

توجیه برخی نظامهای دیده شده در نمودار انرژی یونیزاسیون:

با مطالعه نمودار نخستین انرژی یونیزاسیون عناصر به نظامهای متعددی رسیدیم که خلاصه آنها چنین بود که نوعی دوره‌های تناوبی در مقدار انرژیهای یونیزاسیون وجود دارد که همگام با دوره‌های تناوبی مشهود در خواص فیزیکی شیمیایی عناصر پیش می‌رود. در هر دوره نوعی تمایل کلی برای افزایش انرژی یونیزاسیون وجود دارد که ماکزیمم آن در گاز نجیبی است که در پایان دوره قرار دارد. این جریان مجدداً در دوره بعد تکرار می‌شود.

اضافه بر نظام کلی فوق، نوعی ماکزیممها و مینیممهای کوچک و ظریف نیز در نمودار دیده می‌شود که هم اکنون در صدد هستیم، آنها را به کمک آگاهیهای بیشتری که بدست آوردیم، مجدداً مرور کرده و با عمق بیشتری توجیه کنیم.

توجیه کلی آن است که این نظامها انعکاسی از خواص تناوبی در آرایشهای الکترونی و تغییرات منظم در تراز انرژی اوربیتالهاست.

بررسیهای خود را به صورت تعدادی چراغی انجام خواهیم داد.

چرا انرژی یونیزاسیون هلیوم بیش از ئیدروژن است؟

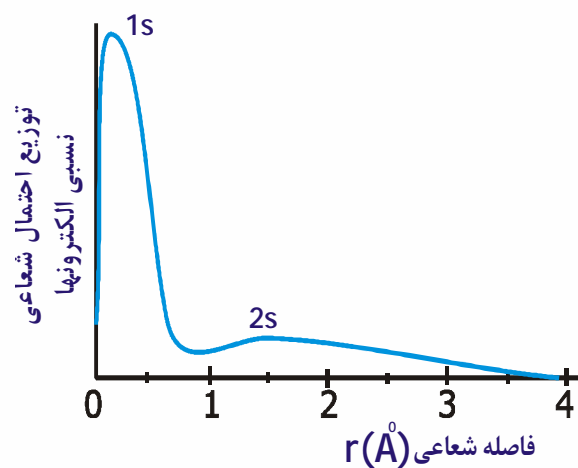
می‌دانیم هرگاه سطح انرژی اصلی ثابت باشد (در مورد ئیدروژن و هلیوم $n = 1$ است)، انرژی اتصال الکترون نسبت به افزایش بار هسته حساس می‌شود. بنابراین با افزایش بار هسته از ئیدروژن تا هلیوم، انتظار می‌رود که انرژی اتصال یا انرژی یونیزاسیون نیز افزایش یابد. افزایش عدد اتمی Z از 1 به 2 سطح انرژی اوربیتال $2s$ را به شدت پایین می‌آورد. محاسبه نشان می‌دهد که این مقدار افزایش بار هسته باید

به افزایش انرژی یونیزاسیون از 314 کیلوکالری بر مول در ئیدروژن تا 1254 کیلوکالری بر مول در هلیم بیانجامد. در صورتیکه واقعیت تجربی نشان می‌دهد که انرژی یونیزاسیون هلیم فقط برابر 567 کیلوکالری بر مول است و این نتیجه مستقیمی از دافعه میان دو الکترون است که از پایداری اتم هلیم نسبت به مقدار مورد انتظار به شدت می‌کاهد. بنابراین در بحث درباره انرژی یونیزاسیون باید همواره هم اثر افزایش بار هسته و هم اثر دافعه میان الکترونها را به حساب آوریم.

چرا انرژی یونیزاسیون لیتیم که بار هسته‌ای 3 دارد، فوق‌العاده کمتر از هلیم است؟

آرایش الکترونی لیتیم $1s^2 2s^1$ است، بنابراین برای رسیدن به یون Li^+ باید تنها الکترون $2s$ را که در فاصله دورتری قرار دارد، برداشت. محاسبه نشان می‌دهد که اگر همه عوامل را ثابت بگیریم، انرژی اتصال یک الکترون با افزایش سطوح انرژی (عدد کوانتومی n)، کاهش می‌یابد. این عامل خود باعث کاهش انرژی یونیزاسیون لیتیم نسبت به هلیم می‌شود. ولی چرا افزایش بار هسته لیتیم، تغییر در عدد n را جبران نمی‌کند؟ علت را باید در شکل زیر جستجو نمود. این شکل توزیع احتمال شعاعی الکترونها را در اتم لیتیم نشان می‌دهد. کاملاً روشن است که الکترونها $1s$ اغلب وقت خود را در نزدیکیهای هسته می‌گذرانند. در صورتیکه الکترون $2s$ ، در اغلب اوقات در شعاعهای دورتری قرار دارد.





تأثیر این عامل به اندازه‌ای مهم است که خیلی منطقی به نظر می‌رسد، اگر بگوییم که الکترونها $1s$ در حکم حائل برای الکترون $2s$ ، از لحاظ دسترسی به اثر جذب هسته، به شمار می‌روند. به عبارت دیگر، الکترون $2s$ در اغلب اوقات احساس وجود بار $3+$ را نمی‌کند، بلکه تحت تأثیر بار تقریبی برابر $3-2=1$ قرار دارد. فقط در مواقع نادر است که الکترون $2s$ نزدیک هسته می‌شود و بار $3+$ را به "چشم می‌بیند". این اثر پوششی الکترونها داخلی، همراه با اثر افزایش عدد کوانتومی اصلی (که شامل افزایش فاصله است)، توجیه قابل قبولی برای تفاوت بزرگ در انرژیهای یونیزاسیون هلیوم و لیتیم فراهم می‌نماید.

