

# **CHEMISTRY**

**Molecules, Matter, and Change**

**THIRD EDITION**

**PETER ATKINS & LORETTA JONES**

**W. H. FREEMAN AND COMPANY  
NEW YORK  
1997**

Nekoliko poglavlja (dosta slobodno) preveo i skratio, a ponešto i prokomentarisao (oznaka MP: u tekstu):

Miljenko Perić

Beograd, novembar-decembar 2006.

## **Uputstvo za upotrebu**

Draga djeco,

Ovaj uvod pišem 4. 12. 2006. Da sam to uradio 4. 9. oslovio bih vas sa „Dragi studenti prve godine Fakulteta za fizičku hemiju“. Zašto sam se odlučio za ovu formu, znate i sami. Mnogi od vas, recimo Marina iz pretposljednjeg reda i Žuti, nemaju prava da budu uvrijeđeni; nekoliko izuzetnih, kao Dragana, Aleksandra, Maša, ili oni momci iz Vršca i Požege, čija imena još nisam zapamlio, će me, nadam se, razumjeti.

Ovaj kurs je trostruko debitantski. On je za vas prvi koji služate. On se prvi put pojavio ove školske godine. Konačno, ja prvi put predajem studentima prve godine. Nije bilo ni za očekivati da ovakav trostruki eksperiment uspije. Svu krivicu preuzimam na sebe. Kada smo se upoznali, onog za vas košmarnog dana u amfiteatru, rekao sam vam da sam dobio zadatak da vam pričam nešto što je atraktivno, a jednostavno. Atraktivnost vam nisam mogao garantovati, ali sam obećao jednostavnost. Tada još nisam imao sasvim jasnu ideju šta bi to trebalo da bude. Mnogo mi je jasnije bilo šta ne treba da bude. Dakle, nikakva matematika, ništa što zahtijeva predznanje i skoro ništa od onoga što ćete slušati na drugim kursevima. Pa kakva je onda svrha ovog kursića? Eto, da oni od vas koji to već nisu znali, čuju šta je elektron, atom, molekul, ili hemijska veza. Jer mi, vaši nastavnici, zaključili smo da biste tapkali u mraku ako o tome ne biste imali najosnovnije predstave od samog početka studiranja. Da bih vam olakšao život, pokušao sam da nađem najjednostavniju postojeću knjigu koja govori o tim stvarima. Jer, morao sam računati s tim da ćete na predavanjima radije gledati oglase za stanove, čitati novine ili pripremati kolokvijume, nego me slušati. Možda mi nećete vjerovati, ali pregledao sam bar tridesetak kandidata. I ustanovio sljedeće: dobre knjige pisane su pedesetih-šezdesetih (sada već prošlog vijeka). Sve one imaju, nažalost, nedostatak da koriste arhaičnu notaciju, danas nedozvoljene termine i jedinice, i opisuju eksperimente izvedene u mlađem tercijaru. Nove knjige su mi najčešće ličile na beskorisne slikovnica. Izbor je na kraju pao na neizbjegnog Etkinsa. Njegove knjige svi kuju u zvijezde. Ja ih ne volim. Ali moram prihvatatiti da su najbolje, jer su druge još gore. Neću da tvrdim da je nešto u njima pogrešno. Ali, mislim da je previše stvari napisano površno. Kao da vam pokazuje onih 10% ledenog brijege što viri iz vode. To ne predstavlja problem za onoga ko unaprijed zna materiju, ali očekivalo bi se da udžbenici budu od koristi i onima koji je ne znaju. Ipak, ne treba biti previše strog prema Piteru. Za njega se priča da je jedini autor udžbenikâ koji se obogatio pišući ih. A ne možete se obogatiti napisavši jednu dobru knjigu. Za to je neophodno mnogo (nat)prosječnih. Nije svako voljan da završi kao Vermer, koji je radio cijelog života, a napravio samo tridesetak slika (ako se ubroje i one čije je autorstvo sporno), ili Van Gog, koji je prodao samo jednu. Dakle, ja ne bih stavio ruku u vatru za sve što su Loreta i on napisali, kao što ni oni ne bi stajali iza mog prevoda i komentarâ. Uzgred, imam utisak da i ovu knjigu bije glas kao udžbenike Landau-Lifšica („U njima nema ni jedne misli koja nije Landauova, a nijedne riječi koja nije Lifšicova“).

Ni vi mi baš niste (do sada) mnogo pomogli. Mislim pri tome na vaše, za mene originalno, za vašu generaciju vjerovatno tipično, shvatanje demokratije. Ja živim u iluziji (i tu se ništa neće promijeniti ni poslije ovog semestra) da profesor nije ni gonič robova ni policajac. Da studente ne treba dresirati. Čak ni vaspitavati ih. Da ste, jednostavno, previše veliki za takve poduhvate i metode. I kada me ne služate, da je to zato što ne znam da vam učinim zanimljivim

ono što pričam. U stvari, nemam razloga ni da se mnogo žalim. Čujem da ste na drugim časovima još slobodniji. Na mojim ste mijenjali redove, ali bar niste skakali na katedru kao kod Mihajla. Bili ste ipak tiši nego na sjednicama Studentskog parlamenta i mnogo, mnogo finiji nego na matematici. Ne znam samo kako se taj profesor usuđuje da vam okrene leđa! Kao da ne zna da se i kod nas gaji paradajz, i prazne boce koka-kole čuvaju za specijalne prilike. Da znate da je mnogo lakše sa četvrtom godinom. Tu niko ne preskače preko klupa, jer svi (od iscrpljenosti, valjda) manje-više spavaju. Nemojte, ipak, misliti da ja o vama mislim gore nego vi o meni. Iskreno vam želim da vam slijedeći kursevi budu zanimljiviji. Vi to zaslužujete, jer ste u stvari dobri, pa i ako ste (još) djeca.

## 1. MATERIJA

Hemija je proučavanje materije i njenih promjena. **Materija** je sve što ima masu i zauzima prostor (MP: Perem ruke od ove definicije). Sve što možete dotaći je materija. To je i mnogo toga što ne možete dodirnuti, kao materijal plamena, ili zvijezde. Materija se javlja u ogromnom broju formi, kao stijene, ljudi, biljke, okeani, kola, kompjuteri, oblaci, bakterije.

Svaka različita čista vrsta materije naziva se **supstancijom**. Pod „čistim“ podrazumjevamo „skroz isto“. Čak i na mikroskopskoj skali. Prema tome, gvožđe je jedna supstancija; voda je druga. Uočite da je *naučna* definicija supstancije nešto drugačija od svakodnevnog značenja ove riječi. Supstancija u nauci je *jedinstvena, čista* forma materije, ne smjesa nekoliko različitih vrsta materije. Prema toj definiciji, (MP: čista) voda je jedna supstancija, jer sadrži samo jednu čistu vrstu materije, ali meso, blagi napici, i prljavština nisu čiste supstancije u naučnom smislu (MP: Posljednja od njih ni u svakodnevnom!), jer predstavljaju kompleksne smjese.

## ELEMENTI

Mislioci i filozofi razmišljali su o strukturi materije od najstarijih vremena. Stari Grci uveli su koncept *elemenata* kao osnovnih supstancija, od kojih su izgrađeni svi oblici materije. Oni su identifikovali četiri elementa, zemlju, vazduh, vatru i vodu, za koje su vjerovali da mogu da daju sve druge supstancije kada se međusobno kombinuju u pravilnim proporcijama. Osnova ovog koncepta „elemenata“ u saglasnosti je sa danas prihvaćenom, ali sada znamo da ustvari postoji više od stotinu **hemijskih elemenata** koji, u različitim kombinacijama, čine svu materiju.

### 1.1 ATOMI

Stari Grci su se prvo pitali šta bi se dogodilo kada bi sjekli materiju u manje komadiće. Postoji li neka tačka kod koje bismo morali da stanemo, jer još manji komadići ne bi više imali osobine cjeline, ili bismo mogli da nastavimo sa dijeljenjem do beskonačnosti?

Danas znamo da se u takvom procesu stiže do jedne konačne tačke. Dakle, materija nije kontinualna, već se sastoji od skoro nezamislivo malih čestica. Najmanja čestica jednog elementa koja može da postoji, naziva se **atomom**. Prvi ubjedljiv argument za postojanje atoma dao je 1807. engleski učitelj i hemičar John Dalton (Džon Dalton). On je na osnovu rezultata velikog broju opsežnih mjeranja masa elemenata koji se međusobno kombinuju, izveo argumente koji su snažno potkrepljivali ideju o egzistenciji atoma. Danas moderna instrumentacija omogućava mnogo direktnje evidentiranje atoma, i mi možemo čak da pravimo slike individualnih atoma [npr. pomoću tehnike koja se naziva „scanning tunneling microscopy“ (STR)]. Više nema nikakve sumnje da atomi postoje i da su oni jedinice koje čine elemente:

**Element** je supstancija izgrađena od atoma samo jedne vrste.

Svi atomi zlatne kocke iste su vrste. Analogno, svi atomi kocke olova su iste vrste (ali različiti od onih koji izgrađuju kocku zlata), i tako dalje za sve elemente. Kada naučnici naprave novi element u nekom od džinovskih akceleratora, oni utvrđuju da je zaista nov provjeravajući (na načine koji će biti kasnije opisani) da li su njegovi atomi različiti od onih koji čine odranje

poznate elemente. Do 1996. otkriveno je ili proizvedeno 112 elemenata, neki od njih u vrlo malim količinama. Npr., proizvedna su samo jedan do dva atoma elementa s rednim brojem 111, i oni su postojali manje od sekunde.

**Sva materija izgrađena je od različitih kombinacija jednostanih oblika materije, nazvanih hemijskim elementima. Element je supstancija koja se sastoji od samo jedne vrste atoma.**

## 1.2 IMENA ELEMENATA

Imena nekih elemenata veoma su stara. Npr., ime „kuprum“ (bakar) izvedeno je iz „Kipar“, gdje je elemenat nekada kopan, a ime „gold“ (zlato) od staroengleske riječi sa značenjme „žut“. Neka imena označavaju neku od karakterističnih osobina elementa. Hlor, npr., je žuto-zeleni gas i njegovo ime je izvedeno iz grčke riječi za tu boju. Vanadijum, koji gradi lijepo obojena jedinjenja, nazvan je po Vanadis, skandinavskoj boginji ljepote. U novije doba, elementi su nazivani po njihovim pronalazačima ili mjestima na kojima su otkriveni: americijum, berklijum, kalifornijum, ajnštajnjum, kirijum. Internacionalna unija čiste i primjenjene hemije (IUPAC) je međunarodno tijelo koje, pored ostalih zadataka, prihvata imena predložena za elemente.

Hemičari su uveli jedan koristan sistem koji čini nepotrebним pisanje punih imena elemenata. Svaki element predstavljen je **hemijskim simbolom**, sačinjenim od jednog ili dva slova. Mnogi od simbola su prvo, ili prva dva slova imena elementa:

hidrogen (vodonik) H; carbon (ugljenik) C; nitrogen (azot) N; oksigen (kiseonik) O; helijum He; aluminijum Al; nikal Ni; silicijum Si.

(MP: Imena, odnosno transkripcija, kao „hidrogen“, „carbon“, itd. potiču iz različitih jezika). Uočite da je prvo slovo simbola uvijek veliko, a drugo malo (He, a ne HE) (MP: A takođe i da je drugo slovo malo, ali ne supskript – dakle He, a ne H<sub>e</sub>!). Neki elementi imaju simbole obrazovane od prvog i nekog kasnijeg slova imena:

magnezijum Mg; chlorine (hlor) Cl, zinc (cink) Zn, plutonijum (Pu)

Drugi simboli uzeti su iz latiniskih, njemačkih ili grčkih imena elemenata. Npr., simbol za gvožđe je Fe od latinskog imena „ferum“.

## 1.3 NUKLEARNI ATOM

Prije dvjesto godina, Dalton je zamišljaо atom kao bezstrukturnu sferu sličnu bilijarskoj lopti. Danas znamo da atom ima unutrašnju strukturu i da je izgrađen od još manjih čestica. Istraživanjem unutrašnje strukture atoma, možemo ustanoviti kako se jedan element razlikuje od drugoga.

U ovom poglavljiju upoznaćemo se sa savremenim modelom atoma. On se može sažeti na slijedeći način:

1. Atomi su sačinjeni od *subatomskih čestica* nazvanih elekronima, protonima i neutronima.
2. Protoni i neutroni formiraju kompaktno, središnje tijelo, nazvano **jezgrom** atoma.

### 3. Elektron su distribuirani u prostoru oko jezgra, slično oblaku.

Ovaj model atoma naziva se **nuklearnim atomom**. Osobine pomenutih subatomskih čestica sumirane su u Tab. 1.1. Protoni i neutroni imaju približno jednaku masu, ali protoni imaju po jednu jedinicu pozitivnog naelektrisanja, dok su neutroni (kao što im samo ime sugerije) električki neutralni. Elektron ima mnogo manju masu (MP: Ne zamjerite mi što će u cilju uštede prostora i vremena ubuduće često umjesto „manje/veće mase“ koristiti riječi „lakše/teže“ Računam da ste dovoljno veliki da dobro znate da masa i težina nisu isto, i da vas ovo skraćivanje notacije neće navesti na pogrešne zaključke.) od protona (približno 2000 puta), i svaki od njih nosi jednu jedinicu negativnog naelektrisanja.

Najranija eksperimentalna indikacija za nuklearni atom je J.J. Thomsonovo (Dž. Dž. Tomson, i on je bio Britanac) otkriće prve subatomske čestice 1897. godina. Thomson je proučavao „katodne zrake“, zrake koji se emituju kada se na dvije elektrode (dva metalna kontakta) u evakuisanoj staklenoj cijevi dovede velika potencijalska razlika (visok napon). On je pokazao da su katodni zraci snop (struja) negativno naelektrisanih čestica. Oni dolaze iz atoma koji čine elektrodu, nazvanu katodom.

Thomson je ustanovio da su naelektrisane čestice iste, bez obzira na metal koji se koristi kao katoda. Zaključio je da su sastavni djelovi *svih* atoma. Ove čestice nazvane su elektronima i označene sa  $e^-$ . Kasniji istraživači, posebno Amerikanac Robert Millikan (Robert Miliken), izveli su eksperimente koji su omogućili da se odredi masa elektrona; nađeno je da je ona samo  $9,1 \cdot 10^{-28} g$ .

TABELA 1.1 Osobine subatomskih čestica

Čestica	Simbol	Naelektrisanje*	Masa, g
Elektron	$e^-$	-1	$9,109 \cdot 10^{-28}$
Proton	$p$	+1	$1,673 \cdot 10^{-24}$
Neutron	$n$	0	$1,675 \cdot 10^{-24}$

\*Naelektrisanja su data kao umnošci naelektrisanja protona, koje je u SI jedinicama  $1,602 \cdot 10^{-19} C$  (kulon).

Iako su elektroni negativno naelektrisani, atomi u cjelini imaju nulto naelektrisanje. Prema tome, svaki atom mora imati dovoljno pozitivnog naelektrisanja da poništi negativno naelektrisanje elektrona. Godinama je vođena živa diskusija o lokaciji pozitivnog naelektrisanja. Početkom dvadesetog vijeka, mnogi naučnici smatrali su da su atomi pihtijaste kuglice (kapljice) pozitivnog naelektrisanja, sa elektronima suspendovanim u njemu kao suvo grožđe u pudingu (MP: iz poređenja zaključujete da su većina od tih naučnika bili Englezi).

1908. ovaj model je pobijen jednim jednostavnim eksperimentom. Novozelandjanin Ernest Rutherford (Ernest Raderford) je uvježbavao nekoliko svojih studenata u korišćenju jedne nove aparature. Rutherford je znao da neki elementi, uključujući i radon, emituju snopove pozitivno naelektrisanih čestica nazvanih **alfa (α) česticama**. On je zamolio (MP: ovo je vjerovatno eufemizam. Meni je logičnije da im je naredio.) dvojicu od njih, Hansa Geigera (MP: Hans Gajger, to je onaj, čiji vas aparat čeka na trećoj godini!) i Ernesta Marsdena, da

gađaju  $\alpha$ -česticama parče zlatne (MP: Rasipnik!) folije debljine od samo nekoliko atoma (MP: Izvinite, cicija!). Ako bi atomi stvarno bili kuglice pozitivno nanelektrisanog želea (MP: Na Novom Zelandu se, izgleda, ne jede puding.), tada bi sve  $\alpha$ -čestice lako prolazile kroz foliju, sa samo slučajnim, neznačajnim otklonima putanje.

Ono što su Geiger i Marsden opazili, iznenadilo je sve oko njih. Iako su skoro sve  $\alpha$ -čestice prolazile i bile sasvim malo skrenute, oko jedna od 20.000 bila je skrenuta za više od  $90^\circ$ , a nekoliko  $\alpha$ -čestica odbijeno je direktno unazad, u pravcu odakle su došle. „Bilo je skoro nevjerojatno“, rekao je Rutherford, „kao kada biste gađali granatom od 15 incha (MP: 1 inch je približno 2,5 cm) parče svilenog papira, a ona se odbila i pogodila vas“. (MP: Prihvataće li ovu argumentaciju? Dobro razmislite – na osnovu Thomsonovog modela, atomi su, naime, kompaktni, i moglo bi se očekivati da  $\alpha$ -čestice uopšte ne treba da prođu kroz foliju. Meni je Rutherfordova reakcija na rezultat eksperimenta ranije izgledala čudno, ali sada vidim da je čovjek bio u pravu.)

Objašnjenje je moralo biti da atomi nisu kuglice pozitivno nanelektrisanog želea sa elektronima suspendovanim u njemu kao suvo grožđe. Umjesto toga, atomi treba da sadrže masivne, praktično tačkaste centre pozitivnog nanelektrisanja, okružene velikom zapreminom skoro praznog prostora. Rutherford je nazvao tačkastu pozitivno nanelektrisanu oblast jezgrom atoma. On je rezonovao da se pozitivno nanelektrisane  $\alpha$ -čestice koje direktno pogode jedno od sićušnih, ali teških jezgara atoma zlata (MP: U stvari, nebitno je što su jezgra *teška*, jer se skretanje  $\alpha$ -čestica ne vrši uslijed gravitacione interakcije; bitno je to što su jezgra *mala*, i što je u njima skoncentrisano cjelokupno pozitivno nanelektrisanje, tako da ona imaju ogromnu gustinu nanelektrisanja – eto, sada sam sam odgovorio na pitanje iz prethodnog komentara.) odbijaju njihovim pozitivnim nanelektrisanjem i rasijavaju pod velikim uglovima, slično stonoteniskim lopticama koje se odbijaju od reketa (MP: Joooj!!! Nisu mogli naći gluplje poređenje!)

Elektroni atoma distribuirani su u prostoru oko jezgra. Taj prostor (prečnika oko  $10^{-9} m$ ) enormno je velik u poređenju sa veličnom jezgra (prečnika oko  $10^{-14} m$ ) [MP: Ne treba da pridajete preveliku važnost ovim brojevima; negdje ćete naći (čini mi se čak i na drugim mjestima u ovoj knjizi) da je prečnik atoma, odnosno jezgra reda  $10^{-10} m$ , odnosno  $10^{-13} m$ . Iskoristite ovu priliku da pravilo shvatite pojам „red veličine“. Red veličine  $10^{-9} m$ , npr., može da znači sve između  $10^{-10} m$  i  $10^{-8} m$ .] Ako bi proton u vodonikovom atomu bio dimenzija muve na centru igrališta za bejzbol (MP: Objasnjenje, specijalno za studentkinje: igralište za bejzbol istog je reda veličine kao fudbalsko), tada bi prostor koji zauzima elektron bio veličine cijelog stadiona.

U atomu je pozitivno nanelektrisanje jezgra egzaktно poništeno negativnim nanelektrisanjem elektrona koji ga okružuju. Tako za svaki elektron van jezgra mora postojati u jezgru odgovarajuća pozitivno nanelektrisana čestica (MP: Nije baš didaktično! Zašto jezgro ne bi moglo biti npr. jedna čestica sa nanelektrisanjem jednakim, ali suprotnog znaka, nanelektrisanju svih elektrona). Pozitivno nanelektrisane čestice su protoni (označavaju se sa  $p$ ); njihove osobine date su u Tabeli 1.1. Uočite da je proton oko 2.000 puta teži od elektrona i da svaki od njih ima jednično pozitivno nanelektrisanje.

Broj protona u atomskom jezgru naziva se **atomskim brojem**,  $Z$ , elementa. Henry Moseley (Henri Mozli), mladi britanski naučnik, bio je prvi koji je precizno mjerio atomske brojeve, neposredno prije nego što je poginuo u Prvom svjetskom ratu. Moseley je znao da elementi bombardovani brzim elektronima (katodnim zracima iz Thomsonovog eksperimenta) emituju X-zrake. Ovi zraci su u izvjesnom smislu slični zracima svjetlosti, ali imaju veću energiju i mogu da prođu kroz mnoge supstancije. Moseley je ustanovio da energija X-zraka koje emituje jedan elemenat zavisi od njegovog atomskog broja; ispitujući X-zrake mnogih

elementa, on je bio u stanju da odredi masene brojeve tih elemenata. Poslije toga su određeni maseni brojevi svih poznatih elemenata. Npr., vodonik ima  $Z = 1$ , tako da znamo da se jezgro vodonikovog atoma sastoji od jednog protona; helijum ima  $Z = 2$ , pa slijedi da njegovo jezgro sadrži dva protona. Najnovije otkriveni elementi imaju atomske brojeve preko 100, što znači da njihova jezgra sadrže više od sto protona.

Kao što je već rečeno, atom je električki neutralan, što znači da broj elektrona u prostoru oko jezgra mora biti jednak broju protona u jezgru. Prema tome, Moseleyeva tehnika brojanja protona u jezgru je istovremeno indirektni metod za brojanje elektrona. Za vodonik,  $Z = 1$ , tako da odmah znamo da vodonikov atom mora imati jedan elektron. Atom zlata, sa  $Z = 79$ , ima 79 elektrona. Za uranijum,  $Z = 92$ , na osnovu čega slijedi da atom uranijuma ima 92 elektrona.

**U nuklernom atomu, sve pozitivno nanelektrisanje i skoro sva masa skoncentrisani su u sičušnom jezgru, a negativno nanelektrisani elektroni obrazuju oblak oko jezgra. Atomski broj definiše se kao broj protona u jezgru; oko jezgra postoji jednak broj elektrona.**

#### 1.4 IZOTOPI

Tehnološki razvoj elektronike početkom dvadesetog vijeka doveo je do izuma **masenog spektrometra**, uređaja koji se može koristiti za određivanje mase datog tipa atoma. On je ubrzo primijenjen na sve elemente; tako, npr., sada znamo da masa atoma vodonika iznosi  $1,67 \cdot 10^{-24}$  g, a da je masa atoma ugljenika  $1,99 \cdot 10^{-23}$  g. Čak i najteži atomi imaju mase od samo oko  $5 \cdot 10^{-22}$  g.

U nauci se često događa da nova i preciznija tehnika mjerena dovede do nekog važnog otkrića. U ovom slučaju, nađeno je da svi atomi jednog elementa nemaju jednaku masu. U uzorku potpuno čistog neon-a, npr., većina atoma ima masu  $3,32 \cdot 10^{-23}$  g, što je oko dvadeset puta više od mase atoma vodonika. Međutim, nađeno je da su neki od neonovih atoma približno 22 puta teži od atoma vodonika, a neki oko 21 puta. Sva tri atoma imaju isti atomski broj, pa su, dakle, definitivno atomi neon-a.

Razlike u masama atoma jednog određenog elementa sugerisale su postojanje treće subatomske čestice u jezgru, neutrona (označenog sa  $n$ ). Kako neutroni nemaju nanelektrisanje, broj neutrona u jezgru ne utiče ni na nanelektrisanje jezgra, ni na broj elektrona u atomu. Međutim, kako neutroni imaju skoro istu masu kao protoni, oni bitno doprinose masi jezgra. Neutroni i protoni su vrlo slične čestice i zajedno se nazivaju nukleonima.

Ukupan broj protona i neutrona u jezgru naziva se **masenim brojem**,  $A$ , atoma. Jezgro masenog broja  $A$ , oko  $A$  puta je teže od atoma vodonika čije se jezgro sastoji samo od jednog protona. Obrnuto, ako znamo da je neki atom izvjestan broj puta teži od atoma vodonika, možemo zaključiti koliki mu je atomski broj. Npr., kako su tri varijeteta neonovih atoma 20, 21 i 22 puta teži od atoma vodonika, znamo da su su im maseni brojevi respektivno 20, 21 i 22. Kako svaki od atoma neon-a ima  $Z = 10$ , ovi neonovi atomi moraju imati 10, 11 i 12 neutrona.

Atomi sa istim atomskim brojem (oni pripadaju istom elementu), a različitim masenim brojem nazivaju se **izotopima**. Svi izotopi jednog elementa imaju egzaktno isti atomski broj; prema tome, oni imaju isti broj protona u jezgru i isti broj elektrona oko jezgra, ali različit broj neutrona u jezgru. Izotop dobija ime kada napišemo njegov maseni broj iza hemijskog simbola elementa, kao neon-20, neon-21 i neon-22. Simbol izotopa dobija se pisanjem masenog broja kao lijevog superskripta uz simbol elementa, npr.  $^{20}\text{Ne}$ ,  $^{21}\text{Ne}$  i  $^{22}\text{Ne}$ . Često se kao lijevi supskript dodaju i atomski brojevi, npr.  $_{10}^{20}\text{Ne}$ .

Kako izotopi istog elementa imaju isti broj protona i elektrona, oni imaju suštinski iste

hemiske osobine. Međutim, u slučaju vodonika, razlika u masama izotopa je relativno velika, što vodi do primjetne razlike u nekim od fizičkih osobina, i do manjih varijacija hemijskih osobina. Vodonik ima tri izotopa (vidi Tabelu 1.2). Najčešći ( $^1\text{H}$ ) nema neutrona, tako da mu se

TABELA 1.2 Neki izotopi važnih elemenata

Element	Simbol	Atomski broj, A	Maseni broj, Z	Zastupljenost, %
Vodonik	$^1\text{H}$	1	1	99,985
Deuterijum	$^2\text{H}$ ili D	1	2	0,015
Tritijum	$^3\text{H}$ ili T	1	3	-*
ugljenik-12	$^{12}\text{C}$	6	12	98,90
ugljenik-13	$^{13}\text{C}$	6	13	1,10
kiseonik-16	$^{16}\text{O}$	8	16	99,76

\* Radioaktiv, kratkog života.

jezgro sastoji od samo jednog protona. Ostala dva izotopa su manje uobičajena, ali tako važna da imaju specijalna imena i simbole. Jedan od njih ( $^2\text{H}$ ) naziva se deuterijumom (D), a drugi ( $^3\text{H}$ ) tritijumom (T). Atom deuterijuma, sa jezgrom koje se sastoji od jednog protona i jednog neutrona, ima oko dva (precizno, 1,998) puta veću masu od mase običnog vodonikovog atoma i kada se kombinuje s kiseonikom formira „tešku vodu“. Data zapremina teške vode oko 11% je teža od iste zapremine obične vode.

**Izotopi imaju isti atomski broj, ali različiti maseni broj. Njihova jezgra imaju isti broj protona, ali različit broj neutrona. Svi izotopi datog elementa imaju isti broj elektrona ako jezgra.**

## 1.5 ODAKLE POTIČU ELEMENTI?

Svi elementi univerzima, osim vodonika i velikog dijela helijuma, nastali su u zvijezdama. Nekoliko sekudi nakon što je univerzum nastao u Prvom prasku (Bing-Beng), postojali su samo najjednostavniji elementi, vodonik i helijum. Poslije miliona godina, kako se univerzum hladio, atomi vodonika i helijuma skupljali su se pod uticajem gravitacije u velike oblake. Ovi oblaci su postepeno postajali sve topliji kako su se kondenzovali, i u toku tog procesa oni su se rasprskavali u usijanja u vidu zvijezda. Unutar zvijezda, intenzivna toplota gnječila je i stapala atome vodonika i na taj način su nastajali drugi elementi. Kada se stope dva protona i jedan ili dva neutrona, nastaje atom helijuma ( $Z = 2, A = 3$  ili  $4$ ). Kada im se pridruže treći proton i novi neutroni, nastaje atom litijuma ( $Z = 3, A = 6$  ili  $7$ ) itd. Ovo stapanje oslobađa još više topote, koja daje svjetlost zvijezda. Svjetlost zvijezda (i Sunca) znak su da se još uvijek formiraju teži elementi.

Mnoga miliona godina nakon što su se zvijezde formirale i počele da se hlade, njihovi spoljni slojevi mogli su da kolabiraju, kao krov koji se ruši, u njihovo istrošeno jezgro. Taj moćni zvjezdani potres izaziva jake udarne talase tako da zvijezda odbacuje svoje spoljnje

slojeve i ih šalje u prostor u džinovskim eksplozijama, nazvanih supernovama. Šest takvih eksplozija registrovano je u našoj galaksi u posljednjih hiljadu godina, najnovija 1987. Udar eksplozije podiže temperaturu zvijezde, čineći je još svjetlijom nego ranije. Crabova (Kreb) maglina (proizvedena supernovom iz 1054.) bila je vidljiva u toku dana cijele tri nedjelje. Pri takoj visokoj temperaturama čak i teški atomi sudaraju se dovoljno žestoko da se stapanju i još teže atome. Jako teški elementi koje sada nalazimo na Zemlji, uključujući uranijum i zlato, nastali su na taj način.

Ostaci zvijezda koje su eksplodirale, postepeno se skupljaju pod uticajem gravitacije i generišu nove zvijezde. Međutim, svi ostaci jedne zvijezde ne moraju da se skupe u jedinstveno centralno tijelo; neki se skupljaju u manja tijela koja se kreću po orbitama oko zvijezde. Ova tijela su planete, a jedna od njih je Zemlja. Sva materija Zemlje formirana je na taj način. Svi elementi (osim vodonika i većine helijuma), od kojih je sve načinjeno, formirani su unutar zvijezda. Čak i naša tijela su zvjezdana prašina (MP: Ovo je bila čista poezija.).

**Na osnovu sadašnjih ideja, vodonik i helijum su formirani u Bing-Bengu. Teži elementi nastali su unutar zvijezda i poslije su raspršeni u prostor.**

## 1.6 PERIODNI SISTEM

Možda vas zabrinjava što postoji više od 100 elemenata (MP: Dakle, više od vas.). Kako je moguće očekivati da se sazna o svim njihovim osobinama? Kako se može očekivati da se nauči o milionima načina na koji oni mogu da se kombinuju? Na sreću, hemičari su otkrili da kada se elementi svrstaju po svojim atomskim brojevima i rasporede na jedan specijalan način, oni obrazuju porodice koje pokazuju pravilne trendove osobina. Kao rezultat toga možemo saznati dosta o jednom elementu već na osnovu porodice kojoj pripada, i njegovih susjeda.

Raspored elemenata koji odražava njihovu sličnost i odnose između njih naziva se **periodnim sistemom**. Kako je položaj elementa u periodnom sistemu vodič za njegove osobine, kada prvi put srećemo neki element treba prije svega da uočimo njegov položaj.

Vertikalne kolone u periodnom sistemu nazivaju se **grupama**. Ove grupe identificuju porodice elemenata. Veće grupe (1, 2, 13-18) nazivaju se **glavnim grupama**. Horizontalne vrste nazivaju se **periodama** i numerisane su odozgo nadole.

Članovi svake grupe pokazuju postepenu varijaciju svojih osobina. Osobine natrijuma (Na) u grupi 1, npr., dobar su ključ za predviđanje osobina drugih članova iste grupe, litijuma (Li), kalijuma (K), cezijuma (Cs) i francijuma (Fr). Ovi elementi nazivaju se **alkalnim metalima**. Svi ovi elementi su meki, srebrnasti metali koji se tope na niskim temperaturama. Oni proizvode vodonik kada dođu u kontakt s vodom – litijum blago, ali cezijum s eksplozivnom žestinom.

Do alkalnih metala su metali druge grupe. Ovi elementi podsjećaju na alkalne metale, ali proizvode vodonik manje energično kada dođu u kontakt s vodom. Kalcijum (Ca) oslobađa vodonik iz vode na sobnoj temperaturi, ali magnezijum (Mg) to čini tek kada je zagrijan, a berilijum (Be) to ne radi ni kada je doveden do crvenog usijanja. Elementi kalcijum (Ca), stroncijum (Sr) i barijum (Ba) nazivaju se **zemnoalkalnim metalima** i to ime se često proširuje i na ostale elemente grupe.

Na desnoj strani periodnog sistema, u grupi 18, nalaze se elementi poznati kao **plemeniti gasovi**. Tako se nazivaju, jer se kombinuju sa vrlo malo elemenata – oni su hemijski neaktivni. Ustvari, do 1960 nazivani su *inertnim gasovima*, jer se mislilo da se ne kombinuju ni s jednim elementom. Svi elementi grupe 18 su bezbojni, bezmirisni gasovi.

Pored plemenitih gasova su **halogeni elementi** grupe 17. Mnoge osobine halogena pokazuju pravilne varijacije od fluora (F), preko hlorja (Cl) i broma (Br), do joda (I). Fluor, npr., je bijedo-žuti, skoro bezbojan gas, hlor je žuto-zeleni gas, brom crveno-smeđa tečnost, a jod purpurno-crna čvrsta supstancija. [MP: Ona tečnost koju pod imenom „jod“ kupujete u apotekama, nije elementarni jod, nego jodna tinktura (rastvor).]

Grupe 3-11 sadrži **prelazne metale**. One uključuje važne strukturne elemente titanijum (Ti) i gvođe (Fe), i metale za kovanje novca, bakar (Cu), srebro (Ag) i zlato (Au). Prelazni metali su dobili svoje zajedničko ime jer čine most između hemijski aktivnih metala grupa 1 i 2 i mnogo manje aktivnih metala grupa 12, 13 i 14.

Dugi blok, koji se prikazuje ispod periodnog sistema, sastoji se od **unutrašnjih prelaznih metala**. On je izdvojen jednostavno zato da bi se uštedio prostor, jer bi inače periodni sistem bio nepogodno širok. Međutim, treba da imate u vidu gdje se ti elementi uklapaju u glavni dio periodnog sistema. Gornja vrsta tog bloka počinje lantanom (element 57) u šestoj periodi, i sastoji se od **lantanoida**, a donju vrstu, počev od aktinijuma (element 89) u sedmoj periodi, čine **aktinidi**.

Na vrhu desne strane periodnog sistema stoji usamljen vodonik. Neki ga svrstavaju u prvu grupu, drugi u sedamnaestu, a neki u obadvije. Mi ćemo ga tretirati kao specifičan element i nećemo ga svrstati ni u jednu grupu.

**Periodni sistem je raspored elemenata koji reflektuje njihovu srodnost; članovi jedne grupe tipično pokazuju kontinualan trend sličnih osobina.**

## 1.7 METALI, NEMETALI I METALOIDI

Elementi periodnog sistema mogu se klasifikovati u metale, nemetale i metaloide.

**Metal** provodi elektricitet (struju), ima metalni sjaj, može se kovati i istezati.

**Nemetal** ne provodi elektricitet, ne može se kovati i istezati.

**Metaloid** ima neke osobine metala, ali se hemijski ponaša kao nemetal.

Kovne supstancije (od latinske riječi za „čekić“) mogu se kovati u tanke ploče (limove). „Duktilna“ (istezljiva) supstancija može se izvlačiti u žice.

Bakar, npr., je metal. On provodi elektricitet, ima sjaj kada se polira i kovan je. On je tako duktilan da se obično koristi za pravljenje električnih vodova (MP: Srebro je još duktilnije, ali i skuplje.) Sumpor, s druge strane, je nemetal. Ova krta žuta supstancija ne provodi struju, ne može se kovati u tanke ploče, ni istezati u žice. Svi elementi koji su na sobnoj temperaturi gasovi, su nemetali. Razlika između metala i metaloida i između metaloida i nemetala nije sasvim precizna (i ne pravi se uvijek), ali (tipičnim) metaloidima se obično smatraju silicijum (Si), germanijum (Ge), arsen (As), antimон (Sb), telur (Te) i polonijum (Po).

Jedna markantna osobina periodnog sistema postaje jasna kada uočimo globalni položaj metala, metaloida i nemetala.: *svi metalni elementi nalaze se na lijevoj strani i u sredini periodnog sistema, a svi nemetali na desnoj strani*. Metaloidi su duž dijagonale između metala i nemetala, Dakle, već jedan pogled na periodni sistem dovoljan je da ustavljamo da li je neki element metal, metaloid ili nemetal. Možda nikada niste čuli za indijum (In), ali njegov položaj u periodnom sistemu pokazuje da je to metal. Kako je blizu desnog dijela sistema, a daleko od alkalnih metala, možete čak zaključiti da on neće biti jako reaktivni metal. To je samo jedan primjer moći periodnog sistema: sa mnogim primjerima srećete se na sljedećim stranicama.

## JEDINJENJA

Većina supstancija oko nas su kombinacije elemenata, a ne individualni elementi. Sposobnost elemenata da se međusobno kombinuju uslovjava izvanredno bogatstvo svijeta, jer oko 100 elemenata može obrazovati nebrojeno mnogo kombinacija.

### 1.8 ŠTA JE JEDINJENJE?

Jedinjenje je supstancija koja se sastoji od dva ili više različitih elemenata u određenom odnosu. Voda, npr., je jedinjenje vodonika i kiseonika, sa dva atoma vodonika na jedan atom kiseonika. Obična kuhinjska so, natrijum hlorid, je jedno drugo jedinjenje. Ono sadrži po jedan atom natrijuma na svaki atom hlorja. Isti odnos našli biste u uzorcima iz Kalifornije, Australije, Sibira, Antarktika ili sa Marsa. Ova pravilnost naziva se **zakonom konstantnog sastava**. To je bilo istorijski jako važno, jer je sugerisalo da se jedinjenja sastoje od specifičnih kombinacija atoma.

Jedinjenja se klasificiraju u organska i neorganska. **Organska jedinjenja** su molekularna jedinjenja koja sadrže element ugljenik i obično i vodonik. Ona uključuju goriva kao što su metan i propan, i šećere, kao glukozu. Ova jedinjenja nazivaju se organskim, jer se nekada vjerovalo da mogu biti formirana samo u živim organizmima. Danas se zna da je ta prepostavka netačna.

**Neorganska jedinjenja** su sva ostala jedinjenja; ona uključuju vodu, kalcijum sulfat, amonijak, hlorovodoničnu kiselinsku i mnogo, mnogo drugih. Pored ovih, neka veoma jednostavna ugljenikova jedinjenja, specijalno ugljen dioksid i karbonati, u koje spada i krečnjak (kalcijum karbonat), tretiraju se kao neorganska jedinjenja.

Elementi u jednom jedinjenju nisu samo prosto smiješani. Njihovi atomi su u stvari spojeni, *vezani* jedan za drugi na neki specifičan način. Npr., kada se zagrije (zapali) smjesa vodonika i kiseonika, dolazi do eksplozije. Pri tome se oslobađa mnogo topote; umjesto dva bezbojna gasa, dobijamo jasnou, bezbojnu tečnost, vodu. Atomi vodonika i kiseonika su formirali hemijsku vezu i sada je svaki kiseonikov atom spojen je sa dva atoma vodonika. Kada se sumpor zapali u vazduhu, sumpor i kiseonikovi atomi spoje se u sumpor dioksid. Čvrsti, žuti sumpor i bezmirisni gas kiseonik formiraju bezbojni, štipajući i otrovan gas.

Atomi jednog jedinjenja mogu se vezivati jedan s drugim u molekule, ili mogu biti prisutni kao joni:

**Molekul** je određena i zasebna električki neutralna grupa vezanih atoma.

**Jon** je pozitivno ili negativno nanelektrisani atom ili vezana grupa atoma.

Jedinjenje klasifikujemo kao **molekularno** ako se sastoji od molekula, a kao **jonsko** ako se sastoji od jona. Voda je primjer molekularnog, a natrijum hlorid jonskog jedinjenja. Osobine jedinjenja su dobar vodič za njihovu klasifikaciju. Sva jedinjenja koja su gasovi ili tečnosti na sobnoj temperaturi, su molekularna. Čvrsta jedinjenja je teže klasifikovati; dosta pouzdano možemo se orijentisati na osnovu toga što se jonska jedinjenja tope na visokim, a molekulska jedinjenja obično na niskim temperaturama.

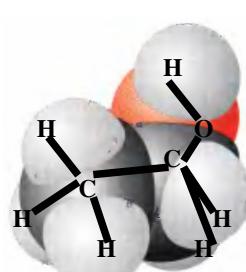
**Jedinjenja su specifične kombinacije elemenata. Klasificiraju se na molekulska i jonska.**

## 1.9 MOLEKULARNA JEDINJENJA

**Hemijska formula** jedinjenja je iskaz o njegovom sastavu preko hemijskih simbola prisutnih elemenata. Postoje različiti tipovi hemijskih formula. Za molekularna jedinjenja uobičajeno je dati **formulu molekula**, hemijsku formulu koja pokazuje koliko atoma svakog tipa elementa je prisutno u molekulu. Npr., formula molekula vode je  $\text{H}_2\text{O}$ : supskript 2 pokazuje da su u molekulu prisutna dva atoma vodonika, a O, bez indeksa, da imamo samo jedan atom kiseonika. Analogno, formula molekula metana je  $\text{CH}_4$  – ona pokazuje da se svaki molekul sastoji od jednog atoma ugljenika i četiri atoma vodonika. Formula molekula estrona, ženskog polnog hormona, je  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$ , što znači da se jedan molekul sastoji od 18 C atoma, 22 H atoma i dva O atoma. Molekul muškog hormona, testosterona, razlikuje se za samo nekoliko atoma: formula mu je  $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2$ .



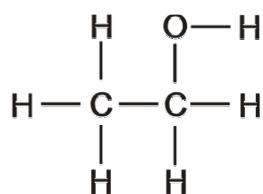
(a)



(b)

Sl. 1.20 (a) Prostorna reprezentacija molekula etanola, dobijena kompjuterskom grafikom. (b)

Molekul je jedan specifični *aranžman* vezanih atoma. Stoga, da bismo *potpuno* prikazali strukturu molekula, moramo nacrtati odgovarajući dijagram. Slikoviti prikazi molekula, koji najvjernije odražavaju njegovu strukturu, dobijaju se korišćenjem kompjuterske grafičke. Tako je npr. na Sl. 1.20 prikazan prostorni model molekula etanola; atomi su predstavljeni različito obojenim (MP: Na mojoj slici ćete teško razlikovati boje).<sup>1</sup> sferama koje se međusobno dodiruju. Međutim, na takvoj slici teško je razlikovati (vidjeti) sve pojedine atome, a njih nije lako crtati rukom. Mnogo jednostavnija reprezentacija, koja se može napisati za nekoliko trenutaka, je **struktorna formula**, kao (1):

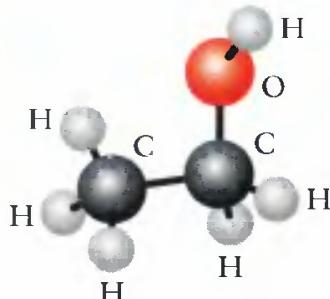


(1) Etanol,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$

Ovdje su atomi predstavljeni svojim hemijskim simbolima, a crtice (linije) pokazuju koji atomi

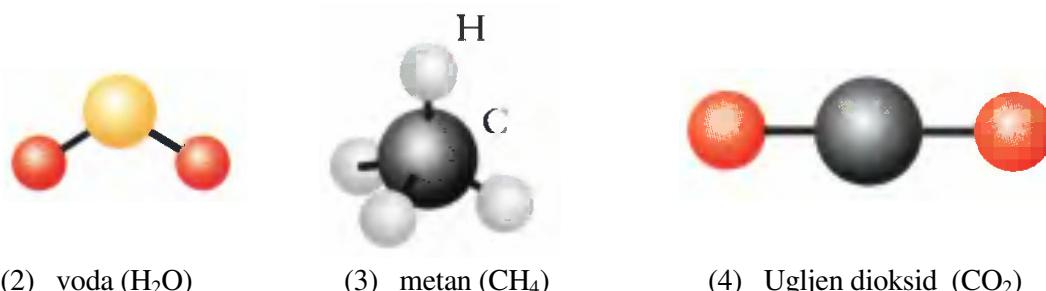
<sup>1</sup> Od danas, 15.10.09, neke od ovakvih primjedaba nisu više aktuelne, jer je Raca, u neočekivanom i neobjašnjivom napadu vrjednoće, skenirao slike iz knjige i njima zamijenio moje, rukom/olovkom crtane.

su međusobno vezani. Strukturna formula daje malo informacija o trodimenzionalnom obliku molekula, ali je kompaktna i veoma lako ju je napisati. Drugi prikaz molekula je pomoću modela loptica i štapića (Sl. 1.21); tu se koriste obojene loptice koje predstavljaju atome i



Sl. 1.21 Model molekula napravljen pomoću loptica i štapića.

štapići koji odgovaraju vezama. Ovaj model ima prednost da pokazuje uglove koje veze čine jedna sa drugom, ali on ne odražava sasvim vjerno oblik molekula, jer veze u stvari ne izgledaju kao štapići. Međutim, mi ćemo obično crtati modele kuglica i štapića, jer oni najjednostavnije izražavaju važne aspekte strukture molekula (MP: To Atkins tako misli! Ne pada mi na pamet da to ubuduće radim.)



(2) voda ( $\text{H}_2\text{O}$ )

(3) metan ( $\text{CH}_4$ )

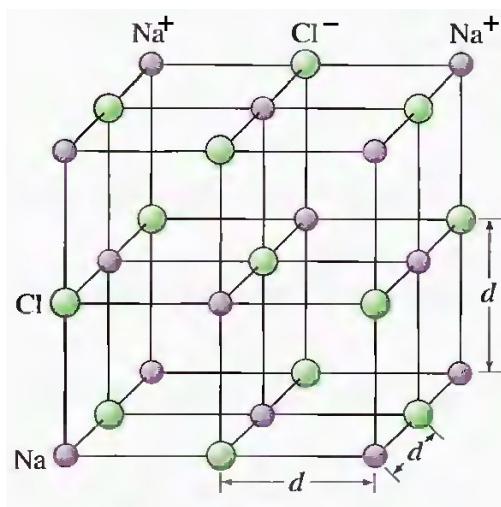
(4) Ugljen dioksid ( $\text{CO}_2$ )

Ovdje su prikazani modeli molekul vode (2), metana (3) i ugljen dioksida (4). Kao što vidite na ovom dijagramu, molekuli imaju različite oblike. Svi molekuli date supstancije imaju isti raspored atoma.

**Formula molekula pokazuje sastav molekula preko broja atoma svakog prisutnog elementa. Modeli molekula indiciraju oblik molekula, dužine veza i uglove koje veze čine jedna sa drugom.**

## 1.10 JONSKA JEDINJENJA I JONI

Jonska jedinjenja sastoje se od pozitivno i negativno nanelektrisanih jona koji se drže jedni uz druge privlačnom silom svojih različitih nanelektrisanja. Primjer je natrijum hlorid, koji sadrži jon natrijuma (pozitivno nanelektrisani atom natrijuma, označen sa  $\text{Na}^+$ ) i hloridni ion (negativno nanelektrisani atom hlora,  $\text{Cl}^-$ ). Svaki kristal jedinjenja je jedan uređeni aranžman velikog broja alternirajućih  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  jona (Sl. 1.22). Kada uzmete malo soli, uzeli ste kristale od kojih se svaki sastoji od ogromnog broja jona.



Sl. 1.22 Struktura kristala NaCl. Imajte na umu da su joni u stvarnosti mnogo veći nego što bi se zaključilo na osnovu ove slike – oni se praktično dodiruju. Kružići u stvari predstavljaju prije položaje jezgara ovih jona, nego same jone.

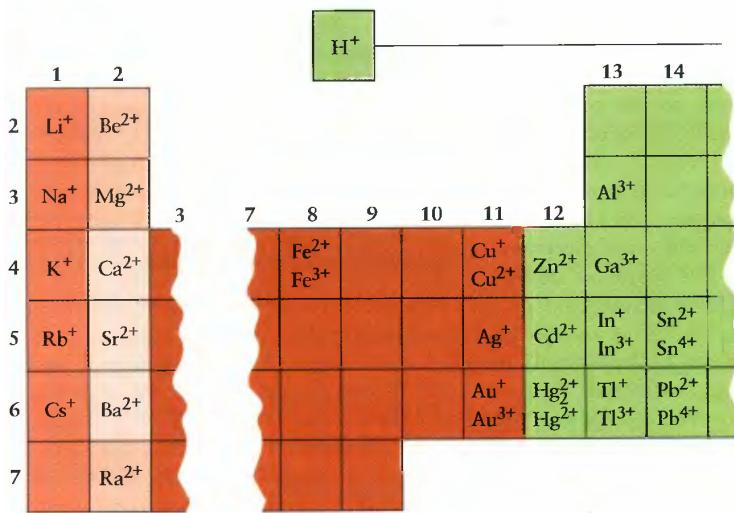
Joni su ili pozitivno, ili negativno nanelektrisani. Pozitivno nanelektrisani ion naziva se **katjom**, a negativno nanelektrisani ion **anjom**. U natrijum hlориду, joni natrijuma су katjoni, a joni hlora anjoni.

Nuklearni model atoma lako objašnjava postojanje **monoatomskih** jona. Kako atom ima egzaktno jednak broj elektrona i protona, sam atom nema višak nanelektrisanja i električki je neutralan. Kada se odstrani jedan elektron, nanelektrisanje preostalih elektrona ne kompenzuje više pozitivno nanelektrisanje jezgra. Kako elektron ima jednu jedinicu negativnog nanelektrisanja, odstranjivanje jednog elektrona iz neutralnog atoma ostavlja katjon sa jednom jedinicom pozitivnog nanelektrisanja. Npr., katjon natrijuma,  $\text{Na}^+$ , ima jedinično pozitivno nanelektrisanje i predstavlja atom natrijuma koji je izgubio jedan elektron.

Svaki elektron koji je napustio atom, povećava ukupno pozitivno nanelektrisanje atoma za jednu jedinicu. Prema tome, kada atom kalcijuma izgubi dva elektrona, on postaje dvostruko nanelektrisani jon kalcijuma,  $\text{Ca}^{2+}$  (čitaj „kalcijum dva plus“). Kada atom aluminijuma izgubi tri elektrona, postaje trostruko nanelektrisani jon aluminijuma,  $\text{Al}^{3+}$ .

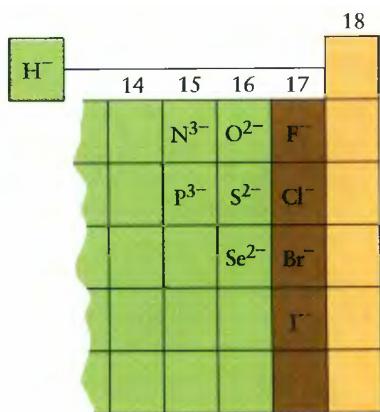
Svaki elektron koji primi atom (MP: Imenica „atom“ je u nominativu, a „elektron“ u akuzativu – dakle atom je primalac elektrona, a ne obrnuto!), povećava negativno nanelektrisanje atoma za jednu jedinicu. Tako, kada atom hlora dobije jedan elektron, postaje jednostruko nanelektrisani jon hlora,  $\text{Cl}^-$ . Kada atom kiseonika dobije dva elektrona, postaje dvostruko nanelektrisani jon kiseonika,  $\text{O}^{2-}$ . Kada atom azota primi tri elektrona, postaje trostruko nanelektrisani jon azota,  $\text{N}^{3-}$ .

Periodni sistem pomaže nam i da ustanovimo kakvo nanelektrisanje se očekuje kod pojedinih katjona. Za elemente prve i druge grupe, nanelektrisanje jona koje elementi mogu formirati jednak je rednom broju grupe. Prema tome, cezijum iz prve grupe formira ion  $\text{Cs}^+$ ; barijum, iz druge grupe, ima ion  $\text{Ba}^{2+}$ . Katjoni formirani od nekih elemenata nabrojani su u Tabeli 1.24. Ova slika pokazuje takođe da atomi prelaznih metala i nekoh težih metala iz grupe 13 i 14 mogu formirati katjone sa različitim nanelektrisanjima. Atom gvožđa, npr., može izgubiti dva elektrona i postati  $\text{Fe}^{2+}$ , ili tri elektrona, pri čemu nastaje  $\text{Fe}^{3+}$ . Bakar može izgubiti ili jedan elektron ( $\text{Cu}^+$ ) ili dva elektrona ( $\text{Cu}^{2+}$ ).



Sl. 1.24. Tipični katjoni

Dok atomi metalnih elemenata tipično gube elektrone i formiraju katjone, atomi nemetala po pravilu dobijaju elektrone, pri čemu nastaju anjoni. Neki od anjona dati su na Sl. 1.27. Uočite još jedan koristan aspekt periodnog sistema: elementi sa desne strane periodnog sistema formiraju anjone sa naelektrisanjem jednakim broju grupe minus 18. Tako kiseonik iz grupe 16 ima oksidni jon,  $O^{2-}$ , s naelektrisanjme  $16 - 18 = 2$ . Fosfor, iz grupe 15, gradi fosfidni jon,  $P^{3-}$ , s naelektrisanjem  $15 - 18 = -3$ .



Sl. 1.27. Tipični jednoatomski anjoni

Mnogi joni su **višeatomski**, što znači da se sastoje od nekoliko međusobno vezanih atoma i da imaju ukupno (MP: nenulto) pozitivno ili negativno naelektrisanje. Primjer takvog katjona je jon amonijaka,  $\text{NH}_4^+$ . Amonijum ion sastoji se od jednog atoma azota vezanog sa četiri vodonikova atoma. Jedan N atom i četiri H atoma normalno imaju  $7 + 4 = 11$  elektrona. Međutim, amonijum ion ima ih samo 10, tako da je to katjon sa jediničnim pozitivnim

naelektrisanjem.

Većina uobičajenih višeatomskih anjona su **oksoanjoni**, višeatomski anjoni koji sadrže kiseonik. Među ostalim, u njih spadaju karbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ), fosfat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) i sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Karbonatni jon, npr., ima tri atoma kiseonika vezana za jedan atom ugljenika, i dva dodatna elektrona. Slično, fosfatni jon sastoji se od četiri atoma kiseonika vezana za fosforni atom, sa tri dodatna elektrona.

Jonska jedinjenja ne sastoje se od individualnih molekula. Umjesto toga, kristali jonskih jedinjenja (kao npr. kristal kuhinjske soli) sadrže proizvoljno veliki broj jona svake vrste (MP: Ne baš svake, nego onih koje ulaze u sastav jonskog jedinjenja.) Stoga se formule jonskih jedinjenja izražavaju na drugačiji način (MP: nego kod molekulskih jedinjenja). Kako je *odnos* (količnik) broja katjona i anjona isti, bez obzira na veličinu kristala, on se koristi kao formula jedinjenja. Ovaj odnos dat je hemijskom formulom koja pokazuje relativne brojeve svake vrste jona, pri čemu se koriste najmanji mogući cijeli broevi. U natrijum hloridu, npr., imamo jedan jon  $\text{Na}^+$  na svaki  $\text{Cl}^-$ , tako da je formula  $\text{NaCl}$ , bez obzira na veličinu kristala. U natrijum karbonatu postoje dva jona  $\text{Na}^+$  na svaki karbonatni jon ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), pa je formula  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Kada treba dodati supskript na višeatomski jon, jon se piše u zagradi, kao npr.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , gdje  $(\text{NH}_4)_2$  znači da u amonijum sulfatu imamo dva  $\text{NH}_4^+$  jona na svaki jon  $\text{SO}_4^{2-}$ . Kao što vidimo iz ovih primjera, pri pisanju formula jedinjenja izostavljamo naelektrisanje jona. U svim slučajevima joni se kombinuju tako da je se pozitivna i negativna naelektrisanja međusobno poništavaju: *sva jedinjenja su u cjelini električki neutralna*.

Grupa jona s istim brojem atoma kao u formuli jonskog jedinjenja naziva se **jedinicom formule** [MP: Ovaj termin (engleski „formula unit“) mi je neprikladan, ili bar neprevodljiv; logičnije bi mi bilo „jedinica jonskog jedinjenja“, ili, doslovce, formulna (formulska) jedinica. Ovo je, naravno, loš srpskohrvatski, ali ima smisla.] Jedinica formule jonskog jedinjenja je najmanja jedinica tog jedinjenja (MP: Eto, vidite!): ona je ekvivalent „molekula“ jedinjenja. Npr., jedinica formule natrijum hlorida,  $\text{NaCl}$ , sastoji se od jednog jona  $\text{Na}^+$  i jednog  $\text{Cl}^-$  jona; jedinica formule amonijum sulfata,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , sastoji se od dva  $\text{NH}_4^+$  jona i jednog jona  $\text{SO}_4^{2-}$ .

**Hemijska formula jonskih jedinjenja pokazuje odnose brojeva svih elemenata prisutnih u jedinjenju, izražene u vidu najmanjih cijelih brojeva. Formulska jedinica** (MP: Izvinjavam se vama koji ste završili gimnaziju društvenog smjera.) **jonskog jedinjenja je skup jona s istim brojevima svake jonske vrste kao u formuli jedinjenja.**

## SMJESE

Vidjeli smo da se čiste supstancije mogu klasifikovati ili kao elementi, ili kao jedinjenja. Međutim, većina materijala nisu ni jedinstveni (MP: čisti) elementi, ni jedinstvena jedinjenja, odnosno, nisu čiste supstancije; oni su **smjese** (MP: Ili „smeše“, kako ćete govoriti na sljedećim kursevima) tih jednostavnijih supstancija, s jednom supstancijom pomiješanom sa drugima. Primjeri smjesa su vazduh (koji se sastoji od azota, kiseonika i malih količina drugih gasova), morska voda (voda, koja sadrži rastvorene druge supstancije, specijalno natrijum hlorid) i neke vrste (MP: Šta će im ovo, „neke vrste“?) mesinga (bakar i cink). Ljudi i biljke su jako kompleksne, visoko organizovane smjese uglavnom organskih jedinjenja.

Jedinjenja imaju fiksirani sastav, dok smjese mogu imati bilo kakav sastav. U jedinjenju voda, uvijek imamo dva atoma vodonika na jedan atom kiseonika, ali šećer i pjesak, npr., mogu se mijesati u bilo kojoj proporciji. Kako su komponente smjese samo izmiješane jedna sa

drugom, a ne vezane hemijskim vezama, one u smjesi zadržavaju svoje (MP: individualne) osobine. Nasuprot tome, jedinjenje može imati sasvim različite osobine od elemenata iz kojih je izgrađeno. Voda nema nikakve sličnosti sa gasovima vodonikom i kiseonikom od kojih je formirana, a vodonik i kiseonik se ne mogu lako izdvojiti iz vode. Nasuprot tome, smjesa šećera i pjeska je istovremeno slatka (od šećera) i pjeskovita (od pjeska). Kada je izmiješamo sa vodom, šećer se rastvara, ali pjesak ne, što omogućava da ih lako razdvojimo. Razlike između jedinjenja i smjesa sumirane su u Tab. 1.3.

Tab. 1.3 Razlike između snjesa i jedinjenja

Smjese	Jedinjenja
Komponente se mogu razdvojiti korišćenjem fizičkih tehnika	Komponente se ne mogu razdvojiti fizičkim tehnikama
Sastav je varijabilan	Sastav je fiksiran
Osobine su povezane s osobinama komponenti	Osobine su različite od osobina komponenti

### 1.11 TIPOVI SMJESA

Različite komponente nekih smjesa možemo identifikovati okom ili mikroskopom. Takav konglomerat različitih supstancija naziva se **heterogenom smjesom**. Mnoge od stijena su heterogene smjese, kao što su i šećer i pjesak, bez obzira kako temeljito su njihove komponente izmiješane. Mlijeko, koje liči na čistu supstanciju, u stvari je heterogene smjesa; pod mikroskopom možemo vidjeti individualne kuglice mlječne masnoće.

U nekim smjesama ne možemo razlikovati komponente čak ni pomoću veoma moćnih mikroskopa; molekuli i joni komponenata su tako dobro izmiješani da je sastav skroz isti, bez obzira na to koliko je velik ili mali uzorak. Takve smjese nazivaju se **homogenim smjesama**. Homogenu smjesu ne možemo pomoći mikroskopa razlikovati od jedinjenja. Npr., sirup je homogena smjesa šećera i vode. Molekuli šećera su razdvojeni, ali tako dobro izmiješani s vodom, da se pod mikroskopom ne može uočiti nijedna oblast u kojoj bi molekuli šećera bili izdvojeni od vode.

Homogene smjese nazivaju se **rastvorima**. Pivo je rastvor koji se sastoje uglavnom od vode, zajedno sa alkoholom, ekstraktima biljki i različitim aditivima. Morska voda je rastvor soli (natrijum hlorida) i mnogih drugih supstancija (MP: Ali ne, npr, konzervi ili cipela) u vodi. Komponenta rastvora prisutna u najvećoj količini (u ovom primjeru, voda) naziva se **rastvaračem**, a rastvorene supstancije su **rastvorci** (MP: A šta je rastvarač, a šta rastvorak u votki?). Kada u svakodnevnom životu koristimo izraz „rastvaranje“, mislimo na pravljenje rastvora.

Čvrste supstancije normalno rastvaramo mijesajući ih u vodi, kao npr. šećer u šoljici kafe. Suprotan proces u odnosu na rastvaranje je izdvajanje jedne supstancije iz rastvora. Ovaj proces naziva se **kristalizacijom**, ako se rastvorak polako izdvaja iz rastvora u obliku kristala. Npr., kristali soli ostaju kada voda ispari duž obale Velikog slanog jezera u Juti (MP: Sretan put onima koji hoće da ovo provjere!). U procesu **precipitacije** rastvorak se izdvaja iz rastvora u obliku finog praha, koji se naziva precipitat. Precipitacija je obično skoro trenutna.

Pića i morska voda su primjeri **vodenih rastvora**, rastvora u kojima je rastvarač voda. Vodeni rastvori su veoma uobičajeni u svakodnevnom životu i u hemijskim laboratorijama.; iz

tog razloga, većina rastvora u ovoj knjizi biće vodeni (MP: Moraćete, dakle, permanentno da sušite stranice). **Nevodeni rastvori** su rastvori u kojim rastvarač nije voda (MP: Jako inteligentno!). Iako su manje česti od vodenih, oni imaju važne primjene. U „suvom čišćenju“, maziva i prljavština se rastvaraju u tetrahloreatanu,  $C_2Cl_4$ , jedinjenju ugljenika i hlorja. Postoje i **čvrsti rastvori**, u kojima je rastvarač čvrsta supstancija [MP: Time se bavi vaš (trenutni) dekan]. Primjer je jedna vrsta mesinga, koji je rastvor bakra u cinku. Atmosfera se može smatrati džinovskim gasnim rastvorom (MP: ostalih) gasova u azotu.

## NOMENKLATURA JEDINJENJA

Mislim da ne bi bilo fer da vam ja pričam o tome. To će uraditi moja koleginica prof. Katarina Andđelković na kursu Neorganske hemije. Ona to (kao i skoro sve stvari iz hemije) zna mnogo bolje od mene. Ne treba da vas čudi. Jedna od definicija fizikohemičara je: „Zna hemiju kao fizičar, a fiziku kao hemičar“.

## 7. UNUTAR ATOMA

Noćno nebo obično je puno boja (MP: How very romantic!). Na Zemlji, njihov izvor mogu biti sprave za izvođenje vatrometa (MP: How exciting!). Visoko iznad nas, boje potiču od zvijezda, međuzvjezdanih gasova ili rijetkih supernovih. Sve te boje imaju isto porijeklo: one potiču od energetski pobuđenih (ekscitovnih) atoma (MP: How prosaic!) Atomi se pobuđuju do visokih energija u plamenicima i na još mnogo toplijim povšinama zvijezda; oni nakon toga odbacuju višak energije u obliku svjetla različitih boja. Boja koju emituje jedan atom zavisi od toga kako su elektroni raspoređeni u njemu. Tako možemo odrediti unutrašnju strukturu atoma analizirajući boje koje on emituje. Poznavanje te strukture je ključ za razumijevanje periodnog sistema, osobina elemenata, predviđanje koja jedinjenja oni mogu da formiraju, oblika molekula – i čak boja vatrometa i zvijezda.

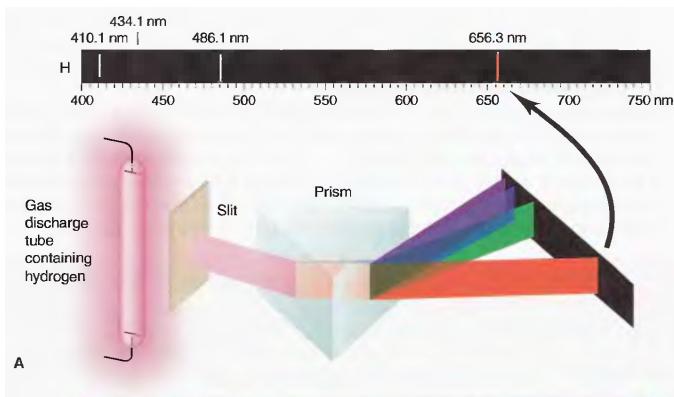
U poglavlju 1.3 naučili smo nešto o nuklearnom atomu. Vidjeli smo da se atom s atomskim brojem  $Z$  sastoji od centralnog, sičušnog, masivnog, pozitivno naielktrisanog jezgra okruženog sa  $Z$  elektrona. Pod **elektronskom strukturom** atoma podrazumijevamo to kako su elektroni raspoređeni oko njegovog jezgra. Kada je Rutherford uveo pojam nukleranog atoma, on je očekivao da će za opisivanje elektronske strukture biti moguće koristiti **klasičnu mehaniku**, zakone kretanja koje je uveo Newton (Njutn) u sedamnaestom vijeku. Međutim, ubrzo je postalo jasno da klasična mehanika daje pogrešne informacije kada se primjeni na elektrone u atomu. Novi zakoni, poznati pod imenom **kvantna mehanika**, uvedeni su početkom dvadesetog vijeka. Njihovo uvođenje izazvalo je zemljotres koji je uzdrmao nauku do njenih temelja. Mi ćemo upoznati nešto od tog zemljotresa u ovom poglavlju (MP: Take care!).

### POSMATRANJE ATOMA

Laboratorijska verzija gledanja vatrometa naziva se **spektroskopijom**, analizom svjetlosti koju emituje ili apsorbuje supstancija.

#### 7.1 KARAKTERISTIKE SVJETLOSTI

Instrument koji se koristi u spektroskopiji naziva se **spektrometrom**. Spektrometri se baziraju na činjenici da atomi emituju svjetlost različitih boja kada se njihova jedinjenja zagriju (zapale) ili izlože dejstvu električnog pražnjenja. Svjetlost koju emituje uzorak redukuje se prvo u spektrometru prolaskom kroz jedan razrez u uzan snop (Sl. 7.2). Ovaj snop se tada razlaže u



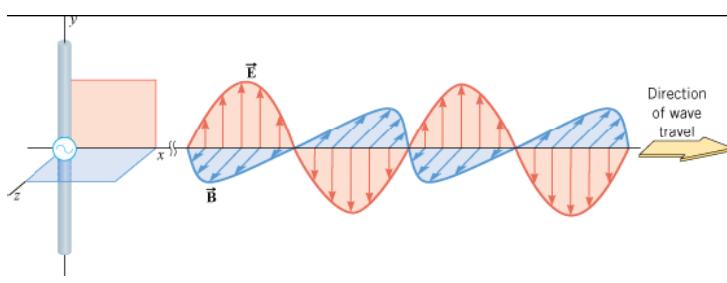
Sl. 7.2. Spektrometar

različite boje pomoću uređaja kao što je npr. prizma. Na kraju, odvojene boje snimaju se fotografски (MP: Ili na neki drugi način). Fotografska slika prikazuje razrez, kroz koji je prošla svjetlost, u svakoj od boja koje emituje atom (MP: Ako bi fotografija bila u boji, što po pravilu nije. U stvari, različitim bojama odgovara različiti položaj linije na fotografskoj ploči.); drugim riječima, različite boje snimljene su kao **spektralne linije**. Ovaj set linija, **spektar**, jedinstven (specifičan) je za atom svakog elementa i predstavlja „otiske prstiju“ elementa. Astronomi koriste te otiske prstiju za identifikaciju elemenata prisutnih u različitim zvijezdama.

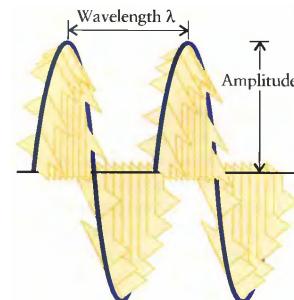
Da bismo mogli interpretirati rezultate spektroskopije, treba da poznajemo osobine svjetlosti. Svjetlost je **elektromagnetna radijacija**, talas električnog i magnetnog polja. Sve elektromagnetne radijacije putuju kroz prazan prostor (vakuum) brzinom od  $3,00 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$ . Ova brzina označava se sa  $c$ . (MP: Kroz druge sredine svjetlost putuje sporije; u specijalno „optički gustim“ sredinama ona se može usporiti tako da se ne kreće brže od kornjače. Treba, međutim, da imate ispravnu predstavu o stanju stvari: svjetlost ne pravi bitnu razliku između vakuuma i vazduha, a pogotovo međuzvjezdanih prostora. U sve ove tri sredine njena brzina je praktično ista, dakle  $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$ ).

Električno polje „gura“ nanelektrisane čestice kao što su elektroni. Ako bismo mogli da registrujemo električno polje svjetlosti koja prolazi pored nas, našli bismo da se ono pomjera prvo u jednom pravcu (MP: Ustvari smjeru; u kolovjalnom engleskom se i za pravac i smjer koristi ista riječ „direction“), pa u drugom, i tako naizmjenično (Sl. 7.3). Dakle, polje osciluje po pravcu i jačini. Broj ciklusa – kompletnih ponavljanja pravca kretanja – u sekundi naziva se **frekvencijom**,  $v$ , radijacije. Jedinica frekvencije je **herc** ( $\text{Hz}$ ), koji se definiše kao jedan ciklus po sekundi:  $1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$ . Frekvencija elektromagnetnih radijacija koju vidimo (MP: Dakle, očima.) kao svjetlost, bliska je  $5 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$ , tako da se električno polje mijenja više od hiljadu triliona ( $10^{15}$ ) puta u sekundi kada prolazi pored nas.

Frekvencija određuje boju svjetlosti (vidi Tab. 7.1). Naše oko detektuje različite boje, jer ono na različite načine reaguje na svjetlost različitih frekvencija. Kada električno polje osciluje sa npr.  $6,4 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$ , vidimo plavu svjetlost. Svjetlost saobraćajnih signala mijenja frekvenciju od oko  $5,7 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$  preko  $5,2 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$  do  $4,3 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$  kada se mijenja od zelene, preko žute, do crvene.



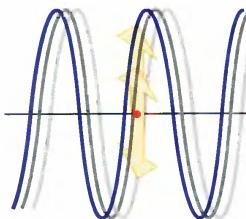
Sl. 7.3



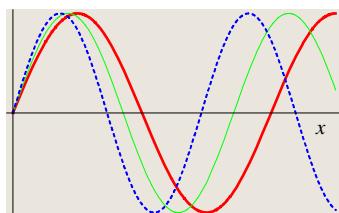
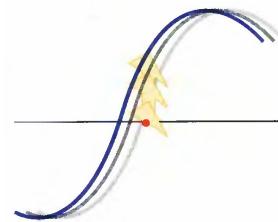
Sl.7.4

Trenutni snimak jednog talasa elektromagnetne radijacije koja se prostire kroz prostor, izgledao bi kao na Sl. 7.4. Ovaj talas okarakterisan je svojom **talasnom dužinom**,  $\lambda$ , rastojanjem od pika do pika. Talasna dužina vidljive svjetlosti je oko  $500 \text{ nm}$ , pri čemu je  $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ . Iako je  $500 \text{ nm}$  samo jedna polovina hiljaditog dijela milimetra, to je mnogo veće od

dimenzija atoma, koje su tipično oko  $0.2\text{ nm}$ .



Sl. 7.5



Sl. 7.6 Najveću talasnu dužinu ima crvena svjetlost (deblja linija) a najmanju plava svjetlost (isprekidana linija). Zelena svjetlost ima talasnu dužinu između ove dvije vrijednosti (tanka linija)

Svjetlosni talas sa Sl. 7.4 juri kroz prostor brzinom  $c$ . U svakoj dатој таčки ово кретање резултује осцилацијама поља (Sl. 7.5). Ако је таласна дужина свјетlostи веома мала, ту таčку пролази јако много осцилација у секунди. Ако је таласна дужина већа, свјетlost se простire истом брзином  $c$ , али се у посматраној таčки региструје мање осцилација у секунди. Дакле, *mala talasna dužina odgovara velikoj frekvenciji, а velika talasna dužina maloj frekvenciji*. Квантитативна релација је

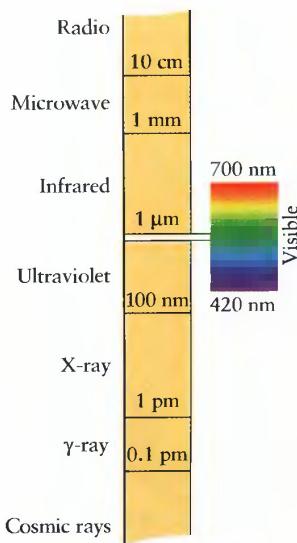
$$\lambda\nu = c. \quad (1)$$

Npr. таласна дужина плаве свјетlostи је

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3,00 \cdot 10^8 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}}{6,4 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}} = 4,7 \cdot 10^{-7} \text{ m},$$

или око  $470\text{ nm}$ . Плава свјетlost, која има relativно вељу frekvenciju, има manju таласну дужину од niskofrekventne crvene свјетlosti ( $700\text{ nm}$ ). Свјетlost из три лампе semafora mijenja таласну дужину од  $530$ , преко  $580$ , до  $700\text{ nm}$  када се боја промјени од зелене, преко жуте до crvene.

Наše oko детектује elektromagnetне радијације у опсегу од  $700\text{ nm}$  (crvena свјетlost) до  $400\text{ nm}$  (ljubičasta свјетlost). Radijacija у тој области назива се **видљивом свјетлошћу**. Bijela свјетlost, каква је npr. Sunčeva свјетlost, представља смјесу свих frekvencija видљиве свјетlosti. Elektromagnetна радијација може уključivati свјетlost u области таласних дужина од много manjih od pikometra do nekoliko kilometara (Sl. 7.7). **Ultravioletna radiјација** је радијација veće frekvencije nego што је има видљива свјетlost; njena таласна дужина је manja od око  $400\text{ nm}$ . Ova



Sl. 7.7 Shematski prikaz spektra elektromagnetskog zračenja

štetna radijacija uzrokuje sunčane opekatine i preplanulost. Njen dolazak na Zemlju u velikoj mjeri sprječava ozonski sloj (MP: Dok ga još ima!). **Infracrvena radijacija**, zračenje koje osjećamo kao toplotu, ima frekvenciju manju od crvene svjetlosti; njena talasna dužina veća je od 800 nm. **Mikrotalasi**, koji se koriste u radarima i mikrotalasnim pećima, imaju talasne dužine u oblasti milimetara i centimetara.

**Boja svjetlosti zavisi od njene frekvencije i talasne dužine; dugotalasna radijacija ima manju** (! MP: U knjizi je pogrešno napisano „veću“.) **frekvenciju nego kratkotalasna**.

## 7.2. KVANTI I FOTONI

Prema klasičnoj mehanici, jedan objekt može imati bilo koju ukupnu energiju – veliku, malu ili bilo koju intermedijarnu. Npr., izgleda kao da klatno uslijed trenja kontinuirano gubi energiju, a takođe izgleda da mu možemo dodati bilo koju energiju kako ga čušnemo. Međutim, vrlo precizni eksperimenti pokazali su da klasična mehanika nije u pravu: objekti mogu primati energiju samo u diskretnim iznosima, **kvantima** [MP: Nema tako prezicnog instrumenta (i nikad ga neće biti) kojim bi se mogla mjeriti kvantiranost energija spomenutog klatna.] Kažemo da je energija jednog objekta **kvantirana**, ili ograničena na niz diskretnih vrijednosti (MP: Ne bih da vas zbuњujem, ali ipak: smisao rečenog je da energija *može* biti kvantirana, a ne da *mora* biti takva. Energija slobodnog jona vodonika,  $H^+$ , npr. nije kvantirana.) Kvantizacija je slična sipanju vode u posudu. *Izgleda* kao da je voda kontinuirani fluid, i izgleda kao da možemo nasuti bilo koji iznos. Međutim, najmanja količina vode koju možemo usuti je jedan molekul  $H_2O$ . Klasična mehanika daje odlično slaganje teorije s opažanjima kada se radi o velikim objektima kao što su lopte za bejzbol, građevine, avioni ili planete. Međutim, samo kvantna mehanika može opisati ponašanje objekata malih kao što su elektroni.

Svetlosni zrak predstavlja struju energije koju emituje izvor. Prema kvantnoj mehanici, možemo smatrati da je ovaj zrak obrazovan od diskretnih paketa elektromagnetne energije. Ovi

paketi nazivaju se **fotonima**. Što je intenzivnija svjetlost, to veći broj fotona prolazi datu tačku. Slab (mutan, blijed) izvor svjetlosti emituje relativno malo fotona; jarki izvor svjetlosti emituje gust snop fotona. Kada se sunčamo, možemo osjetiti energiju fotona infracrvene radijacije koja potiče od Sunca.

Eksperimenti su pokazali [MP: Malo eksperimenti, više (teoretičar) Max Planck.] da je energija fotona proporcionalna frekvenciji radijacije. Tako fotoni ultravioletne radijacije imaju veću energiju i time su štetniji (razorniji) od fotona vidljive svjetlosti. Pišemo

$$E = h\nu, \quad (2)$$

pri čemu je  $h$  **Plankova konstanta**

$$h = 6,63 \cdot 10^{-34} J \cdot s.$$

Npr., u plavoj svjetlosti frekvencije  $6,4 \cdot 10^{14} Hz$ , svaki foton ima energiju

$$E = (6,63 \cdot 10^{-34} J \cdot s) \cdot (6,4 \cdot 10^{14} Hz) = 4,2 \cdot 10^{-19} J.$$

Da bismo izveli tu vrijednost, koristili smo da je  $1 Hz = 1 s^{-1}$ , tako da je

$$(J \cdot s) \cdot Hz = (J \cdot s) \cdot s^{-1} = J.$$

Tabela 7.1 Boja, frekvencija i talasna dužina elektromagnetskih radijacija

Tip radijacija	Frekvencija, $10^{14} Hz$	Talasna dužina, nm (2 značajne cifre)	Energija po fotonu, $10^{-19} J$
X-zraci i $\gamma$ -zraci	$\geq 10^3$	$\leq 3$	$\geq 10^3$
ultravioletna	8,6	350	5,7
vidljiva svjetlost			
ljubičasta	7,1	420	4,7
plava	6,4	470	4,2
zelena	5,7	530	3,8
žuta	5,2	580	3,4
narandžansta	4,8	620	3,3
crvena	4,3	700	2,8
infracrvena	3,0	1000	2,0
mikrotalasi i radiotalasi	$\leq 10^{-3}$	$\geq 10^6$	$\leq 10^{-3}$

Zrak crvene svjetlosti sastoji se takođe od struje fotona, od kojih svaki nosi manje energije ( $2,8 \cdot 10^{-19} J$ ). Mi vidimo različite boje zato što fotoni različite energije izazivaju različite efekte u našim očima. Energije fotona svjetlosti različitih boja uključene su u Tab. 7.1. Ultravioletno svjetlo je štetno jer njegovi fotoni imaju dovoljno energije da pokidaju hemijske veze kada pogode materiju. Fotoni X-zraka su još veće energije, što je razlog za poseban oprez kada se radi s njima.

Tipična lampa emituje ogroman broj fotona. Npr., prepostavimo da lampa emituje 25 J žute (580 nm) svjetlosti u 1 s (MP: To je lampica od 25W.). Energija jednog fotona žute svjetlosti je  $3,4 \cdot 10^{-19} J$ , tako da je broj fotona koji daju energiju od 25 J jednak

$$\text{broj fotona} = (\text{ukupna energija}) / (\text{energija jednog fotona}) = (25 \text{ J}) / (3,4 \cdot 10^{-19} \text{ J}) = 7,4 \cdot 10^{19}$$

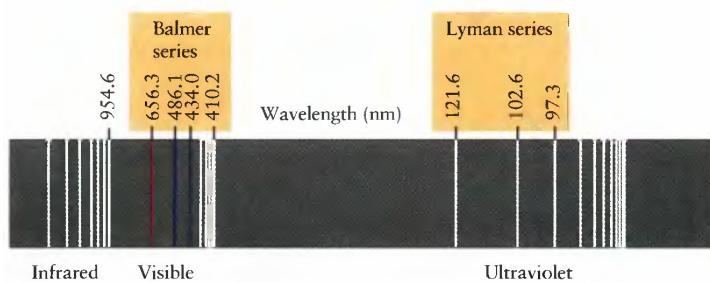
Drugim riječima, kada uključimo električnu lampu, ona proizvodi  $10^{20}$  fotona žute svjetlosti u sekundi (MP: Možda niste znali da je ljudsko oko nevjerojatno osjetljiv instrument: ono može da registruje već desetak fotona. Naravno, pri takvoj svjetlosti teško biste mogli da čitate – uporedite to sa brojem fotona koje emituje pomenuta lampica.)

**Može se smatrati da se svjetlost sastoji od diskretnih paketa energije, koji se nazivaju fotonima. Energija fotona direktno je proporcionalna frekvenciji radijacije.**

### 7.3 ATOMSKI SPEKTRI I ENERGETSKI NIVOI

Pogledajmo sada kako nam ove ideje pomažu da interpretiramo atomske spektre. Kada električna struja prolazi kroz vodonikov gas na niskom pritisku, emituju se svjetlosni zraci velikog broja različitih frekvencija. Struja, koja predstavlja bujicu elektrona, kida molekule H<sub>2</sub> i pobuduje do viših energija tako nastale atome vodonika. Ovi atomi odbacuju višak svoje energije emitujući elektromagnetne radijacije; nakon toga, oni se opet mogu kombinovati u molekule H<sub>2</sub>. Vidljiva oblast spektra vodonikovog atoma sastoji se od četiri linije. Najsvjetlijia (pri 656 nm) je crvena, i ekscitovani atomi u gasu sijaju tim crvenim svjetлом. Energetski bogati atomi vodonika emituju i ultravioletno i infracrveno zračenje, koja se mogu registrovati elektronski ili fotografiski.

Spektar vodonikovog atoma je iznenadjujući (Sl. 7.9): on se sastoji od serije diskretnih



Sl. 7.9 Spektar vodonikovog atoma. Spektralne linije svrstane su u različite grupe, koje se nazivaju serijama. Dvije od njih označene su svojim istorijskim imenima.

linija. Kako atom može emitovati samo određene frekvencije radijacije, a ne sve moguće frekvencije? Odgovor mora biti da on može izgubiti energiju samo u određenim diskretnim

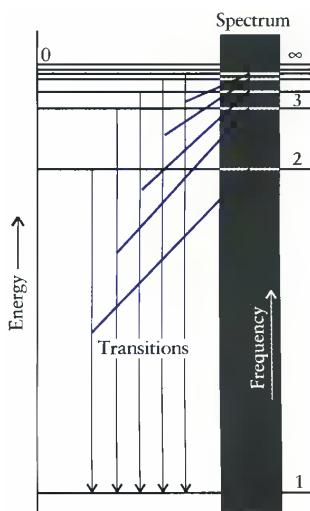
iznosima. To dalje sugerije da elektroni u atomu mogu da postoje samo u nizu diskretnih stanja, koja se nazivaju **energetski nivoi**. Kada elektron vrši **prelaz**, on prelazi sa jednog od tih energetskih nivoa na drugi, a razliku energije,  $\Delta E$ , odnosi foton. Kako je energija fotona  $h\nu$ , gdje je  $h$  Plankova konstanta, a  $\nu$  frekvencija radijacije kojoj foton doprinosi, slijedi da je

$$\Delta E = h\nu. \quad (3)$$

Ova relacija naziva se **Borovim uslovom frekvencije**. Svaka spektralna linija nastaje jednim ovakvim specifičnim prelazom. Kako se javljaju samo određene energetske razlike, samo određene frekvencije su prisutne u spektru. Ove frekvencije date su sa

$$\nu = \frac{\Delta E}{h}. \quad (4)$$

Analizom spektra možemo napraviti sliku ljestvice energetskih nivoa u atomu (Sl. 7.11). Slika je prilično neobična, jer stepenice postaju sve niže što se više penjemo!



Sl. 7.11 Spektar atoma vodonika (reprodukovan na desnoj stani slike) govori nam o rasporedu energetskih nivoa atoma, jer je frekvencija emitovane radijacije proporcionalna razlici između dva nivoa uključena u prelaz. Nula na energetskoj skali odgovara potpuno razdvojeninim protonu i elektronu. Brojevi na desnoj strani obilježavaju energetske nivoe: oni su primjeri kvantnih brojeva (vidi paragraf 7.6).

**Opažanje diskretnih spektralnih linija sugerije da elektroni u atomu mogu imati samo određene energije. Prelazi između ovih energetskih nivoa generišu fotone u saglasnosti sa Borovim uslovom frekvencije.**

#### 7.4 TALASNE OSOBINE ELEKTRONA

Sljedeći korak sastoji se u objašnjenuju ljestvice energetskih nivoa pomoću spektroskopije. Proizilazi da elektroni u atomu mogu imati samo određene, diskrete energije. Možemo se

sjetiti zvona, koje emituje samo specifične frekvencije zvuka kada ga udarimo, ili žice violine. Kao žica fiksirane dužine vezana za violinu, vezani elektron je ograničen unutar atoma. Može li ta ograničenost nekako da se dovede u vezu sa samo određenim energijama, slično notama violine? (MP: Ovo ni pas s maslom ne bi pojeo! Preveo sam sve doslovce, jer tu ne vrijedi vršiti kozmetičke korekcije. Ne znam samo zašto su se okomili baš na violinu, pa ona je primjer muzičkog instrumenta kojim možemo proizvesti *bilo koji* ton. Oni očito misle na violinistu koji lijevu ruku drži u džepu.)

Prema kvantnoj mehanici, elektron se ponaša kao talas, jednako kao i čestica, i može imati samo određene energije unutar atoma, baš kao što nategnuta žica violine može proizvoditi samo određene talasne dužine. Drugim riječima imamo paradoks: čestica, elektron, može se ponašati i kao talas. Vidjeli smo da se zraci svjetlosti, koji se klasično tretiraju kao talasi, mogu zamisliti i kao snopovi fotona. Isti **talasno-čestični dualizam**, ili kombinovani talasni i čestični karakter svjetlosti, može se primijeniti i na elektrone.

1924. godine francuski naučnik Louis de Broglie (Luj de Broliji) sugerisao je da sva materija – ne samo elektroni – ima talasne osobine. **De Brolijeva relacija** kaže da je talasna dužina,  $\lambda$ , čestice povezana s njenom masom ( $m$ ) i brzinom ( $v$ ) relacijom

$$\lambda = \frac{h}{mv}. \quad (5)$$

Prema toj formuli teška čestica koja se brzo kreće ima malu talasnu dužinu, a spora čestica male mase relativno veliku talasnu dužinu. Elektron koji se kreće brzinom  $1 \text{ ms}^{-1}$  ima talasnu dužinu od  $700 \text{ m}$ : kada se, međutim, kreće velikom brzinom, kao u atomu, njegova talasna dužina postaje uporediva s prečnikom atoma, oko  $10^{-12} \text{ m}$ .

Jedan od prvih eksperimenata koji su potvrdili talasni karakter elektrona izveli su američki naučnici Clinton Davisson (Klinton Devison) i Lester Germer (Lester Đermer) 1927. Oni su znali da kada svjetlosni talasi prolaze kroz rešetku s rastojanjima uporedivim s talasnom dužinom svjetlosti o kojoj se radi, nastaju karakterične **interferencione šare**. Davisson i Germer su pokazali da i elektroni koje reflektuje kristal daju interferencione mustre na fotografskoj ploči. U tom slučaju, niz atoma kristala djeluje kao rešetka. Davisson i Germer su takođe ustanovili da difrakcione šare koje prave elektroni potpuno odgovaraju talasnoj dužini datojo de Brolijevom relacijom.

**Elektroni imaju i talasne i čestične osobine; njihove talasne osobine moraju se uzeti u obzira kada se opisuje struktura atoma.**

## MODELI ATOMA

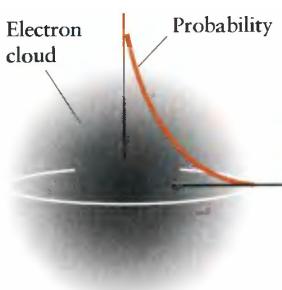
Naš zadatak je da kombinujemo talasne osobine elektrona sa nukleranim modelom atoma, u nadi da ćemo objasniti ljestvicu energetskih nivoa vodonikovog atoma (MP: indirektno) opaženu eksperimentalno. Savremeni model vodonikovog atoma kombinuje sve te osobine. Predložio ga je austrijski naučnik Erwin Schrödinger (Ervin Šredinger), koji je uveo jednačinu koja opisuje elektrone jezikom kvantne mehanike.

## 7.5 ATOMSKE ORBITALE

U klasičnoj mehanici govorimo o putanji čestice, analognoj orbiti planete oko Sunca. Međutim,

zbog talasnih osobina elektrona, ne možemo garantovati da će on biti nađen u određenoj tački unutar atoma. Umjesto toga, Šredingerova jednačina nam omogućava da izračunamo *vjerovatnoću* nalaženja elektrona u određenoj tački prostora [MP: Jako mi je žao, ali ovo nije tačno! Vjerovatnoća nalaženja elektrona u bilo kojoj *tački* prostora jednaka je nuli. Možemo govoriti samo o *gustini vjerovatnoće* u određenoj tački, ili o vjerovatnoći nalaženja u određenoj *konačnoj* zapremini (ma kako maloj, samo ne *beskonačno* maloj, kakva je, po definiciji, zapremina tačke). Peter to dobro zna, ali za Loretu ne garantujem!]. Oblast prostora u kojoj će se elektron najvjerovaljnije naći naziva se **atomskom orbitalom** (MP: Užas!!! Mislio sam da se ovakva definicija orbitale može naći samo u našim srednjoškolskim udžbenicima. Oblast prostora je npr. amfiteatar, a orbitala je *jednoelektronska talasna funkcija*.) Da bi se vizualizovala atomska orbitala, možemo zamisliti jedan oblak koji okružuje jezgro, pri čemu gustina oblaka predstavlja vjerovatnoću (MP: gustinu vjerovatnoće! Pa kako im nije palo u oči da „*gustina oblaka*“ može biti povezana samo sa „*gustinom vjerovatnoće*“?) da se elektron tu nađe. Gušće oblasti oblaka predstavljaju mesta na kojima je vjerovatnije da se se elektron naći.

Svaka atomska orbitala odgovara jednom energetskom nivou elektrona. Što je viša energija, orbitala je veća (MP: Ja bih „veća“ stavio pod znake navoda, jer nije lako definisati veličinu orbitale. I oni će o tome kasnije.), tako da se atom širi kada mu se elektroni eksituju u više nivo. Kada se vodonikov atom eksituje, oblik i prostiranje orbitale mijenjaju se u one koji odgovaraju višoj energiji. Kada se elektron vrati na niži energetski nivo, on otpušta energiju u vidu elektromagnetne radijacije koja se javlja kao jedna linija u spektru vodonika. Počinje da nam postaje jasno da su boje vatrometa i zvijezda prouzrokovane kolapsom elektronskih oblaka od oblika koji odgovaraju višoj energiji, ka onima niže energije. Različitost frekvencija emitovane svjetlosti pokazuje da se prelazi vrše između niza različitih energetskih nivoa.



Sl. 7.14 Trodimenzionalni elektronski oblak koji odgovara jednom elektronu u  $1s$  orbitali vodonika. Intenzitet osjenčenosti predstavlja vjerovatnoću (MP: opet, gustinu vjerovatnoće) nalaženja elektrona u bilo kojoj tački. Dodata kriva pokazuje kako vjerovatnoća (MP: Već mi je dodijalo – gustina vjerovatnoće.) zavisi od rastojanja tačke od jezgra.



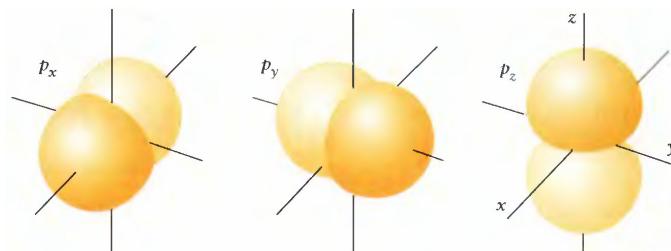
Sl. 7.15 Najjednostavniji način predstavljanja atomske ( $s$ ) orbitale sastoji se u crtanjу granične površi unutar koje je najveća vjerovatnoća (MP: Sada je OK), tipično 90%, nalaženja elektrona.

Različiti oblici atomskih orbitala mogu se klasifikovati u četiri glavna tipa koji se označavaju *s*, *p*, *d* i *f* (MP: Naravno, postoje i *g*, *h*, *i*, ... orbitale, ali one su hemičarima nezanimljive). Postoji mnogo orbitala svakog od ovih tipova: one se prvenstveno razlikuju po veličini oblaka.

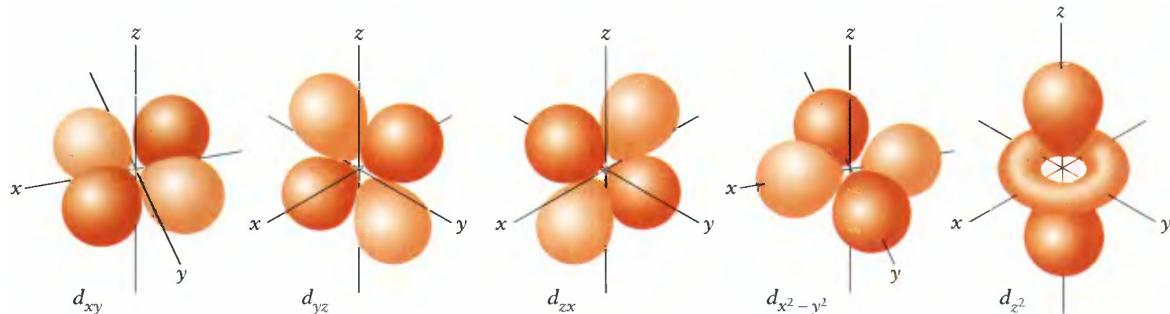
**s-orbitala** je sferni oblak [MP: *sferno simetričan*, a ne (u opštem slučaju) *sferni!*] koji postaje sve manje gust što se povećava rastojanje od atoma (Sl. 7.14) (MP: To se odnosi samo na 1s orbitalu!). U principu, oblak se nikada ne razrjeđuje tačno do nule, tako da možemo zamisliti da je jedan atom veći od Zemlje! [MP: Slikovito, ali glupo! Pa Zemlja je na kraju krajeva izgrađena od atoma (i molekula); kako onda da jedan atom bude veći od cijele Zemlje? Mislili su valjda, ono što oni podrazumjevaju pod veličinom atoma, veće je od onoga što geografi podrazumjeva pod veličinom Zemlje]. Međutim, ne postoji praktično nikakva šansa da se elektron (MP: koga smatramo sastavnim dijelom atoma!) nađe na rastojanju od jezgra većem od oko 100 pm, tako da su atomi u stvari jako mali. Kao što možete vidjeti na osnovu velike gustine oblaka uz samo jezgro, elektron u *s*-orbitali ima nenultu vjerovatnoću da se nađe uz samo jezgro (MP: Ovdje bih bio oprezniji. Ako ništa drugo, bar bih umjesto „vjerovatnoću“ ponovo rekao „gustinu vjerovatnoće“.).

Umjesto da crtamo *s*-orbitalu kao oblak, obično crtamo njenu **graničnu površinu**, površinu koja obuhvata oblasti oblaka sa najvećom gustinom. Za elektron je (MP: dovoljno) vjerovatno da se nađe samo u oblasti unutar granične površine orbitale. *s*-orbitala ima sfernu graničnu površinu (Sl. 7.15), jer je elektronski oblak sferičan (MP: *sferno simetričan!*). Orbitale više energije imaju sferne granične površine većeg prečnika.

**p-orbitala** je (MP: može se slikovito predstaviti kao) oblak sa dvije „kugle“ (engleski „lobe“) razdvojene planarnom oblašću koja siječe jezgo, i naziva se (ova ravan) **čvornom površi**. Jedan *p*-elektron neće se nikada naći u toj ravni, a time ni uz samo jezgro. Ova razlika u odnosu na *s*-orbitale od ključne je važnosti za razumijevanje strukture periodnog sistema.



Sl. 7.16 Granične površine *p*-orbitala. Postoje tri *p*-orbitale date energije i one leže duž tri uzajamno normalne ose (MP: Ovo je samo jedna od mogućnosti predstavljanja *p*-orbitala).



Sl. 7.17 Granične površi *d*-orbitala. Postoji pet *d*-orbitala date energije.

*d* i *f* orbitale imaju komplikovaniji oblik. Pet mogućih orijentacija *d*-orbitala prikazane su na Sl. 7.17. Oblici *f*-orbitala su rijetko potrebni, tako da ovdje nisu prikazani.

**Lokacija jednog elektrona u atomu najbolje je opisana pomoću oblaka vjerovatnog položaja. U hemiji, najvažniji oblici ovih oblaka su sferne (MP: sferno-simetrične) *s*-orbitale, *p*-orbitale i *d*-orbitale.**

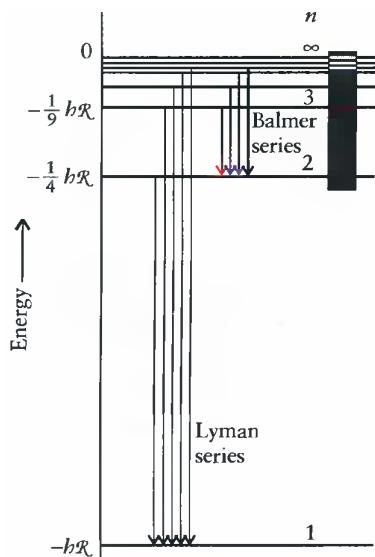
## 7.6 KVATNI BROJEVI I ATOMSKE ORBITALE

Schrödinger je ustanovio da se svaka atomska orbitala može okarakterisati sa tri broja nazavana **kvatnim brojevima**. Jedan od njih naziva se glavni kvantni broj, *n*; druga dva su azimutni (MP: bolje „angularni“ ili „orbitni“) kvantni broj, *l*, i magnetni kvantni broj, *m<sub>l</sub>*. Ovi kvantni brojevi imaju i drugu svrhu: kao što obilježavaju orbitale, oni govore i o osobinama elektrona koji zauzima datu orbitalu.

**Glavni kvantni broj** određuje energiju elektrona u vodonikovom atomu. Dakle, Schrödinger je našao da su dozvoljene energije u atomu vodonika

$$E = -\frac{h\mathfrak{R}}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (6)$$

gdje je *h* Plankova konstanta, a  $\mathfrak{R}$  **Ridbergova konstanta**; njena vrijednost je  $3,29 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$ . Vrijednost Ridbergove konstante dobijena je prvi put na osnovu analize spektra atoma vodonika, ali je takođe predviđena Šredingerovom jednačinom (MP: I još prije Schrödingera, Borovim modelom atoma vodonika). Energetski nivoi izračunati pomoću jednačine (6). prikazani su na Sl. 7.18. Glavni kvantni broj, *n*, je prirodni broj koji obilježava ove energetske nivoe, od *n* = 1 za prvi nivo, *n* = 2 za drugi, itd. do beskonačnosti. Energija vezanih elektrona penje se uz ljestvicu kako *n* raste, i dostiže vrh ljestvice koji odgovara *E* = 0 i slobodi, kada *n* dostigne beskonačnost. Negativni znak u Jedn. (6) znači da je energija elektrona vezanog u atomu vodonika *niža* nego kada je on slobodan.



Sl. 7.18 Dozvoljeni energetski nivoi vodonikovog atoma izračunati pomoću Jedn. (6). Uporedi ovaj dijagram sa eksperimentalno određenom ljestvicom energija, prikazanoj na Sl. 7.11.

Energetski nivoi izračunati po formuli Jedn. (6) su egzaktno oni koji reprodukuju spektar atoma vodonika (vidi Sl. 7.11) (MP: Neka bude tako, mada nisu baš *sasvim* egzaktno jednaki). Najniža energija dobija se kada je  $n = 1$ . Ovaj najniži energetski nivo naziva se *osnovnim stanjem* atoma. Vodonikov atom se normalno nalazi u osnovnom stanju, sa elektronom u nivou  $n = 1$ .

Kako oblak koji predstavlja orbitalu postaje veći kada  $n$  raste, srednje rastojanje elektrona od jezgra tada takođe raste. U srednjem, elektron je najbliži jezgru kada je u osnovnom stanju ( $n = 1$ ). Orbitale formiraju niz debelih **ljudskih luku**, sličnih luskama luka. Ljuske sa većim  $n$  okružuju one sa manjim  $n$ .

Drugi kvatni broj je **azimutni kvantni broj**,  $l$ , koji određuje oblik orbitale. On može uzeti sljedeće vrijednosti:  $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ . Svaka vrijednost  $l$  odgovara jednom od oblika orbitala. Tako,  $l = 0$  korespondira  $s$ ;  $l = 1, p$ ;  $l = 2, d$ ;  $l = 3, f$ . U izrazu Jedn. (6) za energiju ne figuriše  $l$ , tako da orbitale jedne ljuske, bez obzira na vrijednost  $l$ , imaju u vodonikovom atomu egzaktno (MP: U okviru Šredingerove teorije) jednaku energiju.

Uočite da se u Tab. 7.2 broj  $l$  zaustavlja pri  $n-1$ . Kada je  $n = 1$ , jedina dozvoljena vrijednost  $l$  je nula, što odgovara jednoj  $s$  orbitali. Slijedi da najniži energetski nivo, koji korespondira  $n = 1$ , mora biti  $s$  orbitala. Kada je  $n = 2$ , što odgovara susjednom nivou više energije,  $l$  može imati dvije vrijednosti, 0 ili 1. Prema tome, kada je vodonikov atom pobuđen u neki energetski nivo druge ljuske, njegov elektron se može naći ili u  $s$  ili u  $p$  orbitali te ljuske. Tek kada je  $n = 3$ , postoje i  $d$  orbitale, pored  $s$  i  $p$  orbitala. Kada  $n$  dostigne vrijednost 4, javljaju se i  $f$  orbitale ( $l = 3$ ).

Sve orbitale sa jednom datom vrijednošću azimutnog kvantnog broja,  $l$ , pripadaju jednoj **podljusci** date ljuske. Npr., u ljusci sa  $n = 3$ ,  $s$ -orbitala čini jednu podljusku, tri  $p$ -orbitale drugu, a pet  $d$ -orbitala treću podljusku. Kako  $l$  može uzimati vrijednosti  $0, 1, 2, \dots, n-1$ , u svakoj ljusci postoji ukupno  $n$  podljuski.

Tab. 7.2 Kvantni brojevi elektrona u atomima

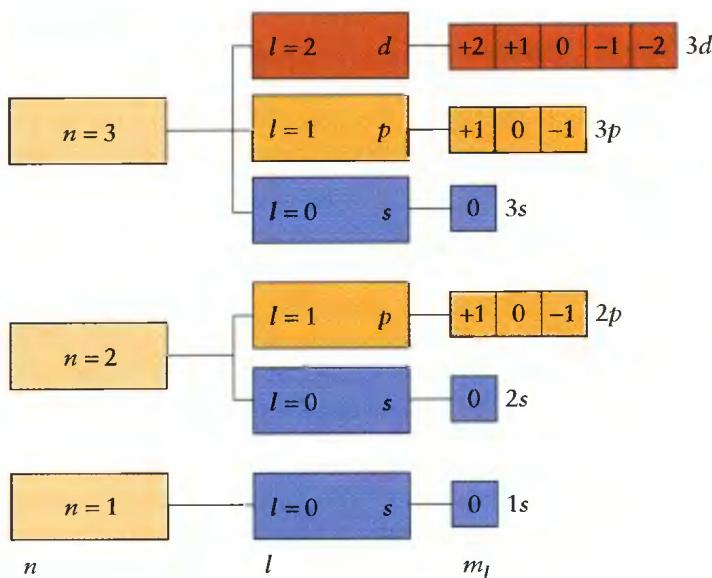
ime	simbol	vrijednosti	smisao	opisuje
glavni	$n$	1, 2, ...	obilježava ljusku, specifikuje energiju	veličinu
azimutni*	$l$	0, 1, ..., $n-1$	obilježava podljusku: $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ $s, p, d, f, \dots$	oblik
magnetni	$m_l$	$l, l-1, \dots, -l$	obilježava orbitale podljuske	pravac/ /smjer
spinski magnetni	$m_s$	+1/2, -1/2	obilježava spinsko stanje	smjer spina

\*Naziva se i kvantnim brojem orbitnog ugaonog momenta (MP: dobro su se sjetili!).

Treći kvantni broj, **magnetni kvantni broj**,  $m_l$ , obilježava različite orbitale jedne podljuske. Dozvoljene vrijednosti  $m_l$  su  $m_l = l, l-1, l-2, \dots, -l$ . Npr., za podljusku sa  $l = 1$ , koja se sastoji od  $p$ -orbitala,  $m_l$  može imati vrijednosti  $m_l = 1, 0$  i  $-1$ , tako da imao tri  $p$ -orbitale u

podljusci. Ove orbitale se obično označavaju sa  $p_x$ ,  $p_y$  i  $p_z$  [MP: Ne znam da li ovu konstataciju treba okvalifikovati kao površnu ili netačnu.  $p_z$  orbitala doduše odgovara kvantnom broju  $m_l = 0$ , ali  $p_x$  i  $p_y$  nisu orbitale od kojih svaka korespondira jednoj određenoj vrijednosti  $m_l$ , već su pozitivna (preciznije, simetrična), odnosno negativna (antisimetrična) *linearna kombinacija* orbitala sa  $m_l = 1$  i  $m_l = -1$ ]. Svaka oznaka odgovara jednoj mogućoj orientaciji orbitale (vidi Sl. 7.16).

U opštem slučaju, jedna podljuska s kvantnim brojem  $l$  sastoji se od  $2l+1$  individualnih orbitala tog tipa (Sl. 7.19). Postoji jedna  $s$ -orbitala ( $l = 0$ ), tri  $p$ -orbitale ( $l = 1$ ), pet  $d$ -orbitala ( $l = 2$ ) i sedam  $f$  orbitala ( $l = 3$ ).



Sl. 7.19 Shema rasporeda ljudski, podljuski i orbitala atoma, i odgovarajući kvantni brojevi. Uočite da je kvantni broj  $m_l$  alternativna oznaka za individualne orbitale: u hemiji se češće koriste simboli  $x$ ,  $y$  i  $z$ , kao na Sl. 7.16 i 7.17. Ne postoji direktna korespondencija između pravca osa i vrijednosti  $m_l$  (MP: Sorry Loretta, sorry Peter! Bio sam preoštar u pret/prethodnom komentaru.)

**Jedna orbitala specifikovana je sa tri kvantna broja; orbitale su aranžirane u ljudske i podljuske. Relacije između ljudski, podljuski i orbitala sumirane su na Sl. 7.19.**

## 7.7 SPIN ELEKTRONA

Schrödingerovo računanje energija vodonikovih orbitala predstavljalo je kamen temeljac u razvoju moderne teorije atoma. Ipak, spektralne linije nisu imale sasvim egzaktno one frekvencije koje je teorija predviđala (MP: Zar vam nisam rekao da je tako?). Dva dansko-američka fizičara, Samuel Goudsmit i George Uhlenbeck (Gudsmit, Ulenbek), predložila su objašnjenje ovih malih razlika. Oni su sugerisali da se elektron ponaša u izvjesnom smislu kao sfera koja se obrće oko sebe, slično obrtanju planete oko ose. Ova osobina nazvana je **spinom**.

Prema kvantnoj mehanici, elektron ima dva spiska stanja, reprezentovana strelicama  $\uparrow$  i  $\downarrow$ . Možemo zamisliti da se elektron može obrnati izvjesnom brzinom u smjeru kazaljke na satu ( $\uparrow$  stanje) ili u suprotnom smjeru ( $\downarrow$  stanje). Ta dva spinska stanja razlikuju se pomoću četvrtog kvantnog broja, **spinskog magnetnog kvatnog broja**,  $m_s$ . Ovaj kvatni broj može imati samo dvije vrijednosti:  $+1/2$ , koja označava  $\uparrow$  elektron, i  $-1/2$  za  $\downarrow$  elektron.

**Elektron ima osobinu spina; spin je opisan kvantnim brojem  $m_s$  koji može imati jednu od dvije vrijednosti ( $1/2$  ili  $-1/2$ ).**

## 7.8 ELEKTRONSKA STRUKTURA VODONIKA

Rezimirajmo sada ono što znamo o atomu vodonika, razmatrajući šta se događa njegovom elektronu kada atom dobija energiju. Na početku, elektron je na nivou najniže energije, u osnovnom stanju atoma sa  $n = 1$ . Jedina orbitala te energije je  $s$ -orbitala, tj.  $1s$  orbitala. U osnovnom stanju vodonikovog atoma elektron je opisan sa četiri kvantna broja:  $n = 1$ ,  $l = 0$ ,  $m_l = 0$ ,  $m_s = +1/2$  ili  $-1/2$ . Oba spinska stanja su dozvoljena.

Kada atom dobije dovoljno energije da elektron dostigne višu,  $n = 2$  ljudsku, on tada može da zauzme bilo koju od četiri orbitale te ljudske. U toj ljudsci postoji jedna  $2s$  i tri  $2p$ -orbitale, i one imaju jednaku energiju.

Kada atom dobije još više energije, elektron se prebacuje u  $n = 3$  ljudsku. Tu može da zauzme bilo koju od devet orbitala (jednu  $3s$ , tri  $3p$  i pet  $3d$ -orbitala). Još veća energija podiže elektron u  $n = 4$  ljudsku, u kojoj su na raspolažanju 16 orbitala (jedna  $4s$ , tri  $4p$ , pet  $4d$  i sedam  $4f$  orbitala).

Elektron je izbačen iz atoma kada apsorbuje dovoljno energije da savlada privlačnu silu jezgra. On tada napušta atom i kažemo da je atom **jonizovan**. Da bismo jonizovali atom vodonika iz njegovog osnovnog stanja, moramo ga snabdjeti energijom dovoljnom da se elektron prebaci iz ljudske  $n = 1$  (koja ima energiju  $-h\mathfrak{R}$ ) do energije razdvojenog protona i elektrona (koja se definiše kao nulta energija). Dakle, treba da mu damo energiju  $h\mathfrak{R}$ , tj.  $2,18 \cdot 10^{-18} J$ . Jonizovanje jednog mola vodonikovih atoma zahtijeva, prema tome,  $6,02 \cdot 10^{23}$  puta ta energija, ili  $1,31 \cdot 10^3 kJ$ .

**Stanje atoma vodonika zavisi od energije koju on ima; da bi se jonizovao atom u osnovnom stanju, potrebna je energija  $h\mathfrak{R}$ .**

## STRUKTURA VIŠEELEKTRONSKIH ATOMA

Svi neutralni atomi osim vodonika imaju više od jednog elektrona. Helijumov atom ( $Z = 2$ ) ima dva, litijumov atom ( $Z = 3$ ) tri, a neutralni atom elementa s atomskim brojem  $Z$  ima  $Z$  elektrona. Svi ovi atomi su primjeri **višeelektronskih atoma**. Na osnovu onoga što smo naučili o atomu vodonika, možemo koristiti koncept atomskih orbitala da bismo opisali elektronske strukture tih atoma. Ove elektronske strukture su ključ za razumijevanje strukture periodnog sistema, periodičnosti osobina elemenata i sposobnosti atoma da formiraju hemijske veze.

## 7.9 ORBITALNE ENERGIJE

Elektroni u višeelektronskim atomima zaposjedaju orbitale slično kao u vodonikovom atomu. Jezgra višeelektronskih atoma su više nanelektrisana nego vodonikovo jezgro, tako da jače

privlače elektrone i smanjuju im energiju. Elektroni se takođe međusobno odbijaju, što povećava njihovu energiju. Kombinacija ova dva faktora utiče na elektronsku strukturu i osobine elemenata. Oba doprinosa energiji zavise od relativnog položaja jezgra i elektrona, dakle, oni doprinose **potencijalnoj energiji**. Zavisnost potencijane energije od rastojanja data je **Kulonovim** (MP: u originalu „Coulomb“; čita se Kulon, ne Kolumbo!) **zakonom**, koji kaže da je potencijalna energija dva nanelektrisana (kao što su dva elektrona ili jedan elektron i jezgro) proporcionalna njihovim nanelektrisanjima i inverzno proporcionalna rastojanju između njih,  $r$ ,

$$E_p \approx \frac{q_1 q_2}{r}.$$

U opštem slučaju, potencijana energija predstavlja onaj doprinos ukupnoj energiji koji zavisi od položaja. Doprinos energiji koji zavisi od brzine,  $v$ , naziva se **kinetičkom energijom**, i za česticu mase  $m$  ona je data sa

$$E_k = \frac{1}{2} m v^2.$$

Ukupna energija atoma jednaka je zbiru kinetičkih i potencijalnih energija svih njegovih elektrona (MP: Ignorišemo kinetičku energiju jezgra, odnosno kinetičku energiju koju atom vodonika ima zato što se u cjelini kreće u prostoru; ona nije kvantirana i nezanimljiva je sa spektroskopskog i atomsко-strukturnog stanovišta.)

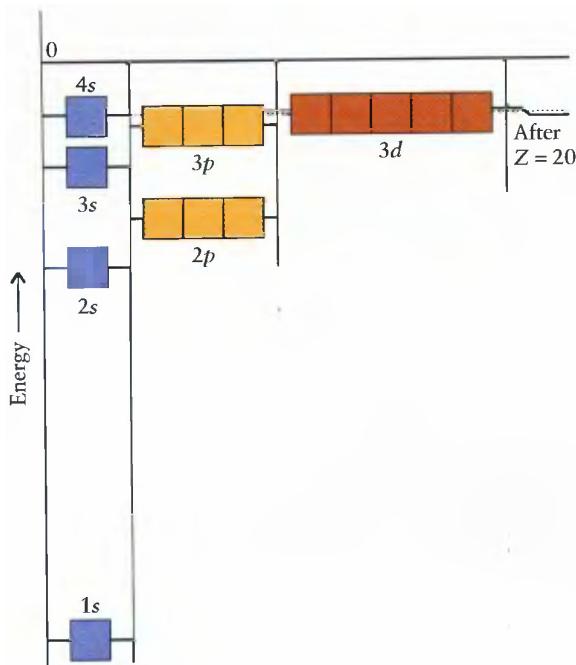
U atomu vodonika, u kojem nema energije uzajamnog odbijanja elektronâ, orbitale date ljske imaju istu energiju. Npr.  $1s$ -orbitala i sve tri  $2p$ -orbitale imaju jednaku energiju. Isto važi i za  $3s$ -orbitalu, tri  $3p$ -orbitale i pet  $3d$ -orbitala ljske sa  $n = 3$ . Međutim, u više-elektronskim atomima, elektron-elektronsko odbijanje čini da je energija  $2p$ -orbitala viša od energije  $2s$ -orbitale. Slično, za  $n = 3$  ljsku, tri  $3p$ -orbitale su energetski iznad  $3s$ -orbitale, a pet  $3d$ -orbitala imaju još višu energiju (Sl. 7.22). Orbitale iste podljske imaju, međutim, i dalje jednaku energiju. Npr., sve tri  $2p$ -orbitale imaju jednaku energiju.

Razlika energija orbitala koje pripadaju različitim podljsuskama iste ljske posljedica je kombinovanog efekta privlačenja između elektrona i jezgra i međusobnog odbojanja elektrona. Kako se elektroni međusobno odbijaju, svaki elektron je slabije vezan za jezgro nego što bi bio kada ostalih elektrona ne bi bilo. Kažemo da je svaki elektron *zaklonjen* drugim elektronima od punе privlačne sile jezgra. Zaklanjanje redukuje dejstvo jezgra na elektron. **Efektivno nanelektrisanje jezgra** koje osjeća elektron, uvijek je manje od stvarnog nanelektrisanja, jer uzjamno odbijanje elektrona radi protiv privlačenja jezgra.

$s$ -elektron u svakoj ljsuci može se naći vrlo blizu jezgru, pa kažemo da može da **penetrira (prodire)** kroz unutrašnje ljske.  $p$ -elektroni penetriraju mnogo slabije. Vidjeli smo da njihove orbitale imaju nulti čvor koji prolazi kroz jezgro, gde je vjerovatnoća nalaženja elektrona jednaka nuli. Taj čvor znači da su  $p$ -elektroni jače zaklonjeni od jezgra nego  $s$ -elektroni. Kako je  $s$ -elektron slabije zaklonjen od jezgra nego drugi elektroni, on osjećaju jače efektivno nanelektrisanje jezgra, tj. jače je vezan za jezgro. Stoga  $s$ -elektron ima nešto nižu (negativniju) energiju nego npr.  $p$ -elektron iste ljske, i teže ga je udaljiti iz atoma.  $d$ -elektroni su slabije vezani od  $p$ -elektrona iste ljske, jer oni još teže penetriraju do jezgra.

Efekt penetracije, odnosno zaklanjanja, može biti veliki. Jedan  $4s$ -elektron može imati znatno manju energiju nego  $4p$ - ili  $4d$ -elektron; može se čak dogoditi da ima energiju manju i

od  $3d$ -elektrona istog atoma (vidi Sl. 7.22). Sve to zavisi od broja elektrona u atomu. Te energije možemo dobiti eksperimentalno koristeći spektroskopiju, jer se energije elektrona manifestuju kroz frekvencije radijacija emitovanih ekscitovanim višeelektronskim atomima.



Sl. 7.22 Relativne energije ljudski, podljudski i orbitala u jednom višeelektronskom atomu. Svaka kutijica može da sadrži dva elektrona. Uočite da je poslije  $Z = 20$ , energija  $3d$ -orbitale ispod energije  $4s$ -orbitale.

**U višeelektronskom atomu, zbog efekata penetracije i zaklanjanja, s-elektroni imaju nižu energiju nego p-elektroni iste ljudske; redoslijed je  $s < p < d < f$ .**

#### 7.10 PRINCIP IZGRADNJE

U osnovnom stanju jednog višeelektronskog atoma elektroni popunjavaju atomske orbitale tako da ukupna energija atoma bude minimalna. Mogli bismo očekivati da će atom imati najnižu energiju kada su svi njegovi elektroni u orbitali najniže energije ( $1s$ -orbitali), ali osim u slučaju vodonika i helijuma to se nikada ne događa. 1925. Austrijanac Wolfgang Pauli (Wolfgang Pauli) otkrio je **princip isključenja** koji glasi:

U jednoj orbitali ne mogu se nalaziti više od dva elektrona. Kada dva elektrona popunjavaju jednu orbitalu, njihovi spinovi moraju biti spareni.

Kažemo da su spinovi elektrona **spareni** ako je jedan od njih  $\uparrow$ , a drugi  $\downarrow$ . Sparena stanja označavaju se sa  $\uparrow\downarrow$  i imaju spinske kvantne brojeve suprotnog znaka:  $+1/2$  i  $-1/2$ . Kako je jedna atomska orbitala označena sa tri kvatna broja ( $n$ ,  $l$  i  $m_l$ ), a dva spinska stanja su

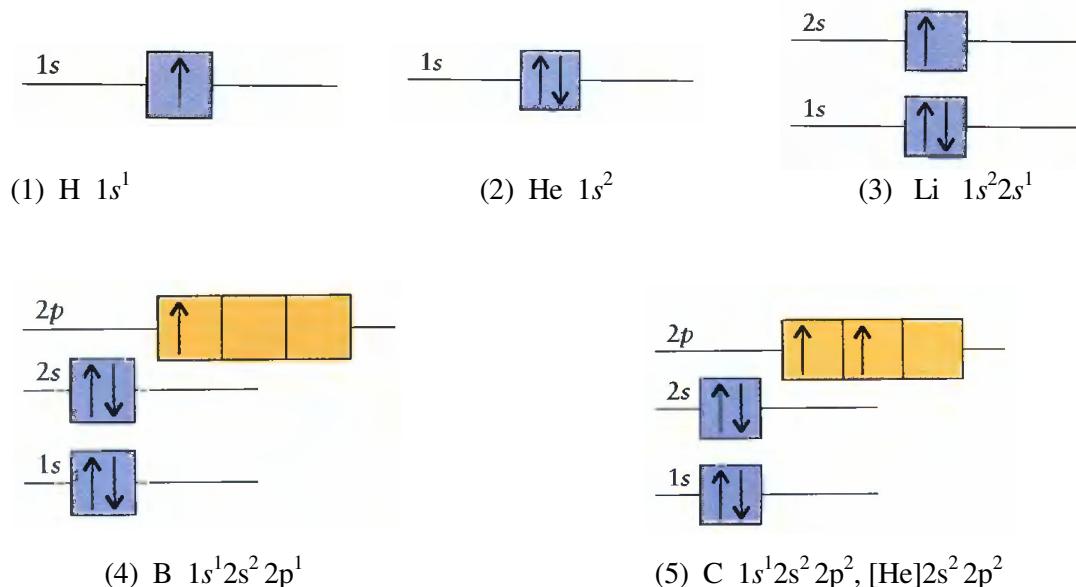
specifikovana četvrtim kvantnim brojem,  $m_s$ , drugi način izražavanja principa isključenja je:

Dva elektrona u atomu ne mogu imati isti skup od četiri kvatna broja.

Princip isključenja implicira da nijedna orbitala na dijagramu orbitalnih energija (Sl. 7.22) ne može sadržavati više od dva elektrona. Za atome sa  $Z > 2$ , svi elektroni ne mogu biti u  $1s$  orbitali, tako da neki moraju zauzimati orbitale s većom energijom.

Elektronska struktura atoma prikazuje se pomoću njegove **elektronske konfiguracije**, liste svih zauzetih orbitala, sa brojevima elektrona koje svaka od njih sadrži. Vodonikov atom u svom osnovnom stanju ima jedan elektron u  $1s$ -orbitali. Da bismo prikazali njegovu strukturu, koristimo jednu strelicu u  $1s$  orbitali [vidi dijagram (1), koji predstavlja jedan fragmet Sl. 7.22] i pišemo je kao  $1s^1$  („jedan es jedan“) (MP: Nemojte misliti da strelica u ovom slučaju mora biti okrenuta nagore; mogli smo je nacrtati i okrenutu nadolje. U stvari, ni jedno ni drugo nije pedagoški ispravno – najbolje bi bilo ne crtati uopšte strelicu, već, jednostavno, vertikalnu crtu.) Kutija u tom dijagramu predstavlja jednu orbitalu koja može sadržavati dva elektrona.

U osnovnom stanju atoma helijuma ( $Z = 2$ ), oba elektrona su u  $1s$ -orbitali, što se piše kao  $1s^2$  („jedan es dva“). Kao što vidimo na dijagramu (2), dva elektrona su sparena. U ovom slučaju  $1s$ -orbitala sadrži maksimalan broj elektrona. Ljuska  $n = 1$  je sada kompletirana, i nijedan elektron ne može više da je zaposjedne. Kažemo da atom helijuma sadrži jednu zatvorenu ljusku, ljusku koja sadrži maksimalan broj elektrona dozvoljen principom isključenja.



Litijum ( $Z = 3$ ) ima tri elektrona. Dva elektrona mogu zauzeti  $1s$ -orbitalu, odnosno kompletirati  $n = 1$  ljusku. Treći elektron mora se nalaziti u u sljedećoj raspoloživoj orbitali uz ljestivicu orbitalnih energija,  $2s$ -orbitali (Sl. 7.22). Osnovno stanje atoma litijuma je, prema tome,  $1s^2 2s^1$  (3). Možemo smatrati da se ovaj atom sastoji od jednog (elektronskog) **jezgra** [MP: Engleski „core“ - ne mijesati sa atomskim jezgrom. Mogao bi se koristiti izraz „srce“, ali to mi djeluje malo morbidno – sjetim se odmah Indiana Jonesa II, onog mjeseta gdje se prinose

žrtve boginji Kali. Zato će radije pisati (elektronsko) jezgro kada bude postojala opasnost da pomislite na atomsko jezgro], koje čini unutrašnja  $1s$ -zatvorena ljska, okruženog spoljnom ljskom koja se sastoji od elektronâ više energije. Elektroni u najspoljnijoj (u ovom slučaju drugoj) ljsci nazivaju se **valentnim elektronima** [MP: Help me! „najspoljnija“ djeluje kao (u stvari jeste) pleonazam; da se dogovorimo: umjesto superlativa, koristiću pozitiv, dakle, „spoljna“ ili „periferna“ ljska]. U opštem slučaju (MP: mislim da je preciznije „po pravilu“), samo valentni elektroni mogu biti izgubljeni (MP: „izgubljeni“, jer sada govorimo o jednom metalu) u hemijskim reakcijama, jer su elektroni (elektronskog) jezgra isuviše čvrsto vezani (MP: za atomsko jezgro). Počinjemo, dakle, da shvatamo da će litijum izgubiti samo jedan elektron kada gradi jedinjenja; on će, dakle, postojati u obliku  $\text{Li}^+$ , ali ne  $\text{Li}^{2+}$  ili  $\text{Li}^{3+}$  jona.

Element sa  $Z = 4$  je berilijum, Be, sa četiri elektrona. Prve tri elektrona formiraju  $1s^2 2s^1$ , kao litijum. Četvrti elektron sparuje se sa  $2s$ -elektronom, dajući  $1s^2 2s^2$ . Be atom ima, dakle, (elektronsko) jezgro ekvivalentno kompletnom elektronskom omotaču atoma helijuma, okruženo sa dva sparena elektrona. Kao i litijum – i iz istog razloga – Be atom će u reakcijama gubiti svoja dva valentna elektrona i obrazovati jon  $\text{Be}^{2+}$ .

Kod atoma ugljenika treba da donešemo novu odluku: da li će se šesti elektron pridružiti onome koji je već u jednoj  $p$ -orbitali, ili će se smestiti u drugu  $p$ -orbitalu? (Sjetite se da postoje tri  $p$ -orbitale u podljusci.) Da bismo odgovorili na to pitanje, primijetimo da su elektroni koji se nalaze u različitim  $p$ -orbitalama dalje jedan od drugoga nego kada se nalaze u istoj orbitali. Prema tome, oni se tada slabije odbijaju nego kada su u istoj orbitali. Stoga će šesti elektron otici u jednu od praznih  $p$ -orbitala i osnovno stanje ugljenika je  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$  (5). Napisali smo individualne podljuske na taj način da bismo naglasili da elektroni zauzimaju različite orbitale u jednoj podljusci (MP: A, vjerovatno i da bi usput zbunili naivnog studenta! Molim vas najljepše da ne mislite da su  $p_x$  i  $p_y$  orbitale i po čemu bolje od  $p_z$ . Kombinacija  $2p_x^1 2p_y^1$  potpuno je jednakovjerovatna kao  $2p_x^1 2p_z^1$  ili  $2p_y^1 2p_z^1$ ; ne znam što im nije palo napamet da pišu npr.  $2p^1 2p^1$ ). Obično je dovoljno koristiti skraćenu formu,  $1s^2 2s^2 2p^2$ .

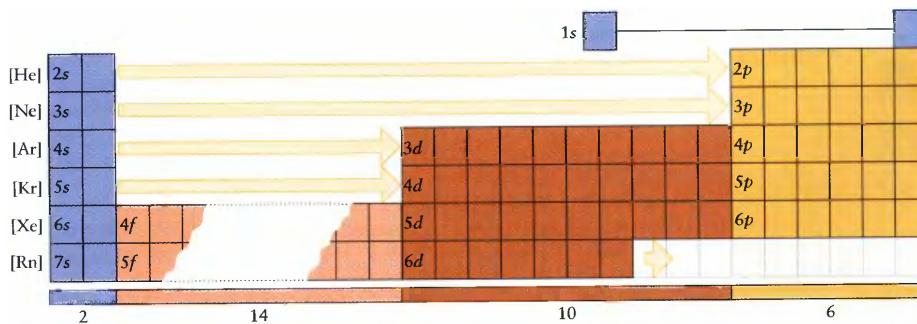
Primijetite da smo na dijagramu nacrtali dva elektrona s **paralelnim spinovima**, ( $\uparrow\uparrow$ ), što indicira da oni imaju iste spinske kvantne brojeve. Pokazuje se da taj aranžman ima nešto nižu energiju nego kada su elektroni spareni [MP: Zašto je tako, pokazaći vam na četvrtoj godini (ako do nje dođete, i ako vam to neko drugi ranije ne objasni)]. To je, međutim, dozvoljeno samo kada elektroni zauzimaju različite orbitale (MP: Zbog Paulijevog principa!)

Postupak koji smo koristili naziva se **princip izgradnje** (periodnog sistema) („building-up principle“). Da bismo označili konfiguraciju elementa s atomskim brojem  $Z$ , treba uraditi slijedeće:

**1. korak.** Dodavati jedan po jedan elektron u orbitale, po redoslijedu prikazanom na Sl. 7.24, ali sa najviše dva elektrona u jednoj orbitali.

**2. korak.** Ako je na raspolaganju više od jedne orbitale u podljusci, smještati elektrone s paralelnim spinovima u različite orbitale te podljuske.

Drugi korak naziva se **Hundovim pravilom**, po njemačkom spektroskopičaru Fritzu Hundu (Fric Hund), koji ga je uveo. Ovaj postupak daje konfiguraciju atoma koja odgovara njegovoj najnižoj ukupnoj energiji, kada se uzme u obzir privlačenje elektrona jezgom i uzajamno odbijanje elektrona.



Sl. 7.24 Redoslijed po kojem se popunjavaju atomske orbitale u skladu s principom izgradnje. Svaki put kada je dodat jedan elektron, pomjeramo se za jedno mjesto udesno. Kada smo došli do kraja jedne periode, prelazimo na početak sljedeće.

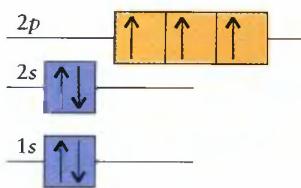
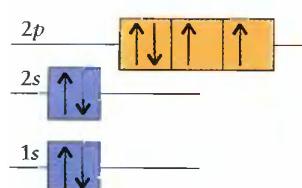
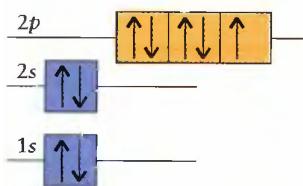
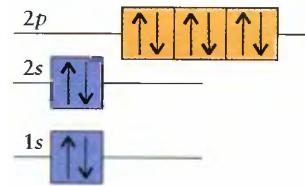
**Elektronska konfiguracija osnovnog stanja atoma elementa s atomskim brojem  $Z$  predviđa se dodavanjem elektrona na raspoložive orbitale tako da se dobije najmanja ukupna energija.**

### 7.11 ELEKTRONSKE KONFIGURACIJE ATOMA

Vidjeli smo već da je konfiguracija litijuma  $1s^2 2s^1$ . Kako ona sadrži jedan usamljeni  $2s$  elektron van jezgra tipa helijumovog atoma,  $1s^2$ , konfiguracija Li može se jednostavnije pisati kao  $[He]2s^1$ . Možemo zamisliti atome kao da se sastoje od (elektronskog) jezgra ekvivalentnog atomskom omotaču nekog plemenitog gasa, okruženog elektronima u **valentnoj ljsuci**, spoljnjoj (MP: tj., „najspoljnijoj“) popunjenoj (MP: „popunjena“ u ovom kontekstu *ne* znači *kompletno popunjena!*) ljsuci. Valentna ljska je zaposjednuta ljska sa najvećom vrijednošću  $n$ .

Osnovi organizacije periodnog sistema postaju jasni kada znamo elektronske konfiguracije atoma. Svi atomi u datoj periоди (horizontalnoj vrsti u periodnom sistemu) imaju valentne elektrone u istoj ljsuci. Glavni kvantni broj,  $n$ , valentne ljske elementa jednak je broju njegove periode. Npr., valentna ljska elemenata u drugoj periоди (od litijuma do neon-a) je ljska s  $n = 2$ . Svi atomi jedne periode imaju isti tip (elektronskog) jezgra. Prema tome, svi atomi druge periode imaju elektronsko jezgro tipa helijuma,  $1s^2$ ; elementi treće periode imaju jezgro tipa neon-a,  $1s^2 2s^2 2p^6$ , koje se piše  $[Ne]$ . U periodama 1-3, atomi elemenata unutar svake od njih razlikuju se samo po broju valentnih elektrona. Elementi koji pripadaju istoj grupi imaju analogne konfiguracije valentnih elektrona.

Konstruisali smo elektronske konfiguracije za Li, Be, B i C. Nastavimo sada s izgradnjom elektronskih konfiguracija duž druge periode. Azot ima  $Z = 7$  i, dakle, jedan elektron više od ugljenika, što daje  $[He]2s^2 2p^3$ . Svaki od  $p$ -elektrona zauzima različitu orbitalu, i sva tri imaju paralelne spinove (6). Kiseonik ima  $Z = 8$ , jedan elektron više od azota, i njegova konfiguracija je  $[He]2s^2 2p^4$  (7). Slično, fluor sa  $Z = 9$  ima elektron više od kiseonika i konfiguracija mu je  $[He]2s^2 2p^5$  (8). Atom fluora može se zamisliti kao elektronski omotač helijumovog atoma okužen valentnom ljskom koje je kompletna do na jedan  $p$ -elektron. Neon, sa  $Z = 10$ , ima jedan elektron više od fluora. Ovaj elektron kompletira  $2p$ -podljusku dajući  $[He]2s^2 2p^6$  (9). Prema Sl. 7.24, sljedeći elektron ulazi u  $3s$ -orbitalu, energetski najpovoljniju orbitalu sljedeće ljske. Konfiguracija natrijuma je prema tome  $[He]2s^2 2p^6 3s^1$ , ili, skraćeno,  $[Ne]3s^1$ , pri čemu je  $[Ne]$  elektronsko jezgro tipa neon-a.

(6) N  $1s^2 2s^2 2p^3$ , [He]2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>(7) O  $1s^2 2s^2 2p^4$ , [He]2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>(8) F  $1s^2 2s^2 2p^5$ , [He]2s<sup>2</sup>2p<sup>5</sup>(9) Ne  $1s^2 2s^2 2p^6$ , [He]2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>

s- i p-orbitale ljuške sa  $n = 3$  pune su u trenutku kada stignemo do argona, [Ar]3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>, koji je bezbojan, bezmirisan i nereaktivni gas sličan neonu. Argon kompletira treću periodu. Četvrta perioda počinje popunjavanjem 4s-orbitale. Prema tome, sljedeće dvije elektronske konfiguracije su [Ar]4s<sup>1</sup> za kalijum i [Ar]4s<sup>2</sup> za kalcijum. U tom trenutku treba da počnu da se popunjavaju 3d-orbitale, i time dolazi do promjene ritma u periodnom sistemu.

Prema Sl. 7.24, sljedećih 10 elektrona (od skandijuma, sa  $Z = 21$ , do cinka, sa  $Z = 30$ ) ulaze u 3d-orbitale. Konfiguracija osnovnog stanja skandijuma, npr., je [Ar]3d<sup>1</sup>4s<sup>2</sup>, a njemu susjednog titanijuma [Ar]3d<sup>2</sup>4s<sup>2</sup>. Uočite da počev od skandijuma pišemo 4s-elektron poslije 3d-elektrona: 3d-orbitala sada ima nižu energiju od 4s.

U prelaznim metalima elektroni se dodaju u d-orbitale na sljedeći način: [Ar]3d<sup>1</sup>4s<sup>2</sup> za skandijum, [Ar]3d<sup>2</sup>4s<sup>2</sup> za titanijum, itd. Međutim, postoje dva izuzetka: eksperimenti su pokazali da konfiguracija sa polukompletom podljuskom  $d^5$  i konfiguracija sa kompletom podljuskom  $d^{10}$  imaju niže energije nego što predskazuje jednostavna teorija. U nekim slučajevima neutralni atom ima nižu energiju ako je 3d-podljuska polupopunjena ( $d^5$ ) ili popunjena ( $d^{10}$ ) kao rezultat prelaska jednog s-elektrona u nju. Npr., eksperimentalno određena elektronska konfiguracija hroma je [Ar]3d<sup>5</sup>4s<sup>1</sup>, a bakra [Ar]3d<sup>10</sup>4s<sup>1</sup>. Drugi izuzeci u izgradnji periodnog sistema mogu se naći u dodatku 2C.

Kako se prelazni metali u istoj periodi razlikuju uglavnom po broju d-elektrona, njihove osobine su vrlo slične. Većina njih formira jone u više od jednog oksidacionog stanja, jer d-elektroni imaju slične energije pa različiti broj njih može biti izgubljen (MP: meni je ovo neubjedljivo, a vama?).

Elektroni zauzimaju 4p-orbitalu kada se 3d-orbitala popuni. Konfiguracija germanijuma, [Ar]3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>4p<sup>2</sup>, npr., dobija se dodavanjem dva elektrona u 4p-orbitalu, van popunjene 3d-podljuske. Četvrta perioda sastoji se od 18 elemenata, jer 4s- i 4p-orbitale mogu ukupno primiti 8 elektrona, a 3d-orbitala 10. To je prva **duga perioda** periodnog sistema.

Na početku pete periode, sljedeća orbitala za zauzimanje je 5s-, a iza nje dolazi 4d-orbitala. Kao i u četvrtoj periodi, energija 4d-orbitale pada ispod energije 5s-orbitale nakon što se dva elektrona smjeste u 5s. Sličan efekt opaža se i u šestoj periodi, ali sada počinje da se popunjava jedan drugi skup unutrašnjih orbitala, 4f-orbitale. Cer(ijum), npr., ima konfiguraciju

$[Xe]4f^15d^16s^2$ . Elektroni sada nastavljaju da popunjavaju sedam  $4f$ -orbitala, koje su kompletirane kada su popunjene sa 14 elektrona u iterbijumu,  $[Xe]4f^{14}6s^2$ . Zatim se popunjava  $5d$ -orbitala.  $6p$ -orbitala se popunjava tek kada su potpuno popunjene  $6s$ - i  $5d$ - orbitale u živi; talijum, npr., ima konfiguraciju  $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$ .

**Elektronsku konfiguraciju osnovnog stanja nekog atoma određujemo pomoću principa izgradnje, kombinovanog sa Sl. 7.24, Paulijevim principom i Hundovim pravilom.**

## 7.12 ELEKTRONSKE KONFIGURACIJE JONA

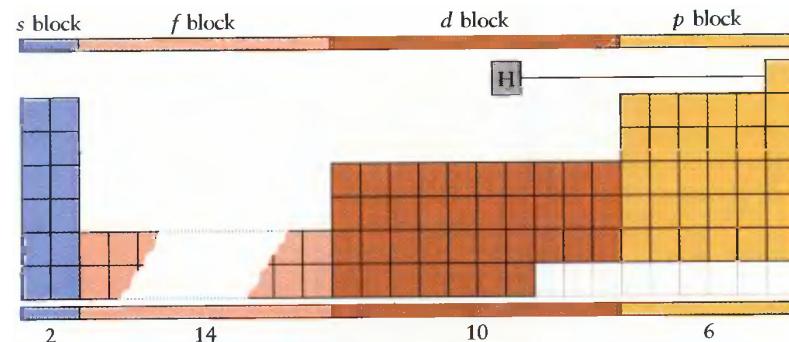
Neutralni atom postaje katjon kada izgubi jedan ili više elektrona. Ako je glavni kvantni broj valentne ljske  $n$ , tada se prvo gubi jedan od  $np$ -elektrona, jer je njihova energija najveća. Zatim se gube  $ns$  elektroni, a na kraju  $d$ -elektroni prethodne ljske, ako uopšte, dok se ne izgubi optimalan broj elektrona. Prema tome, da bismo dobili elektronsku konfiguraciju  $Fe^{3+}$  jona, pišemo konfiguraciju atoma Fe, koja je  $[Ar]3d^64s^2$ , i odstranjujemo iz nje tri elektrona. Kako nema nijednog  $4p$ -elektrona, prvo izbacujemo dva  $4s$ -elektrona. Treći elektron dolazi iz  $3d$ -podljske, dajući  $[Ar]2d^5$ .

Da bi se formirali jednoatomski anjoni, dodajemo dovoljno elektrona da bi se kompletirala valentna ljska. Npr., azot ima pet valentnih elektrona, tako da su potrebna još tri da bi se postigla konfiguracija plemenitog gasa neon-a. Prema tome, jon će biti  $N^{3-}$ . Konfiguracija atoma azota je  $[He]2s^22p^3$ , sa mjestom za još tri elektrona u  $2p$ -podljsci. Dakle,  $N^{3-}$  ion ima konfiguraciju  $[He]2s^22p^6$ , istu kao neon.

**Da bi se predviđela elektronska konfiguracija nekog katjona, odstrani spoljnje elektrone po redoslijedu  $np$ ,  $ns$  i  $(n-1)d$ ; za anjon, dodavaj elektrone dok se ne dostigne konfiguracija slijedećeg plemenitog gasa.**

## 7.13 ELEKTRONSKA STRUKTURA I PERIODNI SISTEM

Sada, kada znamo o elektronskim konfiguracijama, možemo razumjeti organizaciju periodnog sistema. Periodni sistem je podijeljen u  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - i  $f$ -blokove, nazvane po posljednjoj podljsuci koja je popunjena na osnovu principa izgradnje. (Sl. 7.25). Dva elementa predstavljaju izuzetak.



Sl. 7.25 Imena blokova periodnog sistema baziraju se na posljednjoj popunjenoj podljsuci u atomu. Brojevi elektrona koji mogu da uđu u svaki tip orbitala napisani su ispod odgovarajućeg bloka.

Strogo govoreći, helijum spada u *s*-blok, ali on se prikazuje u *p*-bloku. To je gas čije se osobine slažu sa osobinama plemenitih gasova u osamnaestoj grupi, a ne sa onima reaktivnih metala iz druge grupe. Njegovo mjesto u grupi 18 opravdano je činjenicom da on, kao i svi ostali elementi osamnaeste grupe, ima popunjenu valentnu ljsku. Vodonik zauzima jedinstven položaj u periodnom sistemu. On ima jedan *s*-elektron, tako da pripada prvoj grupi. Međutim, njemu takođe nedostaje jedan elektron do konfiguracije plemenitog gasa, tako da se ponaša i kao članovi sedamnaeste grupe.

*s*- i *p*-blok čine zajedno **glavne grupe**. Atomi elemenata iste glavne grupe imaju analogne elektronske konfiguracije valentnih ljski, koje se razlikuju samo po vrijednosti *n*. Slične elektronske konfiguracije elemenata jedne glavne grupe uzrok su sličnih osobina ovih elemenata. Broj grupe kaže nam koliko ima valentnih elektrona. U *s*-bloku, broj grupe (1 ili 2) jednak je broju valentnih elektrona. U *p*-bloku treba da od broja grupe oduzmemos deset, da bismo našli broj valentnih elektrona. Npr., fluor u sedamnaestoj grupi ima sedam valentnih elektrona.

Svaka nova perioda odgovara popunjavanju jedne ljske sa novim glavnim kvantnim brojem. Ova okolnost objašnjava razlike dužine perioda. Prva perioda sastoji se od samo dva elementa, H i He, pri čemu je u He (jedina) 1*s*-orbitala *n* = 1 ljske (kompletno) popunjena sa dva elektrona. Druga perioda sastoji se od elemenata od Li do Ne, u posljednjem od kojih su jedna 2*s* i tri 2*p*-orbitale popunjene sa osam elektrona. U trećoj periodi (od Na do Ar), 3*s* i 3*p*-orbitale popunjene su sa osam dodatnih elektrona. U četvrtoj periodi, ne samo da je dodato osam 4*s* i 4*p*-elektrona, već su tu i deset elektrona 3*d*-orbitala. Dakle, broj elemenata u četvrtoj periodi je 18.

Peta perioda uključuje novih 18 elektrona punjenjem 5*s*, 4*d* i 5*p*-orbitala. U šestoj periodi dodaje se ukupno 32 elektrona, jer se 14 elektrona može smjestiti u 3*f*-orbitale. Elementi *f*-bloka u šestoj periodi nazivaju se lantanoidima ili rijetkim zemljama. Oni imaju veoma slične osobine, jer se njihove elektronske konfiguracije razlikuju samo po popunjenoosti unutrašnjih *f*-orbitala, a ovi elektroni ne doprinose mnogo građenju veza. Ovo se odnosi i na elemente *f*-bloka iz sedme periode; aktinidi, koji su svi radioaktivni elementi, imaju veoma slične osobine.

**Blokovi u periodnom sistemu nazivaju se po posljednjoj orbitali koja se popunjava prema principu izgradnje. Periode su numerisane prema glavnom kvantnom broju valentne ljske.**

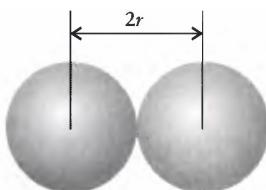
## PERIODIČNOST OSOBINA ATOMA

U poglavlju 1.6 koristili smo periodni sistem da bismo predvidjeli fizičke i hemijske osobine elemenata. Sada ćemo vidjeti kako možemo izvesti neke neočigledne predikcije, kao npr. o radijusima atoma i jona. Pokazaće se da su ove osobine od ključnog značaja za razumijevanje vezivanja atoma.

### 7.14 ATOMSKI RADIJUSI

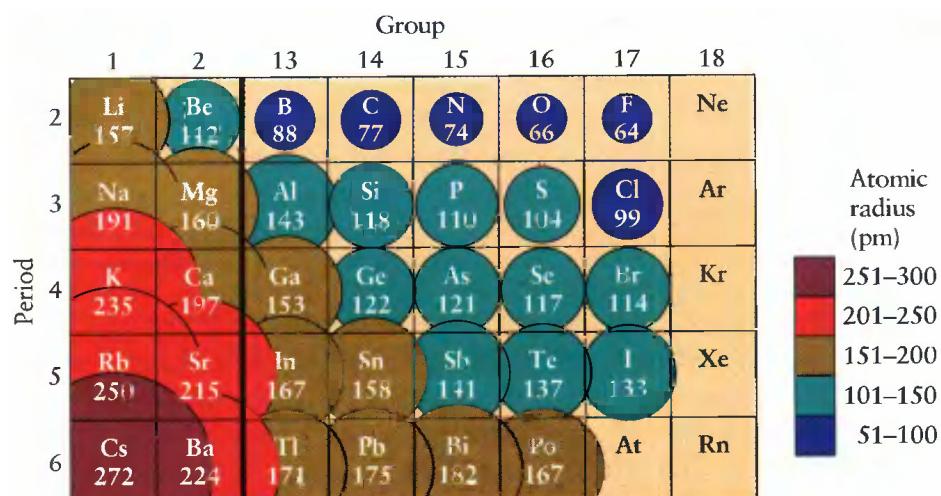
Elektronski oblaci nemaju oštре ivice (granice). Međutim, kada se atomi spakuju u čvrsta tijela ili molekule, nalazi se da su njihovi centri na određenim rastojanjima jedan od drugog. **Atomski radijus** elementa definiše se kao polovina rastojanja između centara susjednih atoma (MP: Ako su isti!) (15). Ako je element metal, tada se radi o rastojanju između centara susjednih atoma u čvrstom uzorku. Kako je rastojanje između centara susjednih atoma u čvrstom bakru 256 pm,

atomski radijus bakra je  $128 \text{ pm}$  (sjetite se da je  $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$ ). Ako je element nemetal, tada se radi o rastojanju između centara atoma spojenih hemijskom vezom; odgovarajući radijus naziva se i **kovalentnim radijusom** elementa. Rastojanje između jezgara u molekulu  $\text{Cl}_2$  je  $198 \text{ pm}$ , tako da je atomski (kovalentni) radijus hlora  $99 \text{ pm}$ .

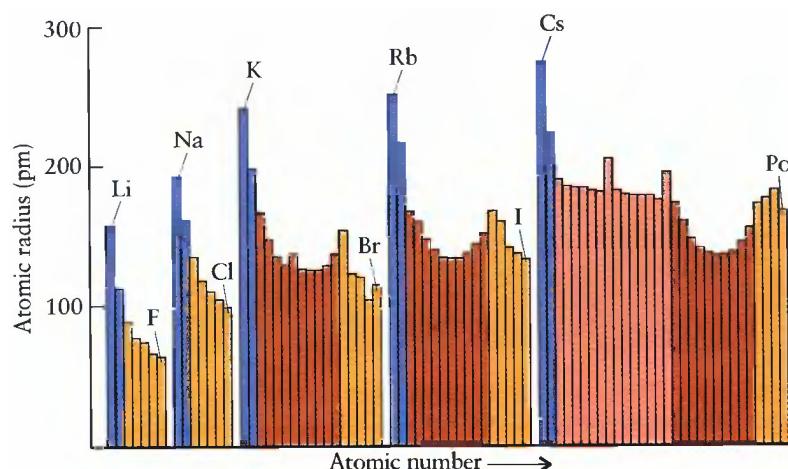


(15) Atomski radijus

Sl. 7.26 prikazuje neke od atomskih radijusa, a Sl. 7.27 daje varijaciju atomskih radijusa sa atomskim brojem. Uočite periodičnu, testerastu zavisnost. Radijusi atoma generalno opadaju slijeva na desno duž periode, a rastu niz grupu.



Sl. 7.26 Atomski radijusi (u pikometrima,  $1\text{pm} = 10^{-12} \text{ m}$ ) glavne grupe elemenata.



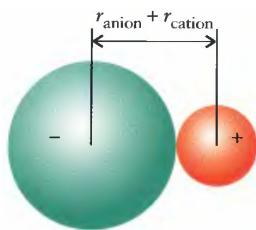
Sl. 7.27 Periodična varijacija atomskih radijusa elemenata.

Rast radijusa niz grupu, npr. od Li do Cs, je razumljiv: sa svakom novom periodom, spoljni elektroni zauzimaju ljske koje su dalje od jezgra. Ali kako da objasnimo opadanje radijusa duž periode, npr. od Li do Ne, uprkos činjenice da se broj elektrona povećava? Objašnjenje je da su novi elektroni u istoj ljsuci kao u prethodnom atomu, tj. na sličnom rastojanju od jezgra kao i ostali valentni elektroni. Rastuće nanelektrisanje jezgra privlači ih jače i zato atomi postaju kompaktniji.

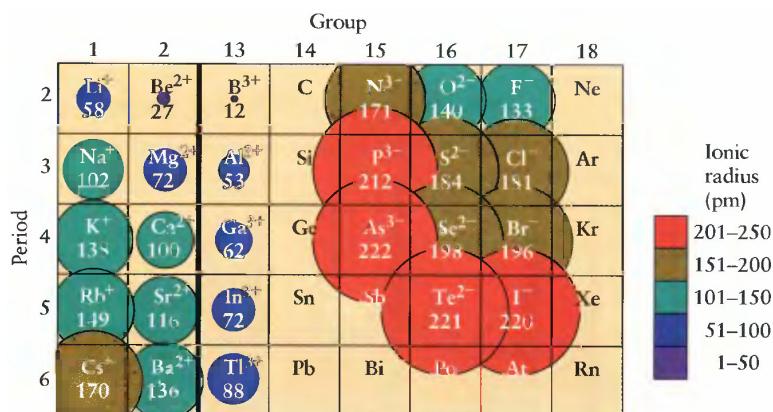
### Atomski radijusi generalno rastu niz grupu, a smanjuju se duž jedne periode.

#### 7.15 JONSKI RADIJUSI

**Jonski radius** elementa je udio njegovog jona u rastojanju između susjednih jona u jonskom kristalu (16). Rastojanje između jezgara susjednih katjona i anjona je suma dva jonska radijusa. U praksi koristimo radijus kiseonikovog jona,  $140\text{ pm}$ , da bismo izračunali radijuse ostalih jona. Npr., kako je rastojanje između jezgara Mg i O u magnezijum oksidu  $205\text{ pm}$ , radijus  $\text{Mg}^{2+}$  jona je  $205\text{ pm} - 140\text{ pm} = 65\text{ pm}$ .



(16) Jonski radius



Sl. 7.28 Jonski radijusi (u  $\text{pm}$ ) jona elemenata glavnih grupa. Uočite da su katjoni (na lijevoj strani) tipično manji od anjona (desno), a nekada čak mnogo manji.

Sl. 7.28 ilustruje neke jonske radijuse, a Sl. 7.29 pokazuje relativne veličine nekih jona i njima odgovarajućih („maternjih“) atoma. Svi katjoni su manji od odgovarajućih atoma, jer pri formiranju katjona atom gubi jedan ili više elektrona, čime otkriva svoje (elektronsko) jezgro koje je generalno znatno manje od cijelog atoma. Npr., atomski radius Li, s elektronskom

konfiguracijom  $1s^2 2s^1$ , je  $157 \text{ pm}$ , a jonski radijus  $\text{Li}^+$ , koji ima (elektronsko) jezgro tipa helijumovog atoma,  $1s^2$ , je samo  $58 \text{ pm}$ . Ova razlika u veličini uporediva je sa trešnjom i njenom košticom. Kao i atomski radijusi, jonski radijusi rastu niz svaku grupu, jer elektroni tada zauzimaju ljske sa većim glavnim kvantnim brojevima.

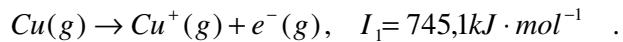
Sl. 7.29 pokazuje da su anjoni veći od maternih atoma. Uzrok tome je povećani broj elektrona u valentnoj ljsuci anjona i efekt odbijanja elektrona. Varijacija radijusa anjona je ista kao i atomskih i katjonskih radijusa, sa najmanjim vrijednostima u gornjem desnom uglu periodnog sistema, u blizini fluora.

Atomi i joni sa istim brojem elektrona nazivaju se **izoelektronskim**. Npr.,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{F}^-$  i  $\text{Mg}^{2+}$  su izoelektronski. Sva tri jona imaju istu elektronsku konfiguraciju,  $[\text{He}]2s^2 2p^6$ , ali njihovi radijusi se razlikuju, jer imaju različito nanelektrisanje (atomskog) jezgra.  $\text{Mg}^{2+}$  ion ima najveće pozitivno nanelektrisanje jezgra, tako da ono najjače privlači elektrone i stoga mu je radijus najmanji.  $\text{F}^-$  ion ima više elektrona nego protona. Međusobno odbijanje elektrona nadvladava u tom slučaju nanelektrisanje jezgra, što dozvoljava da se ion širi. Rezultat je veći radijus.

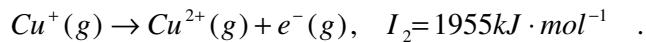
## 7.16 ENERGIJA JONIZACIJE

Kao provodnik elektriciteta najčešće se koristi bakar. Ali, zašto je on uopšte provodnik? Električna struja je tok elektrona, tako da razlog mora ležati u lakoći kojom bakar gubi elektrone. Isto mora da važi i za nove visokotemperaturske superprovodnike, iako niko nije siguran kako ovi novi materijali mogu da provode elektricitet bez ikakvog otpora. Mnoge hemijske osobine – specijalno tipovi i brojevi veza koje formiraju atomi – zavise takođe od lakoće kojom atomi otpuštaju neke od svojih elektrona.

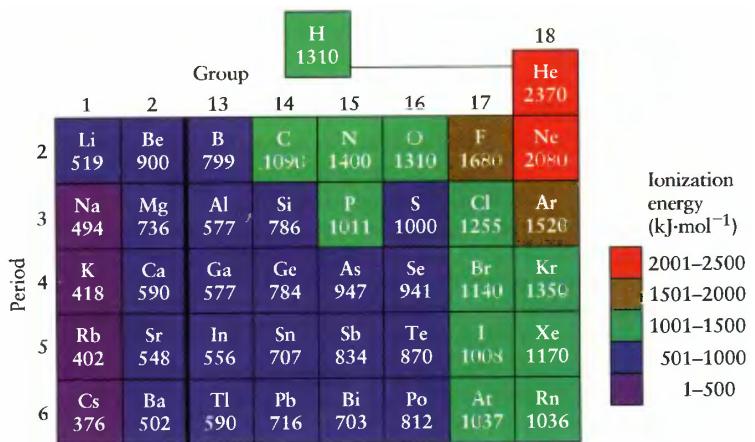
**Energija jonizacije** (MP: žargonski, „potencijal jonizacije“). Provjerite da li znate razliku između potencijala i potencijalne energije.) je energija potrebna da se odstrani jedan elektron iz atoma u gasnoj fazi. Za prvu jonizacionu energiju,  $I_1$ , polazimo od neutralnog atoma. Npr., za bakar



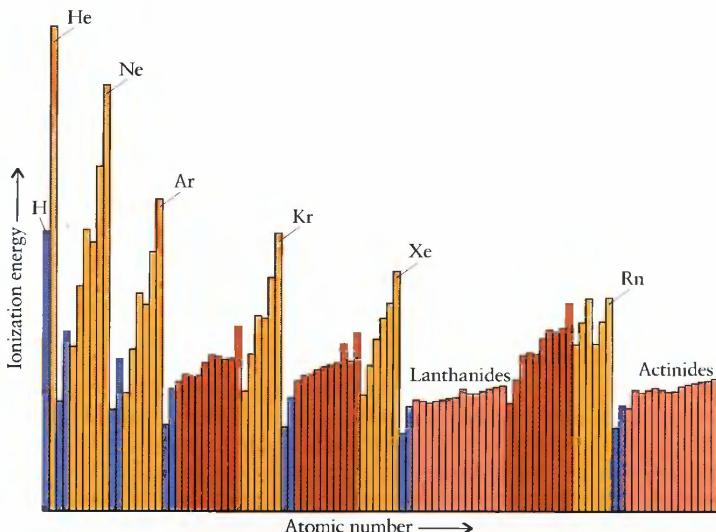
Druga jonizaciona energija,  $I_2$ , nekog elementa je energija potrebna da se odstrani jedan elektron iz jednostruko nanelektrisanog katjona u gasnoj fazi. Za bakar,



Sl. 7.31 pokazuje da energija jonizacije generalno opada niz grupu. Opadanje znači da je potrebno manje energije da bi se odstranio jedan elektron iz npr. atoma Cs, nego iz atoma Na. Sl. 7.32 pokazuje varijaciju prve jonizacione energije sa atomskim brojem, i vidimo sličnu testerastu zavisnost kao u slučaju atomskih radijusa. Uz nekoliko izuzetaka, prva jonizaciona energija raste od lijeva na desno duž periode. Zatim pada na nižu vrijednost na početku sljedeće periode. Najniže vrijednosti javljaju se u donjem lijevom uglu periodnog sistema (oko cezijuma), a najveće u gornjem desnom uglu (oko helijuma). Drugim riječima, manje energije je potrebno da se odstrani jedan elektron iz elemenata oko cezijuma, nego iz elemenata oko helijuma. Za elemente s niskom energijom jonizacije očekuje se da će lako formirati katjone i dobro provoditi elektricitet u svojoj čvrstoj fazi. Za elemente s visokom energijom jonizacije nije vjerovatno da će formirati katjone i provoditi elektricitet.



Sl. 7.31 Prva jonizaciona energija (u  $kJ\cdot mol^{-1}$ ) za elemente glavnih grupa.



Sl. 7.32 Periodična varijacija prve jonizacione energije elemenata

Energija jonizacije opada niz grupu jer spoljni elektron zauzima ljušku koja je sve dalje od jezgra, pa je prema tome slabije vezan. Efektivno nanelektrisanje jezgra raste kada idemo slijeva nadesno duž date periode. Kao rezultat toga, spoljni elektron je jače vezan i energija jonizacije generalno raste. Mala odstupanja od tog trenda obično se mogu svesti na odbijanje između elektronâ, posebno elektrona koji zauzimaju istu ljušku.

Druga energija jonizacije elementa uvjek je veća od prve. Potrebno je više energije da se odstrani elektron iz pozitivno nanelektrisanog jona, nego iz neutralnog atoma. Za elemente prve grupe, druga energija jonizacije je znatno veća nego prva, ali u drugoj grupi dvije jonizacione energije bliske su jedna drugoj. Ovo je razumljivo, jer elementi prve grupe imaju konfiguraciju sa jednim  $ns^1$  valentnim elektronom. Dok otpuštanje prvog elektrona zahtijeva samo malo energije, drugi elektron mora se izvući iz (elektronskog) jezgra tipa plemenitog gasa. Elektroni (elektronskog) jezgra imaju niže glavne kvantne brojeve i znatno su bliži (atomskom)

jezgru. Ono ih jako privlači, tako da je potrebno mnogo energije da se otkinu.

**Prva ionizaciona energija je najveća za elemente u okolini helijuma, a najmanja za elemente oko cezijuma. Druga ionizaciona energija je veća od prve (za isti elemenat), a mnogo veća ako se (MP; drugi) elektron treba izvući iz neke zatvorene ljske.**

### 7.17 ENERGIJA JONIZACIJE I METALNI KARAKTER

Male ionizacione energije elemenata s lijeve starne periodnog sistema uslovjavaju njihov metalni karakter. Metalni blok sastoji se od niza katjona odgovarajućeg elementa, okruženog morem valentnih elektrona koje su atomi otpustili. Npr., komad bakra sastoji se od gomile  $\text{Cu}^+$  jona koji se drže na okupu morem elektrona, od kojih svaki dolazi iz jednog od atoma uzorka. Samo elementi s niskom ionizacionom energijom – članovi *s*-bloka, *d*-bloka, *f*-bloka i nižeg dijela *p*-bloka – mogu obrazovati čvrste metale, jer samo oni mogu relativno lako otpustiti elektrone.

Elementi gornjeg desnog dijela periodnog sistema imaju visoke energije ionizacije i stoga nisu metali. Poznavanje elektronske strukture pomoglo nam je da razumijemo glavne osobine periodnog sistema, u konkretnom slučaju zašto se metali nalaze u donjem lijevom, a nemetali u gornjem desnom dijelu sistema.

### 7.18 EFEKT INERTNIH PAROVA

Aluminijum i indijum su u trinaestoj grupi. Aluminijum formira  $\text{Al}^{3+}$  jone, ali indijum obrazuje kako  $\text{In}^{3+}$ , tako i  $\text{In}^+$  jone. Tendencija formiranja jona sa dvije jedinice nanelektrisanja manje nego što se očekuje na osnovu broja grupe, naziva se **efektom inertnog para**. Drugi primjer za ovaj efekat nalazi se u 14. grupi: kalaj obrazuje kalaj(IV) oksid kada se zagrijava u vazduhu, ali teži atomi olova gube samo dva svoja *p*-elektrona i formiraju olovo(II) oksid. Kalaj(II) oksid može se sintetizovati, ali on se lako oksiduje do kalaj(IV) oksida.

Efekt inertnog para delimično je prouzrokovani različitim energijama valentnih *p*- i *s*-elektrona. U nižim periodama periodnog sistema, valentni *s*-elektroni imaju veoma malu energiju zbog penetracije i zaklanjanja. Oni stoga mogu ostati vezani za atom. Efekt inertnih parova najviše je izražen kod najtežih elemenata jedne grupe, gdje je razlika u energiji *s*- i *p*-elektrona najveća (Sl. 7.37). Čak i tada, parovi *s*-elektrona mogu se odstraniti iz atoma pod dovoljno energičnim uslovima. Inertni par bi možda bolje bilo zvati „lijenim parom“.

	13	14	15	16	
	Al	Si	P	S	
Zn	Ga	Ge	As	Se	
Cd	$\text{In}^{3+}$ $\text{In}^{3+}$	$\text{Sn}^{2+}$ $\text{Sn}^{4+}$	$\text{Sb}^{3+}$ $\text{Sb}^{5+}$		
Hg	$\text{Tl}^{1+}$ $\text{Tl}^{3+}$	$\text{Pb}^{2+}$ $\text{Pb}^{4+}$	$\text{Bi}^{3+}$ $\text{Bi}^{5+}$		

Sl. 7.37 Tipični joni koje formiraju teški elementi grupa 13-15 pokazuju uticaj inertnog para. Ovi elementi imaju tendenciju obrazovanja jedinjenja u kojima se oksidacioni brojevi razlikuju za dva.

**Efekt inertnog para je tendencija formiranja jona sa naelektrisanjem za dvije jedinice manjim od onoga koje se očekuje na osnovu rednog broja grupe; najviše je izražen kod teških elemenata *p*-bloka.**

### 7.19 DIJAGONALNI ODNOSI

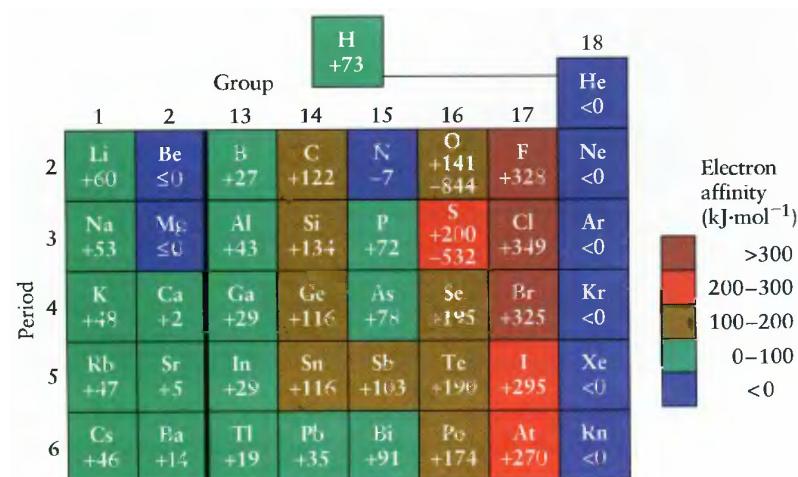
**Dijagonalna relacija (odnos)** označava sličnost između dijagonalnih susjeda u glavnim grupama periodnog sistema. Dio razloga za ovu sličnost može se uočiti na Sl. 7.26 i 7.31 ako se skoncentrišemo na boje (MP: Nećete ih uočiti u ovom kupusu.), koje pokazuju generalne trendove u atomskim radiusima i energijama jonizacije. Obojene trake sličnih vrijednosti leže duž dijagonalnih linija u periodnom sistemu. Dijagonalne relacije korisne su za predviđanje osobina elemenata i njihovih jedinjenja.

Dijagonalne trake metaloida, koji dijele metale od nemetala, primjer su dijagonalne relacije. Tako postoji hemijska sličnost litijuma i magnezijuma, kao i berilijuma i aluminijuma Npr., i litijum i magnezijum reaguju direktno s azotom formirajući nitride. Slično aluminijumu, berilijum reaguje i sa kiselinama i sa bazama. Vidjećemo mnogo primjera te dijagonalne sličnosti kada se detaljno posvetimo elementima (MP: U poglavlju 19, srećom ne na ovom kursu).

**Elementi povezani dijagonalnom relacijom često imaju slične osobine.**

### 7.20 ELEKTRONSKI AFINITET

**Elektronski afinitet**,  $E_{ea}$ , jednog elementa je energija koja se oslobodi kada se jedan elektron doda atomu tog elementa u gasnoj fazi. Veliki elektronski afinitet znači da se mnogo energije oslobodi kada se elektron prikači na atom. Negativni elektronski afinitet znači da se mora dodati energija da bi se elektron prilijepio za atom.



Sl. 7.40 Varijacija elektronskog afiniteta (u  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) elemenata glavnih grupa. Kada su date dvije vrijednosti, prva se odnosi na obrazovanje jednostruko naelektrisanog anjona, a druga na dodatnu energiju potrebnu da se formira dvostruko naelektrisani anjon.

Sl. 7.40 pokazuje varijaciju elektronskog afiniteta kroz periodni sistem. Ona je mnogo manje periodična nego varijacija radijusa i energije jonizacije. Međutim, jasno je vidljiv jedan široki trend: elektronski afiniteti su najveći prema gornjem desnom dijelu periodnog sistema, blizu trougla od kiseonika, fluora i hlorova. U tim atomima gostujući elektron zauzima jednu *p*-orbitalu blizu visoko nanelektrisanom jezgru, i može se očekivati da će njihova privlačnost biti prilično velika.

Kada se jedan elektron priključi valentnoj ljusci atoma nekog elementa iz 17. grupe, ljuska postaje kompletan i svaki sljedeći elektron počinjan bi novu ljusku. U toj ljusci on ne samo da bi bio dalje od jezgra, već bi osjećao i odbijanje negativnog nanelektrisanja već prisutnih elektrona. Rezultat toga je da je drugi elektronski afinitet fluora jako negativan, što znači da je potrebno mnogo energije da bi se od  $F^-$  formirao  $F^{2-}$ . Posljedica toga je da su jonska jedinjenja halogena obrazovana od jednostruko nanelektrisanih jona kao što je  $F^-$ , a nikada od dvostruko nanelektrisanih jona kao  $F^{2-}$ .

U atomima 16. grupe, kao O i S, postoje dvije praznine u valentnoj *p*-orbitali i tu se mogu smjestiti dva dodatna elektrona. Prvi elektronski afinitet je pozitivan. Međutim, pripajanje drugog elektrona zahtijeva energiju zbog odbijanja negativnih nanelektrisanja već formiranih u  $O^-$  i  $S^-$ . Razlika u odnosu na halogene je, međutim, što se drugi elektron može smjestiti u valentnu ljusku koja u jednostruko nanelektrisanom jonu ima još jednu prazninu. Prema tome, očekujemo da je manje energije neophodno da se od  $O^-$  formira  $O^{2-}$ , nego  $F^{2-}$  od  $F^-$ , gdje takva praznina ne postoji [uporedi dijagrame (7) i (8)]. Zaista, kada se prvi elektron doda na neutralni atom O oslobađa se  $141 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , a da bi se dodao drugi elektron i time formirao  $O^{2-}$  mora se utrošiti  $844 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , tako da je ukupna energija potrebna da se obrazuje  $O^{2-}$  iz O jednaka  $703 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . U poglavljju 8 vidjećemo (MP: Nećemo na ovom kursu!) da se ta energija može dobiti u hemijskim reakcijama, i stoga su joni  $O^{2-}$  tipični za metalne okside.

**Elementi s najvećim elektronskim afinitetom su kiseonik, fluor i hlor. Atomi 17. grupe mogu dobiti jedan elektron uz oslobađanje energije, atomi 16. grupe mogu primiti dva elektrona uz utrošak hemijski dostupne energije; tako halogeni obrazuju tipično  $X^-$  jone, a elementi 16. grupe  $X^{2-}$  jone.**

## HEMIJA I PERIODNI SISTEM

Kako je periodni sistem skup elektronskih konfiguracija, možemo ga koristiti da bismo predvidjeli osobine elemenata, nakon što smo ih locirali u periodnom sistemu.

### 7.21 ELEMENTI *s*-BLOKA

Elementi *s*-bloka imaju malu energiju jonizacije, što znači da se njegov spoljni elektron može lako otpustiti. Elementi prve grupe formiraju +1 jone, kao  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$ . Analogno, elementi druge grupe obrazuju +2 jone, kao  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Ba}^{2+}$ . Elementi *s*-grupe će reagovati kao metali, sa svim osobinama koje implicira ime *metal* (Tabela 7.3). Kako su jonizacione energije najmanje pri dnu svake grupe i elementi tada najlakše gube svoje valentne elektrone, teški elementi cezijum i barijum reagovaće mnogo energičnije od svih elemenata druge (?) grupe.

Berilijum, na vrhu druge grupe, ima najveću jonizacionu energiju u bloku. On stoga teže gubi svoje elektrone nego ostali elementi te grupe i ima najmanje izražen metalni karakter. Jedinjenja svih elemenata *s*-bloka (s izuzetkom berilijuma) su jonska.

**Svi elementi s-bloka su reaktivni metali koji formiraju bazne okside.**

Tabela 7.3 Karakteristike metala i nematala

Metalii	Nemetali
<b>Fizičke osobine</b>	
dobri provodnici elektriciteta	slabi provodnici elektriciteta
duktilni	neduktilni
kovni, sjajni	nekovni
tipično: čvrsti, visoka tačka topljenja, dobro provođenje topote	niska tačka topljenja, slabi provodnici topote
<b>Hemijeske osobine</b>	
reaguju s kiselinama	ne reaguju s kiselinama
formiraju bazne okside (koji reaguju s kiselinama)	formiraju kisele okside (koji reaguju s bazama)
formiraju katjone	formiraju anjone
formiraju jonske halogenide	formiraju kovalentne halogenide

## 7.22 ELEMENTI *p*-BLOKA

Elementi s lijeve strane *p*-bloka imaju energije jonizacije koje su dovoljno male da bi se na njih, posebno na teže, prenijele neke metalne osobine elemenata *s*-bloka. Metaloidi, elementi koji leže duž granice između metala *p*-bloka i nemetala, protežu se dijagonalno preko periodnog sistema (Sl. 7.42). Međutim, jonizaciona energija metala *p*-bloka je prilično visoka, tako da su oni manje reaktivni od elemenata *s*-bloka.

Grupa								18
P	1	2	13	14	15	16	17	
e	2		B					
r	3		Al	Si				
i	4		Ga	Ge	As			
o	5		In	Sn	Sb	Te		
d	6			Pb	Bi	Po		
a	7							

Sl. 7.42 Metaloidi se javljaju duž dijagonalne trake između metala i nemetala. Lokacija metaloida reflektuje dijagonalnu relaciju između elemenata.

U 14. grupi, olovo i kalaj su metali; međutim, iako su kovni i provode elektricitet, oni nisu ni približno reaktivni kao elementi *s*-bloka i mnogi od elemenata *d*-bloka. To je razlog što se čelične posude kalajišu i što se kalaj vijekovima koristio u legurama kao što je npr. bronza, da bi se obezbijedila zaštita od korozije. Olovo se koristi već 2000 godina za pravljenje

vodovodnih cijevi, jer je jako rezistentno na koroziju. To se, međutim, sve manje radi, jer se sada zna da su jedinjenja olova toksična (otrovna).

Elementi na desnoj strani *p*-bloka imaju karakteristično velike elektronske afinitete: oni primaju elektrone da bi popunili valentne ljske. Osim metaloida telura i polonijuma, članovi 16. grupe su nemetali. Oni tipično prave molekularna jedinjenja jedan s drugim i reaguju s metalima, pri čemu čine anjone u jonskim jedinjenjima. Fluor formira anjonska ili molekularna jedinjenja sa svim elementima osim helijuma, neona i argona.

**Elementi *p*-bloka teže da dobiju elektrone da bi kompletirali valentne ljske; oni se protežu od metala, preko metaloida, do nemetala.**

### 7.23 ELEMENTI *d*-BLOKA

Svi elementi *d*-bloka su metali. Njihove osobine su na prelazu između osobina elemenata *s*- i *p*-bloka, na osnovu čega su dobili ime prelazni elementi.

Jedna od karakteristika elemenata *d*-bloka je da mnogi od njih formiraju jedinjenja sa nizom oksidacionih stanja. Gvožđe, kao što smo vidjeli, obrazuje gvožđe(II) i gvožđe(III) jone,  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ . Bakar formira bakar(I) i bakar(II) jone,  $\text{Cu}^+$  i  $\text{Cu}^{2+}$ . Kalijum, metal *s*-bloka, ima  $4s^1$  valentnu konfiguraciju kao i bakar, ali obrazuje samo jedan tip jona,  $\text{K}^+$ . Uzrok ove razlike može se ustanoviti kada se uporede energije druge ionizacije K i Cu, koje su respektivno  $1960 \text{ kJ.mol}^{-1}$  i  $3070 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Da bi se formirao  $\text{Cu}^{2+}$ , elektron se izbacuje iz *d*-podljuske  $[\text{Ar}]3\text{d}^{10}$ ; međutim, da bi se dobio  $\text{K}^{2+}$ , elektron bi se morao udaljiti iz kalijumovog (elektronskog) jezgra tipa argona. Kako tako ogromni iznos energije nije dostupan u hemijskim reakcijama, kalijum može izgubiti samo svoj  $4s$  elektron.

## 8. UNUTAR MATERIJALA: HEMIJSKA VEZA

Hemijska veza se formira ako rezultujući raspored atoma ima manju energiju od odvojenih atoma. Atomi natrijuma i hlora vežu se jedan za drugi kao joni, jer čvrsti natrijum hlorid ima nižu energiju nego gas daleko razdvojenih natrijumovih i hlorovih atoma. Vodonik i azot se vezuju u amonijak,  $\text{NH}_3$ , jer gas koji se sastoji od molekula  $\text{NH}_3$  ima manju energiju nego gas koji se sastoji od istog broja atoma vodonika i azota. Štaviše, ako se najniža energija može postići obrazovanjem jona, tada nastaju joni. Ako se najniža energija postiže dijeljenjem elektrona (MP: Ne misli se na dijeljenje elektrona na parčice elektrona, već na to da dva atoma imaju zajedničke elektrone), tada se formiraju molekuli.

Sve energetske promjene koje se događaju kada se formira veza prouzrokovane su promjenom lokacije valentnih elektrona iz spoljnjih ljudsaka atoma. Očekujemo, dakle, da ćemo moći objasniti formiranje veze na osnovu elektronske strukture atoma, kojom smo se bavili u poglavlju 7. Kako je elektronska struktura atoma povezana s položajem atoma u periodnom sistemu, moći ćemo predvidjeti sposobnost atoma da gradi vezu na osnovu njegove grupe i periode.

Američki hemičar G.N. Lewis (Luis), jedan od najvećih od svih hemičara, uveo je osnove savremenog razumijevanja formiranja veze. Veliki dio ovog poglavlja bazira se na njegovim idejama.

### JONSKA VEZA

**Jonska veza** je privlačenje između suprotnih nanelektrisanja katjona i anjona. Npr., privlačenje između  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  rezultuje stvaranjem jonskog jedinjenja natrijum hlorida. Nijedna veza nije čisto jonska, ali **jonski model**, opis veze preko jona, dobro funkcioniše u mnogim jedinjenjima. On je posebno prikladan za opisivanje jedinjenja metalnih elemenata, specijalno onih iz *s*-bloka, sa nemetalima. Metali imaju malu energiju jonizacije, tako da relativno lako mogu otpustiti svoje valentne elektrone i tako formirati katjone.

#### 8.1. LUISOVI SIMBOLI ZA ATOME I JONE

Lewis je uveo veoma jednostavan način za praćenje puta valentnih elektrona kada atomi formiraju jonske veze. Postupak je takođe od koristi za predviđanje hemijske formule jonskih jedinjenja.

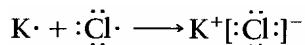
**Luisov simbol** sastoji se od hemijskog simbola elementa i tačke za svaki od njegovih valentnih elektriona. Tipični primjeri su



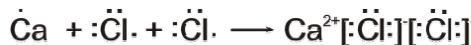
Jedna tačka predstavlja jedan usamljeni elektron u orbitali. Par tačaka predstavlja dva sparena elektrona u istoj orbitali. Luisov simbol za azot, npr., predstavlja valentnu elektronsku konfiguraciju  $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$  s dva elektrona sparena u jednoj *s*-orbitali i tri nesparena elektrona u odvojenim *p*-orbitalama. Luisov simbol je vizuelni rezime konfiguracije valentne ljudske atoma, i on nam omogućava da vidimo šta se dešava s elektronima kada formiraju jone.

Da bismo izveli formulu jednog jonskog jedinjenja, prvo uklonimo tačke iz Luisovog simbola za metalni atom. Zatim prebacimo te tačke na Luisov simbol za nemetalni atom i na taj način kompletiramo njegovu valentnu ljudsku. Poslije toga podesimo brojeve atoma svake vrste

tako da su sve tačke koje su sklonjene sa simbola metalnih atoma, smještene u simbole nemetalnih atoma. Konačno, dodajemo naelektrisanje jona. Jednostavan primjer je formiranje kalijum hlorida:



Skup simbola  $\text{K}^+[\cdot\ddot{\text{Cl}}\cdot]^-$  je **Luisova formula** za kalijum hlorid. Elektron koji je pružio na raspolaganje atom kalijuma, smješten je u jedinu prazninu u (MP: valentnoj ljusci) atomu(a) Cl, tako da je hemijska formula za kalijum hlorid  $\text{KCl}$ . Jone treba da kombinujemo tako da dobijemo neutralnu formulu. Za kalcijum hlorid treba da imamo dva atoma Cl da bismo smjestili dva elektrona koja daje atom Ca:



Slijedi da je hemijska formula kalcijum hlorida  $\text{CaCl}_2$ .

U svim slučajevima transfer elektrona rezultuje formiranjem okteta elektrona, elektronskom konfiguracijom  $s^2p^6$ , u svakom atomu. Vodonik, litijum i berilijum su izuzeci od tog pravila, jer je  $n = 1$  ljuska kompletirana sa samo dva elektrona. Vodonik ili gubi elektron, čime formira ogoljeni proton, ili dobija jedan elektron da bi postigao helijumsku konfiguraciju  $1s^2$ , jedan **duplet** [MP: Nemam pojma kako bi se ovo prevelo – možda „par“? Ali, to je rezervisano za nešto drugo. Po analogiji sa „oktetom“, moglo bi se reći „duo“ (da se radi o muzici, to bi sigurno bilo na mjestu); možda „tandem“, kao u fudbalu?]. Slično, litijum ( $[\text{He}]2s^1$ ) i berilijum ( $[\text{He}]2s^2$ ) gube elektrone i formiraju helijevske duplete kada postanu  $\text{Li}^+$  i  $\text{Be}^{2+}$ .

Kada jedan metalni atom *s*-bloka formira katjon, on gubi svoj valentni elektron i ostaje samo sa svojim (elektronskim) jezgrom. Ovo jezgro ima oktetsku konfiguraciju *prethodnog* plemenitog gasa. Kalcijumov atom, npr. ima konfiguraciju argonovskog tipa. Metali s lijeve strane *p*-bloka mogu takođe da izgube svoje *s*- i *p*-elektrone. Međutim, ako to učine, atomi četvrte i još nižih perioda ostavljaju plemeniti gas okružen dodatnom kompletom podljuskog *d*-elektrona. Npr., galijum obrazuje ion  $\text{Ga}^{3+}$  s konfiguracijom  $[\text{Ar}]3d^{10}$ . *d*-elektroni atoma *p*-bloka čvrsto su vezani za (atomsko) jezgro i u većini slučajeva ne bivaju otpušteni.

Za anjone,  $s^2p^6$  konfiguracija (ili  $1s^2$  u slučaju hidridnog jona,  $\text{H}^-$ ) odgovara kompletiranoj valentnoj ljusci. Ona korespondira konfiguraciji atoma *slijedećeg* plemenitog gasa. Oksidni jon ( $\text{O}_2^-$ ), npr., ima neonovsku konfiguraciju, a sulfidni jon ( $\text{S}^{2-}$ ) argonovsku.

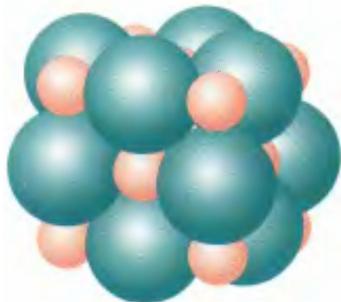
U poglavlju 7.18 vidjeli smo da efekt inertnog para implicira da elementi prikazani na Sl. 7.37 mogu da izgube ili svoje valentne *p*-elektrone, ili sve svoje valentne *p*- i *s*-elektrone. Slično, u poglavlju 7.23 uočili smo da mnogi članovi *d*-bloka mogu izgubiti različite brojeve elektrona. U svim ovim slučajevima mogu se dobiti različita jonska jedinjenja, kao npr.  $\text{SnO}$  i  $\text{SnO}_2$  za kalaj. Ovu osobinu – sposobnost obrazovanja niza jedinjenja – zvaćemo **varijabilnom** (promjenljivom) **valentnošću**.

**Formiraje jonskih veza predstavlja se Luisovim simbolima preko gubljenja ili dobijanja elektrona (tački) sve dok obje vrste ne postignu elektronski oktet.**

### 8.3. OSOBINE JONSKIH JEDINJENJA

Jonska čvrsta tijela su skupovi pravilno (regularno) složenih katjona i anjona. U slučaju natrijum hlorida, pozitivni joni natrijuma alterniraju sa negativnim hloridnom jonima, i veliki

broj suprotno nanelektrisanih jona poređan je u sve tri dimenzije (Sl. 8.7). Jonska čvrsta tijela primjer su **kristalnih čvrstih tijela**, tj. čvrstih tijela koja se sastoje od pravilno složenih atoma, molekula ili jona.



Sl. 8.7 Kristal natrijum hlorida

Jaka privlačna sila između suprotno nanelektrisanih jona u jonskim kristalima uslovljava njihove tipične osobine, kao što su visoke tačke topljenja i ključanja (MP: Ključa tečnost koja je nastala topljenjem kristala, a ne sam kristal!) i krtost. Potrebna je visoka temperatura da bi se joni pokrenuli jedan od drugog i obrazovali tečnost, a još viša temperatura da bi se oni preveli u jonski gas. Jonski kristali su krti baš zbog tih jakih privlačnih i odbojnih sila. Ne možemo gurati jedan blok jona u odnosu na drugi; umjesto toga, kada tresnemo jonski kristal, on pokazuje tendenciju da se rasprse u parčiće.

Jedan od načina da se joni iz jonskog kristala razdvoje bez zagrijavanja je da ih rastvorimo u vodi. Mnogi jonski kristali su rastvorni u vodi. Kada se jonski kristal rastvori, joni su razdvojeni molekulima vode i tako dobijamo elektrolitičke rastvore (MP: elektrolite). Pokretni joni provode elektricitet. Neka jonska čvrsta tijela, kao MgO i AgCl, nisu rastvorni u vodi: privlačenje između njihovih katjona i anjona isuviše je jako da bi oni mogli biti rastavljeni.

Sada vidimo zašto je Priroda upotrebila jednu jonsku čvrstu materiju, kalcijum fosfat, za naše skelete: mali, dvostruko nanelektrisani joni kalcijuma i trostruko nanelektrisani fosfatni joni privlače se tako jako da obrazuju krut, nerastvoran čvrsti materijal. Sreća naša što se kalcijum fosfat ne rastvara u vodi! Ako bi bio rastvoran, skelet bi nam se rastvorio u tečnostima sopstvenog tijela! Ipak, kalcijum fosfat nije sasvim nerastvoran, i svaki dan mali dio kalcijuma u našem tijelu se rastvori, pa mora biti zamijenjen. U protivnom, došlo bi do dezintegracije kostiju. Jedite zato krečnjak svakog dana! (MP: Ovo je malo slobodniji prevod!)

**Joni su složeni u regularne kristalne strukture. Jonski kristali imaju visoke tačke topljenja i ključanja, krti su i formiraju elektrolite kada se rastvore u vodi.**

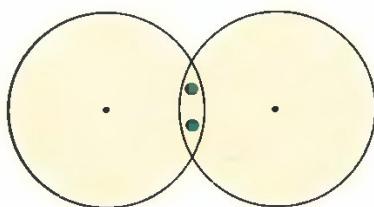
## KOVALENTNE VEZE

Nemetalni elementi ne mogu obrazovati jednoatomske katjone, jer je njihova energija jonizacije isuviše velika. Međutim, znamo da se nemetalni međusobno kombinuju: postojanje miliona različitih jedinjenja ugljenika, vodonika i kiseonika je samo po sebi dovoljan dokaz! Priroda veze između nemetala bila je zagonetka do 1916., kada je Lewis našao objašnjenje. Briljantnom

intuicijom, a prije nego što je iko znao o kvantnoj mehanici ili elektronskim orbitalama, Lewis je sugerisao da je **kovalentna veza** par elektrona koje međusobno dijele (MP: odnosno, koji su zajednički za) dva atoma.

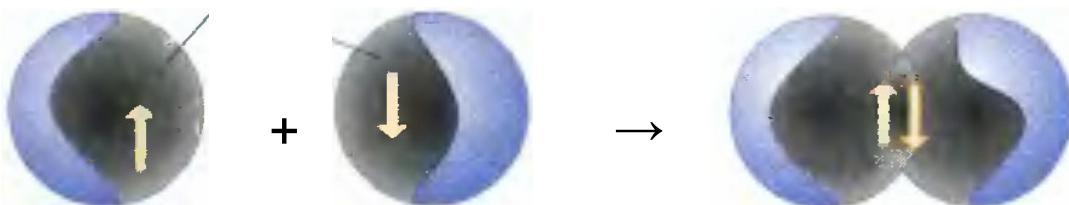
#### 8.4 OD ATOMA DO MOLEKULA

Lewis je znao da dva elektrona zajedničkog para mogu da privlače jezgra između kojih se nalaze. Privlačna sila između elektronskog para i jezgara gura dva atoma jedan prema drugome (2). Lewis nije mogao da zna zašto se radi o *paru*, a ne o nekom drugom broju elektrona. Objašnjenje je došlo tek sa razvojem kvantne mehanike u dvadesetim godinama (dvadesetog vijeka) i sa otkrićem Paulijevog principa isključenja.



(2) Zajednički elektronski par

Najprostoji primjer je molekul  $H_2$ , prikazan na Sl. 8.9. Na početku dva atoma vodonika imaju po jedan valentni elektron u  $1s$  orbitalu. Kada se atomi približavaju jedan drugome, njihove orbitale se miješaju (stapaju) i dva elektrona koja zauzimaju te orbitala se sparaju. Kada su orbitale stopljene, dva  $1s$  elektrona su podjednako privučeni jezgrima i podijeljeni između njih. Elektronska *gustina* između jezgara veća je nego sa njihovih (MP: suprotnih) strana. Kako atomi ne otpuštaju potpuno svoje elektrone, nije neophodno da im se dovede ukupna energija ionizacije. Dijeljenje elektronskog para odgovara *djelimičnom* otpuštanju elektrona, tako da je potrebno manje energije. U kovalentnoj vezi, svaki vezani atom može doprinijeti jednim elektronom zajedničkom elektronskom paru, ili jedan atom može da uloži oba elektrona. U oba slučaja zajednički elektronski par nalazi se između dva susjedna atoma i vezuje ih.



Sl. 8.9 Formiranje kovalentne veze između dva vodonikova atoma.

**Nemetali obrazuju kovalentne veze dijeleći parove elektrona.**

#### 8.5 OKTETNO PRAVILO I LUISOVE STRUKTURE

Koliko kovalentnih veza može da obrazuje jedan atom? Kada se formira jonska veza, jedan atom gubi elektrone, a drugi ih prima, dok oba ne postignu konfiguraciju odgovarajućeg plemenitog gasa – duplet za elemente oko helijuma, a oktet za druge elemente. U kovalentnim

vezama, atomi *dijele* elektrone dok ne dostignu konfiguraciju plemenitog gasa. Luis je to nazvao **pravilom okteta**:

**Pri formiranju kovalentne veze atomi teže da kompletiraju svoje oktete dijeleći parove elektrona.**

Azot ( $\cdot\ddot{\text{N}}\cdot$ ) ima pet valentnih elektrona i potrebna su mu tri dodatna da bi kompletirao oktet. Hlor ( $\cdot\ddot{\text{Cl}}\cdot$ ) ima sedam valentnih elektrona i treba mu samo jedan da kompletira oktet. Argon (Ar) već ima kompletni oktet i ne pokazuje namjeru da dijeli bilo kakve nove elektrone. Vodonik ( $\text{H}\cdot$ ) zahtijeva još jedan elektron da bi dostigao helijumski duplet.

**Valenca (valentnost)** jednog elementa je broj kovalentnih veza koje formira atom tog elementa. Ovaj broj se najlakše nalazi korišćenjem istih Luisovih simbola koje smo uveli diskutujući jonsku vezu. Uzmimo molekul vodonika,  $\text{H}_2$ . Oba atoma kompletiraju svoje helijumske duplete dijeleći međusobno elektrone:



Simbol  $\text{H}-\text{H}$ , u kojem crtica reprezentuje zajednički elektronski par (koalentnu vezu između atoma), je najprostiji primjer jedne **Luisove strukture**, dijagrama koji pokazuje kako je elektronski par podijeljen između atoma u molekulu. Kako vodonik kompletira svoj duplet dijeleći jedan par elektrona, njegova valentnost je 1 u svim njegovim jedinjenjima.

Atom fluora ima sedam valentnih elektrona i zahtijeva još jedan da bi kompletirao svoj oktet. On to može postići prihvatajući diobu elektrona sa nekim drugim atomom, npr. sa drugim atomom fluora:



Krugovi su nacrtani oko oba fluorova atoma da bi pokazali kako svaki od njih postiže oktetnu strukturu dijeleći jedan elektronski par. Valentnost fluora je, prema tome, 1, kao i vodonika.

Na osnovu Luisove strukture vidimo da  $\text{F}_2$  ima **usamljene parove** elektrona, tj. parove elektrona koji ne učestvuju u vezi. Usamljeni parovi susjednih F atoma međusobno se odbijaju, i to odbijanje je skoro dovoljno da nadvlada pogodnu (MP: u smislu stabilnosti molekula) privlačnu silu vezujućeg elektronskog para koji drži na okupu molekul  $\text{F}_2$ . Ovo odbijanje razlog je što je gas fluor tako reaktiv: atomi su tek slabo vezani u molekul  $\text{F}_2$ . Mnogi drugi (ne samo dvoatomski) molekuli imaju usamljene elektronske parove. Među dvoatomskim molekulima, samo  $\text{H}_2$  nema nijedan usamljeni par.

**Atomi nemetala dijele elektrone jedan s drugim sve dok ne kompletiraju svoje oktete (ili duplete); Luisova struktura pokazuje raspored elektrona u vidu zajedničkih parova (ili crtica) i usamljenih parova (parova tačkica).**

## STRUKTURA VIŠEATOMSKIH VRSTA

Vidjeli smo kako *parovi* atoma grade veze. Atomi u višeatomskim molekulima i ionima takođe se vezuju kovalentnim vezama. Svaki od atoma kompletira svoj oktet (ili duplet, kada se radi o vodoniku) dijeleći parove elektrona sa svojim neposrednim susjedima. Svaki zajednički par

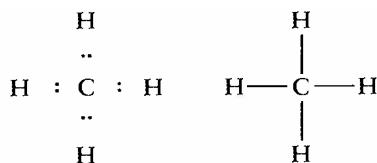
računa se kao jedna kovalentna veza i predstavlja se crticom između dva atoma.

## 8.6 LUISOVE STRUKTURE

Najprostiji organski molekul je metan, CH<sub>4</sub>. Da bismo napisali njegovu Luisovu strukturu, brojimo valentne elektrone koji su na raspolaganju svim atomima molekula. Za metan, Luisovi simboli su



tako da imamo  $4 + (4 \cdot 1) = 8$  valentnih elektrona. Sljedeći korak je rasporediti tačke, koje predstavljaju elektrone, tako da atom ugljenika ima oktet, a svaki od atoma vodonika po duplet. Crtamo raspored pokazan na lijevoj strani (3). Luisova struktura metana se tada može precrtatati kao na desnoj strani (3). Kako je atom ugljenika vezan sa četiri veze za druge atome, kažemo da je *četvorovalentan*. Skoro sva jedinjenja ugljenika su četvorovalentna (MP: Preciznije, u skoro svim svojim jedinjenjima ugljenik je četvorovalentan).



(3) Metan, CH<sub>4</sub>

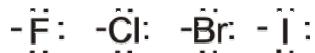
Jedan zajednički par elektrona naziva se (MP; čini) **jednostrukom vezom**. Međutim, atomi mogu dijeliti i dva ili tri elektronska para. Dva zajednička elektronska para čine **dvostruku vezu**, a tri para **trostruku vezu**. Npr., dvostruka veza između atoma ugljenika i koseonika, C::O javlja se kao Luisova struktura C=O. Slično, trostruka veza, kao C::C predstavlja se sa C≡C. Dvostrukе i trostrukе veze zajedno se nazivaju **višestrukim vezama**. Kao i ranije, svaka linija (crtica) predstavlja jedan elektronski par. Prema tome, dvostruka veza uključuje ukupno četiri, a trostruka veza šest elektrona.

Nekada ćemo biti nesigurni kada se radi o rasporedu elektrona u višeatomskim molekulima. Npr., šta je centralni atom? Dobro orijentaciono pravilo u takvoj situaciji je *da se za centralni atom izabere atom s najmanjom ionizacionom energijom*. Takav raspored često vodi do najniže energije, jer nominovani centralni atom zahtijeva najmanje energije da bi otpustio svoje elektrone i podijelio ih sa svojim susjedima. Atomi sa velikom energijom ionizacije mogu da zadrže svoje elektrone u obliku usamljenih parova. Međutim, vodonik nikada nije centralni atom, jer on može da gradi samo jednu vezu.

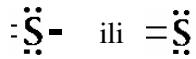
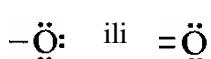
Druge orijentacione pravile su: *aranžirati atome simetrično oko centralnog atoma*. Npr., SO<sub>2</sub> je OSO, a ne SOO. U hemijskim formulama, posebno jednostavnim, centralni atom se obično piše na prvom mjestu, a slijede mu atomi vezani za njega. Npr., u jedinjenju s hemijskom formulom OF<sub>2</sub>, raspored atoma je ustvari FOF, a ne OFF; u PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, P-atom je smješten u centar između četiri O-atoma. (MP: Ali, uobičajeno je pisati H<sub>2</sub>O, a ne OH<sub>2</sub>, iako je O centralni atom!) U oksokiselinama, vodonikovi atomi su vezani za atome kiseonika, a ovi za centralni atom. Primjer je sumporna kiselina, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, koja ima strukturu (HO)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>.

Ako usvojimo još nekoliko karakterističnih pravila, uštedjećemo puno vremena. Npr.,

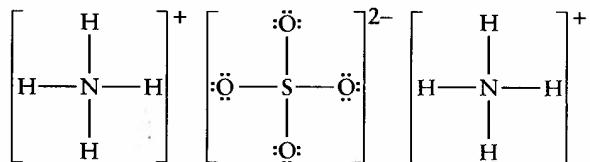
„krajnji“ (MP: engleski „terminal“) halogeni atom, tj. halogeni atom vezan samo za jedan atom, uвijek ima jednostruku vezu i tri usamljena para:



Osim u CO, terminalni atomi kiseonika i sumpora formiraju ili jednostuku vezu sa tri usamljena para, ili dvostruku vezu sa dva usamljena para:



Isti opšti postupak koristi se i za višeatomske jone, kao amonijum jon  $\text{NH}_4^+$ , ili sulfatni ion  $\text{SO}_4^{2-}$ . Jednostavno podesite ukupan boj tačaka tako da reprezentuju ukupno nanelektrisanje. Za katjon, oduzmite jednu tačku za svako pozitivno nanelektrisanje ukupne strukture, jer svako pozitivno nanelektrisanje odgovara gubitku jednog elektrona. Za anjon, dodajte jednu tačku za svako negativno nanelektrisanje. Npr., sulfatni ion,  $\text{SO}_4^{2-}$ , ima 6 (od atoma S) + 4 . 6 (od četiri atoma O) + 2 (za nanelektrisanje -2) = 32 elektrona; dakle, on ima 16 elektronskih parova. Katjoni i anjoni moraju se tretirati odvojeno: oni su individualni joni, tj. nisu povezani zajedničkim parovima elektrona. Luisova struktura amonijum sulfata,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , npr., piše se kao tri uograđena (MP: Moj skromni doprinos maternjem jeziku!) jona (5). Znak na desnom gornjem vrhu svake zagrada pokazuje nanelektrisanje odgovarajućeg jona: ono pripada cijelom jonu, a ne nekom individualnom atomu.



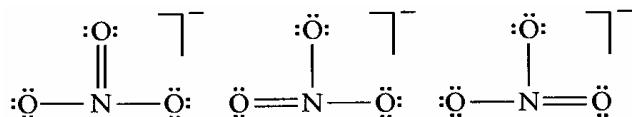
(5) Amonijum sulfat,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

**Luisova struktura višeatomskih vrsta** (MP: molekula, jona) **dobija se korišćenjem svih valentnih elektrona za kompletiranje okteta (ili dupleta) prisutnih atoma, što vodi do formiranja jednostrukih ili višestrukih veza, a ostavlja neke elektrone kao usamljene parove.**

## 8.7. REZONANCIJA

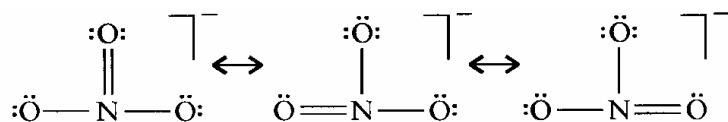
U nekim Luisovim strukturama višestruke veze mogu se pisati na nekoliko različitih mesta. Uzmimo nitratni ion,  $\text{NO}_3^-$ . Tri Luisove strukture u (8) razlikuju se samo po položaju dvostrukih veza. Sve tri su valjane strukture i imaju egzaktno jednaku energiju. Nema nikakvih razloga da jednu prepostavimo drugoj, pa se postavlja pitanje koja je korektna. Odgovor je da nijedana *sama za sebe* nije korektna. Ako bi jedna od njih bila korektna, očekivali bismo dvije duge jednostrukice veze i jednu kratku dvostruku vezu (MP: Ovo vam je novo! Nije vam još rečeno da višestruke veze, po pravilu, odgovaraju manjim rastojanjima između atoma, u poređenju sa situacijom kada su oni vezani jednostrukom vezom.) Međutim, eksperimenti kažu da su sve veze u nitratnom jonu jednake (124 pm). One su duže nego tipične dvostuke veze, kao npr. u  $\text{N}=\text{O}$  (120 pm), a kraće nego tipična jednostuka  $\text{N}-\text{O}$  veza (140 pm). Veze u nitratnom jonu

imaju, dakle, karakter između jednostrukih i dvostrukih veza.



(8)

Kako su sve tri veze identične, bolji model za nitratni ion je *smjesa* (MP: ili „superpozicija“, ili „kombinacija“; nikako „smjesa“ o kojoj je bilo govora u poglavlju 1 – tamo se radilo o smjesi elemenata) sve tri Luisove strukture. Ta kombinacija struktura, koja se naziva **rezonancijom**, predstavljena na Sl. (9) strijelicama sa dva vrha. Smješana struktura je **rezonantni hibrid** individualnih Luisovih struktura. Rezonancija se treba shvatiti kao *smjesa* individualnih Luisovih struktura, a ne ne kao skakutanje molekula između njih, baš kao što je mula (MP: ili mazga, nisam siguran) „smjesa“ konja i magarca, a ne kreatura koja osciluje između njih (MP: A što ovako lijepo nisu objasnili i  $2p_x^1 2p_y^1$ ,  $2p_x^1 2p_z^1$  i  $2p_y^1 2p_z^1$  elektronske konfiguracije?).

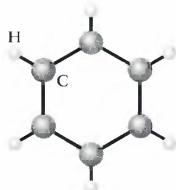


(9) Nitratni jon,  $\text{NO}_3^-$

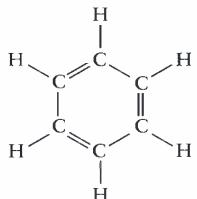
Za elektrone uključene u rezonantne strukture kaže se da su **delokalizovani**. Delokalizacija znači da se dodatna elektronska gustina prouzrokovana drugim elektronskim parom u dvostrukoj vezi ne dijeli između dva određena atoma, već je rasprostranjena preko nekoliko atoma.

Benzen (MP: staro, poznatije ime, benzol),  $\text{C}_6\text{H}_6$ , je drugi primjer molekula koji se opisuje kao rezonantni hibrid. On se sastoji od jednog heksagonalnog (šestougaonog) prstena od šest atoma ugljenika, s po jednim vodonikovim atomom nakačenim na svaki od njih (11). Jedna od Luisovih struktura koja doprinosi rezonancijom hibridu pokazana je na Sl. (12). Ona se naziva **Kekuleovom strukturom**, po njemačkom hemičaru Friedrichu Kekuleu (Fridrich Kekule) (MP: Sreo sam mu statuu septembra 1974, dok sam očajnički tražio svoj budući institut u Wegelerstrasse 12 u Bonnu), koji ju 1865. (u)tvrdio da benzen ima cikličnu strukturu s naizmjeničnim jednostrukim i dvostrukim vezama. Struktura se obično pojednostavljeno crta kao jednostavan šestougaonik (13).

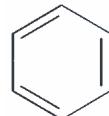
Međutim, Kekuleova struktura ne odgovara činjenicama koje su hemičari sakupili. S jedne strane, benzen ne učestvuje u reakcijama tipičnim za jedinjenja s dvostrukim vezama. Kekuleova struktura takođe sugerije da benzen treba da ima dvije različite dužine veza: tri duže jednostrukih ( $154 \text{ pm}$ ) i tri kraće dvostrukih veza ( $134 \text{ pm}$ ). Umjesto toga, eksperimentalno je nađeno da su svih šest veza u prstenu su jednake dužine ( $139 \text{ pm}$ ). Štaviše, svih šest lokacija na prstenu (MP: misle valjda na rogljeve šestougaonika) su iste; ako bi Kekuleova struktura bila korektna, tada bi postojala dva različita dihlorbenzola sa susjednim hlorovim atomima, kao što je pokazano na Sl. (14). Međutim, poznat je samo jedan (MP: takav) dihlorbenzol.



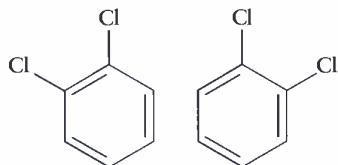
(11) Benzen



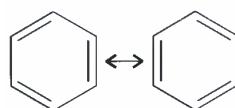
(12) Kekuleova struktura



(13) Kekuleova struktura, skraćena forma

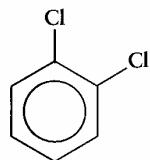


(14) Dihlorbenzen



(15) Benzenova rezonantna struktura

Ove osobine molekula benzena mogu se objasniti ako primijetimo da u stvari postoje *dvije* Kekuleove strukture: one se razlikuju samo u položajima dvostrukih veza (15). Ove dvije strukture imaju egzaktno jednaku energiju i međusobno su smješane. Kao rezultat te rezonancije, elektronska gustina dvostrukih C-C veza (MP: Ovog puta C-C nije oznaka za jednostruku vezu, već generalno za vezu dva ugljenikova atoma!) rasprostranjena je po cijelom molekulu, dajući tako svakoj vezi i elektronskoj gustini karakter intermedijskog između onih koji odgovaraju jednostrukim i dvostrukim vezama. Svih šest C-C veza su identične; njihova ekvivalentnost se ilustruje krugom unutar šestougaonika (16). Vidimo sada (17) zašto može postojati samo jedan dihlorbenzen sa hlorovim atomima vezanim za susjedne atome ugljenika.

(16) Benzen,  $C_6H_6$ (17) 1,2-Dihlorobenzen,  $C_6H_4Cl_2$ 

Rezonancija stabilizuje molekul snižavajući mu ukupnu energiju. Ta stabilizacija, koja se može objasniti pomoću kvantne mehanike, čini benzen manje reaktivnim nego što bi se očekivalo od molekula sa tri dvostrukе ugljenik-ugljenik veze. Rezonancija rezultuje najvećim smanjenjem energije kada strukture koje joj doprinose imaju jednaku energiju. Međutim, jedan molekul je smjesa *svih zamislivih/razumnih* Luisovih struktura, uključujući i one sa različitim energijama. Vidjećemo da čak i strukture sa više od osam elektrona u valentnoj ljusci mogu doprinositi rezonanciji. Strukture sa najnižom energijom najviše doprinose ukupnoj strukturi, u smislu da ako hibrid zamislimo kao smjesu svih mogućih Luisovih struktura, tada je u toj smjesi najzastupljenija struktura s nanjižom energijom.

Rezonancija se javlja samo među strukturama s istim rasporedom atoma, a različitim rasporedom elektronskih parova. Npr., iako bismo mogli napisati dvije hipotetične strukture

molekula diazotoksida, NNO i NON (MP: To oni samo misle da su hipotetične!), između njih nema rezonancije, jer su atomi na različitim lokacijama.

**Rezonancija je mješanje struktura s isim rasporedom atoma, ali različitim rasporedom elektrona. Ona rasprostire karakter višestrukih veza po (MP: cijelom, ali ne hvatajte me baš za riječ) molekulu i snižava mu energiju.**

## 8.8 FORMALNO NAELEKTRISANJE

Ukupno naelektrisanje jednog višeatomskog jona pripada jonu u cjelini. Moguće je, međutim, vještački podijeliti ukupno naelektrisanje i koristiti rezultujuća parcijalna naelektrisanja da bismo ustanovili koja od rezonantnih struktura je najvažnija. Analogna podjela naelektrisanja može se izvesti i za neutralne molekule: u tom slučaju suma svih naelektrisanja individualnih atoma jednaka je nuli.

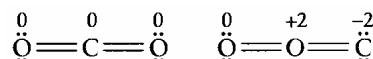
Da bismo odredili **formalno naelektrisanje** jednog atoma, treba da odlučimo (ustanovimo) koliko elektrona „posjeduje“ svaki atom. Prepostavljamo da svakom atomu pripada po jedan elektron od svakog vezujućeg para nakačenog na njega. Takođe zamišljamo da su njegovo vlasništvo svi njegovi usamljeni elektronski parovi. Izbrojimo elektrone pridružene na taj način atomu i uporedimo taj broj s brojem elektrona u slobodnom (tj. izolovanom) atomu. Ako atom u molekulu posjeduje više elektrona nego kada je slobodan, neutralan atom, tada atom ima negativno formalno naelektrisanje, slično jednoatomskom anjonu. Ako pridruživanje zajedničkih/dijeljenih (molekulskih) elektrona ostavlja atom sa manje elektrona nego kada je slobodan, atom ima pozitivno formalno naelektrisanje, kao da je jednoatomski katjon. Matematički, pišemo

$$FC = V - \left( L + \frac{1}{2}S \right),$$

pri čemu je  $FC$  formalno naelektrisanje (MP: od engleskog „formal charge“),  $V$  broj valentnih elektrona u slobodnom atomu,  $L$  broj elektrona elektrona prisutnih u obliku usamljenih (slobodnih) parova, a  $S$  broj zajedničkih elektrona.

Formalno naelektrisanje može se shvatiti kao korekcija čisto kovalentnog karaktera veze, odnosno pravednog dijeljenja elektrona koje model implicira. Na analogan način definije se *oksidacioni broj* kod veza jonskog karaktera. Međutim, dok formalno naelektrisanje zavisi od specijalne Luisove strukture koju razmatramo, s oksidacionim brojem to nije slučaj. (MP: Prepostavljam da vam ovo nije jasno. Sada u knjizi dolazi jedan primjer na kome je sve razjašnjeno. Neću ga, međutim, prevesti, jer ovo sve ne smatram pretjerano važnim.)

Luisove strukture imaju tipično najnižu energiju kada su formalna naelektrisanja individualnih nemetalnih atoma najbliže nuli. Atomi u tim strukturama pretrpjeli su najmanju redistribuciju elektrona u odnosu na slobodne atome. Npr., formalno naelektrisanje sugerije da je struktura OCO vjerovatnija od COO, kao što je pokazano na Sl. (22).



(22)

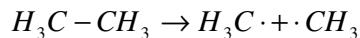
**Formalno naelektrisanje daje indikaciju o iznosu elektrona koje je dati atom investirao ili osvojio pri ulasku u kovalento vezani molekul; očekuje se da će struktura sa najmanjim formalnim naelektrisanjima imati najmanju energiju.**

## ODSTUPANJA OD PRAVILA OKTETA

Oktetno pravilo predviđa valentnost elemenata i strukturu mnogih jedinjenja. Bor, ugljenik, azot, kiseonik i fluor rigorozno zadovoljavaju ovo pravilo, kada im je aritmetički moguće da to učine, tj. kada ima dovoljno elektrona u igri. Međutim, atomi fosfora, sumpora i hlora mogu udomiti više od osam elektrona. U ovom poglavlju naučićemo o odstupanjima od oktetnog pravila.

### 8.9. RADIKALI I BIRADIKALI

Neke vrste (molekuli, molekularni joni) imaju neparan broj elektrona, tako da bar jedan od njih ne može imati svoj oktet. Vrste s neparnim brojem elektrona nazivaju se **radikalima**. Oni su generalno veoma aktivni. Primjer je metil radikal,  $\text{CH}_3$ , sa sedam valentnih elektrona; on je toliko reaktivan da ne može da se skladišti (MP: nadite pogodniju riječ! Npr., strpa u neki zatvoren prostor.) Javlja se u plamenu gorućih ugljovodioničnih goriva. Pod dovoljnim pritiskom, jedna ugljenik-ugljenična veza može da pukne, što se događa npr. kada sagorjeva etan:



Elektronski par koji formira C-C vezu rasturio se u dva odvojena elektrona, što je indicirano tačkama na C-atomima u  $\text{CH}_3$ .

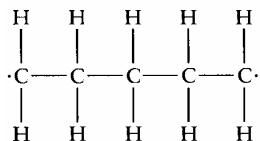
Drugi primjer je hidroksilni radikal, OH. Ovaj radikal formira se čim se smjesa vodonika i kiseonika zapali varnicom. On je prisutan i u gornjim slojevima atmosfere kao rezultat dejstva Sunčevog zračenja na molekule vode.

Kao i većina radikala,  $\text{CH}_3$  i OH su ekstremno reaktivni i pod normalnim uslovima preživljavaju veoma kratko vrijeme. Metil-radikal je djelimično odgovoran za eksplozije koje se događaju kada se zapali smjesa etana i vazduha. Pri veoma niskim pritiscima, međutim, radikal može da preživi dug period. Hidroksilni radikali otkriveni su u međuzvjezdanim oblacima gasova, gdje mogu da prežive milione godina. U tom okruženju oni se veoma rijetko sudaraju sa ostalim molekulima, tako da nemaju mogućnost da reaguju.

Radikali kontrolišu hemiju gornjih slojeva atmosfere, gdje doprinose formiranju i naročito razaranju ozona. Radikali mogu da prouzrokuju i druge ozbiljne probleme. Oni su odgovorni za kvarenje hrane i degradaciju plastike na sunčevoj svjetlosti. Štete od radikala mogu se usporiti pomoću aditiva zvanih antioksidansima, koji brzo reaguju s radikalima i formiraju vrste u kojima su elektroni spareni. Vjeruje se da je starenje (tj. prerano umiranje) ljudi (MP: bar) djelimično prouzrokovano agresivnom akcijom radikala, a da antioksidansi, kao vitamini C i E mogu usporiti taj proces.

**Biradikal** je molekul s *dva* nesparena elektrona. Nespareni elektroni su obično na različitim atomima, kao u primjeru (26). U nekim slučajevima, međutim, oba elektrona su na istom atomu. Jedan od najvažnijih primjera je atom kiseonika (MP: bez obzira što nije molekul). Njegova elektronska konfiguracija je  $[\text{He}]2\text{s}^22\text{p}_x^22\text{p}_y^12\text{p}_z^1$  (MP: Joj! Opet

diskriminacija prema  $p_y$  i  $p_z$ !), a njegova Luisova struktura  $\cdot\ddot{O}\cdot$ . Atom kiseonika ima dva nesparena elektrona, tako da se može smatrati specijalnim slučajem biradikala.



(26) Jedan biradikal

Iako nije očigledno na osnovu njegove Luisove strukture, molekularni kiseonik,  $O_2$ , je biradikal! Eksperimenti su pokazali da najplauzibilnija Luisova struktura  $O=O$  daje pogrešnu sliku o rasporedu elektrona. U molekularnom kiseoniku, dva od elektrona koji bi po Luisovoj strukturi trebalo da budu odgovorni za vezu, nisu međusobno spareni. Molekul je ustvari biradikal sa po jednim nesparenim elektronom na oba atoma kiseonika. Zato se Luisova struktura molekula kiseonika često piše u vidu  $\cdot\ddot{O}-\ddot{O}\cdot$ .

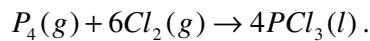
**Radikal je vrsta s jednim nesparenim elektronom; biradikal ima dva nesparena elektrona, ili na istom, ili na različitim atomima.**

## 8.10 PROŠIRENE VALENTNE LJUSKE

Oktetno pravilo kaže da osam elektrona popunjavaju jednu ljusku da bi oformili  $s^2p^6$  konfiguraciju jednog plemenitog gasa. Međutim, kada centralni atom molekula ima prazne  $d$ -orbitale, on može biti sposoban da smjesti 10, 12, ili čak još više elektrona. Elektroni u takvim **proširenim oktetima** mogu biti prisutni u obliku usamljenih parova. Međutim, oni mogu omogućiti centralnom atomu i da formira dodatne veze.

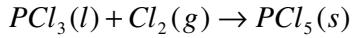
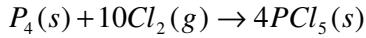
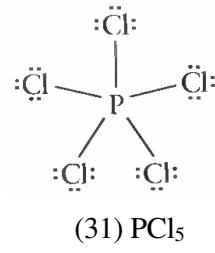
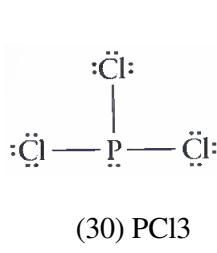
Kako dodatni elektroni moraju biti smješteni u orbitale, samo nemetalni iz treće i viših perioda (MP: „Više periode“ ne znači da su one na slici periodnog sistema iznad treće, već da imaju viši redni broj, dakle, radi se o četvrtoj, petoj itd. periodi.). Atomi tih elemenata imaju prazne  $d$ -orbitale u valentnoj ljusci. Drugi faktor – moguće najvažniji – koji određuje da li za centralni atom može biti vezano više atoma nego što slijedi na osnovu oktetnog pravila, je veličina tog atoma. Atom fosfora je dovoljno veliki da bi se oko njega moglo komotno smjestiti do šest atoma hlorova, i  $PCl_5$  je uobičajena laboratorijska hemikalija. Atom azota je, međutim, mali i  $NCl_5$  je nepoznat.

Elementi koji mogu proširiti svoje oktete imaju **varijabilnu kovalentnost**, sposobnost da formiraju različite brojeve kovalentnih veza. Variabilna (promjenljiva) kovalentnost znači da element može obrazovati jedan broj veza u jednom jedinjenju, a drugi broj veza u drugom jedinjenju. Fosfor je jedan od primjera. On direktno reaguje s ograničenom količinom hlorova i tada formira toksičnu bezbojnu tečnost, fosfor trihlorid,



[MP: (g) je oznaka za gas(no stanje),  $l$  za tečnost (tečno stanje) (od engl. „liquid“)]. Luisova struktura  $PCl_3$  prikazana je na Sl. (39), i vidimo da se ona pokorava pravilu okteta. Međutim,

kada je prisutan višak hlora, ili kada fosfor trihlorid reaguje sa još hlora, nastaje fosfor pentahlorid, bijedo žuta kristalna supstancija,



[MP; (s) označava čvrsto stanje (od engl. „solid“)]. Luisova struktura molekula  $\text{PCl}_5$  u gasnom stanju data je na Sl. (31). U ovom slučaju oktet je proširen do 10.

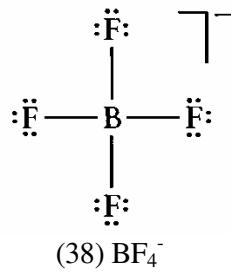
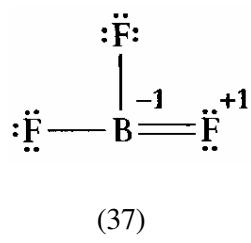
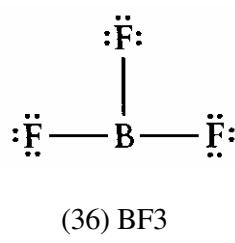
**Proširenje okteta moguće je za elemente treće i viših perioda. Ono omogućava formiranje različitog broja kovalentnih veza.**

## LUISOVE KISELINE I BAZE

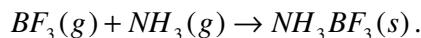
Boru i aluminijumu potrebno je pet elektrona da bi kompletirali svoje oktete. Međutim, da bi se dijelilo toliko elektrona, potrebno je mnogo energije, i jedinjenja koja oni formiraju imaju specijalne hemijske karakteristike. Ova jedinjenja su od posebnog interesa, jer uvode cijelu novu klasu reakcija, nazvanih Luisovim kiselinsko-baznim reakcijama.

### 8.11 NEOBIĆNA STRUKTURA HALOGENIDA 13. GRUPE

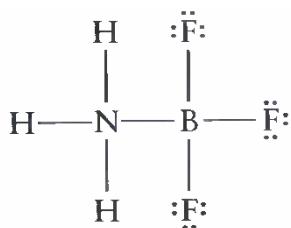
Da bismo uveli novu klasu reakcija, razmotrimo molekulsku strukturu bezbojnog gasa bor trifluorida,  $\text{BF}_3$ . Važna karakteristika njegove Luisove strukture (36) je da atom bora ima nekompletan oktet: njegova valentna ljudska sastoji se od samo šest elektrona. Molekul bi mogao kompletirati oktet dijeleći još jedan elektron sa fluorom, kao što je prikazano na Sl. (37), ali fluor ima tako veliku energiju jonizacije da je ovaj aranžman malo vjerovatan. Eksperimentalni podaci, kao što je relativno mala dužina B-F veze, naveli se neke hemičare da sugerisu da bi stvarna struktura  $\text{BF}_3$  mogla biti rezonantni hibrid obje Luisove strukture, pri čemu bi struktura sa jednostrukim vezama bila dominantna.



Borov oktet može se kompletirati ako još jedan atom fluora formira vezu. Npr.,  $\text{BF}_4^-$  (38) se obrazuje kada  $\text{BF}_3$  reaguje s nekim metalnim fluoridom. Sada svi fluorovi atomi imaju svoje normalne valence 1, a B ima svoj oktet. Drugi primjer je jedinjenje koje se obrazuje kada bor trifluorid reaguje s amonijakom:



Može se smatrati da je usamljeni elektronski par atoma azota iz amonijaka kompletirao borov oktet formirajući kovalentnu vezu, kao što je prikazano Luisovom strukturu (40). Veza u kojoj oba elektrona potiču od jednog atoma naziva se **koordinacionom kovalentnom vezom**.



**Jedinjenja bora i aluminijuma mogu imati neobične Luisove strukture u kojima bor i aluminijum imaju nekompletne oktete, ili halogeni atomi djeluju kao mostovi.**

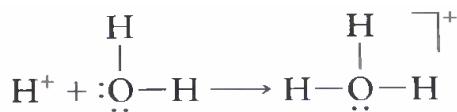
### 8.12 LUISOVI KISELINSKO-BAZNI KOMPLEKSI

Formiranje koordinacione kovalentne veze, pri čemu jedna od vrsta daje usamljeni par, a druga ga prima, je dosta uobičajeno. Vrste koje daju par elektrona nazivaju se **Luisovom bazama**, a one koje ga primaju **Luisovim kiselinama**. Drugim riječima, Luisova kiselina je akceptor, a Luisova baza donor elektronskog para. Proizvod reakcije između jedne Luisove kiseline i jedne Luisove baze,  $\text{BF}_4^-$  u našem primjeru, naziva se **kompleksom**. Forma reakcije je dakle



$\text{BF}_3$  je Luisova kiselina, a  $\text{F}^-$  Luisova baza; jon  $\text{BF}_4^-$  je Luisov kiselinsko-bazni kompleks.

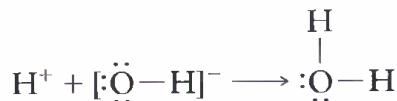
Zašto koristimo termine *kiselina* i *baza* u ovom kontekstu? Sjetimo se da se kiseline i baze normalno diskutuju preko ponašanja vodoničnog jona,  $\text{H}^+$  (protona), i da u vodi kiselina, kao npr.  $\text{HCl}$ , daje svoj proton susjednom molekulu vode. Možemo zamisliti da se reakcija odigrava u dva koraka: 1) čim se  $\text{HCl}$  rastvori u vodi, on otpušta jon vodonika; 2) jon vodonika se odmah veže za susjedni molekul vode. Drugi korak je, dakle,



Ovaj korak reakcije ima egzaktno istu formu kao Luisova kiselinsko-bazna reakcija, pri čemu

proton igra ulogu Luisove kiseline,  $\text{H}_2\text{O}$  Luisove baze, a  $\text{H}_3\text{O}^+$  rezultujućeg kompleksa. Upravo ta analogija s ponašanjem  $\text{H}^+$  (vrste tipične za kiseline) dovela je do naziva *kiselina* za označavanje akceptora elektrona kao što je  $\text{BF}_3$ .

Slično, po analogiji sa hidroksilnim jonom,  $\text{OH}^-$  (tipičnim za baze u konvencionalnom smislu), koji djeluje kao donor elektrona u reakciji



*baza* se u Luisovom sistemu definiše kao donor elektronskog para. Molekul amonijaka,  $:\text{NH}_3$ , je drugi primjer tipične konvencionalne baze koja ima usamljeni elektronski par za iznajmljivanje (npr. molekulu  $\text{BF}_3$  u navedenom primjeru) i može se takođe smatrati Luisovom bazom.

**Luisova kiselina je akceptor, a Luisova baza donor elektronskog para; rezultat njihove reakcije je Luisov kiselinsko-bazni kompleks.**

## ODNOS JONSKE I KOVALENTNE VEZE

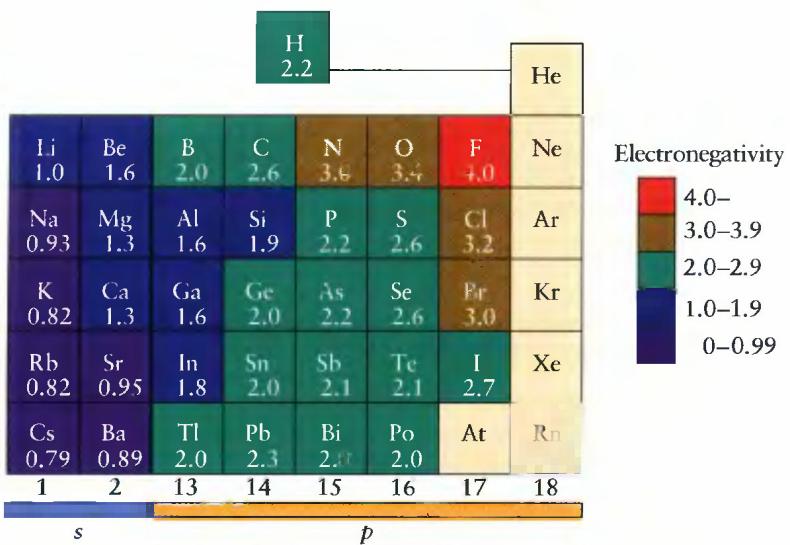
Jonska i kovalentna veza su dva ekstrema. Stvarna veza je uvijek negdje između čiste jonske i čiste kovalentne. Kada opisujemo veze između nemetala, kovalentna veza je dobar model. Kada je prisutan metal, jonska veza je dobar model za najjednostavnija jedinjenja. Ali koliko su stvarno dobri ti modeli i kako ih možemo poboljšati?

### 8.13 KORIGOVANJE KOVALENTNOG MODELA

Jedan elektronski par je objekat otimanja (MP: P&L koriste termin „vučenje konopca“ – znate li da je to nekada bila olimpijska disciplina?) između dva atoma koja ga dijele. Kovalentna veza dobija nešto od jonskog karaktera ako jedan od atoma ima veću vučnu snagu od drugoga, jer će tada biti vjerovatnije da se elektronski par nađe blizu „jačeg“ atoma. Snaga određenog atoma da privuče elektronski par koji čini vezu naziva se njegovom **elektronegativnošću**. Elektronegativnost se označava sa  $\chi$ . Kada se formira hemijska veza između dva atoma, atom elementa sa većom elektronegativnošću teži (MP: i bar djelimično uspijeva) da odvuče elektrone od atoma sa manjom elektronegativnošću.

Najjednostavnije je smatrati  $\chi$  srednjom vrijednošću energije ionizacije i elektronskog afiniteta elementa. Ako je energija ionizacije velika, tada se elektron nerado daje. Ako je elektronski afinitet veliki, tada je s energetskog stanovišta povoljno da se novi elektron prikači na atom. Elementi sa obje ove osobine nisu voljni da daju elektrone, a teže da ih dobiju; dakle, oni se kvalificuju kao jako elektronegativni. Obrnuto, ako su i energija ionizacije i elektronski afinitet mali, tada će biti potrebno veoma malo energije da elemenat otpusti svoje elektrone i on će imati malu tendenciju da dobije nove; tada je elektronegativnost mala (MP: ovakvi elementi nazivaju se i elektroopozitivnim).

Sl. 8.15 pokazuje varijaciju elektronegativnosti za elemente glavnih grupa periodnog sistema.



Sl. 8.15 Varijacija elektronegativnosti elemenata glavnih grupa (s izuzetkom plemenitih gasova).

Kako su energija ionizacije i elektronski afinitet najveći pri desnom vrhu periodnog sistema (u blizini fluora), nije neočekivano što nalazimo da su azot, kiseonik, brom, hlor i fluor elementi sa najvećom elektronegativnošću. Kad god su ti elemeti prisutni u jedinjenju, možemo očekivati da će njihovi atomi jako vući elektrone koje dijele sa susjedima. Elektroni će i dalje biti dijeljeni s manje elektronegativnim atomom, ali ta dioba će biti nepravedna i elektronski oblak će biti gušći oko elektronegativnijeg atoma.

Ako je elektronegativnost dva elementa u vezi jednaka, atomi će vući elektrone jednakom snagom. Kovalenti model je tada dobar opis veze. Ako su elektronegativnosti jake različite, jedan od atoma će dobiti lavovski dio elektronskog para. Kako je on uveliko oteo elektrone drugom atomu, jako elektronegativan elemenat podsjeća na anjon, a opljačkani atom na kation. Kažemo da takva veza ima mnogo od jonskog karaktera.

Ne postoji jasna granična linija između jonske i kovalentne veze. Međutim, dobro orientaciono pravilo je da razlika elektronegativnosti od oko 2 znači da je u vezi toliko jonskog karaktera, da ju je bolje smatrati jonskom. Za razlike u elektronegativnosti manje od 1,5, kovalentni opis veze je vjerovatno realističniji.

Elektronegativnost je mjera snage kojom jedan atom privlači elektronski par u molekulu. Jedinjenja izgradena od elemenata s velikom razlikom u elektronegativnostima imajuće primjetan jonski karakter veze.

8.14 KORIGOVANJE JONSKOG MODELA

U praksi, sve jonske veze imaju nešto od kovalentnog karaktera. Posmatrajmo jedan jednoatomski jon (npr. hloridni) pored jednog katjona (npr. natrijumovog). Kako katjon privlači elektrone anjona, sferični elektronski oblak anjona biće deformisan. Ovu deformaciju možemo smatrati tendencijom pokretanja jednog elektronskog para u vezujuću oblast između dva jezgra i formiranim (MP; klice) jedne kovalentne veze. Možemo očekivati da ionska veza ima utolikoj

više od kovalentnog karaktera što je deformacija elektronskog oblaka veća.

Za atome i jone koji lako podliježu deformacijama kaže se da su jako **polarizabilni**. Za jone koji *izazivaju* velike deformacije kaže se da imaju veliku **moć polarizacije**. Za anjon se može očekivati da će biti jako polarizabilan ako je veliki, kao npr. jodidni ion,  $\Gamma^-$ . U tako velikom, visoko polarizabilnom jonu, (atomsko) jezgro ima relativno slabu kontrolu nad spoljašnjim elektronima, jer su oni daleko od njega. Rezultat toga je da se elektronski oblak može lako deformisati. Obrnuto, može se očekivati da će katjoni imati jaku moć polarizacije ako su mali i visoko nanelektrisani, kao npr.  $Al^{3+}$ . Mali radius znači da je centar nanelektrisanja visoko nanelektrisanog katjona veoma blizu anjonu, tako da može vršiti veliki uticaj (privlačenje) na elektrone anjona. Jedinjenja izgrađena od malih, visoko nanelektrisanih katjona i velikih, polarizabilnih anjona teže da formiraju veze sa primjetno kovalentnim karakterom.

Npr., kako mali radius atoma berilijuma daje elementu upadljivo različite osobine od onih koje imaju ostali elementi druge grupe. Be-Cl veza je primjetno kovalentna. Kristal  $BeCl_2$  sastoji se od dugog niza kovalentno vezanih jedinica, koje u gasnom stanju čine individualne  $BeCl_2$  molekule.

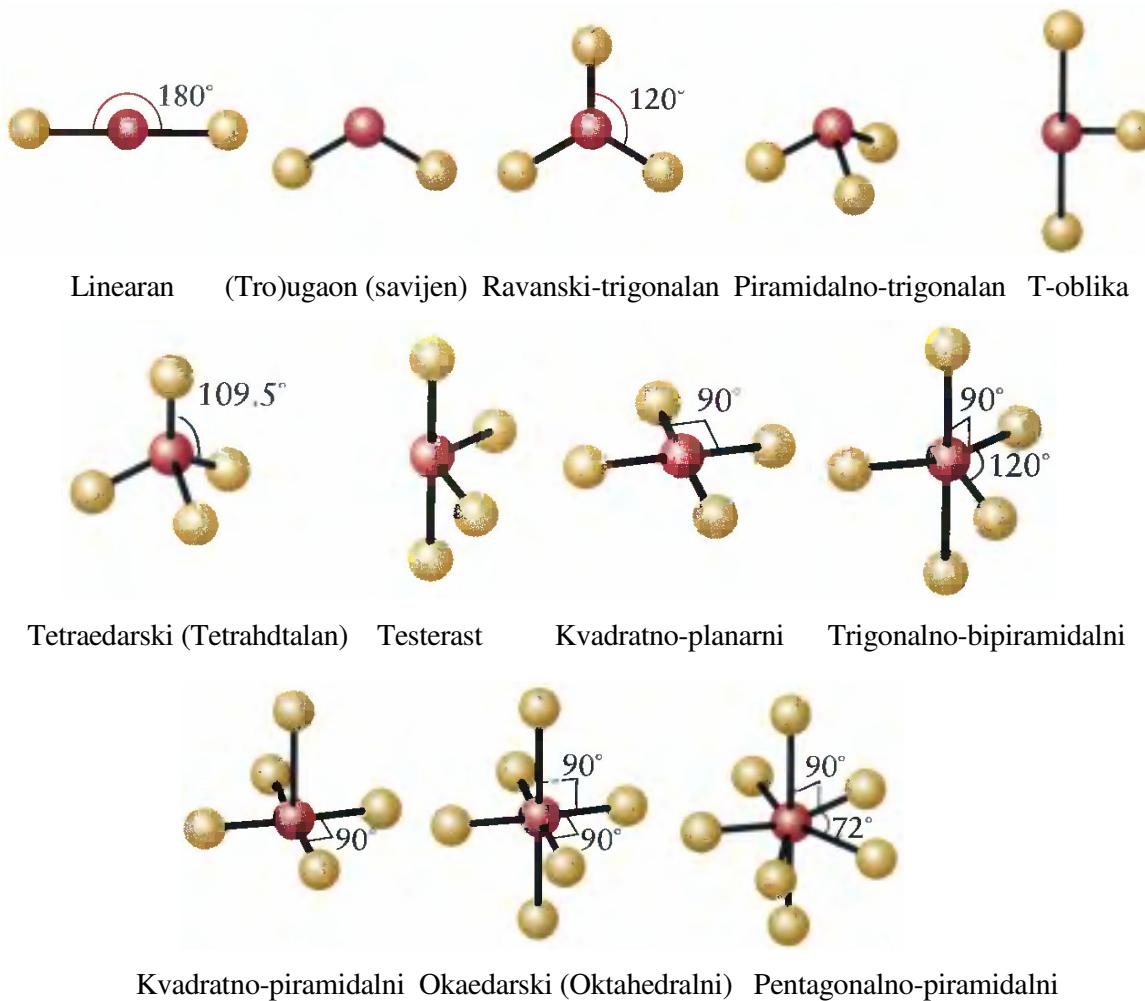
**Jedinjenja izgrađena od visoko polarizirajućih katjona i jako polarizabilnih anjona imaju primjetno kovalentni karakter veze.**

## 9. MOLEKULI: OBLIK, VELIČINA I JAČINA VEZE

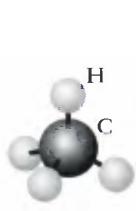
Luisova struktura pokazuje približnu lokaciju vezujućih elektrona i usamljanih parova u molekulu. Kako je ona samo dvodimenzionalni dijagram karika između atoma, na osnovu nje ne možemo zaključiti kakav je međusobni položaj atoma u prostoru. U ovom poglavlju vidjećemo kako se Luisove ideje mogu proširiti i na predviđanje stvarnog oblika molekula.

### 9.1. VSEPR MODEL

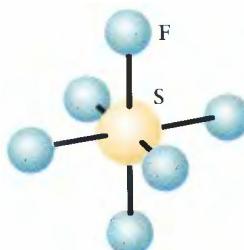
Kada prikazujemo (predstavljamo, engl. „report“) model nekog molekula, dajemo samo položaj njegovih atoma, a ne i usamljene elektronske parove, oko ih ima. (MP: Još jednostvovanje molekul predstavljamo ravnotežnim položajem njegovih jezgara.) Mnogi molekuli imaju oblik geometrijskih tijela, kao što je prikazano na Sl. 9.1. Npr. CH<sub>4</sub> (1) je u



Sl. 9.1 Imena i oblici jednostavnih molekula i uglovi veza koje neki od tih oblika impliciraju.



(1) Metan,  $\text{CH}_4$

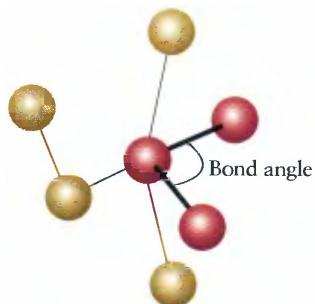


(2) Sumpor heksafluorid,  $\text{SF}_6$



(3) Voda,  $\text{H}_2\text{O}$

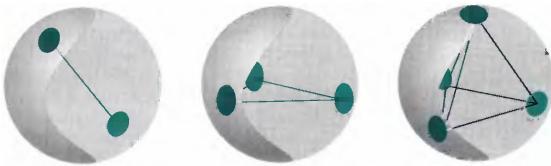
obliku tetraedra,  $\text{SF}_6$  (2) je oktaedar, a  $\text{H}_2\text{O}$  (3) je (tro)ugao (uglast). Da bi se model prikazao preciznije, dajemo **uglove (između) veza**, pri čemu se veze vizualizuju kao prave linije koje povezuju centre atoma (MP: atomska jezgra) (Sl. 9.2). Ugao veze u  $\text{H}_2\text{O}$ , npr., ( $104.5^\circ$ ) je ugao između dvije O-H veze.



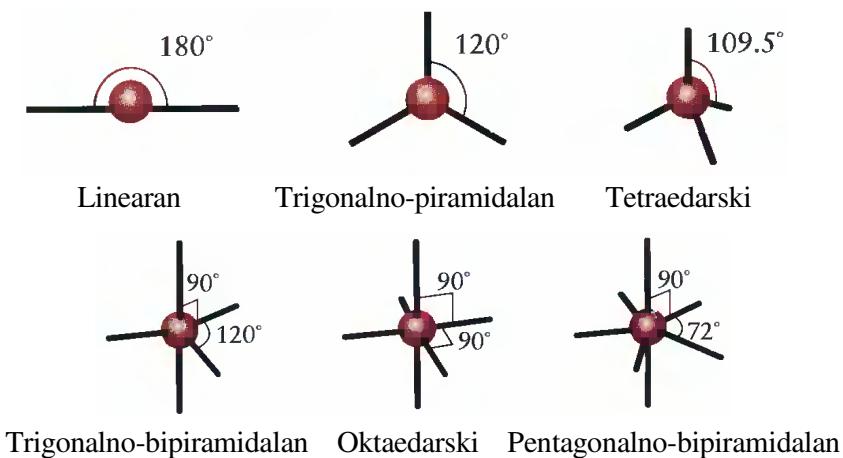
Sl. 9.2 Ugao veza

Da bismo ustanovili oblik molekula, potrebna nam je samo jedan dodatak na Luisov model: *oblasti velikih koncentracija elektrona međusobno se odbijaju*. (MP: Nemojte ovo shvatiti bukvalno: *elektroni*, a ne nekave oblasti, se fizički odbijaju). Vezujući elektroni i usamljeni parovi zauzimaju položaje koji su udaljeni jedni od drugih što je više moguće.

U okviru **valence-shell electron-pair repulsion modela** (VSEPR model) (MP: prevedite, molim vas, sami – „shell“ je ljudska, a ostale riječi su latinskog korijena.), fokusiramo pažnju na centralni atom molekula, kao što je B atom u  $\text{BF}_3$  ili atom C u  $\text{CO}_2$ . Zatim zamišljamo da svi elektroni uključeni u veze sa ostalim atomima i svi usamljeni elektronski parovi koji pripadaju centralnom atomu leže na površini jedne nevidljive sfere (MP: Imate li teškoća da zamislite nevidljivu sferu? Ne zamjeram vam ako imate.) koja okružuje centralni atom (Sl. 9.3). (MP: Jednostavnije je bilo da su rekli npr.; „Pretpostavimo da svi ti elektroni leže na površini jedne zamišljene sfere koja okružuje centralni atom“.) Ovi vezujući elektroni i usamljeni parovi su oblasti visoke elektronske koncentracije, pa se međusobno odbijaju. Da bismo minimirali to odbijanje, ove oblasti udaljavamo po površini sfere što je moguće više jednu od druge. Kada smo identifikovali „njrazmakanutije“ lokacije elektronskih parova (Sl. 9.4), identifikujemo oblike molekula uočavajući gdje su *atomi* locirani i pogledamo na Sl. 9.1 kako se ti oblici zovu.(MP: Joj!!! Pogledajte moj komentar u legendi Sl. 9.3)



Sl. 9.3. Položaji koje zauzimaju visoke koncentracije elektrona [prikazane zelenom bojom (a na mojoj slici kao tamne mrlje) oko centralnog atoma, za tri jednostavna slučaja. Ovi položaji čine minimalnim odbijanje ovih oblasti (MP: tj. elektrona, koji se sa najvećom vjerovatnoćom nalaze u tim oblastima) što rezultuje najmanjom energijom. Oblasti visoke elektronske koncentracije predstavljaju ili atome ili usamljene parove [MP: Savjetujem vam da ignorišete posljednju rečenicu, osim ako niste pametniji od mene; ja je, naime, ne razumijem. MP: Ponovo ja! Nakon što sam preveo sve do kraja, čini mi se da sam shvatio o čemu je riječ. Što se usamljenih parova tiče, bilo mi je jasno od početka. Problem je bio što mi nije bilo jasno da li misle na vezujuće elektrone ili atome kada govore o maksimalnoj koncentraciji („neusamljenih“) elektrona. Sada vidim da je to svejedno. Cilj nam je da odredimo samo pravce duž kojih leže periferni atomi u odnosu na centralni atom. Kako je zajednički elektronski par koji vezuje centralni atom sa jednim od perifernih najvjerojatnije negdje između njih, pravac zajedničkog elektronskog para (u odnosu na centralni atom) poklapa se sa pravcem dotičnog perifernog atoma.] Kada koristite ove strukture (MP: poredeći ih sa onima na Sl. 9.1), ignorišite usamljene parove (koji figurišu na Sl. 9.4), tj. poredite samo položaje atoma.



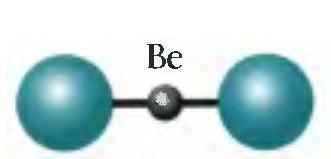
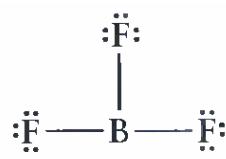
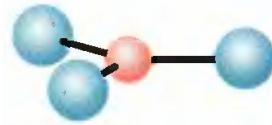
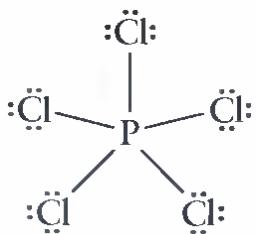
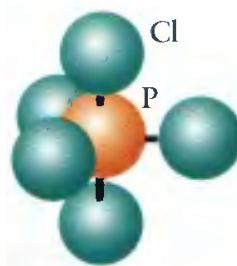
Sl. 9.4 Pregled položaja oblasti velike elektronske koncentracije (atomâ i usamljenih parova) oko centralnog atoma. Oblasti su označene pravim linijama koje polaze iz centralnog atoma Koristi tu sliku da identificuješ raspored datog broja atoma i usamljenih parova, a tada koristi Sl. 9.1 da identificuješ oblik molekula na osnovu lokacije njegovih atoma.

## 9.2. MOLEKULI BEZ USAMLJENIH PAROVA NA CENTRALNOM ATOMU

Prvo ćemo razmatrati molekule u kojima su dva do šet atoma prikačena/i na centralni atom, na kojem nema usamljenih parova elektrona. Usamljenim parovima vratićemo se u odjeljku 9.4.

Jedan od molekula sa samo dva atoma vezana za centralni atom je  $\text{BeCl}_2$ . Luisova

struktura mu je :Cl-B-Cl:, i na centralnom atomu (MP: očigledno) nema usamljenog para. Da bi bili najdalje što mogu, vezujući parovi (elektrona), a time i Cl atomi, nalaze se na suprotnim stranama atoma Be. Očekuje se, dakle, da je molekul  $\text{BeCl}_2$  linearan, tj. sa ugлом  $180^\circ$  između veza (4). Eksperimenti su potvrdili taj oblik.

(4) Berilijum hlorid,  $\text{BeCl}_2$ (5) Bor trifluorid,  $\text{BF}_3$ (6) Bor trifluorid,  $\text{BF}_3$ (7) Fosfor pentahlorid,  $\text{PCl}_5$ (8) Fosfor pentahlorid,  $\text{PCl}_5$ 

Molekul bor trifluorid,  $\text{BF}_3$ , ima Luisovu strukturu prikazanu na (5). Imamo tri vezujuća para prikačena na centralni atom, a usamljenog para nema. Prema VSEPR modelu, kao što je prikazano na Sl. 9.4., tri vezujuća para, odnosno atomi fluora koje oni povezuju (MP: sa centralnim atomom), leže u uglovima jednakostraničnog trougla. Ako bacimo pogled na Sl. 9.1., vidimo da je molekul trigonalno planaran i (odnosno) da su sva tri F-B-F ugla  $120^\circ$  (6).

Metan,  $\text{CH}_4$ , ima četiri vezujuća elektronska para, od kojih svaki povezuje jedan od vodonikovih atoma sa (centralnim) atomom ugljenika. Prema Sl. 9.4., možemo očekivati da će četiri H atoma zauzimati položaje na rogljevima tetraedra sa C atomom u sredini. Očekujemo, dakle, da će molekul biti tetratedarski [vidi (1)], s uglovima (između) veza od  $109.5^\circ$ . Taj oblik izведен je i na osnovu eksperimentalnih podataka.

U fosfor pentahloridu,  $\text{PCl}_5$ , postoji pet vezujućih parova (7). Po VSERP modelu, tih pet parova, odnosno pet atoma Cl, najdalje su jedan od drugoga u trigonalno-bipiramidalnom rasporedu (vidi Sl. 9.4.). U tom rasporedu, tri atoma leže u uglovima jednakostraničnog trougla, a preostala dva iznad i ispod ravni trougla (8). Ova struktura ima dva različita ugla veza. Duž „ekvatora“, koji čini trougao, uglovi veze su  $120^\circ$ . Ugao između ose (MP: koja prolazi kroz onaj gornji i onaj donji atom) i ekvatorijalne ravni je  $90^\circ$ . I ovo su potvrdili eksperimenti (MP: Šta ja tu mogu, kad se stalno hvale?).

Molekul sumpor heksafluorida,  $\text{SF}_6$ , ima šest atoma F prikačenih na centralni S atom (kao što naslov paragrafa kaže, ponovo nemamo usamljene parove). Prema modelu VSERP, fluorovi atomi su najdalje jedan od drugoga kada su četiri od njih smještena u ekvatorijalnom kvadratu (tj. u njegovim rogljevima), a preostala dva iznad i ispod ekvatorijalne ravni (vidi Sl. 9.4.). Kada pogledamo Sl. 9.1., vidimo da se molekul klasificuje kao oktaedarski. Svi uglovi

između veza su ili  $90^\circ$ , ili  $180^\circ$ , i svi položaji su ekvivalentni (MP: Ovdje ne kažu da eksperimenti to potvrđuju. Ili su postali skromni, ili su eksperimentatori loše mjerili!).

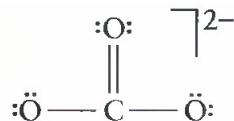
**Prema VSEPR modelu, vezujući i usamljeni parovi zauzimaju položaje oko (MP: centralnog) atoma tako da njihova rastojanja budu maksimalna; oblik molekula prikazuje se crtajući položaje atoma vezanih za centralni atom.**

### 9.3 VIŠESTRUKE VEZE U VSEPR MODELU

Kada koristimo VSEPR model da predvidimo oblik molekula, nema potrebe da pravimo razliku između jednostrukih i višestrukih veza. Višestruka veza tretira se jednostavno kao jedna druga oblast visoke elektronske koncentracije. Dva elektronska para u dvostrukoj vezi drže se zajedno i odbijaju ostale veze i usamljene parove kao jedna jedinica. Tri elektronska para u trostrukoј vezi takođe se drže zajedno i djeluju kao jedinstvena oblast visoke elektronske koncentracije. Npr., molekul ugljen dioksida ima strukturu sličnu onoj  $\text{BeCl}_2$ , osim što je prisutna dvostruka veza, dakle,  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ . Dva elektronska para koja čine dvostruku vezu tretiraju se kao jedna jedinica (MP: Imam utisak da su to već rekli.): dvije dvostrukе veze leže na suprotnim stranama C-atoma i vezuju O-atome za njega. Dakle, molekul je linearan (9). Jedna od Luisovih struktura karbonatnog jona,  $\text{CO}_3^{2-}$ , prikazana je na Sl. (10). Dva para elektrona u dvostrukoј vezi tretiraju se kao jedna jedinica (MP: Apsolutno sam iznenaden!) i rezultujući oblik isti je kao kod  $\text{BF}_3$  [vidi (6)].



(9) Ugljen dioksid,  $\text{CO}_2$

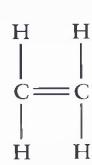


(10) Karbonatni jon,  $\text{CO}_3^{2-}$

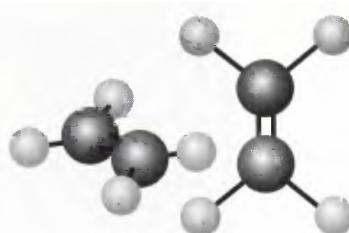


(11) Karbonatni jon,  $\text{CO}_3^{2-}$

Hajde da sada predvidimo oblik etena (etilena),  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ . U ovom slučaju imamo posla sa dva centra. Prvi korak je da napišemo Luisovu strukturu (12). Oba ugljenikova atoma imaju po tri oblasti elektronske koncentracije oko sebe: dvije jednostrukе veze i jednu dvostruku vezu. Nema usamljenog para. Raspored ako oba centralna atoma je, dakle, trigonalno-planaran. Predviđamo da će i HCH i HCC uglovi biti od po  $120^\circ$  [Sl. (13)]. (MP: Hajde, pogodite da li eksperimenti potvrđuju njihovo predviđanje!). Uzgred, VSEPR model ne može da objasni zašto obje  $\text{CH}_2$  grupe u etenu leže u istoj ravni. U paragrafu 9.17 vidjećete da dvostruka veza između ugljenikovih atoma uvijek rezultuje planarnim rasporedom atoma.

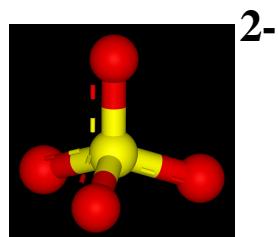


(12) Eten,  $\text{C}_2\text{H}_4$



(13) Eten,  $\text{C}_2\text{H}_4$

Kako u VSEPR modelu višestruke veze tretiramo ekvivalentno jednostrukim, u slučaju rezonancije ne igra nikakvu ulogu koju od individualnih Luisovih struktura razmatramo. Npr., iako za sulfatni ion možemo napisati nekoliko različitih Luisovih struktura, svaka od njih ima četiri oblasti elektronske koncentracije oko centralnog atoma i u svakom od slučajeva očekujemo tetraedarsku strukturu (15).

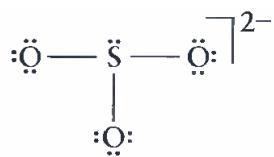


(15) Sulfatni ion,  $\text{SO}_4^{2-}$

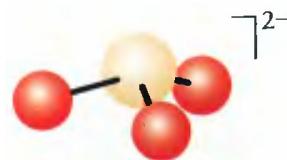
**Prema VSEPR modelu, elektronski parovi u višestrukim vezama tretiraju se kao jedinstvene jedinice, ekvivalentne jednom elektronском пару.**

#### 9.4 MOLEKULI SA USAMLJENIM PAROM NA CENTRALNOM ATOMU

Usamljeni par na centralnom atomu molekula *utiče* na oblik molekula, ali ga ignorisemo kada dajemo *ime* obliku molekula. Da bismo vidjeli šta to pravilo znači, razmotrimo sulfitni ion,  $\text{SO}_3^{2-}$ . Njegova Luisova struktura prikazana je na Sl. (16). Ako A predstavlja centralni atom, X na njega nakačeni atom, a E jedan usamljeni par, tada je sulfitni ion primjer jedne  $\text{AX}_3\text{E}$  vrste. S atom ima tri O atoma vezana za sebe i jedan svoj usamljeni elektronski par.



(16) Sulfitni ion,  $\text{SO}_3^{2-}$



(17) Sulfitni ion,  $\text{SO}_3^{2-}$

Kada odlučujemo o rasporedu elektrona oko centralnog atoma, ne pravimo razliku između vezujućih parova i usamljenog para: jednostrukе veze, višestruke veze i usamljeni parovi su svi oblasti u kojima se skoncentrisani elektroni. Sl. 9.4 nam pokazuje da će ove četiri oblasti visoke elektronske koncentracije biti najviše međusobno udaljene ako prihvate tetraedarski raspored. Tri tetraedarske lokacije (MP: tri pravca koji povezuju centar tetraedra sa njegovim rogljevima) biće zauzete atomima (MP: odnosno, vezujućim elektronskim parovima), a četvrta usamljenim parom. Kada pogledamo Sl. 9.1., nalazimo da je oblik  $\text{SO}_3^{2-}$  trigonalna piramida (17).

Bitno je praviti razliku između rasporeda elektrona i oblika molekula. Svi elektroni, vezani ili ne, uključeni su u opis rasporeda elektrona (MP: gustine elektronskog nanelektrisanja). Međutim, samo položaji atoma se uzimaju u obzir kada se opisuje oblik molekula; u toj fazi, usamljeni elektronski parovi se ignorisu. Npr.,  $\text{SO}_3^{2-}$  ima tetraedarski raspored elektronskih parova, ali oblik trigonalne piramide. Radikali kao  $\text{NO}_2$  imaju jedan usamljeni nevezujući

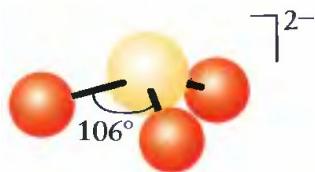
elektron. Ovaj elektron tretira se analogno usamljenom paru kada se određuje oblik molekula.

**Ako molekul ima usamljene parove na centralnom atomu, oni doprinose obliku molekula, ali se ignorisu kada se imenuje oblik.**

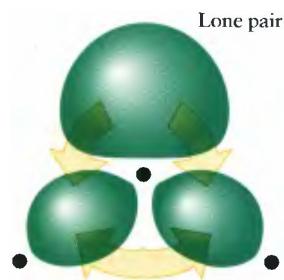
### 9.5 DEFORMIŠUĆI EFEKT USAMLJENOG PARA

Predviđeli smo da je jon  $\text{SO}_3^{2-}$  trigonalno-piramidalan. Kako su četiri oblasti visoke elektronske koncentracije (tri veze i jedan usamljeni par) tetraedarski raspoređeni oko S-atoma, očekivali bismo OSO uglove od  $109,5^\circ$ . Eksperimenti su pokazali da je ion zaista trigonalno-piramidalan, ali da je ugao između veza samo  $106^\circ$  [Sl. (19)]. Eksperimentalne informacije ovakve vrste pokazuju da je VSEPR model kako smo ga do sada opisali nekompletan.

Usamljeni par tretirali smo na ravnoj nozi sa vezama između atoma. Međutim, prema VSEPR modelu, smatra se da usamljeni par ima jači odbijajući efekat od vezivnog para. Niko nije sasvim siguran zašto je tako. (MP: Joj, ovi uvijek misle da ako njima nešto nije jasno, nikome nije!). Jedno od mogućih objašnjenja je da se elektronski oblak vezujućeg para ne može raširiti po velikoj zapremini, jer je vezujući par pričvršćen za dva atoma, a ne za jedan (Sl. 9.5).



(19) Sulfitni ion,  $\text{SO}_3^{2-}$ .



Sl. 9.5

Šta god da je stvarni razlog, VSEPR model zahtijeva dodatno pravilo: Jačina odbijanja ime redoslijed

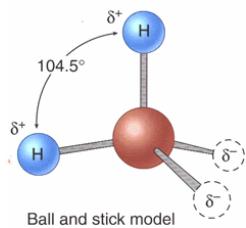
**Usamljeni par-usamljeni par > usamljeni par-vezujući par > vezujući par-vezujući par**

Za usamljene parove najbolje je da su što je moguće dalje jedan od drugoga. I za atome (MP: Misle na one kojima taj usamljeni par ne pripada, tj. na periferne atome.) je najbolje da budu daleko od usamljenih parova, čak i kada bi ih ovi mogli približiti drugima atomima.

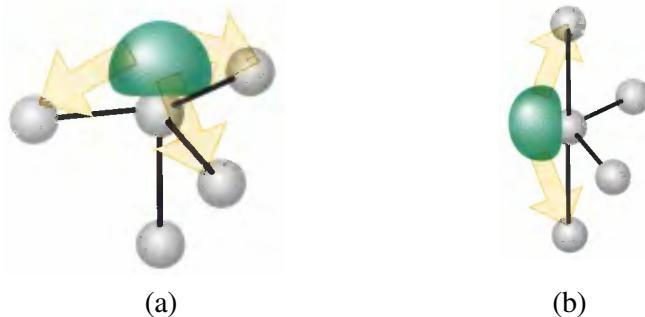
Ovako redvidirani model pomaže nam da tačnije izračunamo ugao veza u sulfitnom jonu tipa  $\text{AX}_3\text{E}$  [Sl. (19)]. Zajednički elektronski parovi prihvataju tetraedarski raspored oko S atoma. Međutim, usamljeni par jako odbija vezujuće elektrone, tako da ih prisiljava da se malo približe jedan drugome. U rezultatu tog podešavanja položaja, OSO uglovi se smanjuju od  $109,5^\circ$  pravilnog tetraedra do  $106^\circ$  opaženih eksperimentalno (MP: Je l, vidite! Eksperiment je uvijek na njihovoj strani!).

Uočite da, iako VSEPR model može predvidjeti *pravac/smjer* deformacije, on ne može da odredi njen iznos. Možemo predvidjeti da će ugao biti manji od  $109,5^\circ$ , ali ne možemo predvidjeti njegovu stvarnu vrijednost.

Veći broj usamljenih jonskih parova ima veći uticaj na uglove uzmeđu veza. Npr.,  $\text{NH}_3$  ima jedna usamljeni par i ugao između veza od  $107^\circ$ , dok  $\text{H}_2\text{O}$  ima dva usamljena para i ugao veze od  $104,5^\circ$  [Sl. (20), (21)]. (MP: Razmislite malo bolje o ovome! Kakvu bi geometriju imali  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{NH}_3$  kada uopšte ne bi bilo usamljenih parova?)

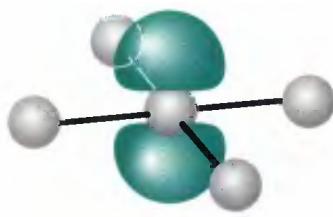
(20) Voda,  $\text{H}_2\text{O}$ (21) Amonijak,  $\text{NH}_3$ 

U  $\text{AX}_4\text{E}$  molekulima, koji imaju samo jedan usamljeni par, postoje dva različita položaja koja ovaj par može zauzeti. **Aksijalni usamljeni par** leži na osi molekula. **Ekvatorijalni usamljeni par** je na „ekvatoru“ molekula. Aksijalni usamljeni par jako odbija tri elektronska para, a ekvatorijalni usamljeni par samo dva [Sl. (9.6)]. Prema tome, za usamljeni par je bolje da dude ekvatorijalan, čime nastaju molekuli testerastog oblika.



Sl. 9.6 (a): Usamljeni elektronski par u aksijalnom položaju blizu je tri ekvatorijalna atoma, dok je (b) ekvatorijalni usamljeni par u blizini samo dva atoma. Posljednji raspored je, dakle, povoljniji.

Razmotrimo sada  $\text{AX}_4\text{E}_2$  molekule, koji imaju dva usamljena para. U tom slučaju najbolje je da su ta dva para nasuprot jedan drugome. Tada će atomi nakačeni pomoću preostalih elektronskih parova ležati u ravni u pravcu uglova kvadrata. Oblik molekula naziva se kvadratno-planarnim [Sl. (9.7)].



Sl. 9.7 Kvadratno planarni raspored atoma  $\text{AX}_4\text{E}_2$  molekula.

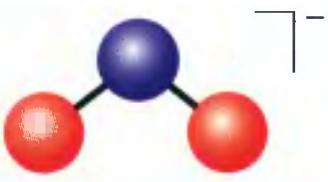
**Usamljeni parovi deformišu molekule da bi smanjili odbijanje između usamljenih i vezujućih parova elektrona.**

Važno je biti svjestan uticaja prisustva usamljenih parova u molekulima, jer oni, kao što ste vidjeli, bitno utiču na oblik molekula. Nemojte zaključiti da je svaki molekul sa tri (MP: ista!) atoma prikačena na centralni atom trigonalno-planaran. Analogno, nije svaki molekul sa četiri atoma vezana za centralni tetraedarski. U svakom slučaju, dva ili više usamljenih parova mogu da utiču na oblik molekula. Može se očekivati da svi  $\text{AX}_3$  molekuli (bez usamljenih parova) imaju isti oblik, kao što je slučaj i za sve  $\text{AX}_3\text{E}$  molekule (s jednim usamljenim parom) i sve sve  $\text{AX}_3\text{E}_2$  molekule (sa dva usamljena para).

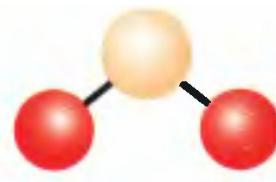
Molekuli s istom opštom formulom svi imaju isti opšti oblik, ali njihovi uglovi veza u opštem slučaju imaju nešto različite vrijednosti. Npr.,  $\text{O}_3$  je jedan od  $\text{AX}_3\text{E}$  molekula; on ima trigonalno-planarni raspored elektronskih parova i (tro)ugaoni oblik [Sl. (24)]. Nitritni ion,  $\text{NO}_2^-$  ima istu opštu formulu i isti oblik [Sl. (25)]; isti slučaj je i sa sumpor dioksidom,  $\text{SO}_2$  [Sl. (26)].



(24) Ozon,  $\text{O}_3$



(b) Nitritni ion,  $\text{NO}_2^-$



(c) Sumpor dioksid,  $\text{SO}_2^-$

**Da bi odredio/la oblik nekog molekula, napiši mu Luisovu strukturu, onda odredi raspored elektronskih parova i veza tako da su usamljeni parovi najdalje jedan od drugoga i od veza; imenuj oblik molekula uzimajući u obzir samo lokaciju atoma.**

### RASPOĐELA NAELEKTRISANJA U MOLEKULIMA

Ako želimo da razumijemo osobine molekula, treba da znamo gdje je najvjerojatnije da će se elektroni naći u njima. Čak i život zavisi od lokacije elektrona, jer oni kontrolišu oblik DNA heliksâ i način na koji se oni odvijaju (odmotavaju) u toku reprodukcije. Distribucija elektrona kontroliše i oblik naših individualnih proteina i enzima, a oblik je od suštinskog značaja za njihove funkcije. U stvari, kada proteini gube svoj oblik – npr. kada zadobijemo opekatine – oni prekidaju funkcionisanje, što izaziva oštećenje tkiva i moguće smrt. Ista vrsta informacija

esencijalna je za razumijevanje drugih osobina koje ćemo susretati kasnije u knjizi, kao što je npr. sposobnost vode da rastvara jonske komponente.

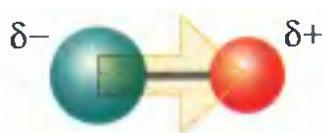
## 9.6 POLARNE VEZE

Do sada smo prepostavlјali da se elektronski parovi u kovalentnoj vezi ravnomjerno dijele. Međutim, par može biti nejednako podijeljen. Kovalentna veza u kojoj je elektronski par neravnomjerno podijeljen naziva se **polarnom kovalentnom vezom**. Iznos u kojem jedan atom ima veći ili manji dio elektronskog para u kovalentnoj vezi određen je njegovom elektronegativnošću (Paragraf 8.13).

O-H veza je polarna, jer je kiseonik elektronegativniji od vodonika i dobija veći dio vezujućeg elektronskog para. Njegov veći dio elektrona znači da kiseonik ima **parcijalno negativno naelektrisanje**, koje označavamo sa  $\delta^-$ . Kako je elektronski par odgurnut od vodonikovog atoma, ovaj atom ima **parcijalno pozitivno naelektrisanje**,  $\delta^+$ . Parcijalna naelektrisanja atoma prikazujemo pišući  $\delta^+H-O\delta^-$ .

Elektronegativniji elemenat u kovalentnoj vezi skoro uvijek ima negativno parcijalno naelektrisanje. Jedini važan izuzetak je CO, koji se predstavlja sa  $\delta^-C-O\delta^+$ . Kada dva atoma imaju samo malu razliku u elektronegativnosti, parcijalna naelektrisanja su veoma mala. Sa rastom razlike u elektronegativnosti, raste i parcijalno naelektrisanje. Elektronegativnosti ugljenika i vodonika su 2,6 i 2,2 (MP: dakle, slične) (vidi Sl. 8.15), i C-H vezu je najbolje smatrati nepolarnom.

Kaže se da dva atoma u polarnoj kovalentnoj vezi imaju **električni dipol** [MP: Ja bih rekao, „predstavljaju električni dipol“ ili imaju „(električni) dipolni moment“], jedno pozitivno naelektrisanje u blizini jednakog, ali suprotnog (negativnog) naelektrisanja (MP: Ustvari, kod polarnih molekula trebalo bi govoriti o „težištima“ negativnog i pozitivnog naelektrisanja). Dipol se predstavlja strelicom koja polazi od negativnog ka pozitivnom naelektrisanju [Sl. (27)]. Veličina električnog dipola (MP: dipolnog momента!) – koja je u suštini mjera veličine parcijalnih naelektrisanja – je  $\mu$ , u jedinicama nazvanim debaj ( $D$ ). Debaj se definiše tako da jedinično negativno naelektrisanje (elektron) na rastojanju od  $100\text{ pm}$  od jediničnog pozitivnog naelektrisanja (protona) ima dipolni momenat od  $4,80\text{ D}$ . Dipolni momenat koji odgovara jednoj O-H vezi je oko  $1,2\text{ D}$ . To možemo interpretirati kao rezultat nastajanja viška od oko 25% elektronskog naelektrisanja na O atomu (odnosno, pojave odgovarajućeg parcijalnog naelektrisanja), i ekvivalentnog viška pozitivnog naelektrisanja na H atomu.



(27) Dipol(ni) moment

**Polarna kovalentna veza je veza između dva atoma sa parcijalnim naelektrisanjima prouzrokovanim njihovom različitom elektronegativnošću. Parcijalna naelektrisanja doprinose električnom dipolnom momentu.**

## 9.7 POLARNI MOLEKULI

**Polarni molekul** je molekul s dipolnim momentom različitim od nule. Molekul HCl, sa svojom polarnom kovalentnom vezom ( $\delta^+H-Cl\delta^-$ ), je polaran molekul, i njegov dipolni moment je  $1,1\text{ D}$ . To je tipična vrijednost za polarne dvoatomske molekule (Tabela 9.1). Svi dvoatomski molekuli sastavljeni od atoma različitih elemenata (MP: „heteronuklearni dvoatomski molekuli“) su bar malo polarni. **Nepolarni molekuli** su molekuli sa nultim električnim dipolnim momentom. Svi molekuli izgrađeni od istih atoma (MP: „homonuklearni dvoatomski molekuli“) su nepolarni: molekul hlora je nepolaran, jer ne postoji parcijalno nanelektrisanje na njegovim atomima.

Tabela 9.1 Dipolni momenti nekih molekula

Dipolni momenat	Dipolni momenat		
Molekul	D	Molekul	D
HF	1,91	PH <sub>3</sub>	0,58
HCl	1,08	AsH <sub>3</sub>	0,20
HBr	0,80	SbH <sub>3</sub>	0,12
HI	0,42	O <sub>3</sub>	0,53
CO	0,12	CO <sub>2</sub>	0
ClF	0,88	BF <sub>3</sub>	0
NaCl*	9,00	CH <sub>4</sub>	0
CsCl*	10,42	cis-CHCl=CHCl	1,90
H <sub>2</sub> O	1,85	trans-CHCl=CHCl	0
NH <sub>3</sub>	1,47		

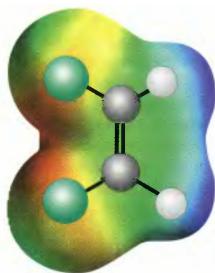
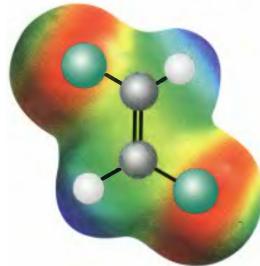
\*U gasnoj fazi ove dvije vrste sastoje se od parova jona.

Kod višeatomskih molekula veoma je važno praviti razliku između polarnog *molekula* i polarne *veze*. Iako svaka veza u višeatomskom molekulu može biti polarna, molekul kao *cjelina* biće nepolaran ako se dipoli (MP: opet, dipolni momenti) individualnih veza međusobno poništavaju [Sl. (28)]. Tako je CO<sub>2</sub> nepolaran, iako su obje njegove veze polarne. Nasuprot tome, dva  $\delta^-O-H\delta^+$  dipola u H<sub>2</sub>O nisu duž iste linije (MP: istog pravca) i ne poništavaju se, tako da je H<sub>2</sub>O polarni molekul.

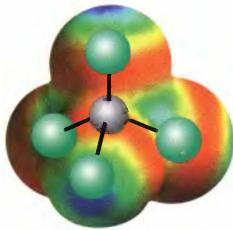
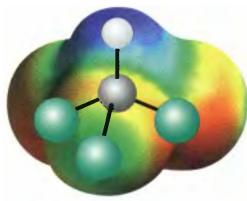
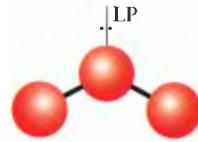


(28) Ugljen dioksid, CO<sub>2</sub>

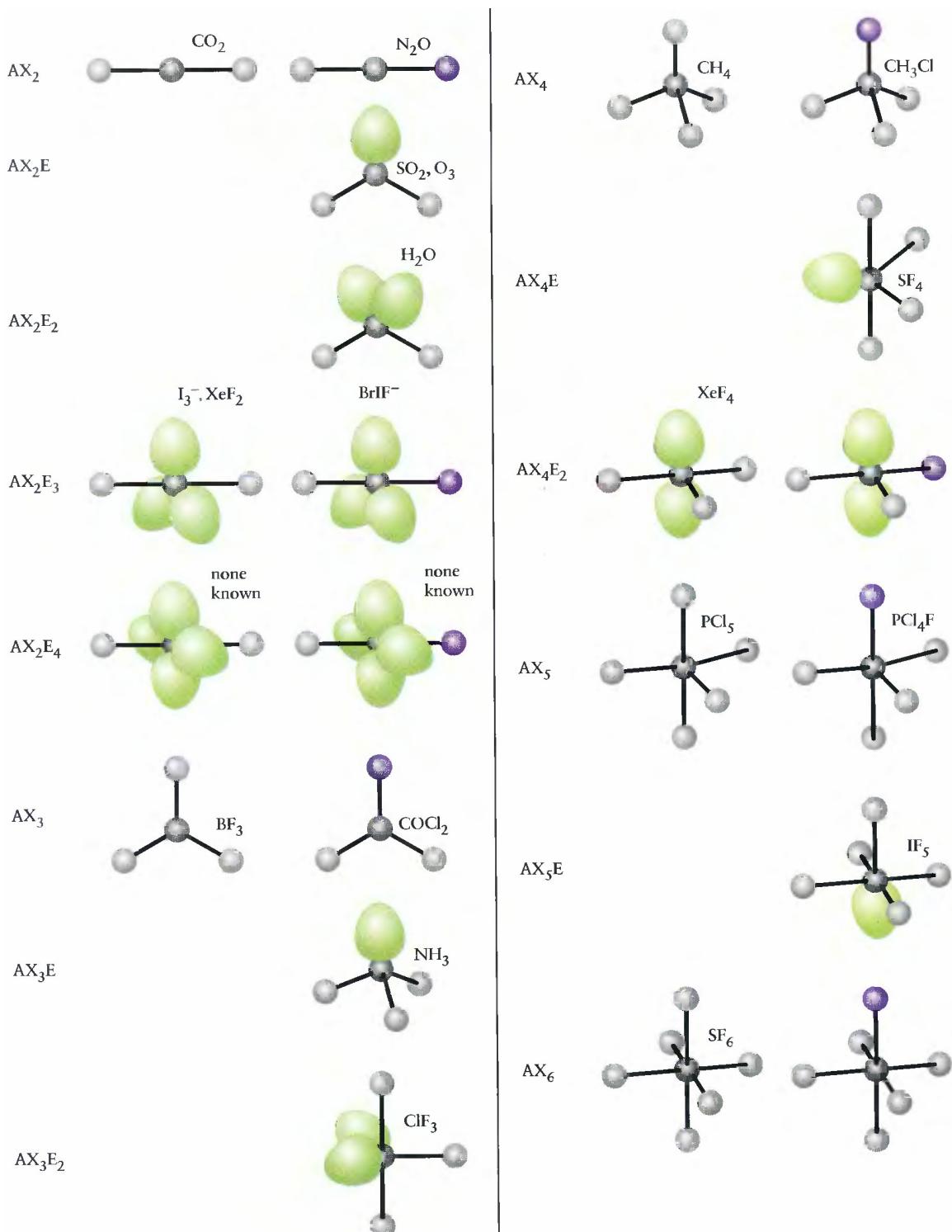
Oblik molekula određuje da li je on polaran ili ne. Atomi i veze su isti u *cis*-dihloretanu [Sl. (29)] i *trans*-dihloretanu [Sl. (30)], ali u drugom od njih C-Cl veze uperene su u suprotnim smjerovima i dipoli (reprezentovani strelicama) se poništavaju. Prema tome, dok je *cis*-dihloretan polaran, *trans*-dihloretan je nepolaran:

(29) *cis*-dihlorethan,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ (30) *trans*-dihlorethan,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ 

Tetraedarski molekuli sa istim atomima na rogljevima, kao npr. tetrahlorometan (ugljen tetrahlorid),  $\text{CCl}_4$  (31), su nepolarni, jer se dipoli (MP: dipolni momneti) sve četiri (MP: polarne) veze međusobno poništavaju u trodimnezinalnom prostoru. Međutim, ako se jedan ili dva atoma zamijene drugim atomima, kao u trihlormetanu (hloroformu),  $\text{CHCl}_3$ , ili usamljenim parovima, tada se dipoli veza ne poništavaju i molekul je polaran (32). Primjeri polarnih molekula te vrste su  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{SO}_2$  i – u notaciji koju koristimo u ovom poglavljju – svi ostali  $\text{AX}_3\text{E}$  i  $\text{AX}_3\text{E}_2$  molekuli. Visoko simetrični rasporedi polarnih veza rezultuju nepolarnim molekulima, jer se tada dipoli veza poništavaju (Sl. 9.10).

(31) Tetrahlorometan,  $\text{CCl}_4$ (32) Trihlormetan,  $\text{CHCl}_3$ (33) Ozon,  $\text{O}_3$ 

**Dvoatomski molekul je polaran ako mu je veza polarna. Višeatomski molekul je polaran, ako su njegove polarne veze tako aranžirane u prostoru da se njihovi dipoli (MP: dipolni momenti) ne poništavaju.**



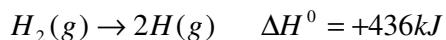
SI. 9.10

## JAČINA I DUŽINA VEZE

Za dva data atoma možemo (MP: na osnovu onoga što smo već naučili) dosta reći o vezi između njih. Npr., dužina i jačina određene veze uvijek su približno jednake, bez obzira na konkretni molekul koji razmatramo (MP: Nemojte ovo pogrešno razumjeti: nije dužina veze jednaka njenoj jačini, već su dužine istog tipa veze, npr. O-H približno jednake u svim molekulima u kojim se ona javlja, a isto se odnosi i na jačinu te veze.). Npr., politetrafluoroetilen (teflon) je otporan na dejstvo hemikalija. Da bismo razumjeli zašto, možemo proučiti karakter C-F veza u mnogo jednostavnijim jedinjenjima, kao što je npr. tetrafluorometan,  $\text{CF}_4$ . Možemo biti prilično sigurni da su C-F veze u polimeru slične.

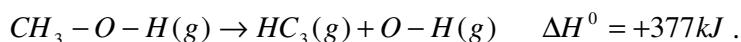
### 9.8 JAČINE VEZA

Jačina jedne hemijske veze je mjera **entalpije veze** (MP: Znate šta je entalpija, zar ne? Ako ipak ne znate, nećete imati problema ako privremeno umjesto „entalpija“ koristite pojам „energija“.),  $\Delta H_B$  (MP: Indeks „B“ je skraćenica za „bond“, engleske riječi za „veza“.), promjene entalpije koja se javlja kada se raskine veza u jednom gasnom molekulu. U svim slučajevima koje ćemo razmatrati, pretpostavljamo da kada se kida jedna kovalentna veza svaki atom odnese sa sobom jedan od elektrona vezujućeg para: kidanje veze te vrste naziva se **disocijacijom** veze [MP: Uočite malu finesu: pojam „disocijacija“ u opštem slučaju ne implicira obavezno da svaki fragment (u ovom slučaju atom) odnese sa sobom jedan elektron, odnosno da kao rezultat disocijacije nastaju dva električki *neutralana* fragmenta; npr., kada rastvorimo kristalić  $\text{NaCl}$  u vodi, „formulske jedinice“ će disosovati na jone  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$ . Ovdje se, međutim radi o definiciji disocijacije jedne veze i oni je definišu kako je definušu.). Kidanje veze uvijek zahtijeva energiju, tako da su sve entalpije veza pozitivne. Npr., entalpija veze  $\text{H}_2$  dobija se iz entalpije disocijacije

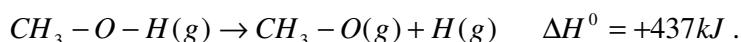


(MP: Ignorišite za sada ovu nulu u superskriptu  $\Delta H$ ; prof. Ivanka Holclajtner-Antunović će vam objasniti o čemu je riječ.). Pišemo  $\Delta H_B(\text{H}-\text{H}) = +436 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Velika, pozitivna entalpija veze znači da je entalpija (energija) razdvojenih atoma mnogo veća od entalpije polaznog molekula – drugim riječima, treba upotrebiti mnogo energije da bi se veza raskinula.

Veze između različitih atoma imaju različite jačine. Uporedimo disocijaciju C-O i O-H veza u metanolu. Za disocijaciju C-O veze,



Dakle, za C-O vezu,  $\Delta H_B(\text{CH}_3\text{-OH}) = +377 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Za disocijaciju O-H veze,



Ova jednakost pokazuje da je  $\Delta H_B(\text{CH}_3\text{O-H}) = +437 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Vidite da je potrebno više energije da bi se raskinula O-H veza, nego kada se radi o kidanju C-O veze, tako da je O-H veza u metanolu jača nego C-O veza.

**Jačina veze između dva atoma mjeri se entalpijom veze; sve entalpije veza su pozitivne.**

### 9.9 VARIJACIJA JAČINE VEZE

Entalpije veze za tipične dvoatomske molekule su između  $+151 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (za  $\text{I}_2$ ) i  $+1074 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (za CO, najjaču poznatu vezu) (Tab. 9.2).

Tab. 9.2 Entalpije veza dvoatomskih molekula,  $\text{kJ.mol}^{-1}$

Molekul	$\Delta H_B$
$\text{H}_2$	436
$\text{N}_2$	944
$\text{O}_2$	496
CO	1074
$\text{F}_2$	158
$\text{Cl}_2$	242
$\text{Br}_2$	193
$\text{I}_2$	151
HF	565
HCl	431
HBr	366
HI	299

Neki od trendova koji se pokazuju u Tab. 9.2 mogu se objasniti Luisovim strukturama molekula. Razmotrimo, npr., dvoatomske molekule azota, kiseonika i fluora. Uočite opadanje entalpije veze sa opadanjem broja veza između atoma – od tri kod  $\text{N}_2$ , preko dvije u  $\text{O}_2$ , do jedne u  $\text{F}_2$ . Višestruka veza je skoro uvijek jača od od jednostrukih, jer je tada veći broj elektrona koji vezuje atome.

U hemiji se rijetko javlja *samo jedan* razlog za trend osobina. Luisova struktura molekula azota je  $:\text{N}\equiv\text{N}:$ , sa po jednim usamljenim parom na svakom atomu. Luisova struktura fluora,  $:\ddot{\text{F}}-\ddot{\text{F}}:$ , pokazuje da svaki atom ima po tri usamljena para. Usamljeni parovi se međusobno odbijaju, čak i „kroz“ vezu. Stoga je energija neophodna da se razdvoje dva F atoma u  $\text{F}_2$  (MP: Ja bih tu dodao, više nego tri puta) manja nego ona koja je potrebna da se razdvoje N atomi u  $\text{N}_2$ . Ovo odbijanje jonskih parova objašnjava zašto je veza u  $\text{F}_2$  slabija nego u  $\text{H}_2$  (u drugom slučaju nemamo nijedan usamljeni par).

Varijacija atomskih radijusa takođe doprinosi trendu jačina veza. Ako jezgra vezanih atoma ne mogu da se mnogo približe elektronskom paru koji ih vezuje, tada su dva atoma slabo vezana. Npr., entalpija veze vodonikovih halogenida opada od HF do HI. Svi ovi molekuli imaju jednostrukе veze, a na vodonikovom atomu nema usamljenih elektronskih parova. Međutim, kako atomski radijusi rastu od F ka I (vidi Sl. 7.27), vodonikov atom je sve udaljeniji od jezgra halogenog atoma (MP: A time i od vezujućeg elektronskog para), i veza postaje sve slabija.

**Entalpija veze raste sa povećanjem broja veza (MP: U smislu, s mnogostrukošću veze.), opada kada broj usamljenih elektronskih parova susjednih atoma raste, i opada sa povećanjem atomskih radijusa.**

## 9.10 JAČINA VEZA U VIŠEATOMSKIM MOLEKULIMA

Prvi korak pri predviđanju jačine određene veze u jednom višeatomskom molekulu je pogledati o kojim atomima je riječ. Međutim, i svi drugi atomi molekula utiču – svojom elektronegativnošću – na elektrone koji obrazuju posmatranu veze. Kao rezultat toga, jačina veze između datog para atoma malo varira od jedinjenja do jedinjenja. Kako te varijacije nisu velike, **srednja entalpija veze**, koju ćemo takođe označiti sa  $\Delta H_B$ , je dobra aproksimacija za jačinu veze u bilo kom molekulu. Neke srednje entalpije veza date su u Tab. 9.3.

Tab. 9.3 Srednje entalpije veze,  $kJ \cdot mol^{-1}$

Veza	Srednja entalpija veze	Veza	Srednja entalpija veze
C-H	412	C-I	238
C-C	348	N-H	388
C=C	612	N-N	163
C=C*	518	N=N	409
C=C	837	N-O	210
C-O	360	N=O	630
C=C	743	N-F	195
C-N	305	N-Cl	381
C-F	484	O-H	463
C-Cl	338	O-O	157
C-Br	276		

\*U benzenu

Kao što možemo vidjeti na osnovu ovih srednjih vrijednosti, trostruka veza između dva atoma uvijek je jača od dvostrukе veze između istih atoma, a dvostruka veza je jača od jednostrukе. Međutim, dvostruka veza između dva ugljenikova atoma nije dvostruko jača od jednostrukе veze, a trostruka veza je mnogo manje nego trostuko jača od jednostrukе. Jača veza rezultuje nižom energijom i stabilnijim molekulom, jer je potrebno više energije da bi se ona raskinula, nego kada se radi o jednostrukoj vezi. Kako je više energije potrebno da se raskinu dvije C-C veze, nego jedna C=C veza, može biti energetski povoljnije zamijeniti višestruke veze većim brojem jednostrukih. Elektronski parovi u dvostrukim vezama, naime, (po)malo se međusobno odbijaju, tako da jedna komponenta dvostrukе veze ne vezuje atome isto onako efikasno kao što to čini obična jednostruka veza.

Vrijednosti u Tab. 9.3 pokazuju kako rezonancija snižava energiju molekula. Npr., jačina ugljenik-ugljenične veze u benzenu, intermedijarna je u odnosu na jačinu jednostrukе i dvostrukе veze. Benzen ima rezonantnu strukturu, a kako je jačina rezonantne hibridne veze bliža dvostrukoj (nego jednostrukoj) vezi, molekul sa šest hibridnih veza ima nižu energiju nego onaj sa tri jednostrukе i tri dvostrukе veze.

Srednje entalpije veza objašnjavaju i relativnu stabilnost jedinjenja unutar određene familije. Npr., entalpija veze između vodonika i elemenata četvrte grupe opada niz grupu, od ugljenika ( $+412 \text{ } kJ \cdot mol^{-1}$ ) do olova ( $+205 \text{ } kJ \cdot mol^{-1}$ ). Ovo slabljenje veze ide paralelno sa stabilnošću hidrida niz grupu. Metan ( $\text{CH}_4$ ) se može beskonačno dugo držati u vazduhu na

sobnoj temperatiri. Silan ( $\text{SiH}_4$ ) se zapali u kontaktu s vazduhom.  $\text{SnH}_4$  se raspada na kalaj i vodonik.  $\text{PbH}_4$  nikada nije prepariran, osim možda u tragovima.

**Kada tačne entalpije veza nisu na raspolaganju, možemo ih procijeniti na osnovu srednjih entalpija veze, izvedenih iz niza eksperimenata na sličnim jedinjenjima.** (MP: A što je sa CO? – uporedi Tab. 9.2 i 9.3.)

### 9.11 DUŽINE VEZA

**Dužina veze** je rastojanje između centara (MP: Stvarno mi nije jasno zašto insistiraju na „centru atoma“ i ne koriste „atomsko jezgro“.) dva atoma povezana hemijskom vezom. Dužine veza pomažu da se odredi cijelokupni oblik molekula. Kao što vidimo u Tab. 9.4, dužine veza za elemente druge periode su tipično između 100 i 150 pm. Dužine veza se eksperimentalno određuju ili spektroskopski, ili na osnovu difrakcije X-zračenja (MP: A često još lakše i pouzdano rješavanjem Šredingerove jednačine!).

Tab. 9.4 Srednje i stvarne dužine veza (u pm)

Veza	Srednja dužina veze	Molekul	Dužina veze
C-H	109	$\text{H}_2$	74
C-C	154	$\text{N}_2$	110
C=C	134	$\text{O}_2$	121
C C*	139	$\text{F}_2$	142
C=C	120	$\text{Cl}_2$	199
C-O	143	$\text{Br}_2$	228
C=O	112	$\text{I}_2$	268
O-H	96		
N-H	101		

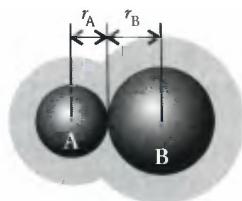
\*U benzenu

Veze između teških atoma imaju tendenciju da budu duže nego kod lakih, jer teži atomi imaju veće redijuse. Višetrake veze između para istih atoma su kraće od jednostrukih, jer dodatni elektroni još više guraju atome jedan k drugome: uporedi dužine različitih ugljenik-ugljeničnih veza u Tab. 9.4. Vidimo takođe usrednjujući efekat rezonancije. Dužina veza u benzenu je između dužina jednostrukih i dvostrukih veza (ali bliža dvostrukoj). Za veze između istog para atoma, *što je veza jača, to je kraća*. Prema tome, trostruka C=C veza je i jača i kraća od dvostrukih C=C veza. Slično, dvostruka C=O veza je i jača i kraća od jednostrukih C-O.

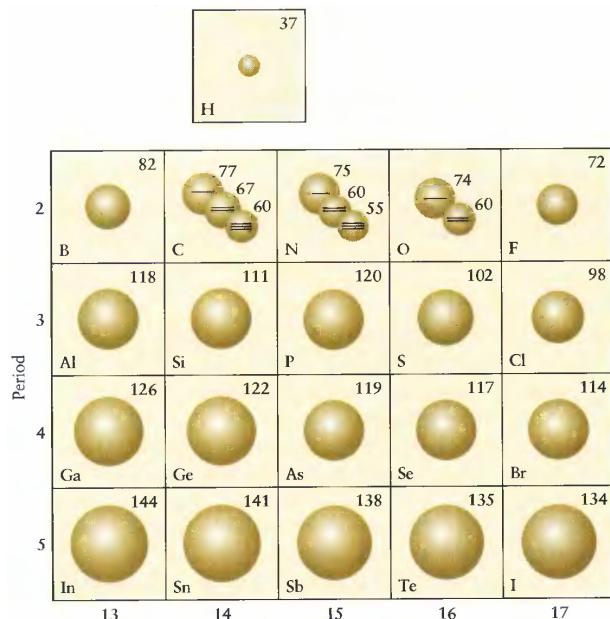
Svaki atom daje svoj karakterističan doprinos, nazvan **kovalentnim radijusom**, dužini određene veze (Sl. 9.18). Dužina veze približno je jednaka zbiru kovalentnih radiusa dva atoma (34). Dužina O-H veze u etanolu, npr., je zbir kovalentnih radiusa H i O,  $37 \text{ pm} + 74 \text{ pm} = 111 \text{ pm}$ . Vidimo sa slike 9.18 da su kovalentni radijusi atoma koji učestvuju u višetrkim vezama manji nego u jednostrukim vezama istih atoma.

Kovalentni radijusi jednostrukih veza tipično opadaju slijeva na desno duž periode. Isti trend je primjećen kod atomskega radiusa (Poglavlje 7.14), i uzrok je isti. Povećano nanelektrisanje jezgra više privlači elektrone i atom čini kompaktnijim. Kako atom postaje

manji, on se može više približiti svakom atomu s kojim se veže. Opet, kao u slučaju atomskih radiusa, kovalentni radijusi rastu niz grupu, jer u sukcesivnim periodama valentni elektroni zauzimaju ljske koje su sve dalje od jezgra i sve bolje zaklonjene većim unutrašnjim elektronskim jezgrom. Deblji atomi ne mogu prići blizu svojim susjedima; zato oni formiraju duge, slabe veze.



(34) Kovalentni radius



Sl. 9.18. Kovalentni radijusi vodonika i elemenata *p*-grupa (u pikometrima). Tamo gdje je navedeno više vrijednosti, one se odnose na jednostrukе, dvostrukе i trostrukе veze.

**Kovalentni radius jednog atoma je njegov doprinos dužini kovalentne veze; kovalentni radijusi se međusobno sabiraju da bi se procijenila dužina veze u molekulu.**

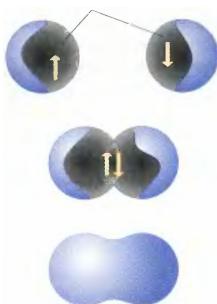
## ORBITALE I VEZIVANJE

Luisov model hemijske veze pretpostavlja da je svaki vezujući elektronski par smješten između dva vezana atoma. Međutim, znamo na osnovu poglavlja 7 da se položaj elektrona u atomu ne može precizno odrediti, već se može naći samo vjerovatnoća njegovog nalaženja u određenoj oblasti prostora, nazvanog orbitalom (MP: Ovi su nepopravljivi!!!) Opis kovalentne veze pomoću atomskih orbitala naziva se **metodom valentnih veza** [MP: engl.: „valence-bond theory“, skraćeno VB. Neka vas ne čudi što se akronim za „valence bond“ piše velikim slovima. Dakle, “I am bond”, V(alence) B(ond)!].

### 9.12 $\sigma$ i $\pi$ VEZE

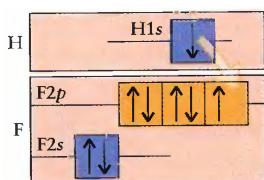
Počnimo s najjednostavnijim molekulom,  $H_2$ . (Usamljeni) Atom vodonika ima jedan elektron u  $1s$ -orbitali koja okružuje jezgro. Kada dva atoma vodonika formiraju  $H_2$ , njihov  $1s$ -elektronski par (označen sa  $\uparrow\downarrow$  u diskusiji atomske strukture) i atomske orbitale koje oni zauzimaju stapaju se (Sl. 9.19). Rezultujuća raspodjela elektrona u obliku kobasice (MP: Izjelice!) naziva se  **$\sigma$ -vezom**. Molekul vodonika drži se na okupu tom  $\sigma$ -vezom. Stapanje  $1s$ -orbitala naziva se **prekrivanjem** (ili **preklapanjem**, engl. „overlap“) atomskih orbitala.

Grčko slovo  $\sigma$  ekvivalent je latiničnog *s*. Ono nas podsjeća da kada gledamo duž internuklearne ose [MP: ose koja spaja jezgra dva atoma, zvaću je i osom molekula (naravno, kada se radi o dvoatomskim ili, generalno, linearnim molekulima – višeatomski molekuli u opštem slučaju nemaju molekularnu osu)] raspodjela elektrona podsjeća na onu tipičnu za *s*-orbitalu.

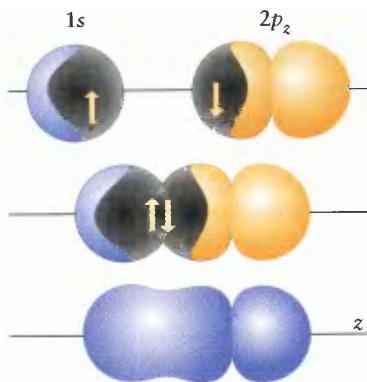


Sl. 9.19

Prilično slična vrsta formiranja  $\sigma$ -veza („ $\sigma$ -vezivanje“) javlja se u vodonik-halogenidima. Npr., elektronske konfiguracije vodonika i fluora prikazane su na Sl. (35): notacija je ista kao ona korišćenja u Poglavlju 7.11. Nespareni elektron fluorovog atoma zauzima  $2p_z$  orbitalu, a nespareni elektron atoma vodonika  $1s$ -orbitalu. Ova dva elektrona su ti koji se sparaju da bi formirali vezu. Oni se sparaju kada se orbitale koje oni zauzimaju stapaju u oblak koji se prostire preko oba atoma (Sl. 9.20). Iako je rezultujuća veza komplikovanijeg oblika nego  $\sigma$ -veza u  $H_2$  kada se pogleda sa strane, ona izgleda prilično slično kada se gleda duž internuklearne (*z*) ose; prema tome, i ona se označava kao  $\sigma$ -veza. [MP: Ovo je važan momenat: Do sada sam često protestovao što ne tretiraju ravnopravno  $p_x$ ,  $p_y$  i  $p_z$ -orbitale. U ovom slučaju, međutim, ose *nisu ravnopravne*. Ako smo izabrali *z*-osu za osu molekula (a to je konvencija), onda od *p*-orbitala *samo*  $p_z$  može učestvovati u građenju  $\sigma$ -veze. Zapamtite: atomi su sferno simetrični, a dvoatomski (generalno, linearni) molekuli cilindrično simetrični.]



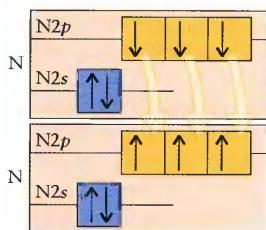
(35) Vodonik fluorid, HF



Sl. 9.20

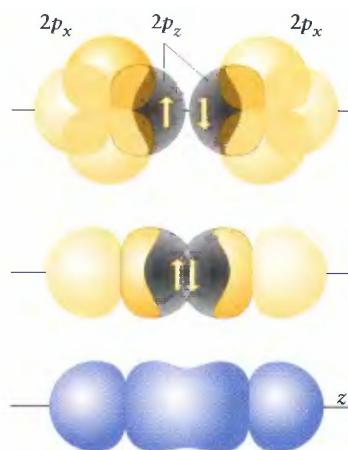
Sve jednostrukne kovalentne veze sastoje se od  $\sigma$ -veza u kojima se dva sparena elektrona nalaze između dva vezana atoma. Jedna  $\sigma$ -veza može se formirati sparivanjem elektrona iz dvije  $s$ -orbitale (kao kod  $H_2$ ), jedne  $s$ -orbitale i jedne  $p$  (MP:  $p_z$ !) orbitale (kao u vodonikovim halogenidima), ili dvije  $p$  (MP: opet  $p_z$ ) orbitale (kao u dvoatomskim halogenim molekulima).

Kada razmatramo strukturu molekula azota,  $N_2$ , susrećemo se sa jednom drugom vrstom veze. Pretpostavimo da slijedimo istu proceduru kao ranije. Prvo pišemo atomske konfiguracije (36):

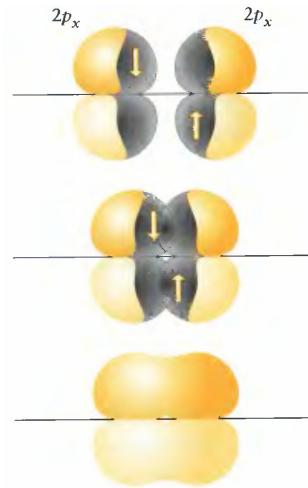
(36) Azot,  $N_2$ 

Sada imamo po jedan elektron u svakoj  $p$ -orbitali oba atoma. Međutim, kada pokušamo da ih sparimo da bismo formirali tri veze, samo po jedan par od ove tri  $p$ -orbitale (MP:  $2p_z$ -orbitale oba atoma) može se prekriti duž ose molekula i formirati  $\sigma$ -vezu (Sl. 9.21). Dvije  $p$ -orbitale oba atoma ( $2p_x$ ,  $2p_y$ ) normalne su na internukleranu osu i svaka sadrži po jedan nespareni elektron (Sl. 9.22, gore). Kada se (ovi) preostali elektroni spare, njihove orbitale se mogu preklapati samo postrance (MP: Engl.: „side-by-side“) i formirati jednu  $\pi$ -vezu, vezu u kojoj dva elektrona leže u dvije „školjke“ (MP: Engl. „lobe“). Stvarno ne znam kako bih ovo preveo. Kako biste vi nazvali gornji i donji krug od kojih se sastoji broj 8? Pritom uzmite u obzir da se ne radi o osmici napisanoj u jednoj ravni, već da je ona vretenasta, i što je još gore, da imate dvije takve ugojene osmice jednu pored druge), jedna s jedne, a druga s druge strane internuklearne ose (Sl. 9.22 doje). Iako jedna  $\pi$ -veza ima elektronsku gustinu s obje strane internuklearne ose, ona predstavlja samo jednu vezu sa elektronskim oblakom u obliku dvije „školjke“, baš kao što se jedna  $p$ -orbitala sastoji od dvije „školjke“ (u ovom slučaju mogli bismo reći i dvije „lopte“.) [MP: Bitna razlika između  $p$  i (jedne od komponenti)  $\pi$

orbitale je što je prva slična jednoj debeloj osmici, a druga paru debelih osmica koje se drže pod ruku].



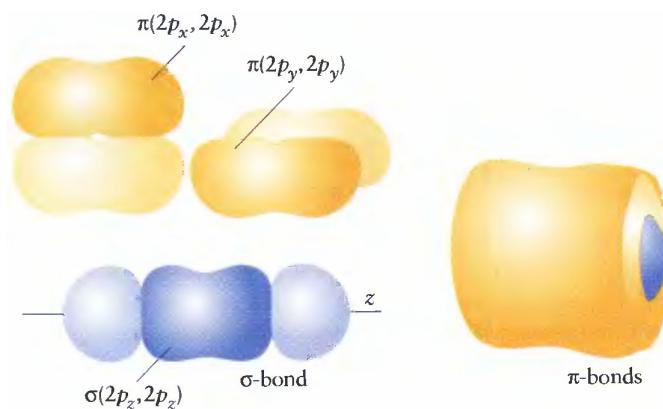
Sl. 9.21



Sl. 9.22

Grčki simbol  $\pi$  ekvivalent je latiničnog slova *p*. Kada gledamo duž ose molekula, (MP: jedna komponenta)  $\pi$  orbitala(e) podsjeća na *p*-orbitalu.

Sada možemo opisati vezivanje u molekulu azota. Jedna  $\sigma$ -veza (koja se sastoji od dva elektrona) formira se uzdužnim preklapanjem dvije  $2p_z$ -orbitale usmjerenе duž internuklearne ose, a dvije  $\pi$ -veze (svaka sa po dva elektrona) preklapanjem preostalih  $2p$ -orbitala postrance. Ovaj postupak vodi do zaključka da postoje ukupno tri veze; jedna  $\sigma$  i dvije  $\pi$  veze (Sl. 9.23), u saglasnosti sa Luisovom struktururom :N=N:.



Sl. P.23 Oblik vezivanja u molekulu azota, N<sub>2</sub>. (a) Dva atoma su vezana pomoću jedne  $\sigma$ -veze i dvije normalne (u smislu, ortogonalne, engl., izvedeno iz latinskog: „perpendicular“)  $\pi$ -veze. (b) Kada se tri orbitale sastave, dvije  $\pi$ -veze se stapaju oko  $\sigma$ -oblaka i cijela struktura liči na jedan (cilindrični) „hot-dog“ (MP: Znate šta je to, zar ne? hint: jede se, ali nije vrući pas.)

Možemo sada na osnovu ovih primjera uopštiti opis jedne višestruke veze prema teoriji valentnih veza:

**Jednostruka veza** je  $\sigma$ -veza.

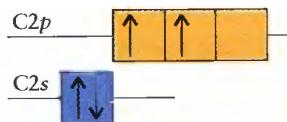
**Dvostruka veza** je jedna sigma plus jedna  $\pi$ -veza.

**Trostruka veza** je jedna sigma plus dvije  $\pi$ -veze.

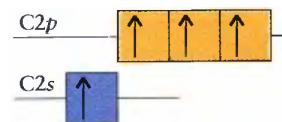
Kada se koristi teorija valentnih veza, treba prvo identifikovati orbitale valentnih ljuški atoma, koje (orbitale!) sadrže nesparene elektrone, a zatim dozvoliti elektronima da se sparaju, a atomskim orbitalama u kojima se oni nalaze da se preklapaju uzdužno (čime se formiraju  $\sigma$ -veze) i postrance (pri čemu nastaju  $\pi$ -veze).

### 9.13 HIBRIDIZACIJA ORBITALA

Metoda valentnih veza (VB), kako smo je do sada opisali, ne može da se primjeni na vezivanje višatomskih molekula, kao što je npr. metan,  $\text{CH}_4$ . Npr., ako bismo pokušali da primijenimo VB teoriju na metan, napisali bismo elektronsku konfiguraciju ugljenikovog atoma i pogledali kako izgledaju polupopunjene orbitale koje se mogu koristiti za formiranje veza (37). Međutim, u atomu ugljenika imamo samo dvije polupopunjene  $p$ -orbitale. Drugi valentni elektroni su već spareni. Izgleda kao da ugljenik može obrazovati samo dvije veze i imati, dakle, valentnost 2. Znamo, međutim, da je ugljenik skoro uvijek četvorovalentan, tako da moramo revidirati naš model vezivanja.



(37) Ugljenik,  $[\text{He}]2\text{s}^22\text{p}_x^02\text{p}_y^1$



(38) Ugljenik,  $[\text{He}]2\text{s}^12\text{p}_x^12\text{p}_y^12\text{p}_z^1$

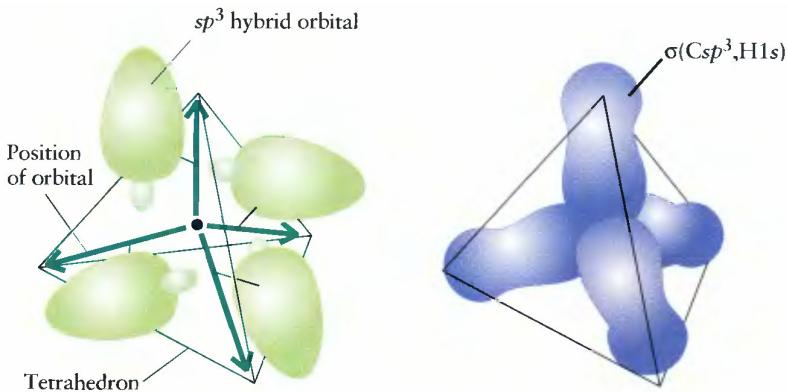
Uočite da ugljenik ima jednu praznu  $p$ -orbitalu. Možemo dobiti više polupopunjenih orbitala u ugljeniku ako investiramo dovoljno energije da **promovišemo** (podignemo) (engl. „promote“) jedan elektron, tj. ekscitujemo ga, u jednu energetski višu orbitalu. Ako ekscitujemo jedan  $2s$  elektron u praznu  $2p$ -orbitalu, dobijamo konfiguraciju prikazanu na Sl. (28). Bez te promocije, jedan atom ugljenika mogao bi formirati samo dvije veze; poslije promocije, on može obrazovati četiri veze. Svaka veza pri svom formiranju oslobađa energiju. Pokazuje se da je, uprkos utrošku energije za promociju, ukupna energija molekula  $\text{CH}_4$  niža nego kada bi ugljenik formirao samo dvije C-H veze. Promocija elektrona moguća je ako se snižava ukupna energija, uzimajući u obzir veći broj veza koje se mogu formirati.

Još uvijek ne možemo objasniti tetraedarski oblik metana, odnosno njegove četiri identične veze. Izgleda kao da bi trebalo da imamo dva različita tipa veza u  $\text{CH}_4$ : jedan tip bi nastao preklapanjem vodonikovih  $1s$ -orbitala sa ugljenikovom  $2s$ -orbitalom, a tri preostale veze dobine bi se preklapanjem vodonikovih  $1s$ -orbitala sa svakom od tri  $2p$ -orbitale ugljenika. Preklapanje sa  $2p$ -orbitalama trebalo bi da da tri  $\sigma$ -veze pod uglovima od  $90^\circ$ .

Da bismo modifikovali ovaj opis, moramo vizuelizovati  $s$ - i  $p$ -orbitale kao talase elektronske gustine centrirane na jezgru atoma. Slično talasima vode, četiri orbitalne proizvode sada tamo gdje se presijecaju nove oblike; ti novi oblici nazivaju se **hibridnim orbitalama**, ili miješanim orbitalama. Četiri hibridne orbitale su identične (MP: samo po obliku, ne po pravcu!) i usmjerene su ka uglovima (MP: tj. rogljevima) jednog tetraedra (Sl. 9.24). Svaka

od orbitala ima jedan čvor u blizini jezgra i jedan „repić“ na drugoj strani, gdje se s- i p-orbitale ne poništavaju potpuno (MP: Ne čini li vam se da bi sve ovo bilo teže shvatljivo ako bi orbitale bile „dijelovi prostora u kojima ....“?).

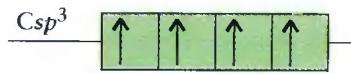
**Primjedba P&L:** Hibridna orbitala je spoj (smjesa) atomskih orbitala *jednog* atoma u molekulu. Ne mješajte ovaj pojam sa izrazom *hibrid* u „rezonanatnom hibridu“, u tom slučaju radilo se o smjesi Lewisovih struktura *cijelog* molekula.



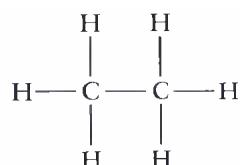
Sl. 9.24 Hibridne orbitale ugljenikovog atoma u metanu. Jedna s- i tri p-orbitale mijesaju se u četiri  $sp^3$  hibridne orbitalne od kojih je svaka usmjerena ka jednom od rogljeva tetraedra. Da bi slika bila jasnija, orbitalne su pomjerene od centra.

Sl. 9.25 Svaka C-H veza u metanu formira se sparivanjem elektrona iz 1s-orbitale jednog od vodonikovih atoma i jednog elektrona iz jedne od  $sp^3$  hibridnih orbitala ugljenika. Rezultat su četiri ekvivalentne  $\sigma$ -veze u tetraedarskom rasporedu.

Četiri hibridne orbitalne u metanu nazivaju se  **$sp^3$  hibridima**, jer su formirane od jedne s-orbitale i tri p-orbitale. Na orbitalno-energetskom dijagramu, hibridizaciju reprezentujemo kao formaciju četiri orbitale jednake energije, intermedijarne u odnosu na energije s- i p-orbitala od kojih su konstruisane (39).



(39)  $sp^3$  hibridizovani ugljenik



(40) Etan,  $\text{CH}_3\text{CH}_3$

Pomoću ovako revidiranog modela možemo sada da razumijemo vezivanje u molekulu metana. Svaku od ugljenikovih  $sp^3$  orbitala zauzima po jedan nespareni elektron. Svaki od tih četiri elektrona može se sparivati sa jednim elektronom iz vodonikovih 1s-orbitala. Orbitalne koje se preklapaju obrazuju  $\sigma$ -veze. (Sl. 9.25). Kako su hibridne orbitalne usmjerene ka rogljevima tetraedra, tako su usmjerene i  $\sigma$ -veze. Sve četiri veze su identične,

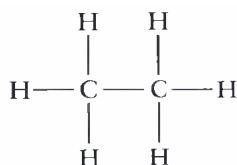
jer predstavljaju iste (MP: ekvivalentne, ali ne iste!) smjese atomskih orbitala. VB opis je sada konzistentan sa eksperimentom.

Važno je stvatiti da metan nije teraedarskog oblika *zato što* ugljenik ima  $sp^3$  hibridne orbitale. Hibridizacija je samo jedan teorijski način da se opišu veze koje su neophodne da bi postojala data molekulska struktura. Hibridizacija je (MP: samo) jedna (MP: od mogućih) interpretacija molekulskog oblika; oblik nije posljedica hibridizacije [MP: Ja mrzim hibridizaciju, ali mislim da su ovi sada malo pretjerali u skromnosti. Kada, naime znamo da se molekul npr. sastoji od jednog atoma ugljenika i četiri atoma vodonika (kao metan), tada koristeći pravila hibridizacije možemo jednoznačno zaključiti da će oblik molekula biti tetraedarski. Ovo ne važi uvijek, ali dosta često.]

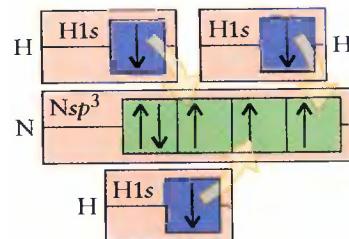
**Hibridne orbitale konstruišu se na atomu (MP: od atomskih orbitala) da bismo reprodukovali karakteristike raspodjele elektrona eksperimentalno određenog oblika molekula.**

#### 9.14 HIBRIDIZACIJA U KOMPLEKSNIJIM MOLEKULIMA

Hibridizaciju možemo koristiti i da opišemo veze u molekulima u kojima ne postoji jedinstven centralni atom. Sve što treba da uradimo je da se skoncentrišemo na individualne atome. Pogledajmo kako to funkcioniše u slučaju etana.



(40) Etan,  $\text{CH}_3\text{CH}_3$

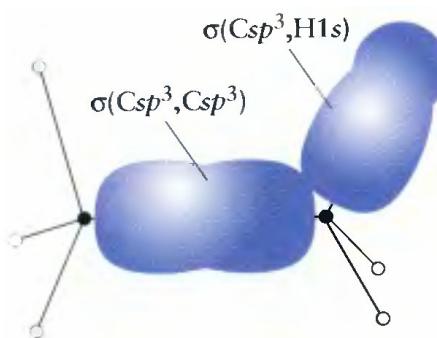


(41) Amonijak,  $\text{NH}_3$

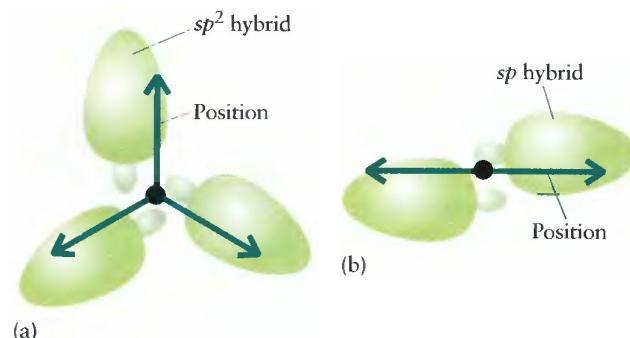
Luisova struktura etana prikazana je na Sl. (40). Prema VSEPR modelu, četiri elektronska para oko svakog atoma (MP: ugljenika) imaju tetraedarski raspored. Ovaj raspored sugerije  $sp^3$  hibridizaciju na atomima ugljenika (MP: Sjetite se moje prethodne primjedbe.). Oba ugljenikova atoma imaju po jedan nespareni elektron u svakoj od četiri  $sp^3$  hibridne orbitale i, kao rezultat, mogu formirati četiri  $\sigma$ -veze usmjerene prema uglovima (po jednog pravilnog tetraedra). Označimo C-C vezu  $\sigma(\text{C}sp^3, \text{C}sp^3)$  da bismo prikazali njen sastav:  $Csp^3$  označava jednu  $sp^3$  hibridnu orbitalu na jednom ugljenikovom atomu, a zagrade pokazuju koje orbitale se preklapaju u C-C  $\sigma$ -vezi. Preostali elektroni u po tri hibridne orbitale na oba C atoma mogu se koristiti za građenje  $\sigma$ -veza sparivanjem s elektronima u 1s-orbitalama šest H atoma (označenih sa H1s). Struktura veza ilustrovana je na Sl. 9.26.

Oblik vezivanja u amonijaku ilustruje kako se opisuju molekuli s jednim usamljenim elektronskim parom. Četiri elektronska para u  $\text{NH}_3$  imaju tetraedarski raspored (prema VSEPR modelu), tako da atom azota opisujemo pomoću  $sp^3$  hibridnih orbitala. Međutim, kako atom azota ima pet elektrona, jedna od ovih hibridnih orbitala je već dvostruko zaposjednuta (41). 1s-elektroni tri atoma vodonika sparuju se s nesparenim elektronima u

preostalim  $sp^3$  hibridnim orbitalama. Ovo sparivanje i preklapanje rezultuje formiranjem tri  $\sigma$ -veze. Za usamljeni par kaže se da zauzima jednu **nevezujuću** (engl. „nonbonding“) **orbitalu**. [MP: postoje i antivezujuće (ili, razvezujuće), engl. „anti-bonding“ orbitale! Kao što kuće može biti vezano za svoju kućicu („bonding“), nevezano („nonbonding“) ili od(raz)vezano „antibonding“.]



Sl. 9.26 VB opis vezivanja u molekulu Etana,  $C_2H_6$ . Samo dvije veze prikazane su pomoću svojih graničnih površina. Svaki par susjednih atoma povezan je  $\sigma$ -vezama formiranim sparivanjem elektrona ili  $H1s$ , ili  $Csp^3$  hibridnih orbitala. Svi uglovi veza su blizu  $109,5^0$  (tetraedarski ugao)



Sl. 9.27 Dvije uobičajene hibridizacione sheme. (a) Jedna  $s$ - i dvije  $p$ -orbitale mijesaju se dajući tri  $sp^2$  hibridne orbitale koje su usmjerene prema uglovima jednog jednakostaničnog trougla. (b) Jedna  $s$ - i jedna  $p$ -orbitala hibridizuju se u dvije suprotno usmjerene  $sp$  hibridne orbitale. U svim slučajevima hibridna orbitala prikazana je duž strijelke koja pokazuje njen položaj i smjer.

Da bismo opisali molekule koji nemaju tetraedarski oblik koristimo različite hibridizacione sheme. Npr., da bismo objasnili trigonalno-planarnu strukturu, kažemo da se mijesanjem jedne  $s$ -orbitale sa dvije  $p$ -orbitale dobijaju tri  $sp^2$  **hibridne orbitale**. Ove hibridne orbitale usmjerene su ka uglovima jednog jednakostaničnog trougla (Sl. 9.27a). Jednu linearu strukturu opisujemo pomoću dvije  $sp$  **hibridne orbitale**, dobijene mijesanjem jedne  $s$ -orbitale i jedne  $p$ -orbitale (Sl. 9.27b). Tri najvažnija tipa hibridizacije u hemiji su

Tetraedarska hibridizacija: četiri  $sp^3$  hibridne orbitale, ugao  $109,5^0$

Trigonalno-planarna hibridizacija: tri  $sp^2$  hibridne orbitale, ugao  $120^0$

Linearna hibridizacija: dvije  $sp$  hibridne orbitale, ugao  $180^0$

Notacija  $sp^3$  kaže nam da je svaka od četiri hibridne orbitalne obrazovana od jedne  $s$ -orbitale i tri  $p$ -orbitale. Notacija  $sp^2$  znači da je svaka od tri hibridne orbitalne formirana od jedne  $s$ -orbitale i tri  $p$ -orbitale, ostavljajući jednu nehibridizovanu  $p$ -orbitalu. Atom sa  $sp$  hibridizacijom ima dvije hibridne orbitalne, od kojih je svaka obrazovana od jedne  $s$ -orbitale i jedne  $p$ -orbitale, pri čemu su (pre)ostale dvije nehibridizovane  $p$ -orbitale. Bez obzira koliko atomskih orbitala mijesamo, broj hibridnih orbitala je uvijek jednak broju atomskih orbitala. Ostale karakteristike shema hibridizacije date su u Tab. 9.5.

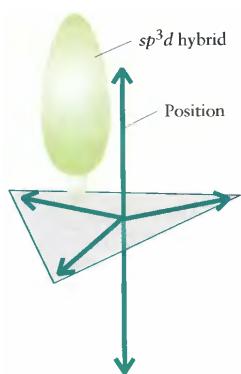
Tab. 9.5 Hibridizacija i oblik molekula

Broj smješanih atomske orbitala	Struktura (oblik) hibridnih orbitala	Tip hibridizacije	Broj hibridnih orbitala oko centralnog atoma
2	linearan	$sp$	2
3	trigonalno-planaran	$sp^2$	3
4	tetraedarski	$sp^3$	4
5	trigonalno-bipiramidalan	$dsp^3$	5
6	oktaedarski	$d^2sp^3$	6

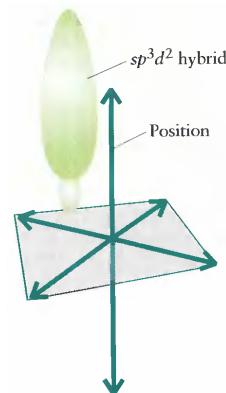
**U teoriji valentnih veza, veze se formiraju sparivanjem elektrona u orbitale susjednih atoma; prihvata se određene sheme hibridizacije tako da odgovara obliku molekula i rasporedu elektronskih parova.**

### 9.15 HIBRIDI KOJI UKLJUČUJU $d$ -ORBITALE

Atomi elemenata iz treće i kasnijih perioda mogu smjestiti više od četiri elektronska para koristeći svoje  $d$ -orbitale. Kada centralni atom ima pet parova valentnih elektrona, potrebno je imati pet orbitala u valentnoj ljudsci. U tom slučaju, atom koristi jednu  $d$ -orbitalu uz četiri  $s$ - i  $p$ -orbitala (MP: uobičajene) valentne ljudske. Ako hoćemo da opišemo trigonalno-bipiramidalni raspored elektronskih parova, Tab. 9.5 nam kaže da treba da hibridizujemo baš tih pet orbitala. Rezultujuće orbitale nazivaju se  $dsp^3$  hibridnim orbitalama (Sl. 9.28). Tu hibridizaciju koristimo kada opisujemo npr. molekul  $PCl_5$ .



Sl. 9.28



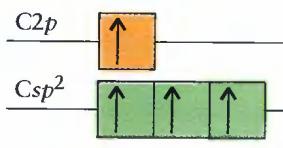
Sl. 9.29

Da bismo smjestili šest elektronskih parova oko jednog atoma, potrebno nam je šest orbitala i tada koristimo dvije  $d$ -orbitale zajedno sa  $s$ - i  $p$ -orbitalama. Tab. 9.5 pokazuje da od tih šest atomske orbitala treba da formiramo šest  $d^2sp^3$  hibridnih orbitala, jer su ovi hibridi usmjereni ka uglovima jednog pravilnog oktaedra (Sl. 9.29). Tu shemu koristimo kada želimo da opišemo oktaedarske rasporede elektronskih parova, kao u  $SF_6$  ili  $XeF_4$ .

**Oktetni rasporedi korespondiraju uključivanju  $d$ -orbitala, koje se miješaju sa  $s$ - i  $p$ -orbitalama dajući hibridizacione sheme konzistentne sa VSEPR modelom i eksperimentima.**

### 9.16 VIŠESTRUKE UGLJENIK-UGLJENIK VEZE

Da bismo opisali ugljenik-ugljenik dvostrukе veze, polazimo od strukturu etena,  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ . Na osnovu eksperimentalnih rezultata znamo da svih šest atoma u etenu leže u istoj ravni, sa H-C-H i C-C-H uglovima veza od  $120^{\circ}$ . Potrebna nam je  $sp^2$  hibridizacija da reprodukujemo raspodjelu elektrona koju ti uglovi sugerisu. U svakoj od tri hibridne orbitale nalazi se po jedan elektron. Četvrti valentni elektron svakog atoma (MP: ugljenika) mora, dakle, da zauzima jednu nehibridizovanu  $p$ -orbitalu, što daje aranžman (42). Nehibridizovana  $p$ -orbitala normalna je na ravan koju obrazuju hibridi (Sl. 9.30). Dva ugljenikova atoma formiraju jednu  $\sigma$ -vezu preklapanjem po jedne  $sp^2$  hibridne orbitale oba atoma. H atomi grade  $\sigma$ -veze sa preostalim  $sp^2$  hibridima. Ovaj raspored orbitala ostavlja elektrone u dvije nehibridizovane  $2p$ -orbitale slobodnim da se sparaju i formiraju jednu  $\pi$ -vezu.

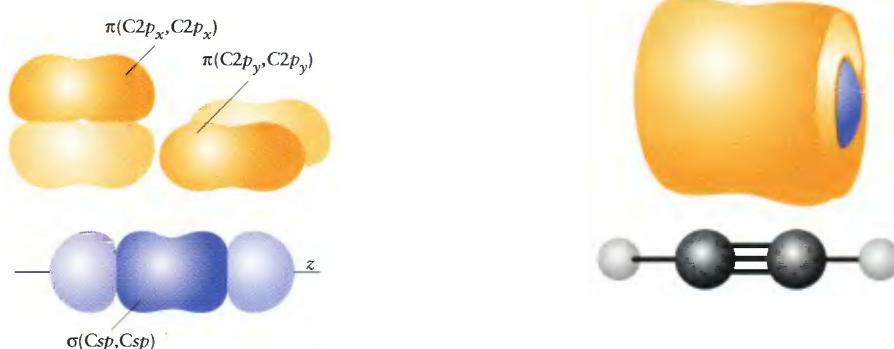


(42)  $sp^2$  hibridizovani ugljenik



Sl. 9.30 Izgled etena (etilena)

Luisova struktura linearног molekula etina (ranije ime, acetilen) (MP: Šta mislite, kako se ranije prezivao Mihajlo?) je  $\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ . Da bismo opisali vezivanje u ovom molekulu, potrebna nam je hibridizaciona shema koja daje dvije ekvivalentne orbitale pod uglom od  $180^{\circ}$ . To je  $sp$  hibridizacija. Oba C atoma imaju po jedan elektron u svojim  $sp$  hibridnim orbitalama i po jedan elektron u obje svoje uzajamno normalne nehibridizovane  $2p$ -orbitale. Elektroni u  $sp$  hibridnim orbitalama sparaju se i formiraju jednu ugljenik-ugljenik  $\sigma$ -vezu. Elektroni iz preostalih  $sp$  hibridnih orbitala sparaju se sa vodonikovim  $1s$ -elektronima i obrazuju dvije ugljenik-vodonične  $\sigma$ -veze. Elektroni iz perpendikularnih  $2p$  orbitala sparaju se u dvije  $\pi$  veze, pod međusobnim uglom od  $90^{\circ}$ . Rezultujuća shema vezivanja prikazana je na Sl. 9.34.



Sl. 9.34 Etin (etilen)

**Višestruke veze formiraju se kada jedan atom obrazuje jednu  $\sigma$ -vezu koristeći jednu hibridnu orbitalu, i jednu ili više  $\pi$  veza koristeći nehibridizovane orbitale.**

**“Da steh ich nun, ich armer Tor!  
Und bin so klug als wie zuvor;”**

**J.W. Goethe, *Faust I*,  
Eine Tragödie**