

Elektroujemność w konwencji Sandersona

mgr Magdalena Chrzan



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

[k]*
zespół kinetyki
reakcji heterogenicznych

- *Siła atomu w cząsteczce do przyciągania elektronów do siebie.*
Pauling 1932, 1960
- *Zdolność atomu do przyciągania gęstości elektronowej z wiązania kowalencyjnego.*
- *Chemiczna właściwość, która opisuje zdolność atomu (lub raczej grup funkcyjnych) do przyciągania elektronów (lub gęstości elektronowej) do siebie.*

≡ Skale elektroujemności

1. **Skala Paulinga** (1932)- termochemiczna energia dysocjacji wiązania, wyrażona w [eV]:

$$X(A) - x(B) = (eV)^{-1/2}[E_d(AB) - 1/2(E_d(AA) + E_d(BB))]^{1/2}$$

2. **Relacja Mullikena** (1934)- definiuje związek, zależny od orbitalnych właściwości atomu w cząsteczce. Elektroujemność Mulliken'a jest średnią potencjału jonizacji i powinowactwa elektronowego:

$$x_M = (|E_I| + P_E)/2$$

3. **Skala Gordy'ego** (1946)- definiuje elektroujemność w kategoriach efektywnego ładunku jądra i promienia kowalencyjnego:

$$(Z_{eff})e/r$$

4. **Skala Walsh** (1951)- odnosi elektroujemność do stałej siły rozciągania wiązań atomu do atomu wodoru.
5. **Skala Sandersona** (1955)- stosunek średniej gęstości elektronowej atomu do hipotetycznej gęstości elektronowej atomu gazu szlachetnego posiadającego tą samą liczbę elektronów. Stosunek ten ma miar względnego upakowania atomu.
6. **Skala Alfreda-Rochowa** (1958)- definiuje elektroujemność w kategoriach efektywnego ładunku jądra i promienia kowalencyjnego.

$$(Z_{eff})e/r^2$$

Ilościowe określenie zdolności atomu w cząsteczce związku chemicznego do przyciągania do siebie elektronów.

Skali Paulinga- liczby bezwymiarowe, np. 4.0 - 0.7 dla cezu.

- atomy niemetali- duża elektroujemność (np. 4.0 dla F, 2.5 dla C, 2.1 dla H),
- atomy metali grup głównych- niska elektroujemność (np. 0.7 dla Cs, 1 dla Li, ale wyższe dla metali przejściowych, np. 1.9 dla Ag, 2.4 dla Au),
- atomy półmetali - wartości pośrednie (np. 1.8 dla Si i Ge).



- zdolność atomu lub jonu do przyciągania elektronów, zależna od efektywnego ładunku jądrowego odczuwanego przez elektrony walencyjne.
- Wzrost efektywny ładunku jądrowego wraz ze spadkiem rozmiarów atomu → atom bardziej zwarty.
Wniosek Sandersona: elektroujemność S , powinna być proporcjonalna do upakowania atomu:

$$S = D/D_a$$

D - gęstość elektronowa atomu (ich liczba podzielona przez objętość atomu(trzecia potęga promienia kowalencyjnego))

D/D_a - odpowiednia gęstość elektronowa atomu, obliczona z ekstrapolacji pomiędzy gazami szlachetnymi

☰ Zasady elektroujemności

1. Większość właściwości atomów to konsekwencje struktury atomu, wynikającej z natury jego jądra i elektronów.
2. Metoda oparta na względnym upakowaniu chmury elektronowej otaczającej jądro atomowe → ocena elektroujemności.
3. Obecność niewiążących elektronów walencyjnych w atomach grup głównych w związku chemicznym → obniżenie początkowej elektroujemności atomu.
4. Obecność w pierwiastkach przejściowych elektronów orbitali d zasadniczo nie biorących udziału w wiązaniu → obniżenie elektroujemności.
5. Inspiracja konceptu elektroujemności → podejrzenie nierównego podziału elektronów walencyjnych w polarnym wiązaniu kowalencyjnym w związkach chemicznych.
6. **Zasada wyrównania elektroujemności** → co dzieje się kiedy atomy o różnej elektroujemności łączą się w związek chemiczny

Chemicznie połączenie się dwu lub więcej atomów (początkowo różniących się elektroujemnością) → średnia elektroujemność w związku chemicznym.

- średnia geometryczna elektroujemności każdego z atomów tworzących ten związek.

≡ Zasada wyrównania elektroujemności

Średnia geometryczna elektroujemności cząsteczki związku chemicznego lub ciała stałego jest uzyskiwana z ogólnego równania dla związku o stechiometrii $P_p Q_q R_r$:

$$S^m = (S_P^p S_Q^q S_R^r)^{1/(p+q+r)}$$

S_i - indywidualna elektroujemność Sandersona danego pierwiastka w związku.

Cząstkowy ładunek atomu Q w związku chemicznym można obliczyć z równania:

$$C_Q = (S^m - S_Q) / \Delta S = (S^m - S_Q) / (2,08 S_Q)^{1/2}$$

Koncepcja elektroujemności Sandersona pozwala na:

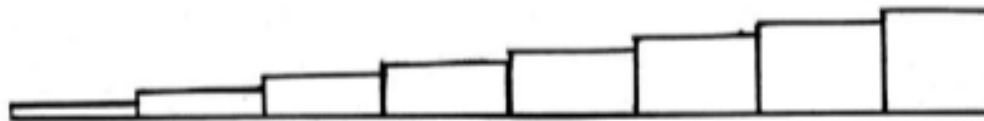
- opis właściwości sieci i cząstkowych ładunków na indywidualnych atomach.
- określenie elektroujemności w zależności od składu związku
- wykonanie obliczeń geometrii cząsteczki, energii elektronów s, stałym spin-spin w NMR i innych parametrów dla związków organicznych.



Zmiana struktury atomu (wzrost liczby elektronów walencyjnych):



powoduje wzrost ułamku całkowitego ładunku jądra (efektywna liczba ładunku) wykrywanego przez zewnętrzne orbitale:

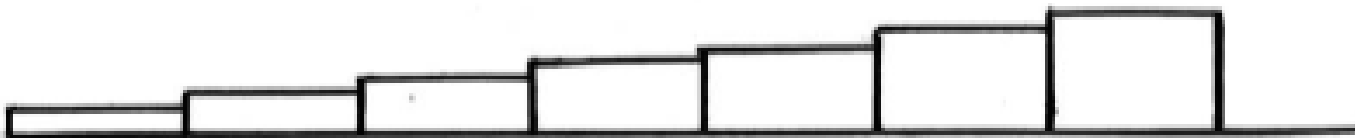


Skutek  zmiany właściwości atomowych:

(1) wzrost ładunku zwiększa kontrakcję elektronów w bardziej zwartą chmurę, zmniejsza promień atomowy:

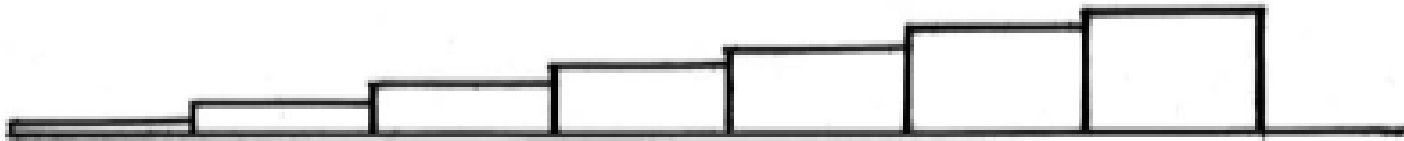


(2) większe oddziaływanie ładunku na krótszym dystansie zwiększa elektroujemności:





(3) wzrost energii wiązania w cząsteczce homojądrowej:



Kowalencja i dostępność zewnętrznych w połowie zajętych orbitali jest uwarunkowana zmianą struktury atomu (zmiana liczby elektronów).

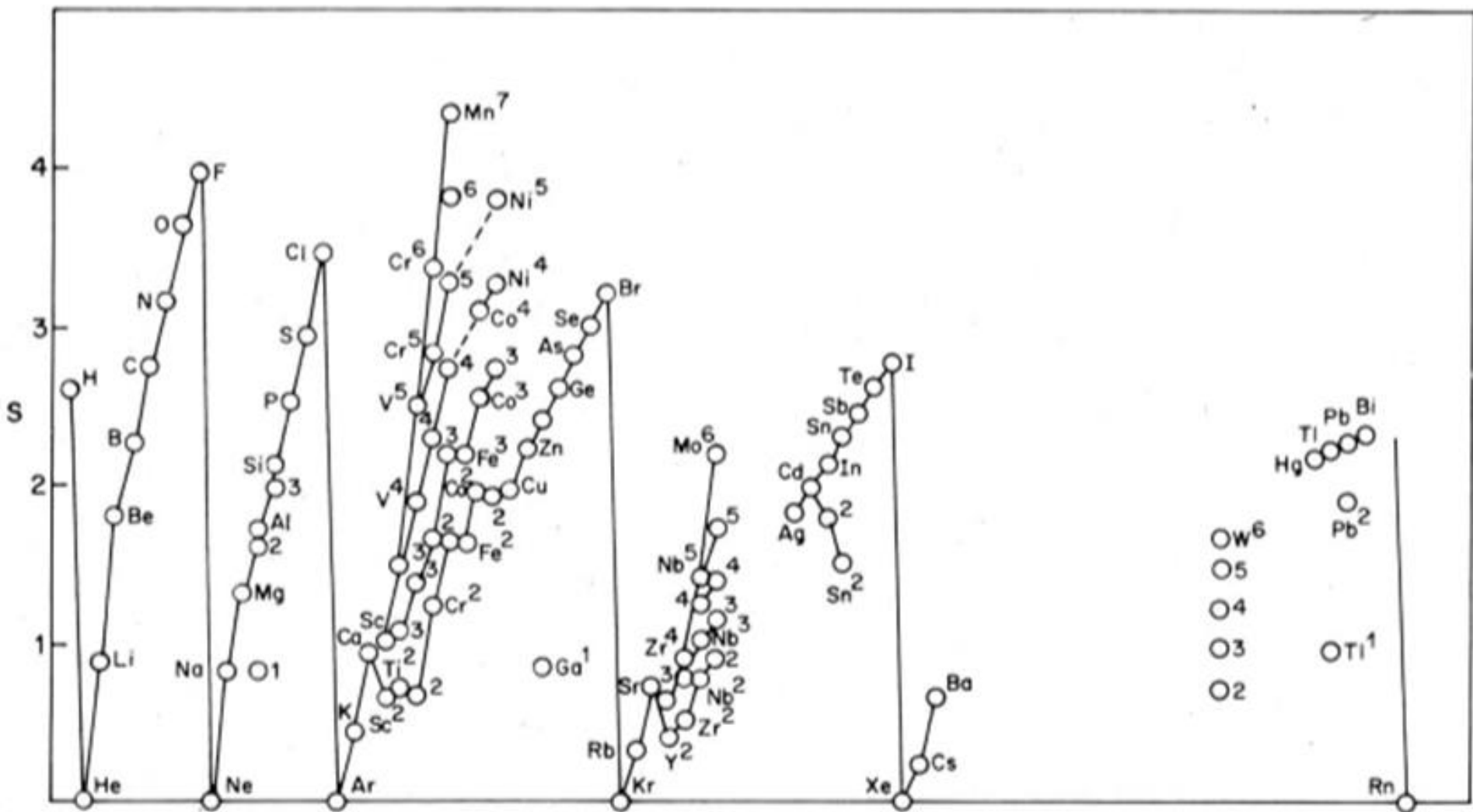
Odpychania między elektronami wiążącymi oraz wolnymi parami elektronowymi w dużym stopniu określają kąty wiązania:



Wartości elektroujemności pierwiastków na różnych stopniach utlenienia

H	2.592	Ti (II)	0.64	Ni (IV)	3.27	Mo (IV)	1.40
Li	0.886	Ti (III)	1.09	Ni (V)	3.81	Mo (V)	1.73
Be (I)	1.56	Ti (IV)	1.50	Cu (II)	1.98	Mo (VI)	2.20
Be (II)	1.810	V (II)	0.69	Zn	2.223	Ag (I)	1.826
B (I)	1.53	V (III)	1.39	Ga (I)	0.86	Cd	1.978
B (II)	2.19	V (IV)	1.89	Ga (III)	2.419	In (I)	0.71
B (III)	2.275	V (V)	2.51	Ge (IV)	2.618	In (III)	2.138
C	2.746	Cr (II)	1.24	As	2.816	Sn (II)	1.49
N	3.194	Cr (III)	1.66	Se	3.014	Sn (IV)	2.298
O	3.654	Cr (IV)	2.29	Br	3.219	Sb	2.458
F	4.000	Cr (V)	2.83	Rb	0.312	Te	2.618
Na	0.835	Cr (VI)	3.37	Sr	0.721	I	2.778
Mg	1.318	Mn (II)	1.66	Y (II)	0.40	Cs	0.220
Al (I)	0.84	Mn (III)	2.20	Y (III)	0.65	Ba	0.683
Al (II)	1.63	Mn (IV)	2.74	Zr (II)	0.52	W (II)	0.73
Al (III)	1.714	Mn (V)	3.28	Zr (III)	0.79	W (III)	0.98
Si (III)	1.99	Mn (VI)	3.82	Zr (IV)	0.90	W (IV)	1.23
Si (IV)	2.138	Mn (VII)	4.36(?)	Nb (II)	0.77	W (V)	1.48
P	2.515	Fe (II)	1.64	Nb (III)	1.02	W (VI)	1.67
S	2.957	Fe (III)	2.20	Nb (IV)	1.25	Hg	2.195
Cl	3.475	Co (II)	1.96	Nb (V)	1.42	Tl (I)	0.99
K	0.445	Co (III)	2.56	Mo (II)	0.90	Tl (III)	2.246
Ca	0.946	Co (IV)	3.10	Mo (III)	1.15	Pb (II)	1.92
Sc (II)	0.64	Ni (II)	1.94			Pb (IV)	2.291
Sc (III)	1.02	Ni (III)	2.73			Bi	2.342

≡ Zmiana elektroujemności



Modyfikacja właściwości aktywnych tlenków w katalizatorach przez nośnikowe tlenki metali.

Rola nośnika:

- rozwinięcie powierzchni
- wzrost liczby centrów aktywnych w warstwie tlenku aktywnego
- kształtowanie struktury => poprawa właściwości strukturalnych i chemicznych warstwy aktywnej.

Nośniki stosowane w katalizie środowiskowej:



Klasyfikacja nośników wg skali elektroujemności Sandersona:





Konsekwencje

- niewysycenie koordynacyjne kationów metali → Pokrycie powierzchni nośnika grupami OH → różna kwasowość Brönsteda zależna od typu metalu i jego pozycji na dwuwymiarowej powierzchni warstwy
- wzrost kwasowości grup OH ze wzrostem elektroujemności tlenku metalu nośnika
- przykład: Al_2O_3
 - izolowane grupy Al-OH → zasadowe
→ wymiana na aniony
 - mostkowe grupy Al-OH-Al → kwasowe
→ wymieniona protonu przez kation metalu w wyniku chemisorpcji z roztworu



Klasyfikacja aktywnych tlenków metali:

- kwasowe: V_2O_5 , CrO_3 , MoO_3 , WO_3
- zasadowe: Fe_2O_3 , CoO , CuO .

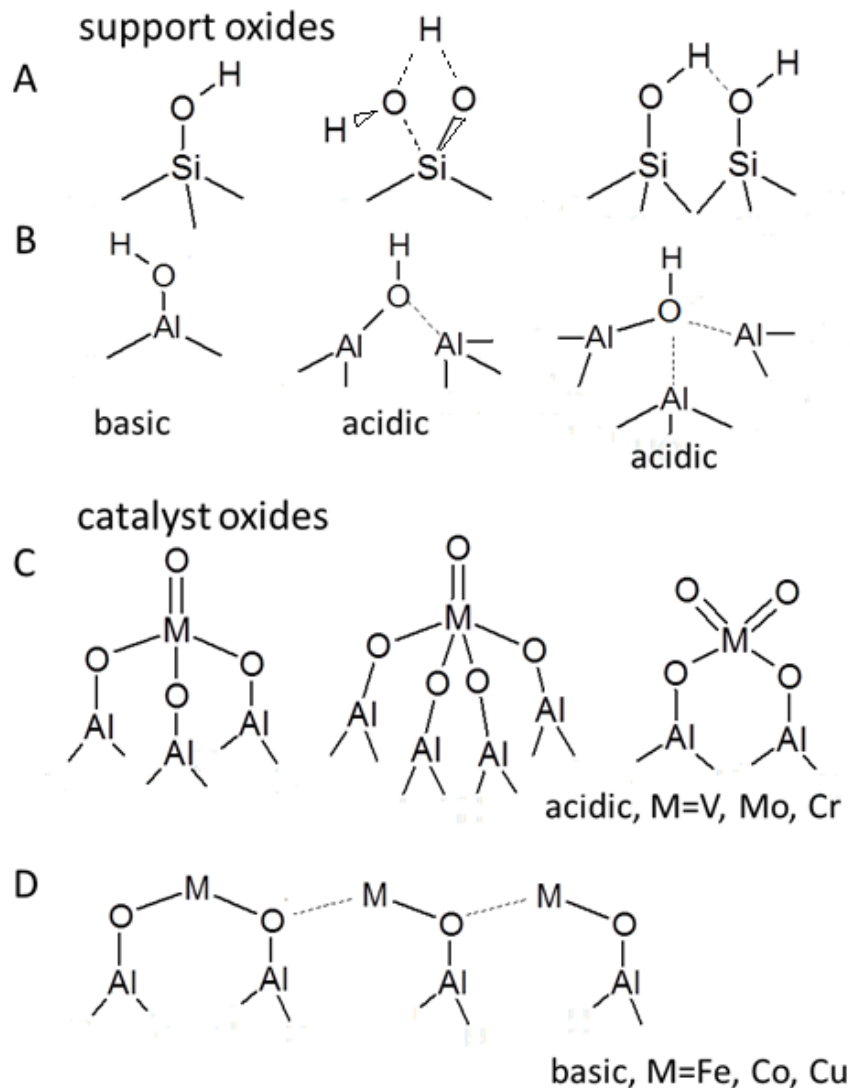
Kwasowe tlenki:

- przybierają formę izolowanych grup przymocowanych do powierzchni nośnika
- wysoki stopień pokrycia → tworzenie dwuwymiarowej warstwy polimerowej
→ dalszego formowanie krystalitów tlenku metalu.

Zasadowe tlenki metali:

- wbudowywanie się w powierzchnię nośnika → gdy występują w postaci monowarstwy.
- pozycje oktaedryczne → **brak aktywności**.

Możliwe struktury powierzchni tlenków metali:



A, B - tlenki metali → nośniki z grupami OH, zdolne do bycia zasadami lub kwasami Brönsteda,

C - bezwodne formy kwasowych tlenków metali z niskim pokryciem warstwy na nośniku (zależne od stopnia utlenienia M może to być V^{+5} , Cr^{+6} lub Mo^{+6}),

D – bezwodne monowarstwy zasadowych tlenków metali, np. Fe, Co lub Cu, wbudowane w powierzchnię nośnika.



- C. A. Hampel, G. G. Hawley, *The Encyclopedia of Chemistry*, chapter 2
- R. T. Sanderson, *Principles of Electronegativity*, Journal of Chemical Education, 1988
- R. T. Sanderson, Inorg. Chem. 2, 660 (1963); Inorg. Chem. pp. 72-80, Reinhold (1967).
- http://www.knowledgedoor.com/2/elements_handbook/sanderson_electronegativity.html
- FC Jentoft, *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, University of Oklahoma, Norman, Ok., USA, 2013.
- J. Łojewska, A. Kołodziej, *Advances in catalyst and process design for air pollutants abatement*, 2013.
- *Metal Oxide Catalysis*, edited by S. David Jackson and Justin S. J. HargreavesI, Volume 2, Chapter 11: E. Wachs, T. Kim, *Oxidation Reactions over Supported Metal Oxide Catalysts: Molecular/Electronic Structure – Activity/Selectivity Relationships*, 2003.

