

האלקטרושליליות - המימד השלישי של הטבלה המחזורית?

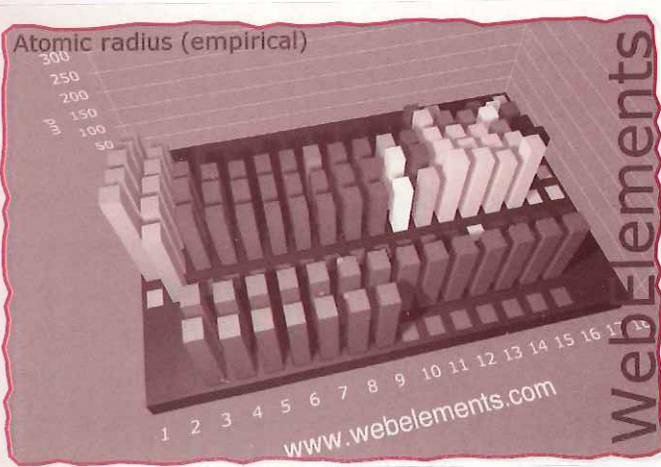
דני מנדלר, המחלקה לכימיה אי-אורגנית ואנליטית, האוניברסיטה העברית ירושלים

לטבלה המחזורית, כפי שאנו מכירים אותה כיום, שני מימדים. המימד האחד הן השורות שבהן נכללים יסודות בעלי מספר קוואנטום ראשי זהה (או במילים אחרות, הנכללים באותה רמת אנרגיה ראשית). המימד השני הם הטורים, הכוללים את אותם היסודות, שלהם היערכות אלקטרונית זהה של אלקטרוני הערכיות ולכן התנהגותם הכימית דומה (המשפחות הכימיות). עם זאת, מזה שנים, מתלבטים חוקרים רבים בשאלה האם יש לטבלה המחזורית ממד שלישי ואם כן, מהו? מציאת גודל אופייני לכל יסוד ויסוד, שיהווה את הממד השלישי, תסייע בהבנת המחזוריות של הטבלה המחזורית, כמו כן היא תסייע בהסבר של תופעות, ששני הממדים האחרים אינם מספקים באופן מלא. אין הכוונה למספר האטומי או המסה האטומית (למרות שיש חריגים בסיודור הטבלה המחזורית על-פי המסות האטומיות), שמהווים כעין מספר רץ, אלא לגודל מחזורי, כדוגמת רדיוס אטומי, נקודת היתוך, צפיפות וכיו"ב. דוגמה לשימוש ברדיוס האטומי לתיאור תלת-ממדי של הטבלה המחזורית,

מוצגת בציור 1. על אף שמידה מסוימת של חוקיות ומחזוריות מתגלה לעין, היא אינה רבה.

אולי יראה הדבר מוזר אבל כיום נראה, שהגורם המבטא בצורה הטובה ביותר את הממד השלישי של הטבלה המחזורית, הוא האלקטרושליליות. מדוע מוזר? כיוון שהוא אינו פרמטר מדיד בדומה לרדיוס אטומי או נקודת היתוך. מוזר, כיוון שנקבעו יותר משלוש הגדרות שונות לאלקטרושליליות שיצרו ממדים שונים לגודל, שבדרך-כלל נהוג להגדיר כ"מדד למשיכת האלקטרונים על-ידי האטום".

לראשונה, נטבע מושג האלקטרושליליות על-ידי Linus Pauling בשנת 1932. מושג זה נקלט והשתרש בחוזקה רבה כל כך (בבתי-הספר



ציור 1: תיאור תלת-ממדי של הטבלה המחזורית כאשר המימד השלישי הוא הרדיוס האטומי

ובאוניברסיטאות) עד שלעיתים קרובות ההוכחה להתנהגות כזו או אחרת של יסוד או תרכובת מתבססת על האלקטרושליליות. לדוגמה, לא פעם התשובה לשאלה "מדוע המים יוצרים קשרי מימן בעוד שמימן גופרי (H_2S) אינו יוצר קשרי מימן?" תהיה: "כיוון שהאלקטרושליליות של חמצן גדולה מזו של הגופרית". מאחר שהאלקטרושליליות הפכה להיות "מטבע עובר לתלמיד ולמורה כאחד", דהיינו, בבסיסן של טענות ותשובות רבות, מן הראוי שמורים ותלמידים יכירו מושג זה טוב יותר, יידעו את מקורו, את הגדרותיו השונות, את יתרונותיו ואת חסרונותיו של מדד זה ואת הממדים השונים שהוצעו לאלקטרושליליות.



כאמור, היה זה Pauling, שהגדיר לראשונה את האלקטרושליליות. כפי שנראה, הגדרתו אינה נטולת בעיות. האלקטרושליליות על פי Pauling נקבעה על-פי משוואה 1.

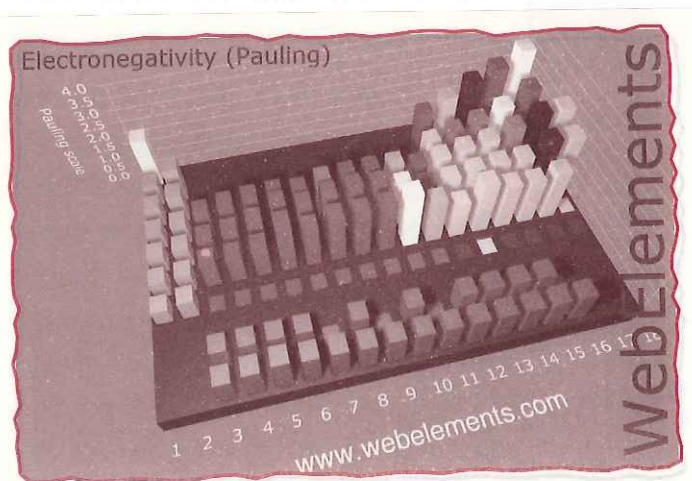
$$\chi_A - \chi_B = 0.102\Delta^{1/2} \quad (\text{משוואה 1})$$

במשוואה זו $\chi_A - \chi_B$ הוא ההפרש באלקטרושליליות בין יסוד A ליסוד B כאשר Δ נתון במשוואה 2.

$$\Delta = E_{AB} - \sqrt{E_{AA}E_{BB}} \quad (\text{משוואה 2})$$

הגודל Δ תלוי בהפרש שבין אנרגיית הקשר A-B לממוצע ההנדסי של אנרגיות הקשר של A-A ו-B-B. במילים, ניתן להגדיר אותה כך: ההפרש באלקטרושליליות בין יסוד A ל-B ילך ויגדל ככל שההפרש בין אנרגיית הקשר הניסויי של A-B גדול מממוצע אנרגיות הקשר של A-A ושל B-B. יש בהגדרה זו בעייתיות לא קטנה. בעיה אחת נובעת מהעובדה הפשוטה שבהגדרה זו לא ניתן לקבוע את האלקטרושליליות של יסוד באופן מוחלט, כלומר תמיד האלקטרושליליות על-פי Pauling תהיה תלויה בהפרש או ביחס בין יסוד אחד ליסוד אחר. מכאן, שיש לקבוע יסוד שישמש כנקודת ייחוס, בדומה לקביעת גובה פני הים כגובה אפס ומדידת גובהם של הרים ביחס לפני הים. בעיה שנייה נובעת מהעובדה, שקביעת ערכה של האלקטרושליליות תלויה ביכולתנו למדוד אנרגיית קשר שבין שני יסודות. לכאורה, נראה שאין זו בעיה, אולם כיצד על-פי Pauling נקבעת האלקטרושליליות של גזים אצילים? באופן לא מפתיע לגזים האצילים אין אלקטרושליליות בסקלה של Pauling!

בעיה נוספת, שיוצרת קושי אצל תלמידים, נובעת מעצם ההגדרה. Pauling טוען שככל שאנרגיית הקשר של A-B תהיה גדולה יותר מממוצע אנרגיות הקשר של A-A ו-B-B, ההפרש באלקטרושליליות בין A ל-B יגדל. יוצא מכך, שככל שההפרש באלקטרושליליות בין A ל-B גדול יותר, הקשר חזק יותר! דהיינו, ככל שהקשר יותר מקוטב ובעל אופי יוני יותר ופחות קוולנטי-הוא חזק יותר. זה נראה לכאורה קצת בעייתי. מדוע, אם כן, NaCl מתפרק ליונים במים בעוד ששבירת קשר פחמן-פחמן אינה מתרחשת בדרך כלל בטמפרטורת החדר? התשובה לכך פשוטה: אנרגיית הקשר על-פי הגדרתו של Pauling היא האנרגיה הדרושה לשבירה של מול קשרים (בפאזה גזית) באופן הומולטי, כלומר כך, שאלקטרוני הקשר יתחלקו במידה שווה בין שני היסודות המרכיבים את הקשר. במילים אחרות, אנרגיית הקשר של NaCl על-פי Pauling היא האנרגיה הדרושה לשבירת NaCl לקבלת Na ו-Cl.



ציור 2: תיאור תלת-ממדי של הטבלה המחזורית כאשר המימד השלישי היא האלקטרושליליות על פי Pauling

על-פי הגדרתו, קבע Pauling את האלקטרושליליות ביחס לפלואור, שלו נתן את הערך 3.98. הערכים בעבור 20 היסודות הראשונים של הטבלה המחזורית נתונים בטבלה 1, והם מוכרים למורים ולתלמידים. תיאור תלת-ממדי של הטבלה המחזורית מראה היטב את המחזוריות של ערכי האלקטרושליליות (ציור 2).

טבלה 1: נתוני האלקטרושליליות על פי Pauling, Allred-Rochow and Mulliken עבור 20 היסודות הראשונים בטבלה המחזורית

Element	Pauling	Allred-Rochow	Orbital	Mulliken-Jaffé
H	2.20	2.20	s	2.25
He		5.50	s	3.49
Li	0.98	0.97	s	0.97
Be	1.57	1.47	sp	1.54
B	2.04	2.01	sp ²	2.04
			sp ³	1.90
C	2.55	2.50	sp	2.99
			sp ²	2.66
			sp ³	2.68
N	3.04	3.07	sp	3.68
			sp ²	3.26
			sp ³	3.04
			p	2.28
O	3.44	3.50	sp ²	3.94
			sp ³	3.68
			P	2.82
F	3.98	4.10	sp ³	4.30
			p	3.35
Ne		4.84	p	3.41
Na	0.93	1.01	s	0.91
Mg	1.31	1.23	sp	1.37
Al	1.61	1.47	sp ²	1.83
Si	1.90	1.74	sp ³	2.28
P	2.19	2.06	sp ³	2.41
			p	1.84
S	2.58	2.44	sp ³	2.86
Cl	3.16	2.83	p	2.76
Ar		3.20	p	2.86
K	0.82	0.91	s	0.73
Ca	1.00	1.04	sp	1.08



בנוסף לחסרונות שצוינו לעיל בקביעת האלקטרושליליות על-פי Pauling, כלומר אי היכולת לקבוע ערך של אלקטרושליליות באופן בלתי תלוי ביסוד אחר, וחוסר האפשרות לקבוע ערכי אלקטרושליליות בעבור הגזים האצילים, לסקלה של Pauling חסרונות נוספים, שהבולטים שבהם:

- יכולת לקבוע ערך לאלקטרושליליות רק בעבור יסוד מונואטומי ניטראלי.
- אי היכולת לקבוע אלקטרושליליות של מולקולה או יון, כמו גם חוסר היכולת לתת ערך ליסוד בתוך מולקולה או יון רב-אטומי.

אין זה מפליא שבמרוצת השנים הוצעו דרכים נוספות לקביעת ערכי האלקטרושליליות. נציג כאן שתי דרכים נוספות בלבד, כאשר נדון בעיקר בדרך השנייה ונראה עד כמה סקלה אחרת של אלקטרושליליות יכולה לתת מידע נוסף ורלוונטי לתלמיד ולמורה.

מדד האלקטרושליליות על-פי Allred and Rochow - הבנת האלקטרושליליות (כפי שהיא נגזרת מהקביעה של Pauling) היא למעשה תיאור כמותי של מידת המשיכה של אלקטרון על-ידי היסוד. זו הייתה גם גישתם הפשוטה של Allred and Rochow, שהניחו בשנת 1958 שהגורם העיקרי שיכתיב את מידת המשיכה של האלקטרון על-ידי האטום הוא הכוח החשמלי על פניו (משוואה 3). הכוח החשמלי תלוי כמובן במטען הגרעיני האפקטיבי, Z^* , ובריבוע המרחק ממנו, כלומר בריבוע הרדיוס האטומי, r^2 (הרדיוס ניתן בפיקומטרים $1\text{pm} = 10^{-12}\text{ meter}$). המקדמים המופיעים במשוואה 3 נועדו אך ורק להתאים את ערכי האלקטרושליליות של Allred and Rochow לאלה המתקבלים על-פי הסקלה של Pauling.

$$\chi_A = 3590 \frac{(Z^* - 0.35)}{r^2} + 0.74 \quad (\text{משוואה 3})$$

כעת ניתן גם לקבל לראשונה ערכי אלקטרושליליות בעבור הגזים האצילים, שעל-פי Allred and Rochow מתגלים כבעלי אלקטרושליליות שאינה נופלת מזו של הפלואור ולעיתים עולה עליו, אבל על כך ארחיב בהמשך. ואכן מעיון בטבלה 1 (שבה מוצגים גם הערכים שמתקבלים ממשוואה 3) מוצאים התאמה טובה מאוד לערכי האלקטרושליליות על-פי Pauling. מובן שדרך ההגדרה של ערכי האלקטרושליליות על-פי Allred and Rochow, מאפשרת לקבוע את האלקטרושליליות של כל יסוד באופן בלתי תלוי ביסוד אחר. צריך להדגיש שבמשוואה 3 המטען הגרעיני אינו מספר הפרוטונים אלא מה שקרוי המטען הגרעיני האפקטיבי, ששווה למספר הפרוטונים פחות אפקט המיסוך של האלקטרונים*.

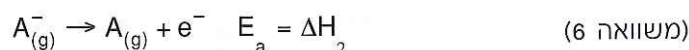
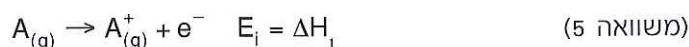
המדד הנוסף לאלקטרושליליות, שיוצג כאן, נקבע על-ידי Mulliken (בשנת 1934) ונתמך בעבודתו של Jaffé. ההגדרה לאלקטרושליליות על-פי Mulliken היא: ממוצע של אנרגיית היינון, E_i , ואנרגיית היינון האניונית, E_a (משוואה 4).

$$\chi = \frac{1}{2}(E_i + E_a) \quad (\text{משוואה 4})$$

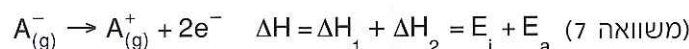
* כאשר המיסוך יהיה מכסימלי כל אלקטרון יבטל את כוח המשיכה של פרוטון אחד בעוד עבור מיסוך מינימלי המטען הגרעיני האפקטיבי יהיה שווה למטען הגרעיני האמיתי, דהיינו, למספר הפרוטונים. בפועל עבור אלקטרוני הערכיות המטען הגרעיני האפקטיבי קרוב יותר לערכו עבור מיסוך מכסימלי.



הגדרה זו דורשת הסבר. אנרגיית היינון מוגדרת כשינוי האנטלפיה בתהליך לקבלת מול של יונים בפאזה גאזית ממול של אטומים בפאזה גאזית (משוואה 5) ואילו אנרגיית היינון האניונית היא הערך השלילי של הזיקה האלקטרונית כפי שמופיעה ברוב ספרי הלימוד (משוואה 6).



ניתן להבין באופן אינטואיטיבי את ההגדרה על-פי Milliken באופן הבא: הסכום של אנרגיית היינון ואנרגיית היינון האניונית ייתן (משוואה 7):



ואם נחלק לשניים, הממוצע יהיה שינוי האנטלפיה של משוואה 7 אבל לאלקטרון אחד. כעת, ככל שהממוצע יהיה גדול יותר, פירושו של דבר ששינוי האנטלפיה של משוואה 7 יהיה יותר גדול, כלומר התהליך, כפי שרשום במשוואה 7 יהיה יותר אנדותרמי, או במילים אחרות, הנטייה שלו לתת תוצרים תהיה קטנה יותר**. אם הנטייה של משוואה 7 לבכר מגיבים, הרי האלקטרושליליות של A גדולה יותר מאחר שנדרשת יותר אנרגיה לקחת ממנו את האלקטרון.

הערכים המתקבלים על-פי ההגדרה של Mulliken לאחר נרמול, על מנת לקבל ערכים על-פי הסקלה של Pauling, מופיעים גם כן בטבלה 1 ונמצאים בהתאמה טובה מאוד עם ערכי האלקטרושליליות של Pauling. שימו לב לערכים הגבוהים שמקבלים הגזים האצילים. כעת, עובדה זו אינה צריכה להפתיע מאחר שהגורם העיקרי המשפיע על האלקטרושליליות על-פי ההגדרה של Milliken הוא אנרגיית היינון, שכן לרוב אנרגיית היינון האניונית (חישובו על הערך השלילי של הזיקה האלקטרונית) של מרבית היסודות קטנה באופן ניכר לעומת אנרגיית היינון. יתרה מזאת, כעת ניתן לחשב את האלקטרושליליות עבור הכלאות שונות של יסודות כמוראה בטבלה 1. אם ניקח לדוגמה את הפחמן ניוכח לראות שהאלקטרושליליות הולכת וגדלה ככל שמרכיב אורביטל s הולך וגדל. ממצא זה עומד בהתאם למצופה שכן מרכיב s הולך וגדל בהכלאה יגרום לזוג אלקטרוני הקשר להיות קרובים יותר לגרעין.

אבל סיפורנו לא מסתיים כאן, נהפוך הוא! Jaffé הראה ששרטוט האנרגיה הכוללת של יון כתלות במטענו, q, ניתן בקירוב טוב לתיאור על-ידי פרבולה (ציור 3, משוואה 8). המקדמים α ו- β הם מקדמי הפרבולה, שמיד יקבלו משמעות פיסיקלית.

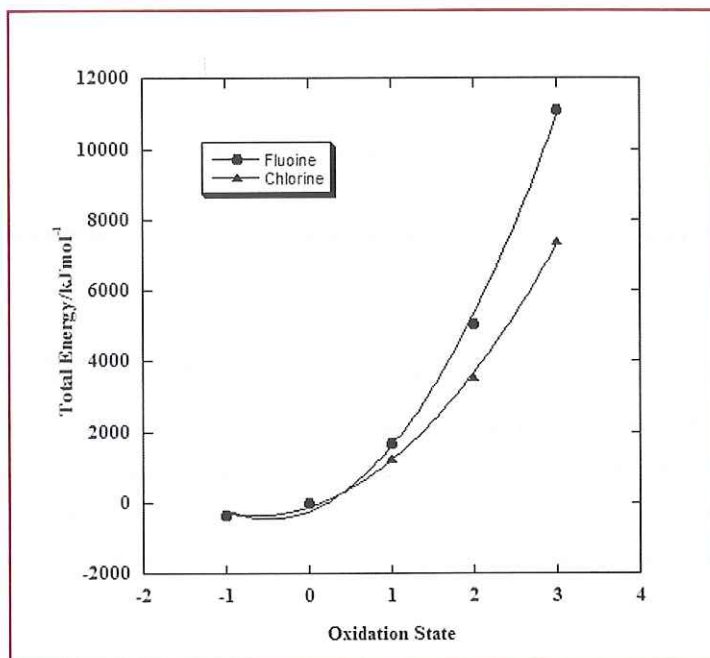
$$E = \alpha q + \beta q^2 \quad (\text{משוואה 8})$$

האנרגיה הכוללת פירושה האנרגיה שאנו נדרשים להשקיע או זו שמתקבלת בקבלת מול של יונים בפאזה גאזית. בראשית הציורים מצוי היסוד הניטרלי שבעבורו מוגדרת האנרגיה באופן שרירותי כ-0. בציור מתוארות העקומות בעבור פלואור וכלור. שימו לב שגם התלמידים יכולים להכין עקומות אלה מתוך ידיעת ערכי אנרגיות

**ההנחה היא שהאנטלפיה היא המרכיב העיקרי בשינוי האנרגיה החופשית - הנחה מוצדקת במרבית המקרים



היינון העוקבות והזיקות האלקטרוניות העוקבות. כך לדוגמה, כדי ליצור את F^+ יש צורך להשקיע את אנרגיית היינון הראשונה של פלואור בעוד שהאנרגיה ליצירת F^{2+} תכלול את סכום שתי אנרגיות היינון הראשונה והשנייה.



ציור 3: תיאור סה"כ האנרגיה עבור צורונים טעונים של כלור ופלואור כתלות במטענם

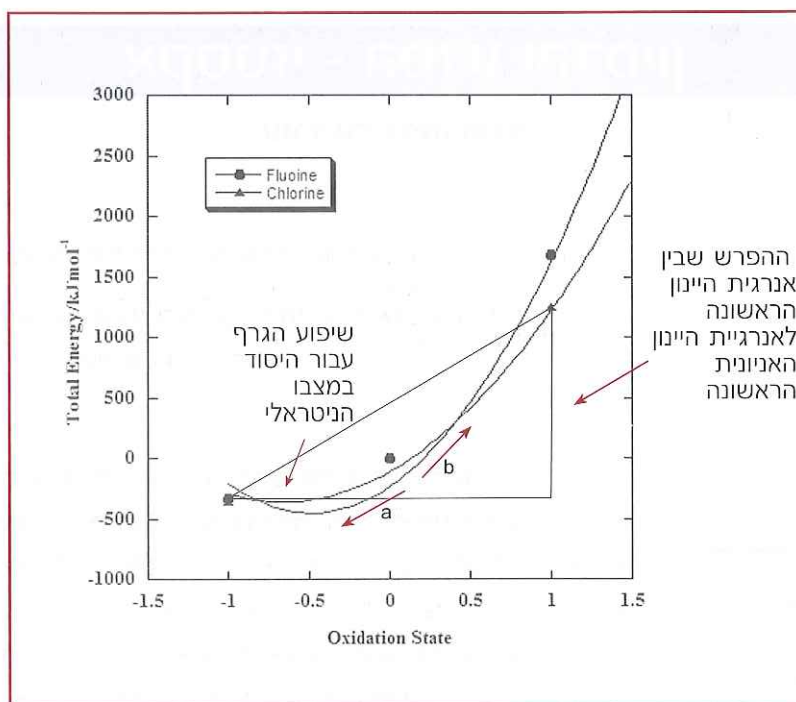
מה ניתן ללמוד מגרפים אלה ומה הקשר בינם לבין האלקטרושליליות? נקדים ונאמר שהאלקטרושליליות על-פי Mulliken הוא השיפוע (הנגזרת) של הגרף, α (משוואה 9).

$$\frac{dE}{dq} = \alpha + 2\beta q \quad (\text{משוואה 9})$$

ההוכחה לכך פשוטה: השיפוע בעבור היסוד במצבו הניטראלי ($q=0$) שווה בקירוב לממוצע אנרגיית היינון ואנרגיית היינון האניונית כמודגם בציור 4. מכאן, אם ידועה לנו משוואת הפרבולה (כלומר המקדמים α ו- β) ניתן לחשב את האלקטרושליליות בעבור יסוד שטעון במטען כלשהו (גם מטען חלקי!). כלומר, לדוגמה, בעבור כלור האלקטרושליליות הולכת וקטנה ככל שהכלור הולך ונטען במטען שלילי, בעוד שהאלקטרושליליות (שיפוע הגרף) הולכת וגדלה ככל שהכלור נטען במטען חיובי. על-פי משוואה 9 מתקבל שהאלקטרושליליות משתנה

באופן ליניארי עם המטען. שרטוט של $\frac{dE}{dq}$ כתלות ב- q נותן קו ישר ששיפועו 2β (הנגזרת השנייה). גודל זה מתאר את מידת השינוי של האלקטרושליליות כתלות במטען והוא נקרא גם הקשיות (hardness) ומתאר את מידת צפיפות המטען ונטיותו של יסוד לקבל עיוותים במטען האלקטרוני שלו.

מצויר 4 ניתן לדוגמה להבין מדוע הזיקה האלקטרונית של פלואור פחות שלילית מזו של כלור. מהסתכלות בשתי העקומות רואים שבעוד מינימום האנרגיה של הכלור נמצא כאשר יש עליו מטען שלילי שלם, הרי שאטום



ציור 4: השוואה של תלות האנרגיה הכללית במטען הצורונים עבור כלור ופלואור

הפלואור בגלל גודלו הקטן מגיע ליציבות המכסימלית כאשר הוא נטען רק ב-0.5 יחידות אלקטרון. העברת מטען שלם של אלקטרון יוצרת עודף מטען על הפלואוריד ומורידה את יציבותו למרות השלמת האוקטט! כל זאת למרות שהאלקטרושליליות (השיפוע בגרף 4) של פלואור (כיסוד ניטרלי!) גדולה מזו של כלור.

דוגמה נוספת ואחרונה לשימוש בעקומות אלה נוגעת להבנה של מולקולה מסוג Cl-F. ברור שהשיקול העיקרי לחלוקת המטען בין שני האטומים הוא שיקול אנרגטי. שימו לב שכאשר הפלואור יקבל מטען הוא ינוע על העקומה שלו כלפי מטה (חץ a בציור 4) בעוד הכלור ינוע על עקומת האנרגיה שלו כלפי מעלה (חץ b בציור 4). העברת המטען תיעצר באותה נקודה שבה תיפלט מכסימום של אנרגיה. ניתן לחשב זאת בקלות (על-ידי גזירה של סה"כ האנרגיה של המערכת והשוואת הנגזרת לאפס). מתקבל שהמטען, שיועבר מהכלור אל הפלואור כך שהמערכת תגיע למצבה היציב ביותר מבחינה אנרגטית הוא 0.2 יחידות של אלקטרון.

לסיכום, נראה שהגדרת האלקטרושליליות של Mulliken-Jaffé מספקת מידע רב ומגוון יותר מאשר הגדרת האלקטרושליליות על-פי Pauling. עצם העובדה שניתן לקבוע את האלקטרושליליות לכל יסוד באופן בלתי תלוי, כמו גם קבלת סקלה רציפה של אלקטרושליליות ליסוד על-פי מטענו נותנים בידינו כלי יוצא דופן להסבר תופעות רבות בטבלה המחזורית. עם זאת, מאחר שערכי האלקטרושליליות שלהם דומים מאוד לאלה של Pauling עדיין נמשך להשתמש בהם גם בעתיד. הבנה טובה יותר של מושג האלקטרושליליות צריכה לתת בידיכם, המורים, יכולת טובה יותר להתמודדות עם הטבלה המחזורית על חוקיה הנראים ועל אלו שאולי עד כה היו נסתרים מכם.

הזכויות על ציורים 1 ו-2 שמורות לאתר: www.webelements.com

