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:

$$X(g)+e^{-} \rightarrow X^{-}(g)$$

بدیهی است که این نیم واکنش به اولین الکترونخواهی اتم مربوط است. می‌دانیم که اتمها، غالباً در لایه ظرفیت خود اوربیتال خالی و یا نیمه‌پر 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 امکان‌پذیر 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

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir

شود. ولی نیم واکنش مربوط به دومین و یا سومین الکترونخواهی اتمها (حتی اتمهایی کـه نـیم واکـنش 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 پایـه بـه یـون منفی گازی در همان حالت، بر اثر جذب الکترون، تبادل می‌شود. بـه بیـانی دیگـر، از لحـاظ قـدرمطلق برابر DH نیم واکنش کاهش اتم گازی و تبدیل آن به یون منفـی گـازی در حالـت پایـه اسـت. انـرژی الکترونخواهی برحسب واحد الکترون ولت، کیلوژول بر مول و یا کیلوکالری بر مول بیان مـی‌شـود (هـر الکترون ولت معادل $1/6021\times10^{-12}$ 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، بایـد توجه داشت که معمولاً آن را از نظر قدرمطلق برابر DH نیم واکنش کاهش اتمها بر طبق معادله قبـل در نظر می‌گیرند. یعنی در مورد عناصری که نیم واکنش کاهش آنهـا گرمـازا اسـت ($DH_{EA} < 0$ اسـت)، 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 گـازی و تبدیل شدن به یون منفی را دارد. بدیهی است که در بحثهـای کمـی ترمودینـامیکی، بـه جـای انـرژی الکترونخواهی باید DH الکترونخواهی DH_{EA} را بکار برد.

اندازه‌گیری DH الکترونخواهی عناصر بطور مستقیم جز در موارد نادر، غیرعملی اسـت. از ایـن رو، باید آن را در یک روش ترمودینامیکی، بطور غیر مستقیم بدست آورد. در این روش، از چرخه بورن-هابر که بر «قانون هس» مبتنی است، استفاده می‌شود. در جدول زیـر، آنتـالپی الکترونخـواهی عناصـر گردآوری شده است.

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sr	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

الکترونخواهی عناصر $\left(kJmol^{-1}\right)$

الکترونخواهی 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 الکترونخواهی مولکولها و رادیکالها، عموماً با نیم واکنشی گرمازا $(DH_{EA} < 0)$ همراه است. دلیل را می‌توان بزرگتر بودن حجم این مولکولها و یونها نسبت به اتمها و وجود هسته‌های 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 نیمه‌پری 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 الکترونخواهی چند مولکول و رادیکال، به عنوان نمونه، گردآوری شده است:

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir

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

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

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 فلوئور به ترتیب: $N < O < F$ افزایش می‌یابد. یعنی مطابق آنچه که گفته شد، تمایل اتم فلوئور به تشکیل آنیون، از اکسیژن و نیتروژن بیشتر و تمایل اتم اکسیژن به تشکیل آنیون از فلوئور 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 بوجود 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.

Olympiad.roshd.ir
شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران

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 بریلیم) 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 $F\text{-}F$ (با انرژی پیوندی 37 کیلوکالری بر مول) را نسبت به پیوند $Cl\text{-}Cl$ (با انرژی پیوندی 58 کیلوکالری بر مول) کاملاً توجیه کرد. زیرا، مطابق داده‌های جدول الکترونخواهی فلوئور از کلر کمتر است.

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir