

الکترون‌گاتیوی عناصر

اولین بار پائولینگ در سال 1932 مفهوم الکترون‌گاتیوی عناصر را در شیمی وارد و آن را چنین توصیف کرد: الکترون‌گاتیوی هر عنصر عبارت از میزان تمایل اتم به جذب الکترون های پیوندی به سمت خود، در یک مولکول است. الکترون‌گاتیوی را معمولا با علامت χ نشان می دهند.

محاسبه الکترون‌گاتیوی عناصر به روش پائولینگ:

با اندازه گیری انرژی پیوند کووالانسی بین اتم ها، به روش ترمودینامیکی و بررسی نتایج تجربی حاصل، معلوم شده بود که مقدار تجربی انرژی پیوند کووالانسی بین دو اتم A و B همواره از مقدار میانگین (حسابی یا هندسی) انرژی های پیوند بین دو اتم A و دو اتم B بیش تر است. یعنی می توان نوشت:

$$E_{A-B} > [E_{A-A} \cdot E_{B-B}]^{1/2} \quad \text{و یا} \quad E_{A-B} > 1/2 [E_{A-A} + E_{B-B}]$$

پائولینگ این تفاوت انرژی یعنی ΔE_{A-B} را به تفاوت بین الکترون‌گاتیوی دو اتم A و B یعنی $\Delta \chi_{AB}$ نسبت داده بود. زیرا وی دریافته بود که هر چه تفاوت بین الکترون‌گاتیوی دو عنصر بیش تر باشد، میزان جابجایی الکترون های پیوندی به سمت اتم الکترون‌گاتیوتر بیش تر بوده، مقدار بارهای الکتریکی جزیی که بر روی دو اتم ظاهر می شود، در نتیجه بین دو اتم علاوه بر پیوند کووالانسی نیروی جاذبه الکتروستاتیکی نیز بوجود می آید که موجب محکم تر شدن پیوند دو اتم و زیاد شدن انرژی پیوند بین آنها خواهد شد.

وی با بررسی های دقیقی که انجام داد معلوم داشت که :

$$\Delta \chi_{AB} = K \cdot \Delta E_{A-B}^{1/2} \quad \text{و یا} \quad \Delta \chi_{AB} \propto \Delta E_{A-B}^{1/2}$$

چنانچه مقادیر انرژی های پیوندی برحسب کیلوکالری بر مول بیان شده و ΔE_{A-B} میانگین حسابی انرژی پیوندهای A-A و B-B باشد، مقدار ثابت K برابر 0/208 و اگر ΔE_{A-B} میانگین هندسی این انرژی ها باشد، مقدار ثابت K برابر 0/182 است. هرگاه مقادیر انرژی های پیوندی برحسب الکترون ولت بیان شود (هر الکترون ولت برابر 23/06 کیلو کالری بر مول است) مقدار ثابت K برابر واحد است.

در این روش می توان تفاوت بین الکترون‌گاتیوی دو اتم را حساب کرد و محاسبه الکترون‌گاتیوی هیچ یک از دو اتم امکان پذیر نیست. از این رو پائولینگ هیدروژن را به عنوان مبنا و الکترون‌گاتیوی آن را به طور دلخواه برابر 2/2 در نظر گرفت و مقدار الکترون‌گاتیوی اتم هایی را که با هیدروژن پیوند کووالانسی تشکیل می دهند حساب کرده و با استفاده از مقادیر بدست آمده توانست الکترون‌گاتیوی بسیاری از اتم های دیگر را نیز بدست آورد.

برای آشنایی با روش پائولینگ به بررسی تمرین زیر می پردازیم:

مثال: اگر انرژی پیوندهای H-I ، H-H و H-I به ترتیب برابر 36 ، 104 و 72 کیلو کالری بر مول در نظر گرفته شود، الکترونگاتیوی د را به روش پائولینگ حساب کنید.

$$\Delta E_{HI} = E_{H-I} - \frac{E_{H-H} + E_{I-I}}{2} = 72 - \frac{104 + 36}{2} = 72 - 70 = 2 \frac{kcal}{mol}$$

$$\Delta \chi_{HI} = 0/208 \sqrt{\Delta E_{H-I}} = 0/208 \sqrt{2} = 0/294$$

$$\Delta \chi_{HI} = \chi_I - \chi_H$$

$$0/3 = \chi_I - 2/2 \quad \chi_I = 2/5$$

روش های دیگر محاسبه الکترونگاتیوی:

روش مولیکن:

بر اساس نظر مولیکن، الکترونگاتیوی هر عنصر، برابر میانگین حسابی انرژی نخستین یونش و انرژی اولین الکترونخواهی آن بر حسب الکترون ولت است. یعنی داریم:

$$\chi_M = \frac{1}{2} (E_{EA} + IE_1) \quad \chi_P = 0/34 \chi_M - 0/20$$

روش آلرد- روکو

آلرد و روکو در سال 1958 بر اساس بررسی های تجربی، الکترونگاتیوی را خاصیتی در ارتباط با نیروی جاذبه هسته اتم بر الکترون های لایه ظرفیت آن توصیف کرده و رابطه زیر را برای محاسبه الکترونگاتیوی پیشنهاد کردند:

$$\chi_{A.R} = \frac{Z^* e^2}{r^2}$$

که Z^* بار موثر هسته و e برابر $4/8 \times 10^{-10}$ واحد الکتروستاتیکی و r شعاع کووالانسی اتم بر حسب سانتیمتر است. قابل توجه است که مقادیر الکترونگاتیوی بدست آمده با این روش، دقیق تر از روش های پیشین بوده و با خواص دیگر اتم سازگاری بیش تری دارد.