

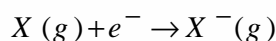
الکترونخواهی اتم:

الکترونخواهی اتم یکی از خواص بنیادی آن در حالت آزاد (حالت گازی) است که می‌توان آن را

چنین تعریف کرد:

الکترونخواهی اتم، انرژی تبادل شده در یک نیم واکنش کاهش است که ضمن آن اتم گازی و

خنثی در حالت پایه، الکترون جذب کرده و به یون منفی گازی در حالت پایه، مطابق واکنش زیر تبدیل



می‌شود:

بدیهی است که این نیم واکنش به اولین الکترونخواهی اتم مربوط است. می‌دانیم که اتمها، غالباً

در لایه ظرفیت خود اوربیتال خالی و یا نیمه پر دارند. از این رو، دست کم، می‌توانند یک الکترون اضافی

را در این لایه جای دهند. البته، در مورد برخی از عناصر، اضافه شدن دو یا چند الکترون اضافی به لایه

ظرفیت امکان پذیر است و در مورد آنها، باید الکترونخواهیهای متوالی را نیز در نظر گرفت.

قابل توجه است که برخلاف یونیزاسیون اتمها که همواره با جذب مقدار معینی انرژی صورت

می‌گیرد، نیم واکنش مربوط به اولین الکترونخواهی در مورد برخی از عناصر با آزاد شدن و در مورد

برخی دیگر با جذب شدن مقدار معینی از انرژی همراه است.

الکترونی که به اتم خنثی نزدیک می‌شود از سوی هسته مثبت اتم جذب می‌شود. اما از سوی

الکترونهای منفی آن دفع می‌گردد. اگر جاذبه بیش از دافعه باشد، وقتی یون منفی بوجود می‌آید انرژی

آزاد می‌شود. برعکس اگر دافعه بیش از جاذبه باشد، برای تشکیل یون منفی باید به سیستم انرژی داده

شود. ولی نیم واکنش مربوط به دومین و یا سومین الکترونخواهی اتمها (حتی اتمهایی که نیم واکنش

اولین الکترونخواهی آنها گرمازا است) با جذب مقادیر معینی از انرژی همراه است.

انرژی الکترونخواهی، مقدار انرژی است که ضمن تبدیل اتم گازی خنثی در حالت پایه به یون

منفی گازی در همان حالت، بر اثر جذب الکترون، تبادل می‌شود. به بیانی دیگر، از لحاظ قدرمطلق

برابر DH نیم واکنش کاهش اتم گازی و تبدیل آن به یون منفی گازی در حالت پایه است. انرژی

الکترونخواهی بر حسب واحد الکترون ولت، کیلوژول بر مول و یا کیلوکالری بر مول بیان می‌شود (هر

الکترون ولت معادل $10^{-12} \times 1/6021$ ارگ، $96/48$ کیلوژول بر مول و یا $23/06$ کیلوکالری بر مول است)

و با نشانه‌های A ، EA و یا DH_{EA} نشان داده می‌شود. در مورد علامت انرژی الکترونخواهی اتمها، باید

توجه داشت که معمولاً آن را از نظر قدرمطلق برابر DH نیم واکنش کاهش اتمها بر طبق معادله قبل در

نظر می‌گیرند. یعنی در مورد عناصری که نیم واکنش کاهش آنها گرمازا است ($DH_{EA} < 0$ است)،

انرژی الکترونخواهی را مثبت و در غیر این صورت، مقدار آن را منفی در نظر می‌گیرند. بر این اساس، هر

چه انرژی الکترونخواهی عنصری بیشتر باشد، اتم آن تمایل بیشتری به جذب الکترون در حالت گازی و

تبدیل شدن به یون منفی را دارد. بدیهی است که در بحثهای کمی ترمودینامیکی، به جای انرژی

الکترونخواهی باید DH الکترونخواهی DH_{EA} را بکار برد.

اندازه‌گیری DH الکترونخواهی عناصر بطور مستقیم جز در موارد نادر، غیرعملی است. از این

رو، باید آن را در یک ترمودینامیکی، بطور غیر مستقیم بدست آورد. در این روش، از چرخه بورن-

هابر که بر «قانون هس» مبتنی است، استفاده می‌شود. در جدول زیر، آنتالپی الکترونخواهی عناصر

گردآوری شده است.

H																	He
-74.0																	+23.0
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
-53.8	-99.7											-45.7	-122.7	+11.5	-141.8	-78.3	+20.9
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
-49.7	+11.8											-41.8	-104	-74.2	-100.0	-99.8	+76.0
K	Ca	Sr	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
-41.9	+1.0	+2.0	+1.7	-3.0	-37.0	+56.0	-16.0	-1.1	-42.5	-37.7	-4.5	-72.0	-32.0	-1.7	-1.7	-74.0	+1.0
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
(-37.0)	+1.0	+2.0	-17.0	-1.0	-11.0	-16.0	-11.0	-12.0	-16.0	-11.0	+12.0	-19.0	-44.0	-1.0	-1.0	-74.0	+1.0
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
(-37.0)	+1.0	-2.0	+1.0	-1.0	-1.0	-17.0	-17.0	-17.0	-17.0	-17.0	+16.0	-7.0	-4.0	-4.0	-17.0	-7.0	-7.0

الکترونیخواهی عناصر ($kJmol^{-1}$)

الکترونیخواهی مولکولها، رادیکالها و اتمها:

همانند برخی از اتمها، بسیاری از مولکولها و رادیکالها نیز، تمایل به جذب الکترون و تبدیل شدن به یون منفی را دارند. قابل توجه است که الکترونیخواهی مولکولها و رادیکالها، عموماً با نیم واکنشی گرمای ($DH_{EA} < 0$) همراه است. دلیل را می توان بزرگتر بودن حجم این مولکولها و یونها نسبت به اتمها و وجود هسته های بیشتر و در نتیجه بار مثبت بیشتری در آنها نسبت داد که موجب کاهش میزان نیروهای دافعه الکتروستاتیکی و ایجاد جاذبه بیشتری برای قبول الکترون اضافی خواهد شد. به علاوه، براساس نظریه اوربیتال مولکولی، این مولکولها و رادیکالها، دارای اوربیتال خالی یا نیمه پری هستند که سطح انرژی آن چندان بالا نیست و وارد شدن یک الکترون در آن اوربیتال، موجب ناپایداری آنیون حاصل، نخواهد شد. در جدول زیر، DH الکترونیخواهی چند مولکول و رادیکال، به عنوان نمونه، گردآوری شده است:

DH الکترونخواهی برخی از مولکولها و رادیکالها (کیلوکالری بر مول)

I_2	Br_2	Cl_2	F_2	NO_2	NO	SO_2	O_3	O_2	مولکول DH_{EA}
-57/4	-59/8	-55/4	-71	-55	-33	-23/9	-45/4	-11/5	
			CH_3	NO_3	SCN	CN	NH_2	OH	رادیکال DH_{EA}
			-1/9	-90/8	-49/2	-88	-33/2	-42/3	

بطور کلی، هر چه انرژی الکترونخواهی اتم بیشتر باشد، مقدار الکترونگاتیوی آن نیز باید بیشتر

باشد. بر همین اساس بود که مولیکن توانست روشی برای محاسبه الکترونگاتیوی عناصر ارائه دهد.

بطور کلی، در مورد عناصر غیرفلزی هر دوره از جدول تناوبی، هر چه الکترونخواهی عنصری

بیشتر باشد، خصلت اسیدی ترکیب آن عنصر با هیدروژن بیشتر خواهد بود.

به عنوان نمونه، در عناصر دوره دوم، الکترونخواهی نیتروژن، اکسیژن و فلورین به ترتیب:

$N < O < F$ افزایش می‌یابد. یعنی مطابق آنچه که گفته شد، تمایل اتم فلورین به تشکیل آنیون، از

اکسیژن و نیتروژن بیشتر و تمایل اتم اکسیژن به تشکیل آنیون از فلورین کمتر ولی از نیتروژن بیشتر

است. بر همین اساس است که HF کاملاً خصلت اسیدی داشته، H_2O ترکیبی خنثی است و NH_3 کاملاً

خصلت بازی دارد.

بطور کلی هر چه اتم غیرفلزی تمایل بیشتری به جذب الکترون داشته باشند، آنیون پایدارتری

تشکیل داده و می‌تواند در وجود آوردن ترکیبات یونی شرکت کند. چون معیار توانایی و تمایل اتم

غیرفلز به جذب الکترون و تشکیل آنیون پایدار، همان مقدار DH الکترونخواهی آن است. پس می‌توان

نتیجه گرفت که هر چه مقدار DH الکترونخواهی اتم کوچکتر و به بیان دیگر، الکترونخواهی آن بیشتر

باشد، ضمن شرکت در واکنشهای شیمیایی تمایل بیشتری برای تبدیل شدن به آنیون و تشکیل ترکیبات

یونی پایداری را دارد.

بر همین اساس است که ترکیبات یونی، عمدتاً ضمن واکنش هالوژنها، اکسیژن و گوگرد (که الکترونخواهی نسبتاً زیادتری نسبت به غیرفلزات دیگر دارند) با فلزات فعال، به ویژه فلزات قلیایی و قلیایی خاکی (غیر از برلییم) که تمایل زیادی به تشکیل کاتیونهای پایدار دارند، بوجود می‌آید.

اصولاً، وقتی دو اتم یکسان، از طریق تشکیل پیوند کوالانسی، با یکدیگر ترکیب می‌شوند، یکی از عوامل تعیین کننده قدرت پیوند بین آنها، توانایی هر یک از آن دو اتم در قبول الکترون از اتم دیگر است. چنین توانایی و تمایلی در اتم برای قبول بار منفی و افزایش دانسیته این بار، براساس الکترونخواهی اتم معین می‌شود. از این رو، الکترونخواهی اتم (X) ملاک قدرت پیوند آن در مولکول دو اتمی (X_2) است. بر همین اساس است که می‌توان ضعیف‌تر بودن پیوند $F-F$ (با انرژی پیوندی 37 کیلوکالری بر مول) را نسبت به پیوند $Cl-Cl$ (با انرژی پیوندی 58 کیلوکالری بر مول) کاملاً توجیه کرد. زیرا، مطابق داده‌های جدول الکترونخواهی فلوئور از کلر کمتر است.

