

الکترونگاتیوی الکترونگاتیویته **Electronegativity** میزان توانایی نسبی یک اتم در یک مولکول برای جذب جفت الکترون پیوندی بسوی خود است.

الکترونگاتیوی اتم‌ها

اتم وقتی در لایه ظرفیت خود الکترون کمتری داشته باشد تمایلش به گرفتن و یا دادن الکترون بیشتر می‌شود. هرچه عنصری تمایل بیشتری به گرفتن الکترون داشته باشد الکترونگاتیوتر است.

اگرچه الکترونگاتیویته، قطبیت پیوندهای شیمیایی بین اتم‌های یک مولکول را تعیین می‌کند اما عامل تعیین کننده قطبیت کلی مولکول نیست چون مولکول می‌تواند دارای مرکز تقارن باشد. در این حالت قطبیت پیوندها نسبت به هم به گونه‌ای خنثی می‌شود که قطبیت کلی مولکول را صفر در نظر می‌گیرند. بنابراین در مولکول‌هایی که فاقد مرکز تقارن مولکولی هستند می‌توان قطبیت کلی مولکول را با تعیین جهت بردار ممان دو قطبی در آنها نتیجه گرفت.

نسبی بودن الکترونگاتیوی

الکترونگاتیوی بایک مقیاس نسبی سنجیده می‌شود. در این مقیاس برای اجتناب از درج اعداد منفی، به اتم فلورئور به عنوان الکترونگاتیوترین عنصر، الکترونگاتیوی ۴ نسبت داده شده است و مقادیر الکترونگاتیوی برای عنصرهای دیگر نسبت به این مقدار محاسبه می‌شود. در این محاسبات، گازهای نجیب را در نظر نمی‌گیرند، زیرا این عناصر به تعداد کافی ترکیب‌های شیمیایی تشکیل نمی‌دهند. به طور کلی مقادیر الکترونگاتیوی در یک گروه از عناصر از بالا به پایین کاهش و در یک دوره از جدول تناوبی از چپ به راست افزایش می‌یابد. بنابراین کم‌ترین مقدار الکترونگاتیوی را می‌توان سزیم در پایین و سمت چپ جدول و بیش‌ترین مقدار الکترونگاتیوی (با چشم پوشی از گازهای نجیب) را به اتم فلورئور در بالا و سمت راست جدول نسبت داد.

متداول‌ترین مقیاس الکترونگاتیویته

مقیاس نسبی الکترونگاتیوی پاولینگ، متداول‌ترین مقیاس و مبتنی بر مقادیر تجربی انرژی‌های پیوندی است. مقدار انرژی اضافی که از جاذبه متقابل بارهای جزئی $6+$ و $6-$ اضافه بر انرژی پیوند کووالانسی آزاد می‌شود، به قدر مطلق 6 و به تفاوت الکترونگاتیوی دو عنصر پیوند شده بستگی دارد. در محاسبات الکترونگاتیوی تنها تفاوت الکترونگاتیویته عناصر تعیین می‌شود. برای بنا کردن یک مقیاس، به اتم F (الکترونگاتیوترین عنصر) بطور دلخواه عدد ۴ نسبت داده شده است.

مقیاس الکترونگاتیوی پاولینگ ، متداول ترین مقیاس و مبتنی بر مقادیر تجربی انرژیهای پیوند است. مثلا انرژی پیوند Br-Br ، انرژی لازم برای تفکیک مولکول Br_2 به اتمهای Br است. برای تفکیک یک مول از مولکولهای Br_2 به اندازه $+6\text{ کیلو کالری}$ انرژی لازم است. انرژی پیوند H-H برابر $+104$ کیلو کالری بر مول است.

تعاریف مختلف الکترونگاتیویته

الکترونگاتیویته ، در روشهای متفاوتی تعریف شده است که برخی از آنها به اختصار توضیح داده می شود.

الکترونگاتیویته پاولینگ

انرژی اضافی پیوند A-B نسبت به متوسط انرژی پیوندهای A-A و B-B می تواند به حضور سهم یونی در پیوند کوالانسی نسبت داده شود. اگر انرژی پیوند A-B بطور قابل ملاحظه ای از متوسط پیوندهای غیر قطبی A-A و B-B متفاوت باشد، می توان فرض کرد که سهم یونی در تابع موج و بنابراین اختلاف بزرگ در الکترونگاتیوی وجود دارد

الکترونگاتیویته آرد_روکر در این تعریف ، الکترونگاتیویته توسط میدان الکتریکی بر سطح اتم مشخص می شود. بنابراین الکترون در یک اتم بار موثر هسته ای را احساس می کند. بر طبق این تعریف ، عناصری با الکترونگاتیویته بالا آنهاهی هستند که با بار هسته ای موثر بزرگ و شعاع کوالانسی کوچک ، این عناصر در نزدیکی فلئوئور قرار دارند.

الکترونگاتیویته مولیکن

مولیکن تعریف خود را بر پایه داده های طیف های اتمی نهاد. او فرض کرد که توزیع دوباره الکترون در طی تشکیل ترکیب به گونه ای است که در آن یک اتم به کاتیون (توسط اار دست دادن الکترون) و اتم دیگر به آنیون (توسط گرفتن الکترون) تبدیل می شود.

اگر یک اتم دارای انرژی یونیزاسیون بالا و الکترون خواهی بالا باشد، احتمالا در هنگام تشکیل پیوند ، الکترونها را به سوی خود می کشد. بنابراین بعنوان الکترونگاتیو شناخته می شود. از طرف دیگر اگر

انرژی یونش و الکترون خواهی آن ، هر دو کوچک باشد تمایل دارد تا الکترون از دست بدهد. بنابراین به عنوان الکترو پوزیتیو طبقه بندی می شود.

این مشاهدات تعریف مولیکن را به عنوان مقدار متوسط انرژی یونش و الکترون خواهی عنصر معرفی می کند.

تغییرات الکترونگاتیویته عناصر

الکترونگاتیویته عناصر با افزایش تعداد الکترون های والانس و همچنین کاهش اندازه اتم افزایش می یابد و در هر دوره از جدول تناوبی از چپ به راست و در هر گروه از پایین به بالا افزایش می یابد. فلزات ، جاذبه کمی برای الکترون های والانس دارند و الکترونگاتیوی آنها حاکم است، ولی نافلزات ، به استثنای گازهای نجیب ، جاذبه قوی برای این گونه الکترون ها دارند و الکترونگاتیوی آنها زیاد است.

بطور کلی ، الکترونگاتیوی عناصر در هر دوره از چپ به راست (با افزایش تعداد الکترون های والانس) و در هر گروه از پایین به بالا (با کاهش اندازه اتم) افزایش می یابد. بنابراین ، الکترونگاتیویترین عناصر ، در گوشه بالایی سمت راست جدول تناوبی (بدون در نظر گرفتن گازهای نجیب) و عناصری که کمترین الکترونگاتیوی را دارند، در گوشه پایینی سمت چپ این جدول قرار دارند. این سیر تغییرات ، با سیر تغییرات پتانسیل یونش و الکترون خواهی عناصر در جدول تناوبی هم جهت است.

مفهوم الکترونگاتیوی

مفهوم الکترونگاتیوی گرچه مفید است، ولی دقیق نیست. روشی ساده و مستقیم برای اندازه گیری خاصیت الکترونگاتیویته وجود ندارد و روشهای گوناگون برای اندازه گیری آن پیشنهاد شده است. در واقع چون این خاصیت علاوه بر ساختمان اتم مورد نظر به تعداد و ماهیت اتمهای متصل به آن نیز بستگی دارد، الکترونگاتیوی یک اتم نامتغیر نیست.

انتظار می رود که الکترونگاتیوی فسفر در PCl_3 با الکترونگاتیوی آن در PCl_5 تفاوت داشته باشد. از اینرو ، این مفهوم را تنها بایستی نیمه کمی تلقی کرد. بنابراین می توان گفت که قطبی بودن مولکول HCl ناشی از اختلاف بین الکترونگاتیوی کلر و هیدروژن است چون کلر الکترونگاتیوتر از هیدروژن است، آن سر مولکول که به کلر منتهی می شود، سر منفی دو قطبی است.

توجیه پیوند یونی با خاصیت الکترونگاتیویته

پیوند یونی بین غیرفلزات وقتی تشکیل می‌شود که اختلاف الکترونگاتیوی آنها خیلی زیاد نباشد. در اینگونه موارد، اختلاف الکترونگاتیوی عناصر نشان دهنده میزان قطبی بودن پیوندهای کووالانسی است. اگر اختلاف الکترونگاتیوی صفر یا خیلی کوچک باشد، می‌توان گفت که پیوند اساساً غیر قطبی است و اتمهای مربوط، سهم مساوی یا تقریباً مساوی در الکترونها پیوند دارند.

هر چقدر اختلاف الکترونگاتیوی بیشتر باشد پیوند کووالانسی قطبی‌تر خواهد بود (پیوند در جهت اتم الکترونگاتیوتر قطبی می‌شود). بنابراین با توجه به مقادیر الکترونگاتیوی می‌توان پیشگویی کرد که HF قطبی‌ترین هیدروژن هالیدها است و انرژی پیوندی آن بیشتر از هر یک از این ترکیبات است. البته نوع پیوندی که بین دو فلز تشکیل می‌شود، پیوند فلزی و در آن اختلاف الکترونگاتیوی نسبتاً کم است.

کاربردهای الکترونگاتیویته

می‌توان برای تعیین میزان واکنش پذیری فلزات و غیر فلزات بکار برد.

می‌توان برای پیش‌بینی خصلت پیوندهای یک ترکیب بکار برد. هرچه اختلاف الکترونگاتیوی دو عنصر بیشتر باشد، پیوند بین آنها قطبی‌تر خواهد بود. هرگاه اختلاف الکترونگاتیوی دو عنصر در حدود ۱٫۷ باشد، خصلت یونی نسبی پیوند بیش از ۵۰٪ است.

اگر اختلاف الکترونگاتیوی صفر و یا خیلی کوچک باشد، پیوند غیر قطبی است. هرچه اختلاف الکترونگاتیوی بیشتر باشد، پیوند کووالانسی قطبی‌تر خواهد بود. در این پیوندها، اتمی که الکترونگاتیوی بیشتری دارد، بار منفی جزئی را خواهد داشت.

با استفاده از مقادیر الکترونگاتیوی می‌توان نوع پیوندی را که یک ترکیب ممکن است داشته باشد، پیش‌بینی کرد. وقتی دو عنصر با اختلاف الکترونگاتیوی زیاد با یکدیگر ترکیب می‌شوند، یک ترکیب یونی حاصل می‌شود. مثلاً اختلاف الکترونگاتیوی سدیم و کلر ۲٫۱ است و NaCl یک ترکیب یونی است.

آیا الکترونگاتیوی یک عنصر همیشه ثابت است؟

مفهوم الکترونگاتیوی غیر دقیق است. زیرا این خاصیت نه تنها به ساختمان اتم مورد بحث بستگی دارد، بلکه تعداد و ماهیت اتم‌های دیگری که به اتم مزبور پیوند داده شده‌اند نیز در آن دخالت دارد. بنابراین الکترونگاتیوی یک عنصر همیشه ثابت نیست مثلاً الکترونگاتیوی فسفر در ترکیب (PCl_3) متفاوت از الکترونگاتیوی آن در ترکیب (PCl_5) است.