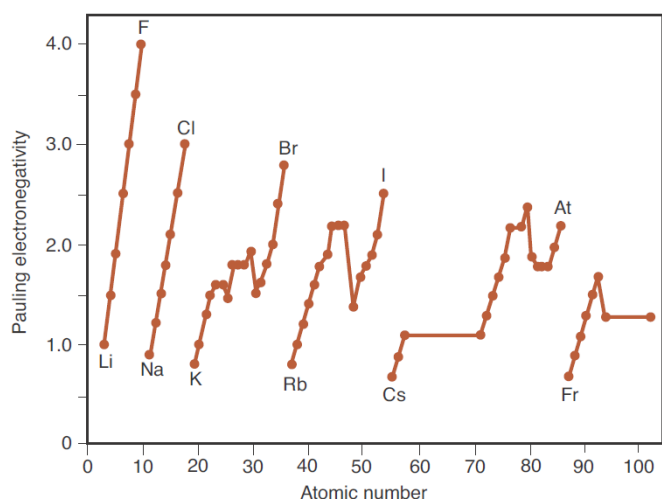


Ηλεκτραρνητικότητα – Πολικότητα Δεσμού – Πολικά Μόρια – Μοριακή Γεωμετρία

11. Ηλεκτραρνητικότητα

- Αν στις προηγούμενες διαλέξεις εξετάσαμε τους ιοντικούς και τους ομοιοπολικούς δεσμούς ως διακριτές περιπτώσεις, οι περισσότεροι χημικοί δεσμοί δεν είναι ούτε καθαρά ιοντικοί ούτε καθαρά ομοιοπολικοί, αλλά βρίσκονται κάπου ενδιάμεσα μεταξύ των δύο.
- Η ηλεκτραρνητικότητα είναι ένα μέτρο της τάσης με την οποία ένα άτομο σε ένα μόριο έλκει τα ηλεκτρόνια στους ομοιοπολικούς δεσμούς του με άλλα άτομα. Όσο μεγαλύτερη είναι η ηλεκτραρνητικότητα ενός ατόμου, τόσο ισχυρότερη είναι η έλξη που ασκεί στα ηλεκτρόνια των ομοιοπολικών του δεσμών.
- Η ηλεκτραρνητικότητα είναι ένα παράγωγο μέγεθος, καθώς δεν μπορεί να μετρηθεί άμεσα. Με τα χρόνια έχουν προταθεί διάφορες κλίμακες ηλεκτραρνητικότητας, όμως αυτή που χρησιμοποιείται σήμερα πιο συχνά προτάθηκε από τον Αμερικανό χημικό Linus Pauling.
- Οι ηλεκτραρνητικότητες Pauling κυμαίνονται από 0 (ελάχιστα ηλεκτραρνητικό) έως 4 (μέγιστα ηλεκτραρνητικό) για καθένα από τα στοιχεία στον περιοδικό πίνακα (δείτε τον Πίνακα στην επόμενη σελίδα). Σημειώστε ότι τα ευγενή αέρια δεν λαμβάνουν τιμή, επειδή συνήθως δεν σχηματίζουν ενώσεις με άλλα στοιχεία.



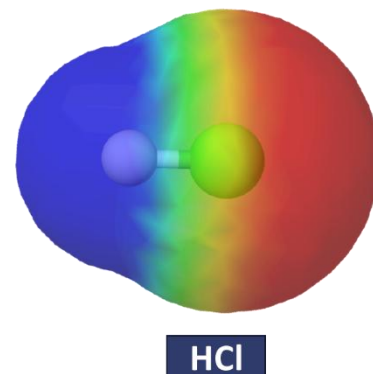
- Στο παραπάνω σχήμα, οι ηλεκτραρνητικότητες Pauling δίνονται σε συνάρτηση με τον ατομικό αριθμό και φαίνεται ότι η ηλεκτραρνητικότητα αποτελεί περιοδική ιδιότητα. Παρατηρούμε ότι οι ηλεκτραρνητικότητες **αυξάνονται** από αριστερά προς τα δεξιά κατά μήκος των πρώτων περιόδων του περιοδικού πίνακα, καθώς τα στοιχεία αποκτούν ολοένα και πιο **μη μεταλλικό** χαρακτήρα. Επιπλέον, οι ηλεκτραρνητικότητες **μειώνονται** κατεβαίνοντας σε μια ομάδα, επειδή η έλξη του πυρήνα στα εξωτερικά ηλεκτρόνια **μειώνεται** όσο αυξάνεται το μέγεθος του ατόμου.

1 H 2.1																	2 He —
3 Li 0.98	4 Be 1.57															9 F 3.98	10 Ne —
11 Na 0.93	12 Mg 1.31															17 Cl 3.16	18 Ar —
19 K 0.82	20 Ca 1.00	21 Sc 1.36	22 Ti 1.54	23 V 1.63	24 Cr 1.66	25 Mn 1.55	26 Fe 1.83	27 Co 1.88	28 Ni 1.91	29 Cu 1.90	30 Zn 1.65	31 Ga 1.81	32 Ge 2.01	33 As 2.18	34 Se 2.55	35 Br 2.96	36 Kr —
37 Rb 0.82	38 Sr 0.95	39 Y 1.22	40 Zr 1.33	41 Nb 1.6	42 Mo 2.16	43 Tc 1.9	44 Ru 2.2	45 Rh 2.28	46 Pd 2.20	47 Ag 1.93	48 Cd 1.69	49 In 1.78	50 Sn 1.96	51 Sb 2.05	52 Te 2.1	53 I 2.66	54 Xe —
55 Cs 0.79	56 Ba 0.89	57–71 1.1–1.2	72 Hf 1.3	73 Ta 1.5	74 W 2.36	75 Re 1.9	76 Os 2.2	77 Ir 2.20	78 Pt 2.28	79 Au 2.54	80 Hg 2.00	81 Tl 2.04	82 Pb 2.33	83 Bi 2.02	84 Po 2.0	85 At 2.2	86 Rn —
87 Fr 0.7	88 Ra 0.9	89+ 1.1–1.3															

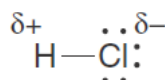
- Επειδή η ηλεκτραρνητικότητα είναι ένα παράγωγο μέγεθος βασισμένο σε μια αυθαίρετη κλίμακα, μόνο οι διαφορές στις ηλεκτραρνητικότητες έχουν ουσιαστικό νόημα.

- Η διαφορά στις ηλεκτραρνητικότητες των δύο ατόμων σε έναν ομοιοπολικό δεσμό είναι αυτή που καθορίζει τον τρόπο με τον οποίο κατανέμονται τα ηλεκτρόνια στον δεσμό.
 - Αν η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας είναι < 0.4 , τότε τα ηλεκτρόνια στον δεσμό μοιράζονται ουσιαστικά εξίσου και ο δεσμός ονομάζεται καθαρά ομοιοπολικός ή μη πολικός δεσμός.
 - Αν η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας είναι ≥ 0.4 , τότε τα ηλεκτρόνια στον δεσμό δεν μοιράζονται εξίσου και ο δεσμός χαρακτηρίζεται ως πολικός ομοιοπολικός δεσμός.
 - Αν η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας είναι > 2.0 , το ζεύγος ηλεκτρονίων βρίσκεται σχεδόν πλήρως προς το πιο ηλεκτραρνητικό άτομο και ο δεσμός είναι καθαρά ιοντικός.

- Με τη βοήθεια του Περιοδικού Πίνακα στην προηγούμενη σελίδα υπολογίστε τη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας στο μόριο του HCl. Είναι ο δεσμός πολικός ή μη πολικός;



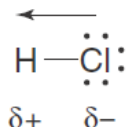
- Επειδή η ηλεκτραρνητικότητα ενός ατόμου Cl είναι **μεγαλύτερη** από εκείνη ενός ατόμου H, το άτομο Cl έλκει το ηλεκτρονιακό ζεύγος ισχυρότερα από το άτομο H. Τα δεσμικά ηλεκτρόνια μετατοπίζονται ελαφρώς προς το άτομο Cl, με αποτέλεσμα το Cl να αποκτά ένα μερικό αρνητικό φορτίο, αφήνοντας το άτομο H με ένα μερικό θετικό φορτίο· δηλαδή, ο δεσμός είναι πολικός.
- Υποδηλώνουμε τα μερικά φορτία με το πεζό ελληνικό γράμμα δέλτα, δ , και γράφουμε:



- Η αριθμητική τιμή του δ δεν έχει σημασία σε αυτό το στάδιο. Υποδηλώνει μόνο ότι το άτομο H φέρει ένα μικρό θετικό φορτίο και ότι το άτομο Cl φέρει ένα μικρό αρνητικό φορτίο. Από κβαντομηχανική άποψη, το δ εκφράζει το γεγονός ότι τα δύο ηλεκτρόνια σε έναν ομοιοπολικό δεσμό είναι πιο πιθανό να βρεθούν κοντά στο άτομο Cl παρά κοντά στο άτομο H. Λέμε ότι ο δεσμός στο μόριο HCl έχει μερικώς ιοντικό χαρακτήρα.
 - Τεστ αξιολόγησης 1:** Χρησιμοποιώντας τις τιμές ηλεκτραρνητικότητας που δίνονται στον πίνακα της προηγούμενης σελίδας, προβλέψτε αν οι δεσμοί στο οξείδιο του ασβεστίου και στο χλωρίδιο του υδραργύρου(II) είναι ομοιοπολικοί, πολικοί ομοιοπολικοί ή ιοντικοί.
 - Τεστ αξιολόγησης 2:** Περιγράψτε την κατανομή φορτίου σε ένα μόριο (α) μονοφθοριούχου χλωρίου, ClF, και (β) νερού, H₂O.

12. Πολυατομικά μόρια με πολικούς δεσμούς μπορεί να είναι πολικά ή μη πολικά.

- Ένα μέτρο της πολικότητας ενός διατομικού μορίου είναι η διπολική ροπή του. Η διπολική ροπή παριστάνεται συνήθως ως ένα βέλος που δείχνει κατά μήκος του δεσμού από το δ^- προς το δ^+ . Για ένα μόριο HCl, για παράδειγμα, γράφουμε:



- Οι διπολικές ροπές μπορούν να μετρηθούν πειραματικά, και οι διπολικές ροπές των υδρογονοαλογόνων δίνονται στον παρακάτω Πίνακα.

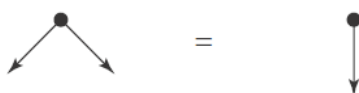
Μόριο	Διαφορά ηλεκτραρνητικότητας	Διπολική ροπή / $10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$
HF	1.9	6.36
HCl	1.1	3.43
HBr	0.9	2.63
HI	0.6	1.27

Παρατηρήστε την εξάρτηση της διπολικής ροπής από τη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας: όσο **μεγαλύτερη** είναι η διαφορά στην ηλεκτραρνητικότητα, τόσο **μεγαλύτερη** είναι η διπολική ροπή.

- Μία ποσότητα που έχει μέτρο και κατεύθυνση ονομάζεται **διάνυσμα**. Οι διπολικές ροπές είναι **διανυσματικά** μεγέθη. Τα **διανύσματα** ακυρώνονται όταν εφαρμόζονται με το ίδιο μέτρο σε ακριβώς αντίθετες κατευθύνσεις. Η ιδέα αυτή μπορεί να απεικονιστεί σχηματικά ως εξής:



Ακόμη κι αν έχουν το ίδιο μέτρο, αν οι δυνάμεις δεν ασκούνται σε αντίθετες κατευθύνσεις, τότε προκύπτει μια συνολική δύναμη:

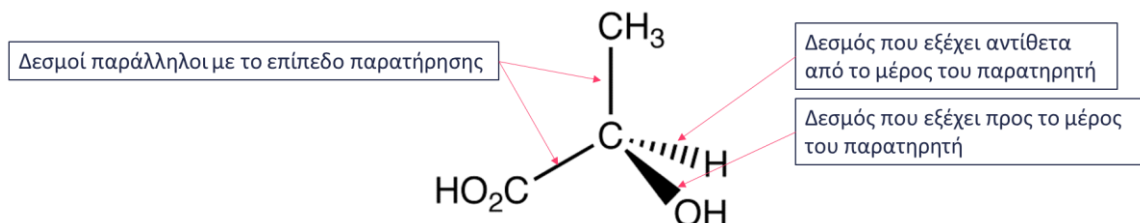


- Σε ένα πολυατομικό μόριο, η πολικότητα κάθε δεσμού μπορεί να παρασταθεί με ένα βέλος και αποτελεί ποσότητα που έχει τόσο μέτρο όσο και κατεύθυνση. Οι πολικότητες των δεσμών, επομένως, πρέπει να έχουν τις ίδιες διανυσματικές ιδιότητες με τις δυνάμεις και να επηρεάζουν τη γεωμετρία των μορίων...

13. Πρόβλεψη μοριακής γεωμετρίας – Μοντέλο VSEPR

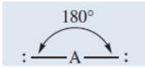
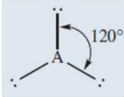
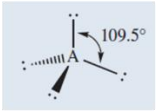
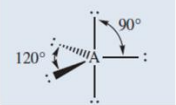
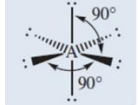
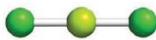
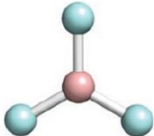
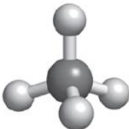
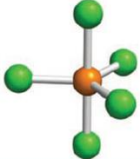
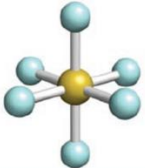
- Οι δομές Lewis για μόρια και πολυατομικά ιόντα είναι χρήσιμες γιατί μας βοηθούν να οργανώσουμε ένα μεγάλο αριθμό χημικών δεδομένων με εύχρηστο και συνοπτικό τρόπο. Όμως έχουν δύο κύριες αδυναμίες:
 - Δε μας βοηθούν να καταλάβουμε πώς μοιάζουν τα μόρια – τι μορφή παίρνουν;
 - Δεν εξηγούν πώς και γιατί τα άτομα μοιράζονται ηλεκτρόνια.
- Τα σχήματα των μορίων δεν είναι επίπεδα όπως οι δομές Lewis, αλλά τρισδιάστατα. Χρησιμοποιούμε στερεοχημικές δομές για να δείξουμε τις θέσεις ζευγών ηλεκτρονίων (δεσμών) σε δύο επίπεδα. Οι κανόνες που χρησιμοποιούνται για το σχεδιασμό των στερεοχημικών δομών είναι:

- **Κοινές ευθείες γραμμές** χρησιμοποιούνται για να δείξουν του δεσμούς που είναι στο ίδιο επίπεδο με το επίπεδο παρατήρησης.
- **Σφηνοειδείς γραμμές (wedges)** χρησιμοποιούνται για να δείξουν τους δεσμούς που εξέρχουν από το επίπεδο παρατήρησης, προς το μέρος του παρατηρητή.
- **Διακεκομμένες γραμμές** για να δείξουν τους δεσμούς που εξέρχουν από το επίπεδο παρατήρησης, προς αντίθετη κατεύθυνση από το μέρος του παρατηρητή.



- Το μοντέλο απόθησης ζευγών ηλεκτρονίων στοιβάδας σθένους (Valence Shell Electron Pair Repulsion Model), είναι ένας απλός τρόπος για να προβλέπουμε ποιοτικά δομές μορίων που έχουν σαν κεντρικό άτομο ένα στοιχείο από τις κύριες ομάδες του περιοδικού πίνακα.
- Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό τα ζεύγη ηλεκτρονίων θα προσπαθούν να είναι όσο το δυνατό πιο μακριά το ένα από το άλλο στον τρισδιάστατο χώρο (θα απωθούνται όσο το δυνατό μακρύτερα μεταξύ τους).
- Θα διακρίνουμε δύο περιπτώσεις:
 - Γεωμετρίες μορίων που τα άτομα της δομής δεν έχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια και χωρίς διαφοροποίηση δεσμών. (Βασικό μοντέλο)
 - Γεωμετρίες μορίων που τα άτομα της δομής έχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια και πολλαπλούς δεσμούς (Πλήρες μοντέλο)
- Κάθε μόριο που η δομή του αποτελείται από ένα κεντρικό άτομο και σχηματίζει δεσμούς με άτομα **υποκατάστατες (ligands)** θα ανταποκρίνεται σε μια από τις γεωμετρίες του Πίνακα 1. **Παρατηρήστε ότι ο αριθμός των ζευγών ηλεκτρονίων στην εξωτερική στοιβάδα του κεντρικού ατόμου καθορίζει το σχήμα ενός μορίου.**

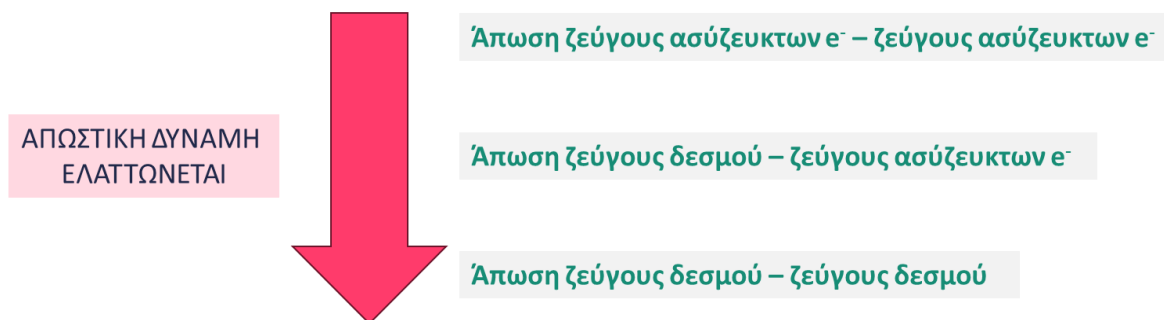
Πίνακας 1. Γεωμετρίες με βάση το βασικό μοντέλο VSEPR

Στερεοχημική Δομή & Γωνίες Δεσμών					
Πλήθος ζευγών e ⁻ γύρω από το κεντρικό άτομο	2	3	4	5	6
Σχήμα	Γραμμικό	Επίπεδο τριγωνικό	Τετραεδρικό	Τριγωνικό διπυραμιδικό	Οκταεδρικό
Παράδειγμα	BeCl ₂	BF ₃	CH ₄	PCl ₅	SF ₆
Μοντέλο					

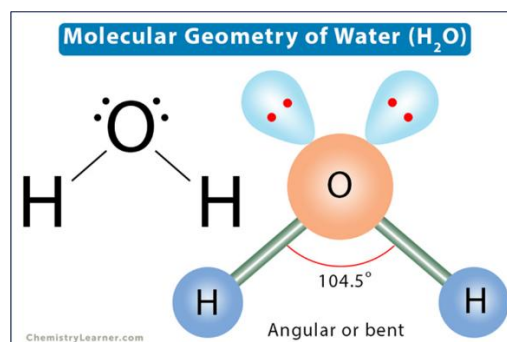
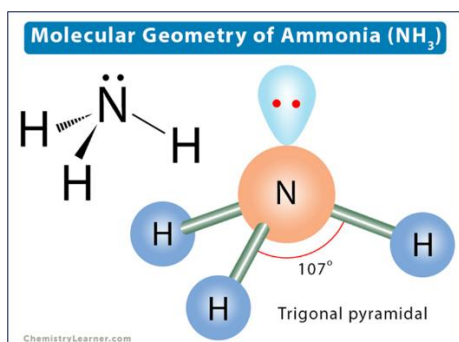
- Όταν συμπεριλαμβάνουμε στο βασικό μοντέλο VSEPR την επίδραση των ζευγών ασύζευκτων ηλεκτρονίων, ο υπολογισμός της γεωμετρίας γίνεται πιο πολύπλοκος. Αυτό συμβαίνει γιατί υπάρχουν 3 διαφορετικά είδη απωστικών αλληλεπιδράσεων:

- Άπωση ζεύγους δεσμού – ζεύγους δεσμού (bonding pair vs bonding pair)
- Άπωση ζεύγους δεσμού – ζεύγους ασύζευκτων e⁻ (bonding pair vs lone pair)
- Άπωση ζεύγους ασύζευκτων e⁻ – ζεύγους ασύζευκτων e⁻ (lone pair vs lone pair)

Σύμφωνα με το πλήρες μοντέλο VSEPR η ένταση των απωστικών δυνάμεων ελαττώνεται ως εξής:



- Η παρουσία των ασύζευκτων ζευγών στο κεντρικό άτομο προκαλεί ελαφρά παραμόρφωση της γεωμετρικής δομής του μορίου (distortion) αλλάζοντας τις γωνίες ανάμεσα στους άξονες των δεσμών σε σχέση με την ιδανική γεωμετρική δομή.
- Αν θεωρούσαμε την επίδραση των ζευγών ασύζευκτων ηλεκτρονίων ίδια με την επίδραση των ζευγών ηλεκτρονίων δεσμού, τότε η NH₃ και το H₂O θα είχαν τετραεδρική δομή και η γωνίες δεσμών θα ήταν 109.5°. Οι πειραματικά προσδιορισμένες τιμές διαφέρουν και αυτό οφείλεται στα ζεύγη ασύζευκτων e⁻.

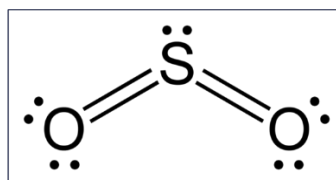
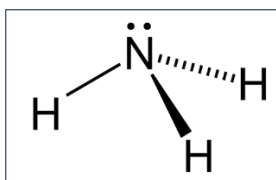


- Για να παρακολουθήσουμε τον συνολικό αριθμό των ζευγών e^- σε δεσμούς και των ασύζευκτων ζευγών e^- , συμβολίζουμε τα μόρια με ασύζευκτα ζεύγη με τη μορφή



όπου το A είναι το κεντρικό άτομο, το B είναι ο υποκαταστάτης και το E είναι ένα ασύζευκτο ζεύγος στο A. Τόσο το x όσο και το y είναι ακέραιοι αριθμοί: $x = 2, 3, \dots$ και $y = 1, 2, \dots$

Βρείτε τον στερεοχημικό συμβολισμό των παρακάτω μορίων:

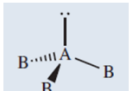
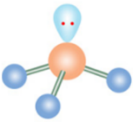
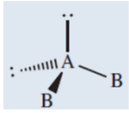
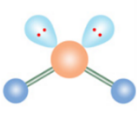
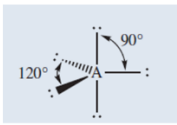
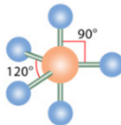
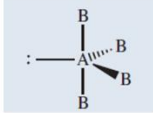
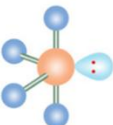
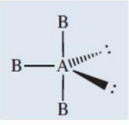
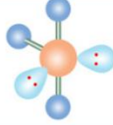
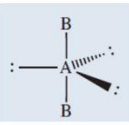
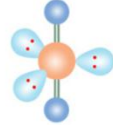
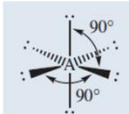
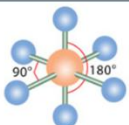
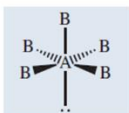
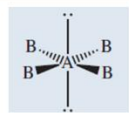
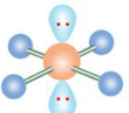


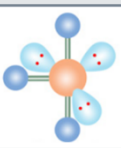
- Ονομάζουμε στερεοχημικό (ή στερικό) αριθμό το άθροισμα των υποκαταστατών και ασύζευκτων ζευγών του κεντρικού ατόμου, δηλαδή:

$$\text{Στερεοχημικός αριθμός} = \text{πλήθος υποκαταστατών} + \text{πλήθος ασύζευκτων ζευγών } e^- = x + y$$

- Με βάση όλα όσα αναφέραμε, οι προβλεπόμενες γεωμετρίες σύμφωνα με το πλήρες μοντέλο VSEPR δίνονται παρακάτω.

Πλήθος ζευγών e^-	Πλήθος ζευγών e^- δεσμών	Πλήθος ασύζευκτων ζευγών e^-	Τάξη Μορίου	Στερεοχημική Δομή & Γωνίες Δεσμών	Σχήμα	Μοντέλο
2	2	0	AB_2		Γραμμικό	
3	3	0	AB_3		Επίπεδο τριγωνικό	
	2	1	AB_2E		Λυγισμένο ή Γωνιώδες	
4	4	0	AB_4		Τετραεδρικό	

Πλήθος ζευγών e^-	Πλήθος ζευγών e^- δεσμών	Πλήθος ασύζευκτων ζευγών e^-	Τάξη Μορίου	Στερεοχημική Δομή & Γωνίες Δεσμών	Σχήμα	Μοντέλο
4	3	1	AB_3E		Τριγωνικό Πυραμιδικό	
	2	2	AB_2E_2		Λυγισμένο ή Γωνιώδες	
5	5	0	AB_5		Τριγωνικό διπυραμιδικό	
Πλήθος ζευγών e^-	Πλήθος ζευγών e^- δεσμών	Πλήθος ασύζευκτων ζευγών e^-	Τάξη Μορίου	Στερεοχημική Δομή & Γωνίες Δεσμών	Σχήμα	Μοντέλο
5	4	1	AB_4E		Τραμπάλας	
	3	2	AB_3E_2		Δομή T	
	2	3	AB_2E_3		Γραμμική	
Πλήθος ζευγών e^-	Πλήθος ζευγών e^- δεσμών	Πλήθος ασύζευκτων ζευγών e^-	Τάξη Μορίου	Στερεοχημική Δομή & Γωνίες Δεσμών	Σχήμα	Μοντέλο
6	6	0	AB_6		Οκταεδρικό	
	5	1	AB_5E		Τετραγωνική Πυραμιδική	
	4	2	AB_4E_2		Επίπεδη Τετραγωνική	

Πλήθος ζευγών e^-	Πλήθος ζευγών e^- δεσμών	Πλήθος ασύζευκτων ζευγών e^-	Τάξη Μορίου	Στερεοχημική Δομή & Γωνίες Δεσμών	Σχήμα	Μοντέλο
6	3	3	AB_3E_3		Δομή T	
	2	4	AB_2E_4		Γραμμική	