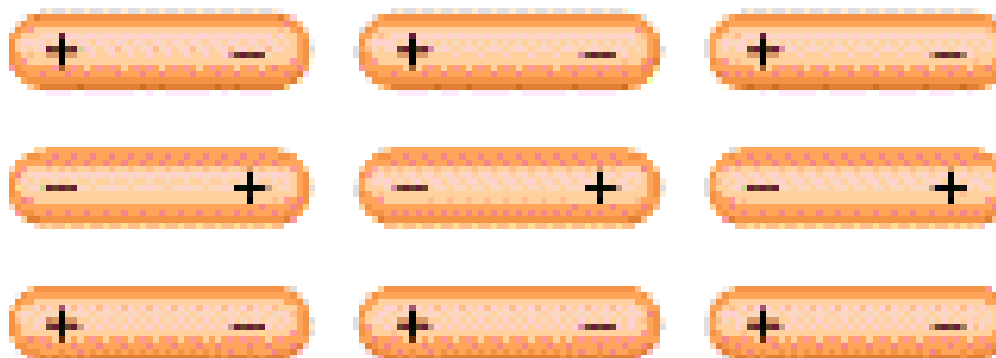


Međumolekulske veze (sile)

Vrsta veze	Tvar	Energija veze (kJ/mol)
<i>ionska</i>	NaCl	788
	MgO	3890
<i>kovalentna</i>	Si	450
	C (dijamant)	713
<i>metalna</i>	Hg	68
	Al	324
	Fe	406
	W	849
<i>vodikova</i>	NH ₃	35
	H ₂ O	51
<i>van der Waals</i>	Ar	7.7
	Cl ₂	31

- Dipolne molekule posjeduju vanjsko električno polje (slabije od električnog polja iona) koje uzrokuje međusobno privlačenje molekula



- Sila privlačenja ovisi o dipolnom momentu

$$F_{\text{dipol-dipol}} = k \mu_1 \mu_2 / r^4$$

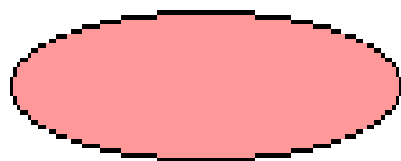
r udaljenost između dva dipola

- Sila jako opada s povećanjem udaljenosti
- uslijed dipolnog privlačenja dolazi do stvaranja **van der Waalsove veze** - slabija i od ionske i od kovalentne, a dolazi do izražaja kad je r malen

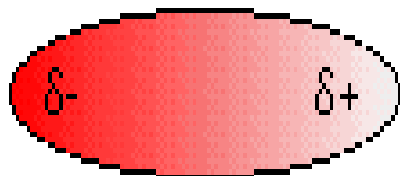
- zašto se plemeniti plinovi i nepolarne molekule (Cl_2) mogu kondenzirati?
- očito da privlačne sile postoje između svih vrsta molekula, bez obzira imaju li dipol ili ne
- **F. London** je dao objašnjenje za međumolekulsko privlačenje kod molekula bez trajnog dipola
- prema kvantnoj teoriji svaka čestica oscilira oko ravnotežnog položaja. Jezgra oscilira obzirom na svoj elektronski oblak - dolazi do trenutačne nesimetrične raspodjele pozitivnog i negativnog naboja - nastaje kratkotrajni promjenjiv dipol

- u pojedinom trenutku atom ili molekula mogu sebe trenutno polarizirati, pa u molekuli ili atomu nastaje trenutni - promjenljiv dipol

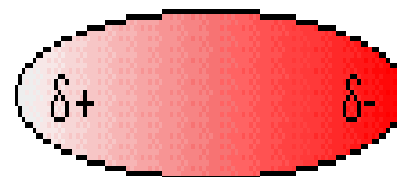
neutralna molekula (npr. H_2 ili Br_2)



trenutno može biti



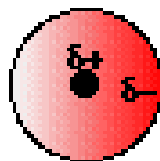
ili



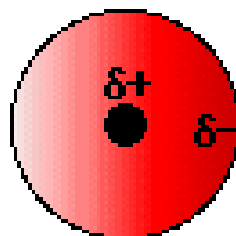
- Londonove (disperzijske) privlačne sile među atomima i molekulama - uzrokovane su trenutačnim dipolnim karakterom - veza je van der Waalsova
- Što su molekule veće lakše se polariziraju, a ujedno je i veći njihov dipolni moment, odnosno van der Walsova veza je sve jača

- u skupini prema dolje raste volumen atoma, raste i veličina molekule, jačaju Londonove sile.
- najslabije su privlačne sile među molekulama fluora, a najjače među molekulama joda.

jača veza ↓	F_2	plin
	Cl_2	plin
	Br_2	tekućina
	I_2	krutina

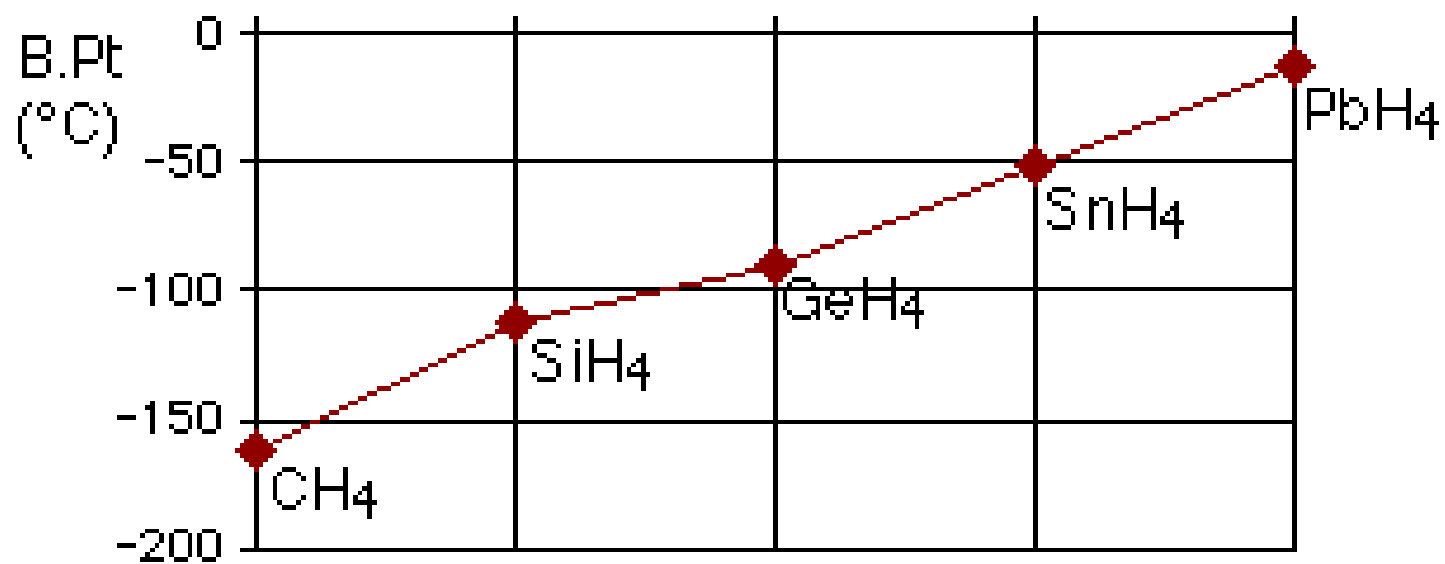


neon

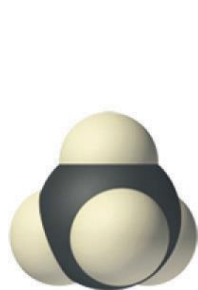


xenon

Element	Vrelište/°C
helij	-269
neon	-246
argon	-186
krypton	-152
kсенon	-108
radon	-62



- **veća** molekule - jače Londonove sile



metan

16 g/mol



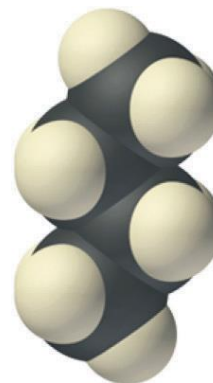
etan

30 g/mol



propan

44 g/mol



n -butan

58 g/mol

temp. vrenja

-161.5 °C

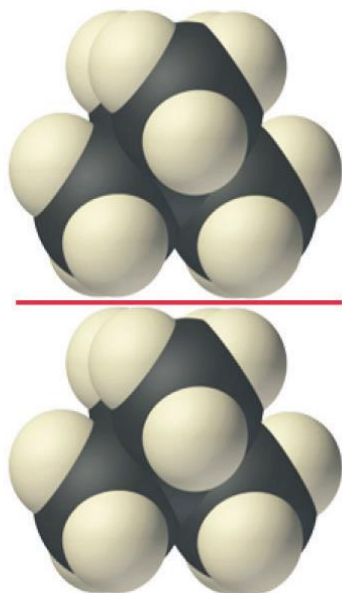
-88.6 °C

-42.1 °C

-0.5 °C

Londonove sile (*inducirani dipol*)

- oblik molekule (povećanje površine) - više mogućih centara za ostvarivanje veze jače
- Londonove sile

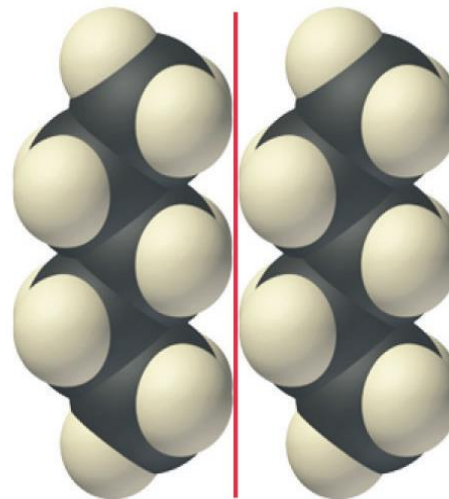


dimetilpropan
(neopentan)

72 g/mol

9.5 °C

temp. vrenja



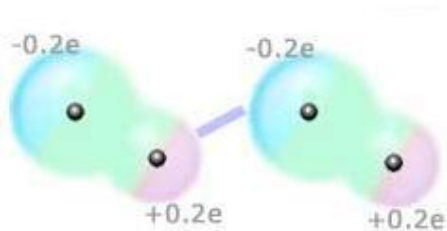
n - pentan

72 g/mol

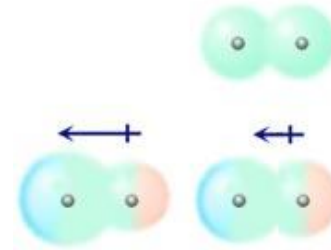
36.1 °C

Pregled van der Waalsovih veza

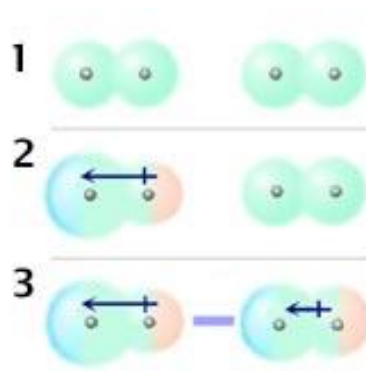
dipol – dipol

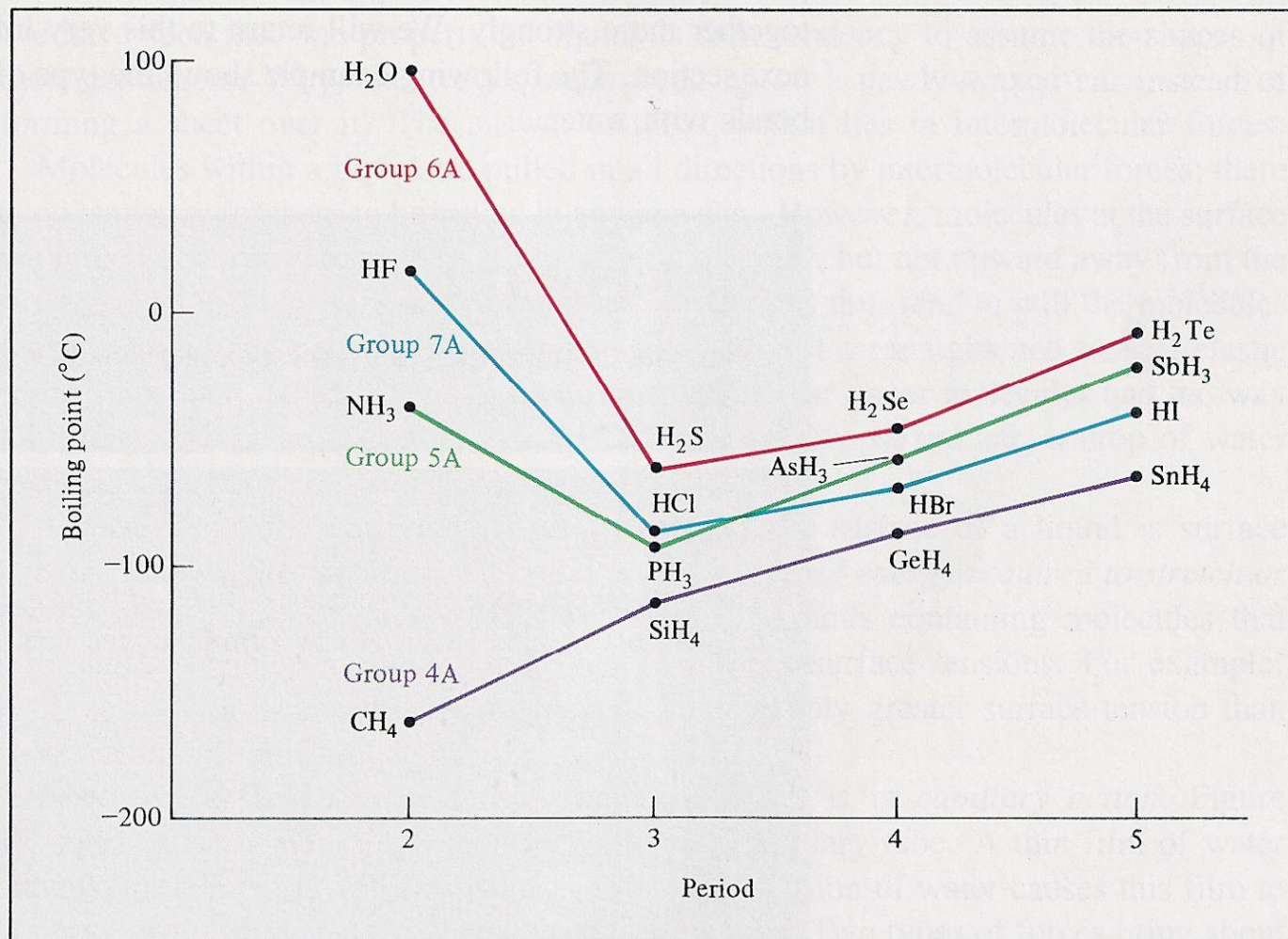


dipol – inducirani dipol



- dispersijske ili Londonove sile djeluju između svih vrsta čestica



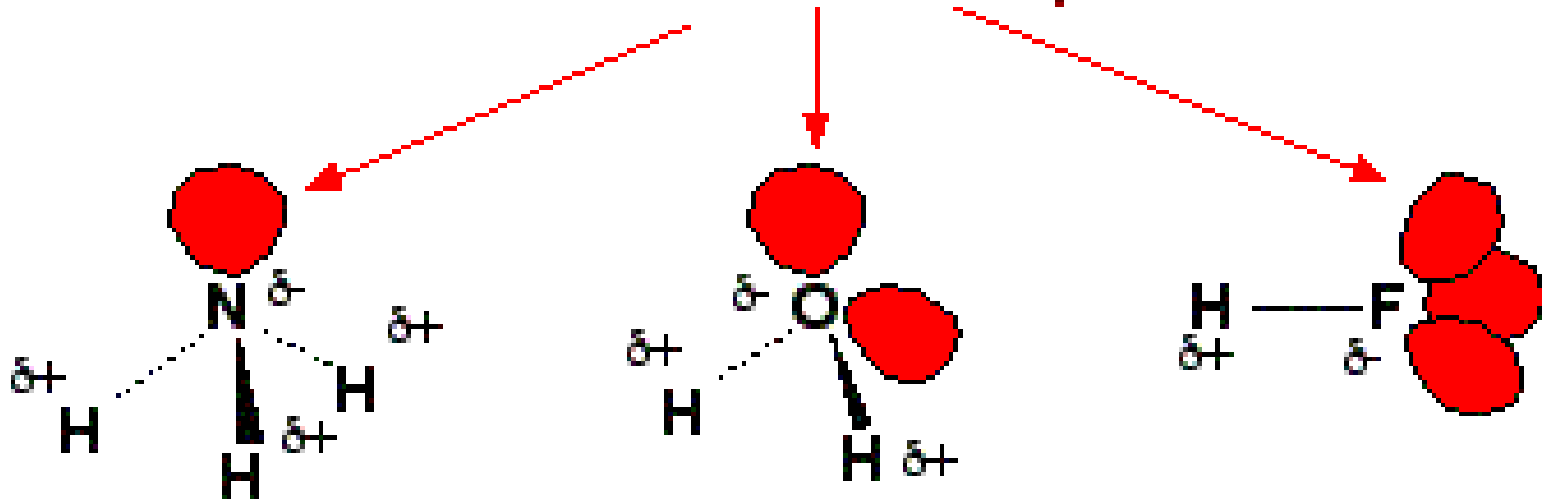


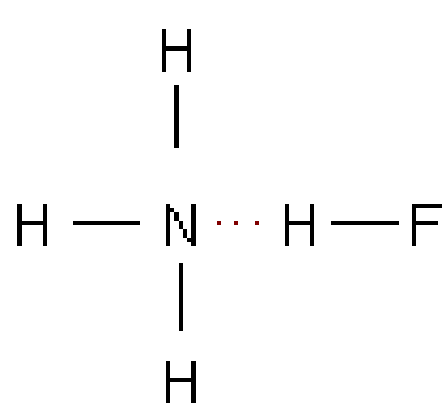
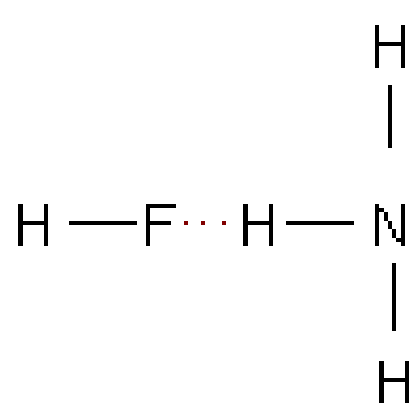
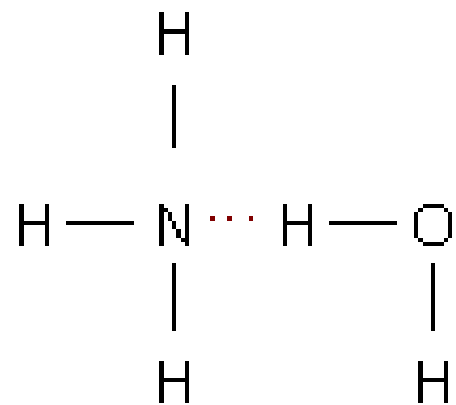
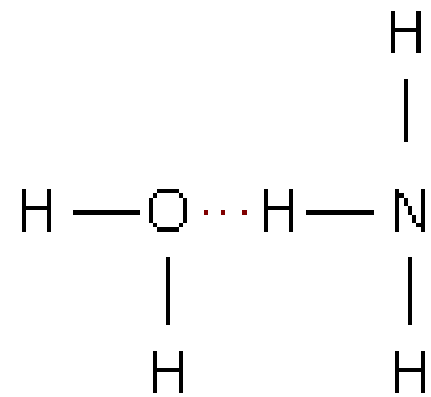
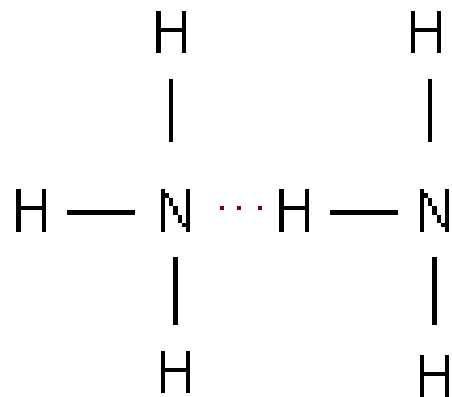
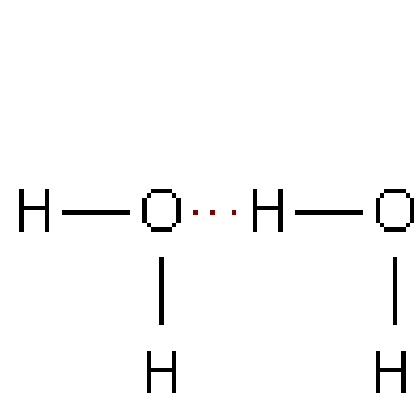
Vodikova veza

- Veza između dipolnih **molekula** unutar kojih je vodik povezan s najelektronegativnijim elementima (F, O, N)

- Po jakosti nalazi se između kovalentne i van der Waalsove
- Uvjet za stvaranje $\Rightarrow$ slobodan elektronski par na jednom od atoma u molekuli.

Slobodni elektronski par





Kako znamo da postoji vodikova veza?

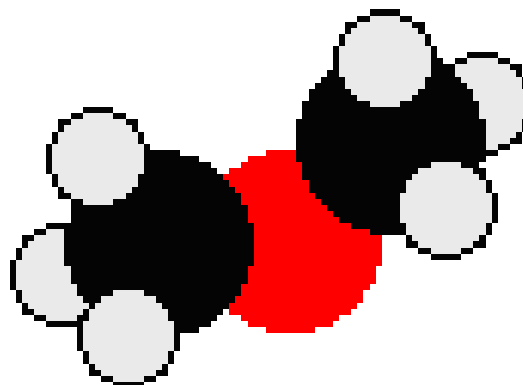
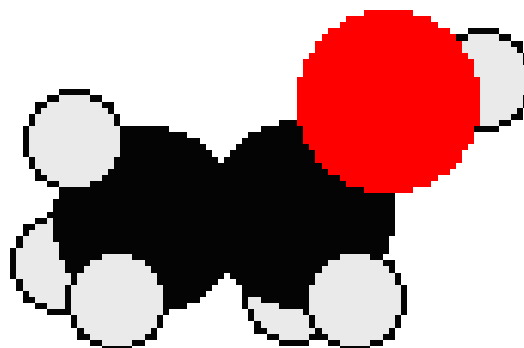
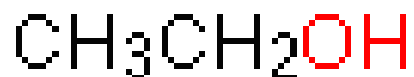
Promotrimo dva spoja jednake empirijske formule, C_2H_6O

etanol

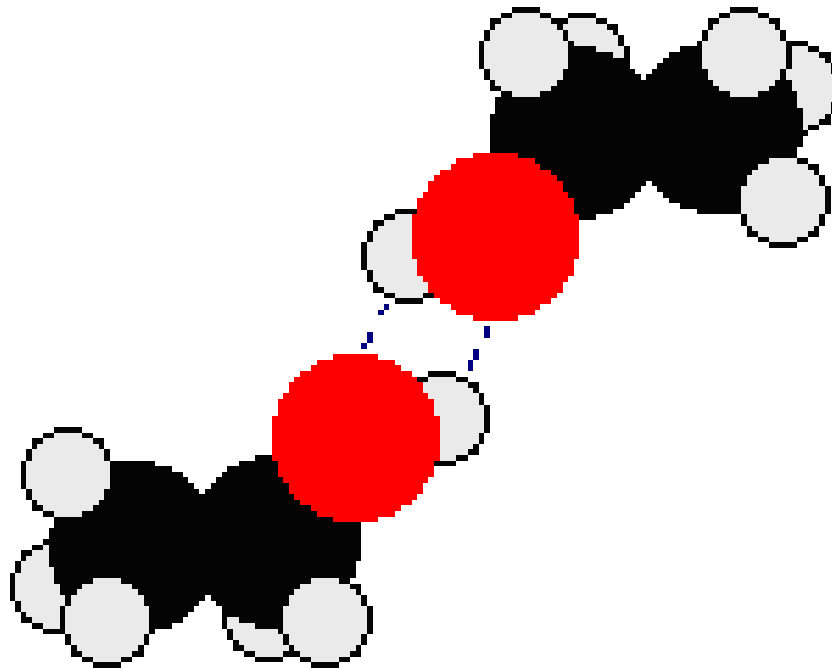
vrelište = $78.5\text{ }^{\circ}\text{C}$

dimetil eter

vrelište = $-24.8\text{ }^{\circ}\text{C}$



Kako etanol stvara vodikove veze?



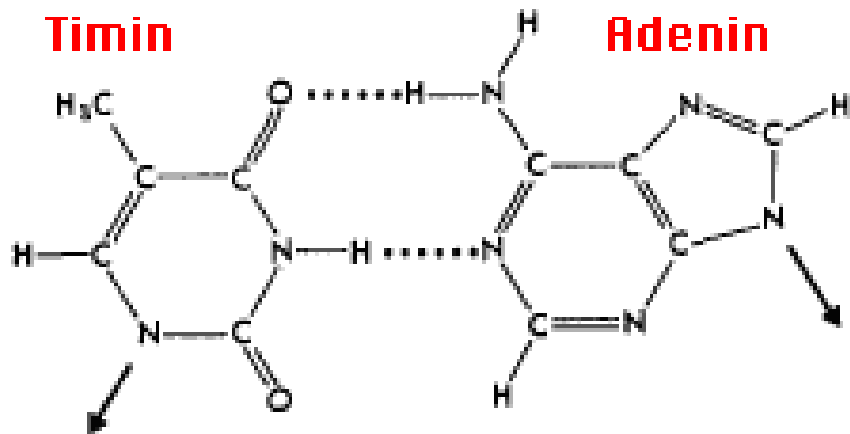
U -O:H vezi zajednički elektronski par nalazi se uz elektronegativniji kisikov atom. Proton pokazuje izraziti afinitet za slobodni elektronski par kisikovog atoma u drugoj molekuli etanola.

OH veza je polarna, a molekula etanola je dipol (slično kao kod vode).

Sparivanje baza

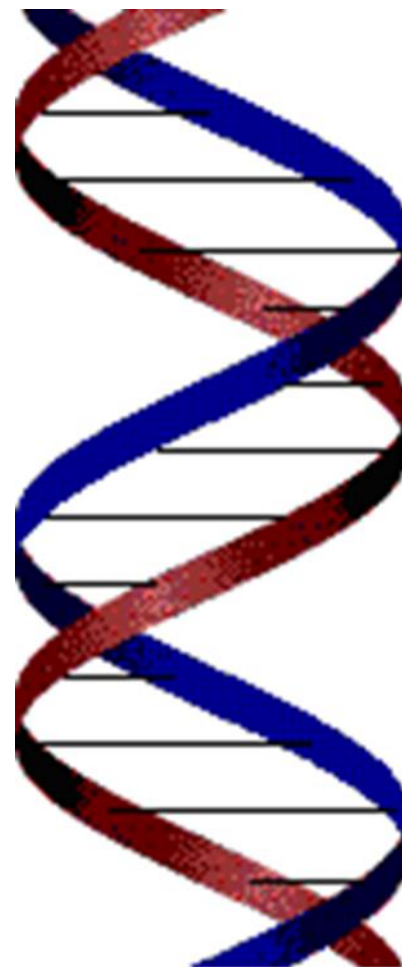
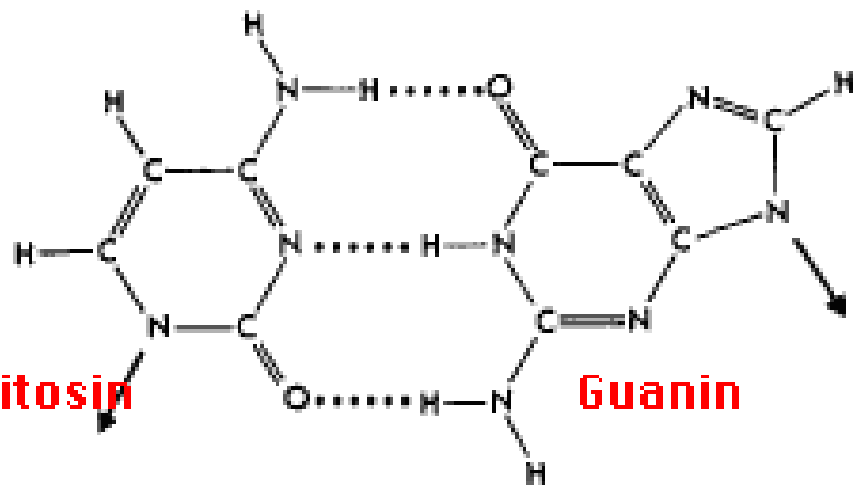
Timin

Adenin



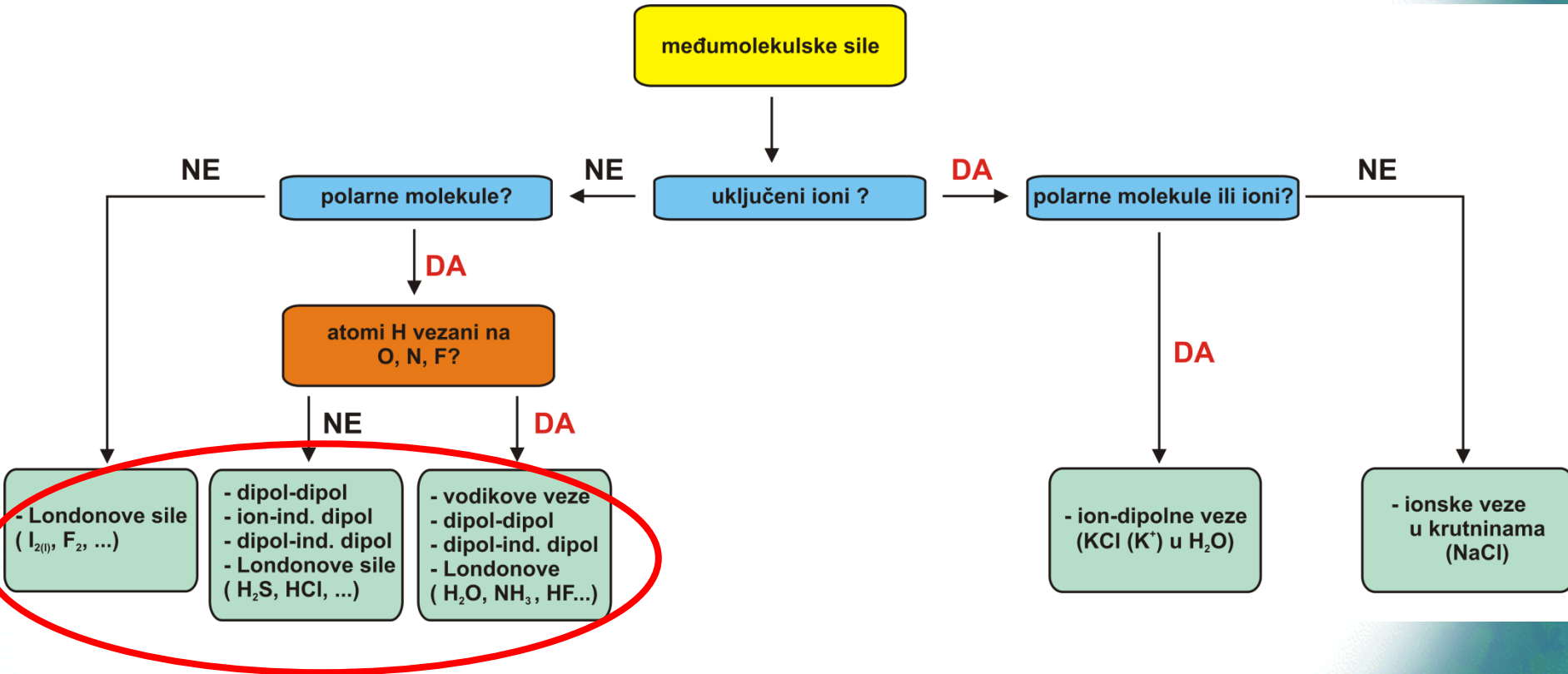
Citosin

Guanin



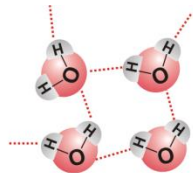
DNK

međumolekulske sile



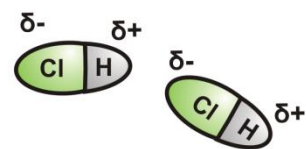
van der Waalsove sile

međumolekulske sile



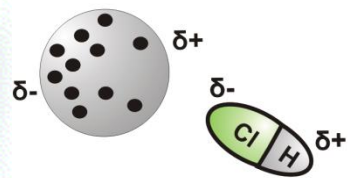
vodikova veza

10-40 kJ mol⁻¹



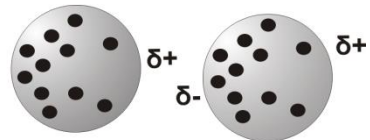
dipol-dipol

5-25 kJ mol⁻¹
(za HCl 3.3 kJ mol⁻¹)



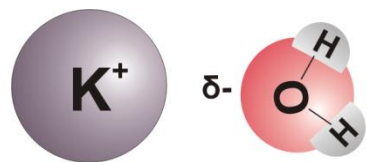
dipol-inducirani dipol

2-10 kJ mol⁻¹



Londonove sile

0.05-40 kJ mol⁻¹



ion-dipol

400-600 kJ mol⁻¹

**van der
Waalsove sile**

Metalna veza

Metalna veza

- Svojstva metala:
 - velika električna i toplinska vodljivost
 - metalni sjaj
 - kovkost
 - termička emisija
 - fotoelektrični efekt
- Svojstva zahtijevaju prisutnost “slobodnih elektrona” u kristalnim rešetkama metala
 - Teorija slobodnog elektrona
 - Teorija elektronske vrpce

- 1928 Somerfeld - teorija slobodnog elektrona (teorija elektronskog plina)
- Elektroni elektronskog plina raspoređeni su u kvantnim nivoima
- **Fermijev nivo** - najviši popunjeni energijski nivo
- Elektroni u blizini Fermijeva nivoa lako se apsorpcijom energije pobude i nazivaju se **vodljivim elektronima**

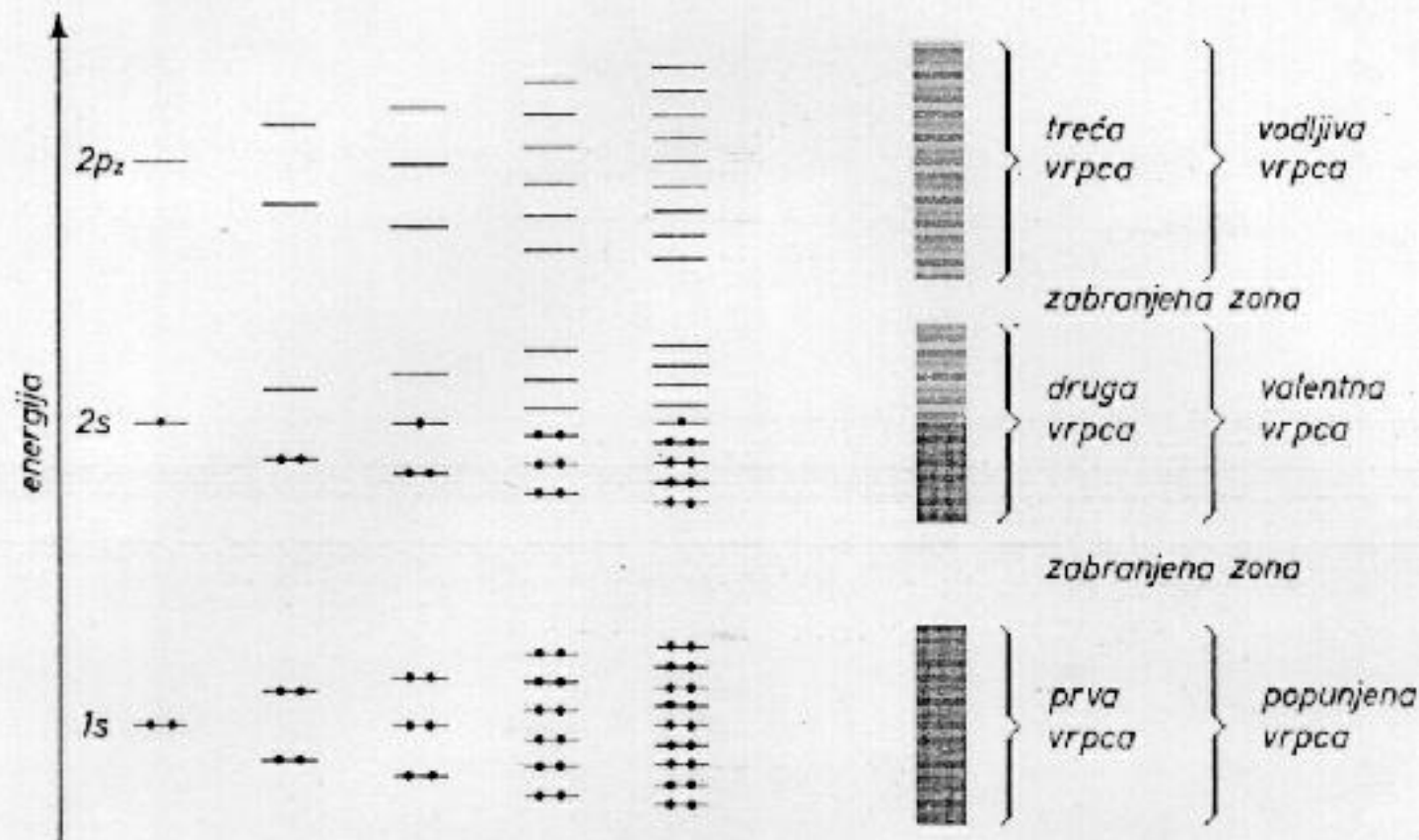
Teorija elektronske vrpce

- Kovalentna veza u krutim metalima naziva se metalna veza i predstavlja proširenje teorije molekulskih orbitala.
- Metalni kristali se mogu razmatrati kao "supermolekule" koje sadrže mnogo atoma na okupu. Oni se drže zajedno delokaliziranim molekulskim orbitalama koje čine sve atomske orbitale u kristalu.

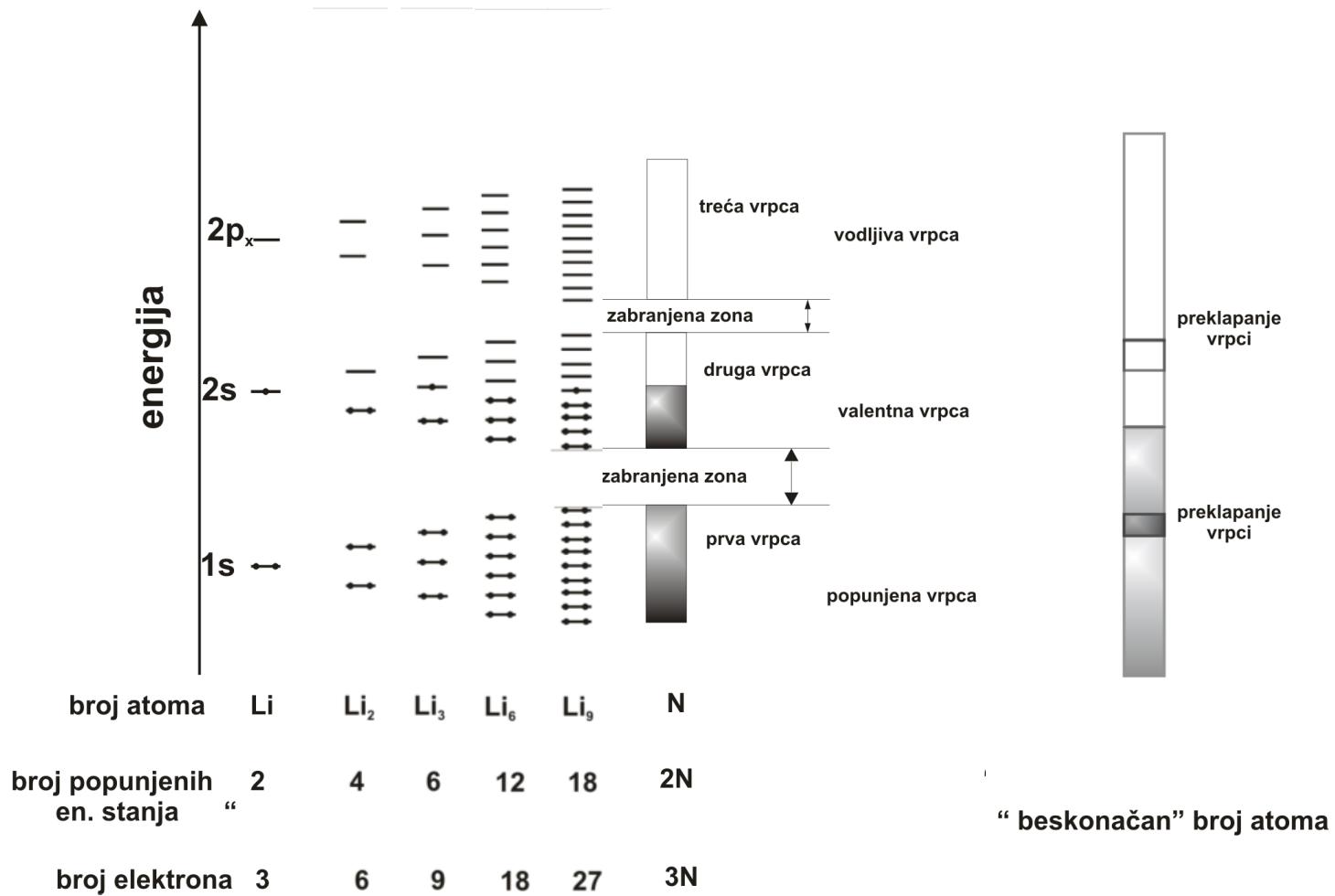
- Iz određenog broja atomskih orbitala nastaje isti broj molekulskih orbitala
- Svaka od tih molekulskih orbitala može primiti po dva elektrona suprotnih spinova
- Umjesto vezujućih i razvezujućih orbitala različitih energija, delokalizirane molekulske orbitale formiraju vrpcu energetske nivoa zbog velikog broja atoma u kristalnoj rešetki metala

- U metalima, niže energetske orbitale u vrpci su obično popunjene elektronima, dok više energetske orbitale su nepopunjene. U slučaju litija, svaki atom u kristalu donosi jedan valentni elektron i četiri valentne orbitale, vrpca je $1/8$ popunjena.

Primjer: Li ($1s^2 2s^1$)

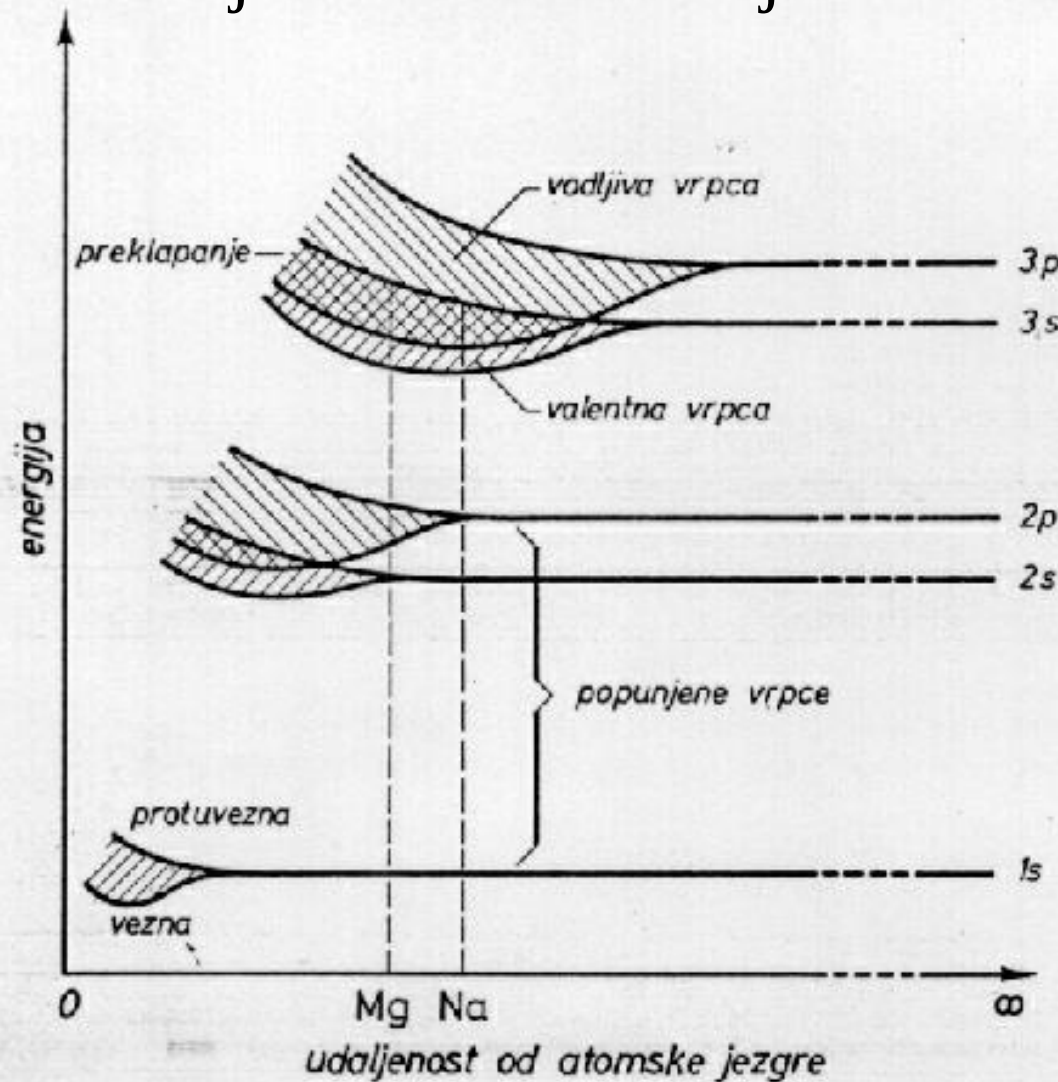


broj atoma	1	2	3	6	9	N
broj popunjenih energijskih stanja	2	4	6	12	18	$2N$
broj elektrona	3	6	9	18	27	$3N$



- Metale karakteriziraju elektronske vrpce koje nisu popunjene
- Polupopunjenu ili nepopunjenu vrpcu molekularnih orbitala zovemo provodljiva vrpca
- Može doći do preklapanja valentnih i vodljivih elektronskih vrpca - elektroni imaju još veću slobodu kretanja
- Preklapanjem vrpca dolazi do njihovog širenja.
- Orbitale većeg n jače se preklapaju pa takvi metali bolje sprovode električnu struju.

Primjer alkalijski i zemnoalkalijski metali



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

Podjela metala

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

imaju malu kohezivnu energiju.

e **mekani natrij** (na sobnoj temperaturi ima čvrstoću maslaca).
magneziju i aluminiju se mehanička čvrstoća može povećati dodatkom drugih kovina (slitine legure).

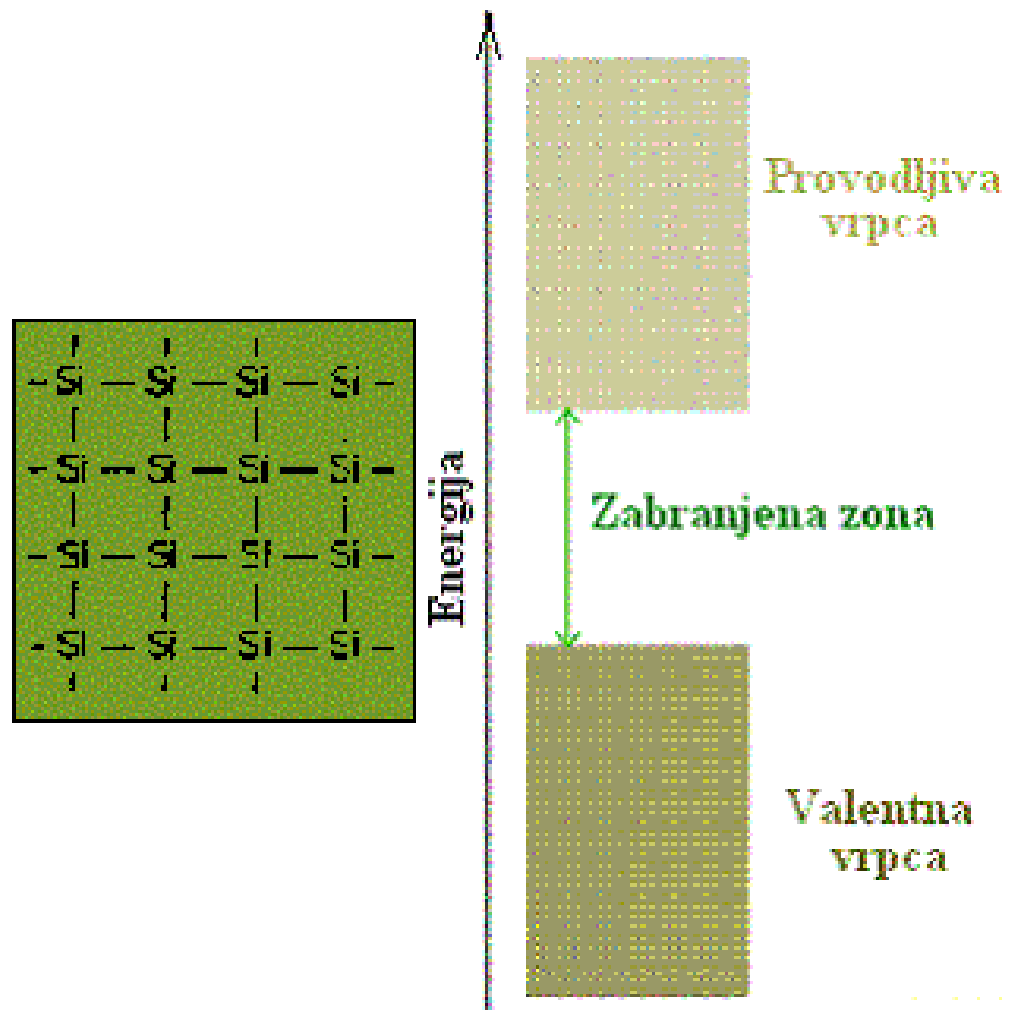
2.valentni elektroni iz djelomično popunjenih d orbitala (čvrste veze)

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

Poluvodiči i izolatori

Krutine u kojima valentni elektroni potpuno popunjavaju dostupne molekulske orbitale ne provode električnu struju

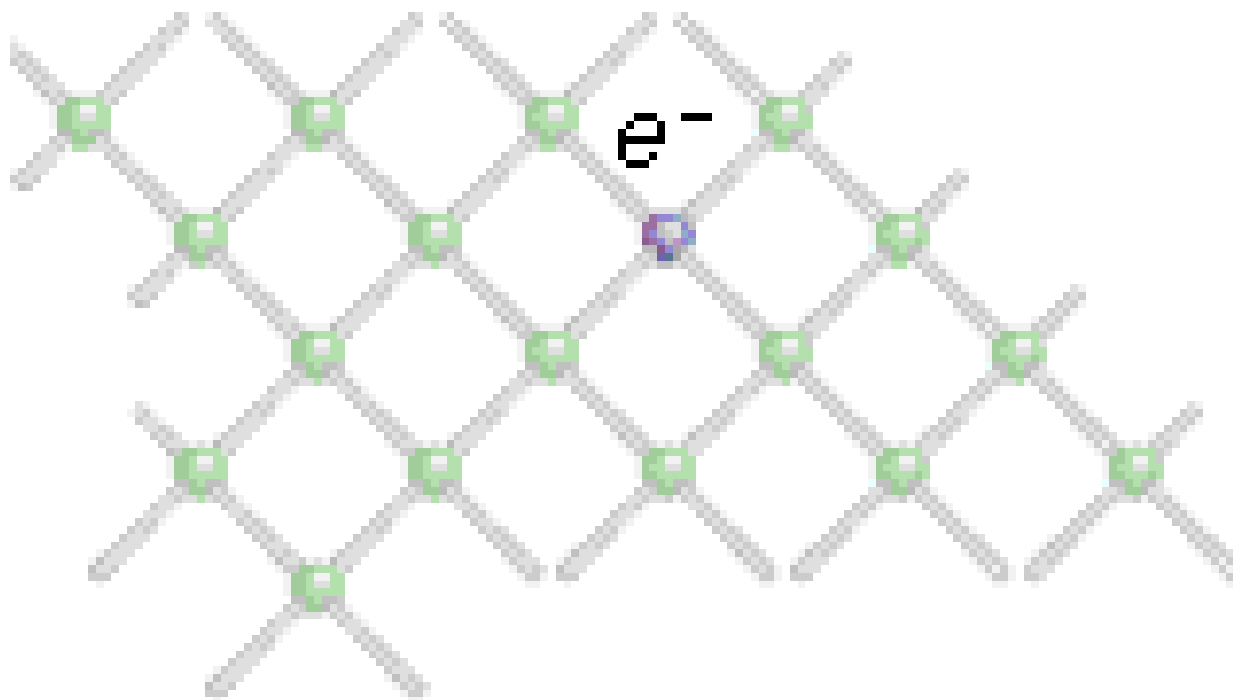
Vrpca popunjena valentnim elektronima je valentna vrpca. *Podjela na izolatore i poluvodiče ovisi o veličini razmaka između energijskih razina valentne (popunjene) i provodljive (prazne ili djelomično popunjene) orbitalne vrpce.*



Shematski prikaz elektronske vrpce čistog silicija.
 Si $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, sva četiri valentna elektrona su uključena u veze i valentna vrpca je popunjena

- Si, Ge
- električna vodljivost ovisi o temperaturi - niska pri nižim temperaturama, a raste pri višim temperaturama
- Porastom temperature raste energija elektrona u valentnoj vrpici → raste provodljivost uzrokovana toplinski pobuđenim elektronima → *unutrašnji poluvodiči*).
- I fotoni mogu pobuditi elektrone na prijelaz u vodljivu vrpcu → fotovodljivost poluvodiča.

- **Vanjski poluvodiči (poluvodiči s nečistoćama)** - njihova vodljivost ovisi o maloj količini atoma stranih elemenata prisutnih u kristalnoj rešetki (1 na 1000000).

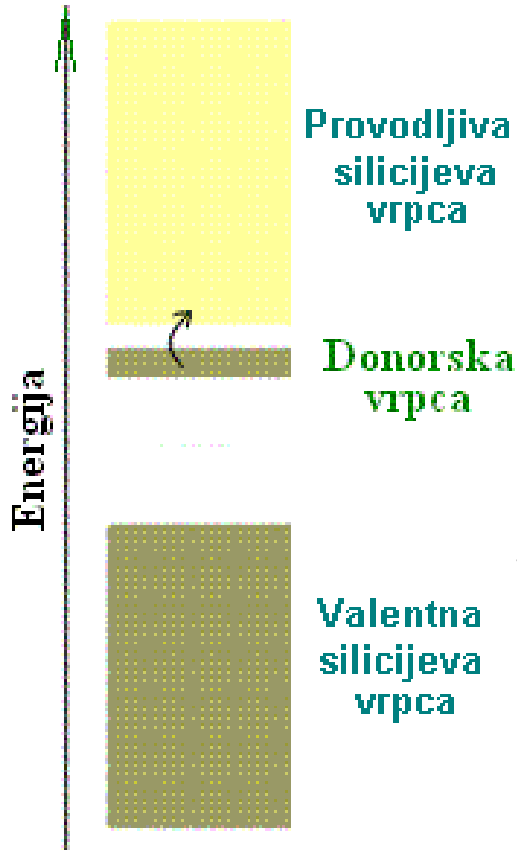
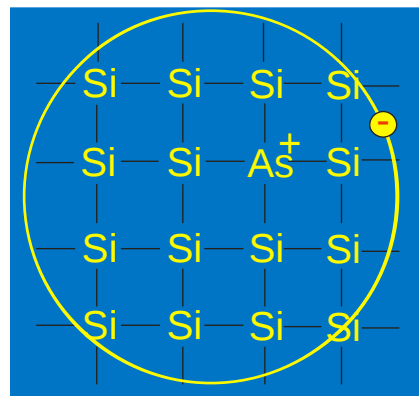


Si $3s^2 3p^2$

As $4s^2 4p^3$

Arsen - donor elektrona

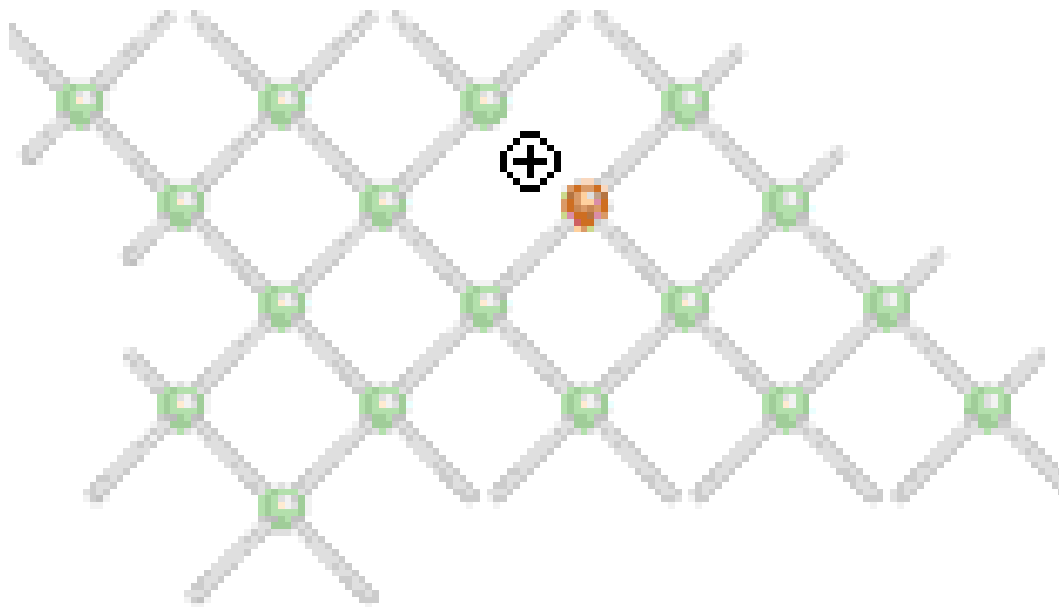
Silicij n-tip poluvodiča (negativni, zbog viška elektrona donorskog atoma)



Primjer vanjskog poluvodiča s donorskom nečistoćom (As u Si).



Četiri valentna elektrona uključena su u veze a peti se slobodno giba u kristalnoj rešetci silicija. On lako prelazi u vodljivu vrpcu silicija. Nečistoća s «viškom» elektrona u odnosu na «domaćina» stvara usku vrpcu koja donira elektrone u provodljivu vrpcu i povećava sposobnost poluvodiča da provodi električnu struju. Silicij postaje poluvodič **n**-vrste (n = negativan naboj provoditelja struje).



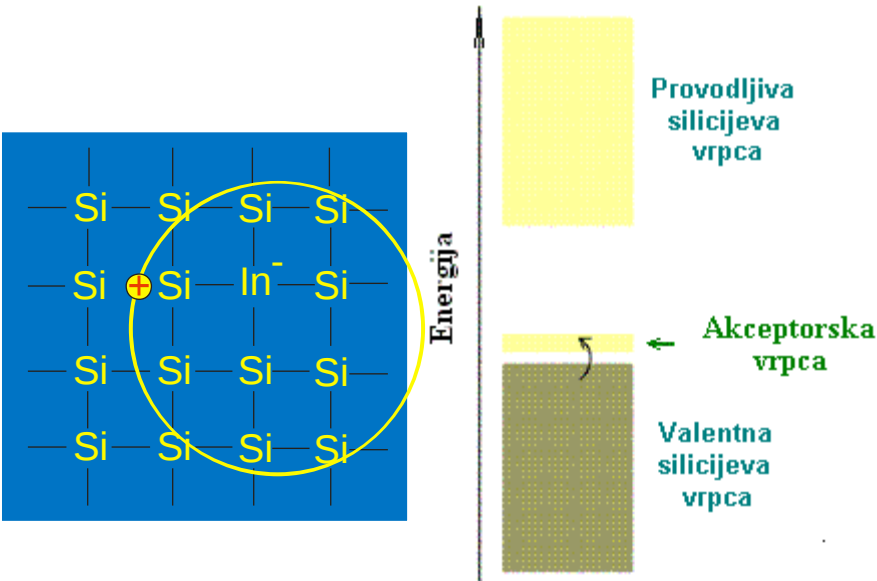
Si $3s^2 3p^2$

In $5s^2 5p^1$

Gubitkom valentnog elektrona iz valentne vrpce Si nastaju u valentnoj vrpci pozitivne "šupljine" - slobodni energetske nivoi

Si p-tip poluvodiča

In akceptor elektrona



Primjer vanjskog poluvodiča s
akceptorskom nečistoćom (In u Si)
In $1s^2 2s^2 2p^1$

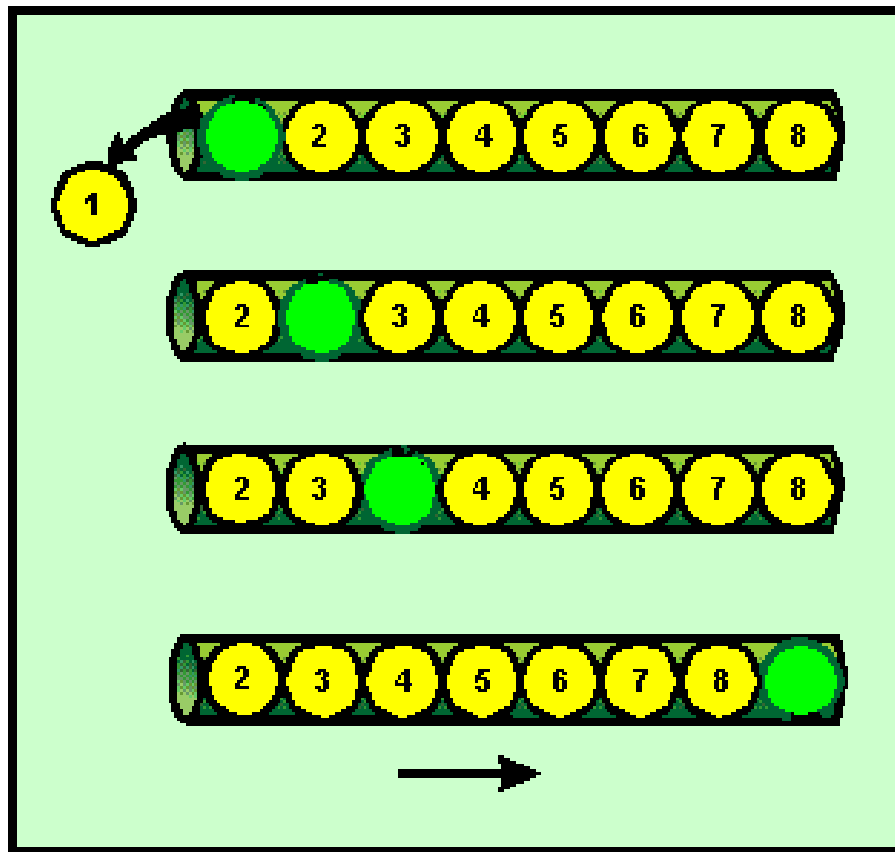
Tri valentna elektrona uključena su u veze sa Si a četvrtu vezu čine samo elektroni Si.

Nečistoća s «manjkom» elektrona u odnosu na «domaćina» stvori usku vrpca koja prima elektrone iz valentne vrpce.

In atom je negativno nabijen, a u valentnoj vrpci Si nastaju pozitivno nabijene šupljine.

Nastale šupljine u vrpci su mobilne jer u njih ulaze preostali elektroni, a silicij postaje poluvodič **p**-vrste (p = pozitivan naboj provoditelja električne struje).

- takvim procesom prijelaza stvaraju se šupljine, pa se govori o putovanju šupljina
- šupljine putuju u suprotnom pravcu od gibanja elektrona



Uklanjanjem loptice u cijevi je ostala šupljina, šupljina je zatim popunjena sljedećom lopticom, a šupljina se je pomakla desno. Proces se ponavlja do pomaka šupljine potpuno na desni kraj cijevi
→ pokazuje smjer gibanja šupljine.

Protok električne struje kroz poluvodič

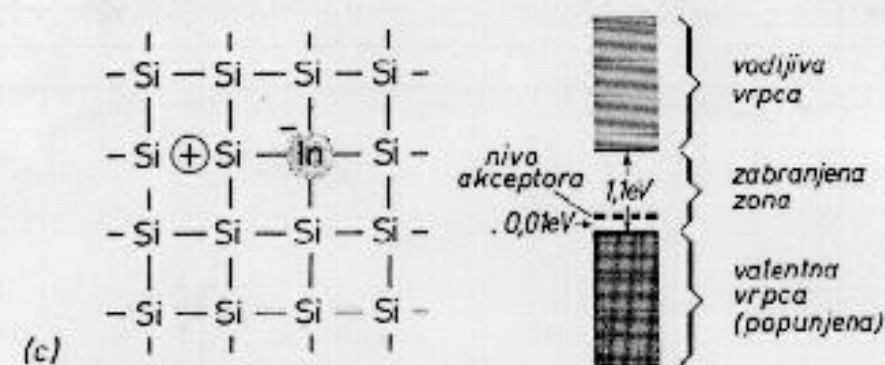
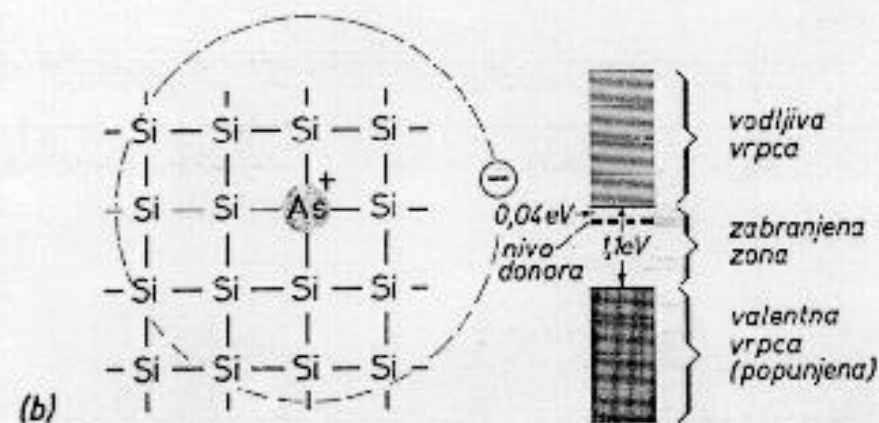
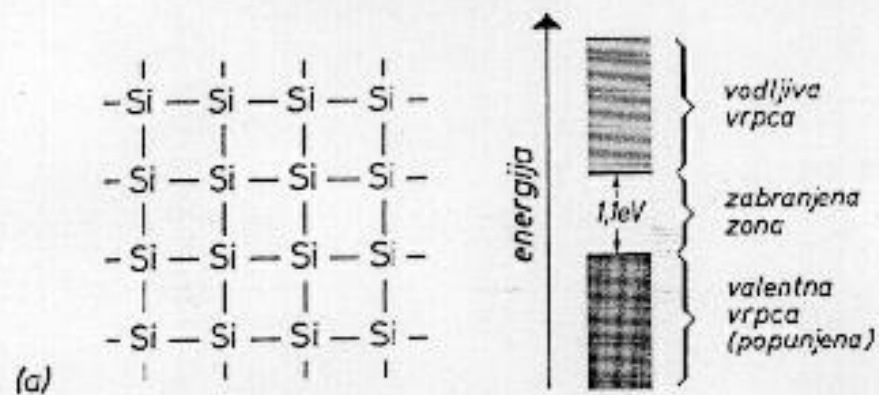
Prijelazom elektrona iz valencijske vrpce (kovalentna veza) u provodljivu vrpcu oni mogu podržavati protok električne struje ako je poluvodič spojen na električni napon.

Kada u kovalentnoj vezi nedostaje jedan valentni elektron (pozitivno nabijena šupljina) dolazi do lančane reakcije pucanja kovalentne veze na susjednom atomu i popunjavanja šupljine.

To u poluvodiču stvara novu šupljinu pomaknutu u odnosu na prvu šupljinu.

Proces provođenja struje predstavlja gibanje šupljine → šupljinski protok struje, a elektroni koji se gibaju su valentnoj vrpci.

Prihvatljiva analogija za šupljinski protok struje je cijev ispunjena lopticama.



IZOLATORI

- Čvrste tvari koje izvanredno slabo vode električnu struju.
- Primjer: dijamant (C(s))
- Širina zabranjene zone 7 eV (650 kJ mol^{-1})
- Vodljiva vrpca odvojena od valentne vrpce vrlo visokom zabranjenom zonom
- Elektroni ne mogu lako preskočiti zabranjenu zonu

e n e r g i j a

