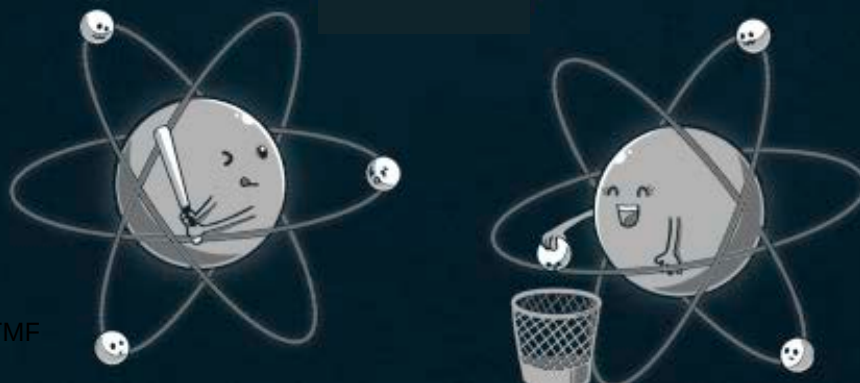
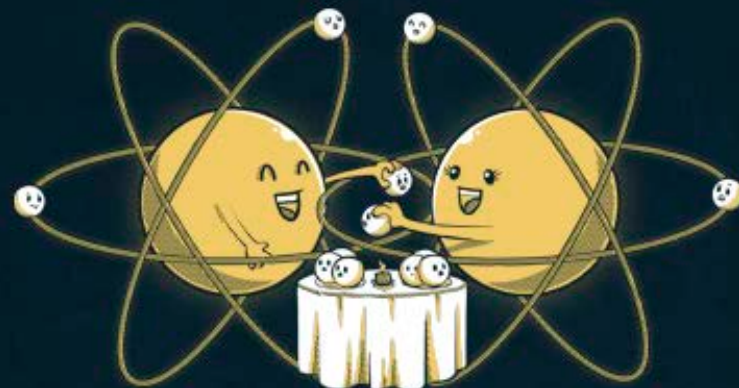
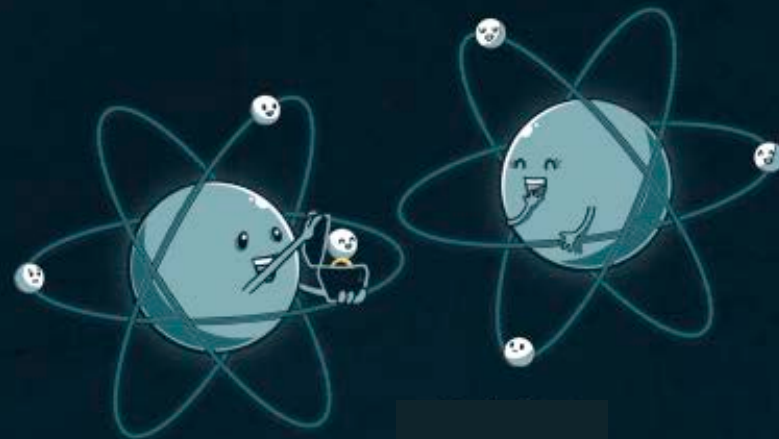


HEMIJSKE VEZE



HEMIJSKE VEZE I GRAĐA JEDINJENJA, I deo

Postoje tri osnovna tipa veza (primarne veze) i one imaju najveći uticaj na svojstva jedinjenja. Pored njih postoje i dopunske (sekundarne) veze između molekula, koje nazivamo međumolekulske sile ili interakcije. One mogu imati značajan uticaj na svojstva **kovalentnih** supstanci i **rastvora**.

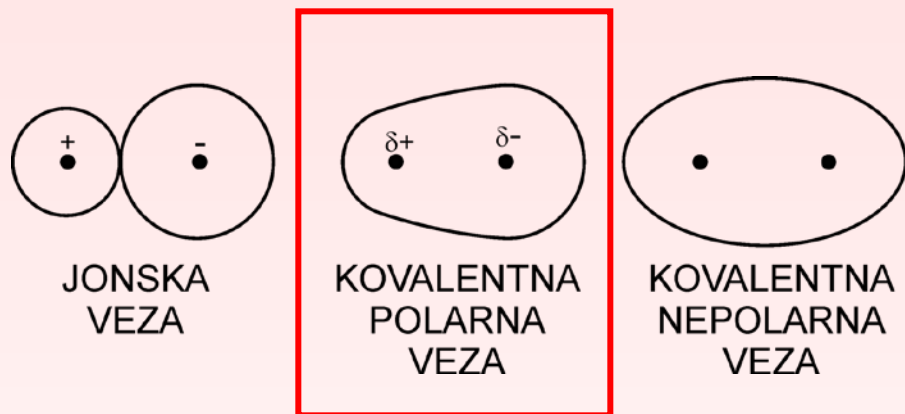
Kriterijumi za klasifikaciju: jačina i tip veze (interakcije).

jake { JONSKA VEZA (metal-nemetal)
KOVALENTNA VEZA (nemetal-nemetal)
METALNA VEZA (metal-metal)

prelazne VODONIČNA VEZA $\left(\begin{array}{c} -\text{H} \cdots \text{N}- \\ -\text{H} \cdots \text{O}- \\ -\text{H} \cdots \text{F}- \end{array} \right)$

slabe { VAN DER VALSOVE SILE (npr. dipol-dipol)
LONDONOVE (DISPERZNE) SILE (nepolarni molekuli)

Redosled izlaganja: jonska veza $\Rightarrow$ kovalentna veza, koje treba shvatiti kao dve krajnosti.



najrealnija i najčešća!

JONSKA VEZA

soli i kompleksne **sol**i (prićaćemo o njima kasnije)

primeri: **NaCl, LiF, CaBr₂** itd., ali i Na₂SO₄, NH₄Cl, (NH₄)₂SO₄

JONSKA VEZA



SO

osim toga: neki hidridi, kao NaH, i oksidi, kao Na₂O

METAL	–	NEMETAL
mala energija jonizacije		veliki afinitet prema elektronu
⊕		⊖

Pozitivni joni - katjoni

Katjone daju svi metali, što znači: svi s-, neki p-, svi d- i svi f-elementi.

Kod svih s- i nekih d-elemenata pri nastanku katjona dobija se konfiguracija **prethodnog plemenitog gasa**, a kod p-elemenata isto ili [plemeniti gas](n-1)d¹⁰.

Na: [Ne]3s¹ Na⁺: [Ne]; Ca: [Ar]3s² Ca²⁺: [Ar]

Izuzeci se javljaju kod nekih p-elemenata: Pb²⁺, Bi³⁺, Sn²⁺ itd.

Sn: [Kr]4d¹⁰5s²5p² Sn²⁺: [Kr]4d¹⁰5s² Sn⁴⁺: [Kr]4d¹⁰



inertni elektronski par

Kod većine d- i f-elemenata uglavnom bez pravila!

Treba se podsetiti:

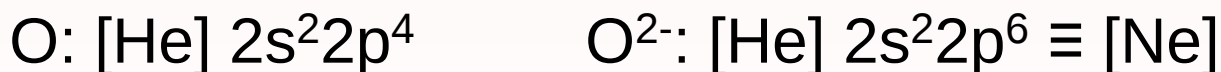
$$E_{i,n} > \dots > E_{i,3} > E_{i,2} > E_{i,1}$$

Sa porastom naelektrisanja opada verovatnoća stvaranja katjona, a veza prelazi u kovalentnu polarnu (Sn^{4+} ???).

Negativni joni - anjoni

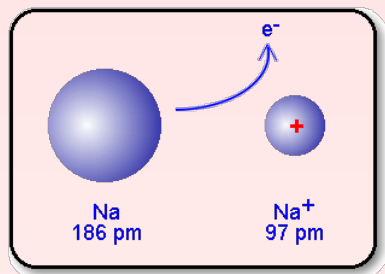
Proste anjone daju samo p-elementi (17. i 16. grupa, kao i N^{3-}).

Pri nastanku takvih anjona dobija se konfiguracija **narednog plemenitog gasa**.

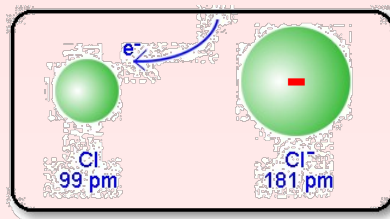


Prosti anjoni, sa izuzetkom nitrid-jona (N^{3-}), nikada nemaju naelektrisanje veće od 2!

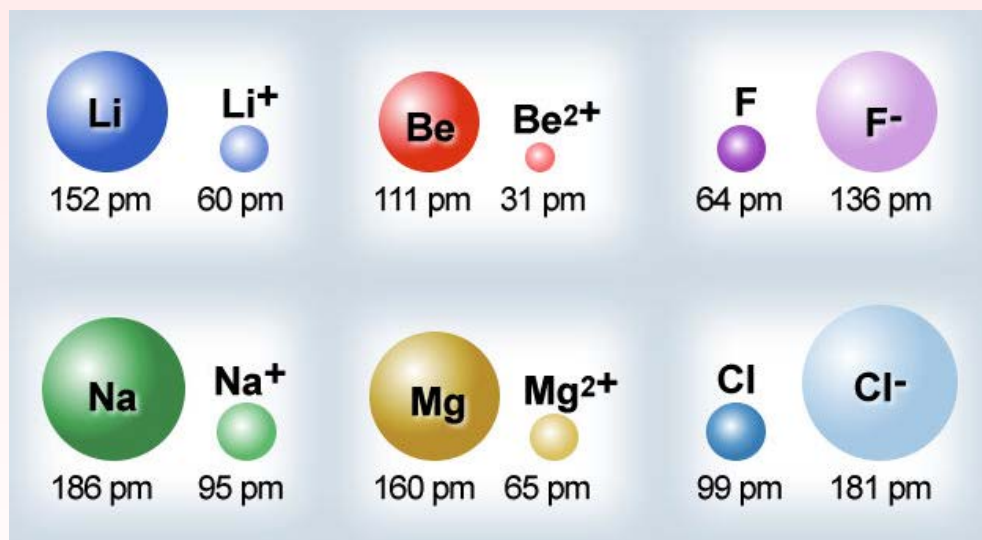
Poređenje jonskih i atomskih radijusa



Katjoni su uvek **manji** od neutralnih atoma



Anjoni su uvek **veći** od neutralnih atoma



Katjoni su približno duplo manji, a anjoni približno duplo veći od odgovarajućih atoma. Veličina zavisi i od naelektrisanja, a što je ono veće očekuje se veća promena u odnosu na veličinu atoma.

15	16	17
 0.70  1.71	 0.66  1.40	 0.64  1.36
 1.04  1.84	 0.99  1.81	
 1.17  1.98	 1.14  1.85	
 1.37  2.21	 1.33  2.16	

Za jone istog, bilo pozitivnog bilo negativnog, naelektrisanja važi **isto** što i za atome: radijusi istoimenih jona opadaju u **periodi**, a rastu u **grupi**.

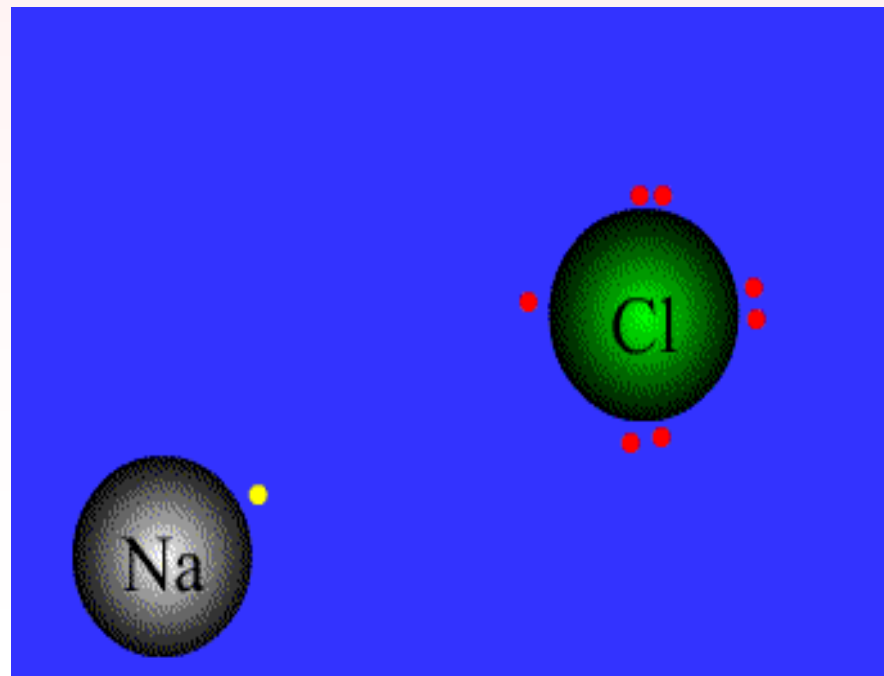
KARAKTERISTIKE I STVARANJE JONSKE VEZE

JONSKA VEZA NIJE USMERENA!

$$F = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_+ Z_- e^2}{r^2}$$

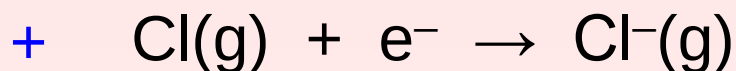
Što je naelektrisanje jona veće, a njihov radijus manji privlačne sile su jače, pa je i jonska veza jača!

© TMF

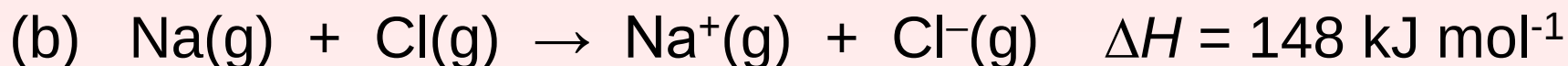




$$E_i = 496 \text{ kJ mol}^{-1}$$



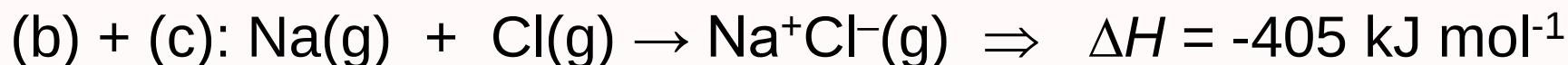
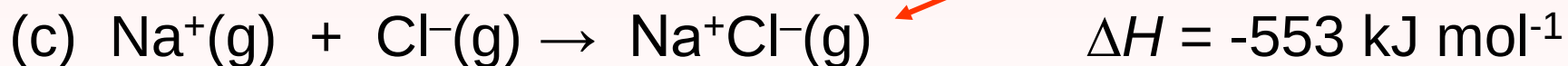
$$E_{ea} = -346 \text{ kJ mol}^{-1}$$



Međusobno privlačenje jona:

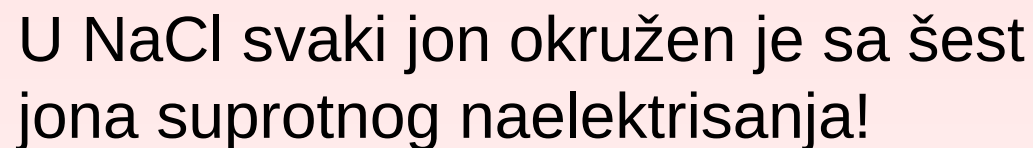
$$E = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_+ Z_- e^2}{r}$$

jonski par u
gasovitom stanju



Prethodna jednačina predstavlja stvaranje **kristalne rešetke** NaCl. Ono je praćeno promenom entalpije (energije) koja se naziva

energija kristalne rešetke - energija koja se oslobađa pri nastajanju 1 mol kristala na $T = \text{const}$ od beskonačno udaljenih jona u gasovitom stanju.



$$\Delta_r H = \Delta_f H = \Delta_{\text{sub}} H + E_{\text{d}}^{\text{TMF}} + E_{\text{i}} + E_{\text{ea}} + E_{\text{c}} \ll 0$$

Način da se približno izračuna $\Delta_c H$:

$$E_c = -\frac{N_A A Z_+ Z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 (r_k + r_a)} \left(1 + \frac{1}{n}\right)$$

A – Madelungova konstanta (zavisi od tipa rešetke)

$n \approx 10$ (Bornov eksponent, uzima u obzir da postoji i odbijanje između istoimenih jona)

Osobine jonskih jedinjenja:

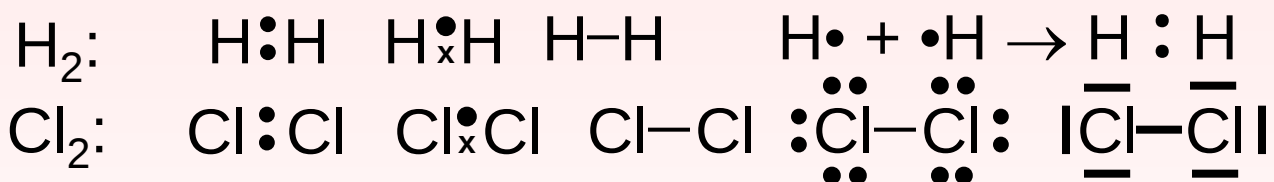
- vrlo stabilna, visoka T_f i T_m
- velika tvrdoća
- dobra električna provodnost u vodenom rastvoru i rastopu
- dobra rastvorljivost u polarnim rastvaračima
- brze reakcije u rastvoru i rastopu

KOVALENTNA VEZA

ELEKTRONSKA TEORIJA VALENCE (Luis, 1916.)

STVARANJE VEZE JE STVARANJE ZAJEDNIČKOG ELEKTRONSKOG PARA KOJI KRUŽI OKO OBA ATOMA!

- u vezi učestvuju samo valentni elektroni
- **valenca** (postoji i termin **kovalenca**) – broj elektrona koji učestvuje u stvaranju parova



**Strukturne
(Luisove)
formule**

Koliko veza i kako ih rasporediti?

PRAVILO OKTETA - svaki atom teži da bude okružen sa 8 elektrona, odnosno 4 elektronska para (izuzetak je H).

OPET DOBIJAMO KONFIGURACIJU PLEMENITOG GASA!



jednostruka veza, σ -veza

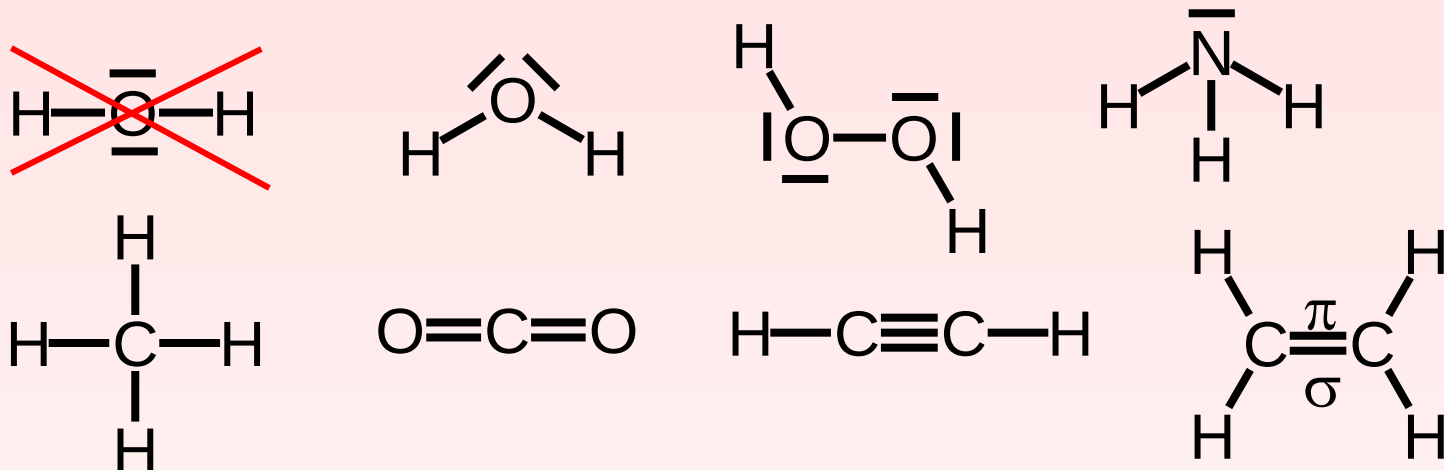


dvostruka veza, σ - i π -veza



trostruka veza, σ - i dve π -veze

red veze: 1, 2, 3, 1,33, 2,5 itd.
još neki primeri strukturnih formula:



Kako znamo da postoje višestruke veze?

Energija kovalentne veze (energija koju treba utrošiti za raskidanje kovalentne veze u molekulu u gasovitom stanju):



$$E_d = \Delta H > 0$$

$$100 < E_d < 500 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(tipično!)

$$E_{C-C} = 334 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_{C=C} = 615 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_{C\equiv C} = 841 \text{ kJ mol}^{-1}$$

pravilo

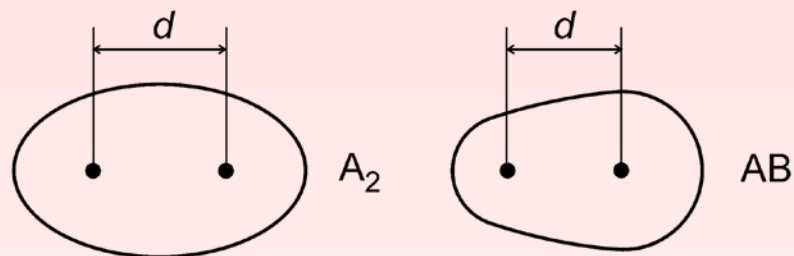
$$E_{N-N} = 159 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_{N\equiv N} = 946 \text{ kJ mol}^{-1}$$

©TMF

izuzetak!

Dužina kovalentne veze – zbir kovalentnih radijusa



$$d = 2 r_c$$
$$r_c = d/2$$

$$d = r_{c,A} + r_{c,B}$$
$$r_{c,B} = d - r_{c,A}$$

$$d_{C-C} = 154 \text{ pm}$$

$$d_{C=C} = 134 \text{ pm}$$

$$d_{C\equiv C} = 120 \text{ pm}$$

$$d_{N-N} = 145 \text{ pm}$$

$$d_{N\equiv N} = 135 \text{ pm}$$

Višestruke veze su uvek:

- jače od jednostrukih
- kraće od jednostrukih.

Idealan slučaj za poštovanje pravila okteta jeste **ugljenik**, kao i drugi elementi **14. grupe PSE**. Međutim ...

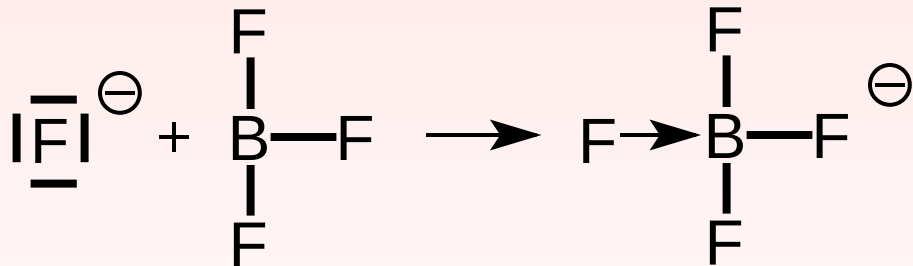
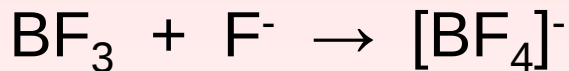
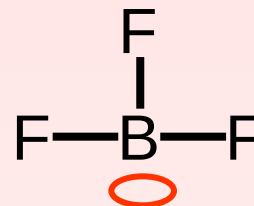
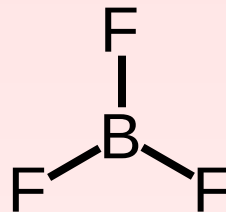
Odstupanja od pravila okteta:

- 1) kada postoji **manjak** elektrona,
- 2) kada postoji **višak** elektrona,
- 3) kada postoji **neparan broj** elektrona.

1. slučaj – **manjak elektrona**, elementi 2. i 13. grupe PSE, **ELEKTRON DEFICITARNA JEDINJENJA**

primer: BF_3 (13. grupa)

${}_5\text{B}$: $[\text{He}]2s^22p^1$

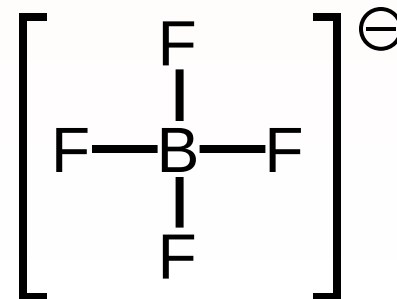


F^- – donor elektronskog para

B – akceptor elektronskog para

DONORSKO-AKCEPTORSKA ili KOORDINATIVNA VEZA

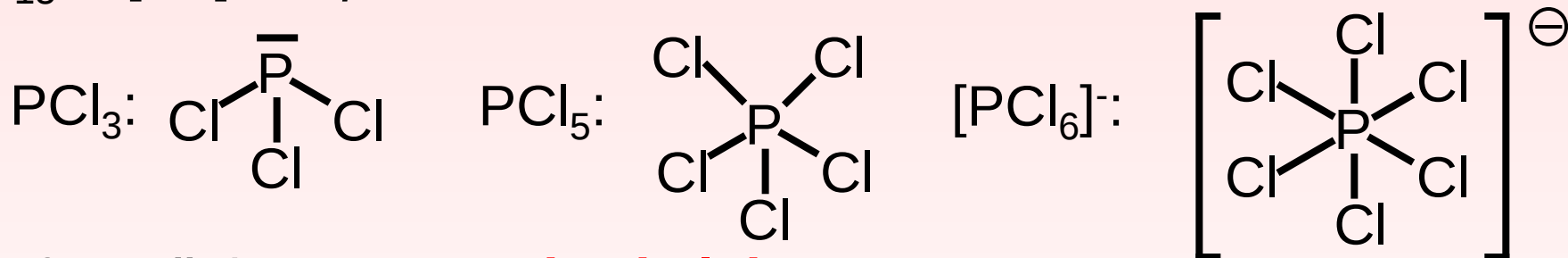
Koordinativna veza je isto kovalentna veza; kada jednom nastane ne razlikuje se od obične kovalentne veze! ©TMF



2. slučaj – **višak elektrona**, elementi 15, 16, 17. i 18. grupe
PSE, ELEKTRON SUFICITARNA JEDINJENJA

primeri: PCl_5 , $[\text{PCl}_6]^-$, SF_4 , SF_6 , SbF_5 , ClF_3 , IF_7 , XeF_2 , XeF_4 itd.

$_{15}\text{P}$: $[\text{Ne}]3s^23p^3$

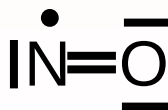


3. slučaj – **neparan broj elektrona**,

npr. elementi iz susednih grupa PSE

primeri: NO , NO_2 , Cl_2O , ClO_2 itd.

NO – N ima 7 elektrona (5 valentnih), O ima 8 elektrona (6 valentnih), ukupno 15 elektrona



Jedinjenja sa nesparenim elektronima nazivaju se

SLOBODNI RADIKALI

Svojstva slobodnih radikala:

- veoma nestabilni, reaktivni **i opasni (!)**,
- pokazuju težnju ka dimerizaciji (nema nesparenih elektrona),
- imaju izražena **magnetna** svojstva.

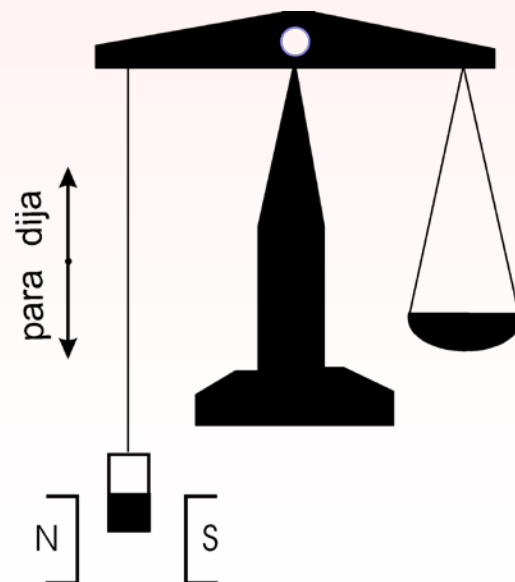
Po magnetnim svojstvima supstance se dele na:

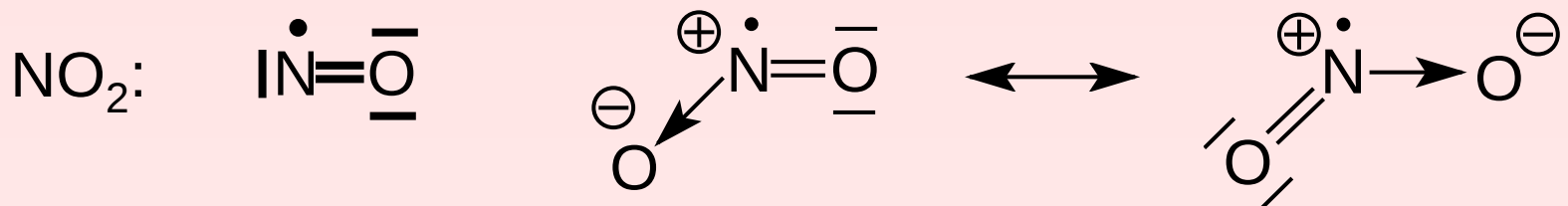
- dijamagnetike (magnetno polje ih slabo odbija),
- paramagnetike (magnetno polje ih relativno slabo privlači),
- feromagnetike (jaka interakcija, često i sami postaju magneti)
- ...

Dijamagnetici – svi elektroni spareni

Paramagnetici – jedan ili više nesparenih elektrona

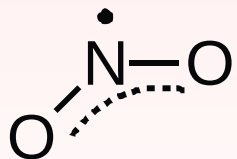
Feromagnetici – specijalna interakcija sa magnetnim poljem





Neke supstance se mogu prikazati pomoću više strukturnih formula, koje sve mogu biti podjednako dobre, ili sa različitim verovatnoćama (težinama).

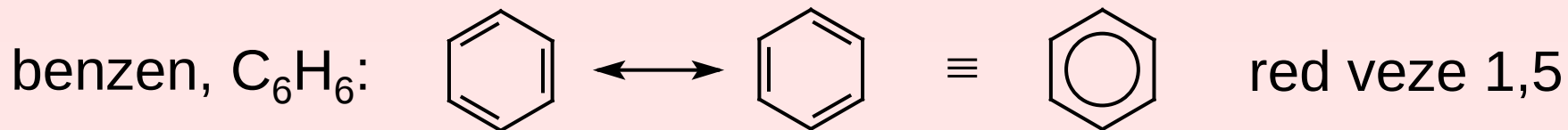
Pojava se naziva **REZONANCA** ili **MEZOMERIJA**, a pojedini oblici **REZONANTNI HIBRIDI**.



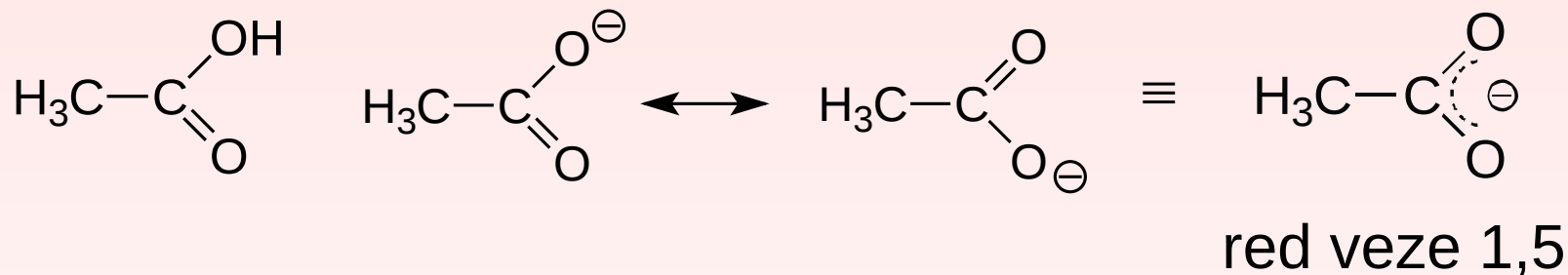
Najbliže stvarnom stanju – **elektroni su delokalizovani na dve veze:**

- red veze je 1,5
- jačina veze je između jednostruke i dvostruke,
- dužina veze je između jednostruke i dvostruke,
- teži da pređe u N_2O_4 (dimerizuje), čime gubi nespareni elektron.

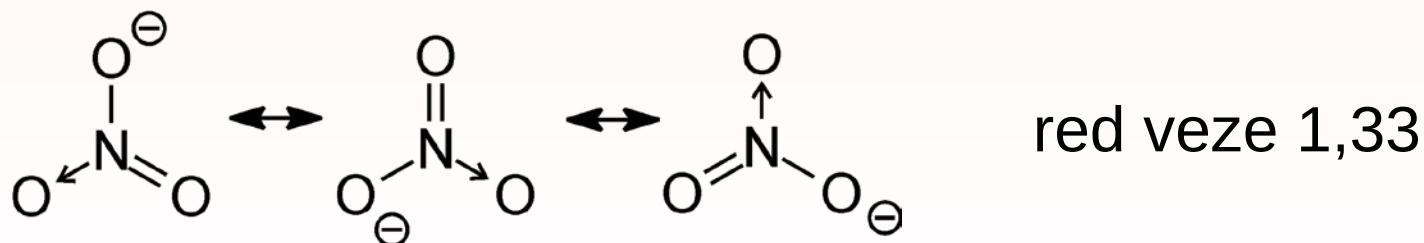
još par važnih primera rezonance i delokalizacije...



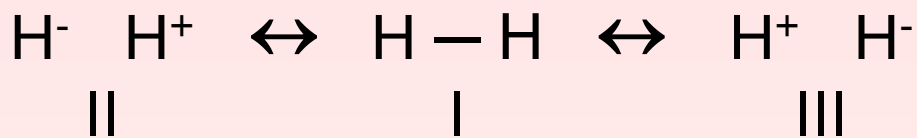
sirćetna kiselina, CH_3COOH , i acetat-jon, CH_3COO^- :



IZOELEKTRONSKE SUPSTANCE –
očekuje se slična građa

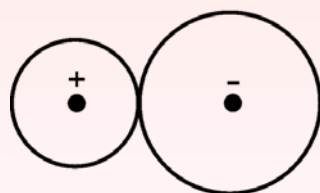


KOVALENTNA NEPOLARNA I KOVALENTNA POLARNA VEZA

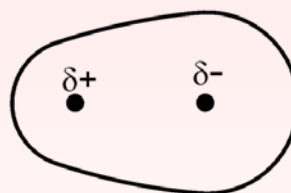


> 90 %

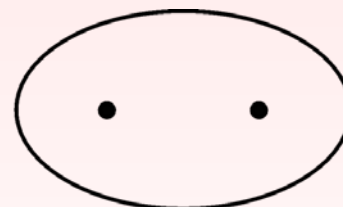
Vraćamo se na početak ...



JONSKA
VEZA



KOVALENTNA
POLARNA
VEZA

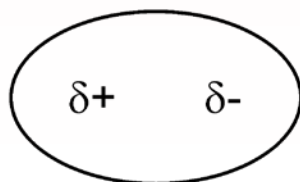


KOVALENTNA
NEPOLARNA
VEZA

elektronski par nije
ravnomerno raspoređen
u vezi – biće bliže
jednom atomu!

elektronski par je
potpuno ravnomerno
raspoređen između
atoma!

DIPOLI



neki važni primeri:

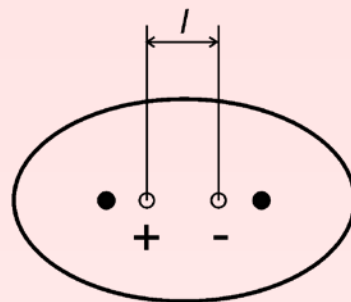
HCl, HF, H₂O, NH₃ ...

Dipolni momenat – μ (mi)

$$\mu = e \cdot l$$

naelektrisanje
elektrona

rastojanje između centara
pozitivnog i negativnog
naelektrisanja

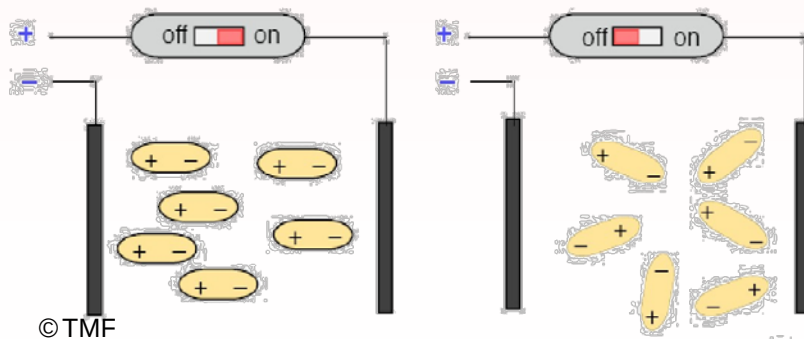


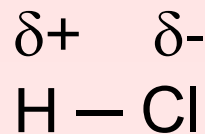
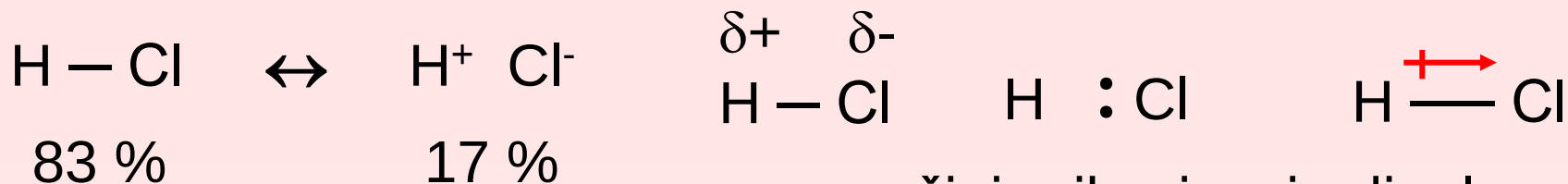
Određivanje udela jonske veze pomoću dipolnog momenta

μ_t – teorijska vrednost (izračunava se uz pretpostavku
da je veza 100 % jonska, $l = r_k + r_a$)

μ_e – eksperimentalno određena vrednost

$\frac{\mu_e}{\mu_t}$ – udeo jonske veze

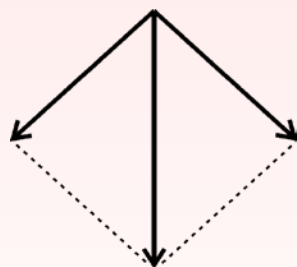
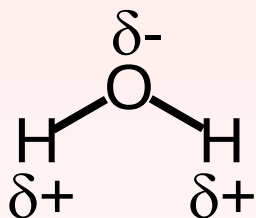




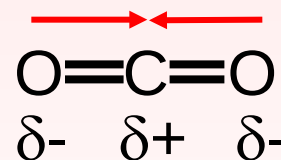
načini prikazivanja dipola

Određivanje geometrije molekula pomoću dipolnog momenta

- dvoatomski molekuli – geometrija je jasna, nema dileme!
- troatomski molekuli – **savijeni** (ugaoni) i **linearni**



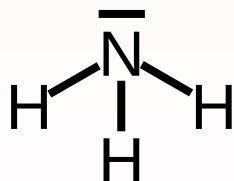
$\mu \neq 0$



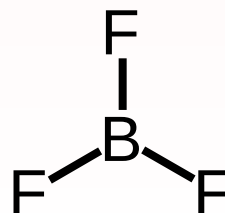
$\mu = 0$

Ukupni μ molekula jednak je vektorskom zbiru μ svih veza!

- četvoroatomski molekuli – **piramidalni** i **trougao**



$\mu \neq 0$



$\mu = 0$

Važno: iako su pojedinačne veze polarne ceo molekul može biti nepolaran (dodatni primer CH₄).

ELEKTRONEGATIVNOST (Poling)

Elektronegativnost je mera sposobnosti atoma da privuče zajednički elektronski par u kovalentnoj vezi.

Oznaka elektronegativnosti: χ (hi)

- naziva se i koeficijent elektronegativnosti, jer je bezdimenziona veličina

$$E_{\text{H-H,e}} = 432 \text{ kJ mol}^{-1} \quad E_{\text{F-F,e}} = 139 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_{\text{HF,t}} = \sqrt{E_{\text{H-H,e}} \cdot E_{\text{F-F,e}}} = 245 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_{\text{H-F,e}} = 565 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (zbog polarnosti veze)}$$

$$\Delta = E_{\text{H-F,e}} - E_{\text{H-F,t}} \quad \chi_{\text{F}} - \chi_{\text{H}} = 0,102\sqrt{\Delta}$$

$$\chi_{\text{F}} = 4,0 \text{ (izabrano)} \quad \Longrightarrow \quad \chi_{\text{H}} = 2,1 \text{ (izračunato)}$$

Polingova skala elektronegativnosti ide od 0,7 do 4,0

$$\chi_{\text{Cs}} = 0,7 \dots \chi_{\text{C}} = 2,5 \dots \chi_{\text{Cl}} = 3,0 / \chi_{\text{N}} = 3,0 \dots \chi_{\text{O}} = 3,5 \dots \chi_{\text{F}} = 4,0$$

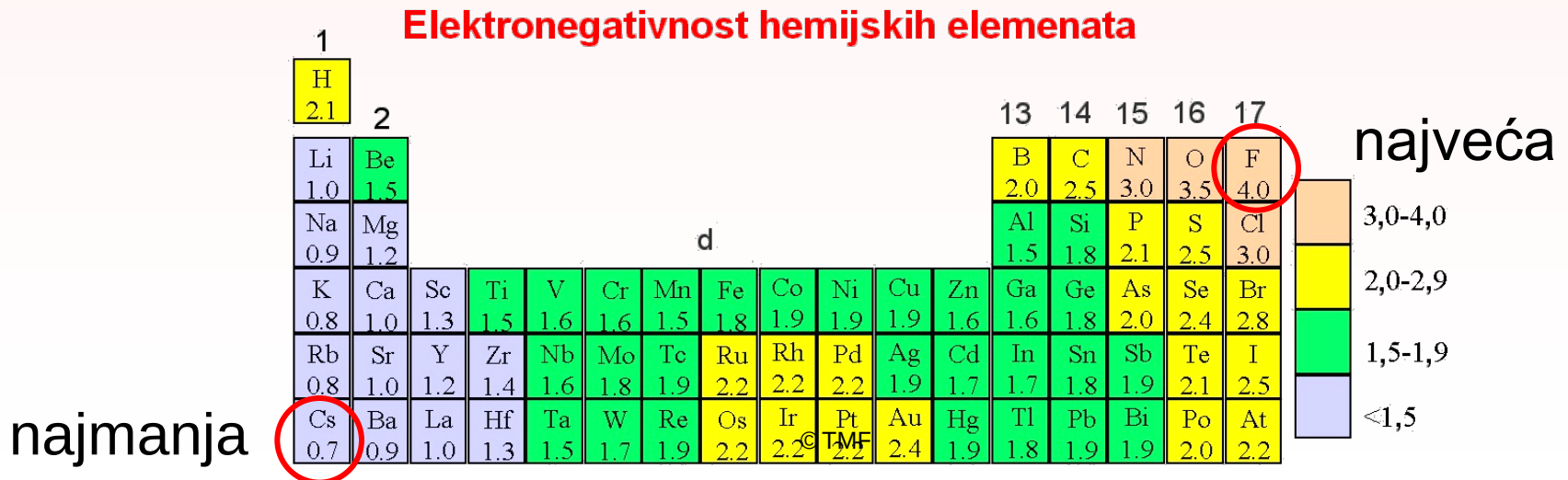
Elektronegativnost raste u periodi, a opada u grupi!

Elektropozitivni su elementi sa malom elektronegativnošću!

$\Delta\chi$ - mera polarnosti veze

$\Delta\chi = 0$	nepolarna kovalentna veza (0 % jonske)
$\Delta\chi > 0$	kovalentna polarna veza (1 do 49 % jonske)
$\Delta\chi = 1,9$	50 % jonske veze
$\Delta\chi > 1,9$	jonska veza sa udelom kovalentne veze (51 do 99 % jonske)
$\Delta\chi = 3,3$	100 % jonska veza

Maliken: $\chi = \frac{E_i + E_{ea}}{2}$ druga skala, ali sve se svodi na vrlo slično!

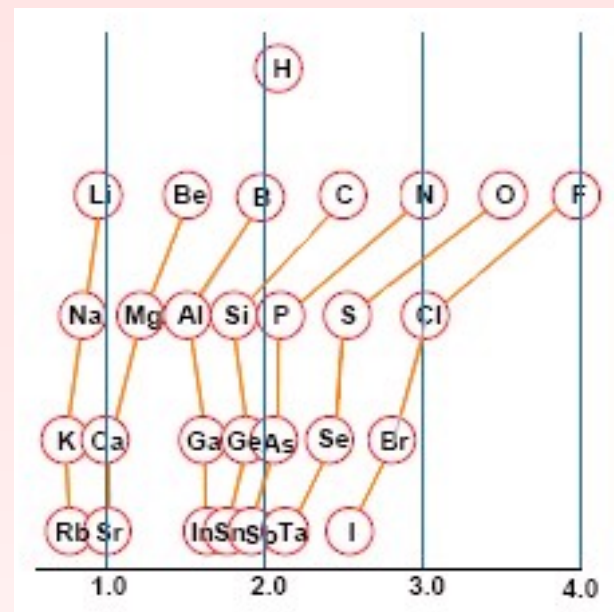


Udeo jonske u kovalentnoj polarnoj vezi:

$$0,16(\chi_A - \chi_B) + 0,035(\chi_A - \chi_B)^2$$

ili

$$1 - e \left[-\frac{1}{4}(\chi_A - \chi_B)^2 \right]$$



Osobine (pretežno) kovalentnih jedinjenja:

- niska TT i TK (gasovi, tečnosti, lako topive čvrste supstance)
- mekana
- ne provode električnu struju u rastopu (neka provode u vodenim rastvorima)
- rastvaraju se u nepolarnim i slabo polarnim (organskim) rastvaračima
- reakcije u rastvoru po pravilu spore

Izuzeci su supstance (elementi i jedinjenja) sa trodimenzionalnim rasporedom kovalentnih veza, koje se ne sastoje od individualnih molekula, na primer: C (dijamant) – najtvrdža poznata supstanca, SiO₂ – TT: 1700 °C, TK: 2200 °C ($\Delta\chi = 1,7$).

Kako prepoznati ovakve supstance?

Nerastvorna su i ne provode električnu struju u rastopu.

Uticao polarnosti veze na svojstva jedinjenja:

Jedinjenje	$\Delta\chi$	TT (°C)
BeCl ₂	1,5	405
MgCl ₂	1,9	708
.		
.		
BaCl ₂	2,1	963



-Sta je za tebe najvaznije u vezi?

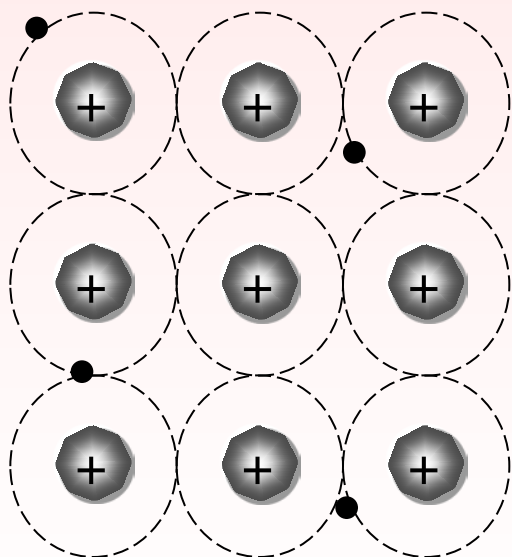
-Jonskoj ili kovalentnoj?

METALNA VEZA

Osobine metala i legura: izgled, boja, metalni sjaj, čvrsti na sobnoj T (svi osim žive), kovnost, električna i toplotna provodnost.

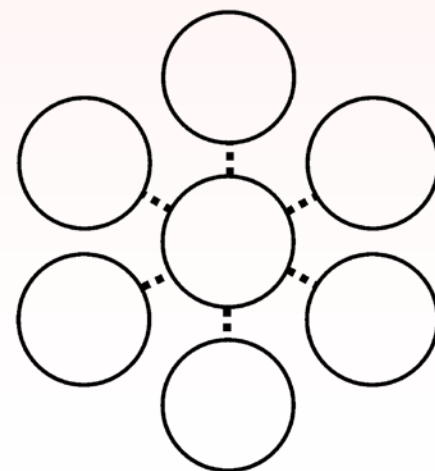
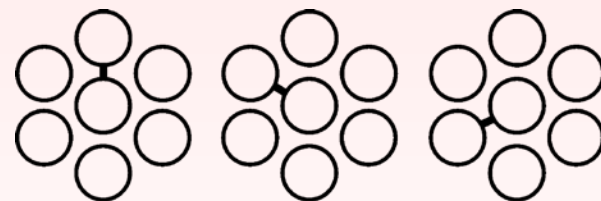
- sva ova svojstva povezana su sa karakterom metalne veze i stanjem elektrona u metalu

Teorija elektronskog gasa (početak XX veka)



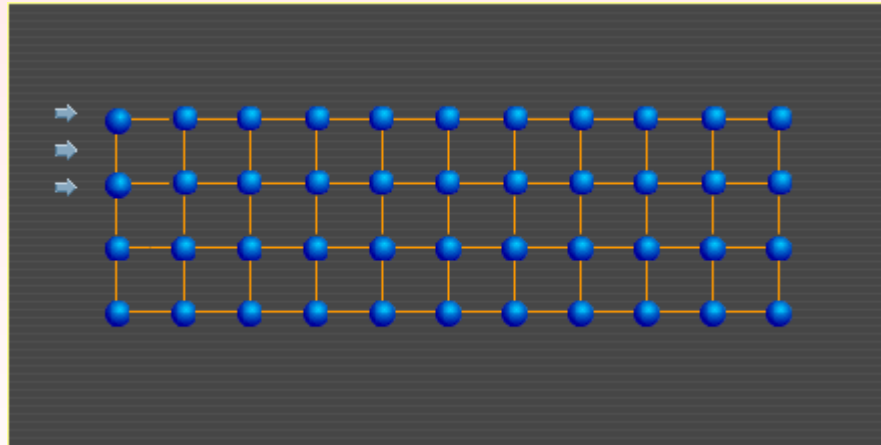
joni metala i
„slobodni
elektroni“

Uklapa se u priču o
rezonanci i
delokalizaciji elektrona,
npr. ako metal ima
jedan valentni elektron
(najčešće je u metalu
svaki atom okružen sa
12 drugih atoma) sledi:



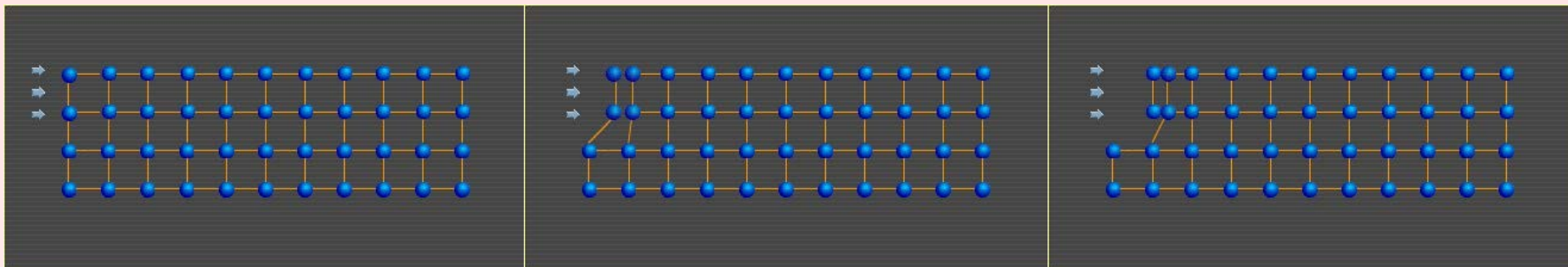
Kovnost metala

kovnost - promena položaja atoma metala nastala delovanjem spoljašnje sile bez raskidanja veza između njih
- metali se lako kuju, izvlače u žice, tanke listiće i šipke

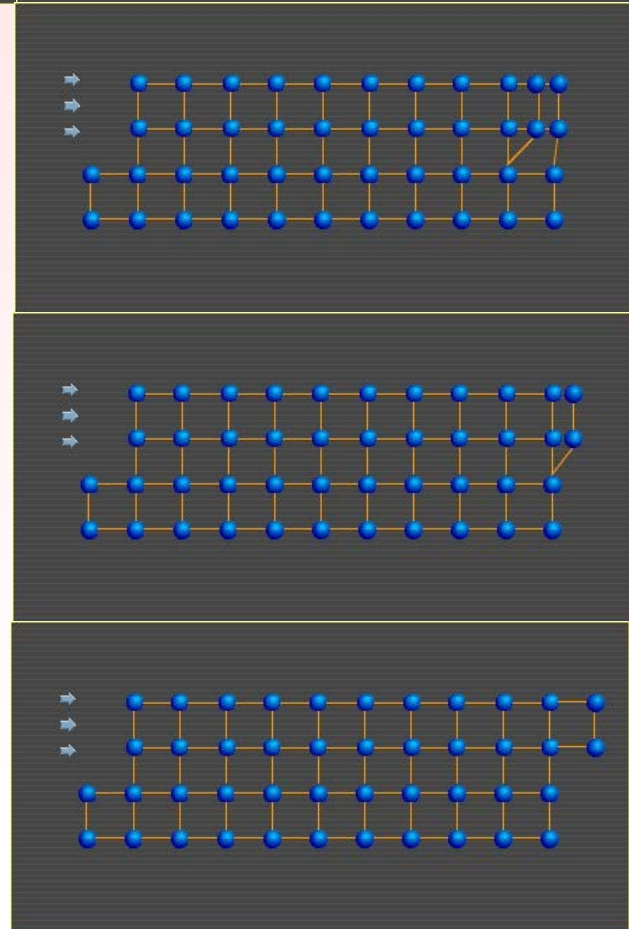
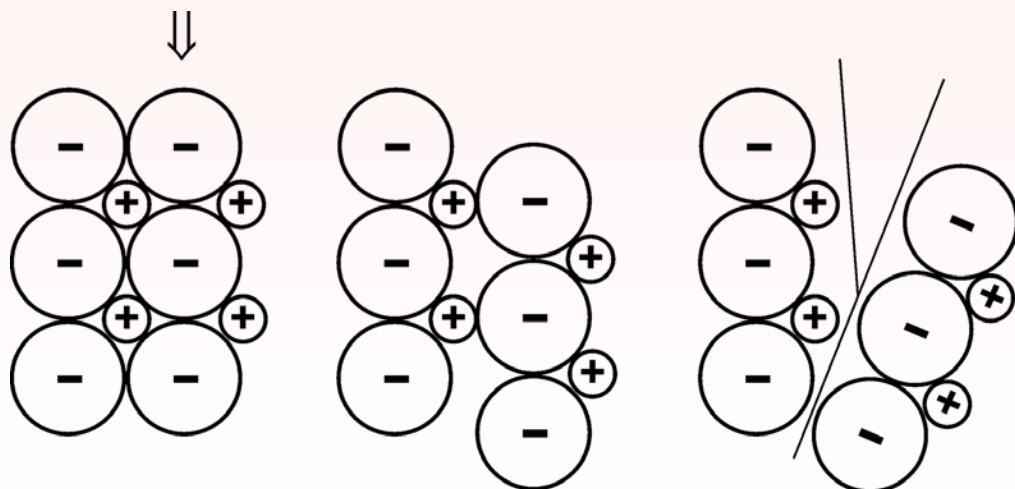


Zlato – najkovniji metal

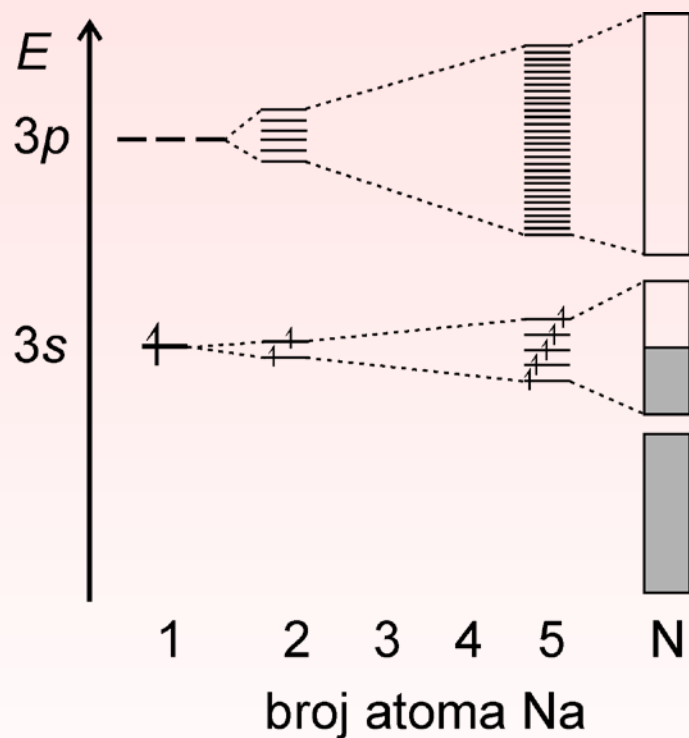
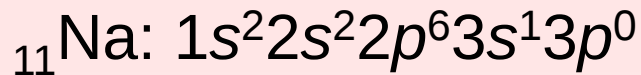
- od 1 g zlata može da se izvuče žica dužine 3 km
- kovanjem ili valjanjem mogu da se dobiju listići („zlatne folije”) debljine do 0,0001 mm (500 puta tanji od čovečije dlake).



Tako nešto kod jonskih jedinjenja ne bi bilo moguće, jer bi došlo do pucanja (cepanja) jonske rešetke.



Teorija elektronske trake



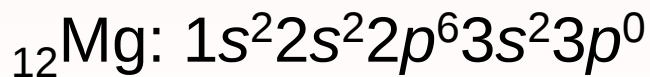
prazna traka

PROVODNA

polupopunjena traka

VALENTNA

popunjene trake 1s, 2s, 2p
(ne zanimaju nas!)



Da li je moguće da Mg
nije provodnik (metal)?



PROVODNA

© TMF

VALENTNA

Provodna i
valentna traka
se preklapaju!

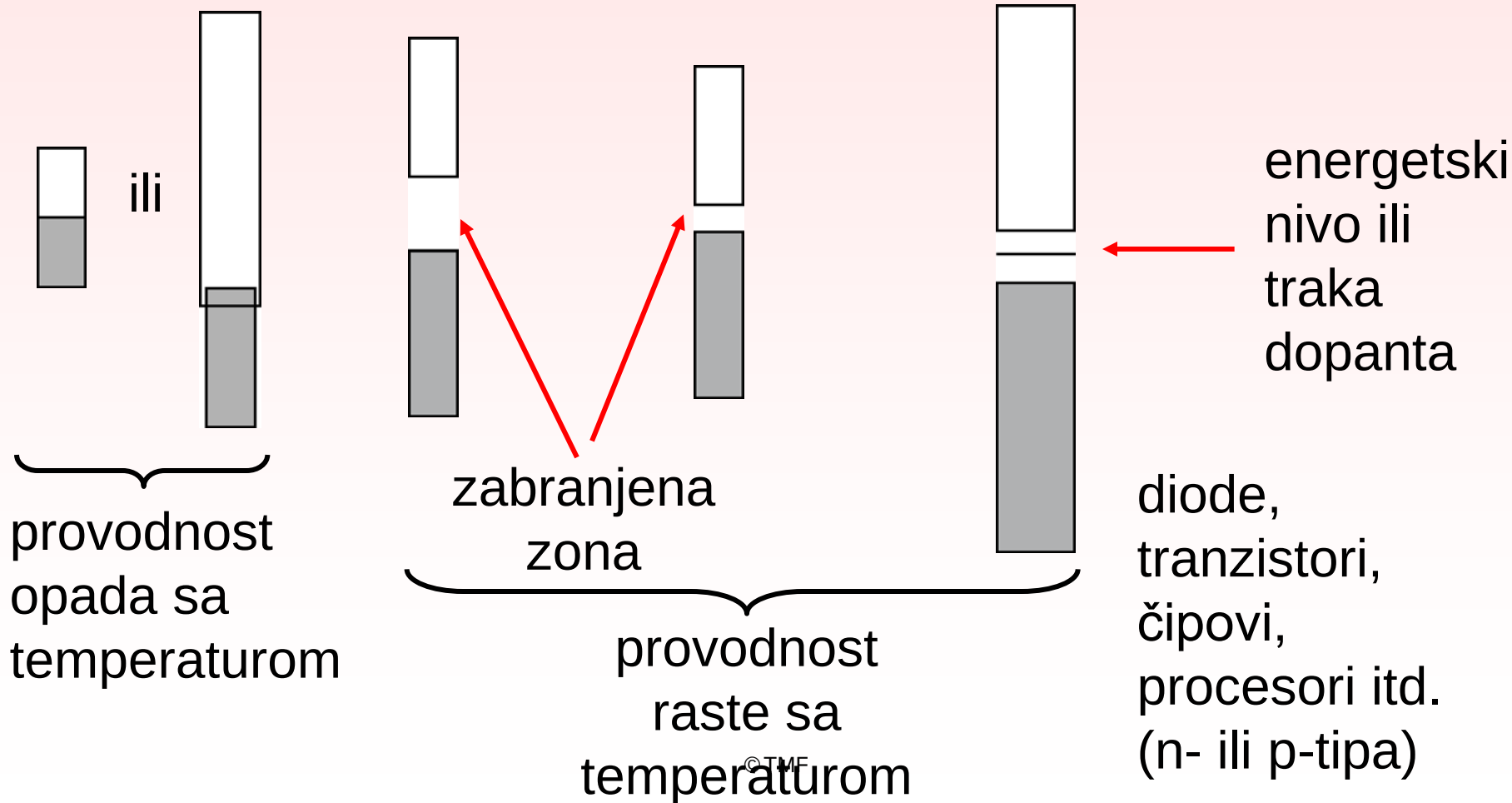
Teorija elektronske trake omogućava da se objasni ponašanje provodnika, poluprovodnika i izolatora!

provodnik,
metal

izolator,
nemetal

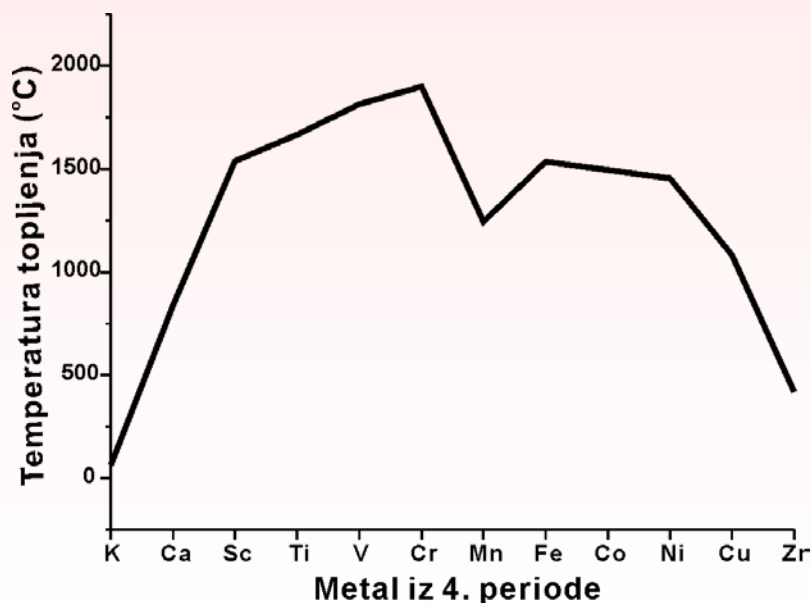
poluprovodnik,
semimetal

dopirani
poluprovodnik



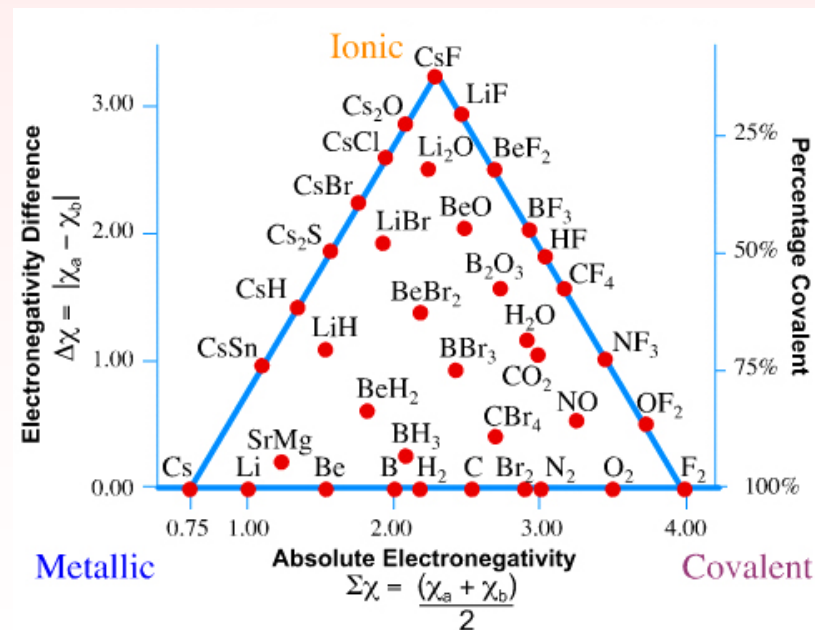
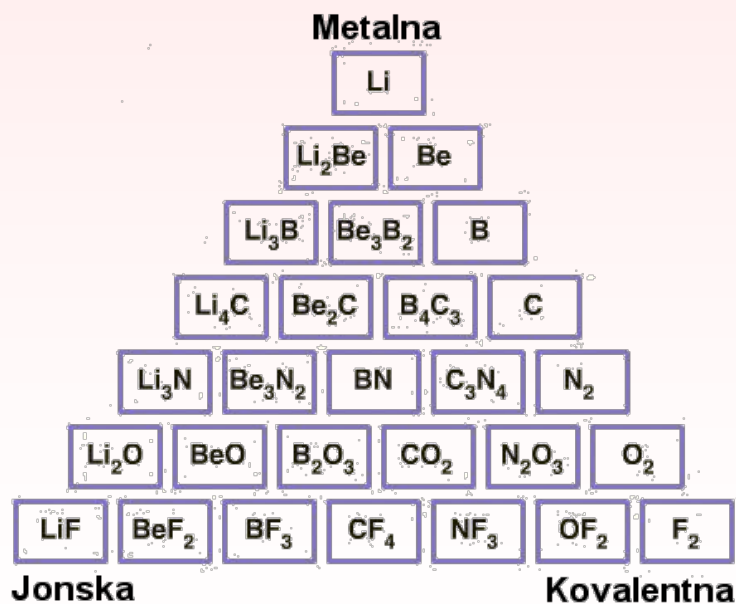
Broj i raspored valentnih elektrona utiču na fizičke osobine metala. Veći broj valentnih, posebno nesparenih elektrona, po pravilu znači jaču metalnu vezu, pa samim tim i višu TT i TK. (Analogija sa jednostrukom, dvostrukom i trostrukom kovalentnom vezom.)

	TT (°C)
Na	98
Mg	649
Al	660



ZAKLJUČAK

Postoji kontinualan prelaz između sve tri vrste veza koje smo opisali. Može se reći da se 100 % metalna, 100 % jonska i 100 % kovalentna veza nalaze na temenima trougla, dok se većina realnih jedinjenja nalazi negde između.



samo elementi 2. periode i odgovarajuća binarna jedinjenja!