

پیدایش نخستین سری از عناصر واسطه (سری $3d$):

برای 10 عنصر بعد از کلسیم (از $21Sc$ تا $30Zn$)، ترازهای انرژی $3d, 4s$ خیلی به یکدیگر نزدیک می‌شوند و هر دوی آنها تا حدودی در سطح پایین‌تر از $4p$ قرار می‌گیرند در این شرایط، نخستین سری عناصر واسطه از پرشدن تدریجی اوربیتالهای $3d$ پدید می‌آید.

تشکیل این سری از عناصر داستانهای پرماجرا و جالبی را مطرح می‌کند. بجاست که در آغاز به ارائه برخی واقعیتها و مشاهده‌های علمی حاصل از تجربه و محاسبه پردازیم. با طبقه‌بندی و مقایسه این واقعیتها به نظامهایی در مورد چگونگی تغییرات تراز انرژی اوربیتالهای $3d, 4s$ می‌رسیم. در مرحله بعد درصدد خواهیم بود که توجیه معقول و فرضیه یا فرضیه‌های مقبولی پیشنهاد کنیم. با طی کردن این روشهای علمی و تحقیقی، هم توان توجیه و تفسیر بسیاری مشاهده‌های علمی و یافته‌های پیچیده در عناصر واسطه را خواهیم داشت و هم امکان پیشگویی برخی خواص را پیدا خواهیم کرد. از همه مهمتر با شیوه ساده‌ای از تحقیق و بررسی علمی آشنا می‌شویم.

ابتدا تفاوت تراز انرژی در دو طرف سری اول عناصر واسطه، یعنی در کلسیم و روی را بررسی می‌کنیم. آرایش



انرژی لازم برای برداشتن یک الکترون از اوربیتالهای $3d$ فلز روی برابر 399 کیلوکالری بر مول است (دلیلی بر خیلی پایین بودن تراز انرژی این اوربیتالها). در صورتی که برداشتن یک الکترون از اوربیتالهای $3d$ در اتم برانگیخته کلسیم، فقط به 83 کیلوکالری نیاز دارد! (دلیلی بر بالا بودن تراز انرژی اوربیتالهای $3d$ در این حالت).

افزایش مستمر اثر جذب هسته بر الکترونها $3d$ که بر اثر زیاد شدن بار هسته صورت می‌گیرد. در مقایسه نخستین انرژی یونیزاسیون کلسیم و روی، نیز مشهود است.

$$E_1 = 141 \text{KCal / mole} \text{ برای } Ca$$

$$E_1 = 217 \text{KCal / mole} \text{ برای } Zn$$

علت این افزایش به افزوده شدن 10 واحد بار مثبت در هسته روی و از سوی دیگر، به ناتوانایی نسبی لایه $3d^{10}$ در

ایجاد پوشش و حائل کافی برای جلوگیری از نفوذ اوربیتال $4s$ به سوی درون اتم است.

بالا بودن بیش از حد انرژی لازم برای برداشتن یک الکترون از اوربیتالهای $3d$ فلز روی باعث می‌شود که این

الکترونها در واکنشهای شیمیایی و تشکیل پیوند شرکت نکنند. به عبارت دیگر فلز روی فقط دو الکترون $4s$ خود را از

دست می‌دهد و عدد اکسیداسیون دیگری بجز Zn^{2+} پیدا نمی‌کند. فلز کلسیم که فاقد الکترونهای d است، نیز همین

ویژگی را دارد. در اینجا دلیلی برای وجود برخی تشابه‌ها بین دو فلز پیدا می‌شود که انعکاس آن، قرار گرفتن فلز کلسیم در

گروه IIA و فلز روی در گروه IIB جدول تناوبی است.

برخی مشخصات این عناصر را در جدول زیر از نظر می‌گذرانیم.

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
عدد اتمی	۲۱	۲۲	۲۳	۲۴	۲۵	۲۶	۲۷	۲۸	۲۹	۳۰
آرایشی سطح ظرفیتی	$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$	$3d^{10} 4s^2$
E_1	۱۵۱	۱۵۷	۱۵۵	۱۵۶	۱۷۱	۱۸۲	۱۸۱	۱۷۶	۱۷۸	۲۱۶
E_2	۲۹۷	۳۱۴	۳۲۸	۳۸۰	۳۶۱	۳۷۳	۳۹۳	۴۱۹	۴۶۸	۴۱۴
E_3	۵۷۱	۶۴۹	۶۸۵	۷۱۴	۷۷۷	۷۰۷	۷۷۲	۸۱۱	۸۴۹	۹۱۵
شماره اتمی نظری	۱/۶۲	۱/۲۷	۱/۳۴	۱/۲۷	۱/۲۷	۱/۲۶	۱/۲۵	۱/۲۴	۱/۲۸	۱/۲۸

آرایش الکترونی اسکاندیم که نخستین عنصر واسطه سری اول است، به صورت $21Sc: [Ar]3d^1 4s^2$ می‌باشد. این

واقعیت می‌رساند که تراز $4s$ پایین تر از $3d$ است، در غیر این صورت هر سه الکترون وارد $3d$ می‌شدند. آرایش الکترونی

فلز مس که تقریباً در آخر این سری است $29Cu: [Ar]3d^{10}4s^1$ می‌باشد و این خود معکوس بودن نظام را نشان

می‌دهد. به عبارت دیگر تراز انرژی $4s$ در آن بالاتر از $3d$ است.

پنجیدگی این جریانات برای عناصر میانی بیشتر است. برای مثال فلز کروم دارای آرایش $24Cr: [Ar]3d^54s^1$

است. ظاهراً در این حالت، تصادفاً نوعی همترازی نسبی در انرژی اوربیتالهای $3d, 4s$ پدید آمده است. می‌دانیم که عوامل

سرنوشت ساز در اینجا بیشتر عبارتند از نیروهای دافعه الکتریکی الکترونها بر یکدیگر و انرژی همبستگی اسپین. از سوی

دیگر می‌بینیم که فلزهای بعدی $27Co, 26Fe, 25Mn$ ، آرایش سطح ظرفیتی $4s^2$ دارند.

واقعیت آن است که به گفته اسلیتر پایداری نسبی الکترونها $4s, 3d$ در سری عناصر واسطه، مسئله ایست بسیار

ظریف که بررسی دقیق آن نیاز به برآورد همه انرژیهای مربوط به حالت‌های پایه، برانگیخته و یونی عنصر دارد. مثال زیر این

مطلب را روشن می‌کند.

مثال. بررسی تحقیقی درباره دو عنصر تیتانیوم $22Ti$ و آهن $26Fe$: شکل (الف) نمودار ترازهای انرژی را برای اتم

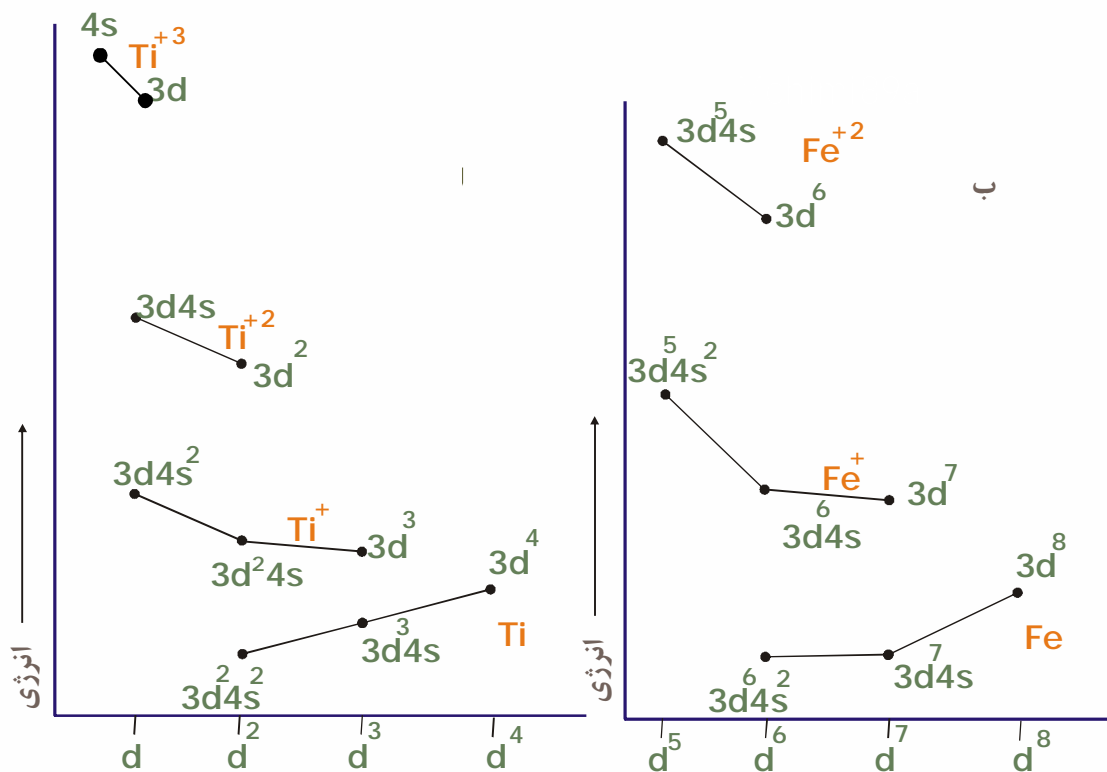
تیتانیوم در پایین و نمودار یونهای $Ti^{3+}, Ti^{2+}, Ti^{1+}$ را در بالا نشان می‌دهد.

شکل (ب)، نمودار ترازهای انرژی را برای اتم آهن در پایین و یونهای Fe^{2+}, Fe^{+} در بالا نشان می‌دهد.

نمودار مربوط به اتم تیتانیوم نشان می‌دهد که پایین ترین سطح انرژی در آرایش $3d^24s^2$ فراهم می‌گردد. و این

می‌رساند که تراز $4s$ پایین تر از $3d$ است ($4s$ پر شده و حالا نوبت به اوربیتالهای $3d$ رسیده که فقط دو الکترون در آنها

جای گرفته است).



نمودار آهن، نکته دیگری را می‌رساند. تفاوت میان انرژی در حالت‌های ممکن $3d^6 4s^2$ و $3d^7 4s^1$ خیلی کم است.

به عبارت دیگر، تفاوت میان ترازهای $3d, 4s$ در تیتانیوم قابل توجه بوده ولی در آهن ناچیز است. آنچه که مسلم است،

حالت معمولی و پایه آهن همان $3d^6 4s^2$ است.

داده‌های جالبتری از نمودار یونهای مثبت بدست می‌آید. در مورد تیتانیوم می‌بینیم که پایین‌ترین حالت انرژی

برای $3d^2 4s^1, Ti^+$ است! در اتم خنثی، حالت پایدارتر را در $4s$ دیدیم و حالا می‌بینیم که هنگام یونیزه شدن، الکترون

از $4s$ خارج می‌شود و نه $3d$! هنگامی می‌توان این یافته جدید ظاهراً متضاد با حالت قبل را توجیه کرد که قبول کنیم که

تراز $3d$ در حالت Ti^+ ، تا مرز تراز $4s$ پایین آمده است. به زبان دیگر، شرایط طوری تغییر کرده که هر دو تقریباً هم‌تراز

شده‌اند.

خبرهایی که از آهن می‌رسد، ناگوارتر است! آرایش یون Fe^{1+} در حالت پایه $3d^7$ است! به عبارت دیگر، وضعیت به

کلی معکوس شده و تراز $3d$ کاملاً پایین تر از $4s$ شده است!

یونهای دو ظرفیتی مثبت Fe^{2+} , Ti^{2+} آرایشهایی را نشان می‌دهند که در آنها فقط اوربیتالهای d الکترون در بر

دارند. معنی این نکته، آن است که تراز انرژی اوربیتالهای d در اینجا به طور یقین پایین تر از $4s$ است.

تحقیقات مشابه ما را به چند نظام کلی می‌رساند:

1. روند کلی مشاهده شده در اتمهای سری اول عناصر واسطه آن است که با افزایش تدریجی عدد اتمی، کم و

بیش نوعی کاهش مستمر در تراز انرژی اوربیتالهای $3d$ پدید می‌آید. این دگرگونی به افزایش نسبی

پایداری این اوربیتالها نسبت به اوربیتالهای $4s$ منجر می‌گردد. این روند نزولی در آغاز و در اطراف فلز

کلسیم دچار یک افت نسبتاً شدید می‌شود.

2. به طور کلی باید این قاعده کلی را پذیرفت که یونهای M^{2+} در عناصر واسطه دارای آرایشهای

الکترونی حالت پایه ایست که فقط اوربیتالهای d آنها اشغال شده است (اوربیتال $4s$ آنها خالی است). در

حقیقت هم افزایش بار هسته و هم افزایش تعداد بارهای الکتریکی در یون باعث می‌شود که ترازهای انرژی

اوربیتالها به وضع اصلی خود که شبیه اتم ئیدروژن مانند است، درآیند. (برای مثال، تراز انرژی

اوربیتالهای $3d$ پایین می‌آید و به قلمرو سطح اصلی سوم برمی‌گردد. تراز اوربیتال $4s$ نیز بالا است و به

قلمرو سطح اصلی چهارم می‌رسد).

واقعتهای علمی متعدد ما را به نظامهایی رسانید که خلاصه آنها بدین صورت است: "تراز انرژی اوربیتالهای d کم و

بیش و به تدریج، دچار کاهش می‌شود."

حال در تعقیب مسیر روش علمی، باید چرا جویی کنیم. مطرح کردن این سؤال کار به جایی است. آری، واقعاً چرا

اوربیتالهای $3d$ این چنین دچار کاهش سطح انرژی می‌شوند؟

توجیه کیفی مناسب برای این معما آن است که گرچه الکترونهای $4s$ در قشر درونی نفوذ می‌کنند و الکترونهای $3d$

این چنین تواناییها را ندارند، ولی باید توجه داشت که قسمت اعظم این اوربیتالها تقریباً مناطق یکسانی را از فضا

اشغال می‌کنند. از آنجا که دو الکترون اوربیتال $4s$ ، اغلب وقت خود را (مثلاً 90 درصد وقت)، در نزدیکیهای هسته

نمی‌گذرانند، این توانایی را ندارند که خود حائل و پوشش مهمی برای منع الکترونهای $3d$ از برخورداری از بار هسته،

بشوند (به یاد داشته باشید که اوربیتال $4s$ مربوط به قشر بعد از $3d$ است). در نتیجه، با افزایش بار هسته و اثر گذاردن

روی الکترونهای $4s$ ، بار فزاینده ای نیز نصیب الکترونهای $3d$ می‌شود.

مجمعل کلام آن است که الکترونهای $4s$ جزء قشر داخلی به شمار نمی‌روند، لذا این توانایی را ندارند که جلو اثرات

فزاینده بار هسته روی اوربیتالهای $3d$ در سری Ca, K, Ar را بگیرند. در نتیجه، الکترونهایی که پس از پر شدن

اوربیتال $4s$ ، وارد اوربیتالهای $3d$ می‌شوند، از بار هسته‌ای فزاینده‌ای برخوردار می‌شوند. به همین دلیل تراز انرژی آنها

پایین می‌آید و به پایداری بیشتری می‌رسند. بدین سان نخستین سری عناصر واسطه متولد می‌شوند! با وجود این، نباید

فراموش کرد که هرگز نمی‌توان یک طرح کاملاً مشخص برای انرژی اوربیتالها پیشنهاد نمود که برای همه اتمها و یونها صادق

باشد. زیرا عوامل مؤثر دیگری هستند که در موقعیتهای خاص از قبیل کروم و مس، نقش تعیین کننده خود را ایفا می‌کنند.

