

## Kemijska vez

Leta 1916 postavita teoriji o naravi kemijske vezi neodvisno drug od drugega in tudi neodvisno od Bohrovega modela atoma:

- **Kossel** – kemijska vez nastane tako, da odda atom en ali več elektronov drugemu atomu, nastaneta pozitivni in negativni ion, med njima pa elektrostatska sila; takšno kemijsko vez danes imenujemo elektrovalentna ali ionska vez;
- **Lewis** – kemijsko vez razlaga z nastankom skupnega elektronskega para; včasih so jo imenovali oktetna teorija; kemijsko vez, ki jo je vpeljal Lewis, imenujemo kovalentna ali atomska vez;

---

---

---

---

---

---

---

---

## Označevanje elektronov:

- Lewis je vpeljal poseben način označevanja elektronov, s točkami ob simbolih, kar omogoča simboličen zapis kovalentne vezi v molekulah,  $H \cdot \cdot H$ ;  $H : H$ ;
- Skupne ali vezne elektronske pare lahko označujemo s črtico  $H-H$ ;
- Nevezne elektronske pare označujemo s točkami




---

---

---

---

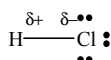
---

---

---

---

### Primeri:



polarna molekula, vez imenujemo polarna kovalentna vez

---

---

---

---

---

---

---

---

### Koordinacijske spojine

- S pomočjo Lewisove ideje o skupnem elektronskem paru je skušal 1923 Sidgwick razložiti vezi med centralnim atomom in ligandi v koordinacijskih spojinah – atome povezuje skupni (vezni) elektronski par, ki ga v celoti prispeva ligand – **donor**, centralni atom ali ion – **akceptor** – pa ga sprejme.

---

---

---

---

---

---

---

---

### Ionske vezi:

- prostorsko neusmerjene;
- število ionov, ki se lahko razvrstijo okoli enega iona z nasprotnim nabojem, je odvisno od razmerja velikosti ionov;
- pri spajanju ionov ne nastajajo izolirane molekule, marveč večji agregati ionov - kristali (NaCl, CsCl, CaO);

### Kovalentne vezi:

- prostorsko usmerjene vezi
- značilne za izolirane molekule, kakršne so v plinastem, deloma pa tudi tekočem stanju ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ ), pa tudi za molekule, ki so povezane v kristalu ( $J_2$ );

---

---

---

---

---

---

---

---

### Dve valvnomehanski interpretaciji kemijske vezi v molekulah

- Teorija valenčne vezi (1927);
- Teorija molekulskih orbital (1928);
  - Teorija kristalnega polja, ki jo danes z imenom teorija polja ligandov uporabljamo ob teoriji molekulskih orbital pri razlagi kemijske vezi v koordinacijskih spojinah;

**Za razlago kemijske vezi v molekulah moramo poznati določene podatke o molekulah, ki jih lahko določimo eksperimentalno oz. izmerimo in so osnova teorije o kemijski vezi, s katero razlagamo vlogo elektronov (ali orbital) pri nastanku vezi, to je elektronsko strukturo molekul.**

---

---

---

---

---

---

---

---

### Razlaga kemijske vezi

- Oblika (geometrijska razporeditev atomov v molekuli)
- Dipolni moment  $\mu$  (definiran kot produkt med velikostjo naboja ( $z$ ) in razdaljo med središči pozitivnih in negativnih nabojev ( $r$ ), enota 1 Cm, C kulon = As);
- Magnetne lastnosti (paramagnetne – nekatere snovi nehomogeno magnetno polje privlači, diamagnetne – odbija;
- Energija vezi ali vezna energija, določimo jo na osnovi termodinamskih ali pa spektroskopskih eksperimentov; **nastanek kemijske vezi je vselej eksotermen proces**

---

---

---

---

---

---

---

---

### Teorija valenčne vezi

Valovnomehanske obravnave zgradbe molekul uporabljajo dva osnovna principa:

- princip linearne kombinacije, ki trdi, da je linearna kombinacija valovnih funkcij tudi rešitev valovne enačbe  $\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + \dots + c_n\Psi_n$   
 $c_1, c_2, \dots$  poljubna števila
- variacijski princip, ki je osnovan na dejstvu, da nobena izračunana valovna funkcija ali linearna kombinacija takšnih valovnih funkcij ne more imeti nižje energije, kot je prava, eksperimentalno določena energija vezi oz. molekule.

---

---

---

---

---

---

---

---

Razlaga teorije valenčne vezi na primeru vodika:  
strukturo molekule vodika oziroma kemijsko vez opišemo s pomočjo raznih struktur, ki jih imenujemo kanonske strukture:

H—H	kovalentna kanonska struktura	$\Psi_{\text{kov}}$
:H <sup>-</sup> H <sup>+</sup>	ionska kanonska struktura	$\Psi'_{\text{ion}}$
H <sup>+</sup> H:	ionska kanonska struktura	$\Psi''_{\text{ion}}$

$$\Psi = \Psi_{\text{kov}} + c' \Psi'_{\text{ion}} + c'' \Psi''_{\text{ion}}$$

Za opisani način obravnave je Pauling uporabil termin rezonanca, v tem primeru govorimo o rezonanci med kanonskimi strukturami.

---

---

---

---

---

---

---

---

### Usmerjenost kovalentnih vezi in prekrivanje atomskih orbital

- Verjetnost nahajanja elektrona v diferencialno majhnem delu prostora  $dV$  v okolici jedra je sorazmerna  $\Psi^2$ ;
- Atom predocimo z orbitalo (prostorom), kjer je 95% verjetnost, da se v njem nahaja elektron;
- Kemijska vez je tem močnejša, čim intenzivnejše je prekrivanje orbital
- Kemijska vez v molekulah je usmerjena:
  - Čelno prekrivanje je najintenzivnejše- nastala vez je  $\sigma$ - vez; te so razmeroma močne vezi (s-s, s- $p_x$ ,  $p_x$ - $p_x$ ,...);
  - Vez, ki jo razlagamo s bočnim prekrivanjem orbital, imenujemo  $\pi$ -vez, te vezi so šibkejše zaradi manj intenzivnega prekrivanja ( $p_y$ - $p_y$ ,  $p_y$ - $d_{xy}$ ,...);

---

---

---

---

---

---

---

---

### Hibridizacija

- To je računski postopek, s katerim dobimo iz določenega števila atomskih orbital enako število novih – hibridnih orbital;
- Le-te so po obliki enake, v prostoru pa so usmerjene tako, da so maksimalno vsaksebi.
- Bistvo računskega postopka pri hibridizaciji je linearna kombinacija valovnih funkcij istega atoma;
- Tip hibridizacije izberemo glede na eksperimentalno določeno obliko molekule;
- S pomočjo hibridnih orbital lahko ustrezneje razložimo zgradbo molekul metana, amoniaka in vode.

---

---

---

---

---

---

---

---

### Tipi hibridizacije

- Linearna –  $sp$ , hibridiziramo s in  $p_x$  orbitale; ( $BeCl_2$ )
- Trikotna-planarna –  $sp^2$ , hibridiziramo s,  $p_x$ ,  $p_y$  orbitale; ( $BCl_3$ )
- Kvadratna-planarna –  $dsp^2$ , hibridiziramo  $d_{xy}$ , s,  $p_x$ ,  $p_y$  orbitale; ( $PtCl_4$ )
- Tetraedrična –  $sp^3$ , hibridiziramo s,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  orbitale; ( $SiCl_4$ )
- Trigonalno-bipiramidalna –  $sp^3d$ , hibridiziramo s,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ,  $d_{z^2}$ ; ( $PF_5$ )
- Oktaedrična –  $sp^3d^2$ , hibridiziramo s,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ,  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ; ( $SF_6$ );

---

---

---

---

---

---

---

---

### Vpliv neveznih elektronskih parov na zgradbo molekule

- Leta 1940 Sidgwick in Powell postavila preprosto empirično pravilo, po katerem je razporeditev vezanih atomov okrog centralnega atoma takšna, da omogoča maksimalni razmak elektronskih parov centralnega atoma – ne glede na to, ali so vezni ali nevezni;
- 1957 to pravilo razširijo in postane znano kot teorija o odboju valenčnih elektronskih parov (Nyholm-Gillespievo pravilo):

**nevezni ↔ nevezni > nevezni ↔ vezni > vezni ↔ vezni**

Na ta način je mogoče na enostaven način razložiti zmanjšanje valenčnih kotov pri molekuli vode ali amoniaka.

---

---

---

---

---

---

---

---

### Teorija molekulskih orbital

- Konceptualno zahtevnejša od teorije valenčnih vezi, primerna za kvantitativno delo in daje zelo dobre rezultate;
- Osnovni koncept:
  - strukturo molekule razlaga tako, da okrog vseh jeder predpostavi niz molekulskih orbital, ki jih elektroni zasedejo v skladu s padajočo stabilnostjo, Paulijevim principom in Hundovim pravilom.
  - Najenostavnejša metoda je metoda linearne kombinacije atomskih orbital;

---

---

---

---

---

---

---

---

### Primer vodika

- Z linearno kombinacijo dveh atomskih 1s valovnih funkcij (atomov A in B) dobimo dve molekulski valovni funkciji
  - $\Psi_1 = N_1 (\Psi_A + \Psi_B)$ ;
  - $\Psi_2 = N_2 (\Psi_A - \Psi_B)$ ;
    - $N_1$  in  $N_2$  faktorja za normalizacijo molekulskih valovnih funkcij tako, da je verjetnost nahajanja elektrona v celotnem prostoru ;
  - dobljeni molekulski orbitali označimo s simboloma  $\sigma_{1s}$  in  $\sigma_{1s}^*$  in ju imenujemo **vezna** in **razvezna orbitala**.
    - Elektrona v vezni orbitali prispevata k nastanku kemijske vezi, elektrona v razvezni pa k odboju med atomoma

---

---

---

---

---

---

---

---

### Razlaga strukture enostavnih dvoatomnih molekul s TMO

- Preprosta razlaga molekul iz enakih atomov  $F_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ .
- Za  $F_2$  in  $O_2$  velja vrstni red orbital glede na padajočo stabilnost (naraščajočo energijo):

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2px} < \pi_{2py} = \pi_{2pz} < \pi_{2py}^* = \pi_{2pz}^* < \pi_{2px}^*$$

- Za dvoatomne molekule ostalih elementov, na primer  $N_2$ , je vrstni red drugačen:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2py} = \pi_{2pz} < \sigma_{2px} < \pi_{2py}^* = \pi_{2pz}^* < \pi_{2px}^*$$

- red vezi:  $1/2$  (št.  $e^-$  v veznih orb - št.  $e^-$  v razveznih orb)

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

### Elektronegativnost

- Kvantitativen pripomoček pri razlagi kemijske vezi in strukture ter lastnosti molekul
- Pauling: polarno vez med dvema atomoma je obravnaval kot rezonanco med tremi kanonskimi strukturami;

$$E_{A-B} = 1/2(E_{A-A} + E_{B-B});$$

$$\Delta = E_{\text{vezi}} - E_{A-B}$$

$$\kappa_A - \kappa_B = K (\Delta)^{1/2}$$

- Mullikan: težnja atoma, da privlaci elektrone v vezi, je enaka povprečju ionizacijske energije (IE) in elektronske afinitete (EA) atoma;
- Allred in Rochow - njuna teorija izhaja iz Paulingove definicije in racuna elektrostatsko silo med jedrom in elektronom v vezi, pri cemer upošteva zasencenost elektrona z notranjimi elektroni.

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---