

معرفی جدول تناوبی

پ. ج. نلسن

جدول تناوبی باید بر اساس خواص شیمیایی ارائه شود و پس از آن رابطه بین جدول تناوبی و ساختار اتمی مورد بحث قرار گیرد.

را برای اتم هیدروژن حل کنیم و نشان دهیم که ترتیب پرشدن اوربیتالها به صورت $4s < 3d < 4p$ می باشد. لازم است معادله شرودینگر برای اتمهای مورد نظر در سطح جامعی که اجزای آن با هم وفق منطقی داشته باشند با دقت نسبتاً زیادی حل شود، و یا باید طیفهای اتمی، از جمله ساختار ظریف و شکافتگیهای زیمنان به تفصیل تفسیر شود. این اعمال فراتر از میزان درک شاگردان مدرسه، و حتی اغلب دانشجویان دانشگاه قرار دارد. ترتیب پرشدن اوربیتالها که موضوع نسبتاً دقیق و ظریفی می باشد در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱. انرژیهای نسبی اوربیتالهای $4s$ و $4p$

نوع	انرژیهای نسبی
اتم Li	$4s < 4p < 3d$
اتم Na	$4s < 3d < 4p$
اتم K	$4s < 4p < 3d$
اتم Sc^{2+}	$3d < 4s < 4p$
اتم Sc	$4s < 3d < 4p$
اتم Cu	$3d < 4s < 4p$
اتم Rb	$3d < 4s < 4p$

اوربیتالهای اشغال شده با حروف غیر ایتالیک است.

البته، روش استاندارد حل این مشکل ارائه برداشت ساده‌ای از ساختار اتمی است که در آن اعداد کوانتومی، ترتیب پرشدن اوربیتالها و غیره در نظر گرفته می شوند. کتابهای درسی مدارس و همچنین بسیاری از کتابهای درسی دانشگاهی این دیدگاه را مورد توجه قرار می دهند. این روش از مزیت سادگی برخوردار است، ولی دارای این نقص است که نمی تواند به عنوان یک روش قابل

برای معرفی جدول تناوبی اساساً دوراه وجود دارد. راه اول پایه گذاری جدول بر اساس خواص شیمیایی عناصر، و سپس ارتباط دادن آن با ساختار اتمی است. راه دوم شروع از ساختار اتمی، و استنتاج تناوبی بودن خواص شیمیایی از آن است. راه اول ترتیب تاریخی دارد؛ و راه دوم از سال ۱۹۲۰ با روشن شدن ساختار اتمی مورد توجه قرار گرفته است. شق دیگری از راه دوم این است که ابتدا به شرح مختصری از تاریخچه جدول پرداخته می شود، آن گاه جدول بر اساس ساختار اتمی بیان می شود.

به نظر می رسد که در سطح مقدماتی نظرهای متفاوتی در مورد بهترین راه ارائه جدول وجود داشته باشد. در بعضی از کتابهای درسی از جمله دو چاپ شیمی نافیلد (*Nuffield chemistry*) برداشت اول و در کتابهای دیگر، از جمله کتابهای درسی آمریکای شمالی، برداشت دوم پذیرفته شده است. برنامه های مواد درسی GCSE که در بعضی از آنها جدول تناوبی مقدم بر ساختار اتمی و در برخی بعد از آن آمده است، معلم به اختیار خود یکی از دوراه را به کار می برد.

به نظر می رسد که در سطح پیشرفته (A-Level) برداشت ساختار اتمی ترجیح قطعی دارد و اغلب کتابهای درسی نیز آن را پذیرفته اند. در سطح دانشگاه، متفقا راه دوم پذیرفته می شود و تقریباً تمام کتابهای درسی جدول تناوبی را بر اساس آرایش الکترونی در نظر می گیرند.

در این مقاله، من قصد دارم علیه معرفی جدول از دیدگاه ساختار اتمی در تمام سطوح بحث کنم. به عقیده من جدول تناوبی باید بر اساس خواص شیمیایی عناصر و بدون اشاره به ساختار اتمی به مبتدیان معرفی شود، و در سطوح بالاتر نیز همیشه باید این دیدگاه مقدم باشد. دلایل من به قرار زیر است.

فیزیک مشکل

برقرار کردن صحیح و درست ساختار اتمی عناصر مستلزم دانش نسبتاً پیشرفته ای از علم فیزیک است. به عنوان مثال، برای به دست آوردن اعداد کوانتایی l, n و m باید معادله شرودینگر

هلیم ۱۵۲
برلیم ۲۵۲

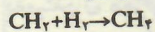
در مورد عناصر گروه نیکل، اختلاف انرژی بین سه نوع آرایش با اختلاف انرژی بین آرایشهای اساساً متفاوت برای سایر عناصر قابل مقایسه است (مثلاً فاصله بین آرایشهای $5s^1 4d^9$ ، $4d^{10}$ و $5s^2 4d^8$ برای پالادیم به ترتیب $1.66 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ و $1.85 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ است، و فاصله بین آرایشهای $5s^2 4d^1$ و $5s^2 5p^1$ برای ایتیریم $1.05 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ می باشد).

یک راه خلاصی از این مشکل این است که بگوییم تناوبی بودن خواص شیمیایی پیش از آنکه تابع آرایش الکترونی اتم مجزا باشد، به تعداد الکترونهاى خارجی اتم بستگی دارد. اما، تشخیص الکترونهاى خارجی از الکترونهاى داخلی و یا به عبارت دیگر تشخیص الکترونهاى که می توانند در تشکیل پیوند شرکت کنند با الکترونهاى که فاقد این توانایی هستند فقط از طریق محاسبات مفصل مکانیک کوانتومی و یا با استمداد از یک خاصیت شیمیایی عنصر مورد نظری یعنی والانس آن امکان پذیر است.

برای مثال، اتم کربن را در نظر بگیرید. این اتم می تواند ۲ یا ۴ الکترون والانس داشته باشد: آرایش الکترونی اتم کربن در حالت پایه $1s^2 2s^2 2p^2$ است، و اختلاف انرژی بین الکترونهاى $2s$ و $2p$ از لحاظ رتبه بزرگی همان تفاوت انرژیهای اتصال است (فاصله $5s^1 2p^3 - 2s^1 2p^2$ با انرژی حدود 400 kJ/mol^{-1} مطابقت دارد). از این رو، تعداد الکترونهاى والانس به توازن دقیق بین مقدار انرژی که برای ترفیع الکترون از لایه $2s$ به $2p$ از دست می رود و مقدار انرژی که با تشکیل پیوند اضافی بر اثر ترفیع الکترون به دست می آید بستگی دارد. این نکته که توازن به کدام سمت متمایل می شود، فقط با محاسبات دقیق مکانیک کوانتومی، و یا توسل به چهار والانسی بودن کربن تعیین می شود. پاسخ این مسئله از پیش معلوم نیست، و دلیل آن هم این است که اتم سرب با داشتن آرایش مشابه عمدتاً دو والانسی است (انرژی زوج بی اثر).

یرگسن^۱ مثالهای بیشتری در مورد ارتباط ناقص میان ساختار اتمی و خواص شیمیایی ارائه داده است. وی مطالعه مفصلی درباره این مسئله بخصوص در مورد عناصر سنگین انجام داده است. نتیجه گیری او این است که به طور کلی، بین آرایش الکترونی اتم خنثی در حالت پایه و خواص شیمیایی آن رابطه ساده ای وجود ندارد؛ بنابراین، پایه گذاری جدول تناوبی بر آرایش الکترونی نه تنها از لحاظ آموزشی، بلکه از نظر علمی نیز غیر قابل اعتماد است.

* محاسبات گرما شیمیایی نمی توانند تکلیف را معین کنند، ابتدا واکنش زیر:



را به چهار مرحله تقسیم می کنیم: (۱) تفکیک CH_4 به 2H و $\text{C}(s^2 p^2)$ ، (۲) تفکیک H_2 ، (۳) برانگیزش $\text{C}(s^2 p^2)$ به $\text{C}(sp^2)$ و (۴) ترکیب $\text{C}(sp^2)$ و 2H جهت تشکیل CH_2 . آن گاه برای پیش بینی گرمای واکنش مقداری برای گرمای (۴) مورد نیاز است. این مقدار را بجز از راه محاسبه مکانیک کوانتومی، تنها می توان از اندازه گیریهای گرمایشیمیایی در مورد خود CH_2 به دست آورد. با قرار گرفتن $\Delta H_m(1) = -2\Delta H_m(2)$ واکنش $\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$ گرماگیر می شود.

1. Jorgensen

اعتماد پذیرفته شود و برای ارائه مطالب علمی که باید به طور محکم و بر اساس مشاهدات تجربی و مباحثات منطقی استوار باشند، رضایتبخش نیست. معرفی جدول تناوبی بر اساس خواص شیمیایی از بروز این مشکل جلوگیری می کند، به شرط آنکه، در سطح مقدماتی، خواص شیمیایی بسیاری از عناصر به شاگردان آموخته شود تا آنها را قادر سازد که تناوبی بودن خواص را ملاحظه کنند.

تصور غلط

پایه گذاری جدول تناوبی بر ساختار اتمی سبب بروز این گمان نادرست می گردد که شیمی می تواند از فیزیک منتج شود. ممکن است در اصل چنین باشد، و از زمان ظهور کامپیوتر گامهای مؤثری نیز در این مورد برداشته شده است، ولی پیش بینی دقیق مسیر واکنشهای شیمیایی و یا خواص مواد به وسیله مکانیک کوانتومی موقوف به آینده است. در این صورت تا آن زمان، شیمی یک علم کاملاً تجربی باقی خواهد ماند و به جای متکی بودن به نتایج نظریه کوانتومی بیشتر تابع اصول و نظریات است که از مشاهدات تجربی به دست آمده اند.

اخیراً تعدادی از مؤلفان بر این واقعیت تأکید داشته اند که شیمی علم دقیقی همچون فیزیک نیست، و این مطلب یکی از عواملی است که سبب تأکید بیشتر بر شیمی توصیفی در دوره های درسی شیمی می شود.

تئوبالد^۱ چنین استدلال می کند که شیمی از این لحاظ در علم جای خاصی را اشغال می کند که در محدوده آن نوع توضیحاتی که در فیزیک به کار می روند با توضیحاتی که در زیست شناسی به کار می روند، شانه به شانه هم می ساینند، و از نظر آموزشی این یکی از روشهای بزرگ شیمی است. وی ادامه می دهد اما، شیمیدانها فقط تا زمانی می توانند از این موقعیت ممتاز خود لذت ببرند که قادر باشند در مقابل وسوسه طرح ریزی این علم به طور انحصاری بر پایه فیزیک یا زیست شناسی مقاومت کنند. این امر علاوه بر اینکه محدودیت شدیدی برای تخیل شیمیایی ایجاد می کند، از لحاظ روش شناختی نیز غیر قابل دفاع است. این نظریه تئوبالد در تمام سطوح آموزشی شیمی صدق می کند.

ارتباط ناقص

تناوبی بودن خواص شیمیایی عناصر تابع نسبتاً پیچیده ای از ساختار اتمی است و فقط به طور ناقصی در آرایش الکترونی اتمها منعکس می باشد. از این رو، آرایش الکترونی لایه خارجی عناصر یک گروه از جدول تناوبی همیشه یکسان نیست، برای مثال

نیکل $4s^2 3d^8$

پالادیم $4d^{10}$

پلاتین $5s^1 5d^9$

و در عین حال عناصری که دارای آرایش الکترونی لایه خارجی یکسان هستند همیشه خواص شیمیایی مشابه ندارند:

1. Theobald

شیمی مورد نیاز

حتی اگر بتوانیم جدول تناوبی را بدون در نظر گرفتن خواص شیمیایی عناصر تنظیم کنیم، استفاده از آن بدون داشتن اطلاعاتی در مورد شیمی عناصر امکان پذیر نیست. برای اینکه بتوانیم از روی جدول تناوبی پیشگویی‌هایی به عمل آوریم باید خواص بعضی از آنها را بدانیم تا بتوانیم به بیرونیابی و درونیابی این خواص به سایر عناصر پردازیم. به علاوه، دانستن موارد با قاعده و بی قاعده در قسمتهای مختلف جدول نیز لازم است.

یک مثال ساده در جدول ۲ ارائه شده است. اگر عناصر گروه دوم (ستون اول) را به عنوان راهنما در نظر بگیریم، انتظار داریم که خاصیت الکتروپوزیتیوی عناصر گروه سوم (ستون دوم) نیز در والانس گروهی خود نیز با افزایش عدد اتمی افزایش یابد. در عمل چنین نیست، به طوری که مقادیر اندازه گیری شده پتانسیل $M^{2+}(aq)/M(s)$ نشان می دهند، در این گروه، الکتروپوزیتیوی از بالا به پایین در عناصر بعد از آلومینم کم می شود. برای پیشگویی صحیح این خاصیت شیمیایی عناصر مذکور، باید دخالت مجموعه عناصر واسطه بین گروه دو و سه را نیز به حساب بیاوریم، و به عنوان راهنما آخرین گروه واسطه (ستون سوم) را در نظر گیریم.

خانه ۱. خصوصیات پیشگویی شده

عنصر ۱۱۴ یا (اکا-سرب)

«به طور کلی انتظار می رود که خواص شیمیایی عنصر ۱۱۴ مشابه سرب دو والانسی باشد. . . برای مثال، در زیادهای اسیدهای هالوژن دار که پلکس‌هایی از نوع $(X_{n-2})_n$ باید کاملاً پایدار باشند. همچنین این عنصر باید کمپلکس مشابه یون پلمبیت تشکیل دهد. سولفات و سولفیت این عنصر باید فوق العاده نامحلول، اما استات و نیترات آن محلول باشند. ماهیت کووالانسی استات آن مانند سرب استات مانع از آبکافت می گردد، ولی نیترات آن به مقدار زیادی آبکافت می شود.»

بر طبق برآورد شعاع یون 114^{2+} ، 1.72 \AA بوده و این مقدار، با شعاع یون Pb^{2+} برابر است. با یک چنین برآوردی از شعاع پتانسیل کاهش 114^{2+} ($+0.57$) به مقدار پتانسیل کاهش یون Pb^{2+} ($+0.137$) نزدیک خواهد شد.

جدول ۲. پتانسیلهای استاندارد جفت‌های $Mq^{+}(aq)/M(s)$ در $25^{\circ}C$ (E°/V)

گروه ۲	گروه ۳	گروه ۲'
2.37 mg^{2+}	1.66 Al^{3+}	2.37 Mg^{2+}
2.87 Ga^{2+}	0.35 Ga^{3+}	0.76 Zn^{2+}
2.89 Sr^{2+}	0.34 In^{3+}	0.40 Cd^{2+}
2.90 Ba^{2+}	0.72 Tl^{3+}	0.85 Hg^{2+}

فایده دوجانبه

معرفی جدول تناوبی قبل از ساختار اتمی نه تنها از لحاظ جدول بلکه از لحاظ ساختار اتمی هم بهتر است. چنانکه قبلاً دیدیم، استنتاج ساختارهای اتمی از اصول اولیه، مشکل است. این نتیجه گیری تقریباً در تمام سطوح آموزش شیمی برای قابل فهم بودن باید ساده شود و این امر مستلزم برداشتن گام‌های مطمئنی است. وجود یک رابطه متقابل تقریبی بین ساختار اتمی و خواص شیمیایی عناصر این گامها را موجه تر جلوه می دهد.

در واقع، با داشتن جدول تناوبی می توان بدون پیچیده تر کردن بحث، ساختار اتمی تقریبی عناصر را نتیجه گرفت از این رو: □ در سطح مقدماتی، می توان برای توجیه ساختار اتم ابتدا کار تامسون و رادرفورد را ارائه داده و سپس همان گونه که لوویس در سال ۱۹۰۲ ساختارهای اتمی (شکل ۱) را برای عناصر مختلف پیشنهاد کرد، ساختارهای لایه‌ای را از جدول تناوبی نتیجه گرفت. این ساختارهای مفید بدون استفاده از نظریه کوانتومی به دست می آیند.

□ در سطح پیشرفته تر می توان اصول نظریه کوانتومی و طیف-سنجی اتمی را ارائه کرد و با استفاده از آنها آرایشهای الکترونی اتمهای ساده را به دست آورد. سپس با استفاده از جدول تناوبی آرایش سایر اتمها را تعیین کرد، همچنان که بور، اسمیت، استانر و دیگران در سالهای ۱۹۲۰ این کار را انجام دادند. البته با این

مثال دیگر از پیشگویی‌هایی به دست می آید که در مورد خواص شیمیایی عناصر فوق سنگین (عناصری با عدد اتمی ۱۱۰ تا ۱۲۰ که بر طبق نظریه‌های ساختار هسته‌ای نسبتاً پایدارند) منتشر شده است. سی برگ و کلر ۲ با مرور این پیشگوییها به توصیف فرآیندی می پردازند که از طریق آن به «ترکیب عاقلانه‌ای» از سه مورد زیر دست یافته اند:

- ساختارهای الکترونی محاسبه شده
- شباهتها و روندهای جدول تناوبی
- نظریه‌های کیفی شیمیایی

پیشگوییهای انجام شده برای عنصر ۱۱۴ یعنی (اکا-سرب) در خانه ۱ نشان داده شده است. البته درستی این پیشگوییها قطعیت ندارد، اما نشان می دهد که برای کاربرد جدول تناوبی در تمام سطوح، بخصوص به کار گرفتن آن برای پیشگویی داشتن اطلاعات شیمیایی ضروری است.

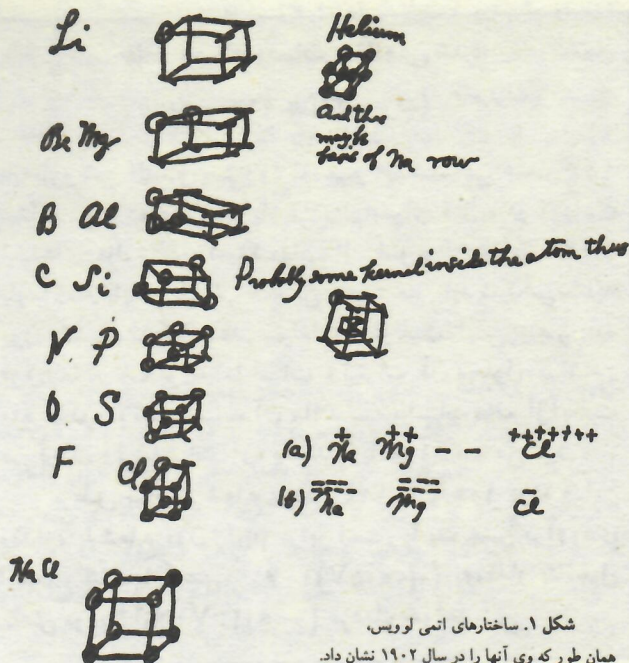
* لوویس ساختارهای پیشنهادی خود را تا سال ۱۹۱۶ منتشر نکرد. در این زمان، بور فرضیه کوانتومی بلانک را در مورد اتم هیدروژن به کار برد و کاسل ساختارهای مشابهی ساخت که تا حدودی بر اساس مدل بور بنا شده بود. لانگمویر (Langmuir) و بری (Bury) ساختارهای لوویس را بدون درونداد بیشتر نظریه کوانتومی گسترش دادند تا فلزات واسطه را در برگیرد.

اوربیتالهای مربوطه را مشخص کرد. از این رو، این روش بیش از عمل معکوس، یعنی رسیدن از آرایش الکترونی به خواص شیمیایی، قانع کننده به نظر می رسد.

نتیجه

در تمام سطوح آموزش شیمی، جدول تناوبی ابتدا باید بر اساس خواص شیمیایی عناصر ارائه شود و سپس رابطه آن با ساختار اتمی بیان گردد. جدول تناوبی نه تنها در شروع باید به این صورت معرفی گردد، بلکه در تمام مراحل بعدی نیز بهتراست این ترتیب رعایت شود. این ترتیب از لحاظ علمی بهتر از ترتیب معکوس آن است و موقعیت مناسب جدول را در میان اصول و اقدامات مهمی که در علم شیمی صورت گرفته است تثبیت می کند.

ترجمه نادره رانی



شکل ۱. ساختارهای اتمی لوویس، همان طور که وی آنها را در سال ۱۹۰۲ نشان داد.

● Presenting the Periodic Table

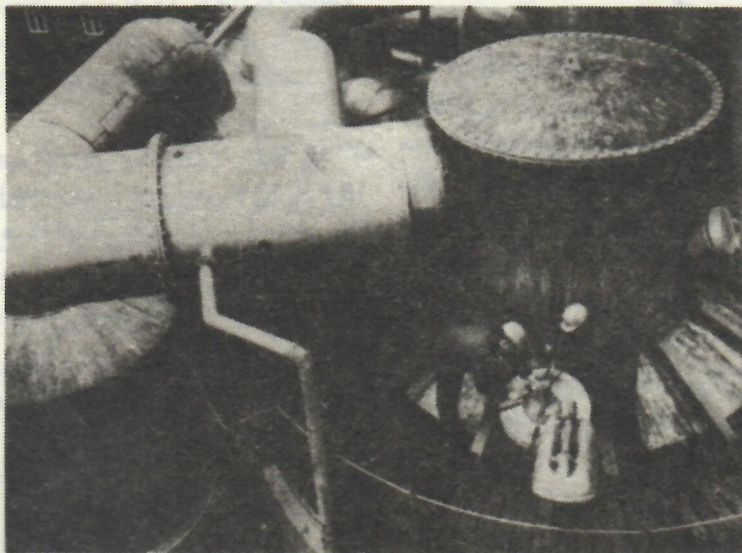
P. G. Nelson

Education in Chemistry, November 1988

روش نمی توان آرایش صحیح تمام اتمها را به دست آورد، اما در اغلب موارد می توان به آرایش تقریباً صحیح دست یافت و

صدمین سال فرایند تولید سولفوریک اسید به طریق مجاورت

سال گذشته صدمین سالگرد تولید سولفوریک اسید به طریق مجاورت جشن گرفته شد. این فرایند که جانشین فرایند اتساق سربی شد، توسط رودولف نیشث از کارخانه بادن آنیلین و سودا (اکنون به نام سادۀ BASF معروف است) توسعه یافت. در تولید سولفوریک اسید استفاده از کاتالیزور پلاتین برای تبدیل گوگرد دیوکسید به گوگرد تریوکسید انقلابی به پا کرد و این امر به تولید محصول خالصتر با قیمت ارزاتر انجامید.



یک کارخانه سولفوریک اسید: واریسی یکی از ستونهای جذب که در آن گوگرد تریوکسید با آب مخلوط و به سولفوریک اسید تبدیل می شود.

در قرن گذشته فرایند نیشث به طور قابل ملاحظه ای با استفاده از کاتالیزورهای وانادیم به جای پلاتین بهبود یافت ولی اصول اساسی آن هنوز هم به کار می رود. حدود ۱۵۰ میلیون تن سولفوریک اسید هر ساله در تمام دنیا تولید می شود که تقریباً نیمی از این مقدار در صنایع کودسازی استفاده می شود.

ترجمه سابه وزیرنیا

● Education in Chemistry, March 1989