

XI. Основен концепт на хемиското сврзување (6 часа)

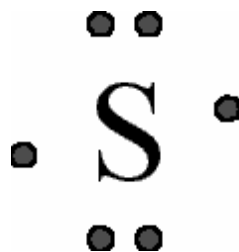
Основен концепт за хемиско сврзување Луисови симболи и октетно правило

Генерална класификација на хемиските врски:

- ***Јонска врска***
- ***Ковалентна врска***
- ***Метална врска***

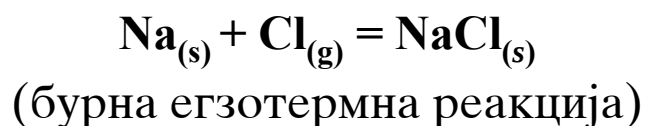
- Валентните електрони се сместени во највисоките електронски потслоеви, односно тоа се електроните што учествуваат во хемиското поврзување (“валентни” доаѓа од латинскиот израз “valere” - силен).

- Погоден начин за прикажување на валентните електрони се Луисовите (Lewis) симболи. Луисовите симболи се состојат од симболот на елементот околу кого се додадени точки што ги симболизираат валентните електрони. На една страна од симболот на елементот се пишуваат најмногу две точки (два електрони).



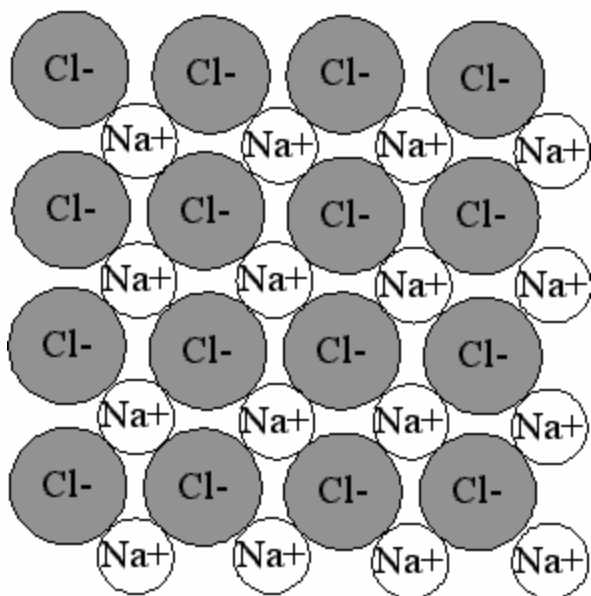
- *При хемискојо поврзување атомите настојуваат да добијат, изгубат или да сиodelат електрони со друг атом, со тенденција да постигнат електронска конфигурација на најблискиот инертен гас во периодниот систем.*
- Инертните гасови, со исклучок на He, се опкружени со 8 валентни електрони (пополнети s и p орбитали, октет од електрони).
- *При хемискојо поврзување, атомите настојуваат да бидат опкружени со 8 валентни електрони, при тоа исцрпувајќи, примајќи или сиodelувајќи електрони со други атоми (октетно правило).*

Јонска врска



NaCl е типично јонско соединение. Кристалот на NaCl е изграден од јони организирани во тродимензионална јонска кристална решетка. Во јонските соединенија, јоните што ја формираат јонската кристална решетка се држат помеѓу себе само со привлечни електростатски сили.

Типичните јонски соединенија најчесто се цврсти кристални супстанции. Денес се познати и голем број на јонски соединенија кои постојат во течен облик. Тие се наречени јонски течности. Кај цврстите јонските соединенија не постојат молекули изградени од јони, туку постојат тродимензионални кристални решетки изградени од јоните што го формираат јонското соединение. Распоредот на јоните во решетката е таков што секој јон е опкружен на правилен начин од определен број на јони со спротивен полнеж. Распоредот на јоните во јонската кристална решетка е карактеристичен за секое јонско соединение.



*Na има мала јонизациона енергија!
Cl има висок електронски
афинитет!*

После реакцијата двата јони имаат по осум валентни електрони:



Шематски приказ на напречен пресек на кристалот на NaCl

Енергетски процеси при образување на јонска хемиска врска

Формирањето на јонските соединенија најчесто е егзотермен процес.

- Одземањето на електронот *секогаш* е ендотермен процес:



- Примањето на електрон од страна на неметалите најчесто е егзотермен процес.



Вкупниот енергетски ефект при формирањето на јонското соединение би бил:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{јонизација}} + \Delta H_{\text{афинитет}} = 147 \text{ kJ/mol}$$

Процесот би бил ендотермен!

Меѓутоа, процесот на формирање на NaCl е силно егзотермен!!

- Причина за отстапувањето е формирањето на јонска кристална решетка, при што јоните со спротивен полнеж силно се привлекуваат и при тоа се ослободува значително количество енергија. Енергијата што се ослободува при формирањето на јонската кристална решетка е еднаква по бројната вредност на **енергијата на јонската кристална решетка**.

Енергијата на јонска кристална решетка е еднаква на вложената енергија потребна за разложување на еден мол кристално јонско соединение до гасовити облици на неговите јони.



$$\Delta H = \Delta H_{\text{јонизација}} + \Delta H_{\text{афинитет}} - \Delta H_{\text{решетка}} = -641 \text{ kJ/mol}$$

Вкупен енергетски ефект при формирање на NaCl.

Енергијата на јонската кристална решетка зависи од *полнежот на јоните*, нивниот *радиус* (јонски радиус) и релативниот *распоред* во кристалната решетка.

- Колку што се помали радиусите на катјонот и анјонот, толку јоните можат да дојдат поблиску еден до друг. При тоа, растат привлечните електростатски сили помеѓу јоните, а со тоа расте и енергијата на решетката.
- Колку што се поголеми полнежите на катјонот и анјонот, толку расте електростатското привлечно дејство помеѓу нив, а со тоа расте и енергијата на решетката.

Соединение	Енергија на решетката (kJ/mol)
LiF	1024
LiI	744
NaF	911
NaCl	788
NaI	693
KF	815
KBr	682
KI	641
MgF ₂	2910
SrCl ₂	2130
MgO	3938

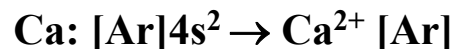
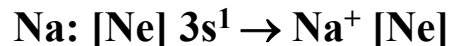
➤ Енергијата на кристалната решетка на LiF е поголема од онаа на LiI. Причината е што I⁻ е поголем јон отколку F⁻.

➤ Енергијата на кристалната решетка на LiF е поголема од онаа на NaF. Причината е што Na⁺ јонот е поголем отколку Li⁺ јонот.

➤ Енергијата на јонската кристална решетка на соединенијата што содржат двовалентни јони, како што се MgF₂, SrCl₂, MgO, е поголема од соединенијата што содржат едновалентни јони заради поголемиот полнеж на јоните и заради посиленото електростатско привлекување во јонската кристална решетка.

- **При образувањето на катијони, кои електрони го напуштаат атомот?** Кај s елементите катјоните се формираат со испуштање на валентните s електрони.

Примери:



Образувањето на катјони кај преодните d елементи е поспецифично.

Примери:



Формираните катјони кај преодните d елементи **не ја постојат конфигурацијата на преходниот инертен гас**. Тоа значи дека има отстапување од октетното правило. **При формирање на катијон од некој атом, секогаш се отстранува електрон од постојат со највисок квантен број, иако во атомот е да постојат и електрони со повисока енергија** (види ги горните примери за Ag и Cd).

Големина на јоните

Зошто се важни големините на јоните? Од големината на јоните зависи:

- **Начинот на нивно организирање (пакување) во јонската кристална решетка, а со тоа и енергијата на решетката;**
- **Биолошките ефекти на јоните во живите организми; некои јони можат да ги поминаат порите на клеточните мембрани, а некои не можат, затоа се поголеми од соодветните пори (каналы).**

Големината на јоните зависи од:

- *полнежот на јадрото*
- *бројот на електрони*
- *типот на валентните орбитали*

Катијони

- Катјоните се добиваат со отстранување на еден или повеќе валентни електрони.
- Електроните ги напуштаат најголемите (според димензиите) орбитали (тоа се орбиталите со најголем главен квантен број).
- Со намалување на бројот на електрони доаѓа до намалување на електрон-електрон одбивните интеракции во надворешните орбитали.

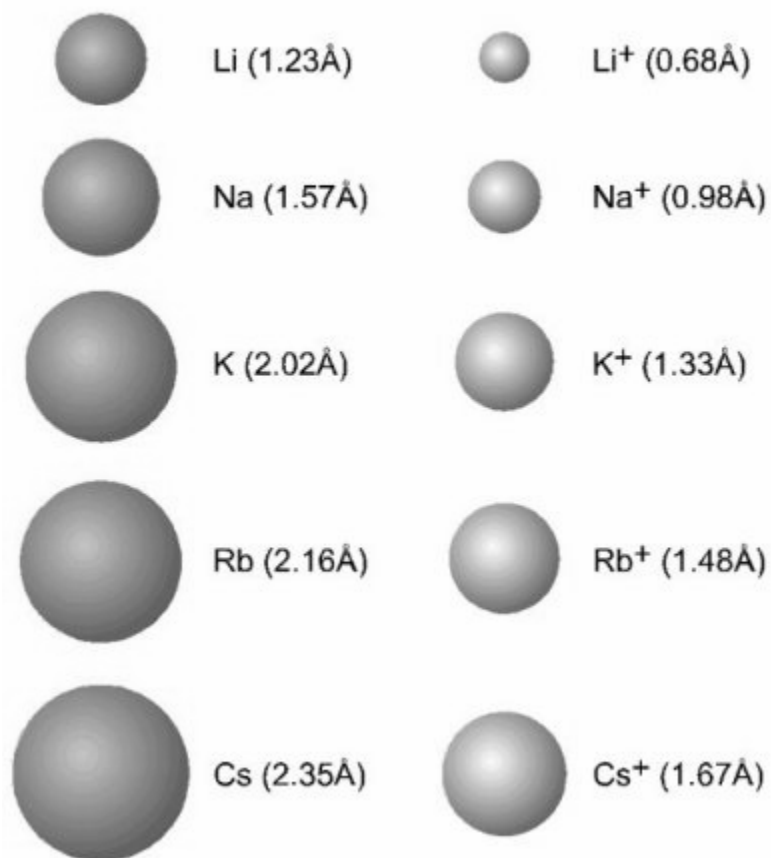
Катијоните се помали од соодветните атоми!

Анијони

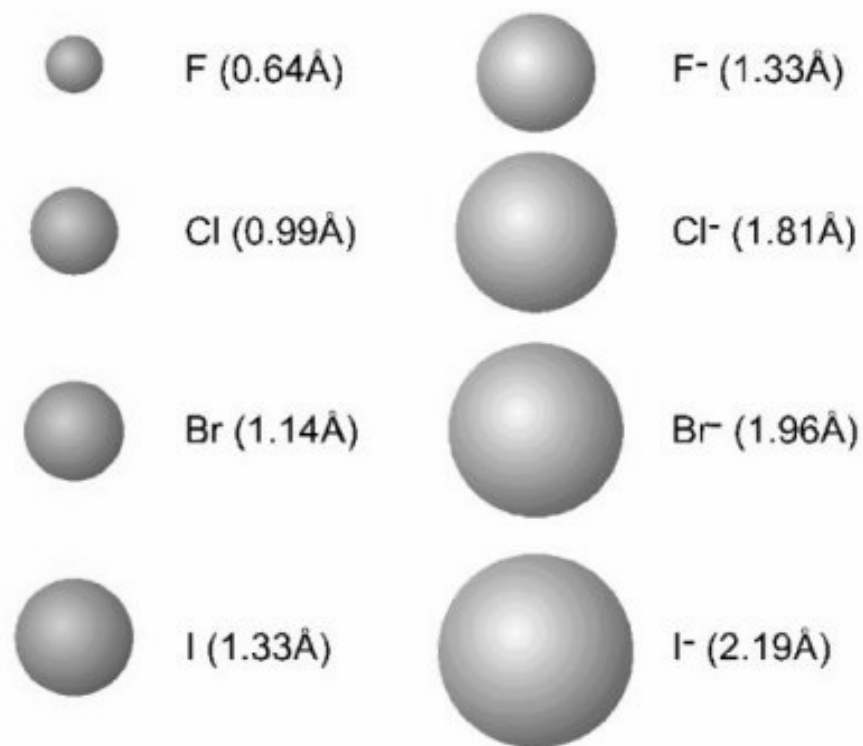
- Анијоните се добиваат со додавање на еден или повеќе валентни електрони.
- Новите електрони ги населуваат орбиталите кај кои веројатноста да се најде електронот најдалеку од јадрото е најголема.
- Со зголемување на бројот на електрони доаѓа до зголемување на електрон-електрон одбивните интеракции во надворешните орбитали.

Анијоните се поголеми од соодветните атоми!

Шематски приказ на големините
на атомите и соодветните катјони
на алкалните елементи



Шематски приказ на големините
на атомите и соодветните анјони
на халогените елементи



Ефект на полнежот на атомското јадро врз големината на јоните

$Z = 8$		$\text{O}^{2-} (1.45\text{\AA})$
$Z = 9$		$\text{F}^{-} (1.33\text{\AA})$
$Z = 11$		$\text{Na}^{+} (0.98\text{\AA})$
$Z = 12$		$\text{Mg}^{2+} (0.65\text{\AA})$
$Z = 13$		$\text{Al}^{3+} (0.45\text{\AA})$

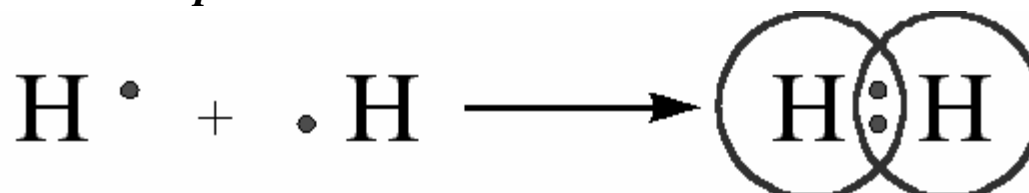
За да се разбере влијанието на полнежот на атомското јадро врз големината на јоните, добро е да се направи споредбата прикажана на сликата. Прикажани се јони на различни атоми, коишто имаат различен полнеж. Заедничко за сите јони е што имаат идентична електронска конфигурација. Таа е: **$1s^2 2s^2 2p^6$** . Бидејќи се работи за јони на различни елементи, јадрата имаат различен број на протони, одосно различен полнеж. Очигледно е дека со порастот на полнежот на јадрото, опаѓа големината на јонот, односно доаѓа до се позначителна контракција на електронските орбитали.

Ковалентна врска

- Најголемиот дел од соединенијата не се со јонска природа на хемиските врски:

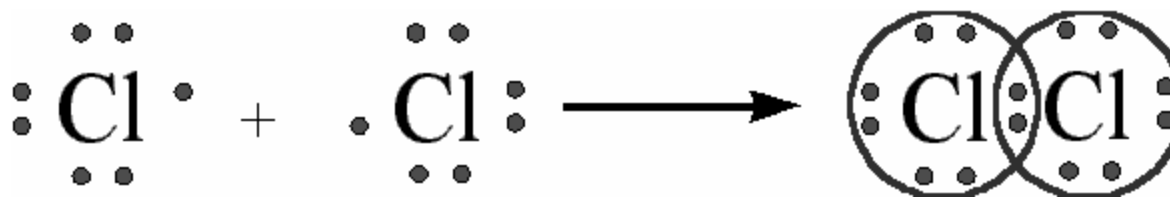
Примери: суспстанции што се во гасовита или течна агрегатна состојба.

Хемиската врска образувана со взаемно споделување на заеднички електрони се нарекува ковалентна врска.



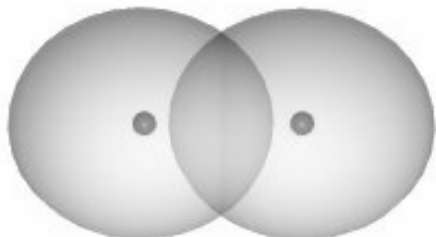
Образување на ковалентна врска кај водород прикажана преку Луисовите структури.

Со заедничкиот електронски пар се постигнува електронска конфигурација на наредниот инертен гас He.



Со заедничкиот електронски пар се постигнува електронска конфигурација на наредниот инертен гас Ar.

Важно: Електронскиот пар не е фиксиран помеѓу двата атоми, како што погрешно може да се заклучи од Луисовите структури.



Распределба на електронската густина кај H_2 .

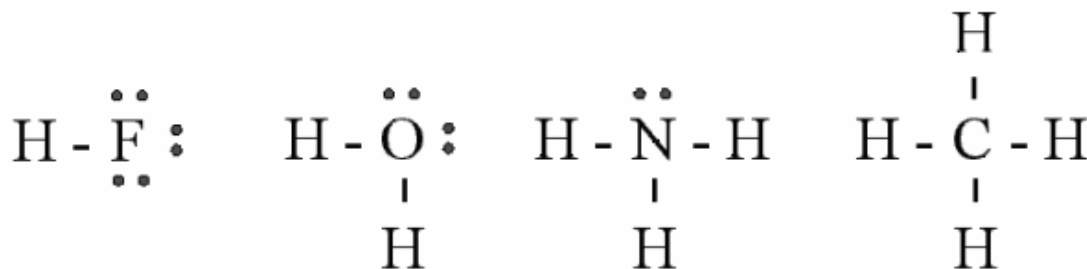
Двајта атоми се сврзани во молекула главно заради електростатскојо привлекување на јадрата со зголемената електронска густина помеѓу двајта атоми!

За **s** и **p** елементите, бројот на валентни електрони е еднаков со бројот на групата. Според тоа, лесно може да се предвиди бројот на ковалентни врски што би ги образувал елементот за да постигне октет од валентни електрони.

Елемент Група		Валентни електрони	Број на врски неопходни за формирање на валентен октет
F	7B	7	1
O	6B	6	2
N	5B	5	3
C	4B	4	4

Општа хемија, Валентин Мирчески

Примери:

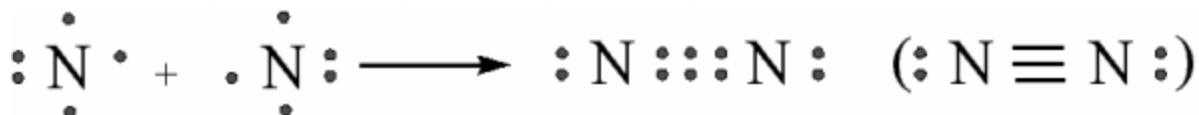


Повеќекрајни врски

Ковалентната врска може да биде формирана со еден, но и со повеќе електронски парови (најмногу три). Ковалентната врска формирана со повеќе од еден електронски пар се нарекува **повеќекрајна ковалентна врска**.

- Два заеднички електронски парови-**двојна врска**
- Три заеднички електронски парови-**тројна врска**

Пример:



Во молекулата на азојот N_2 постои тројна ковалентна врска. Хемиската инерентност на N_2 е резултат на силната тројна врска, а должината на врската е релативно мала и изнесува $1,10 \text{ \AA}$

$\text{N}-\text{N}$ $1,47 \text{ \AA}$ должина на единечна $\text{N}-\text{N}$ врска

$\text{N}=\text{N}$ $1,24 \text{ \AA}$ должина на двојна $\text{N}-\text{N}$ врска

$\text{N} \equiv \text{N}$ $1,10 \text{ \AA}$ должина на тројна $\text{N}-\text{N}$ врска

Должината на врската оѓаа со порастот на бројот на заеднички електронски парови.

Поларносѝ на ковалентната врска и електронегативносѝ

- ***Неполарна ковалентна врска*** - заедничката електронска густина подеднакво е распределена помеѓу двата атоми.
- ***Поларна ковалентна врска*** - заедничката електронска густина не е подеднакво распределена помеѓу двата атоми. Еден од атомите има поголема моќ за привлекување на заедничката електронска густина (електронски пар).
- ***Електронегативносѝ*** е поим за карактеризација на хемиската врска како поларна ковалентна, неполарна ковалентна, или јонска врска.

Електронегативносѝта е мерка за способносѝта на атомот да ѝи привлекува електроните што ја формираат ковалентната врска.

Електронегативноста е функција од:

- ***енергијата на јонизација***
- ***електронскиот афинитет***

Забелешка: Треба да се води сметка дека енергијата на јонизација и електронскиот афинитет се својства на изолираниот атом, додека електронегативносѝта е својство на атомот кога тој е во состав на некоја молекула.

Пример: Атом со висок електронски афинитет (електронскиот афинитет е силно егзотермен процес) и голема јонизациона енергија би бил силно електронегативен.

Електронегативност на елементите

1A	2A												3A	4A	5A	6A	7A
H 2.1													B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Li 1.0	Be 1.5											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	
Na 0.9	Mg 1.2	3B	4B	5B	6B	7B	8B	1B	2B								
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.9	Ni 1.9	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	
Cs 0.7	Ba 0.9	La 1.0	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.9	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2	

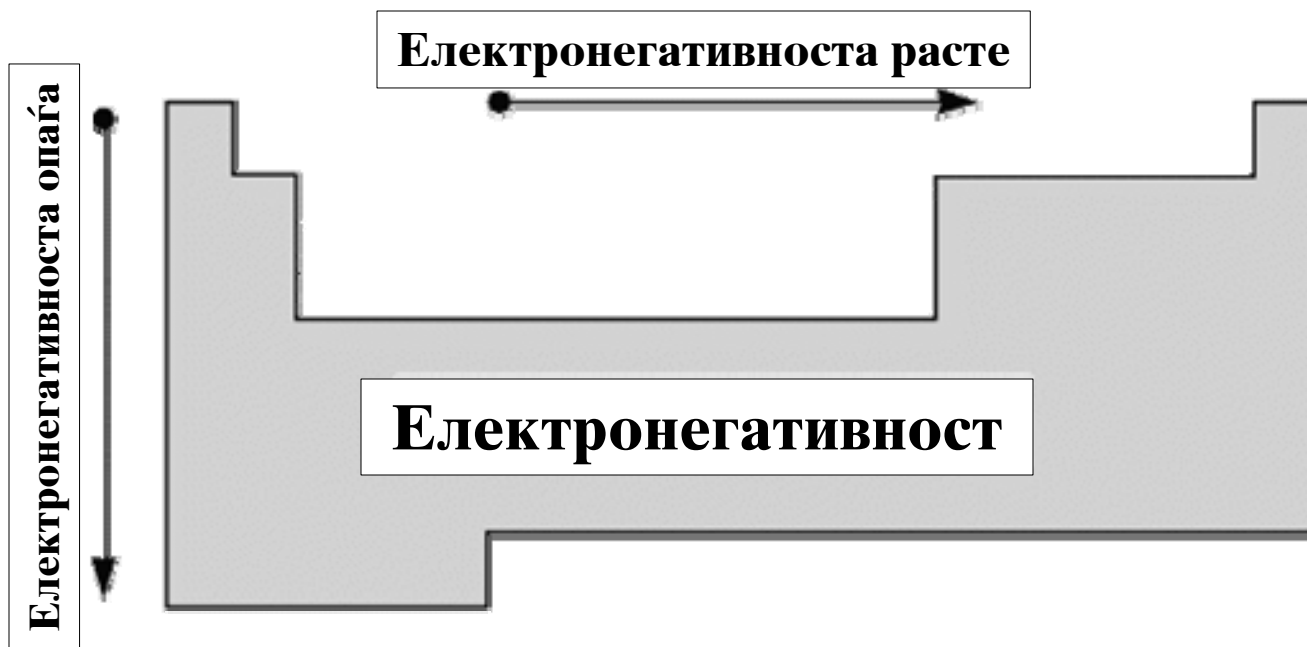
3.0-4.0

2.0-2.9

1.5-1.9

<1.5

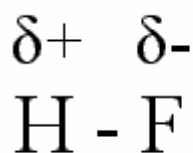
Електронегативноста е секогаш позитивен број. Колку бројот е поголем, толку е електронегативноста поголема. Во овој контекст, корисно е уште да се нагласи дека електронскиот афинитет може да биде позитивна или негативна величина, бидејќи процесот на примање нов електрон може да биде ендотермен или егзотермен. Додека пак, енергијата на јонизација е секогаш позитивна величина, бидејќи за да се одземе електрон од било кој атом мора да се вложи енергија. Тој процес е секогаш ендотермен.



Генерален тренд на промена на електронегативноста во периодниот систем.

Електронегативноста може да се користи за проценка на поларноста, односно видот на хемиската врска.

Соединение	F ₂	HF	LiF
Разлика во електронегативноста	4.0 - 4.0 = 0	4.0 - 2.1 = 1.9	4.0 - 1.0 = 3.0
Вид на врска	Неполарна ковалентна	Поларна ковалентна	Јонска



Симболите $\delta+$, $\delta-$ означуваат парцијален позитивен и парцијален негативен полнеж во молекулата, а стрелката ја означува насоката на привлекување на електроните во молекулата на HF.

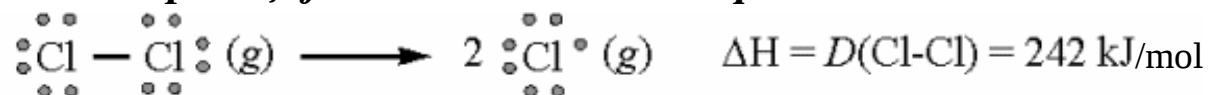
Ако разликата во електронегативноста е:

- еднаква и помала од 0,4 тогаш врската е **нејоларна ковалентна**;
- од 0,4 до 2, врската е **поларна ковалентна**;
- поголема од 2, **врската е јонска**.

Јачина на ковалентната врска

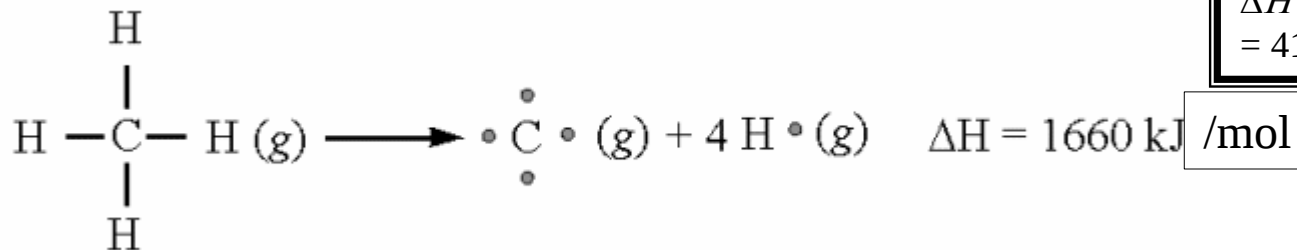
- Стабилноста на молекулата е функција од јачината на ковалентната врска, односно од силата со која атомите се држат заедно во молекулата.

Енергија на дисоцијација на врската или енергија на врската е еднаква на минималното количествено енергија неопходно за раскинување на ковалентната врска кај 1 mol соединение, при што сите учесници во реакцијата се во гасовитата фаза.



$\Delta H(\text{Cl-Cl})$ е енергија на дисоцијација на Cl-Cl врската

Што ако молекулата не е двоатомска?



$$\Delta H(\text{C-H}) = (1660/4) \text{ kJ mol}^{-1} \\ = 415 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Важно: Енергијата на врската е секогаш позитивна вредност. Мора да се вложи енергија за да се раскине врска. Затоа пак, во обратниот процес, при формирањето на врската, секогаш се ослободува исто то количество енергија.

Јачина на ковалентната врска помеѓу различни атоми:

Врска	(kJ/mol)
C-F	485
C-Cl	328
C-Br	276
C-I	240
C-C	348
C-N	293
C-O	358
C-F	485
C-C	348
C=C	614
C≡C	839

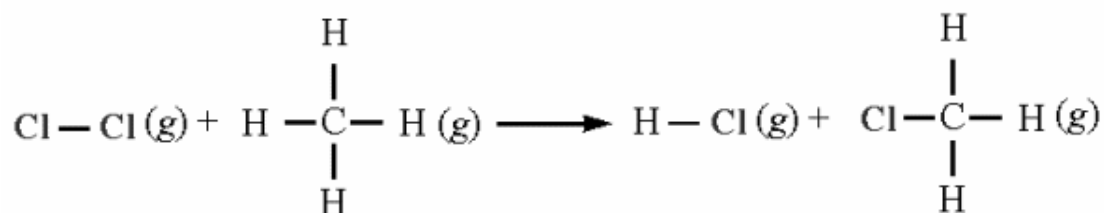
Важно: Колку е појака врска, толку е поопорно да се раскине. Тоа, најчесто значи дека хемиската реактивност на атомската група поврзана со јака ковалентна врска е мала. Но, мора да се води сметка дека не е секогаш неопходно целосно раскинување на хемиската врска за да се случи некоја хемиска промена. На пример, соединенијата што содржат $C\equiv C$ хемиска врска (алкини) се хемиски пореактивни отколку соединенијата што содржат C-C врска (алкани), иако појаката врска е појака отколку единечната. При хемиската реактивност на алкините, најчесто појаката врска преминува во двојна или во единечна врска, но не доаѓа до целосно кинење на појаката врска.

Енергија на врска̄та и реакциона енталпија

- Доколку при одвивањето на некоја хемиска реакција е познато кои врски се раскинуваат, а кои при тоа се формираат, тогаш реакционата енталпија може да се пресмета само врз основа на јачината на ковалентните врски според формулата:

$$\Delta_r H = \sum \text{енергија на раскинатите врски} - \sum \text{енергија на формираните врски}$$

Пример:



Раскина̄ти врски:

1 mol Cl-Cl и 1 mol C-H

Формирани врски:

1 mol H-Cl и 1 mol C-Cl

$$\begin{aligned} \Delta_r H &= [\Delta H(\text{Cl}-\text{Cl}) + \Delta H(\text{C}-\text{H})] - [\Delta H(\text{H}-\text{Cl}) + \Delta H(\text{C}-\text{Cl})] = \\ &= [242 \text{ kJ/mol} + 413 \text{ kJ/mol}] - [431 \text{ kJ/mol} + 328 \text{ kJ/mol}] = -104 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Важно: Реакцијата е егзоермна зато̄што формиранӣе врски се појаки отколку раскина̄ӣе врски.

Јачина и должина на врските

Врска	Енергја на врската / (kJ/mol)	Должина / Å
C-C	348	1,54
C=C	614	1,34
C≡C	839	1,20

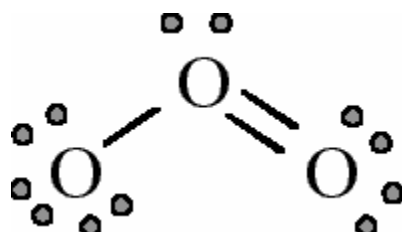
Како што расте крайноста на ковалентната врска помеѓу атомите (единечна, двојна или тројна), така расте јачината на врската, а опаѓа нејзината должина!

Луисови структури и резонанција

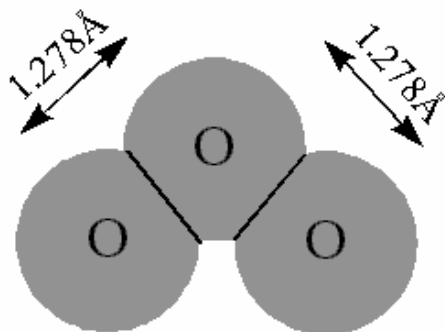
Со комбинација на Луисовите симболи можат да се прикажуваат и хемиските соединенија. Тоа не е многу прецизен, но сепак е погоден начин за едноставно прикажување на ковалентното поврзување на атомите во молекули. За прикажување на соединенијата со Луисови формули (Луисови структури), важно е најнапред да се води сметка за октетното правило. Односно, атомите при образувањето на ковалентни врски настојуваат да бидат опкружени со осум електрони. Ова правило за водородот не важи, бидејќи неговата стабилна состојба е кога тој е опкружен само со два електрони. Покрај ова, неопходно е да се определи вкупниот број на валентни електрони на сите елементи во соединението. Со Луисови формули може да се прикажуваат и јони. Ако се работи за анијони, неопходно е да се додадат онолку електрони колку што е полнежот на анијонот. За катјони, неопходно е да се одземат онолку електрони, колку што е полнежот на катјонот.

Ковалентните врски помеѓу атомите се прикажуваат со цртички, при што секоја црта заменува еден електронски пар. Од групата на атоми што ја формираат молекулата, обично оној што е најелектропозитивен е централен атом со кого се поврзани другите атоми. Атомите на водород и флуор секогаш ги заземаат крајните позиции во структурата.

Пример: Да се нацрта Луисовата структура на молекулата NF_3 (азот флуорид). Централен атом ќе биде N. Вкупен број на валентни електрони: 5 (за азот) + $3 \cdot 7$ (за флуор) = 26 .



Пример: Луисова структура на озон O_3 . Вкупен број на валентни електрони: $6 \cdot 3 = 18$. Секој атом има октет валентни електрони. Според октетното правило, би очекувале во озонот да постои една единечна и една двојна врска. Меѓутоа, тоа е во споротивност со познатите експериментални факти за структурата на молекулата на озонот!



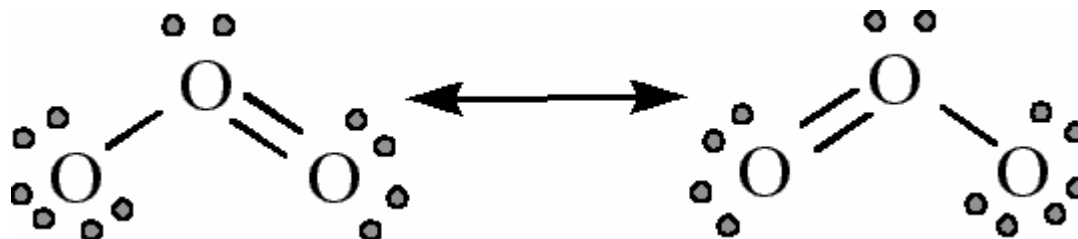
Должината и јачината на двете врски е идентична!

Сите атоми во молекулата се идентични. *Кои два атоми би образувале двојна врска?*



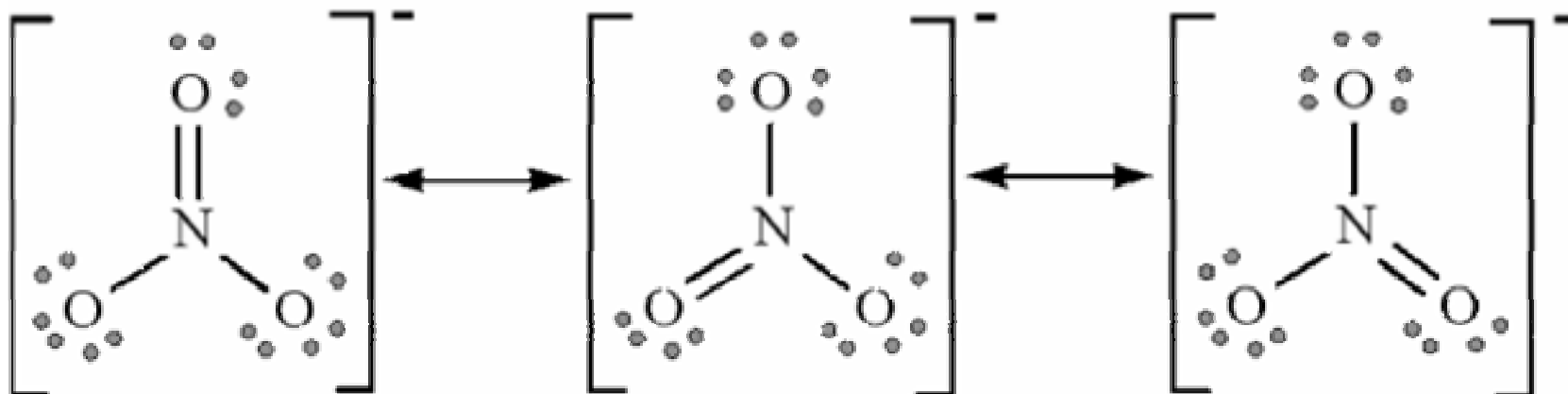
Еквивалентни Луисови структури што се разликуваат само по положбата на двојната врска.

Еквивалентните Луисови структури се нарекуваат резонантни структури или резонантни форми.



Коректен начин на прикажување на структурата на озонот со Луисови структури.

Важно: Молекулската структура НЕ осцилира помеѓу двете резонантни форми (резонантните форми се само начин за прикажување на структурата). Постои само една единствена молекулска структура со единствени должина и јачини на врските кои кај молекулата на озонот, се помеѓу вредностите за единечна и двојна врска.



Резонантни структури за нитратниот јон.