\lambda = ۷۵۰۰ \text{ \AA}$) را حساب کنید.

حل:

$$\begin{aligned} ۷۵۰۰ \text{ \AA} \times \frac{۱ \text{ cm}}{۱۰^8 \text{ \AA}} &= \frac{۶۶۲۶ \times ۱۰^{-۲۷} \text{ erg.s}}{m \times ۳ \times ۱۰^{10} \text{ cm.s}^{-1}} \\ &= \frac{۶۶۲۶ \times ۱۰^{-۲۷} (\text{g.cm}^2.\text{s}^{-2}).\text{s}}{m \times ۳ \times ۱۰^{10} \text{ cm.s}^{-1}} \\ m &= ۲۹۴۵ \times ۱۰^{-۲۳} \text{ g} \end{aligned}$$

لویی دو بروی، براساس رابطه ۱-۳، در سال ۱۹۲۴ پیشنهاد کرد که خصلت دوگانگی «موجی - ذره‌ای» نباید به تابشهای الکترومغناطیسی منحصر باشد، بلکه آن را می‌توان به ماده نیز نسبت داد. یعنی هر ذره متحرکی به جرم m که با سرعت v در حرکت است، حرکت آن با موجی همراه است که طول موج آن از رابطه ۲-۳ یعنی:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (۲-۳)$$

قابل محاسبه است. براساس همین پیشنهاد، طول موج ذره ماده‌ای را که برطبق این رابطه، به دست می‌آید، «طول موج دو بروی» نامیده‌اند.

قابل توجه است که اگرچه قبول خصلت دوگانگی «موجی - ذره‌ای» برای تابشهای

الکترومغناطیسی در آغاز، بسیار دشوار به نظر می‌آمد، ولی پذیرفتن چنین خصلتی برای ذره مادی به مراتب دشوارتر از آن بود. زیرا بررسی در مورد تابشهای الکترومغناطیسی و ذره نور تا اندازه‌ای به‌طور غیرمستقیم انجام پذیر بود. ولی هر نوع بررسی را در مورد ذره مادی به‌طور مستقیم می‌توان انجام داد و مثلاً دریافت‌کسه چنین ذره‌ای عملاً فاقد حرکت موجی است و یا به بیانی دیگر، موج آن محسوس نیست.

حال ممکن است این پرسش مطرح شود که اصولاً چرا موج دو بروی محسوس نیست؟ در پاسخ به این پرسش، باید توجه داشت که موج دو بروی در باره ذراتی است که جرم آنها نسبت به جرم ذره نور، فوق‌العاده بیشتر است. پس مخرج کسر در طرف دوم رابطه ۲-۳، عدد نسبتاً بزرگ است. حال آنکه صورت آن، یعنی ثابت پلانک عدد فوق‌العاده کوچکی است. از این رو، حاصل این کسر، یعنی طول موج دو بروی عدد بینهایت کوچکی است که قابل تشخیص و محسوس نیست. برای روشن شدن موضوع بهتر است مثالی بیاوریم. فرض می‌کنیم که گلوله‌ای به جرم ۵۰ گرم با سرعت ۲۰ متر در ثانیه حرکت می‌کند. اگر حرکت آن با موجی همراه باشد، با استفاده از رابطه ۲-۳، می‌توان نوشت:

$$\lambda = \frac{6.626 \times 10^{-27} \text{ erg}\cdot\text{s}}{50 \text{ g} \times 20 \times 100 \text{ cm/s}} = 6.626 \times 10^{-32} \text{ cm}$$

ملاحظه می‌شود که طول موج حرکت موجی چنین ذره مادی بی‌نهایت کوچک و نامحسوس است.

تمرین ۲-۳

طول موج دو بروی را در موارد زیر حساب کنید:

الف) توپ بیس بالی که با سرعت ۱۰ متر در ثانیه حرکت می‌کند ($m = 50 \text{ g}$),

ب) نوترون گرمایی در رآکتور اتمی ($t = 27^\circ \text{C}$ و $E_k = KT$),

ج) الکترون در میکروسکوپ الکترونی ($v = 10 \text{ km/s}$).

حل:

با استفاده از رابطه ۲-۳، می‌توان نوشت:

الف)

$$\lambda = \frac{6.626 \times 10^{-27} \text{ erg}\cdot\text{s}}{50 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ m}}{10 \text{ m/s} \times 10^2 \text{ cm}}$$

$$\begin{aligned}
 &= 1.3225 \times 10^{-21} \frac{\text{erg} \cdot \text{s}}{\text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}} = 1.3225 \times 10^{-21} \frac{\text{g} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{s}}{\text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}} \\
 &= 1.3225 \times 10^{-21} \text{cm} = 1.3225 \times 10^{-21} \text{cm} \times \frac{10^8 \text{Å}}{1 \text{cm}} \\
 &= 1.3225 \times 10^{-23} \text{Å}
 \end{aligned}$$

(ب)

$$1/2mv^2 = KT \Rightarrow mv^2 = 2KT$$

$$mv^2 = 2 \times 1.381 \times 10^{-16} \text{erg} \cdot \text{K}^{-1} (273 + 27) \text{K}$$

با ضرب طرفین رابطه در جرم نوترون ، داریم:

$$m^2 v^2 = 2 \times 1.381 \times 10^{-16} \text{erg} \times 300 \times 1.6749 \times 10^{-24} \text{g}$$

$$mv = 37725 \times 10^{-20} \text{erg}^{1/2} \cdot \text{g}^{1/2} = 37725 \times 10^{-20} \sqrt{\text{erg} \cdot \text{g}}$$

$$= 37725 \times 10^{-20} \text{g} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{6.626 \times 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{s}}{37725 \times 10^{-20} \text{g} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}} = 1.779 \times 10^{-8} \frac{\text{g} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{s}}{\text{g} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}}$$

$$= 1.779 \times 10^{-8} \text{cm} \times \frac{10^8 \text{Å}}{1 \text{cm}} = 1.779 \text{Å}$$

(ج)

$$\lambda = \frac{6.626 \times 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{s}}{9.1096 \times 10^{-28} \text{g}} \times \frac{1 \text{km}}{10 \text{km/s} \times 10^5 \text{cm}}$$

$$\lambda = 72774 \times 10^{-6} \text{cm} \times \frac{10^8 \text{Å}}{1 \text{cm}} = 72774 \text{Å}$$

از آنچه گفته شد ، نتیجه می شود که هر چه جرم ذره ای کمتر باشد ، طول موج دو بروی برای آن بزرگتر و حرکت موجی آن محسوستر می شود. بر همین اساس بود که پژوهشگران با توجه به اینکه پس از ذره نور (فوتون) الکترون کوچکتر بین ذره مادی شناخته شده بود ، به بررسی ماهیت حرکت الکترون پرداختند ، تا شاید بتوانند خصلت موجی بودن حرکت الکترون و محسوس بودن طول موج دو بروی را در مورد این ذره مادی فوق العاده سبک به اثبات برسانند .

اگر الکترون را در میدان الکتریکی به شدت ۱۰۰ ولت در نظر بگیریم ، انرژی

جنبشی آن (E_k) برابر ۱۰۰ الکترون ولت خواهد بود. چون هر الکترون ولت برابر 1.6×10^{-19} ارگ است، می توان نوشت:

$$E_k = 1e \times 100V = 100 \text{ eV}$$

$$1/2mv^2 = 100 \text{ eV} \times \frac{1.6 \times 10^{-19} \text{ erg}}{1 \text{ eV}} = 1.6 \times 10^{-17} \text{ erg}$$

$$m^2v^2 = 2 \times 1.6 \times 10^{-17} \text{ erg} \times 9.1 \times 10^{-31} \text{ g}$$

$$mv = 5.4 \times 10^{-19} \text{ g.cm.s}^{-1}$$

با استفاده از رابطه ۲-۳، داریم:

$$\lambda = \frac{6.626 \times 10^{-27} \text{ erg.s}}{5.4 \times 10^{-19} \text{ g.cm.s}^{-1}}$$

$$\lambda = 1.226 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$= 1.226 \times 10^{-8} \text{ cm} \times \frac{10^8 \text{ \AA}}{1 \text{ cm}} = 1.226 \text{ \AA}$$

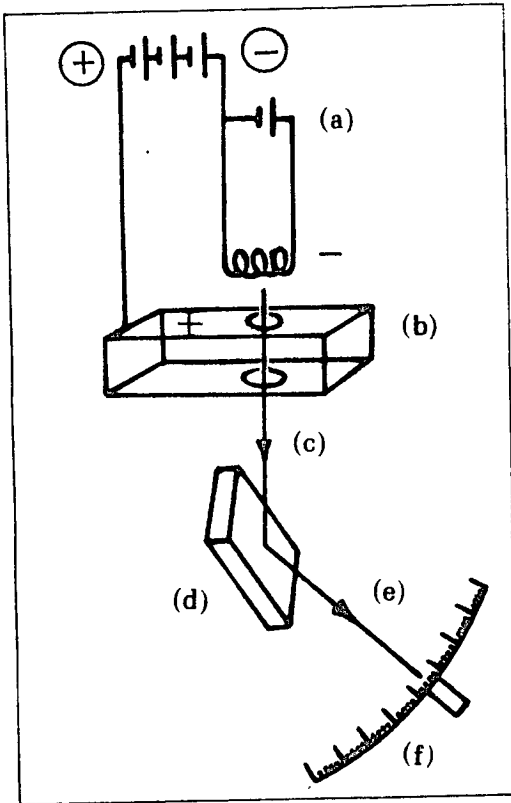
یعنی موج دوبروی برای الکترونی که انرژی جنبشی آن حدود ۱۰۰ الکترون ولت باشد، در حدود طول موج پرتوهای γ یا x (سخت*) و محسوس است. بر اساس این محاسبه می توان دریافت که حرکت الکترون خصلت موجی دارد. ولی برای قبول اینکه حرکت موجی الکترون يك واقعیت فیزیکی است، باید خواص امواج الکترومغناطیسی را داشته باشد. یعنی باید بتوان با پرتوهای الکترونی، آزمایشهایی نظیر شکست، تداخل و به ویژه پراش به وسیله بلورها را انجام داد.

دایسون^۱ و ڈزجر^۲ در سال ۱۹۲۷ برای اثبات خصلت موجی الکترون، به بررسی پراش پرتوهای الکترونی به وسیله بلور مناسبی، به روش پراگت^۳ پرداختند. با توجه به اینکه در آزمایش پرتوها به وسیله بلور، باید طول موج تابش و فاصله بین صفحات شبکه بلور به یکدیگر نزدیک باشند، در مورد پرتوهای که طول موج آنها حدود ۱۰۲ آنگستروم باشد،

۱) Davisson ۲) Germer ۳) Bragg

* پرتوهای x را که طول موج آنها کوتاهتر و به طول موج پرتوهای گاما نزدیک و در نتیجه انرژی و قدرت نفوذ آنها زیاد است، اصطلاحاً پرتوهای x سخت می نامند. پرتوهای x با طول موج بلند را که به پرتوهای فرابنفش نزدیکترند، پرتوهای x نرم می نامند.

بلور نیکل برای پراش آنها مناسب است. از این رو، آنها، مطابق شکل ۱-۳، الکترون آزاد شده از یک رشته تنگستن ملتهب را پس از عبور از يك میدان الكتریکی به شدت ۱۰۰ ولت، با زاویه مناسبی بر روی بلور نیکل تابانیدند و ظهور پدیده پراش را بر روی صفحه حساس مشاهده کردند. به این طریق خصالت موجی الکترون را به اثبات رسانیدند.



- (a) مولد
- (b) تگ رنگ کننده (مونوکروماتور)
- (c) پرتوهای الکترونی
- (d) بلور نیکل
- (e) پرتوهای پراش یافته
- (f) آشکارساز

شکل ۱-۳ طرح دستگاه آزمایش داویسون - ژرمر

باید توجه داشت که علاوه بر داویسون و ژرمر، گروه دیگری از پژوهشگران به سرپرستی تامسون نیز با عبور پرتوهای الکترونی از ورقدهای بسیار نازک طلا و مشاهده پدیده پراش، خصالت موجی الکترون را به اثبات رسانیدند*.

قابل توجه است که خصالت دوگانگی برای ذرات فوق العاده کوچک نظیر مولکول

* به بخش ۲-۳ کتاب شیمی معدنی جلد دوم تألیف دکتر شبری - دکتر ملاردی انتشارات دانشگاه ترتیب معلم رجوع شود.

بررسی حرکت الکترون... ۷۵

هیدروژن، هلیوم، پرتوهای آلفا، پروتون و نوترون نیز به اثبات رسیده است. در جدول ۱-۳، جرم و سرعت برخی از ذرات و طول موج دو بروی برای این ذرات گردآوری شده است.

جدول ۱-۳ طول موج دو بروی برای چند ذره مادی

ذره مادی	جرم (گرم)	سرعت (سانتیمتر بر ثانیه)	طول موج (آنگستروم)
مولکول هیدروژن در -73°C	3.34656×10^{-24}	2.74×10^5	۰.۸۲
هلیوم در 27°C	6.64432×10^{-24}	1.74×10^5	۰.۷۱
ذره آلفا در میدان ۱۰۰ ولتی	6.464253×10^{-24}	6.9×10^6	۰.۱۵
پروتون در میدان ۱۰۰ ولتی	1.6726×10^{-24}	1.74×10^7	۰.۰۳

ممکن است این پرسش مطرح شود که آیا امواج این ذرات مادی، از نظر مکانیک مشابه امواج حقیقی نظیر موج آب یا موج یک سیستم در حال نوسان است؟ البته پاسخ دادن به چنین پرسشی مشکل است. ممکن است که این تشابه فقط از نقطه نظر ریاضی وجود داشته باشد. اصولاً باید توجه داشت که آن مدل اتمی برمدلهای دیگر برتری دارد که با تعداد بیشتری از مشاهدات تجربی سازگاری داشته و به پرسشهای بیشتری در زمینه ساختار و خواص اتم پاسخ دهد. حال اگر چنین مدلی از نظر مفهوم فیزیکی نارسایی داشته باشد. باید یک مفهوم ریاضی منطقی و قابل قبول را جایگزین مفهوم فیزیکی آن کرد.

تفسیر ۳-۳

با قبول موجی بودن حرکت الکترون در اطراف هسته اتم، چگونه می توان مفهوم مسیر دایره ای برای حرکت الکترون به دور هسته را بر اساس نظریه اتمی بوهر توجیه کرد؟

حل :

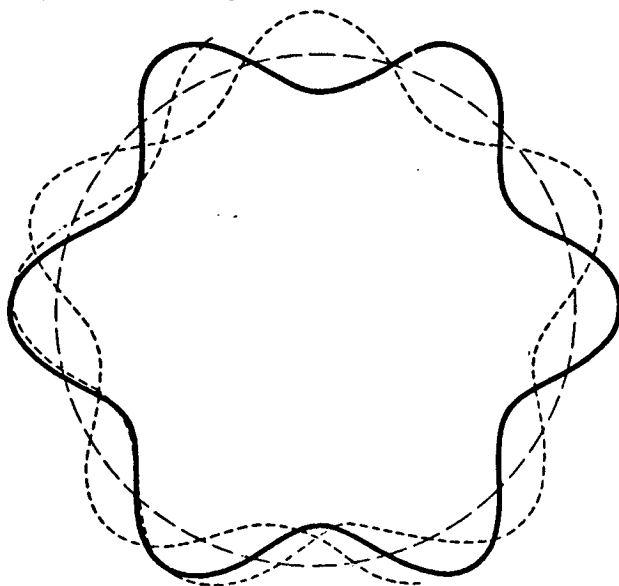
با توجه به رابطه ۳-۲ ، در مورد اندازه حرکت خطی الکترون داریم:

$$mv = \frac{h}{\lambda}$$

اگر به جای mv در این رابطه ، مقدار آن را از رابطه ۲-۱ منظور کنیم، خواهیم داشت:

$$\frac{nh}{2\pi r} = \frac{h}{\lambda} \Rightarrow n\lambda = 2\pi r$$

یعنی برای اینکه الکترون ضمن حرکت موجی خود به دور هسته اتم ، از مسیر دایره‌ای مجاز خارج نشود ، مطابق شکل زیر ، طول محیط مدار مجاز باید مضرب درستی از طول موج حرکت الکترون باشد که این خود ، تأییدی است بر نظریه اتمی بوهر که هر مسیر دایره‌ای دلخواهی در اطراف هسته ، نمی‌تواند برای حرکت الکترون به دور هسته مجاز باشد.



تمرین ۳-۴

طول موج حرکت الکترون در چرخش آن بر روی اولین مدار مجاز به دور هسته اتم هیدروژن را بر حسب آنگستروم حساب کنید.

حل :

چون در رابطه $n\lambda = 2\pi r$ ، عدد درست n همان شماره ترتیب مدارهای مجاز بوهر

و برای اولین مدار مجاز برابر ۱ است و شعاع این مدار مجاز در اتم هیدروژن برابر 0.529 \AA است، پس می‌توان نوشت:

$$\lambda = \frac{2\pi r}{n} = \frac{2 \times 3.1416 \times 0.529 \text{ \AA}}{1} = 3.32 \text{ \AA}$$

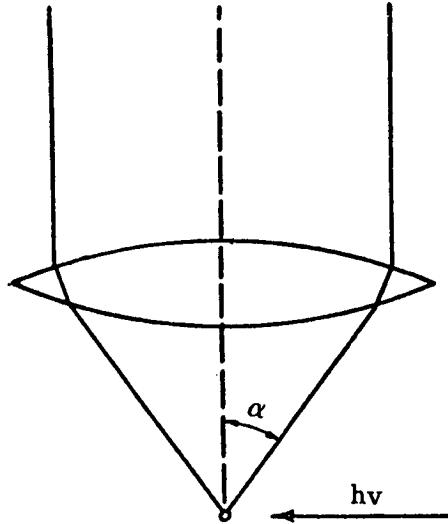
۳-۳ اصل عدم قطعیت

بر اساس قوانین مکانیک کلاسیک، هر گاه برای شیئی خصلت ذره‌ای قائل شویم، باید بتوانیم خواص ویژه ذره بودن مانند مکان و اندازه حرکت آن را اندازه بگیریم، زیرا با توجه به اینکه مسیر دقیق حرکت ذره، مشخص است، اگر مقدار سرعت حرکت آن را بدانیم، می‌توانیم، در هر لحظه، مکان دقیق آن را پیش‌بینی کنیم و یا چنانچه، مکان آن را در زمان معینی بدانیم، می‌توانیم سرعت و اندازه حرکت آن را به‌طور دقیق مشخص کنیم. بدیهی است که در مورد ذرات درشت ما کروسکوپی این کار کاملاً عملی است. اما آیا چنین پیش‌بینی و اندازه‌گیری‌های دقیق در مورد ذرات میکروسکوپی فوق‌العاده ریزی مانند الکترون نیز واقعیت دارد و عملی است؟ با تکیه بر شواهد تجربی می‌توان دریافت که پاسخ این پرسش منفی است. زیرا برای اندازه‌گیری مکان الکترون باید از میکروسکوپی قوی استفاده کرد. بررسی‌های تجربی نشان می‌دهد که میزان صحت اندازه‌گیری مکان الکترون به توان تفکیک میکروسکوب و مقدار خطا در این اندازه‌گیری به‌طول موج تابش مورد استفاده و زاویه دید، مطابق شکل ۳-۲ بستگی دارد و به‌طور تقریب می‌توان نوشت:

$$\Delta x = \frac{\lambda}{\sin \alpha} \quad (3-3)$$

از این رابطه می‌توان دریافت که هرچه طول موج تابش مورد استفاده کوتاه‌تر باشد، میزان خطا در اندازه‌گیری مکان الکترون کمتر است. بر همین اساس است که معمولاً در چنین میکروسکوپی از پرتوهای گاما (با طول موج حدود یکصد آنگستروم) استفاده می‌شود. ولی کاربرد چنین پرتوهایی که فوتون آنها انرژی زیادی دارد، مسئله تازه‌ای به‌وجود می‌آورد. زیرا وقتی فوتون به الکترون برخورد می‌کند، بر اساس اثر کاهیتون*، ضمن پراکنده شدن، مقداری از انرژی خود را به الکترون منتقل می‌کند و موجب می‌شود که اندازه حرکت الکترون به میزان معینی (Δmv) افزایش یابد. با توجه به اینکه میزان این تغییر به انرژی (و یا

* *Compton effect* ، به بخش ۱۶-۱ کتاب شیمی معدنی جلد دوم تألیف دکتر شبری - دکتر ملاردی انتشارات دانشگاه تربیت معلم رجوع شود.



شکل ۳-۲ نمایش زاویه دید در اندازه گیری مکان الکترون

طول موج فوتون) و زاویه α بر طبق رابطه زیر بستگی دارد:

$$\Delta mv = h \frac{\sin \alpha}{\lambda} \quad (۴-۳)$$

می توان دریافت که اگر چه کار برد پر توهای بی با طول موج کوتاه تر، خطای اندازه گیری در تعیین مکان الکترون را کاهش می دهد ولی در مقابل، باعث افزایش خطای اندازه گیری در تعیین اندازه حرکت الکترون، بر طبق رابطه ۳-۴، می شود. حال اگر حاصل ضرب این خطاها را در نظر بگیریم، رابطه تقریبی زیر به دست می آید که بر اساس آن می توان دریافت

$$\Delta x \cdot \Delta mv \simeq h \quad (۵-۳)$$

که اندازه گیری دقیق و همزمان مکان و سرعت (یا اندازه حرکت) ذرات میکروسکوپی فوق العاده ریزی مانند الکترون، غیر ممکن است. زیرا مثلاً هر چه در اندازه گیری مکان الکترون دقت به عمل آید، به همان اندازه در اندازه گیری اندازه حرکت آن خطای بیشتری روی خواهد داد. این واقعیت که اولین بار توسط هایزنبرگ^۱ در سال ۱۹۲۷ کشف شد، بنام اصل عدم قطعیت هایزنبرگ شهرت یافته است.

۱) Heisenberg

برای روشن شدن موضوع به حل تمرینی می پردازیم:

تمرین ۳-۵

اگر بتوان سرعت الکترون در حالت پایه اتم هیدروژن را برابر ۴۳۶۸×۱۰^۸ سانتیمتر بر ثانیه به دست آورد. مقدار خطا در اندازه گیری مکان الکترون را در شرایط آزمایش حساب کنید.

حل:

باتوجه به اینکه سرعت الکترون بر اساس نظریه اتمی بوهر در حالت پایه اتم هیدروژن برابر ۲۱۸۴×۱۰^۸ سانتیمتر بر ثانیه است می توان نوشت:

$$\Delta v = (۴۳۶۸ \times ۱۰^۸ - ۲۱۸۴ \times ۱۰^۸) \text{cm/s} = ۲۱۸۴ \times ۱۰^۸ \text{cm/s}$$

$$\Delta mv = ۹.۱۰۹۶ \times ۱۰^{-۲۸} \text{g} \times ۲۱۸۴ \times ۱۰^۸ \text{cm/s}$$

$$= ۱۹۹۰ \times ۱۰^{-۲۰} \text{g.cm.s}^{-۱}$$

با استفاده از رابطه ۳-۵، داریم:

$$\Delta x \times ۱۹۹۰ \times ۱۰^{-۲۰} \text{g.cm/s} = ۶۶۲۶ \times ۱۰^{-۲۷} \text{erg.s}$$

$$\Delta x = ۳۳۳۰ \times ۱۰^{-۸} \frac{\text{erg.s}}{\text{g.cm/s}} = ۳۳۳۰ \times ۱۰^{-۸} \text{cm}$$

$$= ۳۳۳۰ \times ۱۰^{-۸} \text{cm} \times \frac{۱۰^۸ \text{ \AA}}{۱ \text{ cm}} = ۳۳۳۰ \text{ \AA}$$

یعنی مقدار خطا در اندازه گیری مکان الکترون در اطراف هسته اتم هیدروژن حدود شش برابر شعاع اتم هیدروژن (۵۲۹ پیکومتر) به دست می آید که به هیچ وجه قابل قبول نیست. این به آن معنی است که امکان اندازه گیری سرعت الکترون حتی با خطای حدود صد درصد، نیز امکان پذیر نیست و چنانچه بخواهیم به فاصله واقعی الکترون تا هسته، دست یابیم، خطای اندازه گیری سرعت ممکن است به چندین صد (یا چندین هزار) درصد برسد.

۳-۴ اصل عدم قطعیت هایزنبرگ در مورد زمان و انرژی الکترون

با توجه به رابطه انرژی جنبشی الکترون می توان نوشت:

$$E = 1/2mv^2$$

$$2E = mv^2$$

$$\Delta E = v\Delta mv$$

چون داریم :

$$v = \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

پس می توان نوشت:

$$\Delta E = \frac{\Delta x \cdot \Delta mv}{\Delta t}$$

و یا :

$$\Delta E \cdot \Delta t = \Delta x \cdot \Delta mv$$

و با توجه به رابطه ۳-۵ ، نتیجه می شود که:

$$\Delta E \cdot \Delta t = h \quad (۳-۶)$$

بر اساس این رابطه می توان نتایج بسیار مهمی به شرح زیر، به دست آورد:

- (۱) با توجه به اینکه مقدار Δt برابر $\frac{h}{\Delta E}$ است ، می توان دریافت که الکترون می تواند مدت بسیار طولانی بر روی ترازى که در حالت عادى اتم، بر روی آن قرار دارد (حالت پایه) باقى بماند. زیرا در این حالت $\Delta E = 0$ و Δt برابر بینهایت است.
- (۲) هرگاه اتم بر اثر جذب انرژی به حالت برانگیخته درآید و الکترون از حالت پایه به تراز بالاتری ارتقاء یابد، در این صورت مقدار $\Delta E \neq 0$ خواهد بود. در نتیجه مقدار $\frac{h}{\Delta E}$ ، عدد فوق العاده کوچکی حدود 10^{-27} ثانیه می شود که همان زمان ماندن الکترون بر روی تراز برانگیخته است. بر همین اساس است که در اتم برانگیخته ، الکترون به محض ارتقاء به تراز بالاتر، به تراز پایین تر و یا حالت پایه برمی گردد و انرژی فوتون جذب شده را ، دوباره به صورت تابش الکترومغناطیسی منتشر می کند.
- (۳) هرچه الکترون در اتم برانگیخته، از حالت پایه به تراز بالاتری ارتقا یابد ، چون مقدار ΔE بیشتر خواهد شد، زمان بازگشت آن به تراز پایین تر، کوتاهتر خواهد بود.
- (۴) با توجه به رابطه $\Delta E = h \Delta v$ ، می توان پی برد که هرچه مقدار ΔE بیشتر

باشد، مقدار Δl نیز بزرگتر خواهد بود، در نتیجه امکان تابش طول موجهای نزدیک بهم بیشتری برای اتم به وجود می آید. از این رو، تعداد خطوط طیفی بیشتری به وجود می آید و یا پهنای نوار طیفی بیشتر می شود.

بر اساس اصل عدم قطعیت، دیگر مدلهای کلاسیک اتم، یعنی در نظر گرفتن مسیریهای خطی کاملاً مشخص دایره ای یا بیضی شکل برای حرکت الکترون مفهومی نخواهد داشت. زیرا با واقعیتهای تجربی سازگاری ندارد. از این رو، به جای اینکه الکترون را در مکان مشخصی از فضای اطراف هسته در نظر بگیریم که با سرعت معینی حرکت می کند، باید فقط احتمال وجود الکترون در آن نقطه را مدنظر قرار دهیم، یعنی اگر مکان الکترون در فضای اطراف هسته مشخص باشد، فقط می توان مقدار احتمالی اندازه حرکت آن را حدس زد. چنانچه در یک لحظه، اندازه حرکت الکترون مشخص باشد، نباید انتظار داشته باشیم که به طور همزمان مکان دقیق آن را بتوان مشخص کرد. با توجه به اینکه مدلهای کاملاً مشخص اتمی در مفهوم کلاسیک، با همه مشاهدات تجربی ما در مورد اتم هماهنگی ندارند، باید خصلت موجی بودن حرکت الکترون و جنبه احتمالی بودن مشاهدات خود در مورد وضعیت الکترون را مورد توجه قرار دهیم. با بیانی دیگر، الکترون را از دیدگاه مکانیک جدیدی بنام مکانیک موجی مورد بررسی قرار دهیم. ولی قبل از وارد شدن در این بحث، یادآوری مطالبی، جهت آشنایی بیشتر با حرکت موجی ضروری به نظر می رسد. زیرا اگرچه، تصور حرکت موجی الکترون به سادگی امواج صوتی و یا امواج تار مرتعش نیست، ولی برای درک بهتر مفاهیم مربوط به مکانیک موجی درباره الکترون و شناخت ساختار الکترونی اتم، می تواند مفید باشد.

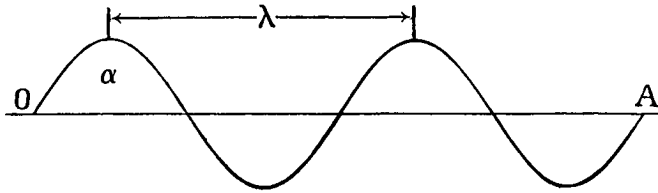
۳-۵ معادله انتشار موج پیش رونده

معادله حرکت یک نوسانگر هماهنگ را می توان به صورت زیر نشان داد:

$$\varphi = a \sin \omega t \quad (۳-۷)$$

φ فاصله نوسانگر از حالت تعادل در هر لحظه را بعد، مقدار ثابت a را بعد ماکسیمم و ω را سرعت زاویه ای یا تپش آن می نامند. برای به دست آوردن معادله انتشار موج پیش رونده در بعد معینی، مثلاً در راستای OA ، بر طبق شکل ۳-۳، کافی است که معادله ۳-۷ را که در حقیقت معادله حرکت موجی در مبدأ مختصات است، برای زمانی که موج به نقطه ای دور از مبدأ، مانند نقطه A می رسد، بنویسیم:

اگر سرعت انتشار موج را برابر v و فاصله نقطه A از مبدأ را برابر OX در نظر



شکل ۳-۳ نمایش انتشار موج پیش‌رونده در راستای OA

بگیریم، موج پس از زمان $t' = \frac{x}{v}$ به نقطه A می‌رسد. به بیانی دیگر، نقطه A نسبت به مبدأ به اندازه t' ثانیه تأخیر فاز دارد. از این رو، برای نقطه A می‌توان نوشت:

$$\begin{aligned} \varphi &= a \sin \omega (t - t') = a \sin \frac{2\pi}{T} \left(t - \frac{x}{v} \right) \\ &= a \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x}{vT} \right) \end{aligned}$$

T زمان تناوب است. چون بین فرکانس (ν) و زمان تناوب رابطه $\nu = \frac{1}{T}$ و بین سرعت انتشار موج، زمان تناوب و طول موج رابطه $\nu T = \lambda$ برقرار است، داریم

$$\varphi_x = a \sin 2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right) \quad (۸-۳)$$

این رابطه که یک تابع ساده سینوسی است، «معادله انتشار موج پیش‌رونده» در یک بعد فضا، نامیده می‌شود

۳-۶ معادله انتشار موج در سه بعد فضا

این نوع معادله، در واقع، یک معادله دیفرانسیلی درجه دوم است که جوابهای قابل قبول آن به صورت توابع سینوسی ساده (نظیر معادله ۸-۳) می‌باشند. از این رو، برای به دست آوردن آن، ابتدا باید از معادله ۸-۳، هم نسبت به زمان و هم نسبت به فاصله از مبدأ، در

يك بعد، مشتق دوم گرفت:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = 2\pi \nu a \cos 2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right) \quad (9-3)$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = -4\pi^2 \nu^2 a \sin 2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right) = -4\pi^2 \nu^2 \varphi \quad (10-3)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{2\pi}{\lambda} a \cos 2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right) \quad (11-3)$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} a \sin 2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right) = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \varphi \quad (12-3)$$

و یا:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} - \frac{1}{\lambda^2 \nu^2} \cdot \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = 0 \quad (13-3)$$

معادله ۱۳-۳، در مورد انتشار موج در سه بعد فضا به صورت زیر نوشته می شود:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} - \frac{1}{\lambda^2 \nu^2} \cdot \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = 0 \quad (14-3)$$

معمولاً به منظور سادگی، سه جمله اول این معادله را که فقط به مختصات مکانی ذره در فضا مربوط است، با علامت $\nabla^2 \varphi$ نشان می دهند و به صورت زیر خلاصه می کنند:

$$\nabla^2 \varphi - \frac{1}{\lambda^2 \nu^2} \cdot \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = 0 \quad (15-3)$$

این معادله را که به سه بعد مکانی و يك بعد زمانی بستگی دارد، معادله انتشار موج در فضا می نامند. که بیشتر در مورد تابشهای الکترومغناطیسی اهمیت و کاربرد دارد. ولی در مواردی که مسائل مربوط به انرژی سیستم الکترون-هسته مطرح است و موضوع انتشار موج مورد توجه نیست، بلکه در واقع، وضعیت موج ایستاده مورد نظر می باشد، بهتر است که بعد

زمانی، از معادله ۱۵-۳ حذف شود. برای این منظور، اگر مقدار $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2}$ را (از رابطه ۱۵-۳) در معادله انتشار موج قرار دهیم، معادله جدیدی که فقط به سه بعد مکانی بستگی دارد به

* علامت ∇ ، نابل (Nabla) خوانده می شود و ∇^2 اپراتور (یا عملگر) لاپلاسی *Laplacian-Operator* نامیده می شود.

دست می‌آید که اصطلاحاً معادله دامنه موج یا معادله موج نامیده می‌شود:

$$\nabla^2 \varphi_{(x,y,z)} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \varphi_{(x,y,z)} = 0 \quad (3-16)$$

۳-۷ معادله موج الکترون

با توجه به اینکه درک مفهوم فیزیکی حرکت موجی ذره مادی به آسانی درک مفهوم حرکت‌های موجی معمولی آب، طناب، تارهای مرتعش... نیست، تعبیر درستی از چگونگی حرکت موجی ذره‌ای مانند الکترون کار مشکلی است. قبل از اینکه هر گونه توجیهی در مورد تابع موج الکترون ارائه شود مکانیک موجی در مورد الکترون توفیقی حاصل کند، اولین بار اروین شرودینگر در سال ۱۹۲۱ پیشنهاد کرد که تابع موج الکترون مفهومی منحصرأ ریاضی دارد و برای درک آن به توجیه و تعبیر مفهوم فیزیکی، نیازی نیست. بر این اساس، به منظور قائل شدن تفاوتی بین توابع موج معمولی و تابع موج الکترون، برای تابع موج الکترون نشانه Ψ^* را در نظر گرفت که معرف موقعیت و انرژی الکترون در فضای اطراف هسته اتم است. سپس با تنظیم معادله موج الکترون و حل آن در مورد اتم هیدروژن و به دست آوردن پاسخهایی که با بسیاری از مشاهدات و نتایج تجربی سازگاری داشت، موجبات پذیرش نظریه مکانیک موجی و تعمیم و توسعه کاربرد آن در حل مسائل مربوط به ساختار الکترونی اتمها و مولکولها و پیوندهای شیمیایی را فراهم آورد.

برای به دست آوردن معادله موج الکترون که از این پس معادله شرودینگر نامیده می‌شود، کافی است که طول موج حرکت الکترون را با استفاده از رابطه انرژی کل الکترون در اتم حساب کرده و در رابطه ۳-۱۵ قرار دهیم. برای این منظور، به ترتیب زیر عمل می‌شود:

$$E = V + \frac{1}{2} mv^2 \quad (\text{انرژی پتانسیل}) \quad \text{انرژی کل الکترون}$$

و یا:

$$m^2 v^2 = 2m(E - V)$$

با توجه به رابطه ۳-۲ می‌توان نوشت:

* علامت Ψ ، سای (Psi) خوانده می‌شود.

$$\lambda^2 = \frac{h^2}{2m(E-V)}$$

با قرار دادن مقدار λ^2 در رابطه ۳-۱۶، خواهیم داشت:

$$\nabla^2 \Psi_{(x,y,z)} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E-V) \Psi_{(x,y,z)} = 0 \quad (17-3)$$

قابل توجه است که اگر چه معادله شرودینگر در مورد حرکت موجی تمام ذرات مادی، اعتبار دارد، ولی حل آن فقط در مورد اتم هیدروژن و تا حدی یونهای هیدروژن-مانند نسبتاً ساده و عملی است. بدیهی است که در مورد یونهای هیدروژن-مانند باید بار هسته آنها در معادله ۳-۱۷ (در صورت کسر) منظور شود و نیز برای دقت بیشتر، به جای جرم الکترون در معادله ۳-۱۷، باید جرم کاهش یافته سیستم را وارد کرد.

۳-۸ صورت هامیلتونی معادله شرودینگر

اگر معادله ۳-۱۷، را بر اساس واحد اتمی طول یعنی ($a_0 = 1$) تنظیم کنیم، به صورت زیر درمی آید:

$$\nabla^2 \Psi_{(x,y,z)} + 2(E-V) \Psi_{(x,y,z)} = 0 \quad (18-3)$$

که می توان آن را به صورت زیر نوشت:

$$(V - \frac{1}{2} \nabla^2) \Psi_{(x,y,z)} = E \Psi_{(x,y,z)} \quad (19-3)$$

عبارت $V - \frac{1}{2} \nabla^2$ که معرف یک سری عملیات ریاضی (یعنی گرفتن مشتق دوم از تابع موج نسبت به سه بعد فضا و ضرب آن در $-\frac{1}{2}$ و افزودن انرژی پتانسیل سیستم به آن) است، اصطلاحاً عملگر هامیلتونی نامیده شده و با علامت H نشان داده می شود. با توجه به این توضیحات می توان نوشت:

$$H \Psi_{(x,y,z)} = E \Psi_{(x,y,z)} \quad (20-3)$$

* به بخش ۲-۲، محاسبه طول شعاع مدارهای مجاز در اتم هیدروژن، رجوع شود.

۳-۹ احتمال در مکانیک موجی

بودن مفهوم احتمال را که از اصل عدم قطعیت هایزبرگ نتیجه می شود، برای توصیف تابع موج به کار برد. به عقیده وی، تابع موج يك ذره مادی نظیر الکترون، يك تابع دامنه در مفهومی که برای امواج معمولی به کار می رود، نیست. بلکه در واقع معیاری از میزان احتمال يك رویداد مکانیکی است که هر چه دامنه آن وسیعتر باشد، احتمال آن رویداد بیشتر است و هر چه دامنه آن محدودتر باشد به همان نسبت میزان احتمال آن رویداد کمتر است. چنین تصویری بادر نظر گرفتن خصصت کوآنتومی در مورد تابشهای الکترومغناطیسی صادق است. زیرا شدت تابش (I) هر منبع یعنی تعداد فوتو نهایی که در واحد زمان از واحد سطح آن منتشر می شود با دانسیته فوتو نهایی منتشر شده، یعنی به تعداد فوتونها در واحد حجم بستگی دارد. به بیانی دیگر مجذور دامنه موج در هر نقطه، میزان احتمال وجود فوتونها را در حجم معینی در آن نقطه مشخص می کند. شدت تابش الکترومغناطیسی، خود با مجذور دامنه نوسان بردار الکتریکی آن متناسب است*. از این رو، می توان دریافت که بین مجذور دامنه حرکت موجی فوتون و دانسیته فوتون، ارتباط نزدیکی وجود دارد. در واقع، دانسیته فوتون را می توان دانسیته احتمال محسوب داشت. از نظر تجربی، وقتی از پراش پرتوهای نور به وسیله يك شیار باریک عکسبرداری شود، بر روی فیلم عکاسی پس از ظاهر کردن، مناطق تاریک و روشنی مشاهده می شود که مناطق تاریک، احتمال تابش فوتو نهایی بیشتر و مناطق روشن احتمال تابش فوتو نهایی کمتری را بر سطح فیلم نشان می دهد. یعنی اطلاعات ما درباره موقعیت فوتون، فقط در حد احتمال است:

با توجه به اینکه بر اساس تجربه، بین پراش پرتوهای نور و پرتوهای الکترونی تشابهی وجود دارد، انتظار می رود توجیهی که بر اساس نظریه کوآنتومی در مورد فوتون قابل قبول به نظر می آید، در مورد الکترون نیز صادق باشد. از این رو، می توان نتیجه گرفت که مجذور دامنه موج الکترون در فاصله معینی از هسته، با احتمال وجود الکترون در حجم معینی در اطراف هسته که به آن فاصله بستگی دارد، متناسب است.

چون تابع موج الکترون (Ψ) مقداری موهومی (انگاری) است، بنا بر این Ψ^* نیز مقداری موهومی خواهد بود. از این رو، معمولاً مجذور دامنه موج الکترون را برابر $\Psi^*\Psi$ در نظر می گیرند (Ψ^* مزدوج مختلط Ψ است)، زیرا این حاصل ضرب، همواره

1) Born

* $I = \frac{c}{4\pi} E^2$ (c سرعت نور و E دامنه نوسان بردار الکتریکی آن است).

مقداری حقیقی می باشد. از این نظر می توان نوشت:

$$\frac{dp}{dv} = \Psi\Psi^* \quad (۲۱-۳)$$

(دانشینه احتمال)

و یا:

$$d_p = \Psi\Psi^* dv \quad (\text{احتمال در حجم معین})$$

و از آنجا داریم:

$$P = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi\Psi^* dv \quad (۲۲-۳)$$

(احتمال در کل حجم)

چون احتمال وجود الکترون در کل حجم فضای اطراف هسته به یقین نزدیک است و برابر واحد در نظر گرفته می شود. می توان نوشت (برای ساده تر نشان دادن از نوشتن حد انتگرال-گیری صرف نظر می شود):

$$P = \int \Psi\Psi^* dv = 1 \quad (۲۳-۳)$$

تابع موج نرمال شده

اگر رابطه ۲۳-۳ در مورد یک تابع موج الکترون صادق باشد، آن تابع موج را نرمال شده می نامند. در بسیاری از موارد تابع موج الکترون، چنین وضعیتی را ندارد ولی می توان عدد ثابتی مثل A را چنان انتخاب کرد که حاصل ضرب آن در تابع موج الکترون یعنی $A\Psi$ که یکی دیگر از جوابهای معادله موج است، تابعی نرمال شده باشد. در این صورت می توان نوشت:

$$P = \int A\Psi A\Psi^* dv = 1$$

و یا:

$$P = A^2 \int \Psi\Psi^* dv = 1 \quad (۲۴-۳)$$

A ثابت نرمال شده نامیده می شود که مقدار آن از رابطه ۲۴-۳ قابل محاسبه است.

توابع متعامد

اگر در مورد دو تابع موج، مانند Ψ_1 و Ψ_2 که هر کدام تابعی نرمال شده اند،

داشته باشیم:

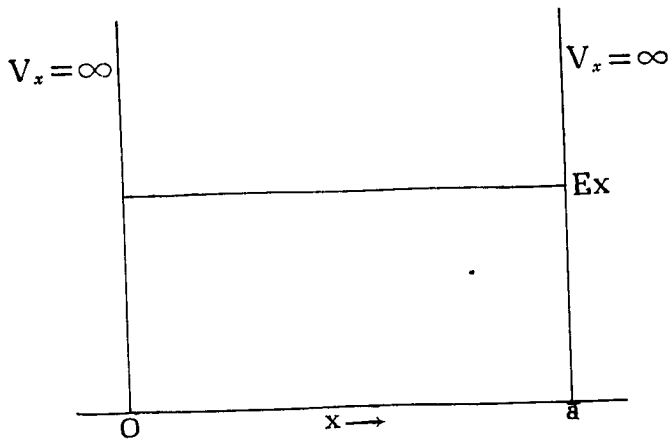
$$\int \Psi_1 \Psi_2 dv = 0 \text{ ویا } \int \Psi_2 \Psi_1 dv = 0 \quad (۲۵-۳)$$

این دو تابع را نسبت به یکدیگر متعامد می‌نامند.

۳-۱۰ موج ذره در جعبه

با توجه به اینکه الکترون در قید جاذبه هسته اتم است و حرکت آن در فضای اطراف هسته، به حرکت ذره‌ای در داخل یک جعبه شباهت دارد. از این رو، طرح مسئله موج ذره در جعبه و ویژه گیهای آن اهمیت زیادی به عنوان کاربرد مکانیک موجی دارد. به علاوه حل معادله موج الکترون بسیار مشکل است و برای سهولت باید از حل معادله موج ذره مادی دیگری که وضعیت مشابهی با الکترون دارد کمک گرفت. یکی از ساده ترین و مهمترین این موارد، موج ذره محبوس در یک جعبه است.

با توجه به اینکه ذره در داخل جعبه می‌تواند آزادانه حرکت کند ولی در جدار داخلی جعبه حرکتی ندارد، می‌توان پتانسیل ذره را در داخل جعبه برابر صفر و در جدار داخلی جعبه برابر بینهایت در نظر گرفت. برای سادگی، ابتدا حرکت ذره را در یک بعد جعبه، یعنی در بعد xx' مطابق شکل ۳-۴ در نظر می‌گیریم:



شکل ۳-۴ ذره‌ای با انرژی E در یک جعبه

برای چنین ذره‌ای، معادله موج (معادله ۳-۱۷) به صورت زیر درمی‌آید:

$$\frac{d^2\Psi_{(x)}}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} E\Psi_{(x)} = 0 \quad (۲۶-۳)$$

اگر مقدار کسر $\frac{8\pi^2mE}{h^2}$ را که برای هر ذره مقدار ثابتی است با α^2 نشان دهیم، می‌توان نوشت:

$$\frac{d^2\Psi_{(x)}}{dx^2} + \alpha^2\Psi_{(x)} = 0 \quad (۲۷-۳)$$

جوابهای کلی این معادله دیفرانسیلی درجه دوم، يك تابع مثلثاتی به صورت زیر است:

$$\Psi_{(x)} = A \sin \alpha x + B \cos \alpha x \quad (۲۸-۳)$$

زیرا، اگر از این تابع دوبار نسبت به x دیفرانسیل بگیریم. معادله فوق به دست می‌آید. با توجه به اینکه تابع ذره باید شرایط محدودکننده زیر را داشته باشد، یعنی؛
 (۱) مقدار آن معین باشد تا بتوان بر اساس آن احتمال یافتن ذره در هر نقطه را پیش-بینی کرد.

(۲) تابعی تک مقدار باشد تا در هر نقطه فقط يك مقدار برای احتمال یافتن ذره را نشان دهد.

(۳) تابعی پیوسته باشد.

(۴) تابعی نرمال شده باشد تا احتمال یافتن ذره در کل فضای درون جعبه برابر واحد باشد و نیز با توجه به اینکه چنین ذره‌ای در حرکت خود در داخل جعبه محدودیتهایی دارد، مثلاً هیچ‌گاه نمی‌تواند از جعبه خارج شود، یعنی دامنه موج آن در راستای x ضمن برخورد به جدار دیواره جعبه برابر صفر ($\Psi_{(x)} = 0$) است. در مورد نقطه $x = 0$ ، می‌توان نوشت:

$$0 = A \sin \alpha \cdot 0 + B \cos \alpha \cdot 0$$

در نتیجه $B = 0$ خواهد بود.

یعنی با توجه به شرایط مرزی که برای این ذره وجود دارد، مقدار ثابت B برابر صفر است و معادله ۲۸-۳ به صورت زیر درمی‌آید:

$$\Psi_{(x)} = A \sin \alpha x \quad (۲۹-۳)$$

همچنین در مورد دیواره مقابل جعبه، یعنی به ازای $x = a$ نیز داریم:

$$*0 = A \sin \alpha a$$

چون ضریب A نمی‌تواند برابر صفر باشد، پس $\sin \alpha a = 0$ است و چون می‌توان نوشت:
 $\sin \alpha a = \sin n\pi$ (n عدد درستی برابر ۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ... است)، نتیجه می‌شود که:

$$\alpha = \frac{n\pi}{a} \Rightarrow E_{(x)} = n^2 \frac{h^2}{8ma^2} \quad (3-30)$$

بر اساس این رابطه، می‌توان به نتایج بسیار مهم زیر دست یافت:

(۱) چون n عدد درستی است، برخلاف پیش‌بینی مکانیک کلاسیک نیوتونی که احتمال یافتن ذره را در تمام فضای داخل جعبه برابر و تغییرات انرژی جنبشی آن را پیوسته می‌انگارد، انرژی ذره نمی‌تواند به‌طور پیوسته تغییر کند، بلکه هر نوع تغییری در آن به‌طور انحصالی یا کوآنتومی صورت می‌گیرد. یعنی بر اساس مکانیک موجی، به‌روشی ساده‌تر از آنچه که پلانک (در مورد کوآنتومی بودن انرژی تابشهای الکترومغناطیسی در سال ۱۹۰۵) و باوهر (در مورد کوآنتومی بودن انرژی الکترون در اتم هیدروژن در سال ۱۹۱۳) ارائه داده بودند، می‌توان خصلت کوآنتومی بودن انرژی ذرات مادی را توجیه کرد. مطابق شکل ۳-۵، به‌ازای مقادیر مختلف n که ذره دارای کوآنتومهای معینی از انرژی است (مقادیر خاص انرژی)، با طول موجهای معینی (مقادیر خاص طول موج) طول جعبه را طی می‌کند. به‌طوری که طول جعبه، همواره مضرب درستی از نصف طول موج حرکت ذره خواهد بود $\left(a = n \frac{\lambda}{2}\right)$. از این رو، احتمال یافتن الکترون در هر نقطه از فضای داخل جعبه، با فاصله آن

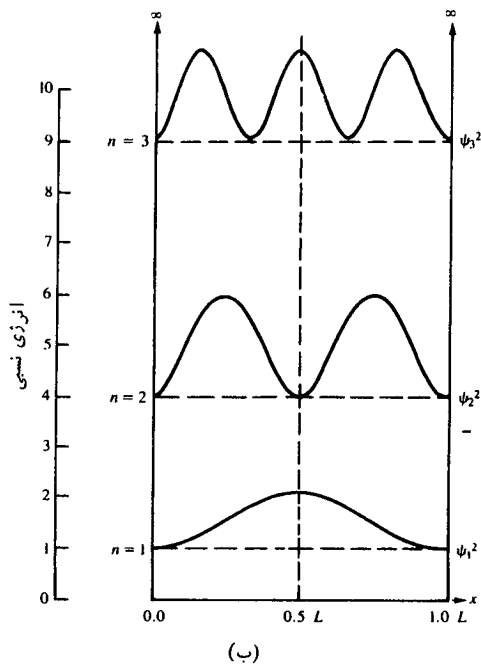
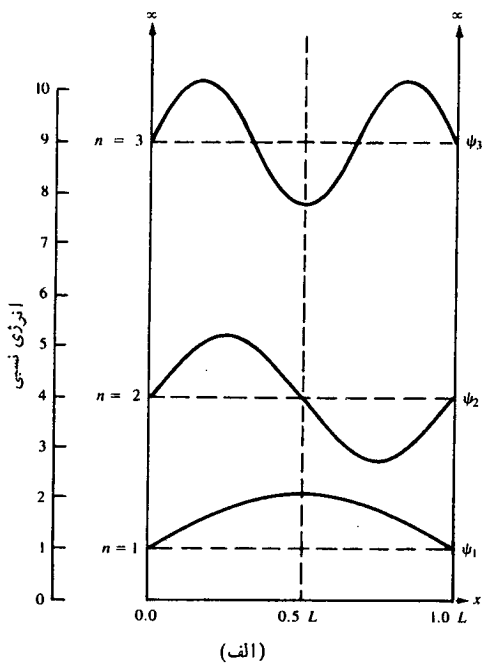
از کناره‌های جعبه (یعنی به x) بستگی دارد. بدیهی است که با افزایش حجم جعبه و کوچکتر شدن عدد کوآنتومی n ، تفاوت سطوح انرژی ذره را می‌توان تا حدی کاهش داد که بتوان تقریباً تغییرات انرژی ذره را پیوسته تصور کرد.

(۲) هر چه حجم ذره بیشتر و در نتیجه a بزرگتر باشد، مقدار E (انرژی جنبشی ذره) کمتر خواهد بود. این همان نتیجه‌ای است که بوهر بر اساس مدل اتمی خود در مورد اتم هیدروژن به آن دست یافت. یعنی الکترون هر چه از حالت پایه به‌تراز دورتر از هسته ارتقا

* با توجه به اینکه A ثابت نرمال شدن تابع موج است و احتمال یافتن الکترون در کل حجم جعبه برابر واحد است، با استفاده از رابطه ۳-۲۴ می‌توان مقدار A را حساب کرد که برابر

$$\sqrt{\frac{2}{a}}$$

به دست می‌آید.



شکل ۳-۵ (الف) نمودارهای تابع موج ذره درجه، (ب) نمودارهای تابع احتمال یافتن ذره در نقاط مختلف طول جعبه (مقدار انرژی به x بستگی ندارد و با خط چین برای هر مقدار n داده شده است)

یابد، انرژی جنبشی آن کمتر خواهد شد.

(۳) هرچه حجم ذره کمتر باشد، پایداری سیستم کاهش می‌یابد. بر همین اساس است که در مورد گونه‌های شیمیایی* که پیوند دوگانه دارند، باید رزونانس را مورد توجه قرار داد. یعنی جفت الکترونها پیوند π را به‌طور غیرمستقر در نظر گرفت. زیرا در این صورت، این الکترونها پیوندی، دیگر به‌حرکت در فضای بین دو هسته مقید نبوده بلکه فضای بیشتری در اختیار خواهد داشت و سیستم پایداری بیشتری کسب خواهد کرد. در مورد موج ذره در سه بعد فضای داخل جعبه مکعبی، رابطه ۳-۳۰ به‌صورت کلی زیر درمی‌آید:

$$E = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \frac{h^2}{8ma^2} \quad (31-3)$$

در این صورت، ذره در پایین‌ترین حالت کوآنتومی خود فقط يك سطح انرژی در اختیار دارد (هرسه عدد کوآنتومی برابر واحد است) ولی برای هر حالت کوآنتومی بالاتر چند سطح انرژی هم‌تراز در اختیار خواهد داشت. مثلاً برای دومین سطح انرژی ($n=2$) سه سطح هم‌تراز به‌زای: ۱، ۲، ۱ و ۱، ۱، ۱ و ۱، ۲، ۱، ۲، ۱، ۱ و ۱، ۱، ۲ را می‌توان اختیار کند. رابطه ۳-۳۱ را در مورد يك جعبه مکعب مستطیلی می‌توان به‌صورت زیر نوشت:

$$E = \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \frac{h^2}{8m} \quad (32-3)$$

در این صورت به دلیل اینکه طول ابعاد جعبه متفاوت است، هم‌ترازی سطوح انرژی از بین می‌رود. به این طریق، مسئله هم‌ترازی و از بین رفتن هم‌ترازی سطوح انرژی که اهمیت زیادی در بررسی خواص ذرات (اتم، مولکول) دارد را می‌توان توجیه کرد.

۱۱-۳ صورت معادله شرودینگر برای اتم هیدروژن

برای به‌دست آوردن معادله شرودینگر برای اتم هیدروژن، کافی است که به‌جای V ، انرژی پتانسیل الکترون در اتم هیدروژن را در رابطه ۳-۱۷ قرار دهیم. با توجه به اینکه در اتم هیدروژن فقط يك الکترون وجود دارد و پتانسیل سیستم فقط همان پتانسیل جاذبه بین این الکترون و هسته اتم و برابر $V = -\frac{e^2}{r}$ است، دافعه‌ای وجود ندارد. با منظور

* هر مولکول، یون، رادیکال و ... را اصطلاحاً يك گونه شیمیایی می‌نامند.

کردن آن در رابطه ۳-۱۷، نتیجه می شود که:

$$\nabla^2 \Psi_{(x,y,z)} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \Psi_{(x,y,z)} = 0 \quad (۳۳-۳)$$

همان طور که قبلاً اشاره شد، در مورد یونهای هیدروژن-مانند، به جای e^2 باید Ze^2 را در رابطه ۳-۳ منظور کرد.

۳-۱۲ حل معادله موج الکترون در مورد اتم هیدروژن

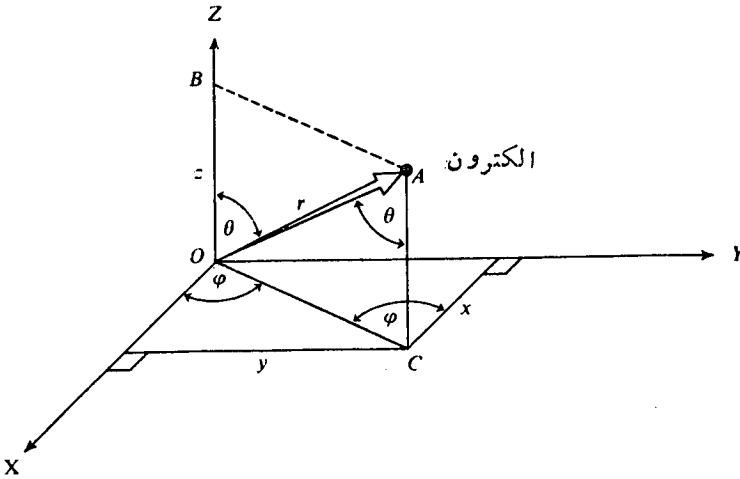
باید توجه داشت که معادله شرودینگر، فقط در مورد اتم هیدروژن به خوبی جواب می دهد و در مورد سایر آنها باید با توجه به اتم هیدروژن و به طور تقریب عمل کرد. از این رو، حل معادله شرودینگر برای اتم هیدروژن اهمیت زیادی دارد. اما با توجه به اینکه انرژی کل سیستم در معادله شرودینگر مجموع انرژی جنبشی و انرژی پتانسیل الکترون است و برای حل مسائل مربوط به اتم، انرژی پتانسیل الکترون نقش اساسی دارد. از این رو، بهتر است که برای حل معادله شرودینگر به روش جدا کردن متغیرها عمل کرد و بخشی که به انرژی جنبشی الکترون مربوط است را کنار گذاشت.

برای این منظور، باید مجموعه جدیدی از مختصات x ، y و z که در واقع مختصات دکارتی مرکز جرم اتم هیدروژن است و متغیرهایی مانند r ، θ و ϕ را مطابق شکل ۳-۶ که مختصات قطبی کروی الکترون نسبت به هسته اند، در معادله ۳-۳ وارد کرد. قابل توجه است که در سیستم مختصات دکارتی، مجموع سه جمله $x^2 + y^2 + z^2$ مقدار ثابتی در نظر گرفته می شود. در صورتی که در مختصات قطبی کروی مقدار r ثابت است. با توجه به شکل ۳-۶، می توان روابط زیر را بین مختصات دکارتی اتم و مختصات قطبی کروی الکترون به دست آورد:

$$\left. \begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi \\ y &= r \sin \theta \sin \phi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned} \right\} \quad (۳۴-۳)$$

اگر این مقادیر x ، y ، z در معادله ۳-۳ تأثیر داده شود، معادله جدیدی به دست

* برای اثبات این روابط به کتاب «تئوری گروه و تقارن در شیمی» تألیف دکتر آقا بزرگه و دکتر عابدینی رجوع شود.



شکل ۳-۶ نمایش ارتباط مختصات دکارتی
اتم و مختصات کروی الکترون

می‌آید که در آن فقط مختصات قطبی کروی الکترون دخالت دارند و می‌توان آن را حاصلضربی از سه جزء به صورت زیر در نظر گرفت:

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi) \quad (3-35)$$

$R(r)$ ، تابع موج شعاعی الکترون است و چگونگی وابستگی Ψ را نسبت به فاصله الکترون از هسته مشخص می‌کند و خود به اعداد کوانتومی n و l بستگی دارد. $\Theta(\theta)$ و $\Phi(\phi)$ توابع موج زاویه‌ای است و چگونگی وابستگی Ψ را نسبت به زوایای θ و ϕ و چگونگی آرایش فضایی ابر الکترونی را در اطراف هسته نشان می‌دهد.

۳-۱۳ مفهوم ریاضی اوربیتال اتمی

همان‌طور که گفته شد، تابع موج الکترون به اعداد کوانتومی n ، l و m_l بستگی دارد. هر یک از جوابهای معادله موج الکترون به ازای مجموعه مقادیر معین و مربوط به هم از این سه عدد کوانتومی، یعنی Ψ_{n,l,m_l} که خود یک تابع خاص است، اصطلاحاً یک

اوربیتال اتمی نامیده می‌شود. مثلاً، این تابع خاص به ازای مجموعه مقادیر $n = 1$ ، $l = 0$ و $m_l = 0$ که با نشانه Ψ_{100} مشخص می‌شود، اوربیتال $1s$ (یا Ψ_{1s}) نامیده می‌شود. در مورد مجموعه‌های معین دیگر از اعداد کوآنتومی n ، l و m_l داریم:

$$n = 2 \text{ و } l = 0 \text{ و } m_l = 0 \Rightarrow \Psi_{200} = \Psi_{2s} \text{ (اوربیتال } 2s \text{)}$$

$$n = 2 \text{ و } l = 1 \text{ و } m_l = +1 \Rightarrow \Psi_{211} = \Psi_{2p_x} \text{ (اوربیتال } 2p_x \text{)}$$

$$m_l = 0 \Rightarrow \Psi_{210} = \Psi_{2p_y} \text{ (اوربیتال } 2p_y \text{)}$$

$$m_l = -1 \Rightarrow \Psi_{21(-1)} = \Psi_{2p_z} \text{ (اوربیتال } 2p_z \text{)}$$

در جدول ۳-۲، نشانه اوربیتالهای اتمی s و p و d و ارتباط آنها با مجموعه اعداد کوآنتومی مربوط، نشان داده شده است.

جدول ۳-۲ مقادیر اعداد کوآنتومی در ارتباط با اوربیتالهای اتم هیدروژن

نشانه اوربیتال اتمی	مقادیر اعداد کوآنتومی			نشانه اوربیتال اتمی	مقادیر اعداد کوآنتومی		
	m_l	l	n		m_l	l	n
$\Psi_{d_{x^2-y^2}}$	+۲	۲	۳	Ψ_{1s}	۰	۰	۱
$\Psi_{d_{xy}}$	+۱			Ψ_{2s}	۰	۰	۲
$\Psi_{d_{z^2}}$	۰			Ψ_{2p_x}	+۱	۱	
$\Psi_{d_{yz}}$	-۱			Ψ_{2p_y}	۰		
$\Psi_{d_{zx}}$	-۲			Ψ_{2p_z}	-۱		
Ψ_{4s}	۰	۰	۴	Ψ_{3s}	۰	۰	۳
Ψ_{4p_x}	+۱	۱		Ψ_{3p_x}	+۱	۱	
Ψ_{4p_y}	۰			Ψ_{3p_y}	۰		
Ψ_{4p_z}	-۱			Ψ_{3p_z}	-۱		

۳-۱۴ نمودار تابع موج شعاعی

معادله تابع موج شعاعی اوربیتالهای $1s$ ، $2s$ و $2p$ در اتم هیدروژن و یونهای هیدروژن-مانند را می توان به صورت زیر نشان داد:

$$R = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0} \quad (3-36) \quad (\text{برای } 1s)$$

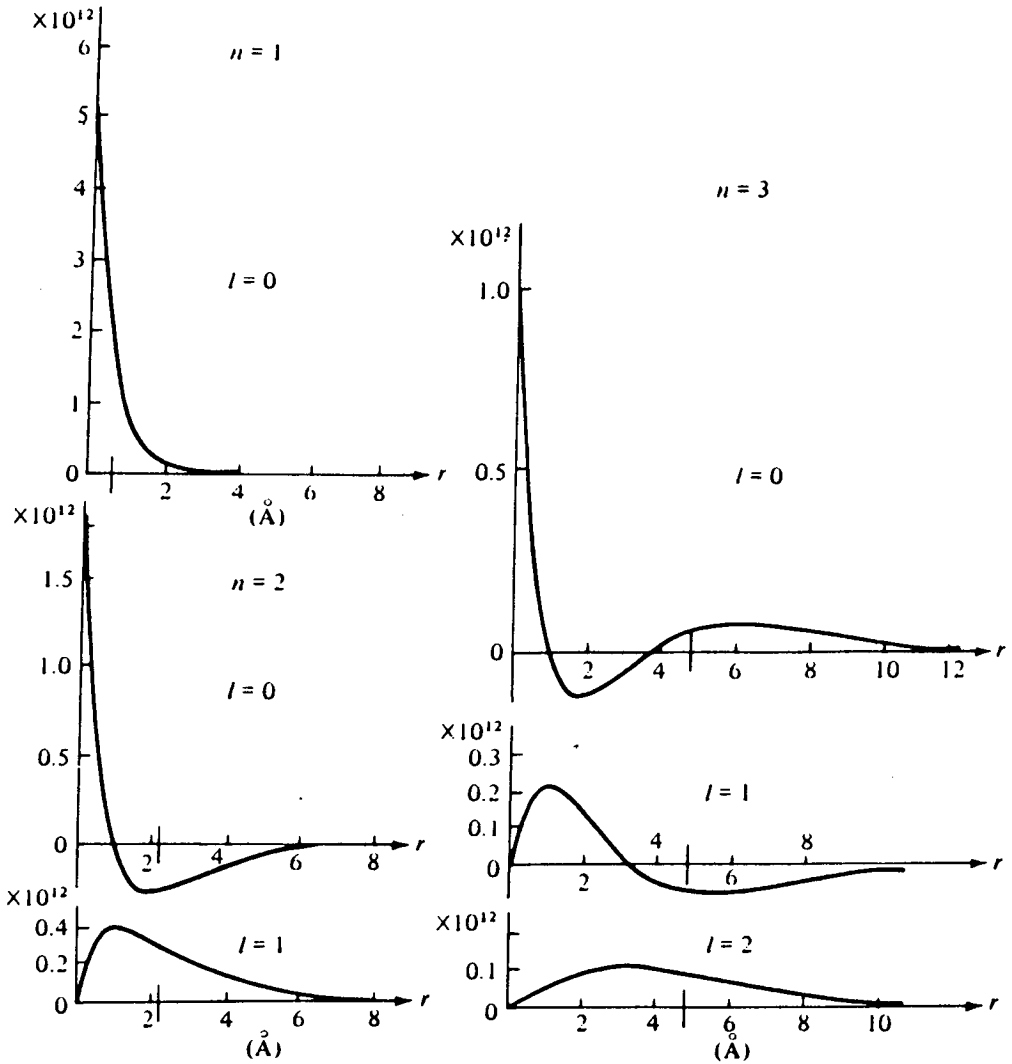
$$R = \left(\frac{1}{2\sqrt{2}} \right) \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0} \quad (3-37) \quad (\text{برای } 2s)$$

$$R = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \quad (3-38) \quad (\text{برای } 2p)$$

در این روابط Z بار هسته است که در مورد اتم هیدروژن برابر واحد است و a_0 شعاع اتم بوهر است. نمودار توابع موج شعاعی اوربیتالهای $1s$ ، $2s$ و $2p$ ، $3s$ ، $3p$ و $3d$ نسبت به فاصله الکترون از هسته (r) در شکل ۳-۷ نشان داده شده است. با توجه به نمودارهای شکل ۳-۷، می توان دو ویژگی زیر را درباره نمودارهای جزء شعاعی تابع موج الکترون، در نظر گرفت:

۱) دامنه موج به طور نمایی با افزایش فاصله الکترون از هسته کاهش می یابد و هر چه عدد کوآنتومی اصلی بزرگتر باشد، این کاهش با تندی کمتری صورت می گیرد (یعنی با $e^{-\frac{Zr}{na_0}}$ متناسب است). بر همین اساس است که با افزایش عدد کوآنتومی اصلی، شعاع و اوربیتالهای اتمی، بزرگتر می شود.

۲) در مورد اوربیتال $2s$ به ازای $r = \frac{2a_0}{Z}$ مقدار تابع $R = 0$ می شود که این نقطه را اصطلاحاً گره می نامند. علامت تابع موج که قبل از رسیدن به این نقطه، مثبت است، بعد از این نقطه تغییر می کند (منفی می شود). این روند در مورد اوربیتالهای $3s$ ، $4s$ ، ... و $3p$ ، $4p$ و $5d$ نیز مشاهده می شود. به طوری که تعداد گره ها در مورد اوربیتالهای s برابر $n - 1$ ، در مورد اوربیتالهای p برابر $n - 2$ و در مورد اوربیتالهای d برابر $n - 3$ است: مثلاً در نمودار مربوط به اوربیتال $3s$ ، دو گره ($2 = 3 - 1$)، اوربیتال $3p$ ، یک گره ($1 = 3 - 2$) وجود دارد در صورتی که در نمودار مربوط به اوربیتال $3d$ ، گره دیده نمی شود ($0 = 3 - 3$).



شکل ۳-۷ نمودارهای تغییرات جزء شعاعی توابع خاص اتم هیدروژن نسبت به فاصله الکترون از هسته (r)

۳-۱۵ نمودار تابع احتمال شعاعی

با توجه به اینکه احتمال یافتن الکترون در نقاط مختلف فضای اطراف هسته مورد توجه است، از این رو، به جای روند تغییرات تابع موج بهتر است که مجذور دامنه تابع موج شعاعی (R^2) در نظر گرفته شود تا بتوان از روی آن تغییرات تابع احتمال شعاعی (P_r) را نسبت به فاصله از هسته (r) مورد بررسی قرار داد. برای این کار معمولاً تغییرات احتمال یافتن الکترون را در لایه‌ای کروی به شعاع r ، وقتی که این فاصله به اندازه dr تغییر

کند، در نظر می گیرند. با توجه به اینکه حجم کره از رابطه $V = \frac{4}{3} \pi r^3$ به دست می آید، می توان نوشت:

$$dV = 4\pi r^2 dr$$

و یا

$$P_{(r)} = \int R_r^2 dV = \int 4\pi r^2 R_r^2 dr$$

از آنجا:

$$P_{(r)} = 4\pi r^2 R_r^2 \quad (3-39)$$

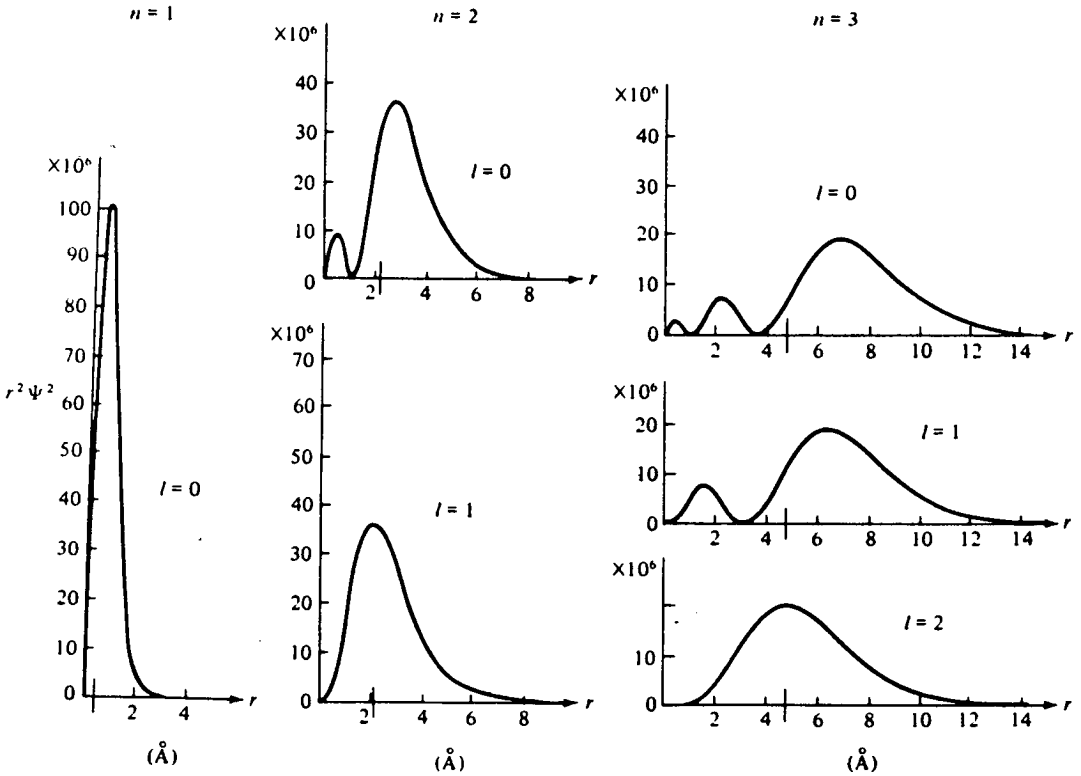
مثلاً اگر تابع موج شعاعی $1s$ را مجذور کرده و حاصل را در $4\pi r^2$ ضرب کنیم، تابع احتمال شعاعی برای اوربیتال $1s$ به دست می آید. نمودار تغییرات تابع احتمال شعاعی برای اوربیتالهای $1s$ ، $2s$ ، $2p$ ، $3p$ و $3d$ اتم هیدروژن نسبت به فاصله الکترون از هسته، در شکل ۳-۸ نشان داده شده اند. از مقایسه شکلهای ۳-۷ و ۳-۸ می توان دریافت که وضعیت گره ها در هر دو دسته از نمودارها مشابه و تعداد آنها برابر است.

همان طور که قبلاً اشاره شد، تابع موج الکترون پیوسته است، در مورد اوربیتالهای $1s$ ، $2p$ و $3d$ مطابق شکل ۲-۸، به ازای $r = 0$ و $r = \infty$ مقدار تابع احتمال شعاعی برابر صفر است. از این رو، این تابع دارای ماکسیممی خواهد بود که مثلاً در مورد اوربیتال $1s$ به فاصله $r = 0.529$ آنگستروم یعنی همان شعاع اتم هیدروژن در حالت ایستاده، مربوط است.

تعداد گره ها در مورد ترازهای s برابر $n-1$ ، در مورد ترازهای p برابر $n-2$ و در مورد ترازهای d برابر $n-3$ است (n عدد کوآنتومی اصلی، یعنی شماره ترتیب ترازهای اصلی است). مثلاً، همان طور که در شکل ۳-۸ نیز نشان داده شده است، تعداد گره ها در مورد تراز $3s$ برابر $2 = 3-1$ ، در مورد تراز $3p$ برابر $1 = 3-2$ و در مورد تراز $3d$ برابر $0 = 3-3$ است.

۳-۱۶ نمودار تغییرات توابع موج زاویه ای

این توابع آرایش فضایی ابرالکترونی را در اطراف هسته اتم نشان داده، روند تغییرات آن، شکل هندسی و جهت گیری اوربیتالهای مختلف اتم را در فضای اطراف هسته



شکل ۳-۸ نمودار تغییرات تابع احتمال شعاعی اوربیتالهای اتم هیدروژن

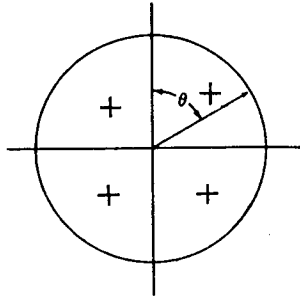
اتم مشخص می‌کند و اصولاً به عدد کوآنتومی اصلی وابسته نیستند. برای آشنایی، توابع موج اوربیتالهای s ، p ، d و f در جدول ۳-۳ داده شده است.

جدول ۳-۳ توابع موج زاویه‌ای $A(\theta, \phi)$ ، اوربیتال‌های s, p, d و f اوربیتال $A(\theta, \phi)$

چندجمله‌ای چندجمله‌ای حرف		ضرایب نرمال کننده	تابع زاویه‌ای
کامل ^(a)	ساده		
s		$\frac{1/\sqrt{\pi}}{2}$	
	z	$\frac{\sqrt{3/\pi}}{2}$	$\cos \theta$
p	x	$\frac{\sqrt{3/\pi}}{2}$	$\sin \theta \cos \phi$
	y	$\frac{\sqrt{3/\pi}}{2}$	$\sin \theta \sin \phi$
	$2z^2 - x^2 - y^2$	$\frac{\sqrt{5/\pi}}{4}$	$(3\cos^2 \theta - 1)$
	xz	$\frac{\sqrt{15/\pi}}{2}$	$\sin \theta \cos \theta \cos \phi$
d	yz	$\frac{\sqrt{15/\pi}}{2}$	$\sin \theta \cos \theta \sin \phi$
	$x^2 - y^2$	$\frac{\sqrt{15/\pi}}{4}$	$\sin^2 \theta \cos 2\phi$
	xy	$\frac{\sqrt{15/\pi}}{4}$	$\sin^2 \theta \sin 2\phi$
	xyz	$\frac{\sqrt{105/\pi}}{4}$	$\sin^2 \theta \cos \theta \sin 2\phi$
	$x(z^2 - y^2)$	$\frac{\sqrt{105/\pi}}{4}$	$\sin \theta \cos \phi (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta \sin^2 \phi)$
	$y(z^2 - x^2)$	$\frac{\sqrt{105/\pi}}{4}$	$\sin \theta \sin \phi (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta \cos^2 \phi)$
f	$z(x^2 - y^2)$	$\frac{\sqrt{105/\pi}}{4}$	$\sin^2 \theta \cos \theta \cos 2\phi$
	$x(5x^2 - 3r^2)$	$\frac{\sqrt{7/\pi}}{4}$	$\sin \theta \cos \phi (5\sin^2 \theta \cos^2 \phi - 3)$
	$y(5y^2 - 3r^2)$	$\frac{\sqrt{7/\pi}}{4}$	$\sin \theta \sin \phi (5\sin^2 \theta \sin^2 \phi - 3)$
	$z(5z^2 - 3r^2)$	$\frac{\sqrt{7/\pi}}{4}$	$5\cos^3 \theta - 3\cos \theta$

$${}^a r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

نمودار توابع موج زاویه‌ای در مورد اوربیتال‌های s به مقدار زاویه θ بستگی ندارد و مقدار آن ثابت و همواره مثبت است. از این رو، مطابق شکل ۳-۹ نمودار دوبعدی آن به صورت دایره و یا نمودار سه بعدی آن به صورت یک کره است. یعنی، فقط دارای یک لپ است.



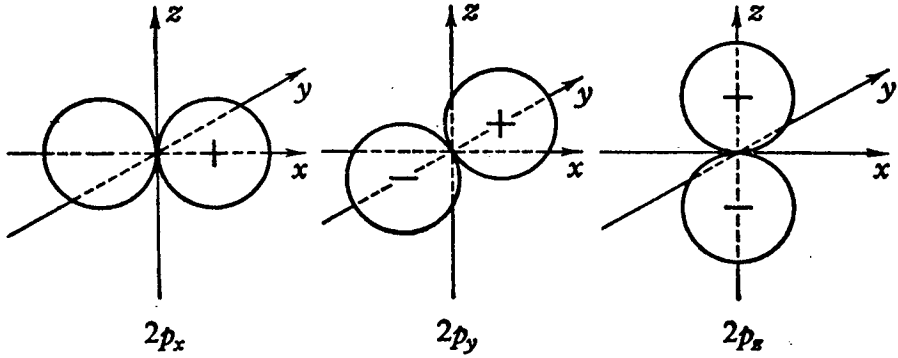
شکل ۳-۹ نمودار تابع موج زاویه‌ای اوربیتال s هیدروژن

نمودار تابع موج زاویه‌ای، در مورد اوربیتال‌های p ، به مقدار زوایای θ و ϕ بستگی دارد و نمودار دوبعدی آن به صورت دو دایره مماس بر هم (در مرکز مختصات) بوده، دارای دو لپ است که هم علامت نیستند. لپی که در جهت مثبت هر محور قرار دارد دارای علامت مثبت است و لپی که در جهت منفی آن قرار می‌گیرد، علامت منفی دارد. هر اوربیتال p در راستای محوری که از دو لپ آن می‌گذرد گسترش دارد. یعنی مثلاً قسمت عمده ابر الکترونی اوربیتال p_x در راستای محور x گسترش دارد. البته همان‌طور که در جدول ۳-۳ آمده است، اوربیتال p_y فقط به زاویه θ بستگی دارد. نمودارهای توابع موج زاویه‌ای اوربیتال‌های p در شکل ۳-۱۰ نشان داده شده است.

۳-۱۷ نمودار تابع موج زاویه‌ای اوربیتال‌های d

نمودار تابع موج اوربیتال‌های d نیز به اندازه زوایای θ و ϕ بستگی دارد و مانند اوربیتال‌های p در راستای محورهای مختصات (و یا در راستای نیمساز بین محورها) گسترش دارند. بر اساس همین راستای گسترش است که مطابق شکل ۳-۱۱ می‌توان پنج اوربیتال d را به دو دسته تقسیم کرد:

یک دسته دوتایی شامل اوربیتال‌های d_{z^2} و $d_{x^2-y^2}$ که در راستای محورهای



شکل ۳-۱۰ نمودارهای توابع موج زاویه‌ای اوربیتالهای p

مختصات گسترش دارند.

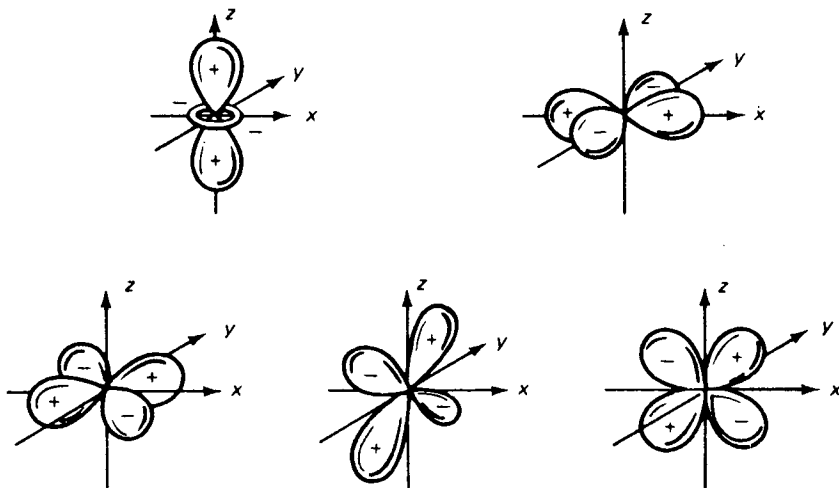
یک دسته سه‌تایی، شامل اوربیتالهای d_{xy} ، d_{xz} و d_{yz} که در راستای نیمسازهای محورها گسترش دارند.

اوربیتال $d_{x^2-y^2}$ در راستای محوره‌های x و y و اوربیتال d_{z^2} عمدتاً در راستای محور z و تا حدی نیز در راستای محوره‌های x و y گسترش دارد. ولی اوربیتال d_{xy} در راستای دو نیمساز زوایای بین محوره‌های x و y ، اوربیتال d_{xz} در راستای دو نیمساز زوایای بین محوره‌های x و z و اوربیتال d_{yz} در راستای دو نیمساز زوایای بین محوره‌های y و z مطابق شکل ۳-۱۱ گسترش دارند.

همان‌طور که در شکل ۳-۱۱ نشان داده شده است، اوربیتالهای d نسبت به اوربیتالهای p دو تفاوت عمده دارند:

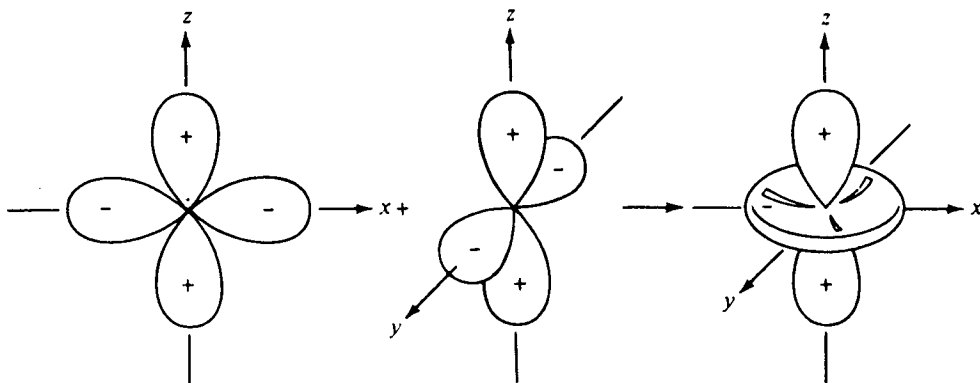
- ۱- برعکس اوربیتالهای p هر یک دارای چهار لپ می‌باشند.
- ۲- لپهای روبرو در هر اوربیتال d ، برعکس اوربیتالهای p ، هم علامتند. از این رو، همواره نسبت به مرکز وضعیت مقارنی دارند.

همان‌طور که در شکل ۳-۱۲ نشان داده شده است، اوربیتال d_{z^2} را می‌توان ترکیبی خطی از دو اوربیتال $d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2} پنداشت. یعنی، باید شش اوربیتال برای تراز d در نظر گرفت که دو اوربیتال اخیر به‌طور مستقل وجود ندارد بلکه به‌جای آنها باید اوربیتال



شکل ۱۱-۳ نمودارهای جزء زاویه‌ای توابع موج اوربیتالهای d

واحدی که همان d_{z^2} است را منظور کرد. بر این اساس، دانسیته الکترونی در این اوربیتال عمده‌تاً در راستای محور z متمرکز دارد و در سطح xy به میزان کمتر و در سطحی طبق وار توزیع می‌شود.



شکل ۱۲-۳ توجیه اوربیتال d_{z^2} به منزله ترکیب خطی از اوربیتالهای $d_{z^2-x^2}$ و $d_{z^2-y^2}$

تمرین ۳-۶

درستی تساوی، $\sin^2 \theta \cos 2\phi = \frac{1}{r^2}(x^2 - y^2)$ را ثابت کنید.

حل:

با توجه به روابط ۳-۳۴ می توان نوشت:

$$\frac{x}{r} = \sin \theta \cos \phi$$

$$\frac{y}{r} = \sin \theta \sin \phi$$

حال می توان نوشت:

$$\begin{aligned} \sin^2 \theta \cos 2\phi &= \sin^2 \theta (\cos^2 \phi - \sin^2 \phi) \\ &= \sin^2 \theta \cos^2 \phi - \sin^2 \theta \sin^2 \phi \\ &= (x/r)^2 - (y/r)^2 = \frac{1}{r^2}(x^2 - y^2) \end{aligned}$$

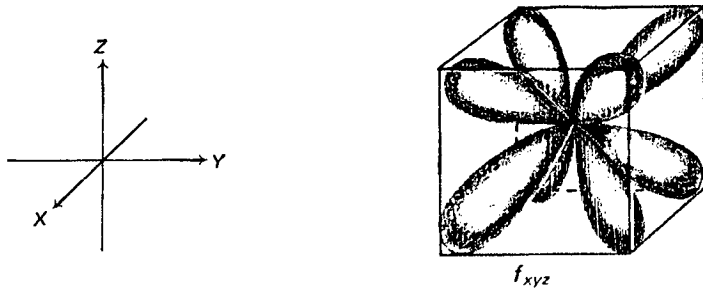
۳-۱۸ نمودار تابع موج زاویه‌ای اوربیتالهای f

نمودار تغییرات تابع موج زاویه‌ای این اوربیتالها وضعیت پیچیده‌ای دارد و با توجه به روند نمودار تغییرات این توابع و شکل اوربیتالها، هفت اوربیتال f را می توان به سه دسته تقسیم کرد:

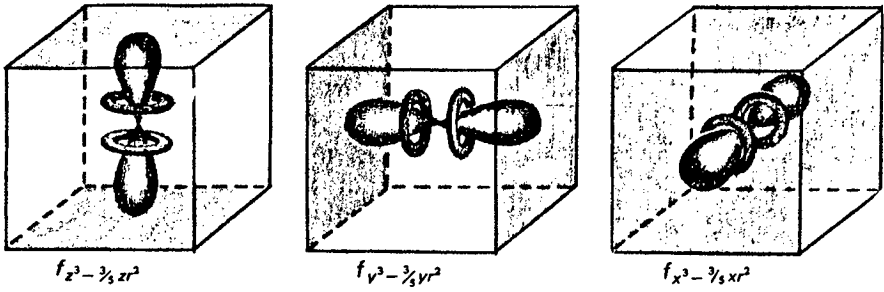
۱- اوربیتال f_{xyz} که لپهای آن در راستای محورهای مرتبه سه مکعب، مطابق شکل ۳-۱۳ گسترش دارد.

۲- اوربیتالهای $f_{x^3 - 3/5xz^2}$ ، $f_{y^3 - 3/5yz^2}$ و $f_{z^3 - 3/5zr^2}$ که مطابق شکل ۳-۱۴ لپهای هر يك نسبت به یکی از محورهای مرتبه چهار مکعب (محورهای مختصات دکارتی)، آرایش مقارنی دارد.

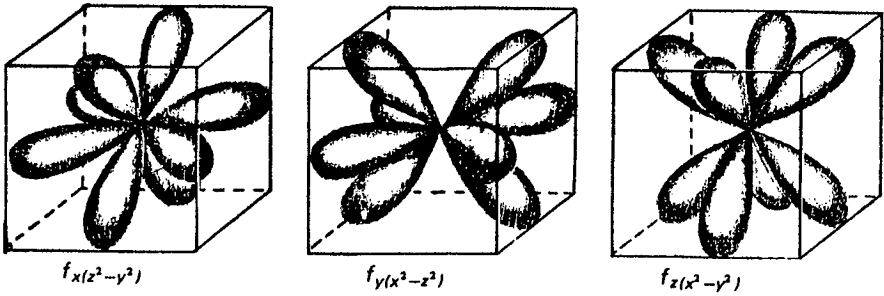
۳- اوربیتالهای $f_{x(z^2 - y^2)}$ ، $f_{y(x^2 - z^2)}$ و $f_{z(x^2 - y^2)}$ که لپهای هر يك در راستای محورهای مرتبه چهار مکعب، مطابق شکل ۳-۱۵ گسترش دارند.



شکل ۳-۱۳ نمودار تابع موج زاویه‌ای اوربیتال f_{xyz}



شکل ۳-۱۴ نمودار توابع موج زاویه‌ای سه اوربیتال f



شکل ۳-۱۵ نمودار توابع موج زاویه‌ای سه اوربیتال f

قابل توجه است که مانند اوربیتالهای p و برخلاف اوربیتالهای d ، در مورد اوربیتالهای f ، علامت لپهای روبروی هر اوربیتال، یکسان نیست. به علاوه، همان طور که در شکلهای ۳-۱۳ تا ۳-۱۵ نشان داده شده است، چهار اوربیتال f ، هر یک دارای ۸ لپ سه اوربیتال f دیگر، هر یک دارای ۴ لپ می باشند. باید توجه داشت که علامت لپهای هر اوربیتال مفهوم ریاضی دارد. یعنی علامت هر لپ، در حقیقت علامت تابع موج در راستای آن لپ است، مثلاً با توجه به اینکه مقدار $\cos \theta$ به ازای $90^\circ < \hat{\theta} < 270^\circ$ مثبت و به ازای $90^\circ > \hat{\theta} > 270^\circ$ منفی است، بر اساس جدول ۳-۳ علامت تابع موج p و یا علامت لپ فوقانی آن مثبت و علامت لپ زیرین آن منفی است.

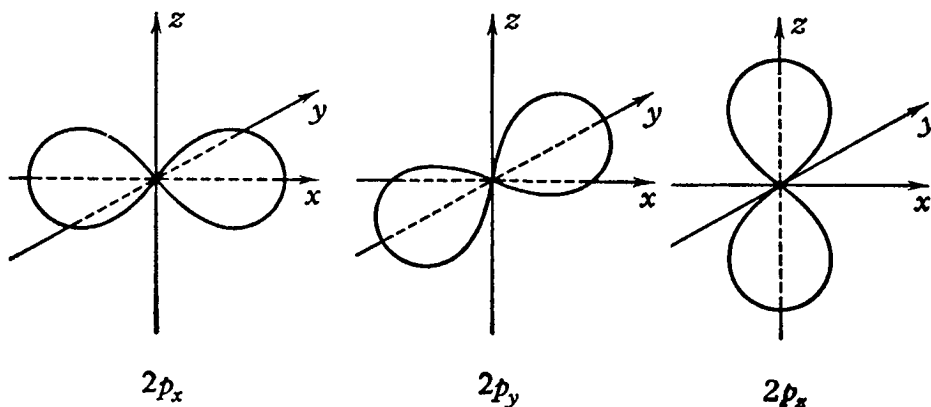
مشخص کردن علامت لپهای اوربیتال اهمیت زیادی به ویژه در مورد همپوشانی اوربیتالهای اتم و تشکیل اوربیتالهای مولکولی پیوندی، ضد پیوندی و غیر پیوندی و نیز در مورد هیبریداسیون اوربیتالهای لایه ظرفیت اتمها، در بردارد. زیرا به طوری که در فصل نظریه اوربیتال مولکولی* گفته خواهد شد، فقط از همپوشانی لپهای همنام اوربیتالهای دو اتم با یکدیگر، اوربیتال مولکولی پیوندی و یا به بیانی دیگر، پیوند شیمیایی بین دو اتم تشکیل خواهد شد.

۱۹-۳ نمودار توابع احتمال زاویه ای (θ^2 و ϕ^2)

با توجه به اینکه در شیمی، به جای تابع موج الکترون غالباً موضوع احتمال یافتن الکترون در فضای معینی از حجم اطراف هسته، مورد توجه بیشتری قرار می گیرد، از این رو، بیشتر با نمودار توابع احتمال زاویه ای سروکار داریم. از آنجایی که تابع موج زاویه ای ψ به مقدار زوایای θ و ϕ بستگی ندارد، نمودار تغییرات تابع احتمال زاویه ای اوربیتالهای s مانند نمودار تابع موج زاویه ای آنها شکل کروی دارد. ولی در مورد اوربیتالهای p ، d و f ، چون تابع موج زاویه ای به مقدار زوایای بستگی دارد، نمودار تابع احتمال زاویه ای این اوربیتالها، دیگر شکل کروی نداشته بلکه به شکل دوک درمی آید. برای نمونه، نمودار توابع احتمال زاویه ای اوربیتالهای p در شکل ۳-۱۶ نشان داده شده است. چون توابع احتمال زاویه ای همواره علامت مثبت دارند، از این رو، معمولاً نمودارهای مربوط به

* به فصل دوم کتاب شیمی معدنی (جلد دوم) تألیف دکتر آقا بزرگ - دکتر ملاردی رجوع شود.

احتمال زاویه‌ای بدون علامت در نظر گرفته می‌شوند.



شکل ۳-۱۶ نمودار تغییرات توابع احتمال زاویه‌ای اوربیتال‌های p

قابل توجه است که اگرچه توابع موج الکترون و توابع احتمال، مفهوم ریاضی دارند، ولی در نظر گرفتن علامتهای $+$ و $-$ در نمودارهای توابع موج (اوربیتالها)، در توجیه تشکیل پیوندهای کووالانسی بین اتمها، نقش اساسی دارد و توجه به توابع احتمال، نیز از نظر تجسم فیزیکی اتم، بسیار مفید است.

۳-۲۰ نمودارهای دانسیته الکترونی

به طور کلی هیچ يك از نمودارهای تغییرات توابع موج شعاعی یا زاویه‌ای و یا نمودارهای تغییرات احتمال که به آنها اشاره شد، مفهوم فیزیکی ندارند و وضعیت واقعی اوربیتالهای اتمی را مشخص نمی‌کنند. بلکه نمایش واقعی اوربیتالهای اتمی، همان نمایش تغییرات دانسیته الکترون در فضای اطراف هسته است که معمولاً به دو صورت متفاوت ارائه می‌شود:

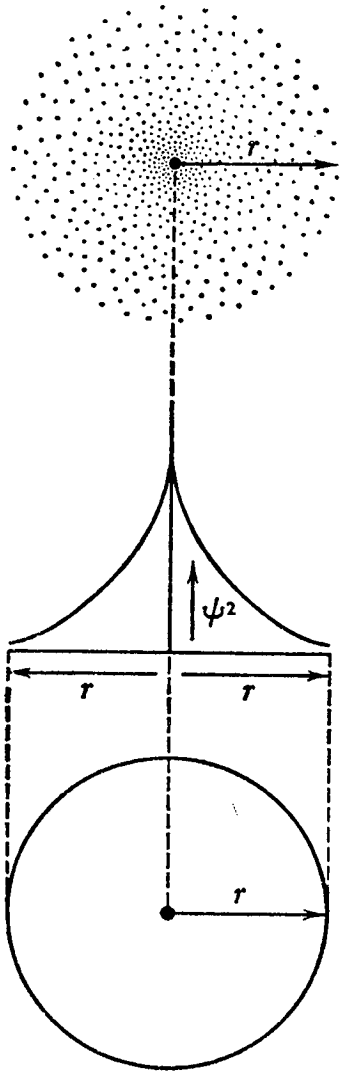
۱- نمودار نقطه‌ای دانسیته الکترونی یا ابر بار که احتمال کل شعاعی و زاویه‌ای را در بر گرفته و وضعیت اوربیتال را از نظر کیفی توصیف می‌کند، نمودار توزیع احتمال نیز نامیده می‌شود.

۲- نمودار کانتود دانسیته الکترونی که نمودار تغییرات دانسیته الکترون را در فواصل معینی از فضای اطراف هسته نشان می‌دهد و تمام نقاطی که بر روی هر کانتور قرار دارند، دانسیته الکترون در آنها برابر یکدیگر است. این کانتورها وضعیت اوربیتال را از نظر کمی توصیف می‌کنند. در شکل ۳-۱۷، توزیع احتمال برای یک اوربیتال اتمی ۱s بر مبنای مقادیر Ψ^2 نشان داده شده است، شکل ۳-۱۸، توزیع احتمال برای یک اوربیتال اتمی ۲s را بر مبنای مقادیر Ψ^2 نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل نشان داده شده است، ابر بار در اطراف هسته دارای یک سطح گرهی کروی (یا کره گرهی) است.

اگر به روش مشابهی برای اوربیتالهای s بالاتر عمل شود، معلوم می‌شود که ابر بار در اطراف هسته در مورد اوربیتال ۳s دو سطح گرهی کروی، در مورد اوربیتال ۴s سه سطح گرهی کروی و خواهد داشت. در شکل ۳-۱۹، توزیع احتمال برای یک اوربیتال اتمی ۲p بر مبنای مقادیر Ψ^2 نشان داده شده است.

اگر به روش مشابهی برای اوربیتالهای p بالاتر عمل شود، می‌توان دریافت که ابر بار اطراف هسته در مورد اوربیتال ۳p یک سطح گرهی کروی (به‌ازای هر لپ در طرفین هسته) و خواهد داشت.

در شکل ۳-۲۰، نمودار تغییرات دانسیته احتمال الکترون در اوربیتال ۱s اتم هیدروژن، کانتورهای دانسیته الکترون و احتمال کل در این اوربیتال نشان داده شده است. همان‌طور که این شکل نشان می‌دهد، احتمال در واحد حجم در نزدیکی هسته بالاترین مقدار خود را دارد و با دور شدن از هسته کاهش می‌یابد (قسمت I)، در صورتی که احتمال در کل حجم (احتمال کل) در مجاورت هسته نزدیک به صفر است. زیرا، اگرچه در مجاورت هسته، میزان احتمال در واحد حجم زیاد است ولی چون مقدار حجم در مجاورت هسته فوق‌العاده ناچیز است، مقدار حاصلضرب دانسیته احتمال در حجم کل فضای اطراف هسته به‌صفر نزدیک است (قسمت II). ولی با دور شدن از هسته، به تدریج میزان احتمال در واحد حجم کم و در مقابل میزان حجم فضای اطراف هسته بیشتر می‌شود به طوری که مقدار حاصلضرب دانسیته احتمال در این حجم افزایش یافته و به بیشترین مقدار خود می‌رسد. ولی وقتی فاصله ابعاد معینی بیشتر می‌شود، احتمال در واحد حجم به‌میزانی کاهش می‌یابد که مقدار حاصلضرب دانسیته احتمال در حجم کل رو به کاهش می‌گذارد تا اینکه سرانجام به‌صفر نزدیک می‌شود. در قسمت (III) شکل، هر دایره، مکان هندسی نقاطی را در اطراف هسته مشخص می‌کند که دانسیته احتمال در آنها یکسان است (از این رو، «خطوط هم‌دانسیته» نیز نامیده می‌شوند). هر چه این نقاط به‌هسته نزدیکتر باشند، میزان دانسیته احتمال در آنها بیشتر است. بر همین

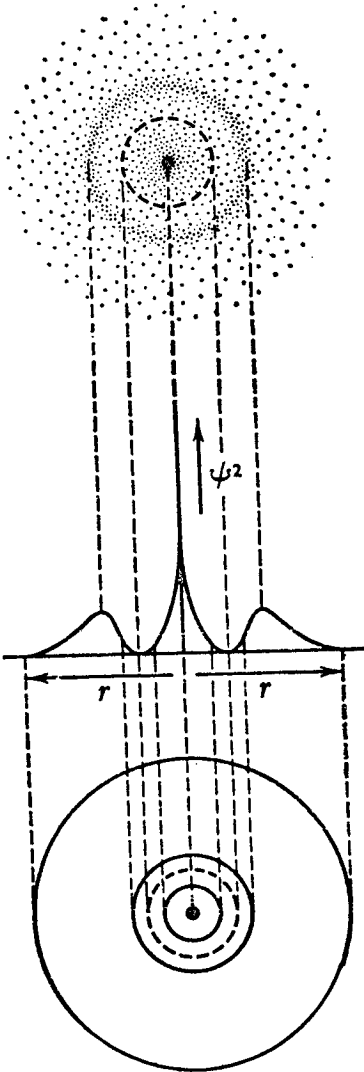


(a) این بار اطراف هسته که کاهش میزان دانسیته الکترون را نسبت به افزایش شعاع نشان می‌دهد.

(b) کاهش مقدار Ψ^2 بر حسب افزایش شعاع

(c) سطح مرکزی

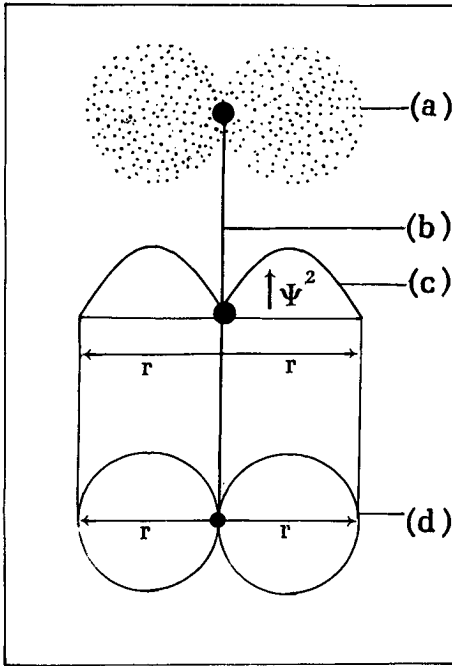
شکل ۳-۱۷ توزیع احتمال برای یک اوربیتال اتمی $1s$ بر مبنای مقادیر Ψ^2



(a) ابر بار اطراف هسته که نشان دهنده تغییرات دانسیته الکترون نسبت به فاصله الکترون از هسته است (کره گرهی با نقطه چین مشخص شده است).

(b) تغییرات Ψ^2 نسبت به فاصله الکترون از هسته

(c) سطح مرزی که کره گرهی (نقطه چین) را نیز نشان می‌دهد.



(a) ابر بار در اطراف هسته که نشانه تغییرات دانسیته الکترون نسبت به فاصله الکترون از هسته

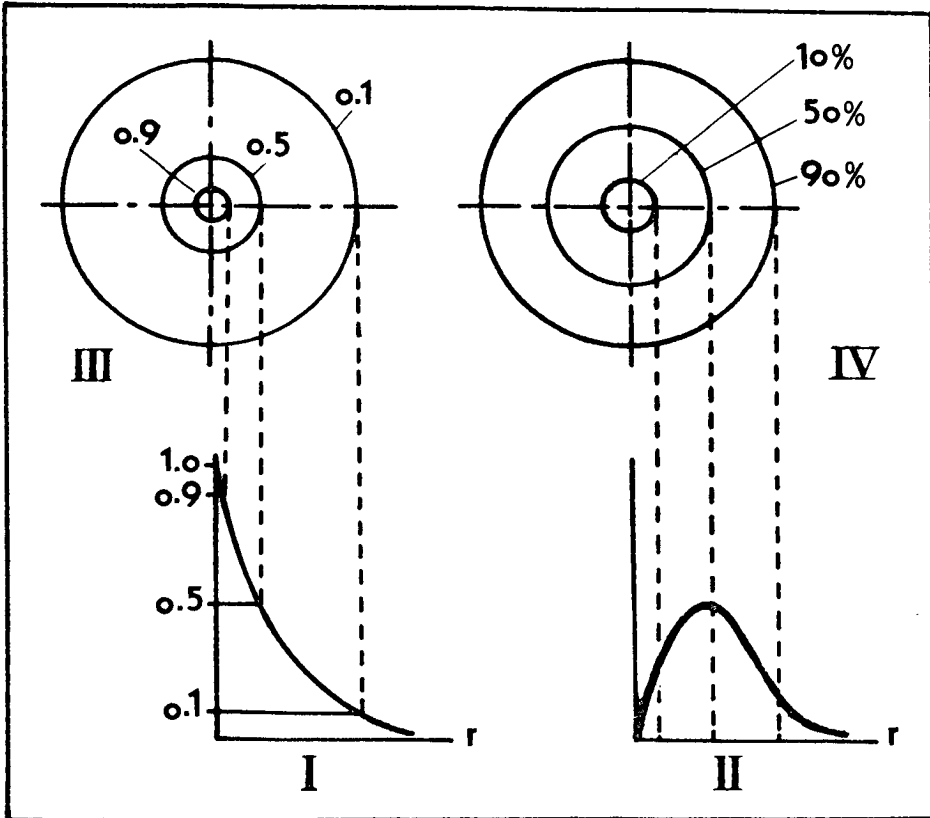
(b) سطح گرهی (مسطح)

(c) تغییرات Ψ^2 نسبت به فاصله الکترون از هسته

(d) سطح هرزی

شکل ۳-۱۹ توزیع احتمال برای یک اوربیتال اتمی $2p$ بر مبنای مقادیر Ψ^2

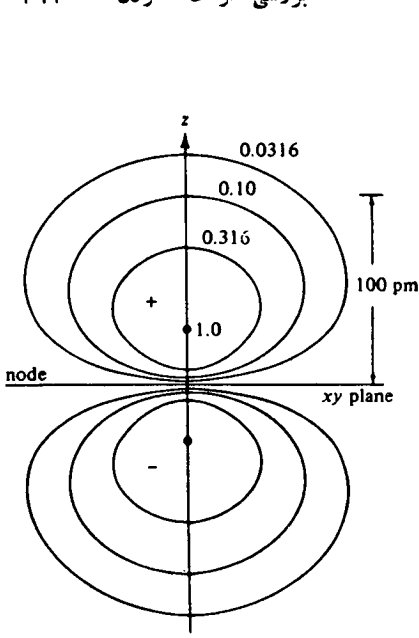
اساس است که کمترین مقدار دانسیته احتمال به نقاطی مربوط می شود که بر روی دایره بزرگتری قرار می گیرند. در قسمت (IV) شکل، هر دایره، سطحی کروی شکل در اطراف هسته را مشخص می کند. میزان دانسیته احتمال در حجم داخل آن، به صورت درصدی از احتمال کل نشان داده شده است. بدیهی است که هر چه این حجم بزرگتر باشد، احتمال یافتن الکترون در آن بیشتر خواهد بود. بر همین اساس است که دایره خارجی در شکل، سطحی از فضای کروی شکل اطراف هسته را نشان می دهد که ۹۰ درصد کل احتمال یافتن الکترون را در بر می گیرد.



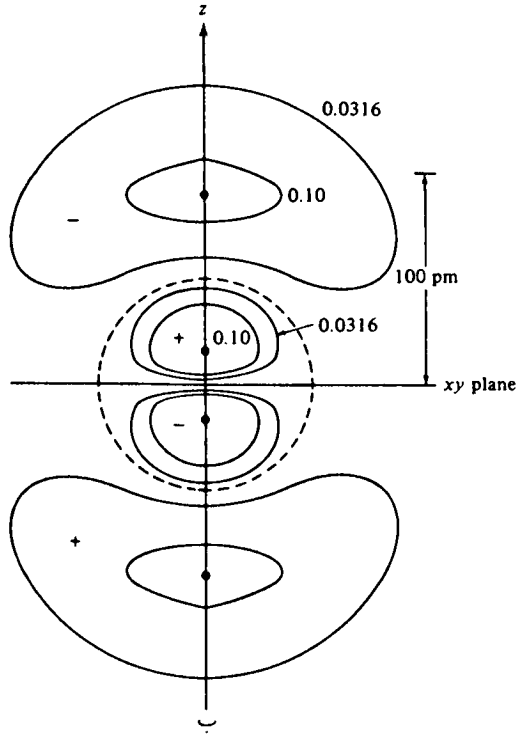
شکل ۳-۲۰ نمودار تغییرات دانسیته احتمال (I) و احتمال کل (II) نسبت به فاصله از هسته ، کانتورهای دانسیته احتمال (III) و کانتورهای احتمال کل (IV) در مورد اوربیتال $1s$ اتم هیدروژن.

در شکل ۳-۲۱ ، کانتور دانسیته الکترونی برای اوربیتالهای $2p_z$ ، $3d_{z^2}$ و $3d_{xy}$ نشان داده شده است.

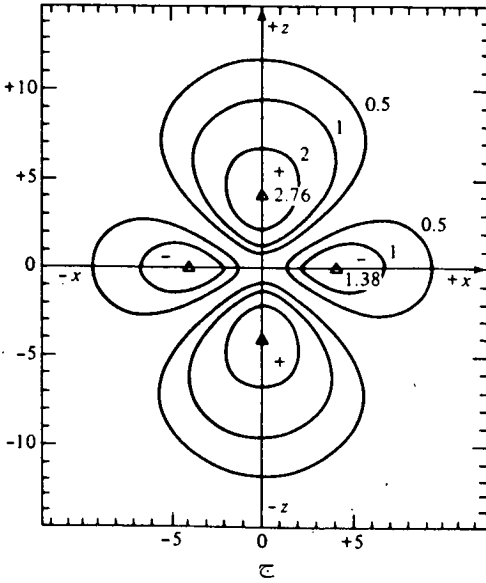
در پایان این بخش، ممکن است این پرسش مطرح شود که بر اساس وجود صفحه‌های



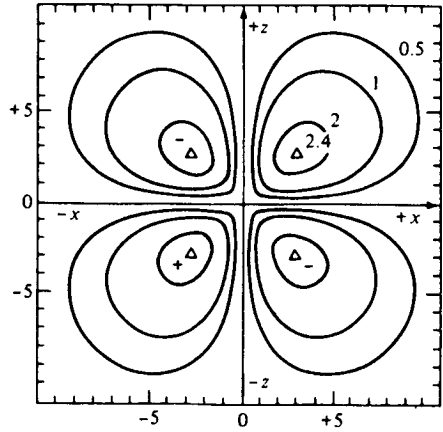
الف



ب



ج



د

شکل ۳-۲۱ نمایش کانتور دانسیته الکترونی: الف) اوربیتال $2p_z$ یون C^{5+} ، ب) اوربیتال $3p_z$ یون Cl^{16+} ، ج) اوربیتال d_{z^2} و د) اوربیتال d_{xy} .

گرهی در نمودارهای توابع احتمال، وجود الکترون در نقاط واقع بر روی چنین سطحهایی محتمل نیست، پس حرکت الکترون از يك طرف این سطحها به طرف دیگر آنها، چگونه انجام می پذیرد؟

برای یافتن پاسخ این پرسش، باید به واقعیت موجی بودن حرکت الکترون و اینکه لازمه حرکت موجی، تغییر علامت تابع موج و وجود گرہها است، توجه کرد. علاوه بر آن، می توان از این پذیره که الکترون در فضای اطراف هسته می تواند حرکت جهشی داشته باشد، می توان کمک گرفت. در هر حال، با توجه به اینکه در همپوشانی اوربیتالهای اتمی و تشکیل پیوندهای کووالانسی، وجود صفحههای گرہی، اصولاً نقشی ندارد، اشکالی در موضوع مورد پرسش به وجود نمی آورد.

۳-۲۱ تقارن اوربیتالهای اتمی

اگر هر نقطه دلخواه از يك لب اوربیتال معینی را با نقطه متقابل آن (نسبت به مرکز) از لب روبرو عوض کنیم (این عمل را اصطلاحاً وارونگی نسبت به مرکز می نامند)، علامت تابع موج تغییر نکند، در این صورت آن اوربیتال نسبت به مرکز متقارن (یا همسو*) است، و با علامت g مشخص می شود مانند هر اوربیتال s (که فقط يك لب با علامت مثبت دارد) و یا اوربیتالهای d که لبهای روبرو در آنها هم علامتند. در غیر این صورت، اوربیتال نسبت به مرکز تقارن تغییر علامت می دهد (یا ناهمسو* است) و با علامت u مشخص می شود. مانند هر يك از اوربیتالهای p و f که لبهای روبرو در هر يك از آنها، هم علامت نیستند. به علاوه، اگر يك اوربیتال را حول محوری به اندازه زاویه معینی بچرخانیم و علامت تابع موج تغییر نکند، در این صورت گفته می شود که این اوربیتال نسبت به آن محور، تقارن دارد و یا آن محور، محور تقارن آن اوربیتال است. در غیر این صورت این اوربیتال، نسبت به آن محور نامتقارن است و با آن محور، محور تقارن این اوربیتال نیست. مثلاً اوربیتال s نسبت به هر يك از محورهای مختصات، متقارن است و یا هر يك از اوربیتالهای p نسبت به محوری که در راستای آن گسترش دارد (یعنی اوربیتال p_x نسبت به محور x ، اوربیتال p_y نسبت به محور y و اوربیتال p_z نسبت به محور z) متقارنند. ولی مثلاً اوربیتال p_x نسبت به محورهای y و z و یا اوربیتال p_y نسبت به محورهای x و z تقارن ندارد. زیرا اگر به عنوان نمونه، اوربیتال p_x را حول محور z به اندازه 180° بچرخانیم، علامت تابع موج و یا علامت لبهای آن عوض می شود. در این صورت گفته می شود که اوربیتال p_x نسبت به محور z

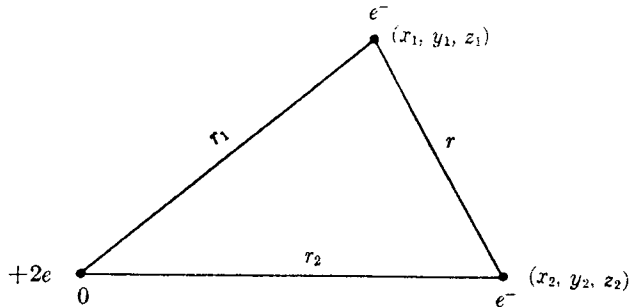
* علامت g از واژه آلمانی *gerade* به معنی زوج (همسو) و علامت u از واژه آلمانی *ungerade* به معنی فرد (ناهمسو) گرفته شده است.

ضد متقارن است.

اوربیتال $d_{x^2-y^2}$ از نظر دوران 180° به دور محورهای x و y تقارن دارد. اوربیتال d_{z^2} نسبت به محور z کاملاً متقارن و نسبت به دو محور دیگر از نظر دوران 180° ، تقارن دارد. اوربیتالهای d بین محوری، یعنی d_{xy} ، d_{xz} و d_{yz} به ترتیب نسبت به نیمسازهای زوایای بین محورهای x و y ، x و z ، y و z از نظر دوران 180° متقارنند. اوربیتال s نسبت به هر صفحه‌ای که از مرکز آن (هسته) بگذرد تقارن دارد. هر اوربیتال p نسبت به صفحه‌ای که محور آن و محور یکی از دو اوربیتال دیگر p را دربرگیرد، تقارن دارد. ولی نسبت به صفحه گرهی خود تقارن ندارد. مثلاً، اوربیتال p_x نسبت به صفحه‌های xz و xy تقارن دارد ولی نسبت به صفحه yz (صفحه گرهی خود) تقارن ندارد. اوربیتال d_{z^2} نسبت به هر صفحه‌ای که از محور z بگذرد و یا در محل هسته بر محور z عمود باشد، متقارن است. اوربیتال $d_{x^2-y^2}$ نسبت به صفحه‌های xy ، xz و yz تقارن دارد. اوربیتالهای بین محوری d_{xy} ، d_{xz} و d_{yz} نسبت به صفحه‌ای که در آن قرار می‌گیرند و نسبت به صفحه نیمساز زوایای بین محورهای مربوط، تقارن دارند. مثلاً اوربیتال d_{xy} هم نسبت به صفحه yz و هم نسبت به دو صفحه‌ای که زوایای بین این دو محور را نصف می‌کند، تقارن دارد.

۳-۲۲ حل معادله شرودینگر برای اتمهای چند الکترونی

همان‌طور که قبلاً اشاره شد معادله شرودینگر، فقط برای اتم هیدروژن به‌طور دقیق قابل حل است و با منظور کردن بار موثر هسته یونهای هم‌الکترون با هیدروژن (یونهای هیدروژن-مانند)، می‌توان معادله شرودینگر را در مورد این یونها نیز به راحتی حل کرد. ولی در مورد اتمهای دیگر، حتی ساده‌ترین آنها یعنی اتم هلیم که فقط دو الکترون دارد، حل دقیق معادله شرودینگر امکان پذیر نیست، بلکه باید به روش تقریب عمل کرد، از این رو، فقط جوابهای تقریبی را می‌توان به دست آورد. علت این امر را عمده‌تاً باید به وجود نیروی دافعه بین دو الکترون در اتم هلیم نسبت داد. یعنی پتانسیل کل سیستم نه تنها شامل پتانسیلهای جاذبه‌ای بین هسته و الکترونها، بلکه شامل پتانسیل دافعه بین الکترونها نیز می‌شود. به علاوه، مختصات مکانی دو الکترون با یکدیگر تفاوت دارد. به طوری که دو الکترون به طور مستقل از یکدیگر حرکت می‌کنند. با توجه به شکل ۳-۲۲ که در آن هسته در مرکز مختصات در نظر گرفته می‌شود، در مورد پتانسیل سیستم که شامل سه جزء است، می‌توان نوشت:



شکل ۳-۲۲ طرحی از موقعیت الکترونها و هسته در اتم هلیم

$$V = V_1 + V_2 + V_3 = -\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r} \quad (40-3)$$

باقراردادن این مقدار به جای V در رابطه ۳-۱۷، معادله موج شرودینگر برای اتم هلیم به صورت زیر به دست می آید:

$$\nabla_1^2 \Psi_{xyz} + \nabla_2^2 \Psi_{xyz} + \frac{8\pi^2 me}{h^2} \left(E + \frac{2e^2}{r_1} + \frac{2e^2}{r_2} - \frac{e^2}{r} \right) \Psi_{xyz} = 0 \quad (41-3)$$

∇_1^2 عملگرهایمیلتونی برای الکترون ۱ و ∇_2^2 عملگرهایمیلتونی برای الکترون ۲ است. در اتمهای دیگر، صورت معادله شرودینگر پیچیده تر می شود. زیرا، تعداد مختصات مکانی الکترونها و نیز تعداد نیروهای جاذبه و نیروهای دافعه کولنی افزایش پیدا می کند و حل معادله شرودینگر بسیار مشکل می شود و فقط به روشهای تقریبی می توان عمل کرد. یکی از این روشها، روش هارتزی - فوکا^۱ است که به روش میدان خود سازگارا^۲ موسوم است و در سال ۱۹۲۸ ارائه شد. در این روش فرض می شود که یک الکترون مورد نظر در میدان الکتریکی مرکزی که از میانگین بار هسته و الکترونها باقی مانده حاصل می شود، حرکت می کند. حل معادله موج این الکترون مورد نظر مقدار دقیقتری برای میانگین میدان مرکزی به دست می دهد، از این رو، با استفاده از این میدان می توان معادله موج دقیقتری برای الکترون دومی به دست آورد. این عمل را می توان تاحدی ادامه داد که معادله موج الکترونها تصحیح شده و تغییر قابل ملاحظه ای در جوابها مشاهده نشود.

۱) Hartree-Fock

۲) Self-Consistent Field

۳-۲۳ وضعیت اوربیتالها در اتمهای چند الکترونی

حل معادله موج یونهای هیدروژن-مانند و اتمهای چند الکترونی بدروشهای تقریبی و به دست آوردن جوابهای معادله شرودینگر که در حقیقت همان اوربیتالهای این اتمها هستند، نشان می‌دهد که این اوربیتالها، با اوربیتالهای اتم هیدروژن تفاوت اساسی نداشته، بلکه وضعیت مشابهی با آنها دارند. مهمترین تفاوت این اوربیتالها با اوربیتالهای اتمی هیدروژن در این است که به علت زیادتر بودن مقدار بار مؤثر هسته در این اتمها، اوربیتالهای اتمی آنها نسبتاً متراکم ترند. از این رو، معمولاً آنها را اوربیتالهای هیدروژن-مانند می‌نامند. برای نمونه، اندازه شعاع اوربیتالهای اتمی برای عناصر دوره‌های اول، دوم، سوم و چهارم جدول تناوبی در جدول ۳-۴ گردآوری شده است. قابل توجه است که این اندازه‌ها که توسط اسلیتزا و هارتری و فوگ به دست آمده‌اند، بر اساس ماکسیمم گسترش نمودار تابع موج زاویه‌ای معین شده و برخی از آنها با روش پرون یابی به دست آمده‌اند و به طور کلی ممکن است، چندان دقیق نباشند ولی از نظر مقایسه، حائز اهمیت اند.



فصل چهارم

آرایش الکترونی اتم - ترمهای طیفی - بار موثر هسته اتم

۴-۱ آرایش الکترونی اتم

چگونگی توزیع الکترونها در ترازها و اوربیتالهای هر اتم چند الکترونی، اصطلاحاً ساختار الکترونی و یا آرایش الکترونی آن اتم نامیده می‌شود. تعیین آرایش الکترونی اتمها بر اساس اصول وقواعد معینی امکان پذیر است که به شرح آنها می‌پردازیم.

الف) اصل بناگذاری اتم (اصل آفبا)*

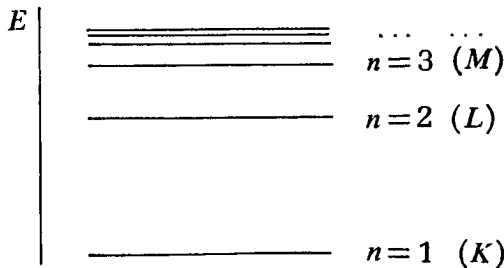
مفهوم این اصل آن است که در اتمهای چند الکترونی، الکترونها، ترازهای انرژی را به ترتیب پایداری آنها اشغال می‌کنند. یعنی ابتدا ترازهای که در سطح پایین‌تری قرار دارد و در نتیجه پایداری آنها از الکترون اشغال و یا پُر می‌شود و در صورت پُر شدن آن تراز، الکترونها در تراز پایداری بعدی وارد می‌شوند. این اصل را از این نظر، اصل بناگذاری اتم نامیده‌اند که با افزودن تدریجی الکترون به ترازهای انرژی اتم هیدروژن (با رعایت پایداری نسبی این ترازها)، می‌توان آرایش الکترونی اتمهای دیگر را به دست آورد.

ب) تعیین پایداری نسبی ترازهای انرژی

برای اینکه بر اساس اصل بناگذاری اتم، بتوان آرایش الکترونی هر اتم را معین کرد، باید ترتیب پایداری ترازهای انرژی نسبت به یکدیگر در آن اتم، معلوم باشد. به‌طور کلی

* از واژه آلمانی *Aufbau* مشتق از *Aufbauen* (به معنی بنا نهادن)

ترتیب پایداری ترازهای انرژی اتمها را می توان از روی اعداد کوانتومی n و l معین کرد. در مورد اتم هیدروژن و یونهای هیدروژن-مانند، مقدار انرژی الکترون براساس معادله موج، فقط به عدد کوانتومی n (که همان عدد کوانتومی اصلی در مدل کوانتومی اتم است) بستگی دارد و اعداد کوانتومی l و m_l در آن دخالتی ندارد. از این رو، ترتیب پایداری سطوح انرژی منحصرأ با اعداد کوانتومی اصلی مشخص می شود. یعنی مطابق شکل ۱-۴ هر سطح انرژی که به عدد کوانتومی n کوچکتری مربوط باشد، به هسته اتم نزدیکتر بوده و پایدارتر است. قابل توجه است که چون اتم هیدروژن و یونهای هیدروژن-مانند، فقط یک الکترون دارند، در معادله موج آنها (رابطه ۳-۱۷) پتانسیل دافعی دخالت ندارد، از این رو، براساس مکانیک موجی، تمام ترازهای فرعی انرژی مربوط به هر سطح



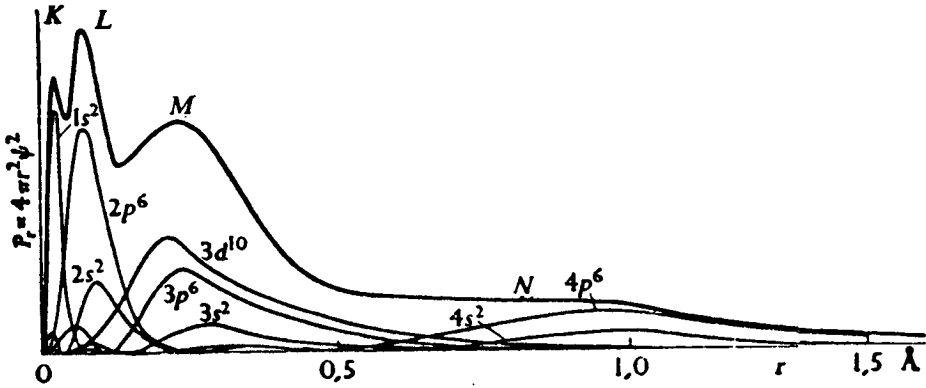
شکل ۱-۴ نمودار پایداری نسبی سطوح انرژی در اتم هیدروژن

انرژی در اتم آنها، همترانند. یعنی با توجه بد شکل ۱-۴ ترتیب پایداری نسبی ترازهای انرژی در اتم هیدروژن و یونهای هیدروژن - مانند، چنین است:

$$1s > 2s = 2p > 3s = 3p = 3d > 4s = 4p = 4d = 4f$$

باید توجه داشت که این مطلب با واقعیتهای تجربی مطابقت ندارد، زیرا براساس آن، چندگانگی خطوط طیفی در اتم هیدروژن را که قبلاً مورد بررسی قرار گرفته است (بخش ۲-۶) نمی توان توجیه کرد. از این رو، باید قبول کرد که نظریه اتمی بسوهر - سامرفلد در مورد اتم هیدروژن نسبت به نظریه مکانیک موجی، در این زمینه برتری دارد. اما در مورد اتمهای چند الکترونی، پتانسیل دافعه الکتروستاتیکی بین الکترونها در معادله موج وارد می شود و انرژی الکترون علاوه بر عدد کوانتومی اصلی به عدد کوانتومی فرعی l نیز وابستگی پیدا می کند. در نتیجه، همترازی، سطوح فرعی انرژی مربوط به هر

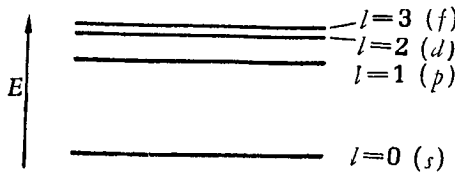
سطح انرژی از بین می‌رود. در این صورت، هرچه نفوذ تراز فرعی به سمت هسته بیشتر باشد، یعنی مطابق شکل ۲-۴ نمودار تابع احتمال شعاعی آن گسترش بیشتری به سمت هسته اتم داشته باشد، سطح انرژی آن پایین‌تر و در نتیجه پایداری آن بیشتر خواهد بود. با توجه به اینکه هرچه مقدار عدد کوآنتومی فرعی تراز فرعی کوچکتر باشد، نفوذ آن به سمت هسته



شکل ۲-۴ مقایسه نفوذ ترازهای فرعی به سمت هسته

بیشتر است، پس می‌توان دریافت که هر تراز فرعی که l مربوط به آن کوچکتر است، پایداری بیشتری دارد. از این رو، همان‌طور که در شکل ۳-۴ نشان داده شده است، در مورد سومین سطح انرژی اتمهای چند الکترونی، ترتیب پایداری ترازهای فرعی چنین است:

$$4s > 4p > 4d > 4f$$



شکل ۳-۴ نمایش پایداری نسبی ترازهای فرعی یک تراز اصلی

با توجه به اینکه هرچه اعداد کوآنتومی n (که فاصله تراز انرژی تا هسته را مشخص می‌کند) و l (که نفوذ تراز فرعی را مشخص می‌کند) کوچکتر باشند، بر پایداری تراز

فرعی افزوده می‌شود. برای مقایسه میزان پایداری ترازهای فرعی انرژی، می‌توان مجموع اعداد کوآنتومی n و l را در مورد هر یک از آنها معین کرد. تراز i که مجموع مقدار این دو عدد کوآنتومی در مورد آن کوچکتر باشد، پایدارتر است. چنانچه در مورد دو تراز، این مجموع برابر باشد، تراز i که مقدار n برای آن کوچکتر است، پایدارتر است. این موضوع به قاعده کلچکودسکی^۱ موسوم است، مثلاً در مقایسه پایداری ترازهای فرعی $4s$ و $3d$ می‌توان نوشت:

	$3d$	$4s$	$4p$
n	: ۳	۴	۴
l	: ۲	۰	۱
	: ۵	۴	۵

چون در مورد تراز $4s$ مجموع n و l کوچکتر است، پس پایدارتر است ولی این مجموع در مورد دو تراز دیگر برابر است. چون مقدار n برای تراز $3d$ کوچکتر است، پس تراز $3d$ از تراز $4p$ پایدارتر است. در شکل ۴-۴ پایداری نسبی و ترتیب پرشدن ترازها، بر اساس قاعده کلچکودسکی و نیز طرح انکل ویگلی^۲ در مورد ترتیب پرشدن ترازهای انرژی اتمها نشان داده شده است.

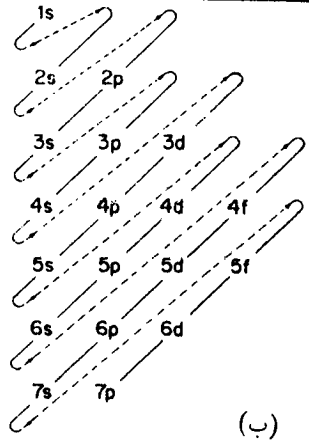
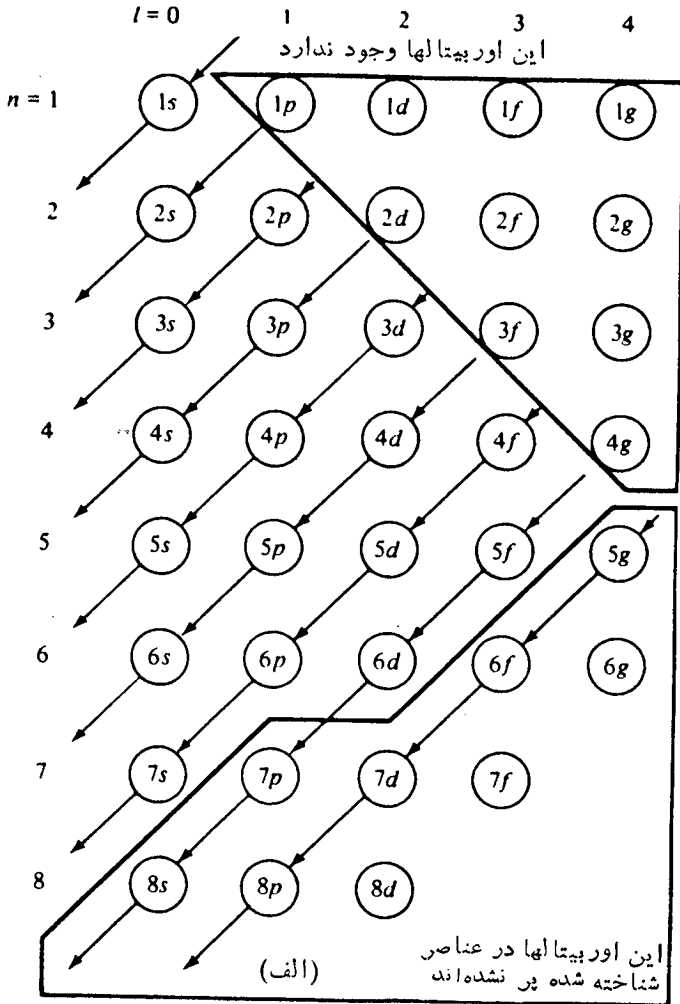
بر اساس این قاعده برای ۲۰ عنصر سبک اول جدول تناوبی (یعنی تا کلسیم)، می‌توان ترتیب زیر را در مورد پایداری نسبی ترازهای انرژی در نظر گرفت:

$$1s > 2s > 2p > 3s > 3p > 4s > 3d > 4p > 5s > 4d > 5p > 6s > 5d > 4f > 6p > 7s > 6d > 5f$$

این ترتیب در مورد عناصر سنگین تر فقط از نظر محل قرار گرفتن آخرین الکترون (یعنی الکترون متمایز کننده) دلایه ظرفیت بر اساس اصل بناگذاری، اعتبار و کاربرد دارد. مثلاً در روییدیم، الکترون متمایز کننده، ترازهای $5s$ و $4d$ را در اختیار دارد. ولی از آنجایی که سطح تراز $5s$ در این اتم از سطح تراز $4d$ پایین تر است پس در تراز $5s$ وارد می‌شود. پرش مهم و متداولی که در این زمینه مطرح می‌شود، این است که مثلاً اگر سطح تراز $3d$ از سطح تراز $4s$ بالاتر است و اول تراز $4s$ پر می‌شود، به هنگام

1) Klechkowsky

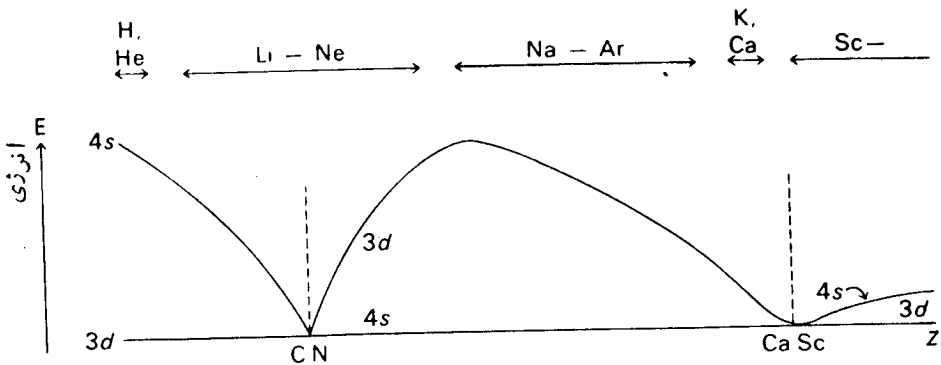
2) Uncle Wiggly



شکل ۴-۴ (الف) پایداری نسبی ترازها (ب) ترتیب پر شدن ترازها بر اساس قاعده کلچک ووسکی

یونیزاسیون، اتمی مانند اسکاندیم که دو الکترون در تراز $4s$ و یک الکترون در تراز $3d$ دارد، چرا ابتدا الکترون از تراز $4s$ جدا می‌شود و یون Sc^+ دارای آرایش $3d^1 4s^0 \dots$ است و چرا آرایش آن به صورت $3d^0 4s^2 \dots$ نیست؟

در پاسخ به این پرسش، همان‌طور که اشاره شد، ترتیب فوق در مورد مقایسه پایداری ترازها در اتمهای سنگین، فقط در مورد محل قرار گرفتن الکترون متمایزکننده آنها می‌تواند درست باشد. زیرا همان‌طور که در شکل ۴-۵ نشان داده شده است، پایداری ترازهای ns نسبت به تراز $(n-1)d$ در تمام عناصر وضعیت مشابه و یکسانی ندارد. از بررسیهای نظری و محاسباتی که بر اساس مکانیک موجی صورت گرفته است، چنین برمی‌آید که مثلاً در اتمهای هیدروژن تا کربن سطح انرژی تراز $3d$ پایین‌تر از سطح انرژی تراز $4s$ ولی در اتمهای نیتروژن تا کلسیم، سطح انرژی آن بالاتر از تراز $4s$ قرار می‌گیرد، ولی از اتم اسکاندیم به بعد، دوباره سطح انرژی آن پایین‌تر از سطح انرژی تراز $4s$ قرار می‌گیرد.



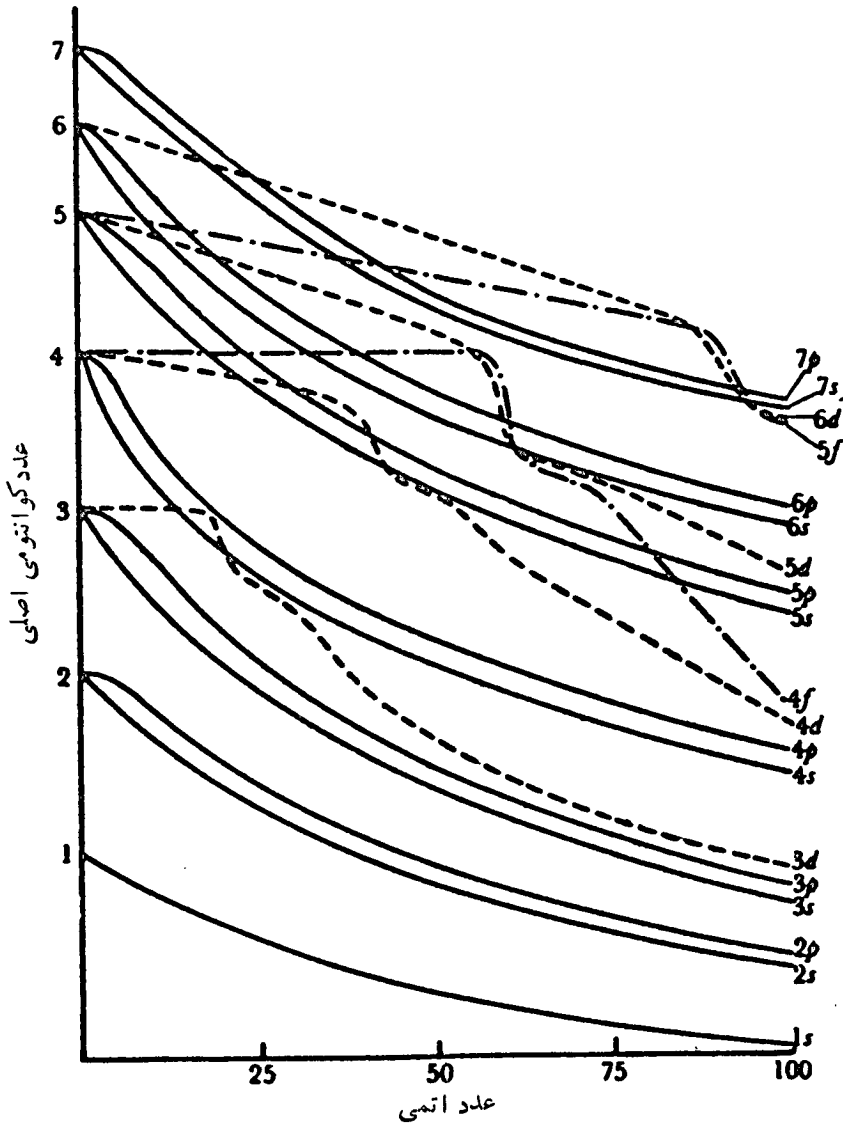
شکل ۴-۵ نمودار انرژی نسبی اوربیتالهای $3d$ و $4s$ بر حسب عدد اتمی (وارونگی در محل خطوط نقطه‌چین روی می‌دهد)

از این رو، به روشنی می‌توان دریافت که مثلاً نه تنها در اتم اسکاندیم تراز $4s$ از الکترون پراست، بلکه نسبت به تراز $3d$ در سطح بالاتری قرار می‌گیرد و الکترون متمایزکننده این اتم در تراز $3d$ که در سطح انرژی پایین‌تر قرار داشته و به هسته نزدیکتر است

وارد می‌شود. در نتیجه، هسته جاذبه بیشتری بر آن اعمال می‌کند. از این رو، دیرتر از الکترونهاى تراز $4s$ از اتم جدا می‌شود. چنین وضعیتی که در مورد ترازهای ns و $d(n-1)$ وجود دارد. در مورد تراز $d(n-1)$ و $f(n-2)$ نیز مشاهده می‌شود. زیرا با سنگین‌تر شدن اتم و افزایش بار مؤثر هسته آن، سطح ترازهای انرژی به‌هسته نزدیکتر می‌شود. ولی این نزدیک شدن و کاهش فاصله، در مورد تمام ترازها، روند مشابهی ندارد، بلکه همان طور که در شکل ۴-۶ نشان داده شده است، فاصله ترازهایی که به عدد کوانتومی فرعی بالاتری مربوطند، یعنی ترازهای d (به ازای $l=2$) و f (به ازای $l=3$) با شیب بیشتری کاهش یافته و به هسته نزدیک می‌شوند. از این رو، در تریبی که برای پایداری نسبی آنها، پیش‌بینی شده است، تغییراتی روی می‌دهد. به طوری که گاهی ترتیب پایداری آنها عوض شده و یا به یکدیگر نزدیک می‌شود. با توجه به این توضیح بسیاری از موارد به ظاهر استثنایی و غیرمنتظره در مورد آرایش الکترونی عناصر از جمله وضعیتی که در مورد برخی از عناصر واسطه دسته d (مانند پلاتین، پالادیم و ...) و یا عناصر واسطه سریهای لانتانید و آکتینید، به چشم می‌خورد را می‌توان به خوبی توجیه کرد.

با استفاده از نمودارهای شکل ۴-۶، می‌توان، چگونگی ترتیب اشغال ترازهای d و f لایه ظرفیت اتم عناصر لانتانید و آکتینید را توجیه کرد. چون سطح تراز $5d$ در لانتان از سطح تراز $4f$ پایین‌تر است، الکترون متمایزکننده لانتان در تراز $5d$ وارد می‌شود. از این رو، لانتان جزء عناصر واسطه دسته d محسوب می‌شود. ولی در اولین عنصر سری لانتانیدها، یعنی سرییم، سطح تراز $4f$ پایین‌تر از تراز $5d$ قرار می‌گیرد و الکترون متمایزکننده سرییم در تراز $4f$ وارد می‌شود. از این رو، این عنصر و سایر عناصر لانتانید، برخلاف لانتان جزء عناصر دسته f می‌باشند. همان طور که در شکل ۴-۷ نشان داده شده است، به علت اینکه تراز $4f$ در تمام عناصر لانتانید از تراز $5d$ پایین‌تر باقی می‌ماند، الکترونهاى متمایزکننده عناصر لانتانید (و در مورد بسیاری از آنها یک الکترون d متمایزکننده لانتان) تراز $4f$ را اشغال می‌کنند.

در آکتینیم، مانند لانتان، تراز $5f$ بالاتر از تراز $6d$ قرار دارد. از این رو، الکترون متمایزکننده آن در تراز $6d$ قرار می‌گیرد و آکتینیم جزء عناصر واسطه دسته d محسوب می‌شود. در مورد اولین عنصر آکتینید (برخلاف اولین عنصر لانتانید) نیز تراز $5f$ ، بالاتر از $6d$ قرار دارد. از این رو، الکترون متمایزکننده آن، تراز $6d$ را (به جای تراز $5f$) اشغال می‌کند. ولی، در عناصر بعدی سطح تراز $5f$ پایین‌تر از $6d$ قرار گرفته و مطابق شکل ۴-۸، الکترونهاى متمایزکننده آنها در تراز $5f$ وارد می‌شوند.



شکل ۴-۶ نمودارهای روند تغییرات نسبی ترازهای اتم نسبت به عدد اتمی

	تراز f	تراز d
۵۷La	_____	↑_____
۵۸Ce	↑_____	↑_____
۵۹Pr	↑↑↑↑_____	_____
۶۰Nd	↑↑↑↑↑_____	_____
۶۱Pm	↑↑↑↑↑↑_____	_____
۶۲Sm	↑↑↑↑↑↑↑_____	_____
۶۳Eu	↑↑↑↑↑↑↑↑_____	_____
۶۴Gd	↑↑↑↑↑↑↑↑_____	↑_____

شکل ۷-۴ چگونگی اشغال ترازهای d و f لایه ظرفیت در هفت عنصر اول سری لانتانیدها

	تراز f	تراز d
۸۹Ac	_____	↑_____
۹۰Th	_____	↑↑_____
۹۱Pa	↑↑_____	↑_____
۹۲U	↑↑↑_____	↑_____
۹۳Np	↑↑↑↑_____	↑_____
۹۴Pu	↑↑↑↑↑↑_____	_____
۹۵Am	↑↑↑↑↑↑↑_____	_____
۹۶Cm	↑↑↑↑↑↑↑↑_____	↑_____

شکل ۸-۴ چگونگی اشغال ترازهای d و f لایه ظرفیت در هفت عنصر اول سری آکتینیدها

تمرین ۱-۴

چگونه می‌توان به روش عملی ساده‌ای برای تعیین ترتیب پرشدن ترازها دست یافت؟

حل :

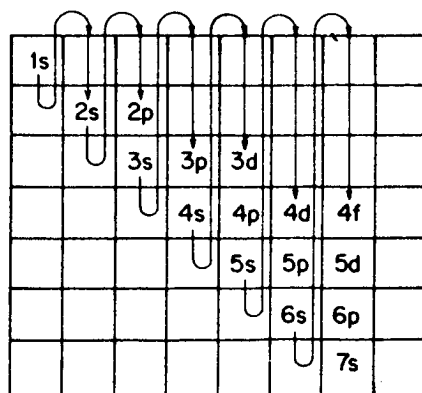
یکی از ساده‌ترین روش این کار آن است که ابتدا جدولی شامل ۷ ردیف و ۷ ستون تنظیم کرده و به ترتیب شکل (I) نشانه ترازهای s را در راستای قطر آن قرار داد. سپس در هر ردیف بعد از تراز s ، نشانه ترازهای مجاز بعد از آن را مطابق شکل (II) به ترتیب سطح انرژی آنها جای داد. سرانجام، همان طوری که در شکل (III) با پیکانها نشان داده شده است، از چپ به راست و از بالای ستونها به پایین، ترتیب پرشدن ترازها را مشخص کرد.

1s							
	2s						
		3s					
			4s				
				5s			
					6s		
						7s	

(I)

1s							
	2s	2p					
		3s	3p	3d			
			4s	4p	4d	4f	
				5s	5p	5d	
					6s	6p	
						7s	

(II)



(III)

یادآوری می‌شود که این روش توسط کارپنتر^۱ در سال ۱۹۸۶ متداول شد.

^(۱) Carppenter

ج) اصول پایداری ترازها

اصل بنا گذاری در مورد برخی از عناصر، ظاهراً رعایت نمی‌شود، زیرا در آرایش الکترونی لایه ظرفیت این عناصر، موارد به‌ظاهر استثنایی به چشم می‌خورد. علت چنین رویدادی این است که در مورد آرایش الکترونی عناصر، اصولی وجود دارد که رعایت آن، بر پایداری ساختار الکترونی اتم می‌افزاید. تمایل به همین پایداری بیشتر است که تغییراتی در آرایش الکترونی اتم روی می‌دهد که موجب نقض اصل بنا گذاری می‌شود. بر اساس این اصول:

اساساً يك آرایش الکترونی که در آن يك تراز پر در مجاورت تراز پر شده دیگر، یا در مجاورت يك تراز نیم پر دیگر و یا در مجاورت تراز خالی قرار داشته باشد و یا اینکه در آن يك تراز نیم پر در مجاورت يك تراز نیم پر دیگر قرار گیرد، آن آرایش الکترونی از تقارن و پایداری بالایی برخوردار است. با توجه به همین اصول است که مثلاً آرایش الکترونی لایه ظرفیت اتم کسروم که بر طبق اصل بنا گذاری می‌بایست به صورت $3d^4 4s^2$ باشد، به صورت $3d^5 4s^1$ است. آرایش الکترونی اتم مس نیز که می‌بایست به صورت $3d^9 4s^2$ باشد، به صورت $3d^{10} 4s^1$ است و یا آرایش الکترونی اتم پالادیم که می‌بایست به صورت $4d^8 5s^2$ باشد، به صورت $4d^{10} 5s^0$ است. در صورتی که در مورد اتم منگنز ($3d^5 4s^2$) اصل بنا گذاری (که با اصول پایداری سازگاری دارد) رعایت می‌شود. همچنین در مورد وانادیم ($3d^3 4s^2$) چنانچه اصل بنا گذاری نقض شود، بر پایداری اتم افزوده نخواهد شد، لذا این اصل رعایت می‌شود. باید توجه داشت که در بسیاری از موارد، آرایش الکترونی لایه ظرفیت اتم عناصر واسطه بر اساس این اصول قابل پیشگویی نیست. به‌عنوان مثال، نیکل، پالادیم و پلاتین سه عنصر واسطه از يك گروهند که همگی در تراز d و s لایه ظرفیت اتم خود ۱۰ الکترون دارند. همان‌طور که در زیر نشان داده شده است، فقط در مورد پالادیم اصل پایداری رعایت شده است.

^{28}Ni	$3d^8 4s^2$
^{46}Pd	$4d^{10} 5s^0$
^{78}Pt	$5d^9 6s^1$

علت را به تغییر نسبی سطح انرژی ترازهای ns و $(n-1)d$ مطابق نمودارهای شکل ۴-۶، بار مؤثر هسته و نیز به دانسیته الکترونی می‌توان نسبت داد. مثلاً در پلاتین به دلیل اینکه دانسیته الکترونی نسبت به پالادیم بیشتر است، دافعه الکتروستاتیکی موجب می‌شود

تا بیش از يك الکترون از تراز s ۶ نمیتواند در تراز d ۵ وارد شود. در مورد گروہهای واسطه دیگر نیز کم یا بیش چنین وضعیتی وجود دارد که با اصول پایداری سازگاری ندارد.

د) ترتیب پرشدن اوربیتالهای يك تراز

برای تعیین آرایش الکترونی اتمها، نه تنها درباره ترازهای انرژی اصول و قواعدی باید مورد توجه قرار گیرد، بلکه در هر تراز انرژی، در مورد چگونگی اشغال شدن اوربیتالها توسط الکترونها نیز اصول و قواعدی وجود دارد که باید رعایت شوند. این اصول عبارتند از:

۱) اصل طرد پاولی*

این اصل را این طور می توان بیان کرد که «در هیچ اتمی نمی توان دو الکترون یافت که چهار عدد کوآنتومی یکسان داشته باشند». با توجه به اینکه هر تراز فرعی دارای اعداد کوآنتومی n و l مشخص و ثابتی است و در هر يك از اوربیتالهای آن تراز نمی توان بیش از دو الکترون قرار گیرد و چون هر اوربیتال نیز عدد کوآنتومی m_l مشخص دارد، در این صورت سه عدد کوآنتومی n ، l و m_l آن دو الکترون با هم برابر خواهند بود. از آنجایی که عدد کوآنتومی اسپین الکترون فقط دو مقدار $+\frac{1}{2}$ و $-\frac{1}{2}$ را می تواند داشته باشد، پس برای رعایت اصل طرد پاولی، حداکثر دو الکترون می تواند در هر اوربیتال وارد شود که تفاوت آنها در عدد کوآنتومی اسپین است. زیرا، اگر الکترون سومی به يك اوربیتال اضافه شود، در آن صورت عدد کوآنتومی اسپین آن با یکی از دو الکترون دیگر برابر و اصل طرد پاولی نقض خواهد شد.

اصل طرد پاولی بر این اساس استوار است که وقتی دو الکترون در يك اوربیتال اتمی قرار می گیرند، چون فاصله بین آنها فوق العاده کم می شود، نیروی دافعه الکتروستاتیکی بین آنها به شدت افزایش یافته و باعث ناپایداری اتم می شود. اما اگر این دو الکترون دارای اسپینهای مخالف باشند، ضمن چرخش به دور محور خود مانند عقربه مغناطیسی که قطبهای غیر هم نام آنها در مجاورت هم قرار داشته باشند، عمل می کنند. در نتیجه، نیروی جاذبه مغناطیسی بین آنها به وجود می آید که با نیروی دافعه الکتروستاتیکی حاصل از بارهای

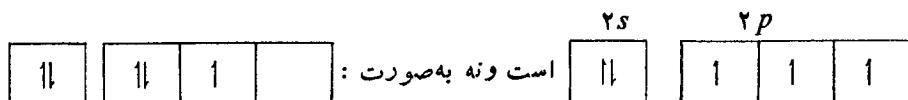
*Pauli exclusion principle

الکترونیکی هم نام آنها مقابله می کند. در نتیجه پایداری اتم تأمین می شود. از این رو، دو الکترون در یک اوربیتال اتمی با اسپینهای مخالف جفت می شوند، یعنی عدد کوآنومی اسپین برای یکی از آنها $+\frac{1}{2}$ و برای دیگری $-\frac{1}{2}$ است.

۲) قاعده هوند*

بیان ساده این قاعده در مورد توزیع الکترونها بین اوربیتالهای یک تراز چنین است: هر گاه الکترونها، چند اوربیتال همتراز در اختیار داشته باشند، ابتدا به طور منفرد آن اوربیتالها را اشغال می کنند و تا آن تراز نیم پر نشود، الکترونها در هیچ یک از آن اوربیتالها جفت نمی شوند.

بر همین اساس است که مثلاً آرایش الکترونی لایه ظرفیت نیتروژن در حالت پایه اتم آن به صورت:



و یا آرایش الکترونی اکسیژن در حالت پایه اتم آن به صورت:



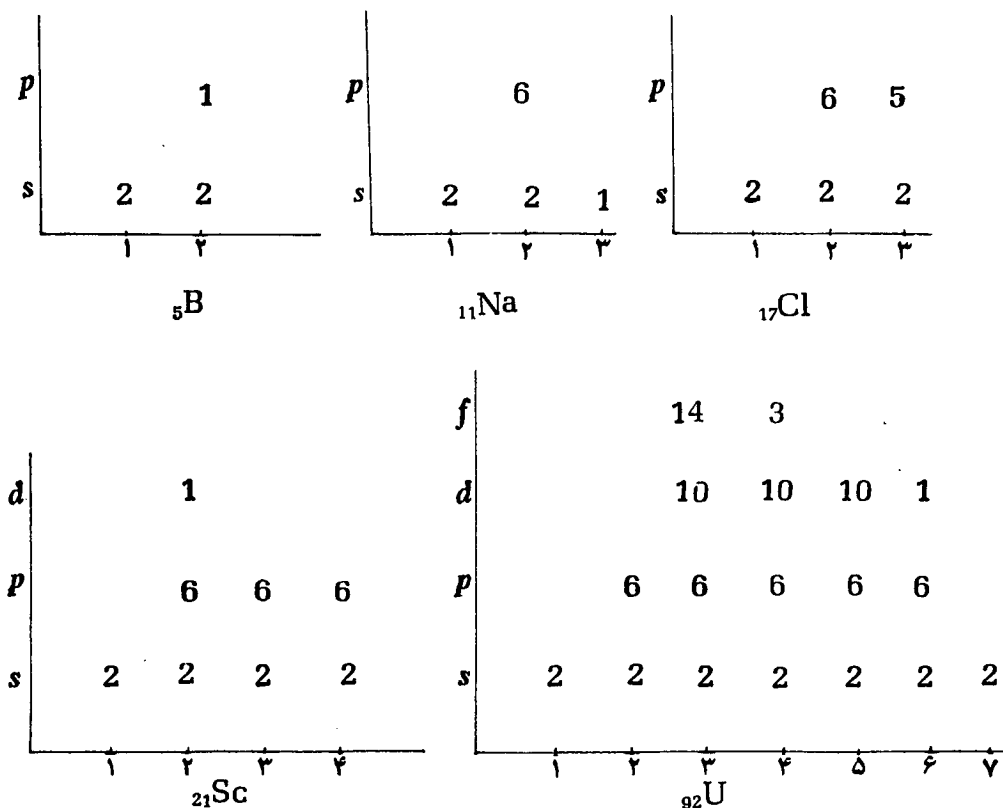
اساس قاعده هوند بر این است که الکترونها دارای بار منفی اند و هر چه در اوربیتالهای یک تراز بیشتر پخش شوند، فاصله بیشتری بایکدیگر پیدا کرده و میزان نیروی دافعه الکتروستاتیکی بین آنها کاهش یافته و اتم وضعیت پایدارتری پیدا می کند. در صورتی که جفت شدن آنها در اوربیتالها، باعث کاهش فاصله بین آنها و افزایش میزان نیروی دافعه الکتروستاتیکی بین آنها و کاهش پایداری اتم می شود (انرژی جفت شدن)

بر پایه این اصول و قواعد، آرایش الکترونی عناصر شناخته شده، به صورتی که در جدول ۴-۱ آمده، معین شده است. یادآوری می شود که قواعد هوند به تفصیل در مورد ترمهای طیفی در بخش ۴-۲ مورد بررسی قرار خواهند گرفت.

باید توجه داشت که در برخی از منابع، طرح کاملاً تازه ای برای نمایش آرایش الکترونی عناصر ارائه شده است که «نمودار مثلثی ساختار الکترونی» و یا «نمودار ماتریس

* Hund's rule

مثالی ساختار الکترونی نامیده شده است، که به منظور آشنایی با آن چند نمونه در اینجا آورده می‌شود:



۲-۴ ترمهای طیفی (الف) کلیات

به‌طور کلی، هر یک از صورت‌های متمایز آرایش الکترونی یک اتم را در حالت پایه و یا برانگیخته آن، یک حالت اتمی یا حالت انرژی می‌نامند. معمولاً حالت‌های انرژی الکترونی آنها یا یونهای مجزا را با نمادهای ترم طیفی مشخص می‌کنند که از لحاظ خواص تقارنی به اوربیتال‌های اتمی کاملاً وابسته است. اصولاً باید بتوان نمادهای ترم طیفی هر آرایش الکترونی مجزا را به دست آورده و گونه‌های تقارنی حالت‌های انرژی مربوط به هر مورد را معین کرد.

جدول ۱-۳ آرایش الکترونی عناصر

تعداد الکترونها در لایه‌های فرعی

عنصر	عدد اتمی	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s
H	1	1										
He	2	2										
Li	3	2	1									
Be	4	2	2									
B	5	2	2	1								
C	6	2	2	2								
N	7	2	2	3								
O	8	2	2	4								
F	9	2	2	5								
Ne	10	2	2	6								
Na	11					1						
Mg	12					2						
Al	13					2	1					
Si	14					2	2					
P	15					2	3					
S	16					2	4					
Cl	17					2	5					
Ar	18	2	2	6	2	6						
K	19							1				
Ca	20							2				
Sc	21						1	2				
Ti	22						2	2				
V	23						3	2				
Cr	24						5	1				
Mn	25						5	2				
Fe	26						6	2				
Co	27						7	2				
Ni	28						8	2				
Cu	29						10	1				
Zn	30						10	2				
Ga	31						10	2	1			
Ge	32						10	2	2			
As	33						10	2	3			
Se	34						10	2	4			
Br	35						10	2	5			
Kr	36	2	2	6	2	6	10	2	6			
Rb	37										1	
Sr	38										2	
Y	39									1	2	
Zr	40									2	2	
Nb	41									4	1	
Mo	42									5	1	
Tc	43									5	2	
Ru	44									7	1	
Rh	45									8	1	
Pd	46									10		
Ag	47									10	1	
Cd	48									10	2	

ادامهٔ جدول ۴-۱ آرایش الکترونی عناصر

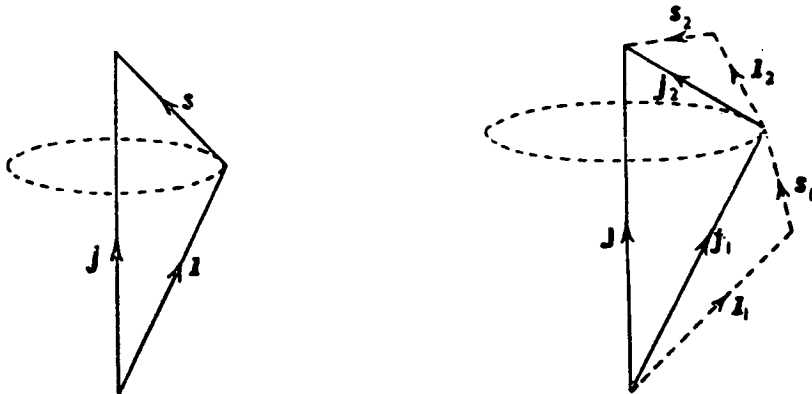
عنصر	عدد اتمی	تعداد الکترونهاي لایه‌های فرعی										
		4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s	
In	49	10		2	1							
Sn	50	10		2	2							
Sb	51	10		2	3							
Te	52	10		2	4							
I	53	10		2	5							
Xe	54	10		2	6							
Cs	55	10		2	6				1			
Ba	56	10		2	6				2			
La	57	10		2	6	1			2			
Ce	58	10	1	2	6	1			2			
Pr	59	10	3	2	6				2			
Nd	60	10	4	2	6				2			
Pm	61	10	5	2	6				2			
Sm	62	10	6	2	6				2			
Eu	63	10	7	2	6				2			
Gd	64	10	7	2	6	1			2			
Tb	65	10	9	2	6				2			
Dy	66	10	10	2	6				2			
Ho	67	10	11	2	6				2			
Er	68	10	12	2	6				2			
Tm	69	10	13	2	6				2			
Yb	70	10	14	2	6				2			
Lu	71	10	14	2	6	1			2			
Hf	72	10	14	2	6	2			2			
Ta	73	10	14	2	6	3			2			
W	74	10	14	2	6	4			2			
Re	75	10	14	2	6	5			2			
Os	76	10	14	2	6	6			2			
Ir	77	10	14	2	6	7			2			
Pt	78	10	14	2	6	9			1			
Au	79	10	14	2	6	10			1			
Hg	80	10	14	2	6	10			2			
Tl	81	10	14	2	6	10			2	1		
Pb	82	10	14	2	6	10			2	2		
Bi	83	10	14	2	6	10			2	3		
Po	84	10	14	2	6	10			2	4		
At	85	10	14	2	6	10			2	5		
Rn	86	10	14	2	6	10			2	6		
Fr	87	10	14	2	6	10			2	6		1
Ra	88	10	14	2	6	10			2	6		2
Ac	89	10	14	2	6	10			2	6		2
Th	90	10	14	2	6	10			2	6	2	2
Pa	91	10	14	2	6	10	2		2	6	1	2
U	92	10	14	2	6	10	3		2	6	1	2
Np	93	10	14	2	6	10	4		2	6	1	2
Pu	94	10	14	2	6	10	6		2	6		2
Am	95	10	14	2	6	10	7		2	6		2
Cm	96	10	14	2	6	10	7		2	6		2
Bk	97	10	14	2	6	10	9		2	6		2
Cf	98	10	14	2	6	10	10		2	6		2
Es	99	10	14	2	6	10	11		2	6		2
Fm	100	10	14	2	6	10	12		2	6		2
Md	101	10	14	2	6	10	13		2	6		2
No	102	10	14	2	6	10	14		2	6		2
Lr	103	10	14	2	6	10	14		2	6	1	2
Unq	104	10	14	2	6	10	14		2	6	2	2
Unp	105	10	14	2	6	10	14		2	6	3	2
Unh	106	10	14	2	6	10	14		2	6	4	2

مغزه کربتون

وقتی سطح انرژی الکترون در اتم با علائم ns ، np ، nd ، nf مشخص می‌شود، درحقیقت فقط دوعدد از چهارعدد کوآنتومی مؤثر در انرژی الکترون مورد توجه قرار می‌گیرد. در صورتی که هریک از این علائم، نشانه چند سطح انرژی همتراز می‌باشند. در این صورت، از تأثیر دافعه الکتروستاتیکی بین الکترون‌ها یعنی تأثیرات متقابل اسپین-اسپین و تأثیرات متقابل اسپین - اوربیتال صرف نظر شده است. از این رو، نمایش ناقصی از وضعیت اتم و انرژی الکترون ارائه داده می‌شود. در صورتی که این دو نوع تأثیرات متقابل به شدت، همترازی سطوح انرژی الکترونی و آرایش الکترونی اتم را به هم می‌زنند. برای پی بردن به چگونگی این تأثیرات و تعیین حالت اتمی، باید دو وضعیت حد در مورد جفت شدن همانهای اندازه حرکت زاویه‌ای اسپینی و اوربیتالی الکترون‌ها در یک اتم را مورد توجه قرار دهیم.

ب) جفت شدن همانها در میدان قوی

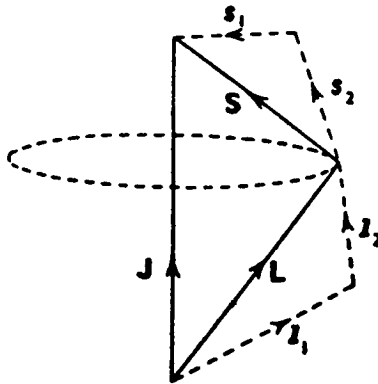
در میدان قوی (در اتمهای سنگین یعنی از برم به بعد)، همان اندازه حرکت زاویه‌ای اسپینی (s) با همان اندازه حرکت اوربیتالی (l) هر الکترون با یکدیگر جفت (جمع- برداری) شده، همان برآیند (j) که به این طریق برای الکترونهای اتم حاصل می‌شوند، مطابق شکل ۴-۹ با یکدیگر جفت می‌شوند. از این رو، این نوع جفت شدن را، جفت شدن $j-j$ می‌نامند.



شکل ۴-۹ نمایش جفت شدن $j-j$

ج) جفت شدن ممانها در میدان ضعیف

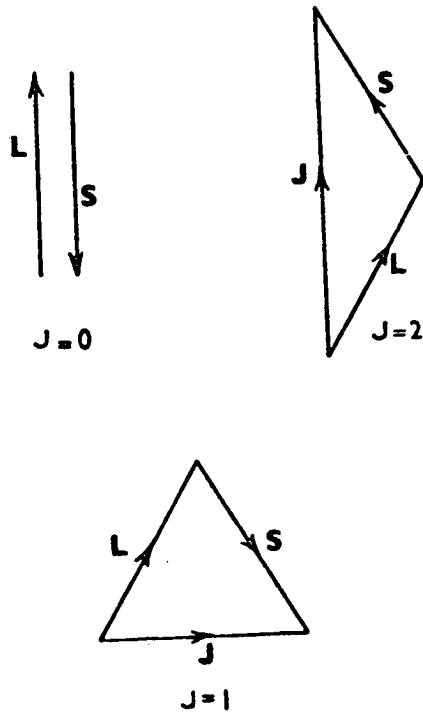
در میدان ضعیف (در اتمهای سبک)، ممانهای اندازه حرکت زاویه‌ای اسپینی (S) الکترونها با یکدیگر و ممانهای اندازه حرکت زاویه‌ای اوربیتالی آنها (L) نیز با یکدیگر جفت شده و ممانهای برآیند S (ممان اندازه حرکت اسپینی کل) و L (ممان اندازه حرکت اوربیتالی کل) را تشکیل می‌دهند. این ممانهای برآیند نیز با یکدیگر جفت شده، ممان برآیند اندازه حرکت زاویه‌ای کل (J) را مطابق شکل ۴-۱۰ به وجود می‌آورند.



شکل ۴-۱۰ نمایش جفت شدن $L-S$ در میدان ضعیف

این نوع جفت شدن را، جفت شدن $L-S$ و یا جفت شدن راسل - ساندرز* می‌نامند. S را عدد کوآنتومی اسپینی، L را عدد کوآنتومی اوربیتالی و J را عدد کوآنتومی کل اتم می‌نامند. با توجه به اینکه J نیز مانند S و L عدد کوآنتومی است که نمی‌تواند منفی باشد، تمام مقادیر مثبت متوالی از $L+S$ تا $L-S$ را می‌تواند اختیار کند. مثلاً همان طور که در شکل ۴-۱۱ نشان داده شده است. برای نمونه، اگر $L=2$ و $S=1$ باشد، J می‌تواند تمام مقادیر مثبت از $2+1=3$ تا $2-1=1$ (یعنی ۱، ۲، ۳) را اختیار کند.

* Russell-Saunders Coupling



شکل ۴-۱۱ نمایش امکانات متفاوت جفت شدن بردارهای L و S

از جفت شدن ممانهای اندازه حرکت به روش راسل - ساندرز ($SLM_L M_S$) برای به دست آوردن نمادترمهای طیفی استفاده می شود. می دانیم که اندازه حرکت زاویه ای اوربیتالی (l) و اندازه حرکت زاویه ای اسپینی (s) هر الکترون، خصلت کوآنتومی دارد. یعنی مضارب درستی از واحد کوآنتومی $h/2\pi$ است. اندازه حرکت زاویه ای کل (j) نیز ماهیت کوآنتومی دارد. به طوری که می توان نوشت:

$$j(h/2\pi) = (l + \frac{1}{2})(h/2\pi) \quad (۱-۴)$$

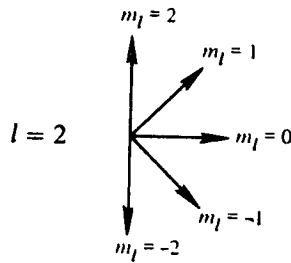
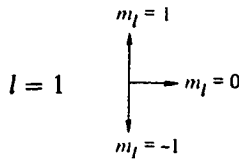
یا

$$j(h/2\pi) = (l - \frac{1}{2})(h/2\pi) \quad (۲-۴)$$

هر یک از اوربیتالهای یک تراز انرژی (که با مقدار معینی از l مشخص می شود) از

روی تعداد m_l تشخیص داده می‌شوند و به مؤلفه‌های اندازه حرکت زاویه‌ای الکترون در راستای معینی (Z) مطابق شکل ۴-۱۲ مربوط می‌شوند.

$$l = 0 \quad m_l = 0$$



شکل ۴-۱۲ نمایش جفت شدن‌های m_l

د) تعیین تعداد آرایشهای متمایز يك آرایش الکترونی (حالتهای ریز)* می‌دانیم که يك الکترون به دو صورت می‌تواند در يك اوربیتال قرار گیرد (یعنی با اسپینهای $+\frac{1}{2}$ و $-\frac{1}{2}$). ولی الکترون دوم، فقط به يك صورت می‌تواند به آن اضافه شود. زیرا، این الکترون باید با اسپین مخالف نسبت به الکترون اول قرار گیرد (یعنی با آن جفت شود). يك الکترون به دو صورت در اوربیتال s ، به شش صورت در اوربیتالهای p ، به ده صورت در اوربیتالهای d و به چهارده صورت در اوربیتالهای f می‌تواند قرار گیرد (دو امکان در هر اوربیتال به ازای اسپینهای $+\frac{1}{2}$ و $-\frac{1}{2}$). در مورد الکترون دوم

* *Micrestates*

در اوربیتالهای p ، چون برای الکترون دوم ۵ امکان متفاوت وجود دارد و دو الکترون را نمی توان از یکدیگر تمیز داد ، پس مجموعاً $15 = (5 \times 3) / 2$ امکان متفاوت آرایش الکترونی (حالتهای ریز) برای آرایش الکترونی p^2 می توان در نظر گرفت. با استدلال مشابهی تعداد حالتهای ریز (آرایشهای الکترونی متمایز) برای آرایشهای الکترونی p^3 ، d^2 ، d^3 ، d^7 و ... را می توان به صورت زیر به دست آورد:

$$p^3 : 6 \times 5 / 2 \times 4 / 3 = 20$$

$$d^2 : 10 \times 9 / 2 = 45$$

$$d^3 : 10 \times 9 / 2 \times 8 / 3 = 120$$

$$d^7 : 10 \times 9 / 2 \times 8 / 3 \times 7 / 4 \times 6 / 5 \times 5 / 6 \times 4 / 7 = 120$$

ملاحظه می شود که آرایش الکترونی d^7 معادل آرایش حفره ها در آرایش الکترونی d^3 است. رابطه کلی برای محاسبه تعداد حالتهای ریز (n) برای q الکترون در اوربیتال با همترزی Z (۱ برای اوربیتال s ، ۳ برای اوربیتالهای p ، ۵ برای اوربیتالهای d و ۷ برای اوربیتالهای f) چنین است:

$$n = \frac{2Z!}{q!(2Z - q)!} \quad (3-4)$$

برای مثال، تعداد حالتهای ریز برای آرایش الکترونی d^4 را می توان به صورت زیر حساب کرد:

$$n = \frac{(2 \times 5)!}{4!(10 - 4)!} = \frac{10!}{4! \times 6!} = 210$$

همان طور که گفته شد در طرح جفت شدن راسل - ساندرز برای یک اتم چند الکترونی، مقادیر L الکترونها مانند بردارها با هم جمع (جفت) می شوند و بر آیند L را تشکیل می دهند. مقادیر S الکترونها نیز مانند بردارها با هم جمع شده ، بر آیند S را به وجود می آورند. در مورد دو الکترون ، این مقدار می تواند برابر تمام اعداد درست از $l_1 + l_2$ تا $|l_1 - l_2|$ باشد ولی S فقط می تواند سه مقدار $+$ ، 0 و $-$ را داشته باشد. در مورد n الکترون،

اگر n فرد باشد، برای S می توان تمام مقادیر درست از $\frac{1}{2}$ تا $n/2$ و چنانچه n زوج باشد

از صفر تا $n/2$ را در نظر گرفت. مجموع مقادیر m_l الکترونها یک گونه شیمیایی را M_L و مجموع مقادیر m_s الکترونها آن را با M_S نشان می دهند. یعنی می توان نوشت:

$$M_L = -L, -L+1, \dots, 0, L-1, L, \quad \text{مقدار } (2L+1) \quad (4-4)$$

$$M_L = \sum m_l. \quad (5-4)$$

مقدار L برابر بالاترین مقدار M_L در نظر گرفته می شود.

$$M_S = -S, -S+1, \dots, 0, S-1, S, \quad \text{مقدار } (2S+1) \quad (6-4)$$

$$M_S = \sum m_s \quad (7-4)$$

مقدار S نیز برابر بالاترین مقدار M_S در نظر گرفته می شود. چنانکه قبلاً گفته شد، اندازه حرکت زاویه ای کل (J) تمام مقادیر مثبت $L+S$ تا $|L-S|$ را می تواند اختیار کند. همان طور که در بخش ۱-۸ اشاره شد، نشانه هایی که برای ترازهای انرژی الکترونی به کار می روند، از حرف اول برخی از اصطلاحات طیف نمایی اتمی گرفته شده اند (مانند نشانه های ترازهای s, p, d, f) از همین نشانه یا به صورت حروف بزرگ (یعنی S, P, D, F) به عنوان نشانه نماد ترمهای طیفی نیز استفاده می شود. ارتباط این نشانه ها با مقادیر L ، همانند ارتباط مقادیر l و نشانه های اوربیتالها و الکترونیهای منفرد است. در مورد مقادیر بزرگتر از ($L > 3$)، برای نماد ترمهای طیفی به ترتیب الفبایی، از حروف بعد از F (غیر از حرف J)، مطابق جدول ۴-۲ استفاده می شود.

جدول ۴-۲ ارتباط مقادیر L با نماد ترمهای طیفی

9	8	7	6	5	4	3	2	1	0	L مقادیر
M	L	K	I	H	G	F	D	P	S	نماد ترم

ترم طیفی، به طور کلی با علامت $2s+1T_J$ مشخص می شود، $2S+1$ چندگانگی اسپین، T نماد ترم طیفی (وابسته به مقدار L) و J مقدار اندازه حرکت زاویه ای کل است و معرف حالتهای فرعی انرژی است.

(۵) تعیین ترمهای طیفی

(۱) ترازهای تک الکترونی

آرایش الکترونی s^1 دارای ۲ حالت ریز ولی یک حالت انرژی می شود که نماد ترم

طیفی آن 2S است و دو تایی S خوانده می شود. زیرا داریم:

$$\begin{cases} L=0 \\ S=\frac{1}{2} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} M_L=0 \\ M_S=\frac{1}{2} \text{ و } -\frac{1}{2} \end{cases} \Rightarrow J=\frac{1}{2}$$

آرایش الکترونی p^1 دارای ۶ حالت ریز و نماد ترم طیفی آن 2P است و چون دو مقدار برای J وجود دارد، پس دارای دو حالت فرعی انرژی $^2P_{3/2}$ و $^2P_{1/2}$ است. زیرا می توان نوشت:

$$\begin{cases} L=1 \\ S=\frac{1}{2} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} M_L=1, 0, -1 \\ M_S=\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \end{cases} \Rightarrow J=\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$$

آرایش الکترونی d^1 دارای ۱۰ حالت ریز و نماد ترم طیفی آن 2D است و چون دو مقدار برای J وجود دارد، پس دارای دو حالت فرعی انرژی $^2D_{5/2}$ و $^2D_{3/2}$ می باشد. زیرا داریم:

$$\begin{cases} L=2 \\ S=\frac{1}{2} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} M_L=2, 1, 0, -1, -2 \\ M_S=\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \end{cases} \Rightarrow J=\frac{3}{2}, \frac{5}{2}$$

آرایش الکترونی f^1 دارای ۱۴ حالت ریز و نماد ترم طیفی آن 2F است و چون دو مقدار برای J وجود دارد، بنابراین، دارای دو حالت فرعی انرژی $^2F_{7/2}$ و $^2F_{5/2}$ است. زیرا داریم:

$$\begin{cases} L=3 \\ S=\frac{1}{2} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} M_L=3, 2, 1, 0, -1, -2, -3 \\ M_S=\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \end{cases} \Rightarrow J=\frac{5}{2}, \frac{7}{2}$$

تعداد حالت های ریز برای هر حالت انرژی، برابر حاصل ضرب چندگانگی اسپین $(2S+1)$ در همترازی اوربیتالها $(2L+1)$ است. مثلاً در مورد حالت انرژی 2D داریم:

$$(2L+1)(2S+1) = (2 \times 2 + 1)(2 \times \frac{1}{2} + 1)$$

$$\text{حالت ریز} = 5 \times 2 = 10$$

و تعداد حالت‌های ریز برای هر حالت فرعی انرژی برابر $2J+1$ می‌باشد. مثلاً ${}^2D_{3/2}$ ، دارای $4 = 2 \times 3/2 + 1 = 2J+1$ حالت ریز و ${}^2D_{5/2}$ دارای $6 = 2 \times 5/2 + 1 = 2J+1$ حالت ریز می‌باشد.

۲) تعیین نماد ترم‌های طیفی آرایشهای چند الکترونی ناهم‌ارز

الکترونیهای ناهم‌ارز به الکترونیهایی اطلاق می‌شود که در n و l متفاوت اند. در نتیجه به ترازهای با انرژی متفاوت تعلق دارند. برای تعیین ترم‌های طیفی مربوط به دو الکترون ناهم‌ارز، ابتدا باید مقادیر ممکن L را برای آن دو پیدا کرد. در موردی که دو الکترون ناهم‌ارز p (یعنی $p^1 p^1$) داشته باشیم، مقدار L چنین حساب می‌شود:

$$L = l_1 + l_2, \dots, |l_1 - l_2| = 1 + 1, \dots, 1 - 1 = 2, 1, 0$$

یعنی این دو الکترون، ترم‌های طیفی D ، P و S را می‌دهند. اسپینهای این دو الکترون می‌توانند همسو (موازی) یا ناهمسو (غیرموازی) باشند که در این صورت $S = 1, 0$ است. و این بدان معنی است که علاوه بر حالت‌های یک‌تابی، حالت‌های سه‌تابی هم وجود دارند. بنا بر این، در مجموع ۶ جمله طیفی 1S ، 1P ، 1D ، 3S ، 3P ، 3D را خواهیم داشت. به همین نحو برای دو الکترون $p^1 d^1$ ، 1 و 2 و $L = 3$ است و ترم‌های طیفی P ، D و F را می‌توان در نظر گرفت. چون در این صورت نیز $S = 1, 0$ است، علاوه بر حالت‌های یک‌تابی، حالت‌های سه‌تابی نیز وجود دارند و ترم‌های طیفی چنین دو الکترونی عبارتند از:

$${}^1P, {}^1D, {}^1F, {}^3P, {}^3D, {}^3F$$

چنانچه الکترون ناهم‌ارز سومی اضافه کنیم، لازم است که l مربوط به آن الکترون را به طور برداری به L محاسبه شده قبلی و S آن را نیز به S محاسبه شده قبلی اضافه کنیم. برای مثال، چنانچه یک الکترون s به آرایش $p^1 d^1$ اضافه کرده باشیم، مقدار L تغییری نمی‌کند ولی مقادیر S تغییر می‌کنند و خواهیم داشت: $S = \frac{3}{2}$ و $\frac{1}{2}$. در نتیجه نماد ترم‌های طیفی برای این سه الکترون عبارتند از:

$${}^2P, {}^2D, {}^2F, {}^2P, {}^2D, {}^2F, {}^4P, {}^4D, {}^4F$$

باید توجه داشت که برای هر مقدار L ، دو ترم طیفی دو تایی متفاوت تشکیل می‌شود. زیرا، به یک الکترون p و یک الکترون d ، هم با اسپینهای همسو و هم با اسپینهای ناهمسو، یک

الکترون s را می توان با اسپین مناسبی اضافه کرد به طوری که مقدار S برابر $\frac{1}{2}$ شود. ولی از طرف دیگر، $S = \frac{3}{2}$ فقط به يك روش نتیجه می شود و آن وقتی است که هر سه اسپین با هم موازی باشند (حالت چهارتایی). آرایش اسپینها برای آرایش الکترونی $1s^1 p^1 d^1$ به سه صورتهای $\uparrow \downarrow \uparrow$ ، $\uparrow \uparrow \downarrow$ و $\uparrow \uparrow \uparrow$ می باشند، چنانچه الکترون سوم يك الکترون f ($l=3$) باشد، مقادیر ممکن L عبارتند از:

$$3\cancel{+}3 \text{ و } 3\cancel{+}2 \text{ و } 3\cancel{+}1$$

(که در اینجا علامت $\cancel{+}$ به منظور جمع برداری به کار رفته است). به این ترتیب مقادیر L عبارتند از:

$$4, 3, 2, 3, 4, 5, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$$

بنابراین، ترمهای طیفی حاصل عبارتند از:

$${}^2S(2), {}^2P(4), {}^2D(6), {}^2F(6), {}^2G(6), {}^2H(4), {}^2I(2),$$

$${}^4S(1), {}^4P(2), {}^4D(3), {}^4F(3), {}^4G(3), {}^4H(2), {}^4I(2)$$

که در اینجا اعداد داخل پرانتزها نشانه تعداد ترمهای طیفی متناظر است. برای مثال، معنی ${}^4P(2)$ این است که دو ترم طیفی 4P وجود دارد.

۳) تعیین نمادهای ترمهای طیفی آرایشهای چند الکترونی هم ارز

وقتی با الکترونها هم ارز (یعنی الکترونهايي که l و n یکسان داشته و به يك تراز انرژی مربوطند) سروکار داریم، پاره‌ای از ترمهای طیفی که برای الکترونها هم ارز به دست آورديم، حذف می شوند. برای مثال، وقتی دو الکترون p ، هم ارز باشند، تمامی ترمهای طیفی $({}^1S, {}^1P, {}^1D, {}^3S, {}^3P, {}^3D)$ را که قبلاً برای دو الکترون p ناهم ارز به دست آورديم، دیگر به دست نمی آید. وقتی الکترونها هم ارز را در نظر می گیریم، برای جمع برداری مقادیر l ها و s ها ضرورتی برای رعایت اصل طردپاولی در کار نیست. زیرا فرض بر این است که در واقع هر نوع جهت یابی مجاز بر اساس نظریه کوآنتومی وجود دارد. البته این يك فرض موجه است، زیرا تا زمانی که مقادیر n یا l الکترونها متفاوت است، اصل طردپاولی خود بخود رعایت شده است، ولی وقتی دو الکترون هم ارزند (یعنی l و n یکسان دارند) حداقل باید مقادیر m_l یا m_s آنها متفاوت باشد. برای مثال، وقتی برای دو الکترون p (آرایش الکترونی p^2) جهت یابی فضایی هر دو الکترون یکسان

باشد که از آن ترم طیفی D نتیجه می‌شود، m_l برای هر دو الکترون $+1$ ، 0 و -1 است و بنا بر این، بر طبق اصل طرد پاولی برای هر دو الکترون، m_s نمی‌تواند $+\frac{1}{2}$ یا $-\frac{1}{2}$ باشد. به عبارت دیگر، اسپینهای این دو الکترون برای ترم طیفی D فقط می‌توانند ناهمسو باشند که به ترم طیفی 1D منتهی می‌شود. در صورتی که برای الکترونها هم‌ارز، ترم طیفی 3D نیز وجود دارد. برای دو الکترون p هم‌ارز، ترمهای طیفی عبارتند از 1S ، 3P و 1D و به همین ترتیب برای سه الکترون p هم‌ارز، ترمهای طیفی 4S ، 2P و 2D را خواهیم داشت.

(۴) تعیین نماد ترمهای طیفی آرایشهای الکترونی لایه‌های پر (لایه‌های بسته)

برای یک لایه بسته، یعنی لایه‌ای که در آن بالاترین تعداد الکترونها هم‌ارز وجود دارد (مانند آرایش الکترونی s^2 ، p^6 ، d^{10} و f^{14})، بر طبق اصل طرد پاولی، $S=0$ است و چون $M_L = \sum m_l = 0$ است، پس تمام لایه‌های الکترونی پر شده، دارای یک حالت انرژی بوده و نماد ترم طیفی همه آنها 1S است.

(و) تعیین ترتیب نسبی حالت‌های انرژی

در بررسیهای طیفی، اطلاع از این موضوع که در بین حالت‌های متفاوت انرژی یک آرایش الکترونی معین، کدام حالت پایدارتر (حالت پایه) است و حالت‌های برانگیخته کدامند؟ اهمیت دارد. در این زمینه، یعنی در مورد تعیین انرژی نسبی حالت‌های انرژی، بر اساس شواهد تجربی مختلف و استدلال‌های نظری، قواعدی به شرح زیر وضع شده‌اند که به قواعد هوند موسومند.

قاعده اول

از بین حالت‌های انرژی مربوط به الکترونها هم‌ارز، حالتی که بالاترین چندگانگی را دارد، پایدارتر است (در سطح انرژی پایین‌تری قرار دارد). مثلاً، در مورد آرایش الکترونی p^2 که سه حالت انرژی با ترمهای طیفی 1S ، 3P و 1D دارد، حالت 3P سه پایین‌ترین سطح انرژی مربوط بوده و معرف حالت پایه است و دو حالت دیگر، معرف حالت‌های برانگیخته‌اند.

قاعده دوم

از بین حالت‌های انرژی مربوط به الکترونها هم‌ارز، چنانچه دو یا چند حالت دارای

چندگانگی اسپین برابر باشند، حالتی که نماد ترم آن به L بزرگتری مربوط است، در سطح انرژی پایین تری قرار می‌گیرد. مثلاً در مورد آرایش الکترونی d^2 که پنج حالت انرژی با ترمهای طیفی $^1S, ^1D, ^1G, ^3P$ و 3F دارد، حالت 3F ، حالت پایه و چهار حالت دیگر، حالت‌های برانگیخته محسوب می‌شوند. قابل توجه است که حالت برانگیخته 3P را که چندگانگی اسپین آن با چندگانگی حالت پایه برابر است، «حالت برانگیخته هجاز» می‌نامند.

قاعده سوم

در مورد آرایشهای الکترونی هم‌ارز که به ترازهای کمتر از نیم پر مربوطند، از بین حالت‌هایی که چندگانگی اسپین برابر داشته و مقدار L آنها یکسان است، حالتی که در نماد ترم طیفی آن، مقدار J کمتر باشد، پایدارتر است. چنانچه، تراز بیش از حد نیم پر شدن الکترون داشته باشد، حالتی که در نماد ترم طیفی آن مقدار J بزرگتر باشد، پایدارتر است. برای نمونه، در مورد آرایش الکترونی p^2 ، چون تراز p دو الکترون دارد و کمتر از نیم پر است، بین سه حالت فرعی $^3P_0, ^3P_1$ و 3P_2 ، حالت فرعی 3P_0 پایدارتر است و در مقایسه سطح انرژی آنها می‌توان نوشت:

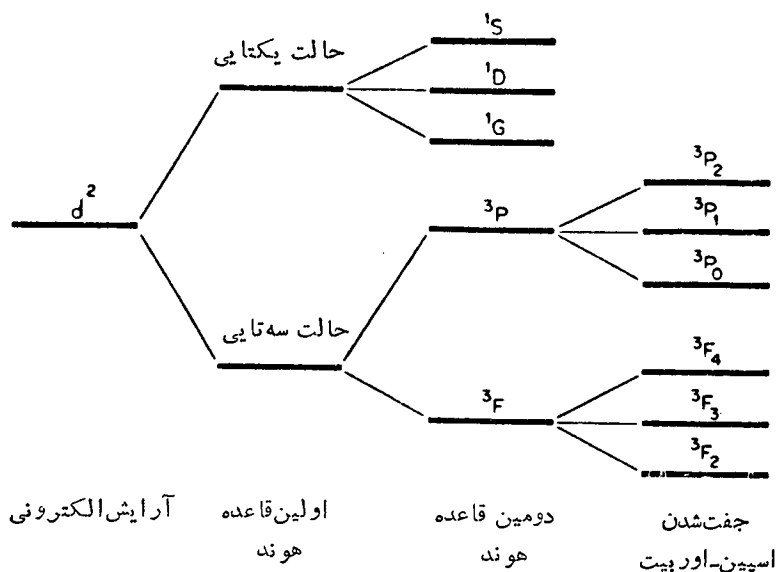
$$^3P_0 < ^3P_1 < ^3P_2$$

ولی در مورد آرایش الکترونی p^4 ، ترتیب فوق معکوس می‌شود. زیرا تراز بیش از حد نیم‌پر الکترون دارد و حالت فرعی 3P_2 پایداری بیشتری دارد، به طوری که می‌توان نوشت:

$$^3P_2 < ^3P_1 < ^3P_0$$

در شکل ۴-۱۳ انرژی نسبی ترمهای راسل - ساندرز برای آرایش الکترونی d^2 نشان داده شده است. یادآوری می‌شود که قواعد هوند، منحصراً در حد تعیین حالت پایه معتبرند و وضعیت نسبی حالت‌های برانگیخته برای یک اتم یا یون معین، ممکن است بسته به ضعیف بودن یا قوی بودن میدان تا حدی نسبت به طرحتی که در شکل ۴-۱۳ نشان داده شده است، تغییر کند. موضوع دیگری که یادآوری آن در اینجا لازم به نظر می‌آید این است که در مورد عناصر واسطه سری اول (عناصر دوره چهارم جدول تناوبی) تفاوت بین انرژی حالت‌های فرعی (با J های متفاوت) در مقایسه با تفاوت انرژی بین حالت‌های کلی (با M_L های متفاوت)، غالباً کم است. ولی در مورد عناصر سنگین تر، مانند عناصر واسطه دوره ششم و یا عناصر سری لانتانیدها تفاوت انرژی بین حالت‌های فرعی بسیار چشمگیر است و ممکن است به چندین هزار

cm^{-1} برسد. در چنین مواردی، دیگر طرح راسل-ساندرز معتبر نیست و باید راه‌حلهای پیچیده‌تری را جستجو کرد.



شکل ۴-۱۳ نمودار انرژی نسبی ترمهای راسل-ساندرز برای آرایش الکترونی d^2 (در این شکل مقیاس درست رعایت نشده است)

یادآوری می‌شود که اولین حالت برانگیخته در آرایش الکترونی d^2 یعنی حالت 3P که چندگانگی اسپین آن با چندگانگی اسپین حالت پایه (یعنی 3F) یکسان است، حالت برانگیخته مجاز نامیده می‌شود، زیرا به‌طور کلی درمیدانهای ضعیف و یا متوسط، جهشهای الکترونی، فقط بین این حالت مجاز است. همان‌طور که در شکل تمرین ۳-۴ نشان داده شده است، درمیدانهای مغناطیسی، هر حالت فرعی به $2J + 1$ حالت ریز تقسیم می‌شود (که در اینجا حالت‌های مغناطیسی نیز نامیده می‌شوند).

حال برای روشنتر شدن آنچه که گفته شد، به حل چند تمرین می پردازیم:

تمرین ۴-۲

تعداد حالت‌های ریزونیز نماد ترم‌های طیفی آرایش الکترونی p^2 را به دست آورده، تعداد حالت‌های ریز مربوط به حالت پایه را با استفاده از چندگانگی اسپین و همترازی اوربیتال و نیز با استفاده از مقادیر J حساب کنید.

حل:

$$n = \frac{(2 \times 3)!}{2! \times (2 \times 3 - 2)!} = 15$$

با استفاده از رابطه ۴-۳ داریم:

پانزده آرایش الکترونی ممکن برای دو الکترون p هم‌ارز و همچنین مقادیر مربوط به $M_S = \sum m_s$ و $M_L = \sum m_l$ در جدول صفحه بعد داده شده است.

برای تعیین ترم‌های طیفی مربوط به این آرایش الکترونی، بهتر است که با بالاترین مقدار $M_L = \sum m_l$ شروع کنیم. در این مورد بالاترین مقدار M_L برابر ۲ است که به ترم طیفی D مربوط می‌شود و چون این مقدار M_L وقتی به دست می‌آید که $M_S = 0$ باشد، پس چندگانگی اسپین برابر یک، و ترم طیفی D^1 است. علاوه بر $M_L = 2$ ، مقادیر -1 ، 0 و $+1$ هم به این ترم طیفی تعلق دارند که برای هر یک از آنها $M_S = 0$ است. این مقادیر در ستون آخر جدول فوق با علامت Δ مشخص شده‌اند. از مقادیر باقیمانده M_L و M_S ، برای M_L ، بالاترین مقدار برابر $+1$ و برای M_S ، بالاترین مقدار برابر $+1$ است. و این مقادیر باید به ترم طیفی 3P تعلق داشته باشند، زیرا تنها برای چنین ترمی است که بالاترین مقدار M_L و M_S می‌تواند برابر $+1$ باشد. مقادیر -1 و $M_L = 0$ نیز به ترم طیفی 3P تعلق دارند و هر یک از این مقادیر دارای -1 و 0 و $M_S = 1$ است. رویهمرفته، برای ترم طیفی 3P ، ۹ حالت ریز وجود دارد که در جدول فوق با علامت \pm مشخص شده‌اند. تنها حالت ریزی که باقی می‌ماند دارای $M_L = 0$ و $M_S = 0$ است که با علامت \times مشخص شده و ترم طیفی 1S از آن منشاء می‌گیرد. بنابراین، ترم‌های طیفی حاصل از دو الکترون p هم‌ارز عبارتند از 1S ، 3P ، 1D . صورت ساده نمایش پانزده حالت ریز مربوط به آرایش الکترونی p^2 در جدول زیر نشان داده شده است:

نمایش حالت‌های ریز برای دو الکترون p هم‌ارز همراه با مقادیر M_L و M_S

m_l			$M_L = \sum m_l$	$M_S = \sum m_s$	
+1	0	-1			
$\uparrow\downarrow$			+2	0	Δ
\uparrow	\uparrow		+1	+1	+
\uparrow	\downarrow		+1	0	Δ
\downarrow	\uparrow		+1	0	+
\downarrow	\downarrow		+1	-1	+
\uparrow		\uparrow	0	+1	+
\uparrow		\downarrow	0	0	Δ
\downarrow		\uparrow	0	0	+
\downarrow		\downarrow	0	-1	+
	$\uparrow\downarrow$		0	0	\times
	\uparrow	\uparrow	-1	+1	+
	\uparrow	\downarrow	-1	0	Δ
	\downarrow	\uparrow	-1	0	+
	\downarrow	\downarrow	-1	-1	+
		$\uparrow\downarrow$	-2	0	Δ

صورت ساده‌ای از نمایش پانزده حالت ریز مربوط به آرایش الکترونی p^2

		1D				3P			1S
		2	1	1					
\uparrow		1	1	2	1	1	1	1	
M_L		0	1	3	1	1	1	1	1
		-1	1	2	1	1	1	1	
		-2		1					
		-1	0	1	0	-1	0	1	0
		M_S							

حالت پایه، 3P است که حالت‌های ریز آن به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$n = (2L+1)(2S+1) = (2 \times 1 + 1)(2 \times 1 + 1) = 3 \times 3 = 9$$

روش‌های دیگری که برای نمایش آرایش‌های الکترونی p^2 یا p^4 به کار می‌روند در جدول‌های زیر نشان داده شده‌اند:

حالت‌های ریز M_S و M_L برای آرایش الکترونی p^2

m_l	$M_L = \sum m_l$	$M_S = \sum m_s$
+1 0 -1		
$\uparrow\downarrow$	+2	0
$\uparrow\downarrow$	0	0
$\uparrow\downarrow$	-2	0
\uparrow \uparrow	+1	1, 0, 0, -1
\uparrow \uparrow	0	1, 0, 0, -1
\uparrow \uparrow	-1	1, 0, 0, -1

(به ستون آخر رجوع شود) $= 3 \times 1 + 3 \times 4 = 3 + 12 = 15$

$$\begin{cases} L=2 \Rightarrow M_L=2, 1, 0, -1, -2 \\ S=0 \Rightarrow M_S=0 \end{cases}$$

1D_2 $2J+1=5$ حالت ریز

$$\begin{cases} L=1 \Rightarrow M_L=1, 0, -1 \\ S=1 \Rightarrow M_S=1, 0, -1 \end{cases}$$

$${}^3P \begin{cases} {}^3P_0 \text{ حالت ریز ۱} \\ {}^3P_1 \text{ حالت ریز ۳} \\ {}^3P_2 \text{ حالت ریز ۵} \end{cases}$$

$$\begin{cases} L=0 \Rightarrow M_L=0 \\ S=0 \Rightarrow M_S=0 \end{cases}$$

1S ۱ حالت ریز

حالت‌های ریز M_L و M_S برای آرایش الکترونی p^2 *

M_L	M_S		
	+1	0	-1
2	$\begin{matrix} + \\ (1, 1) \end{matrix}$		
1	$\begin{matrix} + \\ (1, 0) \end{matrix}$	$\begin{matrix} + \\ (1, 0) \end{matrix} \begin{matrix} - \\ (1, 0) \end{matrix}$	$\begin{matrix} - \\ (1, 0) \end{matrix}$
0	$\begin{matrix} + \\ (1, -1) \end{matrix}$	$\begin{matrix} + \\ (1, -1) \end{matrix} \begin{matrix} + \\ (0, 0) \end{matrix} \begin{matrix} - \\ (1, -1) \end{matrix}$	$\begin{matrix} - \\ (1, -1) \end{matrix}$
-1	$\begin{matrix} + \\ (-1, 0) \end{matrix}$	$\begin{matrix} + \\ (-1, 0) \end{matrix} \begin{matrix} - \\ (-1, 0) \end{matrix}$	$\begin{matrix} - \\ (-1, 0) \end{matrix}$
-2	$\begin{matrix} + \\ (-1, -1) \end{matrix}$		

* + برای $M_S = +1/2$ و - برای $M_S = -1/2$ به کار رفته است.

تمرین ۳-۴

تعداد حالت‌های ریز و نماد ترم‌های طیفی را برای آرایش الکترونی d^2 حساب کنید.

حل:

تعداد کل حالت‌های ریز را برای آرایش الکترونی d^2 می‌توان از رابطه ۳-۴ محاسبه کرد:

$$n = \frac{(2 \times 5)!}{2! \times (10 - 2)!} = 45$$

بنابراین، تعداد حالت‌های ریزی که برای دو الکترون در اوربیتال‌های d وجود دارد، برابر ۴۵ است. آرایش‌های الکترونی برای این دو الکترون هم‌ارز و مقادیر M_L و M_S آنها در جدول زیر نشان داده شده است (با توجه به مقادیر M_S در ستون آخرین جدول، می‌توان دریافت که هر یک از ده آرایش الکترونی اول، از نظر اسپین الکترونها دارای چهار صورت متسایز یعنی $\uparrow\uparrow, \uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow, \downarrow\downarrow$ است).

M_L	M_S		
	+1	0	-1
-2	(-2+, -2+)	$(-1^+, -1^-)$	(-2-, -2-)
-1	$(0^+, -1^+)$	$(0^+, -1^-)$ $(0^-, -1^+)$	$(0^-, -1^-)$
0	(0+, 0+) $(1^+, -1^+)$	$(0^+, 0^-)$ $(1^+, -1^-)$ $(-1^+, 1^-)$	(0-, 0-) $(1^-, -1^-)$
+1	$(0^+, 1^+)$	$(0^+, 1^-)$ $(0^-, 1^+)$	$(0^-, 1^-)$
+2	(1+, 1+)	$(1^+, 1^-)$	(1-, 1-)

حالت‌های ریز M_L و M_S برای آرایش الکترونی d^2

$m_l =$	+2	+1	0	-1	-2	$M_L = \sum m_l$	$M_S = \sum m_s$
	↑	↑				3	+1,0,0,-1
	↑		↑			2	+1,0,0,-1
	↑			↑		1	+1,0,0,-1
	↑				↑	0	+1,0,0,-1
		↑	↑			1	+1,0,0,-1
		↑		↑		0	+1,0,0,-1
		↑			↑	-1	+1,0,0,-1
			↑	↑		-1	1+,0,0,+1
			↑		↑	-2	1+,0,0,-1
				↑	↑	-3	+1,0,0,-1
	↑↓					4	0
		↑↓				2	0
			↑↓			0	0
				↑↓		-2	0
					↑↓	-4	0

این حالت‌های ریز برای آرایش الکترونی d^2 رامی توان به طور خلاصه، به صورتی که در جدول‌های زیر آمده است، نشان داد:

صورت ساده‌ای از نمایش ۴۵ حالت ریز برای آرایش الکترونی d^2

4	1		
3	1	2	1
2	1	3	1
1	2	4	2
M_L 0	2	5	2
-1	2	4	2
-2	1	3	1
-3	1	2	1
-4	1		
		-1	0
			1
			M_S

بر اساس این جدول می‌توان دریافت که بالاترین مقدار M_L برابر ۴ و مقدار M_S مربوط به آن صفر است ($M_S = 0$). بنا بر این، مقدار $L = 4$ و مقدار $S = 0$ است. نماد ترم طیفی چنین حالتی 1G است که ۹ حالت ریز را شامل می‌شود. با حذف ترم طیفی 1G از جدول فوق، جدول زیر نتیجه می‌شود:

3	1	1	1
2	1	2	1
1	2	3	2
M_L 0	2	4	2
-1	2	3	2
-2	1	2	1
-3	1	1	1
		-1	0
			1
			M_S

با توجه به این جدول ملاحظه می‌شود که بالاترین مقدار M_L برابر ۳ و برای این حالت $M_S = 1$ و 0 است. بنابراین، مقدار $L = 3$ و مقدار $S = 1$ می‌باشد. نماد ترم طیفی برای چنین حالتی، 3F است که ۲۱ حالت ریزدیگر را شامل می‌شود. با حذف آنها از جدول فوق، جدول زیر نتیجه می‌شود:

2	1		
1	1	2	1
M_L 0	1	3	1
-1	1	2	1
-2	1		
		-1	0
			1
		M_S	

با توجه به جدول فوق، ملاحظه می‌شود که بالاترین مقدار M_L برابر ۲ و برای این حالت، $M_S = 0$ است. بنابراین، مقدار $L = 2$ و مقدار $S = 0$ می‌باشد. نماد ترم طیفی برای چنین حالتی، 1D است که ۵ حالت ریزدیگر را شامل می‌شود. با حذف این ۵ حالت از جدول فوق، جدول زیر حاصل می‌شود:

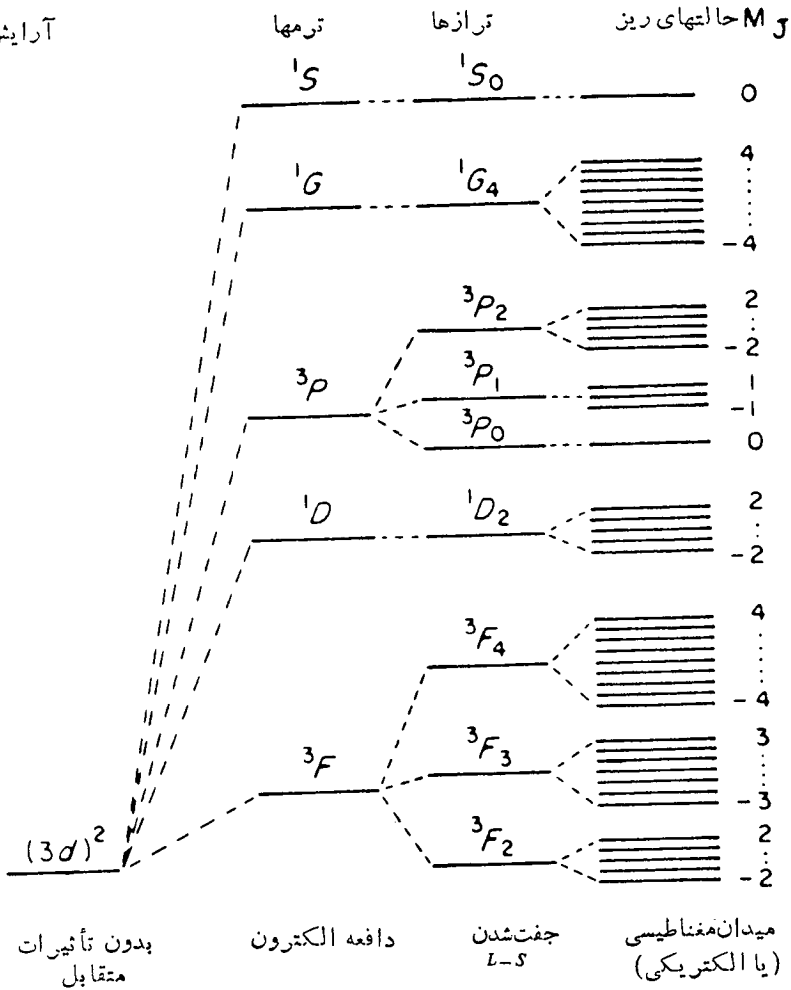
1	1	1	1
M_L 0	1	2	1
-1	1	1	1
		-1	0
			1
		M_S	

به همین ترتیب با حذف ترم طیفی 3P (که ۹ حالت ریز را شامل می‌شود) از جدول اخیر، یک حالت ریز باقی می‌ماند که به $M_L = 0$ و $M_S = 0$ مربوط است، در نتیجه $L = 0$ و $S = 0$ خواهد بود. نماد ترم طیفی برای چنین حالتی 1S است. بنابراین، ترمهای طیفی برای آرایش الکترونی d^2 عبارتند از:

$${}^1G, {}^3F, {}^1D, {}^3P, {}^1S$$

شکافت حالت‌های انرژی برای آرایش $3d^2$ در شکل صفحه بعد نشان داده شده است (در این شکل مقیاس رعایت نشده است):

آرایش



روش دیگری که برای نمایش ۴۵ حالت ریز آرایش الکترونی d^2 به کار می رود، در جدول زیر نشان داده شده است:

M_L	M_S		
	1	0	-1
4		$(\overset{+}{2}, \overset{-}{2})$	
3	$(\overset{+}{2}, \overset{+}{1})$	$(\overset{+}{2}, \overset{-}{1})(\overset{-}{2}, \overset{+}{1})$	$(\overset{-}{2}, \overset{-}{1})$
2	$(\overset{+}{2}, \overset{+}{0})$	$(\overset{+}{2}, \overset{-}{0})(\overset{-}{2}, \overset{+}{0})(\overset{+}{1}, \overset{-}{1})$	$(\overset{-}{2}, \overset{-}{0})$
1	$(\overset{+}{1}, \overset{+}{0})(\overset{+}{2}, \overset{-}{1})$	$(\overset{+}{1}, \overset{-}{0})(\overset{-}{1}, \overset{+}{0})$ $(\overset{+}{2}, \overset{-}{1})(\overset{-}{2}, \overset{-}{1})$	$(\overset{-}{1}, \overset{-}{0})(\overset{-}{2}, \overset{-}{1})$
0	$(\overset{+}{2}, \overset{-}{2})(\overset{+}{1}, \overset{-}{1})$	$(\overset{+}{2}, \overset{-}{2})(\overset{-}{2}, \overset{-}{2})$ $(\overset{+}{1}, \overset{-}{1})$ $(\overset{-}{1}, \overset{-}{1})(\overset{+}{0}, \overset{-}{0})$	$(\overset{-}{2}, \overset{-}{2})(\overset{-}{1}, \overset{-}{1})$
-1	$(\overset{-}{1}, \overset{+}{0})(\overset{+}{1}, \overset{-}{2})$	$(\overset{-}{1}, \overset{-}{0})(\overset{-}{1}, \overset{+}{0})$ $(\overset{-}{2}, \overset{-}{1})(\overset{-}{2}, \overset{+}{1})$	$(\overset{-}{1}, \overset{-}{0})(\overset{-}{1}, \overset{-}{2})$
-2	$(\overset{-}{2}, \overset{+}{0})$	$(\overset{-}{2}, \overset{-}{0})(\overset{-}{2}, \overset{+}{0})(\overset{-}{1}, \overset{-}{1})$	$(\overset{-}{2}, \overset{-}{0})$
-3	$(\overset{-}{2}, \overset{-}{1})$	$(\overset{-}{2}, \overset{-}{1})(\overset{-}{2}, \overset{-}{1})$	$(\overset{-}{2}, \overset{-}{1})$
-4		$(\overset{-}{2}, \overset{-}{2})$	

تمرین ۴-۴

تعداد حالت‌های ریز و نماد ترم‌های طیفی آرایش الکترونی p^3 را به دست آورید:

حل:

تعداد حالتها را با استفاده از رابطه ۴-۳ می‌توان حساب کرد:

$$n = \frac{(2 \times 3)!}{3! \times (2 \times 3 - 3)!} = 20$$

آرایشهای الکترونی مربوط به این ۲۰ حالت ریز و نیز مقادیر M_L و M_S مربوط به آنها در جدول زیر گردآوری شده است:

حالت‌های ریز M_L و M_S برای آرایش الکترونی p^3

m_l			$\sum m_l = M_L$	$\sum m_s = M_S$
+1	0	-1		
↑	↑	↑	0	$3/2, 1/2, 1/2, 1/2$ * $-3/2, -1/2, -1/2, -1/2$
↑↓	↑		2	$1/2, -1/2$
↑	↑↓		1	$1/2, -1/2$
	↑↓	↑	-1	$1/2, -1/2$
	↑	↑↓	-2	$1/2, -1/2$
↑↓		↑	1	$1/2, -1/2$
↑		↑↓	-1	$1/2, -1/2$

با توجه به داده‌های این جدول می‌توان ترمهای طیفی زیر را به دست آورد:

$$\begin{cases} L=2 \Rightarrow \{M_L=2, 1, 0, -1, -2 \\ S=1/2 \Rightarrow \{M_S=1/2, -1/2 \end{cases} \Rightarrow {}^2D \text{ (حالت ریز ۱۰)}$$

$$\begin{cases} L=1 \Rightarrow \{M_L=1, 0, -1 \\ S=1/2 \Rightarrow \{M_S=1/2, -1/2 \end{cases} \Rightarrow {}^2P \text{ (حالت ریز ۶)}$$

$$\begin{cases} L=0 \Rightarrow \{M_L=0 \\ S=3/2 \Rightarrow \{M_S=3/2, 1/2, -1/2, -3/2 \end{cases} \Rightarrow {}^4S \text{ (حالت ریز ۴)}$$

لازم به یادآوری است که ترمهای طیفی مربوط به آرایش الکترونی p^5 با p^1 و p^4 با p^2 یکسان است.

تمرین ۴-۵

تعداد حالت‌های ریز و نماد ترمهای طیفی مربوط به آرایش الکترونی d^5 را به دست آورید:

حل:

تعداد کل حالت‌های ریز را برای آرایش الکترونی d^5 می‌توان با استفاده از رابطه ۳-۴ حساب کرد:

$$n = \frac{(2 \times 5)!}{5!(10-5)!} = 252$$

بنابراین، تعداد حالت‌هایی که برای پنج الکترون در اوربیتال‌های d وجود دارد، برابر ۲۵۲ است. حالت‌های ریز برای پنج الکترون d هم‌ارز در جدول صفحه بعد نشان داده شده است:

↑ ↑ ↑	3/2	↓ ↓ ↓	-3/2	*
↑ ↑ ↓	1/2	↓ ↓ ↑	-1/2	→
↑ ↓ ↑	1/2	↓ ↑ ↓	-1/2	
↓ ↑ ↑	1/2	↑ ↓ ↓	-1/2	

m_l					$M_L = \sum m_l$	$M_S = \sum m_s$
2	1	0	-1	-2		
↑↓	↑↓	↑			6	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
↑↓	↑↓		↑		5	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
↑↓	↑↓			↑	4	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
↑↓	↑	↑↓			5	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
↑↓		↑↓	↑		3	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
↑↓		↑↓		↑	2	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
↑↓	↑		↑↓		3	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
↑↓		↑	↑↓		2	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
↑↓			↑↓	↑	0	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
↑↓	↑			↑↓	1	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
↑↓		↑		↑↓	0	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
↑↓			↑	↑↓	-1	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
↑	↑↓	↑↓			4	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
	↑↓	↑↓	↑		1	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
	↑↓	↑↓		↑	0	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
↑	↑↓	↑	↑↓		2	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
	↑↓		↑↓	↑	0	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
↑	↑↓	↑	↑↓		-2	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
	↑↓		↑↓	↑	0	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
↑	↑↓	↑		↑↓	-2	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
	↑↓		↑	↑↓	-3	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
↑		↑↓	↑↓		0	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
	↑	↑↓	↑↓		-1	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
		↑↓	↑↓	↑	-4	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
↑		↑↓		↑↓	-2	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
	↑	↑↓		↑↓	-3	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
		↑↓	↑	↑↓	-5	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
↑			↑↓	↑↓	-4	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
	↑		↑↓	↑↓	-5	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
		↑	↑↓	↑↓	-6	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$

m_l					M_L	M_S
2	1	0	-1	-2		
↑↓		↑	↑	↑	1	$\frac{3}{2}, \frac{1}{2}(3), -\frac{1}{2}(3), -\frac{3}{2}$
↑↓	↑		↑	↑	2	»
↑↓	↑	↑		↑	3	»
↑↓	↑	↑	↑		4	»
↑	↑↓	↑	↑		3	»
	↑↓	↑	↑	↑	-1	»
↑	↑↓		↑	↑	1	»
↑	↑↓	↑		↑	2	»
↑	↑	↑↓	↑		2	»
	↑	↑↓	↑	↑	-2	»
↑		↑↓	↑	↑	-1	»
↑	↑	↑↓		↑	1	»
↑	↑	↑	↑↓		1	»
	↑	↑	↓↓	↑	-3	»
↑		↑	↑↓	↑	-2	»
↑	↑		↑↓	↑	-1	»
↑	↑	↑		↑↓	-1	»
	↑	↑	↑	↑↓	-4	»
↑		↑	↑	↑↓	-3	»
↑	↑		↑	↑↓	-2	»
↑	↑	↑	↑	↑	0	$\frac{5}{2}(1), \frac{3}{2}(5), \frac{1}{2}(10)$ $-\frac{5}{2}(1), -\frac{3}{2}(5), -\frac{1}{2}(10)$

به طوری که در جدول فوق مشخص شده، برای حالتی که فقط یکی از الکترونها جفت نشده است، همترازی اسپین ۲ و همترازی اوربیتال برابر ۳۰ می باشد. بنابراین، کل حالت های ریز برای چنین حالتی $۳۰ \times ۲ = ۶۰$ خواهد بود. برای حالتی که سه الکترون، جفت نشده است، همترازی اسپین ۸ و همترازی اوربیتال برابر ۲۰ می باشد. پس، کل حالت های ریز برای چنین حالتی $۲۰ \times ۸ = ۱۶۰$ خواهد بود. بنابراین، ۳۲ حالت ریز باقی مانده $(۲۵۲ - ۶۰ - ۱۶۰ = ۳۲)$ مربوط به حالتی است که تمامی الکترونها جفت نشده اند. این حالت های ریز برای آرایش الکترونی d^5 را می توان به صورتی که در جدول زیر آمده است، خلاصه کرد:

	6						
	5						
	4	1	5	5	1		
	3	2	8	8	2		
	2	3	12	12	3		
↑	1	4	14	14	4		
M_L	0	1	5	16	16	5	1
	-1	4	14	14	4		
	-2	3	12	12	3		
	-3	2	8	8	2		
	-4	1	5	5	1		
	-5		2	2			
	-6		1	1			
			$-\frac{5}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$
							$\frac{5}{2}$
							$M_S \rightarrow$

مجموع : $1 + 25 + 100 + 100 = 25 + 1 = 252$

ترمهها : ${}^2I \ {}^2H \ {}^4F \ {}^2F(2) \ {}^4G \ {}^2G(2)$

${}^4D \ {}^2D(3) \ {}^4P \ {}^2P \ {}^6S \ {}^2S$

بر اساس این جدول ملاحظه می‌شود که بالاترین مقدار M_L برابر ۶ و برای این حالت $1/2$ و $M_S = 1/2$ است. بنابراین، $L = 6$ و $S = 1/2$ می‌باشد. نماد ترم طیفی برای چنین حالتی، 2I است و ۲۶ حالت ریز را شامل می‌شود، که با حذف آنها از جدول فوق، جدول زیر نتیجه می‌شود:

	5		1	1			
	4	1	4	4	1		
	3	2	7	7	2		
	2	3	11	11	3		
↑	1	4	13	13	4		
M_L	0	1	5	15	15	5	1
	-1	4	13	13	4		
	-2	3	11	11	3		
	-3	2	7	7	2		
	-4	1	4	4	1		
	-5		1	1			

حل:

تعداد کل حالت‌های ریز در مورد آرایش الکترونی ناهم‌ارز برابر حاصلضرب تعداد حالت‌های ریز مربوط به هر تراز است. از این رو، چون تعداد حالت‌های ریز s^1 برابر ۲ است، پس داریم:

$$n = 2 \times 2 = 4 \text{ حالت ریز}$$

آرایش الکترونی این ۴ حالت ریز و نماد ترم‌های طیفی مربوط را می‌توان به صورت زیر معین کرد:

$$\boxed{\uparrow\uparrow} \quad \boxed{\uparrow\uparrow}$$

$$m_l \quad 0 \quad 0 \quad \sum m_l = M_L = 0 \implies L = 0$$

$$L = l_1 + l_2, \dots, |l_1 - l_2| = 0$$

$$\begin{cases} L = 0 \\ S = 1 \end{cases} \implies {}^3S_1 \implies 2J + 1 = 3 \text{ حالت ریز}$$

$$\begin{cases} L = 0 \\ S = 0 \end{cases} \implies {}^1S_0 \implies 2J + 1 = 1 \text{ حالت ریز}$$

تمرین ۴-۲

تعداد حالت‌های ریز و نماد ترم‌های طیفی را برای آرایش الکترونی ناهم‌ارز $s^1 p^1$ به دست آورید.

حل:

تعداد کل حالت‌های ریز این آرایش ناهم‌ارز برابر است با:

$$n = 2 \times 6 = 12 \text{ حالت ریز}$$

آرایش الکترونی این ۱۲ حالت ریز و نماد ترم‌های طیفی مربوط را می‌توان به صورت

زیرمعین کرد:

$m_l(s)$	$m_l(p)$			M_L	M_S
	+1	0	-1		
0					
↑	↑			1	1,0,0,-1
↑		↑		0	1,0,0,-1
↑			↑	-1	1,0,0,-1

$$L = l_1 + l_2, \dots, |l_1 - l_2| = 1$$

$$\begin{cases} L = 1 \Rightarrow M_L = 1, 0, -1 \\ S = 1 \Rightarrow M_S = 1, 0, -1 \end{cases} \Rightarrow {}^3P$$

حالت ریز $(2L+1)(2S+1) = (2 \times 1 + 1)(2 \times 1 + 1) = 3 \times 3 = 9$

$${}^3P \begin{cases} {}^3P_0 & 2J+1 = 2 \times 0 + 1 = 1 \text{ حالت ریز} \\ {}^3P_1 & 2J+1 = 2 \times 1 + 1 = 3 \text{ حالت ریز} \\ {}^3P_2 & 2J+1 = 2 \times 2 + 1 = 5 \text{ حالت ریز} \end{cases}$$

$$\begin{cases} L = 1 \Rightarrow M_L = 1, 0, -1 \\ S = 0 \Rightarrow M_S = 0 \end{cases} \Rightarrow {}^1P \text{ (سه حالت ریز)}$$

تمرین ۸-۴

تعداد حالت‌های ریز و نماد ترم‌های طیفی آرایش الکترونی ناهم‌ارز $p^1 p^1$ را به دست آورید.

حل:

تعداد کل حالت‌های ریز برای این آرایش الکترونی برابر است با:

$$n = \frac{(2 \times 3)!}{1!(2 \times 3 - 1)!} \times \frac{(2 \times 3)!}{1!(2 \times 3 - 1)!} = 6 \times 6 = 36$$

حالت ریز ۳۶ = ۶ × ۶

آرایشهای الکترونی این ۳۶ حالت ریز و نماد ترمهای طیفی مربوط را می توان به صورت زیر به دست آورد:

m_l						M_L	M_S
+1	0	-1	+1	0	-1		
↑			↑			2	1,0,0,-1
↑				↑		1	»
↑					↑	0	»
	↑		↑			1	»
	↑			↑		0	»
	↑				↑	-1	»
		↑	↑			0	»
		↑		↑		-1	»
		↑			↑	-2	»

$$L = l_1 + l_2, \dots, |l_1 - l_2|$$

$$= 1 + 1, \dots, |1 - 1| = 2, 1, 0$$

$$\begin{cases} L=2 \Rightarrow M_L=2,1,0,-1,-2 \\ S=1 \Rightarrow M_S=1,0,-1 \end{cases} \Rightarrow {}^3D \text{ (حالت ریز ۱۵)}$$

$$\begin{cases} L=2 \Rightarrow M_L=2,1,0,-1,-2 \\ S=0 \Rightarrow M_S=0 \end{cases} \Rightarrow {}^1D \text{ (حالت ریز ۵)}$$

$$\begin{cases} L=1 \Rightarrow M_L=1,0,-1 \\ S=1 \Rightarrow M_S=1,0,-1 \end{cases} \Rightarrow {}^3P \text{ (حالت ریز ۹)}$$

$$\begin{cases} L=1 \Rightarrow M_L=1,0,-1 \\ S=0 \Rightarrow M_S=0 \end{cases} \Rightarrow {}^1P \text{ (حالت ریز ۳)}$$

$$\begin{cases} L=0 \Rightarrow M_L=0 \\ S=1 \Rightarrow M_S=1,0,-1 \end{cases} \Rightarrow {}^3S \text{ (حالت ریز ۳)}$$

$$\begin{cases} L=0 \Rightarrow M_L=0 \\ S=0 \Rightarrow M_S=0 \end{cases} \Rightarrow {}^1S \text{ (یک حالت ریز)}$$

تمرین ۹-۴

تعداد حالت‌های ریز و نماد ترمهای طیفی آرایش الکترونی ناهم‌ارز d^1d^1 را به دست

آورید.

حل :

کل حالت‌های ریز برای آرایش الکترونی فوق را می‌توان از رابطه ۳-۴ محاسبه

کرد:

$$n = \frac{(2 \times 5)!}{1!(2 \times 5 - 1)!} \times \frac{(2 \times 5)!}{1!(2 \times 5 - 1)!} = 10 \times 10 = 100 \text{ حالت ریز}$$

حالت‌های ریز M_L و M_S برای آرایش الکترونی d^1d^1 در جدول زیر نشان داده شده است:

<i>d</i>					<i>m_l</i>					<i>d</i>					$\sum m_l = M_L$	$\sum m_s = M_S$
+2	+1	0	-1	-2	+2	+1	0	-1	-2	+2	+1	0	-1	-2		
↑					↑										4	1,0,0,-1
↑						↑									3	»
↑							↑								2	»
↑								↑							1	»
↑									↑						0	»
	↑				↑										3	»
	↑					↑									2	»
	↑						↑								1	»
	↑							↑							0	»
	↑								↑						-1	»
		↑			↑										2	»
		↑				↑									1	»
		↑					↑								0	»
		↑						↑							-1	»
		↑							↑						-2	»
			↑		↑										1	»
			↑			↑									0	»
			↑				↑								-1	»
			↑					↑							-2	»
			↑						↑						-3	»
				↑	↑										0	»
				↑		↑									-1	»
				↑			↑								-2	»
				↑				↑							-3	»
				↑					↑						-4	»

$$L = l_1 + l_2, \dots, |l_2 - l_1| = 2 + 2, \dots, 2 - 2 = 4, 3, 2, 1, 0$$

$$\begin{cases} L = 4 \Rightarrow M_L = 4, 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, -4 \\ S = 1 \Rightarrow M_S = 1, 0, -1 \end{cases}$$

3G (۲۷ حالت ریز)

$$\begin{cases} L = 4 \Rightarrow M_L = 4, 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, -4 \\ S = 0 \Rightarrow M_S = 0 \end{cases}$$

1G (۹ حالت ریز)

$$\begin{cases} L = 3 \Rightarrow M_L = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3 \\ S = 1 \Rightarrow M_S = 1, 0, -1 \end{cases}$$

3F (۲۱ حالت ریز)

$$\begin{cases} L = 3 \Rightarrow M_L = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3 \\ S = 0 \Rightarrow M_S = 0 \end{cases}$$

1F (۷ حالت ریز)

$$\begin{cases} L = 2 \Rightarrow M_L = 2, 1, 0, -1, -2 \\ S = 1 \Rightarrow M_S = 1, 0, -1 \end{cases}$$

3D (۱۵ حالت ریز)

$$\begin{cases} L = 2 \Rightarrow M_L = 2, 1, 0, -1, -2 \\ S = 0 \Rightarrow M_S = 0 \end{cases}$$

1D (۵ حالت ریز)

$$\begin{cases} L = 1 \Rightarrow M_L = 1, 0, -1 \\ S = 1 \Rightarrow M_S = 1, 0, -1 \end{cases}$$

3P (۹ حالت ریز)

$$\begin{cases} L=1 \Rightarrow M_L=1, 0, -1 \\ S=0 \Rightarrow M_S=0 \end{cases}$$

1P (۳ حالت ریز)

$$\begin{cases} L=0 \Rightarrow M_L=0 \\ S=1 \Rightarrow M_S=1, 0, -1 \end{cases}$$

3S (۳ حالت ریز)

$$\begin{cases} L=0 \Rightarrow M_L=0 \\ S=0 \Rightarrow M_S=0 \end{cases}$$

1S (یک حالت ریز)

مجموع حالت‌های ریز $1 + 3 + 3 + 9 + 5 + 15 + 7 + 21 + 9 + 27 = 100$

روش دیگری که برای نمایش ۱۰۰ حالت ریز آرایش الکترونی $d^1 d^1$ به کار می‌رود، در جدول صفحه بعد نشان داده شده است.

تمرین ۴-۱۰

تعداد حالت‌های ریز و نماد ترم‌های طیفی مربوط به آرایش الکترونی ناهم‌ارز $f^1 d^1 p^1$ را به دست آورید.

حل:

تعداد کل حالت‌های ریز این آرایش الکترونی را با استفاده از رابطه ۴-۳ می‌توان حساب کرد:

$$n = 6 \times 10 \times 14 = 840 \quad \text{حالت ریز}$$

می‌دانیم که ترم‌های مربوط به آرایش‌های الکترونی p^1 ، d^1 و f^1 ، به ترتیب 2D ، 2F و

مقادیر M_S و M_L برای آرایش الکترونی $(3d)^1(4d)^1$

M_L	M_S		
	1	0	-1
4	$(2, 2_+)$	$(2, 2_+)(2, 2_+)$	$(\bar{2}, \bar{2}_+)$
3	$(2, 1_+)(2_+, 1)$	$(2, 1_+)(2, 1_+)$ $(2_+, 1)(2_+, 1)$	$(\bar{2}, 1_+)(\bar{2}_+, 1)$
2	$(2, 0_+)(2_+, 0)$ $(1, 1_+)$	$(2, 0_+)(2, 0_+)(2_+, 0)$ $(2_+, 0)(1, 1_+)(1, 1_+)$	$(\bar{2}, 0_+)(\bar{2}_+, 0)$ $(\bar{1}, \bar{1}_+)$
1	$(1, 0_+)(1_+, 0)$ $(2, -1_+)(2_+, -1)$	$(1, 0_+)(1, 0_+)(1_+, 0)$ $(1_+, 0)(2, -1_+)(2, -1_+)$ $(2_+, -1)(2_+, -1)$	$(\bar{1}, 0_+)(\bar{1}_+, 0)$ $(\bar{2}, -1_+)(\bar{2}_+, -1)$
0	$(1, -1_+)(1_+, -1)$ $(2, -2_+)(2_+, -2)$ $(0, 0_+)$	$(1, -1_+)(1, -1_+)(1_+, -1)$ $(1_+, -1)(2, -2_+)(2, -2_+)$ $(2_+, -2)(2_+, -2)(0, 0_+)(0, 0_+)$	$(\bar{1}, -1_+)(\bar{1}_+, -1)$ $(\bar{2}, -2_+)(\bar{2}_+, -2)$ $(\bar{0}, \bar{0}_+)$
-1	$(-1, 0_+)(-1_+, 0)$ $(-2, 1_+)(-2_+, 1)$	$(-1, 0_+)(-1, 0_+)(-1_+, 0)$ $(-1_+, 0)(-2, 1_+)(-2, 1_+)$ $(-2_+, 1)(-2_+, 1)$	$(\bar{-1}, 0_+)(\bar{-1}_+, 0)$ $(\bar{-2}, 1_+)(\bar{-2}_+, 1)$
-2	$(-2, 0_+)(-2_+, 0)$ $(-1, -1_+)$	$(-2, 0_+)(-2, 0_+)(-2_+, 0)$ $(-2_+, 0)(-1, -1_+)$ $(-1, -1_+)$	$(\bar{-2}, 0_+)(\bar{-2}_+, 0)$ $(\bar{-1}, \bar{-1}_+)$
-3	$(-2, -1_+)(-2_+, -1)$	$(-2, -1_+)(-2, -1_+)$ $(-2_+, -1)(-2_+, -1)$	$(\bar{-2}, -1_+)(\bar{-2}_+, -1)$
-4	$(-2, -2_+)$	$(-2, -2_+)(-2, -2_+)$	$(\bar{-2}, \bar{-2}_+)$

است. برای به دست آوردن نماد ترمهای طیفی آرایش الکترونی فوق، ابتدا باید ترکیبهای ممکن از مقادیر L و S مربوط به دو مجموعه 2P و 2D را به دست آورده، حاصل را با مقادیر L و S ترم 2F ترکیب کرد. از این رو، به ترتیب زیر عمل می کنیم:

$$p^1 : {}^2P ; d^1 : {}^2D ; f^1 : {}^2F$$

$${}^2P, {}^2D:$$

$${}^2P \begin{cases} L=1 \\ S=1/2 \end{cases} ; {}^2D \begin{cases} L=2 \\ S=1/2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} L=2+1, \dots, 2-1=3, 2, 1 \\ S=1/2+1/2, \dots, 1/2-1/2=1, 0 \end{cases}$$

بنابراین، خواهیم داشت:

$$\begin{cases} L=3 \\ S=1 \end{cases} \Rightarrow {}^3F ; \begin{cases} L=3 \\ S=0 \end{cases} \Rightarrow {}^1F$$

$$\begin{cases} L=2 \\ S=1 \end{cases} \Rightarrow {}^3D ; \begin{cases} L=2 \\ S=0 \end{cases} \Rightarrow {}^1D$$

$$\begin{cases} L=1 \\ S=1 \end{cases} \Rightarrow {}^3P ; \begin{cases} L=1 \\ S=0 \end{cases} \Rightarrow {}^1P$$

حال، کلیه ترکیبهای ممکن از مقادیر L و S مربوط به ترم 2F و تک تک شش ترم فوق را به دست می آوریم:

$${}^2F, {}^3F:$$

$${}^2F \begin{cases} L=3 \\ S=1/2 \end{cases} ; {}^3F \begin{cases} L=3 \\ S=1 \end{cases} \Rightarrow$$

$$\begin{cases} L=3+3, \dots, 3-3=6, 5, 4, 3, 2, 1, 0 \\ S=1+1/2, \dots, 1-1/2=3/2, 1/2 \end{cases}$$

$$\begin{cases} L=6 \\ S=3/2 \end{cases} \Rightarrow {}^4I ; \begin{cases} L=6 \\ S=1/2 \end{cases} \Rightarrow {}^2I$$

$$\left\{ \begin{array}{l} L=5 \\ S=3/2 \end{array} \right\} \Rightarrow {}^4H; \left\{ \begin{array}{l} L=5 \\ S=1/2 \end{array} \right\} \Rightarrow {}^2H$$

$$\left\{ \begin{array}{l} L=4 \\ S=3/2 \end{array} \right\} \Rightarrow {}^4G; \left\{ \begin{array}{l} L=4 \\ S=1/2 \end{array} \right\} \Rightarrow {}^2G$$

$$\left\{ \begin{array}{l} L=3 \\ S=3/2 \end{array} \right\} \Rightarrow {}^4F; \left\{ \begin{array}{l} L=3 \\ S=1/2 \end{array} \right\} \Rightarrow {}^2F$$

$$\left\{ \begin{array}{l} L=2 \\ S=3/2 \end{array} \right\} \Rightarrow {}^4D; \left\{ \begin{array}{l} L=2 \\ S=1/2 \end{array} \right\} \Rightarrow {}^2D$$

$$\left\{ \begin{array}{l} L=1 \\ S=3/2 \end{array} \right\} \Rightarrow {}^4P; \left\{ \begin{array}{l} L=1 \\ S=1/2 \end{array} \right\} \Rightarrow {}^2P$$

$$\left\{ \begin{array}{l} L=0 \\ S=3/2 \end{array} \right\} \Rightarrow {}^4S; \left\{ \begin{array}{l} L=0 \\ S=1/2 \end{array} \right\} \Rightarrow {}^2S$$

${}^2F, {}^1F:$

$${}^2F \left\{ \begin{array}{l} L=3 \\ S=1/2 \end{array} \right\}; {}^1F \left\{ \begin{array}{l} L=3 \\ S=0 \end{array} \right\} \Rightarrow$$

$$\left\{ \begin{array}{l} L=3+3, \dots, 3-3=6,5,4,3,2,1,0 \\ S=1/2+0, \dots, 1/2-0=1/2 \end{array} \right\}$$

بنابراین داریم:

$$\left\{ \begin{array}{l} L=6 \\ S=1/2 \end{array} \right\} \Rightarrow {}^2I; \left\{ \begin{array}{l} L=5 \\ S=1/2 \end{array} \right\} \Rightarrow {}^2H; \left\{ \begin{array}{l} L=4 \\ S=1/2 \end{array} \right\} \Rightarrow {}^2G$$

$$\left\{ \begin{array}{l} L=3 \\ S=1/2 \end{array} \right\} \Rightarrow {}^2F; \left\{ \begin{array}{l} L=2 \\ S=1/2 \end{array} \right\} \Rightarrow {}^2D; \left\{ \begin{array}{l} L=1 \\ S=1/2 \end{array} \right\} \Rightarrow {}^2P$$

$$\begin{cases} L=0 \\ S=1/2 \end{cases} \Rightarrow {}^2S$$

${}^2F, {}^3D:$

$${}^2F \begin{cases} L=3 \\ S=1/2 \end{cases}; {}^3D \begin{cases} L=2 \\ S=1 \end{cases} \Rightarrow$$

$$\begin{cases} L=3+2, \dots, 3-2=5, 4, 3, 2, 1 \\ S=1+1/2, \dots, 1-1/2=3/2, 1/2 \end{cases}$$

بنابراین، داریم:

$$\begin{cases} L=5 \\ S=3/2 \end{cases} \Rightarrow {}^4H; \begin{cases} L=5 \\ S=1/2 \end{cases} \Rightarrow {}^2H$$

$$\begin{cases} L=4 \\ S=3/2 \end{cases} \Rightarrow {}^4G; \begin{cases} L=4 \\ S=1/2 \end{cases} \Rightarrow {}^2G$$

$$\begin{cases} L=3 \\ S=3/2 \end{cases} \Rightarrow {}^4F; \begin{cases} L=3 \\ S=1/2 \end{cases} \Rightarrow {}^2F$$

$$\begin{cases} L=2 \\ S=3/2 \end{cases} \Rightarrow {}^4D; \begin{cases} L=2 \\ S=1/2 \end{cases} \Rightarrow {}^2D$$

$$\begin{cases} L=1 \\ S=3/2 \end{cases} \Rightarrow {}^4P; \begin{cases} L=1 \\ S=1/2 \end{cases} \Rightarrow {}^2P$$

${}^2F, {}^1D:$

$${}^2F \begin{cases} L=3 \\ S=1/2 \end{cases}; {}^1D \begin{cases} L=2 \\ S=0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} L=3+2, \dots, 3-2=5, 4, 3, 2, 1 \\ S=1/2+0, \dots, 1/2-0=1/2 \end{cases}$$

بنابراین، داریم:

$$\left\{ \begin{array}{l} L=5 \\ S=1/2 \end{array} \right\} \Rightarrow {}^2H; \left\{ \begin{array}{l} L=4 \\ S=1/2 \end{array} \right\} \Rightarrow {}^2G$$

$$\left\{ \begin{array}{l} L=3 \\ S=1/2 \end{array} \right\} \Rightarrow {}^2F; \left\{ \begin{array}{l} L=2 \\ S=1/2 \end{array} \right\} \Rightarrow {}^2D$$

$$\left\{ \begin{array}{l} L=1 \\ S=1/2 \end{array} \right\} \Rightarrow {}^2P$$

${}^2F, {}^3P$:

$${}^2F \left[\begin{array}{l} L=3 \\ S=1/2 \end{array} \right]; {}^3P \left\{ \begin{array}{l} L=1 \\ S=1 \end{array} \right\} \Rightarrow$$

$$\left[\begin{array}{l} L=3+1, \dots, 3-1=4, 3, 2 \\ S=1+1/2, \dots, 1-1/2=3/2, 1/2 \end{array} \right]$$

بنابراین، داریم:

$$\left[\begin{array}{l} L=4 \\ S=3/2 \end{array} \right] \Rightarrow {}^4G; \left[\begin{array}{l} L=4 \\ S=1/2 \end{array} \right] \Rightarrow {}^2G$$

$$\left[\begin{array}{l} L=3 \\ S=3/2 \end{array} \right] \Rightarrow {}^4F; \left[\begin{array}{l} L=3 \\ S=1/2 \end{array} \right] \Rightarrow {}^2F$$

$$\left[\begin{array}{l} L=2 \\ S=3/2 \end{array} \right] \Rightarrow {}^4D; \left[\begin{array}{l} L=2 \\ S=1/2 \end{array} \right] \Rightarrow {}^2D$$

${}^2F, {}^1P$

$${}^2F \left[\begin{array}{l} L=3 \\ S=1/2 \end{array} \right]; {}^1P \left[\begin{array}{l} L=1 \\ S=0 \end{array} \right] \Rightarrow \left[\begin{array}{l} L=3+1, \dots, 3-1=4, 3, 2 \\ S=1/2+0, \dots, 1/2-0=1/2 \end{array} \right]$$

بنابراین داریم:

$$\left[\begin{array}{l} L=4 \\ S=1/2 \end{array} \right] \Rightarrow {}^2G; \left[\begin{array}{l} L=3 \\ S=1/2 \end{array} \right] \Rightarrow {}^2F; \left[\begin{array}{l} L=2 \\ S=1/2 \end{array} \right] \Rightarrow {}^2D$$

بنابراین، ترمهای طیفی مربوط به آرایش الکترونی $p^1 d^1 f^1$ عبارتند از:

$${}^4I(1), {}^4H(2), {}^4G(3), {}^4F(3), {}^4D(3), {}^4P(2), {}^4S(1)$$

$${}^2I(2), {}^2H(4), {}^2G(6), {}^2F(6), {}^2D(6), {}^2P(4), {}^2S(2).$$

تمرین ۱۱-۴

تعداد حالت‌های ریز و نماد ترمهای طیفی آرایش الکترونی $s^1 p^2$ را به دست آورید.

حل:

به این نوع آرایش الکترونی، آرایش الکترونی مختلط اطلاق می‌شود که دارای الکترونهای هم‌ارز و ناهم‌ارز می‌باشد. برای تعیین نماد ترمهای طیفی این نوع آرایشهای الکترونی، ابتدا باید نماد ترمهای طیفی هر یک از دو دسته الکترون را پیدا کرد و سپس کلیه ترکیبهای ممکن از مقادیر S و L مربوط به این دو مجموعه را معین کرده و بر اساس آنها، کلیه ترمهای طیفی ممکن را به دست آورد.

تعداد کل حالت‌های ریز مربوط به این آرایش الکترونی، با استفاده از رابطه ۳-۴

برابریست با:

$$n = 2 \times 15 = 30 \quad \text{حالت ریز}$$

می‌دانیم که نماد ترم طیفی آرایشهای الکترونی مجزای s^1 و p^2 به ترتیب 2S و 1D و 3P است. با در نظر گرفتن مقادیر S و L این ترمها، برای به دست آوردن کلیه ترمهای طیفی این آرایش الکترونی باید به ترتیب زیر عمل کرد:

I	II	III
—	—	—
1S	1D	3P

$${}^2S \begin{cases} L=0 \\ S=1/2 \end{cases}; {}^1S \begin{cases} L=0 \\ S=0 \end{cases}; {}^1D \begin{cases} L=2 \\ S=0 \end{cases}; {}^3P \begin{cases} L=1 \\ S=1 \end{cases}$$

$$I \begin{cases} L=0 \\ S=1/2 \end{cases} \Rightarrow {}^2S \text{ (۲ حالت ریز)}$$

$$II \begin{cases} L=2 \\ S=1/2 \end{cases} \Rightarrow {}^2D \text{ (۱۰ حالت ریز)}$$

$$III \begin{cases} L=1 \\ S=1+1/2, 1-1/2=3/2, 1/2 \end{cases}$$

$$\begin{cases} L=1 \\ S=3/2 \end{cases} \Rightarrow {}^4P \text{ (۱۲ حالت ریز)}$$

$$\begin{cases} L=1 \\ S=1/2 \end{cases} \Rightarrow {}^2P \text{ (۶ حالت ریز)}$$

تمرین ۴-۱۲

تعداد حالت‌های ریز و نماد ترم‌های طیفی آرایش الکترونی $s^1 p^3$ را به دست آورید.

حل:

تعداد کل حالت‌های ریز این آرایش بر اساس رابطه ۳-۴ برابر است با:

$$n = 2 \times 20 = 40 \text{ حالت ریز}$$

می‌دانیم که ترم طیفی آرایش‌های الکترونی مجزای s^1 و p^3 به ترتیب 2S و 2D ، 2P و 4S است. با در نظر گرفتن مقادیر L و S این ترم‌ها، برای به دست آوردن کلیه ترم‌های طیفی این آرایش الکترونی، باید به ترتیب زیر عمل کرد:

$$\frac{I}{{}^2P} \quad \frac{II}{{}^2D} \quad \frac{III}{{}^4S}$$

$$\begin{aligned}
 & {}^2S \begin{cases} L=0 \\ S=1/2 \end{cases}; {}^2P \begin{cases} L=1 \\ S=1/2 \end{cases}; {}^2D \begin{cases} L=2 \\ S=1/2 \end{cases}; {}^4S \begin{cases} L=0 \\ S=3/2 \end{cases} \\
 I & \begin{cases} L=1 \\ S=1/2+1/2, 1/2-1/2=1, 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} {}^3P \text{ (حالت ریز ۹)} \\ {}^1P \text{ (حالت ریز ۳)} \end{cases} \\
 II & \begin{cases} L=2 \\ S=1/2+1/2, 1/2-1/2=1, 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} {}^3D \text{ (حالت ریز ۱۵)} \\ {}^1D \text{ (حالت ریز ۵)} \end{cases} \\
 III & \begin{cases} L=0 \\ S=3/2+1/2, 3/2-1/2=2, 1 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} {}^5S \text{ (حالت ریز ۵)} \\ {}^3S \text{ (حالت ریز ۳)} \end{cases}
 \end{aligned}$$

تمرین ۴-۱۳

تعداد حالت‌های ریز و نماد ترم‌های طیفی آرایش الکترونی $p^2 d^1$ را به دست آورید:

حل:

تعداد کل حالت‌های ریز این آرایش الکترونی بر اساس رابطه ۴-۳ برابر است با:

$$n = 15 \times 10 = 150 \text{ حالت ریز}$$

می‌دانیم که نماد ترم‌های طیفی آرایش‌های الکترونی مجزای p^2 و d^1 عبارتند از

$$d^1: {}^2D; p^2: {}^1S, {}^1D, {}^3P$$

حال، ترکیب‌های ممکن از مقادیر L و S مربوط به این دو مجموعه را اختیار می‌کنیم:

$${}^2D, {}^1S:$$

$${}^2D \begin{cases} L=2 \\ S=1/2 \end{cases}; {}^1S \begin{cases} L=0 \\ S=0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} L=2+0, \dots, 2-0=2 \\ S=1/2+0, \dots, 1/2-0=1/2 \end{cases}$$

بنابراین، خواهیم داشت:

$$\begin{cases} L=2 \\ S=1/2 \end{cases} \Rightarrow {}^2D$$

${}^2D, {}^1D:$

$${}^2D \begin{cases} L=2 \\ S=1/2 \end{cases}; {}^1D \begin{cases} L=2 \\ S=0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} L=2+2, \dots, 2-2=4, 3, 2, 1, 0 \\ S=1/2+0, \dots, 1/2-0=1/2 \end{cases}$$

بنابراین، خواهیم داشت:

$$\begin{cases} L=0 \\ S=1/2 \end{cases} \Rightarrow {}^2S; \begin{cases} L=1 \\ S=1/2 \end{cases} \Rightarrow {}^2P; \begin{cases} L=2 \\ S=1/2 \end{cases} \Rightarrow {}^2D$$

$$\begin{cases} L=3 \\ S=1/2 \end{cases} \Rightarrow {}^2F; \begin{cases} L=4 \\ S=1/2 \end{cases} \Rightarrow {}^2G$$

${}^2D, {}^3P:$

$${}^2D \begin{cases} L=2 \\ S=1/2 \end{cases}; {}^3P \begin{cases} L=1 \\ S=1 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} L=2+1, \dots, 2-1=3, 2, 1 \\ S=1+1/2, \dots, 1-1/2=3/2, 1/2 \end{cases}$$

بنابراین، می توان نوشت:

$$\begin{cases} L=1 \\ S=3/2 \end{cases} \Rightarrow {}^4P; \begin{cases} L=1 \\ S=1/2 \end{cases} \Rightarrow {}^2P$$

$$\begin{cases} L=2 \\ S=3/2 \end{cases} \Rightarrow {}^4D; \begin{cases} L=2 \\ S=1/2 \end{cases} \Rightarrow {}^2D$$

$$\begin{cases} L=3 \\ S=3/2 \end{cases} \Rightarrow {}^4F; \begin{cases} L=3 \\ S=1/2 \end{cases} \Rightarrow {}^2F$$

بنابراین، ترمهای طیفی مربوط به آرایش الکترونی p^2d^1 عبارتند از:

$${}^2S, {}^2P(2), {}^2D(3), {}^2F(2), {}^2G, {}^4P, {}^4D, {}^4F$$

(ز) تعیین ترمهای طیفی به روش فاکتورگیری از اسپین

این روش نسبت به روش راسل-ساندرز نسبتاً ساده است. اساس این روش استفاده از

«ترمه‌های جزئی» برای هر مجموعه‌ای از اسپین‌ها است* . با ضرب کردن ترمه‌های جزئی مربوط به مجموعه اسپینها (که نشانه‌های α برای $m_s = +1/2$ و β برای $m_s = -1/2$ مشخص می‌شوند) در یکدیگر، ترمه‌های طیفی کلی را می‌توان به دست آورد. در تعیین ترمه‌های جزئی، باید نکات زیر را مورد توجه قرار داد:

(۱) ترازهای الکترونی خالی، نیم پر و یا کاملاً پر، سهمی در اندازه حرکت زاویه‌ای اوربیتالی ندارند و به ترم جزئی S تعلق دارند. در نتیجه یک مجموعه اسپین خالی یا یک مجموعه اسپین کامل (تراز نیم پر) نیز به همین ترم جزئی S تعلق دارد.

(۲) یک الکترون در هر تراز انرژی، ترم جزئی را به وجود می‌آورد که نماد آن همان نشانه طیفی آن تراز است. یعنی ترم جزئی یک الکترون در تراز s با S ، ترم جزئی یک الکترون در تراز p با P و ترم جزئی یک الکترون در تراز d با D ... مشخص می‌شود. بنابراین، هر مجموعه اسپین (α یا β) که شامل یک الکترون باشد، به همین ترمه‌های جزئی تعلق دارد.

(۳) هر جای خالی از یک مجموعه اسپین (یک حفره الکترونی) به همان ترم جزئی که یک الکترون در آن مجموعه می‌دهد، تعلق دارد. در نتیجه، مثلاً برای آرایش الکترونی p_α^1 یا p_α^2 ترم جزئی P ، برای آرایش الکترونی d_α^1 یا d_α^4 ترم جزئی D و برای آرایش الکترونی f_α^1 و f_α^6 ترم جزئی F را خواهیم داشت. ترمه‌های جزئی مربوط به یک مجموعه اسپینی آرایشهای الکترونی مختلف در جدول ۳-۴ داده شده است.

(۴) به منظور توضیح بیشتر در مورد جدول ۳-۴، اگر آرایش الکترونی d_α^2 را در نظر بگیریم، ۱۵ حالت ریز برای آن می‌توان به دست آورد، که مقادیر M_L آنها عبارتند از: ۳، ۲، ۱، ۰، -۱، -۲، -۳، ۰، ۱، ۰، ۱، ۰، -۱ در نتیجه به ترمه‌های جزئی F و P تعلق دارند که در جدول ۳-۴ برای آرایش الکترونی d^2 منظور شده است. چون آرایش الکترونی d_α^3 معادل آرایش حفره d_α^2 است، پس ترمه‌های جزئی d_α^3 نیز همان F و P می‌باشند. برای آرایشهای الکترونی دیگر نیز می‌توان به روش مشابهی استدلال کرد.

(۵) موضوع مهمی که درباره ترمه‌های جزئی در جدول ۳-۴ باید مورد توجه قرار گیرد این است که اگر چه برای صرفه‌جویی در جا، به صورت خاص ضرب آمده است ولی باید آنها را به صورت حاصل جمع در نظر گرفت. مثلاً در مورد آرایش الکترونی d_α^2 یا d_α^3 ترمه‌های جزئی، $P+F$ است (نه به صورت $P \times F$).

(۶) موضوع قابل توجه دیگر در مورد جدول ۳-۴ این است که فقط کافی است

* الکترونی‌هایی که همگی دارای $m_s = +1/2$ یا همگی دارای $m_s = -1/2$ اند، یک مجموعه اسپینی را تشکیل می‌دهند.

جدول ۴-۳ ترمهای جزئی مربوط به یک مجموعه اسپین آرایشهای الکترونی مختلف

		اشغال اوربیتالها (الکترونها یا حفرهها)							
		0	1	2	3	4	5	6	7
s	S	S	S	S	S	S	S	S	S
p	S	P	P	P	P	P	P	P	P
d	S	D	PF	PF	PF	PF	PF	PF	PF
f	S	F	PFH	PFH	SDFGI	SDFGI	SDFGI	SDFGI	SDFGI
g	S	G	PFHK	PFHK	PF[2]G*	SD[2]FG[2]	HI[2]KLN	HI[2]KLN	HI[2]KLN

* بدین معنی است که ترم طیفی دوبار تکرار می شود.

ترمهای جزئی سمت چپ خط پلکانی درجدول را به دست آورد. زیرا، ترمهای سمت راست آن، بر اساس فرمالیسم حفره، مشخص می شود.

حاصلضرب ترمهای جزئی

چون در به دست آوردن نماد ترمهای طیفی به روش فاکتورگیری از اسپین، باید از حاصلضرب ترمهای جزئی استفاده کرد، از این رو، باید با این حاصلضربها، آشنایی پیدا کرد. از ضرب ترم جزئی S در هر ترم جزئی دیگر، همان ترم جزئی به دست می آید. یعنی:

$$S \times S = S$$

$$S \times P = P$$

$$S \times D = D$$

$$S \times F = F$$

باید توجه داشت که حاصلضرب دو ترم جزئی با مقادیر L_1 و L_2 ، شامل ترمهایی خواهد بود که تمام مقادیر درست از $L_1 + L_2$ تا قدر مطلق $L_1 - L_2$ را در بر دارد. مثلاً در مورد ترمهای P و D ، چون L مربوط به ترم P برابر ۱ و L مربوط به ترم D برابر ۲ است، بنابراین، L شامل مقادیر درست از $1 + 2$ تا $2 - 1$ یعنی ۱، ۲ و ۳ خواهد بود. از این رو، می توان نوشت:

$$P \times D = P + D + F$$

بر همین اساس، در مورد حاصلضرب ترمهای دیگر خواهیم داشت:

$$P \times P = S + P + D$$

$$P \times F = D + F + G$$

$$D \times D = S + P + D + F + G$$

$$D \times F = P + D + F + G + H$$

برای روشتر شدن مطلب به حل چند تمرین می پردازیم.

تمرین ۴-۱۴

نماد ترمهای طیفی آرایش p^2 را به روش فاکتورگیری از اسپین، به دست آورید.

حل:

آرایش الکترونی p^2 را بر اساس اسپین، می توان به دو صورت زیر نوشت:

$$\boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{} \quad \text{یا} \quad \boxed{\downarrow} \boxed{\downarrow} \boxed{} \Rightarrow p_{\alpha}^2 p_{\beta}^0 \quad \text{یا} \quad p_{\alpha}^0 p_{\beta}^2$$

I

$$\boxed{\uparrow} \boxed{\downarrow} \boxed{} \quad \text{یا} \quad \boxed{\downarrow} \boxed{\uparrow} \boxed{} \Rightarrow p_{\alpha}^1 p_{\beta}^1$$

II

با توجه به این که در هر مورد، دو آرایش معادل یکدیگرند و با استفاده از جدول ۳-۴ و $\frac{p}{s} \mid \frac{p}{d} \mid \frac{p}{f}$ ضرب ترمهای جزئی داریم:

$p \rightarrow p^2$
 $s \rightarrow s$

$$I) P \times S = P \quad (S=1; M_s=1, 0, -1) \Rightarrow {}^3P$$

$$II) P \times P = \overset{0}{S} + \overset{1}{P} + \overset{2}{D} \quad (S=0; M_s=0) \Rightarrow {}^1S, {}^1D$$

در مورد II، ترم 1P حذف شده است. زیرا با $M_s=0$ ، جزء 3P می باشد.

تمرین ۴-۱۵

نماد ترمهای طیفی آرایش p^3 را به روش فاکتورگیری از اسپین، به دست آورید:

حل:

آرایش الکترونی p^3 را بر اساس اسپین، می توان به صورت های زیر نوشت:

$$\boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \quad \text{یا} \quad \boxed{\downarrow} \boxed{\downarrow} \boxed{\downarrow} \quad p_{\alpha}^3 p_{\beta}^0 \quad \text{یا} \quad p_{\alpha}^0 p_{\beta}^3$$

I

$$\boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\downarrow} \quad \text{یا} \quad \boxed{\uparrow} \boxed{\downarrow} \boxed{\downarrow} \quad p_{\alpha}^2 p_{\beta}^1 \quad \text{یا} \quad p_{\alpha}^1 p_{\beta}^2$$

در نتیجه داریم:

$$I) S \times S = S \quad (S=3/2; M_s=3/2, 1/2, -1/2, -3/2) \Rightarrow {}^4S$$

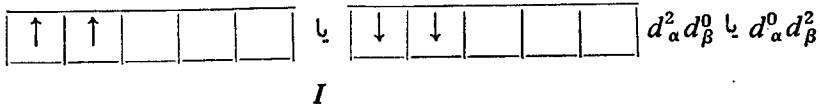
$$II) P \times P = S + P + D \quad (S=1/2; M_s=1/2, -1/2) \Rightarrow {}^2P, {}^2D$$

تمرین ۴-۱۶

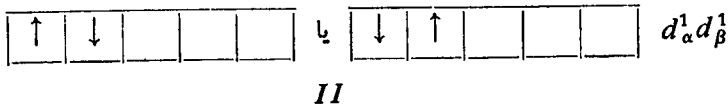
نماد ترمهای طیفی آرایش d^2 را به روش فاکتورگیری از اسپین، به دست آورید.

حل:

آرایش d^2 را بر اساس اسپین، می توان به صورت های زیر نوشت:



و



در نتیجه داریم:

$$I) (P+F) S = PS + FS$$

$$= P + F \Rightarrow {}^3P, {}^3F$$

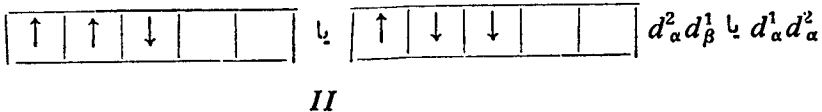
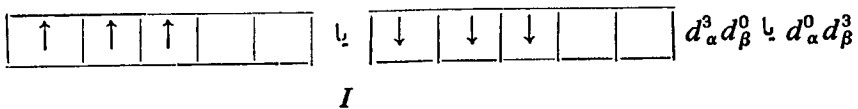
$$II) D \times D = S + \cancel{P} + D + \cancel{F} + G \Rightarrow {}^1S, {}^1D, {}^1G$$

تمرین ۴-۱۷

نماد ترمهای طیفی d^3 را به روش فاکتورگیری از اسپین به دست آورید.

حل:

آرایش d^3 را بر اساس اسپین، می توان به صورت های زیر نوشت:



$$I) (P+F) S = P + F \Rightarrow {}^4P, {}^4F$$

$$II) (P+F) D = DP + DF$$

$$DP = P + D + F \Rightarrow {}^2D$$

$$DF = P + D + F + G + H$$

$${}^2P, {}^2D, {}^2F, {}^2G, {}^2H$$

بنابراین، ترمهای طیفی آرایش الکترونی d^3 عبارتند از:

$${}^4P, {}^4F, {}^2P, {}^2D(2), {}^2F, {}^2G, {}^2H$$

تمرین ۴-۱۸

نماد ترمهای طیفی آرایش الکترونی f^3 را به روش فاکتورگیری از اسپین به دست آورید.

حل:

کل حالت‌های ریز برای آرایش الکترونی فوق را می‌توان از رابطه ۴-۳ محاسبه

کرد:

$$\frac{(2 \times 7)!}{3!(2 \times 7 - 3)!} = \frac{14!}{3! \times 11!} = \frac{14 \times 13 \times 12}{3 \times 2 \times 1} = 364 \quad (\text{کل حالت‌های ریز})$$

آرایشهای ممکن عبارتند از:

$$f_{\alpha}^3 \quad f_{\beta}^3 \quad f_{\alpha}^2 f_{\beta}^1 \quad f_{\alpha}^1 f_{\beta}^2$$

$$\text{حالت ریز } 35 + 35 + 21 \times 7 + 7 \times 21 = 364$$

$$f_{\alpha}^3 f_{\beta}^0 \quad \text{یا} \quad f_{\alpha}^0 f_{\beta}^3:$$

$${}^4[S(S+D+F+G+I)] = {}^4S + {}^4D + {}^4F + {}^4G + {}^4I$$

$$4 + 20 + 28 + 36 + 52 = 140 \quad \text{حالت ریز}$$

همان‌طور که ملاحظه می‌شود تعداد حالت‌های ریز به جای ۷۰، برابر ۱۴۰ می‌باشد، زیرا علاوه بر $3/2 -$ و $3/2 +$ مقادیر $M_S = 1/2 -$ و $1/2 +$ را شامل خواهد شد.

$$f_{\beta}^2 f_{\beta}^1 \quad \text{یا} \quad f_{\alpha}^1 f_{\beta}^2:$$

$${}^2[F(P+F+H)]$$

$$F \times P = \cancel{\phi} + \cancel{\phi} + \phi$$

$$F \times F = S + P + D + F + G + H + I$$

$$F \times H = D + F + G + H + I + K + L$$

بنابراین، ترمهای طیفی آرایش الکترونی f^3 عبارتند از:

$${}^2P, {}^2D(2), {}^2F(2), {}^2G(2), {}^2H(2), {}^2I, {}^2K, {}^2L, {}^4S, {}^4D, {}^4F, {}^4G, {}^4I$$

و نماد ترم طیفی حالت پایه 4I می باشد. چون برای چنین حالتی که $L=6$ و $S=3/2$ است، J مقادیر $11/2, 13/2, 15/2, 17/2$ را دارد. بنابراین، با توجه به مقدار J ، ترم طیفی حالت پایه، ${}^4I_{8/2}$ می باشد.

تمرین ۱۹-۴

نماد ترمهای طیفی آرایش الکترونی $p^1 p^1$ را به روش فاکتورگیری از اسپین، به دست آورید.

حل:

آرایش الکترونی $p^1 p^1$ را به صورت های زیر می توان نوشت:

$$I) p^1_{\alpha} p^1_{\alpha} \text{ یا } p^1_{\beta} p^1_{\beta}$$

$$II) p^1_{\alpha} p^1_{\beta} \text{ یا } p^1_{\beta} p^1_{\alpha}$$

با توجه به ترمهای جزئی و حاصل ضرب آنها، داریم:

$$I) P \times P = S + P + D \Rightarrow {}^3S, {}^3P, {}^3D$$

$$II) P \times P = S + P + D \Rightarrow {}^1S, {}^1P, {}^1D$$

در پایان این بحث نماد ترمهای طیفی آرایشهای الکترونی هم ارز مورد لزوم در جدول ۴-۴ و نماد ترمهای طیفی آرایشهای ناهم ارز در جدول ۴-۵ گردآوری شده است. در این دو جدول، اعدادی که در داخل پرانتز نوشته شده، نشان دهنده تعداد ترمهای مشابه از آن نوع است.

۳-۴ بارمؤثر هسته اتم

در یک اتم چند الکترونی، بار منفی هر الکترون، مقداری از بار مثبت هسته آن اتم را

جدول ۴-۴ نماد ترمهای طیفی آرایشهای الکترونی هم ارز

آرایش الکترونی	ترمها
s^2	1S
p^2	$^1S, ^1D, ^3P$
p^3	$^2P, ^2D, ^4S$
p^4	$^1S, ^1D, ^3P$
p^5	2P
p^6	1S
d^2	$^1S, ^1D, ^1G, ^3P, ^3F$
d^3	$^2P, ^2D(2), ^2F, ^2G, ^2H, ^4P, ^4F$
d^4	$^1S(2), ^1D(2), ^1F, ^1G(2), ^1I, ^3P(2), ^3D, ^3F(2), ^3G, ^3H, ^5D$
d^5	$^2S, ^2P, ^2D(3), ^2F(2), ^2G(2), ^2H, ^2I, ^4P, ^4D, ^4F, ^4G, ^4S$

جدول ۴-۵ نماد ترمهای طیفی آرایشهای الکترونی ناهم ارز

آرایش الکترونی	ترمها
$s s$	$^1S, ^3S$
$s p$	$^1P, ^3P$
$s d$	$^1D, ^3D$
$p p$	$^1S, ^1P, ^1D, ^3S, ^3P, ^3D$
$p d$	$^1P, ^1D, ^1F, ^3P, ^3D, ^3F$
$d d$	$^1S, ^1P, ^1D, ^1F, ^1G, ^3S, ^3P, ^3D, ^3F, ^3G$
$s s s$	$^2S, ^2S, ^4S$
$s s p$	$^2P, ^2P, ^4P$
$s s d$	$^2D, ^2D, ^4D$
$s p p$	$^2S, ^2P, ^2D, ^2S, ^2P, ^2D, ^4S, ^4P, ^4D$
$s p d$	$^2P, ^2D, ^2F, ^2P, ^2D, ^2F, ^4P, ^4D, ^4F$
$p p p$	$^2S(2), ^2P(6), ^2D(4), ^2F(2), ^4S(1), ^4P(3), ^4D(2), ^4F(1)$
$p p d$	$^2S(2), ^2P(4), ^2D(6), ^2F(4), ^2G(2), ^4S(1), ^4P(2), ^4D(3), ^4F(2), ^4G(1)$
$p d f$	$^2S(2), ^2P(4), ^2D(6), ^2F(6), ^2G(6), ^2H(4), ^2I(2)$ $^4S(1), ^4P(2), ^4D(3), ^4F(3), ^4G(3), ^4H(2), ^4I(1)$

خنثی کرده و از تاثیر تمامی بار مثبت آن بر الکترونهاى ديگر، به ميزان معينى مى كاهد. عمل جلوگيرى كردن الکترونها از تأثير تمامى بار مثبت هسته بر الکترون مورد نظر در يك اتم (يا يون)، اصطلاحاً اثر پوششى آن الکترونها ناميده مى شود. كسى از واحد بار مثبت هسته كه به وسيله الکترون در آن اتم پوشيده مى شود، به ثابت (يا ضريب) پوششى آن الکترون موسم است و با علامت σ (ويا گاهى با s) نشان داده مى شود.

مقدارى از بار مثبت هسته كه پس از تأثير اثر پوششى الکترونهاى پوشش دهنده، از بار حقيقى هسته اتم (Ze) برای الکترون مورد نظر باقى مى ماند، بار مؤثر هسته اتم برای آن الکترون ناميده شده و با علامت Z^*e ، نشان داده مى شود. بار مؤثر هسته بر حسب واحد نسبى بار الکترون ($e = 1$) از رابطه $4-8$ قابل محاسبه است:

$$Z^* = Z - \sigma \quad (8-4)$$

σ ثابت پوششى كل الکترونهاى پوشش دهنده (يعنى تمام الکترونهاى اتم غير از الکترون مورد نظر) است.*

الف) محاسبه بار مؤثر هسته اتم

چون بار مؤثر هسته در بسيارى از بررسيهائى كمى به ويژه، تعيين شعاع اتمى ويونى، انرژی الکترون، انرژی يونيزاسيون، الکتروننگاتیوى عناصر، دخالت داشته و در روند تغييرات اين خواص نقش اساسى دارد. با وجود اين، برای محاسبه آن روش كاملاً دقيقى وجود ندارد. البته دو روش برای محاسبه آن ارائه شده است كه نتايج حاصل از آنها كم يا بيش تقريبي است و در زير به بررسي هريك از آنها مى پردازيم:

روش اسليتر

اين روش كه توسط اسليتر در سال ۱۹۳۵ ارائه شد، روشى قديمى، تجربى و تقريبي است. نتايج حاصل از اين روش، فقط در مورد اتم هليم دقيق است و برای عناصر دوره دوم نسبتاً دقيق ولى برای عناصر دوره سوم به بعد تقريبي است. از اين رو، فقط در بررسيهائى كیفى و مقايسه اى و توجه به روند تغييرات خواص عناصر، مى توان از اين روش استفاده كرد. در مورد تقريبي بودن نتايج اين روش، مى توان دو علت زير را بر شمرد:

۱- اسليتر، نقش الکترونهاى را كه در تراز بالاتر از الکترون مورد نظر، قرار دارند،

* در برخى از منابع به جای Z^* ، علامت Z_{eff} را به كار مى برند.

آرایش الکترونی اتم... ۱۸۹

از نظر، اثر پوششی منا دیده گرفته بود.

۲- وی فقط عدد کوآنتومی اصلی (n) به بیانی دیگر فقط ترازهای اصلی انرژی اتم را مورد توجه قرار داد. یعنی، بین الکترونها ترازهای فرعی مربوط به یک تراز اصلی انرژی تفاوتی قایل نشد. مثلاً، برای تمام الکترونها ترازهای فرعی $3s$ ، $3p$ و $3d$ ، ثابت پوششی برابری در نظر گرفته بود.

اسلیتر، برای محاسبه بار موثر هسته، قواعدی به شرح زیر وضع کرده بود:

اگر الکترون مورد نظر در ترازهای s یا p قرار داشته باشد، برای هر الکترون پوشش دهنده که:

۱) نسبت به الکترون مورد نظر، در تراز بالاتری قرار دارد، ثابت پوششی برابر صفر است.

۲) در همان تراز اصلی الکترون مورد نظر قرار دارد، ثابت پوششی برابر 0.35 است (مگر در مورد تراز $1s$ که برابر 0.35 در نظر گرفته می شود).

۳) در تراز اصلی ماقبل تراز اصلی الکترون مورد نظر قرار دارد، ثابت پوششی برابر 0.85 است.

۴) در ترازهای اصلی پایین تر از تراز ماقبل تراز الکترون مورد نظر قرار داشته باشد، ثابت پوششی برابر واحد است.

تمرین ۴-۲۰

بار موثر هسته اتم Br و یون Br^- را برای الکترون لایه ظرفیت آنها به روش اسلیتر حساب کنید.

حل:

با توجه به آرایش الکترونی اتم بر Z یعنی:

$${}_{35}Br : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$$

اگر، یکی از الکترونها لایه ظرفیت آن را به عنوان الکترون مورد نظر کنار بگذاریم، شش الکترون هم تراز در لایه ظرفیت، ۱۸ الکترون در لایه ماقبل و ۱۰ الکترون در لایه های داخلی باقی می ماند. از این رو، می توان نوشت:

$$\begin{cases} \sigma = 6 \times 0.35 + 18 \times 0.85 + 10 \times 1 = 27.40 \\ Z^* = Z - \sigma = 35 - 27.40 = 7.60 \end{cases}$$

در مورد Br^- که يك الکترون اضافی در لایه ظرفیت دارد، می توان نوشت.

$$\begin{cases} \sigma = 7 \times 0.35 + 18 \times 0.85 + 10 \times 1 = 27.75 \\ Z^* = 35 - 27.75 = 7.25 \end{cases}$$

همان طور که ملاحظه می شود، بار موثر هسته اتم خنثی، همواره از بار موثر هسته آنیون مربوطه، بیشتر است.

تمرین ۴-۲۱

بار موثر هسته را برای الکترون لایه ظرفیت در اتم K و یون K^+ به روش اسلیتر حساب کنید.

حل:

با توجه به توضیحی که در مورد تمرین ۴-۲۲، داده شد، در مورد اتم پتاسیم می توان نوشت:

$${}_{19}\text{K}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$$

$$\sigma = 0 \times 0.35 + 8 \times 0.85 + 10 \times 1 = 16.8$$

$$Z^* = Z - \sigma = 19 - 16.8 = 2.2$$

در مورد یون K^+ نیز داریم:

$${}_{19}\text{K}^+: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$$

$$\sigma = 7 \times 0.35 + 8 \times 0.85 + 2 \times 1 = 11.25$$

$$Z^* = Z - \sigma = 19 - 11.25 = 7.75$$

ملاحظه می شود که بار موثر هسته برای الکترونهای آخرین تراز در یون K^+ نسبت به اتم خنثی پتاسیم خیلی بیشتر است. اصولاً بر همین اساس است که انرژی دومین یونیزاسیون پتاسیم که در واقع، انرژی لازم برای جدا شدن الکترون از یون K^+ است (۷۲۹ کیلو-کالری بر مول) از انرژی اولین یونیزاسیون پتاسیم (۹۹ کیلوکالری بر مول) خیلی بیشتر است.

اگر الکترون مورد نظر در ترازهای d و f قرار داشته باشد،



با رعایت قاعده ۱ از بند I:

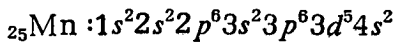
۱) برای هر الکترون پوشش دهنده که در همان تراز فرعی d (یا f) قرار دارد، ثابت پوششی ۰٫۳۵ در نظر گرفته می‌شود.
 ۲) برای هر یک از الکترونهاى باقی مانده دیگر، مقدار ثابت پوششی برابر واحد منظور می‌شود. برای روشن شدن موضوع و درک بهتر تفاوت دو حالت، به حل تمرینی می‌پردازیم:

تمرین ۴-۲۲

بار موثر هسته را برای الکترونهاى تراز s و d در اتم منگنز حساب کنید.

حل:

ابتدا آرایش الکترونی اتم منگنز را می‌نویسم:



در مورد محاسبه بار موثر هسته برای الکترونهاى تراز s ، مطابق قواعد بند I، می‌توان نوشت:

$$\sigma_{(4s)} = 1 \times 0.35 + 13 \times 0.85 + 10 \times 1 = 21.94$$

$$Z^*_{(4s)} = 25 - 21.94 = 3.06$$

برای محاسبه بار موثر هسته برای الکترونهاى تراز d ، مطابق قواعد بند II، می‌توان نوشت:

$$\sigma_{(3d)} = 2 \times 0 + 4 \times 0.35 + 18 \times 1 = 19.94$$

$$Z^*_{(3d)} = 25 - 19.94 = 5.06$$

ملاحظه می‌شود که بار موثر هسته برای الکترونهاى تراز d نسبت به الکترونهاى تراز s لایه ظرفیت در اتم منگنز و به‌طور کلی در اتم هر عنصر واسطه دیگر، بیشتر است. در نتیجه جاذبه هسته نیز در آنها بر الکترونهاى تراز d لایه ظرفیت بیشتر است. بر همین اساس است که به هنگام یونیزاسیون عناصر واسطه، الکترونهاى تراز s لایه ظرفیت زودتر از الکترونهاى تراز d این لایه، از اتم جدا می‌شوند.

(II) روش کلماتی دریموندی*

این روش در سال ۱۹۶۳، توسط دو دانشمند بنامهای کلماتی و ریموندی، ارائه شده که نتایج حاصل از آن در مورد عناصر سبک (از هلیم تا کریپتون)، نسبتاً دقیق است. در این روش علاوه بر تعداد کل الکترونهاى اتم (البته غیر از الکترون مورد نظر) و عدد کوآنتومی اصلی، عدد کوآنتومی فرعی نیز در محاسبه ثابت پوششی، دخالت داده می‌شود. به بیانی دیگر، برعکس روش اسلیتر، ثابت پوششی یکسانی برای تمام الکترونهاى يك تراز اصلی انرژی، در نظر گرفته نمی‌شود. بلکه تنها برای الکترونهاى هر تراز فرعی (که اعداد کوآنتومی اصلی و فرعی برابری دارند)، ثابت پوششی، برابر فرض می‌شود. برای نمونه، در این روش، ثابت پوششی الکترونهاى ترازهای فرعی ns و np یکسان در نظر گرفته نمی‌شوند. علاوه بر آن، برخلاف روش اسلیتر، الکترونهاىی که نسبت به الکترون مورد نظر از هسته دورترند و در تراز بالاتری قرار دارند، در اثر پوششی دخالت داده می‌شوند. زیرا، به هر حال، مقداری از بار مثبت هسته برای نگهداشتن آنها در اتم، اختصاص دارد. هر چند که مقدار آن ناچیز باشد، در محاسبات باید منظور شود. مگر در مواردی که فاصله تراز بالاتر نسبت به الکترون مورد نظر نسبتاً زیاد باشد. که در آن صورت، اثر پوششی منفی برای الکترونهاى آن تراز در نظر گرفته می‌شود. مثلاً الکترونهاى تراز $4p$ بر الکترونهاى $4s$ اثر پوششی مثبت ولی بر الکترونهاى تراز $3d$ که بسیار درونی است، اثر پوششی منفی دارند.

در این روش، برای محاسبه ثابت پوششی کل الکترونهاى پوشش‌دهنده، بسته به اینکه الکترون مورد نظر در کدام تراز فرعی قرار داشته باشد، بر اساس محاسبات مبتنی بر معادلات موجی، معادله مجزایی پیشنهاد شده است. برای نمونه، صورت این معادلات در مورد ترازهای انرژی $1s$ تا $4s$ ، در زیر، نشان داده شده است، که در آنها، N تعداد الکترونهاى موجود تراز فرعی مورد نظر است. مثلاً منظور از N_{3s} ، N_{3p} و یا N_{3d} تعداد کل الکترونهاى ترازهای فرعی $3s$ ، $3p$ و یا $3d$ است. برای توضیح بیشتر و به منظور فهم بهتر آنچه که گفته شد، به حل تمرینی می‌پردازیم:

تمرین ۴-۲۳

بار موثر هسته اتم منگنز را برای الکترونهاى لایه ظرفیت آن، به روش کلماتی-

$$S_{1s} = 0.3(N_{1s} - 1) + 0.0072(N_{2s} + N_{2p}) + 0.0158(N_{3s,p,d} + N_{4s,p}) \quad (۹-۴)$$

$$S_{2s} = 1.7208 + 0.3601(N_{2s} - 1 + N_{2p}) + 0.2062(N_{3s,p,d} + N_{4s,p}) \quad (۱۰-۴)$$

$$S_{2p} = 2.5787 + 0.3326(N_{2p} - 1) - 0.0773N_{3s} - 0.0161(N_{3p} + N_{4s}) - 0.0048N_{3d} + 0.0085N_{4p} \quad (۱۱-۴)$$

$$S_{3s} = 8.4927 + 0.2501(N_{3s} - 1 + N_{3p}) + 0.0778N_{4s} + 0.3382N_{3d} + 0.1978N_{4p} \quad (۱۲-۴)$$

$$S_{3p} = 9.3345 + 0.3803(N_{3p} - 1) + 0.0526N_{4s} + 0.3289N_{3d} + 0.1558N_{4p} \quad (۱۳-۴)$$

$$S_{4s} = 15.505 + 0.0971(N_{4s} - 1) + 0.8433N_{3d} + 0.0687N_{4p} \quad (۱۴-۴)$$

$$S_{3d} = 13.5894 + 0.2693(N_{3d} - 1) - 0.1065N_{4p} \quad (۱۵-۴)$$

$$S_{4p} = 24.7782 + 0.2905(N_{4p} - 1) \quad (۱۶-۴)$$

ریموندی حساب کرده و نتایج به دست آمده را با روش اسلیتر مقایسه کنید:

حل:

با توجه به آرایش الکترونی اتم منگنز (که قبلاً نوشته شده است) و بر اساس معادله ۴-۱۴ در مورد تراز ۴s لایه ظرفیت این اتم می توان نوشت:

$$\sigma_{(4s)} = 15.505 + 0.0971(2 - 1) + 0.8433 \times 5 + 0.0687 \times 0 = 19.8186$$

$$Z^*_{(4s)} = 25 - 19.8186 = 5.1814$$

در مورد تراز ۳d لایه ظرفیت اتم منگنز نیز بر اساس معادله ۴-۱۵، می توان نوشت:

$$\sigma_{3d} = 13.5894 + 0.2693(5 - 1) - 0.1065 \times 0 = 14.6666$$

$$Z^*_{3d} = 25 - 14.6666 = 10.3334$$

در مقایسه نتایج این روش با روش اسلیتر، می توان دو مطلب زیر را بیان داشت:

۱) مقدار به دست آمده برای بار موثر هسته در مورد هراتم (یا یون) در روش کلماتنی - ریموندی، همواره از مقداری کسه با روش اسلیتر به دست می آید، بیشتر است (به ویژه برای اتمهای سنگینتر).

۲) نسبت بار موثر هسته برای دو تراز لایه ظرفیت هراتم که در دو روش به دست می آید، به یکدیگر نزدیکند. مثلاً در مورد نسبت بار موثر هسته برای الکترونها ترازهای ۴s و ۳d در اتم منگنز، داریم:

$$\frac{Z^*_{(4s)}}{Z^*_{(3d)}} = \frac{3/6}{5/4} = 0/67 \text{ روش اسلیتر}$$

$$\frac{Z^*_{(4s)}}{Z^*_{(3d)}} = \frac{5/18}{10/33} = 0/50 \text{ روش کلماتنی-ریموندی}$$

مقادیر بار موثر هسته برای الکترونها ترازهای اتم عناصر سه دوره اول جدول تناوبی که به روش کلماتنی-ریموندی به دست آمده، در جدول ۴-۶ گردآوری شده است.

(ب) روند تغییرات بار مؤثر هسته اتمها

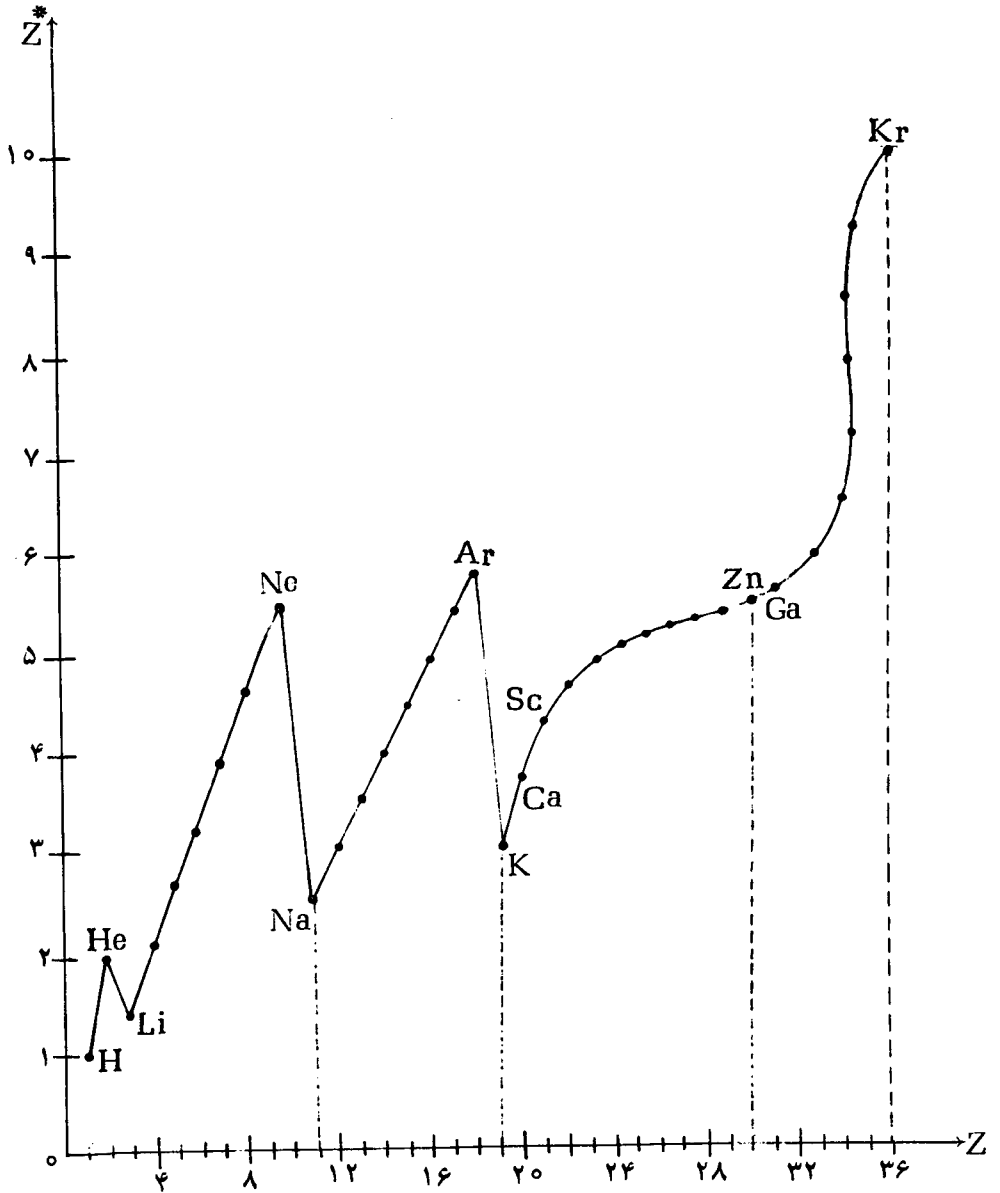
روند تغییرات بار موثر هسته بر سست ترین الکترون لایه ظرفیت اتم عناصر دوره های اول، دوم، سوم و چهارم جدول تناوبی، نسبت به عدد اتمی، در شکل ۴-۱۴ نشان داده شده است. همان طور که این نمودار نشان می دهد، تغییرات بار موثر هسته اتم، مانند بسیاری از خواص دیگر آن، نسبت به عدد اتمی، روندی تناوبی دارد. به طوری که در هر دوره، فلزات قلیایی، کمترین مقدار و گازهای بی اثر بیشترین مقدار بار موثر هسته را نسبت به عناصر اصلی دیگر آن دوره، دارند. علاوه بر آن، از روند این نمودار می توان دریافت که در مورد عناصر واسطه هر دوره، برخلاف عناصر اصلی، تغییر بار موثر هسته (مانند بسیاری از خواص دیگر اتم نظیر اندازه شعاع، انرژی یونیزاسیون، الکترونگاتیوی و غیره) نسبت به عدد اتمی، چندان محسوس نیست. علت را عمدتاً می توان به عمقی بودن تراز d به ویژه در عناصر واسطه سری اول (عناصر واسطه دوره چهارم) نسبت داد.

(ج) روند تغییرات بار مؤثر هسته اتم در دوره ها

با استفاده از داده های جدول ۴-۶ و نمودار شکل ۴-۱۴، می توان دریافت که در طول هر دوره از جدول تناوبی، با افزایش عدد اتمی عناصر، مقدار بار موثر هسته اتم نیز افزایش می یابد. برای نمونه، مقادیر بار موثر هسته برای الکترون متمایز کننده اتم عناصر

جدول ۴-۶ مقادیر بار موثر هسته برای الکترونیهای اتم عناصر سه دوره اول جدول تناوبی

عنصر	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p
H	1.000							
He	1.688							
Li	2.691	(1.279)						
Be	3.685	1.912						
B	4.680	2.576	2.421					
C	5.673	3.217	3.136					
N	6.665	3.847	3.834					
O	7.658	4.492	4.453					
F	8.650	5.128	5.100					
Ne	9.642	5.758	5.758					
Na	10.626	6.571	6.802	(2.507)				
Mg	11.619	7.392	7.826	3.308				
Al	12.591	8.214	8.963	4.117	4.066			
Si	13.575	9.020	9.945	4.903	4.285			
P	14.558	9.825	10.961	5.642	4.886			
S	15.541	10.629	11.977	6.367	5.482			
Cl	16.524	11.430	12.993	7.068	6.116			
Ar	17.508	12.230	14.008	7.757	6.764			
K	18.490	13.006	15.027	8.680	7.726	(3.495)		
Ca	19.473	13.776	16.041	9.602	8.658	4.398		
Sc	20.457	14.574	17.055	10.340	9.406	4.632	7.120	
Ti	21.441	15.377	18.065	11.033	10.104	4.817	8.141	
V	22.426	16.181	19.073	11.709	10.785	4.981	8.983	
Cr	23.414	16.984	20.075	12.368	11.466	5.133	9.757	
Mn	24.396	17.794	21.084	13.018	12.109	5.283	10.528	
Fe	25.381	18.599	22.089	13.676	12.778	5.434	11.180	
Co	26.367	19.405	23.092	14.322	13.435	5.576	11.855	
Ni	27.353	20.213	24.095	14.961	14.085	5.711	12.530	
Cu	28.339	21.020	25.097	15.594	14.731	5.858	13.201	
Zn	29.325	21.828	26.098	16.219	15.369	5.965	13.878	
Ga	30.309	22.599	27.091	16.996	16.204	7.067	15.093	6.222
Ge	31.294	23.365	28.082	17.760	17.014	8.044	16.251	6.780
As	32.278	24.127	29.074	18.596	17.850	8.944	17.378	7.449
Se	33.262	24.888	30.065	19.403	18.705	9.758	18.477	8.287
Br	34.247	25.643	31.056	20.218	19.571	10.553	19.559	9.028
Kr	35.232	26.398	32.047	21.033	20.434	11.316	20.626	9.769



شکل ۴-۱۴ نمودار تغییرات پارامتر هسته اتم نسبت به عدد اتمی

دوره دوم، در جدول ۴-۷ داده شده است.

جدول ۴-۷ مقادیر بار موثر هسته برای الکترون متمایز کننده عناصر دوره دوم

عنصر	لیتیم	بریلیم	بور	کربن	نیتروژن	اکسیژن	فلوئور	نئون
بار موثر هسته	۱/۲۷۹	۱/۹۱۲	۲/۴۲۱	۳/۱۳۶	۳/۸۳۴	۴/۴۵۳	۵/۱۰۰	۵/۷۵۸

(د) روند تغییرات بار مؤثر هسته در گروهها

از داده‌های جدول ۴-۶ و نمودار شکل ۴-۱۴، چنین برمی‌آید که در مورد عناصر هر گروه نیز با افزایش عدد اتمی، بار موثر هسته اتم افزایش می‌یابد. مثلاً در مورد عناصر اصلی گروه اول، مقدار بار موثر هسته برای الکترون متمایز کننده در مورد هیدروژن، لیتیم، سدیم و پتاسیم به ترتیب برابر $1/00$ ، $1/279$ ، $2/507$ و $3/495$ است.

(ه) کار بردهای بار مؤثر هسته

بار موثر هسته اتم نقشی اساسی در خواص بنیادی هراتم، ویژگیهای این خواص و نیز توجیه روند تغییرات آنها در دوره‌ها و گروههای جدول تناوبی دارد که چگونگی آن را در بحث مربوط به هریک از این خواص (مانند الکتروخواهی، یونیزاسیون، الکترونگاتیوی، شعاع اتمی، شعاعهای یونی و غیره)، مورد بررسی دقیق قرار خواهیم داد.

(و) بار مؤثر هسته اتم در مولکول: $(Z_{eff})_{mol}$

با توجه به اینکه تمام الکترونهاى اتم A در مولکول $A \times B$ ، بر الکترون پیوندی که به هسته اتم A بسیار نزدیک است، اثر پوششی اعمال می‌کند، می‌توان قبول کرد که الکترونهاى لایه ظرفیت اتم A بر الکترون پیوندی اتم B نیز اثر پوششی دارند و از تاثیر کامل بار هسته A بر این الکترون جلوگیری می‌کنند. از این رو، علاوه بر مفهوم بار موثر هسته در اتم مجزا (در حالت گازی) که مورد بررسی قرار گرفت، برای هراتم در یک مولکول

(یا پیوند) نیز بار موثر هسته می توان در نظر گرفت که آن را بار موثر هسته اتم در مولکول می نامند و با علامت $(Z_{eff})_{mol}$ نشان می دهند. بر اساس این مفهوم، می توان انرژی پیوندی و میزان پایداری مولکول را توجیه کرد. مقدار بار موثر هسته در مولکول را می توان مطابق قواعد مربوط به محاسبه بار موثر هسته اتم، حساب کرد (کافی است که الکترون پیوندی اتم دیگر را بر عده الکترونهای لایه ظرفیت اتم مورد نظر، افزود). مثلاً در مورد لیتیم، با در نظر گرفتن مولکول Li_2 ، می توان برای Li آرایش الکترونی $1s^2 2s^2$ را در نظر گرفت. از این رو، داریم:

$$\sigma_{mol} = 1 \times 0/35 + 2 \times 0/85 = 2/05$$

$$(Z_{eff})_{mol} = 3 - 2/05 = 0/95$$

(بر این اساس، بار موثر هسته اتم هیدروژن در مولکول H_2 نیز برابر $0/95$ در نظر گرفته می شود). در جدول ۴-۸ مقادیر σ_{mol} و $(Z_{eff})_{mol}$ عناصر سه دوره اول جدول تناوبی داده شده است (در مورد عناصر سنگین، مقدار دقیق σ_{eff} را نمی توان به دست آورد).

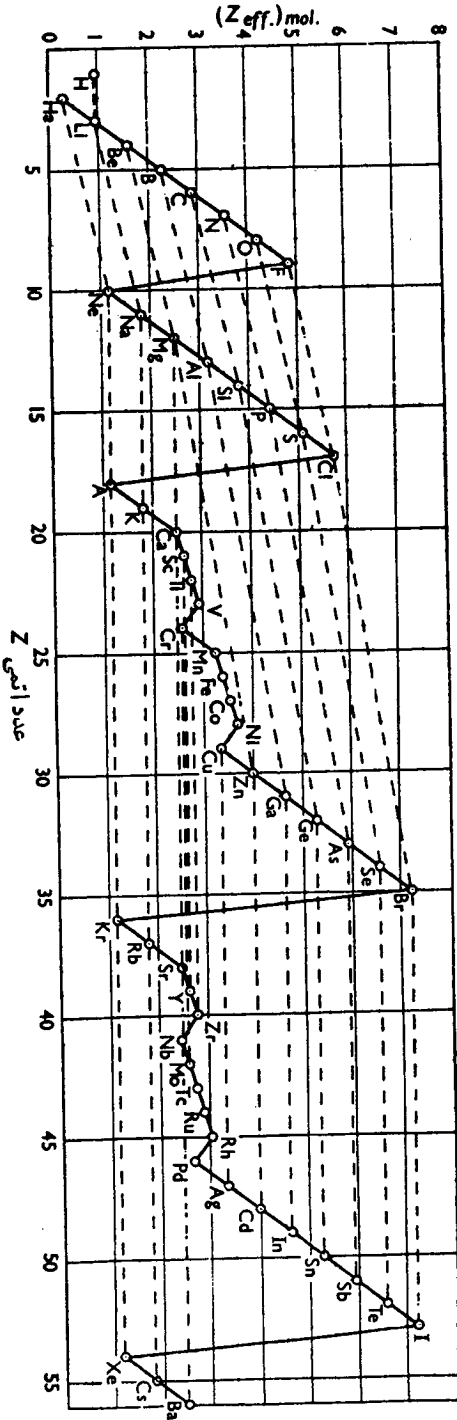
جدول ۴-۸ مقدار σ_{mol} و $(Z_{eff})_{mol}$ برای عناصر دوره های اول، دوم و سوم

عنصر	عدد اتمی	ثابت پوششی	$(Z_{eff})_{mol}$	عنصر	عدد اتمی	ثابت پوششی	$(Z_{eff})_{mol}$
H	1	0.05	0.95	Ne	10	8.80	1.20
He	2	1.70	0.30	Na	11	9.15	1.85
Li	3	2.05	0.95	Mg	12	9.50	2.50
Be	4	2.40	1.60	Al	13	9.85	3.15
B	5	2.75	2.25	Si	14	10.20	3.80
C	6	3.10	2.90	P	15	10.55	4.45
N	7	3.45	3.55	S	16	10.90	5.10
O	8	3.80	4.20	Cl	17	11.25	5.75
F	9	4.15	4.85	Ar	18	16.8	1.20

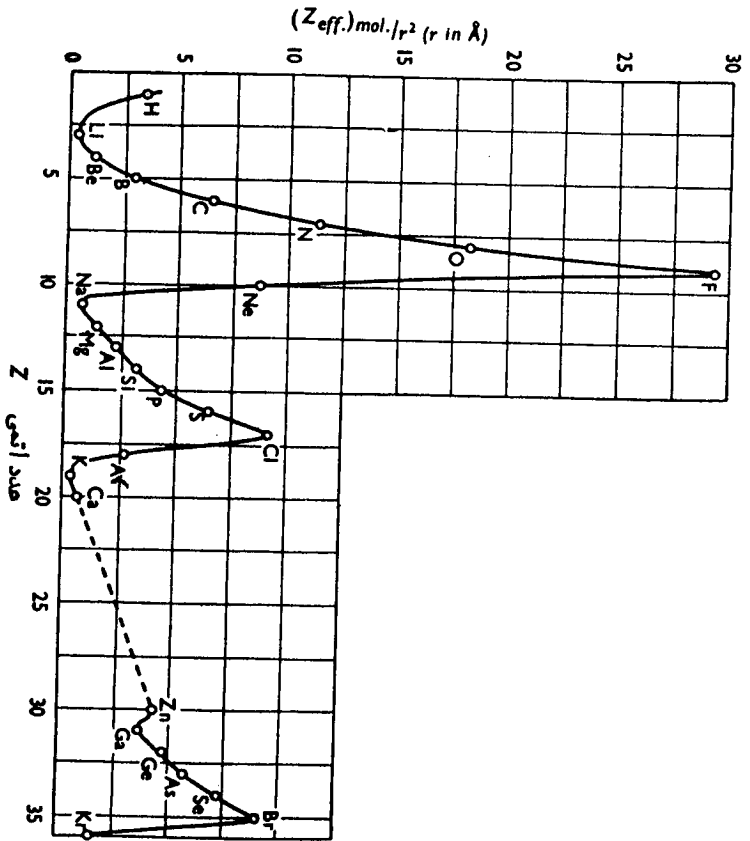
(ز) روند تغییرات $(Z_{eff})_{mol}$

روند تغییرات $(Z_{eff})_{mol}$ با روند تغییرات بار موثر هسته (نمودار شکل ۴-۱۴)، مشابهت دارد. این روند، برای عناصر دوره‌های مختلف نسبت به عدد اتمی در شکل ۴-۱۵ نشان داده شده است که در آن، عناصر هر گروه با خط چین به یکدیگر مرتبط می‌باشند. در مواردی که این خط چین افقی است، نشانه آن است که بار موثر هسته اتمهای گروه، با یکدیگر برابرند. عناصر دوره‌های کوتاه بروی خطهای راست، مورب و موازی قرار دارند. عناصر دوره‌های بلند نیز بر روی دو خط مورب که با یکدیگر و نیز با خطهای مربوط به عناصر دوره‌های کوتاه موازی‌اند، قرار دارند. ولی بین آنها خطوطی با شیبهای نسبتاً کم حایل می‌شود. در هر صورت هالوژن‌ها بیشترین و گازهای بی‌اثر کمترین مقدار $(Z_{eff})_{mol}$ را دارند در صورتی که در هر دوره، گاز بی‌اثر بیشترین مقدار Z^* را دارد (به جدول ۴-۶ و شکل ۴-۱۴ رجوع شود).

نمودار تغییرات $(Z_{eff})/r^2$ (که اصطلاحاً دانسیته بار در سطح اتم نامیده می‌شود) نسبت به عدد اتمی در مورد عناصر دوره‌های دوم و سوم در شکل ۴-۱۶ نشان داده شده است. همان‌طور که از این نمودارها برمی‌آید، دانسیته بار در سطح اتم عناصر هالوژن از عناصر دیگر بیشتر و در مورد اتم عناصر قلیایی از عناصر دیگر کمتر است. بیشترین مقدار دانسیته بار در سطح اتم، به فلورین مربوط است که می‌تواند اساسی برای توجیه الکترونگا-تیوی زیاد آن (بالاترین مقدار نسبت به عناصر دیگر) باشد.



شکل ۴-۱۵ نمودار تغییرات $(Z_{eff})_{mol}$ نسبت به عدد اتمی



شکل ۴-۱۲ نمودارهای تعیین‌کننده $(Z_{eff})_{mol./r^2}$ (بر حسب Å) نسبت به عدد اتمی؛ برای عناصر دوره‌های دوم و سوم

فصل پنجم

طبقه‌بندی عناصر - ارتباط آرایش الکترونی عناصر با جدول تناوبی

۱-۵ کلیات

طبقه‌بندی و تدوین جدول تناوبی عناصر، بدون تردید یکی از قدم‌های موثر در راه پیشرفت دانش شیمی در مراحل آغازی رشد آن بود. به‌ویژه، در پیشرفت شیمی عمومی تحول به‌وجود آورده بود.

شاید در سایه اطلاعات وسیعی که امروزه به آنها دسترسی داریم، مشکلاتی که بر سر راه دستیابی به کشف قانون تناوبی و تنظیم جدول طبقه‌بندی جامس و سیستماتیکی برای عناصر که تحولی در آموزش شیمی ایجاد کند، ممکن است، بر ما پوشیده باشد و به اهمیت چنین امر مهمی پی نبرده باشیم.

بدیهی است اطلاعات نظری و تجربی که لازمه دستیابی به چنین نتیجه‌گیری‌های شگرفی باشد، چه از نظر کمی و چه از نظر کیفی در آن زمان بسیار محدود و نارسا بود. زیرا، مثلاً در آن زمانها، نه تنها هنوز تعداد کافی از عناصر شناخته نشده بود که بتوان با آنها زیر-بنای جدول تناوبی را نهاد، بلکه هنوز تمیز بین جرم اتمی و جرمهای هم‌ارز عناصر امکان‌پذیر نبود. علاوه بر آن، دسترسی به جرم اتمی درست عناصر امکان نداشت. از این رو، در چنین وضعیتی، هر نوع کوشش برای دستیابی به قانون تناوبی و تنظیم جدول، بی‌ثمر بود. هنگامی که در سالهای اول قرن نوزدهم، تعیین جرم اتمی نسبتاً دقیق بسیاری از عناصر توسط برزیوس و اشتاس^۱ امکان‌پذیر شد، در واقع اولین سد از سر راه طبقه‌بندی

1) Stas

عناصر برداشته شد و با کشف ارتباط بین جرم اتمی و خواص عناصر و روند این ارتباط ، قانون تناوبی کشف و جدول تناوبی به کاملترین صورت ممکن خود ارائه شد.

۲-۵ تاریخچه

با توجه به اینکه طبقه بندی در هر زمینه‌ای، کار مطالعه و بررسی و دسترسی به آنچه را که مورد نظر باشد، آسان می‌کند، دانشمندان نیز برای آسان شدن کار بررسی خواص عناصر و ترکیبات آنها که هر روز بر تعداد آنها افزوده و بررسی تک تک آنها امر مشکلی می‌نمود، به فکر طبقه بندی آنها افتاده بودند.

① لاووازیه^۱، دانشمند مشهور فرانسوی، اولین کسی بود که به طبقه بندی عناصر پرداخت. وی عناصر شناخته شده زمان خود را به دو دسته کلی تقسیم کرد. دسته‌ای از عناصر را که در ترکیب با اکسیژن، اسیدها را به وجود می‌آورند، عناصر غیر فلزی و دسته دیگر را که چنین خاصیتی ندارند، عناصر فلزی نامیده بود (البته داوی^۲ با بررسیهای خود نشان داد که عناصر فلزی در واکنش با اکسیژن بازها را به وجود می‌آورند).

قابل توجه است که در آن زمان اکسیدهای اسیدی را اسید و اکسیدهای بازی را بازمی‌پنداشتند. یعنی مثلاً SO_3 را اسید سولفوریک، CO_2 را اسید کربنیک، Na_2O را سود و K_2O را پتاس می‌نامیدند.

② برزیوس نیز بر اساس نظریه الکتروشیمیایی خود، در سال ۱۸۱۱ عناصر را به دو دسته کلی فلزات و غیر فلزات تقسیم کرد. وی عناصری را که ضمن الکترولیز الکترولیتها، در قطب مثبت به دست می‌آیند (یعنی به صورت یون منفی در الکترولیت وجود دارند) عناصر غیر فلزی و عناصری را که در قطب منفی به دست می‌آیند (یعنی به صورت یون مثبت در الکترولیت وجود دارند) عناصر فلزی نامیده بود. به بیانی دیگر، وی تشکیل کاتیون را از ویژگیهای فلزها و تشکیل آنیون را از ویژگیهای غیر فلزها می‌پنداشت.

بدیهی است که این نوع طبقه بندیها، اهمیت چندانی پیدا نکرد و مورد توجه قرار نگرفته بود. زیرا از یک طرف بسیار کلی بود و از طرفی دیگر، دارای موارد استثنایی زیادی بود. مثلاً می‌دانیم که بسیاری از فلزها علاوه بر تشکیل کاتیون می‌توانند در تشکیل آنیون نیز شرکت کنند و یا بسیاری از غیر فلزها، علاوه بر تشکیل آنیون می‌توانند کاتیون نیز تشکیل دهند. برای نمونه، منگنز، علاوه بر کاتیونهای Mn^{2+} و Mn^{3+} می‌تواند آنیونهای مانند MnO_4^- ، MnO_4^{2-} و یا $MnCl_4^{2-}$ را نیز در محلول و یا در حالت

۱) Lavoisier

۲) Davy

جامد به وجود آورد. همین طور کروم علاوه بر کاتیونهای Cr^{2+} و Cr^{3+} می تواند در تشکیل آنیونهایی چون CrO_4^{2-} ، $Cr_2O_7^{2-}$ نیز شرکت داشته باشد. در مورد غیر فلزات نیز موارد مشابهی پیش می آید. مثلاً نیتروژن، علاوه بر آنیونهای N^{3-} ، NH_2^- ، NO_2^- و NO_3^- می تواند کاتیون NH_4^+ را نیز به وجود آورد و یا فسفر علاوه بر آنیونهای P^{3-} ، PO_2^- ، بسیاری آنیونهای اکسیژن داز و یا آنیون PCl_6^- (در حالت جامد)، می تواند کاتیون PH_4^+ ، PCl_4^+ و غیره را نیز به وجود آورد.

علاوه بر آن، لاوازیه و برزیلیوس، به هیچ وجه ارتباط بین جرم اتمی و خواص عناصر را درک نکرده بودند. از این رو، در طبقه بندی عناصر توجهی به آن معطوف نداشتند. دو براینرا، دانشمند آلمانی اولین کسی بود که تا حدی به ارتباط بین خواص عناصر و جرم اتمی آنها پی برد. زیرا وی دریافته بود که می توان عناصر را به صورت دسته های سه تایی طوری کنار یکدیگر قرار داد که جرم اتمی عنصر میانی، به طور تقریبی میانگین جرم اتمی دو عنصر طرفین باشد (از این رو، این تقسیم بندی بنام طبقه بندی «سه تایی ها» موسوم شد). در این صورت، بسیاری از خواص دیگر عنصر میانی مانند جرم اتمی آن، میانگینی از خواص عناصر طرفین آن خواهد بود.

مثلاً وی، سه عنصر لیتیم، سدیم و پتاسیم را به ترتیب زیر، به دنبال یکدیگر قرارداد.

Li	Na	K
۶۹۴	۲۲۹۹	۳۹۱۰

و ملاحظه کرد که میانگین جرمهای اتمی لیتیم و پتاسیم برابر

$$\frac{1}{2} (۶۹۴ + ۳۹۱۰) = ۲۳۰۲$$

است که تقریباً برابر جرم اتمی سدیم است.

از نمونه های دیگر دسته های سه تایی عناصر، کلر، برم، ید و گوگرد، سلنیم، تلور و منیزیم، کلسیم، استرونیوم و ... را می توان نام برد.

قابل توجه است که نه تنها از نظر جرم اتمی، بلکه از نظر بسیاری از خواص دیگر نیز چنین ارتباطی در مورد دسته های سه تایی فوق شناخته شده بود که در جدول ۵-۱ به نمونه ای از آن اشاره شده است:

جدول ۱-۵ مقایسه جرم اتمی و نقاط ذوب و جوش لیتیم، سدیم و پتاسیم

عنصر	جرم اتمی	دمای ذوب (°C)	دمای جوش نرمال (°C)
لیتیم	۶۹۴	۱۸۰٫۵	۱۳۳۰
سدیم	۲۲٫۹۹	۹۷٫۸	۸۹۲
پتاسیم	۳۹٫۱۰	۷۶٫۰	۷۶۰

این نوع طبقه بندی نیز به دلایل زیر، مورد توجه قرار نگرفت و اهمیتی پیدا نکرد
 ۱) هنوز در آن زمان ارتباط خواص با جرم عناصر، به صورت يك امر محسوس و
 كاملاً قابل پذیرش در نیامده بود.

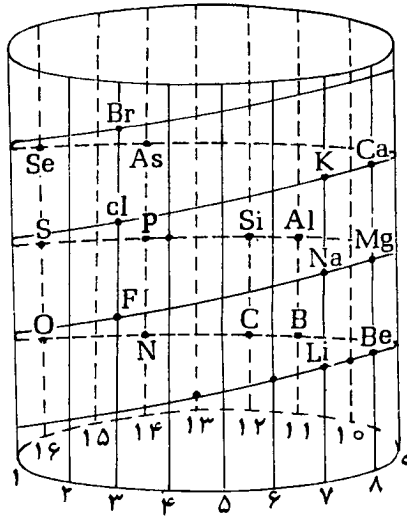
۲) به علت اینکه در آن زمان همه عناصر شناخته نشده بودند و نیز جرم اتمی برخی از
 عناصر دقیق نبود، این طبقه بندی فراگیر نبود و فقط تعدادی از عناصر را شامل می شد.
 قابل توجه است که دو سالاً دانشمند فرانسوی به پیروی از دو براینر به منظور کشف
 دسته های سه تایی بیشتر، کوششهایی به عمل آورد ولی به نتایج رضایت بخشی دست نیافته
 بود.

کوششهایی که از سالهای ۱۸۶۲ میلادی به بعد در مورد طبقه بندی عناصر صورت
 گرفته بود به مفهوم امروزی آن نزدیک بود. دوشان کورتوا آشیمیدان فرانسوی در سال
 ۱۸۶۲ برای عناصر شناخته شده زمان خود که تعداد آنها به ۶۱ رسیده بود، طبقه بندی
 ویژه ای ارائه داد که به پیچ تلوری موسوم شده است. او برای تنظیم جدول خود، استوانه ای
 را در نظر گرفت و مطابق شکل ۵-۱، محیط آن را به ۱۶ قسمت مساوی تقسیم کرده و از هر
 قسمت يك بال عبور داد و از محل تقاطع اولین بال با محیط قاعده، خطی با شیب معین
 (احتمالاً با زاویه ۴۵°) رسم کرد تا تعداد بالهای دیگر را یکی پس از دیگری مارپیچ وار
 قطع کند. آنگاه عناصر شناخته شده آن زمان را به ترتیب جرم اتمی در محل تقاطع بالها با این
 خط مارپیچی قرار داد و مشاهده کرد عناصری که بر روی يك بال قرار می گیرند (یعنی جرم

4)

۱) Duma

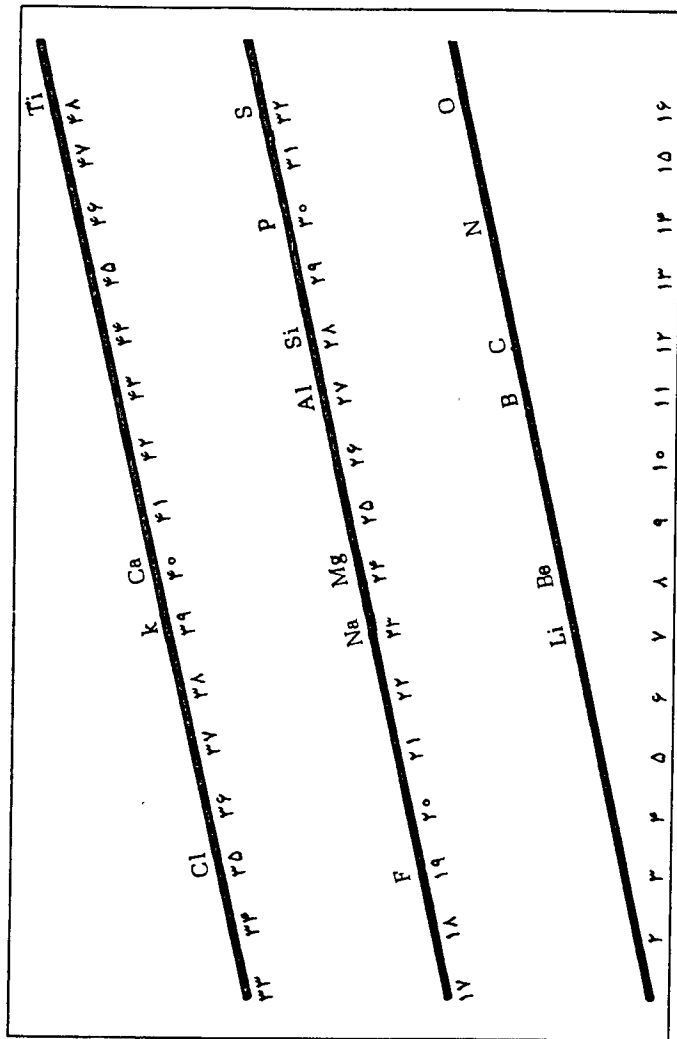
۲) de Chancourtois



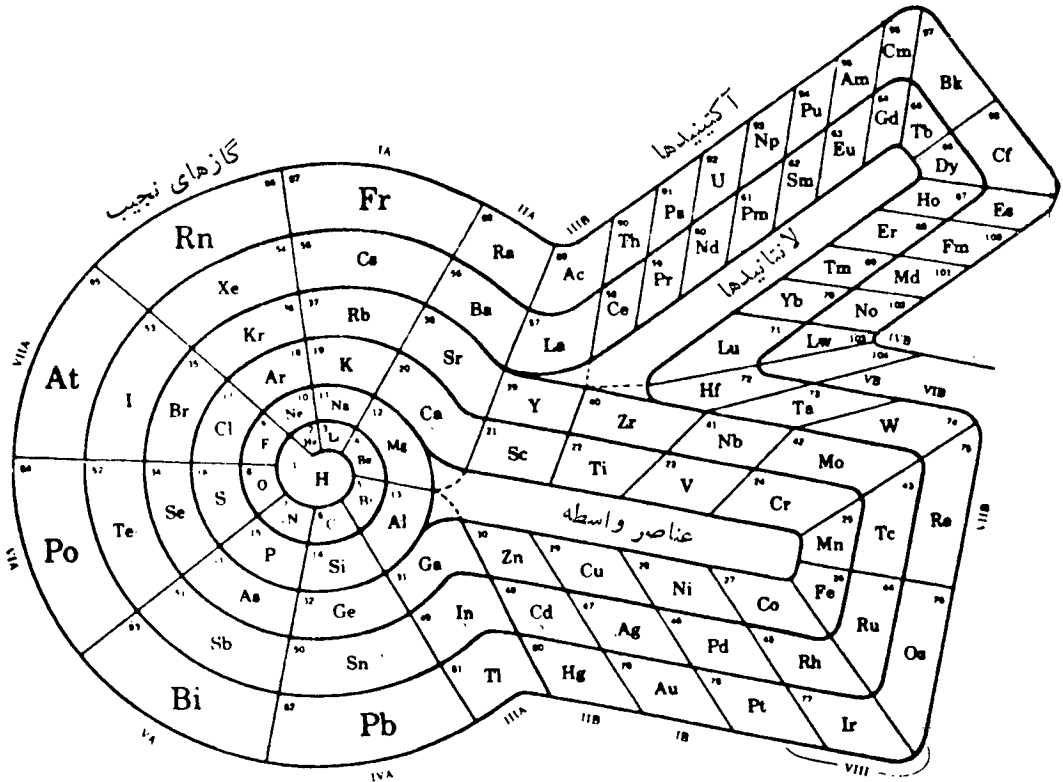
شکل ۵-۱ طرح استوانه‌ای جدول طبقه‌بندی دوشان کورتوآ

اتمی آنها به اندازه ۱۶ واحد و یا مضرب درستی از آن، با یکدیگر تفاوت دارد (خواص مشابهی با یکدیگر دارند). یعنی مثلاً بور و آلومینیم که بر روی یال ۱۱ و یا اکسیژن و گوگرد که بر روی یال ۱۶ قرار می‌گیرند، و تفاوت جرم اتمی آنها با یکدیگر برابر ۱۶ است، خواص مشابهی با یکدیگر دارند، از این رو، وی پیشنهاد کرده بود که «در واقع خواص عناصر، خواص اعدادند». اگر استوانه را در راستای یکی از یالهای آن باز کرده و بر روی سطحی بگسترانیم، طرح دیگری از طبقه‌بندی دوشان کورتوآ به صورت شکل ۵-۲ درمی‌آید. همان‌طور که این طرح نشان می‌دهد، تشابه خواص عناصر واقع بر روی یک یال، فقط تا عنصر بیستم یعنی کلسیم که جرم اتمی آن حدود ۴۰ است، کاملاً رعایت می‌شود. مثلاً در ردیف سوم، تیتان بر روی یالی که به اکسیژن و گوگرد مربوط است قرار می‌گرفت. در صورتی که خواص آن شباهتی با خواص گوگرد و اکسیژن ندارد. با توجه به این نارسایی و قابل پذیرش نبودن ارتباط بین جرم اتمی و خواص عناصر در آن زمان این طبقه‌بندی مورد توجه قرار نگرفت و منسوخ شد.

قابل توجه است که پس از کشف عناصر ناشناخته و کشف ساختار الکترونی اتم، جدول دوشان کورتوآ بار دیگر مطرح شد و مورد توجه و بررسی قرار گرفت و با طرح تازه‌ای بر حسب عدد اتمی کامل و به صورت شکل ۵-۳ تنظیم شد که امروزه در برخی از منابع به چشم می‌خورد.



شکل ۴-۵ طرح مسطح طبقه بندی دو شان کورتوا



شکل ۳-۵ طرح تازه و کامل شده جدول دوشان کورتوا

ادلینگ^۱ شیمیدان انگلیسی در سال ۱۸۶۴ جدولی از عناصر شناخته شده زمان خود تنظیم کرد و با تجدیدنظر و اصلاحاتی که در آن به عمل آورده بود آن را در سال ۱۸۶۵ به صورتی که در جدول ۲-۵ نشان داده شده است، در ۵ ستون و ۱۵ سطر تنظیم کرد. این جدول شباهت زیادی به جدولی داشت که مندلیف ۴ سال بعد از آن یعنی در سال ۱۸۶۹ انتشار داده بود.

جدول ۲-۵ جدول طبقه بندی ادلینگ

				Mo 96	W 184
				—	Au 196.5
				Pd 106.5	Pt 197
L 7	Na 23	—	Ag 108	—	
G 9	Mg 24	Zn 65	Cd 112	Hg 200	
B 11	Al 27.5	—	—	Tl 203	
C 12	Si 28	—	Sn 118	Pb 207	
N 14	P 31	As 75	Sb 122	Bi 210	
O 16	S 32	Se 79.5	Te 129	—	
F 19	Cl 35.5	Br 80	I 127	—	
	K 39	Rb 85	Cs 133		
	Ca 40	Sr 87.5	Ba 137		
	Ti 48	Zr 89.5	—	Th 231	
	Cr 52.5	—	V 138		
	Mn 55	—	—		

وی هیدروژن را کنار گذاشت و عناصر دیگر را به ترتیب صعودی جرم اتمی آنها به صورت جدول ۵-۵ به دنبال یکدیگر قرار داد و ملاحظه کرده عناصری که در یک سطر زیر یکدیگر قرار می گیرند، خواص مشابهی با یکدیگر دارند. ولی با توجه به اینکه چنین تشابهی فراگیر نبود و فقط در مورد عناصر ستون دوم و سوم وجود داشت و اینکه وی توانسته بود عناصری مانند آهن، کبالت و نیکل را در جدول جای دهد و... این طبقه بندی نیز مورد توجه قرار نگرفت و منسوخ شد. یادآوری می شود که در جدول طبقه بندی ادلینگ، L نشانه لیتیم و G نشانه گلو سینیوم (نام قدیمی بریلیم) است.

۱) Odling

نیولاندزها شیمی‌دان انگلیسی نیز کوشیده بود تا ارتباطی بین خواص عناصر و جرم اتمی آنها پیدا کند. وی در سال ۱۸۶۵ دریافته بود که چنانچه عناصر به ترتیب صعودی جرم اتمی به دنبال یکدیگر قرار داده شوند، پس از هر ۷ عنصر، خواص به‌طور تناوبی تکرار می‌شود. یعنی مثلاً عنصر هشتم با عنصر اول و عنصر نهم با عنصر دوم، عنصر پانزدهم با عنصر اول و غیره، از نظر خواص شباهت دارد. وی تقریباً به‌طور هم‌زمان با ادلینگک، جدول طبقه‌بندی خویش را به‌صورتی که در جدول ۳-۵ آمده است، انتشار داد که نسبت به جدول ادلینگک، شباهت بیشتری به‌جدولی داشت که مندلیف در سال ۱۸۶۹ ارائه داده بود (در این جدول، اعداد، شماره ترتیب و یا در واقع شماره خانه‌های عناصرند).

جدول ۳-۵ جدول طبقه‌بندی نیولاندز

No.	No.	No.	No.	No.	No.	No.	No.	No.	No.	No.
H 1	F 8	Cl 15	Co & Ni 22	Br 29	Pd 36	I 42	Pt & Ir 50			
Li 2	Na 9	K 16	Cu 23	Rb 30	Ag 37	Cs 44	Tl 53			
G 3	Mg 10	Ca 17	Zn 25	Sr 31	Cd 38	Ba & V 45	Pb 54			
Bo 4	Al 11	Cr 19	Y 24	Ce & La 33	U 40	Ta 46	Th 56			
C 5	Si 12	Ti 18	In 26	Zr 32	Sn 39	W 47	Hg 52			
N 6	P 13	Mn 20	As 27	Di & Mo 34	Sb 41	Nb 48	Bi 55			
O 7	S 14	Fe 21	Se 28	Ro & Ru 35	Te 43	Au 49	Os 51			

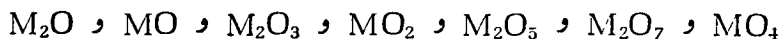
یادآوری می‌شود که در جدول طبقه‌بندی نیولاندز، C نشان‌دهنده گلو‌سینیم، Bo نشان‌دهنده بور (که امروزه با B نشان داده می‌شود)، Di نشان‌دهنده دیسپروزیوم (که امروزه با Dy نشان داده می‌شود) و Ro نشان‌دهنده روریم (که امروزه با Rh نشان داده می‌شود) است. در مقایسه با هشت نت (اکتاو) موسیقی، نیولاندز معتقد شده بود که بین عناصر و نت‌های موسیقی تشابه وجود دارد و از این رو، این کشف خود را قانون اکتاوها نامید. در هر حال، طبقه‌بندی وی، عمده‌تأییه سه دلیل زیر، مورد توجه قرار نگرفت و اهمیتی کسب نکرد.

(۱) جاهای خالی در جدول وی وجود نداشت، یعنی به‌عناصر دیگری که ممکن بود ناشناخته

باشند نیندیشیده بود، تا جایی خالی برای آنها در جدول پیش بینی کند.
 ۲) در برخی از خانه‌ها دو عنصر را جای داده بود. مثلاً کبالت با نیکل، دیسپروزیوم با مولیبدن، روریم با روتنیم، باریم با وانادیم و پلاتین با ایریدیم، در یک خانه قرار داده شده بودند.
 ۳) مشابهت خواص، فقط در مورد عناصر سردیف اول از ستونهای اول، دوم و سوم و ردیفهای چهارم، پنجم و ششم و هفتم از ستونهای اول و دوم، کاملاً رعایت می‌شد.
 ۴) در مورد مشابهت عناصر با تنهای موسیقی، دلایل قانع کننده‌ای نتوانسته بود ارائه دهد. به طوری که یکی از اعضای مجمع شیمیدانان انگلستان بالحن تمسخر آمیزی به وی گفته بود، اگر عناصر را بدتر تیب القبایی حرف اول نام آنها به دنبال یکدیگر می‌نوشتی به چنین نتیجه‌ای دست نمی‌یافتی؟

۳-۵ قانون تناوبی

در فاصله بین سالهای ۱۸۶۹ تا ۱۸۷۱ میلادی، لوئاد میر شیمیدان آلمانی، بررسیهای دقیقی در مورد خواص فیزیکی عناصر (مانند حجم اتمی، جرم حجمی، نقطه ذوب، نقطه جوش و...) انجام داد و نمودار تغییرات آنها را نسبت به جرم اتمی رسم کرد و نشان داد که این خواص نسبت به جرم اتمی عناصر به طور تناوبی تکرار می‌شوند. برای نمونه، چگونگی تغییرات حجم اتمی عناصر، نسبت به جرم اتمی را به صورتی که در شکل ۴-۵ نشان داده شده است، به دست آورده بود. در همین فاصله، مندلیف^۲ شیمیدان مشهور روسی نیز با بررسیهای وسیعی که در مورد خواص عناصر و ترکیبات آنها، به ویژه ترکیبات دوتایی هیدروژن دار و اکسیژن دار آنها به عمل آورده بود، بدون اطلاع از کارهای لوئاد میر، دریافته بود که تغییرات خواص فیزیکی و شیمیایی عناصر نسبت به جرم اتمی آنها روندی تناوبی دارد. به علاوه، وی دریافت که فرمول اکسید عناصر با بالاترین ظرفیت آنها، نسبت به جرم اتمی به صورت تناوب زیر، تکرار می‌شود:

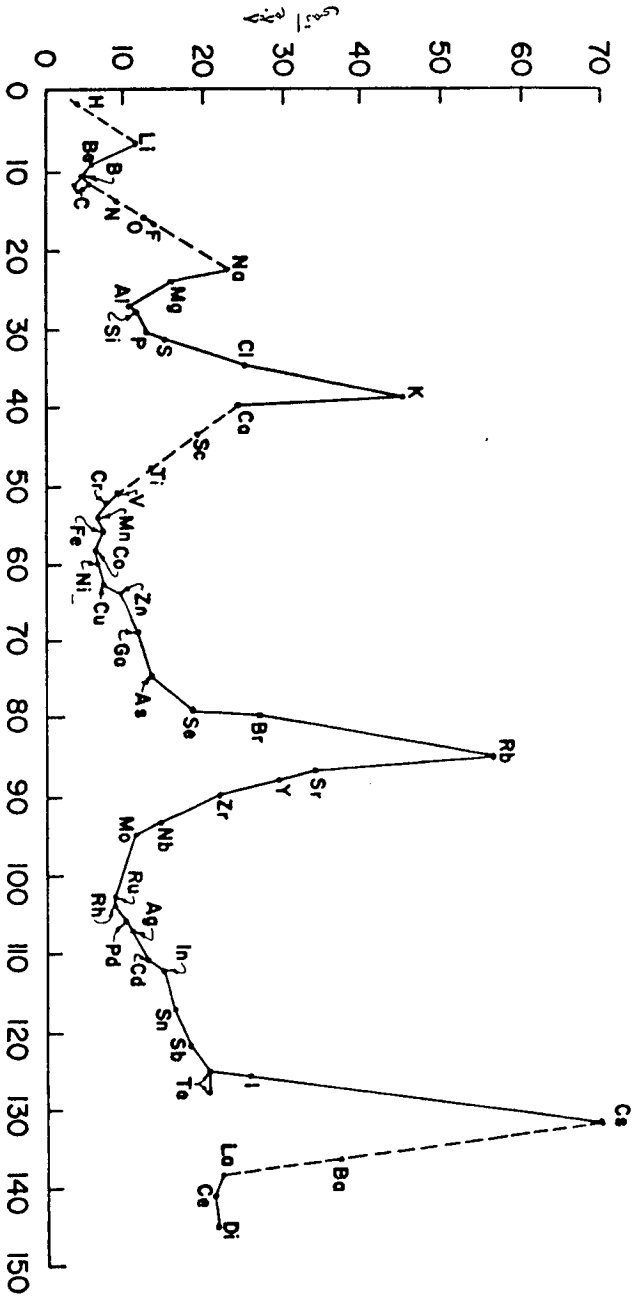


بدین ترتیب لوئاد میر و مندلیف به کشف قانون مهمی در مورد تغییرات خواص عناصر دست یافته بودند که بنام «قانون تناوبی»^{*} در سال ۱۸۷۱ انتشار یافت. مفهوم این قانون را می‌توان چنین بیان داشت:

۱) *Lothar Meyer*

۲) *Mendeleev*

* *Periodic law*



شکل ۴-۵ - نمودار تغییرات حجم اتمی عناصر نسبت به جرم اتمی آنها

جرم اتمی

«خواص عناصر، تابعی تناوبی ازجرم اتمی آنهاست»

قابل توجه است که لوتارمیر در سال ۱۸۶۹ جدولی مشابیه جدول ادلینگ در زمینه طبقه‌بندی عناصر در ۹ ستون مطابق جدول ۵-۴ تنظیم کرد و آن را در سال ۱۸۷۰ انتشار داد که به علت ایرادها و نارساییهایی که در برداشت، مانند جدولهای طبقه‌بندی ادلینگ و نیولاندز، مورد توجه و استقبال چندانی قرار نگرفت.

جدول ۴-۵ جدول طبقه‌بندی لوتارمیر

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
	B 11	Al 27.3	—	—	—	?In 113.4	—	Tl 202.7
	C 12	Si 28	Ti 48	—	Zr 89.7	Sn 117.8	—	Pb 206.4
	N 14	P 30.9	V 51.2	As 74.9	Nb 93.7	Sb 122.1	—	Bi 207.5
	O 16	S 32	Cr 52.4	Se 78	Mo 95.6	Te 128?	Ta 182.2	
	F 19.1	Cl 35.4	Mn 54.8	Br 79.75	Ru 103.5	I 126.5	W 183.5	
			Fe 55.9		Rh 104.1		Os 198.6?	
		Co =	Ni 58.6		Rb 85.2		Ir 196.7	
Li 7.0	Na 22.9	K 39	Cu 63.3	Sr 87	Ag 107.7	Cs 132.7	Pt 196.7	
?Be 9.3	Mg 23.9	Ca 39.9	Zn 64.9		Cd 111.6	Ba 136.8	Au 192.2	
							Hg 199.3	

مندلیف نیز ابتدا، يك نمونه جدول طبقه‌بندی در ۶ ستون و ۱۹ سطر مطابق جدول ۵-۵ انتشار داد که تا اندازه‌ای، با جدولهای طبقه‌بندی عناصر که توسط ادلینگ، نیولاندز و لوتارمیر تنظیم شده بود، شباهت داشت. یعنی برخلاف جدول طبقه‌بندی امروزی، در آن عناصری که خواص مشابه دارند، به جای قرار گرفتن در يك ستون، در يك سطر قرار داده شده بودند. به علاوه همان طور که از جدول ۵-۵ نیز می‌توان دریافت، عناصری هم که در

يك سطر قرار داده شده بودند، هيچ گاه همگي خواص مشابهي با يكديگر نداشتند.

جدول ۵-۵ صورت اولين جدول طبقه‌بندی مندلیف که در سال ۱۸۶۹ منتشر شد.

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 55	Rh = 104.4	Pt = 197.4
			Fe = 56	Ru = 104.4	Ir = 198
		Ni =	Co = 59	Pd = 106.6	Os = 199
H = 1			Cu = 63.4	Ag = 108	Hg = 200
	Be = 9.4	Mg = 24	Zn = 65.2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27.4	? = 68	Ur = 116	Au = 197?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210
	O = 16	S = 32	Se = 79.4	Te = 128?	
	F = 19	Cl = 35.5	Br = 80	I = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85.4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87.6	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		?Er = 56	La = 94		
		?Yt = 60	Di = 95		
		?In = 75.6	Th = 118?		

۴-۵ جدول تناوبی عناصر

مندلیف با توجه به اشکالات و نارساییهای جدول طبقه‌بندی نیولاندز و لوتارمیر و حتی ایرادهایی که بر جدولی که خود وی در سال ۱۸۶۹ انتشار داده بود و برای رفع این اشکالات بر اساس قانون تناوبی، تغییراتی در جدول اولیه خود داد و از جمله با توجه به فرمول کلی اکسید عناصر با بالاترین ظرفیت، آنرا به صورت تازه‌ای که با مفهوم قانون تناوبی مطابقت بیشتری پیدا کند، مطابق جدول ۵-۶، در هشت ستون و ۱۲ سطر تنظیم کرده بود. که برخلاف جدول سال ۱۸۶۹، عناصر مشابه به جای اینکه در يك سطر قرار گیرند، در يك ستون زیر یکدیگر قرار داده شدند. قابل توجه است که در جدول ۵-۶، Di و Yt به ترتیب نشانه‌های ایتريم و دیسپروزیم است که امروزه با Y و Dy نشان داده می‌شوند. موضوع دیگری که باید به آن توجه کرد این است که اعداد زیر نشانه‌های شیمیایی عناصر

جدول ۶-۵ صورت اولیه جدول تناوبی عناصر

سورهها	I گروه R ₂ O	II گروه RO	III گروه R ₂ O ₃	IV گروه RH ₄ RO ₂	V گروه RH ₃ R ₂ O ₅	VI گروه RH ₂ RO ₃	VII گروه RH R ₂ O ₇	VIII گروه — RO ₄
1	H = 1							
2	Li = 7	Be = 9.4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19	
3	Na = 23	Mg = 24	Al = 27.3	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35.5	
4	K = 39	Ca = 40	— = 44	Ti = 48	V = 51	Cr = 52	Mn = 55	Fe = 56 Ni = 59
5	(Cu = 63)	Zn = 65	— = 68	— = 72	As = 75	Se = 78	Br = 80	Co = 59 Cu = 63
6	Rb = 85	Sr = 87	?Yt = 88	Zr = 90	Nb = 94	Mo = 96	— = 100	Ru = 104 Pd = 106
7	(Ag = 108)	Cd = 112	In = 113	Sn = 118	Sb = 122	Te = 125	I = 127	Rh = 104 Ag = 108
8	Cs = 133	Ba = 137	?Di = 138	?Ce = 140	—	—	—	—
9	(—)	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	?Er = 178	?La = 180	Ta = 182	W = 184	—	Os = 195 Ir = 197
11	(Au = 199)	Hg = 200	Tl = 204	Pb = 207	Bi = 208	—	—	Pt = 198 Au = 199
12	—	—	—	Th = 231	—	U = 240	—	—

در جدول ۵-۶، شماره ترتیب خانه‌های جدول است. زیرا هنوز در آن زمان عدد اتمی عناصر به مفهوم امروزی خود کشف نشده بود.

همان‌طور که ملاحظه می‌شود، این جدول نیز خالی از ایراد نبود. مثلاً در ستون سوم، عناصر دیسپروزیوم (Di) و اریتم (Er) در گروه بور (B) و در متن جدول قرار دارند. در صورتی که امروزه می‌دانیم این دو عنصر جزء عناصر لانتانیدند و خارج از متن جدول قرار دارند و با درستون چهارم، زیرکنیم (Zr)، سریم (Ce)، لانتان (La) و توریم (Th) در گروه کربن قرار دارند. این کار با آنچه که در جدول تناوبی امروزی متداول است، از چند نظر مغایرت دارد.

از این رو، مندلیف برای اصلاح جدول طبقه‌بندی به ابتکاراتی عالمانه، دست زد و نوآوری‌هایی به صورت‌های زیر معمول داشت تا اینکه آن را به صورتی که در جدول ۵-۷ نشان داده شده و تقریباً همان صورت متداول امروزی جدول تناوبی است، درآورد. این نوآوریها عبارت بودند از:

- شک کردن در درست بودن جرم اتمی برخی از عناصر و بررسی و اندازه‌گیری مجدد آنها.

- در نظر گرفتن تشابه عناصر، به صورت یک اصل در طبقه‌بندی آنها و مقدم شمردن آن بر ترتیب جرم اتمی عناصر. با توجه به همین اصل بود که مثلاً با وجود اینکه جرم اتمی کبالت از جرم اتمی نیکل بیشتر است، آن را قبل از نیکل در جدول قرارداد و نیز به منظور رعایت همین اصل بود که پس از اطمینان از درست بودن جرم اتمی عناصر شناخته‌شده تا آن زمان، برخی از خانه‌های جدول را خالی گذاشت (خانه‌های شماره ۲۱، ۳۱، ۳۲، ۴۳، ۷۲، ۷۵، ۸۴، ۸۵،) تا عناصر مشابه در یک ستون زیر یکدیگر قرار گیرند

- پذیرفتن این واقعیت که عناصر شناخته شده تا آن زمان (در حدود ۶۳ عنصر)، تمام عناصر موجود در طبیعت را شامل نمی‌شوند، بلکه عناصر دیگری باید وجود داشته باشند که هنوز شناخته نشده‌اند. از این رو، وجود عناصر ناشناخته را پیش بینی کرد، و حتی خواص آنها را بر اساس طبقه‌بندی سه تا بیهای دو بر اینر، با توجه به خواص عناصر شناخته شده مجاور در جدول، پیشگویی کرده بود.

- تقسیم کردن عناصر هرستون، به دو گروه اصلی (a) و فرعی (b) برای این که اصل تشابه هر چه بیشتر رعایت شود (البته امروزه، به جای نشانه‌های ba از نشانه‌های A و B استفاده می‌شود). مثلاً ابتدا لیتیم، سدیم، پتاسیم، مس، روییدیم، نقره، سریم و طلا را در یک ستون (ستون اول) قرار داده بود. اما با توجه به اینکه خواص مس، نقره و طلا به یکدیگر نزدیکتر و با عناصر دیگر این ستون تا اندازه‌ای تفاوت دارد، این سه عنصر را در سمت راست ستون اول

جدول ۵-۷ جدول تناوبی مندلیف پس از طرح گروههای اصلی و فرعی

دورهها	سریها	گروهها							
		I. a b	II. a b	III. a b	IV. a b	V. a b	VI. a b	VII. a b	VIII. a
1	1	H 1							
2	2	Li 3	Be 4	B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	
3	3	Na 11	Mg 12	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	
4	4	K 19	Ca 20	21	Ti V 22 23	As 33	Cr 24	Mn 25	Fe Co Ni 26 27 28
	5	Cu 29	Zn 30	31	32		Se 34	Br 35	
5	6	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr Nb 40 41	Sb 51	Mo 42	43	RuRhPd 44 45 46
	7	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50		Te 52	I 53	
6	8	Cs 55	Ba 56	خاکهای کمیاب 57-71	Ta 72 73		W 74	75	Os Ir Pt 76 77 78
	9	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	84	85	
7	10	87	88	89	Th 90	91	U 92		

(گروه b) و لیتیم، سدیم، پتاسیم، روییدیم و سزیم را درست چپ این ستون (گروه a) قرار داد.

— تنظیم ۱۲ سطر جدول، به صورت ۷ دوره (یا تناوب) به ترتیبی که هر يك از دوره های اول، دوم و سوم فقط يك سطرولی هر يك از دوره های دیگر دو سطر از جدول را شامل شوند. باید توجه داشت که در آن زمان دوره اول و دوره هفتم به صورت امروزی وجود نداشت و در حقیقت جدولی شامل پنج دوره بود و هر دوره با يك فلز قلیایی شروع و به يك عنصر هالوژن ختم می شد (به جدول ۵-۷ رجوع شود).

— با توجه به اینکه ۹ عنصر خانواده آهن یعنی آهن، کبالت، نیکل، روتنیم، ردیم، پالادیم، اسمیم، ایریدیم و پلاتین، خواص نسبتاً نزدیکی به یکدیگر دارند. حتی سه عنصر آخری، هم در خواص فیزیکی و هم در خواص شیمیایی شباهت بسیار زیادی با یکدیگر دارند و با عناصر اصلی یا فرعی ستونهای هفتگانه دیگر جدول تشابهی ندارند و نمی توان آنها را در هیچ يك از این گروهها جای داد. از این رو، برای رعایت هر چه بیشتر اصل تشابه، ستون دیگری (ستون هشتم) به جدول طبقه بندی اضافه کرد و این عناصر را در سه دسته سه تایی به سطر دوم دوره های چهارم، پنجم و ششم جدول در ستون جدید جای داد.

چون جدولی که بدین ترتیب توسط مندلیف تنظیم شد، بسر مبنای تغییرات تناوبی خواص عناصر طرح ریزی شده بود، به «جدول تناوبی عناصر» شهرت یافت.

۵-۵ کشف گازهای نجیب و تکمیل جدول تناوبی

می دانیم که در زمان انتشار جدول تناوبی هنوز گازهای نجیب کشف نشده بودند. از این رو، مندلیف برای آنها در متن جدول تناوبی جایی پیش بینی نکرده بود ولی با توجه به نبوغی که وی در طرح و تنظیم جدول تناوبی به کار برده بود، این امر، در درستی نظم جدول تناوبی اشکالی به وجود نیاورده بود. زیرا وقتی که دامس^۱ و دایله^۲ اولین گاز بی اثر یعنی آرگون را در سال ۱۸۹۴ کشف کردند و به تدریج گازهای هلیم در ۱۸۹۵ (توسط رامسی) نئون و کریپتون و زنون در سال ۱۸۹۸ (توسط رامسی و تراورس^۳) و رادن در ۱۹۰۵ (توسط دون^۴) کشف شدند. با اطلاعات عملی آن زمان معلوم شده بود که این عناصر دارای میل ترکیبی نیستند و ظرفیت شیمیایی برابر صفر برای آنها در نظر گرفته شد. از این رو، اصولاً می بایست قبل از عناصر قلیایی در جدول قرار می گرفتند. بر این اساس، رامسی این عناصر را بنام عناصر گروه صفر در ستون جدا گانه ای قبل از ستون فلزات قلیایی در ابتدای جدول

۱) Ramsay

۲) Rayleigh

۳) Travers

۴) Dorn

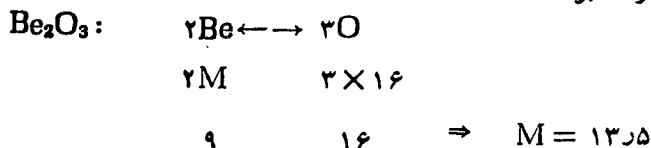
جای داد. البته بعدها، پس از کشف ساختار اتم، با توجه به ساختار الکترونی عناصر، این گروه از عناصر را به آخر جدول منتقل کردند و در برخی از منابع آنها را به عنوان عناصر اصلی گروه هشتم (VIII A) و ۹ عنصر ستون هشتم را عناصر فرعی این گروه (VIII B)، در نظر می گیرند (به جدول ۵-۷ رجوع شود).

۶-۵ اهمیت جدول تناوبی و نقش آن در پیشبرد دانش شیمی

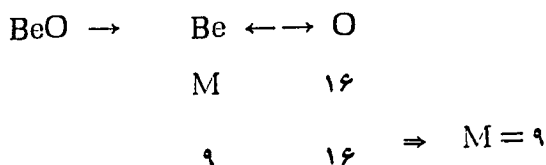
تنظیم و انتشار جدول تناوبی عناصر توسط مندلیف، تحولی شگرف در مراحل آغازی رشد شیمی نو (شیمی عمومی) به وجود آورد و موجبات رشد سریع آن را در بسیاری از زمینه‌ها، فراهم کرد. زیرا استفاده از این جدول نه تنها امر مطالعه و بررسی خواص عناصر و ترکیبات مختلف آنها را بر اساس تشابه خواص در گروه‌ها، آسان کرد، بلکه به امر تصحیح جرم اتمی و یا تعیین دقیق آنها که در آن زمان یکی از مسایل علمی مهم روز بود، کمک زیادی کرد و نیز انگیزه‌ای برای پژوهش به ویژه در زمینه کشف عناصر ناشناخته و تعیین خواص آنها و گسترش دامنه تحقیقات در این زمینه را فراهم آورد. به خاطر اهمیت دو مورد اخیر، آنها را مورد بررسی قرار می دهیم.

۷-۵ تصحیح جرم اتمی برخی از عناصر

در زمان انتشار جدول تناوبی، بریلیم را عنصری مشابه آلومینیم می پنداشتند. زیرا هیدروکسید آن مانند هیدروکسید آلومینیم ژلاتینی شکل و نامحلول در آب بود و با اسیدها و نیز با بازها واکنش می دهد. کربنات آن مانند کربنات آلومینیم در آب هیدرولیز می شود. فلز بریلیم نیز مانند آلومینیم با سود و پتاس، هیدروژن می دهد. از این رو، مثلاً برای اکسید آن مانند اکسید آلومینیم، فرمول Be_2O_3 در نظر می گرفتند. قابل توجه است که در آن زمان ترکیب فراری از بریلیم که بتوان بدروش اندازه گیری چگالی بخار، جرم مولکولی آن و در نتیجه جرم اتمی بریلیم را معین کنند، هنوز شناخته نشده بود. چون بررسیهای تجربی نشان می داد که در اکسید بریلیم، در مقابل هر ۹ گرم بریلیم ۱۶ گرم اکسیژن وجود دارد، بر اساس فرمول پیشنهادی فوق و مطابق محاسبه زیر، جرم اتمی بریلیم را برابر ۱۳٫۵ در نظر گرفته بودند:



اما با انتشار جدول تناوبی معلوم شد که این عنصر را باید مشابه فلزات قلیایی خاکی و برای اکسید آن فرمول BeO را در نظر گرفت که بر اساس آن، جرم اتمی بریلیم باید برابر ۹ باشد:



چندی بعد که ترکیبی نسبتاً فرار از بریلیم (BeCl_2) شناخته شد و با اندازه‌گیری چگالی بخار آن، محاسبه جرم مولکولی این ماده و در نتیجه جرم اتمی بریلیم امکان پذیر شد، معلوم شد که برای بریلیم باید جرم اتمی ۹۰۱ را در نظر گرفت (جرم اتمی دقیق بریلیم ۹۰۱۲۲ است). نمونه دیگر، سزیم است که قبل از تنظیم جدول تناوبی، برای آن جرم اتمی ۱۲۳٫۴ در نظر گرفتند. با انتشار جدول تناوبی، معلوم شد که این فلز جزء عناصر قلیایی است و از این رو، فرمول دقیق ترکیبات آن معین و تعیین جرم اتمی آن ممکن شد و به طور تقریبی برابر ۱۳۵ به دست آمد (با اندازه‌گیری‌های دقیقی که بعدها صورت گرفت، معلوم شد که جرم اتمی دقیق آن را باید برابر ۱۳۲٫۹۰۵۴ در نظر گرفت).

ایندیم (In) نمونه دیگری است که قبل از تنظیم جدول تناوبی، برای آن جرم اتمی ۷۶ پیشنهاد شده بود. زیرا این عنصر در برخی ارستنگ معدنهای روی یافت می‌شود و بر این اساس، آن را فلزی دوظرفیتی (مانند روی) در نظر می‌گرفتند. ولی مندلیف دریافته بود که در گروه دوم، در پایین فلز روی جایی برای یک فلز دوظرفیتی با جرم اتمی ۷۶ نمی‌توان در نظر گرفت و با بررسی خواص ایندیم و ترکیبات آن به سه‌طرفیتی بودن آن پی برد و آن را در گروه سوم، در ردیف آلومینیم قرار داد و مثلاً با در نظر گرفتن اکسید In_2O_3 برای آن، جرم اتمی ۱۱۴ را پیشنهاد کرد. با توجه به قانون دولن-پتی^۱، جرم اتمی ایندیم، برابر ۱۱۴٫۵ به دست آمد که نظر مندلیف را تأیید کرد (جرم اتمی دقیق ایندیم برابر ۱۱۴٫۸۲ است). در اینجا، لازم به نظر می‌رسد که به روشهای تعیین جرم اتمی که قبل از انتشار جدول مندلیف متداول بود، اشاره شود.

۸-۵ تعیین جرم اتمی عناصر با استفاده از اصل کانیزارو^۲ (یا کانیتسارو)

بر طبق اصل کانیزارو که در سال ۱۸۵۸ بیان شد، جرم اتمی یک عنصر، کمترین

۱) *Dulong and Petit*

۲) *Cannizzaro*

مقدار آن است که در یک مولکول گرم از ترکیبات آن وجود دارد. بدیهی است که برای استفاده از این اصل برای تعیین جرم اتمی عناصر، ترکیبات مورد نظر باید گازی و یا فرار باشند. جرم عنصر مورد نظر، در حجم معینی از هر ترکیب (به حالت گاز یا بخار) معین شده و سپس، جرم آن به ازای حجم مولکولی آن ترکیب حساب می شود. برای روشن شدن مطلب به حل تمرینی می پردازیم:

تمرین ۱-۵

جرم اتمی هیدروژن را به روش کانیزارو معین کنید.

حل:

جرم هیدروژن را در یک مول از چند ترکیب گازی آن مانند CH_4 ، HCl ، NH_3 ، C_2H_2 ، CHCl_3 و... حساب می کنیم. بسته ترتیب مقادیر ۳۰۳، ۱۰۱، ۴۰۴، ۲۰۲، ۱۰۱ و... به دست می آید. چون کمترین مقدار هیدروژن در هر مول از این ترکیبات برابر ۱۰۱ است. پس، این عدد برابر جرم اتمی هیدروژن است، قابل توجه است که مقادیر دیگر مضر بی از ۱۰۱ اند که تعداد اتمهای هیدروژن را در مولکول ترکیبات مربوط نشان می دهند.

۹-۵ تعیین جرم اتمی عناصر با استفاده از قانون دولن و پتی

این قانون در سال ۱۸۱۹ توسط دولن و پتی کشف شد که آن را می توان به صورت

زیر بیان کرد:

«مقدار گرمای لازم برای اینکه یک اتم گرم از یک عنصر جامد به اندازه 1°C افزایش یابد، برای تمام عناصر یکسان و تقریباً برابر ۳٫۶ کالری است» (باید توجه داشت که این مقدار برای عناصر مختلف بین ۵٫۶ تا ۶٫۶ تغییر می کند) که به گرمای اتمی موسوم است و برابر حاصل ضرب جرم اتمی (M) عنصر در گرمای ویژه آن (C) در حالت جامد است. یعنی داریم:

$$M \cdot C \approx 6.3 \text{ cal} \quad (1-5)$$

تمرین ۲-۵

با استفاده از قانون دولن و پتی جرم اتمی ایندیم را حساب کنید (گرمای ویژه آن

برابر ۰۰۵۵۵ کالری بر گرم در دزجه است)

حل:

بر طبق رابطه ۵-۱ می توان نوشت:

$$M \times 0.0555 = 63$$

$$M = \frac{63}{0.0555} = 114$$

۵-۱۰ تعیین جرم اتمی عناصر با استفاده از قانون همریختی* (از وودر فیسم)

این قانون توسط میچر لیخ در سال ۱۸۱۹ کشف شد که به صورت زیر بیان می شود: «اجسامی که شکل بلوری یکسان داشته و به هر نسبتی که بد صورت محلول با هم مخلوط شوند، در ساختار یک نوع بلور شرکت کنند، فرمول شیمیایی مشابهی خواهند داشت». مانند انواع زاجها که فرمول کلی $M^I M^{III} (SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ را می توان به همه آنها نسبت داده و یا سولفاتهای منیزیم، روی، آهن (II) و نیکل (II) که همریختند و فرمول شیمیایی مشابهی دارند (یعنی $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ، $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ، $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ و $NiSO_4 \cdot 7H_2O$...)

با استفاده از این قانون توانستند، جرم اتمی بسیاری از عناصر را تصحیح و یا تعیین کنند. برای نمونه، تا سال ۱۸۳۶ برای مس جرم اتمی ۶۳.۵، برای نقره جرم اتمی ۲۱۶ و برای سولفید آن فرمول Ag_2S را در نظر می گرفتند، تا اینکه دوما در سال ۱۸۳۶ با بررسی خواص سولفیدهای مس و نقره دریافت که سولفید نقره با سولفید مس (Cu_2S) (I) یا شالکوسیت) همریخت است و بر اساس قانون همریختی، باید فرمول Ag_2S را به آن نسبت داد (زیرا به جرم اتمی مس و فرمول سولفید آن اطمینان بیشتری بود). از این رو، معلوم شد که جرم اتمی نقره را باید حدود ۱۰۸ در نظر گرفت.

۵-۱۱ ایجاد انگیزه تحقیق

همان طور که قبلاً اشاره شد، مندلیف به منظور رعایت اصل تشابه، برخی از خانه های جدول تناوبی، از جمله، خانه های شماره ۲۱، ۳۱، ۳۲، ۴۳، ۷۵، ۸۵ و ۸۷ را خالی گذاشته بود و وجود عناصر ناشناخته ای را برای هر یک از آنها پیش بینی و خواص هر یک از

* Isomorphism law

آنها را پیشگویی کرده بود. مثلاً نظر داده بود که خانه‌های ۲۱، ۳۱ و ۳۲ به‌عنصری که خواص آنها به ترتیب با خواص بور، آلومینیم و سیلیسیم و خانه‌های ۴۳ و ۷۵ نیز به‌عنصری که خواص آنها با خواص منگنز مشابه است، تعلق دارند. از این رو، برای این عناصر ناشناخته به ترتیب نام‌های اکا بود*، اکا آلومینیم، اکا سیلیسیم، اکا منگنز و دوی منگنز را انتخاب و بسیاری از خواص آنها و برخی از ترکیبات آنها را پیشگویی کرد. این ابتکار مندلیف، انگیزه‌ای در پژوهشگران ایجاد کرد تا به تلاش‌های پیگیر در راه کشف این عناصر و تعیین خواص آنها بپردازند. به طوری که هنوز بیش از چهار سال از انتشار جدول تناوبی نگذشته بود که بوآبودان^۱ (در سال ۱۸۷۵) در فرانسه اکا آلومینیم (که گالیم نام گرفت**) و چهار سال پس از آن، فیلمون^۲ در سوئد اکا بور را (که اسکاندیم نامیده شد***) و در سال ۱۸۸۶، وینکلر^۳، در آلمان، اکا سیلیسیم را (که ژرمانیم*** نامیده شد) کشف کردند و خواص آنها را مورد بررسی قرار دادند و معلوم شد که تقریباً با همان خواصی که مندلیف برای آنها پیش‌بینی کرده بود، مطابقت دارد. برای نمونه، خواص پیش‌بینی شده برای عنصر اکا سیلیسیم و خواص آن پس از کشف، برای مقایسه در جدول ۵-۸ گردآوری شده است. قابل توجه است که برخلاف سه عنصر گالیم، اسکاندیم و ژرمانیم که در حیات مندلیف***** کشف شده بودند، عناصر متعلق به خانه‌های خالی دیگر، بعداً مرگ وی و به‌فاصله زمانی نسبتاً طولانی کشف و یا به‌روش واکنش‌های هسته‌ای سنتز شده‌اند. مثلاً عنصر مربوط به خانه ۷۵ (دوی منگنز) در سال ۱۹۲۵ توسط نوداک^۴ و همکارانش کشف و رنیم نام گرفت، عنصر مربوط به خانه ۴۳ (اکا منگنز) که در طبیعت نایاب است (زیرا زمان نیم عمر پایدارترین ایزوتوپ آن حدود ۱۰۵ سال است) اولین بار مقدار بسیار کمی از آن توسط پیر و سگره^۵ در سال ۱۹۳۷ از طریق واکنش هسته‌ای زیر منتشر شد و اصولاً بر همین اساس نام تکنسیم (به معنی سنتزی) را برای آن انتخاب کردند (زیرا اولین عنصری است که از طریق سنتز هسته‌ای به دست آمده است):

*. اکا (*Eka*) به معنی اول یا اولین و دوی (*Dvi*) به معنی دوم و یا دومین؛ واژه‌هایی از زبان سانسکریت‌اند (اکا را مجازاً، می‌توان شبیه، معنی کرد)

۱) *Boibaudran*

۲) *Nilson*

۳) *Winkler*

** از نام لاتینی سرزمین فرانسه یعنی *Gaul* یا *Gallia*

*** از نام شبه جزیره اسکاندیناوی که کشور سوئد در آن قرار دارد.

**** از نام سرزمین آلمان یعنی *Germany*

***** مندلیف در سال ۱۹۰۷ درگذشت.

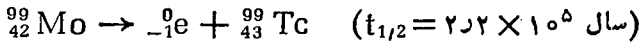
۴) *Noddack*

۵) *Pierre*

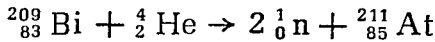
۶) *Segre*

جدول ۵-۸ مقایسه خواص اکا سیلیسیم (E - Si) با خواص آن پس از کشف (Ge)

خواص	پیش‌بینی شده برای E-Si توسط مندلیف در سال ۱۸۷۱	تعیین شده برای Ge توسط وینکلر در سال ۱۸۸۶	پذیرفته شده
رنگ	خاکستری تیره	سفید مایل به آبی	سفید مایل به آبی
جرم اتمی	۷۲	۷۲٫۳۲	۷۲٫۵۹
جرم حجمی (g/cm ^۳)	۵٫۵	۵٫۴۷	۵٫۳۵
حجم مولی (cm ^۳ /mol)	۱۳	۱۳٫۲۲	۱۳٫۵
گرمای ویژه (cal/g·deg)	۰٫۰۷۳	۰٫۰۷۶	۰٫۰۷۴
ظرفیت شیمیایی	۴	۴	۴
واکنش با اسیدها و بازها	بدسختی در HCl حل می‌شود ولی NaOH بر آن اثری ندارد	در HCl و NaOH رقیق حل نمی‌شود ولی NaOH غلیظ بر آن اثر می‌کند	در HCl و NaOH رقیق حل نمی‌شود ولی NaOH غلیظ بر آن اثر دارد
جرم ویژه دی اکسید (g/cm ^۳)	۴٫۷	۴٫۷۰۳	۴٫۲۲۸
جرم ویژه تتراکلرید (g/cm ^۳)	۱٫۹	۱٫۸۸۷	۱٫۸۴۴۳
دمای جوش تتراکلرید (°C)	۱۰۰	۸۶	۸۴



ویا عنصر خانه ۸۵ یعنی استاتین در سال ۱۹۴۰ توسط کورسون^۱ و همکارانش از طریق واکنش هسته‌ای زیر سنتز شد:



۵-۱۲ نارساییهای جدول مندلیف

باید توجه داشت که جدول تناوبی با وجود تحولی که در علم شیمی به ویژه در شیمی عمومی و مطالعه خواص عناصر و ترکیبات آنها به وجود آورده بود، در چند مورد دارای ابهام و نارسایی بود. از جمله:

– مکان هیدروژن در آن به طور دقیق روشن نبود، به طوری که گاهی در بالای ستون اول، گاهی در بالای ستون هفتم و گاهی در وسط سطر اول جدول به عنوان خانواده تک‌عنصری، جای داده می‌شد.

– نیکل و کبالت که جرم اتمی بسیار نزدیک به هم (با تفاوت ۲۱٫۰۰۳ واحد اتمی جرم) دارند، دارای خواص شیمیایی نسبتاً متفاوتی اند (مثلاً نیکل تمایل بیشتری به تشکیل کمپلکسهای مربعی دارد و یا پایدارترین عدد اکسایش آن ۲+ است. در صورتی که کبالت در حالت اکسایش ۳+ ترکیبات پایدارتری می‌دهد). چون مندلیف جرم اتمی عناصر را مبنای طبقه بندی و تغییر خواص آنها قرار داده بود، بر این اساس انتظار می‌رفت این دو عنصر که جرم اتمی تقریباً برابری دارند، خواص کاملاً مشابهی داشته باشند.

– به علاوه، مندلیف در دو مورد عناصر را برخلاف ترتیب صعودی جرم اتمی آنها (که آن را اساس طبقه بندی در نظر گرفته بود) به دنبال یکدیگر قرار داد. یعنی کبالت (با جرم اتمی ۵۸٫۹۳) را قبل از نیکل (با جرم اتمی ۵۸٫۷۱) و تلور (با جرم اتمی ۱۲۷٫۶) را قبل از ید (با جرم اتمی ۱۲۶٫۹) قرار داد (این وضعیت در مورد آرگون با جرم اتمی ۳۹٫۹۵ و پتاسیم با جرم اتمی ۳۹٫۱۱ به چشم می‌خورد ولی چون آرگون در موقع تنظیم جدول و حتی حدود ۲۵ سال بعد از انتشار آن شناخته نشده بود، جزء ایرادهای جدول مندلیف محسوب نمی‌شود).

– در مورد چند عنصر سنگین آخر جدول که امروزه در سری لانتانیدها و یا آکتینیدها جای دارند، مندلیف دچار لغزشهایی شد. زیرا تعداد این عناصر در آن زمان بسیار کم بود و سریهای لانتانید و آکتینید به هنگام انتشار جدول ناشناخته بودند. مثلاً از عناصر سری لانتانید

۱) Corson

فقط اولین، هشتمین و یازدهمین عنصر تا سال ۱۸۷۱ شناخته شده بود که عبارتند از سریم، ترییم و ارییم.*

آکتینیم و عناصر سری آکتینیدها (غیر از دو عنصر از این سری یعنی اولین و سومین عنصر) هنوز شناخته نشده بودند. این دو عنصر سری آکتینیدها عبارت بودند از توریم که در سال ۱۸۲۸ توسط برزیلیوس و اورانیم که در سال ۱۷۸۳ توسط کلاپروت^۱ کشف شد. مندلیف این عناصر را بر اساس تشابه برخی از خواص آنها با عناصر فرعی، در پایین ستونهای جدول، در گروههای فرعی پخش کرد. مثلاً ارییم را در گروه سوم، سریم و توریم را در گروه چهارم و اورانیم را در گروه ششم جای داده بود. حتی دیسپروزیم (نهمین عنصر سری لانتانید که در سال ۱۸۸۶ کشف شد) را مانند ارییم در گروه سوم قرارداد (به جدول ۵-۶ و ۷ رجوع شود).

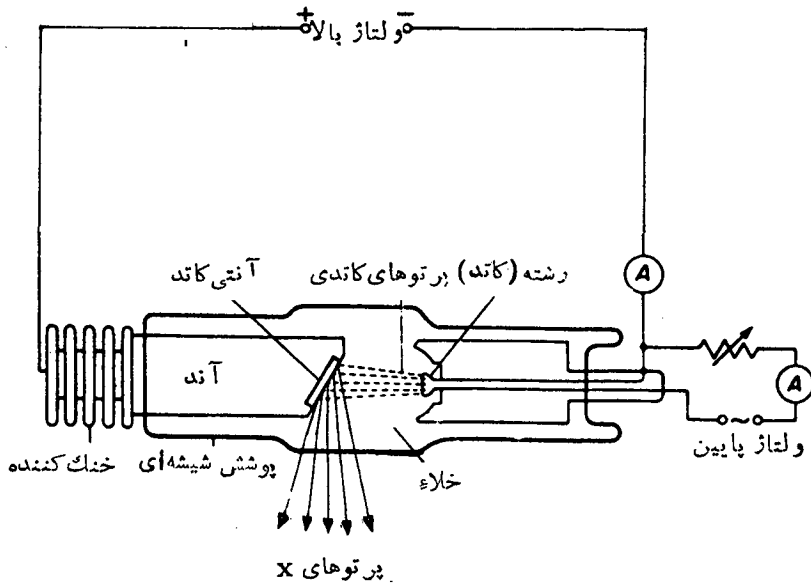
با پیشرفت زمان و کشف و یا سنتز عناصر جدید و بررسی دقیق خواص آنها و در نظر گرفتن سریهای لانتانید و آکتینید و نیز با کشف مفهوم واقعی عدد اتمی توسط موزلی^۲ و انتخاب آن به عنوان مبنای طبقه‌بندی عناصر به جای جرم اتمی آنها، ایرادهایی که بر جدول مندلیف وارد بود برطرف شد. با توجه به اینکه برسیها و پژوهشهای موزلی در این زمینه بر اساس طیف پرتوهای X عناصر، صورت گرفته بود. از این رو، قبل از بررسی کارهای موزلی، مروری بر چگونگی تشکیل پرتوهای X، طیف این پرتوها و ویژگیهای آن ضرورت دارد.

۱۳-۵ پرتوهای X عناصر - کشف عدد اتمی عناصر توسط موزلی

پرتوهای مجهول یا پرتوهای X، حدود ۲۴ سال پس از انتشار جدول تناوبی مندلیف (یعنی در سال ۱۸۹۵) توسط دونتگن^۳، فیزیکدان آلمانی، ضمن بررسی تخلیه الکتریکی درون گازها در فشار کم، کشف شد. این پرتوها که بخشی از تابشهای الکترومغناطیسی (بین تابشهای فرابنفش و تابشهای گاما) را تشکیل می‌دهد، طول موجهای بسیار کوتاهی در حدود ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ آنگستروم دارند و برای تولید آنها، از دستگاههایی که متداولترین آنها دستگاه کولیج^۴ است، استفاده می‌شود. ذرات شتاب یافته، به ویژه الکترونها (به صورت پرتوهای کاتدی) بر عنصر جامد مورد نظر (و یا یکی از ترکیبات جامد آن) که بر روی آنتی کاتد دستگاه مطابق شکل ۵-۵ قرار داده می‌شود، تابانیده شده و موجب تابش پرتوهای X توسط آن عنصر می‌شود.

* سریم در سال ۱۸۰۳، ترییم و ارییم در سال ۱۸۴۳ کشف شدند

۱) Klaproth ۲) Moseley ۳) Röntgen ۴) Coolidge



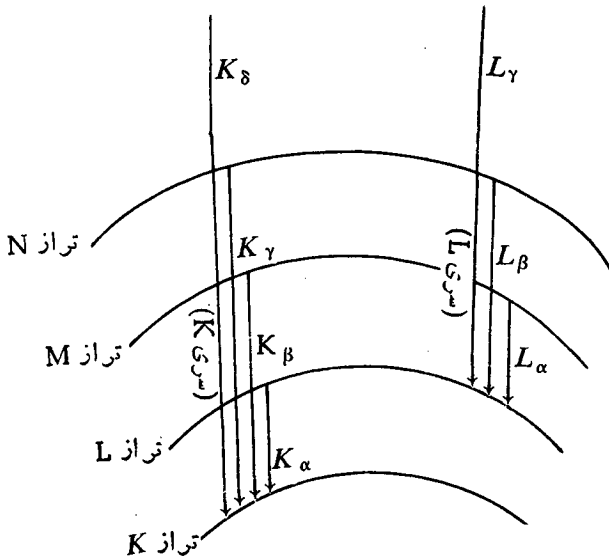
شکل ۵-۵ طرح دستگاه ایجاد پرتوهای X

اصولاً منشاء تولید این پرتوها، کنده شدن الکترون از ترازهای انرژی داخلی در اتمهای عناصر سنگین است. بدین ترتیب که وقتی انرژی تابشهایی با طول موج بسیار کوتاه نظیر پرتوهای کاتدی توسط اتم عناصر سنگین جذب می شود، موجب کنده شدن الکترون از تراز انرژی نزدیک به هسته (لایه K و یا لایه L) در آن می شود. سقوط الکترون از ترازهای انرژی بالاتر به جای الکترونی که از اتم خارج شده است. موجب انتشار تابشهایی با طول موج بسیار کوتاه که همان پرتوهای X عنصر مورد بررسی است، توسط آن اتم می شود. بررسیهایی که بر روی طیف پرتوهای X عناصر، صورت گرفت نشان داده است که این طیفها دوتنوعند :

الف) طیف پیوسته که زمینه اصلی طیف پرتوهای X عناصر را تشکیل می دهد و وضعیت آن به ماهیت عنصر مورد مطالعه بستگی ندارد. از این رو، از نظر بررسی خواص عناصر

دارای اهمیت و کار بردی نیست. زیرا عمدتاً به‌میزان انرژی تابشی که بر عنصر مورد بررسی در آنتی کاتد تابانیده می‌شود، زاویه تابشی و ویژگیهای دستگاه وابسته است.

ب) طیف ناپیوسته یا طیف خطی پرتوهای X عناصر کسه به‌صورت مجموعه‌ای از خطوط معین بر روی زمینه طیف پیوسته ظاهر می‌شود و کاملاً به جنس عنصر مورد مطالعه بستگی دارد و جزء ویژگیهای ساختار الکترونی و ترازهای انرژی اتم آن است. از این رو، گاهی آن را طیف اختصاصی پرتوهای X عناصر نیز می‌نامند. بررسیهای دقیقی که بر روی خواص جذبی طیف اختصاصی پرتوهای X عناصر توسط باردکلا^۱ و سدلر^۲ در سال ۱۹۰۸ صورت گرفته بود، نشان داد که این بخش از طیف پرتوهای X عناصر را می‌توان به‌دوسری مشخص از خطوط طیفی تقسیم کرد. همان‌طور که در شکل ۵-۶ نشان داده شده است، یک



شکل ۵-۶ طرح پیدایش خطوط طیفی پرتوهای X عناصر

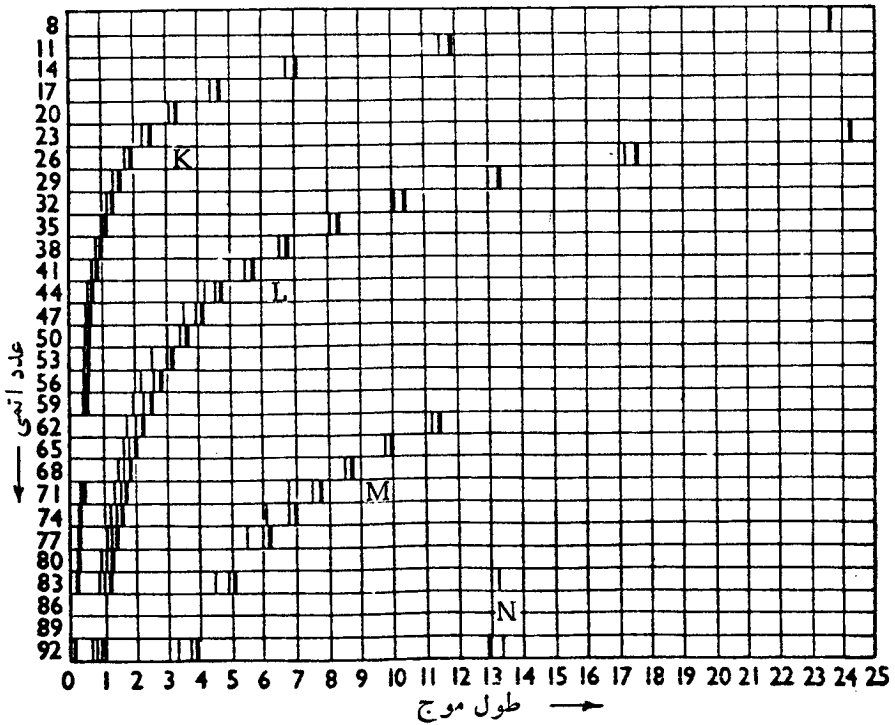
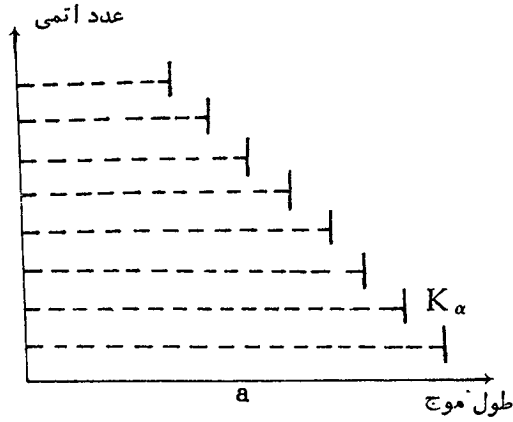
۱) Barkla

۲) Sadler

سری از این خطوط که به طول موجهای کوتاهتر و تابشهایی با انرژی و قدرت نفوذ بیشتر مربوطند (به همین لحاظ پرتوهای X سخت نامیده می‌شوند) به جداسدن الکترون از لایه K و خارج‌شدن آن از اتم و سقوط الکترون از لایه‌های بالاتر به این لایه مربوطند. از این رو، به خطوط سری K موسومند و با زیروندهای، آلفا، بتا، گاما، و... مشخص می‌شوند. سری دیگر از این خطوط که به طول موجهای بلندتر و تابشهایی با انرژی و قدرت نفوذ کمتر مربوطند (به همین لحاظ پرتوهای X نرم نامیده می‌شوند) به جداسدن الکترون از لایه L و خارج‌شدن آن از اتم و سقوط الکترون از لایه‌های بالاتر به این لایه مربوطند. از این رو، خطوط سری L نامیده می‌شوند که مانند خطوط سری K به ترتیب با زیروندهای آلفا، بتا، گاما و... مشخص می‌شوند. با توجه به ترازهای فرعی انرژی، هر سری از خطوط طیفی را با زیروندهای عددی (اعداد رومی) نیز مشخص می‌کنند. مانند سریهای L_I ، L_{II} ، L_{III} و غیره.

موزلی در سال ۱۹۱۳ (یعنی همان سالی که بوهر نظریه اتمی خود را انتشار داده بود) با استفاده از طیف سنجی که پراگ^{۱)} ابداع کرده بود، طیف اختصاصی پرتوهای X بسیاری از عناصر (از آلومینیم تا نقره) را با دقت زیادی مورد مطالعه قرار داده و دریافت که اصولاً طیف خطی پرتوهای X عناصر از انواع دیگر طیفها مثلاً طیفهای نشری اتم و یا طیفهای جذبی مولکولی بسیار ساده‌ترند و همان‌طور که بار کلا و سدلر نظر داده بودند، شامل دوسری متمایز از خطوط طیفی است. وی با عکسبرداری از طیف پرتوهای X عناصر و ظاهر کردن آنها و بررسی دقیق طیف اختصاصی و هر یک از دوسری خطوط طیفی آن در عناصر مورد مطالعه به ویژه موقعیت آنها در طیف، دریافتند که وضعیتی کلی هر سری در تمام عناصر یکسان است و فقط از عنصری به عنصر دیگر، هر خط طیفی مشخص از هر سری، به اندازه معینی در طیف جابجا می‌شود. به طوری که اگر این عناصر را به ترتیب شماره‌خانه آنها در جدول تناوبی (که در آن زمان عدد عنصر در جدول یساعده اتمی آن نامیده می‌شد) در نظر بگیریم و خط طیفی مشخصی مثلاً خط K_{α} (که بیشترین شدت را در این سری دارد) مورد توجه قرار دهیم، مطابق شکل ۵-۷ (a و b) مشاهده خواهیم کرد که از عنصری به عنصر بعدی، محل این خط در مقیاس طول موج دستگاه طیف‌نما، به اندازه معینی، به سمت طول موجهای کوتاهتر، جابجا می‌شود. قابل توجه است که این پدیده «قانون جابجایی موزلی» نام گرفته است. موزلی تلاش کرده بود تا رابطه بین شماره‌خانه عنصر در جدول تناوبی و محل هر خط طیفی پرتوهای X آن را دریابد، از این رو، بررسیهای دقیقی انجام داد و سرانجام دریافت که جذر

1) Bragg



شکل ۵-۲ (a) نمایش جایابی خطوط طیفی K_{α} عناصر نسبت به عدد اتمی، (b) نمودار تغییرات طول موج خطوط طیفی K، L و M پرتوهای X تعدادی از عناصر.

فرکانس هر خط طیفی از هر عنصر تابعی خطی از عدد اتمی آن، بر طبق معادله ۵-۲ است که به معادله موزلی موسوم است:

$$\sqrt{\nu} = a(Z - \sigma) \quad (2-5)$$

ν فرکانس خط طیفی مشخص از پرتوهای X یک عنصر، Z شماره خانه عنصر در جدول تناوبی، σ و a اعداد ثابتی اند که به جنس عنصر مورد مطالعه ارتباطی ندارد بلکه در مورد تمام عناصر، برای هر خط طیفی مشخص مقدار مشخصی دارند. مثلاً برای خط طیفی K_{α} تمام عناصر مقدار a برابر $5 \times 10^7 \text{ s}^{-1/2}$ و مقدار σ تقریباً برابر واحد است. موزلی با توجه به اینکه از هر عنصری به عنصر بعدی، طول موج هر خط طیفی معین از پرتوهای X کوتاهتر می‌شود، به بیانی دیگر فوتونهای X که تابش می‌شود، دارای انرژی بیشتری است و این رویداد نشانه آن است که برای جدا کردن الکترون از لایه‌های درونی اتم به انرژی بیشتری نیاز دارد. به این نتیجه رسیده بود که از عنصری به عنصر بعدی در جدول تناوبی، بر مقدار بار مثبت هسته اتم و در نتیجه، بر مقدار نیروی جاذبه الکتروستاتیکی بین هسته و الکترون افزوده می‌شود. چون همان طور که اشاره شد، در آن زمان نظریه اتمی بوهر انتشار یافته بود، موزلی با بررسی رابطه بین فرکانس خطوط طیف نوری اتمهای چند الکترونی و بار مثبت هسته اتم که بر اساس نظریه بوهر به دست آمده بود (یعنی رابطه ۲-۱۷) این رابطه را به صورت زیر تنظیم کرد:

$$\nu = \frac{2\pi^2 \bar{m} e^4}{h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) (Z - \sigma)^2 \quad (3-5)$$

یادآوری می‌شود که در این رابطه \bar{m} جرم کاهش یافته الکترون هسته، Z تعداد واحدهای بار مثبت یعنی تعداد پروتونهای هسته اتم و σ ثابت پوششی الکترونها است (به بخش ۴-۳ رجوع شود). با توجه به اینکه غیر از مقادیر Z ، σ و ν بقیه پارامترهای رابطه فوق مقادیر ثابتی اند، موزلی آنها را با a نشان داده و این رابطه را به صورت ساده زیر نوشت:

$$\nu = a^2(Z - \sigma)^2$$

$$\sqrt{\nu} = a(Z - \sigma)$$

این همان رابطه ۵-۲ است که خود موزلی از طریق تجربی به دست آورده بود. بدین ترتیب ثابت کرد آنچه که بوهر به عنوان بار مثبت هسته و یا تعداد پروتونهای اتم هر عنصر در نظر گرفته بود، دقیقاً با شماره خانه آن عنصر در جدول تناوبی که به عدد اتمی آن عنصر موسوم شده بود، مطابقت دارد. از این رو، مفهوم عدد اتمی عنصر را نه به معنی شماره خانه آن در

جدول تناوبی، بلکه به معنی تعداد پروتونهای موجود در اتم آن، یعنی به همان مفهومی که امروزه متداول است، تغییر داد. بدین ترتیب موزلی از طریق بررسی طیف اختصاصی پروتهای X عناصر، توانست عدد اتمی دقیق آنها را حساب کند. برای روشن شدن مطلب به حل تمرینی می‌پردازیم.

تمرین ۳-۵

ضمن بررسی طیف پروتهای X ، عنصری مشاهده شده است که خط طیفی K_α آن در دستگاه طیف نما، در مقابل عدد ۵۶۴ آنگستروم بر روی مقیاس طول موج آن، قرار می‌گیرد. عدد اتمی این عنصر را حساب کنید.

حل:

$$\lambda = 0.564 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$v = \frac{c}{\lambda} = \frac{2.99979 \times 10^{10} \text{ cm/s}}{0.564 \text{ \AA}} \times \frac{1 \text{ \AA}}{10^{-8} \text{ cm}} = 5.32 \times 10^{18} \text{ s}^{-1}$$

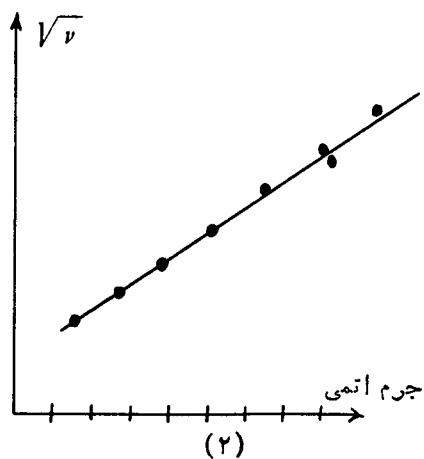
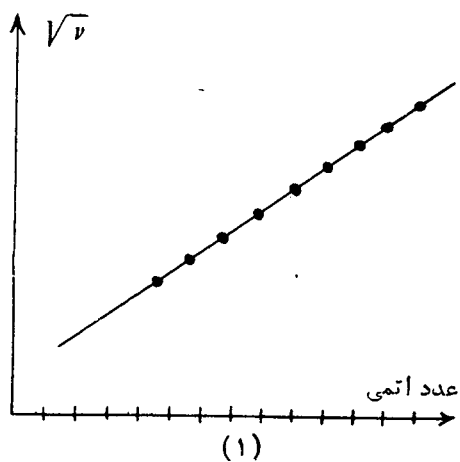
$$\sqrt{v} = a(Z - \sigma)$$

$$2.31 \times 10^9 \text{ s}^{-1/2} = 5 \times 10^9 \text{ s}^{-1/2} (Z - 1) \Rightarrow Z = 45$$

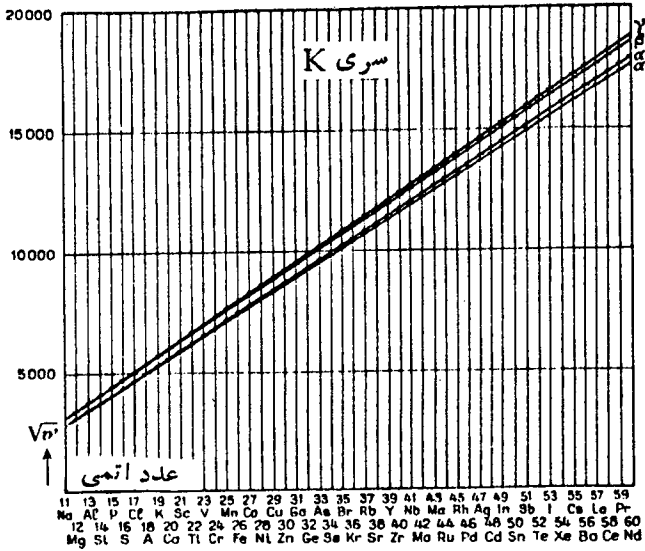
۱۴-۵ تغییر مبنای طبقه‌بندی عناصر

موزلی با تعیین عدد اتمی عناصر و فرکانس خطوط طیفی پروتهای X آنها و نیز در دست داشتن جرم اتمی عناصر، به بررسی روند تغییرات جذر فرکانس خطوط طیفی پروتهای X عناصر نسبت به جرم اتمی و نسبت به عدد اتمی آنها پرداخت و سرانجام دریافت همان طور که در شکل ۸-۵ نشان داده شده است، تغییرات $\sqrt{v/RH}$ برای خطوط طیفی پروتهای X عناصر که یک خاصیت بنیادی اتم است، نسبت به عدد اتمی با روندی کاملاً منظم ولی نسبت به جرم اتمی با روندی که با بی‌نظمی‌هایی همراه است، تغییر می‌کند. در شکل ۹-۵ نمودار تغییرات $\sqrt{v'} = \sqrt{v/RH}$ خطوط طیفی K_α ، K_β ، K_γ و K_δ نسبت به عدد اتمی در مورد چندین عنصر نشان داده شده است.

بر اساس این نتیجه‌گیری بسیار مهم، موزلی پی برده بود که عدد اتمی هر عنصر نسبت به جرم اتمی آن، خاصیتی بنیادی‌تر است و ملاک دقیق‌تری برای توجیه روند تغییرات تدریجی



شکل ۸-۵ نمودار تغییرات $\sqrt{\nu/RH}$ برای خطوط طیفی پرتوهای X عناصر نسبت به عدد اتمی (۱) و نسبت به جرم اتمی (۲) آنها



شکل ۵-۹ نمودار تغییرات $\sqrt{v'RH} = \sqrt{vRH}$ خطوط طیفی $K\alpha$ ، $K\beta$ ، $K\gamma$ و $K\delta$ نسبت به عدد اتمی عناصر

خواص عناصر در دوره‌های جدول تناوبی و... است، از این رو، پیشنهاد کرد که باید به جای جرم اتمی عناصر، عدد اتمی آنها مبنای طبقه بندی قرار گیرد.

بدین ترتیب ایرادی که در مورد ترتیب قرار گرفتن آرگون و پتاسیم، کبالت و نیکل، تلور وید بر جدول تناوبی وارد بود کاملاً برطرف شد. زیرا عدد اتمی کبالت (۲۷) یک واحد کوچکتر از عدد اتمی نیکل (۲۸)، عدد اتمی آرگن (۱۸) یک واحد کوچکتر از عدد اتمی پتاسیم (۱۹) و عدد اتمی تلور (۵۲) یک واحد کوچکتر از عدد اتمی وید (۵۳) است. یعنی این عناصر دقیقاً به ترتیب صعودی عدد اتمی خود، در جدول قرار دارند. دیگر، پرسشهایی از جمله چرا کبالت با وجود اینکه جرم اتمی آن به نیکل نزدیک است، خواصی متمایز از نیکل دارد و یا با وجود اینکه آرگن سنگینتر از پتاسیم است، قبل از آن در جدول قرار دارد، مفهومی ندارد.

قابل توجه است که اگر چه همگان عدد اتمی را به عنوان مبنای طبقه بندی عناصر قبول دارند، اما جدول تناوبی امروزه بر همین اساس ولی به دو شکل کاملاً متمایز متداول است. زیرا در کشورهای بلوک شرق (شاید به لحاظ تعصبی که نسبت به مندلیف دارند) هنوز همان صورت قبلی آن را مطابق جدول ۵-۹ یعنی بدون جدا کردن گروههای اصلی و فرعی عناصر

حفظ کرده اند ولی در کشورهای بلوک غرب نحوه تنظیم گروهها را تغییر داده و با جدا کردن عناصر فرعی (عناصر واسطه) از عناصر اصلی، در ۱۸ ستون جدا گانه (به جدول ۵-۱۰ رجوع شود) به صورت جدیدی (شکل طویل) به کار می برند که در کتابهای درسی، نیز متداول است.

۵-۱۵ عناصر بعد از اورانیم (با عناصر ترانس اورانیم)

می دانیم که آخرین عنصر جدول تناوبی که در طبیعت (به صورت ترکیب) یافت می شود، عنصر ۹۲ یعنی اورانیم است که عنصر دوره هفتم و از سری آکتینیدها است. اصولاً عناصر سنگین از بیسموت (^{83}Bi) تا اورانیم دارای ایزوتوپهای رادیو آکتیو طبیعی پایدارند. عناصر بعد از اورانیم یعنی از نپتونیم به بعد را اصطلاحاً عناصر ترانس اورانیم می نامند که همگی بسیار ناپایدار و رادیو آکتیونند و حتی زمان نیم عمر پایدارترین ایزوتوپ آنها به حدی کوتاه است که نمی تواند در طبیعت وجود داشته و قابل تشخیص باشد. البته دو عنصر نسبتاً سبک یعنی تکسیم (^{43}Tc) و پرومتیم (^{61}Pm) برخلاف معمول، فقط دارای رادیو ایزوتوپهایی با زمان نیم عمر بسیار کوتاهند، به طوری که تقریباً در طبیعت ناپایدارند. از این رو، آنها را باید از طریق واکنشهای هسته ای سنتز کرد. در بین این عناصر که امروزه تعداد آنها به ۱۷ رسیده است، عناصر ۹۳ تا ۱۰۵ رسماً نامگذاری شده و برای آنها نشانه های شیمیایی معین شده است. اما برای عناصر بعدی هنوز نام و یا نشانه شیمیایی اعلام نشده است.

البته با توجه به اینکه برخی از این عناصر هم در آزمایشگاههای تحقیقات هسته ای دوبنی شوروی و هم در آزمایشگاههای تحقیقات هسته ای برکلی آمریکا سنتز شده اند، دارای دو نام و دو نشانه شیمیایی متفاوتند، مثلاً عنصر ۱۰۴ را در منابع بلوک شرق کودچاتویم^۳ نامیده و با Ku نشان می دهند ولی در منابع بلوک غرب آن را دادرفوددیم^۴ نامیده و با Rd نشان می دهند. همچنین عنصر ۱۰۵ را نیلزبوهریم^۵ (Ns) و یا هانیم^۶ (Ha) می نامند. تا عنصر ۱۰۳ (یعنی لودنسیم) جزء عناصر سری آکتینیدند ولی عناصر بعدی جزء عناصر واسطه دسته 6d از دوره هفتم می باشند. عنصر ۱۰۴ مشابه هانیم (از دوره ششم) و عنصر ۱۰۵ مشابه تانتال (از دوره ششم) است. از این رو، به ترتیب در زیر عناصر گروههای IVB و VB در جدول قرار دارند. با توجه به اینکه خواص عناصر ۱۰۶ و ۱۰۷ به ترتیب مشابه

۱) Dubna

۲) Bereckly

۳) Kurchatovium

۴) Rutherfordium

۵) Nilsbohrium

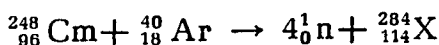
۶) Hanium

خواص تنگستن ورنیم (از دوره ششم) است. از این رو، به تقلید از مندلیف در منابع روسی آنها را به ترتیب اکانتگستن ($E-W$) و اکارنیم ($E-Re$) نامیده‌اند (به جدول ۵-۹ رجوع شود)

قابل توجه است که از عنصر ۹۳ تا ۱۰۶ از طریق واکنشهای تبدیل هسته‌ای ولی از عنصر ۱۰۶ به بعد، از طریق واکنشهای همجوشی هسته‌ای سنتز شده‌اند. در جدول ۵-۱۱ خلاصه‌ای از اطلاعات مربوط به سنتز عناصر ترانس اورانیم گردآوری شده است.

۵-۱۶ بسط جدول تناوبی

با توجه به ناپایداری فوق‌العاده زیاد عناصر ترانس اورانیم انتظار می‌رود که تعداد عناصر باید در حدی که امروزه شناخته و سنتز شده‌اند، محدود شود و سنتز عناصر جدید عملی و مقدور نباشد. ولی قابل توجه است که بررسیها و محاسبات دقیقی که توسط دانشمندان و پژوهشگران فیزیک هسته‌ای صورت گرفت، بر اساس مدل لایه‌ای هسته، پیش‌بینی می‌شود که وقتی تعداد پروتونهای هسته اتم به ۱۱۴ و تعداد نوترونهای آن به ۱۸۴ که اعداد (جادویی) ماژیک از نظر پایداری هسته محسوب می‌شوند، برسد (یعنی در عنصر فرضی $^{298}_{114}X$)، لایه جدیدی با آرایش پایدار از پروتونها و نوترونها، در هسته به وجود می‌آید و چنین عنصری کاملاً پایدار خواهد بود. البته در حال حاضر، سنتز چنین هسته فوق‌سنگینی امکان ندارد و وجود آن فرضی بیش نیست. زیرا اگرچه بر اساس واکنش همجوشی هسته‌ای زیر، سنتز عنصر ۱۱۴ ممکن به نظر می‌آید:



اما، باید توجه داشت که هسته آن ۱۴ نوترون کمتر از حد پایداری دارد. بدیهی است که می‌توان انتظار داشت عناصر طرفین عنصر ۱۱۴ یعنی عناصر ۱۱۳ و ۱۱۵ نیز پایداری قابل توجهی داشته باشند و اصولاً خاصیت رادیوآکتیوی نداشته و شکافت هسته‌ای حاصل نکنند.

سیبورگ^۱ بر اساس فرض فوق، دوره جدیدی (دوره هشتم) به جدول تناوبی اضافه کرده و تعداد عناصر ترانس اورانیم را تا عدد اتمی ۱۶۸ برای این دوره پیش‌بینی کرده است، همان‌طور که در جدول ۵-۱۲ نشان داده شده است. در بین این عناصر تا عنصر ۱۱۲ جزء عناصر واسطه دسته d ، عناصر ۱۱۳ تا ۱۱۸ جزء عناصر اصلی دسته p دوره هفتم جدول تناوبی می‌باشند. عناصر ۱۱۹ و ۱۲۰ عناصر اصلی دسته s ، عنصر ۱۲۱ (سوپرآکتینیم)

۱) Seaborg

جدول ۵-۱۱ برخی از اطلاعات مربوط به سنتز عناصر ترانس اورانیم

تاریخ سنتز	معادله واکنش هسته‌ای مربوط به سنتز عناصر	نام	نشانه شیمیایی	عدد اتمی
۱۹۴۰	$^{238}\text{U} + n \rightarrow \gamma + ^{239}\text{U} \rightarrow e^- + ^{239}\text{Np}$	نپتونیم	Np	۹۳
«	$^{238}\text{U} + 2n \rightarrow 2n + ^{238}\text{Np} \rightarrow e^- + ^{239}\text{Pu}$	پلوتونیم	Pu	۹۴
۱۹۴۴	$^{239}\text{Pu} + 2n \rightarrow ^{241}\text{Pu} \rightarrow e^- + ^{241}\text{Am}$	امرئسیم	Am	۹۵
«	$^{239}\text{Pu} + ^4\text{He} \rightarrow n + ^{242}\text{Cm}$	کوریم	Cm	۹۶
۱۹۴۹	$^{241}\text{Am} + ^4\text{He} \rightarrow 2n + ^{243}\text{Bk}$	برکلیم	Bk	۹۷
۱۹۵۰	$^{242}\text{Cm} + ^4\text{He} \rightarrow n + ^{245}\text{Cf}$	کالیفرنیم	Cf	۹۸
۱۹۵۲	$^{238}\text{U} + ^{14}\text{N} \rightarrow 6n + ^{246}\text{Es}$	اینشتینیم	Es	۹۹
۱۹۵۳	$^{238}\text{U} + ^{16}\text{O} \rightarrow 4n + ^{250}\text{Fm}$	فرمیم	Fm	۱۰۰
۱۹۵۵	$^{253}\text{Es} + ^4\text{He} \rightarrow n + ^{256}\text{Md}$	مندلویم	Md	۱۰۱
۱۹۶۱	$^{246}\text{Cm} + ^{12}\text{C} \rightarrow 4n + ^{254}\text{No}$	نوبلیوم	No	۱۰۲
«	$^{249}\text{Cf} + ^{12}\text{C} \rightarrow 4n + ^{257}\text{Lr}$	لورنسیم	Lr	۱۰۳
۱۹۶۴	$^{242}\text{Pu} + ^{22}\text{Ne} \rightarrow 4n + ^{260}\text{Ku}$	کورچاتوویم	Ku	۱۰۴
۱۹۷۰	$^{249}\text{Cf} + ^{15}\text{N} \rightarrow 4n + ^{260}\text{Ha}$	هانیم	Ha	۱۰۵
۱۹۸۲	$^{249}\text{Cf} + ^{18}\text{O} \rightarrow 4n + ^{263}(\text{E}-\text{W})$	اکاتنگستن	E-W	۱۰۶
	$^{209}\text{Bi} + ^{54}_{24}\text{Cr} \rightarrow 2n + ^{311}(\text{E}-\text{Re})$	اکارنیم	E-Re	۱۰۷
	$^{208}\text{Pb} + ^{56}\text{Fe} \rightarrow ^{294}_{108}\text{X}$	—	—	۱۰۸

جدول ۵-۱۲ نمونه‌ای از جدول تناوبی بسط داده شده سیبورگ

s		p																																	
1 H																																			
3 Li		4 Be																		5 B		6 C		7 N		8 O		9 F		10 Ne					
11 Na		12 Mg		d																13 Al		14 Si		15 P		16 S		17 Cl		18 Ar					
19 K		20 Ca		21 Sc		22 Ti		23 V		24 Cr		25 Mn		26 Fe		27 Co		28 Ni		29 Cu		30 Zn		31 Ga		32 Ge		33 As		34 Se		35 Br		36 Kr	
37 Rb		38 Sr		39 Y		40 Zr		41 Nb		42 Mo		43 Tc		44 Ru		45 Rh		46 Pd		47 Ag		48 Cd		49 In		50 Sn		51 Sb		52 Te		53 I		54 Xe	
55 Cs		56 Ba		[57-71] *		72 Hf		73 Ta		74 W		75 Re		76 Os		77 Ir		78 Pt		79 Au		80 Hg		81 Tl		82 Pb		83 Bi		84 Po		85 At		86 Rn	
87 Fr		88 Ra		[89-103] †		104		105		106		107		108		109		110		111		112		113		114		115		116		117		118	
119		120		[121-153] □		154		155		156		157		158		159		160		161		162		163		164		165		166		167		168	

f																													
سری لانانیدها																													
57 La		58 Ce		59 Pr		60 Nd		61 Pm		62 Sm		63 Eu		64 Gd		65 Tb		66 Dy		67 Ho		68 Er		69 Tm		70 Yb		71 Lu	
سری آکتینیدها																													
89 Ac		90 Th		91 Pa		92 U		93 Np		94 Pu		95 Am		96 Cm		97 Bk		98 Cf		99 Es		100 Fm		101 Md		102 No		103 Lr	

g										f																																																							
سری سوپر آکتینیدها																																																																	
121		122		123		124		125		126		127		128		129		130		131		132		133		134		135		136		137		138		139		140		141		142		143		144		145		146		147		148		149		150		151		152		153	

اولین عنصر دسته $7d$ ، عناصر ۱۲۲ تا ۱۵۳ (عناصر دسته $5g$ و $6f$) سری سوپر اکتینیدها، عناصر ۱۵۴ تا ۱۶۲ عناصر واسطه دسته $7d$ و عناصر ۱۶۳ تا ۱۶۸ عناصر اصلی دسته $8p$ دوره هشتم جدول تناوبی را به پایان می‌رسانند.

۵-۱۷ بررسی ارتباط بین جدول تناوبی و ترازهای الکترونی عناصر - مفهوم دوره در جدول تناوبی

اصولاً مجموعه عناصری که تعداد لایه‌های الکترونی مجاز آنها، با یکدیگر برابر و عدد کوآنتومی اصلی لایه ظرفیت اتم آنها یکسان است، یک دوره را در جدول تناوبی تشکیل می‌دهند. مثلاً هیدروژن و هلیم در حالت پایه فقط یک لایه انرژی مجاز دارند (لایه K ، $n=1$). از این رو، دوره اول جدول تناوبی را تشکیل می‌دهند. همچنین مطابق شکل ۵-۱۰ هشت عنصر دیگر (لیتیم تا نئون) چون هر یک دو لایه الکترونی، مجاز دارند (لایه‌های K و L)، دوره دوم و هشت عنصر بعدی (سدیم تا آرگن) که هر یک سه لایه الکترونی مجاز دارند (لایه‌های K ، L ، M) دوره سوم جدول تناوبی را به وجود می‌آورند و...

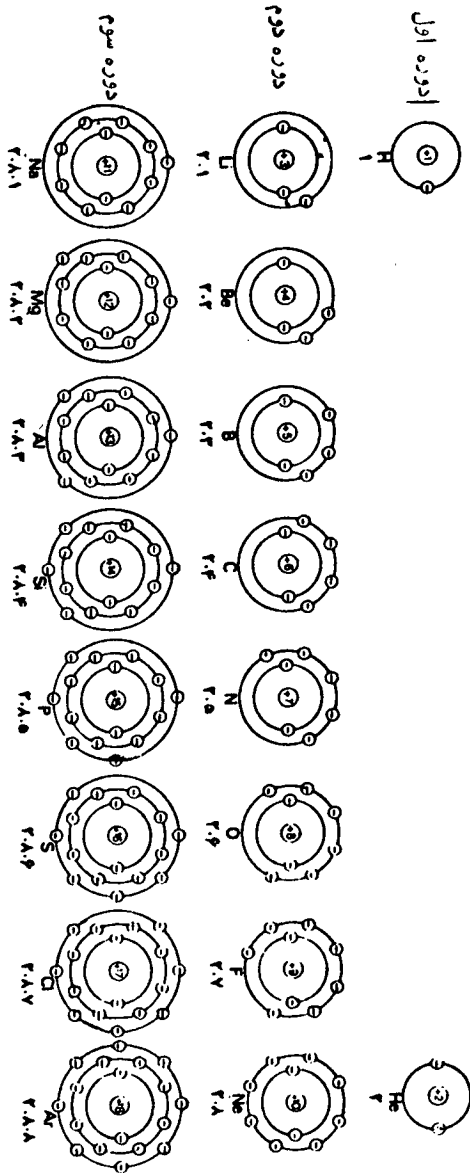
بخشهای متمایز جدول

برای اینکه ارتباط جدول تناوبی با ترازهای انرژی اتم عناصر، بهتر درک شود، با توجه به شکل طویل جدول تناوبی، مطابق جدول ۵-۱۳ در ارتباط با ترازهای انرژی اتم، می‌توان جدول تناوبی عناصر را به چهار بخش کاملاً متمایز تقسیم کرد.

بخش s شامل عناصر اصلی گروه‌های I و II (هیدروژن، فلزات قلیایی و قلیایی خاکی) است که الکترون متمایز کننده اتم آنها در تراز s لایه ظرفیت وارد می‌شود. همان‌طور که می‌دانیم این بخش غیر از هیدروژن شامل ۱۲ عنصر فلزی است که غیر از لیتیم و بریلیم، همگی جزء فلزات بسیار فعال محسوب می‌شوند.

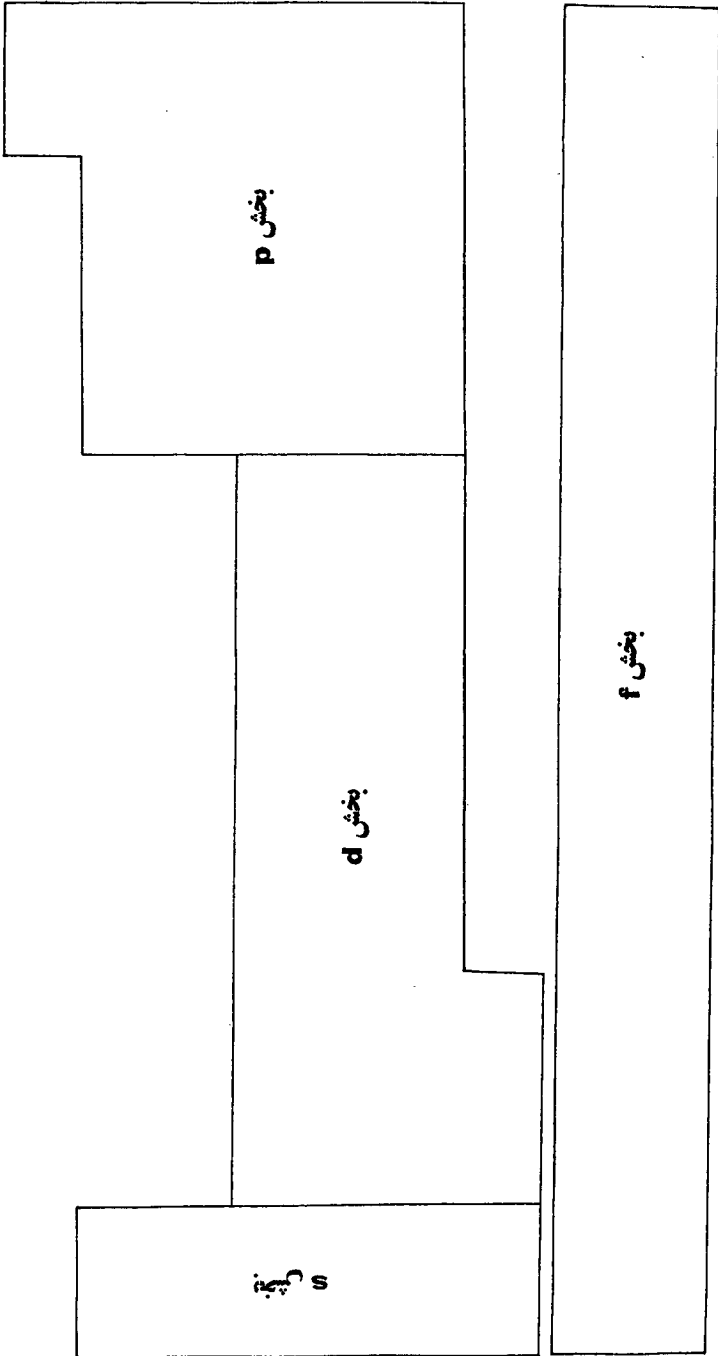
بخش p شامل عناصر اصلی گروه‌های III تا VIII است که الکترون متمایز کننده اتم آنها در تراز p لایه ظرفیت وارد می‌شود. تعداد آنها در هر دوره ۶ عنصر است و چون عناصر دوره هفتم در این بخش هنوز کشف نشده‌اند، تعداد آنها ۳۰ عنصر است که شامل عناصر فلزی، و غیر فلزی از جمله گازهای نجیب می‌باشد.

بخش d شامل عناصر واسطه دسته d است که تراز d لایه ماقبل آخر آنها جزء لایه ظرفیت آنها بوده، در سطح انرژی پایین‌تری نسبت به ترازهای لایه ظرفیت قرار دارد. از این رو، الکترونیهای متمایز کننده اتم آنها به‌طور کلی، در این تراز از لایه ظرفیت وارد می‌شود. این عناصر، از دوره چهارم به بعد، بین دو بخش از عناصر اصلی (بخشهای s و p) به تعداد ۱۰ عنصر در هر دوره از جدول تناوبی قرار دارند. چون هنوز سه عنصر واسطه آخر دوره هفتم



شکل ۵-۱۰ نمایش ارتباط بین دوره‌های اول، دوم و سوم جدول تناوبی و لایه‌های الکترونی عناصر

جدول ۵-۱۳ بخشهای چهارگانه جدول تناوبی



ستتر نشده است، این بخش ۳۷ عنصر واسطه را شامل می شود که همگی فلزند.
 - بخش f شامل دسته دیگری از عناصر واسطه است که اصطلاحاً «عناصر واسطه داخلی» نامیده می شوند، در آنها تراز $f(n-2)$ جزء لایه ظرفیت (n) و ترازهای نسبتاً درونی است و در سطح انرژی پایین تری نسبت به ترازهای دیگر این لایه قرار دارد. از این رو، الکترونها متمایز کننده اتم آنها در این تراز وارد می شوند. این بخش ۱۴ عنصر سری لانتانیدها (یا عناصر خاکهای کمیاب که تراز f را پر می کنند) و ۱۴ عنصری سری آکتینیدها (که تراز f را پر می کنند)، یعنی در مجموع ۲۸ عنصر واسطه را شامل می شود که همگی فلزند و دارای ایزوتوپهای رادیوآکتیو و ۷ عنصر آخری این بخش، در طبیعت یافت نمی شوند.

طرح لانگت - هیگینس^۱

با توجه به اینکه اصولاً تکرار تناوبی خواص عناصر، بر اساس آرایش الکترونی اتم آنها استوار است، بسیاری از اندیشمندان در این زمینه، تلاش کردند تا این ارتباط را به صورت گویا تری نشان دهند. تا اینکه لانگت و هیگینس جدول تناوبی را به صورت جدیدی مطابق جدول ۵-۱۴ تنظیم کرده و آن را در سال ۱۹۵۷ انتشار دادند. اهمیت این جدول در این است که نه تنها در آن روند تناوبی طبقه بندی عناصر حفظ می شود، بلکه بر روند پر شدن ترازهای الکترونی اتمها در ارتباط با ترتیب افزایش سطح انرژی این ترازها نیز تأکید شده است و به بهترین صورتی ارتباط خصلت تناوبی خواص عناصر را با آرایش الکترونی اتمها نشان می دهد.

۵-۱۸ مفهوم گروه در ارتباط با آرایش الکترونی - تشابه گروهی (عمودی)

اصولاً عناصری که آرایش الکترونی لایه ظرفیت آنها یکسان است، یک گروه از عناصر را در جدول تناوبی تشکیل می دهند. چون خواص شیمیایی عناصر عمدتاً به آرایش الکترونی لایه ظرفیت آنها بستگی دارد، از این رو، عناصر هر گروه، خواص مشابهی با یکدیگر دارند (تشابه گروهی یا عمودی). بر این اساس، عناصر اصلی و عناصر واسطه به هشت گروه تقسیم می شوند (البته گروه هشتم واسطه، خود به زیر گروههای آهن، کبالت و نیکل تقسیم می شود). مثلاً در گروههای اصلی، به ترتیب لایه ظرفیت شامل ترازهای ns^1 (گروه IA)، ns^2 (گروه IIA)، ns^2np^1 (گروه IIIA)، ns^2np^2 (گروه IVA)، ns^2np^3

1) Longuet - Higgins

جدول ۱۴-۵ طرح لانگت - هیگینس در مورد ارتباط جدول تناوبی با آرایش الکترونی

۱۱۳	۱۱۸				
	7p				
Fr Ra		۱۰d۴		۱۱۲	
	7s	Ac	6d		Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md ۱۰۲ ۱۰۳
Tl Pb Bi Po At Rn	6p				5f
		Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg			
Cs Ba	6s	La	5d		Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu
					4f
Rb Sr	5s	In Sn Sb Te I Xe	Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd		
			4d		
K Ca	4s	Gd Ge As Se Br Kr	Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn		
			3d		
Na Mg	3s	Al Si P S Cl Ar			
Li Be	2s	B C N O F Ne			
		2p			
H He	1s				

(گروه VA) ، ns^2np^4 (گروه VIA) ، ns^2np^5 (گروه VIIA) و ns^2np^6 (گروه VIII) است.

البته در هر گروه اصلی معمولاً اولین عنصر به دلیل اینکه اندازه اتم آن بسیار کوچک است و به ویژه در مورد گروههای چهارم، پنجم و ششم (یعنی عناصر کربن، نیتروژن و اکسیژن)، تمایل شدیدی به تشکیل پیوندهای دوگانه و یا سه گانه $pp - pp$ دارند که در عناصر دیگر این گروهها متداول نیست.

در مورد عناصر واسطه ، همان طور که مورد بررسی قرار گرفته است ، در برخی از گروهها، آرایش الکترونی لایه ظرفیت ممکن است که یکسان نباشد. مثلاً در مورد عناصر واسطه گروه ششم، آرایش الکترونی لایه ظرفیت در اتم کروم به صورت $3d^54s^1$ ، در اتم مولیبدن به صورت $4d^55s^1$ ولی در عنصر آخر گروه یعنی تنگستن به صورت $5d^44s^2$ است و یا در مورد عناصر واسطه گروه هشتم، آرایش الکترونی لایه ظرفیت در نیکل به صورت $3d^84s^2$ ، در اتم پالادیم به صورت $4d^{10}5s^0$ و در مورد اتم پلاتین به صورت $5d^96s^1$ است. ولی با وجود این تفاوتها، تشابه بین عناصر در گروهها قابل توجه است، به ویژه در بین عناصر پایین تر گروهها. مثلاً در گروه IVB دو عنصر زیر کبیم و هافنیم به حدی با یکدیگر در خواص شیمیایی مشابهت دارند که حتی در طبیعت نیز با هم در ترکیبات وجود دارند. به همین علت، استخراج و جدا کردن آنها از یکدیگر بسیار مشکل است. در مورد عناصر واسطه نیز تشابه بین عنصر سری اول و دوم، به مراتب از تشابه بین عنصر سری دوم و سری سوم کمتر است. یعنی مثلاً در گروه هشتم تشابه بین نیکل و پالادیم از تشابه بین پالادیم و پلاتین خیلی کمتر است.

اگرچه وقتی از تشابه عناصر با یکدیگر صحبت می شود ، تشابه خواص عناصر در گروهها مورد نظر است، ولی باید توجه داشت که بین عناصر در دورهها نیز در بسیاری از موارد تشابه خواص وجود دارد (تشابه افقی) مثلاً در دوره چهارم، سه عنصر متوالی آهن، کبالت و نیکل هم از نظر شیمیایی و هم از نظر فیزیکی تشابه بیشتری با یکدیگر دارند تا با عناصر زیرین خود و یا در همین گروه، سه عنصر اسمیم، ایریدیم و پلاتین هم از نظر شیمیایی و هم از نظر فیزیکی فوق العاده با یکدیگر مشابهت دارند. البته تشابه افقی بین عناصر واسطه دوره چهارم بیشتر است. زیرا الکترون متمایز کننده آنها در تراز $3d$ وارد می شوند که تراز درونی است و نقش نسبتاً کمتری نسبت به ترازهای $4d$ و $5d$ (که نسبتاً سطحی اند) در خواص شیمیایی دارد. بر همین اساس، عناصر سری لانتانید تشابه زیادی با یکدیگر دارند. در صورتی که این تشابه در مورد عناصر سری آکتینید کمتر است. زیرا در عناصر سری لانتانید، الکترون متمایز کننده آنها در تراز $4f$ وارد می شود که بسیار درونی است. حال آنکه ،

تست قطری

الکترون متمایز کننده اتم عناصر سری آکتینید، در تراز $5f$ وارد می شود که نسبتاً بیرونی است و دخالت بیشتری در خواص شیمیایی عناصر دارد.

در مورد عناصر دوره ها تشابه قابل توجهی وجود ندارد ولی در بین عناصر اصلی سمت چپ جدول نوعی تشابه به نام تشابه قطری بین عنصری از یک دوره و عنصر دیگری از دوره بعدی و گروه بعدی، وجود دارد. چنین تشابهی بین لیتیم و منیزیم، برلییم و آلومینیم، بور و سیلیسیم چشمگیر است و تا حدی نیز در مورد سلنیم، کلسیم، پتاسیم و استرونیسیم مشاهده شده است. علت وجود این نوع تشابه بین دو عنصر را به نزدیک بودن اندازه شعاعهای یونی آنها می توان نسبت داد. مثلاً شعاع یون I^{+} برابر ۰٫۶۵ Å و شعاع یون Mg^{2+} برابر ۰٫۰۷۵ Å است. همچنین نزدیک بودن پتانسیل یونی (نسبت بار به شعاع یونی) دو عنصر را نیز می توان در تشابه قطری عناصر موثر دانست. مثلاً در مورد برلییم و آلومینیم، اندازه شعاع یونهای Be^{2+} و Al^{3+} بد ترتیب برابر ۰٫۳۱ Å و ۰٫۰۵ Å است که با یکدیگر تفاوت نسبتاً زیادی دارند. اما پتانسیل یونی آنها که به ترتیب برابر ۰٫۶ و ۰٫۶ است، به یکدیگر بسیار نزدیک است و می توان از آن در توجیه تشابه خواص این دو عنصر (تشابه قطری) استفاده کرد.

۵-۱۹ تعیین موقعیت عناصر در جدول تناوبی بر اساس آرایش الکترونی

بر اساس آرایش الکترونی هر عنصر، بر طبق قواعد زیر می توان معین کرد که آیا آن عنصر اصلی است یا واسطه و به کدام دوره یا گروه جدول تناوبی تعلق دارد؟

قاعده اول - تشخیص عنصر اصلی از واسطه

اگر در آرایش الکترونی عنصری، تراز d پر نباشد و یا اینکه تراز d ما قبل آخر پر باشد ولی تراز s لایه آخر، خالی و یا نیم پر باشد، آن عنصر واسطه و در غیر این صورت عنصری اصلی است.

قاعده دوم - تعیین دوره

در مورد عناصر اصلی و یا عناصر واسطه، عدد کوآنتومی اصلی بالاترین تراز انرژی که در حالت پایه، از الکترون اشغال شده است، همان شماره دوره ای از جدول تناوبی است که عنصر به آن تعلق دارد.

قاعده سوم - تعیین گروه عناصر اصلی

تعداد کل الکترونهاى لایه ظرفیت (آخرین تراز اصلی) همان شماره گروه عنصر اصلی در جدول تناوبی است.

قاعده چهارم - تعیین گروه عناصر واسطه

اگر تعداد الکترونهاى تراز ns و $d(n-1)$ لایه ظرفیت عناصر واسطه را با هم جمع کرده و ۲ واحد از آن کم کنیم، عددی که به دست می آید (x)، شماره خانه عنصر واسطه را در سری مربوط نشان می دهد. بر طبق جدول ۵-۱۵، با استفاده از اعدادی که برای x به دست می آید (از ۱ تا ۱۰) می توان گروه عناصر واسطه را معین کرد.

جدول ۵-۱۵ ارتباط x با شماره گروه عنصر واسطه

x	۱	۲	۳	۴	۵	۶ و ۷ و ۸	۹	۱۰
شماره گروه	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B	IB	IIB

حال برای درک بهتر مطلب به حل دو تمرین می پردازیم:

تمرین ۴-۵

آرایش الکترونی عنصری به صورت $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ است. معلوم کنید که آیا این عنصر اصلی است یا واسطه، به کدام دوره و کدام گروه جدول تناوبی تعلق دارد؟

حل:

چون تراز $3d$ آن پروتراز $4s$ آن نیم پر است، پس بر طبق قاعده اول، این عنصر واسطه است. از طرفی، آخرین تراز انرژی آن که توسط الکترون اشغال شده، تراز $4s$ است، پس بر طبق قاعده دوم به دوره چهارم تعلق دارد. برای تعیین گروه آن باید بر طبق قاعده چهارم عمل کرد:

$$x = (10 + 1) - 2 = 9$$

با توجه به جدول ۵-۱۵ می‌توان دریافت که این عنصر واسطه در گروه IB جای دارد.

تمرین ۵-۵

آرایش الکترونی عنصری به صورت $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$ است . معلوم کنید که آیا این عنصر اصلی است یا واسطه ، به کدام دوره و به کدام گروه جدول تناوبی تعلق دارد؟

حل :

چون هم تراز d و هم تراز s لایه ظرفیت آن پر است، پس بر طبق قاعده اول، عنصر اصلی است. از طرفی، آخرین تراز انرژی آن که توسط الکترون اشغال شده تراز $4p$ است، پس بر طبق قاعده دوم به دوره چهارم جدول تعلق دارد. با توجه به اینکه تعداد کل الکترونهای لایه ظرفیت آن برابر $7 = 5 + 2$ است. پس، بر طبق قاعده سوم، در گروه هفتم جدول تناوبی (گروه VII A) جای دارد .

فصل ششم

خواص بنیادی اتم

۱-۶ الکترونخواهی اتم

الف) تعریف

الکترونخواهی اتم یکی از خواص بنیادی آن در حالت آزاد (حالت گازی) است که می توان آن را چنین تعریف کرد:

الکترونخواهی اتم، یک نیم واکنش کاهش است که ضمن آن اتم گازی و خنثی در حالت پایده، الکترون جذب کرده و به یون منفی گازی در حالت پایده، مطابق واکنش زیر تبدیل می شود:



بدیهی است که این نیم واکنش به اولین الکترونخواهی اتم مربوط است. می دانیم که اتمها، غالباً در لایه ظرفیت خود اوربیتال خالی و یا نیم پر دارند. از این رو، دست کم، می توانند یک الکترون اضافی را در این لایه جای دهند. البته، در مورد برخی از عناصر، اضافه شدن دو یا چند الکترون اضافی به لایه ظرفیت امکان پذیر است و در مورد آنها، باید الکترونخواهی هیهای متوالی را نیز در نظر گرفت.

قابل توجه است که برخلاف یونیزاسیون اتمها که همواره با جذب مقدار معینی انرژی صورت می گیرد، نیم واکنش اولین الکترونخواهی در مورد برخی از عناصر با آزاد شدن و در مورد برخی دیگر با جذب شدن مقدار معینی از انرژی همراه است. ولی نیم واکنش دومین و یا سومین الکترونخواهی اتمها (حتی اتمهایی که نیم واکنش اولین الکترونخواهی آنها



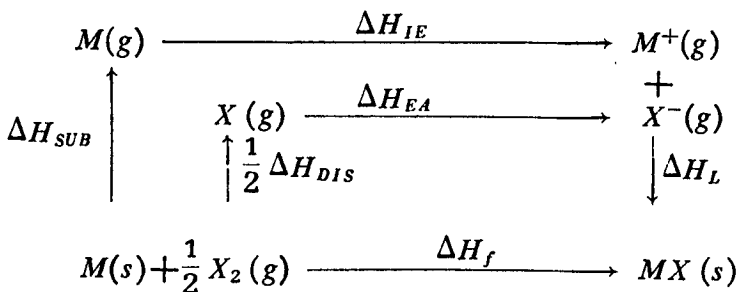
گرمای است) با جذب مقادیر معینی از انرژی همراه است.

ب) انرژی الکترونیخواهی

انرژی الکترونیخواهی، مقدار انرژی است که ضمن تبدیل اتم گازی خنثی در حالت پایه به یون منفی گازی در همان حالت، بر اثر جذب الکترون، تبادل می‌شود. به بیانی دیگر، از لحاظ قدر مطلق برابر ΔH نیم واکنش کاهش اتم گازی و تبدیل آن به یون منفی گازی در حالت پایه است. انرژی الکترونیخواهی بر حسب واحد الکترون ولت، کیلوژول بر مول و یا کیلوکالری بر مول بیان می‌شود (هر الکترون ولت معادل $10^{-12} \times 1.6021 \times 10^6$ ارگه، 9648 کیلوژول بر مول و یا 23056 کیلوکالری بر مول است) و با نشانه‌های EA ، E_{EA} و یا ΔH_{EA} نشان داده می‌شود. در مورد علامت انرژی الکترونیخواهی اتمها، باید توجه داشت که معمولاً آن را از نظر قدر مطلق برابر ΔH نیم واکنش کاهش اتمها بر طبق معادله ۱-۶ در نظر می‌گیرند. یعنی در مورد عناصری که نیم واکنش کاهش آنها گرمسازا است ($\Delta H_{EA} < 0$)، انرژی الکترونیخواهی را مثبت و در غیر این صورت، مقدار آن را منفی در نظر می‌گیرند. بر این اساس، هر چه انرژی الکترونیخواهی عنصری بیشتر باشد، اتم آن تمایل بیشتری به جذب الکترون در حالت گازی و تبدیل شدن به یون منفی را دارد. بدیهی است که در بحثهای کمی ترمودینامیکی، به جای انرژی الکترونیخواهی باید ΔH الکترونیخواهی ΔH_{EA} را به کار برد.

ج) محاسبه ΔH الکترونیخواهی

اندازه گیری ΔH الکترونیخواهی عناصر به طور مستقیم جز در موارد نادر، غیر عملی است. از این رو، باید آن را در یک روش ترمودینامیکی، به طور غیر مستقیم به دست آورد. در این روش، از چرخه بودن-ها بر آنکه بر «قانون هس»^۲ مبتنی است. استفاده می‌شود. برای مثال، چرخه بودن-ها بر برای تشکیل یک مول $MX(s)$ به قرار زیر است.



۱) Born-Haber cycle ۲) law of Hess

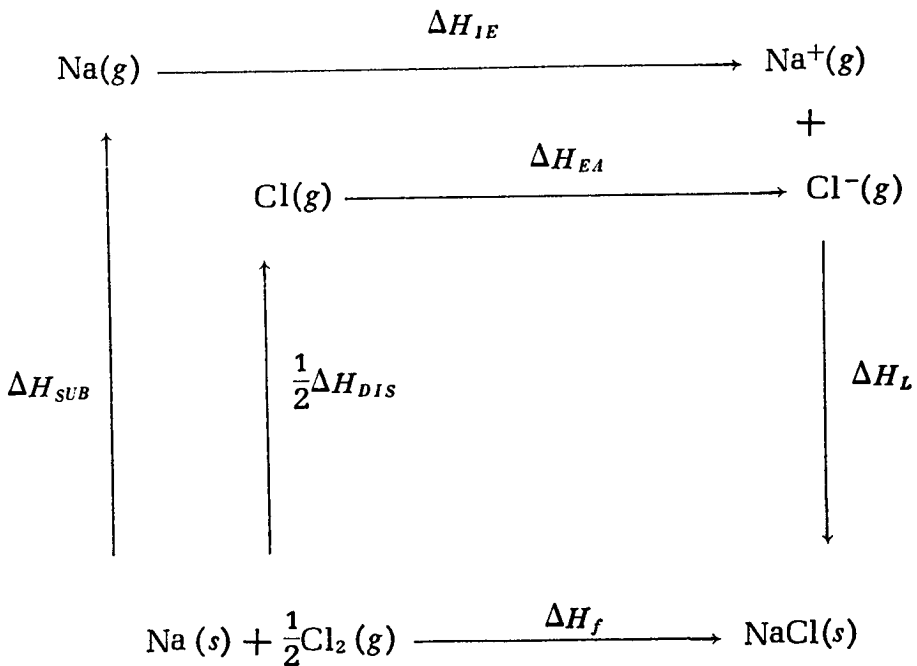
برای روشن شدن چگونگی محاسبه ΔH الکترونخواهی عناصر با این روش، به حل یک تمرین می پردازیم.

تمرین ۱-۶

الکترونخواهی کلر را به روش چرخه بورن - هابر حساب کنید.

حل:

ابتدا باید چرخه بورن - هابر را در مورد تشکیل کلرید یک فاز، مثلاً کلرید سدیم به صورت زیر نوشت:



بر اساس قانون هس، بین ΔH_f و مقادیر ΔH های مراحل تفصیلی فرایند تشکیل بلور کلرید سدیم، رابطه زیر برقرار است:

$$\Delta H_f = \Delta H_{SUB} + \Delta H_{IE} + \frac{1}{2}\Delta H_{DIS} + \Delta H_{EA} + \Delta H_L \quad (۲-۶)$$

چون می توان از طریق ترمودینامیکی مقادیر ΔH های دیگر را اندازه گیری کرد، بر اساس

رابطه ۶-۲، می‌توان مقدار ΔH الکترونخواهی کلر را حساب کرد. مقادیر ΔH ها در فرایند تشکیل کلرید سدیم (بر حسب کیلوکالری بر مول) عبارتند از:

$$\Delta H_f = -982 \text{ (تتشکیل بلور کلرید سدیم از کلر گازی و سدیم جامد)}$$

$$\Delta H_{SUB} = +259 \text{ (تبدیل سدیم جامد به سدیم گازی)}$$

$$\Delta H_{IE} = +1183 \text{ (یونیزاسیون اتم گازی سدیم)}$$

$$\Delta H_{DIS} = +578 \text{ (تفکیک مولکول کلر به اتم گازی کلر)}$$

$$\Delta H_{EA} = ? \text{ (الکترونخواهی کلر که می‌خواهیم آن را حساب کنیم)}$$

$$\Delta H_L = -184 \text{ (تتشکیل بلور کلرید سدیم از یونهای گازی Na^+ و Cl^-)}$$

اگر مقادیر این ΔH ها در رابطه ۶-۲ منظور شود، مقدار ΔH الکترونخواهی کلر بر حسب کیلوکالری بر مول برابر: $\Delta H_{E.A.} = -873$ به دست می‌آید. قابل توجه است که در مورد غیر فلزاتی که به صورت X^{2-} در ساختار بلور شرکت می‌کنند، مجموع ΔH های اولین و دومین الکترونخواهی آنها با این روش قابل محاسبه است. در این صورت، چنانچه، مقدار ΔH اولین الکترونخواهی معلوم باشد، می‌توان مقدار ΔH دومین الکترونخواهی را حساب کرد. همچنین، اگر فلز به صورت کاتیون M^{2+} یا M^{3+} ، در ساختار بلور شرکت داشته باشد، باید مجموع مقادیر ΔH های اولین، دومین و سومین یونیزاسیون آن را بد جای ΔH_{IE} در رابطه ۶-۲، دخالت داد. برای توضیح بیشتر، به حل تمرین دیگری می‌پردازیم:

تمرین ۶-۲

با در دست داشتن داده‌های زیر در فرایند تشکیل بلور اکسید کلسیم، مقدار ΔH دومین الکترونخواهی اکسیژن را بر حسب کیلوکالری بر مول حساب کنید.

$$\Delta H_f = -1519 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ (تتشکیل اکسید کلسیم)}$$

$$\Delta H_{SUB} = +40 \quad \text{»} \quad \text{»} \quad \Delta H \text{ تبدیل کلسیم به بخار کلسیم}$$

$$\Delta H_{IE(1)} = +1409 \quad \text{»} \quad \text{»} \quad \Delta H \text{ اولین یونیزاسیون کلسیم}$$

$$\Delta H_{IE(2)} = +2737 \quad \text{»} \quad \text{»} \quad \Delta H \text{ دومین یونیزاسیون کلسیم}$$

$$\Delta H_{DIS} = +1418 \quad \text{»} \quad \text{»} \quad \Delta H \text{ تفکیک مولکول اکسیژن}$$

$$\Delta H_{EA(1)} = -339 \text{ kcal mol}^{-1} \quad \text{اولین الکترونیخواهی اکسیژن}$$

$$\Delta H_L = -4413 \quad \text{» »} \quad \text{شبهه باور اکسید کلسیم}$$

حل:

رابطه ۶-۲ را در مورد اکسید کلسیم (و ترکیبات مشابه آن) با توجه به توضیحاتی که در مورد تأثیر الکترونیخواهی‌های متوالی و یونیزاسیونهای متوالی داده شد، می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\Delta H_f = \Delta H_{SUB} + \Delta H_{IE(1)} + \Delta H_{IE(2)} + \frac{1}{2} \Delta H_{DIS} + \Delta H_{EA(1)} + \Delta H_{EA(2)} + \Delta H_L$$

حال اگر داده‌های بالا در مورد مقادیر ΔH ها در این رابطه منظور شود، مقدار $\Delta H_{EA(2)}$ اکسیژن که مجهول است، برابر $+2022$ کیلوکالری بر مول، به دست می‌آید. در جدول ۶-۱، مقادیر الکترونیخواهی بعضی عناصر (بر حسب kJ/g. atom و eV/atom) گردآوری شده است.

د) توجیه روندهای تغییرات انرژی الکترونیخواهی اتمها

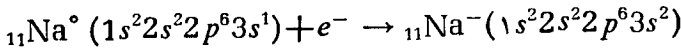
همان‌طور که بر اساس داده‌های جدول ۶-۱، می‌توان دریافت، در گروه فلزات قلیایی و گازهای بی‌اثر، الکترونیخواهی عنصر دوره دوم از الکترونیخواهی عنصر دوره سوم بیشتر است. دلیل را می‌توان در مورد فلزات قلیایی، این‌طور توجیه کرد که اولین عنصر گروه قلیایی نسبت به اولین عنصر گروههای دیگر شعاع بزرگتری دارد و تفاوت بار مؤثر هسته اولین عنصر گروه قلیایی (لیتیم) نسبت به بار مؤثر هسته دومین عنصر این گروه، در مقایسه با این تفاوت در مورد گروههای دیگر، کمتر است. در مورد گازهای بی‌اثر، با توجه به اینکه نتایج حاصل جنبه تجربی ندارد، اظهار نظری نمی‌شود.

در مورد عناصر اصلی گروههای دیگر، الکترونیخواهی عنصر دوره دوم از الکترونیخواهی عنصر دوره سوم کمتر (ΔH_{EA} بزرگتر) است. دلیل چنین رویدادی را این‌طور می‌توان توجیه کرد که در هر گروه، اتم عنصر دوره دوم از اتم دوره سوم کوچکتر و بار مؤثر هسته آن نیز، کمتر است. از این رو، به هنگام اضافه شدن یک الکترون به لایه ظرفیت، دافعه الکتروستاتیکی بارهای منفی در درون اتم عناصر دوره دوم، افزایش بیشتری حاصل می‌کند در نتیجه، سطح انرژی آن بالاتر رفته و مقدار ΔH واکنش الکترونیخواهی آن عدد بزرگتری می‌شود.

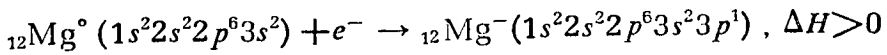
جدول ۱-۶ ΔH الکترونیخواهی بعضی از عناصر جدول تناوبی (بر حسب $kJ/g\text{-atom}$ و $eV/atom$)

IA	IIA											IIIB	IVB	VB	VIB	VIIA
1 H	2 Li	3 Be	4 B	5 C	6 N	7 O	8 F	9 Ne	10 Na	11 Mg	12 Al	13 Si	14 P	15 S	16 Cl	17 Ar
72.77 0.7542	59.8 0.620	<0 <0	26.8 0.278	122.3 1.268	≤ 0 ≤ 0	141.1 1.462	328.0 3.399	52.7 -0.15	42.6 0.442	133.6 1.385	71.7 0.743	200.43 2.0772	348.8 3.615	48.36 0.5012	48.36 0.5012	53.1 3.061
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br
48.36 0.5012	<0 <0	<0 <0	7.7 0.080	50.8 0.526	64.4 0.667	<0 <0	24 0.25	67 0.7	111 1.15	118.3 1.226	-47 -0.49	29 0.3	116 1.2	77 0.80	194.97 2.0206	324.6 3.364
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I
46.89 0.4860	<0 <0	~0 ~0	41.2 0.427	86.3 0.894	72.1 0.747	67 0.7	106 1.1	109.8 1.138	53.8 0.558	125.7 1.303	-32 -0.33	29 0.3	121 1.25	101 1.05	190.16 1.9708	295.4 3.061
55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
45.50 0.4715	<0 <0	48 0.5	<0 <0	31.2 0.323	78.7 0.816	14 0.15	106 1.1	151.1 1.566	205.3 2.128	222.76 2.3086	-61 -0.63	29 0.3	35.2 0.365	91.4 0.947	183 1.9	270 2.8

منفی بودن ΔH الکترونخواهی فلزات قلیایی را می توان به وجود تراز الکترونی نیم پر (ns^1) در لایه ظرفیت اتم آنها نسبت داد. زیرا، الکترون اضافه شده، در این تراز نیم پر قرار گرفته و تأثیر زیادی بر بالارفتن سطح انرژی یون منفی حاصل، نمی گذارد. مثلاً در مورد سدیم، چنین عمل می شود:



مثبت بودن ΔH الکترونخواهی فلزات قلیایی خاکی را می توان به وجود تراز پر شده (ns^2) لایه ظرفیت و آرایش الکترونی نسبتاً پایدارتر اتم آنها نسبت داد، زیرا، الکترون اضافه شده، در تراز np لایه ظرفیت که سطح انرژی بالایی دارد، وارد می شود که این خود علاوه بر بالارفتن سطح انرژی در یون حاصل، موجب از بین رفتن تقارن آرایش الکترونی و کاهش پایداری می شود، به طوری که ΔH واکنش الکترونخواهی اتم، مقداری مثبت خواهد شد. مثلاً در مورد منیزیم، خواهیم داشت:



دلیل مثبت بودن مقدار ΔH الکترونخواهی برای اتم نیتروژن و منفی بودن مقدار آن برای اتم فسفر را (که در یک گروه قرار دارند) این طور می توان توجیه کرد که از یک طرف، کوچک بودن اتم نیتروژن موجب می شود تا بر اثر اضافه شدن یک الکترون به آرایش الکترونی آن، مقدار نیروی دافعه الکتروستاتیکی در درون اتم، به شدت افزایش یابد. از طرفی دیگر، وجود آرایش الکترونی کاملاً متقارن و وضعیت پایدار آن (یعنی ترازهای پر - نیم پر) در لایه ظرفیت اتم نیتروژن که با اضافه شدن یک الکترون از بین خواهد رفت، عاملی مهم دیگری است که شرایط نامناسبی را برای اضافه شدن الکترون به اتم نیتروژن، به وجود می آورد. از این رو، الکترونخواهی اتم نیتروژن، نیم واکنشی گرماگیر و ΔH آن مقداری مثبت خواهد بود. اما در مورد اتم فسفر، اگر چه مانند اتم نیتروژن، لایه ظرفیت دارای آرایشی کاملاً متقارن است و اضافه شدن یک الکترون به اتم خنثی که چنین آرایش پایداری را از بین خواهد برد، اصولاً نباید واکنشی گرمازا باشد. ولی برخلاف نیتروژن، اتم فسفر نسبتاً حجیم است (شعاع اتمی نیتروژن برابر ۷۷ در صورتی که شعاع اتمی فسفر برابر ۱۱۱ آنگستروم است) و اضافه شدن یک الکترون به آرایش الکترونی آن، دافعه الکتروستاتیکی قابل توجهی در آن ایجاد نمی کند. به طوری که مجموع تأثیرات این دو عامل (آرایش الکترونی متقارن و حجم اتم) در مورد اتم فسفر، شرایط مناسبی را برای جذب الکترون توسط اتم فراهم می آورد. از این رو الکترونخواهی اتم فسفر، نیم واکنشی گرمازا و ΔH آن مقداری منفی خواهد بود.

مثبت بودن مقدار ΔH الکترونیخواهی دوم، در مورد اتمهای اکسیژن و گوگرد را می‌توان به دو عامل مربوط دانست:

۱) وجود نیروی دافعه الکتروستاتیکی بین الکترون (که بار منفی دارد) و یون منفی O^- یا S^- که در مرحله اول الکترونیخواهی تشکیل می‌شود و از نزدیک شدن الکترون بعدی به این یونهای منفی، جلوگیری می‌کند.

۲) افزایش میزان نیروی دافعه الکتروستاتیکی در یونهای O^{2-} و S^{2-} که در مرحله دوم الکترونیخواهی تشکیل می‌شوند و موجب بالا رفتن سطح انرژی این یونها و در نتیجه ناپایداری آنها (البته در حالت گازی) می‌شود.

بدیهی است که مثبت بودن مقدار ΔH الکترونیخواهی هلیوم (و به طور کلی گازهای بی اثر)، به وجود ترازهای پر لایه ظرفیت و آرایش الکترونی بسیار پایدار اتم آنها مربوط است که برای ورود الکترون اضافی، شرایط نامساعدی، محسوب می‌شود.

قابل توجه است که برخلاف شعاع اتمی، انرژی یونیزاسیون و الکترونگاتیوی اتم که در مورد عناصر اصلی هر دوره، با افزایش عدد اتمی، به طور کلی افزایش می‌یابد، الکترونیخواهی اتم از چنین روندی پیروی نمی‌کند.

دلیل اینکه الکترونیخواهی عناصر از دوره سوم به بعد، با افزایش عدد اتمی، به طور کلی در هر گروه کاهش می‌یابد، این است که اگرچه با افزایش عدد اتمی، مقدار بار مؤثر هسته نیز افزایش می‌یابد، ولی افزایش شعاع اتم، جاذبه هسته را بر لایه ظرفیت اتم، به حدی کاهش می‌دهد که تمایل آن به جذب الکترون از عنصری به عنصر بعدی در هر گروه، کمتر می‌شود.

ه) الکترونیخواهی مولکولها و رادیکالها

همانند برخی از اتمها، بسیاری از مولکولها و رادیکالها نیز، تمایل به جذب الکترون و تبدیل شدن به یون منفی را دارند. قابل توجه است که الکترونیخواهی مولکولها و رادیکالها، عموماً نیم واکنشی گرمازا ($\Delta H_{EA} < 0$) است. دلیل را می‌توان بزرگتر بودن حجم این مولکولها و یونها نسبت به اتمها و وجود هسته‌های بیشتر و در نتیجه بار مثبت بیشتری در آنها دانست که موجب کاهش میزان نیروهای دافعه الکتروستاتیکی و ایجاد جاذبه بیشتری برای قبول الکترون اضافی خواهد شد. به علاوه، بر اساس نظریه اوربیتال مولکولی*، این مولکولها و رادیکالها، دارای اوربیتال خالی یا نیم پری اند که سطح انرژی

* Molecular Orbital Theory (MOT)

آن چندان بالا نیست و وارد شدن يك الكترون در آن اوربیتال، موجب ناپایداری آنیون حاصل، نخواهد شد.

در جدول ۶-۲، ΔH الکترونخواهی چند مولکول و رادیکال، به عنوان نمونه، گردآوری شده است:

جدول ۶-۲ ΔH الکترونخواهی برخی از مولکولها و رادیکالها (کیلوکالری بر مول)

ΔH_{EA}	رادیکال	ΔH_{EA}	مولکول
-۴۲۰۳	OH	-۱۱۰۵	O ₂
-۳۳۰۲	NH ₂	-۴۵۰۴	O ₃
-۸۸	CN	-۲۳۰۹	SO ₂
-۴۹۰۲	SCN	-۳۳	NO
-۹۰۰۸	NO ₃	-۵۵	NO ₂
-۱۰۹	CH ₃	-۷۱	F ₂
		-۵۵۰۴	Cl ₂
		-۵۹۰۸	Br ₂
		-۵۷۰۴	I ₂

و) ارتباط الکترونخواهی اتم با الکتروننگاتیوی آن

به طور کلی، هرچه انرژی الکترونخواهی اتم بیشتر باشد، مقدار الکتروننگاتیوی آن نیز باید بیشتر باشد. بر همین اساس بود که مولیکن^۱ توانست روشی برای محاسبه الکتروننگاتیوی عناصر ارائه دهد (به بخش ۶-۳ رجوع شود).*

۱) Mulliken

* در مورد ارتباط الکترونخواهی اتم با انرژی یونیناسیون آن، به بخش (۶-۳) رجوع شود.

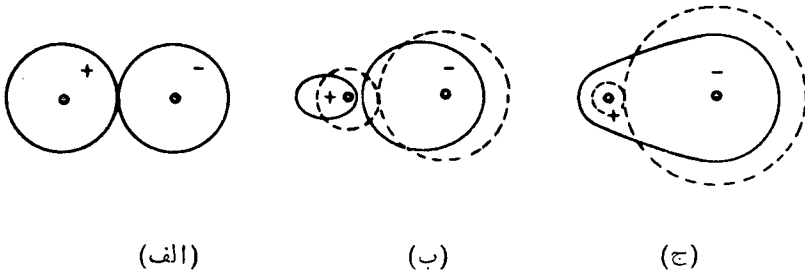
ز) نقش الکترونیخواهی عناصر در قدرت اسیدی ترکیبات دوتایی هیدروژن‌دار به‌طور کلی، در مورد عناصر غیر فلزی هر دوره از جدول تناوبی، هر چه الکترونیخواهی عنصری بیشتر باشد، خصلت اسیدی ترکیب آن عنصر با هیدروژن بیشتر خواهد بود. به‌عنوان نمونه، در عناصر دوره دوم، الکترونیخواهی نیتروژن، اکسیژن و فلوئور به ترتیب: $N < O < F$ افزایش می‌یابد. یعنی مطابق آنچه که گفته شد، تمایل اتم فلوئور به تشکیل آنیون، از اکسیژن و نیتروژن بیشتر و تمایل اتم اکسیژن به تشکیل آنیون از فلوئور کمتر و از نیتروژن بیشتر است. بر همین اساس است که HF کاملاً خصلت اسیدی داشته، H_2O ترکیبی خنثی است و NH_3 کاملاً خصلت بازی دارد.

ح) نقش الکترونیخواهی اتم در تشکیل پیوند یونی به‌طور کلی هر چه اتم غیر فلزی تمایل بیشتری به جذب الکترون داشته باشند، آنیون پایدارتری تشکیل داده می‌تواند در به‌وجود آوردن ترکیبات یونی شرکت کند. چون معیار توانایی و تمایل اتم غیر فلز به جذب الکترون و تشکیل آنیون پایدار، همان مقدار ΔH الکترونیخواهی آن است، پس می‌توان نتیجه گرفت که هر چه مقدار ΔH الکترونیخواهی اتم کوچکتر و به بیان دیگر، الکترونیخواهی آن بیشتر باشد، ضمن شرکت در واکنشهای شیمیایی تمایل بیشتری برای تبدیل شدن به آنیون و تشکیل ترکیبات یونی پایدار را دارد. بر همین اساس است که ترکیبات یونی، عمدتاً ضمن واکنش هالوژنها، اکسیژن و گوگرد (که الکترونیخواهی نسبتاً زیادتری نسبت به غیر فلزات دیگر دارند) با فلزات فعال، به ویژه فلزات قلیایی و قلیایی خاکی (غیر از بریلیم) که تمایل زیادی به تشکیل کاتیونهای پایدار دارند، به‌وجود می‌آید.

البته در بسیاری از موارد، ممکن است، پیوند یونی حاصل، به صورت پیوند حد واسط (پیوند قطبی) درآید. به‌ویژه، در مواردی که آنیون حجیم و یا بار آن زیاد باشد و یا اینکه، آنیون حاصل در مجاورت کاتیونی کوچک که دانسیته بار آن زیاد است، قرار گیرد. زیرا در چنین شرایطی، آنیون به شدت توسط کاتیون قطبی شده، پیوند بین آنها، همان‌طور که در شکل ۶-۱ نشان داده شده است، از حالت یونی خالص خارج می‌شود.

ط) نقش الکترونیخواهی عناصر در قدرت پیوند بین اتمها

اصولاً، وقتی دو اتم یکسان، از طریق تشکیل پیوند کووالانسی، بایکدیگر ترکیب می‌شوند، یکی از عوامل تعیین‌کننده قدرت پیوند بین آنها، توانایی هر یک از آن دو اتم در قبول



شکل ۱-۶ نمایش اثر قطبی‌کنندگی کاتیون در تبدیل یونید یونی به پیوند کووالانسی
 (الف) جفت یونی ایده‌آل بدون قطبش،
 (ب) جفت یونی با قطبش متقابل،
 (ج) جفت یونی با قطبش کافی برای تشکیل پیوند کووالانسی.
 خط چینها، جفتهای غیر پیوندی فرضی را نشان می‌دهد.

الکترون از اتم دیگر است. چنین توانایی و تمایلی در اتم برای قبول بار منفی و افزایش دانسیته این بار، بر اساس الکترونیخواهی اتم معین می‌شود. از این رو، الکترونیخواهی اتم (X) ملاک قدرت پیوند آن در مولکول دو اتمی (X_2) است. بر همین اساس است که می‌توان ضعیف‌تر بودن پیوند $F-F$ (با انرژی پیوندی ۳۷ کیلوکالری بر مول) را نسبت به پیوند $Cl-Cl$ (با انرژی پیوندی ۵۸ کیلوکالری بر مول) کاملاً توجیه کرد. زیرا، مطابق داده‌های جدول ۱-۶ الکترونیخواهی فلوئور از کلر کمتر است.

۲-۶ یونیزاسیون اتم

الف) تعریف

جدا شدن الکترون از اتم (یعنی خارج شدن آن از میدان جاذبه الکتروستاتیکی هسته اتم) را اصطلاحاً یونیزاسیون آن اتم (یعنی تبدیل اتم به یون مثبت) می‌نامند (اخیراً واژه «یونش» را برای معادل فارسی آن پیشنهاد کرده‌اند).
 در این رویداد، اتم خنثای X در یک نیم واکنش اکسایش (اکسیداسیون) شرکت

می‌کند و به یون گازی X^+ تبدیل می‌شود:



ب) انرژی یونیزاسیون اتم

حداقل مقداری انرژی که باید به اتم خنثای گازی (در حالت پایه) داده شود تا یکی از سست‌ترین الکترونهاى آن جدا شده، به یون مثبت گازی (در همان حالت پایه) تبدیل شود، انرژی یونیزاسیون آن اتم نامیده می‌شود. در حقیقت، این مقدار انرژی، برای ارتقای آن الکترون از ترازى که در حالت پایه اتم در آن قرار دارد، به تراز بینهایت ($n = \infty$) مصرف می‌شود. این مقدار انرژی، بر حسب الکترون ولت (eV) بر اتم بیان شده و با علائم IE ، I و یا ΔH_{IE} نشان داده می‌شود. ولی معمولاً، انرژی یونیزاسیون را بر حسب کیلوژول بر مول (و یا کیلوکالری بر مول) بیان می‌کنند. البته در این صورت، برابر مقدار انرژی لازم برای تبدیل يك مول اتم گازی در حالت پایه به يك مول یون مثبت گازی در همان حالت است.

در مورد اتمهای چند الکترونی، امکان جدا شدن متوالی همه یا تعدادی از الکترونها از اتم، امکان پذیر است. از این رو، یونیزاسیونهای متوالی آنها را نیز باید در نظر گرفت. بدیهی است که با خارج شدن هر الکترون از اتم، بار مؤثر هسته و در نتیجه، نیروی جاذبه بین هسته و الکترونهاى باقی مانده افزایش می‌یابد. از این رو، مقدار انرژی لازم، برای یونیزاسیونهای بعدی به ترتیب بیشتر می‌شود.

توضیح:

گاهی به جای انرژی یونیزاسیون، اصطلاح پتانسیل یونیزاسیون را به کار می‌برند که بر حسب ولت بیان می‌شود و آن حداقل پتانسیل لازم برای جدا کردن یکی از سست‌ترین الکترونهاى اتم خنثای گازی در حالت پایه و تبدیل آن به یون مثبت گازی در همان حالت است. مثلاً، پتانسیل یونیزاسیون اتم هیدروژن را می‌توان برابر ۱۳۶ ولت در نظر گرفت.

ج) اندازه‌گیری انرژی یونیزاسیون

آشنایی با چگونگی اندازه‌گیری انرژی یونیزاسیون، بدون شك مورد توجه همگان

است. از این رو، در اینجا دو روش متداول برای اندازه‌گیری انرژی یونیزاسیون را مورد بررسی قرار می‌دهیم:

I روش ترمودینامیکی

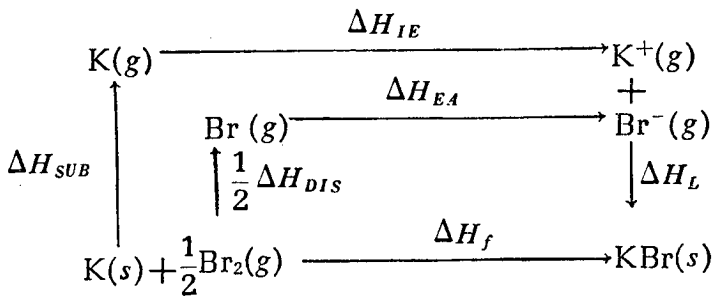
این روش بر قانون هس مبتنی بوده و در آن از چرخه بورن - هابر استفاده می‌شود. برای روشن شدن مطلب به حل تمرینی می‌پردازیم:

تمرین ۳-۶

انرژی یونیزاسیون پتاسیم را به روش چرخه بورن - هابر حساب کنید.

حل:

ابتدا باید «چرخه بورن - هابر» را در مورد مراحل مختلف فرایند تشکیل بلور یک هالید پتاسیم، مثلاً برمید پتاسیم، مطابق طرح زیر نوشت و با در دست داشتن سایر مقادیر انرژی (که از طریق اندازه‌گیریهای ترمودینامیکی معین می‌شوند) و بسا استفاده از رابطه موجود بین مقادیر این انرژیها (معادله ۳-۶) مقدار انرژی یونیزاسیون اتم پتاسیم را به دست آورد:



بر اساس قانون هس داریم:

$$\Delta H_f = \Delta H_{SUB} + \frac{1}{2} \Delta H_{DIS} + \Delta H_L + \Delta H_{EA} + \Delta H_{IE}$$

ΔH_{SUB} (انرژی لازم برای تبدیل پتاسیم جامد به بخار پتاسیم) برابر $+۸۹۱$ ،

ΔH_{DIS} (انرژی لازم برای تفکیک اتمی مولکول برم) برابر $+11109$ ، ΔH_f (انرژی آزاد شده ضمن تشکیل بلور برمید پتاسیم از پتاسیم جامد و برم مایع) برابر -3922 ، ΔH_L (انرژی آزاد شده ضمن تشکیل بلور برمید پتاسیم از یونهای گازی K^+ و Br^-) برابر -6876 ، ΔH_{EA} (انرژی الکترونخواهی اتم برم) برابر -3244 و ΔH_{IE} انرژی یونیزاسیون اتم پتاسیم (که باید محاسبه شود) بر حسب کیلوژول برمول است. با قرار دادن مقدار هر یک از این انرژیها در معادله بالا، مقدار انرژی یونیزاسیون اتم پتاسیم برابر 4758 کیلوژول (معادل 1138 کیلوکالری) برمول به دست می آید.

II- دوش طیف نمایی

بررسی طیف اتم هیدروژن (و طیف اتمهای دیگر در حالت گازی) نشان می دهد که درست طول موجهای کوتاهاتر، خطوط طیفی تاحدی به یکدیگر نزدیک می شوند که از یکدیگر قابل تشخیص نیستند. به بیان دیگر، طیف اتم به صورت پیوسته درمی آید. این رویداد، نشان می دهد که انرژی الکترون تاحد معینی افزایش یافته، از قید جاذبه هسته اتم خارج می شود و تغییرات انرژی آن دیگر از محدودیت کوآنتومی پیروی نمی کند. این مقدار انرژی در حقیقت همان انرژی یونیزاسیون اتم است. از این رو، اگر طول موج آخرین خط طیفی قابل تشخیص (مرز بین قسمت خطی و قسمت پیوسته طیف) در طیف اتم، به کمک طیف نما، مشخص شود، از روی آن می توان انرژی لازم برای تشکیل چنین خط طیفی که در حقیقت همان انرژی یونیزاسیون اتم است را به دست آورد.

تمرین ۴-۶

انرژی یونیزاسیون اتم هیدروژن را به روش طیف نمایی حساب کنید.

حل :

در مورد اتم هیدروژن، آخرین خط طیفی به طور تقریب بر طول موج 912 آنگستروم منطبق است. بر اساس روابط موجود بین مقادیر انرژی فوتون تابشهای الکترومغناطیسی و فرکانس و یا طول موج این تابشها (معادله ۱-۱۱)، یعنی:

$$\epsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

K

خواهیم داشت:

$$IE = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 2.9979 \times 10^{10} \text{ cm/s}}{912 \times 10^{-8} \text{ cm}}$$

$$= 2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$$

$$= 2.18 \times 10^{-18} \text{ J} \times \frac{1 \text{ eV}}{1.602 \times 10^{-19} \text{ J}} = 13.6 \text{ eV}$$

توجه:

همین نتیجه را با استفاده از مدل اتمی بوهر، بر اساس معادله ۱-۱۷ نیز می توان به دست آورد:

$$\nu = 3.29 \times 10^{15} \text{ Hz} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

زیرا اگر، در این رابطه، $n_1 = 1$ (حالت پایه اتم هیدروژن) و $n_2 = \infty$ (آخرین ترازوی که در واقع مرزهایی الکترون از قید جاذبه هسته است) در نظر گرفته شود، می توان نوشت:

$$\nu = 3.29 \times 10^{15} \text{ Hz} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2} \right) = 3.29 \times 10^{15} \text{ Hz}$$

$$IE = h\nu = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 3.29 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} = 2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$$

$$= 2.18 \times 10^{-18} \text{ J} \times \frac{1 \text{ eV}}{1.602 \times 10^{-19} \text{ J}} = 13.6 \text{ eV}$$

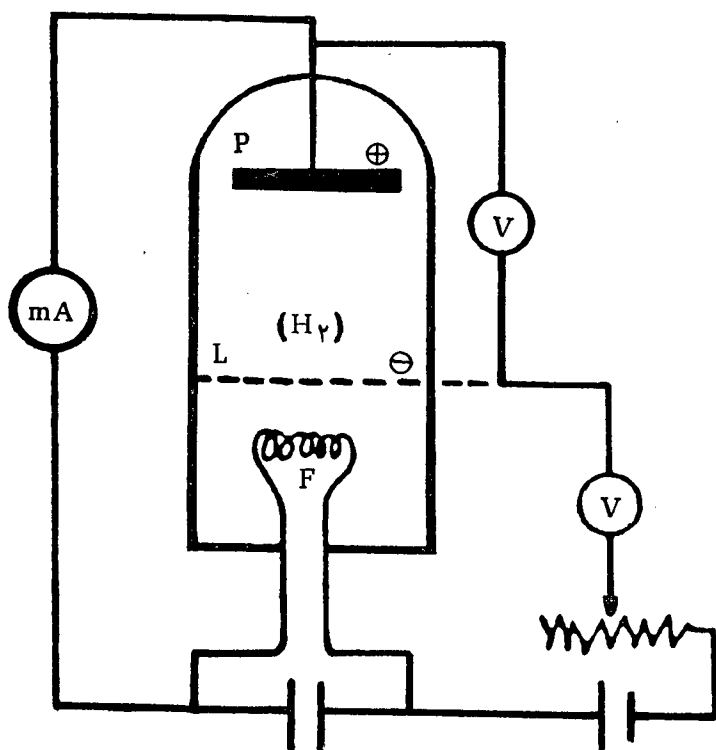
د) اندازه گیری پتانسیل یونیزاسیون

یکی از روشهای بسیار دقیق اندازه گیری انرژی یونیزاسیون اتم، اندازه گیری پتانسیل یونیزاسیون اتم (و تبدیل آن به انرژی یونیزاسیون) است که مناسب ترین روش برای اندازه گیری انرژی یونیزاسیونهای متوالی آنها نیز می باشد. این روش که در واقع مبنای الکترونیکی دارد، اولین بار در سال ۱۹۲۵ توسط دو دانشمند به نامهای فرانک^۱ و هرتز^۲ ارائه شد. به لحاظ اهمیتی که این روش دارد، در اینجا

۱) Franck ۲) Hertz

چگونگی آن را در مورد اندازه‌گیری پتانسیل یونیزاسیون اتم هیدروژن، مورد بررسی قرار می‌دهیم:

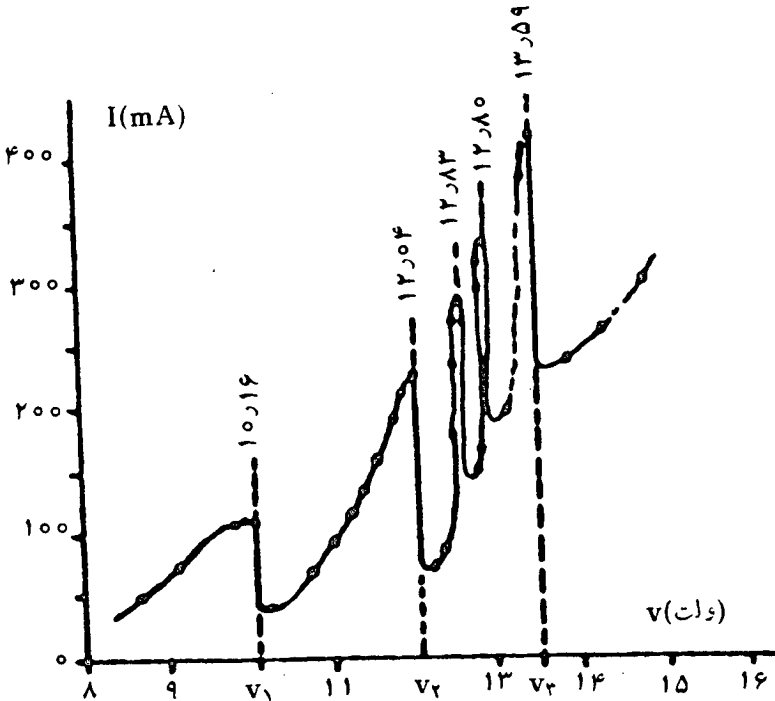
مطابق شکل ۶-۲ در داخل حبایی که منحصرأ حاوی گاز هیدروژن است، فیلامان (F) به وسیله جریان برق به حالت التهاب درآمده، ضمن گرم کردن فضای داخل حباب و تفکیک رادیکالی مولکولهای هیدروژن، پرتوی از الکترون منتشر می‌کند. به علت وجود اختلاف پتانسیل (V) بین فیلامان و شبکه (L)، این الکترونها به سمت شبکه کشیده می‌شوند. به طوری که برخی از آنها جذب شبکه شده و برخی دیگر از آن خارج می‌شوند و به طرف صفحه مثبت (P) می‌روند.



شکل ۶-۲ طرح دستگاه آزمایش فرانک - هرتز

اگر اختلاف پتانسیل متغیر V بین فیلامان و شبکه از اختلاف پتانسیل بین شبکه و صفحه P که مقدار ثابتی دارد (ولت ۵۰ \approx V') بیشتر باشد، تعدادی از الکترونها به صفحه

می‌رسند و جریانی در مدار برقرار می‌شود که میلی آمپر متر (mA) شدت آن را نشان می‌دهد. در چنین وضعیتی ممکن است برخورد الکترونها به اتمهای گازی هیدروژن درون حباب، برخوردی الاستیک باشد (یعنی بدون کاهش انرژی الکترونها، صورت گیرد). با افزودن بر مقدار پتانسیل V می‌توان تعداد الکترونهايي که به صفحه P می‌رسند، سرعت و انرژی آنها را افزایش داد. تا حدی که انرژی این الکترونها به میزان لازم برای اولین برانگیختگی اتم هیدروژن برسد. در چنین وضعیتی، دیگر، برخورد الکترونها به اتمهای هیدروژن الاستیک نخواهد بود. زیرا، انرژی آنها توسط اتمهای هیدروژن جذب و صرف برانگیختگی این اتمها می‌شود. در نتیجه، به علت کاهش ناگهانی انرژی الکترونها، تعداد آنها که به صفحه P می‌رسند، به شدت کاهش یافته و همان طور که در شکل ۳-۶ نشان داده شده است، شدت جریان نیز در مدار، سقوط می‌کند (اولین قسمت سمت چپ شکل ۳-۶).



شکل ۳-۶ نمودار پتانسیلهای برانگیختگی و پتانسیل یونیزاسیون اتم هیدروژن

اگر باز هم به افزودن بر مقدار پتانسیل V ادامه دهیم، انرژی الکترونها نیز دوباره روبه افزایش گذاشته، تعداد بیشتری از آنها به صفحه P می‌رسند. در نتیجه، شدت جریان

در مدار دوباره افزایش می‌یابد. تا اینکه انرژی الکترونها به میزانی که برای مرحلهٔ دوم برانگیختگی اتم هیدروژن لازم است، برسد، که در آن صورت، در اثر جذب انرژی آنها توسط اتمهای هیدروژن (برای برانگیخته شدن)، بار دیگر انرژی الکترونها و تعداد آنها که به صفحه P می‌رسند، به شدت کاهش یافته و شدت جریان نیز در مدار، یکبار دیگر سقوط می‌کند (قسمت دوم از سمت چپ شکل ۳-۶).

این عمل را می‌توان آنقدر تکرار کرد تا اینکه انرژی الکترونها به حد لازم برای جدا شدن آنها از اتم هیدروژن (یعنی آخرین سقوط شدت جریان در مدار) برسد. مقدار پتانسیلی (V) که برای انجام این کار لازم است، همان پتانسیل یونیزاسیون اتم هیدروژن است که مطابق شکل ۳-۶ برابر ۱۳٫۵۹ الکترون ولت است (قسمت آخر سمت راست شکل ۳-۶).

توضیح:

در مورد اتمهای چند الکترونی، مشابه آنچه که در مورد اتم هیدروژن گفته شد، می‌توان عمل کرد. یعنی با افزودن تدریجی بر مقدار پتانسیل V، اتم را در وضعیتهای برانگیخته بالاتر، تا حد جدا شدن الکترونها دیگر قرارداد. بدین ترتیب، انرژیهای برانگیختگی و انرژیهای یونیزاسیونهای متوالی، اتمها را می‌توان با دقت اندازه‌گیری کرد.

ه) ارتباط انرژی یونیزاسیون اتم با بار مؤثر هسته آن

باتوجه به اینکه برای جدا کردن الکترون از اتم، باید جاذبه الکتروستاتیکی بین آن الکترون و هستهٔ اتم را خنثی کرد. از این رو، می‌توان نتیجه گرفت که انرژی یونیزاسیون اتم از لحاظ قدر مطلق باید با انرژی اتصال الکترون - هسته (E) برابر باشد. یعنی باید داشته باشیم:

$$IE \simeq -E$$

از این رو، بر اساس نظریهٔ اتمی بوهر داریم:

$$IE = \frac{2K\pi^2 me^4 Z^2}{h^2 n^2} \quad (۴-۶)$$

اگر $\frac{2K\pi^2 me^4}{h^2}$ را که مقدار ثابتی است، با A نشان دهیم، در مورد اتمهای چند الکترونی می‌توان نوشت:

$$IE \approx A \left(\frac{Z^*}{n} \right)^2 = 13.59 \text{ eV} \times \left(\frac{Z^*}{n - \sigma} \right)^2 \quad (5-6)$$

که در آن σ افت کوآنتوم و $n - \sigma$ عدد کوآنتومی مؤثر نامیده می‌شود. هرگاه عدد کوآنتومی n برابر ۱، ۲، و یا ۳ باشد، $\sigma = 0$ است ولی اگر n برابر ۴، ۵، و یا ۶ باشد، σ به ترتیب برابر ۰٫۵، ۱ و ۱٫۲۵ است.

تمرین ۵-۶

در صورتی که بار مؤثر هسته اتم لیتیم برای الکترون لایه ظرفیت آن برابر ۱٫۲۷ باشد، انرژی اولین یونیزاسیون اتم لیتیم را بر حسب الکترون ولت و کیلوکالری برمول حساب کنید.

حل:

با توجه به آرایش الکترونی اتم لیتیم ($1s^2 2s^1$) چون الکترون ظرفیت لیتیم در تراز دوم قرار دارد، $n = 2$ است و با استفاده از معادله ۵-۶ می‌توان نوشت:

$$IE = 13.59 \text{ eV} \left(\frac{Z^*}{n} \right)^2 = 13.59 \text{ eV} \times \left(\frac{1.27}{2} \right)^2 = 5.748 \text{ eV}$$

$$= 5.748 \text{ eV} \times \frac{23.06 \text{ kcal}}{1 \text{ eV}} = 132.6 \text{ kcal}$$

(یادآوری می‌شود که مقدار تجربی انرژی اولین یونیزاسیون اتم لیتیم برابر ۵٫۳۹ الکترون ولت است) این رابطه نشان می‌دهد که انرژی یونیزاسیون اتمها، اصولاً به دو عامل بستگی دارد که عبارتند از:

۱) بار مؤثر هسته اتم (Z^*) که هرچه مقدار آن بیشتر باشد، انرژی یونیزاسیون اتم نیز بیشتر خواهد بود.

۲) فاصله الکترون مورد نظر از هسته که به عدد کوآنتومی اصلی (n) یا شماره تراز اصلی انرژی که الکترون مورد نظر در آن قرار دارد، مربوط است. به طوری که هرچه این فاصله بیشتر (n بزرگتر) باشد انرژی یونیزاسیون اتم، مقدار کمتری خواهد داشت.

توجه:

اگرچه این رابطه به ویژه در مورد اتمهای سنگین تقریبی است، ولی از نظر چگونگی

جدول ۳-۶ انرژی یونیزاسیون عناصر [بر حسب الکترون ولت (eV)،
 $[1\text{eV/atom} = 96.4869 \text{ kJ/mol}]$

Z	عنصر	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	H	13.598							
2	He	24.587	54.416						
3	Li	5.392	75.638	122.451					
4	Be	9.322	18.211	153.893	217.713				
5	B	8.298	25.154	37.930	259.368	340.217			
6	C	11.260	24.383	47.887	64.492	392.077	489.981		
7	N	14.534	29.601	47.448	77.472	97.888	552.057	667.029	
8	O	13.618	35.116	54.934	77.412	113.896	138.116	739.315	871.387
9	F	17.422	34.970	62.707	87.138	114.240	157.161	185.182	953.886
10	Ne	21.564	40.962	63.45	97.11	126.21	157.93	207.27	239.09
11	Na	5.139	47.286	71.64	98.91	138.39	172.15	208.47	264.18
12	Mg	7.646	15.035	80.143	109.24	141.26	186.50	224.94	265.90
13	Al	5.986	18.828	28.447	119.99	153.71	190.47	241.43	284.59
14	Si	8.151	16.345	33.492	45.141	166.77	205.05	246.52	303.17
15	P	10.486	19.725	30.18	51.37	65.023	220.43	263.22	309.41
16	S	10.360	23.33	34.83	47.30	72.68	88.049	280.93	328.23
17	Cl	12.967	23.81	39.61	53.46	67.8	97.03	114.193	348.28
18	Ar	15.759	27.629	40.74	59.81	75.02	91.007	124.319	143.456
19	K	4.341	31.625	45.72	60.91	82.66	100.0	117.56	154.86
20	Ca	6.113	11.871	50.908	67.10	84.41	108.78	127.7	147.24
21	Sc	6.54	12.80	24.76	73.47	91.66	111.1	138.0	158.7
22	Ti	6.82	13.58	27.491	43.266	99.22	119.36	140.8	168.5
23	V	6.74	14.65	29.310	46.707	65.23	128.12	150.17	173.7
24	Cr	6.766	16.50	30.96	49.1	69.3	90.56	161.1	184.7
25	Mn	7.435	15.640	33.667	51.2	72.4	95	119.27	196.46
26	Fe	7.870	16.18	30.651	54.8	75.0	99	125	151.06
27	Co	7.86	17.06	33.50	51.3	79.5	102	129	157
28	Ni	7.635	18.168	35.17	54.9	75.5	108	133	162
29	Cu	7.726	20.292	36.83	55.2	79.9	103	139	166
30	Zn	9.394	17.964	39.722	59.4	82.6	108	134	174
31	Ga	5.999	20.51	30.71	64				
32	Ge	7.899	15.934	34.22	45.71	93.5			
33	As	9.81	18.633	28.351	50.13	62.63	127.6		
34	Se	9.752	21.19	30.820	42.944	68.3	81.70	155.4	
35	Br	11.814	21.8	36	47.3	59.7	88.6	103.0	192.8
36	Kr	13.999	24.359	36.95	52.5	64.7	78.5	111.0	126
37	Rb	4.177	27.28	40	52.6	71.0	84.4	99.2	136
38	Sr	5.695	11.030	43.6	57	71.6	90.8	106	122.3
39	Y	6.38	12.24	20.52	61.8	77.0	93.0	116	129

ادامه جدول ۳-۶

Z	عنصر	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
40	Zr	6.84	13.13	22.99	34.34	81.5			
41	Nb	6.88	14.32	25.04	38.3	50.55	102.6	125	
42	Mo	7.099	16.15	27.16	46.4	61.2	68	126.8	153
43	Tc	7.28	15.26	29.54					
44	Ru	7.37	16.76	28.47					
45	Rh	7.46	18.08	31.06					
46	Pd	8.34	19.43	32.93					
47	Ag	7.576	21.49	34.83					
48	Cd	8.993	16.908	37.48					
49	In	5.786	18.869	28.03	54				
50	Sn	7.344	14.632	30.502	40.734	72.28			
51	Sb	8.641	16.53	25.3	44.2	56	108		
52	Te	9.009	18.6	27.96	37.41	58.75	70.7	137	
53	I	10.451	19.131	33					
54	Xe	12.130	21.21	32.1					
55	Cs	3.894	25.1						
56	Ba	5.212	10.004						
57	La	5.577	11.06	19.175					
58	Ce	5.47	10.85	20.20	36.72				
59	Pr	5.42	10.55	21.62	38.95	57.45			
60	Nd	5.49	10.72						
61	Pm	5.55	10.90						
62	Sm	5.63	11.07						
63	Eu	5.67	11.25						
64	Gd	6.14	12.1						
65	Tb	5.85	11.52						
66	Dy	5.93	11.67						
67	Ho	6.02	11.80						
68	Er	6.10	11.93						
69	Tm	6.18	12.05	23.71					
70	Yb	6.254	12.17	25.2					
71	Lu	5.426	13.9						
72	Hf	7.0	14.9	23.3	33.3				
73	Ta	7.89							
74	W	7.98							
75	Re	7.88							
76	Os	8.7							
77	Ir	9.1							

Z	عنصر	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
78	Pt	9.0	18.563						
79	Au	9.225	20.5						
80	Hg	10.437	18.756	34.2					
81	Tl	6.108	20.428	29.83					
82	Pb	7.416	15.032	31.937	42.32	68.8			
83	Bi	7.289	16.69	25.56	45.3	56.0	88.3		
84	Po	8.42							
85	At								
86	Rn	10.748							
87	Fr								
88	Ra	5.279	10.147						
89	Ac	6.9	12.1						
90	Th		11.5	20.0	28.8				
91	Pa								
92	U								
93	Np								
94	Pu	5.8							
95	Am	6.0							

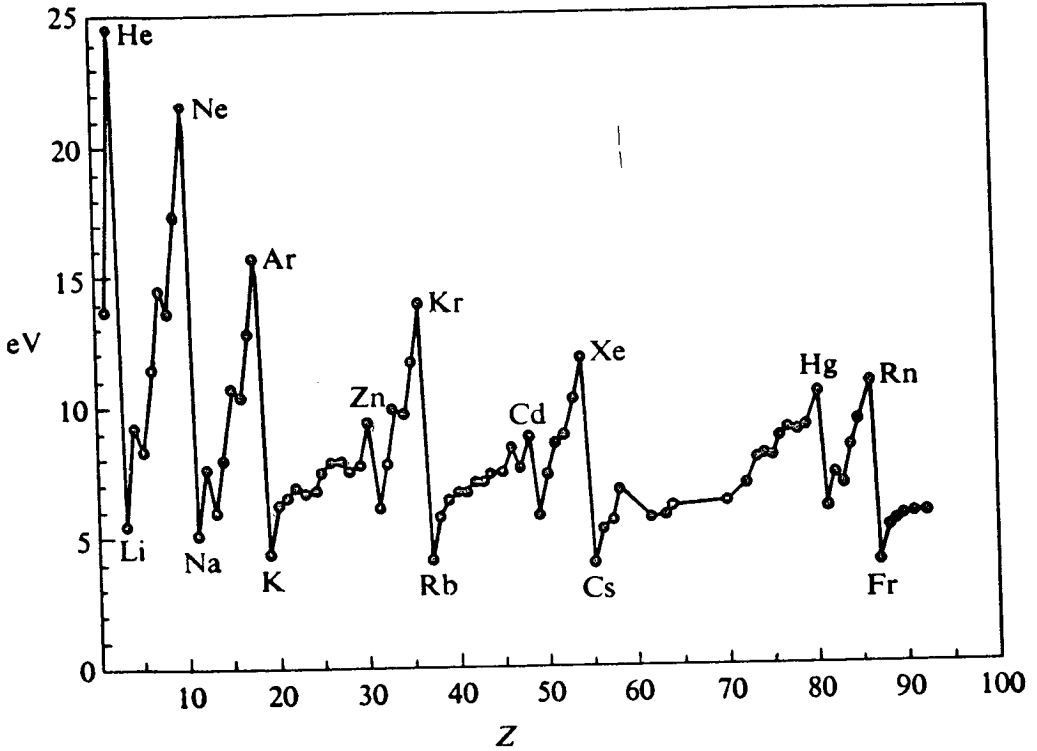
وابستگی انرژی یونیزاسیون به بار مؤثرهسته در بررسیهای کیفی و توجیه روند تغییرات انرژی یونیزاسیون عناصر در دوره‌ها و گروههای جدول تناوبی، اهمیت دارد. انرژی یونیزاسیون عناصر برحسب الکترون ولت در جدول ۳-۶ داده شده است.

(و توجیه روند تغییرات انرژی یونیزاسیون عناصر در دوره‌های جدول تناوبی براساس معادله ۵-۶ می‌توان دریافت که انرژی یونیزاسیون عناصر، به‌طور کلی در طول هر دوره از جدول تناوبی، به‌تدریج باید افزایش یابد. زیرا، با توجه به مفهوم دوره در جدول تناوبی، n برای تمام عناصر هر دوره، عدد ثابت و مشخصی است. پس معادله ۵-۶ را در مورد عناصر هر دوره می‌توان به‌صورت زیر نوشت:

$$IE \approx \left(\frac{A}{n^2}\right) Z^{*2} = BZ^{*2} \quad (۶-۶)$$

که در آن $B = \frac{A}{n^2}$ است.

یعنی، تغییرات انرژی یونیزاسیون عناصر هر دوره تابعی از مجذور بار مؤثر هسته اتم این عناصر است. چون همان طور که در بحث بار مؤثر هسته گفته شد (بخش ۴-۳)، در طول هر دوره، بار مؤثر هسته اتمها به تدریج افزایش می یابد، پس بر اساس معادله ۶-۶ در طول هر دوره، انرژی یونیزاسیون عناصر نیز به تدریج افزایش خواهد یافت. نمودار تغییرات انرژی اولین یونیزاسیون عناصر نسبت به عدد اتمی آنها در شکل ۶-۴ نشان داده شده است.



شکل ۶-۴ نمودار تغییرات انرژی اولین یونیزاسیون عناصر نسبت به عدد اتمی

همان طور که از این نمودار برمی آید، در هر دوره، فلز قلیایی کمترین و گاز بی اثر بیشترین مقدار انرژی یونیزاسیون را دارد. چنین روندی دور از انتظار نیست. زیرا، مطابق آنچه که در بحث بار مؤثر هسته اتم گفته شد، در هر دوره، اتم فلز قلیایی کمترین و گاز بی اثر بیشترین مقدار نیروی جاذبه را بر الکترون لایه ظرفیت خود وارد می کند. به علاوه، فلز قلیایی بزرگترین و گاز بی اثر کوچکترین شعاع را در بین عناصر هر دوره دارد.

توجه:

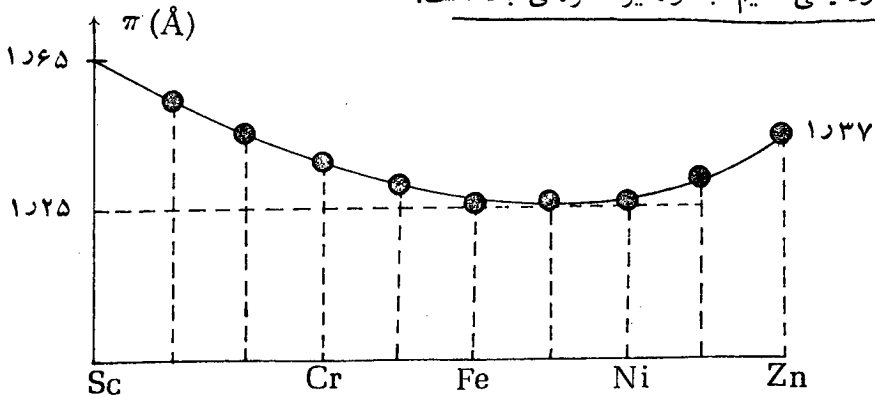
در روند کلی تغییرات انرژی یونیزاسیون عناصر، موارد استثنایی و ظاهراً غیر-
منتظره‌ای به چشم می‌خورد. مثلاً در مورد اتمهای بریلیم و بور، نیتروژن و اکسیژن در دوره
دوم، منیزیم و آلومینیم، فسفر و گوگرد در دوره سوم، روی، گالیم و..... در دوره چهارم
و غیره.

در مورد بریلیم و منیزیم (که انرژی یونیزاسیون بالاتری نسبت به عنصر بعد از خود
(یعنی بور و آلومینیم) دارند، علت را می‌توان به تفاوت سطوح ترازهایی که الکترون مورد
نظر در آنها قرار دارد و به آرایش الکترونی نسبتاً پایدار s^2 لایه ظرفیت اتمهای بریلیم و
منیزیم نسبت داد. یعنی، در اتمهای بریلیم و منیزیم الکترون از تراز s که پر شده و دارای سطح
انرژی پایین تری است کنده می‌شود، در صورتی که در اتمهای بور و آلومینیم این الکترون
از تراز p الکترونی لایه ظرفیت که در سطح بالاتری نسبت به تراز s لایه ظرفیت قرار
دارد و نیروی جاذبه هسته بر آن کمتر است، کنده می‌شود.

در مورد اتمهای نیتروژن و فسفر (که انرژی یونیزاسیون بالاتری نسبت به عنصر بعد از
خود، (یعنی اکسیژن و گوگرد) دارند، با توجه به اینکه در این عناصر، الکترون از تراز p لایه
ظرفیت جدا می‌شود، علت را می‌توان به وجود آرایش الکترونی متقارن (پر - نیم پر) و
نسبتاً پایدار در اتمهای نیتروژن و فسفر و فراهم نبودن چنین شرایطی در اتمهای اکسیژن و
گوگرد، نسبت داد. بدیهی است که وجود اوربیتال جفت الکترونی در تراز p لایه ظرفیت
اتمهای اکسیژن و گوگرد که دافعه الکتروستاتیکی بیشتری ایجاد کرده و باعث بالا رفتن
سطح انرژی این تراز می‌شود، یکی دیگر از عوامل مؤثر در کاهش مقدار انرژی اولین
یونیزاسیون این اتمها است. علاوه بر آن، تمایل به از دست دادن الکترون و رسیدن
به آرایش الکترونی متقارن (نظیر آرایش الکترونی اتمهای نیتروژن و یا فسفر) را می‌توان
عامل مؤثر دیگری در پایین تر آمدن انرژی اولین یونیزاسیون اتمهای اکسیژن و گوگرد،
نسبت به انرژی اولین یونیزاسیون اتمهای نیتروژن و فسفر به حساب آورد.

در مورد عناصر واسطه، روند تغییرات انرژی یونیزاسیون، از نظم کمتری برخوردار
است. زیرا، اگرچه همان طور که در بحث بارمؤثر هسته‌اتم گفته شد، بارمؤثر هسته‌اتم آنها در
طول هر دوره، به تدریج و به طور منظم افزایش می‌یابد، ولی شعاع فلزی آنها، با نظم
مشخصی افزایش یا کاهش نمی‌یابد، بلکه، مثلاً در مورد عناصر واسطه دوره چهارم
(عناصر واسطه سری اول)، مطابق شکل ۵-۶ شعاع فلزی ابتدا کاهش یافته، در
عناصر میانی سری به کمترین مقدار خود می‌رسد و سپس، در عناصر آخر سری، رو به افزایش
می‌گذارد.

همان طور که نمودار شکل ۵-۶ نشان می‌دهد، انرژی یونیزاسیون اتم روی از یک طرف نسبت به اتم عناصر واسطه دیگر سری و از طرف دیگر، نسبت به اتم عنصر اصلی بعد از خود یعنی گالیم، به طور غیرمنتظره‌ای بالا است.



شکل ۵-۶ نمودار روند تغییرات شعاع فلزی عناصر واسطه دوره چهارم

در مورد اول، به توجه به اینکه شعاع اتم روی نسبتاً بزرگ است (شکل ۵-۶) و بار مؤثر هسته آن تفاوت چشمگیری نسبت به عناصر واسطه این سری ندارد، دلیل اساسی بالاتر بودن انرژی یونیزاسیون آن را نسبت به عناصر واسطه دیگر دوره چهارم، به آرایش الکترونی متقارن ($3d^{10}4s^2$) که پایداری قابل توجهی دارد و تا حد زیادی عمل جدا شدن الکترون از اتم را با دشواری روبرو می‌سازد، می‌توان نسبت داد.

در مورد دوم، یعنی بالاتر بودن انرژی یونیزاسیون اتم روی نسبت به اتم گالیم، با توجه به اینکه بار مؤثر هسته اتم گالیم ($Z^* = 62.2$) از بار مؤثر هسته اتم روی ($Z^* = 59.7$) بیشتر است، سه عامل زیر را می‌توان مؤثر دانست:

- (۱) آرایش الکترونی متقارن و پایدار $3d^{10}4s^2$ در اتم روی.
- (۲) بزرگتر بودن اندازه شعاع اتم گالیم (1341 \AA) نسبت به شعاع اتم روی (1337 \AA).

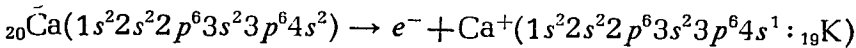
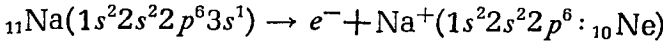
(۳) وجود تراز تک الکترونی ($4p^1$) در اتم گالیم که الکترون از آن کنده می‌شود زیرا، این تراز انرژی در سطح بالاتری نسبت به تراز $4s$ اتم روی قرار دارد.

توضیح:

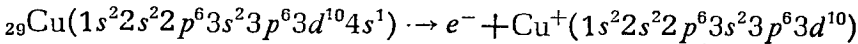
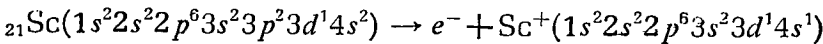
باید توجه داشت که بین عناصر واسطه و عناصر اصلی از نظر یونیزاسیون غالباً تفاوتی

به شرح زیر وجود دارد:

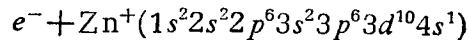
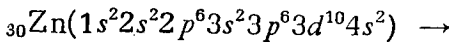
هنگامی که اتم يك عنصر اصلی، يك الكترون از دست می‌دهد و به یون مثبت (X^+) تبدیل می‌شود، به آرایش الکترونی اتم عنصر خانه قبل از خود در جدول تناوبی می‌رسد. به عنوان مثال، اتم سدیم، در اولین یونیزاسیون به یون Na^+ تبدیل می‌شود که آرایش الکترونی گاز بی اثر قبل از خود، یعنی آرگون را دارد و یا اتم کلسیم به یون Ca^+ تبدیل می‌شود که آرایش الکترونی عنصر قبل از خود، یعنی پتاسیم را خواهد داشت:



ولی هنگامی که عنصر واسطه‌ای يك الكترون از دست می‌دهد و به یون مثبت (X^+) تبدیل می‌شود، معمولاً این یون به آرایش الکترونی اتم خنثای دیگری در نمی‌آید. مثلاً، اسکاندیم با ازدست دادن يك الكترون به Sc^+ و یا مس به Cu^+ تبدیل می‌شود، هیچ اتم خنثایی نمی‌توان یافت که آرایش الکترونی این یونها را داشته باشد:



البته، همان طور که اشاره شد، این يك امر کلی است و موارد استثنایی نیز دیده می‌شود. مثلاً وقتی اتم روی يك الكترون از دست می‌دهد به یون Zn^+ تبدیل می‌شود، که آرایش الکترونی اتم خنثای مس را خواهد داشت:



$$\lambda E = 13.59 \left(\frac{2^k}{n-8} \right)^2$$

(ز) بررسی روند تغییرات انرژی یونیزاسیون عناصر در گروه‌های جدول تناوبی

در هر گروه از عناصر جدول تناوبی، با افزایش عدد اتمی، به طور کلی انرژی یونیزاسیون کاهش می‌یابد. چنین روند کلی را می‌توان بر اساس معادله ۵-۶ به آسانی توجیه کرد. زیرا، اگر چه، در هر گروه از عناصر، با افزایش عدد اتمی، بار مؤثر هسته نیز به تدریج افزایش می‌یابد و بر اساس معادله ۵-۶ می‌بایست موجب افزایش انرژی یونیزاسیون شود، ولی از عنصری به عنصر بعدی در هر گروه، شعاع اتم و یا عدد کوآتومی (n) نیز افزایش می‌یابد که بر اساس معادله ۵-۶ موجب کاهش مقدار انرژی یونیزاسیون

خواهد شد. در این میدان رقابت، چون تأثیری که عدد کوآنتومی (n) بر یونیزاسیون اتم می‌گذارد، بر تأثیر بار مؤثر هسته بر یونیزاسیون در عناصر هر گروه غلبه دارد، در نتیجه، انرژی یونیزاسیون عناصر در هر گروه، با افزایش عدد اتمی، به طور کلی کاهش می‌یابد. برای روشنتر شدن مطلب، به حل یک تمرین می‌پردازیم:

تمرین ۶-۶

بار مؤثر هسته اتمهای نیتروژن و فسفر، برای الکترون لایه ظرفیت آنها، به ترتیب برابر ۳٫۸۳ و ۴٫۸۹ است. نسبت انرژی اولین یونیزاسیون آنها را معین کنید.

حل:

بر اساس معادله ۶-۵، می‌توان نوشت:

$$\frac{IE_{(P)}}{IE_{(N)}} = \frac{A \left(\frac{4.89}{3} \right)^2}{A \left(\frac{3.83}{2} \right)^2} = \frac{2.66}{3.67} = 0.725$$

قابل توجه است که مقادیر تجربی اولین انرژی یونیزاسیون اتمهای فسفر و نیتروژن به ترتیب برابر ۱۰۵۵ و ۱۵۵۴ الکترون ولت است که نسبت آنها برابر:

$$\frac{1055}{1554} = 0.6789$$

است. ملاحظه می‌شود که نتیجه حاصل از محاسبه فوق با آنچه که در تجربه بدست می‌آید، مطابقت دارد.

توجه:

آنچه که گفته شد، در مورد عناصر سبک و عناصر سنگین تا هافنیم ${}_{71}\text{Hf}$ (یعنی اوایل دوره ششم) صادق است. در مورد عناصر سنگین دوره ششم، وضعیتی معکوس پیش می‌آید. یعنی همان‌طور که در جدول ۶-۴ نشان داده شده است، انرژی یونیزاسیون عنصر دوره ششم، از انرژی یونیزاسیون عنصر هم‌گروه خود از دوره پنجم، بیشتر است. همان‌طور که این جدول نشان می‌دهد. مثلاً طلا که پایین‌تر از نقره در جدول قرار

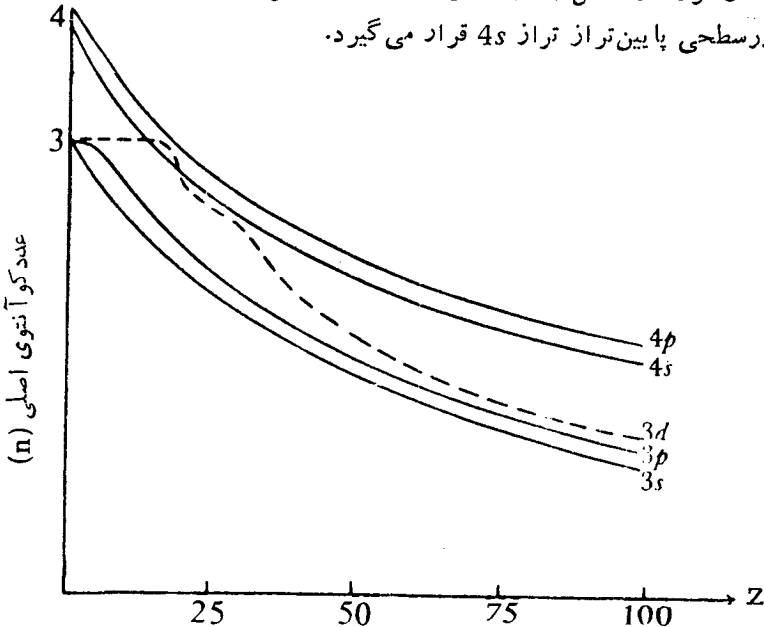
جدول ۴-۶ مقایسه انرژی اولین یونیتراسیون (eV) برخی از عناصر دوره پنجم و ششم جدول تناوبی

گروهها	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIII	IB	IIIB	IIIA	IVA		
دوره پنجم	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn
	4.18	5.69	6.38	4.86	6.88	8.10	7.28	7.36	7.46	8.33	7.56	8.99	5.78	7.34
دوره ششم	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb
	3.89	5.21	5.58	5.5	7.88	7.98	7.87	8.80	9.0	9.0	9.22	10.43	6.11	7.42

دارد و انتظار می رود که بر اساس روند کلی، انرژی یونیزاسیون کمتری نسبت به نقره داشته باشد، انرژی یونیزاسیون بالاتری (۱۶۶ الکترون ولت بیشتر) نسبت به نقره دارد و یا جیوه با اینکه پایین تر از کادمیم قرار دارد، انرژی یونیزاسیون بالاتری (۱۴۴ الکترون ولت بیشتر) نسبت به کادمیم دارد.

علت چنین رویدادی را به پدیده انقباض لانتانیدی نسبت می دهند. انقباض لانتانیدی که در عناصر سری لانتانید روی می دهد، در عناصر واسطه بعد از لانتانیدها اثر می گذارد و موجب کاهش شعاع اتم این عناصر می شود. از آنجایی که کاهش شعاع اتم باعث افزایش میزان نیروی جاذبه هسته بر الکترونهای لایه ظرفیت آن می شود، در نتیجه، انرژی یونیزاسیون این عناصر نیز برخلاف انتظار با افزایش عدد اتمی، زیاد می شود. به طوری که از حد انرژی یونیزاسیون عناصر هم گروه خود از دوره ماقبل (دوره پنجم) بالاتر می رود.

ح) تغییر ترتیب پایداری ترازهای s و d لایه ظرفیت اتم و تأثیر آن بر یونیزاسیون قابل توجه است که در عناصر دوره سوم و نیز از دوره چهارم به بعد، در اتم فلزات قلیایی و قلیایی خاکی، سطح انرژی تراز $3d$ از سطح انرژی تراز $4s$ بالاتر است. با افزایش عدد اتمی، به تدریج بر پایداری تراز $3d$ نسبت به تراز $4s$ افزوده می شود تا اینکه در اولین عنصر واسطه دوره چهارم، ترتیب پایداری این دو تراز معکوس می شود. یعنی، همان طور که در شکل ۶-۱، نشان داده شده است، تراز $3d$ نسبت به تراز $4s$ پایدارتر شده و در سطحی پایین تر از تراز $4s$ قرار می گیرد.



شکل ۶-۶ ترتیب پایداری ترازهای انرژی $3d$ و $4s$ در عناصر دوره سوم و چهارم به بعد به تدریج، در طول دوره، بر میزان این پایداری افزوده شده و فاصله تراز $3d$ از تراز

4s بیشتر می‌شود. بر همین اساس است که اصولاً در عناصر دوره سوم، در حالت پایه الکترونها نمی‌توانند در تراز 3d وارد شوند (زیرا سطح آن نسبت به ترازهای 3p و یا 4s خیلی بالاتر است) و با اینکه در دوره چهارم، الکترونها متمایز کننده اتمهای پتاسیم و کلسیم در تراز 4s وارد می‌شوند و به‌هنگام یونیزاسیون نیز، ابتدا الکترونها همین تراز از اتم جدا می‌شود. ولی در عناصر واسطه این دوره، الکترون متمایز کننده اتم، در تراز 3d وارد می‌شود و چون این تراز پایین‌تر از تراز 4s قرار دارد، به‌هنگام یونیزاسیون، ابتدا الکترونها تراز 4s از اتم جدا می‌شود.

همان‌طور که در شکل ۶-۷، نشان داده شده است، نه تنها، چنین روندی در مورد ترازهای 3d و 4s، بلکه به‌طور کلی برای ترازهای انرژی $(n-1)d$ و ns و همچنین برای ترازهای $(n-2)f$ ، $(n-1)d$ و ns لایه ظرفیت در عناصر دوره‌های بالاتر وجود دارد. مثلاً، در مورد عناصر دوره پنجم، در دو عنصر اول دوره (Sr و Rb)، ترتیب پایداری ترازهای لایه ظرفیت، مطابق شکل ۶-۷، به صورت: $4d > 5p > 5s$ است ولی در اولین عنصر واسطه این دوره یعنی ایتیریم (Y)، این ترتیب به صورت:

$$4p > 4d \sim 5s$$

و در دومین عنصر واسطه همین دوره یعنی زیرکیم (Zr) به صورت: $5p > 5s > 4d$ درمی‌آید.

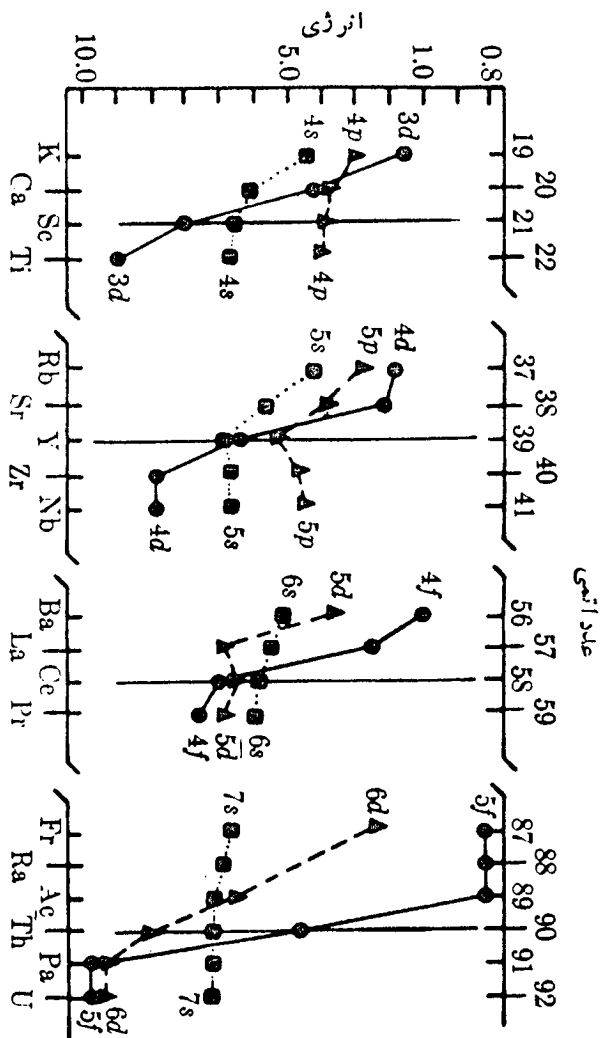
اما در دوره هفتم، به علت اینکه تراز $5f$ تراز $5f$ نسبتاً سطحی (دارای سطح انرژی نسبتاً بالا) است، تغییر ترتیب پایداری ترازهای لایه ظرفیت، نسبت به دوره ششم کمی تفاوت دارد. یعنی مطابق نمودارهای سمت راست در شکل ۶-۷، نه تنها در دو عنصر اصلی اول دوره (Ra و Fr) بلکه حتی در اولین و دومین عنصر واسطه این دوره (Ac و Th) نیز سطح انرژی تراز $5f$ از ترازهای $5d$ و $7s$ بالاتر قرار دارد، یعنی، داریم:

$$5f > 6d > 7s \text{ در عناصر فرانسیم، رادیم و آکتینیم،}$$

$$5f > 7s > 6d \text{ در عنصر توریم،}$$

$$7s > 6d > 4f \text{ از عنصر پروتاکتینیم (Pa) به بعد.}$$

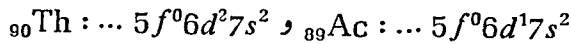
بر اساس این روندها، بسیاری از پرسشها در مورد آرایش الکترونی و انرژی یونیزاسیون عناصر واسطه سنگین، لانتانیدها و آکتینیدها، را می‌توان به آسانی پاسخ داد. مثلاً با توجه به اینکه سطح انرژی تراز $5d$ در لانتان خیلی پایین‌تر از تراز $4f$ است، الکترون متمایز کننده آن به جای تراز $4f$ در تراز $5d$ قرار می‌گیرد ($57\text{La} : \dots 4f^0 5d^1 6s^2$). ولی در عنصر بعد از آن (Ce)، به علت اینکه سطح انرژی تراز $4f$ پایین‌تر از تراز $5d$ قرار



شکل ۶-۷ مقایسه پایداری ترازهای لایه ظرفیت در عناصر واسطه، عناصر قلیایی، قلیایی خاکی در دوره ششم، در دو عنصر اول دوره (Ba و Cs)، ترتیب قرار گرفتن سطح انرژی ترازهای لایه ظرفیت، به صورت: $6s > 5d > 4f$ است. در صورتی که در اولین عنصر واسطه این دوره، یعنی لانتان (La)، این ترتیب به صورت $4f < 5d > 6s$ در می آید (در عناصر بندی سری لانتانیدها، به تدریج سطح انرژی تراز $4f$ پایین تر می رود).

دارد، نه تنها، الکترون متمایز کننده آن در تراز $5d$ وارد نمی‌شود، بلکه الکترونی که در اتم لانتان در تراز $5d$ قرار داشت، به تراز $4f$ منتقل می‌شود. در نتیجه آرایش الکترونی سریم به صورت: $58\text{Ce} \dots 4f^2 5d^0 6s^2$ درمی‌آید.

همچنین با توجه به اینکه در آکتینیم و توریم، سطح تراز $5f$ خیلی از سطح انرژی تراز $6d$ بالاتر است، الکترونها متمایز کننده اتم آنها، در تراز $6d$ وارد می‌شود. یعنی، داریم:



ولی در عنصر بعدی، یعنی پروتاکتینیم (Pa)، که سطح انرژی تراز $5f$ از تراز $6d$ پایین‌تر می‌آید، نه تنها الکترون متمایز کننده آن، در تراز $6d$ وارد نمی‌شود بلکه یکی از دو الکترونی که در اتم قبل از آن (یعنی توریم) در تراز $6d$ قرار گرفته بود، به تراز $5f$ منتقل می‌شود در نتیجه آرایش الکترونی لایه ظرفیت آن به صورت: $5f^2 6d^1 7s^2$ درمی‌آید. با توجه به این توضیحات، روشن می‌شود که مثلاً چرا آرایش الکترونی اتم توریم پس از سومین یونیزاسیون (یعنی در یون Th^{3+}) به $6d^1$ ولی آرایش الکترونی اتم پروتاکتینیم پس از سومین یونیزاسیون (یعنی در یون Pa^{3+}) به $5f^2$ ختم می‌شود. در صورتی که هر دو از عناصر سری آکتینیدها و دو عنصر متوالی این سری می‌باشند.

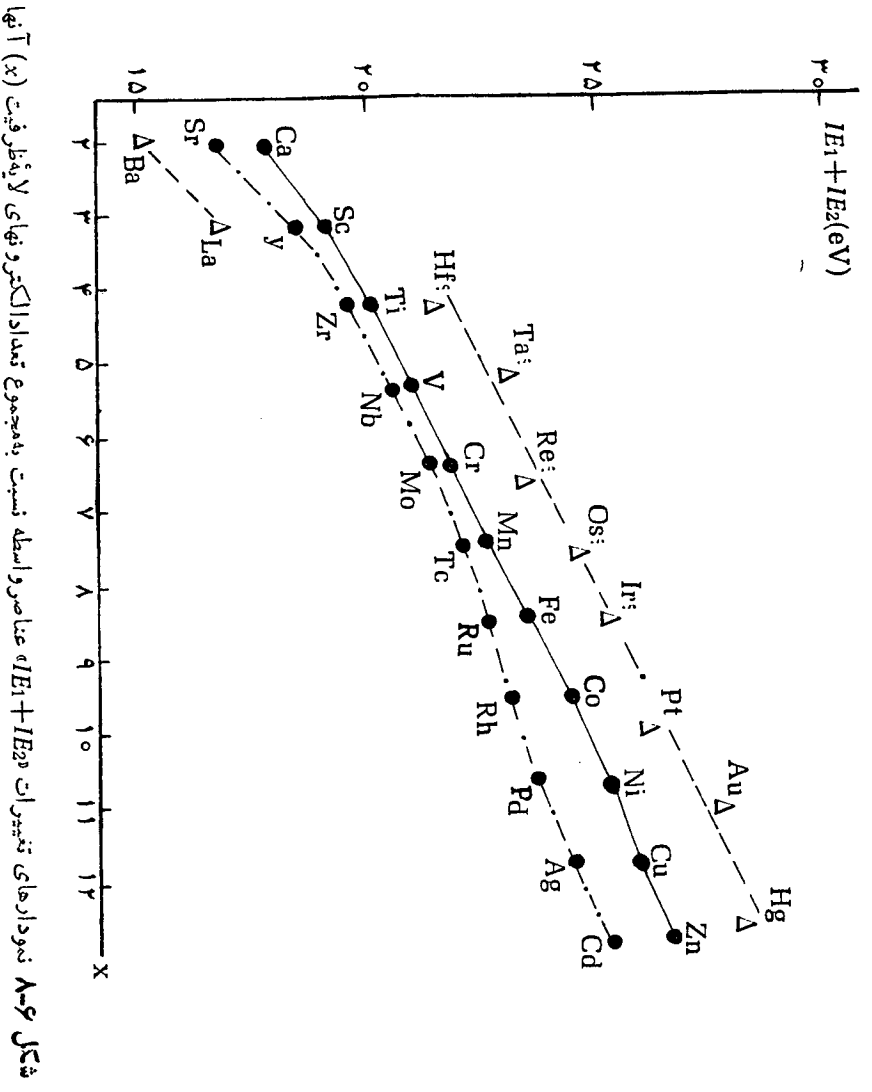
توجه:

مقایسه مجموع انرژی‌های اولین و دومین یونیزاسیون ($IE_1 + IE_2$) عناصر به‌ویژه در مورد عناصر واسطه، در توجیه برخی از خواص یونهای M^{2+} این عناصر و پایداری ترکیبات آنها اهمیت زیادی دارد. به لحاظ همین اهمیت است که در شکل ۶-۸ نمودار تغییرات مجموع مقادیر انرژی اولین و دومین انرژی یونیزاسیون عناصر واسطه نسبت به الکترونها لایه ظرفیت (x) آنها نشان داده شده است.

قابل توجه است که نمودارهای این شکل با فرض اینکه هر دو الکترون از تراز z لایه ظرفیت اتم جدا شده باشد، رسم شده است.

همان‌طور که از این نمودارها برمی‌آید، مجموع IE_1 و IE_2 در طول هر سری، به موازات افزایش بار مؤثر هسته، به‌طور نسبتاً منظم، افزایش می‌یابد. آنچه که ممکن است غیر منتظره به نظر آید، این است که در هر گروه، به‌جای اینکه مجموع IE_1 و IE_2 به ترتیب: «دوره ششم > دوره پنجم > دوره چهارم» تغییر کند، به ترتیب:

دوره پنجم > دوره چهارم > دوره ششم، تغییر می‌کند. علت را همان‌طور که در مورد انرژی اولین یونیزاسیون این عناصر (جدول ۶-۴) توضیح داده شد، می‌توان به پدیده



شکل ۶-۸ نمودارهای تغییرات $IE_1 + IE_2$ عناصر واسطه نسبت به مجموع تعداد الکترونهای Δ به نظر فیت (x) آنها

انقباض لانتانیدی نسبت داد که موجب کاهش شعاع عناصر دوره ششم و در نتیجه افزایش میزان انرژی جاذبه هسته بر الکترونها لایه ظرفیت می‌شود و افزایش به ظاهر غیرمنتظره مجموع انرژیهای اولین و دومین یونیزاسیون این عناصر هم گروه خود از دوره‌های چهارم و پنجم را به همراه دارد.

توضیح:

همان‌طور که اشاره شد، نمودارهای شکل ۶-۸، با فرض اینکه، هر دو الکترون از تراز s لایه ظرفیت اتم عناصر واسطه جدا شده باشند، رسم شده است. این فرض خود بر این اساس است که در تمام عناصر واسطه هر دوره، تراز s لایه ظرفیت اتم، دارای ۲ الکترون، یعنی آرایش الکترونی لایه ظرفیت آنها به صورت: $10ns^2(n-1)d^1$ باشد. در صورتی می‌دانیم که چنین نیست. زیرا در مورد عناصر واسطه هر دوره، موارد استثنایی وجود دارد. از این رو، مقادیر « $IE_1 + IE_2$ » که از طریق تجربی برای عناصر واسطه به دست می‌آید، در مورد برخی از آنها با مقادیر داده شده در شکل ۶-۸ مطابقت ندارد. برای توضیح بیشتر یادآور می‌شویم که مثلاً چون آرایش الکترونی عناصر گروه IIB (یعنی روی، کادمیم و جیوه) مشابه یکدیگر است و در همه آنها به تراز s^2 ختم می‌شود. از این رو، روند تغییرات « $IE_1 + IE_2$ » بر اساس شکل ۶-۸، برای آنها با مقادیر تجربی کاملاً مطابقت دارد که به ترتیب برابر ۲۷۳۵، ۲۷۳۹، ۲۵۸۹ و ۲۹۱۸ الکترون ولت است (یعنی $Cd > Zn > Hg$). همچنین در مورد عناصر گروه IVB (یعنی تیتان، زیرکیم و هافنیم) و یا عناصر گروه VB (یعنی وانادیم، نیوبیم و تانتال) که آرایش الکترونی آنها به تراز s^2 ختم می‌شود. یعنی هر دو الکترون از تراز s لایه ظرفیت اتم جدا می‌شود، روندی که برای تغییرات مقادیر « $IE_1 + IE_2$ » در شکل ۶-۸ نشان داده شده است، با مقادیر تجربی « $IE_1 + IE_2$ » برای آنها، مطابقت دارد.

ولی در مورد عناصر واسطه برخی از گروه‌ها، از جمله عناصر گروه نیکل که آرایش الکترونی لایه ظرفیت آنها شباهتی با یکدیگر ندارد، مثلاً در نیکل به صورت $3d^8 4s^2$ ، در پالادیم به صورت $4d^{10} 5s^0$ و در پلاتین به صورت $5d^9 6s^1$ است. در نتیجه، دو الکترونی که در مراحل اول و دوم یونیزاسیون از اتم آنها جدا می‌شوند، وضعیت‌های متفاوتی دارند. از این رو، مقادیر « $IE_1 + IE_2$ » و روندی که برای آنها در شکل ۶-۸ پیش‌بینی شده است، با مقادیر تجربی مطابقت ندارد. یعنی برای این سه عنصر، مجموع « $IE_1 + IE_2$ » به ترتیب برابر ۲۵۷۸، ۲۷۷۵ و ۲۷۶۶ الکترون ولت است که با ترتیب: $Pd \approx Pt > Ni$ مطابقت داشته و با روندی که در شکل ۶-۸ برای آنها پیش‌بینی شده است (یعنی $Pt > Ni > Pd$).

تفاوت دارد. با توجه به اینکه، در پالادیم، هردو الکترون از تراز d ، در پلاتین، يك الکترون از تراز s و الکترون دیگر از تراز d ولی در نیکل، هردو الکترون از تراز s لایه ظرفیت جدا می شود، علت چنین روندی که با تجربه مطابقت دارد، کاملاً روشن است.

قابل توجه است که بر اساس مقادیر تجربی « $IE_1 + IE_2$ » عناصر واسطه، می توان به- خواص ویژه یون M^{2+} آنها ویا ترکیبات مربوط، پی برد. مثلاً در گروه نیکل، خواص Pd^{2+} به خواص Pt^{2+} نزدیک تر است تا به خواص Ni^{2+} . دلیل آن است که مقادیر « $IE_1 + IE_2$ » برای پالادیم و پلاتین (همان طور که قبلاً اشاره شد). به یکدیگر نزدیکند و با مقدار « $IE_1 + IE_2$ » برای نیکل، تفاوت قابل توجهی دارند. از این رو، بین خواص شیمیایی نیکل و پلاتین، تفاوت های چشمگیری وجود دارد، مثلاً $NiCl_2$ کاملاً پایدار ولی $PtCl_2$ ناپایدار و کاهنده است و یا $NiCl_4^{2-}$ (که دارای شکل هندسی چهار وجهی است) ترکیبی نسبتاً ناپایدار است. در صورتی که $PtCl_4^{2-}$ (که شکل هندسی مربعی دارد) ترکیبی کاملاً پایدار است. همچنین تبدیل Ni^{2+} به Ni^{4+} بسیار مشکل است و به صرف ۱۱۷ الکترون ولت انرژی نیاز دارد، از این رو، Ni^{4+} بسیار ناپایدار است. ولی تبدیل Pt^{2+} به Pt^{4+} نسبتاً آسانتر است و با صرف ۹۷٫۱ الکترون ولت انرژی انجام می گیرد. از این رو، ترکیبات بسیار پایداری از Pt^{4+} مانند ترکیب کمپلکس K_2PtCl_6 به نام پتاسیم هگزاکلوپلاتینات (IV) وجود دارد. در صورتی که برای نیکل ترکیب مشابهی شناخته نشده است.

ط) یونیزاسیون رادیکالها و مولکولها

همانند اتمها، مولکولها نیز بر اثر جذب مقدار کافی انرژی، به ویژه در برخورد به- ذراتی که انرژی زیاد دارند (نظیر پرتوهای کاتدی و...)، الکترون از دست داده به یون مثبت تبدیل می شوند. مقدار انرژی لازم برای یونیزاسیون مولکولها را با همان روشهایی که برای اندازه گیری انرژی یونیزاسیون اتمها، به کار می رود می توان معین کرد. در جدول ۵-۶، انرژی اولین یونیزاسیون برخی از رادیکالها و مولکولها، گردآوری شده است.

از داده های جدول ۵-۶ چنین برمی آید که انرژی یونیزاسیون مولکولها در مقایسه با انرژی یونیزاسیون بسیاری از اتمها، به طور قابل توجهی بیشتر است که می توان آن را به پایداری بیشتر آرایش الکترونی این مولکولها نسبت به اتمهای تشکیل دهنده آنها دانست.

جدول ۵-۶ انرژی یونیزاسیون برخی از رادیکالها و مولکولها

انرژی یونیزاسیون (eV)	رادیکال یا مولکول
8.4	C ₂ H ₅
9.27	NO
9.78	NO ₂
9.84	CH ₃
11.4	NH ₂
12.06	O ₂
13.17	OH
14.01	CO
14.5	CN
15.58	N ₂
15.7	F ₂

(ی) ارتباط الکترونی و یونیزاسیون اتم

به طور کلی، هرچه انرژی یونیزاسیون اتم بیشتر باشد، تمایل آن به از دست دادن الکترون کمتر بوده و انتظار می رود که توانایی آن در جذب الکترون و به عبارت دیگر، الکترونیخواهی آن بیشتر باشد (هرچند که این پیشگویی در برخی موارد، درست نیست). مثلاً انرژی یونیزاسیون فلورئور از اکسیژن و یا انرژی یونیزاسیون کلر از برم بیشتر است. الکترونیخواهی فلورئور نیز از اکسیژن و الکترونیخواهی کلر نیز از برم بیشتر است. ولی غالباً تغییرات الکترونیخواهی، روندی هماهنگ با روند تغییرات یونیزاسیون ندارد. زیرا یک عامل معین، مثلاً کوچکی اتم، بر الکترونیخواهی و یونیزاسیون اتم، تأثیر یکسانی ندارد. زیرا، الکترونیخواهی همواره با تشکیل یون منفی و در نتیجه افزایش میزان نیروی دافعه الکتروستاتیکی بین الکترونها در یون حاصل، همراه است. از این رو، با کوچکتر شدن حجم اتم میزان این دافعه افزایش می یابد و در نقش عاملی مؤثر در کاهش الکترونیخواهی عمل

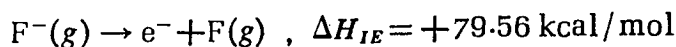
می‌کند. در صورتی که یونیزاسیون با تشکیل یون مثبت و در نتیجه کاهش تعداد الکترونها و کاهش میزان نیروی دافعه الکتروستاتیکی بین آنها در یون حاصل همراه است. از این رو، کوچک بودن اتم، عاملی مؤثر برای کاهش میزان انرژی یونیزاسیون آن نبوده، بلکه به دلیل افزایش دادن مقدار نیروی جاذبه هسته بر الکترونها لایه خارجی اتم، موجب زیادتیر شدن مقدار انرژی یونیزاسیون اتم می‌شود. بر همین اساس است که به عنوان مثال، در هر گروه از عناصر جدول تناوبی، به‌طور کلی، الکترونیخواهی عنصر دوره دوم از الکترونیخواهی عنصر دوره سوم کمتر است. در صورتی که انرژی یونیزاسیون آنها از انرژی یونیزاسیون عناصر دوره سوم، بیشتر است. به عنوان نمونه و برای مقایسه تأثیر حجم و آرایش الکترونی اتم بر یونیزاسیون و الکترونیخواهی آن، نمودار تغییرات انرژیهای اولین یونیزاسیون و اولین الکترونیخواهی عناصر دوره سوم، نسبت به عدد اتمی آنها، در شکل ۶-۹ نشان داده شده است.

یادآوری

علامت انرژی الکترونیخواهی در نمودار شکل ۶-۹، عکس علامت ΔH الکترونیخواهی در نظر گرفته شده است.

توضیح:

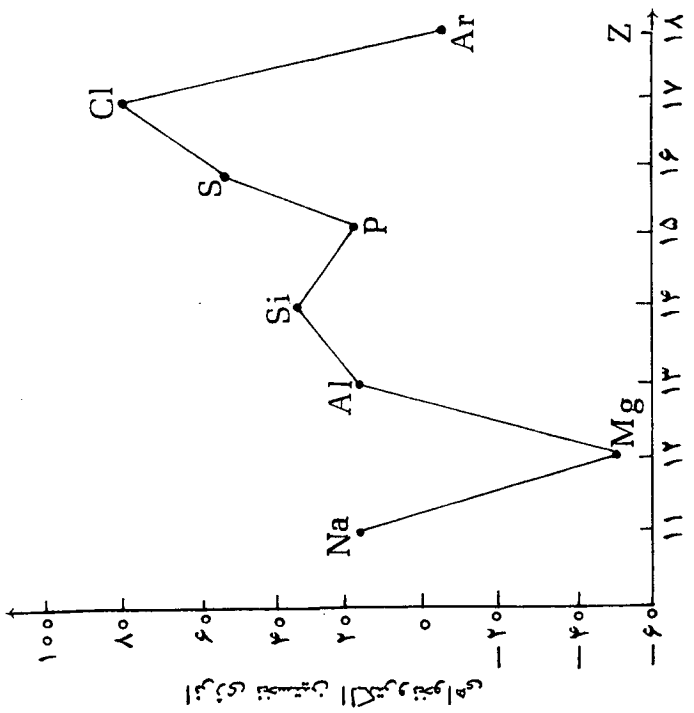
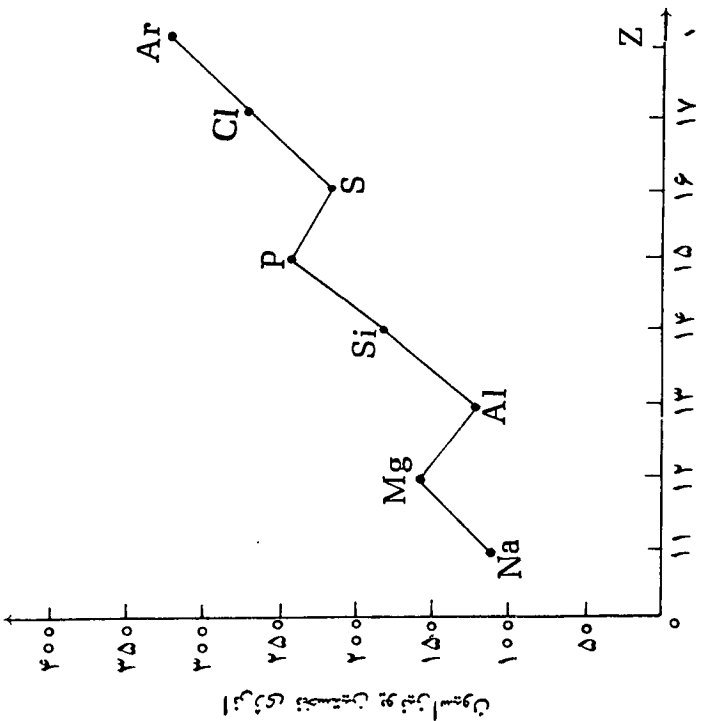
اصولاً در مورد هر عنصر، ΔH الکترونیخواهی اتم خنثی (X) با ΔH یونیزاسیون آن یون حاصل از آن (X^-)، از لحاظ قدر مطلق برابر است. مثلاً در مورد فلورور، داریم:



به طوری که جمع جبری مقادیر ΔH های این دو نیم واکنش (E) برابر صفر است:

$$E = \Delta H_{EA} + \Delta H_{IE} \quad (۷-۶)$$

ولی، هر گاه اتم دارای بار الکتریکی مثبت شود، الکترونیخواهی آن افزایش یافته ΔH_{EA} عدد کوچکتری می‌شود) و بر مقدار انرژی یونیزاسیون آن افزوده می‌شود. به طوری که همواره مقدار E به سمت اعداد مثبت و بزرگتری میل می‌کند. برعکس، وقتی که اتم دارای بار منفی می‌شود، الکترونیخواهی آن کاهش یافته ΔH_{EA} عدد بزرگتری می‌شود) و از مقدار انرژی لازم برای یونیزاسیون آن نیز کاسته می‌شود. ولی در این حالت، تغییرات



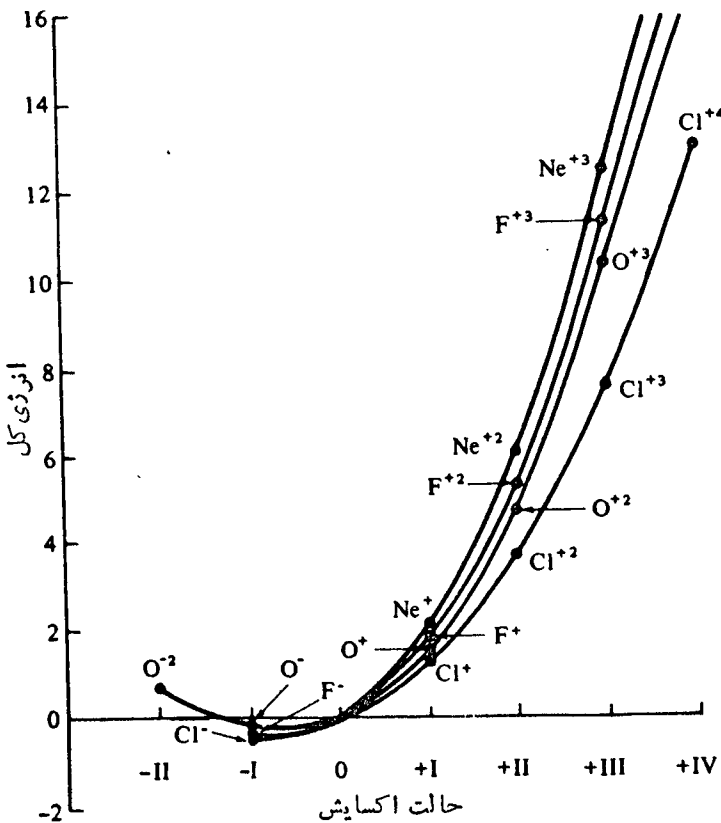
شکل ۹-۶ نمودار تغییرات انرژی‌های نخستین یونیزاسیون و انرژی‌های عناصر دوره سوم (بر حسب کیلوکالری بر مول) نسبت به عدد اتمی

ΔH های یونیزاسیون و الکترونیخواهی به صورتی خواهد بود که مطابق شکل ۶-۹، مقدار E ابتدا به سمت اعداد منفی و کوچکتر میل کرده، پس از رسیدن به یک مقدار حداقل، در جهت رسیدن به عددی بزرگتر مثبت، افزایش می یابد.

بررسیها نشان داده است که رابطه مقدار E با عدد اکسایش یا بارالکتریکی اتم (q) معادله ای درجه دوم، به صورت :

$$E = \beta q^2 + \alpha q \quad (۶-۸)$$

و نمودار تغییرات آن نسبت به q ، به شکل یک سهمی است، روند این نمودار، برای نمونه، در مورد فلورین، کلر، اکسیژن و نئون در شکل ۶-۱۰ نشان داده شده است. براساس این نمودارها، می توان دریافت که هرچه انرژی یونیزاسیون اتم بیشتر باشد، شیب منحنی مربوط به تغییرات E ، در مورد آن بیشتر است.



شکل ۶-۱۰ نمودار تغییرات E نسبت به عدد اکسایش کلر، اکسیژن، فلورین و نئون

مثلاً چون انرژی یونیزاسیون نئون بیشتر و انرژی یونیزاسیون کلر کمتر است، شیب منحنی، در مورد نئون بیشتر و در مورد کلر کمتر است. این بدان معنی است که با افزایش مقدار بار الکتریکی (یا عدد اکسایش) اتم، انرژی یونیزاسیون آن با شدت بیشتری نسبت به انرژی الکترونیخواهی آن تغییر کرده، در نتیجه مقدار E نیز با شدت بیشتری افزایش می‌یابد. در صورتی که با کاهش مقدار بار الکتریکی اتم، تغییرات مقدار E ، نسبتاً کمتر است (شاخه سمت چپ در نمودارهای شکل ۶-۱۵)

ك) ارتباط انرژی یونیزاسیون با نوع پیوند بین اتمی

هرچه انرژی یونیزاسیون اتم فلز کمتر باشد، امکان تبدیل آن به کاتیون (ضمن شرکت در واکنشهای شیمیایی) و تشکیل ترکیبات یونی بیشتر است. البته، هرچه شعاع کاتیون حاصل بزرگتر و بار الکتریکی آن کمتر و شعاع آنیونی که با آن ترکیب می‌شود کوچکتر و بار الکتریکی آن کمتر باشد، این پیشگویی، از درستی بیشتری برخوردار خواهد بود. بر همین اساس است که فلزات قلیایی، بهتر و بیشتر از فلزات دیگر (در واکنش با هالوژنها و اکسیژن) ترکیبات یونی (و یا با خصلت کووالانسی کم) به وجود می‌آورند.

ل) ارتباط انرژی یونیزاسیون با الکترونگاتیوی اتم

به طور کلی، هرچه انرژی یونیزاسیون اتمی بیشتر باشد، الکترونگاتیوی آن نیز بیشتر خواهد بود و بر همین اساس بود که مولیکن^۱، روشی برای محاسبه الکترونگاتیوی ارائه داد (به بخش ۱-۳ رجوع شود)

۳-۶ الکترونگاتیوی عناصر

الف) تعریف

اولین بار پاولینگ^۲ در سال ۱۹۳۲، مفهوم الکترونگاتیوی عناصر را در شیمی وارد و آن را چنین توصیف کرد:

«الکترونگاتیوی هر عنصر عبارت از میزان تمایل اتم آن به جذب الکترونها ییونندی به سمت خود، در یک مولکول است».

قابل توجه است که الکترونگاتیوی را معمولاً با علامت X نشان می‌دهند (X یکی

۱) Mulliken

۲) Pauling

ازحروف القباى يونانى است كه كاي «*Khi*» تلفظ مى‌شود).

(ب) محاسبه الكترونگاتیوی عناصر به روش پاولینگ

با اندازه‌گیری انرژی پیوند کوالانسی بین اتمها، به روش ترمودینامیکی و بررسی نتایج تجربی حاصل، معلوم شده بود که مقدار تجربی انرژی پیوند کوالانسی بین دو اتم A و B « $E_{(A-B)}$ » همواره از مقدار میانگین (حسابی یا هندسی) انرژیهای پیوند بین دو اتم A، « $E_{(A-A)}$ » و دو اتم B، « $E_{(B-B)}$ » بیشتر است. یعنی می‌توان نوشت:

$$E_{(A-B)} > 1/2 [E_{(A-A)} + E_{(B-B)}] \quad (9-6)$$

و یا:

$$E_{(A-B)} > [E_{(A-A)} \cdot E_{(B-B)}]^{1/2} \quad (10-6)$$

پاولینگ این تفاوت انرژی یعنی $\Delta E_{(A-B)}$ را به تفاوت بین الكترونگاتیوی دو اتم A و B، یعنی ΔX_{AB} نسبت داده بود. زیرا، وی دریافته بود که هر چه تفاوت بین الكترونگاتیوی دو عنصر بیشتر باشد، میزان جابجایی الكترونهاى پیوندی به سمت اتم الكترونگاتیوتر بیشتر بوده، مقدار بارهای الكتریکی جزئی (δ^\pm) که بروی دو اتم ظاهر می‌شود، افزایش می‌یابد. در نتیجه بین دو اتم علاوه بر پیوند کوالانسی، نیروی جاذبه الكتروستاتیکی (خصیات یونی) نیز به وجود می‌آید که موجب محکم‌تر شدن پیوند دو اتم و زیادتر شدن انرژی پیوند بین آنها خواهد شد.

وی با بررسیهای دقیقی که انجام داد، معلوم داشت که ریشه دوم $\Delta E_{(A-B)}$ با تفاوت بین الكترونگاتیوی دو اتم A و B تناسب مستقیم دارد. یعنی:

$$\Delta X_{(AB)} \propto \Delta E_{(A-B)}^{1/2}$$

و یا:

$$\Delta X_{(AB)} = K \cdot \Delta E_{(A-B)}^{1/2} \quad (11-6)$$

چنانچه مقادیر انرژیهای پیوندی بر حسب کیلوکالری بر مول بیان شده و $\Delta E_{(A-B)}$ میانگین حسابی انرژی پیوندهای A-A و B-B باشد، مقدار ثابت K برابر ۲۰۸۰۸۰۰ و اگر $\Delta E_{(A-B)}$ میانگین هندسی این انرژیها باشد، مقدار ثابت K برابر ۱۸۲۰۸۰۰ است. هر گاه، مقادیر انرژیهای پیوندی بر حسب الكترون ولت بیان شود (هر الكترون ولت برابر ۲۳۰۶ کیلوکالری بر مول است) مقدار ثابت K برابر واحد است.

قابل توجه است که در این روش می توان تفاوت بین الکترون گاتیوی دواتم را حساب کرد و محاسبه الکترون گاتیوی هیچ يك از دواتم، امکان پذیر نیست. از این رو، پاولینگ برای تعیین الکترون گاتیوی اتمها، دریافته بود که باید یکی از عناصر را به عنوان مبنا و الکترون گاتیوی آن را به طور قراردادی برابر مقدار معینی در نظر بگیرد.

بدین منظور وی هیدروژن را به عنوان مبنا و الکترون گاتیوی آن را به طور دلخواه برابر ۲٫۲ گرفت و با استفاده از مقادیر انرژیهای پیوندی و رابطه ۶-۱۳ مقدار الکترون گاتیوی اتمهایی را که با هیدروژن پیوند کووالانسی تشکیل می دهند، حساب کرده و با استفاده از مقادیر به دست آمده توانست الکترون گاتیوی بسیاری از اتمهای دیگر را نیز به دست آورد. این مقادیر با بسیاری از نتایج تجربی سازگاری داشت و بر اساس آن بسیاری از پدیده ها قابل توجیه بود. از این رو، مورد پذیرش همگان قرار گرفت. حتی با اینکه بعدها چندین روش برای تعیین الکترون گاتیوی عناصر ارائه شده بود، مقیاس پاولینگ برای الکترون گاتیوی، به عنوان يك مقیاس پایه برای الکترون گاتیوی تلقی و مقادیر به دست آمده از روشهای دیگر با این مقیاس پایه، مقایسه و معمولاً به آن تبدیل می شوند. برای آشنایی بیشتر با چگونگی محاسبه الکترون گاتیوی عناصر به روش پاولینگ به حل تمرین می پردازیم:

تمرین ۶-۷

اگر انرژی پیوندهای I-I، H-H و H-I به ترتیب برابر ۳۶، ۱۰۴ و ۷۲ کیلو-کالری بر مول در نظر گرفته شود، الکترون گاتیوی بد را به روش پاولینگ حساب کنید.

حل:

$$\Delta E_{(HI)} = E_{(H-I)} - \frac{E_{(H-H)} + E_{(I-I)}}{2} = 72 - \frac{104 + 36}{2}$$

$$= 72 - 70 = 2 \text{ kcal/mol}$$

با استفاده از رابطه ۶-۱۱ می توان نوشت:

$$\Delta X_{(HI)} = 0.208 \sqrt{\Delta E_{(H-I)}} = 0.208 \sqrt{2} = 0.294$$

چون داریم:

$$\Delta X_{(HI)} = X_I - X_H$$

پس می‌توان نوشت:

$$0.30 = X_I - 2.2$$

و یا:

$$X_I = 2.5$$

از آنجایی که مفهوم الکترون‌گاتیوی اتم، مفهومی نسبی است و آن را به‌طور دقیق نمی‌توان توصیف و مشخص کرد، از این رو، در منابع مختلف، در زمینه الکترون‌گاتیوی، با برداشتهای متفاوتی از این مفهوم و نیز روشهای گوناگون برای تعیین مقدار و مقیاسهای مختلفی برای آن، برخورد می‌کنیم. البته نتایج حاصل از این روشهای متفاوت، با یکدیگر سازگاری داشته و همه باید با به‌کار بردن ضرایب معینسی به‌سادگی قابل تبدیل به مقیاس پاولینگ باشند و با آن هماهنگی داشته باشند.

یادآوری می‌شود که از سال ۱۹۳۲ که پاولینگ مفهوم الکترون‌گاتیوی عناصر را متداول کرد، مدت‌ها بحث و بررسی در مورد آن ادامه داشت. مهمترین بحثها در زمینه اهمیت، مفهوم واقعی، مقدار و واحد، اندازه‌گیری یا محاسبه و موارد کاربرد الکترون‌گاتیوی صورت گرفته است. امروزه نیز پرسشهای مهمی در مورد الکترون‌گاتیوی عناصر مطرح است که به نمونه‌های مهم آنها در زیر اشاره شده و سعی می‌شود که به آنها پاسخ داده شود.

— آیا می‌توان به یک زیربنای نظری برای مقیاس الکترون‌گاتیوی دست یافت؟

— آیا بهتر نیست به جای اینکه الکترون‌گاتیوی را خاصیتی برای اتم بدانیم، آن را

خاصیتی مربوط به اوربیتالهای اتم و یا حتی مربوط به پیوند بین اتمها در نظر بگیریم؟

— آیا می‌توان الکترون‌گاتیوی انبوهی از اتمها (مثلاً گروهها و یا رادیکالها) را

معین کرد؟

— آیا الکترون‌گاتیوی خاصیتی ثابت و تغییرناپذیر برای اتم است و یا اینکه ازوماً

باید تابعی از اعداد اکسایش (یا بار جزئی اتمها)، هیبریداسیون اوربیتالهای اتم و یا عدد کوئوردیناسیون آن (در نقش اتم مرکزی) در ترکیب مورد نظر باشد؟

— الکترون‌گاتیوی میزانی از کدام خاصیت فیزیکی اتم است و آن را بر حسب کدام

واحد باید بیان کرد؟

— آیا الکترون‌گاتیوی دو اتم پس از تشکیل پیوند بین آنها با هم برابر می‌شود؟

— روند تغییرات الکترون‌گاتیوی عناصر در دوره‌ها و گروههای جدول تناوبی چگونه

است؟

مقادیر الکترونگاتیوی عناصر چه کار بردهایی دارد؟

(ج) روشهای دیگر محاسبه الکترونگاتیوی:

دوش مولیکن

اولین و شاید بهترین توصیف نظری الکترونگاتیوی عناصر، دو سال پس از تعریفی که پاولینگ برای الکترونگاتیوی بیان داشته بود (یعنی در سال ۱۹۳۴) توسط مولیکن ارائه شد. بر اساس نظر مولیکن، الکترونگاتیوی هر عنصر، برابر میانگین حسابی انرژی اولین یونیزاسیون (E_I) و انرژی اولین الکترونخواهی (E_{EA}) آن بر حسب الکترونولت است. یعنی داریم:

$$\chi_M = \frac{1}{2}(E_{EA} + E_I) \quad (12-6)$$

χ_M الکترونگاتیوی مولیکن نامیده می شود. مقدار E_{EA} برای عناصری که نیم واکنش الکترونخواهی آنها گرمازا است، در این رابطه، مثبت در نظر گرفته می شود. برای تبدیل الکترونگاتیوی مولیکن به مقیاس پاولینگ می توان از رابطه زیر استفاده کرد:

$$\chi_p = 0.34 \chi_M - 0.20 \quad (13-6)$$

قابل توجه است که در برخی از منابع، این رابطه به صورت های زیر نیز آمده است:

$$\chi_p = 0.336 (\chi_M - 0.615)$$

$$\chi_p = 0.168 (E_{EA} + E_I - 1.23)$$

برای آشنا شدن با چگونگی محاسبه الکترونگاتیوی عناصر به روش مولیکن و تبدیل آن به مقیاس پاولینگ و مقایسه نتایج به دست آمده از دو روش، به حل يك تمرین می پردازیم:

تمرین ۸-۶

اگر انرژیهای اولین یونیزاسیون و الکترونخواهی اتم هیدروژن به ترتیب برابر ۳۱۳۳۳ و ۱۷۲۳ کیلوکالری بر مول در نظر گرفته شود، الکترونگاتیوی اتم هیدروژن را به روش مولیکن حساب کرده و آن را به مقیاس پاولینگ تبدیل کنید.

۲۹۴ خواص بنیادی اتم $1\text{eV} = 23.05 \text{ kcal}$

حل:

با توجه به اینکه هر الکترون ولت برابر 2306 kcal کیلوکالری برمول است، می توان

نوشت:

$$E_I = 31373 \div 2306 = 1359 \quad (\text{الکترون ولت})$$

$$E_{EA} = 1773 \div 2306 = 0754 \quad (\text{الکترون ولت})$$

با استفاده از رابطه $6-12$ می توان نوشت:

$$X_M = \frac{1}{4}(1359 + 075)$$

$$= 217 \quad (\text{الکترون ولت})$$

برای تبدیل آن به مقیاس پاولینگ، مطابق رابطه $6-13$ ، می توان نوشت:

$$X_p = 0344 \times 217 - 020 = 21$$

روش آلرد - دوکو

آلرد و دوکو در سال ۱۹۵۸ بر اساس بررسیهای تجربی، الکترونگاتیوی را خاصیتی در ارتباط با نیروی جاذبه هسته اتم بر الکترونها لایه ظرفیت آن توصیف کرده و رابطه زیر را برای محاسبه الکترونگاتیوی پیشنهاد کردند:

$$X_{(A.R.)} = \frac{Z^* e^2}{r^2} \quad (6-14)$$

Z^* بار مؤثر هسته، e برابر $10^{-10} \times 4.8$ واحد الکتروستاتیکی و r شعاع کووالانسی اتم بر حسب سانتیمتر است. قابل توجه است که مقادیر الکترونگاتیوی به دست آمده با این روش، دقیقتر از روشهای پیشین بوده و با خواص دیگر اتم سازگاری بیشتری دارد. به علاوه، بر اساس رابطه $6-14$ ، ارتباط بین شعاع اتم با الکترونگاتیوی و بار مؤثر هسته آن و چگونگی این ارتباط روشن شده، و با استفاده از آن بهتر و ساده تر از روشهای پاولینگ و مولینک، می توان روندهای تغییرات الکترونگاتیوی عناصر را در دوره ها و گروه های جدول تناوبی توجیه کرد.

برای تبدیل و تطبیق الکترونگاتیوی آلرد - دوکو، به مقیاس پاولینگ، می توان از

۱) Allred-Rochow

رابطه زیر، استفاده کرد:

$$X_p = 0.359 \frac{Z^*}{r^2} + 0.744 \quad (۱۵-۶)$$

در این رابطه، r شعاع کووالانسی اتم بر حسب آنگستروم است.

تمرین ۹-۶

بار مؤثر هسته را برای الکترون لایه ظرفیت اتم اکسیژن، به روش اسلیتر حساب کرده، با استفاده از آن مقدار الکترونگاتیوی اکسیژن را به روش آلرد-روکو به دست آورید و آن را به مقیاس پاولینگ تبدیل کنید (شعاع کووالانسی اتم اکسیژن برابر ۰۷۴ بره آنگستروم است).

حل:

با توجه به محاسبه بار مؤثر هسته (به بخش ۴-۳ رجوع شود)، می توان نوشت:

$$0 = 1s^2 2s^2 2p^4$$

$$\sigma = 5 \times 0.35 + 2 \times 0.85 = 3.45$$

$$Z^* = 8 - 3.45 = 4.55$$

حال اگر مقادیر پارامترها را در رابطه ۶-۱۴، قرار دهیم، مقدار الکترونگاتیوی اکسیژن بر مقیاس آلرد-روکو به دست می آید:

$$X_{(A.R.O)} = \frac{4.55 (4.78 \times 10^{-10} \text{esu})^2}{(0.74 \times 10^{-8} \text{cm})^2} = 0.019 \text{ (esu)}^2 / \text{cm}^2$$

با استفاده از رابطه ۶-۱۵، می توان مقدار الکترونگاتیوی اکسیژن را به روش آلرد-روکو، بر مقیاس پاولینگ به دست آورد:

$$X_p = 0.359 \times \frac{4.55}{(0.74)^2} + 0.744 = 3.7$$

در مورد اینکه مقدار به دست آمده با مقدار متداول آن (۳.۵) کمی تفاوت دارد، باید توجه داشت که بار مؤثر هسته به روش اسلیتر که روشی تقریبی است، حساب شده است. و اندازه شعاع کووالانسی داده شده نیز ممکن است، دقیق نباشد.

تمرین ۶-۱۰

اگر الکترون گاتیوی اتم برم برابر ۲۲۸ و بار موثر هسته آن برای الکترون آخرین تراز لایه ظرفیت، برابر ۹۰ در نظر گرفته شود، شعاع کووالانسی برم را حساب کنید:

حل:

با استفاده از رابطه ۶-۱۵، داریم:

$$X = 0.359 \frac{Z^*}{r^2} + 0.744$$

$$228 = 0.359 \frac{9}{r^2} + 0.744$$

$$r^2 = \frac{9 \times 0.359}{228 - 0.744} = 1.3 \text{ \AA} \Rightarrow r = 1.14 \text{ \AA}$$

(مقدار تجربی شعاع کووالانسی برم برابر ۱.۱۴ آنگستروم است).
در جدول ۶-۱۰ الکترون گاتیوی عناصر، که به روشهای پاولینگ، مولیکن و آلر-دروکو، به دست آمده گردآوری شده است.

یادآوری می شود که گوردی^۱ در سال ۱۹۴۶، الکترون گاتیوی را به منزله نسبت بار موثر هسته به شعاع کووالانسی آن بر اساس رابطه زیر، توصیف کرده بود.

$$X_c = \frac{eZ^*}{r} \quad (6-16)$$

ایستکودسکی^۲ و مارگراو^۳ الکترون گاتیوی اتم را برابر با تغییرات انرژی نسبت به بار جزئی اتم، وقتی مقدار این بار به سمت صفر میل کند، توصیف کردند و در سال ۱۹۶۱ رابطه زیر را برای آن پیشنهاد کردند:

$$X = - \frac{dE}{d\delta \rightarrow 0} \quad (6-17)$$

که در آن X الکترون گاتیوی اتم، dE تغییرات انرژی و $d\delta$ تغییرات بار الکتریکی اتم است. ساژدرسن^۴ نیز در سال ۱۹۶۷، الکترون گاتیوی اتم را به عنوان نسبت بار به شعاع

۱) Gordy

۲) Iczkowski

۳) Margrave

۴) Sanderson

جدول ۶-۶ الکترونکاتیوی عناصر (اعداد ردیفهای اول، دوم و سوم در زیر علامت اختصاری هر عنصر، الکترونکاتیوی آن را که به ترتیب با روشهای آلردروکو، پاولینگ و مولیکن به دست آمده اند، نشان می دهند).

H																	He
2.20																	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
0.97	1.47											2.01	2.50	3.07	3.50	4.10	
0.98	1.57											2.04	2.55	3.04	3.44	3.98	
0.94	1.46											2.01	2.63	2.33	3.17	3.91	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
1.01	1.23											1.47	1.74	2.06	2.44	2.83	
0.93	1.31											1.61	1.90	2.19	2.58	3.16	
0.93	1.32											1.81	2.44	1.81	2.41	3.00	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0.91	1.04	1.20	1.32	1.45	1.56	1.60	1.64	1.70	1.75	1.75	1.66	1.22	2.02	2.26	2.48	2.74	
0.82	1.00	1.36	1.54	1.63	1.66	1.55	1.83	1.88	1.91	1.90	1.65	1.81	2.01	2.18	2.55	2.96	
0.80											1.36	1.49	1.95	1.75	2.23	2.76	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	To	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0.89	0.99	1.11	1.22	1.23	1.30	1.36	1.42	1.45	1.35	1.42	1.46	1.49	1.72	1.82	2.01	2.21	
0.82	0.95	1.22	1.33	2.16		2.28		2.20	1.93	1.69	1.78	1.96	2.05	2.66			
										1.36	1.4	1.80	1.65	2.10	2.56		
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
0.26	0.97		1.23	1.33	1.40	1.46	1.52	1.55	1.44	1.42	1.44	1.44	1.55	1.67	1.76	1.96	
0.79	0.89		2.36		2.20		2.28	2.54	2.00	2.04	2.33	2.02					
Fr	Ra																
0.86	0.97																
*La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Ln																	
1.08 1.06 1.07 1.07 1.07 1.07 1.01 1.11 1.10 1.10 1.10 1.10 1.11 1.11 1.06 1.14																	
1.10 1.12 1.13 1.14 1.17 1.20 1.22 1.23 1.24 1.25 1.27																	
*Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md																	
1.00 1.11 1.14 1.22 1.22 1.22																	
→~1.2 (حالی)→																	
1.38 1.36 1.28																	

(و یا در حقیقت دانشیه الکترونی نسبی) توصیف کرد و روش دیگری برای محاسبه الکترو-نگاتیوی اتم ارائه داد که چندان مورد استفاده قرار نگرفت. ولی وی این روش را با موفقیت در چند مورد به ویژه در مورد عناصر ترانس اورانیم به کار برد و برای اولین بار توانست ویژگیهای مربوط به الکترونگاتیوی این عناصر را توجیه کند.

د) تغییرات الکترونگاتیوی

با توجه به اینکه مقدار انرژی هر پیوند، مقدار انرژی یونیزاسیون، مقدار انرژی الکترو-نخواهی، بار موثر هسته و شعاع کووالانسی اتم مقدار ثابتی است، چنین به نظر می آید که الکترونگاتیوی هر اتم، خاصیتی تغییرناپذیر و مقدار آن همواره ثابت است. ولی این تصویری بیش نیست. زیرا بررسیها نشان داده است که الکترونگاتیوی اتم خصلتی تغییرپذیر است و چگونگی و میزان این تغییر به وضعیت اوربیتالهای اتم، یعنی به نوع هیبریداسیون اوربیتالهای آن و نیز به تعداد و نوع اتمها یا گروههای اتمی که در ترکیبات با آن پیوند دارند (یعنی در حقیقت به مقدار بار الکتریکی جزئی آن در ترکیب مورد نظر) بستگی دارد. با توجه به اهمیت این موضوع، به بررسی آن می پردازیم.

I) تأثیر هیبریداسیون اوربیتالها در مقدار الکترونگاتیوی اتم

اصولاً هیبرید شدن اوربیتالهای یک اتم ضمن ترکیب شدن آن با اتمهای دیگر، موجب افزایش مقدار الکترونگاتیوی آن می شود. زیرا، اوربیتال s لایه ظرفیت آن اتم در تشکیل اوربیتالهای هیبریدی همراه با اوربیتالهای p و d شرکت می کند. چون سطح انرژی تراز s لایه ظرفیت از سطح انرژی ترازهای p و d (در عناصر صلی) پایین تر است، اوربیتالهای هیبریدی حاصل، نسبت به اوربیتالهای اتمی خالص p و d ، تحت تأثیر نیروی جاذبه بیشتری از طرف هسته اتم قرار می گیرد. در نتیجه، اتم به جذب الکترونها پیوندی تمایل بیشتری پیدا می کند. به بیانی دیگر، الکترونگاتیوی آن بیشتر می شود. بر این اساس، می توان پیش بینی کرد که هر چه سهم اوربیتال s در تشکیل اوربیتالهای هیبریدی بیشتر باشد (به بیانی دیگر، هر چه اوربیتالهای هیبریدی دارای خصلت s بیشتری باشند)، الکترونگاتیوی اتم در پیوندی که با چنین اوربیتال هیبریدی تشکیل می شود، بیشتر خواهد بود.

دانشمندی چون بنت^۱، مولیکن، یافه^۲ و هینس^۳ چگونگی و میزان تأثیر هیبرید شدن

۱) Bent ۲) Jaffe' ۳) Hinze

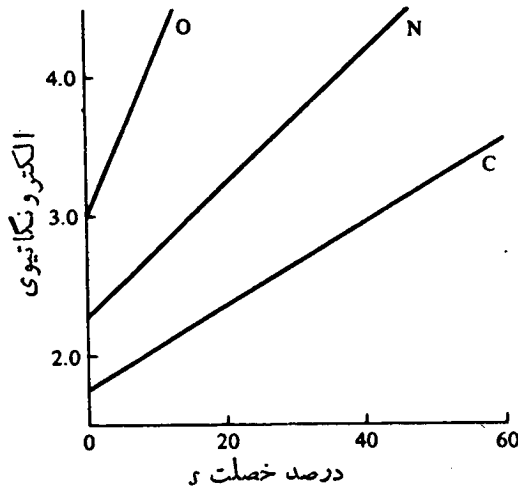
اوربیتالها را بر الکتروننگاتیوی اتم، مورد بررسی قرار دادند. در جدول ۶-۷، به عنوان نمونه، مقادیر الکتروننگاتیوی اتمهای کربن، نیتروژن و اکسیژن در ترکیبات مختلف آنها در ارتباط با هیبریداسیون اوربیتالها که توسط هینس و یافه در سال ۱۹۶۲ به دست آمد، نشان داده شده است.

جدول ۶-۷ مقادیر الکتروننگاتیوی اتمهای کربن، نیتروژن و اکسیژن در ارتباط با نوع هیبریداسیون اوربیتالهای آنها در ترکیبات مختلف.

عنصر	هیبریداسیون	ترکیب نمونه	درصد S	مقدار الکتروننگاتیوی
کربن	p	رادیکال CH	۰	۱٫۷۵
	sp^3	اتان	۲۵	۲٫۴۸
	sp^2	اتیلن	۳۳٫۳۳	۲٫۷۵
	sp	استیلن	۵۰	۳٫۲۹
نیتروژن	p	رادیکال NH	۰	۲٫۲۸
	sp^3	الکیل آمین	۲۵	۳٫۶۸
	sp^2	پیریدین	۳۳٫۳۳	۴٫۱۳
	sp	الکیل نیتریل	۵۰	۵٫۰۷
اکسیژن	p	رادیکال OH	۰	۳٫۰۴
	sp^3	آب	۲۵	۴٫۹۳

با توجه به داده‌های جدول ۶-۷، الکترون‌گاتیوی ۳ در مورد اتم نیتروژن را باید به حالت حد واسطی بین اوربیتال خالص p و اوربیتال هیبریدی sp^3 و الکترون‌گاتیوی ۳٫۵ برای اتم اکسیژن را نیز باید به حالت حد واسطی بین اوربیتال p خالص و اوربیتال هیبریدی sp^3 نسبت داد.

قابل توجه است همان طور که داده‌های جدول ۶-۷ نشان می‌دهد، میزان تأثیر هیبریداسیون اوربیتالها در تغییر الکترون‌گاتیوی عناصر مختلف یکسان نیست. بلکه، هرچه اتم کوچکتر و الکترون‌گاتیوی آن بیشتر باشد، مطابق شکل ۶-۱۱ شدت این تأثیر بیشتر است.



شکل ۶-۱۱ نمودارهای تغییرات الکترون‌گاتیوی

اتمهای کربن، نیتروژن نسبت به درصد

سهم اوربیتال s در هیبریداسیون

توجه:

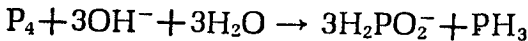
در روش پاولینگ مقدار الکترون‌گاتیوی فسفر برابر الکترون‌گاتیوی هیدروژن قید شده است. از مقادیری که برای الکترون‌گاتیوی فسفر به روشهای مختلف در منابع معتبر

گزارش شده است، چنین برمی آید که میانگین این مقادیر در مورد فسفر نسبت به هیدروژن کمتر است (به جدول ۸-۶ رجوع شود). یعنی هیدروژن از فسفر الکترونگاتیوتر است.

جدول ۸-۶ مقایسه مقادیر الکترونگاتیوی اتمهای هیدروژن و فسفر

میانگین	الکترونگاتیوی			عنصر
	روش آلرد-روکو	روش مولیکن	روش پاولینگ	
2.14	2.20	2.21	2.2	هیدروژن
2.03	2.06	1.84	2.10	فسفر

پس باید انتظار داشت که مثلاً در ترکیبی مانند PH_3 (فسفین)، اعداد اکسایش فسفر و هیدروژن به ترتیب برابر ۳+ و ۱- باشد. در صورتی که چنین نیست. زیرا اگر چنین باشد، مثلاً واکنش زیر نمی تواند از نوع اکسایش-کاهش باشد:



زیرا، در آن صورت، در هر دو ترکیب فسفر دار حاصل از این واکنش، عدد اکسایش فسفر برابر ۳+ خواهد بود که در آن صورت، فقط یک عنصر تماماً اکسید شده (یعنی فسفر از عدد اکسایش صفر به ۳+ رسیده است) و احیا شونده ای، در واکنش شرکت نداشته است. بدیهی است که چنین فرضی قابل قبول نیست. زیرا، حضور حداقل یک عنصر احیا شونده (که عدد اکسایش آن باید کاهش یابد)، در مقابل عنصر اکسید شونده، امری اجتناب ناپذیر است. پس باید قبول کرد که در مولکول فسفین عدد اکسایش فسفر برابر ۳- است. با توجه به اینکه با بررسیهای مولیکن و یافه و بر اساس تأثیر هیبریداسیون اوربیتالهای اتم بر الکترونگاتیوی آن، الکترونگاتیوی فسفر در حالت هیبریدی sp^3 برابر ۲.۷۹ و با اوربیتالهای اتمی خالص p برابر ۱.۸۴ گزارش شده است. با قبول اینکه در مولکول فسفین، اتم فسفر با اوربیتالهای هیبریدی sp^3 و یا حد واسطه بین اوربیتالهای اتمی خالص p و هیبریدی sp^3 با اتمهای هیدروژن پیوند برقرار کرده است، می توان، عدد اکسایش

۳- را برای فسفر در PH_3 توجیه کرد.

(II) تأثیر باد الکتریکی جزئی اتم (δ_{\pm}) بر الکترونگاتیوی آن

هینس ویافه در سال ۱۹۶۲ و هیوبی^۱ در سال ۱۹۶۵ با بررسیهای دقیقی که انجام داده بودند، دریافته اند که الکترونگاتیوی عناصر نه تنها بر حسب نوع هیبریداسیون اوربیتالهای لایه ظرفیت آنها در یک ترکیب تغییر می کند، بلکه از تغییرات بار الکتریکی جزئی اتم در آن ترکیب نیز پیروی می کند. به طوری که مجموع مقادیر انرژیهای یونیزاسیون (E_I) و الکترونیخواهی (E_{EA}) اتم، نسبت به بار الکتریکی آن در آن ترکیب، مطابق آنچه که برای اتمهای فلز و کالر در شکل ۱-۱۲ نشان داده شده است، همواره به صورت یک سهمی تغییر می کند. یعنی می توان نوشت:

$$E = E_I + E_{EA} = \beta\delta^2 + \alpha\delta \quad (18-6)$$

قابل توجه است که هینس ویافه با توجه به هیبریداسیون اوربیتالها و بار جزئی اتم، برای محاسبه الکترونگاتیوی اوربیتالهای هیبریدی sp^3 ، معادلات زیر را به دست آوردند:

$$\chi_{(0)} = \frac{1}{2} (3E_I - E_{EA}) \quad (19-6)$$

$$\chi_{(1)} = \frac{1}{2} (E_I + E_{EA}) \quad (20-6)$$

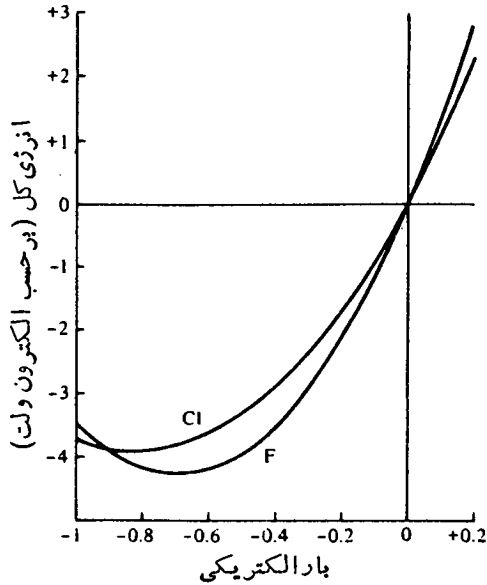
$$\chi_{(2)} = \frac{1}{2} (3E_{EA} - E_I) \quad (21-6)$$

$\chi_{(0)}$ الکترونگاتیوی اوربیتال هیبریدی خالی یا یون A^+ ، $\chi_{(1)}$ الکترونگاتیوی اوربیتال هیبریدی تک الکترونی یا اتم خنثی A و $\chi_{(2)}$ الکترونگاتیوی اوربیتال هیبریدی دو الکترونی یا یون A^- است.

تمرین ۱۱-۶

الکترونگاتیوی C^+ ، C و C^- را به روش هینس ویافه حساب کنید.

۱) Hubeey



شکل ۶-۱۴ نمودارهای تغییرات E در مورد

فلوئور و کلر نسبت به بار الکتریکی

جزئی آنها در ترکیبات.

حل:

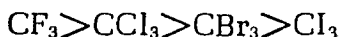
با استفاده از روابط ۱۹-۶ تا ۲۱-۶ و مقادیر انرژیهای الکترونخواهی و یونیزاسیون اتم کربن، می توان نوشت:

$$X(C^+) = \frac{1}{4} (3 \times 14764 - 1734) = 21729$$

$$X(C) = \frac{1}{4} (14764 + 1734) = 7799$$

$$X(C^-) = \frac{1}{4} (3 \times 1734 - 14764) = -5731$$

(III) تأثیر اتمهای دیگر در الکترونگاتیوی اتم مرکزی، الکترونگاتیوی گروهها و رادیکالها با توجه به آنچه که گفته شد، بدیهی است که مقدار مشخصی از الکترونگاتیوی اتم را نمی توان به آن اتم در ترکیبات مختلف آن نسبت داد. مثلاً حتی با وجود اینکه هیبریداسیون اوربیتالهای اتم کربن در ترکیباتی نظیر CH_4 ، CHF_3 ، $CHCl_3$ ، $CHBr_3$ و CHI_3 غیره از نوع sp^3 است، اما الکترونگاتیوی کربن در پیوند $C-H$ در آنها برابر نیست زیرا در گروههای CH_3 ، CCl_3 ، CBR_3 و CI_3 ، پیوندهای $X-C$ قطبی بوده و میزان قطبیت آنها، در این گروهها یکسان نیست. در نتیجه مقدار بار الکتریکی که بر روی هر اتم کربن القا می کنند، متفاوت است و با توجه به رابطه ۶-۲۴ الکترونگاتیوی کربن در آنها با یکدیگر تفاوت دارد. بر این اساس انتظار می رود که الکترونگاتیوی کربن در گروههای نامبرده به ترتیب زیر تغییر کند:



هیوبی در سال ۱۹۶۵ روشی برای تعیین الکترونگاتیوی گروهها انتشار داد که بر اساس متغیر بودن الکترونگاتیوی اتم مرکزی در هر گروه و اصل برابری الکترونگاتیوی استوار است. به علاوه وی در سال ۱۹۶۶ نیز به روش تجربی (طیف نمایی زیر قرمز)، توانسته بود الکترونگاتیوی برخی از گروهها را حساب کند. ولز^{۱)} نیز در سال ۱۹۶۸ به روش تجربی، الکترونگاتیوی برخی از گروهها را به دست آورد که به عنوان بهترین نتایج تجربی مورد پذیرش قرار گرفت. در جدول ۶-۹، مقدار الکترونگاتیوی اتم مرکزی در چند گروه، نشان داده شده است.

(ه) الکترونگاتیوی مولیکن-یافه

بر اساس پیشنهاد ایستکووسکی و مارگراف در سال ۱۹۶۱ که الکترونگاتیوی اتم در هر ترکیب را باید برابر نسبت $\frac{dE}{d\delta}$ در نظر گرفت، مولیکن و یافه، برای محاسبه مقدار الکترونگاتیوی عناصر در ترکیبات، معادله زیر را با توجه به رابطه ۶-۱۸ ارائه دادند:

$$\chi_{M.J.} = 2\beta\delta + \alpha = b\delta + a \quad (۶-۲۲)$$

۱) Wells

جدول ۶-۹ مقادیر الکترونگاتیوی برخی از گروههای متداول

NH_2	Cl_3	CBr_3	CCl_3	CF_3	CH_3	گروه الکترونگاتیوی
2.78	2.96	3.10	3.19	3.32	2.3	
C_6H_5	CN	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	NO_2	NF_2	گروه الکترونگاتیوی	
2.58	3.76	2.61	4.22	3.78		

$X_{M.r.}$ الکتروننگاتیوی مولیکن و یافه نامیده می‌شود.

بر اساس این رابطه، هر گاه مقدار δ برابر صفر باشد، مقدار الکتروننگاتیوی اتم خنثی یعنی a به دست می‌آید که پس از تبدیل به مقیاس پاولینگ (با استفاده از رابطه ۶-۱۳) به الکتروننگاتیوی پاولینگ، آلرد - روکو و الکتروننگاتیوی مولیکن (پس از تبدیل به مقیاس پاولینگ) برابر و یا نزدیک است. b که در حقیقت شیب نمودار تغییرات الکتروننگاتیوی اتم نسبت به بار الکتریکی آن در حالت ترکیب است، ضریب باز* نامیده می‌شود. هر چه اتم کوچکتر، متراکمتر و الکتروننگاتیوتر باشد، مقدار این ضریب بزرگتر است. مقادیر a و b الکتروننگاتیوی مولیکن - یافه برای تعدادی از عناصر در جدول ۶-۱۰ داده شده است. برای آشنایی بیشتر با چگونگی کاربرد این روش و محاسبه الکتروننگاتیوی عناصر با این روش، به حل یک تمرین می‌پردازیم:

تمرین ۶-۱۲

در صورتی که مقدار ثابت a و ضریب b در معادله ۶-۲۲، برای فلئور به ترتیب برابر ۱۲٫۱۸ (ولت) و ۱۷٫۳۶ (ولت بر الکترون) باشد، الکتروننگاتیوی فلئور را به روش مولیکن - یافه، در مواردی که بار الکتریکی آن برابر صفر، $+۰٫۵$ و $-۰٫۷۵$ باشد، حساب کرده و آنهارا به مقیاس پاولینگ تبدیل کنید. ضمناً نمودار تغییرات الکتروننگاتیوی فلئور را نسبت به تغییر بار الکتریکی آن رسم کنید.

حل:

با استفاده از رابطه ۶-۲۲ می‌توان نوشت:

$$X_{(F^0)} = 17.36 \times 0 + 12.18 = 12.18$$

برای تبدیل آن به مقیاس پاولینگ، با استفاده از رابطه ۶-۱۳، داریم:

$$X_p = 0.334 \times 12.18 - 0.20 = 3.94$$

$$X_{(F^{-0.75})} = 17.36(-0.75) + 12.18 \approx 0$$

$$X_{(F^{+0.5})} = 17.36(+0.5) + 12.18 = 20.86$$

$$X_p = 20.86 \times 0.334 - 0.20 = 6.89$$

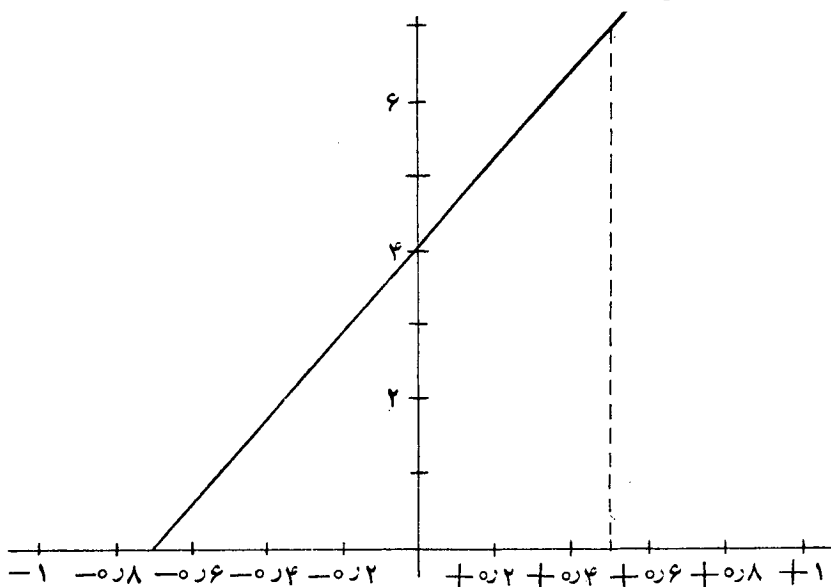
* Charge Coefficient

جدول ۱۰-۶ مقادیر a و b و الکترونگاتیوی مولیکن - یافه برای برخی از عناصر

عنصر ردیف	الکترونگاتیوی		a	b
	اوربیتال خالص یا هیبریدی	مقیاس پاولینگ	ولت	ولت بر الکترون
1. H	s	2.21	7.17	12.85
2. He	s	4.86	15.08	—
3. Li	s	0.84	3.10	4.57
4. Be	sp	1.40	4.78	7.59
5. B	sp^3	1.81	5.99	8.90
	sp^2	1.93	6.33	9.91
6. C	p	1.75	5.80	10.93
	sp^3	2.48	7.98	13.27
	sp^2	2.75	8.79	13.67
	sp	3.29	10.39	14.08
7. N	p	2.28	7.39	13.10
	$23\%s$	3.56	11.21	14.64
	sp^3	3.68	11.54	14.78
	sp^2	4.13	12.87	15.46
	sp	5.07	15.68	16.46
8. O	p	3.04	9.65	15.27
	$20\%s$	4.63	14.39	17.65
	sp^3	4.93	15.25	18.28
	sp^2	5.54	17.07	19.16
9. F	p	3.90	12.18	17.36
10. Ne	p	4.26	13.29	—
11. Na	s	0.74	2.80	4.67
12. Mg	sp	1.17	4.09	6.02
13. Al	sp^2	1.64	5.47	6.72
14. Si	sp^3	2.25	7.30	9.04
15. P	p	1.84	6.08	9.31
	sp^3	2.79	8.90	11.33
16. S	p	2.28	7.39	10.01

ردیف	عنصر	الکتروننگاتیوی		<i>a</i>	<i>b</i>
		اوربیتال خالص یا ہیبیریڈی	مقیاس پاولینگ	ولت	ولت بر الکترون
		sp^3	3.21	10.14	10.73
17.	Cl	p	2.95	9.38	11.30
18.	Ar	p	3.11	9.87	—
19.	K	s	0.77	2.90	2.88
20.	Ca	sp	0.99	3.30	4.74
21.	Cu(I)	s	1.36	4.31	6.82
	Cu(II)				
22.	Zn(II)	sp	1.49	4.71	6.43
23.	Ga(III)	sp^2	1.82	6.02	7.48
24.	Ge(IV)	sp^3	2.50	8.07	6.82
25.	As(III)	sp	1.59	5.34	8.03
		sp^3	2.58	8.30	8.99
26.	Se	p	2.18	7.10	9.16
		sp^3	3.07	9.76	11.05
27.	Br	p	2.62	8.40	9.40
28.	Kr	p	2.77	8.86	—
29.	Rb	s	0.50	2.09	4.18
30.	Sr	sp	0.85	3.14	4.41
31.	In	sp^2	1.57	5.28	6.79
32.	Sn(II)	30% s	2.67	8.55	5.06
	Sn(IV)	sp^3	2.44	7.90	5.01
33.	Sb	p	1.46	4.96	7.57
		sp^3	2.64	8.48	9.37
34.	Te	p	2.08	6.81	8.46
		sp^3	3.04	9.66	10.91
35.	I	p	2.52	8.10	9.15
36.	Xe	p	2.40	7.76	—
37.	Rn	p	2.12	6.92	—

نمودار تغییرات، چنین است:



ز) اصل برابری الکترونگاتیوی*

این اصل توسط ساندرسن در سال ۱۹۵۴ بیان شد. براساس این اصل، وقتی که دو اتم باهم پیوند کووالانسی تشکیل می‌دهند، الکترونها پیوندی تا آنجا به سمت اتم الکترونگاتیوتر جابجا می‌شوند که مقدار الکترونگاتیوی دو اتم باهم برابر شود. زیرا، در آغاز، اتم الکترونگاتیوتر تمایل به جذب الکترونها پیوندی به سمت خود دارد. ولی به تدریج که این الکترونها به سمت آن کشیده می‌شوند، مقداری بار الکتریکی منفی بر روی آن به وجود می‌آید که موجب کاهش میزان الکترونگاتیوی آن می‌شود و به همان میزان بر روی اتم دیگر، مقداری بار الکتریکی مثبت به وجود می‌آید که باعث افزایش الکترونگاتیوی آن می‌شود. به طوری که تفاوتی که در آغاز تشکیل پیوند بین الکترونگاتیوی دو اتم وجود داشت، از بین می‌رود. در نتیجه، موقعیت الکترونها پیوندی در فاصله تعادلی مشخصی بین دو اتم تثبیت می‌شود:

درواقع، مفهوم تشکیل پیوند کووالانسی بین دو اتم به جفت شدن الکترونها منفرد این اتمها محدود نمی‌شود، بلکه، جابجایی الکترونها پیوندی پس از تشکیل پیوند را نیز شامل می‌شود. اصولاً در یک پیوند کووالانسی پایدار، الکترونها پیوندی باید به طور مساوی از جانب دو هسته کشیده شوند. چنانچه پس از تشکیل پیوند، چنین وضعی وجود نداشته باشد، الکترونها پیوندی به سمت اتم الکترونگاتیوتر جابجا می‌شوند تا این شرط

* Electronegativity equalization principle

برابری حاصل آید.

قابل توجه است که بر اساس این اصل و با استفاده از رابطه ۶-۲۲، بار جزئی هر یک از دواتم را در ترکیب معین، می توان حساب کرد. زیرا می توان نوشت:

$$X_A = X_B$$

$$\delta_B = -\delta_A$$

$$b_A \delta_A + a_A = b_B \delta_B + a_B = -b_B \delta_A + a_B$$

$$\delta_A = \frac{a_B - a_A}{b_B + b_A} \quad (۶-۲۳)$$

البته مقدار δ که با این روش برای اتم حساب می شود، بامقدار آن که از روی اختلاف الکترونگاتیوی دواتم (رابطه ۶-۲۳) و یا به روش محاسبه معان دوقطبی الکتریکی پیوند، (رابطه ۶-۲۴) به دست می آید تفاوت داشته و کوچکتر است. علت را می توان در این دانست که در این روش منحصراً انرژیهای یونیراسیون و الکترونیخواهی اتم درجا بجایی و توزیع بار الکترون، دخالت داده می شود. حال آنکه، انرژیهای دیگری از جمله انرژی تبادل و انرژی رزونانس یونی - کووالانسی و ... نیز می بایست منظور شده باشد. البته باید توجه داشت که اصولاً هنوز توافق کلی در مورد مقدار واقعی بار جزئی اتمها در مولکولها به وجود نیامده است.

تمرین ۶-۱۳

در صورتی که مقدار ثابتهای a و b در معادله ۶-۲۳ برای فلئور و به ترتیب برابر ۷۲۱۸ (ولت) و ۱۷۳۶ (ولت بر الکترون) و برای اتم هیدروژن به ترتیب برابر ۱۷۱۷ (ولت) و ۱۲۸۵ (ولت بر الکترون) باشد، بار جزئی این اتمها را در مولکول HF به دست آورده و با استفاده از آنها ثابت کنید که الکترونگاتیوی فلئور و هیدروژن در این ترکیب با یکدیگر برابر است.

حل:

با استفاده از رابطه ۶-۲۳ می توان نوشت:

$$\delta_F = \frac{7217 - 12818}{12885 + 17336} = -0.166$$

$$\delta_H = -\delta_F = +0.0166$$

بر اساس رابطه ۶-۲۲ داریم:

$$X_F = 17.36(-0.0166) + 12.18 = 9.23$$

$$X_H = 12.85 \times 0.0166 + 7.17 = 9.30$$

که بامقیاس پاولینگ، برابر ۲۹۳ است.

ح) روند تغییرات الکترونگاتیوی عناصر در دوره‌های جدول تناوبی و توجیه آن به‌طور کلی برای تعیین روند تغییرات الکترونگاتیوی عناصر و توجیه آن، می‌توان از روش آلرد - روکو (رابطه ۶-۱۵) استفاده کرد. زیرا با توجه به اینکه، در هر دوره از جدول تناوبی با افزایش عدد اتمی از یک طرف، اندازه شعاع کووالانسی اتم به تدریج کاهش یافته و از طرف دیگر، بر مقدار بار مؤثر هسته آن به تدریج افزوده می‌شود و بر اساس رابطه ۶-۱۵ این دو تغییر، هر دو در جهت افزایش دادن مقدار الکترونگاتیوی اتم صورت می‌گیرد، از این رو، به روشنی می‌توان دریافت که چرا و چگونه الکترونگاتیوی عناصر در طول هر دوره به تدریج افزایش می‌یابد. برای نمونه، بر اساس داده‌های جدول ۶-۱۱، می‌توان به روند تغییرات الکترونگاتیوی عناصر در دوره دوم پی برد.

جدول ۶-۱۱ مقادیر الکترونگاتیوی عناصر دوره دوم

عنصر	لیتیم	بریلیم	بور	کربن
الکترونگاتیوی	0.97	1.47	2.01	2.5
عنصر	نیترژن	اکسیژن	فلوئور	
الکترونگاتیوی	3.07	3.50	4.1	

در مورد عناصر واسطه هر دوره، به علت اینکه تفاوت بین اندازه شعاع کووالانسی این عناصر

نسبتاً کم است، تفاوت الکترون‌نگاتیوی بین آنها چشمگیر نیست، برای نمونه، الکترو-نگاتیوی عناصر واسطه دوره چهارم در جدول ۶-۱۲، داده شده است.

جدول ۶-۱۲ مقادیر الکترون‌نگاتیوی عناصر واسطه دوره چهارم

منگنز	کروم	وانادیم	تیتان	اسکاندیم	عنصر
1.60	1.56	1.45	1.32	1.20	الکترون‌نگاتیوی
روی	مس	نیکل	کبالت	آهن	عنصر
1.66	1.75	1.75	1.70	1.64	الکترون‌نگاتیوی

دلیل اینکه الکترون‌نگاتیوی مس و روی برخلاف روند کلی، نسبتاً کم است را می‌توان به بزرگ‌شدن شعاع کووالانسی بر اثر افزایش دافعه الکترونها در اوربیتال‌های پر شده تراز $3d$ در مس و اوربیتال‌های $4s$ و $3d$ لایه ظرفیت در روی نسبت داد.

(ط) روند تغییرات الکترون‌نگاتیوی عناصر در گروه‌های جدول تناوبی و توجه آن با توجه به اینکه با افزایش عدد اتمی در هر گروه، هم اندازه شعاع کووالانسی اتم و هم مقدار بار مؤثر هسته آن افزایش می‌یابد، بر اساس رابطه ۶-۱۵ ممکن است تصور شود که الکترون‌نگاتیوی عناصر در گروه تغییر نمی‌کند. ولی از آنجایی که، میزان افزایش شعاع کووالانسی عناصر در گروهها بر افزایش مقدار بار مؤثر هسته آنها غلبه دارد و به‌ویژه که در رابطه ۶-۱۵ مقدار شعاع به‌توان ۲ می‌رسد، الکترون‌نگاتیوی عناصر با افزایش عدد اتمی در گروهها به‌طور کلی کاهش می‌یابد. بدیهی است که به‌علت رقابت دو عامل یعنی افزایش بار مؤثر هسته (که عامل افزایش دهنده الکترون‌نگاتیوی است) و افزایش اندازه شعاع کووالانسی اتم (که عامل کاهش دهنده الکترون‌نگاتیوی است)، تفاوت الکترون‌نگاتیوی عناصر در گروهها نسبت به تفاوت الکترون‌نگاتیوی آنها در دورهها، کمتر است و یا ممکن

است گاهی تفاوتی وجود نداشته و یا حتی برخلاف روند کلی با افزایش عدد اتمی، الکترون‌نگاتیوی عناصر در گروه کاهش یا بد. مثلاً در مورد عناصر اصلی دوره چهارم، الکترون‌نگاتیوی به‌ترتیبی که در جدول ۱۳-۶ آمده است: تغییر می‌کند.

جدول ۱۳-۶ مقادیر الکترون‌نگاتیوی عناصر اصلی گروه چهارم

عناصر	کربن	سیلیسیم	ژرمانیم	قلع	سرب
الکترون‌نگاتیوی	2.48	1.74	2.02	1.72	1.55

در مورد ژرمانیم که با روند کلی سازگاری ندارد، علت را می‌توان به تأثیر اثر پوششی نسبتاً کم تراز $3d$ نسبت داد که موجب افزایش بار مؤثر هسته و کاهش اندازه شعاع و در نتیجه افزایش مقدار الکترون‌نگاتیوی آن می‌شود.

در مورد گروه‌های عناصر واسطه نیز به‌طور کلی مقدار الکترون‌نگاتیوی با افزایش عدد اتمی کاهش می‌یابد. مثلاً در مورد عناصر واسطه گروه IB الکترون‌نگاتیوی مس، نقره و طلا به‌ترتیب برابر ۱٫۷۵، ۱٫۴۲ و ۱٫۴۲ (با روش آلرد-روکو) است. دلیل زیاد بودن الکترون‌نگاتیوی طلا را می‌توان به اثر انقباض لانتانیدی در کاهش اندازه شعاع عناصر واسطه دوره ششم و در نتیجه افزایش بار مؤثر هسته آنها نسبت داد.

ی) نقش و کاربردهای الکترون‌نگاتیوی

با دانستن مقدار الکترون‌نگاتیوی عناصر، می‌توان بسیاری از خواص مربوط به انرژی پیوند، از جمله: قطبیت پیوند، خصلت یونی پیوند، انرژی تفکیک پیوند، ممان دو قطبی پیوندها و مولکول، خصلت اسیدی و بازی، مکانیسم برخی از واکنش‌های شیمیایی و غیره را درک و توجیه کرد. برای نمونه، چند مورد از کاربردهای الکترون‌نگاتیوی را مورد بررسی قرار می‌دهیم:

I پیشگویی قطبی و یا غیرقطبی بودن پیوند هر گاه الکترون‌نگاتیوی دو اتم که با یکدیگر پیوندی کووالانسی را به وجود می‌آورند،

برابر نباشد، با توجه به اصل برابری الکترونگاتیوی، الکترونهاى پیوندی جابجایی حاصل می‌کند. به طوری که مراکز بارهای مثبت و منفی در پیوند حاصل از یکدیگر فاصله گرفته و پیوند به صورت یک دو قطبی الکتریکی درمی‌آید. چنین پیوندی اصطلاحاً «پیوند قطبی» نامیده می‌شود. مانند پیوندهای $H-F$ ، $C-O$ ، $N-Cl$ و...

بدیهی است که در صورت برابر بودن الکترونگاتیوی دو اتم، مراکز بارهای مثبت و منفی پیوند بر هم منطبق بوده و پیوندی که بین آنها برقرار می‌شود، پیوندی غیر قطبی خواهد بود. مانند پیوند $H-H$ ، $O=O$ ، $N\equiv N$ و غیره.

در مورد مولکولهایی که چند پیوند قطبی دارند، هر چند که وجود پیوندهای قطبی شرطی لازم برای قطبی بودن آنها است، اما کافی نیست. زیرا چنین مولکولهایی فقط در صورتی قطبی خواهند بود که آن پیوندها طوری در اطراف اتم مرکزی آرایش یافته باشند تا برآیند بردارهای ممان دو قطبی آنها، اثر یکدیگر را از بین نبرند. به علاوه، وجود الکترونهاى غیر پیوندی اتم مرکزی، خود در نقش مؤلفه‌ای از ممان دو قطبی مولکول، در قطبیت آن دخالت دارد. بر همین اساس است که مثلاً مولکولهای CH_4 ، BF_3 ، $BeCl_2$ با وجود اینکه همه پیوندهای آنها قطبی است، مولکولهایی غیر قطبی اند. زیرا، با توجه به شکل هندسی آنها، برآیند ممانهای دو قطبی این پیوندها در آنها برابر صفر است. مثلاً در کلرید بریلیم، ممانهای دو قطبی پیوند با هم برابر ولی در یک راستا و در جهت مخالف یکدیگر قرار دارند. در نتیجه اثر یکدیگر را از بین می‌برند:



با توجه به اینکه ممان دو قطبی پیوندها کمیته برداری است، در مورد محاسبه برآیند دو بردار μ_1 و μ_2 می‌توان از رابطه زیر استفاده کرد:

$$\vec{\mu} = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1 \mu_2 \cos \alpha} \quad (۲۴-۶)$$

که در آن $\vec{\mu}$ برآیند بردارهای μ_1 و μ_2 و α زاویه بین آنها است. از این رابطه می‌توان برای محاسبه ممان دو قطبی مولکولهایی که دو پیوند قطبی دارند استفاده کرد.

تمرین ۶-۱۴

با استفاده از رابطه ۲۴-۶ ثابت کنید که مولکول $BeCl_2$ غیر قطبی است ($\mu = 0$)

است).

حل:

چون این مولکول خطی است و دو پیوند قطبی آن کاملاً مشابه‌اند، پس داریم:

$$\alpha = 180^\circ \text{ و } \vec{\mu}_1 = \vec{\mu}_2$$

$$\mu = \sqrt{\vec{\mu}_1^2 + \vec{\mu}_1^2 + 2\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 \cos 180^\circ} = \sqrt{2\mu_1^2 + 2\mu_1^2(-1)} = 0$$

تمرین ۱۵-۶

با استفاده از رابطه ۶-۲۴ ممان دو قطبی مولکول آب را حساب کنید. در صورتی که

داشته باشیم:

$$\vec{\mu}_{\text{O-H}} = 1.752 \text{ (دبای)} \text{ و } \alpha = 104.5^\circ$$

حل:

$$\mu = \sqrt{(1.752)^2 + (1.752)^2 + 2 \times 1.752 \times 1.752 \times \cos 104.5^\circ}$$

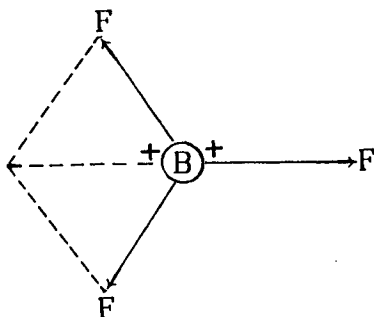
= ۱.۸۵ دبای

در مورد مولکولهایی که چند پیوند دو قطبی دارند، می‌توان با استفاده از رابطه ۶-۲۴ ابتدا برآیند ممان دو قطبی دو پیوند را حساب کرد و بعد برآیند حاصل را با پیوند سوم، در نظر گرفت و...

البته از طریق ترسیم نیز می‌توان به نتایج مشابهی دست یافت، مثلاً در مولکول BF_3 ، پیوندها در یک سطح و با زاویه 120° از یکدیگر قرار دارند. به طوری که برآیند ممانهای دو قطبی دو پیوند در مولکول با ممان دو قطبی پیوند سوم برابر و هم‌راستا بوده ولی در خلاف جهت آن قرار می‌گیرد.

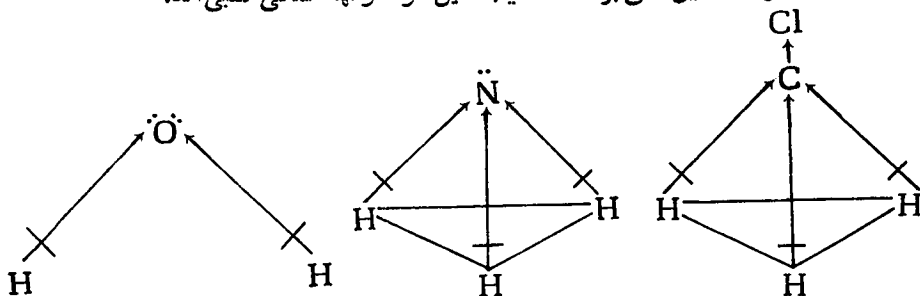
در نتیجه ممانهای دو قطبی سه پیوند اثر یکدیگر را از بین می‌برند و مولکول غیر-

قطبی خواهد بود.



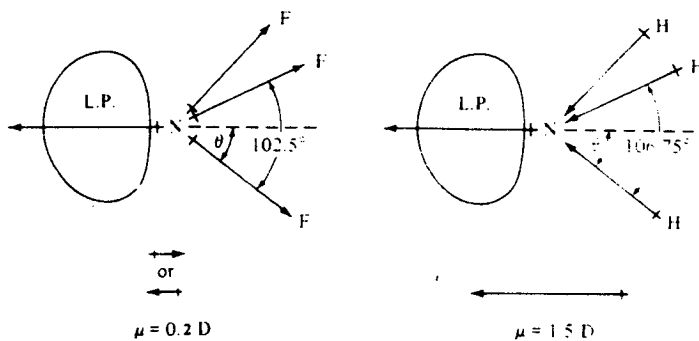
همین طور در مولکولهای متان، تتراکلرید کربن و... با وجود اینکه، هر چهار پیوند قطبی است، ولی با توجه به آرایش چهاروجهی، این پیوندها در اطراف اتم مرکزی، بر آیند ممانهای دوقطبی هر دو پیوند با بر آیند ممانهای دوقطبی دو پیوند دیگر برابر و هم راستا بوده ولی در جهت مخالف یکدیگر قرار دارند و اثر یکدیگر را از بین می برند. در نتیجه مولکول، با وجود اینکه چهار پیوند قطبی دارد، غیر قطبی است.

اما مولکولهای H_2O ، NH_3 ، PCl_3 ، CHCl_3 و ... که پیوندهای قطبی دارند، این پیوندها طوری در اطراف اتم مرکزی در آنها قرار دارند که بر آیند ممانهای آنها، یکدیگر را از بین نمی برند. در نتیجه این مولکولها همگی قطبی اند:



البته همان طور که قبلاً اشاره شد، در مورد مولکولهایی که اتم مرکزی آنها الکترونیهای غیر پیوندی دارد، باید ممان دوقطبی مربوط به الکترونیهای غیر پیوندی (به صورت $M \rightarrow$) را نیز در نظر گرفت. برای درک بهتر تأثیر الکترونیهای غیر پیوندی در میزان قطبیت و اندازه ممان دوقطبی، مولکولهای NH_3 و NF_3 را در نظر می گیریم. می دانیم که در هر دو مولکول، اتم مرکزی یک جفت الکترون غیر پیوندی دارد و شکل آنها هر می با قاعده مثلثی است و هر دو قطبی اند. ممان دوقطبی NH_3 برابر 1.47 دبای و ممان دوقطبی NF_3 برابر 0.2 دبای است. با توجه به اینکه هیبریداسیون اوربیتالهای اتم مرکزی و شکل هندسی

هر دو مولکول یکسان است، این نتایج غیر منتظره به نظر می آید. برای توجیه چنین رویدادی، یادآوری می شود که ممان دو قطبی يك مولکول فقط به ممانهای دو قطبی پیوندهای آن وابسته نیست، بلکه ممان دو قطبی مربوط به الکترونهاى غیر پیوندی نیز در آن سهم دارند. ممان دو قطبی مربوط به پیوندها را می توان در این مولکولها تقریباً برابر ۰٫۹ دباى و ممان دو قطبی مربوط به الکترون غیر پیوندی را تقریباً برابر ۰٫۶ دباى در نظر گرفت. با توجه به اینکه ممان دو قطبی پیوندها در مولکول NH_3 با ممان دو قطبی الکترون غیر پیوندی هم راستا، و همسو اما در مورد مولکول NF_3 هم راستا ولی ناهمسو است:



در مولکول آمونیاک، این دو ممان با هم جمع ولی در مولکول تری فلئورید نیتروژن از هم کم می شوند، یعنی داریم:

$$NH_3 \text{ ممان دو قطبی} = 0.9 + 0.6 = 1.5 \text{ دباى}$$

$$NF_3 \text{ ممان دو قطبی} = 0.9 - 0.6 = 0.3$$

همان طور که ملاحظه می شود، این نتایج با مقادیر تجربی هماهنگی دارد.

(II) تعیین درصد خصلت یونی پیوندهای قطبی

درصد خصلت یونی و یا بار جزئی آنها در يك پیوند کووالانسی را به چند روش می توان حساب کرد که در زیر به نمونه هایی از آن اشاره می شود.

(۱) با استفاده از اصل برابری الکترونگاتیوی :

که قبلاً مورد بررسی قرار گرفت (رابطه ۶-۲۳).

۲) با استفاده از تفاوت بین الکترونگاتیوی دو اتم:

یکی از اولین ارتباطهایی که بین خواص مولکول و الکترونگاتیوی اتمهای تشکیل دهنده آن مورد توجه قرار گرفته بود، ارتباط بین بار جزئی اتمها (یا خصلت یونی پیوند) با تفاوت الکترونگاتیوی دو اتم تشکیل دهنده پیوند بود که توسط مالون^۱ در سال ۱۹۳۳ مورد توجه و بررسی قرار گرفت. بعدها، هانی^۲ و اسمیت^۳ در سال ۱۹۴۶ با بررسیهای دقیقی که در این زمینه، در مورد ممان دوقطبی مولکول هالیدهای هیدروژن به عمل آورده بودند، به طور تجربی، رابطه زیر را کشف کردند:

$$P = 16\Delta X + 3.5\Delta X^2 \quad (25-6)$$

P درصد خصلت یونی پیوند کووالانسی بین دو اتم است که در مورد پیوند کووالانسی غیر قطبی (مثلاً پیوندهای $O=O$ ، $H-H$ و یا $N \equiv N$ و غیره) برابر صفر، اما در مورد پیوند یونی برابر ۱۰۰ منظور می شود. برای پیوندهای حد واسط (پیوندهای قطبی) مقدار آن بین صفر و صد، محدود است.

تمرین ۱۶-۶

با توجه به مقادیر الکترونگاتیوی هیدروژن (۲٫۱) و فلوئور (۴٫۰) درصد خصلت یونی پیوند $H-F$ را حساب کنید.

حل:

بر اساس رابطه ۶-۲۵ می توان نوشت:

$$\Delta X = 4 - 2.1 = 1.9$$

$$P = 16 \times 1.9 + 3.5(1.9)^2 = 43\%$$

یادآوری می شود که $|\delta| = \frac{P}{100}$ است. از این رو، قدر مطلق بار الکتریکی اتمها در مولکول فلوئورید هیدروژن برابر ۰٫۴۳ است.

۳) با استفاده از مقدار تجربی همان دو قطبی پیوند:

بار جزئی آنها در پیوند، در واقع نسبت همان دو قطبی تجربی (μ) به همان دو قطبی نظری پیوند است. زیرا داریم:

$$\mu = e \cdot l \quad (26-6)$$

(e بار الکترون و l طول پیوند است) و:

$$\mu_{exp} = \delta \cdot e \cdot l \quad (27-6)$$

و از آنجا، نتیجه می شود که:

$$\delta = \frac{\mu_{exp}}{e \cdot l} = \frac{\mu}{\mu} \quad (28-6)$$

از این رو، با در دست داشتن مقادیر همان دو قطبی تجربی و طول پیوند، می توان بار جزئی اتم و درصد خصلت یونی پیوند را حساب کرد.

تمرین ۶-۱۷

در صورتی که طول پیوند H-F برابر ۰۹۱ بر ۱۰ آنگستروم و همان دو قطبی تجربی آن برابر ۱۸۳ دای باشد، درصد خصلت یونی این پیوند را حساب کنید (هر دای برابر $10^{-18} \times 1$ واحد الکتروستاتیک درسا نتیمتراست).

حل:

بر اساس رابطه ۶-۲۸ می توان نوشت:

$$\delta = \frac{183 \times 10^{-18}}{4.78 \times 10^{-10} \times 0.91 \times 10^{-8}} = 0.42$$

در نتیجه درصد خصلت یونی پیوند برابر $P = 42$ به دست می آید.

(III) نقش الکترونگاتیوی در خصلت اسیدی و بازی

باتوجه به اینکه هر چه تفاوت بین الکترونگاتیوی هیدروژن و اتمی که با آن پیوند کووالانسی تشکیل می دهد، بیشتر باشد، قطبیت آن پیوند بیشتر خواهد بود و نیز با در نظر گرفتن این واقعیت که هر چه قطبیت پیوند برقرار شده بین هیدروژن و یک اتم بیشتر باشد،

امکان تفکیک یونی آن پیوند و تبدیل هیدروژن به پروتون، افزایش خواهد یافت، به وضوح می توان به نقش الکترون گاتیوی در میزان خصلت اسیدی ترکیبات هیدروژن دار، عناصر بی برد.

بر همین اساس است که مثلاً چون الکترون گاتیوی کربن در متان برابر ۲۴۸ است، هیدروژنهای آن از نظر اسیدی غیر فعال است و قابل جانشینی با فلزات نیست. در اتیلن که الکترون گاتیوی کربن در آن برابر ۲۷۵ است، هیدروژنها نسبت به هیدروژنهای متان از نظر اسیدی کمی فعالترند. ولی در استیلن چون الکترون گاتیوی کربن در آن برابر ۳۲۹ است، اتمهای هیدروژن از نظر اسیدی کاملاً فعال اند و به آسانی با فلزات فعال به ویژه فلزات قلیایی جا بجا می شوند.

همین طور، هر چه الکترون گاتیوی اتمی که با هیدروژن پیوند دارد کمتر باشد، قدرت بازی آن بیشتر خواهد بود، مثلاً در آمینها که الکترون گاتیوی اتم نیتروژن در آنها حدود ۳۶۸ است، خاصیت بازی نسبت به پیریدین که الکترون گاتیوی نیتروژن در آن ۳۹۴ است، بیشتر است و یا چون الکترون گاتیوی نیتروژن در NH_3 از الکترون گاتیوی نیتروژن در NF_3 کمتر است، خاصیت بازی NH_3 از NF_3 بیشتر است.

IV نقش الکترون گاتیوی در طول و انرژی پیوند

بررسیهای دقیق نشان داده است که هر چه تفاوت الکترون گاتیوی 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-کووالانسی پیوند حاصل، می توان دانست.

به عنوان مثال، طول شعاع کووالانسی اتمهای کربن و فلوئور برابر ۷۷ره و ۶۷ره آنگستروم است و انتظار می رود که طول پیوند $C-F$ در مولکول تترافلوئورید کربن برابر ۱۴۴ آنگستروم باشد، در صورتی که از طریق تجربی طول این پیوند بسیار کوتاهتر و حدود ۱۳۲ آنگستروم به دست می آید.

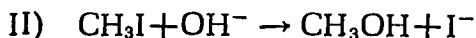
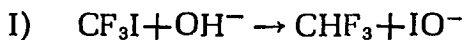
بین طول پیوند (l)، شعاعهای کووالانسی (r) اتمهای A و B و تفاوت الکترون گاتیوی آنها (ΔX) رابطه: $l = r_A + r_B - 0.09 \Delta X$ برقرار است.

V کاربرد الکترون گاتیوی در توجیه مکانیسم واکنشهای جانشینی

با استفاده از الکترون گاتیوی گروهها، می توان مکانیسم برخی از واکنشهای جانشینی را به آسانی توجیه کرد. برای روشن شدن این مطلب، به حل چند تمرین می پردازیم:

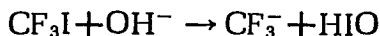
تمرین ۱۸-۶

مکانیسم واکنشهای زیر را با توجه به الکتروننگاتیوی عناصر توجیه کنید.

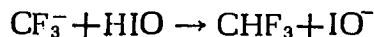


حل:

در واکنش اول، الکتروننگاتیوی گروه CF_3 از I بیشتر است و از این رو، OH^- به جزئی که بار الکتریکی مثبت دارد (یعنی I) متصل می شود و ابتدا واکنش به صورت زیر:



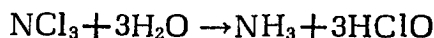
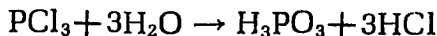
انجام می گیرد. ولی در مرحله بعدی اسید هیپویدوی حاصل، بر اثر تفکیک، یون H^+ در محلول آزاد می کند که با CF_3^- به صورت CHF_3 درمی آید و IO^- در محلول باقی می ماند. یعنی، داریم:



اما در واکنش دوم، چون الکتروننگاتیوی گروه CH_3 از I کمتر است، پس این گروه دارای بار مثبت بوده و OH^- منفی به آن متصل می شود و متانل را به وجود می آورد و به صورت I^- در محلول وارد می شود.

تمرین ۱۹-۶

مکانیسم واکنشهای زیر را با توجه به الکتروننگاتیوی آنها توجیه کنید.



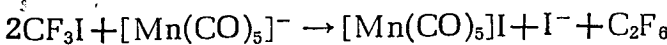
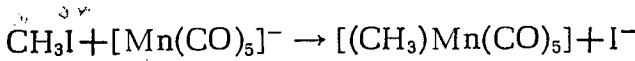
حل:

چون الکتروننگاتیوی کلر از فسفر بیشتر است، پس در PCl_3 فسفر دارای بار مثبت و Cl دارای بار منفی است. از این رو، H^+ آب با Cl و OH^- آب با فسفر پیوند برقرار می کند. ولی در NCl_3 ، نیتروژن اتم مرکزی است و با هیبریداسیون sp^3 در این مولکول

شرکت دارد، در نتیجه الکترون‌نگاتیوی آن از کلر بیشتر است. پس در این مولکول نیترژن دارای بار منفی و کلر دارای بار مثبت می‌باشد. از این رو، H^+ به نیترژن و OH^- به کلر متصل می‌شود. بدین ترتیب، محصول واکنش هیدرولیز این دو ترکیب، با یکدیگر مشابهت ندارند.

تمرین ۶-۲۰

مکانیسم واکنش آنیون کر بونیلات با یدیدمتیل و با یدوتری فلوئورومتان را بر طبق واکنشهای زیر، و با توجه به الکترون‌نگاتیوی عناصر توجیه کنید.



حل:

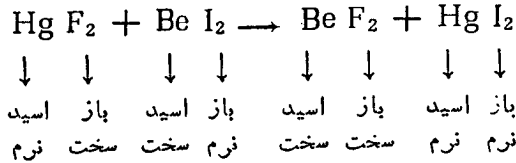
درواکنش اول، گروه CH_3 مقداری بار منفی به I القا می‌کند و خورد دارای بار مثبت شده، با آنیون کر بونیلات واکنش می‌دهد. اما درواکنش دوم گروه CF_3 باعث القای بار مثبت بر روی ید شده و تفکیک مولکول CF_3I را به I^+ و CF_3^- آسان می‌کند و I^+ جذب آنیون کر بونیلات می‌شود. آنیون CF_3^- نیز با القای بار منفی بر روی مولکول دیگر CF_3I ، تفکیک آن به I^- و CF_3^+ را آسان می‌کند. در نتیجه I^- آزاد می‌شود و CF_3^+ با CF_3^- تولید C_2F_6 می‌کند.

ك) ارتباط الکترون‌نگاتیوی با درجه سختی و نرمی گونه‌های شیمیایی

اولین بار پیرسن^۱ در سال ۱۹۶۳ اصطلاح «اسید و باز نرم و سخت» را در شیمی، متداول کرد. در ارتباط با الکترون‌نگاتیوی، می‌توان گفت که گونه‌های سخت الکترون‌نگاتیوی، زیاد و گونه‌های نرم الکترون‌نگاتیوی کم دارند. بر این اساس کاتیونهای فلزات قلیایی، قلیایی خاکی، بسیاری از کاتیونهای فلزات اصلی دیگر و فلزات واسطه در حالت اکسایش بالا که الکترون‌نگاتیوی زیاد دارند، اسیدهای سخت و لی کاتیونهای فلزات واسطه در حالت اکسایش پایین، مانند Cu^+ ، Cd^{2+} ، Pt^{2+} ، به طور کلی فلزات و یا مولکولها و اتمهای گازی مانند Br_2 و I_2 اسیدهایی نرم محسوب می‌شوند.

1) Pearson

یکدیگر را دارند. همچنین Cs^+ اسیدی نرم است و با F^- که بازی سخت است، میل ترکیبی کمتری دارد. ولی Li^+ و F^- که هر دو گونه‌های سخت‌اند با یکدیگر بهتر واکنش می‌دهند. Cs^+ و I^- نیز از نظر نرمی به یکدیگر نزدیک‌ترند و تمایل بیشتری به ترکیب شدن با یکدیگر دارند. همین‌طور، واکنش زیر کاملاً خود به خودی است ($\Delta H = -95 \text{ kcal/mol}$) که می‌توان دلیل آن را بر اساس اصل پیرسن توجیه کرد.



نکته مهم

ممکن است تصور شود که فعالیت غیر فلزات به الکترونگاتیوی آنها وابسته است. بر همین اساس است که مثلاً وقتی مشاهده می‌شود که انرژی پیوندی $\text{F}-\text{F}$ از $\text{Cl}-\text{Cl}$ کمتر است، چنین رویدادی، غیر منتظره به نظر می‌آید. زیرا، با معیار قراردادن الکترونگاتیوی و مقایسه الکترونگاتیوی کلر با الکترونگاتیوی فلوئور، توجیه نمی‌شود.

واقعیت این است که الکترونگاتیوی نمی‌تواند اساسی برای مقایسه فعالیت شیمیایی عناصر باشد. زیرا، مثلاً الکترونگاتیوی نیتروژن و کلر برابر است، ولی، نیتروژن عنصری کم اثر است و در دمای معمولی از آن به جای گازی بی اثر در بسیاری از آزمایشهای تحقیقاتی استفاده می‌شود. در صورتی که کلر در همان شرایط فعال است. البته این تفاوت را می‌توان تا حدی به انرژی پیوندی نسبت داد، زیرا، می‌دانیم که عناصر غالباً به صورت اتم آزاد در واکنشها شرکت می‌کنند. با توجه به اینکه برای تفکیک مولکول نیتروژن، مقدار ۲۲۵ کیلو کالری بر مول و برای تفکیک مولکول کلر ۵۸ کیلو کالری بر مول انرژی لازم است، پس برای تشکیل نیتروژن اتمی، نسبت به کلر اتمی، انرژی بیشتری لازم است. از این‌رو، فعالیت نیتروژن، فقط در دماهای بالا، قابل توجه است. این استدلال اگر چه ممکن است در مورد تشکیل ترکیبات کووالانسی تاحدی درست باشد، ولی در مورد ترکیبات یونی که برای تشکیل آنها، اتم غیر فلز باید به صورت آییون درآید و در نتیجه الکترونخواهی آن نقش اساسی پیدا خواهد کرد، قابل قبول نیست. برای روشن شدن مطلب، به شرح مثالی می‌پردازیم:

بررسیها نشان داده است که در شرایط یکسان، اگر کلر و یا اکسیژن اتمی با فلزاتی نظیر طلا و پلاتین، مجاور شوند، کلر به آسانی با این فلزات واکنش می‌دهد، در صورتی که اکسیژن عملاً بر آنها اثر نخواهد داشت. در اینجا، اگر الکترونگاتیوی اساس میزان فعالیت شیمیایی غیر فلزات قرارداد شود، رویداد فوق‌دور از انتظار به نظر می‌آید. زیرا،

الکترون‌گانیوی اکسیژن (۳۲۵) از الکترون‌گانیوی کلسر (۳)، بیشتر است. پس چگونه می‌توان این پدیده را توجیه کرد؟

برای یافتن پاسخی برای این پرسش، باید الکترون‌خواهی اتمها را مورد توجه قرار داد. واقعیت‌های تجربی نشان می‌دهد که کلر اتمی به صورت یون Cl^- در ترکیب با طلا و پلاتین وارد می‌شود (مثلاً ضمن حل شدن طلا و یا پلاتین در تیزاب سلطانی). می‌دانیم که تبدیل کلر به یون Cl^- که همان نیم‌واکنش الکترون‌خواهی کلر است، گرمازا بوده و با آزاد شدن ۸۳۳ کیلوکالری انرژی به‌ازای هر مول، همراه است.

$$(\Delta H_{EA} = -83.3 \text{ kcal/mol})$$

در صورتی که اگر قرار بود، اکسیژن با طلا یا پلاتین واکنش دهد، می‌بایست به صورت یون O^{2-} در ترکیبات حاصل وارد شود، که در آن صورت با توجه به مقادیر انرژی‌های اولین و دومین، الکترون‌خواهی اکسیژن، چون تبدیل آن به یون O^{2-} ، واکنشی گرماگیر است و مستلزم صرف ۱۶۸۳ کیلوکالری انرژی به‌ازای هر مول می‌باشد، چنین واکنشی انجام‌پذیر نیست. با توجه به این توضیحات، می‌توان دریافت که در مورد فعالیت غیر فلزات، به ویژه در مواردی که به صورت آنیون در ترکیبات وارد می‌شوند، الکترون‌خواهی اتم، نقشی تعیین‌کننده دارد.

۴-۶ ظرفیت و اعداد اکسایش

الف) تاریخچه

دالتون دانشمند انگلیسی، در نظریه اتمی خود (که آن را در سال ۱۸۰۵ تنظیم و در سال ۱۸۰۷ انتشار داد)، موضوع ترکیب شدن عناصر با یکدیگر و تشکیل مواد مرکب را مطرح کرده بود. برزیلیوس دانشمند سوئدی در سال ۱۸۱۳ بر اساس قانون ترکیب حجمی گازها که توسط گیلوساک^۱ دانشمند فرانسوی، کشف شده بود. توانست برای اولین بار فرمول شیمیایی موادی چون آب، آمونیاک، متان و... را به صورتی که امروزه متداول است (یعنی H_2O ، NH_3 ، CH_4 و...) به دست آورد. به دنبال این کشفیات، مسائل تازه‌ای، از جمله این مسئله که، چرا مثلاً هراتم اکسیژن (با وجود اینکه سنگینتر از اتمهای نیتروژن و کربن است) فقط با دو اتم هیدروژن، در صورتی که هراتم نیتروژن با سه اتم هیدروژن و هراتم کربن (که از اتمهای اکسیژن و نیتروژن سبکتر است) با چهار اتم هیدروژن می‌تواند

۱) Gay - Lussac

ترکیب شود، مطرح شده بود.

قابل توجه است که نظریه دالتون راه گشای حل این مسئله نبود. تا اینکه اولین بار در سال ۱۸۵۲، فرانکلند^۱ دانشمند انگلیسی موضوع گنجایش ترکیب شدن شیمیایی*، *Capacity* یا توان ترکیب شدن** عناصر را بدین معنی مطرح ساخت که اتم هر عنصر در ترکیب شدن با اتم عناصر دیگر، گنجایش و توان معینی دارد. این مفهوم بعدها بنام ظرفیت*** عناصر متداول شد.

ب) معیار اولیه ظرفیت عناصر

فرانکلند برای اینکه به ظرفیت عناصر جنبه کمی بدند، عنصر هیدروژن را مبنای ظرفیت اتم آن را برابر واحد و ظرفیت عناصر دیگر را برابر تعداد اتمهای هیدروژنی در نظر گرفت که با هر اتم آن عناصر می تواند ترکیب شود و یا در ترکیبات جای آنها را می تواند بگیرد. در مورد عناصری که با هیدروژن میل ترکیبی ندارند، اتمهای عناصر یک ظرفیتی دیگر مانند فلوئور، کلر، و یا اتم عناصر دو ظرفیتی مانند اکسیژن به جای اتم هیدروژن، معیار تعیین ظرفیت عناصر قرار داده شد. مثلاً، با توجه به فرمول AgCl ، CuO و PtF_4 ، ظرفیت نقره، مس و پلاتین به ترتیب برابر ۱، ۲ و ۴ در نظر گرفته می شد.

ج) تغییر پذیری ظرفیت عناصر

قابل توجه است که در ترکیبات دو تایی هیدروژن دار که در آنها تعداد اتمهای هیدروژن معیار محاسبه ظرفیت قرار می گرفت، ظرفیت هر عنصر مقدار مشخص و ثابتی بود و هرگز از چهار تجاوز نمی کرد. یعنی عنصری شناخته نشده بود که هر اتم آن بتواند بسا بیش از چهار اتم هیدروژن ترکیب شود. مثلاً هر اتم کلر حداکثر بایک اتم هیدروژن (در HCl)، هر اتم نیتروژن حداکثر با سه اتم هیدروژن (در NH_3) و یا هر اتم کربن حداکثر با چهار اتم هیدروژن (در CH_4) می تواند ترکیب شود. ولی هنگامی که ترکیبات عناصر با کلر و اکسیژن مورد توجه و بررسی و دسته بندی قرار گرفت، فرانکلند، متوجه شده بود که ظرفیت عناصر را نمی توان همواره ثابت در نظر گرفت، بلکه کمیتی قابل تغییر است. به بیانی دیگر، بسیاری از عناصر در ترکیبات مختلف خود، می توانند دارای چند ظرفیت متفاوت باشند. بدیهی است که در آن زمان، چون هنوز ساختار الکترونی اتمهای عناصر شناخته نشده—

1) Frankland

* Chemical Combining capacity ** Combining power *** Valency

بود، دلیل اینکه چگونه یک اتم معین می تواند ظرفیت متغیر داشته باشد، روشن نشده بود. بلکه بعد از کشف ساختار الکترونی اتم توسط بوهر (دانشمند دانمارکی) در سال ۱۹۱۳ بود که دست یافتن به پاسخ این پرسش، امکان پذیر شد.

قابل توجه است که مندلیف در کشف قانون تناوبی (همزمان با لوکا (میر آلمانی) و تنظیم جدول تناوبی عناصر، علاوه بر جرم اتمی، با تکیه بر اصل تشابه خواص عناصر، تغییرات ظرفیت عناصر را مورد توجه و استفاده قرار داده بود. یعنی وی دریافته بود که هر گاه عناصر به ترتیب صعودی جرم اتمی در نظر گرفته شوند، بالاترین ظرفیت آنها در ترکیب به طور تناوبی می تواند از ۱ تا ۸ تکرار شود. مثلاً، در مورد اکسیدهای عناصر، به نتایجی که نمونه ای از آن در جدول ۶-۱۴ نشان داده شده است، دست یافته بود.

بر همین اساس بود که عناصر را در جدول تناوبی به ۸ گروه تقسیم کرده بود.

جدول ۶-۱۴ روند تناوبی تغییرات فرمول کلی اکسید عناصر با بالاترین ظرفیت آنها

M_2O	MO	M_2O_3	MO_2	M_2O_5	MO_3	M_2O_7	MO_4	فرمول کلی اکسید عناصر
Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7	OsO_4	مثال
1	2	3	4	5	6	7	8	بالاترین ظرفیت عناصر

د) مفهوم الکترونی ظرفیت عناصر

هنگامی که بوهر نظریه اتمی خود را (بر اساس نظریه کوآنتومی تابشهای الکترو-مغناطیسی که توسط پلانک و اینشتین بین سالهای ۱۹۰۰ تا ۱۹۰۵ ارائه شده بود، و استفاده از نتایجی که در مورد طیف نشری اتم هیدروژن به دست آمده بود) انتشار داد و در آن، مدل لایه ای* را برای قشر الکترونی اطراف هسته پیشنهاد کرد، معلوم شد که برخلاف نظر رادرفورد، الکترونها به تعداد معین، در لایه هایی که معرف فاصله و انرژی معین و ثابتی اند،

* *Shell model*

(لایه‌ها یا مدارهای مجاز) در اطراف هسته اتم در حال چرخش اند. کمی بعد (در سال ۱۹۱۴)، سامرفلد به تکمیل نظریه بوهر پرداخت. یعنی، با در نظر گرفتن مسیرهای بیضی شکل برای حرکت الکترون، ثابت کرد که هر لایه الکترونی (که از آن پس سطح انرژی یا تراز اصلی انرژی نیز نامیده شد)، می‌تواند چند تراز فرعی انرژی را شامل باشد. بعدها نیز بر اساس شواهد تجربی (اثر زیمنان یا ساختار ظریف خطوط طیفی)، معلوم شد که هر تراز فرعی تعداد معینی اوربیتال را در بردارد و هر اوربیتال می‌تواند دو الکترون را در خود جای دهد. از این رو، روشن شده بود که هر لایه الکترونی با تعداد معینی از الکترونها پر می‌شود.

می‌دانیم که با پژوهشهای پی‌گیری که بین سالهای ۱۸۹۲ تا ۱۸۹۸ توسط رامسی، رابله و تراورس صورت گرفته بود، گازهای بی‌اثر کشف شده بودند (البته غیر از اداون که در سال ۱۹۰۰ توسط ددون کشف شد). بررسی خواص این گازها، این واقعیت را روشن ساخته بود که از نظر شیمیایی هیچ نوع فعالیتی ندارند. به بیانی دیگر، ظرفیت شیمیایی آنها برابر صفر است (می‌دانیم که سالهای زیادی از آن زمان گذشته بود تا اینکه در سال ۱۹۶۲ بارثلت^۱ (کانادایی) برای اولین بار به فعالیت شیمیایی این گازها، به ویژه زنون، Xe، پی برد).

از طرفی دیگر، بررسیها نشان داده بود که تمام لایه‌های الکترونی اتم این عناصر کامل (پر) است. از جمله لایه خارجی آنها (ترازهای s و p) دارای هشت الکترون است (غیر از هلیم که فقط تراز $1s$ دارد و دو الکترونی است). لوئیس با توجه به بی‌اثر بودن این گازها از یک طرف و وجود لایه خارجی هشت الکترونی در اتم آنها از طرف دیگر، در سال ۱۹۱۶، بی‌اثر بودن آنها را به وجود لایه خارجی هشت الکترونی اتم آنها نسبت داد و معتقد شد که اتم عناصر دیگر، ضمن شرکت در فعالیت شیمیایی و تشکیل ترکیبات مختلف، به دارا شدن لایه خارجی هشت الکترونی، یعنی رسیدن به آرایش الکترونی گازهای بی‌اثر تمایل دارند. به بیانی دیگر، فعالیت شیمیایی عناصر را می‌توان، کوششی برای دستیابی به آرایش الکترونی گازهای بی‌اثر تلقی کرد. به نظر وی، ضمن ترکیب شدن دو عنصر، اتمهای آنها، آن تعداد از الکترونهای لایه خارجی خود را تبادل می‌کنند (یعنی هر اتم از یک عنصر با آن تعداد از اتمهای عنصر دیگر ترکیب می‌شود). که تعداد الکترونهای لایه خارجی هر دو نوع اتم به هشت برسد. این نظر لوئیس به نام «قاعده هشت تایی»^{*} موسوم شده است. از این رو، مفهوم می‌جدید، یعنی «مفهوم الکترونی» برای ظرفیت، جای مفهوم قدیمی آن (که توسط فرانکلند ارائه شده بود) را گرفت که

1) *Barthlet*

* *Octet rule*

بر اساس آن:

«ظرفیت هر عنصر در يك تركيب ، برابر تعداد الكترونهايي است كه هر اتم آن براي تشكيل آن تركيب تبادل مي كند تا لايه خارجي اتم آن كه اذآن پس لايه ظرفيت* ناميده شده است ، به هشت برسد (يا داراي آرايش الكتروني گاز بي اثر شود).

ه) مفهوم ظرفيت الكتريكي يا الكترو والانس

مي دانيم كه كاسل^۱ در سال ۱۹۱۶ بر اساس قاعده هشت تايي لويس، نظريه پيوند يوني را به منظور توجيه چگونگي تركيب شدن عناصر با يكديگر ارائه داد. بر اساس اين نظريه ، دليل و چگونگي تركيب شدن اتمهاي دو يا چند عنصر با يكديگر را اين طور مي توان توجيه كرد كه اتمي (با كمتر از چهار الكترون در لايه ظرفيت) يك يا چند الكترون از لايه ظرفيت خود را از دست مي دهد و به يون مثبتی با آرايش الكتروني گاز بي اثر قبل از خود در جدول تناوبي، تبديل مي شود. اتم ديگر (كه تعداد الكترونهايي لايه ظرفيت آن به عدد هشت نزديكتر است) ، آن الكترونها را جذب مي كند و به يون منفي با آرايش الكتروني گاز بي اثر بعد از خود در جدول تناوبي، تبديل مي شود. در نتيجه، بر اثر جاذبه الكتروستاتيكي حاصل بين بارهاي الكتريكي ناهمنام، اين دو نوع يون يكديگر را جذب مي كنند. به بيان ديگر، بين آنها پيوند يوني به وجود مي آيد و تركيبی يوني تشكيل مي شود. با چنين نگرشي، براي عناصر، ظرفيتي كه به «ظرفيت الكتريكي» يا «الكترو والانس»** موسوم است، در نظر گرفته شد و آن برابر تعداد الكترونهايي است كه هر اتم از يك عنصر در يك واكنش شيميايي از دست مي دهد و يا جذب مي كند تا به يوني با آرايش گاز بي اثر تبديل شود. به عنوان مثال ، در تشكيل كلريد سدیم، هر اتم سدیم يك الكترون از دست داده، به Na^+ تبديل مي شود و هر اتم كلر يك الكترون جذب مي كند و به Cl^- تبديل مي شود، سدیم با الكترو والانس ۱+ و كلر با الكترو والانس ۱- ، در واكنش شرکت مي كند. يا در مورد تشكيل كلريد كلسیم ، چون هر اتم كلسیم دو الكترون از دست داده و به Ca^{2+} تبديل مي شود و هر اتم كلر يك الكترون جذب کرده و به Cl^- تبديل مي شود، كلسیم داراي الكترو والانس ۲+ و كلر داراي الكترو والانس ۱- است.

و) مفهوم ظرفيت کووالانسی يا کووالانس

به روشنی می توان دریافت كه نظريه كاسل در مورد چگونگي تركيب شدن عناصر با

* Valence Shell ** Electro Valence

۱) Kossel

یکدیگر، نظری جامع و فراگیر نبود. زیرا، ترکیب شدن اتمهای یک عنصر با یکدیگر، مثلاً تشکیل H_2 ، Cl_2 و O_2 و غیره و یا به طور کلی ترکیب شدن اتمهای عناصر غیر فلزی با یکدیگر، مثلاً تشکیل CO_2 ، NF_3 و غیره براساس این نظریه، قابل توجیه نبود.

برای رفع این نارسایی، لوئیس در سال ۱۹۱۶ روش دیگری برای رسیدن اتم عناصر فعال به آرایش الکترونی گازهای بی اثر در واکنشهای شیمیایی، ارائه داد که همان نظریه پیوند کووالانسی است و این نظریه در سال ۱۹۱۹ توسط لانگمیر^۱ به اتمهای سنگین نیز تعمیم داده شد. همان طور که می دانیم، براساس این نظریه، دواتم با به اشتراک گذاشتن تعداد معینی از الکترونهاى لایه ظرفیت خود، به آرایش الکترونی گاز بی اثر می رسند. با چنین نگرشی، برای هر عنصر در یک ترکیب، ظرفیتی که به «ظرفیت کووالانسی» یا کووالانس* موسوم شده است، در نظر گرفته می شود و آن برابر تعداد الکترونهاى است که هر اتم آن عنصر در آن ترکیب با اتمهای دیگر به اشتراک می گذارد تا به آرایش الکترونی گازی بی اثر برسد.

قابل توجه است که مفهوم ظرفیت از نظر فرانکلند با مفهوم ظرفیت از نظر لوئیس هماهنگی دارد. مثلاً براساس نظر فرانکلند هر اتم کربن گنجایش ترکیب شدن با چهار اتم هیدروژن را دارد، پس ظرفیت آن برابر چهار است. از نظر لوئیس چون اتم کربن در لایه ظرفیت خود، چهار الکترون دارد و این چهار الکترون را ضمن ترکیب شدن با اتمهای هیدروژن به اشتراک می گذارد تا به آرایش الکترونی گازی بی اثر برسد، پس ظرفیت کووالانسی آن چهار است. یادآوری می شود که اولین بار لانگمیر در سال ۱۹۱۹ متوجه شده بود که امکان دیگری برای تشکیل پیوند کووالانسی بین اتمها وجود دارد. یعنی، این امکان که یکی از اتمها در نقش «دهنده»، دو الکترون از لایه ظرفیت خود را با اتم دیگر که در نقش «پذیرنده» عمل می کند، به اشتراک بگذارد. این مسئله در سال ۱۹۲۱ مورد توجه و بررسی بیشتری توسط پرکینس^۲ قرار گرفت. لوئی^۳ در سال ۱۹۲۳ پیوندی را که بدین طریق تشکیل می شود، پیوند دوگانه مختلط** یا پیوند داتیو نامید. ولی سیدگودیک^۴ در همان سال، با توجه به اینکه پیوند کووالانسی در ترکیبات کوئوردیناسیون بین لیگاندها و اتم مرکزی به این طریق تشکیل می شود، به بیانی دیگر، این روش تشکیل پیوند کووالانسی، در ترکیبات کوئوردیناسیون (کمپلکسها) متداول است، آن را اتصال کوئوردینانسی*** نامیده بود.

باید به این نکته توجه داشت که امروزه، به جای ظرفیت عناصر، عدد اکسایش (یا

۱) Langmuir

۲) Perkins

۳) Lowry

۴) Sidgwick

* Covalency

** Mixed double bond

*** Coordinate link

حالت اکسایش*) را که مفهومی جامع است به کار می‌برند، زیرا به عنوان نمونه، در نظر گرفتن حالت اکسایش مثبت، صفر و یا منفی برای عناصر معقول است. حال آنکه، تصور ظرفیت کمتر از صفر (ظرفیت منفی) برای آنها، منطقی به نظر نمی‌آید. از این رو، با توجه به اهمیتی که اعداد اکسایش عناصر در خواص ترکیبات آنها دارد و اطلاع از آن به درک بسیاری از ویژگیهای ترکیبات و آسان شدن کار بررسی آنها کمک می‌کند، لازم است به شرح آن پردازیم.

ز) مفهوم عدد اکسایش عناصر

عدد اکسایش عناصر برابر واحدهای بار الکتریکی است که بر طبق قواعدی قراردادی (که توسط پاولینگ وضع شده است) برای آنها در نظر گرفته می‌شود. این قواعد را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:

- ۱- عدد اکسایش هر ذره خنثی و آزاد، مثلاً اتم Xe یا ادیال Cl برابر صفر است.
- ۲- عدد اکسایش هر ذره باردار، برابر بار الکتریکی آن است. مثلاً عدد اکسایش سدیم در NaCl برابر ۱+، کلسیم در CaCl₂ برابر ۲+، کلسر در NaCl برابر ۱-، اکسیژن در CaO برابر ۲- و... است.
- ۳- در ترکیبات کووالانسی که پیوندهای قطبی دارند، به ازای هر جفت الکترون پیوندی، عدد اکسایش ۱- به اتم الکترون‌گاتر و عدد اکسایش ۱+ به اتم دیگر شرکت کننده در تشکیل آن پیوند، نسبت داده می‌شود. یعنی، مثلاً در HF، برای F عدد اکسایش ۱- و برای H عدد اکسایش ۱+ و یا در NCl₃، برای Cl عدد اکسایش ۱- و برای N عدد اکسایش ۳+ در نظر گرفته می‌شود.
- ۴- بار الکتریکی هر ذره مرکب، برابر مجموع جبری اعداد اکسایش اتمهای تشکیل دهنده آن است.

بر اساس این قاعده، اگر در یک ترکیب، غیر از یک عنصر، اعداد اکسایش عناصر دیگر شرکت کننده در آن ترکیب را بدانیم، می‌توانیم، عدد اکسایش آن عنصر را حساب کنیم. برای روشن شدن مطلب، به حل دو تمرین می‌پردازیم:

تمرین ۶-۲۲

عدد اکسایش آهن را در K_3FeF_6 معین کنید.

حل :

اگر عدد اکسایش عناصر را با X نشان دهیم، برطبق قواعد ۲ و ۴، در مورد این ترکیب می توان نوشت:

$$\begin{aligned} 3X_{(K)} + X_{(Fe)} + 6X_{(F)} &= 0 \\ 3(+1) + X_{(Fe)} + 6(-1) &= 0 \\ X_{(Fe)} &= +3 \end{aligned}$$

تمرین ۶-۲۳

عدد اکسایش فسفر را در یون $H_2P_2O_7^{2-}$ معین کنید.

حل :

با توجه به قواعد ۲ و ۴ می توان نوشت :

$$\begin{aligned} 2X_{(H)} + 2X_{(P)} + 7X_{(O)} &= -2 \\ 2(+1) + 2X_{(P)} + 7(-2) &= -2 \\ X_{(P)} &= \frac{+10}{2} = +5 \end{aligned}$$

توضیح ۱:

معمولاً در مورد عدد اکسایش (برخلاف بار الکتریکی)، علامت + یا - را در سمت چپ قرار می دهیم، مثلاً بار الکتریکی یون CrO_4^{2-} را با -۲ ولی عدد اکسایش کروم را در آن با + نشان می دهیم.

یادآوری می شود که غالباً اعداد اکسایش عناصر را در ترکیبات، به جای اعداد معمولی با اعداد استاک* یعنی به صورت اعداد رومی در بالای نشانه شیمیایی آنها مشخص می کنند. البته، در صورتی که عدد اکسایش مثبت باشد، از نوشتن علامت + قبل از این اعداد صرف نظر می شود ولی در صورت منفی بودن عدد اکسایش، علامت - را در سمت چپ این اعداد قرار می دهند. مثلاً عدد اکسایش آهن را در FeO با (II)، عدد اکسایش

* Stock numbers

مس را در CuCl با (I) و عدد اکسایش کلر را در آن با (-I) می توان نشان داد.

توضیح ۲ :

در برخی از موارد، یک عنصر می تواند با اعداد اکسایش متفاوت در یک ترکیب شرکت کند. از این رو، بر اساس فرمول شیمیایی (نسبت استوکیومتری) آن ترکیب، ممکن است عدد اکسایش آن عنصر به صورت کسری نشان داده شود. مثلاً عدد اکسایش سرب در Pb_3O_4 برابر $\frac{+8}{3}$ به دست می آید. بدیهی است که این عدد میانگین اعداد اکسایش اتمهای سرب در این ترکیب است. زیرا این ترکیب یک اکسید مختلط* یا یک اکسید نمکی** است و فرمول آن را باید به صورت $\text{Pb}^{IV}\text{O}_2 - 2\text{Pb}^{II}\text{O}$ نوشت. یعنی دو اتم سرب در آن عدد اکسایش +۲ و یک اتم سرب دارای عدد اکسایش +۴ است. در نتیجه، میانگین عدد اکسایش این عنصر در این ترکیب عبارت است از:

$$\frac{1 \times (+4) + 2(+2)}{3} = \frac{+8}{3}$$

همین وضعیت برای آهن در Fe_3O_4 و یا منگنز در Mn_3O_4 وجود دارد.

ح) تعیین عدد اکسایش یک عنصر در یک ترکیب بر اساس ساختار الکترونی آن ترکیب عدد اکسایش هر عنصر را در یک ترکیب می توان از رابطه زیر به دست آورد:

$$x = n_V - (n_B + n_N) \quad (29-6)$$

که در آن n_V ، n_N و n_B به ترتیب تعداد الکترونهاى لایه ظرفیت اتم در حالت آزاد، تعداد الکترونهاى غیر پیوندی و تعداد الکترونهاى پیوندی است که به اتم الکترون گاتیوتر نسبت داده می شود.

تمرین ۶-۲۴

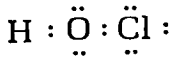
عدد اکسایش کلر، اکسیژن و هیدروژن را در اسید هیپوکلرو معین کنید.

حل :

ابتدا باید ساختار الکترونی این مولکول را که به صورت زیر است، مشخص کنید:

* Mixed oxide

** Salt-like oxide



باتوجه به این ساختار و براساس رابطه ۶-۲۹، می توان نوشت:

$$x_{(H)} = 1 - (0 + 0) = +1$$

$$x_{(O)} = 6 - (4 + 4) = -2$$

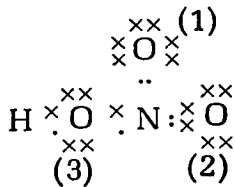
$$x_{(Cl)} = 7 - (0 + 6) = +1$$

تمرین ۶-۲۵

اعداد اکسایش هیدروژن، نیتروژن و اکسیژن را در مولکول اسید نیتريك معین کنید:

حل:

باتوجه به ساختار الکترونی پیوند ظرفیت مولکول اسید نیتريك، یعنی:



و با استفاده از رابطه ۶-۲۹ داریم:

$$x_{(H)} = 1 - (0 + 0) = +1$$

$$x_{(N)} = 5 - (0 + 0) = +5$$

$$x_{O(1)} = 6 - (2 + 6) = -2$$

$$x_{O(2)} = 6 - (4 + 4) = -2$$

$$x_{O(3)} = 6 - (4 + 4) = -2$$

حال ممکن است این پرسش مطرح باشد که آیا عدد اکسایش يك عنصر تغییر پذیر است؟ به بیانی دیگر، آیا يك عنصر فقط با يك عدد اکسایش مشخص و ثابت در تمام ترکیبات خود شرکت می کند و یا اینکه، بسته به شرایط عمل می تواند با اعداد اکسایش متفاوت، در تشکیل ترکیبات مختلف (حتی در برخی از موارد در يك ترکیب معین) شرکت کند؟

شواهد تجربی، پاسخ مثبتی برای این پرسش را تأیید می‌کند. ولی باید توجه داشت که این مطلب در مورد همه عناصر درست نیست. بلکه تعدادی از عناصر، فقط با یک عدد اکسایش مشخص وثابت می‌توانند ترکیبات پایدار به وجود آورند. نظر به اهمیت این موضوع، در اینجا، به توجیه خصلت تغییر ناپذیری عدد اکسایش برخی از عناصر و خصلت تغییر پذیری آن در عناصر دیگر، به بیانی دیگر علت تنوع اعداد اکسایش در بسیاری از عناصر اصلی و واسطه در ترکیبات آنها می‌پردازیم.

ط) آرایشهای الکترونی پایدار

می‌دانیم که برخی از آرایشهای الکترونی عناصر وضعیت مقارنی داشته و حالت پایداری به وجود می‌آورند. بر همین اساس است که عناصر، ضمن شرکت در واکنشهای شیمیایی و تشکیل ترکیبات، برای رسیدن به یکی از این آرایشهای الکترونی پایدار، به حالت اکسایش مشخصی درمی‌آیند.

قابل توجه است که برخی از عوامل، از جمله افزایش تعداد پیوند (عدد کوئوردیناسیون) و انرژی پایداری میدان بلور (در مورد ترکیبات عناصر واسطه)، موجب می‌شوند که بدون وجود چنین آرایشهای الکترونی مقارنی، نیز عناصر بتوانند ترکیبات پایداری به وجود آورند. مهمترین آرایشهای الکترونی که جزو عوامل مؤثر در پایداری حالتها اکسایش عناصر در ترکیبات محسوب می‌شوند، عبارتند از:

آرایش الکترونی $1s^2$

آرایش الکترونی هلیوم، یکی از آرایشهای پایدار است. از این رو، هیدروژن در حالت اکسایش ۱- (در هیدریدهای نمکی مانند NaH) و یا لیتیم در حالت اکسایش ۱+ (مثلاً در LiF) به چنین آرایش پایداری می‌رسد.

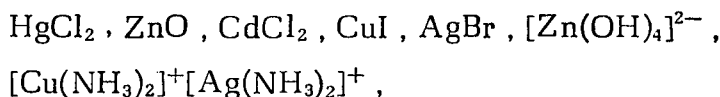
آرایش الکترونی $s^2 p^6$

آرایش الکترونی لایه ظرفیت گازهای بسی اثر (غیر از هلیوم) یکی از پایدارترین آرایشهای الکترونی است، که عناصر اصلی و برخی از عناصر واسطه برای رسیدن به آن در واکنشهای شیمیایی شرکت می‌کنند و غالباً دارای حالت اکسایش پایداری می‌شوند. مثلاً، فلزات قلیایی (غیر از لیتیم) در تمام ترکیبات خود با عدد اکسایش ۱-، فلزات قلیایی خاکی (غیر از بریلیم) در تمام ترکیبات خود با عدد اکسایش ۲- و اکسیژن در غالب ترکیبات با عدد اکسایش ۲-، به چنین آرایش الکترونی پایداری می‌رسند. به طور کلی اکثر عناصر

اصلی در ترکیبات پایدار خود (یونی یا کووالانسی) دارای چنین آرایش در لایه ظرفیت اتم خود می‌شوند. در مورد عناصر واسطه گروه‌های IIB و IVB و VB نیز چنین آرایش الکترونی که به ترتیب با اعداد اکسایش +۳، +۴، و +۵ مطابقت دارد، موجب تشکیل ترکیبات پایدار می‌شود. مثلاً در Sc_2O_3 ، TiO_2 ، V_2O_5 و غیره.

آرایش الکترونی $d^{10}p^6s^2$

چنین آرایش الکترونی در مورد عناصر گروه‌های IB و IIB، پایداری قابل توجهی را به وجود می‌آورد. مثلاً عناصر گروه IB مانند مس، نقره با چنین آرایشی در لایه ظرفیت، ترکیبات پایداری در حالت اکسایش +۱ و یا عناصر گروه IIB مانند روی، کادمیم و جیوه با همین آرایش، ترکیبات پایداری را در حالت اکسایش +۲ به وجود می‌آورند. مانند:



آرایش الکترونی $d^{10}s^2$

این آرایش الکترونی در لایه ظرفیت نیز در مورد برخی از عناصر، به ویژه عناصر سنگین گروه‌های IIIA و IVA، پایداری نسبتاً قابل توجهی را به وجود می‌آورد. مثلاً با چنین آرایشی، ایندیم و تالیم (از گروه IIIA) در حالت اکسایش +۱ (به جای +۳ که انتظار داریم)، قلع و سرب (از گروه IVA) در حالت اکسایش +۲ (به جای +۴ که انتظار داریم) ترکیبات پایداری نسبت به حالت‌های اکسایش بالاتر (که مورد انتظار است) تشکیل می‌دهند. حتی جیوه با همین آرایش در حالت اکسایش +۱ (به صورت Hg_2^{2+}) ترکیبات پایداری تشکیل می‌دهد، مثلاً $TiCl_3$ از $TiCl_4$ ، $SnCl_2$ از $SnCl_4$ ، $PbCl_4$ از $PbCl_2$ پایداری تر است و یا Hg_2Cl_2 ترکیبی بسیار پایدار است. با توجه به آنچه گفته شد، اکنون می‌توان به روشنی به این پرسش پاسخ داد که:

کدام عناصر فقط با یک عدد اکسایش در ترکیبات شیمیایی شرکت می‌کنند؟

بر اساس آرایش‌های الکترونی پایدار لایه ظرفیت که به آنها اشاره شد (یعنی s^2p^6 و $d^{10}p^6s^2$)، عناصری که فقط با یک نوع عدد اکسایش، در تشکیل ترکیبات پایدار شرکت می‌کنند، عبارت‌اند از:

۱- فلزات قلیایی:

با عدد اکسایش $+۱$ ، که به آرایش الکترونی گاز بی اثر دوره ماقبل خود می‌رسند ($s^2 p^6$ در مورد Li^+ و سایر فلزات قلیایی).

۲- فلزات قلیایی خاکی:

با عدد اکسایش $+۲$ ، که به آرایش الکترونی گاز بی اثر دوره ماقبل خود می‌رسند ($s^2 p^6$ در مورد Be و سایر فلزات قلیایی خاکی).

۳- بور، آلومینیم و گالیم:

با به اشتراك گذاشتن سه الکترون لایه ظرفیت (در مورد بور ، تنها امکان) و یا از دست دادن این سه الکترون (در مورد آلومینیم و به ویژه گالیم) به عدد اکسایش $+۳$ می‌رسند. بدیهی است که در صورت از دست دادن الکترون لایه ظرفیت و تبدیل به کاتیون سه ارزشی، این دو عنصر، به آرایش گاز بی اثر ماقبل خود می‌رسند. در غیر این صورت ترکیباتی کووالانسی با فرمول کلی MX_3 تشکیل می‌دهند که کمبود الکترونی دارند و در نقش اسید لوئیس تمایل به جذب یک جفت الکترون و تشکیل یک پیوند دیگر دارند. مثلاً $AlCl_3$ ترکیبی است که کمبود الکترون* یا نقص ۸ تایی دارد. از این رو ، تمایل دارد از طریق تشکیل یک پیوند دیگر با یون Cl^- یک جفت الکترون از طریق داتیو جذب کند و یون کمپلکس $[AlCl_4]^-$ (یون تتراکلر و آلومینات) را به وجود آورد. اصولاً نقش کلرید آلومینیم به عنوان کاتالیزور کلراسیون در «واکنشهای فریدل - کرافتس» ، بر همین اساس متکی است .

در مورد ترکیبات بور مثلاً BH_3 ، این کمبود الکترون یا نقص ۸ تایی ، از طریق دیمر شدن (تبدیل شدن به B_2H_6 ، دی بوران) بر طرف می‌شود. ولی در مورد BF_3 ، این نقص از طریق تشکیل یک پیوند π (از نوع $p\pi - p\pi$) بین اوربیتال غیر پیوندی خالی اتم بور (اوربیتال $2p_z$) و اوربیتالهای $2p_x$ غیر پیوندی اتمهای فلوئور که پر است، از طریق داتیو برقرار می‌شود. این مطلب قابل توجه است که در این ترکیب ، اتم فلوئور با وجود اینکه الکترون نگاتیو ترین عنصر است، یک جفت الکترون به اتم بور واگذار می‌کند (البته بر اساس اصل برابری الکترون گاتیوی که توسط ساندرسن، بیان شده است، این رویداد، دور از انتظار نیست).

* Electron deficiency



۴- فلوتور:

اتم فلوتور با جذب يك الكترون و رسیدن به آرایش الکترونی نئون، دارای عدد اکسایش ۱- می‌شود. مثلاً در HF، OF₂ یا CIF. قابل توجه است که حتی در HFO که شناخته شده است، برخلاف HClO (که در آن کلر عدد اکسایش ۱+ دارد)، فلوتور دارای عدد اکسایش ۱- است.

۵- فلزات واسطه گروه IIB :

مانند روی و کادمیم که با از دست دادن دو الکترون تراز *s* لایه ظرفیت اتم خود، به آرایش الکترونی نسبتاً پایدار $s^2 p^6 d^{10}$ و حالت اکسایش ۲+ می‌رسند مثلاً در CdI₂، و غیره.

یادآوری می‌شود که در این گروه، جیوه (به علت اثر انقباض لانتانیدی) علاوه بر عدد اکسایش ۲+، با عدد اکسایش ۱+ نیز (به ویژه در حالت جامد) ترکیبات پایدار تشکیل می‌دهد. مثلاً در Hg₂Cl₂.

۶- عناصر گروه IIIB :

این عناصر واسطه (اسکاندیم، ایتیم، لانتان و آکتینیم) در ترازهای *d* و *s* لایه ظرفیت اتم خود، مجموعاً سه الکترون (يك الكترون در تراز *d* و دو الکترون در تراز *s*) دارند. با از دست دادن این سه الکترون به آرایش الکترونی گاز بی اثر دوره ماقبل خود رسیده و به حالت اکسایش بسیار پایدار ۳+ درمی‌آیند.

۷- برخی از عناصر واسطه سریهای لانتانید و آکتینید:

در بین عناصر واسطه داخلی سری لانتانیدها، عناصر پرومیتیم (Pm)، گادولینیم (Gd)، هولمیم (Ho)، اریسم (Er) و لوتسیم (Lu) و در بین عناصر واسطه سری آکتینیدها، پنج عنصر آخر سری یعنی اینشتینیم (Es)، فرمیم (Fm)، مندلویم (Md)، نوبلیوم (No) و لورنسیم (Lr) همگی فقط با عدد اکسایش ۳+ ترکیبات پایدار تشکیل می‌دهند.

سایر عناصر اصلی و واسطه با اعداد اکسایش کم و بیش متنوع در تشکیل بسیاری از ترکیبات که پایدار قابل توجهی دارند، شرکت می‌کنند.

در جدول ۶-۱۵، اعداد اکسایش متداول عناصر اصلی جدول تناوبی، همراه با

توضیحات لازم و چند ترکیب نمونه، در هر مورد ارائه شده است.
 در جدول ۶-۱۶، اعداد اکسایش عناصر واسطه دسته d ، همراه با آرایش الکترونی لایه ظرفیت مربوط به هر حالت اکسایش و اعداد کوئوردیناسیون در هر حالت اکسایش (در داخل پرانتز) و نیز اعداد اکسایش عناصر واسطه داخلی (سریهای لانتانید و آکتینید)، گردآوری شده است. در هر مورد، پایدارترین حالت اکسایش و یا عدد کوئوردیناسیون پایدارترین کمپلکس، با قراردادن خطی در زیر آن اعداد، مشخص شده اند.
 در شکل ۶-۱۳ روند تغییرات اعداد اکسایش عناصر اصلی و واسطه دوره ها نسبت به عدد اتمی نشان داده شده است. در این شکل، کوچکترین و بزرگترین اعداد اکسایش عنصر هر دوره به صورت نمودارهای خطی نشان داده شده اند.
 در جدولهای ۶-۱۷ و ۶-۱۸ طرح دیگری از روند تغییرات اعداد اکسایش به طور جداگانه، برای عناصر اصلی و واسطه نشان داده شده است.

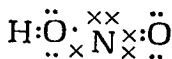
ی) توجیه علل تغییر و تنوع اعداد اکسایش عناصر

به منظور بررسی دقیق تر این مطلب، آن را در مورد عناصر اصلی و عناصر واسطه به طور جداگانه در نظر می گیریم.

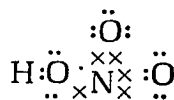
I) در مورد عناصر اصلی

الکترونگاتیوی، یکی از عوامل مؤثر در تغییر و تنوع اعداد اکسایش عناصر اصلی است. به عنوان مثال، نیتروژن در NH_3 عدد اکسایش ۳- ولی در NF_3 عدد اکسایش ۳+ دارد ویا اکسیژن در H_2O عدد اکسایش ۲- ولی در OF_2 عدد اکسایش ۲+ و... دارد.

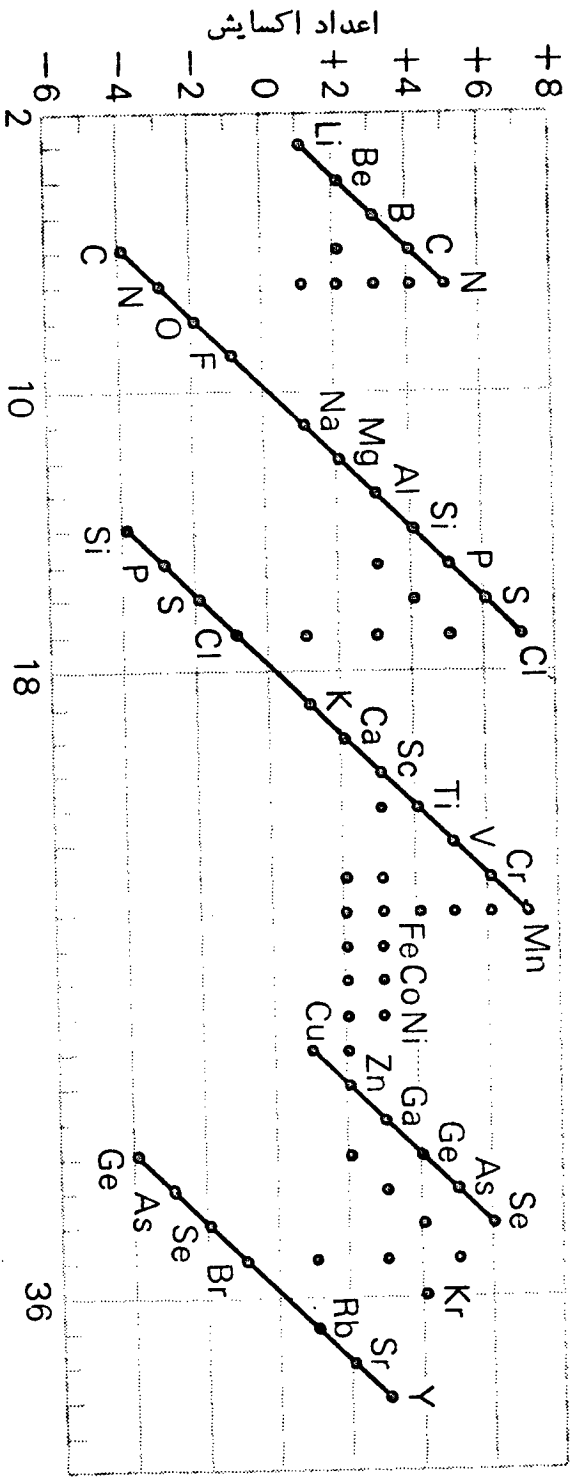
امکان تشکیل پیوند داتیو را نیز می توان عامل مؤثر دیگری در تنوع اعداد اکسایش عناصر به حساب آورد. به عنوان مثال، نیتروژن در اسید نیترو، HNO_2 ، دارای عدد اکسایش ۳+ است ولی در اسید نیتریک، HNO_3 ، به دلیل تشکیل یک پیوند کووالانسی دیگر، از طریق داتیو، دارای عدد اکسایش ۵+ می شود:



(+۳)



(+۵)



شکل ۶-۱۳ نمودارهای روند تغییرات اعداد اکسایش عناصر اصلی و واسطه دوره‌ها، نسبت به عدد اتمی

جدول ۶-۱۵ اعداد اکسایش عناصر اصلی

شماره گروه	اعداد اکسایش	توضیحات	چند ترکیب نمونه
I	+1	هیدروژن فقط در ترکیب با فلزات، عدد اکسایش ۱- دارد.	+1-1 HCl
II	+2		+2-2 CaO
III	+3		+3(-1) ₃ AlF ₃
IV	+4، +2	قلع و سرب اعداد اکسایش +۲ و +۴ دارند. کسربن علاوه بر اعداد اکسایش +۲ و +۴ اعداد اکسایش دیگری نیز دارد.	+2(-1) ₂ PbCl ₂
			-4(+1) ₄ CH ₄
V	+5، +3، -3	نیتروژن و فسفر اعداد اکسایش دیگری نیز دارند. مثلاً نیتروژن می تواند +۳، +۲، +۱، -۱، -۲ و -۳ نیز داشته باشد.	-3(+1) ₃ NH ₃
			+2-2 NO
			-1(+1) ₂ -2+1 NH ₂ OH

اداره جدول ۶-۱۵

شماره گروه	اعداد اکسایش	توضیحات	توضیحات	چند ترکیب نمونه
VII	+7, +5, +3, +1, -1	همگی در مقابل هیدروژن یا فلزات عدد اکسایش ۱-، در مقابل اکسیژن و عناصر الکترونگاتیو تر از خود، اعداد اکسایش مثبت دارند. عدد اکسایش فلز نور همواره ۱- است.	+1+5(-2) ₃ HClO ₃	+1+7(-2) ₄ HClO ₄ +1+1-2 HClO
VI	+6, +4, -2	اکسیژن معمولاً عدد اکسایش ۲- دارد ولی عدد اکسایش آن در پیراکسیدها ۱- و فقط با فلز ثور ۲+ است. سایر عناصر گروه، دارای اعداد اکسایش ۲-، ۴+ یا ۶+ نیز می‌باشند.	+2(-1) ₂ OF ₂ +4(-2) ₂ SeO ₂	(+1) ₂ -2 H ₂ O +6(-2) ₃ SO ₃
			+1-1 NaF +1+3(-2) ₂ HClO ₂	

جدول ۱۶-۶ اعداد اکسایش عناصر واسطه دسته د

آرایش الکترونی عناصر	d^0	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
Ti	+4 (4,5,6,7,8)	+3 (6)	+2 (6)	-	0 (6)	-1 (6)					
Zr, Hf	+4 (4,6,7,8)	+3 (?)	+2 (?)	-	0 (6)						
V	+5 (4,5,6)	+4 (4,5,6,8)	+3 (4,5,6)	+2 (6)	+1 (6)	0 (6)	-1 (6)				
Nb, Ta	+5 (π , 5?, 6, 7, 8)	+4 (6,8)	+3 (?)	+2 (?)	+1 (π)	-	-1 (6)				
Cr	+6 (4)	+5 (4,6,8)	+4 (4,6)	+3 (4?, 6)	+2 (6, 7)	+1 (6)	0 (6)	-1 (6)	-2 (?)		
Mo, W	+6 (4,5,6,8?)	+6 (5,6,8)	+4 (π , 6, 8)	+4 (6?, 7, 8)	+2 (π , 5, 6, 7, 9)	+1 (π)	0 (6)	-	-2 (5)		
Mn	+7 (3,4)	+6 (4)	+5 (4)	+4 (6)	+3 (5?, 6)	+2 (4, 5?, 6, 7)	+1 (6)	0 (6)	-1 (4, 5, 6)	-2 (4, 6)	-3 (4)
Tc, Re	+7 (4, 6, 7, 8, 9)	+6 (6, 7, 8)	+5 (5, 6, 7, 8)	+4 (4?, 6, 7)	+3 (π , 5, 6)	2+	+1 (π , 6)	0 (6)	-1 (5)		

Sc, Y, La, Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
-	-	+2	-	+2	+2	-	-	-	-	-	+2	+2	-
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3
-	+4	+4?	-	-	-	-	+4	+4?	-	-	-	-	-
Ac	Th	Pa	Np	Pu	Am ₄	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw
+3	+3	+3	+3	+3	+4	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3
-	+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4			
		+5	+5	+5	+5	+5							
		+6	+6	+6	+6								

(c) پایدارترین حالتها، با قسرا دادن خط (—) در زیر آنها مشخص شده‌اند.

(d) حالت +۲ نیز ممکن است وجود داشته باشد که بر اساس آرایش 5f⁷ پیشگویی می‌شود.

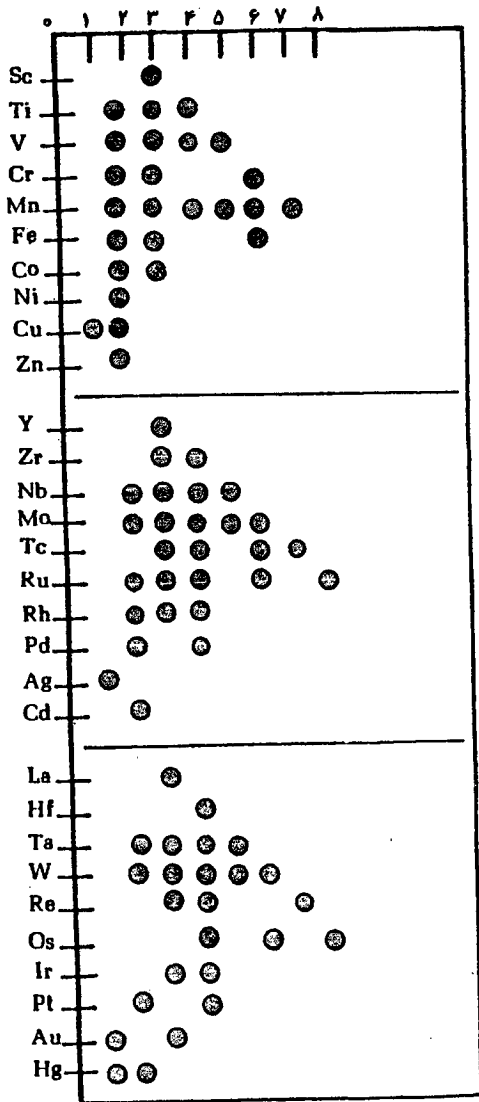
(b) ترتیب پایداری حالت +۲ عبارت است از:
Ce > Tb ~ Pr > Nd ~ Dy

اینه در مورد Dy و Nd تردید وجود دارد.

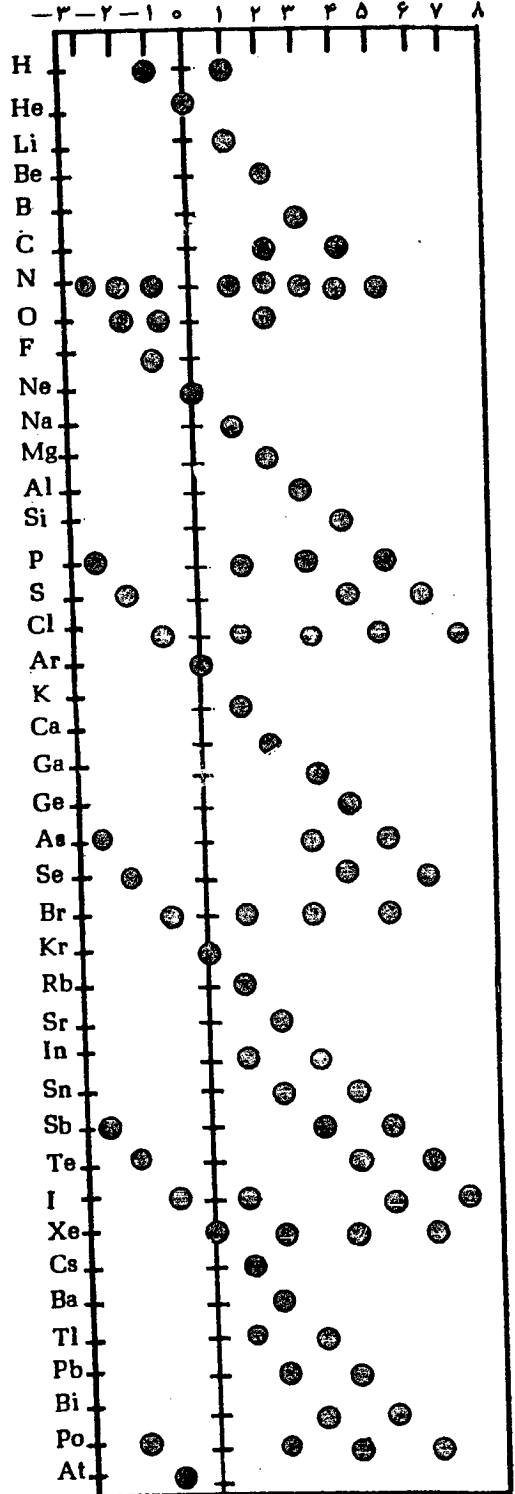
(a) ترتیب پایداری حالت +۲ عبارت است از:
Eu > Yb ≥ Sm > Tm ~ Nd

M₂ جامد (M = La و Co, Pr, Gd) ماهیت فیزی داشته و یون M²⁺ در آن وجود ندارد.

جدول ۶-۱۸ اعداد اکسایش عناصر واسطه



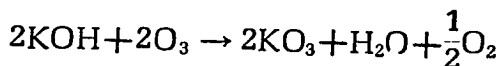
جدول ۶-۱۷ اعداد اکسایش عناصر اصلی



همچنین فسفر در PCl_3 دارای عدد اکسایش ۳- است ولی در $POCl_3$ به دلیل تشکیل یک پیوند کووالانسی دیگر، از طریق داتیو با اتم اکسیژن، دارای عدد اکسایش ۵+ می‌شود.

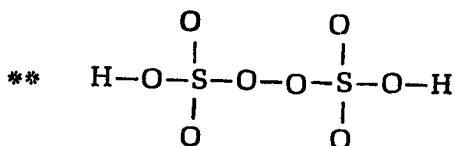
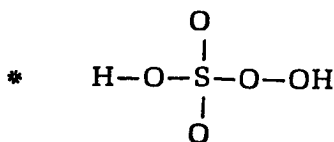
یکی دیگر از عوامل تغییر و تنوع اعداد اکسایش برخی از عناصر اصلی، امکان برقراری پیوند کووالانسی بین اتمهای یک نوع عنصر، یعنی کاتناسیون^۱ است.

بر همین اساس است که مثلاً اکسیژن، علاوه بر عدد اکسایش ۲- (در اکسیدهای نرمال، هیدروکسیدها، کسواسیدها و نمکهای آنها) می‌تواند اعداد اکسایش ۱- (مثلاً در پراکسیدها، پراکسواسیدها مانند اسید پراکسومونوسولفوریک* و اسید پراکسودی سولفوریک**،... و نمکهای آنها) و یا عدد اکسایش $\frac{1}{3}$ - (مثلاً در سوپر اکسیدها مانند KO_2 که از سوختن پتاسیم در اکسیژن خالص تشکیل می‌شود) و یا عدد اکسایش $\frac{1}{3}$ - (مثلاً در ازونیدها، مانند ازونید پتاسیم، KO_3) داشته باشد. یادآوری می‌شود که ازونید پتاسیم از واکنش بین ازون و هیدروکسید پتاسیم به وجود می‌آید و به صورت بلورهای نارنجی و رنگ قابل جدا کردن است:



قابل توجه است که کسری بودن عدد اکسایش عناصر در برخی از ترکیبات مثلاً عدد اکسایش سرب در Pb_3O_4 با کسری بودن عدد اکسایش اکسیژن در پراکسیدها یا سوپر اکسیدها مبنای متفاوتی دارد (همان‌طور که قبلاً اشاره شد، مثلاً در مورد سرب در

1) Catenation



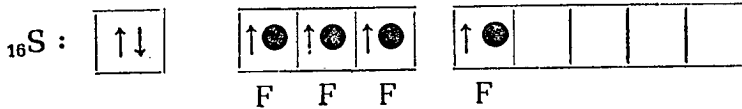
Pb_3O_4 ، عدد اکسایش $\frac{8}{3}$ میانگین اعداد اکسایش اتمهای سرب، یعنی $+2$ برای دو اتم و $+4$ برای یک اتم دیگر است، در صورتی که مثلاً در مورد اکسیژن این طور نیست و سهم اتمها یکسان است).

عامل دیگری که در تغییر و تنوع اعداد اکسایش عناصر اصلی می تواند دخالت داشته باشد، امکان برانگیخته شدن اتم این عناصر از دوره سوم به بعد و مجاز بودن اوربیتالهای تراز d لایه ظرفیت آنها است. برای مثال، گوگرد در H_2S و SCl_2 به ترتیب اعداد اکسایش -2 و $+2$ دارد، ولی در SF_4 و SF_6 به علت امکان برانگیخته شدن و استفاده از اوربیتالهای تراز d لایه ظرفیت خود، به ترتیب دارای اعداد اکسایش $+4$ و $+6$ می شود.

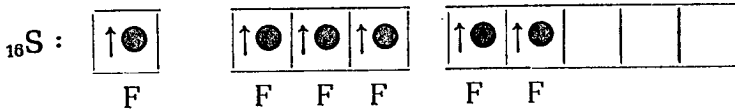
آرایش الکترونی لایه ظرفیت اتم گوگرد در حالت پایه به صورت:



در مرحله اول برانگیخته شدن و تشکیل SF_4 به صورت:



اما در مرحله دوم برانگیخته شدن و تشکیل SF_6 به صورت :



است. الکترون لایه ظرفیت اتمهای فلور که در تشکیل پیوند با الکترونهای منفرد اتم گوگرد شرکت کرده اند، با علامت \bullet ، نشان داده شده اند.

همین طور، فسفر در PCl_3 دارای عدد اکسایش $+3$ است ولی در PCl_5 (از طریق برانگیخته شدن و استفاده از یک اوربیتال تراز $3d$ لایه ظرفیت خود) به عدد اکسایش $+5$ می رسد. قابل توجه است که چون اتم نیتروژن در لایه ظرفیت خود تسراز d مجاز ندارد، امکان برانگیخته شدن و تشکیل ترکیباتی به فرمول کلی NX_5 و رسیدن به عدد اکسایش $+5$ را از این طریق ندارد. بلکه همان طور که اشاره شد، فقط از طریق واگذار کردن یک جفت الکترون خود از طریق داتیو، می تواند دارای عدد اکسایش $+5$ بشود. در صورتی که

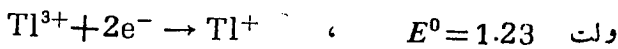
فسفر و عناصر سنگین تر هم گروه آن، با هر دو روش می توانند به این بالاترین عدد اکسایش برسند.

توجه :

در مورد عناصر اصلی گروههای I و II ، پایداری حالت اکسایش (تنها عدد اکسایش که با شماره گروه برابر است) با افزایش عدد اتمی تغییر نمی کند. ولی در مورد عناصر اصلی گروههای III و IV (برخلاف گروههای اصلی V، VI و VII) با افزایش عدد اتمی، پایداری حالت اکسایش (که با شماره گروه مطابقت دارد)، به تدریج کاهش می یابد.

مثلاً در گروه III A ، بور، آلومینیم و گالیم، فقط با حالت اکسایش +۳ ترکیبات پایدار تشکیل می دهند. در صورتی که از ایندیم ترکیبات پایداری با عدد اکسایش +۱ در حالت جامد شناخته شده است (مانند InI ، InBr و InCl) و تالیوم در حالت اکسایش +۱ ترکیبات پایدار نسبتاً زیادی (حتی در محلول) تشکیل می دهد (مانند Tl_2O ، $TlOH$ ، $TlCl$ و Tl_2S).

در گروه IV A ، کربن، سیلیسیم و ژرمانیم در حالت اکسایش +۴ ترکیبات پایدار تشکیل می دهند. در صورتی که قلع و سرب علاوه بر حالت اکسایش +۴، در حالت اکسایش +۲ نیز بسیاری از ترکیبات پایدار را بوجود می آورند و حتی اهمیت حالت اکسایش +۲ از حالت اکسایش +۴ در آنها بیشتر است:



در مورد دلیل چنین رویدادی، اولین بار در سال ۱۹۳۳، سید گوئیك، پدیده «جفت الکترون بی اثر»* لایه ظرفیت اتمهای سنگین این گروهها را عاملی مؤثر، معرفی کرد. یعنی با افزایش عدد اتمی و در نتیجه افزایش بار مؤثر هسته در گروه (به ویژه اثر انقباض لانتانیدی در مورد تالیوم و سرب) انرژی یونیزاسیونهای دوم و سوم تا حدی زیاد می شود که دسترسی به حالت اکسایش بالاتر (+۳ برای ایندیم و تالیوم یا +۴ برای قلع و سرب) مشکل است. چنین استدلال و نتیجه گیری در صورتی می تواند درست باشد که مجموع مقادیر انرژی یونیزاسیونهای متوالی، مثلاً انرژی یونیزاسیونهای دوم و سوم در گروه III A با افزایش

* Inert electron pair

عدد اتمی، به تدریج زیادتر شود. در صورتی که داده‌های تجربی (که در جدول ۱۹-۶ گردآوری شده است)، این موضوع را تأیید نمی‌کند. زیرا براساس داده‌های این جدول، حالت اکسایش $+۳$ باید در گالیم ناپایدارتر از ایندیم و تالیم و اکسایش $+۳$ باید در گالیم ناپایدارتر از ایندیم و تالیم و یا Tl^+ ناپایدارتر از Ga^+ باشد. در صورتی که

جدول ۱۹-۶ مجموعه مقادیر انرژی‌های دومین و سومین انرژی یونیزاسیون گالیم - ایندیم و تالیم

عنصر	گالیم	ایندیم	تالیم
$I_2 + I_3$ (کیلوکالری بر مول)	1177	1078	1155

Ga^+ عملاً وجود ندارد ولی Tl^+ در حالت جامد و حتی در محلول، پایداری قابل توجهی دارد.

دراگ^۱ برای توجیه درست این پدیده، معتقد است که نباید آن را به بی‌اثر بودن ذاتی جفت الکترون تراز s لایه ظرفیت یا به بیان دیگر، به افزایش انرژی یونیزاسیون مربوط به این الکترون‌ها، نسبت داد. بلکه عامل اساسی، کاهش تدریجی انرژی پیوندی به موازات افزایش عدد اتمی این عناصر در گروه است. زیرا بر اثر افزایش گسترش طولی اوربیتال‌های اتمی و کاهش دانسیته الکترونی و در نتیجه کاهش شدت همپوشانی از یک طرف و افزایش دافعه الکترونی‌های غیر پیوندی اتم‌های لیگاند از طرف دیگر، قدرت پیوندهای حاصل کاهش می‌یابد و ترکیب در حالت اکسایش بالاتر، ناپایدار می‌شود. بررسی‌های تجربی این نظر را کاملاً تأیید می‌کند. مثلاً همان‌طور که در جدول ۲۰-۶ نشان داده شده است، میانگین انرژی پیوندی در مورد تری کلرید تالیم از تری کلرید ایندیم و یا گالیم کمتر است.

۱) Drag

جدول ۶-۲۰ انرژی پیوندی در تری کلریدهای تالیم، ایندیم و گالیم

GaCl ₃	InCl ₃	TlCl ₃	ترکیب
57.8	49.2	36.5	انرژی پیوند (کیلوکالری بر مول)

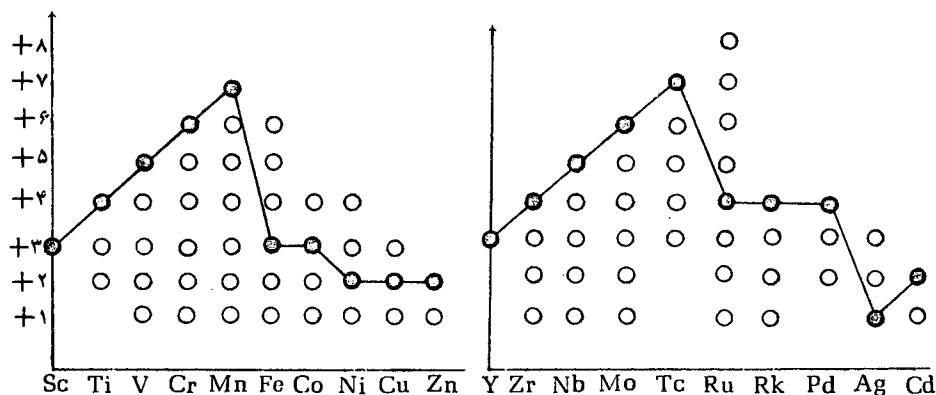
II) در مورد فلزات واسطه

در عناصر واسطه دسته d ، به دلیل اینکه ترازهای s و d لایه ظرفیت اتم آنها نسبتاً به یکدیگر نزدیک اند، علاوه بر الکترونیهای تراز s ، تعدادی از الکترونیهای تراز d ظرفیت خود را نیز ضمن شرکت در واکنشها می توانند از دست بدهند. علاوه بر آن، انرژی پیوندیهای اضافی که بر اثر یونیزاسیونهای متوالی تشکیل می شوند، به میزانی است که می تواند انرژی لازم برای آن یونیزاسیونها را تأمین کند. بر این اساس، می توان تغییر پذیری و تنوع اعداد اکسایش این دسته از عناصر را به روشنی توجیه کرد.

همان طور که از داده های جدولهای ۶-۱۷ و ۶-۱۸ نیز می توان دریافت، بالاترین عدد اکسایشی عناصر واسطه دسته d در دوره چهارم تا گروه VII B (یعنی منگنز) و در دوره های پنجم و ششم تا گروه VIII B (یعنی روتنیم و اسمیم) با مجموع الکترونیهای s و d لایه ظرفیت مطابقت دارد. مثلاً بالاترین عدد اکسایش وانادیم (گروه V B) برابر ۵+، منگنز (گروه VII B) برابر ۷+ و اسمیم (گروه VIII B) برابر ۸ است. از آن پس تا آخر سری واسطه در هر دوره، روبه کاهش گذاشته و در آخرین عنصر سری به ۲+ می رسد. برای نمونه، طرحی از روند تغییرات بالاترین عدد اکسایش عناصر واسطه دوره های چهارم و پنجم در شکل ۶-۱۴ نشان داده شده است (حالاتهای اکسایش پایدار با دایره های توپر مشخص شده است).

علت کوچک بودن بالاترین عدد اکسایش عناصر اول سری را به کم بودن تعداد الکترونیهای لایه ظرفیت اتم آنها می توان نسبت داد، در عناصر آخر سری، اگرچه تعداد الکترونیهای لایه ظرفیت زیاد است، ولی به دلیل جفت شدن غالب الکترونها در اوربیتالها و با افزایش بار مؤثر هسته و نفوذ زیاد تر ترازهای لایه ظرفیت به سمت هسته، جدا شدن تعداد بیشتری از الکترونها، دشوار می شود. از این رو، مثلاً با اینکه فلزروی ۱۰ الکترون

در تراز $3d$ و $4s$ الکترون در تراز $4s$ دارد، فقط امکان از دست دادن دو الکترون از تراز $4s$ برای آن وجود دارد. از این رو، بالاترین (و تنها) عدد اکسایش آن در ترکیبات $+۲$ است.



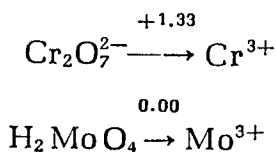
شکل ۶-۱۴ طرحی از اعداد اکسایش عناصر واسطه دوره‌های چهارم و پنجم (بالاترین حالت اکسایش پایدار با دایره‌های توپر مشخص شده‌اند).

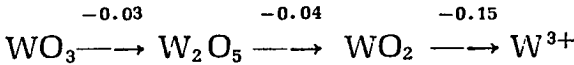
در مورد عناصر واسطه داخلی، در سری لانتانیدها، چون تراز $4f$ لایه ظرفیت اتم آنها نسبت به ترازهای d (در عناصر واسطه دسته d) عمقی‌تر و به‌هسته نزدیکتر است. از این رو، جاذبه هسته اتم بر الکترونهای این تراز در عناصر لانتانید نسبتاً زیاد است. از این رو، این عناصر ضمن شرکت در واکنشهای شیمیایی، عمدتاً الکترونهای تراز s و d و ندرتاً تعدادی از الکترونهای تراز $4f$ را می‌توانند از دست بدهند. در نتیجه همان‌طور که در جدول ۶-۱۶ نشان داده شده است. اعداد اکسایش این عناصر چندان تنوع ندارد. به‌طوری که فقط نئودیمیم (Nd، سومین عنصری سری) سه نوع اعداد اکسایش $+۲$ ، $+۳$ و $+۴$ و عناصر سریم، پرازئودیمیم، ساماریم، اروپیم، تریمیم، دیسپروسیم، تولیم و ایتربیم، دارای دو نوع عدد اکسایش، پروتیمیم، گادولینیم، هولمیم، اریتم و لوتسیم فقط یک نوع عدد اکسایش $+۳$ دارند.

در مورد عناصر واسطه داخلی سری آکتینیدها، چون تراز $5f$ (برخلاف تراز $4f$) نسبتاً سطحی و تحت تأثیر جاذبه کمتری از طرف هسته اتم قرار دارد، اتم آنها، علاوه بر الکترونیهای s و p لایه ظرفیت، می‌تواند با سهولت قابل توجهی تعدادی از الکترونیهای تراز $5f$ خود را نیز ضمن واکنش شیمیایی از دست بدهد. از این رو، همان‌طور که در جدول ۶-۱۶ نشان داده شد، برخی از عناصر این سری، مانند عناصر واسطه دسته d ، اعداد اکسایش نسبتاً متنوعی دارند. مثلاً اورانیم، نپتونیم، پلوتونیم، و آمریسیم، هر یک دارای چهار- حالت اکسایش ($+۳$ ، $+۴$ ، $+۵$ و $+۶$) می‌باشند. البته عناصر آخر این سری (به علت اینکه تراز $5f$ در آنها با شیب نسبتاً تندی به سمت هسته کشیده می‌شود)، امکان از دست دادن الکترون از تراز $5f$ را ندارند. بر همین اساس است که پنج‌عنصر آخر این سری (یعنی اینشتینیم، فریمیم، مندلوویم، نوبلیوم و لورنسیسم) فقط یک حالت اکسایش ($+۳$) دارند.

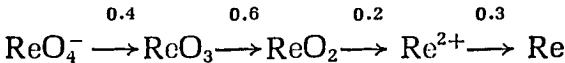
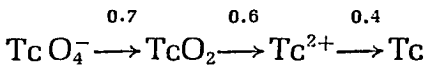
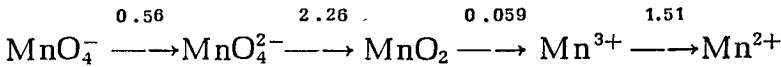
ک) توجیه افزایش پایداری حالت‌های اکسایش بالاتر در عناصر سنگین گروه‌ها

در گروه فلزات واسطه و نیز برخی از عناصر گروه‌های اصلی (به ویژه گروه‌های VIA و VIIA) با افزایش عدد اتمی، یعنی با پایین آمدن در گروه، اعداد اکسایش بالاتر پایداری بیشتری به دست می‌آورند. مثلاً در عناصر واسطه سری اول، اعداد اکسایش $+۲$ و $+۳$ بسیار متداول و مهم است. در صورتی که در عناصر واسطه زیرین آنها این اعداد اکسایش اهمیت خود را از دست می‌دهند و جز در مورد چند عنصر مانند کادمیم، پالادیم و پلاتین، پایداری قابل توجهی در محلول ندارند. در مقابل، اعداد اکسایش بالاتر در فلزات زیرین این گروه‌ها نسبت به عناصر بالای آنها، پایدارتر می‌شود. مثلاً اگر فلزات واسطه گروه VIB یعنی کروم، مولیبدن و تنگستن را در نظر بگیریم، ملاحظه می‌شود که در حالت اکسایش $+۶$ کروم در CrO_4^{2-} و $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ در محلول (در مجاورت احیاکننده‌ها) نسبتاً ناپایدار بوده، عوامل اکسیدکننده قوی محسوب می‌شوند. در صورتی که مولیبدن در H_2MoO_4 پایدار است و به عنوان عامل اکسیدکننده به کار نمی‌رود. تنگستن نیز در این حالت، مثلاً در WO_3 بسیار پایدار بوده و عامل اکسیدکننده محسوب نمی‌شود. این واقعیتهای را بر اساس پتانسیل نیم‌واکنشهای زیر (بر حسب ولت) نیز می‌توان دریافت:





در مورد عناصر گروه VIIB، یعنی منگنز، تکنسیم و رنیم نیز وضعیت مشابهی، مشاهده می‌شود یعنی منگنز در حالت اکسایش +۷ مثلاً در MnO_4^- نسبتاً ناپایدار است و این یون یکی از قویترین عوامل اکسیدکننده است در صورتی که حالت اکسایش +۷ در تکنسیم (به صورت TcO_4^-) و یا در رنیم (به صورت ReO_4^-) به تدریج پایداری بیشتری حاصل می‌کند. به طوری که پرنات (ReO_4^-) کاملاً پایدار بوده و قدرت اکسیدکنندگی بسیار کمی دارد. این مطالب را بر اساس پتانسیل نیم‌واکنشهای زیر می‌توان به آسانی دریافت:



دلیل پایداری تر شدن حالت‌های اکسایش بالاتر در عناصر سنگینتر این گروهها نسبت به عناصر سبکتر آنها را می‌توان، به افزایش بار مؤثر هسته در عناصر سنگینتر و افزایش حجم آنها و در نتیجه، بالارفتن میزان قدرت انرژی پیوندی بین اتم مرکزی و اتمهای لیگاند در ترکیبات حاصل نسبت داد که مسووب افزایش انرژی پایداری میدان لیگاند در مورد ترکیبات عناصر واسطه و یا به طور کلی، موجب پایداری بیشتر در ترکیبات حاصل، می‌شود.

توجه :

همان طور که در جدول ۶-۲۱ نشان داده شده است، اعداد اکسایش بالاتر عناصر توسط لیگاندهایی که اتم الکترون‌نگاتیو و کوچک (مانند O و F) دارند، پایداری حاصل می‌کند. مثلاً کروم با کلر با عدد اکسایش +۳ (در CrCl_3) ولی با اکسیژن با حالت اکسایش +۶ (مثلاً در CrO_3) ترکیبات پایدار تشکیل می‌دهد. دلیل را نباید تنها کوچک بودن اتم غیر فلز دانست. بلکه، افزایش قدرت اکسیدکنندگی کاتیون در حالت‌های اکسایش بالاتر و افزایش سهولت اکسید شدن آنیون بر اثر افزایش حجم آن،

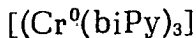
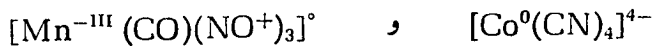
جدول ۶-۲۱ حالت‌های اکسایش تعدادی از عناصر در ترکیبات دو تایی آنها

	IVB	VA	VIB	VIIIB	VIII	IB	IIIB	IIIA	IVA
F	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ce
	3,4	3,4,5	2,3,4,5	2,3	2,3	2	2	2	4
Cl	2,3,4	2,3,4	2,3	2	2,3	2	1,2	2	2,4
Br	2,3,4	2,3,4	2,3	2	2,3	2	1,2	2	2,4
I	2,3,4	2,3	2,3	2	2	2	1	2	2,4
O	2,3,4	2,3,4,5	2,3,6	2,3,4	2,3	2,3,4	1,2	2	2,4
	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Pd	Ag	Cd	Sn
F	4	5	3,4,5,6	6,3	5,6	2,3	1,2	2	2,4
Cl	2,3,4	3,4,5	2,3,4,5	4,6	3,4	2	1	1,2	2,4
Br	4	2,5	2,3,4	-	-	2	1	2	2,4
I	4	3,4,5	2,3,4	-	3	2	1	2	2,4
O	4	2,4,5	3,4,5,6	4,6,7	4,8	2,3,4	1,3	2	2,4
	Hf	Ta	W	Re	Os	Pt	Au	Hg	Pb
F	4	5	4,6	3,5,6,7	4,6	4,6	3	1,2	2,4
Cl	3,4	2,3,4,5	4,5,6	4,5,6	2,3,4	1,2,3,4	1,3	1,2	2,4
Br	4	3,5	4,5,6	3,4,5,6	3	2,3,4	1,3	1,2	2,4
I	4	4,5	4	3,4	4	2,3,4	1,3	1,2	2,4
O	4	4,5	4,5,6	3,4,6,7	4,8	3,4,6	1,3	1,2	2,4

دو عامل مؤثر محسوب می‌شوند. بر همین اساس است که اکسیدهای این عناصر بیش از هر ترکیب دیگر آنها مورد بررسی قرار گرفتند.

ل) حالت‌های اکسایش پایین و غیرعادی فلزات

حالت‌های اکسایشی که در جدول‌های اعداد اکسایش برای فلزات واسطه، به چشم می‌خورد، اعداد اکسایش متداول آنها است. از این رو، ترکیبات آنها را در این حالت‌های اکسایش، (ترکیبات کلاسیک) (کمپلکس‌های کلاسیک) می‌نامند. مثلاً حالت‌های اکسایش $+۲$ و $+۳$ برای آهن، منگنز و کروم در ترکیباتی نظیر FeO ، $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ و $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ و $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ مشاهده می‌شوند. ولی باید توجه داشت که بسیاری از فلزات در حالت‌های اکسایش پایین‌تر، مثلاً حالت‌های $+۱$ ، ۰ ، -۱ ، -۲ و -۳ نیز ترکیباتی کم و بیش پایدار تشکیل می‌دهند که به نام ترکیبات کمپلکس غیرکلاسیک موسومند. فرمول چند نمونه از این نوع ترکیبات و اعداد اکسایش فلزات واسطه در آنها، در زیر نشان داده شده است:



همان‌طور که ملاحظه می‌شود، حالت‌های اکسایش پایین فلزات واسطه در این ترکیبات با لیگاند‌های ویژه‌ای نظیر CO ، PF_3 ، bipy (دی‌پیریدیل)، NO و غیره پایداری حاصل می‌کند. زیرا، مولکول این لیگاند‌ها در ترازهای انرژی مولکولی خود اوربیتال‌های خالی غیر پیوندی یا ضد پیوندی دارد که می‌توانند الکترون‌های اوربیتال‌های تراز d لایه ظرفیت اتم مرکزی را از طریق برقراری پیوند داتیو و بازگشتی (یا باز پس‌دهی) در خود جای دهد.

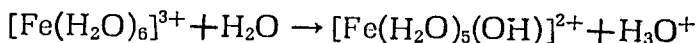
م) تأثیر عدد اکسایش فلزات در خواص ترکیبات آنها

شاید تا کنون، این موضوع مورد توجه قرار نگرفته باشد و طرح آن در اینجا، خالی از تازگی نباشد. از این رو، چند نمونه از این تأثیرات را در زیر مورد بررسی قرار می‌دهیم:

(۱) هرچه عدد اکسایش اتم مرکزی (یعنی اتمی که پیوندهای بیشتری دارد) در ترکیبی بیشتر باشد، به بیانی دیگر نسبت بار به شعاع کاتیون که پتانسیل یونی* کاتیون نامیده می‌شود، بزرگتر باشد، میدان جاذبه الکتروستاتیکی قویتری در اطراف خود به وجود می‌آورد. در نتیجه تعداد بیشتری از لیگاندها را می‌تواند جذب کند (یا تعداد بیشتری پیوند برقرار کند). به بیان دیگر، عدد کوئوردیناسیون خود را افزایش دهد. بر این اساس است که مثلاً مس در حالت اکسایش ۱+ کمپلکسهایی با عدد کوئوردیناسیون ۲ مثلاً در $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ ولی در حالت اکسایش ۲+ کمپلکسهایی با اعداد کوئوردیناسیون ۴ و ۵، مانند $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ و $[\text{CuCl}_5]^{3-}$ و در حالت اکسایش ۳+ کمپلکسهایی با عدد کوئوردیناسیون ۶ مانند $[\text{CuF}_6]^{3-}$ تشکیل می‌دهد.

(۲) هرچه عدد اکسایش اتم مرکزی افزایش یابد، به دلیل افزایش پتانسیل یونی، میزان انرژی پایداری میدان لیگاند و نیز پایداری ترکیب حاصل، افزایش می‌یابد. برای این اساس است که مثلاً، $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ پایدارتر از $[(\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NH}_3)_2)]^+$ و FeCl_3 پایدارتر از FeCl_2 است.

(۳) هرچه عدد اکسایش اتم مرکزی در یک ترکیب بالاتر باشد، تمایل آن به هیدرولیز و خصلت اسیدی محلول آن ترکیب بیشتر می‌شود. بر همین اساس است که مثلاً FeCl_3 با شدت بیشتری نسبت به FeCl_2 در آب هیدرولیز می‌شود و محیط را اسیدی می‌کند. معادله واکنش اولین مرحله هیدرولیز FeCl_3 که در واقع به $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ مربوط می‌شود، چنین است:



(۴) هرچه عدد اکسایش اتم مرکزی افزایش می‌یابد، به دلیل افزایش مقدار پتانسیل یونی آن، قدرت قطبی‌کنندگی (پلاریزاسیون) آن بیشتر شده، موجب می‌شود که پیوند یونی حاصل، از حالت خالص خارج شده و خصلت کووالانسی قابل توجهی پیدا کند و به صورت یک پیوند حد واسط (قطبی) و یا عمدتاً به صورت پیوند کووالانسی درآید. بر همین اساس است که مثلاً پیوند در AlCl_3 عمدتاً کووالانسی است و یا خصلت کووالانسی پیوند $\text{Sn}-\text{Cl}$ در SnCl_4 از SnCl_2 و نیز خصلت کووالانسی پیوند $\text{Fe}-\text{Br}$ در FeBr_3 از FeBr_2 بیشتر است.

* Ionic Potential

«مسائل، تمرینها و پرسشها»

مسائل، تمرینها و پرسشهای فصل اول

۱) در صورتی که گرمای ویژه عنصر در حالت جامد آن برابر 235 cal/g.deg و گرمای اتمی آن برابر $51 \text{ cal/g.atom.deg}$ باشد، جرم اتمی تقریبی آن را حساب کنید.

۲) يك واحد کربنی (1 amu) را بر حسب میلی گرم حساب کنید.
۳) دمای جسم داغی را که شدت تابش آن برابر 50 kJ/s.m^2 است، بر حسب $^{\circ}\text{C}$ حساب کنید.

۴) شدت تابش جسم ملتهبی را که تا دمای 3000°C گرم شده باشد، حساب کنید (در صورتی که ضریب قدرت انتشار آن برابر $5/6$ باشد).

۵) ماکزیم شدت تابش جسم داغی که تا دمای 3500°C گرم شده باشد را بر اساس قانون وین حساب کنید.

۶) مقدار λ_{max} را برای تابش جسم داغی که تا دماهای 4000 ، 5000 و 6000 درجه کلوین گرم شده باشد، بر اساس قوانین وین و پلانک حساب کنید (بر حسب pm ، nm و میکرون) و معلوم دارید که ماکزیم شدت تابش در هر دما، در کدام ناحیه از تابشهای الکترومغناطیسی قرار دارد؟

۷) نکات برجسته نظریه کلاسیک تابشهای الکترومغناطیسی را بیان کنید.

۸) تفاوتهای اساسی بین نظریه کلاسیک تابشهای الکترومغناطیسی و نظریه کوآنتومی پلانک را به اختصار بیان کنید.

۹) کدام شواهد تجربی در زمینه اثر فتوالکتریسته، با نظریه کلاسیک تابشهای الکترومغناطیسی سازگاری ندارد؟

۱۰) بر اساس نظریه پلانک درجه دمایی ماکزیم شدت تابش جسم در طول موج

$9 \times 10^5 \text{ pm}$ قرار دارد؟

(۱۱) انرژی هر کوآنتوم از تابشی که در طول موج 10^{-2} میکرون منتشر می شود را بر حسب cm^{-1} و فرکانس آن را بر حسب Hz حساب کنید.

(۱۲) مقدار هر 1 cm^{-1} را بر حسب ارگ و الکترون ولت حساب کنید.

(۱۳) 3749 K کیلوکایزر (kK) را بر حسب کیلوکالری بر مول حساب کنید.

(۱۴) در صورتی که در هر ثانیه، از هر سانتیمتر مربع از سطح جسم ملتهبی 10^{40} فوتون با طول موج $5 \times 10^5 \text{ pm}$ منتشر شود، شدت تابش این جسم را بر حسب ارگ در ثانیه بر سانتیمتر مربع حساب کنید.

(۱۵) انرژی یک کوآنتوم از تابشی که به ناحیه IR نزدیک، ناحیه مرئی (نوار سبز)، ناحیه فرابنفش و ناحیه پرتوهای گامای تابشهای الکترومغناطیسی مربوط است را بر حسب کیلوکایزر و کیلوکالری بر مول حساب کنید.

(۱۶) در صورتی که تابشی با طول موج 400 nm بر سطح فلز سدیم بتابد و فتوالکترونها با سرعت 0.5018 سرعت نور از سطح آن خارج شوند، فرکانس تابش و فرکانس حد را بر حسب هر تری حساب کنید.

(۱۷) با توجه به رابطه $1-16$ ، اگر $m=4$ باشد، چندمین خط طیفی از سریهای بالمر و پاشن مشخص می شود؟ طول موج هر خط را بر حسب nm حساب کنید.

(۱۸) با استفاده از رابطه $1-14$ ، مقدار m را چه عددی باید انتخاب کنیم، تا خط طیفی $\text{H}\gamma$ به دست آید؟

(۱۹) عدد موجی و فرکانس خط طیفی H_8 را به ترتیب بر حسب cm^{-1} و Hz حساب کنید.

(۲۰) با توجه به شکل $1-7$ ، تعداد خطوط طیفی سری اصلی را که به جهشهای الکترونی بین ترازهای $2s$ تا $7p$ مربوط است، معین کنید.

(۲۱) کدام نوع طیف را می توان در آزمایشگاه به کمک چراغ گاز و یک طیف نما به دست آورد؟ این طیف چه نام دارد؟ از نظر شکل چگونه است؟ در آزمایشگاه شیمی تجزیه، چه کار بردی می تواند داشته باشد؟

(۲۲) طیف مواد رنگی، از کدام نوع و عموماً به کدام شکل است و از نظر شیمی تجزیه چه اهمیتی دارد؟

مسائل، تمرینها و پرسشهای فصل دوم

(۱) توضیح دهید که بر اساس هریک از مدلهای اتمی تامسون و رادرفورد، مسئله

- جذب و نشر انرژی توسط اتم را چگونه می‌شد توجیه کرد؟
- (۲) بوهر در ارائه نظریه اتمی خود از کدام زمینه‌های تجربی و نظریه‌های موجود در زمان خود استفاده کرد؟
- (۳) دوپذیره‌ای که بوهر نظریه اتمی خود را براساس آنها تدوین کرد، به اختصار بیان کنید.
- (۴) کدام رابطه است که با استفاده از آن می‌توان فرکانس و عدد موجی تمام خطوط سریهای طیف نشری اتم هیدروژن را به دست آورد؟
- (۵) مفهوم شعاع بوهر و کاربرد آن را بیان کنید.
- (۶) مقدار انرژی الکترون در سومین تراز برانگیخته اتم هیدروژن، مقدار انرژی برانگیختگی آن در این تراز و نیز مقدار انرژی لازم برای جدا کردن آن از اتم هیدروژن را در این حالت، بر حسب آرگ و الکترون ولت حساب کنید.
- (۷) فاصله بین اولین و سومین تراز برانگیخته را در اتم هیدروژن بر حسب a_0 و pm و تفاوت سرعت الکترون را در این دو تراز بر حسب cm/s حساب کنید.
- (۸) توضیح دهید که چرا، نظریه بوهر در توضیح چندگانگی خطوط طیفی اتم هیدروژن نارسایی داشت.
- (۹) طول موج تابشی را که هر کسواکتوم آن برابر $10^{-19} \times 458 \text{ \AA}$ ژول است، بر حسب سانتیمتر حساب کنید. این تابش به کدام ناحیه از تابشهای الکترومغناطیسی و کدام سری از خطوط طیفی اتم هیدروژن تعلق دارد؟ چنین تابشی از جهش و سقوط الکترون بین کدام دو تراز انرژی در این اتم ناشی می‌شود؟
- (۱۰) نسبت طول موج اولین خط از سری پاشن به طول موج آخرین خط از سری بالمر را در اتم هیدروژن حساب کنید.
- (۱۱) چگونه رابطه ریدبرگ برای محاسبه فرکانس خطوط طیفی اتم هیدروژن را می‌توان از رابطه بوهر در محاسبه انرژی الکترون به دست آورد؟
- (۱۲) با استفاده از جدول ۲-۱، عدد موجی اولین خط طیفی زیر قرمز نزدیک، میانی و دور را با یکدیگر مقایسه کنید.
- (۱۳) فاصله بین تراز حالت پایه و دومین تراز برانگیخته را در اتم هیدروژن بر حسب a_0 حساب کنید.
- (۱۴) مقدار جرم کاهش یافته و ثابت ریدبرگ را برای اتم لیتیم حساب کنید (جرم هسته لیتیم برابر 7016 واحد جرم اتمی است).
- (۱۵) مقادیر سرعت، انرژی و فاصله الکترون تا هسته را در یون هیدروژن-مانند

Li^{2+} حساب کنید.

۱۶) روابط بوهر در مورد محاسبه سرعت، شعاع و انرژی الکترون را در مورد اتم هیدروژن، یونهای هیدروژن-مانند و اتمهای چندالکترونی بنویسید و تشابه بین آنها در هر مورد بیان کنید.

۱۷) دو مورد ابهاماتی که در مراحل آغازی نظریه بوهر، وجود داشت، توضیح دهید.

۱۸) رابطه بین اعداد کوآنتومی n و l و قطرهای بیضی را بنویسید و براساس آن شکل مسیر حرکت الکترون در هر تراز فرعی از چهارمین تراز اصلی انرژی را رسم کنید.

۱۹) توضیح دهید که چگونه معلوم شد در هر تراز اصلی انرژی n ، n تراز انرژی فرعی و در هر تراز فرعی l ، به تعداد $2l + 1$ تراز انرژی فرعی تر (اوربیتال) وجود دارد؟

۲۰) توضیح دهید که چگونه دریافتند که الکترون نیز مانند بسیاری از ذرات متحرک، علاوه بر حرکت انتقالی، دارای حرکت وضعی (اسپینی) نیز می باشد؟

۲۱) با توجه به روابط بین اعداد کوآنتومی، معلوم کنید که چهارمین تراز اصلی انرژی، حداکثر به وسیله چند الکترون می تواند اشغال شود؟

۲۲) براساس اصل طرد پاولی چگونه می توان نشان داد که در هر اوربیتال بیش از دو الکترون قرار نمی گیرد؟

۲۳) براساس قاعده انتخاب (قاعده منع لاپورت)، تعداد خطوط طیفی را که ضمن سقوط الکترون از سومین تراز برانگیخته اتم هیدروژن به اولین تراز برانگیخته آن، در طیف نما ظاهر می شوند را معین کنید.

۲۴) نسبت اندازه حرکت الکترون در ترازهای فرعی مربوط به سومین تراز اصلی انرژی را در اتم هیدروژن حساب کنید.

۲۵) براساس نظریه سامرفلد، مسیر حرکت الکترون در کدام تراز فرعی از هر تراز اصلی گسترش طولی بیشتری دارد؟

مسائل، تمرینها و پرسشهای فصل سوم

۱) نسبت جرم یک فوتون گاما با طول موج 60 pm را به جرم الکترون (در حالت سکون) حساب کنید.

۲) طول موج دو بروی را برای نوترونی که با انرژی 100 الکترون ولت حرکت

می‌کند، بر حسب \AA حساب کنید.

(۳) انرژی، اندازه حرکت و طول موج حرکت نوترونی را که در دما 227°C حرکت می‌کند، حساب کنید (بر حسب واحدهای سیستم c.g.s.).

(۴) انرژی ذره آلفایی را که در میدانی با اختلاف پتانسیل 1000 ولت حرکت می‌کند، بر حسب ارگ و طول موج حرکت آن را در این شرایط بر حسب pm حساب کنید.

(۵) چگونه بر اساس نظریه دو بروی پیشگویی شده که الکترون در اتم دارای حرکت موجی است؟

(۶) اگر به طور فرضی، ثابت پلانک را برابر واحد در نظر بگیریم، حرکت یک اتمیبل چه وضعیتی پیدا خواهد کرد؟

(۷) بر اساس نظریه دو بروی، طول موج حرکت الکترون را در حالت پایه اتم هیدروژن، بر حسب pm حساب کنید.

(۸) اگر طول موج الکترون در اتم هیدروژن برابر 66442 pm باشد، الکترون در کدام تراز انرژی اتم هیدروژن و در چندمین تراز برانگیخته آن قرار دارد؟

(۹) معادله موج پیش‌رونده، معادله دامنه موج و معادله شرودینگر را در مختصات دکارتی بنویسید.

(۱۰) هر یک از اجزای سه گانه معادله موج الکترون در دستگاه مختصات کروی قطبی به کدام اعداد کوآنتومی وابسته است؟

(۱۱) صورت هامیلتونی معادله موج الکترون را از معادله شرودینگر به دست آورید.

(۱۲) روابط مربوط به دانسیته احتمال، احتمال در بخشی از فضای اطراف هسته و احتمال در کل فضای اطراف هسته را بنویسید.

(۱۳) انرژی ذره‌ای به جرم یک میلی‌گرم را که در دومین تراز انرژی مجاز داخل جعبه‌ای به طول یک سانتیمتر، حرکت رفت و برگشتی دارد، بر حسب ارگ حساب کنید.

(۱۴) نمودار تغییرات تابع موج و تابع احتمال را در پنج تراز انرژی مجاز اول برای ذره‌ای که در داخل جعبه‌ای به طول a سانتیمتر حرکت رفت و برگشتی دارد، رسم کنید.

(۱۵) چگونه بر اساس رابطه انرژی ذره در جعبه، می‌توان اثر زونانس در پایداری گونه‌های شیمیایی که پیوند دو گانه دارند، را توجیه کرد؟

(۱۶) سطوح مجاز انرژی ذره‌ای به جرم 0.001 میلی‌گرم را که در محدوده‌ای به طول 1 میکرون حرکت رفت و برگشتی دارد و سرعت آن را در اولین تراز مجاز حساب کنید.

مسائل، تمرینها و پرسشها ۳۶۳

۱۷) اعداد کوآنتومی مشخص کننده انرژی الکترون در اوربیتالهای $3s$ ، $3p_z$ و $3d_{xy}$ کدامند؟

۱۸) نمودارهای تغییرات تابع شعاعی Ψ_{4s} ، Ψ_{4p} ، Ψ_{4d} ، Ψ_{4f} را نسبت به فاصله از هسته رسم کرده و براساس آنها توضیح دهید که الکترون در کدام تراز نفوذ بیشتری به سمت هسته دارد و از این پدیده چگونه می توان به پایداری نسبی ترازهای انرژی پی برد؟

۱۹) نمودارهای تغییرات تابع زاویه ای $\Psi_{31(-1)}$ ، Ψ_{322} ، Ψ_{3yz} را رسم کنید. از این نمودارها در ارتباط با اوربیتالهای اتمی، چه برداشتی می توان کرد؟

۲۰) نمودارهای نقطه ای دانسیته الکترونی Ψ_{311} و $\Psi_{32(-1)}$ را رسم کنید.

۲۱) نمودارهای کانتور دانسیته الکترونی Ψ_{210} و Ψ_{311} را رسم کنید.

۲۲) مفاهیم گره، صفحه گرهی (کره گرهی)، سطح مرزی را بیان کنید.

۲۳) معلوم کنید که احتمال حضور الکترون در راستای محور x در اوربیتال s بیشتر است یا در اوربیتال p_y ؟ همچنین احتمال حضور الکترون در راستای محور z در اوربیتال Ψ_{n10} بیشتر است یا در Ψ_{n11} ؟ و در صفحه xz احتمال حضور الکترون در اوربیتال $\Psi_{32(-2)}$ بیشتر است یا در اوربیتال Ψ_{321} ؟

۲۴) کدام اوربیتالهای اتمی نسبت به محور z تقارن کامل دارند، کدام اوربیتالها نسبت به این محور ضدمتقارن اند؟ کدام اوربیتالهای اتمی نسبت به صفحه yz و کدام اوربیتالها نسبت به صفحه xz متقارن اند؟

مسائل، تمرینها و پرسشهای فصل چهارم

۱) توضیح دهید که چرا در اتم هیدروژن تمام ترازهای فرعی مربوط به یک تراز اصلی، در یک سطح قرار دارند؟

۲) توضیح دهید که چرا از عناصر دوره چهارم به بعد، با اینکه ابتدا تراز ns لایه ظرفیت و پس از آن تراز $d(n-1)$ لایه ظرفیت از الکترون اشغال می شود، ضمن یونیزاسیون اتم آنها، ابتدا الکترونها تراز s جدا می شوند؟

۳) چرا به طور کلی، هرچه اتم سنگینتر می شود، ترازهای مختلف انرژی آن به هسته نزدیکتر می شوند؟ چرا در این فرآیند، ترازهای مختلف، یکنواخت عمل نمی کنند؟

۴) با مراجعه به جدول آرایش الکترونی اتمها، عناصری را که آرایش الکترونی اتم آنها اصل آفبارا نقض می کند، مشخص کنید.

۵) آرایش الکترونی نیکل، پسالادیم و پلاتین را بسام مقایسه کنید، علت تفاوت

آرایش الکترونی لایه ظرفیت آنها را توجیه کنید.

۶) نمودار مثلثی آرایش الکترونی اتم برم و یون Rh^{3+} را رسم کنید.

۷) آرایش الکترونی سه عنصر اول از سری لانتانیدها و سه عنصر اول از سری آکتینیدها را با هم مقایسه کنید و علت را توضیح دهید.

۸) در مورد تفاوت کوپلاژ ممانها در میدان قوی و در میدان ضعیف، توضیح دهید.

۹) می دانیم که علاوه بر رابطه (۳-۴) تعداد کل حالت‌های ریز مربوط به یک آرایش

الکترونی را می توان از رابطه $n = \prod_{l=1}^{n-1} \frac{2(2l+1) - N + 1}{N}$ به دست آورد که در

آن q تعداد الکترونها، N تعداد جمله‌ها (یک جمله به ازای هر الکترون) و Π حاصلضرب جمله‌هاست. با استفاده از این رابطه، تعداد حالت‌های ریز مربوط به آرایشهای الکترونی d^3 و p^3 را حساب کنید.

۱۰) نماد ترم حالت پایه دومین عنصر از سری لانتانیدها و دومین عنصر از سری آکتینیدها را به دست آورید.

۱۱) آرایش الکترونی یونهای Lu^{2+} ، Gd^{3+} ، Ir^{3+} و Cr^{2+} را رسم کرده و نماد ترمهای طیفی آنها را به روش فاکتورگیری از اسپین معین کنید. نماد ترم پایدارترین حالت اتمی آنها را مشخص کرده و حالت‌های ریز آنرا از روی مقادیر L و S و نیز از روی مقدار J حساب کنید.

۱۲) در اتم کربن برانگیخته با آرایش الکترونی $1s^2 2s^2 2p^1 3p^1$ براساس اصل طرد پاولی کدام، ترکیب m_l و m_s مجاز نیست؟

۱۳) بار مؤثر هسته را برای الکترونهای لایه ظرفیت اتمهای S و Ba و یونهای S^{2-} و Ba^{2+} به روش اسلیتر حساب کنید. علت تفاوت مقدار آن را برای هر جفت «اتم و یون» توضیح دهید.

۱۴) بار مؤثر هسته را برای الکترونهای $4s$ و $3d$ در اتمهای وانادیم و نیکل، یک بار به روش اسلیتر و بار دیگر به روش کلماتی - ریموندی حساب کنید. علت تفاوت بین مقادیر بار مؤثر هسته برای الکترونهای دو تراز انرژی را در مورد هر اتم و نیز علت تفاوت بین مقادیر به دست آمده از دوروش را توضیح دهید. آیا بین نسبت دومقدار به دست آمده برای دو تراز انرژی در هر اتم، در هر یک از این دوروش، تفاوت زیادی وجود دارد؟ آیا می توانید دلایلی در مورد دقیقتر بودن روش دوم ارائه دهید؟

۱۵) روند تغییرات اندازه اتمها را در دوره‌ها و گروههای جدول تناوبی، براساس بار مؤثر هسته، چگونه می توان توجیه کرد؟

مسائل، تمرینها و پرسشها ۳۶۵

۱۶) با استفاده از روابط $4-12$ تا $4-15$ ، مقدار بار موثر هسته را برای الکترونها s, p, d و s, d و s در اتم برم به روش کلمانتی حساب کنید.

۱۷) توضیح دهید که به کدام دلایل، روش کلمانتی-ریموندی برای محاسبه بار موثر هسته اتمها، از روش اسلیتر دقیقتر است؟

۱۸) با استفاده از داده‌های جدول $4-6$ نشان دهید که در دوره‌ها (مثلاً دوره سوم) و در گروها (مثلاً گروه IIIA) با افزایش عدد اتمی عناصر، بار موثر هسته آنها نیز افزایش می‌یابد.

۱۹) بار موثر هسته اتم فلورئور را در مولکول F_2 و بار موثر هسته اتم بور را در مولکول B_2 حساب کنید. نتایج به دست آمده را با آنچه که در جدول $4-8$ برای این عناصر داده شده است، مقایسه کنید.

۲۰) می‌دانیم که فلورئور الکترونگاتیوترین عنصر است، زیاد بودن الکترونگاتیوی آن را چگونه بر اساس «دانشیه بار در سطح اتم» می‌توان توجیه کرد؟

مسائل، تمرینها و پرسشهای فصل پنجم

۱) دیدگاه‌های لاوازیه و برزلیوس از نظر دسته‌بندی عناصر، چه تشابهات و تفاوت‌هایی با یکدیگر داشت؟

۲) جرم اتمی دقیق منیزیم با جرمی که دو برابر بر اساس طبقه‌بندی سه تاییها برای آن به دست آورده بود، چقدر واحد تفاوت دارد؟

۳) علت اساسی نارساییها و فراگیر نشدن طبقه‌بندیهای عناصر که قبل از مندلیف، وضع شده بودند، را بیان کنید.

۴) می‌دانیم که نام هر یک از گازهای نجیب (غیر از رادن) از واژه‌های لاتینی معینی در ارتباط با برخی از ویژگیهای آنها گرفته شده است. هر یک از این واژه‌ها و مفهوم آنها را مشخص کنید.

۵) فرمول کلی هیدرید و اکسید (در بالاترین حالت اکسایش) عناصر گروههای IA، IIA، IIIA و VIIA را بنویسید.

۶) در صورتی که گرمای اتمی سرب برابر $6/3 \text{ cal/g. atom. deg}$ و گرمای ویژه آن برابر 31 cal/g. deg در 20°C باشد، جرم اتمی آن را به روش دولن و پتی حساب کنید.

۷) چگونگی تعیین جرم اتمی کالر را به روش کانیزارو توضیح دهید.

۸) جرم اتمی نیکل را با استفاده از قانون هم‌ریختی حساب کنید، در صورتی که بدانیم سولفات بلوری آن با جاز سبز هم‌ریخت است.

۹) دلیل به وجود آمدن بخش پیوسته طیف پرتوهای X عناصر را توضیح دهید.
 ۱۰) از نظر منشا پیدایش، هر يك از خطوط طیفی پرتوهای X که در زیر مشخص شده‌اند، نظیر کدام خطهای طیفی از سریهای خطوط طیفی اتم هیدروژن است:

$$K_{\alpha}, K_{\beta}, K_{\gamma}, L_{\alpha}, L_{\beta}, L_{\gamma}$$

۱۱) طول موج خط طیفی K_{α} را در طیف پرتوهای X اتم آهن حساب کنید (بر حسب pm).

۱۲) عدد موجی خط طیفی K_{α} در طیف پرتوهای X عنصری $1.481 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$ است. عدد اتمی این عنصر را حساب کنید.

۱۳) موقعیت هر يك از مجموعه عناصر فلزات قلیایی، هالوژنها، لانتانیدها، عناصر واسطه d و کالکوژنها را در جدول تناوبی مشخص کنید.

۱۴) سی و یکمین عنصر جدول تناوبی، به کدام دوره و کدام گروه تعلق دارد و چگونه عنصری است؟

۱۵) آرایش الکترونی عناصر مربوط به گسروههای IIIA و IVB از دوره پنجم جدول تناوبی را بنویسید.

۱۶) آرایش الکترونی لایه ظرفیت اتمی به $4d^{10} 5s^1$ و آرایش الکترونی لایه ظرفیت اتم دیگر به $5s^2 6p^4$ ختم می‌شود. این دو عنصر به کدام گروه و کدام دوره جدول تناوبی تعلق دارند؟

۱۷) بر اساس آرایش الکترونی، معلوم کنید که کدام عناصر زیر به يك گروه و یا يك دوره جدول تناوبی تعلق دارند؟

A — $3d^0 4s^2$

B — $3d^5 4s^1$

C — $4d^{10} 5s^1$

D — $4s^2 4p^5$

۱۸) آرایش الکترونی سومین عنصر از هر گروه زیر را مشخص کنید.

IA, IVA, VIIA, IIIB, VB, IB

۱۹) آرایش الکترونی دومین عنصر از سری لانتانیدها را با آرایش الکترونی دومین عنصر از سری آکتینیدها مقایسه کرده و در مورد تفاوت بین آنها توضیح دهید.

۲۰) تفاوت اعداد اتمی هر دو عنصر متوالی از گروه IIA و از گروه IB را معین

کنید.

(۲۱) آرایش الکترونی یونهای ساده (تک اتمی) A^{3-} ، B^{2-} ، C^{-1} ، D^{+} ، E^{2+} و F^{3+} به $3s^2 3p^6$ ختم می شود، موقعیت عناصر A، B، C، D، E و F را در جدول تناوبی مشخص کنید.

مسائل، تمرینها و پرسشهای فصل ششم

(۱) بر اساس رابطه ۶-۲ و با استفاده از جدولهای داده های ترمودینامیکی مربوط به فرایند تشکیل بلور بر میدسیم، مقدار انرژی الکترونیخواهی بر م را (بر حسب kJ/mol) حساب کنید.

(۲) با توجه به تمرین ۶-۲ و با استفاده از جدولهای داده های ترمودینامیکی مربوط به فرایند تشکیل بلور اکسید منیزیم، مقدار انرژی دومین الکترونیخواهی اکسیژن را (بر حسب eV) حساب کنید.

(۳) انرژی الکترونیخواهی و یا انرژی اولین یونیزاسیون کدام عنصر بیشتر است؟

الف) لیتیم یا سدیم. ب) فلوروریا ید. ج) تلوریا ید. د) اکسیژن یا گوگرد

(۴) توضیح دهید که چرا

الف) الکترونیخواهی SF_5 از الکترونیخواهی گوگرد یا فلورور کمتر است؟

ب) الکترونیگاتیوی SF_6 بسیار زیاد ولی الکترونیخواهی SF_6 نسبتاً کمتر است؟

ج) الکترونیخواهی فلورور از کلر کمتر ولی انرژی یونیزاسیون آن از کلر بیشتر است؟

د) الکترونیخواهی نیتروژن از فسفر کمتر ولی انرژی یونیزاسیون آن از فسفر بیشتر

است؟

(۵) الکترونیخواهی عناصر دوره دوم از عناصر هم گروه خود از دوره سوم کمتر ولی

انرژی یونیزاسیون آنها از آن عناصر بیشتر است.

(و) الکترونیخواهی فلزات قلیایی از فلزات قلیایی خاکی هم دوره خود بیشتر ولی

انرژی یونیزاسیون آنها از فلزات قلیایی خاکی کمتر است.

(۵) در صورتی که الکترونیگاتیوی اتم کلر برابر ۳ و انرژی اولین یونیزاسیون آن

برابر ۲۹۷ کیلوکالری بر مول در نظر گرفته شود، بر اساس روش مولیکن، الکترونیخواهی

کلر را حساب کنید.

(۶) اگر پتانسیل یونیزاسیون اتمی برابر ۱۵ ولت باشد، انرژی یونیزاسیون آن را

بر حسب کیلو کالری بر مول حساب کنید.

۷) با استفاده از رابطه ۶-۲ و جدول داده‌های ترمودینامیکی مربوط به تشکیل یدید لیتیم، انرژی اولین یونیزاسیون لیتیم را (بر حسب kJ/mol) حساب کنید.

۸) انرژی اولین یونیزاسیون اتمهای برم و ید را بر اساس رابطه ۶-۷ (بر حسب eV) حساب کنید.

۹) با توجه به نمودار شکل ۵-۴، عناصر زیر را به ترتیب افزایش انرژی اولین یونیزاسیون آنها مرتب کنید:

Ba , Rb , Ne , Mg , C , Cu , S , Ga .

۱۰) با استفاده از رابطه ۶-۵، نسبت انرژیهای اولین یونیزاسیون اتمهای اکسیژن، گوگرد، و نیتروژن و کلر را به دست آورید.

۱۱) انرژی سومین یونیزاسیون لیتیم را بر اساس نظریه اتمی بوهر (بر حسب eV) حساب کنید.

۱۲) با استفاده از جدولهای مربوط به مقادیر انرژیهای یونیزاسیون متوالی عناصر، نمودار تغییرات سومین انرژی یونیزاسیون عناصر لانتانید را نسبت به عدد اتمی رسم کنید و روند آن را با توجه به آرایش الکترونی این عناصر توجیه کنید.

۱۳) انتظار دارید که کدام هالوژن احتمالاً کاتیون X^+ تشکیل دهد. توضیح دهید که چرا چنین یونی در ترکیبات شیمیایی شناخته نشده است؟ اما یونهای X_2^+ ، X_3^+ ، X_5^+ پایدار تر بوده و احتمالاً در ترکیبات شرکت دارند.

۱۴) با استفاده از جدول انرژی پیوندها، الکترونگاتیوی اتم کلر را در HCl و برم را در HBr به روش پاولینگ حساب کنید (با استفاده از رابطه ۶-۱۱).

۱۵) با استفاده از جدولهای انرژی یونیزاسیون و الکتروخواهی عناصر، الکترونگاتیوی Cl ، Br ، I ، O و N را به روش مولیکن (رابطه ۶-۲۱) حساب کنید و آنها را به مقیاس پاولینگ تبدیل کنید (با استفاده از رابطه ۶-۱۳).

۱۶) بار مؤثر هسته اتم برم را به روش اسلیتر حساب کرده و با استفاده از آن، الکترونگاتیوی اتم برم را به روش آلرد - روکو (رابطه ۶-۱۴) حساب کنید ($r_{\text{Br}} = 1.25 \text{ \AA}$).

۱۷) بار مؤثر هسته اتم کلر را به روش کلمانتی-ریموندی حساب کنید. در صورتی که الکترونگاتیوی کلر برابر ۳ باشد، با استفاده از رابطه ۶-۱۴، شعاع کووالانسی اتم کلر را بر حسب nm و pm حساب کنید.

۱۸) در صورتی که الکترونگاتیوی اتم اکسیژن برابر ۳٫۵ و شعاع کووالانسی آن

برابر ۷۴ره آنگستروم باشد، با استفاده از رابطه ۶-۱۵، بار مؤثر هسته اتم اکسیژن را حساب کنید.

۱۹) با استفاده از داده‌های تمرین ۱۸، الکترونگاتیوی اتم اکسیژن را به روش گوردی (رابطه ۶-۱۶) حساب کنید.

۲۰) با استفاده از مقادیر الکترونگاتیوی فلوئور و ید، انرژی پیوند I-F را حساب کنید.

۲۱) الکترونگاتیوی N^+ ، N^0 و N^- را به روش هینتز-یافه (روابط ۶-۱۹ تا ۶-۲۱) حساب کنید.

۲۲) با استفاده از جدول مقادیر a و b ، الکترونگاتیوی $Cl^{+0.14}$ ، $Cl^{+0.16}$ ، $Cl^{-0.13}$ و $Cl^{-0.15}$ را حساب کنید (با استفاده از رابطه ۶-۲۲).

۲۳) با توجه به اصل برابری الکترونگاتیوی و با استفاده از رابطه ۶-۲۳، بار جزئی آنها را در مولکول HI حساب کنید.

۲۴) با استفاده از رابطه ۶-۲۴، ثابت کنید که مولکول BF_3 غیرقطبی است.

۲۵) درصد خصلت یونی پیوند IF و بار جزئی اتمهای F و I را به روش هانی-اسمیت (رابطه ۶-۲۵) حساب کنید.

۲۶) در صورتی که ممان دوقطبی الکتریکی مولکول HF در تجربه برابر 1.0×10^{-30} دای به دست آمده و طول پیوند H-F برابر 1.27×10^{-10} آنگستروم باشد، بار جزئی اتمهای H و Cl را در این مولکول حساب کنید (با استفاده از رابطه ۶-۲۸).

۲۷) اعداد اکسایش عناصر را در $HClO_4$ ، H_3PO_3 و $POCl_3$ با استفاده از رابطه ۵-۲۹ حساب کنید.

۲۸) عوامل مؤثر در تنوع اعداد اکسایش گوگرد را با آوردن مثال مناسبی در هر مورد بیان کنید.

۲۹) عوامل مؤثر در تنوع اعداد اکسیداسیون نیتروژن را با آوردن مثال مناسبی در هر مورد، بررسی کنید.

۳۰) با توجه به اینکه ممان دوقطبی پیوندهای $C=O$ و $C=S$ به ترتیب ۲ و ۱۰ دای است، ممان دوقطبی مولکول OCS را حساب کنید و نتیجه محاسبه را با مقدار تجربی که ۷ دای است، مقایسه و دلیل را بیان کنید.

۳۱) توضیح دهید که چه عواملی در پایدار کردن اعداد اکسایش پایین و اعداد اکسایش بالای عناصر واسطه و عناصر اصلی تأثیر می‌گذارد؟

۳۲) عناصر لانتانید غالباً در حالت اکسایش +۳، ترکیبات پایدار تشکیل می‌دهند.

- توضیح دهید در ارتباط با آرایش الکترونی، چرا کاتیونهای Ce^{4+} و Gd^{2+} پایدارند؟
(۳۳) پایدارترین حالت اکسایش عناصر واسطه سری اول و آرایش الکترونی آنها را معین و یونهای هم الکترون را دسته بندی کنید.
- (۳۴) توضیح دهید که چرا در عناصر گروه VII A با افزایش عدد اتمی، اعداد اکسایش بالاتر، پایدارتر ولی در مورد عناصر اصلی گروههای IIIA و IV A با افزایش عدد اتمی، بالاترین عدد اکسایش، ناپایدارتر می شود؟
- (۳۵) توضیح دهید که چرا در عناصر واسطه هر دوره، اعداد اکسایش عناصر اول و آخر، اعداد اکسایش کوچکتر، ثابت و یا با تنوع کمتر ولی عناصر میانی اعداد اکسایش بالاتر و متنوع تر دارند؟
- (۳۶) توضیح دهید که چرا در گروههای عناصر واسطه با افزایش عدد اتمی، اعداد اکسایش بالاتر، پایداری بیشتری کسب می کنند؟

جدولهای پیوست

جدول پیوست I:

جرم اتمی، عدد اتمی و نشانه عناصر به ترتیب نام انگلیسی آنها

جدول پیوست II:

واحدها در SI و CGS

جدول پیوست III:

طول موج خطوط طیفی مهم...

جدول پیوست IV:

طیف تابشهای الکترومغناطیسی

جدول پیوست V:

جدول هم‌ارزهای انرژی

جدول پیوست VI:

جدول ثابتهای فیزیکی عمومی

جدول پیوست I

جرم اتمی، عدد اتمی و نشانه عناصر به ترتیب نام انگلیسی آنها

جرم اتمی	عدد اتمی	نشانه عنصر	نام عنصر به انگلیسی	نام عنصر به فارسی
227.0278 ^a	89	Ac	Actinium	آکتینیم
26.98154	13	Al	Aluminium	آلومینیم
(243) ^b	95	Am	Americium	آمریسیم
121.75	51	Sb	Antimony	آنتیموان
39.948	18	Ar	Argon	آرگن
74.9216	33	As	Arsenic	آرسنیک
(210) ^b	85	At	Astatine	آستاتین
137.33	56	Ba	Barium	باریم
(247) ^b	97	Bk	Berkelium	برکلیم
9.01218	4	Be	Beryllium	بریلیم
208.9804	83	Bi	Bismuth	بیسموت
10.81	5	B	Boron	بور
79.904	35	Br	Bromine	برم
112.41	48	Cd	Cadmium	کادمیم
40.08	20	Ca	Calcium	کلسیم
(251) ^b	98	Cf	Californium	کالیفرنیم
12.011	6	C	Carbon	کربن
140.12	58	Ce	Cerium	سریم
132.9054	55	Cs	Cesium	سزیوم
35.453	17	Cl	Chlorine	کلر
51.996	24	Cr	Chromium	کروم
58.9332	27	Co	Cobalt	کوبات
63.546	29	Cu	Copper	مس
(247) ^b	96	Cm	Curium	کوریم

ادامه جدول پیوست I

جرم اتمی	عدد اتمی	نشانه عنصر	نام عنصر به انگلیسی	نام عنصر به فارسی
162.50	66	Dy	Dysprosium	دیسپروزیم
(252) ^b	99	Es	Einsteinium	اینشتینیم
167.26	68	Er	Erbium	اریم
151.96	63	Eu	Europium	اروپیم
(257) ^b	100	Fm	Fermium	فرمیم
18.998403	9	F	Fluorine	فلوئور
(223) ^b	87	Fr	Francium	فرانسیم
157.25	64	Gd	Gadolinium	گادولینیم
69.72	31	Ga	Gallium	گالیم
72.59	32	Ge	Germanium	ژرمانیم
199.9665	79	Au	Gold	طلا
178.49	72	Hf	Hafnium	هافنیم
—	105	Ha	Hanium	هانیم ^d
4.00260	2	He	Helium	هلیوم
164.9304	67	Ho	Holmium	هولمیم
1.0079	1	H	Hydrogen	هیدروژن
114.82	49	In	Indium	اندیم
126.9045	53	I	Iodine	ید
192.22	77	Ir	Iridium	ایریدیم
55.847	26	Fe	Iron	آهن
83.80	36	Kr	Krypton	کریپتون
(264) ^b	104	Ku	Kurchatovium	کورچا تویم
138.9055	57	La	Lanthanum	لانتان
(260) ^b	103	Lr	Lawrencium	لورنسیم
207.2	82	Pb	Lead	سرب

ادامه جدول پیوست I

جرم اتمی	عدد اتمی	نشانه عنصر	نام عنصر به انگلیسی	نام عنصر به فارسی
6.941	3	Li	Lithium	لیتیم
174.967	71	Lu	Lutetium	لوتسیم
24.305	12	Mg	Magnesium	منیزیم
54.9380	25	Mn	Manganese	منگنز
(258) ^b	101	Md	Mendelevium	مندلویوم
200.59	80	Hg	Mercury	جیوه
95.94	42	Mo	Molybdenum	مولیبدن
144.24	60	Nd	Neodymium	نئودیمیم
20.179	10	Ne	Neon	نئون
237.0482 ^a	93	Np	Neptunium	نپتونیم
58.69	28	Ni	Nickel	نیکل
92.9064	41	Nb	Niobium	نیوبیم
14.0067	7	N	Nitrogen	نیتروژن
(259) ^b	102	No	Nobelium	نوبلیوم
190.2	76	Os	Osmium	اسمیم
15.9994	8	O	Oxygen	اکسیژن
106.42	46	Pd	Palladium	پالادیم
30.97376	15	P	Phosphorus	فسفر
195.08	78	Pt	Platinum	پلاتین
(244) ^b	94	Pu	Plutonium	پلوتونیم
(209) ^b	84	Po	Polonium	پولونیم
39.0983	19	K	Potassium	پتاسیم
140.9077	59	Pr	Praseodymium	پرازئودیمیم
(145) ^b	61	Pm	Promethium	پرومتیم
231.0359 ^a	91	Pa	Protactinium	پروتاکتینیم

ادامهٔ جدول پیوست I

جرم اتمی	عدد اتمی	نشانهٔ عنصر	نام عنصر به انگلیسی	نام عنصر به فارسی
226.0254 ^a	88	Ra	Radium	رادیوم
(222) ^b	86	Rn	Radon	رادون
186.207	75	Re	Rhenium	رنیم
102.9055	45	Rh	Rhodium	رودیم
85.4678	37	Rb	Rubidium	روبییدیم
101.07	44	Ru	Ruthenium	روتنیم
150.36	62	Sm	Samarium	ساماریوم
44.9559	21	Sc	Scandium	اسکاندیم
78.96	34	Se	Selenium	سلنیم
28.0855	14	Si	Silicon	سیلیسیم
107.868	47	Ag	Silver	نقره
22.98977	11	Na	Sodium	سدیم
87.62	38	Sr	Strontium	استرونسیم
32.06	16	S	Sulfur	گوگرد
180.9479	73	Ta	Tantalum	تانтал
(98) ^b	43	Tc	Technetium	تکنسیم
127.60	52	Te	Tellurium	تلور
158.9254	65	Tb	Terbium	تربیم
204.383	81	Tl	Thallium	تالیوم
232.0381 ^a	90	Th	Thorium	توریم
168.9342	69	Tm	Thulium	تولیم
118.69	50	Sn	Tin	قلع
47.88	22	Ti	Titanium	تیتان
183.85	74	W	Tungsten	تنگستن
238.0289	92	U	Uranium	اورانیم

ادامه جدول پیوست I

جرم اتمی	عدد اتمی	نشانه عنصر	نام عنصر به انگلیسی	نام عنصر به فارسی
50.9415	23	V	Vanadium	وانادیم
131.29	54	Xe	Xenon	زنون
173.04	70	Yb	Ytterbium	ایتربیم
88.9059	39	Y	Yttrium	ایتربیم
65.38	30	Zn	Zinc	روی
91.22	40	Zr	Zirconium	زیرکنیم

(a) جرم اتمی متداولترین ایزوتوپ با زمان نیم عمر طولانی

(b) جرم اتمی پایدارترین ایزوتوپ

(c) نام دیگر آن رادرفوردیم (Rf) است.

(d) نام دیگر آن نیلز بوهریم (Ns) است.

جدول پیوست II
واحدها در SI و CGS

نسبت واحدهای CGS/SI	واحد CGS	واحد SI	ابعاد	کمیت و نشانه توصیه شده	
10^{-3}	gram (g)	kilogram (kg)	M	m	جرم
10^{-2}	centimetre (cm)	metre (m)	L	l	طول
1	second (s)	second (s)	T	t	زمان
10^{-4}	cm^2	m^2	L^2	(S, A)	مساحت
10^{-6}	cm^3	m^3	L^3	(V)	حجم
10^3	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	ML^{-3}	(ρ)	چگالی
10^{-2}	$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	LT^{-1}	(v, u)	سرعت
10^{-2}	$\text{cm} \cdot \text{s}^{-2}$ (gal)	$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$	LT^{-2}	(a)	شتاب
10^{-5}	$\text{g} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	MLT^{-1}	(p)	اندازه حرکت
10^{-7}	$\text{g} \cdot \text{cm}^2$	$\text{kg} \cdot \text{m}^2$	ML^2	(J, I)	ممان اینرسی
10^{-7}	$\text{g} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	ML^2T^{-1}	(L)	اندازه حرکت زاویه ای
10^{-5}	dyne (dyn)	newton (N)	MLT^{-2}	(F)	نیرو
10^{-7}	erg	joule (J)	ML^2T^{-2}	(W, E)	انرژی یا کار
10^{-7}	$\text{erg} \cdot \text{s}^{-1}$	watt (w)	ML^2T^{-3}	(P)	توان
10^{-1}	$\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$	pascal (Pa)	$ML^{-1}T^{-2}$	(p)	فشار
10^{-3}	$\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$	Nm^{-1}	MT^{-2}	(γ)	کشش سطحی
10^{-1}	poise	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$ML^{-1}T^{-1}$	(η)	ناروانی (چسبندگی)
1	s^{-1}	hertz (Hz)	T^{-1}	(ν, f)	فرکانس (بسامد)

جدول پیوست III

طول موج خطوط طیفی در هوا در 15°C و فشار یک اتمسفر بر حسب واحد (10^{-9}m) nm

طول موج λ/nm	خط طیفی	طول موج λ/nm	خط طیفی
527.0	سبز آهن و کلسیم (E)	766.5	قرمز پتاسیم
518.3	سبز منیزیم (b_1)	759.4	قرمز اکسیژن (A)
517.3	سبز منیزیم (b_2)	687.0	قرمز اکسیژن (B)
516.7	سبز منیزیم (b_3)	670.8	قرمز لیتیم
508.582	سبز کادمیم *	656.3	قرمز H_{α} (c)
486.1	سبز متمایل به آبی H_{β} (F)	643.84696	قرمز کادمیم *
479.991	آبی کادمیم *	610.4	نارنجی لیتیم
460.7	آبی استرنسیم .	589.59	نارنجی سدیم (D_1)
460.3	آبی لیتیم	589.00	نارنجی سدیم (D_2)
435.8	آبی جیوه	587.56	زرد هلیم (D_3)
430.8	آبی H_{γ} (G_1)	579.0	زرد جیوه
430.8	آبی آهن و کلسیم (G)	577.0	زرد جیوه
422.7	آبی کلسیم (g)	546.1	سبز جیوه
404.7	بنفش جیوه و پتاسیم	535.0	سبز تالیوم

* خطوط استاندارد پذیرفته شده.

جدول هم ارزهای انرژی
جدول هم ارزهای انرژی V

انرژی هم‌ارز	مقادیر اساسی	J	eV	cal	kg	me	u	Hz	m ⁻¹	K
1 Joule (J)		1	6.242×10^{16}	0.2389	1.113×10^{-17}	1.221×10^{13}	6.702×10^9	1.509×10^{23}	5.034×10^{24}	7.244×10^{23}
1 eV	$E = eV$	1.602×10^{-19}	1	3.828×10^{-20}	1.783×10^{-36}	1.956×10^{-9}	1.074×20^{-9}	2.418×10^{14}	8.066×10^5	1.160×10^4
1 calorie		4.186	2.613×10^{17}	1	4.658×10^{-17}	5.110×10^{13}	2.805×10^{10}	6.316×10^{23}	2.107×10^{25}	3.032×10^{22}
1 kilogram(kg)	$E = mc^2$	8.988×10^{16}	5.610×10^{35}	2.147×10^{16}	1	1.097×10^{30}	6.024×10^{26}	1.356×10^{50}	4.525×10^{41}	6.511×10^{36}
1 electron mass (me)	$E = mc^2$	8.187×10^{-31}	5.110×10^5	1.956×10^{-14}	9.112×10^{-31}	1	5.487×10^{-4}	1.235×10^{20}	4.121×10^{11}	5.931×10^9
1 unified mass	$E = mc^2$	1.492×10^{-10}	9.313×10^8	3.564×10^{-11}	1.661×10^{-27}	1.822×10^3	1	2.251×10^{23}	7.511×10^{14}	1.081×10^{13}
unit (u)										
1 Hertz (Hz)	$E = h\nu$	6.626×10^{-34}	4.136×10^{-15}	1.583×10^{-14}	7.375×10^{-51}	8.080×10^{21}	4.441×10^{-24}	1	3.336×10^{-9}	4.800×10^{-11}
1 reciprocal metre	$E = hc/\lambda$	1.986×10^{-25}	1.240×10^{-6}	4.745×10^{-26}	2.210×10^{-42}	2.425×10^{-12}	1.331×10^{-15}	2.997×10^{16}	1	1.439×10^{-2}
1 Kelvin (K)	$E = kT$	1.381×10^{-23}	8.680×10^{-5}	3.299×10^{-24}	1.537×10^{-40}	1.686×10^{-10}	9.255×10^{-14}	2.084×10^{10}	6.952×10^1	1

جدول پیوست VI

ثابت‌های فیزیکی عمومی

مضارب و واحدها		مقدار	نشانه	کمیت
CGS	SI			
$\times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$	$\times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	2.9979	c	سرعت نور در خلاء
$10^{-20} \text{ cm}^{1/2} \cdot \text{g}^{1/2}$	10^{-19} C	1.6022	e	باربنیادی
10^{23} mol^{-1}	10^{23} mol^{-1}	6.0220	N_A	ثابت آووگادرو
10^{-24} g	10^{-27} kg	1.6606	amu	واحد جرم اتمی
10^{-28} g	10^{-31} kg	9.1095	m_e	جرم الکترون در حالت سکون
10^{-24} g	10^{-27} kg	1.6726	m_p	جرم پروتون در حالت سکون
10^{-24} g	10^{-27} kg	1.6750	m_n	جرم نوترون در حالت سکون
$10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$	$10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$	6.6262	h	ثابت پلانک
10^5 cm^{-1}	10^7 m^{-1}	1.0974	R_H	ثابت ریذبرگ
$10^7 \text{ erg} \cdot \text{k}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$10^0 \text{ J} \cdot \text{k}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	8.3144	R	ثابت گازها
$10^1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$	$10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	2.2414	V_0	حجم مولی گاز، (در شرایط استاندارد)

الفبای یونانی

A	α	آلفا	(Alpha)	N	ν	نیو	(Nu)
B	β	بتا	(Beta)	ξ	ξ	کسی	(Xi)
Γ	γ	گاما	(Gamma)	O	o	اومیکرون	(Omicron)
Δ	δ	دلتا	(Delta)	Π	π	پی	(Pi)
E	ϵ	اپسیلون	(Epsilon)	P	ρ	رو	(Rho)
Z	ζ	زتا	(Zeta)	Σ	σ	سیگما	(Sigma)
H	η	اتا	(Eta)	T	τ	تو	(Tau)
Θ	θ	تا	(Theta)	Y	υ	یوپیسیون	(Upsilon)
I	ι	آیوتا	(Iota)	Φ	φ	فی	(Phi)
K	κ	کاپا	(Kappa)	X	χ	کای	(Chi)
Λ	λ	لاندا	(Lambda)	Ψ	ψ	پسی	(Psi)
M	μ	میو	(Mu)	Ω	ω	اومگا	(Omega)

واژه‌نامه

A

absorption spectrum	طیف جذبی
absorptivity	ضریب جذب
acid	اسید
action	اثر، کنش، عمل
activity	فعالیت
affinity	میل ترکیبی، تمایل
alkali metal	فلز قلیایی
alkaline	قلیایی
alkaline-earth metal	فلز قلیایی خاکی
alkaline-earth oxide	اکسید (فلزات) قلیایی خاکی
aluminium	آلومینیم
ammonium	آمونیم
amonia	آمونیاک
amplitude	دامنه
angstrom unit	واحد آنگستروم
angular momentum	اندازه حرکت زاویه‌ای
angular probability distribution	توزیع احتمال زاویه‌ای
angular wave function	تابع موج زاویه‌ای
anion	آنیون
anode	آند

anode rays	پرتوهای آندی
antisymmetric	ضدمتقارن
apparatus	دستگاه
application	کاربرد
arbitrary	اختیاری، دلخواه
arc	کمان، قوس
arc spectrum	طیف کمان
area	سطح
argon	آرگون
arrow	پیکان
arsenic	آرسنیک
atom	اتم
atomic mass	جرم اتمی
atomic mass unit	واحد جرم اتمی
atomic number	عدد اتمی
atomic orbital	اوربیتال اتمی
atomic radius	شعاع اتمی
atomic size	اندازه اتمی
atomic structure	ساختار اتمی
atomic weight	وزن اتمی
attraction force	نیروی جاذبه
aufbau principle	اصل بناگذاری
average value	ارزش میانگین
azimuthal	سمتی
azimuthal quantum number	عدد کوآنتومی سمتی، عدد کوآنتومی فرعی

B

Balmer series	سری بالمر
band	نوار
band spectrum	طیف نواری

barium	باریم
base	باز
basic	بازی
basicity	قدرت بازی
beam of light	دسته پرتوهای نوری
berkelium	برکلیم
binding energy	انرژی اتصال
bismuth	بیسموت
black body	جسم سیاه
blackbody radiation	تابش جسم سیاه
Bohr model	مدل بوهر
Bohr radius	شعاع بوهر
boiling point	نقطه جوش
Boltzmann's constant	ثابت بولتسمان
boron	بور
böson	(ذره) بوزون
boundary conditions	شرایط مرزی
boundary surface	سطح مرزی
Brackett series	سری براکت
bright-line spectrum	طیف خطی روشن
bromine	برم

C

cadmium	کادمیم
calcium oxide	اکسید کلسیم
californium	کالیفرنیم
Cannizzaro principle	اصل کانیزارو
carbon	کربن
carbonic acid	اسید کربنیک
cathode rays	پرتوهای کاتدی

cation	کاتیون
centrifugal force	نیروی گریز از مرکز
centripetal force	نیروی جاذب به مرکز، نیروی مرکز گرای
cerium	سریم
cesium	سزیم
chapter	فصل
character	خصوصیت، خصلت، ویژگی
characteristic	ویژه، شاخص
charge coefficient	ضریب بار
chemical compound	ترکیب شیمیایی
chemical properties	خواص شیمیایی
chemical species	گونه(های) شیمیایی
chlorine	کلر
chromium	کروم
classic theory	نظریه کلاسیک
classic complexes	کمپلکسهای کلاسیک
classic compounds	ترکیبات کلاسیک
closed shell	لایه بسته
cloud charge	بار ابر
cobalt	کبالت
coefficient	ضریب
combination	ترکیب
combustion	احتراق-سوختن
component	مؤلفه، جزء تشکیل دهنده
components of angular momentum	مؤلفه‌های اندازه حرکت زاویه‌ای
composition	نسبت اجزای سازنده-ترکیب
compound	ترکیب شیمیایی
Compton effect	اثر کامپتن-پدیده کامپتن
concentration	غلظت
conservation law	قانون بقا

conservation of energy	بقای انرژی
conservation of mass	بقای جرم
conservation of matter	بقای ماده
continuous	پیوسته-متصل
continuous phase	فاز پیوسته
continuous spectrum	طیف پیوسته
contour	کانتور
contour map	طرح کانتوری
coordinate axes	محورهای مختصات
coordinate axis	محور مختصات
copper	مس
correlation energy	انرژی ارتباط
Coulomb's law	قانون (جاذبه) کولن
coulombic force	نیروی کولنی
coupling	جفت شدن
covalent character	خصات کووالانسی
crystal lattice	شبکه بلور
crystal lattice energy	انرژی شبکه بلور
crystalline	بلوری
crystallography	بلورنگاری، بلورشناسی
crystal water	آب تبلور
cube root	کعب، ریشه سوم
curve	منحنی
cycle	چرخه، دور
D	
data	داده‌ها
de Broglie waves	امواج دو بروی
decay	تجزیه، تلاشی، تباهی
decomposition	تجزیه

defect	نقص
deformation	تغییر شکل
degree of dissociation	درجه تفکیک
degree of freedom	درجه آزادی
degree of precision	درجه دقت
density	چگالی، دانسیته
descriptive	توصیفی
deviation	انحراف
device	وسيله
diagonal	قطری
diagonal relationship	تشابه (ارتباط) قطری
diagram	نمودار
diamagnetic	(ماده) دیامناطیسی
differential equation	معادله دیفرانسیلی
differentiate	دیفرانسیل گرفتن، مشتق گرفتن
differeniating electron	الکترون متمایز کننده
diffraction	پراش
diffused spectrum	طیف پخش شده
dimension	بعد
dimer	دیمر
discharge spectrum	طیف جرقه
discontinuous	ناپیوسته، منفصل
discontinuous spectrum	طیف ناپیوسته
disorder	بی نظمی
distribution	توزیع
dotted line	خط نقطه چین
doublet	دوتایی
doublet level	تراز دوتایی

E

effective charge	بار موثر
------------------	----------

effective nuclear charge	بار موثر هسته
effective quantum number	عدد کوآتومی موثر
eigenfunction	تابع ویژه
eigenvalue	مقدار ویژه
elastic collision	برخورد الاستیک، برخورد بدون اتلاف انرژی
electric discharge	تخلیه الکتریکی
electric field intensity	شدت میدان الکتریکی
electric potential	پتانسیل الکتریکی
electromagnetic field	میدان الکترومغناطیسی
electromagnetic radiations	تابشهای الکترومغناطیسی
electromagnetic waves	امواج الکترومغناطیسی
electron affinity	الکترونیخواهی
electron cloud	ابر الکترونی
electron configuration	آرایش الکترونی
electron diffraction	پراش الکترونی
electron density	دانسیته الکترونی
electron density contour	کانتور دانسیته الکترونی
electron density map	طرح دانسیته الکترونی
electron donor	الکترون‌ده، دهنده الکترون
electronegative	الکترون‌نگاتیو
electronegativity	الکترون‌نگاتیوی
electronegativity equalization principle	اصل برابری الکترون‌نگاتیوی
electronic exciation	تحریک الکترونی
electronic formula	فرمول الکترونی
electronic transition	جهش الکترونی
electrostatic attraction	جاذبه الکتروستاتیکی
elctrostatic force	نیروی الکتروستاتیکی
electrostatic repulsion	دافعه الکتروستاتیکی
electrostatic unit	واحد الکتروستاتیکی
electrostatics	(بحث) الکتریسیته ساکن

electrovalence	الکترووالانس
electrovalence number	عدد الکترووالانس
electrovalency	الکترووالانسی
element	عنصر
elementary particles	ذرات بنیادی
emission	نشر
emission spectrum	طیف نشری
empirical equation	معادله تجربی
energy	انرژی
energy band	نوار انرژی
energy barrier	سد انرژی
energy level	تراز انرژی
energy shell	لایه انرژی
energy state	حالت انرژی
energy term	ترم انرژی
enthalpy	انتالپی
enthalpy of dissociation	انتالپی تفکیک
enthalpy of formation	انتالپی تشکیل
enthalpy of ionization	انتالپی یونش، انتالپی یونیزاسیون
enthalpy of sublimation	انتالپی تصعید
enthalpy of vaporization	انتالپی تبخیر
equivalent	هم‌ارز
equivalent electrons	الکترونهای هم‌ارز
equivalent weight	وزن هم‌ارز
erbium	اربیوم
error	خطا
europium	اروپیم
evaporation	تبخیر
excitation	برانگیختگی
excitation potential	پتانسیل برانگیختگی

excited atom	اتم برانگیخته
excited state	حالت برانگیخته
exculsion principle	اصل طرد
exercise	تمرین
expansion	بسط ، انبساط
experiment	تجربه، عمل، آزمایش
experimental	تجربی، آزمایشگاهی
experimental value	مقدار تجربی
experimental method	روش تجربی
exponent	نما
exponential	نمایی
exponential curve	منحنی نمایی
exponential function	تابع نمایی
extrapolation	برون‌یابی
extrapolation method	روش برون‌یابی

F

fact	واقعیت، حقیقت
factor	عامل، ضریب
fermion	(ذره) فرمیون
fermium	فرمیم
ferroelectricity	فروالکتریسیته
field	میدان
fine structure	ساختار ظریف
first ionization potential	پتانسیل اولین یونش
fluid	سیال
fluorescence	فلوئورسانس
fluorescent matter	ماده فلوئورسان
fluorine	فلوئور
footnote	پانویس

forbidden	غیرمجاز، ممنوع
forbidden bands	نوارهای غیرمجاز
forbidden vibrations	ارتعاشهای غیرمجاز
foreword	پیشگفتار
fraction	کسر، جزء
fractional	جزء به جزء
fractional distillation	نقطیر جزء به جزء
francium	فرانسیم
free electron	الکترون آزاد
free radical	رادیکال آزاد
frequency	فرکانس
fundamental	بنیادی (اصلی)
fundamental frequency	فرکانس بنیادی (اصلی)
fundamental particles	اجزای بنیادی
fundamental spectrum	طیف بنیادی
fusion	گداز

G

gadolinium	گادولینیم
gallium	گالیم
galvanometer	گالوانومتر
gamma rays	پرتوهای گاما
gas	گاز
Gay-Lussac's law	قانون گیلوساک
geometrical mean	میانگین هندسی
germanium	ژرمانیم
gold	طلا
gram-atom	اتم-گرم
gram-atomic weight	وزن اتمی به گرم
gram-equivalent	هم‌ارز گرمی

gram-equivalent weight	وزن هم‌ارز-گرم
gram-formula weight	وزن فرمول-گرم
gram-molecular weight	وزن مولکول-گرم
ground state	حالت پایه
ground state term	ترم حالت پایه

H

hafnium	هافنیوم
half cell	نیم پیل
half cell reaction	واکنش نیم پیل
half-full level	تراز نیم پر
half-life	نیم عمر
half-full orbital	اوربیتال نیم پر
half-reaction	نیم واکنش
hamiltonian operator	عملگر هامیلتونی، اپراتور هامیلتونی
hard X-rays	پرتوهای ایکس سخت
heat	گرما
Heisenberg uncertainty principle	اصل عدم قطعیت هایزنبرگ
helium	هلیوم
Hess' law	قانون هس
holmium	هولمیم
homogeneous	همگن
Hund's rule	قاعده هوند
hydrogen	هیدروژن
hydrogen bond	پیوند هیدروژنی
hydrogen-like atom	اتم هیدروژن-مانند
hydrogen-like orbital	اوربیتال هیدروژن-مانند
hydrolysis	هیدرولیز-آبکافت
hyperfine	فوق ظریف
hypothesis	فرض، فرضیه

I

impurity	ناخالصی
indicator	شناساگر، معرف
indium	ایندیم
induction effect	اثر القایی
inert gas	گاز بی اثر
infrared	زیر قرمز، مادون قرمز
infrared spectrum	طیف زیر قرمز
inner transition elements	عناصر واسطه داخلی
inorganic acid	اسید معدنی، اسید غیر آلی
inorganic base	باز معدنی، باز غیر آلی
inorganic compound	ترکیب معدنی
instrument	دستگاه
integer number	عدد صحیح، عدد درست
integration	انتگرال گیری
intensity	شدت
interaction	تأثیر متقابل، برهم کنش
iodine	ید
ion	یون
ionic	یونی
ionic character	خصالت یونی
ionization	یونیزاسیون، یونش
ionization energy	انرژی یونیزاسیون، انرژی یونش
ionization potential	پتانسیل یونیزاسیون
iridium	ایریدیم
iron	آهن
irradiation	تابش دهی
isobar	ایزوبار، هم فشار
isoelectronic	هم الکترون
isoelectronic ions	یونهای هم الکترون

isomorphous	هم‌ریخت
isotope	ایزوتوپ
isotropic material	(جسم) ایزوتروپ

K

kalium = potassium	پتاسیم
kelvin scale	مقیاس کلوین
kalvin temperature	دمای کلوین
kinetic energy	انرژی جنبشی
kinetic theory	نظریه جنبشی
Klechkawsky's rule	قاعده کلچکوسکی
krypton	کریپتون
kurchatovium	کورچاتوویم

L

lanthanides	لانتانیدها
lanthanide series	خانواده لانتانیدها، سری لانتانیدها
lanthanum	لانتان
Laporte forbidden rule	قاعده منع لاپورت
lattice energy	انرژی شبکه (بلور)
lawrencium	لورنسیم
lead	سرب
level	تراز، سطح
light scattering	پراکندگی نور، پخش نور
linear momentum	اندازه حرکت خطی
line spectrum	طیف خطی
liquid	مایع
liquid air	هوای مایع
liquid state	حالت مایع

lithium	لیتیم
lobe	لب (بافتح اول)
logarithm	لگاریتم
lutecium	لوتسیم
lyman series	سری لیمان

M

magnesium	منیزیم
magnet	مغناطیس، آهنربا
magnetic balance	ترازوی مغناطیسی
magnetic field	میدان مغناطیسی
magnetic moment	ممان مغناطیسی
magnetic quantum number	عدد کوآنتومی مغناطیسی
magnitude	بزرگی
main quantum number	عدد کوآنتومی اصلی
manganese	منگنز
mass	جرم
mass number	عدد جرمی
mass spectrograph	طیف نگار جرمی
mass spectrometer	طیف سنج جرمی
matter waves	امواج ماده
maximum	ماکسیمم، حداکثر
mean	میانگین، متوسط
mean deviation	انحراف میانگین
mechanism	مکانیسم
medium	محیط مادی
membrane	غشا
mendelevium	مندلویف
mercury	جیوه
metal	فلز

metalloid	شبه فلز
micron	میکرون
microscope	میکروسکوپ
microstate	حالت ریز
microwave	ریز موج، کهموج
minimum	مینیمم، حداقل
mixture	مخلوط
molarity	مولاریته
molar mass	جرم مولی
molar volume	حجم مولی
mole	مول
molecular mass	جرم مولکولی
molecular orbital	اوربیتال مولکولی
molecular orbital theory	نظریه اوربیتال مولکولی
molecular spectrum	طیف مولکولی
molecuar volume	حجم مولکولی
molecular weight	وزن مولکولی
molybdenum	مولیبدن
moment	ممان، گشتاور
moment of force	ممان نیرو
moment of inertia	ممان اینرسی، گشتاور لختی
moment of momentum	ممان اندازه حرکت
momentum	اندازه حرکت
monoatomic	تک اتمی
monochromatic	تکفام
monochromator	تکفامساز
multiple	چندگانه
multiplicity	چندگانگی
multiplicity of spin	چندگانگی اسپین

N

nanometer	نانومتر (برابر 10 \AA)
native metals	فلزات خالص طبیعی
sodium = sodium	سدیم
natural abundance	فراوانی طبیعی
natural logarithm	لگاریتم طبیعی
neodymium	نئودیمیم
neon	نئون
neptunium	نپتونیم
neutral	خنثی
nickel	نیکل
niobium	نیوبیم
nitrogen	نیتروژن
nobelium	نوبلیوم
noble gas	گاز نجیب
noble gas configuration	آرایش گاز نجیب
noble metal	فلز نجیب
nodal plane	صفحه گرهی
nodal sphere	کره گرهی
node	گره
nonmetal	نافلز، غیر فلز
nonvolatile	غیر فرار
normalization	نرمال کردن
normalize	نرمال کردن
normalized function	تابع نرمال (شده)
normalizing coefficient	ضریب نرمال کننده
notation	نماد گذاری، علامتگذاری
nuclear chemistry	شیمی هسته‌ای
nuclear fission	شکاف هسته‌ای
nuclear forces	نیروهای هسته‌ای

nuclear fusion	همجوشی هسته‌ای
nucleon	نوکلئون
nucleus	هسته
O	
observation	مشاهده
observed value	مقدار تجربی، مقدار مشاهده شده
odd-electron	الکترون منفرد
operator	اپراتور، عملگر
orbit	مدار
orbital	اوربیتال
orbital quantum number	عدد کوانتومی اوربیتالی
orbital symmetry	تقارن اوربیتال
orientation	جهت گیری، جهت یابی
orthogonal	متعامد
orthogonal functions	توابع متعامد
orthogonality	تعامد
oscillator	نوسانگر، موج ساز
oscillograph	نوسان نگار
oscilloscope	نوسان نما
osmium	اسمیم
oxidation	اکسیداسیون، اکسایش
oxidation degree	درجه اکسایش
oxidation number	عدد اکسایش
oxidation state	حالت اکسایش
oxide	اکسید
oxygen	اکسیژن

P

palladium	پالادیم
parameter	پارامتر
parity	زوجیت، پاریته
partial charge	بازجزیی
partial ionic character	خصالت یونی جزئی
partial term	ترم جزئی
particle	ذره
Paschen series	سری پاشن
pattern	طرح، الگو
Pauli exclusion principle	اصل طردپاولی
penetration	نفوذ
period	تناوب، دوره
periodic table	جدول تناوبی
periodic trend	روند تناوبی
periodic table of the elements	جدول تناوبی عناصر
periodicity	خصالت تناوبی
Pfund series	سری پفوند
phenomenon	رویداد، پدیده
phosphorus	فسفر
photoelectric cell	سلول فتوالکتریک
photoelectric effect	اثر فتوالکتریک
photoelectron	فتوالکترون
photon	فوتون
physical changes	تغییرات شیمیایی
physical constants	ثابت‌های فیزیکی
physical phenomenon	پدیده فیزیکی
physical state	حالت فیزیکی
pi accepting ability	قدرت پی‌پذیری
pi bond	پیوند پی
picometer (pm)	پیکومتر (برابر 10^{-12} متر)
plane of incidence	صفحه تابش

platinum	پلاتین
plot	نمودار، رسم کردن
polar	قطبی
polar bond	پیوند قطبی
polar coordinates	مختصات قطبی
polarity	قطبیت
pole	قطب
polonium	پولونیم
polynomial	چند جمله‌ای
positive charge	بار مثبت
positive ion	یون مثبت
positive rays	پر توهای مثبت
post - transition metals	فلزات پس واسطه
postulate	پندیره
potassium	پتاسیم
potential barrier	سد پتانسیل
potential well	چاه پتانسیل
praseodymium	پرازئودیمیم
precession motion	حرکت تقدیمی
precision	دقت
pressure	فشار
principal quantum number	عدد کوانتومی اصلی
proincipal spectrum	طیف اصلی
prism	منشور
probability density	دانسیتة احتمال
probability distribution	توزیع احتمال
problem	مسئله
process	فرآیند
promotion energy	انرژی ارتقا
proportionality constant	ثابت تناسب
protactinium	پروتاکتینیم

proton
pseudo noble gas configuration

پروتون
آرایش شبه گاز بی اثر

Q

qualitative
qualitative analysis
quanta
quantitative
quantity
quantized
quantum
quantum chemistry
quantum fundamental unit
quantum mechanics
quantum model of atom
quantum number
quantum state
quantum theory
quartet
quintet

کیفی
تجزیه کیفی
کوآنتومها
کمی
کمیت
کوآنتومی ، کوآنتیده
کوآنتوم
شیمی کوآنتومی
واحد بنیادی کوآنتوم
مکانیک کوآنتومی
مدل اتمی کوآنتومی
عدد کوآنتومی
حالت کوآنتومی
نظریه کوآنتومی
چهار تایی
پنج تایی

R

radial
radial function
radial portion of wave function
radial probability distribution
radial quantum number
radiant energy
radiation
radioactive

شعاعی
تابع شعاعی
جزء شعاعی تابع موج
توزیع احتمال شعاعی
عدد کوآنتومی
انرژی تابشی
تابش
پرتوزای ، رادیو اکتیو

radioactive decay	تجزیه رادیو اکتیوی
radioactivity	رادیو اکتیوی
radiochemistry	پرتو شیمی
radium	رادیوم
radius	شعاع
radon	رادون
random	بی نظم، تصادفی
rare earth elements	عناصر خاکهای کمیاب
rare gas	گاز کمیاب
rate	سرعت
ratio	نسبت
ray	پرتو، شعاع
Rayleigh - Jeans equation	معادله رالی - جینز
rays	پرتوها
reaction	واکنش
reactive	واکنش پذیر
reactivity	فعالیت شیمیایی، قدرت واکنش دهندگی
real function	تابع حقیقی
reduced mass	جرم کاسته
reference	مرجع، مأخذ
reflection	انعکاس، بازتابش
relative density	چگالی نسبی، دانسیته نسبی
relative stability	پایداری نسبی
repulsion force	نیروی دافعه
resistance	مقاومت
resonance	تشدید، رزونانس
rhenium	رنیم
rhodium	رودیم
root	ریشه، جذر
rotation	دوران، چرخش

row relationship
rubidium
Russell Saunders coupling
ruthenium
Rutherford atomic model
Rutherford scattering
Rydberg constant

تشابه در دوره ، تشابه (ارتباط) افقی
روبییدیم
جفت شدن یا کوپلاژ راسل-سائندرز
روتینیم
مدل اتمی رادرفورد
پخش رادرفورد
ثابت ریذبرگ

S

salt
samarium
sample
scalar quantity
scale
scandium
scatter
scattered
scattering
schematic diagram
scheme
schrodinger equation
screening constant
screening effect
screening electrons
second long period
section
selenium
self consistent
separation
separation methods

نمک
ساماریوم
نمونه
کمیت عددی
مقیاس ، ترازو
اسکاندیم
پراکندن
پراکنده
پراکنندگی
نمودار شمایی، نمودار اجمالی
طرح، شما، شکل
معادله شرودینگر
ثابت (اثر) پوشش
اثر حایلی، اثر پوششی
الکترونیهای پوشش دهنده ، الکترونیهای پوششی
دومین دوره بلند
بخش
سلنیم
خودسازگار
جداسازی
روشهای جداسازی

septet	هفتایی
series	سری ، رشته
set	مجموعه ، دسته
shaded	سایه‌دار
shell	لایه
shielding effect	اثر پوششی ، اثر حفاظتی
sigma bond	پیوند سیگما
signal	علامت
silicon	سیلیسیم
silver	نقره
similarity principle	اصل تشابه
single crystal	تک بلور
singlet	یکتایی
single value function	تابع یک ارزشی
slater rules	قواعد اسلیتر
sodium	سدیم
soft X - rays	پرتوهای ایکس کم نفوذ ، پرتوهای ایکس نرم
solid line	خط پر
solid state	حالت جامد
solution	محلول
spectra	طیفها
spectral band	نوار طیفی
spectral line	خط طیفی
spectrochemical series	سری اسپکتروشیمیایی
spectregraph	طیف نگار
spectrography	طیف نگاری
spectrometer	طیف سنج
spectrophotometer	اسپکتروفتومتر
spectroscope	(دستگاه) طیف نما یا طیف بین
spectroscopy	(مبحث) طیف بینی

sphere	کره
spherical	کروی
spin	اسپین
spin angular momentum	اندازه حرکت زاویه ای اسپین
spin coupling	جفت شدن اسپین
spin - orbit coupling	جفت شدن اسپین - اوربیتال
spin quantum number	عدد کوآنتومی اسپین
spin factoring	فاکتورگیری از اسپین
spin - spin coupling	جفت شدن اسپین
square root	ریشه دوم ، جذر
stable	پایدار
standard conditions	شرایط متعارفی
static	ساکن
static electricity	الکتریسیته ساکن
stationary orbit	مدار ایستاده
stationary state	حالت ایستاده
stationary wave	موج ایستاده
Stefan - Boltzmann constant	ثابت استفان - بولتسمان
strontium	استرنسیم
sublimation	تصعید - فرازش
subscript	زیروند
subshell	لایه فرعی ، زیر لایه
substance	جسم ماده
substituent	گروه جانشینی ، گروه استخلافی
substitution	جانشین ، استخلاف
sulfur	گوگرد
superscript	بالاوند ، بالانویس
symmetry	تقارن
symmetry element	عنصر تقارن
symmetry plane	صفحه تقارن

system	دستگاه ، سیستم
T	
table of contents	فهرست مطالب
tantalum	تانтал
technetium	تکنسیم
tellurium	تلوریم، تلور
temperature	دما
terbium	تربیم
term	ترم، جمله طیفی، جمله
termal neutron	نوترون گرمایی
term symbol	نشانهٔ جمله طیفی، نماد ترم
test	آزمایش
tetragon	چهار گوشه، چهار ضلعی
tetrahedral	چهار وجهی
thallium	تالیوم
theorem	قضیه
theoretical chemistry	شیمی نظری
theoretical method	روش نظری
theoretical value	مقدار نظری
theory	نظریه ، تئوری
thrmometer	دما سنج
third long period	سومین دوره بلند
thorium	توریم
thulium	تولیم
tin	قلع
titanium	تیتان (یا تیتانیم)
transition probability	احتمال جهش، احتمال انتقال
translation	انتقال
translational motion	حرکت انتقالی

tritium	تریتمیم
tungsten	تنگستن

U

ultraviolet	فرا بنفش ، ماوراء بنفش
uncertainty	عدم قطعیت
uncertainty principle	اصل عدم قطعیت
uranium	اورانیم

V

valence electron	الکترون والانس
valence shell	لایه والانس
vanadium	وانادیم
vapor	بخار
vaporization	تبخیر
vector	بردار
vector quantity	کمیت برداری
velocity	سرعت
vibration	ارتعاش
vibrational motion	حرکت ارتعاشی
visible	مرئی
volatile	فرار
volatile compound	ترکیب فرار
volume	حجم

W

wave	موج
wave equation	معادله موج
wave function	تابع موج

wavelength	طول موج
wave mechanics	مکانیک موجی
wave motion	حرکت موجی
wave number	عدد موجی

X

xenon	گزنون، زنون
X - rays	پرتوهای ایکس
X - ray diffraction	پراش پرتوهای ایکس

Y

Ytterbium	ایتربیم
Yttrium	ایتربیم

Z

Zeemann effect	اثر زیمان
zinc	روی
zirconium	زیرکنیم

References

1. F. A. Cotton and G. Wilkinson, "*Advanced Inorganic Chemistry*," 4th Ed., John Wiley and Sons, New York, 1980.
2. J. E. Huheey, "*Inorganic Chemistry*," Third Ed., Harper and Row, New York, 1983.
3. K. F. Purcell and J. C. Kotz, "*Inorganic Chemistry*," W. B. Saunders Company, Japan, 1985.
4. B. E. Douglas, D. H. Mc Daniel and J. J. Alexander, "*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*," 2nd Ed., John Wiley and Sons, Inc. New York 1983.
5. B. E. Douglas, D. H. Mc Daniel and J. J. Alexander, "*Problems for Inorganic Chemistry*," John Wiley and Sons, Inc. New York, 1983.
6. R. B. Heslop and P. L. Robinson, "*Inorganic Chemistry*," Third Ed., Elsevier, New York, 1967.
7. B. E. Douglas and D. H. Mc Daniel, "*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*," Xerox, Massachusetts, 1965.
8. T. Moeller, "*Inorganic Chemistry and Advanced textbook*," John Willey and Sons, New York, 1965.

9. R. L. Dekock and H. B. Gray , “*Chemical Structure and Bonding*,” The Benjamin/Cummings Publishing Company, Menlo Park, California, 1980.
10. G. Herzberg, “*Atomic Spectra and Atomic Structure*,” Dover Publications, Inc. New York, 1944.
11. Pierre Laszlo , “*La liaison Chimique* ,” Hermann , Paris , 1974.
12. G. Pannetier, “*Chimie Physique Générale*,” Masson et Cie editeurs, Paris, 1969.
13. G. I. Brown, “*A New Guide to Modern Valency Theory*,” Longman, London, 1972.
14. F. A. Cotton and G. Wilkinson , “*Basic Inorganic Chemistry*,” Wiley International Edit, London, 1976 .
15. M. C. Day and J. Selbin, “*Theoretical Inorganic Chemistry*,” Champon and Hall Lid, London, 1962.
16. A . Michel et J . Bénard , “*Chimie minérale* ,” Masson et Cie éditeurs, Paris. 1964.
17. W. J. Moore , “*Chimie Physique* ,” (Traduit Par H. Aberdam), Dunod, Paris, 1961 .
18. K. B. Harvey et G. B. Porter, “*Introduction à la Chimie Physique minérale*,” Dunod, Paris, 1967.
19. C. W. Keenan, D. C. Kleinfelter and J. H. Wood, “*General College Chemistry* ,” Sixth Ed. , Harper and Row , New York , 1980 .
20. C. E. Mortimer , “*Chemistry*” Fifth Ed. , Wadsworth Publishing Company, Belmont, California, 1983.
21. B. M. Mahan and R. J. Myers , “*University Chemistry* ,”

- Fourth Ed., the Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc. Menlo Park, California, 1987.
22. J.C. and K.F. Purcell, "*Chemistry and Chemical Reactivity*," Saunders College Publishing, New York, 1987.
23. J. E. Brady and G. E. Humiston, "*General Chemistry*," John Wiley and Sons, Inc. New York, 1975.
24. J.W. Moore, W.G. Davies, and R. W. Collins, "*Chemistry*" Mc Graw - Hill Inc. London, 1978.
25. D. H. Andrews, "*Introductory Physical Chemistry*," Mc Graw - Hill Inc. New York, 1970.
26. R. O' Connor, "*Fundamental of Chemistry*," 2nd Ed., Harper and Row Publishers, New York 1977.
27. W. L. Jolly, "*The Principles of Inorganic Chemistry*," Mc Graw - Hill Inc. London 1976.
28. J. C. Bailar, Jr; T. Moeller, J. Kleinberg, C. O. Guss, M. E. Castellion, and C. Metz, "*Chemistry*," Academic Press Inc. New York, 1978.
29. Oliver and Boyd, Edited by R. M. Tennent, "*Science Data Book*," C. Nicholls and Company Ltd. The Philips Park Press, Manchester, 1971.
- ۳۵) شیمی معدنی جلد دوم. تألیف دکتر اکبر رئیسی شبری و دکتر محمدرضا ملاردی، انتشارات دانشگاه تربیت معلم، ۱۳۶۲.
- ۳۱) تئوری گروه و تقارن در شیمی. تألیف دکتر حسین آقابزرگ و دکتر منصور عابدینی انتشارات جهاد دانشگاهی، ۱۳۶۸.