

## رابطه اسلیتر برای محاسبه انرژی اوربیتال:

اسلیتر برای محاسبه انرژی یک الکترون در یک اوربیتال معین، از رابطه تقریبی زیر که مناسب

$$E = -\frac{Z^{*2}}{n^{*2}} E_0 \quad \text{اتمهای ئیدروژن مانند است، استفاده کرد:}$$

در این رابطه که تأثیر بار مؤثر هسته را بر انرژی اوربیتال نشان می‌دهد،  $E$  انرژی اوربیتال مورد

نظر،  $Z^*$  بار مؤثر هسته،  $n^*$  عدد کوانتومی اصلی تعدیل یافته یا ظاهری و  $E_0$  عدد ثابت که برابر انرژی

یونیزاسیون اتم ئیدروژن است و برابر  $13/6$  الکترون‌ولت یا  $13/6 \times 23/062 = 314$  کیلوکالری بر مول

می‌باشد. مطابق این رابطه، انرژی الکترون تناسب مستقیم با بار مؤثر هسته  $(Z^*)$  و معکوس با عدد

کوانتومی اصلی ظاهری  $n^*$  دارد.

هر عدد کوانتومی اصلی ظاهری که به ازاء عدد کوانتومی اصلی معمولی، در نظر گرفته می‌شود از

جدول زیر بدست می‌آید:

عدد کوانتومی اصلی $n$	1	2	3	4	5	6
عدد کوانتومی اصلی ظاهری $n^*$	1	2	3	3/7	4	4/2

همانطور که دیده می‌شود، در سطوح انرژی پایین، تفاوتی میان دو عدد کوانتومی نیست ولی در

سطوح بالا، تفاوت فزاینده‌ای دیده می‌شود.

مثال. بررسی احتمالات وارد شدن آخرین الکترون در اتم آهن

می‌دانیم که عدد اتمی آهن برابر 26 و عدد اتمی منگنز برابر 25 است. آرایش الکترونی منگنز به

صورت  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2 4p^0$  است.

حال، فرض می‌کنیم که در نظر داریم که یک پروتون در هسته و یک الکترون در لایه‌های سطحی

منگنز وارد کنیم تا به اتم آهن برسیم. سؤال مطرح شده این است که الکترون وارد  $3d$  یا  $4p$  می‌شود؟

**احتمال اول.** الکترون وارد  $3d$  می‌شود و در نتیجه مواجه با 5 الکترون هم‌تراز  $3d$  می‌باشد.

$$Z^* = Z - S$$

$$Z^* = 26 - (2 \times 1 + 8 \times 1 + 8 \times 1 + 5 \times 0 / 35) = 6 / 25$$

$$E = -\frac{Z^*}{n^*} E_0 \quad E_1 = -\frac{(6/25)^2}{(3)^2} \times 314 = -113/1 \text{ کیلوکالری}$$

**احتمال دوم.** الکترون وارد  $4p$  می‌شود و در نتیجه مجاور با 2 الکترون  $4s^2$  می‌شود.

$$Z^* = 26 - (2 \times 1 + 8 \times 1 + 13 \times 0 / 85 + 2 \times 0 / 35) = 4 / 25$$

$$E_1 = -\frac{(4/25)^2}{(3/7)^2} = -30/44 \text{ کیلوکالری}$$

از آنجا که وارد شدن الکترون در  $3d$  همراه با آزاد شدن انرژی بیشتری است، از این رو پایداری

بیشتر از آن  $3d$  است. یعنی الکترون در  $3d$  وارد می‌شود.<sup>1</sup>

محاسبه انرژی تقریبی یک اتم و محاسبه انرژیهای یونیزاسیون متوالی آن:

قبلاً گفته شد که می‌توان انرژی یونیزاسیون یک اتم را تفاوت میان انرژی اتم و انرژی یون آن

دانست.

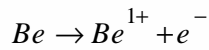
انرژی اتم - انرژی یون = انرژی یونیزاسیون

محاسبه انرژی تقریبی یون و انرژی اتم به کمک رابطه اسلیتر امکان پذیر است.

**مثال.** انرژیهای یونیزاسیون متوالی اتم بریلیم را با استفاده از رابطه اسلیتر محاسبه کنید و نتایج

بدست آمده را با مقادیر تجربی موجود در جدولها مقایسه کنید.

### 1. محاسبه نخستین انرژی یونیزاسیون بریلیم



$$E_1 = E_{Be^{1+}} - E_{Be}$$

ابتدا انرژی تقریبی اتم بریلیم  $E_{Be}$  را براساس رابطه اسلیتر برای تعیین انرژی متوسط الکترون

در اوربیتال، حساب می کنیم. در بریلیم 2 الکترون در 1s و دو الکترون در 2s داریم. Z در بریلیم 4 است.

مطابق قواعد تجربی اسلیتر، هنگام محاسبه S برای یک الکترون که در سطح انرژی اول قرار دارد، فقط

اثر حائل الکترون مجاور آن را در نظر می گیریم که برابر 0/31 است. ولی در محاسبه S برای الکترون

موجود در سطح دوم باید هم اثر حائل الکترون مجاور (به مقدار 0/35) در نظر بگیریم و هم اثر حائل دو

الکترون زیرین را (به مقدار 2×0/85).

$$E_{Be} = - \left[ 2 \times \frac{(Z-S)^2}{(n^*)^2} + 2 \times \frac{(Z-S)^2}{(n^*)^2} \right] E_0$$

↑ انرژی کلی اتم بریلیم      ↑ 2 الکترون 1s      ↑ 2 الکترون 2s      ↑ انرژی یونیزاسیون H

$$E_{Be} = - \left[ 2 \times \frac{(4-0/31)^2}{1^2} + 2 \times \frac{(4-0/35-2 \times 0/85)^2}{2^2} \right] \times 314 = -9127 \text{ kcal} \quad (1)$$

حال انرژی تقریبی یون  $Be^{1+}$  را حساب می‌کنیم:

همان رابطه قبلی را به کار می‌بریم. به این نکته توجه می‌کنیم که چون در سطح دوم فقط یک

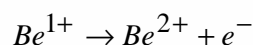
الکترون وجود دارد، بنابراین اثر حائل برای این الکترون در سطح دوم صفر است ولی در سطح زیرین

همان مقدار  $0/85$  است.

$$E_{Be^{1+}} = - \left[ 2 \times \frac{(4-0/31)^2}{1^2} + 1 \times \frac{(4-0-2 \times 0/85)^2}{2^2} \right] \times 314 = -8938/8 kcal$$

$$E_1 = E_{Be^{1+}} - E_{Be} \Rightarrow (-8938/8) - (-9127) = 188/2 kcal$$

## 2. محاسبه دومین انرژی یونیزاسیون برلیم



در اینجا نیز دومین انرژی یونیزاسیون را تفاوت میان انرژی یون دو ظرفیتی و یون یک ظرفیتی

$$E_2 = E_{Be^{2+}} - E_{Be^{1+}} \quad \text{می‌دانیم.}$$

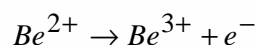
انرژی یون دو ظرفیتی را حساب می‌کنیم. به این نکته توجه می‌کنیم که فقط لایه  $1s^2$  وجود دارد

و یک الکترون اثر پوششی روی الکترون دیگر دارد.

$$E_{Be^{2+}} = - \left[ 2 \frac{(4-0/31)^2}{1^2} + 0 \right] \times 314 = -8531 kcal$$

$$E_2 = (-8531) - (-8938/8) \Rightarrow 407/8 kcal$$

## 3. محاسبه سومین انرژی یونیزاسیون برلیم:

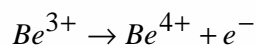


در محاسبه انرژی یون  $Be^{3+}$  توجه داریم که فقط یک الکترون در لایه  $1s$  وجود دارد، بنابراین  $S = 0$  است.

$$E_{Be^{3+}} = -\frac{(4)^2}{(1)^2} \times 314 = -5024 \text{ kcal}$$

$$E_3 = E_{Be^{3+}} - E_{Be^{2+}} \Rightarrow -5024 - (-8531) = 3507 \text{ kcal}$$

#### 4. محاسبه چهارمین انرژی یونیزاسیون بریلیم:



$$E_4 = E_{Be^{4+}} - E_{Be^{3+}}$$

انرژی یون  $Be^{4+}$  صفر است زیرا الکترونی ندارد که تحت تأثیر هسته قرار بگیرد.

$$E_4 = 0 - 5024 = -5024 \text{ kcal}$$

مقایسه انرژیهای یونیزاسیون متوالی حاصل از طریق محاسبه با مقادیر تجربی (که به روشهای

اسپکتروسکوپی بدست می آید):

انرژیهای یونیزاسیون متوالی بریلیم، به قرار زیر می باشد:

$$E_1 = 214 \quad E_2 = 420 \quad E_3 = 3550 \quad E_4 = 5020$$

$$\text{انرژی یونیزاسیون تئوری - انرژی یونیزاسیون تجربی} \\ \text{خطای نسبی در } E_1 = \frac{\text{انرژی یونیزاسیون تجربی}}{\text{انرژی یونیزاسیون تئوری}} \times 100$$

$$\text{خطای نسبی در } E_1 = \frac{214 - 188/2}{214} = 12\%$$

$$E_2 \text{ در نسبی در } = \frac{420 - 407/8}{420} = \%2/9$$

$$E_3 \text{ در نسبی در } = \frac{3550 - 3507}{3550} = \%1/7$$

$$E_4 \text{ در نسبی در } = \frac{5020 - 5024}{5020} = \%0/80$$

---

1. توجه داشته باشیم که نتایج این محاسبات همراه با تقریب زیاد است زیرا بر مبنای یک رابطه کلی تقریبی

محاسبه شده است.

