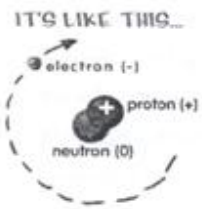
الکترون بیش از نصف سرعت نور است و جرم نسبیتی این الکترون ۱/۲۳ برابر جرم در حال سکون آن است. این افزایش جرم، دیگر قابل چشم‌پوشی نیست. با توجه به رابطه شعاع بوهر:

$$r=\frac{n^2h^2\varepsilon_0}{\pi me^2z}$$

که جرم الکترون در مخرج می‌باشد. با زیاد شدن جرم الکترون، شعاع مدار آن کاهش چشمگیری پیدا می‌کند. به عبارت دیگر، با افزایش عدد اتمی سرعت حرکت الکترون زیاد می‌شود. با زیاد شدن سرعت الکترون، جرم آن افزایش پیدا می‌کند و با زیاد شدن جرم الکترون، شعاع مدار آن یا شعاع اوربیتال کاهش می‌یابد. محاسبات نشان می‌دهد که در مورد اتم جیوه، شعاع اوربیتال 1s به اندازه ۰/۰۲۳ کاهش پیدا می‌کند و این کاهش قابل ملاحظه‌ای است. این اثر را اصطلاحاً اثر نسبیتی می‌گویند، زیرا در نتیجه افزایش سرعت الکترون و افزایش جرم آن براساس نسبیت انیشتین حاصل شده است.



به غیر از اوربیتال 1s، تمام اوربیتال‌های s و p نیز تا حدی در نتیجه این اثرات منقبض می‌شوند و انرژی آنها کاهش پیدا می‌کند. این انقباض اوربیتال‌های s و p یا کشیده شدن آنها به طرف هسته، گاهی سبب بروز خواص شیمیایی و فیزیکی غیر عادی عناصر سنگین می شود، که توضیح چنین خواصی بدون توجه به این اثرات مشکل خواهد بود.

هرچه سرعت و در نتیجه جرم الکترون افزایش یابد، اندازه مؤثر اوربیتال کاهش یافته و انرژی آن در سطح پایین‌تر قرار می‌گیرد. این انرژی برای الکترون‌های اوربیتال‌های s بیشترین تأثیر را دارد. زیرا این اوربیتال‌ها در نزدیکی هسته، دارای بزرگترین چگالی الکترونی می‌باشند. برای اوربیتال‌های p این اثر اهمیت نسبتاً کمتری دارد و برای اوربیتال‌های d و f به طور نسبی بی‌اهمیت است. برای عناصر سنگین‌تر دسته p (Tl تا Rn)الکترونهای اوربیتال 6s از پایداری قابل توجهی برخوردارند. به طوری که این پایداری در شیمی این عناصر نتایج مهمی را به دنبال خواهد داشت. به عنوان مثال موضوعی که مطرح است که چرا حالت اکسایش ۱+ در عناصر پایین گروه سیزدهم پایداری بیشتری دارد، را می توان بر این اساس توجیه کرد. آرایش الکترون تالیم به صورت زیر است:

$$_{81}Tl : [\,xe\,]4f^{14}\,5d^{10}6s^{2}6p^{1}$$

در گروه سیزدهم عدد اکسایش۳+ به طور قراردادی با از دست دادن سه الکترون از اوربیتال های ظرفیتی به دست می‌آید. این عدد اکسایش برای همه ی عنصرهای گروه مشاهده می‌شود، اما در مورد عنصرهای پایانی گروه اهمیت زیادی ندارد و در واقع برای این عنصرها و به ویژه Tl ، عدد اکسایش ۱+ متداول است. توضیحی که برای این پدیده می‌توان ارایه داد این است که بار موثر نسبتاً زیاد هسته‌ی Tl ،به دلیل وجود اوربیتال های 4f و5d قبل از آن ،همراه با اثر های نسبیتی باعث پایداری قابل ملاحظه ی زوج الکترون $6S^2$ نسبت به الکترون 6p می شود و این خود باعث پایداری عدد اکسایش ۱+ در این اتم می شود.

۷۳) علت انحلال طلا در جیوه چیست؟آیا واکنش شیمیایی و یا الکتروشیمیایی رخ می دهد؟

در شرایط عادی، جیوه طلا را در خود حل می کند و ملغمه تشکیل می دهد و با تقطیر این ملغمه،جیوه از طلا جدا می شود. بنا براین نیروی جاذبه میان طلا و جیوه ضعیف است. این پیوند از پیوند کووالانسی ساده ی قوی در مولکول دواتمی طلا در فاز گازی(Au_2) ضعیف تر اما از پیوند میان اتم های جیوه قوی تر است.در این ملغمه ، هر اتم طلا یک الکترون را در تشکیل پیوند شرکت می دهد.همین مطلب در مورد فلزات قلیایی نیز صادق است. ملغمه را می توان نوعی آلیاژ در نظر گرفت.(این نوع آلیاژ از نوع آلیاژ جانشینی است.)

۷۴) انواع آلیاژها را بیان کنید و در هرمورد به اختصار توضیح دهید.

از نظر ساختاری بلور آلیاژها را می توان به دو دسته تقسیم نمود:

الف) آلیاژ جانشینی: این نوع آلیاژ معمولا از دو یا چند فلز که خواص شیمیایی مشابهی دارند و شعاع فلزی آنها به یکدیگر نزدیک می باشد، به وجود می آید و مانند ترکیبات همریخت، اتم های آنها می توانند به هر نسبت و یا نسبتهای معین در شبکه بلور، جای یکدیگر را بگیرند و بلوری جدید با یک فاز واحد و یا چند فاز متمایز به وجود آورند. به عنوان مثال شعاع اتمی مس و نیکل به یکدیگر نزدیک است و هر دو در سیستم مکعبی با وجوه مرکز پر متبلور می شوند. از این رو اتم های نیکل می توانند به آسانی به جای هر تعداد از اتم های مس در شبکه ی بلور قرار بگیرند.(عکس این موضوع نیز صادق است.) . تجربه نشان داده است که این نوع آلیاژها بین فلزاتی که خواص شیمیایی مشابه هم دارند و نسبت شعاع اتمی آنها از ۱/۱۴ تجاوز نمی کند، تشکیل می شود. (مثلا در مورد مس و نیکل این نسبت ۱/۰۲ و در مورد طلا و نقره تقریبا برابر با ۱ می باشد.). هرچه نسبت شعاع اتمی دو فلز به ۱ نزدیک تر باشد ، قابلیت اختلاط دو فلز بیشتر است و به هر نسبت دلخواهی می توانند با هم ممزوج شوند و آلیاژحاصل نیز به