

REZONANCIJA ILI MEZOMERIJA

- Teorija valentne veze

elektronski par σ -veze ili π -veze lokaliziran je između dva određena atoma i čini lokaliziranu molekulsku orbitalu.

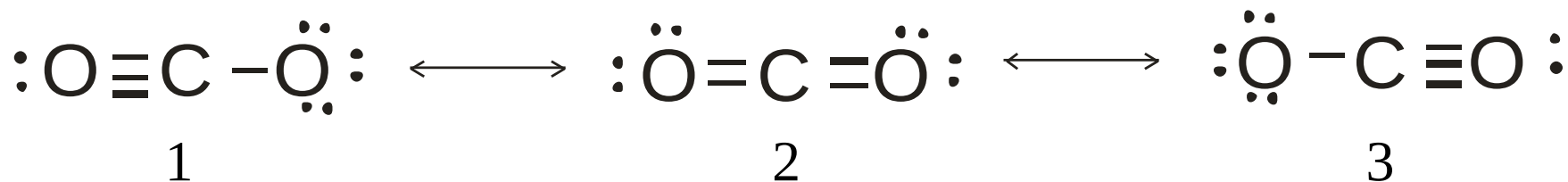
- Teorija molekulskih orbitala

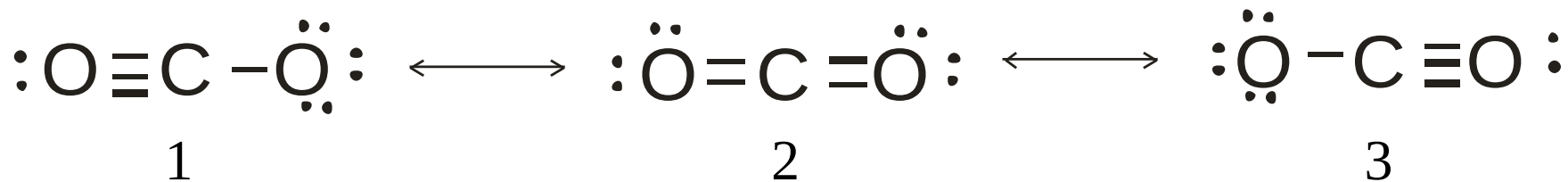
molekulske orbitale pružaju se preko cijele molekule i mogu se smatrati delokaliziranim, jer povezuju više atomskih jezgara.

- Postoje mnoge molekule i ioni čija se struktura može rastumačiti samo uz pretpostavku da su neki elektroni delokalizirani.
- Teorija valentne veze takve strukture tumači tzv.

REZONANCIJOM ili MEZOMERIJOM

- Elektronska strukturna formula CO₂ prema pravilu okteta može se pisati na 3 načina

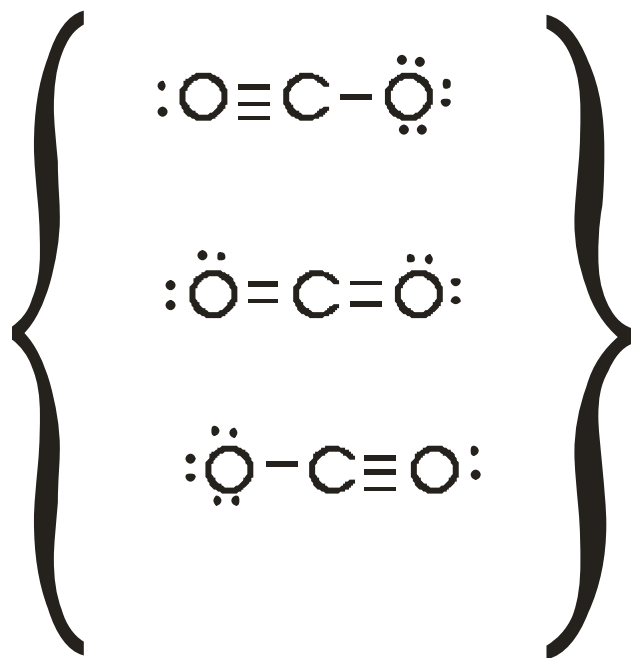
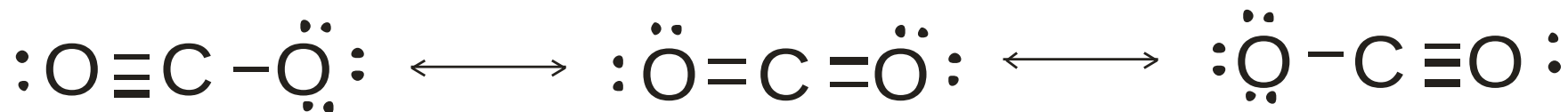




- Formalno, sve tri strukture zadovoljavaju pravilo okteta
- Strukture 1 i 3 imaju jednostruku i trostruku vezu, a struktura 2 dvije dvostruke veze
- **jednostruka** C-O veza je najslabija, pa je i najdulja (143 pm)
- **dvostruka** C=O veza kraća od jednostruke (122 pm)
- **trostruka** C≡O veza najkraća (110 pm)

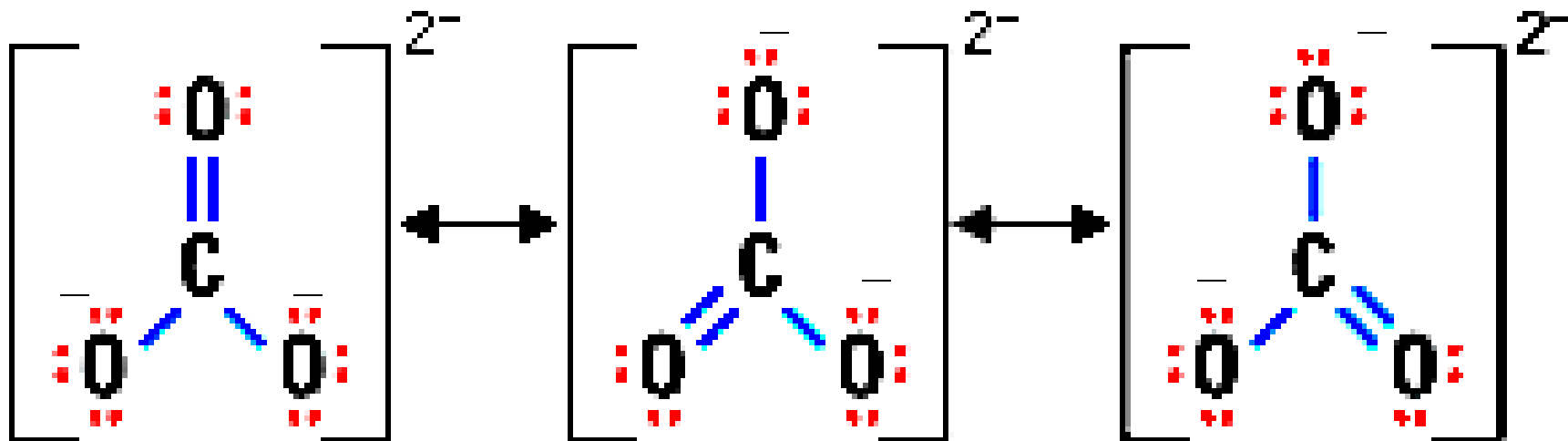
- **strukturna analiza** je pokazala da su oba atoma kisika jednako udaljena od ugljikova atoma (odgovarala bi druga strukturna formula), ali
- utvrđeno je da je udaljenost između C i O 115 pm što je manje nego što odgovara dvostrukoj vezi (122 pm), a veća od one što odgovara trostrukoj vezi (110 pm)
- **Stvarna** elektronska struktura je **REZONANTNI HIBRID** ili **MEZOMERIJSKI HIBRID** sve tri elektronske strukture.

- Hibridna struktura označuje se na 2 načina:



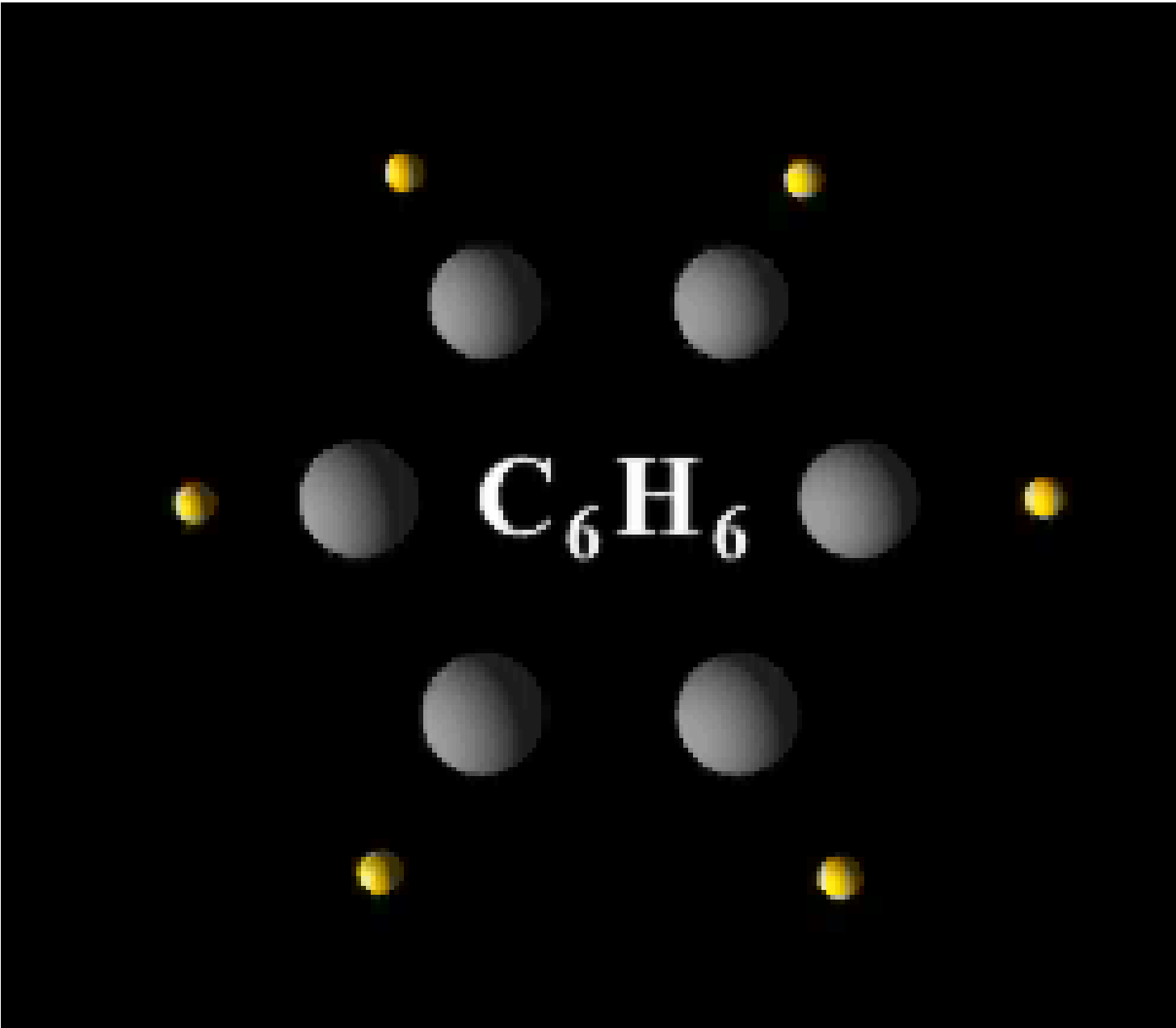
- pojedinačne strukture zovu se kanonskim strukturama i ne predstavljaju različite vrste molekula nego **jednu molekulu hibridne strukture**.
- rezonancija dovodi do delokaliziranja elektrona
- delokaliziranje elektrona smanjuje njihovo međusobno odbijanje jer se prostiru preko većeg broja atoma
- zato rezonancija – odnosno delokalizacija elektrona - dovodi do veće stabilnosti molekule.

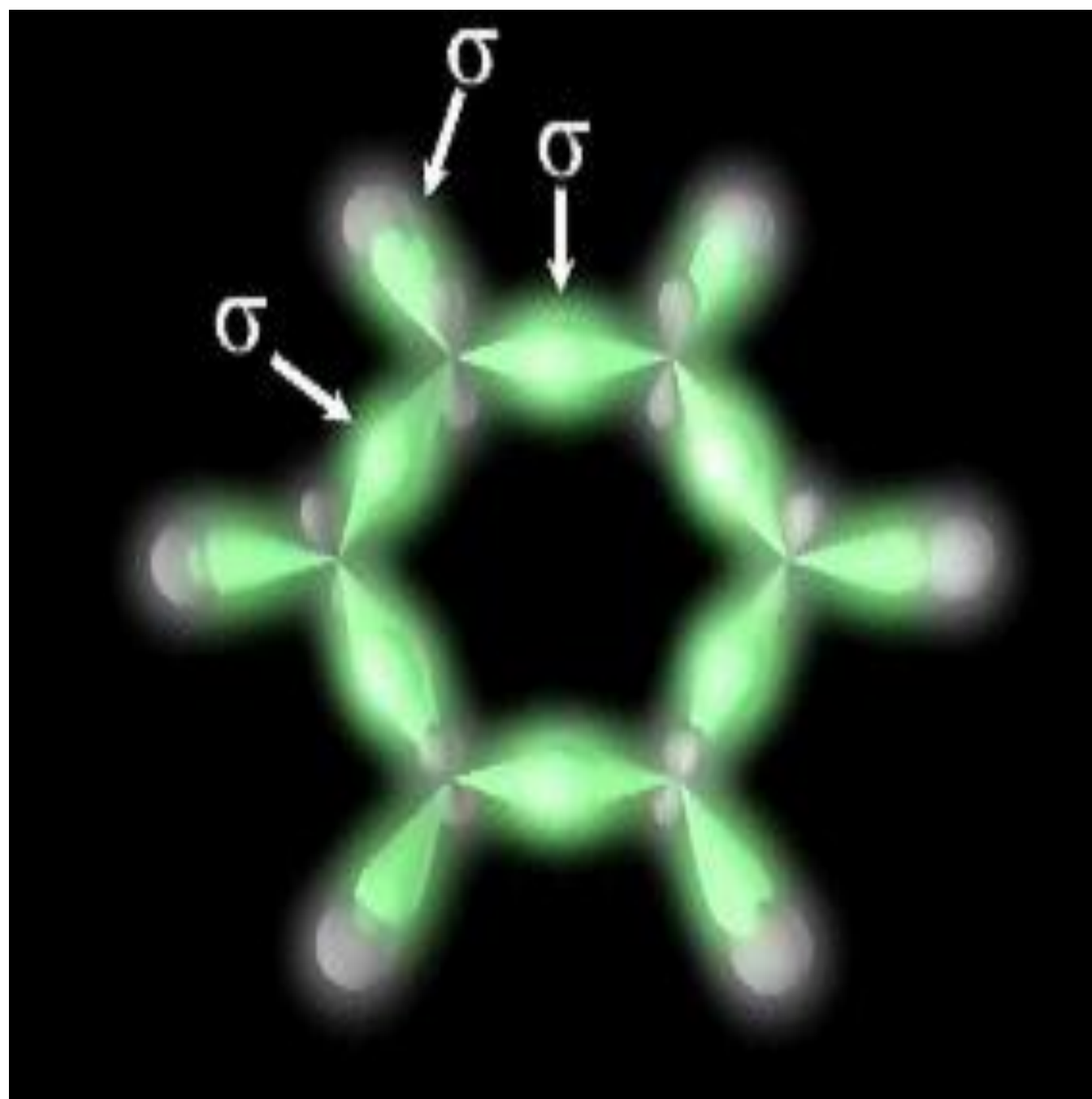
Primjer: karbonat ion, CO_3^{2-}

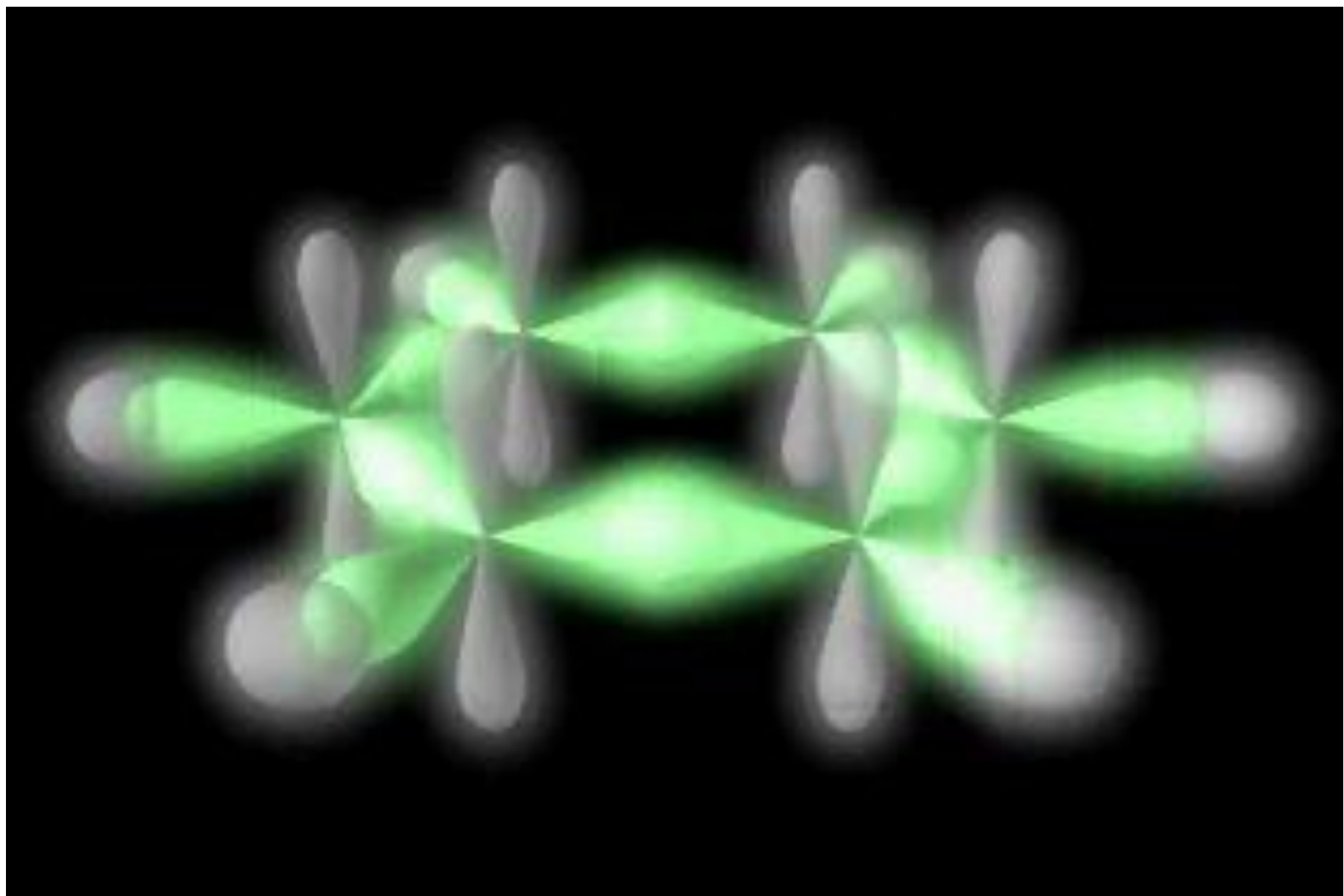


- Dvostruka veza nije lokalizirana, postoji rezonancija
- Red veze $1 \frac{1}{3}$; jača je od jednostruke, ali slabija od dvostruke; razmak između C-O je jednak.

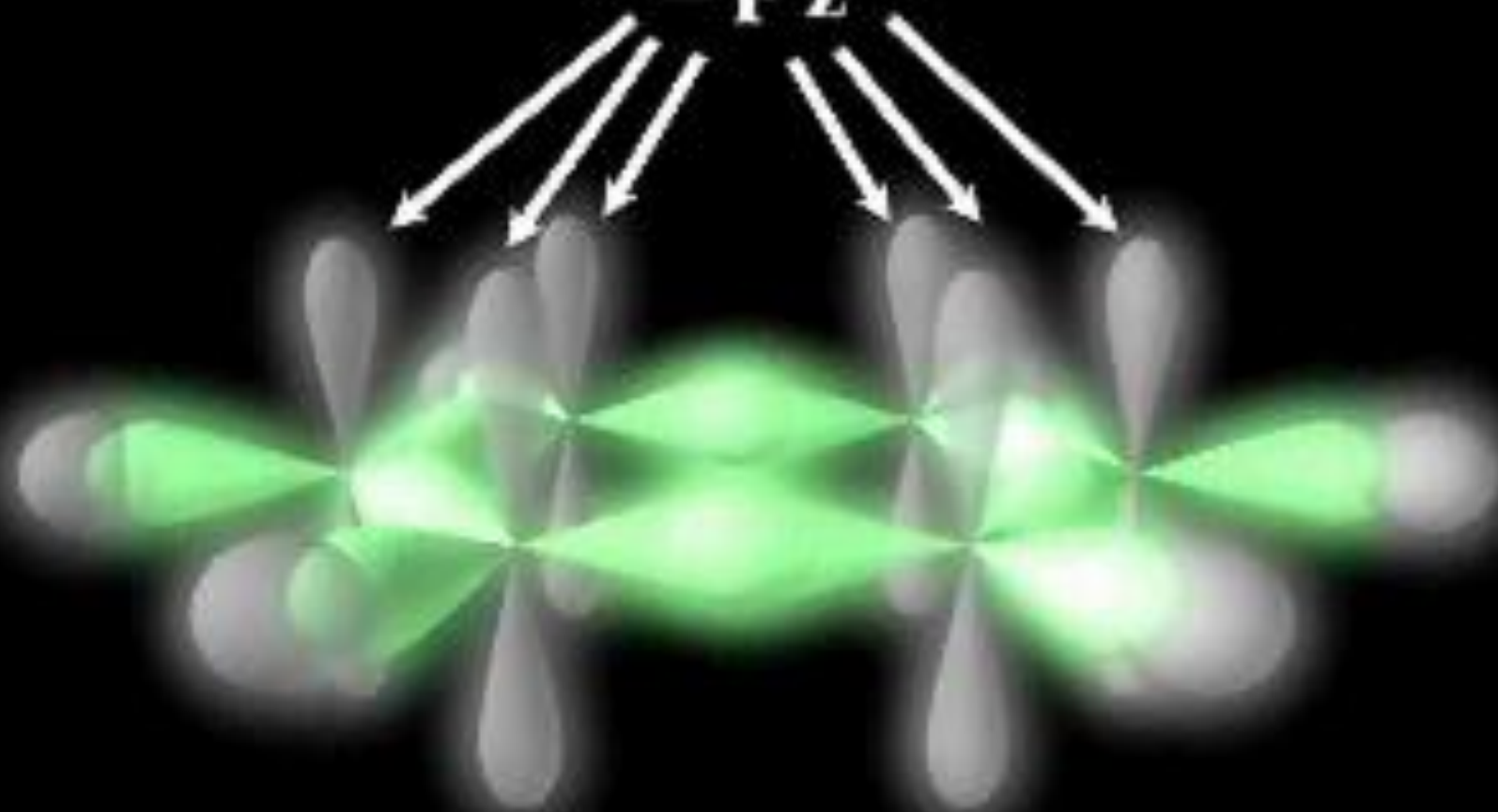
- **Benzen**, C_6H_6 - važan primjer
- Ima **lokalizirane σ -veze** i **delokalizirane π -veze**
- Veza između C atoma u benzenu sastoji se od pune σ -veze i polovice π -veze. Red veze je 1 1/2
- Struktura - pravilan šesterokut

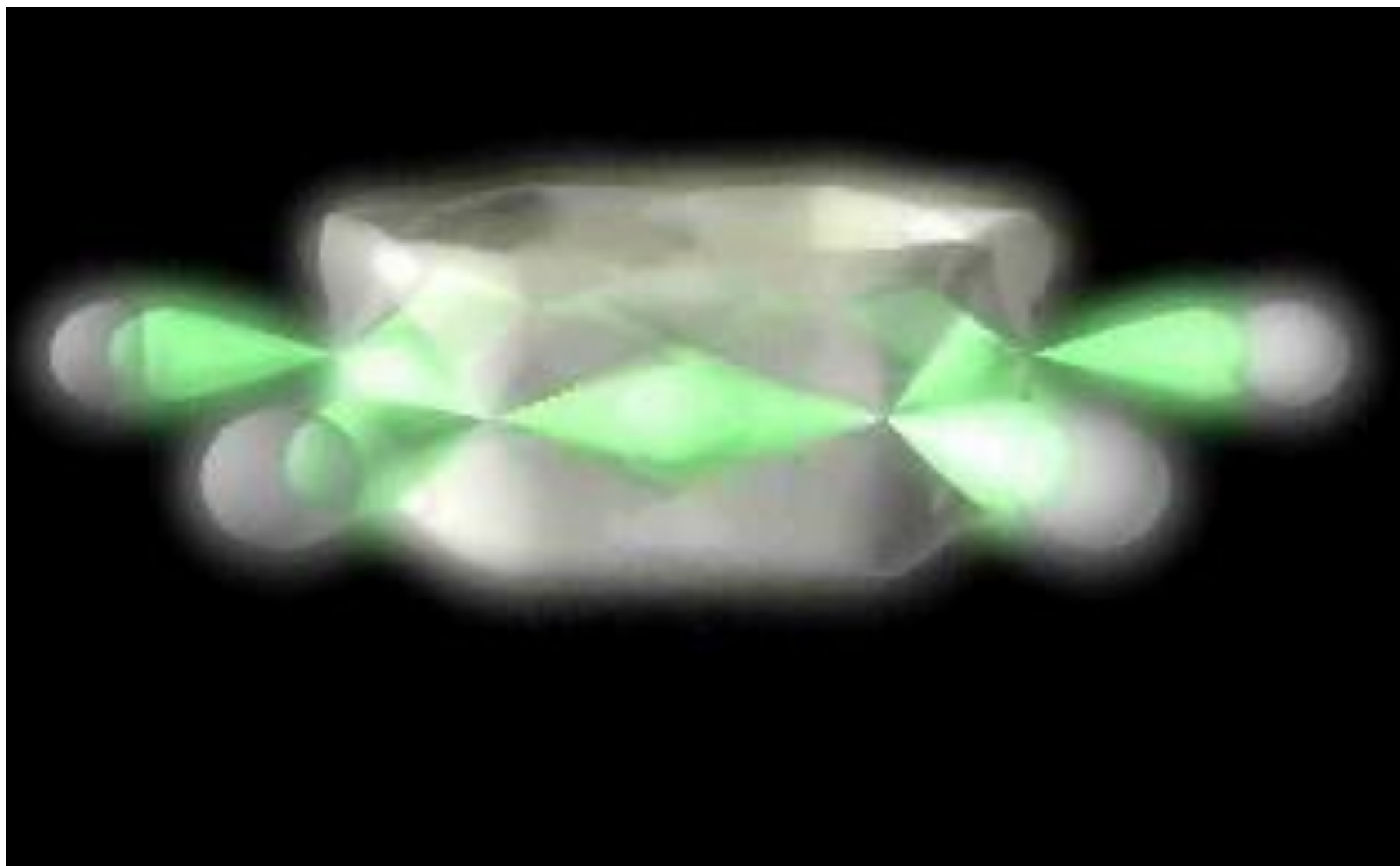


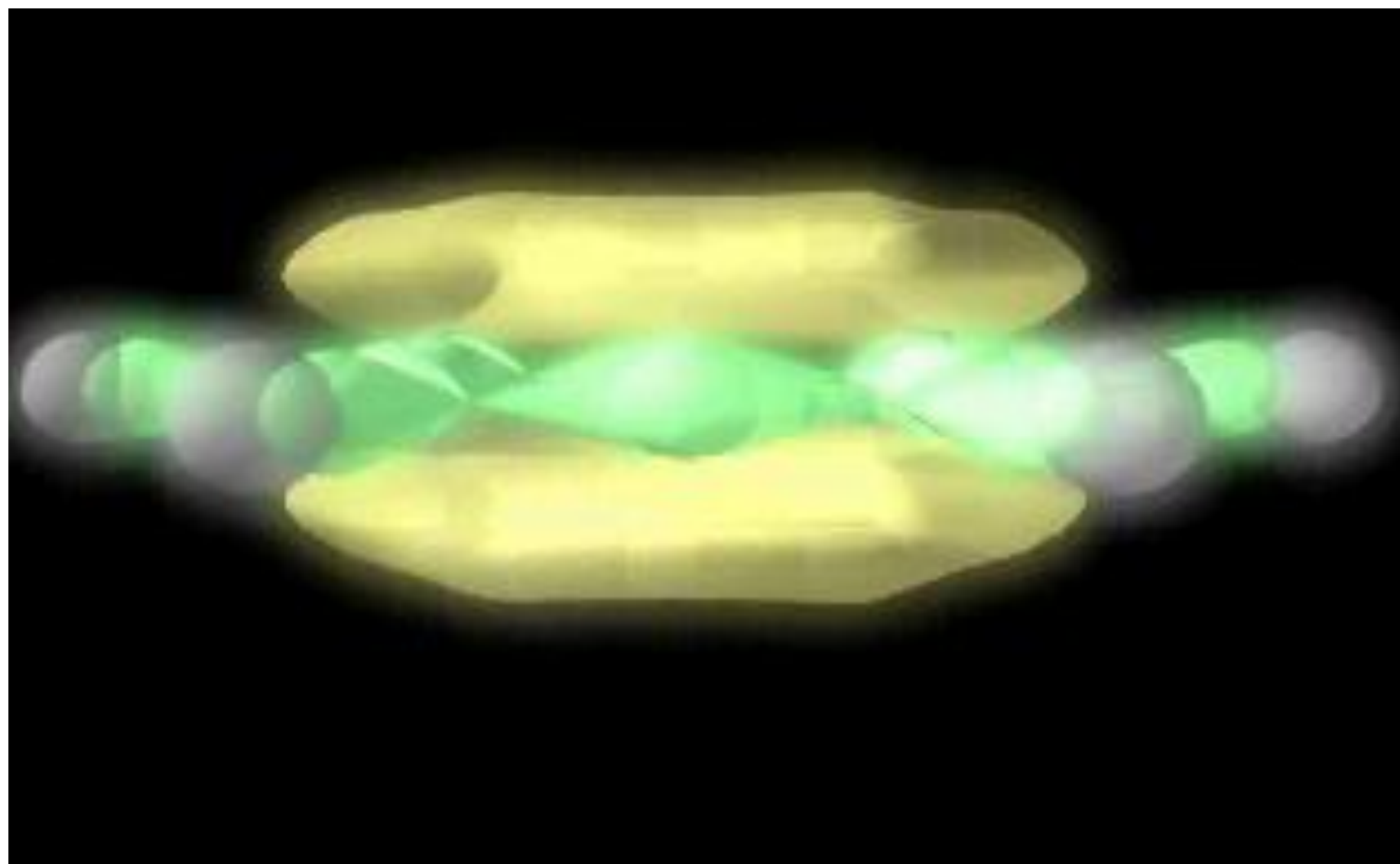


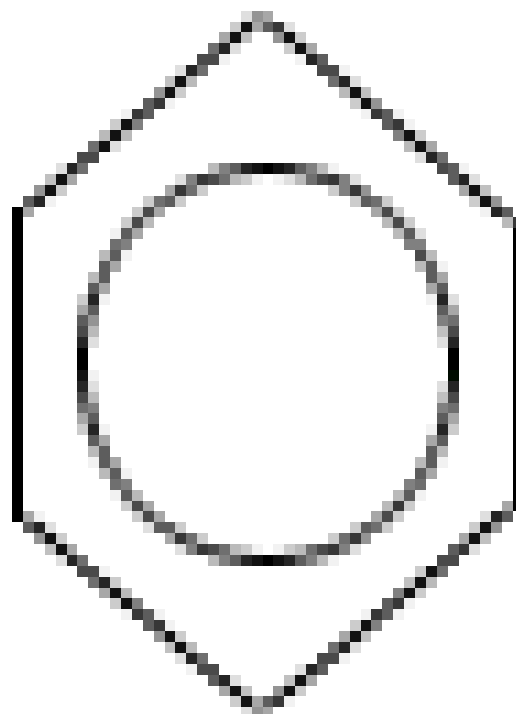


$2p_z$









Zaključak:

- Teorija molekulskih orbitala lako tumači postojanje delokaliziranih elektrona u molekulama, jer prema toj teoriji elektroni pripadaju cijeloj molekuli
- Strukturna elektronska formula molekule mora odgovarati njenim stvarnim svojstvima

Djelomični ionski karakter kovalentne veze

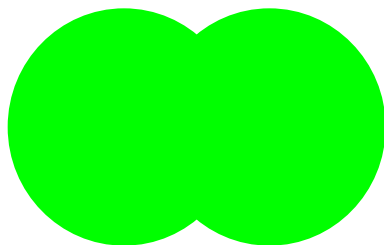
- Ionska veza nastaje prijelazom elektrona s jednog atoma na drugi
- Kovalentna veza nastaje stvaranjem zajedničkog elektronskog para
- kada su u kovalentnoj vezi oba atoma iste vrste oni imaju jednaki afinitet za elektrone zajedničkog elektronskog para (simetričan raspored negativnog naboja u molekuli)

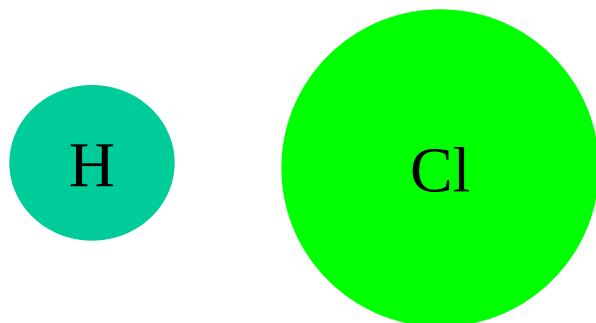
- Primjer: molekule vodika i klora

H-H elektronski oblak je simetričan

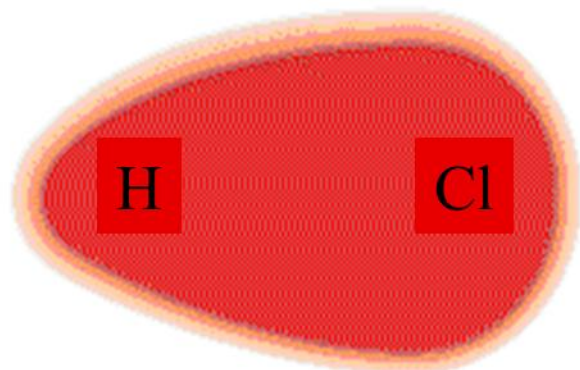


Cl-Cl elektronski oblak je simetričan



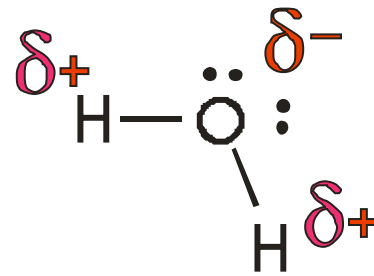


Vežu li se kovalentnom vezom dva ili više raznovrsnih atoma koji imaju različit afinitet za elektrone, **atom s većim afinitetom (većom elektronegativnošću) jače privlači elektrone zajedničkog elektronskog para** (elektronski oblak).



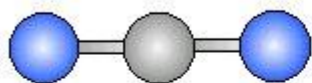
molekula HCl

- Dolazi do **asimetrične** raspodjele negativnog naboja u molekuli.
- nastaje **pozitivni** i **negativni** električni pol - molekula ima **dipolni** karakter, tj. kovalentna veza ima djelomični ionski karakter.

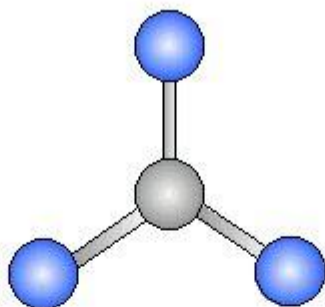


- $$\begin{array}{ccccccc} \delta_{+} & & \delta^{-} & & \delta^{-} & & \delta_{+} \\ \text{H} & - & \text{C} & \equiv & \text{C} & - & \text{H} \\ & & | & & | & & \\ & & \text{---} & & \text{---} & & \\ & & | & & | & & \\ & & \text{---} & & \text{---} & & \end{array}$$

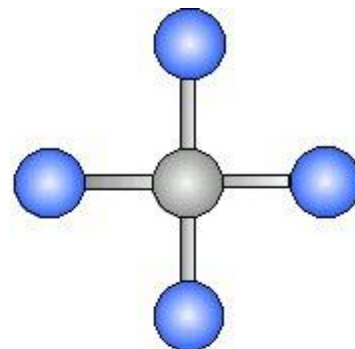
- kod molekule etina težišta pozitivnog i negativnog naboja se preklapaju, molekula nije polarna
- dipolni moment = 0, jer je $l=0$



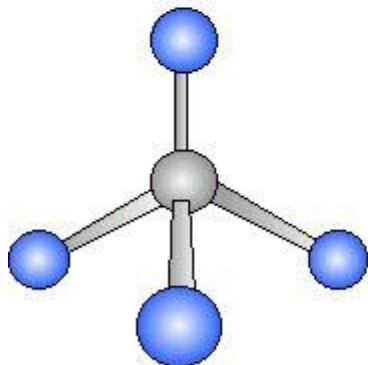
Linear



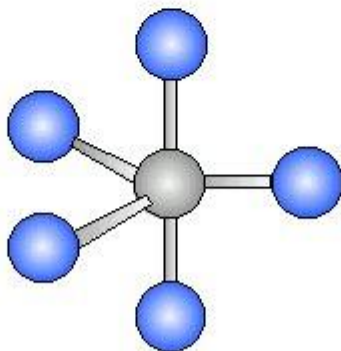
Trigonal Planar



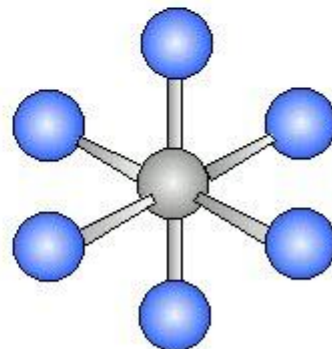
Square Planar



Tetrahedral

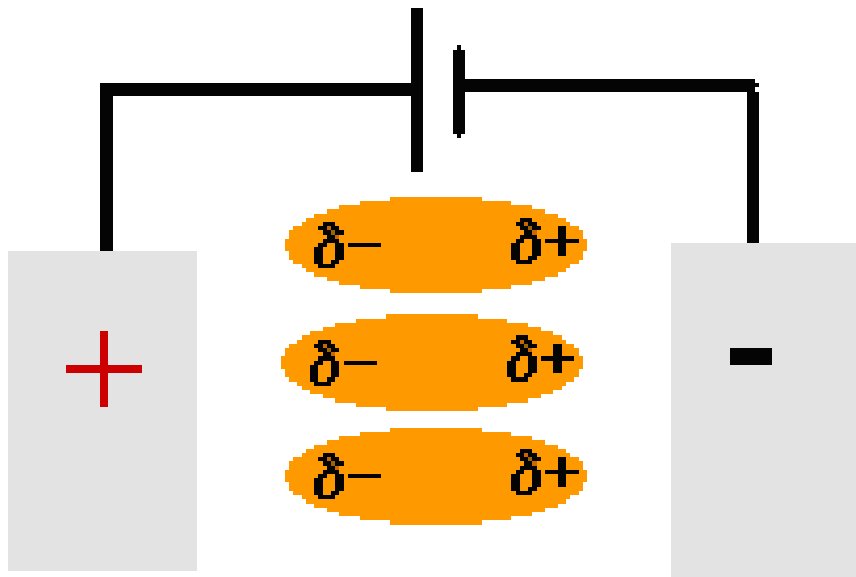


Trigonal Bipyramidal



Octahedral

U električnom polju dipoli se orijentiraju



$$\mu = Q l$$

μ - dipolni moment

Q – razdvojeni naboj

l - razmak između težišta naboja



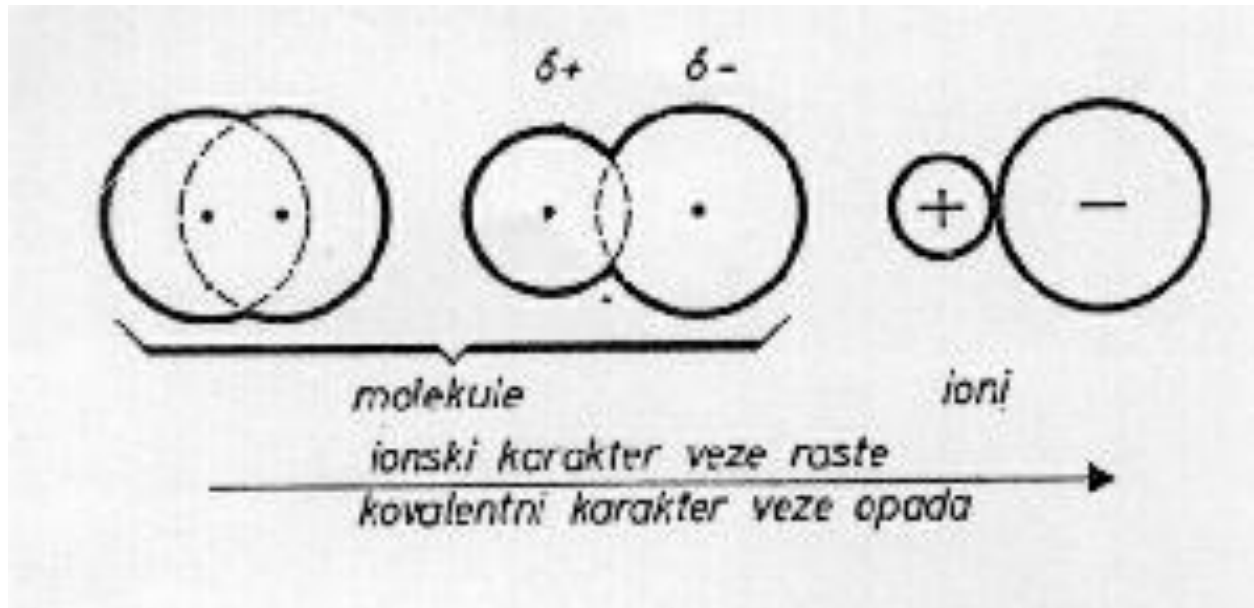
$$\mu = (1.60 \times 10^{-19} \text{ C})(1.00 \times 10^{-10} \text{ m}) = 1.60 \times 10^{-29} \text{ C}\cdot\text{m}$$

$$[1 \text{ debye (D)} = 3.336 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}]$$

Dipolni momenti nekih molekula	
Molecule	μ (debye)
HF	1.91
HCl	1.08
HBr	0.80
HI	0.42
H ₂ O	1.85
CO ₂	0
NH ₃	1.47
PH ₃	0.58
AsH ₃	0.20
CH ₄	0
NaCl	9.00

Mjerenjem električnih dipolnih momenata nađeno je da je pozitivni dio u dipolnoj molekuli uvijek atom koji ima manji afinitet prema elektronima, tj. atom koji je u periodnom sustavu lijevo ili ispod elementa čiji je atom negativni dio molekule.

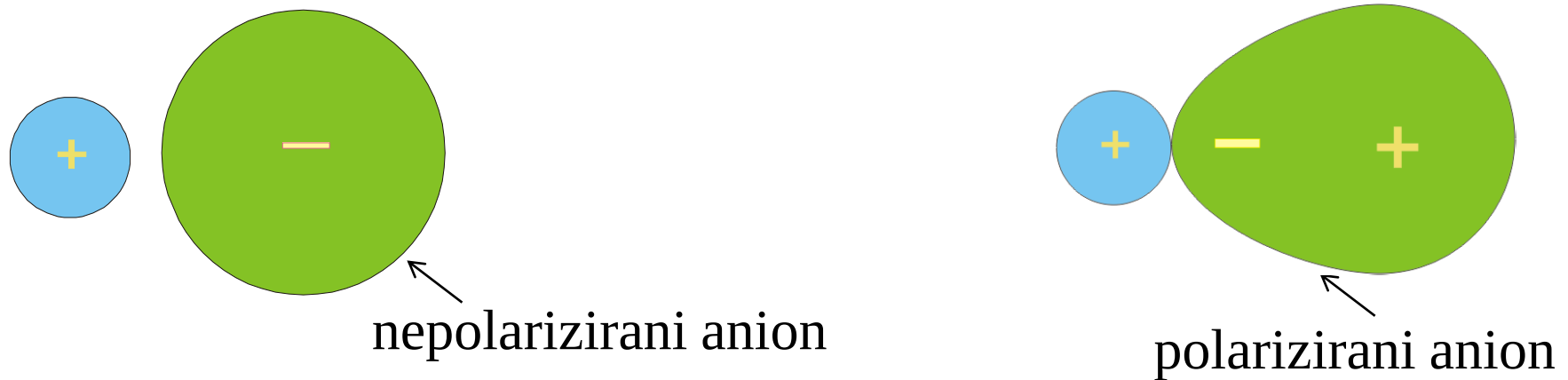
- Što je međusobna udaljenost elemenata u istoj periodi veća, to je više izražen dipolni karakter. Konačno, između elemenata na suprotnim krajevima periodnog sustava imamo ionsku vezu.



Između kovalentne i ionske veze postoje svi mogući prijelazi

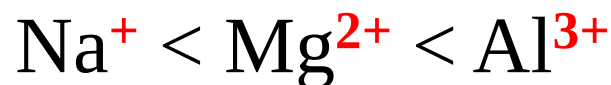
Fajansova pravila

- tumače prijelaz ionske u kovalentnu vezu polarizacijom i deformacijom aniona ili kationa suprotno nabijenim ionom



- Ako se kation nalazi u neposrednoj blizini aniona (kristalna rešetka) tada pozitivno nabijeni kation privlači negativno nabijeni elektronski oblak aniona, te se anion polarizira.
- Polarizacijom se anion više ili manje deformira.
- Isto vrijedi i za polarizaciju kationa anionom.

1. Što je naboj kationa ili aniona viši, to je veća njegova moć da polarizira suprotno nabijeni ion. Moć polarizacije raste

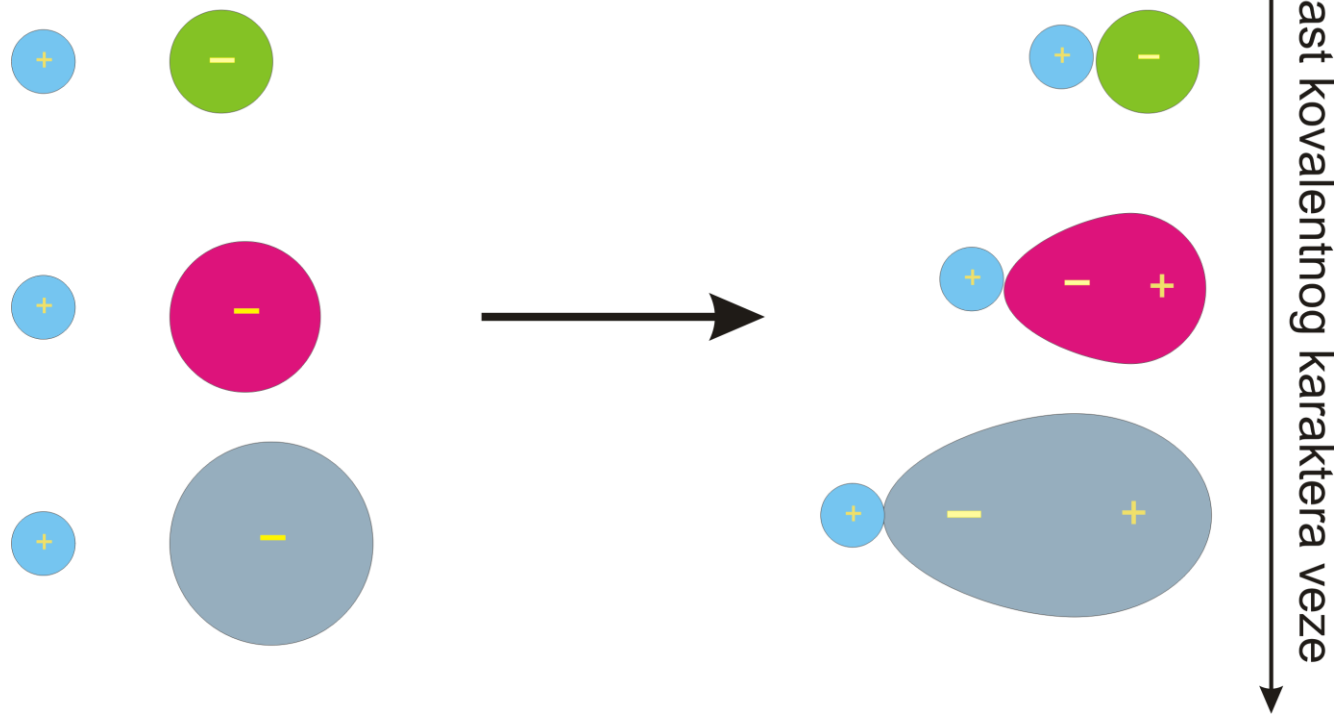


NaCl - izraziti ionski spoj

AlCl₃ ima svojstvo kovalentnog spoja zbog snažne polarizacije klorova atoma aluminijevim ionom

2. Što je elektronska gustoća naboja iona veća, to je veća i njegova moć da polarizira suprotno nabijeni ion, a što je elektronska gustoća naboja iona manja to se on više polarizira.

Za dati kation kovalentni karakter ionske veze raste s povećanjem veličine aniona (i obrnuto)



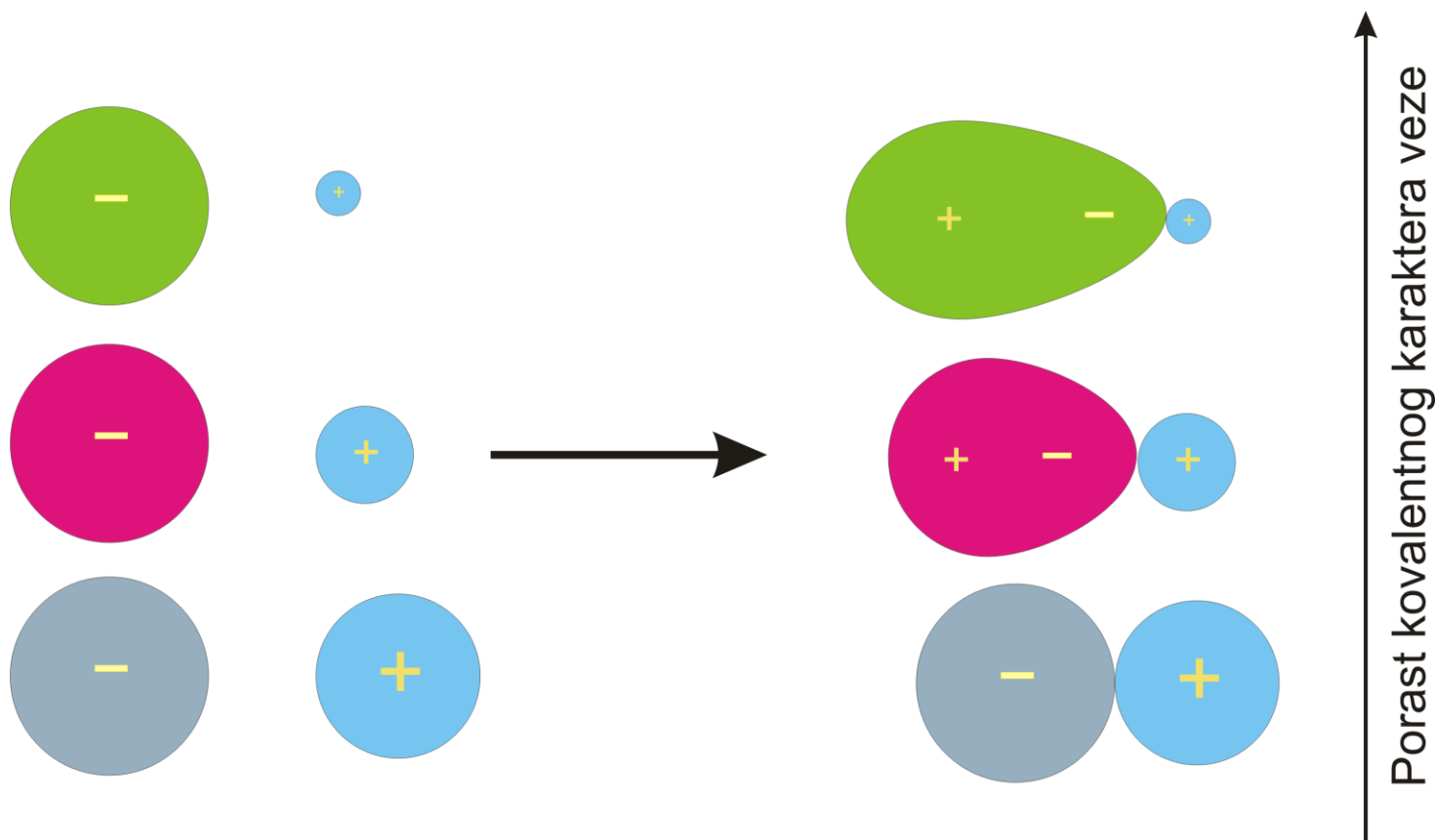
- mogućnost da se anion više polarizira za anione halogenih elemenata raste odozgo prema dolje, kako raste i njihov radijus
- većom polarizacijom aniona raste i kovalentni karakter spoja.

ion	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
radijus / pm	133	181	196	219

talište $\text{AlF}_3 = 1290^\circ\text{C}$

talište $\text{AlI}_3 = 180^\circ\text{C}$

- Za dati anion kovalentni karakter ionske veze raste smanjenjem veličine kationa (i obrnuto)

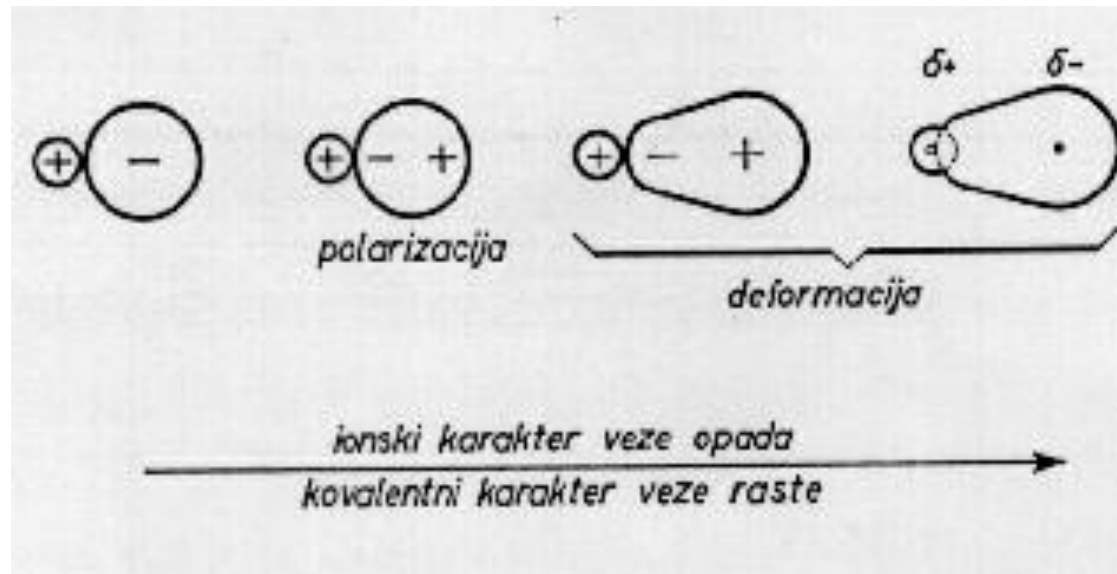


- Moć da polariziraju anion kod kationa zemnoalkalijskih metala u skupini opada redom odozgo prema dolje, a tako opada i kovalentni karakter spoja

ion	Be ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Ra ²⁺
radijus / pm	30	65	94	110	129	137
talište klorida / °C	405	712	772	872	960	1000

3. Kovalentni karakter ionske veze je veći kod kationa koji nemaju strukturu plemenitog plina
 Hg^{2+} se može lakše polarizirati nego Ca^{2+}

•Praktički čista kovalentna veza postoji, ali čista ionska ne.



Dipolni momenti nekih molekula

Molekula	μ (debye)
HF	1.91
HCl	1.08
HBr	0.80
HI	0.42
H ₂ O	1.85
CO ₂	0
NH ₃	1.47
PH ₃	0.58
AsH ₃	0.20
CH ₄	0
NaCl	9.00

- svi halogenovodici imaju dipolni moment
- dipolni moment opada unutar grupe prema dolje
- dipolni moment raste duž periode prema desno
- atom fluora ima najveću moć da elektrone zajedničkog elektronskog para privuće sebi - elektronegativnost

- dipolni moment molekule pokazuje da li postoji razdvojenost pozitivnih i negativnih naboja unutar molekule,
- između dva različita atoma u kemijskoj vezi elektroni zajedničkog elektronskog para nisu između njih podjednako dijeljeni.
- ova osobina jednog atoma u vezi da elektrone zajedničkog elektronskog para jače privlači od drugog atoma zove se elektronegativnost

- elektronegativnost nekog atoma ovisi o veličini atoma, naboju jezgre, broju unutarnjih elektrona i broju valentnih elektrona
- elektronegativnost je apstraktno definiran pojam i ne može se direktno mjeriti
- postoji puno definicija elektronegativnosti, što je rezultiralo s puno različitih skala negativnosti
- elektronegativnost se može odrediti iz mjerenja dipolnog momenta: veći dipolni moment znači veću separaciju naboja, odnosno nejednolike dijeljenje zajedničkog elektronskog para

- Linus Pauling je na osnovu određivanja energije kemijske veze napravio svoju skalu relativnih elektronegativnosti atoma
- Po Paulingu karakter veze ovisi o razlici elektronegativnosti elemenata u vezi

$\chi_A - \chi_B$	udio ionskog karaktera veze /%	$\chi_A - \chi_B$	udio ionskog karaktera veze /%
0.0	0	1.4	32
0.2	1	1.6	40
0.4	3	1.8	47
0.6	7	2.0	54
0.8	12	2.2	61
1.0	18	2.4	68

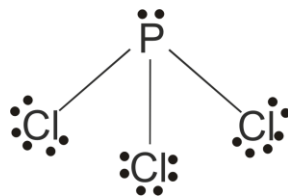
Pouling je predložio da se spojevi čiji je $\chi_A - \chi_B > 1.9$ prikazuju ionskom formulom, a oni s $\chi_A - \chi_B < 1.9$ kovalentnom strukturom

Za KCl $\chi_A - \chi_B = 3.0 - 0.8 = 2.2$

udio ionske veze je 61 % pa možemo pisati K^+Cl^-

Za PCl_3 $\chi_A - \chi_B = 3.0 - 2.1$

udio ionske veze je samo 15 % pa možemo njegovu strukturu prikazati ovom formulom



- Prema teoriji valentne veze stvarna struktura je rezonantni hibrid ionske i kovalentne veze, odnosno veza je u oba slučaja djelomično kovalentnog, odnosno djelomično ionskog karaktera
- Čista ionska i čista kovalentna veza su dva granična slučaja.

HCl:

$\mu = 1.03 \text{ D}$ (izmjereni) H-Cl dužina veze je 127 pm

Ako je veza 100% ionska, 4.8D odgovara 100 pm i duljini od 127 pm

$$\mu = (127/100)(4.80 \text{ D}) = 6.09 \text{ D}$$

$$\mu\% \text{ ionskog karaktera} = (1.03/6.09) \times 100 = \mathbf{17\%}$$

CH₃Cl:

C-Cl, ključna polarna veza je 178 pm, izmjereni $\mu = 1.87 \text{ D}$.

Ako je veza 100% ionska (temeljeno na protonu i elektronu),

$$\mu = (178/100)(4.80 \text{ D}) = 8.54 \text{ D}$$

$$\mu\% \text{ ionskog karaktera} = (1.7/8.54) \times 100 = \mathbf{22\%}$$

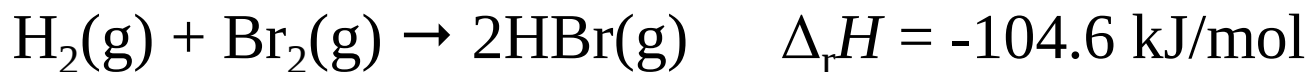
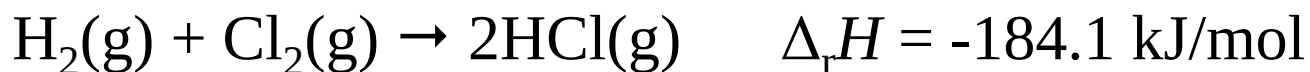
Atomi male elektronegativnosti i velikog radijusa lako tvore katione

atom	Li	Na	K	Rb	Mg	Ca	Sr
radijus / pm	133	157	203	216	136	174	192

Atomi velike elektronegativnosti i malog radijusa lako tvore anione

atom	F	Cl	Br	I	O	S
radijus / pm	64	99	114	133	66	104

- Veza između atoma je općenito to jača što je potrebna veća energija da se ta veza raskine, tj. da se molekula raspadne na atome.



- Jakost veze između vodikovih atoma i atoma halogenog elementa raste od joda prema fluoru
- Od joda do fluora raste razlika u elektronegativnosti između vodika i halogenog elementa
- Skala elektronegativnosti može poslužiti da približno procijenimo jakost veze između atoma, odnosno stabilnost nastale molekule
- *Što je veća razlika elektronegativnosti između elemenata, to je jača veza između njihovih atoma u kemijskom spoju*