

انرژی یونیزاسیون اتمها:

می توان انرژی یونیزاسیون را یکی از بهترین ابزار تجربی و محسوس برای تحقیق درباره ساختمان الکترونی اتم همچنین توجیه خواص و معماهای آن دانست. انرژی یونیزاسیون در حقیقت، گویای اثر جاذبه الکتروستاتیکی هسته بر الکترونهاست.

جدا شدن الکترون از اتم (یعنی خارج شدن آن از میدان جاذبه الکتروستاتیکی هسته اتم) را اصطلاحاً یونیزاسیون آن اتم (یعنی تبدیل اتم به یون مثبت) می نامند واژه «یونش» را برای معادل فارسی آن پیشنهاد کرده اند.

در این رویداد، اتم خنثای X در یک نیم واکنش اکسایش (اکسیداسیون) شرکت می کند و به یون

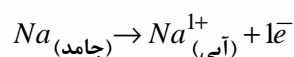


حداقل مقداری انرژی که باید به اتم خنثای گازی (در حالت پایه) داده شود تا یکی از سست ترین الکترونهاست آن جدا شده، به یون مثبت گازی (در همان حالت پایه) تبدیل شود، انرژی یونیزاسیون آن اتم نامیده می شود. در حقیقت، این مقدار انرژی، برای ارتقای آن الکترون از تراز پایه اتم در آن قرار دارد، به تراز بینهایت ($n = \infty$) مصرف می شود. معمولاً، انرژی یونیزاسیون را بر حسب کیلوژول بر مول (و یا کیلوکالری بر مول) بیان می کنند. البته در این صورت، برابر مقدار انرژی لازم برای تبدیل یک مول اتم گازی در حالت پایه به یک مول یون مثبت گازی در همان حالت است.

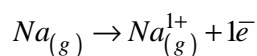
علت انتخاب اتمها و یونهاست گازی شکل این است که اتمها و یونها، در این حالت، مستقل بوده و تحت تأثیر متقابل یکدیگر همچنین پیوند میان آنها قرار نمی گیرند. به عبارت دیگر، انرژی مصرف شده،

درست برابر با انرژی ارتباط الکترون به اتم است.

زیرا یونیزاسیون در حالت غیرگازی متأثر به عوامل دیگری است. حل شدن فلز سدیم در آب را مثال می‌زنیم. اتمهای فلز در بلور سدیم آزاد نیستند. در اینجا مقداری انرژی برای درهم شکستن پیوند فلزی در طرح ساختمان مکعب شکل بلور سدیم لازم است (انرژی شبکه فلزی). مقداری نیز برای تبدیل همه ذرات فلز به بخار مصرف می‌شود (انرژی تبخیر). سپس کنده شدن یک الکترون از اتمهای گازی شکل مطرح می‌شود (انرژی یونیزاسیون معمولی). تا اینجا سه مرحله مصرف انرژی را یادآور شدیم. حال، مرحله آزاد کردن انرژی را مطرح می‌کنیم. یونهای Na^+ در محیط آبی، به وسیله قطب منفی مولکولهای آب احاطه می‌شوند و انرژی هیدراسیون (*hydration energy*) آزاد می‌شود. با حساب دخل و خرج انرژی و در نظر گرفتن همه عوامل به نتایج مقایسه‌ای زیر می‌رسیم:



انرژی پتانسیل استاندارد: ولت $E^0 = +2/71$



نخستین انرژی یونیزاسیون: کیلوکالری بر مول $E_1 = 118$

در اینجا باید قراردادهای مربوط به علامتگذاری مقادیر انرژی را به خاطر آوریم:

1. هرگاه سیستمی انرژی جذب کند مقدار DH مربوط با علامت مثبت مشخص می‌شود.

چنین فرایندی، گرماگیر نامیده می‌شود.

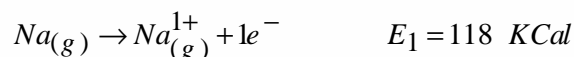
2. هرگاه سیستمی انرژی آزاد کند مقدار DH مربوط با علامت منفی مشخص می‌شود.

چنین فرایندی، گرماده نامیده می‌شود.

در تعیین انرژیهای یونش عناصر برای بیرون کشیدن الکترون از اتم انرژی مصرف می‌شود، زیرا این امر متضمن فائق آمدن بر جاذبه متقابل هسته و الکترون است. پس چون سیستم، در این فرایند، انرژی جذب می‌کند، انرژیهای یونش علامت مثبت دارند. مثلاً می‌توان انرژی اولین یونش سدیم را به صورت زیر نمایش داد:



در مورد اتمهای چند الکترونی، امکان جدا شدن متوالی همه یا تعدادی از الکترونها از اتم، امکان‌پذیر است. از این رو، یونیزاسیونهای متوالی اتمها را نیز باید در نظر گرفت. اصولاً انرژی لازم برای جدا کردن نخستین الکترون از اتم را با علامت E_1 مشخص می‌کنند و آن را نخستین انرژی یونیزاسیون عنصر می‌نامند.



انرژی لازم برای جدا کردن دومین الکترون از یون M^{1+} را با علامت E_2 مشخص می‌کنند که همواره بیش از E_1 است. زیرا با برداشتن یک الکترون از M^{1+} ، یون M^{2+} بوجود می‌آید. خروج الکترون باعث کاهش نیروهای دافعه میان الکترونهای باقیمانده و کاهش حجم می‌شود. در واقع کاهش الکترونها با کاهش اثر پوششی و افزایش اثر جذب مربوط است. در مورد Na^{1+} ،



بدیهی است که جدا کردن سومین الکترون، مستلزم مصرف انرژی بیشتری است که در مورد سدیم، $E_3 = 1653 \text{ KCal}$ است. این روند در مورد انرژیهای یونیزاسیون متوالی هر اتم ادامه دارد. اندازه‌گیری نخستین انرژی یونیزاسیون عناصر گازی شکل آسان است. ولی اندازه‌گیری انرژیهای

یونیزاسیون متوالی بعدی اغلب به روشهای اسپکتروسکوپی و استفاده از روابط و محاسبات ویژه‌ای

صورت می‌گیرد.

یونیزاسیون رادیکالها و مولکولها:

همانند اتمها، مولکولها نیز بر اثر جذب مقدار کافی انرژی، به ویژه در برخورد به ذراتی که انرژی زیاد دارند (نظیر پرتوهای کاتدی و ...)، الکترون از دست داده به یون مثبت تبدیل می‌شوند. مقدار انرژی لازم برای یونیزاسیون مولکولها را با همان روشهایی که برای اندازه‌گیری انرژی یونیزاسیون اتمها، به کار می‌رود می‌توان معین کرد. در جدول زیر، انرژی اولین یونیزاسیون برخی از رادیکالها و مولکولها، گردآوری شده است.

از داده‌های جدول چنین بر می‌آید که انرژی یونیزاسیون مولکولها در مقایسه با انرژی یونیزاسیون بسیاری از اتمها، بطور قابل توجهی بیشتر است که می‌توان آن را به پایداری بیشتر آرایش الکترونی این مولکولها نسبت به اتمهای تشکیل دهنده آنها دانست.

انرژی یونیزاسیون برخی از رادیکالها و مولکولها

انرژی یونیزاسیون (eV)	رادیکال یا مولکول
8/4	C_2H_5
9/27	NO
9/78	NO_2

9/84	CH_3
11/4	NH_2
12/06	O_2
13/17	OH
14/01	CO
14/5	CN
15/58	N_2
15/7	F_2

