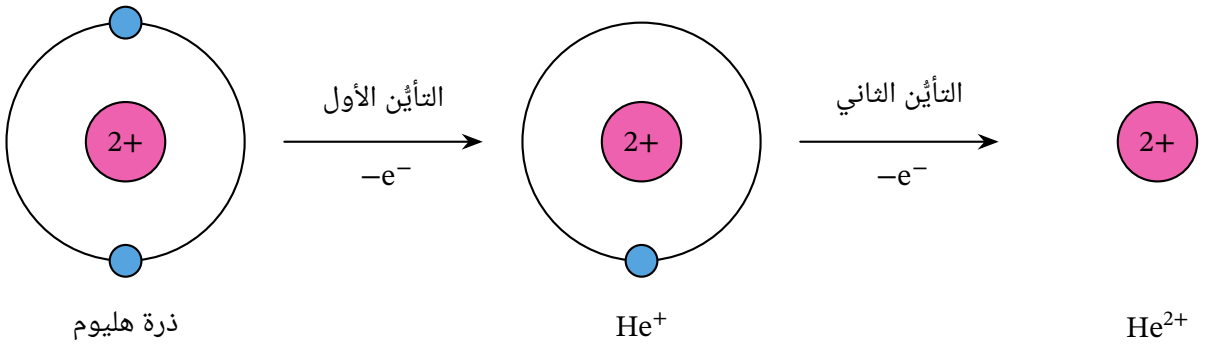
شارح: الميل الإلكتروني

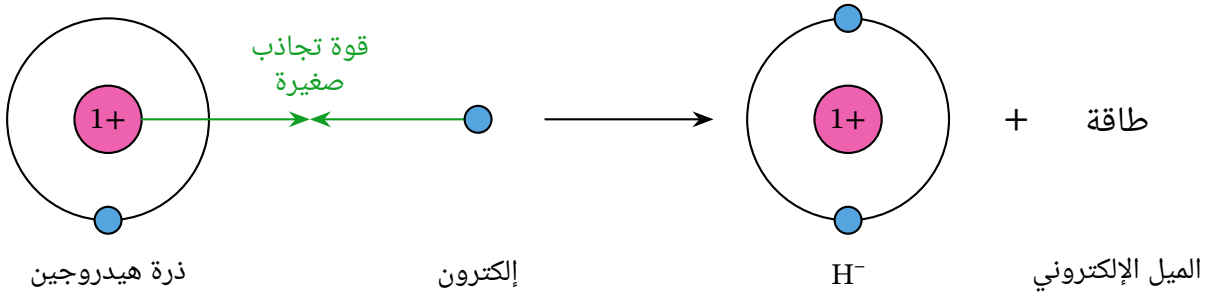
في هذا الشارح، سوف نتعلَّم كيف نُعرِّف الميل الإلكتروني، ونَصِف ونشرح التدرُّج عبر الجدول الدوري.

إذا كانت لدينا ذرة، يمكننا قياس الطاقة اللازمة لإزالة الإلكترونات منها الواحد تلو الآخر حتى تتبقَّى لنا نواة الذرة فقط. ونُطلِق على عملية إزالة الإلكترونات هذه، التأيُّن. ويوضِّح الشكل الآتي التأيُّن الأول والثاني لذرة هليوم.



يتعلَّق الميل الإلكتروني بالعملية العكسية للعملية السابقة: إضافة إلكترونات الواحد تلو الآخر إلى ذرة ما وكاتيوناتها. وعادةً ما ترتبط ذرات العناصر المختلفة بعضها ببعض بطرق مختلفة؛ ومن ثَمَّ، فإننا نتعامل مع الميل الإلكتروني دائمًا بالنسبة إلى الذرات المنفصلة (في الحالة الغازية). وبناءً على ذلك، فإننا لا نقارن بين ذرات الهيدروجين في جزيئات H_2 وذرات الليثيوم في الليثيوم الصلب، وهو ما يسمح لنا بإجراء مقارنات أكثر فائدةً.

عندما تكون ذرة الهيدروجين قريبة بما يكفي من أحد الإلكترونات، ينجذب كلٌّ منهما إلى الآخر قليلًا، وقد يجتمعان معًا. وتُعرَف الطاقة المنطلقة في هذه العملية باسم الميل الإلكتروني للهيدروجين:



تعريف: الميل الإلكتروني لذرة

الميل الإلكتروني لذرة هو الطاقة المنطلقة عند إضافة إلكترون إلى ذرة متعادلة الشحنة في الحالة الغازية لتكوين أيون سالب، لكل مول من الذرات.

عادةً ما نعبّر عن الميل الإلكتروني بوحدة الكيلو جول لكل مول (kJ/mol). ونستخدم مصطلح الميل الإلكتروني للتعبير عن عملية إضافة الإلكترونات بشكلٍ عام إلى الذرات أو الأيونات.

مثال ١: تحديد المعادلة التي توضِّح الميل الإلكتروني الأول لذرة

أيُّ المعادلات الآتية توضِّح الميل الإلكتروني الأول لذرة توضيحًا صحيحًا؟

أ. $X^-(g) \longrightarrow X(g) + e^-$

ب. $X^-(g) + e^- \longrightarrow X(g)$

جـ. $X(g) + X(g) \longrightarrow X^+(g) + X^-(g)$

د. $X(g) \longrightarrow X^+(g) + e^-$

هـ. $X(g) + e^- \longrightarrow X^-(g)$

الحل

عمليًا، الميل الإلكتروني الأول لأي ذرة هو الطاقة المنبعثة عندما تستقبل الذرة إلكترونًا (لكل مول من الذرات). ولكننا عادةً ما ننظر إلى العملية بشكلٍ عام باعتبارها «الميل الإلكتروني».

ويُعرَّف الميل الإلكتروني للذرة عندما تكون الذرة في الحالة الغازية؛ بما أن العناصر لها خواص ترابط مختلفة تمامًا، إذن يكون من السهل المقارنة بينها بهذه الطريقة. ومن ثَمَّ، يُضاف الإلكترون، وينتج أيون غازي شحنته −1. وستكون الطاقة المنبعثة هي الميل الإلكتروني للذرة (الذي يمكن أن يأخذ قيمة سالبة أيضًا).

تمثِّل المعادلة الآتية العملية التي وصفناها للتو:

$$X(g) + e^- \longrightarrow X^-(g)$$

وهي تناظر الخيار هـ.

ونظرًا لطريقة تعريف الميل الإلكتروني، علينا أن ننتبه حتى لا نخلط بين الميل الإلكتروني وتغيُّر الإنثالبي. الميل الإلكتروني للهيدروجين يختلف عن تغيُّر الإنثالبي عندما نضيف إلكترونًا إلى ذرة هيدروجين. الميل الإلكتروني هو انطلاق الطاقة؛ أي كمية الطاقة المنطلقة، أما تغيُّر الإنثالبي فهو التغيُّر في طاقة النظام.

إذا كان الميل الإلكتروني، E_{ea}، موجبًا، يكون تغيُّر الإنثالبي لنفس العملية سالبًا، وهو ما يناظر عملية طاردة للحرارة.

أما الميل الإلكتروني السالب فيُشير إلى أن تغيُّر الإنثالبي للعملية موجب. وهذا يناظر عملية ماصة للحرارة.

إذا كان الميل الإلكتروني لعنصر موجبًا، يكون أيون العنصر الذي شحنته -1 أكثر استقرارًا من ذرة العنصر وإلكترون منفصل.

وإذا كان الميل الإلكتروني لعنصر سالبًا، يكون أيون العنصر الذي شحنته -1 أقل استقرارًا من ذرة العنصر وإلكترون منفصل:

إذا كان E_{ea} لعنصر ...،	الطاقة ...،	...ويكون تغيُّر الإنثالبي ...،	...وتكون العملية
موجبًا	تنطلق	سالبًا	طاردة للحرارة
سالبًا	تُمتَص	موجبًا	ماصة للحرارة

الميل الإلكتروني للهيدروجين يساوي 73 كيلو جول لكل مول تقريبًا:

$$\mathrm{H}(g) + \mathrm{e}^- \longrightarrow \mathrm{H}^-(g) + \text{طاقة}$$

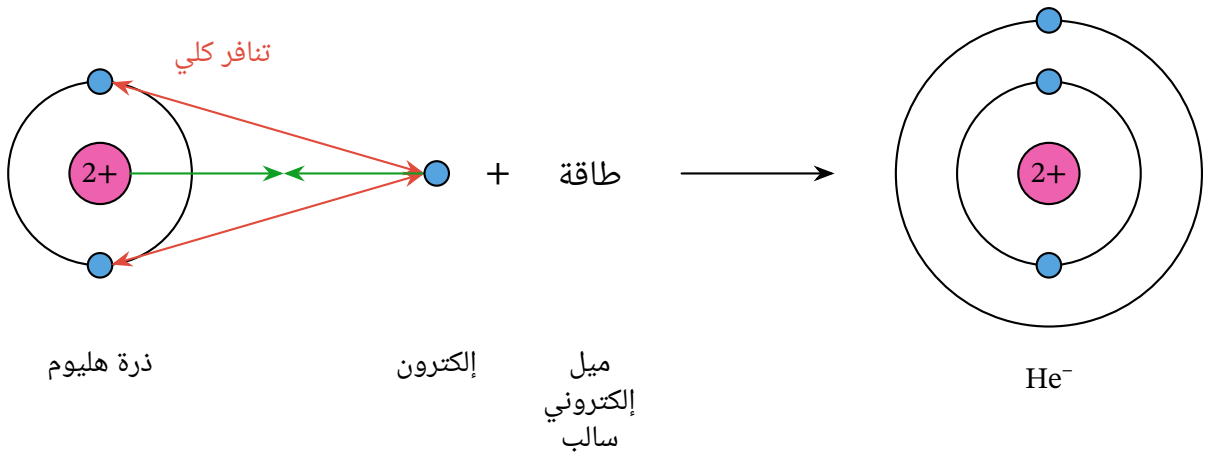
$$E_{\mathrm{ea}}(\mathrm{H}) = 73\ \mathrm{kJ/mol}.$$

وهذا يعني أنه إذا كان لدينا مول من ذرات الهيدروجين في الحالة الغازية، وأضفنا إلكترونًا إلى كلٍّ منها، فسنحول 73 كيلو جول من الطاقة الكيميائية الكامنة إلى أشكال أخرى من الطاقة، مثل الحرارة. إذن لكل مول من ذرات الهيدروجين نحوِّله إلى أيونات H^-، نحصل على 73 كيلو جول من الطاقة التي تنطلق إلى البيئة المحيطة:

$$\text{مول واحد}\ \ \mathrm{H}(g) + \text{مول واحد}\ \ \mathrm{e}^- \longrightarrow \text{مول واحد}\ \ \mathrm{H}^-(g) + 73\ \mathrm{kJ}$$

وهذا يعني أن أيون H^- أكثر استقرارًا من ذرة الهيدروجين والإلكترون الحر المنفصلين تمامًا أحدهما عن الآخر.

ولكن لا ينطبق هذا على ذرات جميع العناصر. عندما نحاول إضافة إلكترون إلى ذرة هليوم، يكون التنافر بين الإلكترونات أقوى من قوة جذب النواة:



هذا يعني أن عملية إضافة إلكترون إلى ذرة الهليوم تتطلَّب إضافة طاقة. ومن المستحيل تقريبًا قياس هذا مباشرةً؛ لأن أيون He^- ليس مستقرًّا، ولكن يظل بإمكاننا إجراء بعض الحسابات.

إذا استطعنا إضافة إلكترون إلى ذرة هليوم، فإن هذا سيتطلَّب 48 كيلو جول لكل مول تقريبًا من ذرات الهليوم. هذا يعني أن الميل الإلكتروني للهليوم يساوي $-48\ \mathrm{kJ/mol}$ تقريبًا.

يبدو، حتى الآن، أن بعض العناصر ميلها الإلكتروني الأول موجب، وبعض العناصر ميلها الإلكتروني الأول سالب. بالنسبة إلى بعض العناصر، تكون إضافة إلكترون إلى ذراتها في الحالة الغازية عملية طاردة للحرارة، وبالنسبة إلى البعض الآخر، تكون عملية ماصة للحرارة.

إذا نظرنا إلى الميل الإلكتروني الأول لجميع العناصر الواردة في الجدول الدوري الآتي، فسنلاحظ بعض التدرُّجات المثيرة للاهتمام.

73																	−48
60	−48											27	122	−7	141	328	−116
53	−40											42	134	72	200	349	−96
48	2	18	7	51	65	−50	15	64	112	119	−58	41	119	78	195	325	−96
47	5	30	42	89	72	53	101	110	54	126	−68	37	107	101	190	295	−77
46	14	53	17	31	79	6	104	151	205	223	−48	36	34	91	136	233	−68
47	10	34								151		67		35	75	166	5

55	93	185	12	16	11	13	112	34	33	30	99	−2	23
113	53	51	46	−48	10	27	−165	−97	−29	34	94	−223	−30

المربعات البيضاء الفارغة تناظِر العناصر التي لم يُحدَّد أو يُقدَّر ميلها الإلكتروني الأول بعدُ.

لا يُوجَد تدرُّج عام ثابت، ولكننا نلاحظ وجود بعض الأنماط في أماكن مختلفة:

- جميع الغازات النبيلة ميلها الإلكتروني الأول سالب.
- بشكلٍ عام، يصبح الميل الإلكتروني أكثر إيجابيةً بالتحرُّك من اليسار إلى اليمين، ومن الأسفل إلى الأعلى.
- بشكلٍ عام، تتزايد قيمة الميل الإلكتروني الأول عبر دورة واحدة، بالتحرُّك من اليسار إلى اليمين.
- في بعض المجموعات، يمكننا ملاحظة زيادة في الميل الإلكتروني الأول عند التحرُّك من الأسفل إلى الأعلى، ربما باستثناء عنصر واحد لكل مجموعة؛ وهذا ينطبق على المجموعات 1 و14 و16 و17.

- لذرات النيتروجين مستوًى فرعي 2p نصف ممتلئ يحتوي على ثلاثة إلكترونات. وتمنح المدارات نصف الممتلئة الذرة مزيدًا من الاستقرار، وينتج عنها قيمة ميل إلكتروني صغيرة تقترب من الصفر:

$$ {}_{7}\mathrm{N}:\ 1s^2 2s^2 2p^3 $$

- عندما يُجبَر إلكترون على شغل غلاف جديد وفقًا لمبدأ باولي، مثلما يحدث مع ذرات الغازات النبيلة، يكون الميل الإلكتروني صغيرًا عادةً، وقد تصبح قيمته سالبة مع فقدان الاستقرار. وهذا يفسِّر القيمة السالبة للغازات النبيلة، مثل غاز النيون الذي يحتوي على الغلاف الفرعي 2p ممتلئًا، وفلز المجموعة الثانية، البريليوم، الذي يحتوي على الغلاف الفرعي 2s ممتلئًا:

$$ {}_{10}\mathrm{Ne}:\ 1s^2 2s^2 2p^6 $$

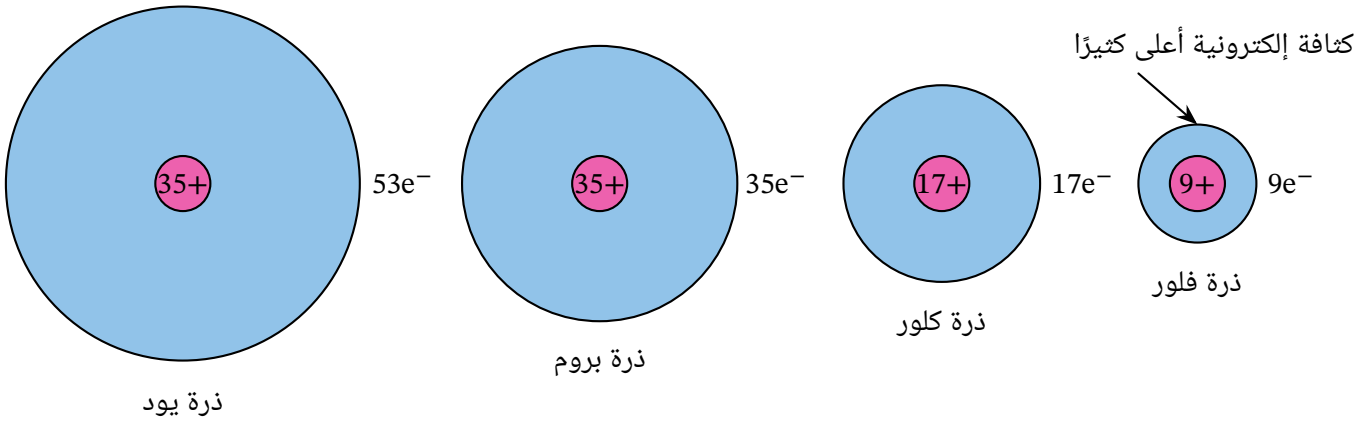
$$ {}_{4}\mathrm{Be}:\ 1s^2 2s^2 $$

وكلما اتجهنا لأسفل في أي مجموعة في الجدول الدوري، زاد حجم ذرات العناصر؛ نظرًا لزيادة عدد أغلفتها الإلكترونية المشغولة. وكلما زاد حجم الذرات، قلَّت قدرتها على جذب إلكترون إضافي. إذا حاولنا إضافة إلكترون إلى ذرة صغيرة، فسيتمكَّن من الاقتراب من النواة، أما بالنسبة إلى الذرات التي تحمل إلكترونات أكثر، فلن يتمكَّن الإلكترون من الاقتراب بنفس الدرجة.

للفلور ميل إلكتروني عالٍ بصورة مفرطة؛ إذ يبلغ 328 kJ/mol، ولكنه يكون أعلى في حالة الكلور، ويبلغ 349 kJ/mol. وبما أن ذرة الفلور أصغر من حيث الحجم، فلا بد أن يكون لها ميل إلكتروني أعلى من الكلور. ولكن ترجع القيمة الصغرى لذرة الفلور إلى صغر حجم الذرة؛ حيث ستواجه أيُّ إلكترونات تقترب منها قوةَ تنافرٍ كبيرة بسبب الكثافة الإلكترونية العالية حول النواة. وتستمر قيم الميل الإلكتروني للبروم واليود وبقية عناصر المجموعة 17 كما هو متوقَّع، متَّبِعة التدرُّج لأسفل. وفي حين أنه من الصعب معرفة سبب حدوث ذلك تحديدًا، يمكننا استنتاج نظرية معقولة.

نصف قطر ذرة الفلور صغير جدًّا؛ إذ يبلغ 42 pm فقط $(1\ \mathrm{pm} = 10^{-12}\ \mathrm{m})$؛ والكلور ضعفه تقريبًا؛ إذ يبلغ نصف قطره الذري 79 pm، في حين يزداد نصف القطر الذري للبروم واليود بالتدريج.

ذرة الفلور أصغر من ذرة الهيدروجين التي يبلغ نصف قطرها الذري 53 pm. ولنا أن نتخيَّل أن الشحنة السالبة لـ 9 إلكترونات في ذرة الفلور ستكون شديدة الكثافة. الأمر الذي سيقلِّل من قيمة الميل الإلكتروني للفلور مقارنةً بالكلور؛ لأن الإلكترون القادم سيواجه تنافرًا أشد.



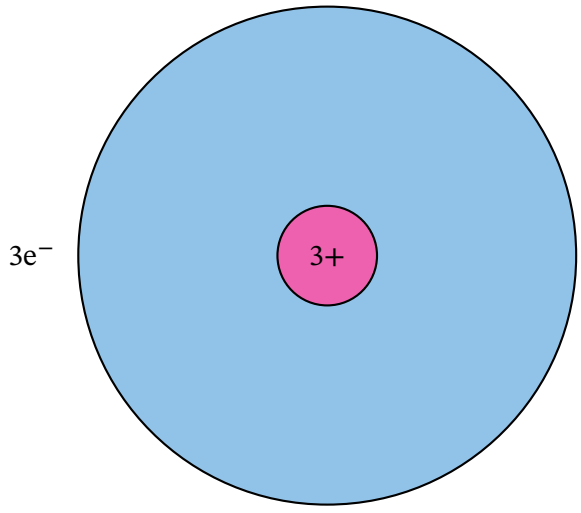
والآن، نتناول التدرُّج من اليسار إلى اليمين عبر دورة. هيا نُلقِ نظرة على الدورة الثانية.

كلما انتقلنا من اليسار إلى اليمين، ازداد العدد الذري. وبما أن عدد الأغلفة الإلكترونية في ذرات هذه العناصر لا يزداد، في حين تزداد الشحنة النووية، فإن نصف القطر الذري يقل.

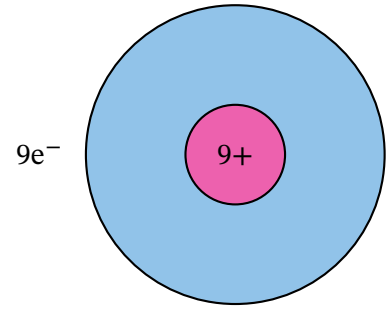
العنصر	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
العدد الذري	3	4	5	6	7	8	9	10
نصف القطر الذري	يقل ←							
الميل الإلكتروني الأول (kJ/mol)	59.6	−48	27.0	121.8	−6.8	141.0	328.2	−116

في ذرة الليثيوم، شحنة النواة +3؛ أي إن لدينا ثلاثة إلكترونات في السحابة الإلكترونية. ومن ثَمَّ، الشحنة الإجمالية لهذه الإلكترونات −3. في الوقت نفسه، تحتوي ذرة الفلور على نواة شحنتها +9 وتسعة إلكترونات.

إذا تخيَّلنا أننا وضعنا هذا الإلكترون الإضافي بجوار ذرة ليثيوم أو ذرة فلور، فإن الإلكترون الذي يقترب من ذرة الفلور يمكنه الاقتراب أكثر من النواة قبل أن يتنافر مع الإلكترونات.



ذرة ليثيوم



ذرة فلور

هذا شرح بسيط يفسِّر سبب ملاحظتنا، بشكلٍ عام، زيادة في الميل الإلكتروني من اليسار إلى اليمين عبر أي دورة من دورات الجدول الدوري.

ثمة ما يُسمَّى بالميل الإلكتروني الثاني، وهو إضافة الإلكترون إلى أيون شحنته واحد سالب بدلًا من ذرة متعادلة الشحنة. ويرتبط الميل الإلكتروني الثاني بالعملية الآتية:

$$X^{-}(g) + e^{-} \longrightarrow X^{2-}(g)$$

في هذه العملية، نُضيف إلكترونًا (سالب الشحنة) إلى أيون سالب. ومن ثَمَّ، يتنافر الأيونُ السالبُ مع الإلكترون، وهذا يزيد من الطاقة المطلوبة لإضافتهما معًا. وبسبب هذا التنافر الإضافي مقارنةً بعملية الميل الإلكتروني الأول، يكون الميل الإلكتروني الثاني سالبًا دائمًا (أي ماصًّا للحرارة).

مثال ٢: تحديد إشارة تغيُّر الطاقة للميل الإلكتروني الثاني

توضِّح المعادلة:

$$X^{-}(g) + e^{-} \longrightarrow X^{2-}(g)$$

الميل الإلكتروني الثاني لأحد العناصر.

هل تؤدِّي هذه العملية إلى تغيُّر في الطاقة موجب أم سالب؟

أ. موجب

ب. سالب

الحل

الميل الإلكتروني الثاني لعنصر هو الطاقة المنطلقة عندما يكتسب أيون شحنته −1 لهذا العنصر إلكترونًا آخر.

وتوضِّح المعادلة الواردة في السؤال العملية المتضمَّنة بشكلٍ عام.

في العديد من العناصر، تؤدي العملية المكافئة، التي تتضمَّن ذرة متعادلة، إلى إطلاق طاقة. ويكون الميل الإلكتروني الأول موجبًا. ولكنه في بعض العناصر يكون سالبًا.

تبدأ عملية الميل الإلكتروني الثاني بأيون سالب، X^{-}. يكون التنافر بين ذرة وإلكترون أقل دائمًا من التنافر بين أيون سالب وإلكترون. وهذا يرجِّح كفة أن جميع الميول الإلكترونية الثانية تأخذ قيمًا سالبة (يلزم طاقة لإضافة إلكترون إلى أيون شحنته −1).

ولكن السؤال لا يَسأل عن الطاقة المنطلقة (التي ستأخذ قيمة سالبة)، بل عن التغيُّر في الطاقة.

في حالات كهذه، مصطلح «التغيُّر في الطاقة» يعني «تغيُّرًا في طاقة النظام». وبما أنه تلزم طاقة لإضافة الإلكترون إلى أيون شحنته X^{-}، إذن لا بد من إضافة طاقة إلى النظام. وهذه عملية ماصة للحرارة؛ أي تتضمَّن تغيُّرًا موجبًا في طاقة النظام.

إذن الإجابة هي «موجب».

ويمكننا أن نلاحظ ذلك في عنصر الأكسجين. الميل الإلكتروني الأول للأكسجين هو 141 kJ/mol. وتغيُّر الإنثالبي لهذه العملية سالب (أي إننا نتعامل مع عملية طاردة للحرارة)، إلا أن الميل الإلكتروني الثاني المتوقَّع للأكسجين هو −744 kJ/mol تقريبًا. ومن ثَمَّ، فإن تغيُّر الإنثالبي لهذه العملية موجب (أي إننا نتعامل مع عملية ماصة للحرارة بشدة).

ولكن تتكوَّن أيونات O^{2-} بشكلٍ معتاد، مثلما يحدث عندما تتفاعل الفلزات مع الأكسجين. وسيتم التعويض عن تكلفة الطاقة هذه حين تتقارب الأيونات المتضادة الشحنة. وتكون طاقة التفاعلات في كثير من الأحيان معقَّدة، ويشكِّل الميل الإلكتروني جزءًا صغيرًا من العملية الكلية.

مثال ٣: حساب التغيُّر في الطاقة عند إضافة 3 إلكترونات إلى ذرة الفوسفور

يوضِّح الآتي الميل الإلكتروني لإضافات متتالية من الإلكترونات في ذرة فوسفور:

$$\mathrm{P} + \mathrm{e}^- \longrightarrow \mathrm{P}^- \quad E_{\mathrm{ea}} = +72\ \mathrm{kJ/mol}$$
$$\mathrm{P}^- + \mathrm{e}^- \longrightarrow \mathrm{P}^{2-} \quad E_{\mathrm{ea}} = -468\ \mathrm{kJ/mol}$$
$$\mathrm{P}^{2-} + \mathrm{e}^- \longrightarrow \mathrm{P}^{3-} \quad E_{\mathrm{ea}} = -886\ \mathrm{kJ/mol}$$

باستخدام التفاعل:

$$\mathrm{P} + 3\,\mathrm{e}^- \longrightarrow \mathrm{P}^{3-}$$

ما التغيُّر الكلي في الطاقة اللازم لتكوين أيون P^{3-}؟

الحل

ثمة طرقٌ عدة لحل هذا السؤال. النقطة الأساسية هي أن السؤال يطلب منا إيجاد «التغيُّر الكلي في الطاقة»: وهو التغيُّر في طاقة النظام عند إضافة 3 إلكترونات إلى ذرة فوسفور لتكوين P^{3-}. وسيكون تغيُّر الطاقة خاصًّا بالنظام الذي نَصِفه، وليس بالبيئة المحيطة. إذا أُضيفت طاقة (عملية ماصة للحرارة)، تزيد طاقة النظام (ΔE موجبة)، ولكن إذا انطلقت طاقة (عملية طاردة للحرارة)، تقل طاقة النظام (ΔE سالبة).

لدينا الميل الإلكتروني الأول والثاني والثالث للفوسفور؛ ويُرمَز إلى الميل الإلكتروني بالرمز E_{ea}.

الميل الإلكتروني هو الطاقة المنطلقة عند إضافة إلكترونات إلى ذرة أو أيون؛ ومن ثَمَّ، فإنه يأخذ إشارة مُعاكِسة لتغيُّر الطاقة. بعبارةٍ أخرى، أيُّ ميل إلكتروني موجب يعني انطلاق طاقة؛ أي عملية طاردة للحرارة، وهو ما يعني أن ΔE سالبة.

باستخدام ذلك، يمكننا تحويل كل E_{ea} إلى ΔE ثم نجمع ΔEs لكل إضافة إلكترون. أو يمكننا جمع الميول الإلكترونية، ثم تحويل الناتج إلى ΔE. وأي طريقة منهما صحيحة.

للإجابة عن هذا السؤال، سنستخدم الطريقة الثانية.

الطاقة المنطلقة عند إضافة ثلاثة إلكترونات إلى ذرة فوسفور تساوي مجموع الطاقات المنطلقة عندما تُضاف هذه الإلكترونات الثلاثة بالتوالي ($P \longrightarrow P^- \longrightarrow P^{2-} \longrightarrow P^{3-}$):

$$\text{الطاقة الكلية المنطلقة} = 72\ \text{kJ/mol} + (-468\ \text{kJ/mol}) + (-886\ \text{kJ/mol})$$
$$= -1\,282\ \text{kJ/mol}.$$

وهذا يعني أن إضافة ثلاثة إلكترونات إلى ذرة فوسفور عملية ماصة للحرارة بشكلٍ عام (أي تتطلَّب طاقة؛ لأن الطاقة المنطلقة سالبة).

والتغيُّر الكلي في الطاقة هو ببساطة عكس الطاقة المنطلقة:

$$\text{التغيُّر الكلي في الطاقة} = -(-1\,282\ \text{kJ/mol})$$
$$= +1\,282\ \text{kJ/mol}.$$

النقاط الرئيسية

- الميل الإلكتروني لأي عنصر هو الطاقة المنطلقة عند إضافة إلكترون إلى ذرة متعادلة لهذا العنصر في الحالة الغازية، لتكوين أيون سالب بشكلٍ منفرد (ويُسمَّى أيضًا الميل الإلكتروني الأول).
- يُشير الميل الإلكتروني الموجب إلى أن العملية تُطلِق طاقة (أي إنها طاردة للحرارة)؛ ما يقلِّل من طاقة النظام.
- يُشير الميل الإلكتروني السالب إلى أن العملية تمتص طاقة (أي إنها ماصة للحرارة)؛ ما يزيد من طاقة النظام.
- عادةً ما يعبَّر عن الميل الإلكتروني بوحدة kJ/mol.
- عادةً ما يُستخدَم مصطلح «الميل الإلكتروني» للإشارة إلى العملية نفسها (أي إضافة إلكترون إلى ذرة غازية):

$$X(g) + e^- \longrightarrow X^-(g)$$

- الميل الإلكتروني الثاني هو الطاقة المنطلقة من العملية الآتية:

$$X^-(g) + e^- \longrightarrow X^{2-}(g)$$

- في الجدول الدوري، نلاحظ، بوجهٍ عام، حدوث زيادة في الميل الإلكتروني الأول للعناصر:
  - عند التحرُّك من اليسار إلى اليمين ومن أسفل إلى أعلى،
  - داخل المجموعة، بالتحرُّك من الأسفل إلى الأعلى،
  - عبر الدورة، بالتحرُّك من اليسار إلى اليمين.