

II. Kemijsko vezanje

Kemijsko vezanje posljedica je procesa u elektronskim omotačima.

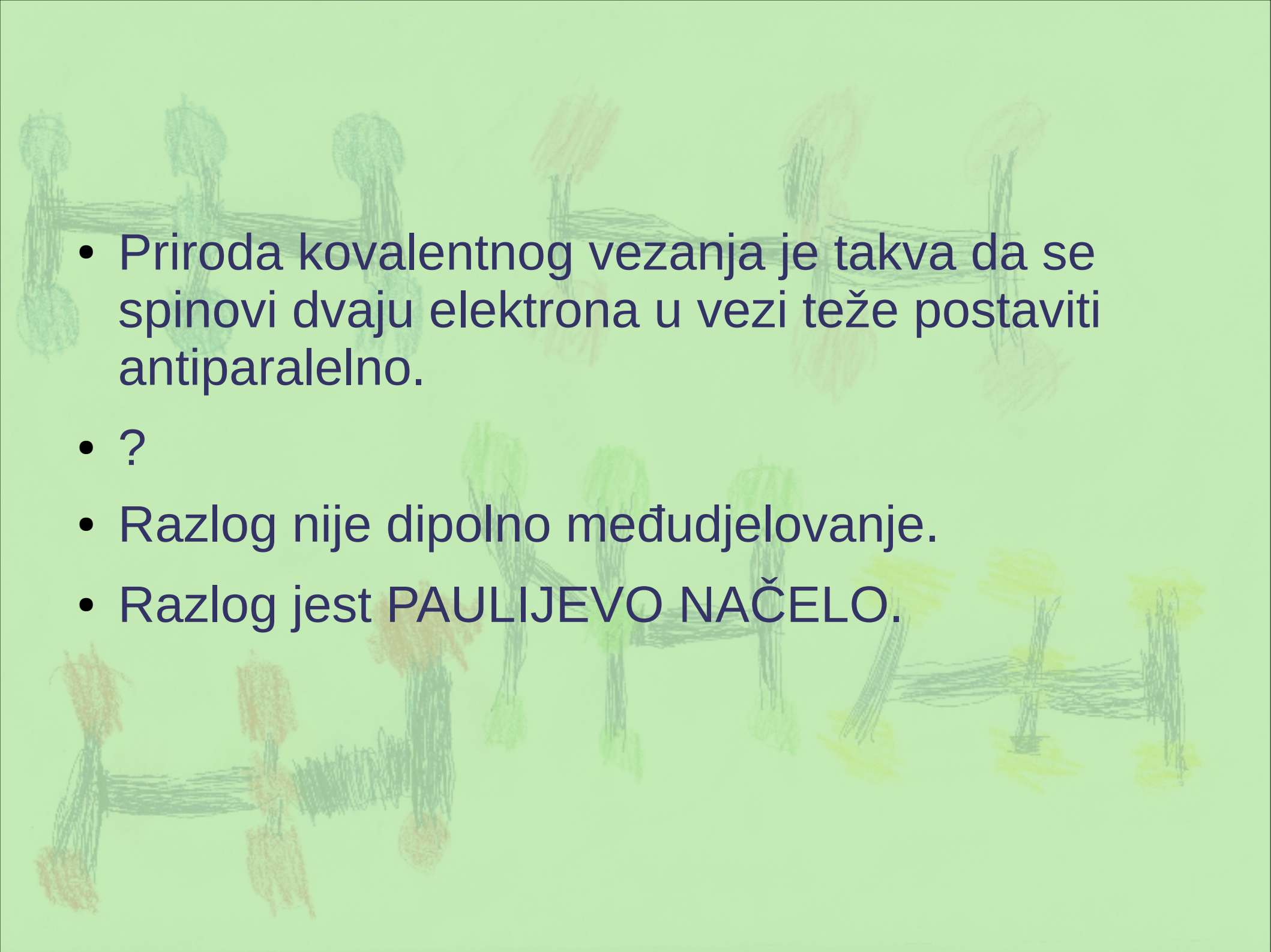
U kemijskom vezanju sudjeluju VALENTNI ELEKTRONI, t.j. oni koji se nalaze u najvišoj elektronskoj orbitali.

Elektroni unutrašnjih orbitala nevažni su za kemijsko vezanje. To je uvjetno rečeno.

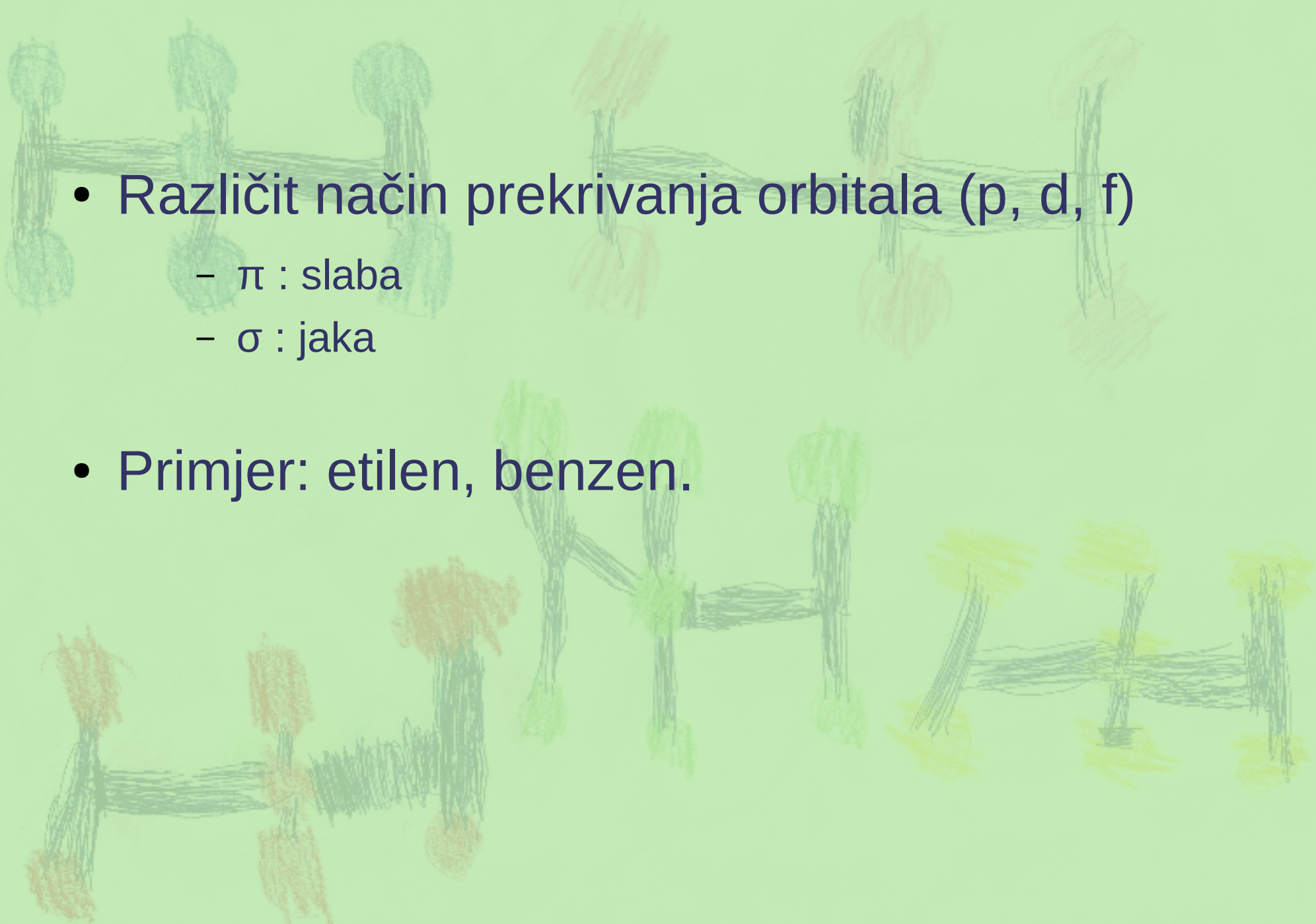
Stoga elementi sličnih konfiguracija vanjskih ljuski tvore i slične spojeve.

A. Kovalentne molekule

- DIJELEĆI elektrone, atomi ostvaruju konfiguraciju najbližeg plemenitog plina.
- Kvantnomehanički, valne funkcije oba elektrona pripadaju objema jezgrama. Alternativno, kažemo da se orbitale PREKRIVAJU i tvore MOLEKULSKE ORBITALE.
- primjeri: vodik, kisik, dušik, ...
metanol, etanol, benzen, aceton, metan, ...

- 
- Priroda kovalentnog vezanja je takva da se spinovi dvaju elektrona u vezi teže postaviti antiparalelno.
 - ?
 - Razlog nije dipolno međudjelovanje.
 - Razlog jest PAULIJEVO NAČELO.

- Različiti načini prekrivanja orbitala (p , d , f)
 - π : slaba
 - σ : jaka
- Primjer: etilen, benzen.

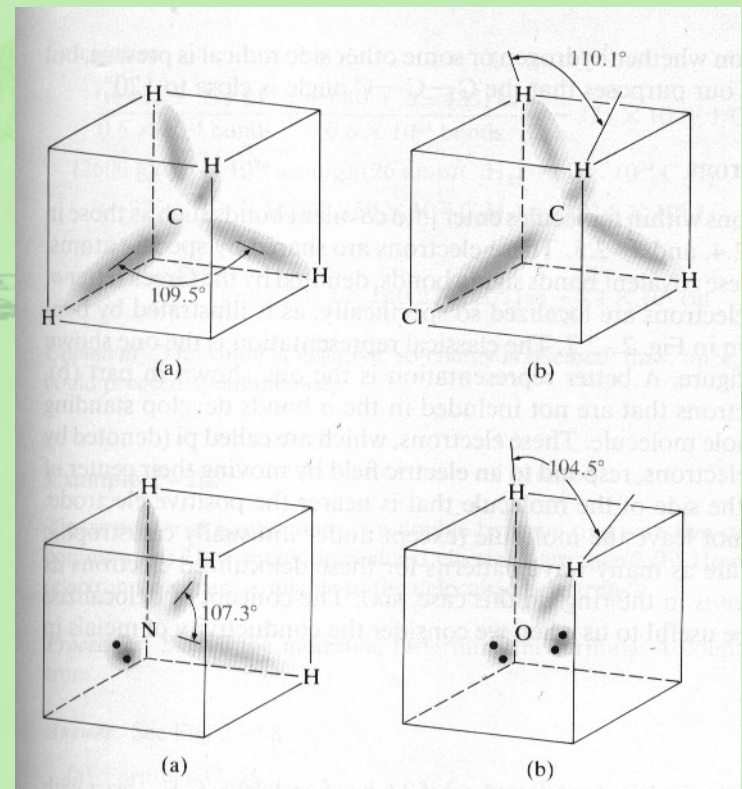


- Kovalentna veza je vrlo snažna na INTRAMOLEKULSKOJ razini (unutarmolekulskoj).
- INTERMOLEKULSKO vezanje (međumolekulsko) između malih molekula je vrlo slabo, pa su spomenuti materijali plinovi, tekućine ili krutine s niskom temperaturom taljenja (samo velike molekule, npr. $C_{19}H_{40}$) i meki

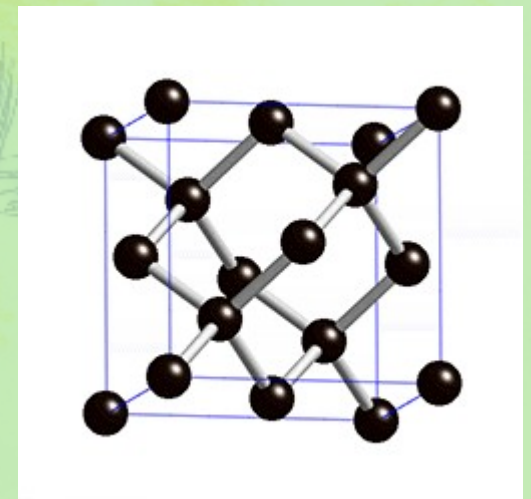
B. Kovalentne krutine

- Osim s orbitala, sve ostale usmjerene su u prostoru. Kovalentna veza nastaje stvaranjem molekulskih orbitala prekrivanjem atomskih orbitala. Stoga je kovalentna veza **PROSTORNO USMJERENA** (stereospecifična).
- Pri opisu kovalentne veze pogodnije je uzeti drugačije valne funkcije od onih koje slijede iz rješenja Schrödingerove jednačbe.
- Kovalentna veza pokazuje težnju stvaranja molekula koje su simetrične u prostoru.

- Atomske orbitale se kombiniraju i stvaraju HIBRIDE, koji zatim ulaze u kovalentnu vezu.
- primjer: ugljik i metan (CH_2 ne postoji)



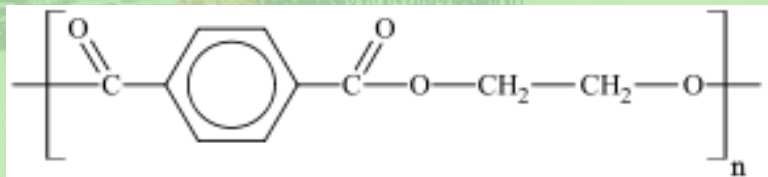
- sp^3 hibridizacija osnova je kristalnog stanja najpoznatije kovalentne krutine – dijamanta
 - silicij, itd.
- Dijamant – posljedice strukture:
 - veza je vrlo čvrsta – visoka točka taljenja ($> 3000\text{ }^\circ\text{C}$)
 - jako prekrivanje orbitala
 - elektron je teško delokalizirati
 - ($E_g = 5.5\text{ eV}$)
 - loši vodiči struje
 - ne daju se savijati (usmjerenost veze)
 - malen koeficijent toplinskog širenja



- sp^2 hibridizacija – u ravnini
- grafen i grafit
 - heksagonska struktura u ravnini
 - tri orbitale u vezi, a 4 elektrona
 - 4. veza je π veza, ali ne veže ravnine, već daje delokalizirani elektron
 - vodljivo stanje!
- nema prekrivanja u z smjeru
 - anizotropija i slojevitost grafita (vodljivost i proklizavanje)
- **Vežanje slojeva je preko slabih Van der Waalsovih VEZA.** (udaljenost susjeda 0,144nm, udaljenost ravnina 0,335nm)

C. Makromolekule

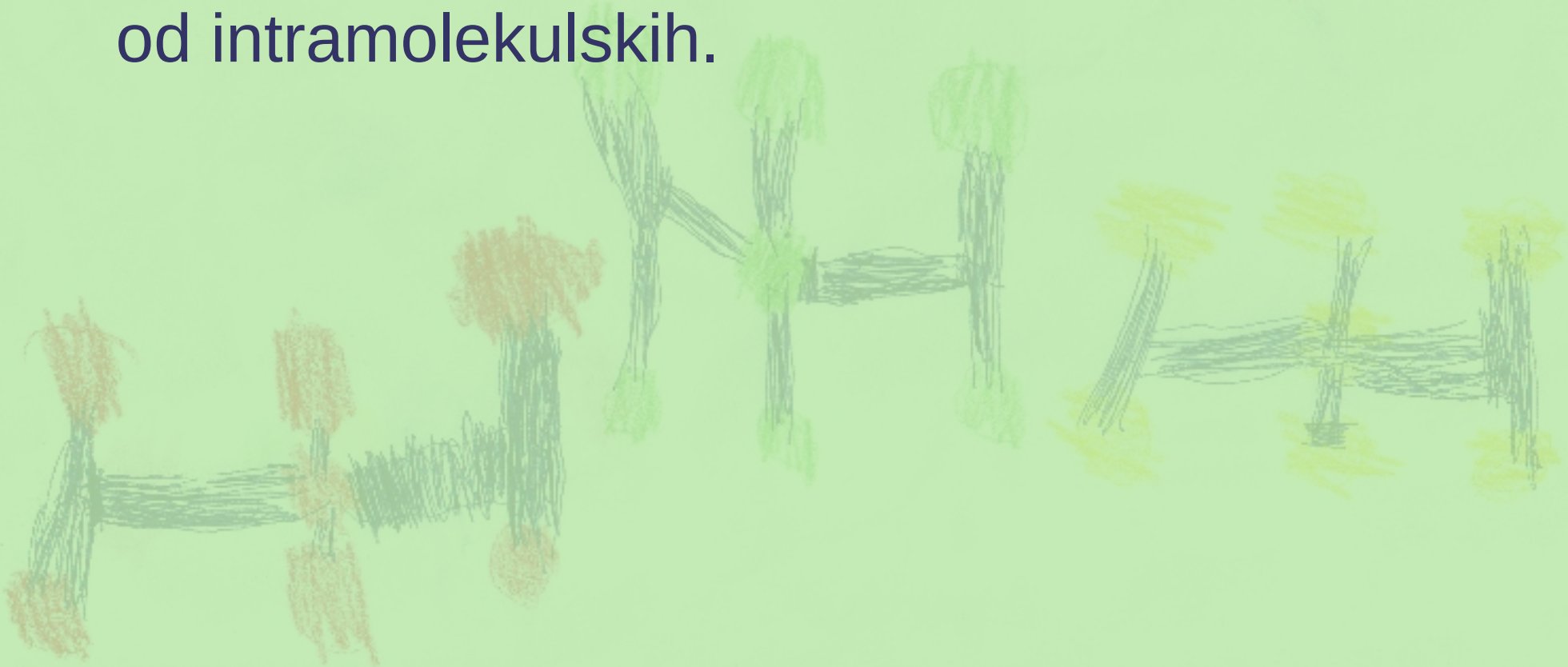
- Kovalentne molekule (organske) ne moraju biti male, već se mogu vezati u vrlo dugačke molekule – polimere
 - monomer: osnovna molekula (veze zatvorene)
 - mer: gradivni dio polimera – dvije veze otvorene (bifunkcionalnost)
 - polimer: dugačka molekula (mnogo mera)
- Postoji ogroman broj LINEARNIH molekula
- Iznenadjenje: neke od njih su vodljive i predstavljaju osnovu tehnološkog razvoja u smjeru organske elektronike. (primjer: polianilin)



poli(etilen terephtalat)

spada u poliestere

- Plastike su krutine (PVC, teflon, ...).
- Lanci se isprepletu i molekule se s molekulama vežu intermolekulskim silama, koje su slabije od intramolekulskih.



- Intermolekulske sile mogu biti:

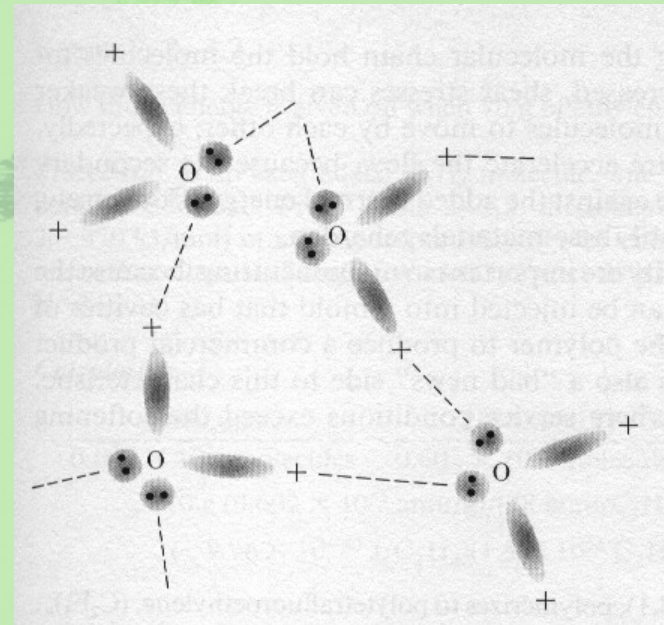
- Van der Waalsova (10^{-4}eV)

- Ne, Kr, H_2 , O_2

- dipol-dipol veza asimetričnih (polarnih) molekula (10^{-3}eV)

- CH_3Cl

- vodikova veza ($<0.1\text{eV}$)





- Posljedice prirode vezanja makromolekula u krutine

- slabe intermolekulske sile – niska točka taljenja
- termoplastičnost – grijanjem mekšaju, hlađenjem stvrdnjavaju
- mogućnost anizotropije, ako su lanci istegnuti primarno u jednom smjeru (primjer: teflon)



- Trodimenzionalne plastike

- nastaju ako se linearne makromolekule vežu između sebe jakim kemijskim vezama (*cross-binding*)
- jako intermolekulsko vezanje može se ostvariti grijanjem "isprepletenih špageta", pomoću katalizatora ili izloženošću elementarnim česticama (npr. elektroni, u litografiji)
- molekule su višefunkcionalne
- termosetting

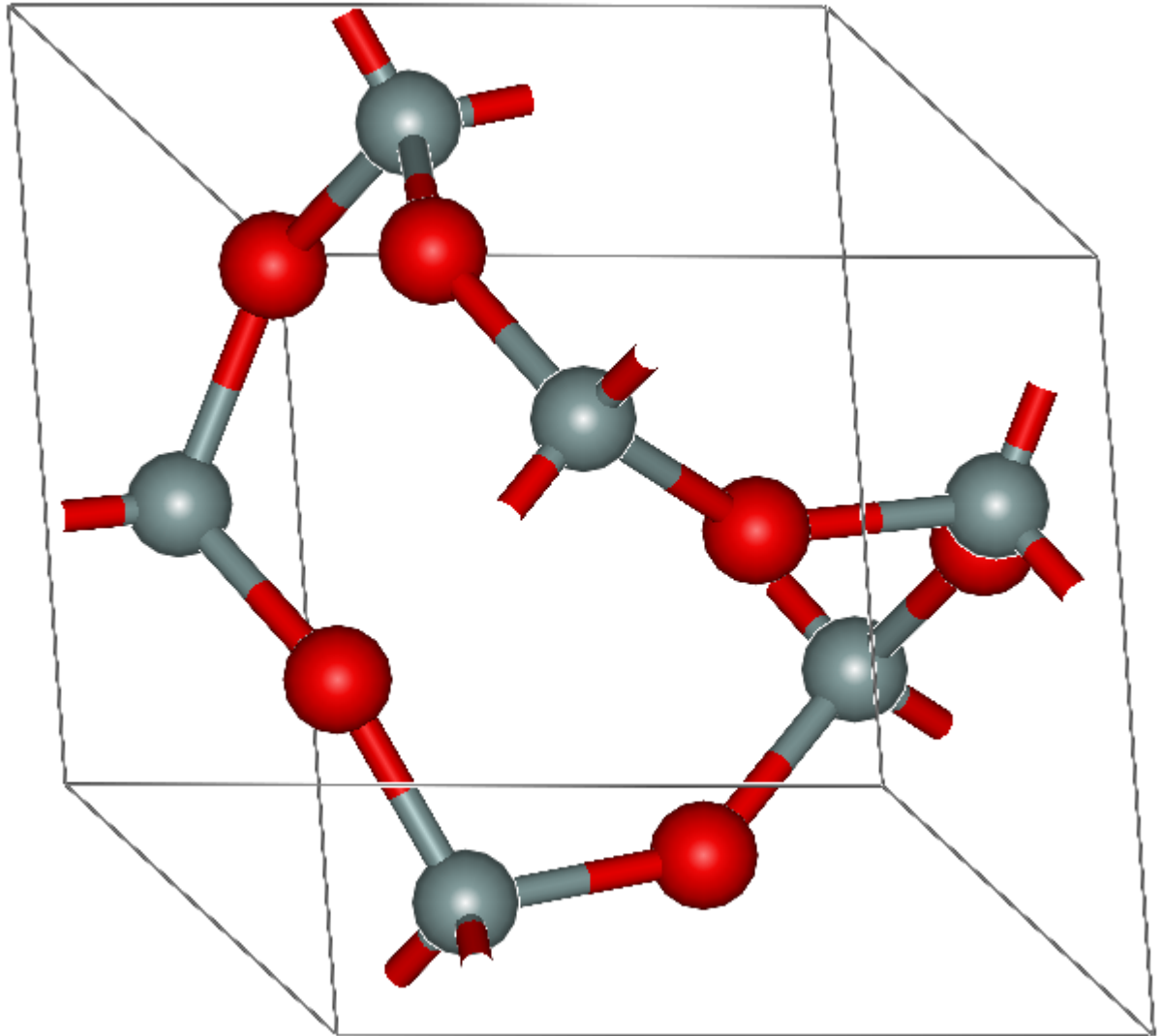
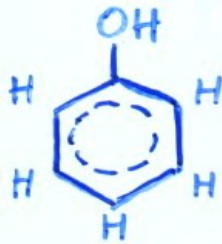
sl. 7

3D polimer (bakelit)

a) priprava

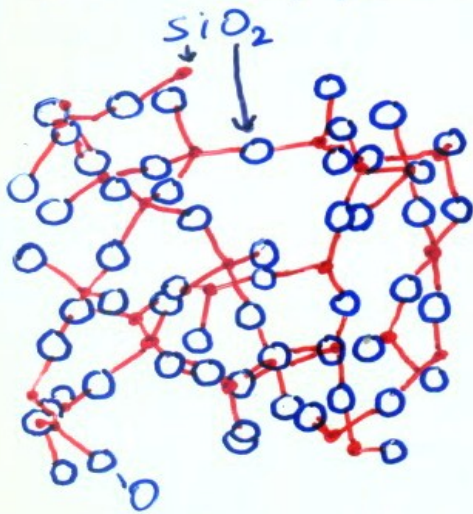


fenol-formaldehyd (bakelit)



sl. 8






b) prostorni (cm)



D. Ionska veza

- Temelji se na elektrostatskom međudjelovanju iona nastalih prijenosom naboja između atoma različite elektronegativnosti.
- Negativni ioni okružuju se pozitivnim i obrnuto.
- Kulonska je sila radijalna, pa je ionska veza NEUSMJERENA U PROSTORU.
- Kulonska je sila jaka, pa je ionska veza jaka (čvrstoća, tvrdoća, talište, vrelište, pakiranje).
- NaCl talište 800°C , MgO talište?
- Vrš se prijenos naboja na atomskoj razini, što ima posljedice na električnu vodljivost. Delokalizacija elektrona je slaba, pa je slaba vodljivost struje.
- Otapanje u vodi.

- KOORDINACIJSKI BROJ (CN – *coordination number*)
 - broj najbližih susjeda suprotne vrste
 - Ionski polumjeri i CN usko povezani – iz poznatih ionskih polumjera i valencija atoma možemo predviđati strukture ionskih kristala.
- Ionski polumjer ovisi o:
 - ionizaciji
 - valenciji
 - CN
 - (multiplicitetu veze)
 - ((temperaturi))

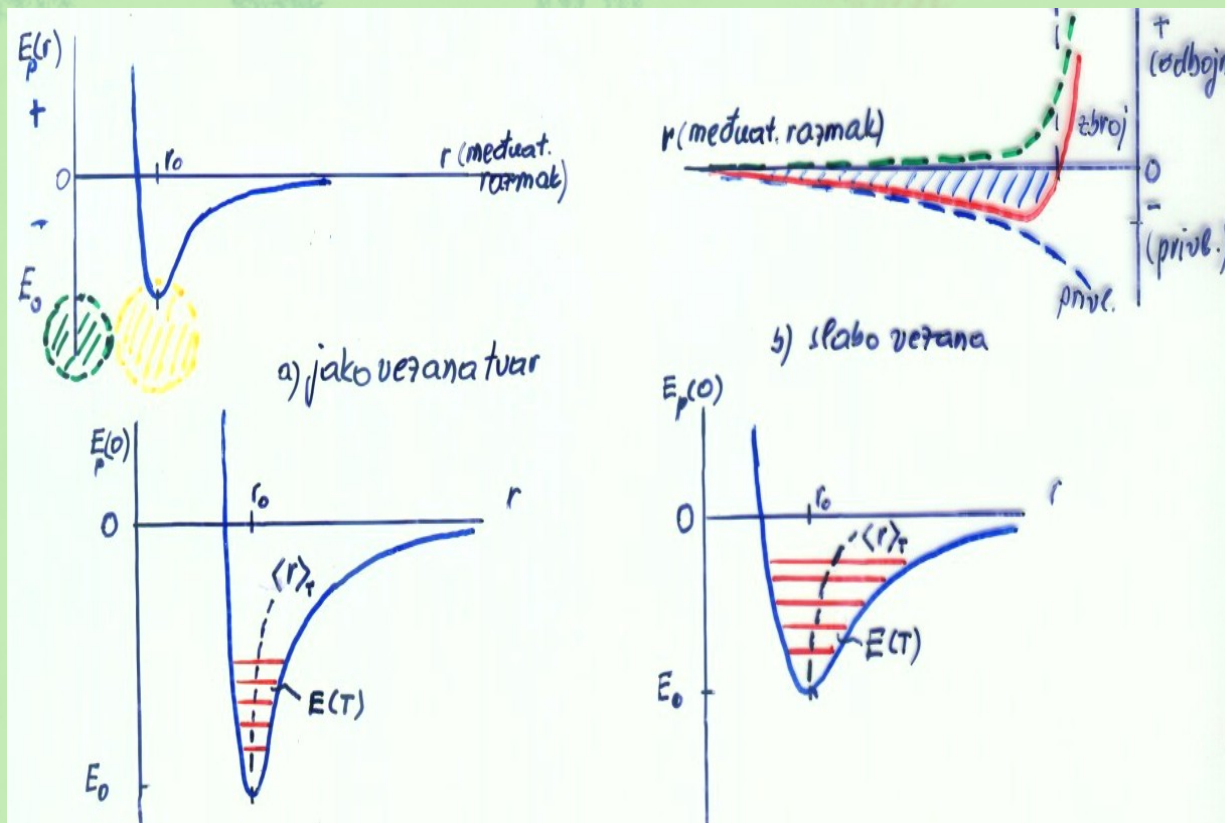
<i>Coordination Number</i>	<i>Cation–Anion Radius Ratio</i>	<i>Coordination Geometry</i>
2	<0.155	
3	0.155–0.225	
4	0.225–0.414	
6	0.414–0.732	
8	0.732–1.0	

E. Metalna veza

- Metali nisu niti kovalentni niti ionski.
- Poveznica: benzen.
- Valentne orbitale metalnih atoma se preklapaju tako jako da elektroni više ne znaju kojem atomu pripadaju, te su zbog toga delokalizirani.
- Vezanje rešetke iona i elektronskog mora.
- Detalji teorijskog opisa: vrpce, nagodinu. Motivacija: preko 80% elemenata su metali.
- Elektropozitivni atomi teško kompletiraju ljuske, zato kolektiviziraju elektrone.
- Povoljno i s gledišta načela neodređenosti.
- Velik CN. (80% metala CN=12, 40% metala CN=8)

F. Jednostavne generalizacije

- Kemijska veza i makroskopska svojstva materijala



- atrakcija: $E_a = -A/r^n$
 - kulonsko privlačenje
 - prekrivanje orbitala
- repulzija: $E_r = B/r^m$
 - kulonsko odbijanje svih elektrona
 - Paulijevo načelo

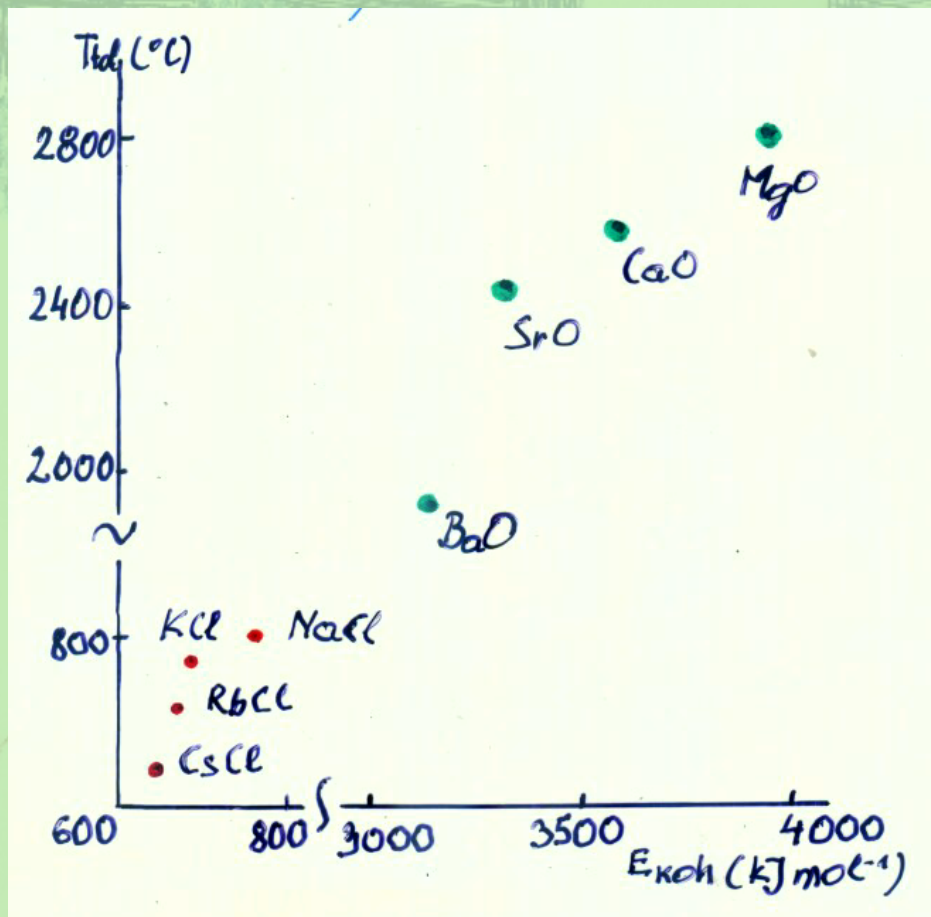
TABLE 2-2.2 Bond Energies and Lengths

BOND	BOND ENERGY*		BOND LENGTH, nm
	kJ/mol†	kcal/mol†	
C—C	370‡	88‡	0.154
C=C	680	162	0.13
C≡C	890	213	0.12
C—H	435	104	0.11
C—N	305	73	0.15
C—O	360	86	0.14
C=O	535	128	0.12
C—F	450	108	0.14
C—Cl	340	81	0.18
O—H	500	119	0.10
O—O	220	52	0.15
O—Si	375	90	0.16
N—H	430	103	0.10
N—O	250	60	0.12
F—F	160	38	0.14
H—H	435	104	0.074

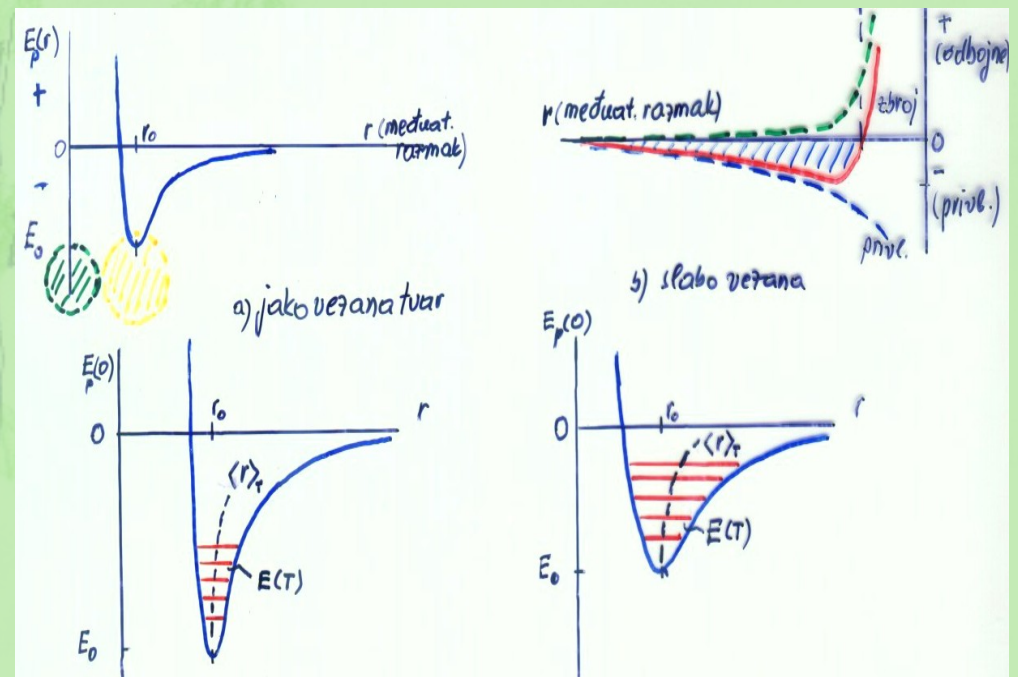
* Values are approximate. They vary with the type of neighboring bonds. For example, methane (CH_4) has the value shown for its C—H bond; however, the C—H bond energy is about 5 percent less in CH_3Cl , and 15 percent less in CHCl_3 .

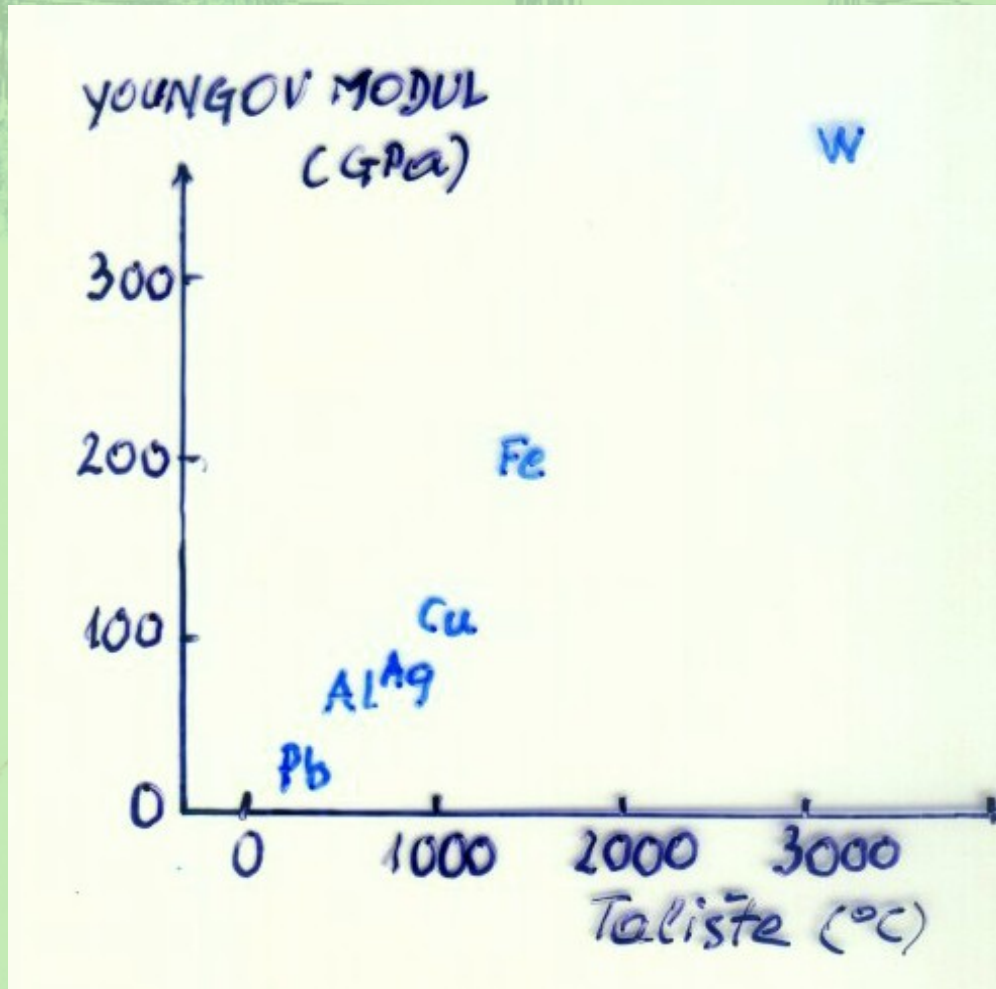
† Energies per 0.602×10^{24} bonds.

‡ All values are negative for forming bonds (energy is released), and are positive for breaking bonds (energy is required).

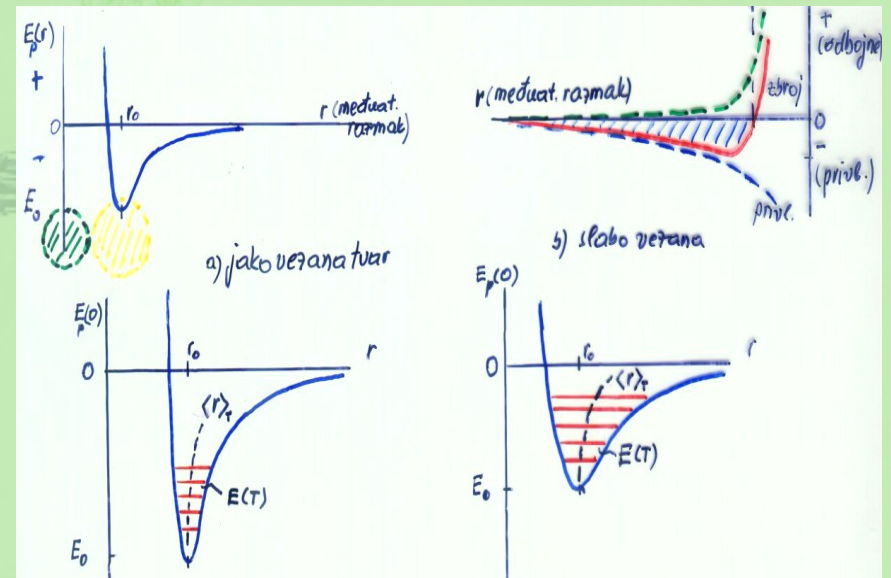


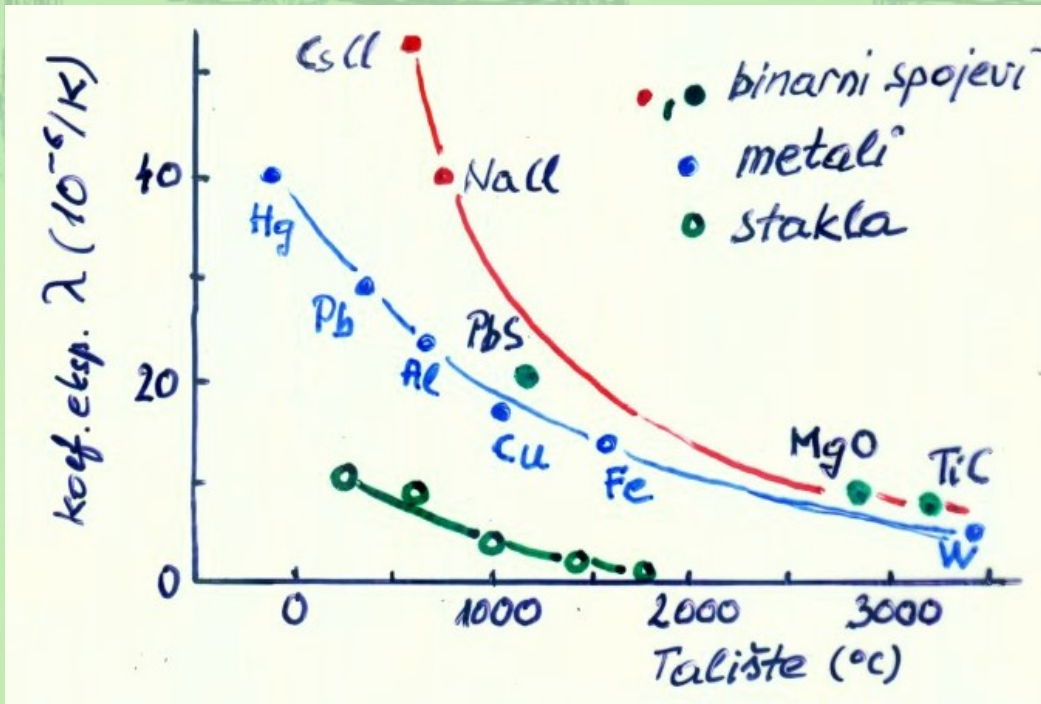
- Jača veza, uža, strmija i dublja krivulja, veća temperatura taljenja



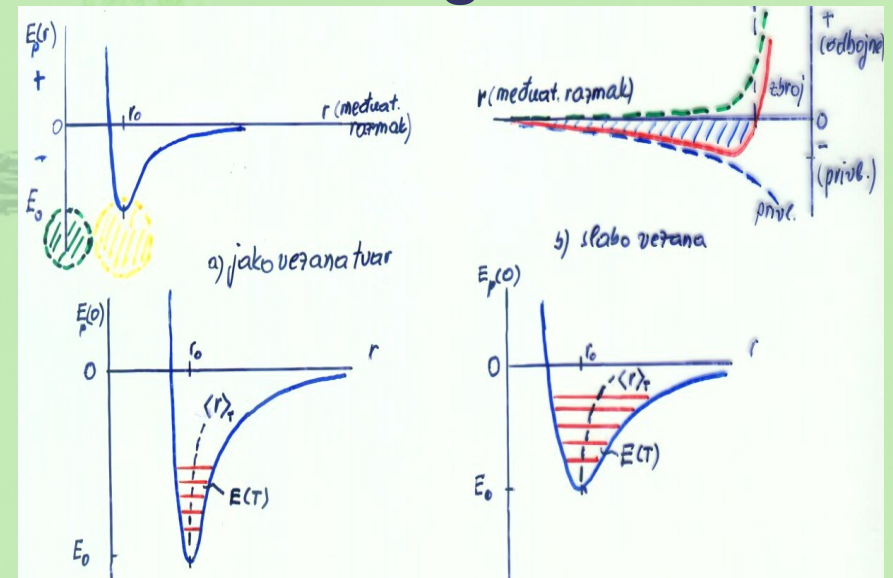


- Jača veza, veća tvrdoća, to jest sila za razmicanje atoma, to jest nagib potencijalne energije





- Toplinsko širenje
- Jača veza, dublja jama, simetričnija jama, manji odmak od ravnotežnog razmaka



- gustoća
 - atomska masa
 - atomski polumjer
 - CN

Zaključno

- Poznavanje tipa veze, jakosti veze i međuatomskih udaljenosti omogućuje predviđanje odnosa nekoliko važnih svojstava za tvari: talište, čvrstoća, elastični moduli, linearni koeficijent širenja, vodljivost
- Vidimo vezu strukture i svojstava, kao i razlike zbog tipa veze i koordinacije.
- Ipak, potrebno je više parametara i složeni račun, kao i dublje razumijevanje.