

## بررسی روند تغییرات انرژی یونیزاسیون عناصر در گروه‌های جدول

### تناوبی:

در هر گروه از عناصر جدول تناوبی، با افزایش عدد اتمی، بطور کلی انرژی یونیزاسیون کاهش می‌یابد. زیرا، اگر چه، در هر گروه از عناصر، با افزایش عدد اتمی، بار مؤثر هسته نیز به تدریج افزایش می‌یابد و می‌بایست موجب افزایش انرژی یونیزاسیون شود، ولی از عنصری به عنصر بعدی در هر گروه، شعاع اتم و یا عدد کوآنتومی ( $n$ ) نیز افزایش می‌یابد که 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 مثال، چرا انرژی یونیزاسیون نئون کمتر از هلیم است؟

زیرا پس از اکسیژن، پنجمین و ششمین الکترون  $p$  در اتمهای فلور و نئون وارد می‌شود. اثر افزایش بار هسته به اندازه‌ای زیاد می‌شود که بر نیروهای دافعه میان جفت الکترونیایی که در سه اوربیتال  $p$  وارد شده‌اند، غلبه کرده و انرژی یونیزاسیون تا ماکزیمم جدید در گاز نئون بالا می‌رود. مسئله مطرح شده در اینجا این است که چرا علیرغم پنج برابر شدن بار هسته، انرژی یونیزاسیون نئون به هلیم نمی‌رسد؟

یک عامل مهم برای این "ناتوانی"، اثر حائل الکترونیهای زیرین است که به صورت کُند شدن روند کاهش تراز انرژی اوربیتالهای  $2s$  و  $2p$  جلوه‌گر می‌شود.

بدیهی است که اثر متقابل الکترونها در هر مورد، نقش خاص خود را ایفا می‌کند. برای مثال، گرچه سه الکترون  $p$  در نیتروژن در اوربیتالهای جداگانه قرار دارند، سه الکترون بعدی در اکسیژن، فلور و نئون ناگزیر هستند که در اوربیتالهایی وارد شوند که هر یک از آنها قبلاً دارای یک الکترون بوده است و این خود در کاهش انرژی یونیزاسیون مؤثر است.

آنچه که گفته شد، در مورد عناصر سبک و عناصر سنگین تا هافنیم  $71Hf$  (یعنی اوایل دوره ششم) صادق است. در مورد عناصر سنگین دوره ششم، وضعیتی معکوس پیش می‌آید. یعنی انرژی یونیزاسیون عنصر دوره ششم، از انرژی یونیزاسیون عنصر هم گروه خود از دوره پنجم، بیشتر است. مثلاً طلا که پایین تر از نقره در جدول قرار دارد و انتظار می‌رود که براساس روند کلی، انرژی یونیزاسیون کمتری نسبت به نقره داشته باشد، انرژی یونیزاسیون بالاتری ( $1/66$  الکترون ولت بیشتر) نسبت به نقره دارد و یا جیوه با اینکه پایین تر از کادمیم قرار دارد، انرژی یونیزاسیون بالاتری ( $1/44$  الکترون ولت بیشتر) نسبت به کادمیم دارد.

علت چنین رویدادی را به پدیده انقباض لانتانیدی نسبت می‌دهند. انقباض لانتانیدی که در عناصر سری لانتانید روی می‌دهد، در عناصر واسطه بعد از لانتانیدها اثر می‌گذارد و موجب کاهش شعاع اتم این عناصر می‌شود. از آنجایی که کاهش شعاع اتم باعث افزایش میزان نیروی جاذبه هسته بر الکترونها لایه ظرفیت آن می‌شود، در نتیجه، انرژی یونیزاسیون این عناصر نیز برخلاف انتظار با افزایش عدد اتمی، زیاد می‌شود. بطوریکه از حد انرژی یونیزاسیون عناصر هم گروه خود از دوره ماقبل (دوره پنجم) بالاتر می‌رود.

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 پیش بینی شده است، با مقادیر تجربی مطابقت ندارد. یعنی برای این سه عنصر، مجموع  $(IE_1 + IE_2)$  به ترتیب برابر  $25/78$ ،  $27/75$ ،  $27/6$  الکترون ولت است که با ترتیب:  $Pt > Ni > Pd$  مطابقت داشته و با روندی که برای آنها پیش‌بینی شده است (یعنی  $Pt > Ni > Pd$ )، تفاوت دارد. با توجه به اینکه، در پالادیم، هر دو الکترون از تراز  $d$ ، در پلاتین، یک الکترون از تراز  $s$  و الکترون دیگر از تراز  $d$  ولی در نیکل، هر دو الکترون از تراز  $s$  لایه ظرفیت جدا می‌شود، علت چنین روندی که با تجربه مطابقت دارد، کاملاً روشن است.

قابل توجه است که براساس مقادیر تجربی  $(IE_1 + IE_2)$  عناصر واسطه، می‌توان به خواص ویژه یون  $M^{2+}$  آنها و یا ترکیبات مربوط، پی برد. مثلاً در گروه نیکل، خواص  $Pd^{2+}$  به خواص  $Pt^{2+}$  نزدیکتر است تا به خواص  $Ni^{2+}$ . دلیل آن است که مقادیر  $(IE_1 + IE_2)$  برای پالادیم و پلاتین 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، تفاوت‌های 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 117 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 97/1 الکترون

ولت انرژی انجام می‌گیرد. از این رو، ترکیبات بسیار پایداری از  $Pt^{4+}$  مانند ترکیب کمپلکس  $K_2PtCl_6$

وجود دارد.

