

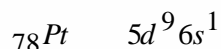
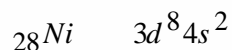
توجیه آرایش الکترونی به ظاهر غیر عادی برخی عناصر

اصل بناگذاری در مورد برخی از عناصر، ظاهراً رعایت نمی‌شود، زیرا در آرایش الکترونی لایه ظرفیت این عناصر، موارد به ظاهر 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 بناگذاری می‌شود. براساس این اصول:

اساساً یک آرایش الکترونی که در آن یک تراز پر در مجاورت تراز پر شده دیگر، یا در مجاورت یک تراز نیم‌پر دیگر و یا در مجاورت تراز خالی قرار داشته باشد و یا اینکه در آن یک تراز نیم‌پر در مجاورت یک تراز نیم‌پر 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 کروم که بر طبق اصل بناگذاری می‌بایست به صورت $3d^4 4s^2$ باشد، به صورت $3d^5 4s^1$ است. آرایش الکترونی اتم مس نیز که می‌بایست به صورت $3d^0 4s^2$ 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 بناگذاری (که با اصول پایداری سازگاری دارد) رعایت می‌شود. همچنین در مورد وانادیم ($3d^3 4s^2$) چنانچه اصل بناگذاری نقش 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 براساس این اصول قابل پیشگویی نیست. به عنوان مثال، نیکل، پالادیم و پلاتین سه عنصر

واسطه از یک گروهند که همگی در تراز d و s لایه ظرفیت اتم خود 10 الکترون دارند. همان طور که در

زیر نشان داده شده است، فقط در مورد پالادیم اصل پایداری رعایت شده است.



علت را به تغییر نسبی سطح انرژی ترازهای ns و $(n-1)$ و بار موثر هسته و نیز به دانسیته

الکترونی می توان نسبت داد. مثلاً در پلاتین به دلیل اینکه دانسیته الکترونی نسبت به پالادیم بیشتر

است، دافعه الکتروستاتیکی موجب می شود تا بیش از یک الکترون از تراز $6s$ نتواند در تراز $5d$ وارد

شود. در مورد گروههای واسطه دیگر نیز کم یا بیش چنین وضعیتی وجود دارد که با اصول پایداری

سازگاری ندارد.

دوباره به آرایش الکترونی کروم و مس برگردیم.

می بینیم که آرایش سطح ظرفیتی اتم کروم $3d^5 4s^1$ و اتم مس $3d^{10} 4s^1$ است. این جدول

همچنین می رساند که انرژی یونیزاسیون اغلب عناصر همسایه خیلی به یکدیگر نزدیک است. گویی که

اثر افزایش بار هسته به وسیله افزایش تعداد الکترونهاى اربیتال d جبران می شود. این روند در تغییرات

دومین انرژی یونیزاسیون نیز دیده می شود. این روند در تغییرات دومین انرژی یونیزاسیون نیز دیده

می شود. در این مورد به دو استثنا برخورد می کنیم. E_2 برای کروم و مس نسبت به همسایگان، نسبتاً

بالاست.

یک تفسیر منطقی برای این مشاهده آن است که دومین انرژی یونیزاسیون کروم شامل بر داشتن یک الکترون از یک سری نیم پر از اربیتالهای d است. در مورد مس نیز، یک الکترون از یک سری کاملاً پر اربیتالهای d برداشته می شود. بنابراین در اینجا، به عامل دیگری برخورد کردیم. نوعی پایداری در سریهای نیم پر (d^5) و کاملاً پر (d^{10}) وجود دارد. بنابراین آرایش خاص و غیرعادی این دو اتم در جهت رسیدن به پایداری بیشتر و سطح انرژی پایین تر است.

صحت این فرضیه در موارد دیگر نیز برای ما مشهود است. برای مثال، انرژی یونیزاسیون نیتروژن که شامل یک سری از اربیتالهای نیمه پر p است، به طور غیرعادی بالاست. یا این که انرژی یونیزاسیون گازهای نجیب مانند نئون که شامل سری کاملاً پر اربیتالهای p است، خیلی بالا می باشد.

در اینجا به جاست این سؤال را مطرح کنیم که هرگاه از لحاظ انرژی با صرفه است که در فلز مس، آرایش الکترونی $3d^{10}4s^1$ را داشته باشیم، پس چرا مس در بسیاری ترکیباتش دو ظرفیتی است؟ مطالعه اسپکتروسکوپی روی طیف CuI نشان می دهد که انرژی پایداری آرایش $3d^{10}4s^1$ در مس، فقط در حدود 30 کیلوکالری بیش از آرایش $3d^94s^2$ است. در نتیجه، لایه فرعی $3d^{10}$ در واکنشهای شیمیایی به آسانی در هم می شکند و یون Cu^{2+} پدید می آید.

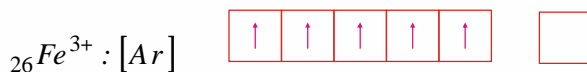
همچنین درباره سری عناصر واسطه دوره چهارم، یادآور می شویم که افزایش تدریجی بار هسته (از چپ به راست) در آنها، این انتظار را پیش می کشد که شعاع اتمها و حجم ابر الکترونی مانند دوره های بالاتر، دچار کاهش چشمگیری بشود. جدول شعاع نشان می دهد که کاهش شعاع ناچیز است! گویی که وارد شدن الکترونهای متعدد d در یک تراز، اثر عکس داشته و اثر افزایش بار هسته را جبران می کند.

نزدیک بودن انرژی یونیزاسیون عناصر همسایه (به جز در موارد خاص) نیز دلیل دیگری بر صحت این مدعاست.

در ادامه لازم می‌بینیم کمی پیرامون عناصر واسطه و اوربیتال‌های d و f صحبت کنیم.

مقایسه میزان مشارکت اربیتال‌های d و f در خواص عناصر واسطه

یک تفاوت مهم میان سه سری عناصر واسطه وجود دارد. در سری‌های d ، لایه‌های پرنشده عبارتند از اربیتال‌های $3d$ ، $4d$ و $5d$. این اربیتال‌ها به خوبی به سطح اتمها و یونها نفوذ می‌کنند. به طوری که الکترونها موجود در آنها به شدت تحت تاثیر عوامل محیطی قرار می‌گیرند. مانند آرایش یون آهن III



که الکترونها d^5 سطح ظرفیتی آنها در تشکیل پیوند با مولکولهای آب و غیره شرکت می‌کنند. برخلاف این ویژگی عناصر d ، دیده می‌شود که اربیتال‌های $4f$ در لانتانیدها به طور عمیقی در اتمها و یونها مدفون گشته‌اند. می‌دانیم که وقتی نوبت پر شدن اربیتال‌های $4f$ سر می‌رسد که اربیتال‌های $5s$ ، $5p$ و $6s$ پر شده باشند.

بنابراین، یونهای M^{2+} در لانتانیدها به وسیله لایه‌های $5s$ و $5p$ پوشانیده شده‌اند. به همین دلیل نقش شیمیایی قابل توجهی برای اربیتال‌های $4f$ در واکنش با مواد موجود در محیط اتمها و یونهای لانتانیدها وجود ندارد. و این خود علت مهم تشابه خواص در لانتانیدها به شمار می‌رود. در صورتی که دگرگونی‌ها و تفاوت‌هایی در خواص شیمیایی عناصر مختلف سری d دیده می‌شود (مانند تفاوت خواص

عناصر منگنز، آهن و مس با یونهای آنها). خواص اکتینیدها حد واسط بین دو دسته از عناصر فوق است زیرا اربیتالهای $5f$ مانند اربیتالهای $4f$ به طور خوبی پوشانیده نشده است. بالاخره باید گفت که لایه خارجی در اکتینیدها تقریباً فقط $7s$ است. چون $6d$ کم و بیش پر نشده است.

مروری کلی بر اثرات متقابل الکترونها بر آرایش الکترونی در عناصر واسطه

اغلب بررسی‌های قبلی ما بر مبنای قابلیت نفوذ اوربیتالها و اثر پوششی آنها روی جذب هسته دور می‌زد. حال به جاست که یک دور دیگر، به عامل اثرات متقابل الکترونها بر یکدیگر و نقش آن را در تعیین آرایش الکترونی اتمهای عناصر واسطه که مورد بحث ماست، اشاره کنیم.

در حالتی که تفاوت انرژی دو اربیتال نسبتاً کم و در حدود مقدار انرژی ناشی از اثرات متقابل الکترونها بر یکدیگر باشد (یا کمتر از آن باشد)، نمی‌توان آرایش الکترونی اتم را فقط بر مبنای ترتیب متعارف انرژی اربیتالها پیش‌بینی نمود. در این شرایط باید از داده‌های بیشتری برای حل معما استفاده کرد.

مثال روشن و مهم برای حاکمیت اثر متقابل الکترونها بر تفاوت‌های موجود در انرژی اربیتالها، پایداری مخصوصی است که در لایه‌های نیمه پر "می‌بینیم. مثال این پدیده در سری اول عناصر واسطه و در لانتانیدها دیده می‌شود. به آرایشهای کادر بندی شده در جدولهای شکل زیر توجه کنید:

	<i>Sc</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>
$4s$	1	2	2	1	2	2	2	2	1	2
$3d$	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10

	<i>Sm</i>	<i>Eu</i>	<i>Gd</i>	<i>Tb</i>
--	-----------	-----------	-----------	-----------

6s	2	2	2	2
5d	0	0	1	0
4f	6	7	7	9

لایه‌های نیمه پر مقداری انرژی تعویضی دارند. این انرژی به طور قابل ملاحظه‌ای بیش از مقداری است که از طریق مقایسه انرژی آرایش الکترونی اتمهای چپ و راست آن پیش‌بینی می‌شود. بنابراین نوعی نیروی موثر وجود دارد که یا الکترونی را خارج از نوبت متداول، بگیرد (مانند آنچه در کروم و مس دیده شد) و یا الکترون اضافی را وارد لایه دیگری که تراز انرژی مشابه دارد بنماید. هر دو جریان به منظور رسیدن به آرایش نیمه پر است که در آن، همه اسپینها موازی است.

بی‌نظمی‌ها در سری دوم عناصر واسطه پیچیده‌تر می‌شوند. به جدول شکل زیر توجه کنید:

	Y	Zr	Nb	Mo	Tc (I)	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
5s	2	2	1	1	1	1	1	0	1	2
4d	1	2	4	5	6	7	8	10	10	10

انجام دادن تجزیه و تحلیلها و توجیه‌ها در این مورد کار آسانی نیست. نیروهای متبادل هسته-الکترون و الکترون-الکترون نقش خود را برای تعیین آرایش نهائی ایفا می‌کنند. گرچه نوعی ارجحیت برای پرشدن اربیتالهای 4d در پایان سری دیده می‌شود، همچنین نوعی ارجحیت برای رسیدن یا نزدیک شدن به لایه نیمه پر در Nb و Mo دیده می‌شود، عملاً با معماهایی برخورد می‌کنیم. آرایش Tc نشان می‌دهد که این ارجحیت در طول این سری عامل تعیین‌کننده‌ای به شمار نمی‌رود.

واقعیت آن است که گروه لانتانیدها شامل 14 عنصری است که بعد از لانتانم می‌آیند و اربیتالهای 4f آنها در حال پر شدن می‌باشد. از آنجا که شیمی آنها شبیه شیمی عنصر لانتانم است. معمولاً لانتانم را

نیز به عنوان نمونه اولیه آنها به حساب می آوریم. به علت پیچیدگی طیف اتمها و یونهای لانتانید،

نمی توان همه آرایشهای الکترونی عنوان شده برای آنها را به طور مطلق درست دانست.

یونهای پایدار لانتانیدها اغلب به صورت M^{3+} است. معمولاً لایه های الکترونی f در سه حالت

خالی، نیمه پر و پر از نوعی پایداری نسبی برخوردار هستند. البته کمتر از آنچه که در مورد پایداری

نسبی سری اول عناصر واسطه از قبیل d^5 در Mn دیده شد.

پایداری نسبی بیشتر $3d^0$ $3d^5$ $3d^{10}$

پایداری نسبی کمتر $4f^0$ $4f^7$ $4f^{14}$

به داده های زیر که مربوط به دو عنصر از لانتانیدهاست، توجه کنید:

علامت اختصاری	آرایش اتمی سطح ظرفیتی	آرایش یون M^{3+}	$E_1 + E_2 + E_3$
${}_{63}Eu$	$4f^7 6s^2$	$4f^6$	987 KCal
${}_{64}Gd$	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^7$	894/8 KCal

عنصر قبلی پروتون کمتری دارد، ولی تشکیل یون M^{3+} در آن مشکل تر است، زیرا باید آرایش

نسبتاً پایدار $4f^7$ را در آن بر هم زد. برای توجیه این پایداری، می توان از مفهوم انرژی تعویضی

استفاده کرد.¹

¹ به طور کلی تغییر آرایش $f^6 \rightarrow f^7$ همچنین $f^{13} \rightarrow f^{14}$ باعث ماکزیمم اتلاف در انرژی تعویضی است. تغییر

آرایش $f^0 \rightarrow f^1$ هیچگونه اتلافی در انرژی تعویضی ندارد. ولی این اتلاف در آرایشهای بعدی از قبیل $f^1 \rightarrow f^2$ تا

یک مثال دیگر برای بیان نقش آرایشهای نسبتاً پایدار، تشکیل یونهای M^{2+} , M^{4+} نسبتاً

پایدار است. اتم Ce که آرایش $4f^1 5d^1 6s^2$ دارد، یون پایدار Ce^{4+} پدید می‌آورد که آرایش f^0 در

آن دیده می‌شود. همچنین اتم Eu که آرایش $4f^7 6s^2$ دارد، یون پایدار Eu^{2+} پدید می‌آورد که

آرایش $4f^7$ دارد. پایداری یون Eu^{3+} که آرایش $4f^6$ دارد، کمتر است.

در اینجا ذکر این نکته ضرورت دارد که رسیدن به آرایشهای نسبتاً پایدار را باید یک عامل مهم

به حساب آورد. در عین حال نباید از وجود عوامل دیگر غفلت نمود که گاهی اهمیت آنها بیشتر می‌شود.

این عوامل ممکن است به شعاع یون حاصل، تراکم بار مثبت در یون و میزان انرژی ئیدراسیون یونها در

آب و عوامل دیگر مربوط باشد.

در پایان به این نکته نیز اشاره می‌کنیم که اثر پوششی اربیتالهای d ، گرچه بیشتر از اربیتالهای f

است، ولی به سهم خود اثرات نسبتاً مشابهی دارد.

هرگاه به جدول تناوبی و داده‌های فیزیکی آن رجوع کنیم، می‌بینیم که انرژی یونیزاسیون سری

دوم عناصر واسطه (عناصر $4d$) نسبت به سری بالای (سری $3d$)، در بسیاری مواد کاهش نمی‌یابد و

گاهی نیز افزایش می‌یابد! در صورتیکه می‌دانیم که سایر گروههای فلزی (عناصر s در سمت چپ جدول)

و غیرفلزی (عناصر p در سمت راست جدول)، از یک نظام طبیعی تبعیت می‌کنند. این نظام می‌رساند که

هر گروه از عناصر، از بالا به پایین، دچار کاهش انرژی یونیزاسیون می‌شود زیرا ابر تعداد لایه‌های

الکترونی اتم افزوده می‌گردد و اثر جذب هسته به خوبی به لایه بیرونی نمی‌رسد.

$f^6 \rightarrow f^7$ به تدریج زیاد می‌شود. مجدداً این اتلاف از $f^7 \rightarrow f^8$ صفر می‌شود و به تدریج افزایش می‌یابد تا به ماکزیمم

مجدد در $f^{13} \rightarrow f^{14}$ برسیم.

حال چرا چنین تخریفی! از نظام در ستونهای کوچک عناصر واسطه دیده می‌شود؟ در اینجا باید گفت که اثر پوششی اربیتالهای d کمتر از s و p بوده و نمی‌توانند به اندازه کافی از نفوذ اثر جذب هسته به خارج بکاهند. به همین دلیل هم انرژی یونیزاسیون و هم الکترونگاتیوی در بسیاری از عناصر واسطه d به جای کاهش، به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابند.

یک نظام غیرعادی و شگفت‌آور نیز در عناصر گروه سوم (گروه آلومینیم یا s^2p^1) دیده می‌شود. الکترونگاتیوی در این گروه برخلاف کلیه موارد دیگر، از بالا به پایین اندکی افزایش می‌یابد! در اینجا نیز علت را باید در وجود 10 الکترون کم پوشش d یا 24 الکترون کم پوشش d و f جستجو کرد که قبل از آغاز عناصر گروه سوم در اربیتالهای مربوطه قرار می‌گیرند. این الکترونها نمی‌توانند اثر فزاینده جذب هسته را آنطور که باید و شاید در فضای پیرامون این اتمها کاهش دهند.

انتقال از وضع غیرعادی به وضع عادی در تغییرات الکترونگاتیوی به تدریج در گروههای بعدی چهارم، پنجم صورت می‌گیرد (در گروه سوم، از بالا به پایین افزایش می‌یابد. در گروه چهارم، از بالا به پایین تقریباً یکسان است. در گروههای بعدی، از بالا به پایین کاهش می‌یابد.

