

IONSKA VEZA

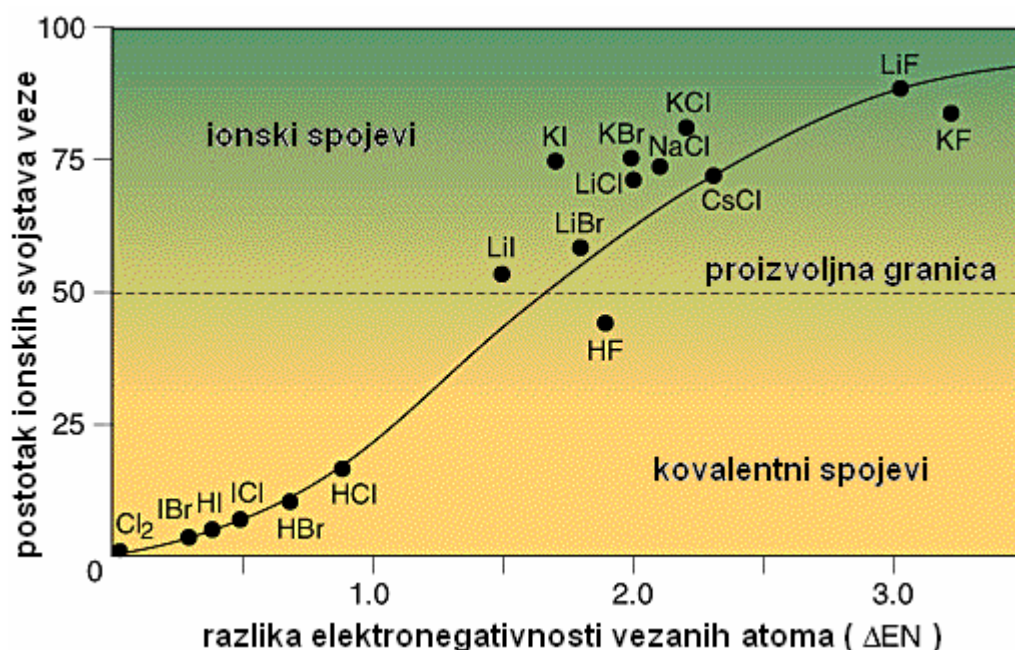
Elektrone zajedničkih parova atomi ne dijele potpuno jednako, ovisno o njihovoj elektronegativnosti. Ako se vežu atomi **različitih elektronegativnosti**, elektronegativniji atom će k sebi privući elektrone zajedničkog elektronskog para. Na taj način dolazi do polariziranja veze odnosno nastane **polarna molekula**. **Polarnost veze** odnosno narav međudjelovanja atoma određuje jednolikost ili nejednolikost raspodjele elektronske gustoće u vezi, ovisno o elektronegativnosti atoma. Stupanj polarnosti ili ionskih svojstava veze može se kretati u rasponu od 0% do 100%.

Polarne veze su čvršće od potpuno kovalentnih veza zbog dodatnog stabiliziranja nastale čestice kulonskim silama privlačenja. U sljedećoj tablici je pokazano nekoliko primjera takvog povećanja energije veze.

Energije veza izražene u kJ mol^{-1}

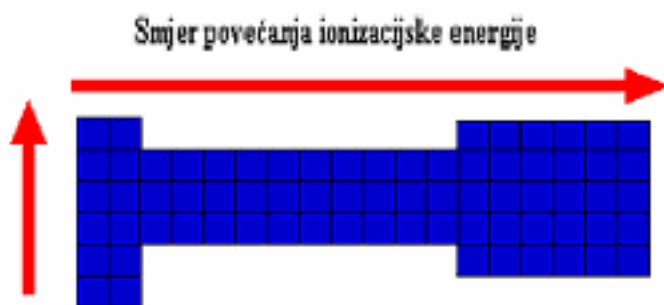
N—N	163	O—O	146
N—O	201	O—Cl	203
N—Br	243	O—I	234
N—F	272	O—H	463
H—H	436	S—S	266
H—F	567	S—F	327

Kao što smo već ranije naveli, za vezu u kojoj se elektronegativnosti povezanih atoma razlikuje za 1.7 ili više jedinica kažemo da su ionski spojevi, premda imaju tek oko 50% ionskih svojstava veze. Na slici su navedeni neki primjeri veza stvorenih od atoma različitih elektronegativnosti.



Povežu li se atomi jako **različitih elektronegativnosti** nastat će **ionska veza** jer će jedan od atoma k sebi potpuno privući elektrone zajedničkog elektronskog para.

Naime, dodavanjem energije atomima moguće je elektrone valentnih ljusaka izbaciti iz atoma (**ionizacijska energija** \equiv energija potrebna za izbijanje elektrona jednog mola neke tvari) ili elektrone dodavati u valentnu ljusku atoma (**elektronski afinitet** \equiv izmjenjena energija pri dodavanju elektrona jednom molu neke tvari). Atomi elemenata lijeve strane periodnog sustava (kovine) imaju **male** ionizacijske energije te će lako stvarati katione, a atomi elemenata desne strane periodnog sustava (nekovine) imaju **veliki** elektronske afinitete će dosta lako primati elektrone. U reakcijama elemenata lijeve strane s elementima desne strane periodnog sustava nastajat će spojevi s vezom u kojoj prevladavaju **ionska** nad kovalentnim svojstvima.



Prva ionizacijska energija elemenata glavnih skupina

		Group						18	
		1	2	13	14	15	16	17	He
					H 1301				2370
perioda	2	Li 519	Be 900	B 799	C 1090	N 1400	O 1310	F 1680	Ne 2080
	3	Na 494	Mg 736	Al 577	Si 786	P 1011	S 1000	Cl 1255	Ar 1520
	4	K 418	Ca 590	Ga 577	Ge 784	As 947	Se 941	Br 1140	Kr 1350
	5	Rb 402	Sr 548	In 556	Sn 707	Sb 834	Te 870	I 1008	Xe 1170
	6	Cs 376	Ba 502	Tl 590	Pb 716	Bi 703	Po 812	At 1037	Rn 1036

Ionizacijska energija u kJ/mol

2001-2500


1501-2000

1001-1500

501-1000

1-500

				H -73				18
1	2	13	14	15	16	17	He ≥0	
Li -60	Be ≥ 0	B -27	C -122	N +7	O -141 +844	F -328	Ne ≥0	
Na -53	Mg ≥ 0	Al -43	Si -134	P -72	S -200 +532	Cl -349	Ar ≥0	
K -48	Ca -2	Ga -29	Ge -116	As -78	Se -195	Br -325	Kr ≥0	
Rb -47	Sr -5	In -29	Sn -116	Sb -103	Te -190	I -295	Xe ≥0	
Cs -46	Ba -14	Tl -19	Pb -35	Bi -91	Po -174	At -270	Rn ≥0	



 >400

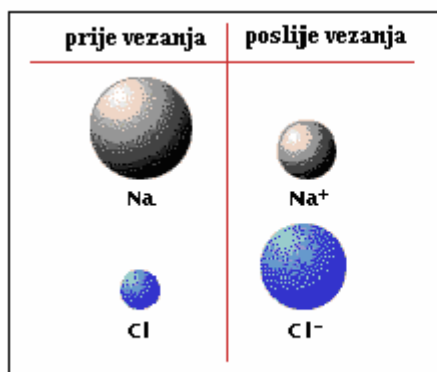
 200-300

 100-200

 0-100

 <1

Stvaranje NaCl



Kristalna rešetka

Stvaranje kristalnog NaCl(s) može se promatrati u **nekoliko koraka**.

1. korak: ionizacija natrijevog atoma.

$$E_{i,1} = 494 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-)$$

odnosno $\text{Na}(1s^2 2s^2 2p^6 3s^1) \rightarrow \text{Na}^+(1s^2 2s^2 2p^6) + \text{e}^-$

2. korak: ionizacija klorovog atoma.

$$E_a = -349 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (\text{Cl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-)$$

odnosno $\text{Cl}(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6)$

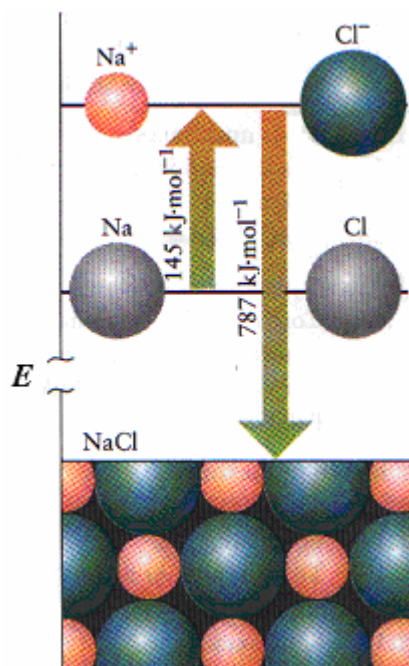
Ukupno ionizacije atoma:

$$E_{i1} + E_a = +494 \text{ kJ mol}^{-1} + (-349 \text{ kJ mol}^{-1}) = +145 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{!!!!}$$

3. korak: stvaranje kristalne rešetke NaCl iz iona.

$$E = -787 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \rightarrow \text{NaCl}(\text{s}))$$

Stvaranje **kristalne rešetke** NaCl stabilizira sustav zbog snažnih kulonskih sila privlačenja između kationa i aniona. **Energije kristalne rešetke** soli su jako negativne!



$$E_{\text{eksp}} = +145 + (-787) = -642 \text{ kJ mol}^{-1} (\text{Na(g)} + \text{Cl(g)} \rightarrow \text{NaCl(s)})$$

Vrijednost energije kristalne rešetke moguće je i **teorijski** procijeniti:

$$E_c = \frac{Q_1 Q_2}{r} \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$$

$$E_c = -\frac{1.602 \times 10^{-19} \text{ C} \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}}{2.76 \times 10^{-10} \text{ m} \times 4 \times 3.14 \times 8.85419 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \times \text{C}^2 \times \text{m}^{-1}} = -8.4 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$E_c = -505 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Razlike u vrijednostima energije posljedice su kulonskih privlačenja u **trodimenzionalnom** prostoru gdje su uključeni svi ioni u sferi promatranih iona. Zbog toga cjelokupni izraz treba množiti s korekcijskim faktorom; **Madelungovom konstantom**.

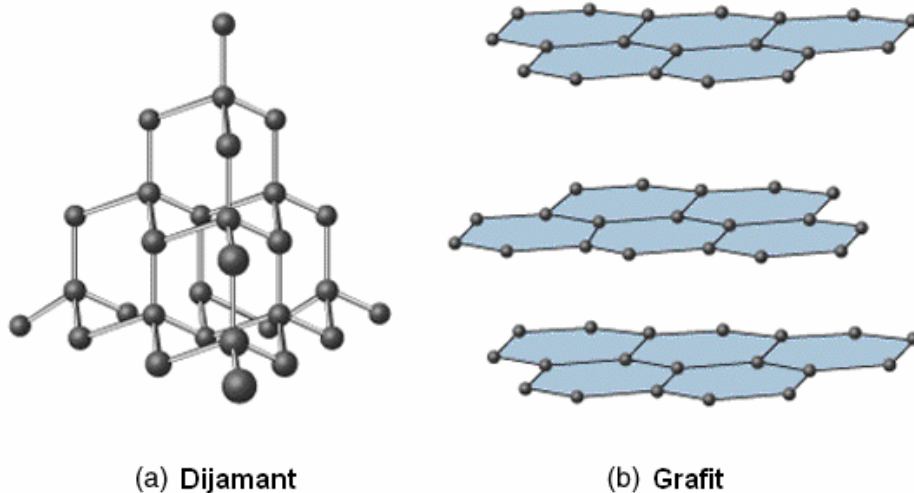
Primjer: Ionski spojevi NaCl i KCl imaju istu vrstu kristalne rešetke, a to znači i jednaku vrijednost Madelungove konstante. Procijenite koji od spojeva ima veću energiju kristalne rešetke (gdje su veze čvršće)?

$$\frac{E_{\text{NaCl}}}{E_{\text{KCl}}} \cong \frac{l_{\text{KCl}}}{l_{\text{NaCl}}} = \frac{r_{\text{K}^+} + r_{\text{Cl}^-}}{r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-}}$$

Veća je energija kristalne rešetke NaCl jer je $r_{\text{Na}^+} < r_{\text{K}^+}$ (Na je u 3. a K u 4. periodu).

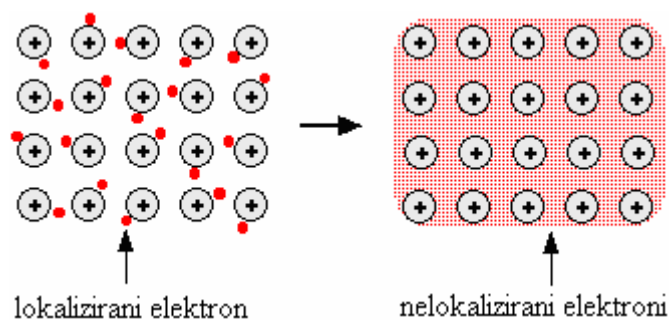
Krutine

Krutine predstavljaju agregatno stanje materije visoke uređenosti. Kemijska i fizička svojstva krutina ovise o detaljima te organiziranosti. Elementarni **ugljik** se u prirodi pojavljuje u dvije različite krutine koje se razlikuju u prostornom rasporedu (položaju) vezanih C-atoma što uvjetuje potpuno različita svojstva tih oblika. Dva takva alotropa ugljika su dijamant (sp^3 ugljik) i grafit (sp^2 ugljik).



U ugljikovoj krutini su veze naglašeno usmjerene i ta usmjerenost veza uvjetuje način uređenja strukture. U kovinama veze nisu usmjerene nego je struktura krutina određena tzv. atomskim „pakiranjem“.

Kovinska (metalna) veza



Osnovna značajka te vrste veze je slobodno kretanje elektrona nepopunjenih orbitala koji su odvojeni od atoma u kristalnoj rešetki kovine. To su **vodljivi elektroni** jer omogućavaju provođenje elektriciteta. Oni su raspoređeni **jednolike** kroz krutinu a svako veća neravnoteža naboja spriječena je snažnim **privlačenjem** negativno nabijenih elektrona i pozitivno nabijenih

jezgara, te međusobnim odbijanjem elektrona. Elektroni se u krutini kreću korelirano → kretanje svakog elektrona ovisi o položaju susjednih elektrona. Korelirano gibanje elektrona osigurava da svaka jedinična ćelija kristalne rešetke kovine u prosjeku ima jednak broj elektrona i jezgara, tj. jedinična ćelija je neutralna! Ti elektroni omogućavaju provođenje električne struje u kovinama koje pada s porastom temperature.

Podjela kovina

1. valentni elektroni iz s i p orbitala (slabe veze)

Metali sa s i p elektronima u vezama imaju malu kohezivnu energiju. Ove veze su slabe a primjer je mekani natrij (na sobnoj temperaturi ima čvrstoću maslaca). Magneziju i aluminiju se mehanička čvrstoća može povećati dodatkom drugih kovina (slitine legure).

2. valentni elektroni iz djelomično popunjenih d orbitala (čvrste veze)

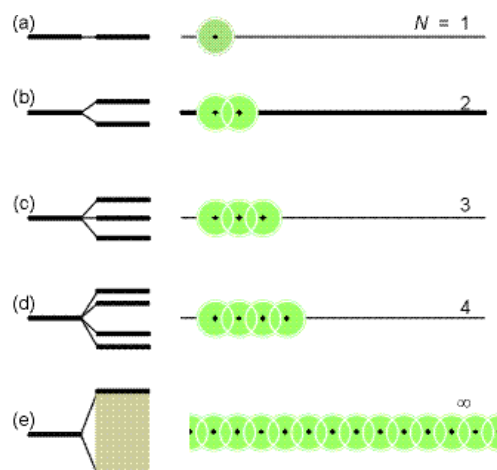
Prijelazne metale karakteriziraju nepopunjene d orbitale koje kovalentnim vezama čvrsto vežu metalne ione u kristalnu rešetku. Kohezivna energija je veća a kovine kao što su titanij, željezo, volfram i drugi imaju izuzetnu mehaničku čvrstoću.

MO teorija metalne veze (delokalizirani elektroni)

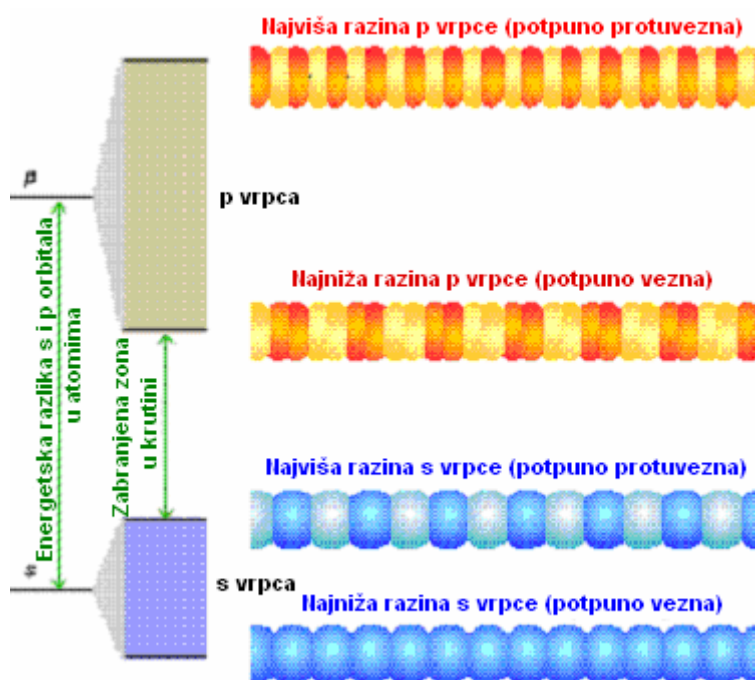
MO teorijom mogu se objasniti svojstva kovina i poluvodiča, jer električnu struju provode elektroni u MO delokaliziranim kroz krutinu. Dovođenjem atoma na male udaljenosti dolazi do preklapanja njihovih atomskih orbitala i stvaranja veza (vidjeti kovalentnu vezu).

U molekulama s relativno malim brojem atoma i i čvrsto lokaliziranim elektronima molekularne orbitale su jasno razdvojene pa su vezne i protuvezne orbitalne razine toliko razdvojene da je potrebna razmjerno velika energija da se elektroni pobude iz niže u višu energetska razinu (obično iz vezne u protuveznu orbitalu).

Kada se na malu udaljenost približi ogroman broj atoma elemenata (napr. u elementarnim krutinama ili tekućinama) prekrivanjem njihovih atomskih orbitala dolazi do stvaranja velikog broja molekularnih orbitala koje se grupiraju u vrpce. Energetska razlika između orbitala unutar jedne vrpce, kao i između veznih i protuveznih orbitala, nije velika i za pobuđivanje vanjskih elektrona nije potrebna velika energija. Navedena situacija je pokazana na sljedećim slikama.

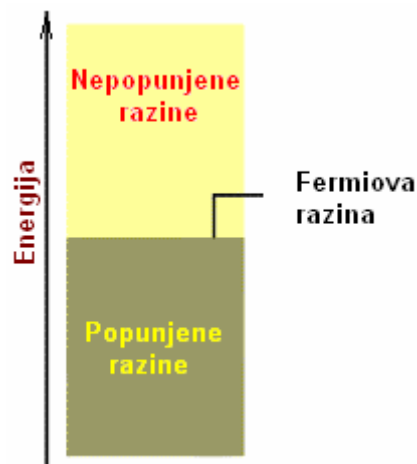


Stvaranje vrpce N molekulnih orbitala postupnim povećavanjem broja nanizanih atoma (N). I kad broj atoma teži ∞ , vrpca ostaje određene širine, a sastoji se od N diskretnih orbitala koje samo prividno čine kontinuum.



Prekrivanje s orbitala daje **s elektronsku vrpću** a prekrivanje p orbitala daje **p elektronsku vrpću**. Razmak između vrpce zove se **zabranjena zona**. Ako je energetska razlika malena vrpce se prekriju.

Energetsku razliku između molekulnih orbitala u izdvojenim atomima, odnosno između vrpce u atomskim nakupinama (krutina ili tekućina) zovemo **ZABRANJENA ZONA**. Najviša popunjena orbitala (**HOMO** \equiv the **h**ighest **o**ccupied **m**olecular **o**rbital) se zove **Fermiova razina**.

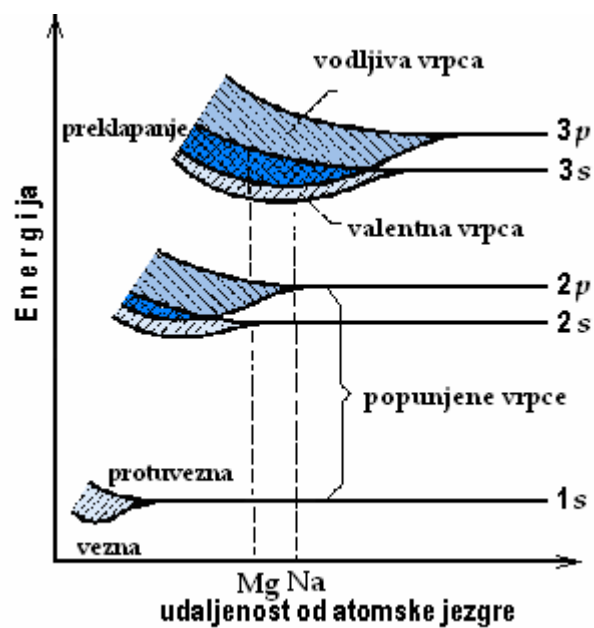


Kad N elektrona popunjava vrpce s N orbitala (npr. elementi **Ia** skupine periodnog sustava) vrpca je *polupopunjena*. Polupopunjenu ili nepopunjenu vrpce molekularnih orbitala zovemo *(pro)vodljiva vrpca*.

Iz Fermiove razine, *slabo vezani* elektroni lako preskaču u prazne orbitale. Ti elektroni se mogu gibati u krutini i *provode struju*. S *porastom temperature raste električni otpor* u kovini jer atomi *vibriraju* sve snažnije te se elektroni s njima češće sudaraju što im onemogućava korelirano kretanje i provođenje električne struje.

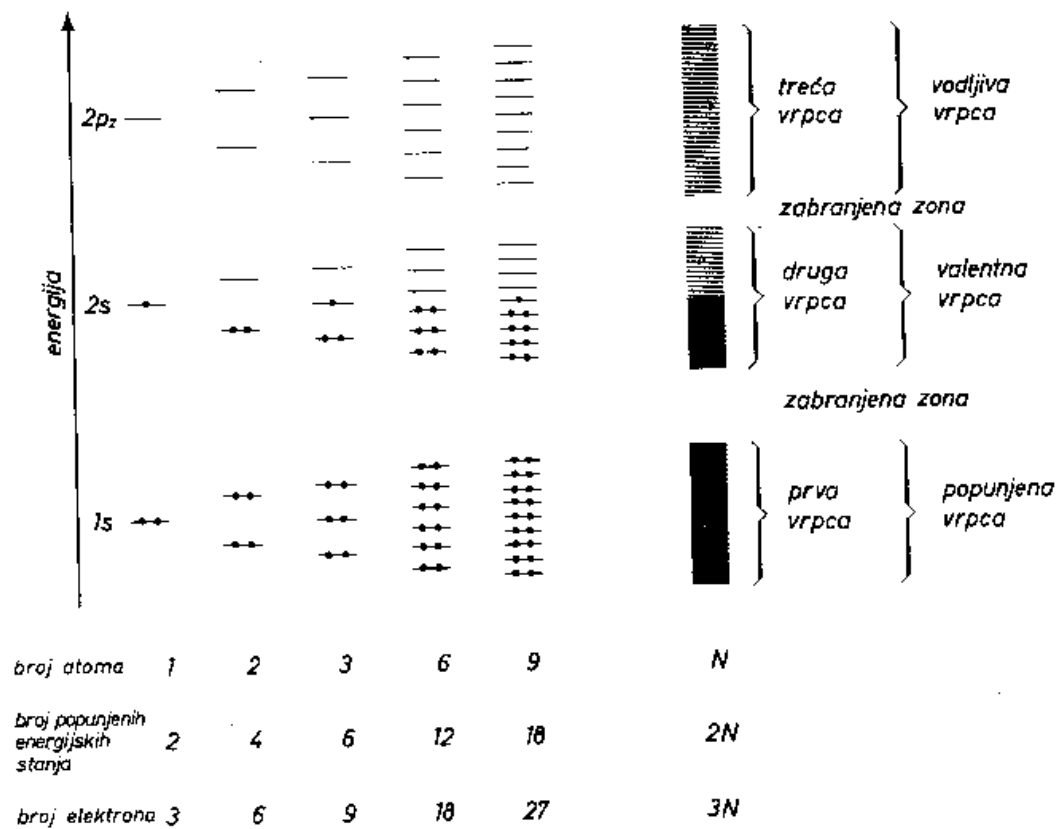
Preklapanjem vrpce dolazi do njihovog *širenja*. Orbitale *većeg n* se jače preklapaju jer se one *rasprostiru dalje u prostor oko jezgre nego orbitale malenog n* . Nastale valentne i vodljive vrpce imaju manju razliku u energiji što smanjuje zabranjene zone ili dovodi do njihova preklapanja, pa takve kovine *bolje* provode električnu struju.

Tako se može objasniti dobra električna vodljivost kovina natrija i magnezija koji imaju elektronske konfiguracije; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ i $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. Pri ravnotežnim međuatomskim razmacima valentne vrpce $3s$ elektrona preklapaju se s vodljivim vrpce $3p$ elektrona (sljedeća slika) što omogućava lagan prelazak valentnih u vodljive elektrone.



Preklapanje valentnih i vodljivih vrpca u natriju i magneziju ovisno o međuatomskom razmaku u kovini. Crtkane okomice predstavljaju stvarni međuatomski razmak u kovini.

* Preuzeto iz I. Filipović i S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, Školska kniga, Zagreb 1987.



Sl. 6.63. Shematski prikaz nastajanja elektronskih vrpca u metalnom litiju