

## مقایسه نفوذ اوربیتالها در دوره و در گروه

می‌دانیم که لیتیم  $Li$  نخستین عنصر دوره دوم جدول تناوبی است. عنصر بعدی در جدول بریلیم ( $Be: 1s^2 2s^2$ ) است که یک پروتون به هسته و یک الکترون به همان اوربیتال  $2s$  آن وارد می‌شود. در اینجا در باب مقایسه با لیتیم، دیگر مسئله نفوذ اوربیتالها را مطرح نمی‌کنیم ولی توجه خود را معطوف نقش افزایش بار هسته می‌نمائیم. آزمایش و محاسبه نشان می‌دهد که انرژی یونیزاسیون بریلیم بیش از لیتیم و برابر 214 کیلوکالری است.

حال، نوبت به عنصر پنجم، یعنی بور  $B: 1s^2 2s^2 2p^1$  می‌رسد که یک پروتون دیگر به هسته آن افزوده شده است. واقعیت‌های مشهود نشان می‌دهد که انرژی یونیزاسیون این عنصر، برخلاف انتظار، اندکی کاهش می‌یابد! بدین ترتیب شواهد می‌رساند که تراز انرژی الکترون  $2p$  اندکی بالاتر از  $2s$  است. قبلاً با این واقعیت آشنا شده بودیم و حالا دنبال توجیه معتبری هستیم - ترازهای  $2s$  و  $2p$  وابسته به یک سطح اصلی انرژی ( $n=2$ ) هستند که میانگین فاصله احتمال شعاعی الکترون آنها را از هسته یکسان می‌گیریم. از آنجا که اوربیتال  $2p$  قابلیت نفوذ کمتری به سوی مناطق مرزی هسته دارد و به عبارت دیگر از فرصتهایی شبیه فرصتهای نسبتاً خوب الکترون  $2s$  جهت برخورداری از فضای نزدیک هسته محروم است، لذا اثر متقابل آن با هسته کمتر و تراز انرژی آن بالاتر است. در صورتیکه الکترون  $2s$ ، بخشی از وقت خود را در نزدیکی هسته می‌گذراند و به نسبت بیشتری از اثرات بار الکتریکی مثبت آن بهره‌مند می‌گردد (1). به همین دلیل و مشابه هر مورد دیگری که بار منفی به بار

مثبت نزدیکتر شود، با آزاد شدن مقداری انرژی، تراز انرژی آن پائین می‌آید و اتم به پایداری بیشتری

می‌رسد. برای بررسی نفوذ در گروه، مسیر قائم فلزهای قلیایی  $Li \rightarrow Na \rightarrow K \rightarrow Rb \rightarrow L$

را در جدول تناوبی تعقیب کنیم، می‌بینیم که همه این فلزها در سطح خارجی خود، الکترون  $s^1$  داشته

که مانند لیتیم، ابرهای کروی متقارن در خارج از قشر میانی را بوجود می‌آورند. لایه‌هایی که مستقیماً

زیر الکترون  $s^1$  قرار دارند عبارتند از:  $L, N, M, L, K$  برای مثال، لایه  $K$  در لیتیم عبارت است

از  $1s^2$ . در صورتیکه لایه  $L$  برای  $11Na$  عبارتست از  $2s^2 2p^6$  و لایه  $M$  برای  $19K$ ، به صورت

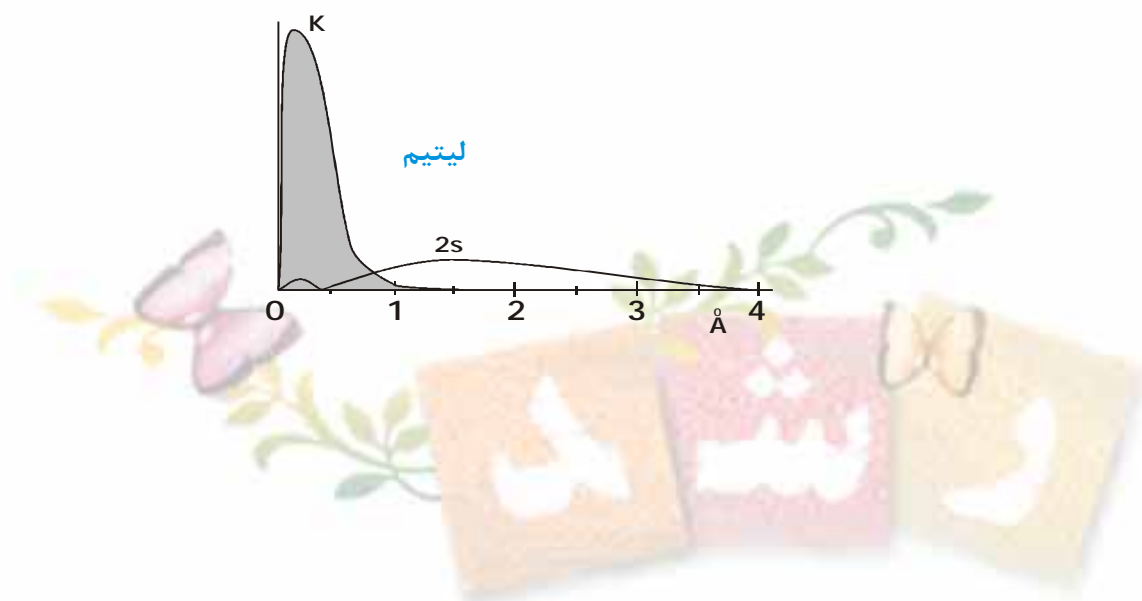
$3s^2 3p^6$  می‌باشد.

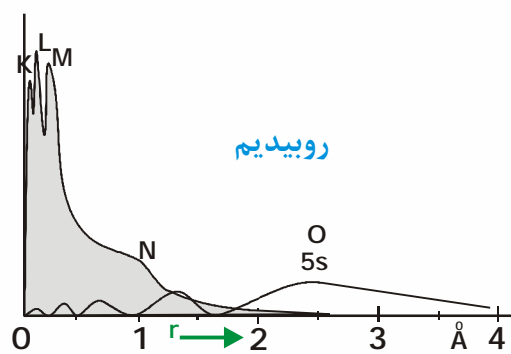
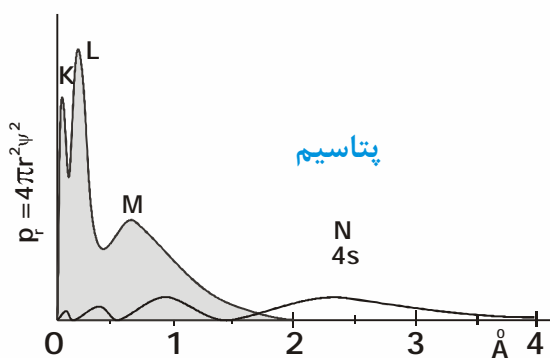
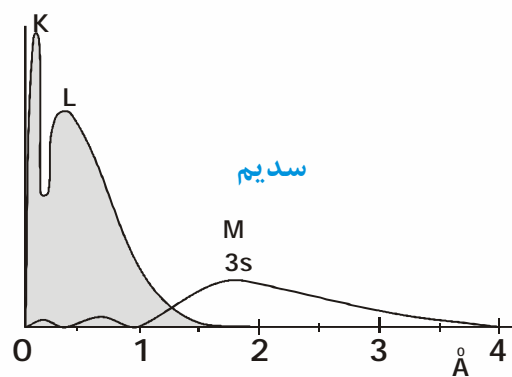
شکل صفحه بعد، احتمال توزیع شعاعی الکترون خارجی  $s$  را در فلزهای قلیایی نشان می‌دهد.

میزان نفوذ و فرصتهای احتمال حضور الکترون  $s$  در فواصل مختلف از هسته، در هر یک از نمودارها

مشهود است. برای مثال دیده می‌شود که احتمال حضور الکترون  $2s$  در نزدیکیهای هسته بیش از  $3s$  یا

$5s$  است. قشر میانی در هر مورد سایه‌دار ترسیم شده است. (2)





تابعهای توزیع شعاعی الکترون  $s$  در فلزهای قلیایی



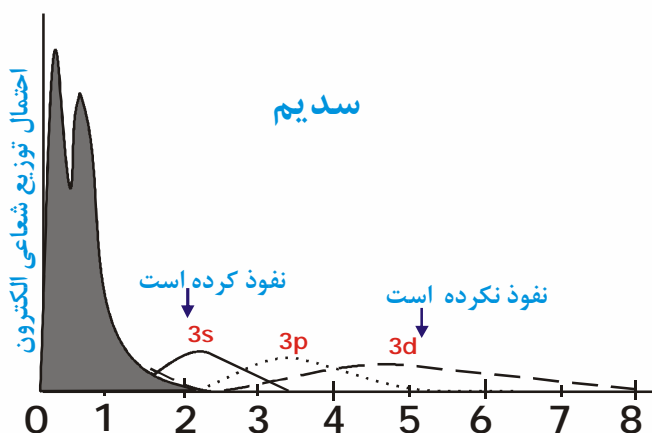
بررسی تابع توزیع شعاعی الکترونها در اوربیتالهای سدیم (به منظور مقایسه قابلیت

نفوذ)

قبلاً گفته شد که آرایش الکترونی سدیم در حالت پایه  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  است. قشر میانی این

اتم شامل لایه‌های کامل  $K$  و  $L$  است که هسته را احاطه کرده‌اند. تابع توزیع شعاعی الکترون برای سطح

خارجی سدیم، یعنی برای الکترون اوربیتالهای  $3s$ ،  $3p$  و  $3d$  مطابق شکل زیر است.



در عمل دیده می‌شود که انرژی اتصال الکترون  $3d$  در حالت برانگیخته سدیم،

برابر  $39/6$  کیلوکالری بر مول است. در صورتیکه انرژی اتصال  $3s$  در حالت

پایه و معمولی  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  برابر  $119$  کیلوکالری بر مول باشد. در اینجا به نقش نفوذ بیشتر

الکترون  $3s$  و نفوذ کمتر الکترون  $3d$  به نزدیکیهای هسته پی می‌بریم. الکترون  $3p$  نیز تا اندازه‌ای نفوذ

می‌کند و انرژی اتصال آن در حالت برانگیخته  $1s^2 2s^2 2p^6 3d^1$  برابر  $79/23$  کیلوکالری بر مول

می‌باشد.

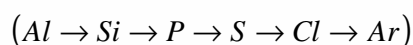
بنابراین ترتیب نفوذ اوربیتالهای سطح سوم انرژی ( $n = 3$ ) به قرار زیر است:

$$3s > 3p > 3d$$

عملاً در دوره تناوب سوم جدول تناوبی می‌بینیم که در عناصر بعد از سدیم، ابتدا، اوربیتال  $3s$  پر

می‌شود (در  $Mg$ ). زیرا قابلیت نفوذ بیشتری داشته و با برخورداری بیشتر از اثر جذب هسته، به سطح

انرژی پائین‌تر و پایداری فزونتر می‌رسد. آنگاه نوبت پر شدن اوربیتال  $3p$  عناصر زیر می‌رسد:



در اینجا به پایان دوره سوم می‌رسیم که اوربیتال  $3d$  در آن همچنان تراز بالاتری داشته و خالی

می‌ماند، تا اینکه نوبت به اوربیتال  $4s$  در  $K$  و  $Ca$  می‌رسد که این دو نیز پر می‌شوند.

---

1 - واقعیت آن است که اضافه بر مسئله نفوذ پذیری الکترونها، باید از عامل مهم دیگری یاد برد که موجب اختلاف

در ترازهای فرعی انرژی می‌شود و آن مسأله کیفیت اسپین الکترونها در ترازهای فرعی مربوط به یک سطح انرژی اصلی است.

2 - شکل زیر مفهوم دیگری را می‌رساند و آن کاهش تراکم الکترون  $s$  بر اثر زیاد شدن فاصله از هسته و اشغال

حجم بیشتر است.

