الألفة الالكترونية :-

تعرّف الالفة الالكترونية لأي ذرة على انها ((الطاقة المتحررة عند اتحاد ذرة غازية متعادلة وه في أدنى حالات الطاقة بالكترون معطية الأون السالب الاحادي الغازي في أدنى حالات الطاقة)) ويمكن تمثيلها بالتفاعل التالي:-

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

ولما كانت الالفة الالكترونية تمثل طاقة فيميل البعض الى تسميتها بطاقة الالفة الالكترونية (Affinity energy) ويرمز لها بالرمز (A) وقياساً بجهد التأين فأنه من الممكن أيضاً أن تكون هنالك أكثر من الفة الكترونية واحدة للعنصر أي أن تكون له طاقة ألفة الكترونية أولى (A1) وطاقة الفة الكترونية ثانية (A2) .... وهكذا. وطاقة الالفة الالكترونية الاولى هي غالباً سالبة الاشارة الا ان طاقة الالفة الالكترونية الثانية والثالثة والرابعة هي دائماً تكون موجبة الاشارة من الناحية الثرموديناميكية نظراً للقوى التنافرية بين الالكترون السالب الاشارة والأيون السالب الاشارة.

السالبية الكهربائية :-

إن أول من قام بوضع تعريف للسالبية الكهربائية هو العالم بولنك وذلك في عام 1932 كما انه أول من أقترح طرقاً لتقديرها وقد عرّفها على إنها ((قوة ذرة في جزيئة على جذب الكترونات نحوها)). من هذا التعريف يتضح أن السالبية الكهربائية هي إحدى الخواص التي تتميز بها الذرة عندما تكون متحدة مع غيرها من الذرات وليس في حالتها المنفردة. وقد استخدم بولنك فكرة السالبية الكهربائية لتفسير ظاهرة أن طاقة الآصرة التساهمية بين ذرتين مختلفتين (A–B) والتي يرمز لها بالرمز $D_{(AB)}$ وتكون دائماً أعلى من تلك المحسوبة على أساس المتوسط الحسابي أو المتوسط الهندسي للأواصر (A–A) و (B–B) . فباستخدام المتوسط الحسابي يمكن كتابة معادلة طاقة الآصرة بالصيغة التالية:-

$$D_{(AB)} = \frac{1}{2}\left[D_{(AA)} + D_{(BB)}\right] + \Delta_{(AB)}$$

وقد أطلق بولنك على $\Delta_{(AB)}$ أسم طاقة الرزونانس الأيوني ووجد أن $\Delta_{(AB)}$ تزداد كلما زاد الفرق في السالبية الكهربائية بين الذرتين المشتركتين في تكوين الآصرة وبذلك يزداد الرزونانس بين التراكيب المشاركة في تكوين الجزيئة وبالتالي تزداد طاقة الزونانس التي تساعد على استقرار الجزيئة. والجدول التالي يوضح طاقة الرزونانس الايوني لأواصر مختلفة بطريقتي المتوسط الحسابي والمتوسط الهندسي:-

	المتوسط الحسابي $Kcal/mol$	المتوسط الهندسي $Kcal/mol$
طاقة الآصرة $Cl-Cl$	57.3	57.3
طاقة الآصرة $F-F$	37.0	37.0
طاقة الآصرة $Cl-F$ نظرياً	47.2	46.3
طاقة الآصرة $Cl-F$ عملياً	59.5	59.5
طاقة الرزونانس الايوني	12.3	13.2

وقد حدد بولنك قيمة اختيارية للسالبية الكهربائية للهيدروجين وهي 2.1 ، كما ان باستخدام المعادلات أعلاه تمكن بولنك من ترتيب العناصر فما يسمى بسلم السالبية الكهربائية ووجد أن استخدام المتوسط الهندس يعطي نتائج أكثر تطابقاً من المتوسط الحسابي مع ان جميع قيم السالبية الكهربائية هي قيم نسبية أي انها مقاسة نسبةً الى عنصر آخر.

طريقة موليكن Mulliken لحساب السالبية الكهربائية:-

تعتبر هذه الطريقة من أقدم الطرق النظرية لحساب السالبية الكهربائية للعناصر وتعتمد الفكة على أن السالبية الكهربائة لعنصر هي معدل طاقتين هما طاقة التأين وطاقة الالفة الالكترونية لهذا العنصر وقد اقترح موليكن العلاقة البسيطة التالية لحساب السالبية الكهربائية:-

$$\chi_A = \frac{1}{2}\left(I_V A + A_V A\right)$$

حيث ان $I_V A$ هي طاقة التأين للذرة (A) في حالتها التكافؤية ،

و $A_V A$ هي طاقة الألفة الالكترونية للذرة (A) في حالتها التكافؤية.

وهنالك علاقة بين قيم السالبية الكهربائية للعناصر المقاسة بطريقة بولنك χ_p والسالبية الكهربائية المقاسة بطريقة موليكن χ_M وهي كالتالي:-

$$\chi_p = 0.336(\chi_p - 0.615)$$

العنصر	χ_p	χ_M
الهيدروجين (H)	2.10	7.20
الليثيـــوم (Li)	1.00	3.00
الصوديوم (Na)	0.90	2.90
الفلـــور (F)	4.00	12.4
الـيـــود (I)	2.50	8.10