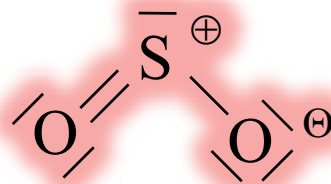


## Molekül Geometrisi

Kimyasal bağlar kısmında anlatılan, dublet ve oktet yapısına dayalı basit kovalent bağ kuramının bazı eksiklikleri vardır. Örneğin, Lewis yapıları bazı çok atomlu kovalent molekül ve iyonlar için doğru bir şekilde yazılamaz ve çoğu kez molekül veya çok atomlu iyonun bağ uzunlukları ve polarlıkları da tek bir Lewis formülüyle açıklanamaz. Ayrıca, **Lewis yapıları moleküllerin nasıl bir geometrik yapıda düzenlendiği konusunda hiçbir bilgi vermez.** Bu kısımda bağ kuramı biraz daha genişletilecek ve moleküllerin geometrik yapılarının tahmin edilmesinde etkili olan parametreler tartışılacaktır.

Bazen, **Lewis yapısı başarıyla yazılan** bir molekülün **gözlenen bazı özellikleri yazılan bu yapıya uymaz.** Yani, oktet prensibi ve gözlenen özellikler tek bir formülle açıklanamaz. Böyle durumlarda oktet prensibine dayalı yapıyla, gözlenen özellikleri yansıtan yapı aynı anda verilir ve bu duruma **rezonans**, durumu açıklayan formüllere de **rezonans formülleri** denir.

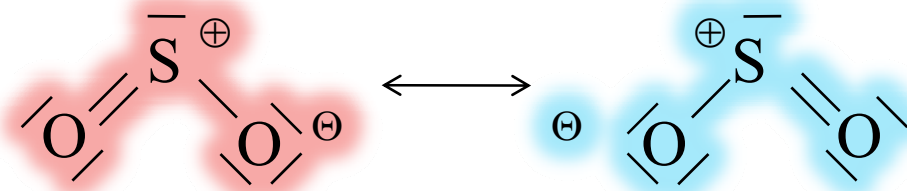
Örneğin, daha önce  $\text{SO}_2$  için türetilen yapı iki açıdan uygun değildir.



1- Bu yapı kükürt atomunun bir oksijen atomuna tek, diğer oksijen atomuna çift bağla bağlandığını gösterir. Buna göre çift bağın daha kısa, tek bağın daha uzun olması beklenir ki, ölçümler iki bağın eşit uzunlukta olduğunu göstermektedir.

2- Yine bu yapıda oksijen atomlarından biri diğerine göre daha negatif gözükmektedir. Oysa yapılan ölçümler her iki oksijen atomunun da aynı yüke sahip olduğunu göstermektedir.

Böyle durumlarda, molekülün gözlenen özelliklerine uygun bir yapının gösterilebilmesi için iki veya daha çok Lewis yapısının birlikte kullanılması gereklidir. Bu yazılımın anlamı şudur: **gerçek yapı rezonans formüllerinin tümünün bir melezi şeklinde bulunur.**  $\text{SO}_2$  molekülü için rezonans formülleri aşağıda verilmiştir.

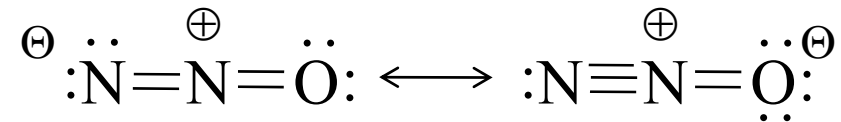


**Gerçek yapı rezonans formüllerinin herhangi biriyle tek başına gösterilemez. Gerçek yapı bu iki formülün arasında orta bir yerdedir. Yani, gerçek yapıda kükürt ile oksijenler arasındaki bağ ne tek, nede çift bağdır. Tek ile çift bağ arasında bir uzunluktadırlar ve her ikisi de özdeştir (yani bağ enerjileri eşittir). Ayrıca gerçek yapıda oksijenlerin üzerindeki yükler de eşittir. Buna göre her iki oksijen üzerinde eşit ve  $\frac{1}{2}$ - yük varmış gibi düşünülebilir.**

**Unutmayınız!!! Sadece tek bir tür  $\text{SO}_2$  molekülü ve buna ilişkin de tek bir yapı vardır. Bu yapı ise, yukarıda gösterilen iki yapı arasında bir yapıdır...**

**Burada sorun  $\text{SO}_2$  molekülünün farklı bir yapıda olması değildir, Sorun Lewis kuramının bu tür yapıları göstermede yetersiz ve aciz kalmasıdır.**

Belli bir molekül veya çok atomlu iyonun bütün rezonans sınır formülleri aynı geometrik yapıda bulunmalı ve enerjileri eşit veya birbirine yakın olmalıdır. Çizgisel bir molekül olan nitrozoksitin ( $\text{N}_2\text{O}$ ) rezonans sınır formülleri aşağıda gösterilmiştir.



Neden bu iki formülü birlikte verme ihtiyacı duyarız? Yapılan ölçümler göstermiştir ki,  $\text{N}=\text{N}$  çifte bağı 120 pm,  $\text{N}\equiv\text{N}$  üçlü bağı 109 pm olmalıdır. Gerçek  $\text{N}_2\text{O}$  molekülünde ise ölçülen azot-azot bağının uzunluğu 113 pm bulunmuştur. Yani, molekülde azot-azot bağı ikili ve üçlü bağ arasında bir bağ uzunluğundadır ve verilen melez yapıya uygundur. Benzer şekilde ölçülen azot-oksijen bağının uzunluğu (119 pm) ise, çiftli  $\text{N}=\text{O}$  bağı (115 pm) ile tekli  $\text{N}-\text{O}$  bağının (136 pm) uzunluğu arasındadır.  $\text{N}_2\text{O}$  molekülünün dipol momenti sıfıra yakındır. Verilen melez yapı yine bu duruma uygundur ve çizgisel molekülün her iki ucu da eşit ölçüde negatif olup pozitif yük merkezde toplanmış bulunmaktadır. Bu melez molekül yönlenmez.

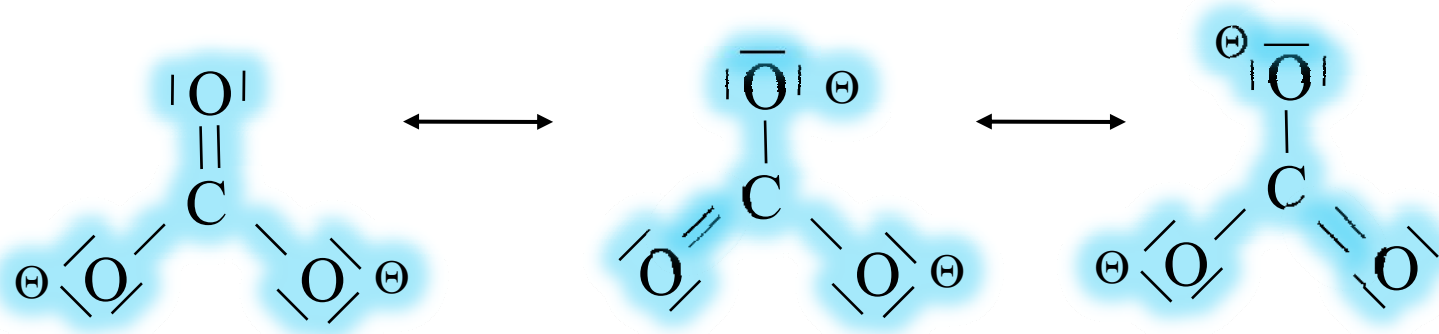
Olası diğer bir yapı olan ve aşağıda verilen yapı bir çok nedenden dolayı yazılamaz.



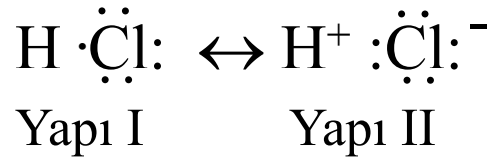
Molekülde iki komşu atomun yükü aynıdır ki, bu bağın oluşmasını engelleyen bir durumdur. Ayrıca oksijen azottan daha elektronegatif olmasına karşın azot atomuna elektron vermiş ve pozitif yükle yüklenmiş görünmektedir. Sol tarafta bulunan azotun üzerinde çok büyük bir yük mevcuttur ve molekülün enerji içeriği oldukça yüksek görünmektedir. **Rezonans, bir yapıda yüklerin lokalizasyonu (belirli bir yerde birikmesi) yerine, yüklerin delokalizasyonuna (her yere eşit dağılımına) neden olur.**

Bir iyonda yükün delokalize olması karbonat iyonunun rezonans formülleri kullanılarak açıklanabilir. Karbonat iyonu düzlemsel olup tüm bağları eşdeğerdir. Ayrıca moleküldeki bütün oksijen atomları da aynı derece negatiftir. Formal yüklerin toplamı da iyonun üzerindeki yüke eşittir.

Önceki örneklerde olduğu gibi rezonans olayı yükün delokalize olmasına neden olur. Burada iyonun negatif yükünü oluşturan fazladan iki elektronun yerini kesin olarak belirlemek imkansızdır.

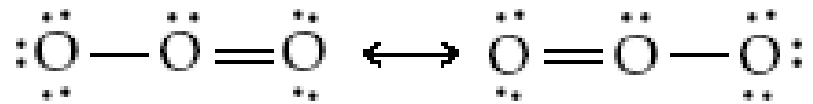


Bazen polar bir molekülün yük dağılımını göstermek için de rezonans kavramı kullanılır. Örneğin HCl hem iyonik hem de kovalent karakter gösterir. Gerçekte HCl molekülü bu iki yapı arasında bir davranış gösterir.

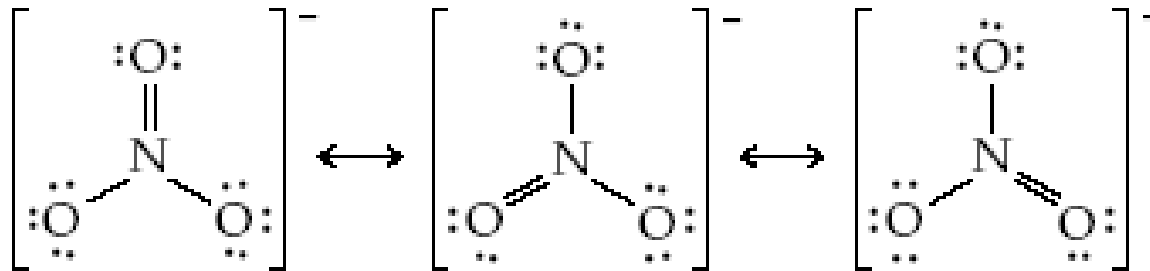


Gerçek yapı rezonans formüllerinin arasında bir yapıdır. Daha önce hesaplandığı üzere, HCl molekülü %83 kovalent, %17 iyoniktir.

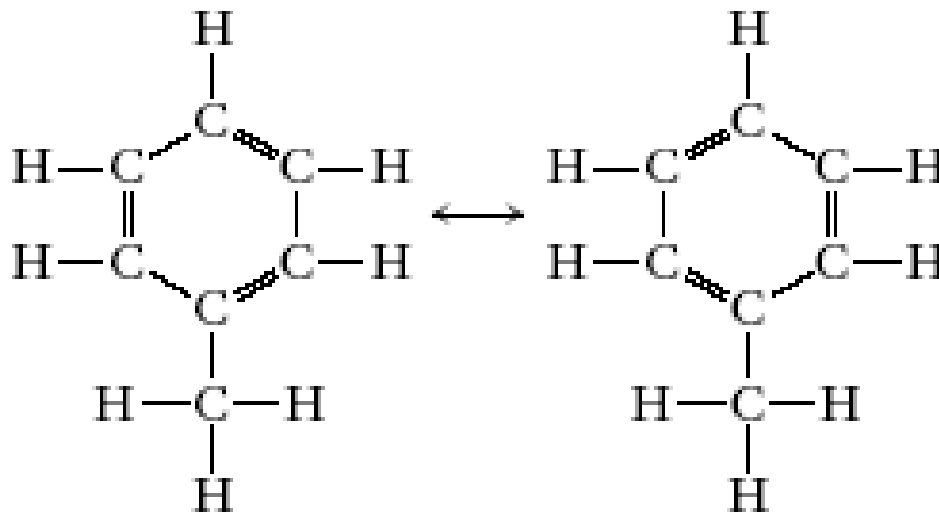
## Bazı yaygın moleküllerin rezonans formülleri



Ozon



Nitrat iyonu



Toluen

**Oktet kuralının bazı istisnaları vardır.** Bazı molekül ve iyonlar asal gaz yapısına ulaşmadığı halde kararlılık gösterebilirler. Aynı şekilde bazı moleküller elektronik yapıları oktet kuralına uymayan atomları içerebilirler ( $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{PCl}_5$  vb). Veya toplam değerlik elektronlarının sayısı tek olan bazı moleküller vardır ( $\text{NO}$  ve  $\text{NO}_2$ ).

Elektron sayısı tekli olan moleküllerin sayısı oldukça azdır ve genelde kısa ömürlüdürler. Çift sayıda elektron içeren, fakat oktet yapısına uymayan moleküllerin sayısı daha fazladır. Bunların bazılarında 8 den az, bazılarında ise 8 den fazla değerlik elektronlarıyla çevrili atomlar bulunur.

Örneğin, Be atomunun iki değerlik elektronu vardır ve yaptığı kovalent bağlarda ancak son yörüngesinde iki çift (4 adet) elektron bulunabilir. Bu nedenle Be atomu,  $\text{BeCl}_2$  molekülünde oktede ulaşamaz, klor atomları ise oktet yapısına ulaşırlar..

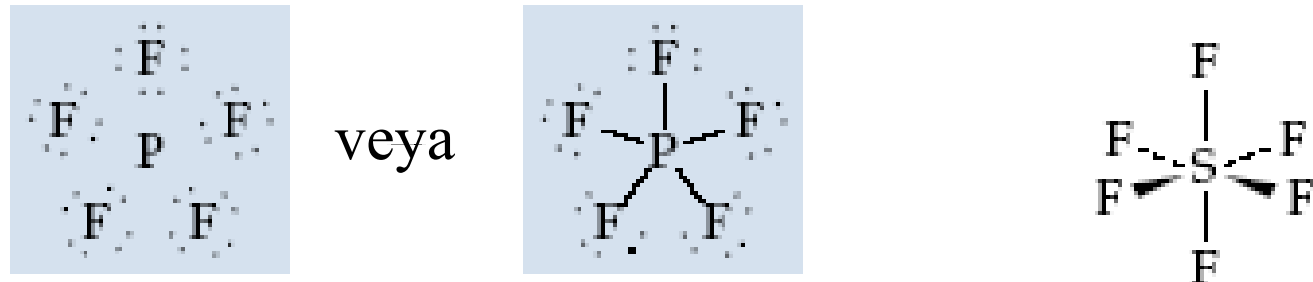




**Bor atomunun** üç değerlik elektronu vardır ve bu elektronlar çiftleştiklerinde bor atomu etrafında ancak 6 adet elektron bulundurabilir. Bu nedenle  $\text{BCl}_3$  molekülünde bor atomu oktede ulaşamaz, klor atomları ulaşır.



**Fosfor atomu** V. Gurup elementidir ve 5 adet değerlik elektronu vardır. Bu elektronlar çiftleşerek fosfor atomu etrafında 10 adet elektron bulunmasına neden olur. Bu nedenle  $\text{PF}_5$  molekülünde 5 bağ bulunur ve oktet aşılr. Flor atomları ise oktede ulaşır.



Benzer şekilde kükürt atomunun 6 değerlik elektronu vardır ve  $\text{SF}_6$  molekülünde olduğu gibi 12 elektron içeren 6 bağ yapabilir.

Şimdiye kadar yaptığımız işlemlerde kovalent bağ oluşum kriteri olarak atomların oktet yapısına ulaşma eğilimi kullanılmıştı. Fakat **oktet kuralının istisnalarını incelerken önemli bir durum karşımıza çıkmaktadır.** Kovalent bağ oluşumunun oktetten daha çok değerlik (valens) elektronlarının çiftleşmesi prensibine dayandırılmasının daha uygun ve mantıklı olacağı görülmektedir.

### **Elektron Çiftlerinin Birbirini İtmesi Ve Molekül Geometrisi**

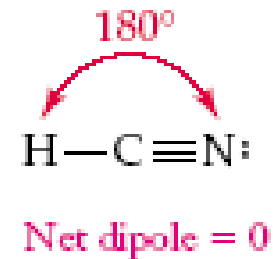
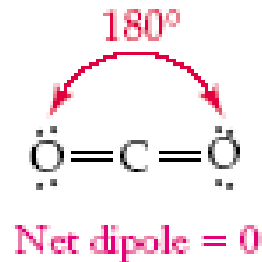
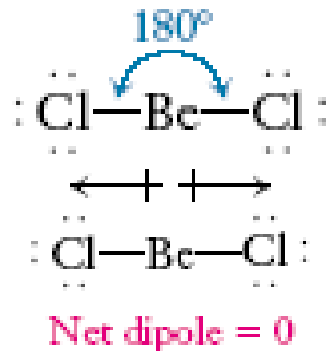
Molekül ve çok atomlu iyonlarda, atomların oluşturduğu geometrik düzen **değerlik kabuğu elektron çiftlerinin birbirini itmesi** (valens-shell electron-pair repulsion) kuramı yardımıyla tahmin edilir. Bu kuramda bağ yapan ve bağ yapmayan elektron çiftleri “**yük bulutları**” olarak düşünülür ve yük bulutlarının birbirini iterek mümkün olan en uzak (etkileşimin en az olduğu) noktaya yerleşeceği ve molekülün belirli bir geometrik şekil alacağı öngörülür. VSEPR kuramı merkez atomun iki veya daha fazla atoma bağlandığı molekül ve iyonlara uygulanır.

## VSEPR kuramı genellikle iki adımda uygulanır.

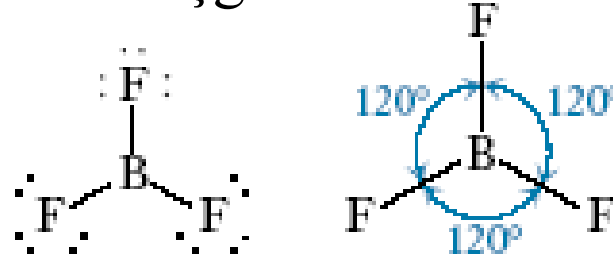
**1. adım:** molekülün nokta yapısı yazılır ve merkez atom etrafında bağ yapan ve yapmayan elektron çiftlerinin (yük bulutlarının) sayısı bulunur. Atom etrafında eğer varsa çoklu bağlar elektron sayısına bakılmaksızın tek yük bir bulutu olarak değerlendirilir.

**2. adım:** bağ yapan ve yapmayan elektronların yük bulutlarının birbirlerini iteceği düşünülerek, birbirleriyle mümkün olan en uzak konumda bulunacakları bir geometrik yapı tahmin edilir. Bu geometrik şekil yük bulutlarının sayısına bağlı olacaktır.

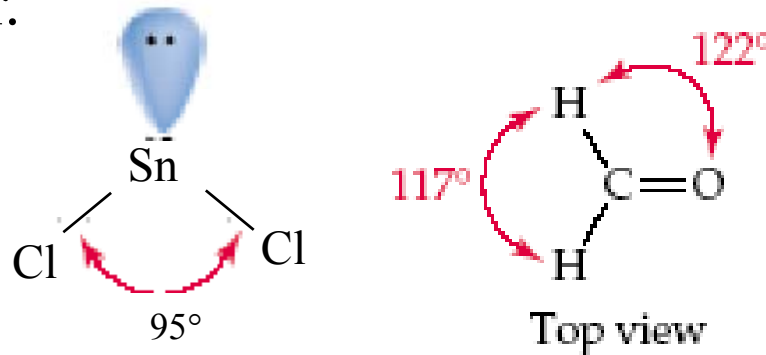
**İki yük bulutu:** sadece iki yük bulutu bulunduğunda yük bulutlarının birbirinden en uzakta olacakları konum çizgisel geometrik şekildir.



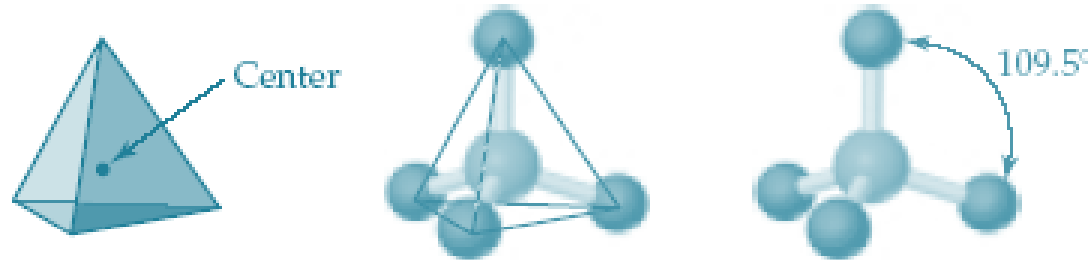
**Üç yük bulutu:** Merkez atom etrafında üç bağ yapmış elektron çifti bulunduğunda ( $\text{BF}_3$ ) yük bulutlarının birbirinden en uzakta olacakları geometrik şekil düzlemsel üçgendir.



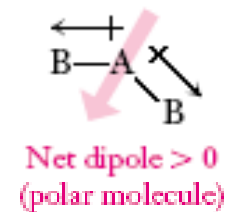
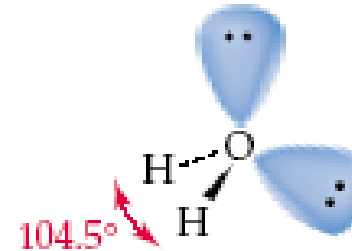
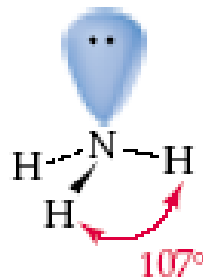
Eğer,  $\text{SnCl}_2$  de olduğu gibi merkez atom üzerinde bağ yapmadan kalan bir elektron çifti varsa, bu yük bulutu daha geniş bir hacme yayılacağından diğer atomları sıkıştırarak aralarındaki açığı daraltır ( $120$  yerine  $95^\circ$ ). Eğer formaldehitte olduğu gibi molekülde çift bağ varsa, çift bağ tek bağa göre daha geniş olduğundan yine açığı daraltıcı etkide bulunur.



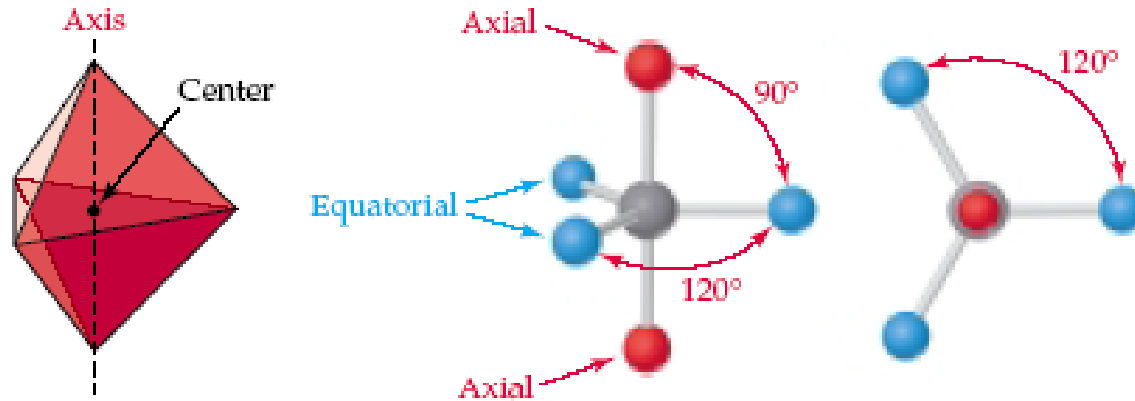
**Dört yük bulutu:** Merkez atom etrafında dört bağ yapmış elektron çifti bulunduğunda ( $\text{CH}_4$ ) yük bulutlarının birbirinden en uzakta olacakları geometrik şekil tetrahedral (düzgün dörtyüzlü) yapıdır.



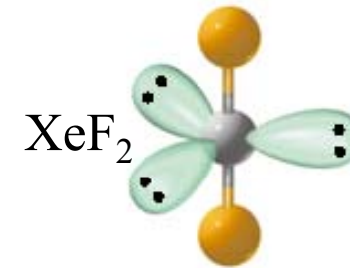
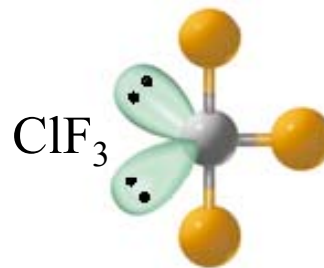
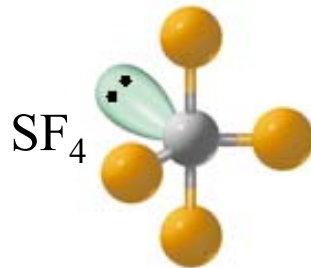
Eğer,  $\text{NH}_3$  de olduğu gibi merkez atom üzerinde bağ yapmadan kalan bir elektron çifti varsa, bu yük bulutu daha geniş bir hacme yayılacağından diğer atomları sıkıştırarak aralarındaki açığı daraltır ( $109.5$  yerine  $107^\circ$ ). Eğer su molekülünde olduğu gibi molekülde bağ yapmadan kalan iki elektron çifti varsa, bu çiftler daha fazla yayılacağından açı daha da daralacaktır ( $104.5^\circ$ ).



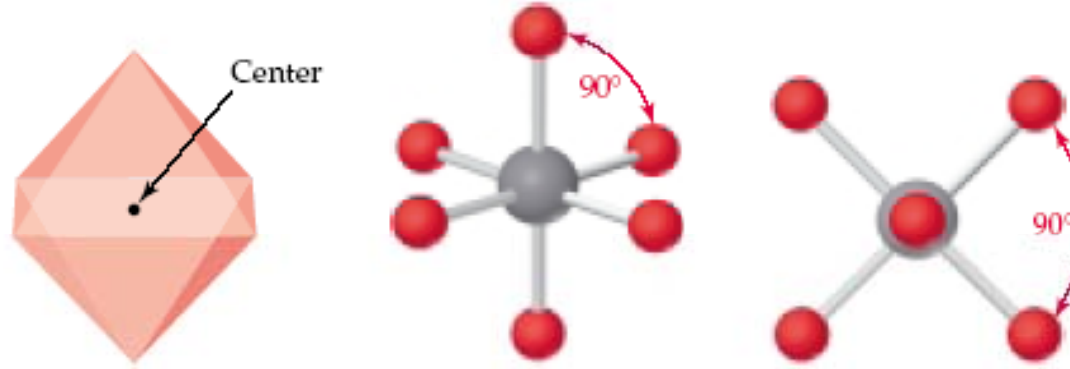
**Beş yük bulutu:** Merkez atom etrafında beş bağ yapmış elektron çifti bulunduğunda ( $\text{PCl}_5$ ), yük bulutlarının birbirinden en uzakta olacakları geometrik şekil üçgensel bipiramit yapıdır.



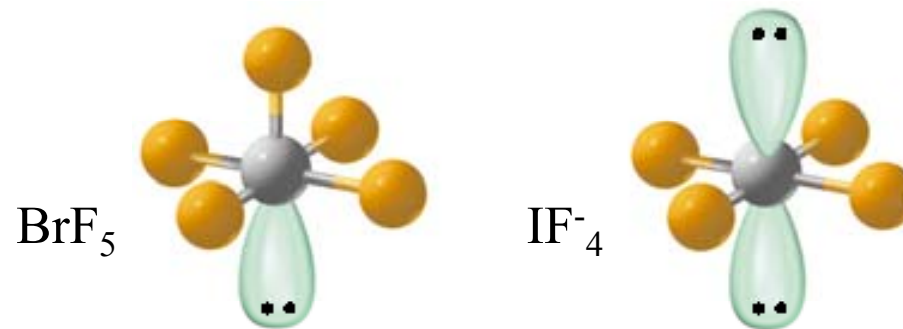
Bu yapıdaki beş bağ eşdeğer değildir. 2, 4, 5 numaralı yerle ekvator, 1 ve 3 numaralı yerler boylamsal mevkilerdir. Boylam bağları daima ekvator bağlarından daha uzundur. Bu molekülde bir veya daha fazla bağ yapmamış elektron çifti varsa bunlar öncelikle ekvator mevkisini işgal ederler.



**Altı yük bulutu:** Merkez atom etrafında altı bağ yapmış elektron çifti bulunduğunda ( $\text{SF}_6$ ), yük bulutlarının birbirinden en uzakta olacakları geometrik şekil oktahedral (düzgün sekizyüzlü) yapıdır.



Bu yapıdaki altı mevkide bulunan altı bağ da eşdeğerdir. Böyle bir molekülde bir veya daha fazla bağ yapmamış elektron çifti varsa bunlar öncelikle piramidin tepe noktalarına yerleşir.



**Bağ sayısı**

**Bağ yapmayan  
çift sayısı**

**Yük bulutu sayısı**

2

0

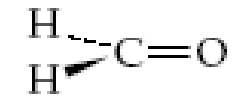
2



3

0

3



2

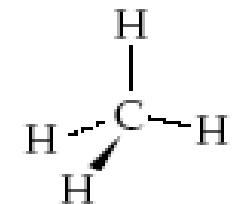
1



4

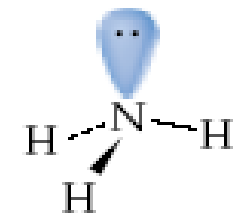
0

4



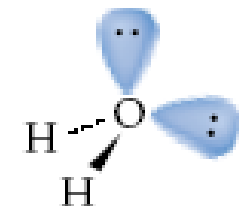
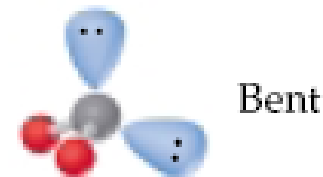
3

1



2

2





Bağ sayısı

Bağ yapmayan  
çift sayısı

Yük bulutu sayısı

5

0

4

1

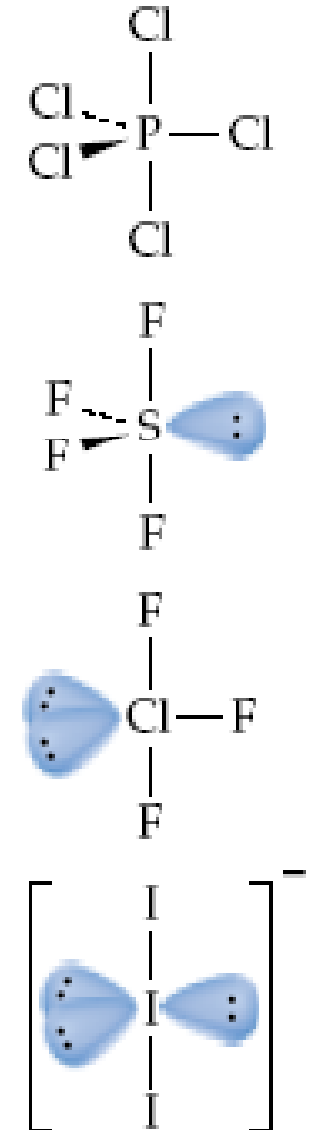
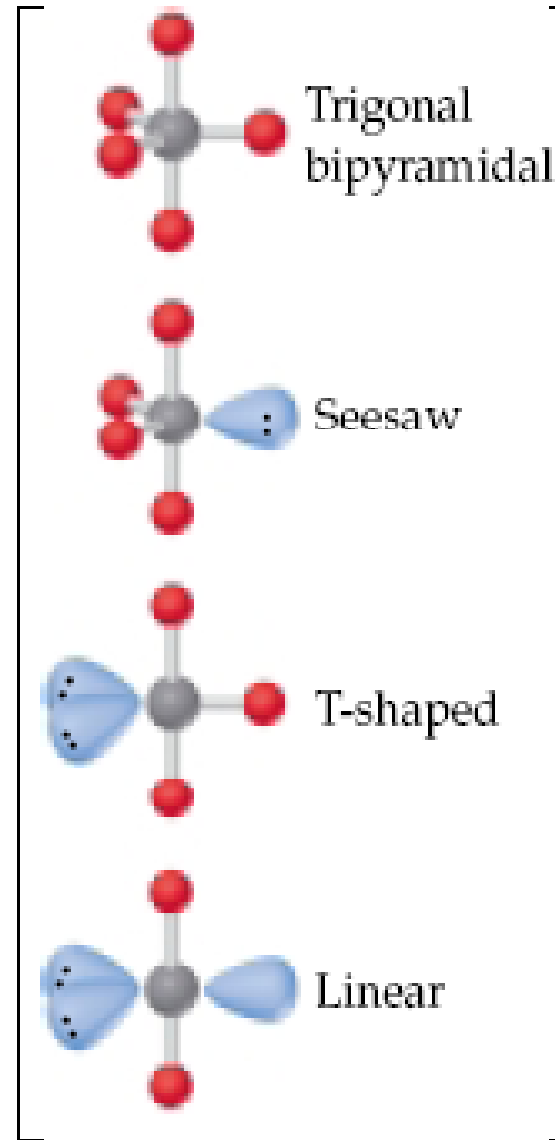
3

2

2

3

5



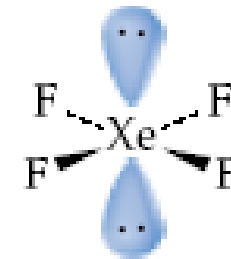
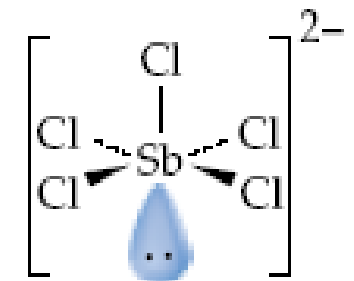
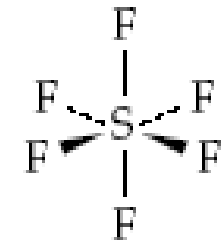
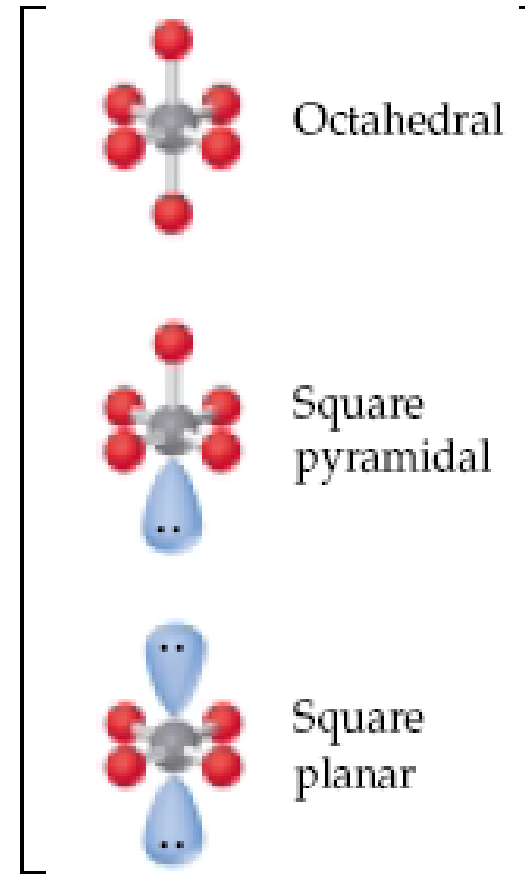
**Bağ sayısı**

**Bağ yapmayan  
çift sayısı**

**Yük bulutu sayısı**

6	0
5	1
4	2

6



**Örnek:** VSEPR kuramını kullanarak aşağıdaki iyonların geometrik şekillerini tahmin ediniz. Yapılardaki tüm bağlar tekli bağdır. Her halojen atomu bağa tek elektronla katkıda bulunmaktadır. a)  $\text{TlCl}_2^+$ , b)  $\text{AsF}_2^+$ , c)  $\text{IBr}_2^-$ , d)  $\text{SnCl}_3^-$ , e)  $\text{ClF}_4^-$ .

**A ile gösterilen merkez atomunun değerlik elektronlarının sayısı (grup No) ile merkez atomuna bağlı olan atomların verdiği elektron sayısı X ve iyon yükünü yok etmek için gereken sayı Y değerlerinin toplamı merkez atom üzerinde bulunan değerlik elektronlarının toplam sayısını verir. Bu sayının yarısı ise toplam elektron çifti sayısını (yük bulutu sayısını) verir. Bağ yapan elektron çifti sayısı ve bağ yapmayan elektron çifti sayısı saptanır ve geometrik yapıya karar verilir.**

$$A + X + (Y) = \text{toplam e sayısı} \quad \text{bağ yapan} \quad \text{bağ yapmayan}$$

$$\text{a) } \text{TlCl}_2^+ \quad 3 + 2 - 1 = 4 \quad 4/2 = 2 \text{ e çifti} \quad 2 \quad 0$$

İki elektron çifti çizgisel bir yapı oluşturur.



$$A + X + (Y) = \text{toplam e sayısı} \quad \text{bağ yapan} \quad \text{bağ yapmayan}$$

b)  $\text{AsF}_2^+ \quad 5 + 2 - 1 = 6 \quad 6/2 = 3 \text{ e çifti} \quad 2 \quad 1$

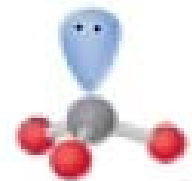
Üç elektron çifti açısall düzlemsel üçgen bir yapı oluşturur.



$$A + X + (Y) = \text{toplam e sayısı} \quad \text{bağ yapan} \quad \text{bağ yapmayan}$$

c)  $\text{SnCl}_3^- \quad 4 + 3 + 1 = 8 \quad 8/2 = 4 \text{ e çifti} \quad 3 \quad 1$

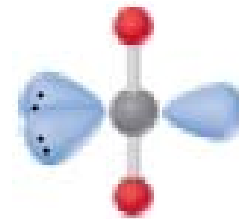
Dört elektron çifti üçgensel piramit bir yapı oluşturur.



$$A + X + (Y) = \text{toplam e sayısı} \quad \text{bağ yapan} \quad \text{bağ yapmayan}$$

d)  $\text{IBr}_2^- \quad 7 + 2 + 1 = 10 \quad 10/2 = 5 \text{ e çifti} \quad 2 \quad 3$

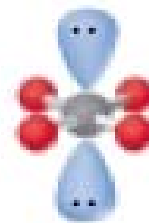
Beş elektron çifti çizgisel bir yapı oluşturur.



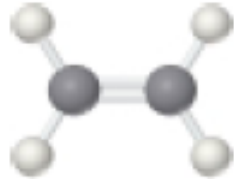
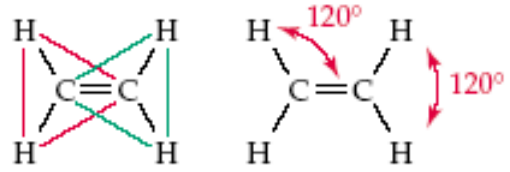
$$A + X + (Y) = \text{toplam e sayısı} \quad \text{bağ yapan} \quad \text{bağ yapmayan}$$

e)  $\text{ClF}_4^- \quad 7 + 4 + 1 = 12 \quad 12/2 = 6 \text{ e çifti} \quad 4 \quad 2$

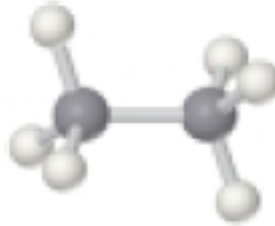
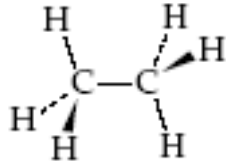
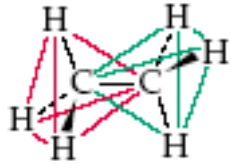
Altı elektron kare düzlem bir yapı oluşturur.



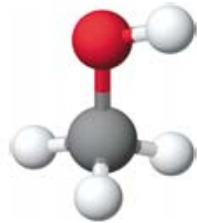
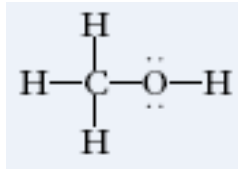
Birden fazla merkez atomlu moleküllerin yapıları da VSEPR kuramıyla tahmin edilebilir. Öncelikle bu tür yapıların doğru Lewis yapıları yazıldıktan sonra bağ sayıları ve bağ yapmamış elektron çiftleri yardımıyla geometrik şekilleri tahmin edilebilir.



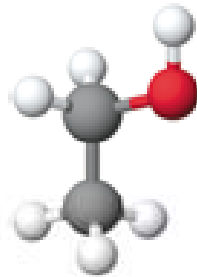
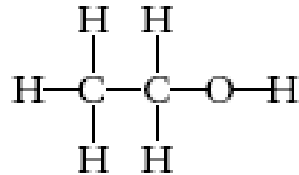
Etilen



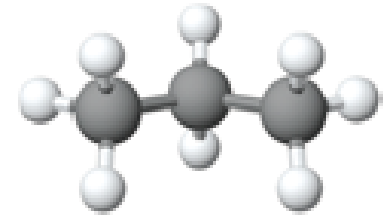
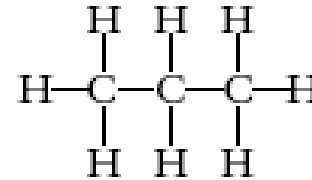
Etan



Metanol



Etanol

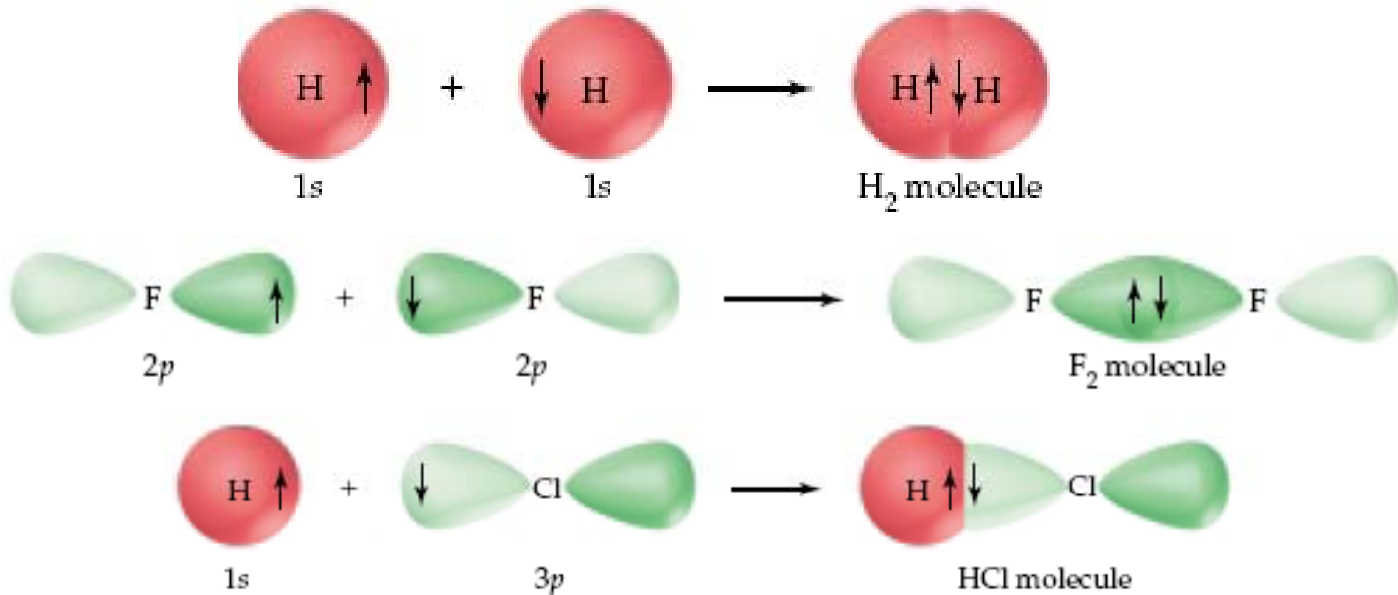


Propan

## Valens Bağ Teorisi ve Melez Orbitaller Kavramı

Lewis elektron nokta formülleri bir moleküldeki elektronların basit dağılımını gösterir ve VSEPR kuramı da bir molekülün geometrik şeklinin belirlenmesine yardımcı olur, fakat her iki model de oluşan kovalent bağların elektronik doğası hakkında detaylı bir bilgi vermez.

Valens (değerlik elektronları) bağ teorisi ise valens elektronları çiftleşirken orbitallerin nasıl üst üste binerek birleştikleri ve kovalent bağları oluşturdıkları konusunda resimsel bilgi verir.

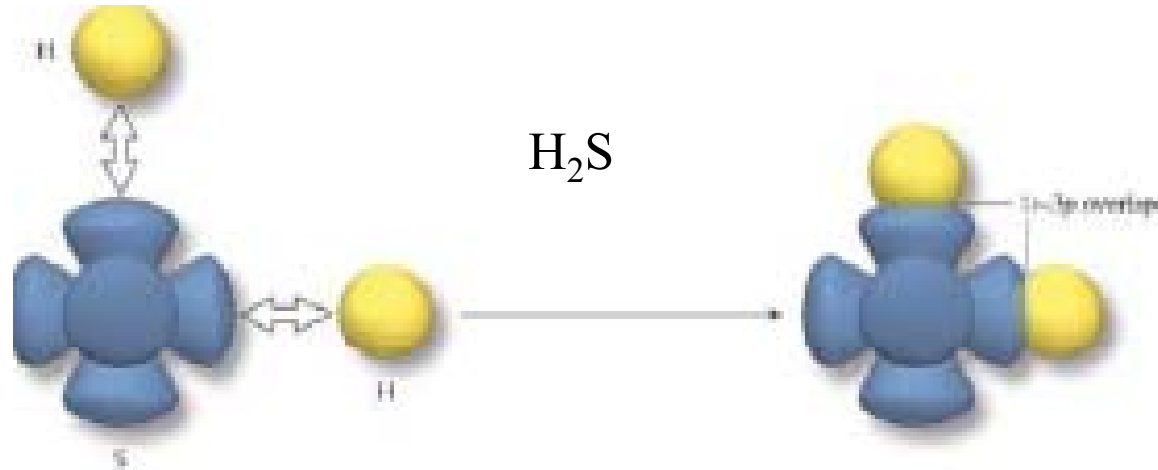


## Valens (değerlik elektronları) bağ teorisine göre,

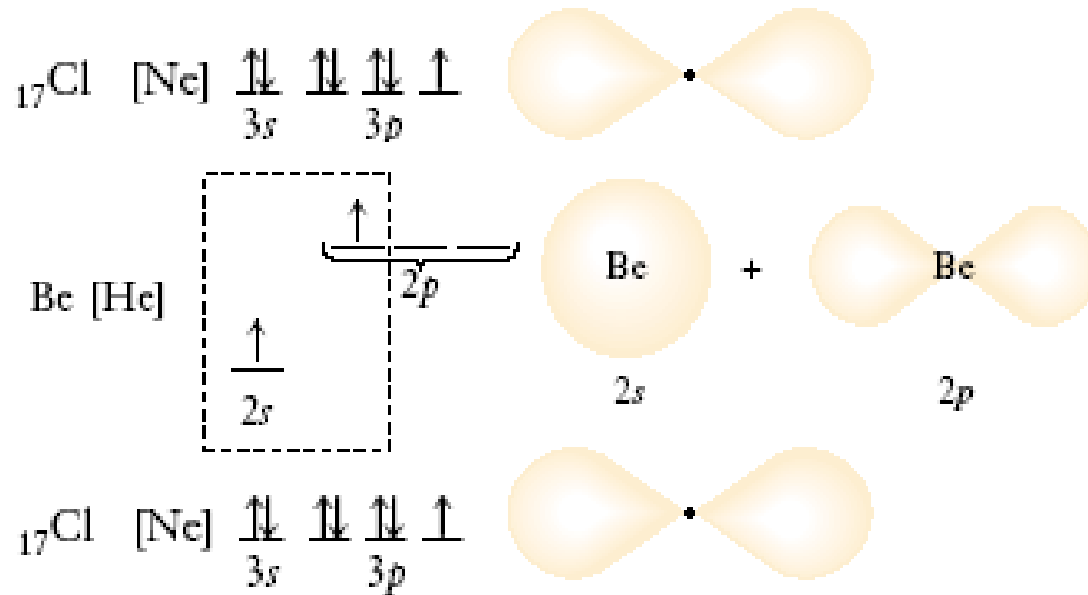
Kovalent bağlar, her biri zıt spinli bir elektron içeren atomik orbitallerin üst üste binmesiyle oluşurlar,

Bağ yapan her atom kendi atomik orbitalini muhafaza eder, fakat üst üste binen orbitallerdeki çiftleşmiş elektronlar her iki atom tarafından paylaşılır,

Üst üste binen orbitallerin sayısı ne kadar fazlaysa bağ o kadar kuvvetlidir. Buna göre molekülde s orbitallerinin haricinde diğer orbitallerin bulunması durumunda, orbitallerin bir yön karakterinin bulunmasına neden olur.

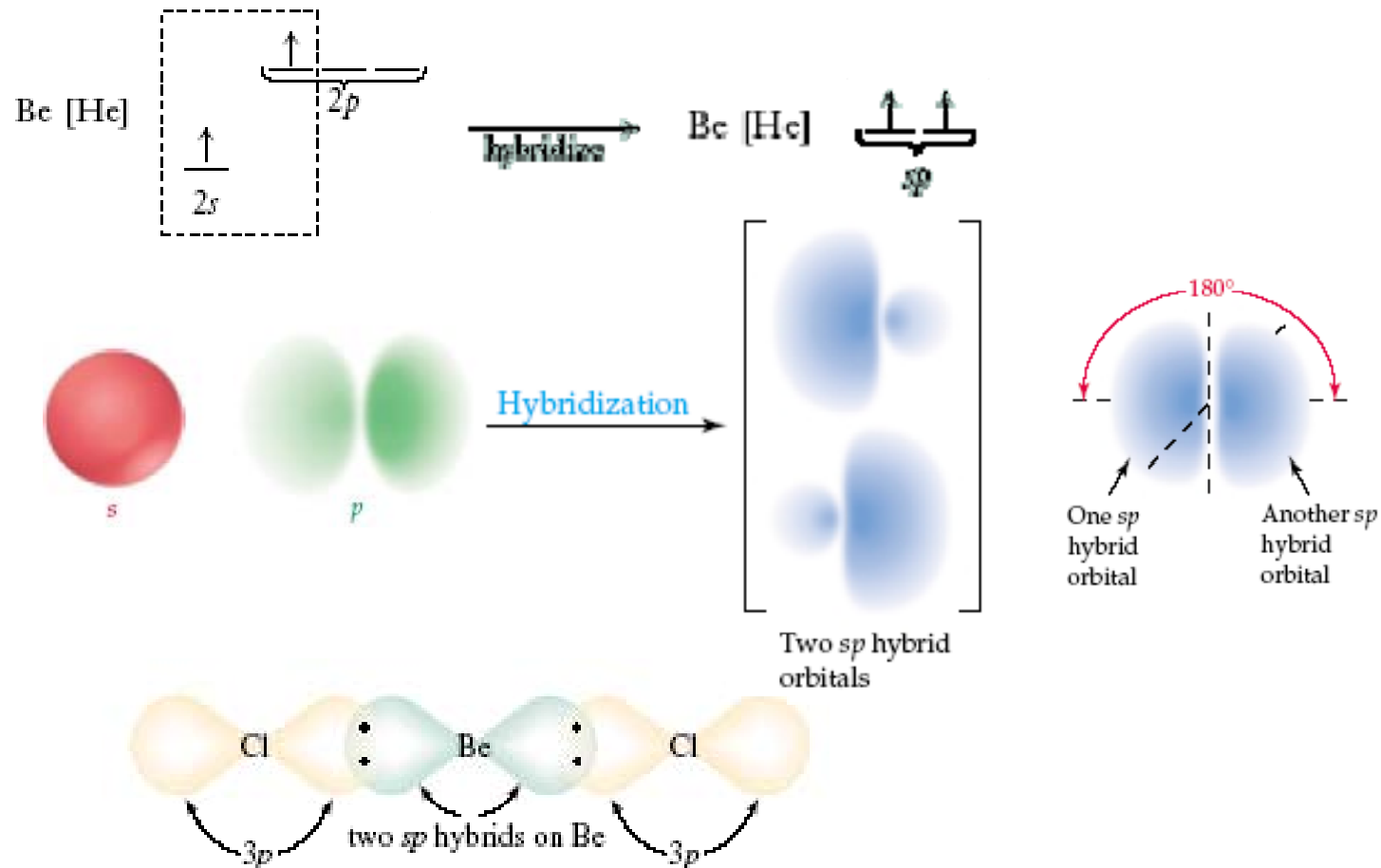


**Bu noktada biraz duralım ve düşünelim...** Orbital nedir? Elektronun bulunma olasılığının en fazla olduğu yerdir. O halde örneğin,  $\text{BeCl}_2$  molekülünde Be atomunun bir s orbitaliyle bir p orbitali, iki Cl atomunun p orbitalinde bulunan birer elektronla çiftleşirler. Çiftleşen elektronlar nerede bulunacaktır? Biri s orbitalinde diğeri de p orbitalinde mi? Böyle olmaz, merkez atomun farklı cinsten olan orbitalleri çiftleşen elektronları kabul etmek üzere birleşerek, birleşmeye katılan toplam orbital sayısı kadar yeni tür orbital oluştururlar. Bu orbitallere melez (hibrit) orbitaller denir.

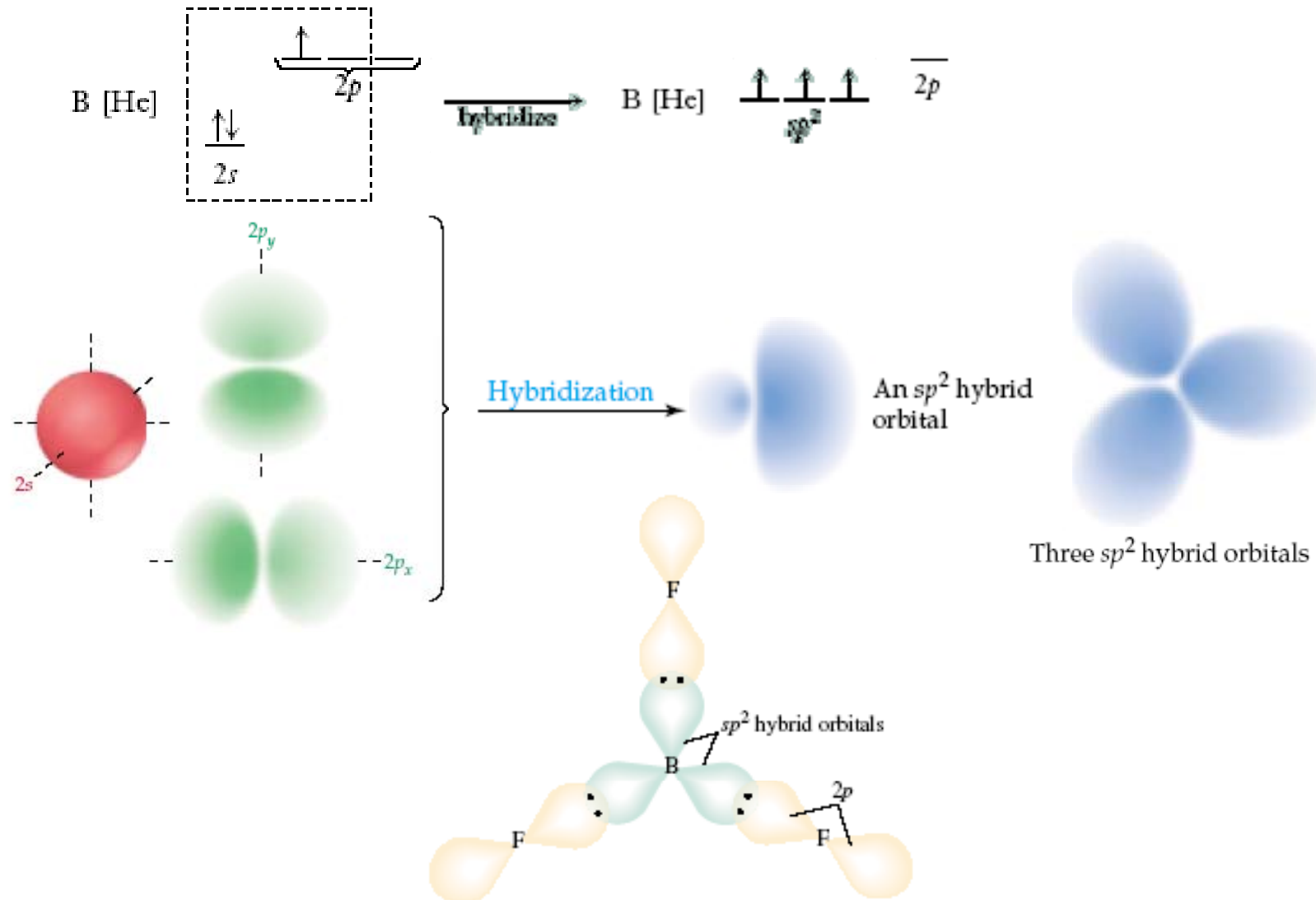




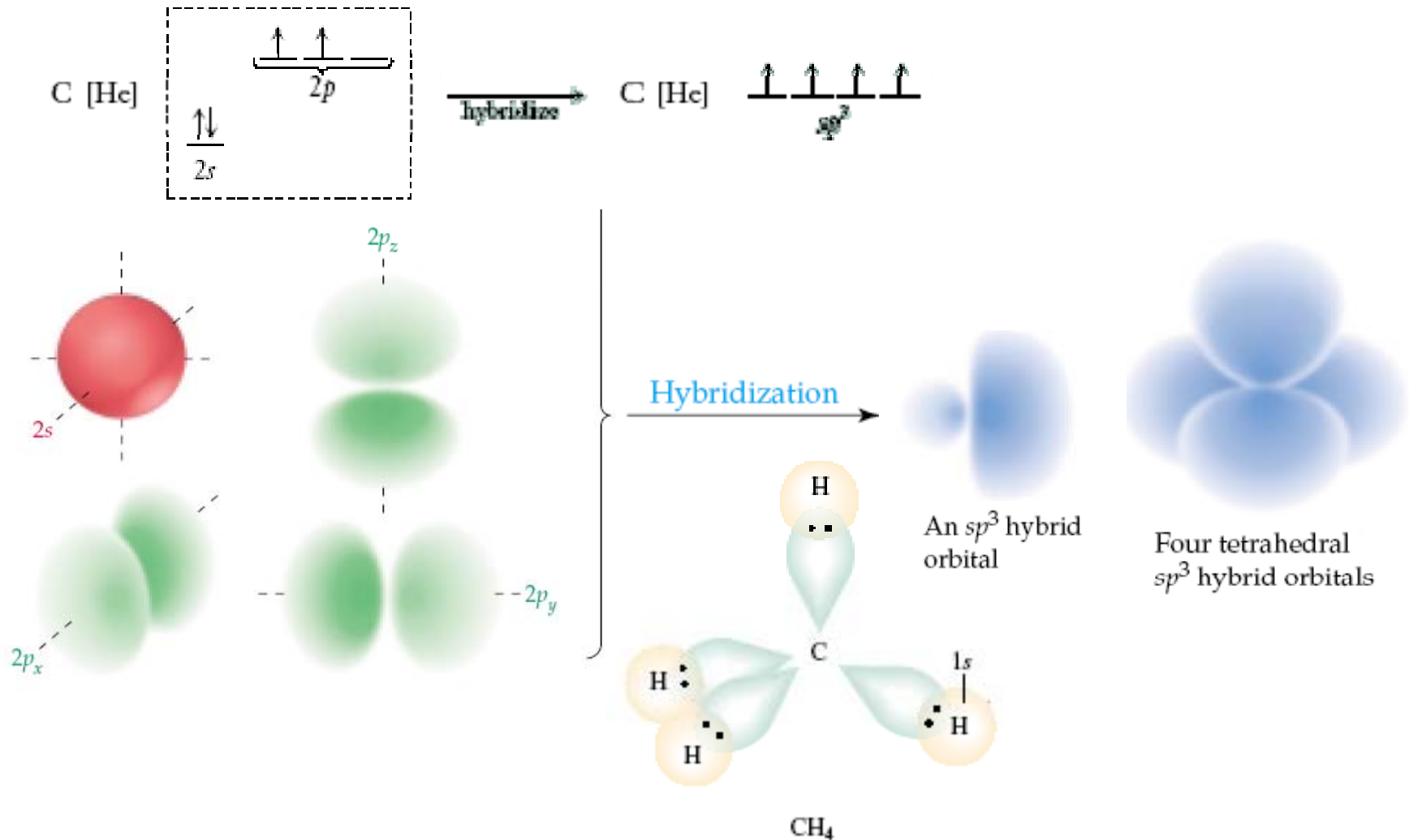
**Berilyum** atomunun bir s orbitaliyle, bir p orbitali kaynaşıp, iki adet sp melez orbitali oluştururlar. Oluşan melez orbitallerin enerjisi s ile p arasındadır. Bu iki adet melez sp orbitaline birer adet Cl atomu bağlanarak çizgisel bir molekül oluşturur.



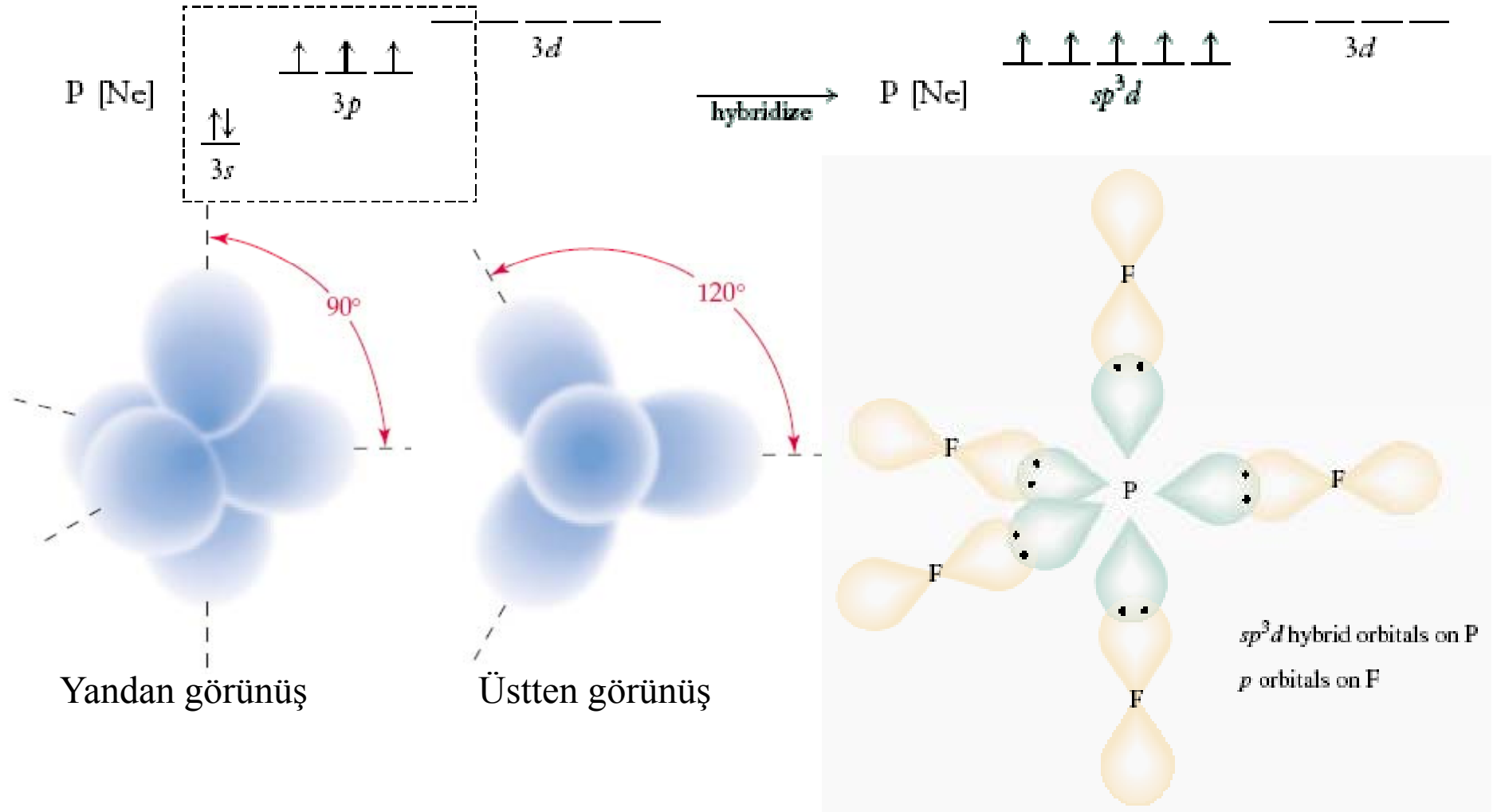
**Bor atomunun bir s orbitaliyle, iki p orbitali kaynaşıp, üç adet  $sp^2$  melez orbitali oluştururlar.** Bu üç adet melez  $sp^2$  orbitaline birer adet F atomu bağlanarak düzlemsel üçgen bir molekül oluşturur.



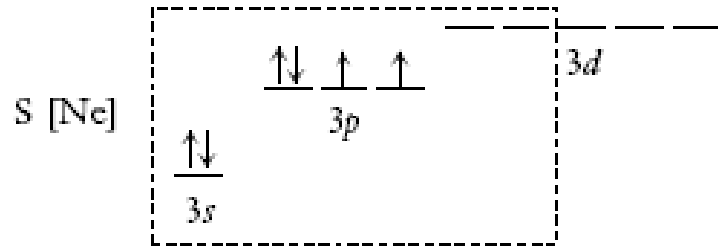
**Karbon** atomunun bir s orbitaliyle, üç p orbitali kaynaşp, dört adet  $sp^3$  melez orbitali oluştururlar. Bu dört adet melez  $sp^3$  orbitaline birer adet H atomu bağlanarak düzgün dörtyüzlü bir molekül oluşturur.



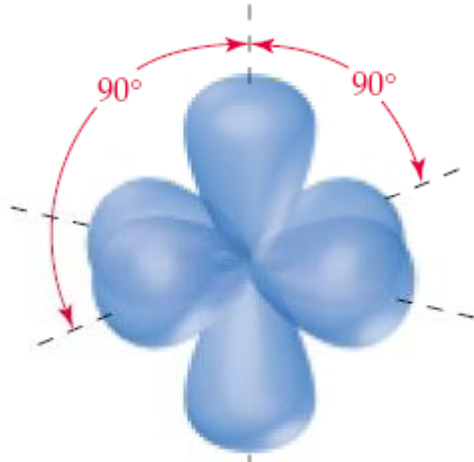
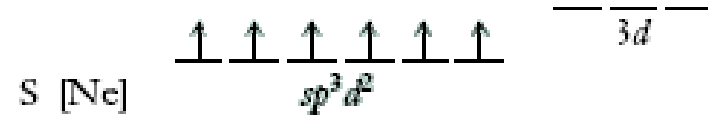
**Fosfor atomunun bir s orbitali, üç p orbitali ve bir d orbitali kaynaşp, beş adet  $dsp^3$  melez orbitali oluştururlar. Bu beş adet melez  $dsp^3$  orbitaline birer adet F atomu bağlanarak üçgensel bipiramit şwkilli bir molekül oluşturur.**



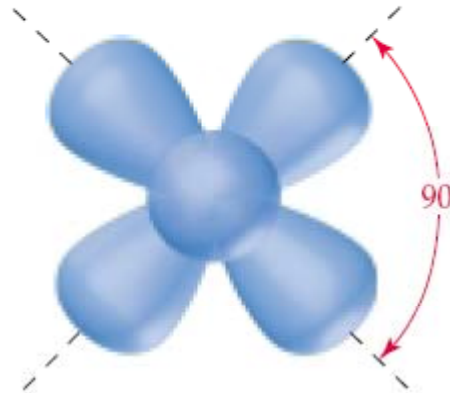
**Kükürt atomunun bir s orbitali, üç p orbitali ve iki d orbitali kaynaşp, altı adet  $d^2sp^3$  melez orbitali oluştururlar. Bu altı adet melez  $d^2sp^3$  orbitaline birer adet F atomu bağlanarak düzgün sekizyüzlü bir molekül oluşturur.**



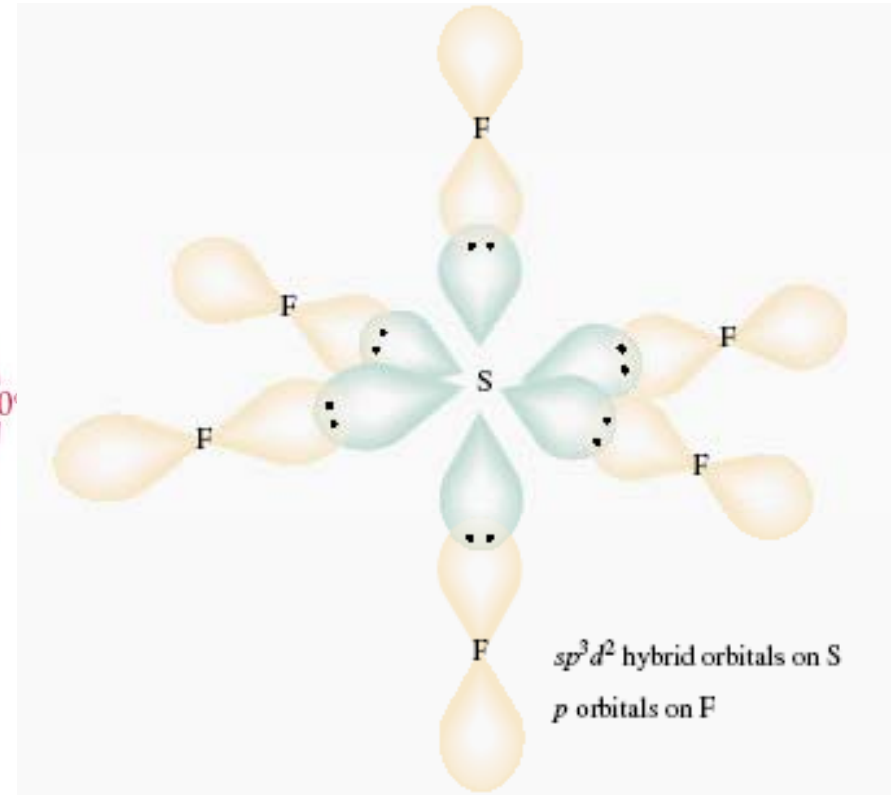
hybridize  $\rightarrow$



Yandan görünüş



Üstten görünüş

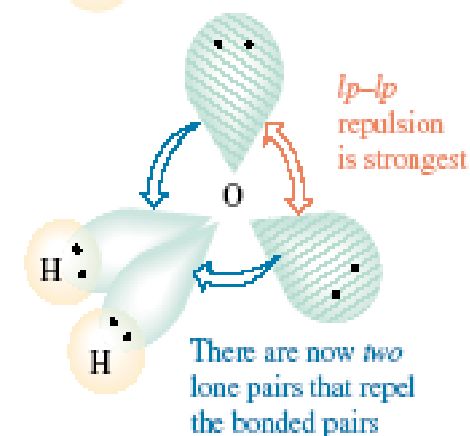
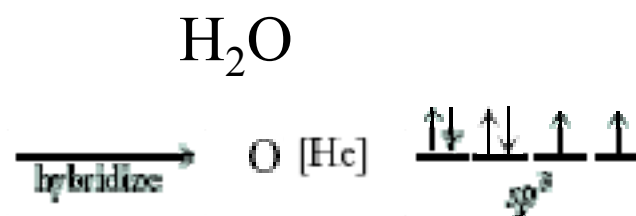
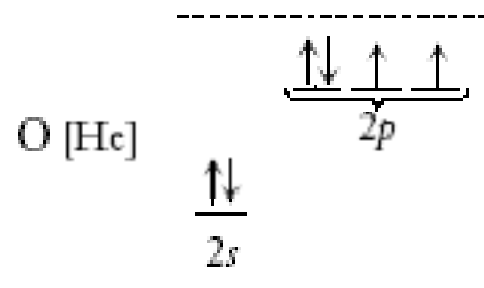
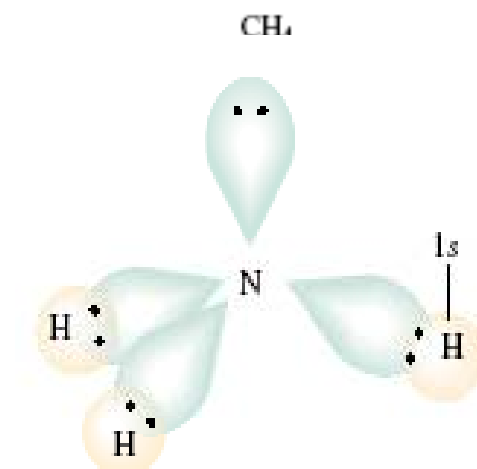
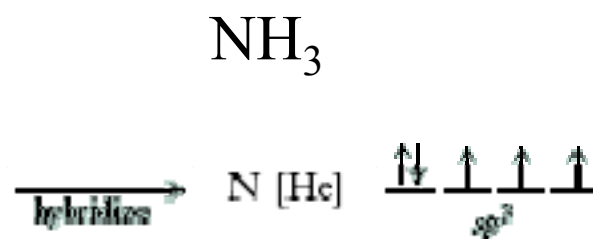
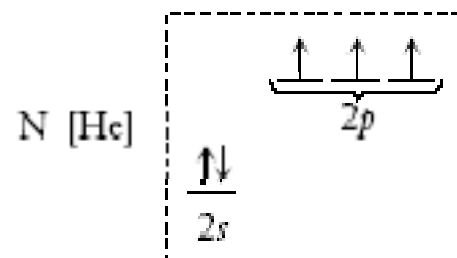
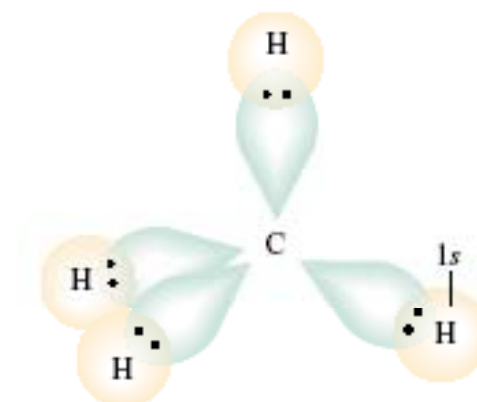
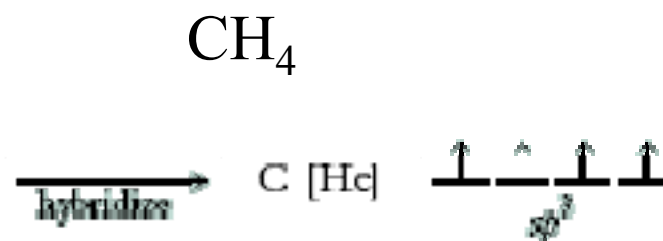
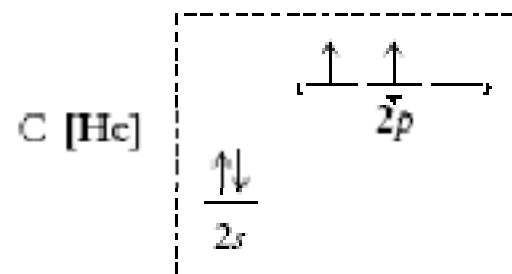


$sp^3d^2$  hybrid orbitals on S  
p orbitals on F

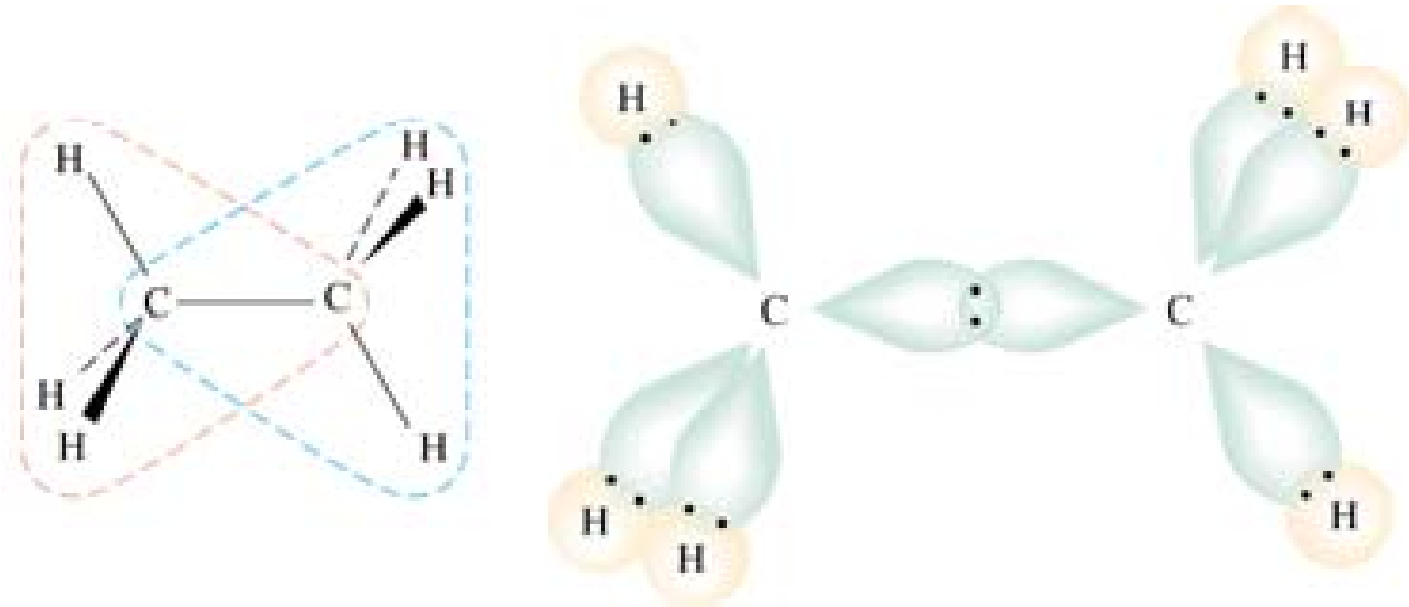
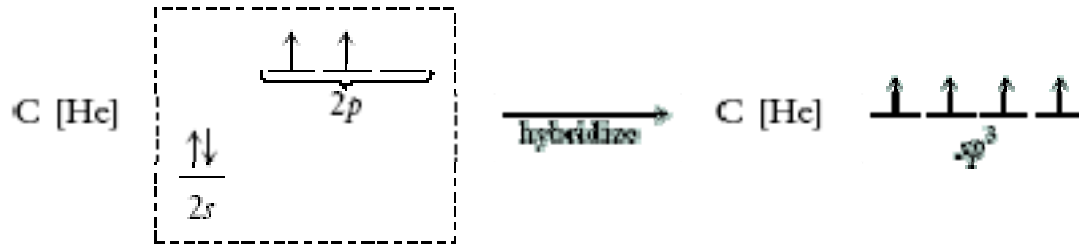
Daha önce VSEPR kuramında olduğu gibi hibritleşme (melezleşme) türü molekülün geometrik şeklinin belirlenmesinde kullanılabilir. Ana geometrik şekiller ve karşılık gelen melezleşme türleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Yük bulutu sayısı	Molekülün geometrisi	Hibritleşme türü
2	Çizgisel	$sp$
3	Üçgensel düzlem	$sp^2$
4	Düzgün dörtyüzlü	$sp^3$
5	Üçgensel bipiramit	$dsp^3$
6	Düzgün sekizyüzlü	$d^2sp^3$

Ayrıca daha önce olduğu gibi molekülde bağ yapmadan kalan elektron çifti mevcut ise, bu çiftlerin sayısına bağlı olarak geometrik şekilde daha önce gösterildiği gibi değişiklikler olacaktır. Örneğin,  $sp^3$  hibritleşmesi mevcut olup eğer iki bağ yapan ve 1 bağ yapmayan elektron çifti varsa açısal bir molekül oluşacaktır.

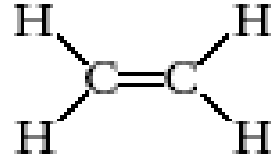


Bir çok molekül, özellikle de organik moleküller, birden fazla merkezi atom içerir. **Örneğin**, etan ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) molekülünde iki karbon atomu ve altı hidrojen atomu bulunur. Her bir karbon atomunun **bir s orbitali, üç p orbitali ile kaynaşp, dört adet  $\text{sp}^3$  melez orbitali oluşturur**. Her bir karbon atomunun melez  $\text{sp}^3$  orbitallerine birer H atomu bağlandıktan sonra iki karbon atomu da kendi arasında bağ yapar.





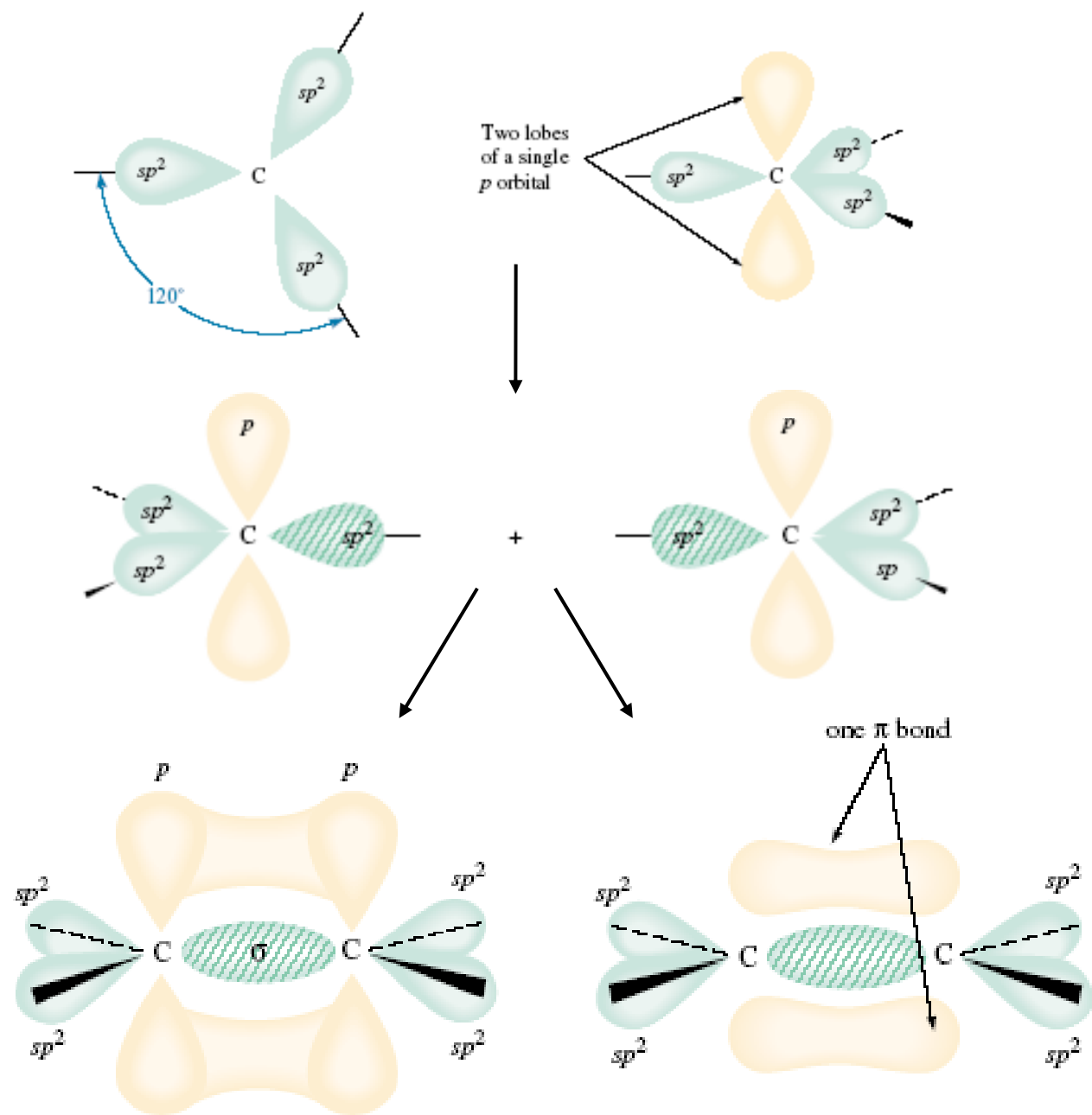
Etilen ( $C_2H_4$ ) molekülünün Lewis yapısı yazıldığında iki karbon atomu arasında bir çifte bağ olduğu görülür.



Her bir karbon atomunun **bir s orbitali**, iki **p orbitali ile kaynaşıp, üç adet  $sp^2$  melez orbitali oluşturur**. Tek elektron bulunan diğer orbital ( $2p_z$ ) ise melezleşmeye katılmaz. Her bir karbon atomuna iki H atomu bağlandıktan sonra iki karbon atomu da kendi arasında doğrudan bir bağ yapar ( $\sigma$  bağı). Fakat  $2p_z$  orbitalinde bulunan tek elektronlar arasında bir çekim etkisi oluşur ki, buna  $\pi$  bağı denir.

Bu bağın oluşumu aşağıda verilen şekiller üzerinde detaylı bir şekilde gösterilmiştir. Öncelikle karbon atomlarının melezleşmesine bakalım.



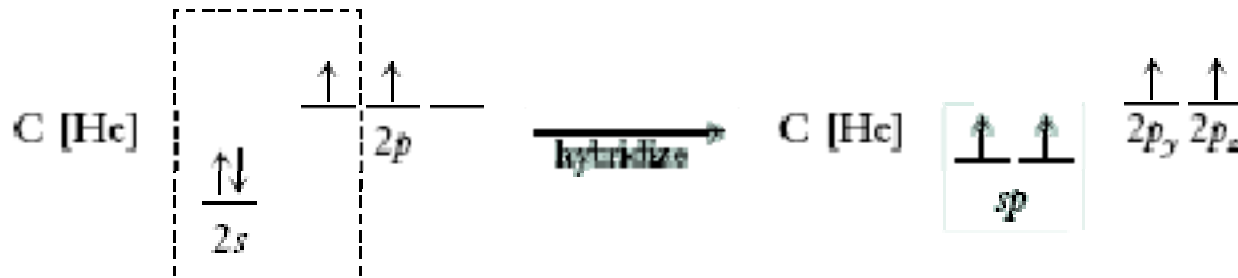


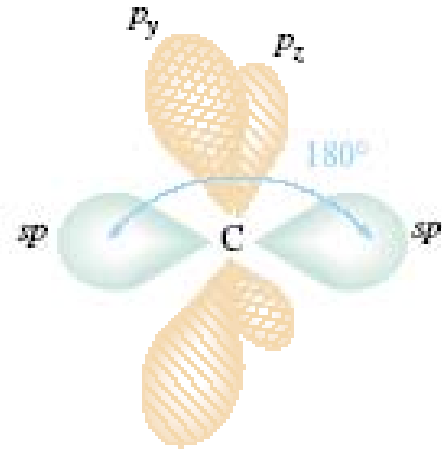
Asetilen ( $C_2H_2$ ) molekülünün Lewis yapısı yazıldığında iki karbon atomu arasında üçlü bir bağ olduğu görülür.



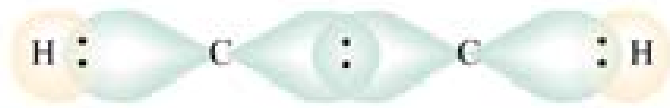
Her bir karbon atomunun **bir adet s orbitali, bir adet p orbitali ile kaynaşıp, iki adet sp melez orbitali oluşturur**. Tek elektron bulunan diğer orbitaller ( $2p_y$  ve  $2p_z$ ) ise melezleşmeye katılmaz. Her bir karbon atomuna bir H atomu bağlandıktan sonra iki karbon atomu da kendi arasında doğrudan bir bağ yapar ( $\sigma$  bağı). Fakat  $2p_y$  ve  $2p_z$  orbitallerinde bulunan tek elektronlar arasında bir çekim etkisi oluşur ve iki adet  $\pi$  bağı oluşur.

Bu bağların oluşumu aşağıda verilen şekiller üzerinde gösterilmiştir. Öncelikle karbon atomlarının melezleşmesine bakalım.

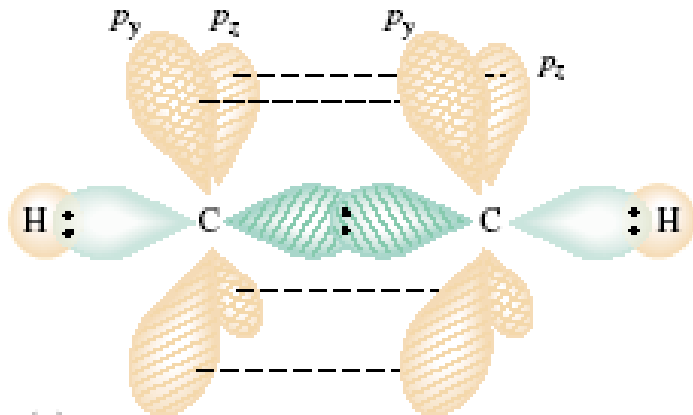




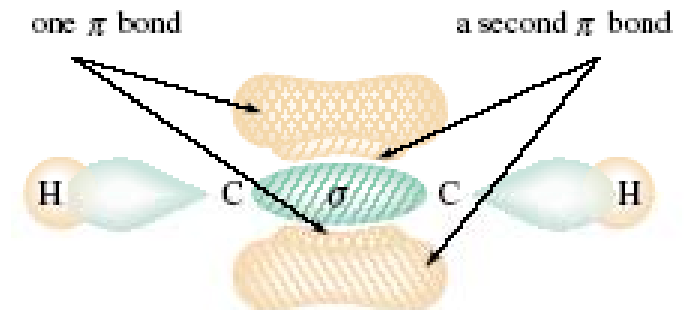
Her bir karbon atomunda 2 adet sp melezi bulunur.



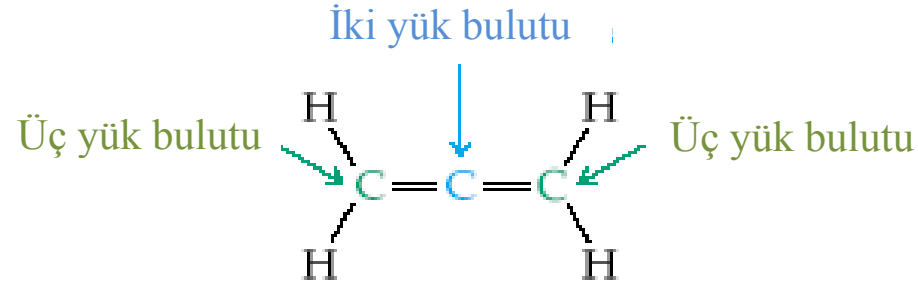
sp melezleşmesi çizgiseldir.



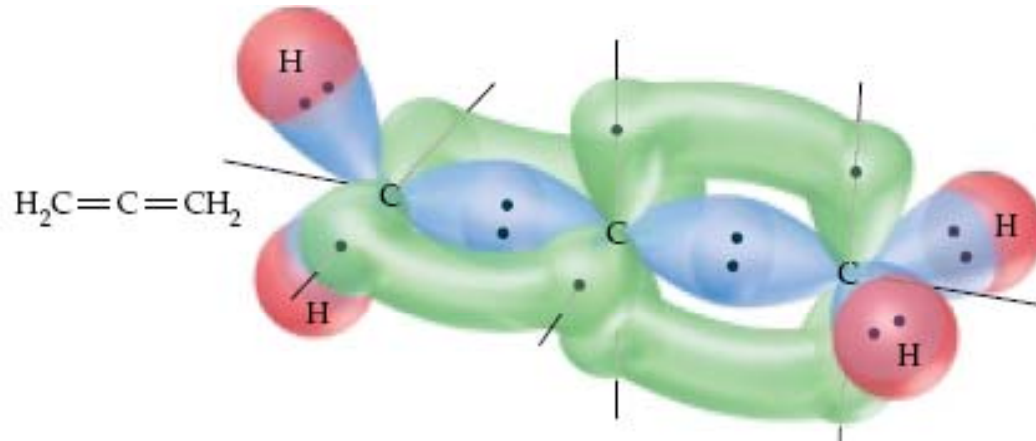
İki adet  $\pi$  bağı oluşur.



İki tür hibritleşme şeklinin aynı anda bulunduğu bazı moleküller de mevcuttur. Allen ( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ ) molekülü incelendiğinde,



Buna göre, uçlarda bulunan karbon atomları  $\text{sp}^2$  hibritleşmesi yaparken, ortada bulunan karbon atomu  $\text{sp}$  hibritleşmesi yapar. Böylece, ortadaki karbonda kalan ve tek elektron içeren iki p orbitali uçlardaki karbonların simetrisi uygun olan ve tek elektron içeren p orbitalleriyle 2 adet  $\pi$  bağı yapar.



## **Molekül Orbitalleri teorisi**

Valens bağ teorisi ve hibritleşme modeli kovalent bağları görsel hale getirerek bir çok molekülün yapısını açıklar. Fakat bazılarının yapısını açıklamakta da başarısız kalır. Bu yapıları da kapsayan açıklamaların yapılabilmesi için daha yeni ve özellikle de büyük moleküller için daha karmaşık bir teori olan fakat moleküllerin kimyasal ve fiziksel özelliklerini daha iyi açıklayan **Molekül orbitalleri teorisi** kullanılır.

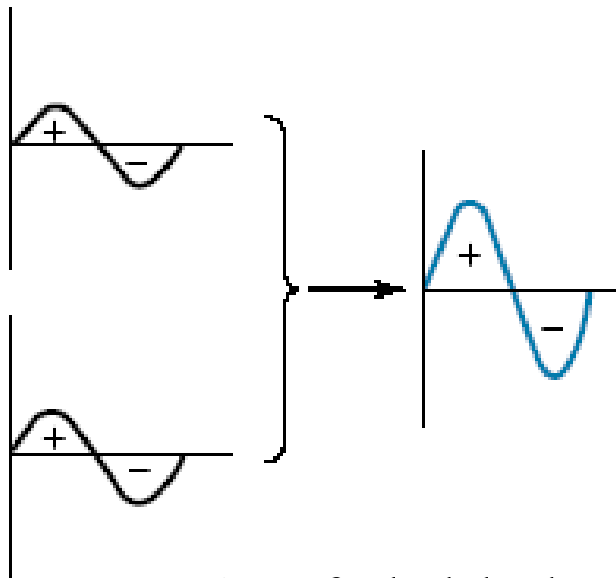
Önceki moleküler yapı kuramları, moleküllerdeki bağlanmaları atomik orbitallere dayanarak tanımlamaktadır. **Molekül orbitalleri teorisi** ise, molekül ile ilgili orbitallerin artık atomlara değil molekülün tümüne ait olduğunu kabul etmektedir.

Orbital bir elektronun bulunma olasılığının en fazla olduğu yerdir ve dalga fonksiyonunun karesi alınarak elektronun üç boyutlu uzayda belirli bir yerde yoğunluğu veya bulunma olasılığı hesaplanır.

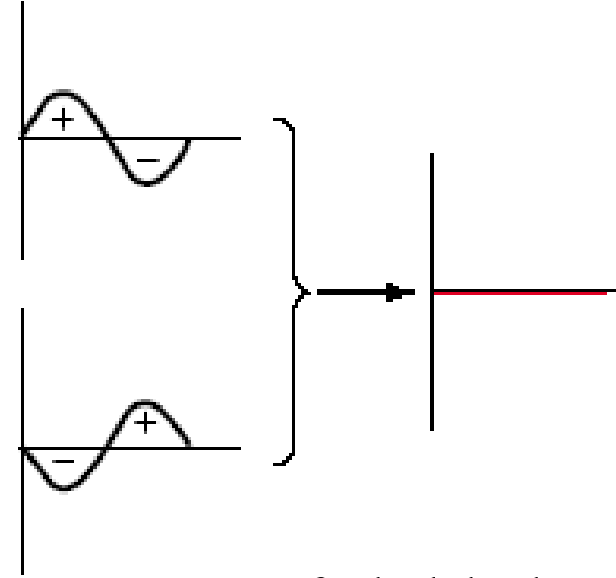
Atomik orbitallerden molekül orbitalleri oluşurken, atomik orbital dalga fonksiyonları birbiriyle toplanarak elektronun yeni bulunma olasılığı veya molekül orbitali hesaplanır. Fakat dalga fonksiyonlarının toplanması sırasında iki durum ortaya çıkar.

1-eğer dalga fonksiyonları aynı fazda iseler birbirlerini kuvvetlendirirler.

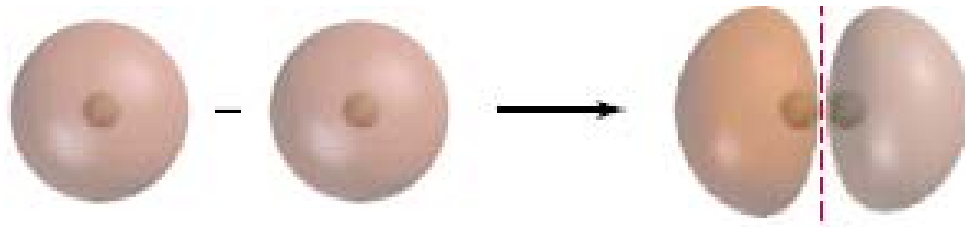
2-Eğer dalga fonksiyonları ters fazlı iseler birbirlerini yok ederler.



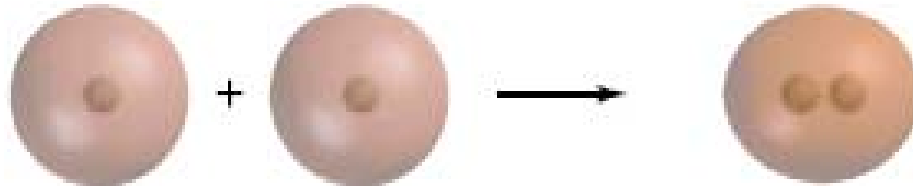
Aynı fazlı dalgalar



Ters fazlı dalgalar



Ters fazlı dalgalar anti bağ orbitallerini,  $\sigma^*$ ,  $\pi^*$



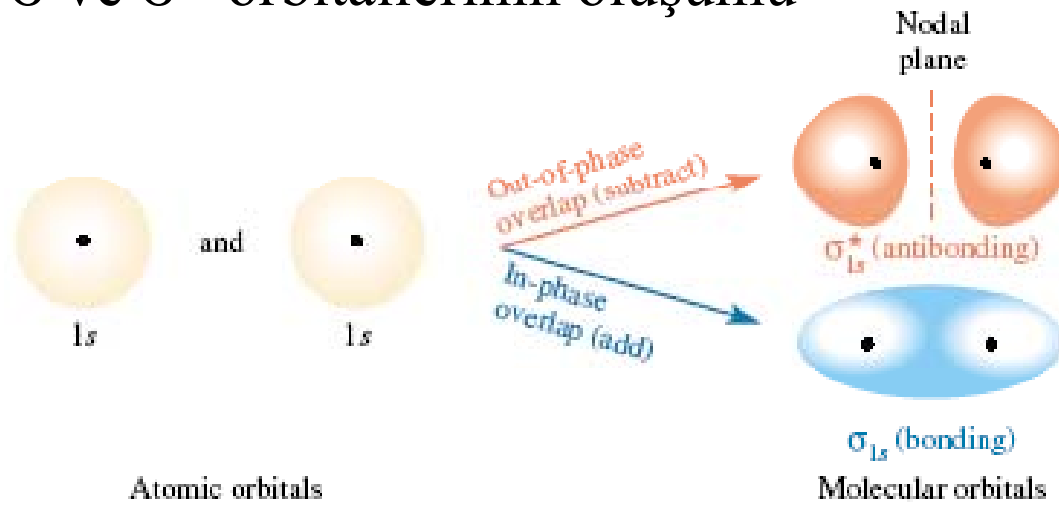
Aynı fazlı dalgalar bağ orbitallerini,  $\sigma$ ,  $\pi$

Atomik orbitaller s, p, d, f gibi isimler alırken **molekül orbitalleri  $\sigma$ ,  $\pi$  gibi yunan harfleriyle gösterilir.** Oluşan **anti bağ orbitalleri** isimlendirilirken ise  $\sigma$ ,  $\pi$  harfinin yanına yıldız (\*) ilave edilir.

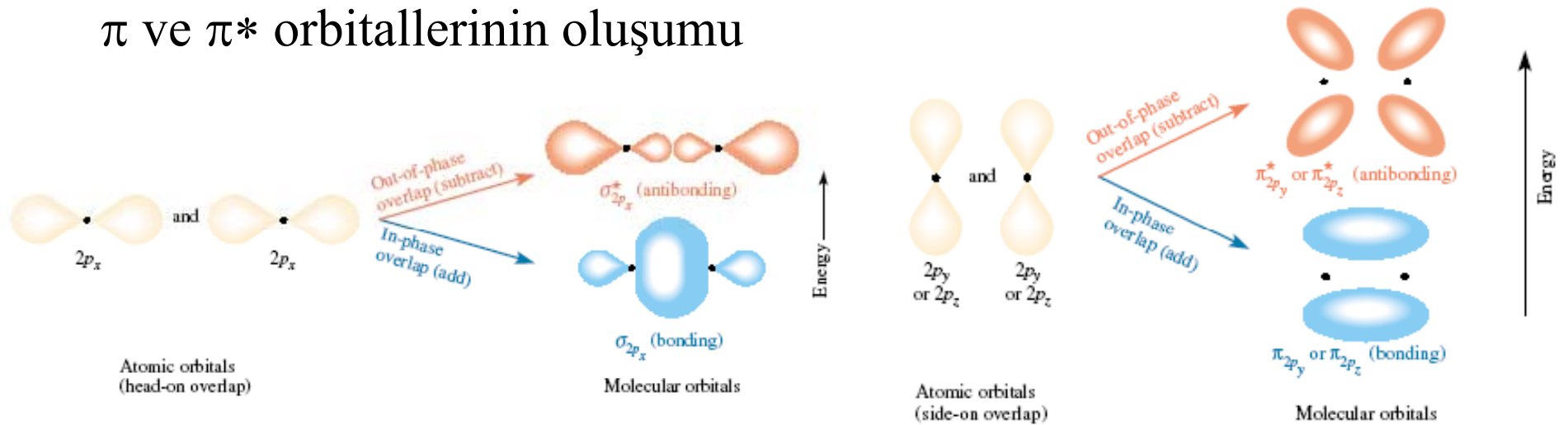
Atomik orbitallerde olduğu gibi, molekül orbitalleri de belirli şekillere, belirli enerji seviyelerine sahiptir ve her molekül orbitali ancak zıt spinli iki elektron alabilir. **Elektronlar yine aufbau yöntemiyle en düşük enerjili orbitalden başlayarak paralel spinli girip, zıt spinli çiftleşirler.** Bir molekül orbitalinin enerjisi ve şekli, molekülün boyutu ve karmaşıklığına bağlıdır. Fakat temel orbital terminolojisi molekül ve atomik orbitallerde birbirinin aynıdır.



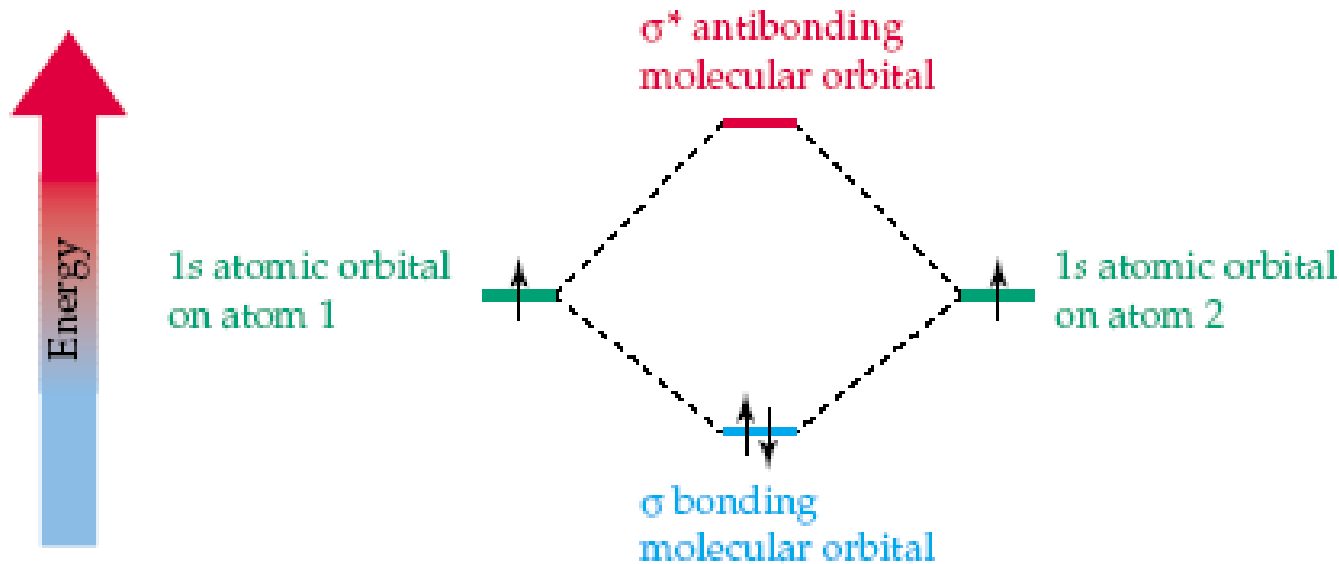
## $\sigma$ ve $\sigma^*$ orbitallerinin oluşumu



## $\pi$ ve $\pi^*$ orbitallerinin oluşumu

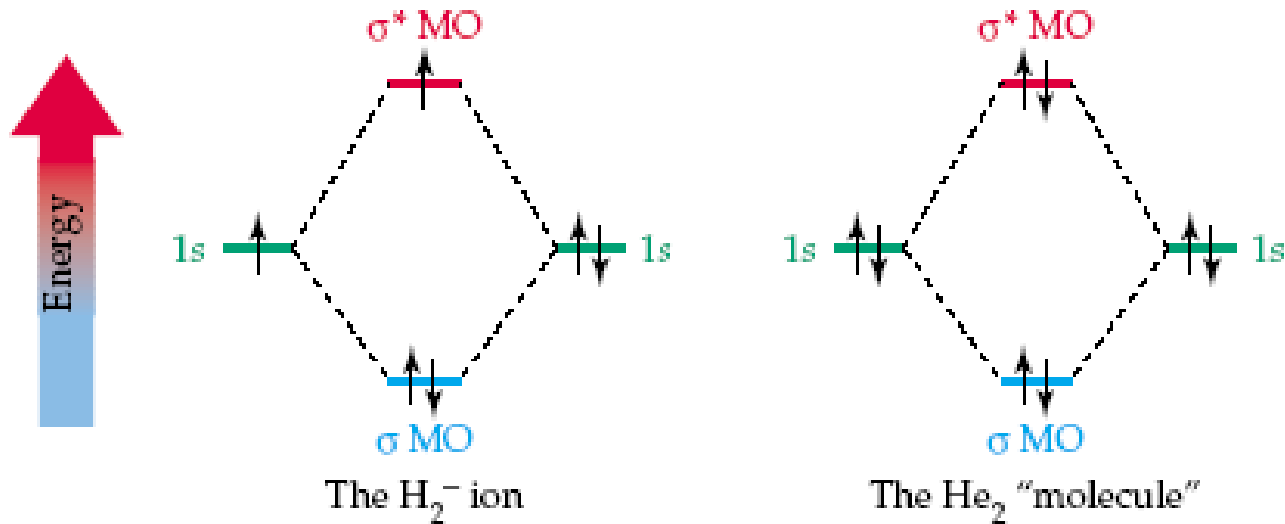


Basit iki atomlu bir molekül olan  $H_2$  molekülünün, molekül orbitallerinin oluşumuna ve bu orbitallerin gösterimine bakalım. İki hidrojen atomu birbirine etkileşecek kadar yaklaştığında atomik orbitalleri kaynaşarak artık molekülün tümüne ait olan molekül orbitallerini oluştururlar. Oluşan **bağ orbitalinin** enerjisi bireysel orbitallerden küçük, **anti bağ orbitallerinin** enerjisi daha büyüktür.



Bağ sayısı = (Bağ elektronların sayısı – anti bağ elektronların sayısı)/2  
Hidrojenin bağ sayısı =  $(\sigma - \sigma^*)/2 = (2 - 0)/2 = 1$  yani H-H şeklindedir.

Molekül orbitalleri teorisi bir molekülün kararlılığı veya oluşup oluşamayacağı konusunda da bilgi verir.  $H_2^-$  ve  $He_2$  moleküllerinin kararlılıklarına bakalım.



Bağ sayısı = (Bağ elektronların sayısı – anti bağ elektronların sayısı)/2

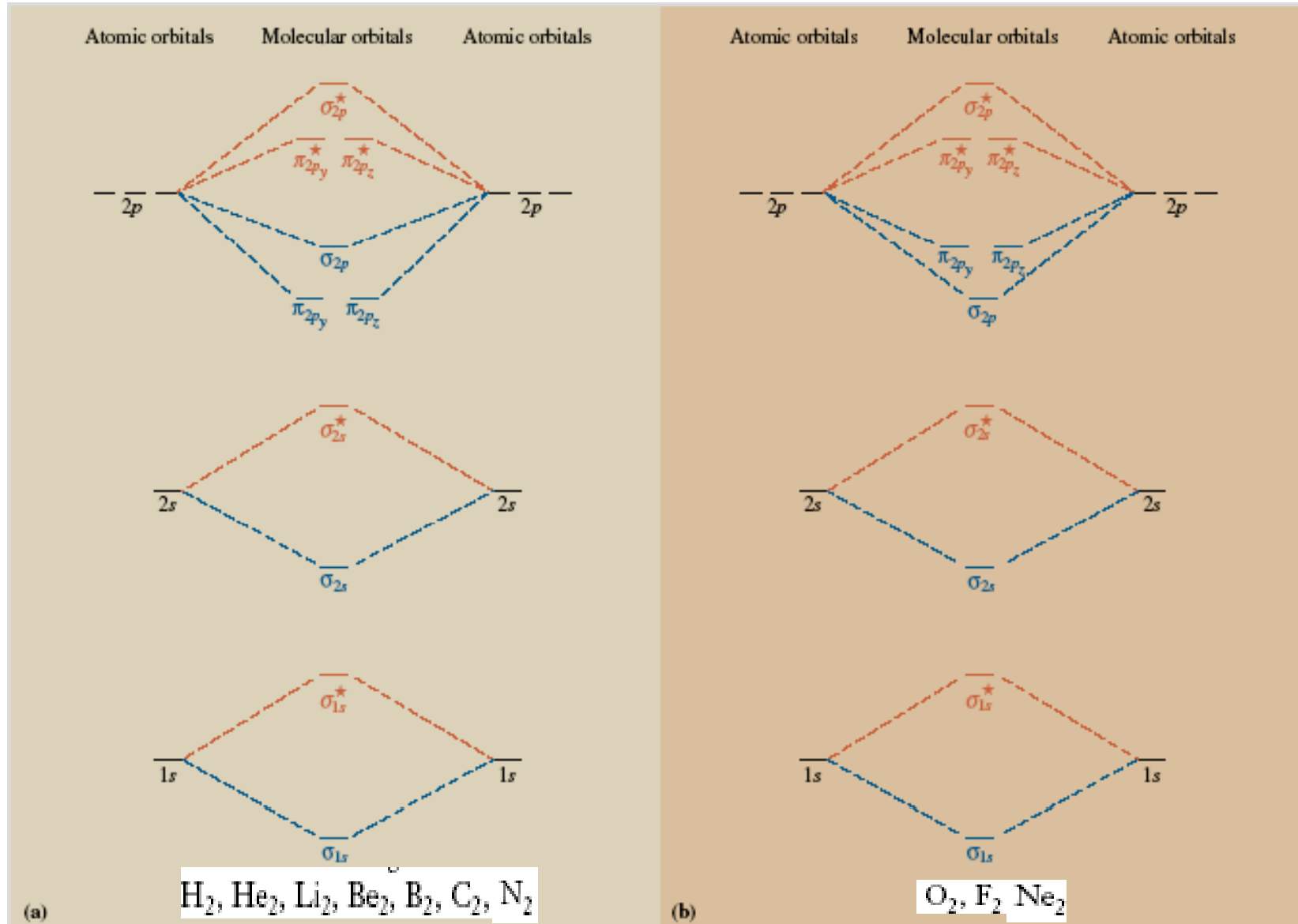
$H_2^-$  iyonu için bağ sayısı =  $(2-1)/2 = 1/2$

yani  $H \cdot H^-$  şeklindedir.

$He_2$  molekülü için bağ sayısı =  $(2-2)/2 = 0$

yani  $He$  molekülü bulunamaz. şeklindedir.

Periyodik cetveldeki birinci ve ikinci periyotta bulunan aynı çekirdekli iki atomlu moleküllerin molekül orbital diyagramları da benzer şekilde gösterilir, fakat bu moleküllerde sadece  $\sigma$  ve  $\pi$  orbitallerinin enerji seviyeleri farklıdır.

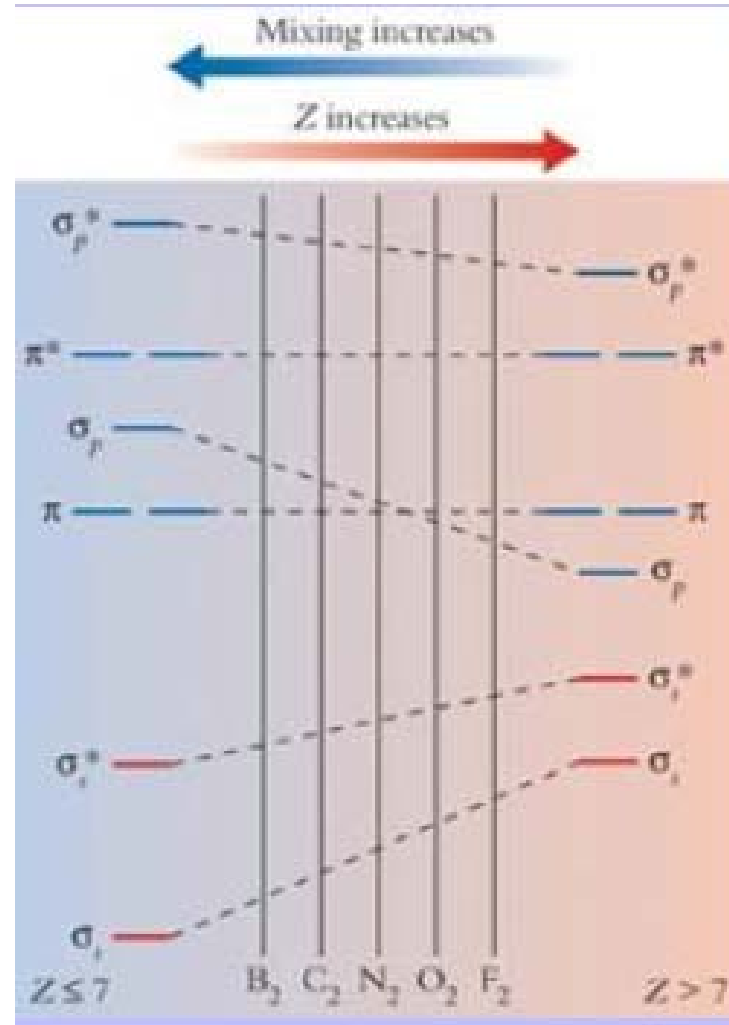


1. Sırada ( $\text{Li}_2\text{-N}_2$ ) moleküllerin enerji diyagramları ile 2. sıra ( $\text{O}_2\text{-Ne}_2$ ) moleküllerinin enerji diyagramları arasındaki farkın nedeni nedir?

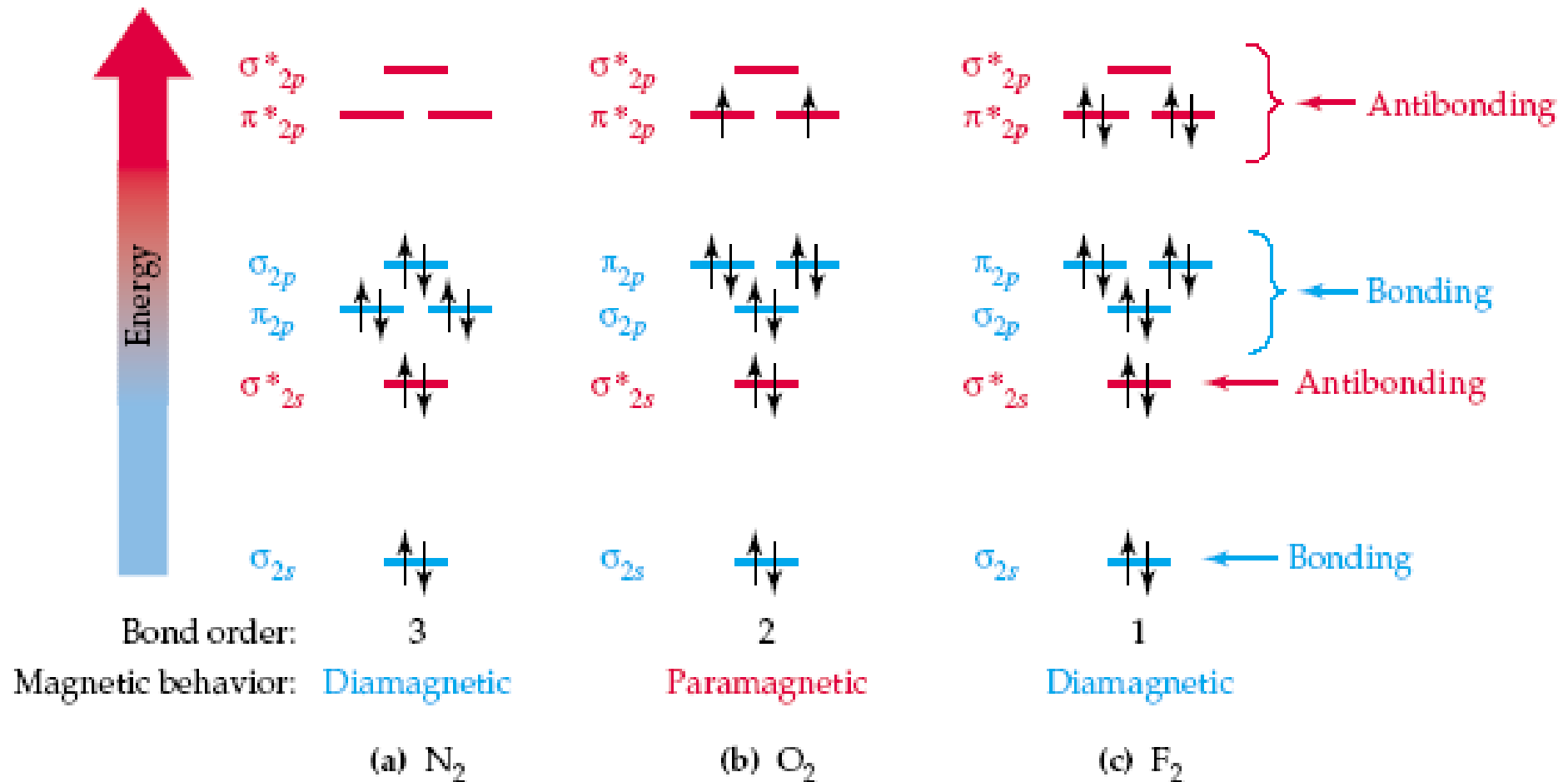
Bir molekül orbitalinin enerjisi, türetildiği atomik orbitallerin enerjisine, üst üste gelme türüne ve derecesine bağlıdır. 2s atomik orbitalleri, 2p atomik orbitallerinden daha düşük enerjili olduğundan bu orbitallerden türetilen molekül orbitalleri de aynı enerji sırasını izlerler. Ayrıca,  $\sigma 2p$  molekül orbitalini oluşturan 2p orbitallerinin üst üste binmesi,  $\pi 2p$  molekül orbitallerini oluşturan eş enerjili (dejenere) orbitallerin üst üste gelmesinden daha büyük olduğundan  $\sigma 2p$  molekül orbitalinin enerjisi genelde daha düşük olur (2. sıra gibi).

Yani, 2s ve 2p orbitallerinin enerjileri arasındaki fark büyükse, yukarıda söylenenler doğrudur. Fakat 2s ve 2p orbitallerinin enerjileri birbirine yakınsa, ayrıca s-p etkileşmesi meydana gelir ve bu da 2s orbitallerinden türeyen  $\sigma$  ve  $\sigma^*$  orbitallerinin kararlı, 2p orbitallerinden türetilen  $\sigma$  ve  $\sigma^*$  orbitallerinin daha az kararlı (yüksek enerjili) olmasına neden olur (1. sıra gibi).

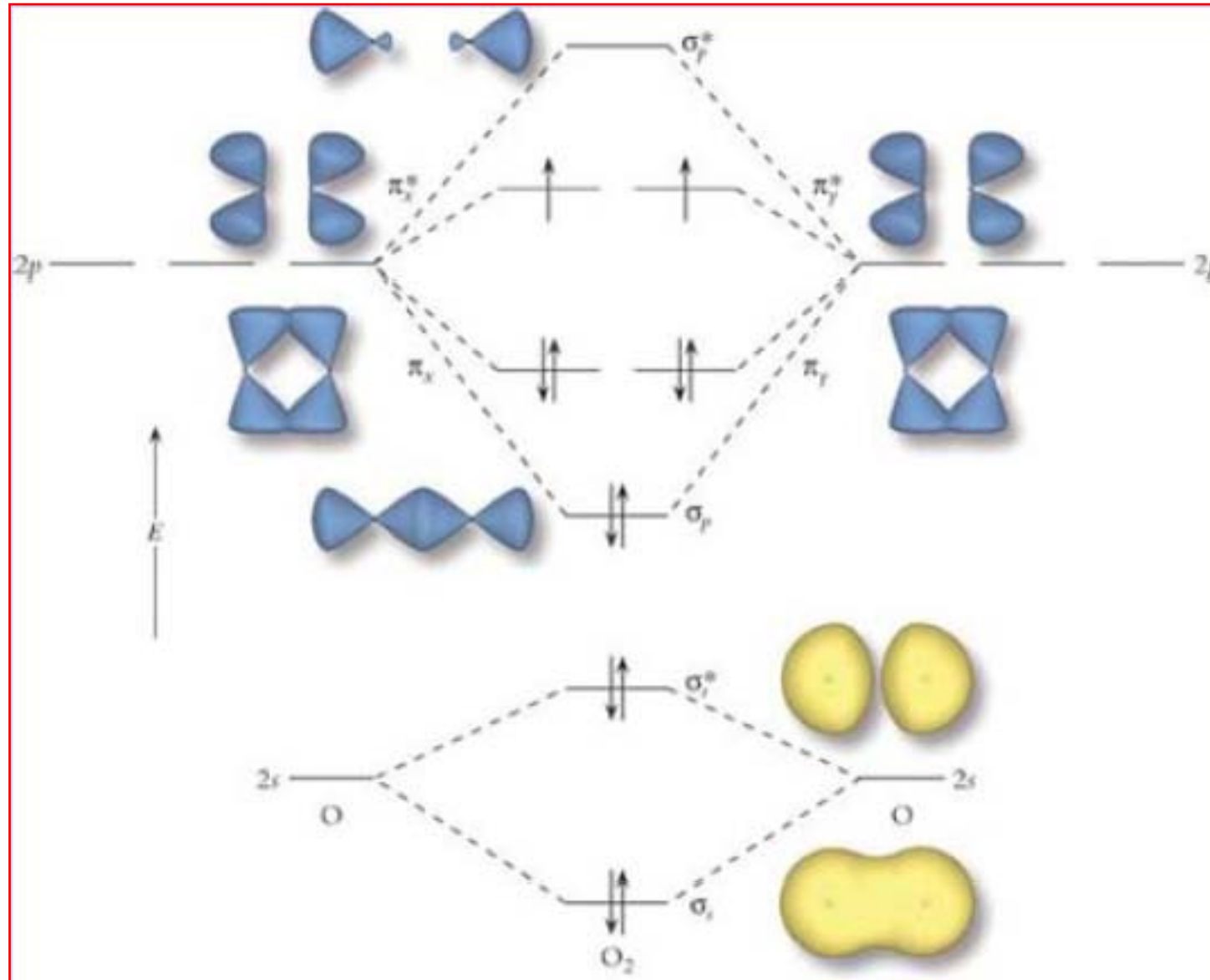
2s ve 2pz orbitallerinin bu etkileşmesi aşağıdaki grafikte verilmiştir. Etkileşme sağa doğru azalır ve B<sub>2</sub>, C<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> moleküllerinin  $\pi$  orbitalleri O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub> moleküllerinin  $\pi$  orbitallerinden daha kararlı (düşük enerjili) olur.



Bazı aynı atomlu moleküllerin molekül orbital diyagramlarını yukarıda verilen modelleri dikkate alarak çizelim. Örneğin,  ${}_7\text{N}$ ,  ${}_8\text{O}$ ,  ${}_9\text{F}$  atomlarından  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  ve  $\text{F}_2$  moleküllerinin oluşumuna bakalım.



## Oksijenin molekül orbital ve orbital şekillerinin gösterimi





Hidrojen molekülünden neon molekülüne (!) kadar molekül orbital diyagramları aşağıda incelenmiştir. Molekül orbital teorisi görüldüğü gibi molekülün diamanyetik veya varsa paramanyetik özelliklerinin açıklanmasına da yardımcı olur.

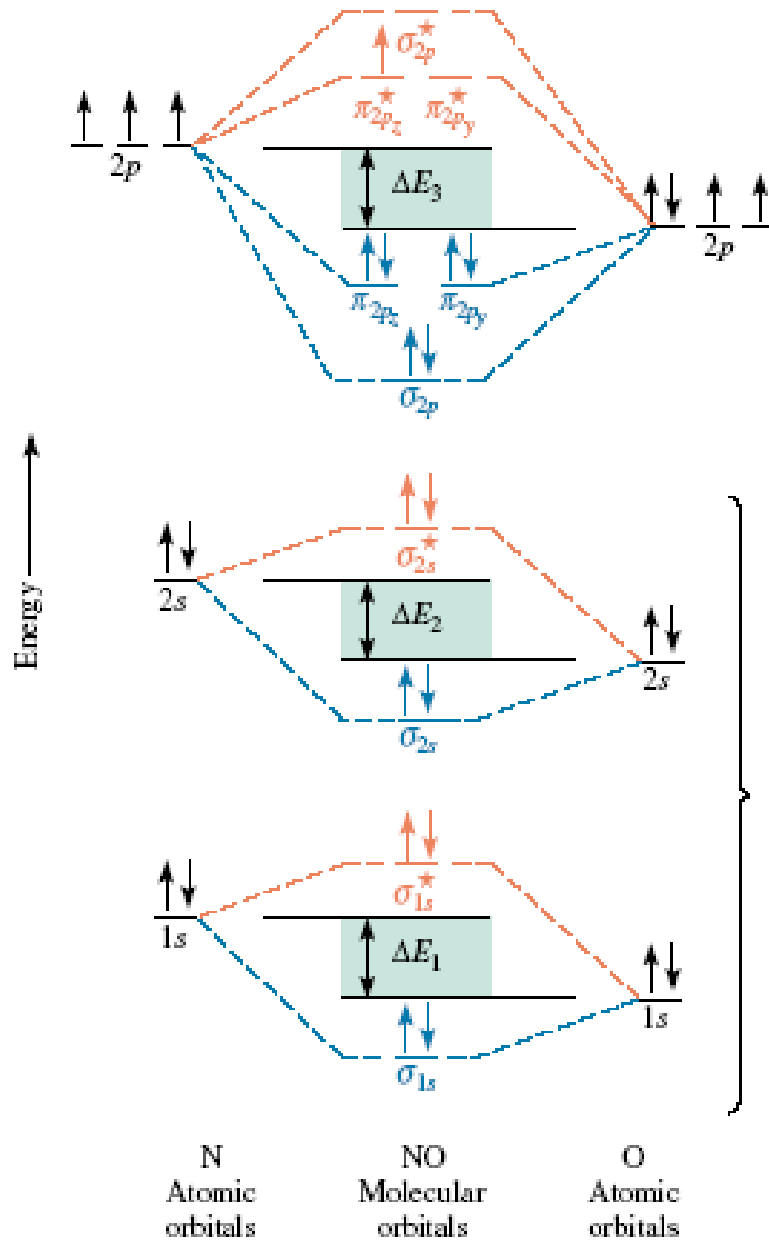
	H <sub>2</sub>	He <sub>2</sub> <sup>s</sup>	Li <sub>2</sub> <sup>b</sup>	Be <sub>2</sub> <sup>s</sup>	B <sub>2</sub> <sup>b</sup>	C <sub>2</sub> <sup>b</sup>	N <sub>2</sub>		O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	Ne <sub>2</sub> <sup>s</sup>
Increasing energy (not to scale)											
Paramanyetik midir?	no	no	no	no	yes	no	no		yes	no	no
Bağ sayısı	1	0	1	0	1	2	3		2	1	0
Bağ uzunluğu (Å)	0.74	—	2.67	—	1.59	1.31	1.09		1.21	1.43	—
Bağ enerjisi (kJ/mol)	436	—	110	9	~270	602	945		498	155	—

Görüldüğü gibi moleküldeki bağ sayısı arttıkça bağ uzunluğu kısalır, bağ daha kuvvetli bir hale gelir, bağın enerjisi artar. Ayrıca, iki atomlu N<sub>2</sub><sup>+</sup> ve O<sub>2</sub><sup>+</sup> veya O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup> ve C<sub>2</sub><sup>2-</sup> iyonların da molekül orbital diyagramları ilk diyagramlardan elektron çıkarıp, ekleyerek çizilebilir.

**CO ve NO gibi farklı türden atom içeren moleküller için de benzer türden molekül orbitalleri çizilebilir. CO molekülü  $N_2$  molekülüyle izoelektroniktir (her iki molekülde 10 elektron vardır) ve moleküler orbital enerji diyagramları birbirine benzer. Bu nedenle, CO molekülünün bağ sayısı yine 3 bulunur.**

**Değerlik elektronlarının sayısı tek olan moleküller için Lewis yapısının yazılamayacağı daha önce belirtilmişti. NO molekülü de bu türden bir moleküldür. 5 değerlik elektronu azot, 6 değerlik elektronu da oksijen tarafından sağlandığı için 11 değerlik elektronu mevcuttur.**

**Farklı türden atom içeren moleküllerin molekül orbital enerji diyagramları çizilirken daima diyagramın sağ tarafına en elektronegatif olan atom yerleştirilir ve bu atomun elektronları çekirdek tarafından daha fazla çekildiği için enerji seviyeleri daha düşüktür. Bu tür diyagramların çizimlerinde bu noktalar dikkate alınarak diyagramlar çizilmelidir.**



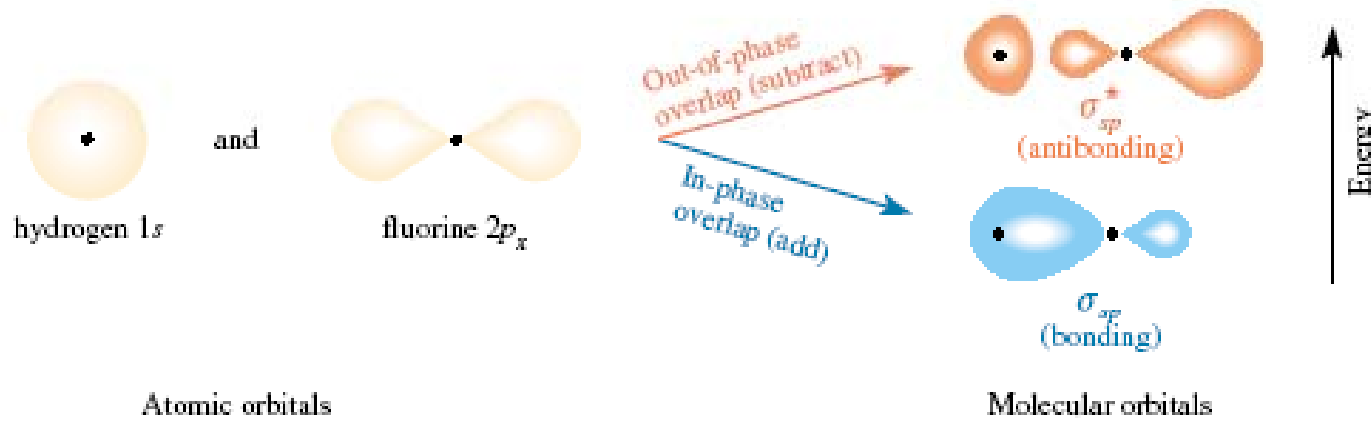
$$\text{NO Bağ sayısı} = (10-5)/2 = 2.5$$

NO molekülü eşleşmemiş elektron içerdiğinden paramanyetiktir

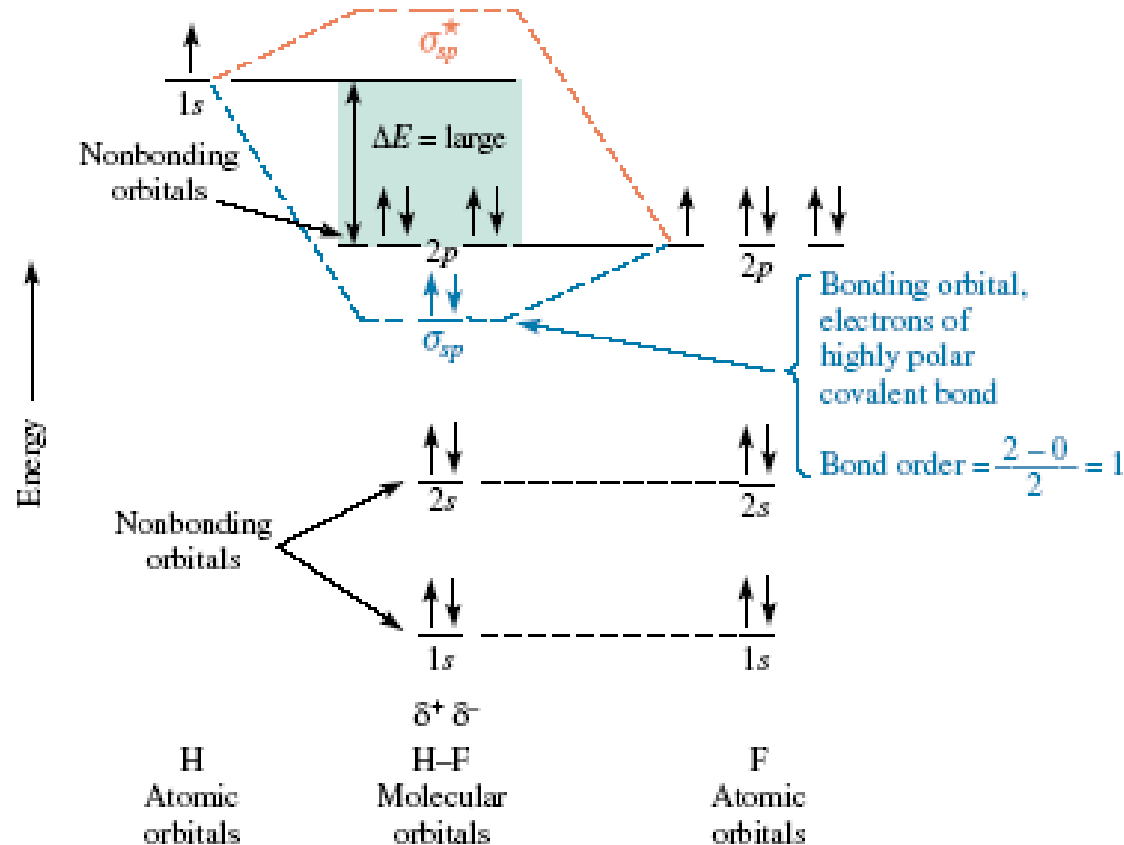
Diyagramdaki enerji farkları iki atomun elektronegatifliği ile ilgilidir. Bu enerji farklarının küçük olması molekülün apolar karakterde olduğunu gösterir.

No bonds: bonding and antibonding electrons cancel

Bu enerji farklarının küçük olması NO molekülünün yapısının  $\text{O}_2$  molekülünün yapısına benzemesine neden olur.

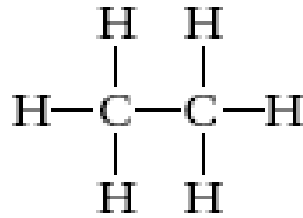


HF molekülünde s ve p orbitalleri kaynaşarak molekül orbitali oluştururlar.

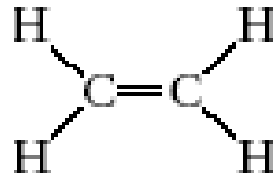


Enerji farkının büyük olması elektronegatiflikler arasındaki farklara işaret eder. Eğer fark büyükse oluşan molekül daha polar karakterlidir.

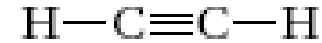
**Çok atomlu moleküller için de molekül orbitalleri türetilebilir.** Bu konu anorganik dersinin konusudur. Bir molekül için türetilen molekül orbitallerinin sayısı kullanılan atomik orbitallerin sayısına eşittir ve molekül tümüyle moleküler orbitaller tarafından çevrilmiştir. Fakat, çoğunlukla kolaylık sağladığından ve karışıklığı önlediğinden molekül orbitallerinin iki atom arasında lokalize olduğu düşünülür. Aşağıda tek, çift ve üçlü bağ içeren molekülleri inceleyelim.



etan



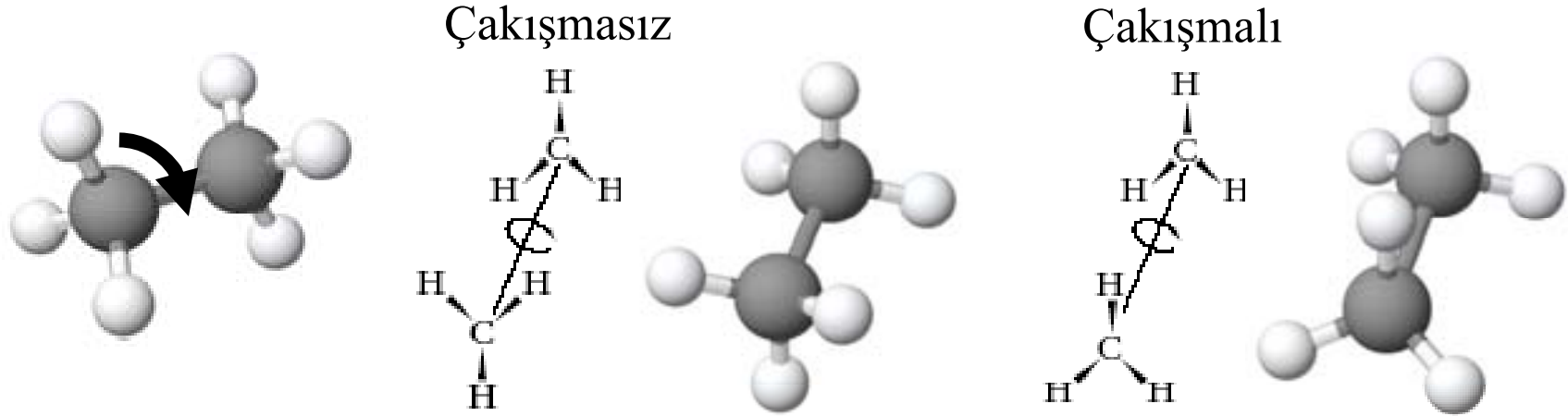
etilen



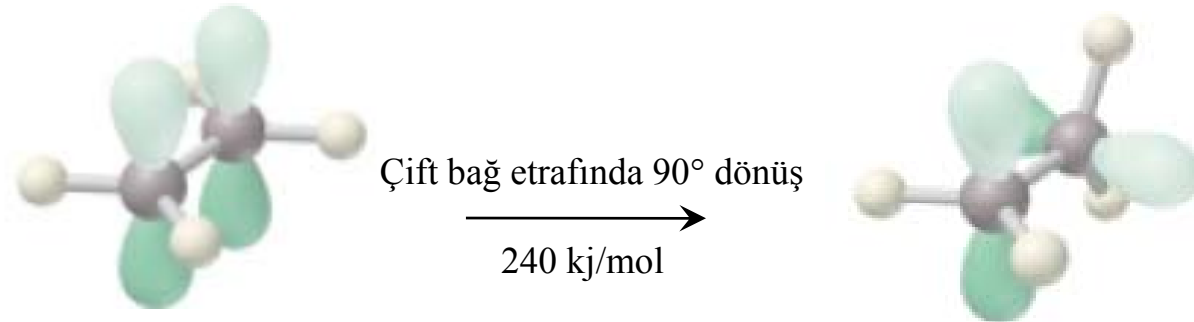
asetilen

Etan molekülünde her karbon atomu  $sp^3$  hibritleşmesi yaparak dört adet  $\sigma$  bağı (tetrahedral,  $109.5^\circ$ ) oluşturur. Bu molekülde bağ orbitalleri çekirdekler arasında simetrik bir dağılım gösterdiğinden her bağıın etrafında serbest dönüşler olabilir. Fakat, C-C bağı etrafında dönme molekülde bazı yapısal değişikliklere neden olur.

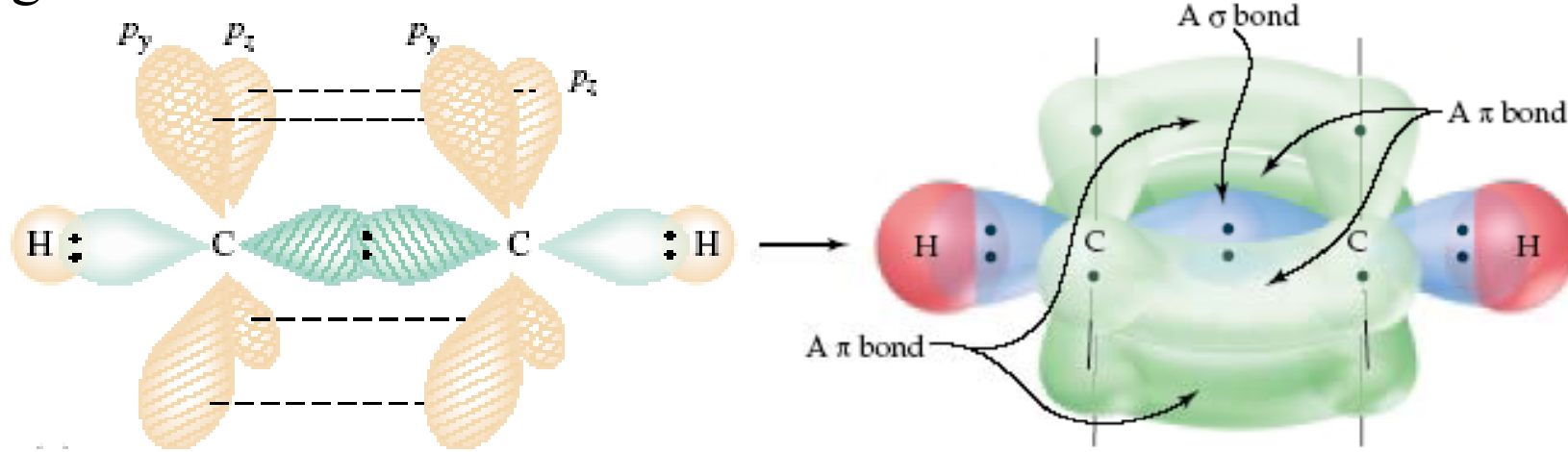
İlk bakışta C-C bağı bir sınır olmadan serbestçe dönebilirmiş gibi gelmektedir. Fakat bu doğru değildir. Çakışmalı durumda itme kuvvetleri daha fazla olduğundan çakışmasız molekül daha kararlıdır.



Etilen molekülünde  $sp^2$  hibritleşmesi olduğu, H-C-H ( $118^\circ$ ) ve H-C-C ( $121^\circ$ ) bağları da yapının üçgensel düzleme yakın olduğunu gösterir. Yapıda bir de  $\pi$  bağı mevcuttur. Bu  $\pi$  bağı kopmadan yapının dönmesi imkansızdır.

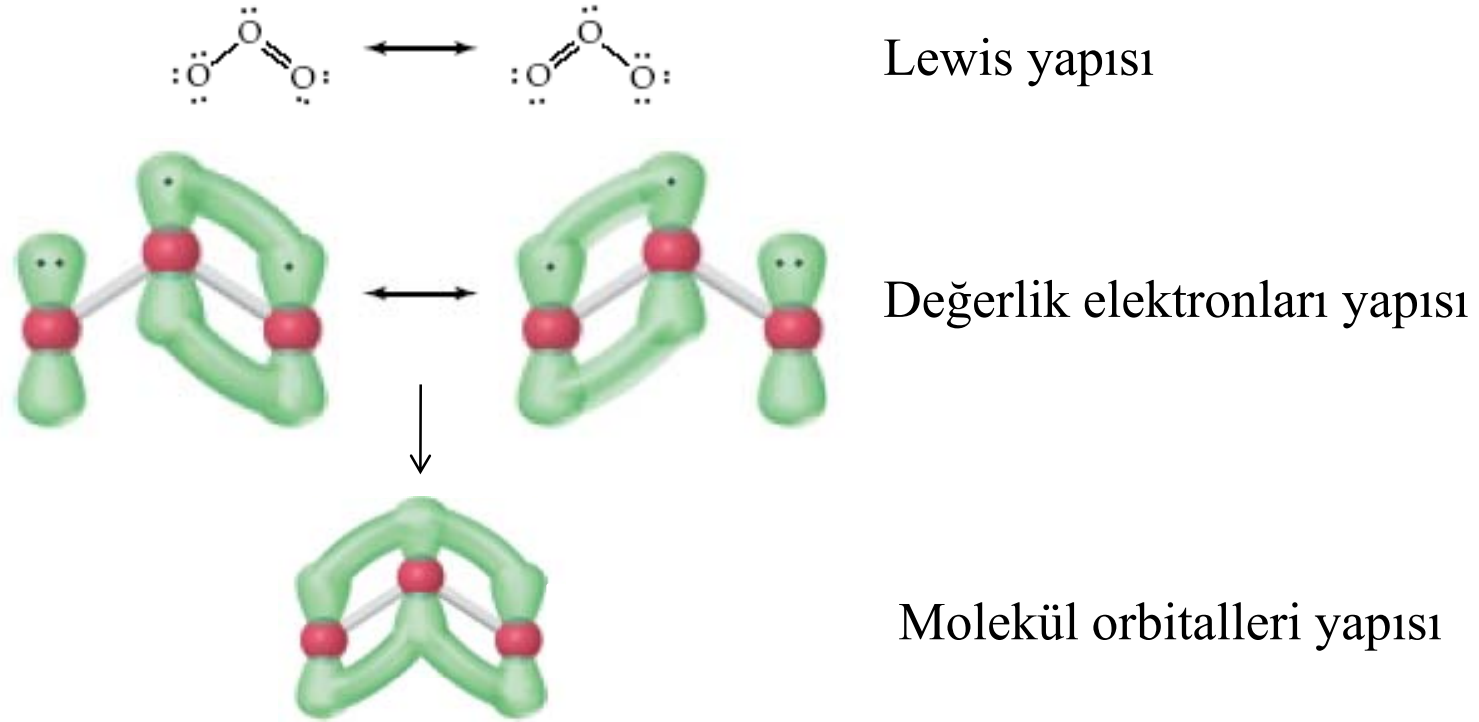


Asetilen molekülü ise  $sp$  hibritleşmesi yaparak bir  $\sigma$ , iki de  $\pi$  bağı oluşturur. Molekülde  $\sigma$  bağı iskeletinin etrafında iki adet  $\pi$  yük yoğunluk merkezi mevcuttur.



Etilen ve asetilenin çoklu bağları, iki çekirdek arasında lokalize olmuştur. Fakat **bazı molekül ve çok atomlu iyonlarda ikiden fazla atomu bağlayan bağ elektronlarının bulunduğu delokalize (molekülün her tarafına yayılmış) bağlar vardır.** Bu tür yapıların iyi anlatılabilmesi için, bu moleküllerin rezonans yapılarının kullanılması gereklidir. Bu tür delokalize, yani bağın tüm moleküle ait olduğu yapıya örnek olarak anorganik moleküller ozon ( $O_3$ ), karbonat ( $CO_3^{2-}$ ) iyonu ve organik molekül olan benzenin ( $C_6H_6$ ) yapısı verilebilir.

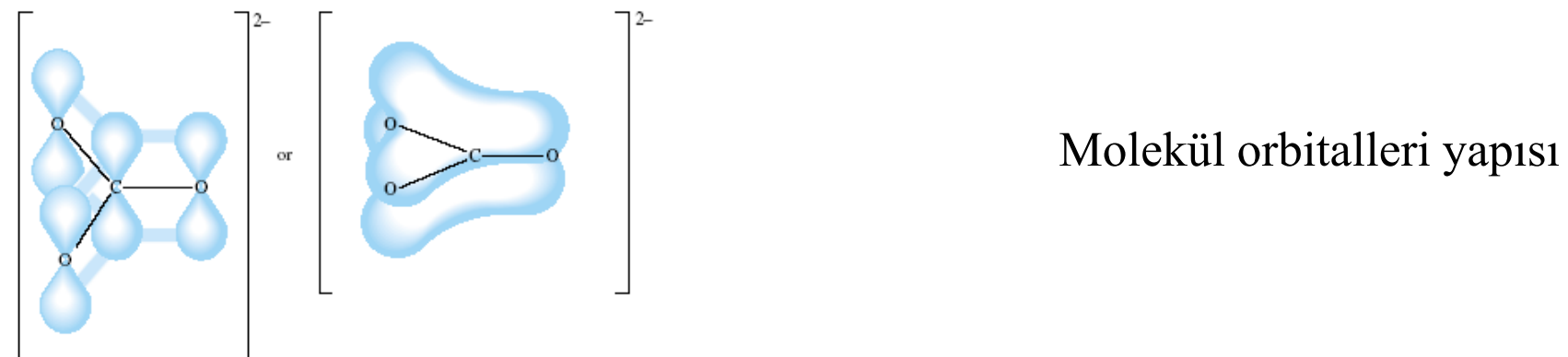
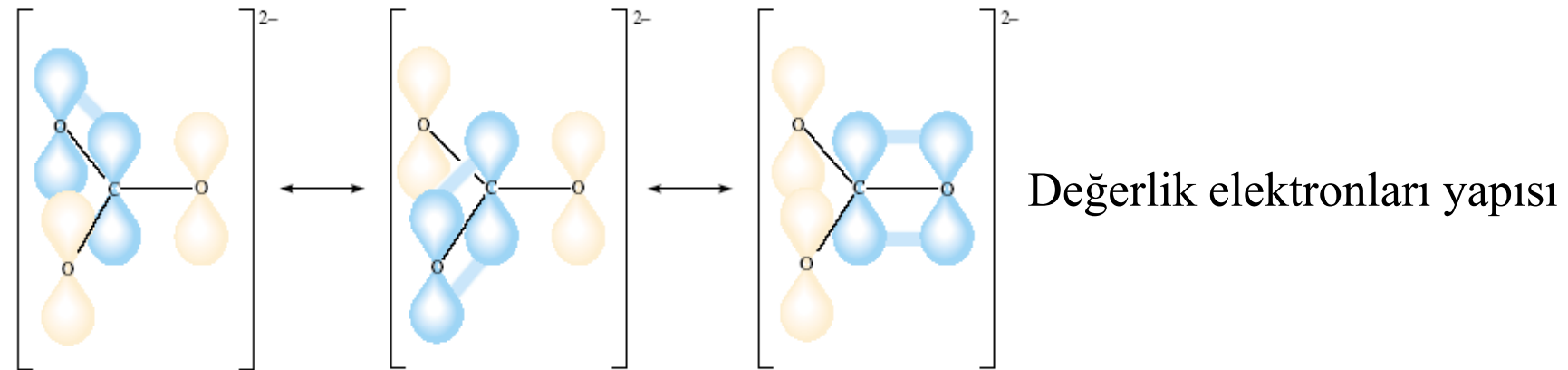
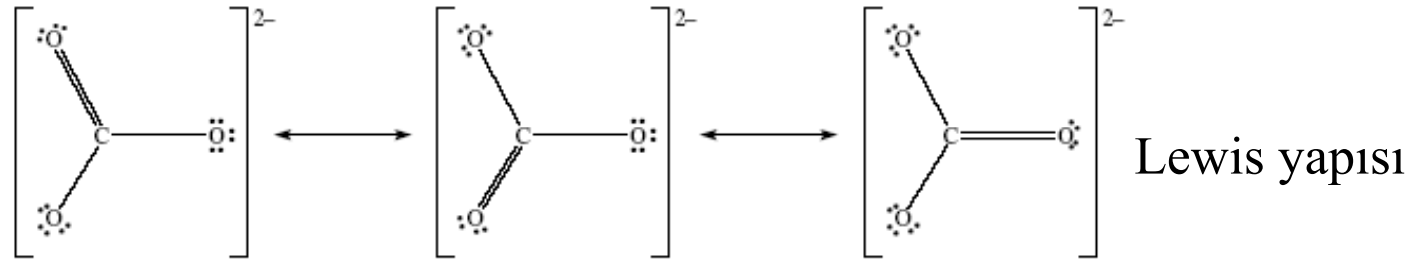
Ozon molekülünün Lewis yapısı yazıldıktan sonra, değerlik bağ teorisine göre yapısı yazıldığında,  $\sigma$  bağı gerektiği gibi açıklanırken  $\pi$  bağına açıklamakta yetersiz kalır ve oksijenler arasında eşit olarak dağılmış olan  $\pi$  bağı ancak rezonans formülleriyle gösterilebilir.



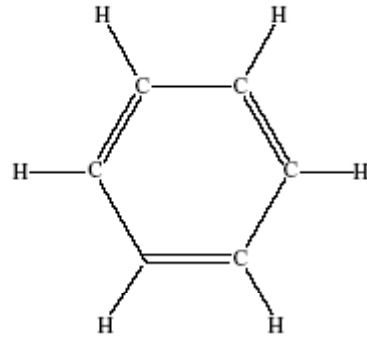
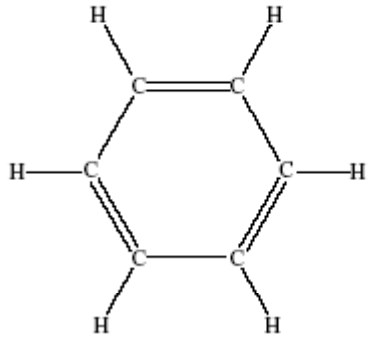
Molekül orbitalleri teorisine göre bağlar tüm moleküle ait olduğundan ve molekül içerisinde delokalize olduğundan, ozonun gözlenen yapısı molekül orbitalleri teorisinin öngördüğü şekle çok daha yakındır.



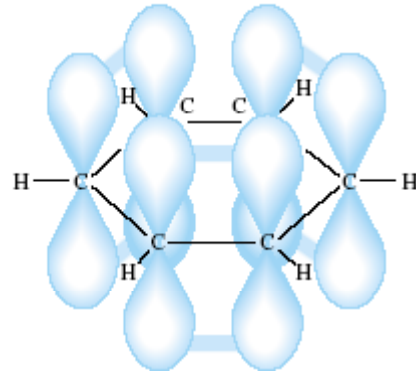
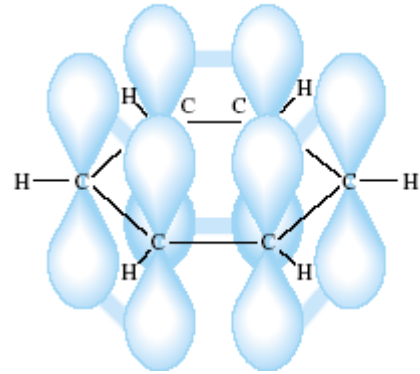
Aynı şekilde karbonat iyonun delokalize yapısı molekül orbital teorisiyle daha iyi açıklanmaktadır.



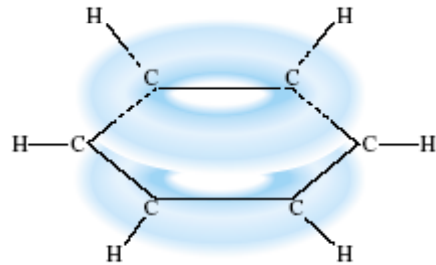
Yine organik bir molekül olan benzenin yapısı molekül orbital teorisiyle daha iyi açıklanmaktadır.



Lewis yapısı



Değerlik elektronları yapısı



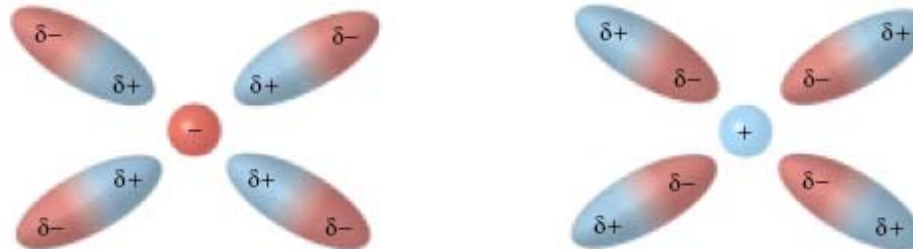
Molekül orbitalleri yapısı

## Moleküller Arası Çekim Kuvvetleri

Moleküller içerisinde atomları bir arada tutan kuvvetlerin kovalent bağ kuvvetleri olduğunu daha önceden gördük. Diğer taraftan maddelerin büyük bir çoğunluğu sıvı ve katı halde bulunabilirler. O halde daha düzenli olan bu yapıların oluşabilmesi için moleküllerin birbirlerini çekerek bir araya gelmeleri gerekmektedir.

**Molekülleri bir arada tutan ya da onların kümeleşmesine neden olan kuvvetlere moleküller arası çekim kuvvetleri denir.**

1- İyonlar ile polar moleküller arasında **iyon-dipol** çekim kuvvetleri oluşur. İyonlar + ve – yüklü taneciklerdir. Polar bir molekülün kısmen pozitif ( $\delta+$ ) ve negatif ( $\delta-$ ) yüklü olan kutupları zıt yüklü iyonlar tarafından çekilir ve aralarında bir çekim oluşur.  $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}^-$ .



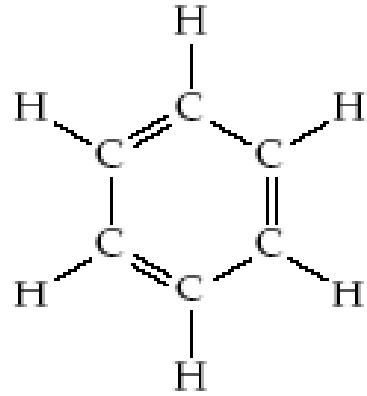
2- Polar moleküller arasında ise elektrostatik bir etkileşim olan **dipol-dipol** çekim kuvvetleri oluşur. Dipol-dipol kuvvetleri polar moleküllerin kısmen pozitif ( $\delta^+$ ) ve negatif ( $\delta^-$ ) olan kutuplarının birbirini çekmesiyle ortaya çıkar ve moleküller kristal içerisinde bu dipol-dipol kuvvetlerini yansıtacak şekilde dizilirler. Çekim kuvvetinin büyüklüğü moleküllerin dipol momentiyile orantılıdır.



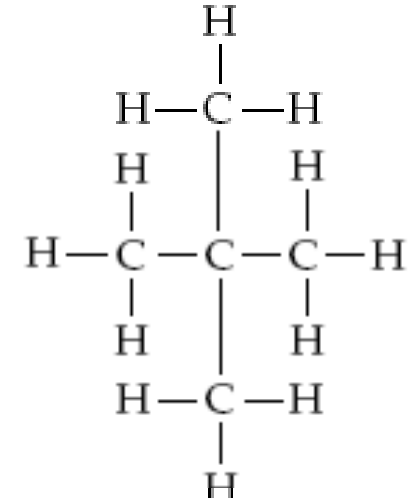
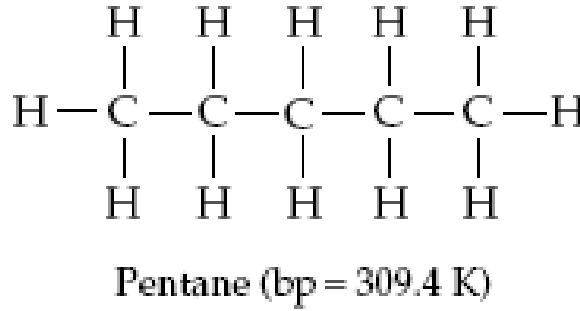
Substance	Mol Mass (amu)	Dipole Moment (D)	bp (K)
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	44.10	0.1	231
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	46.07	1.3	248
CH <sub>3</sub> Cl	50.49	1.9	249
CH <sub>3</sub> CN	41.05	3.9	355

3- Polar olmayan moleküllerde sıvı ve katı formlar oluştururlar. Sürekli dipollere sahip olmayan bu tür apolar moleküller, elektron bulutlarında meydana gelen bozulmalar nedeniyle oluşan anlık ve geçici dipoller yardımıyla bir arada tutulurlar. Bu geçici dipollerin oluşturduğu zayıf çekim kuvvetlerine **London** (van der Waals) kuvvetleri denir. **Çok kısa süreler boyunca oluşan bu ani dipollerin kutupları sürekli yer değiştir ve molekül içerisinde etkileri birbirini yok eder** ve polar olmayan bir molekül sürekli bir dipole sahip olamaz.

Bununla birlikte, bir molekül dipolunun anlık dalgalanması, komşu moleküllerde birbirine benzeyen dipolleri etkiler ve bu dipoller sürekliymiş gibi dizilir ve senkronize olurlar. Kolayca biçimi bozulabilen büyük moleküllerin London kuvvetleri daha etkindir.



Benzene  
 $\mu = 0$   
 mp = 5.5°C  
 bp = 80.1°C

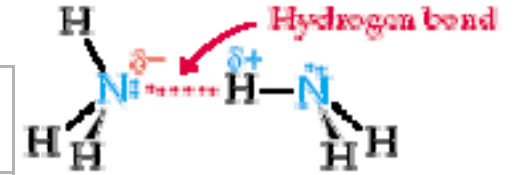
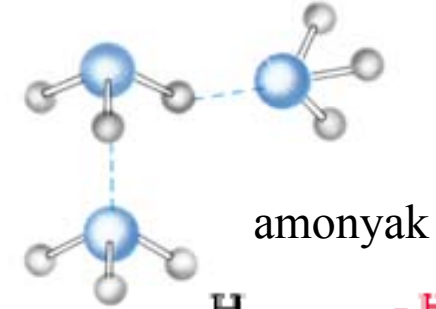
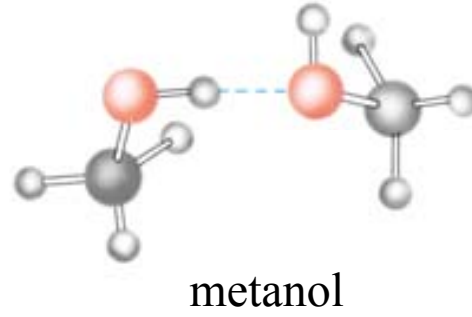
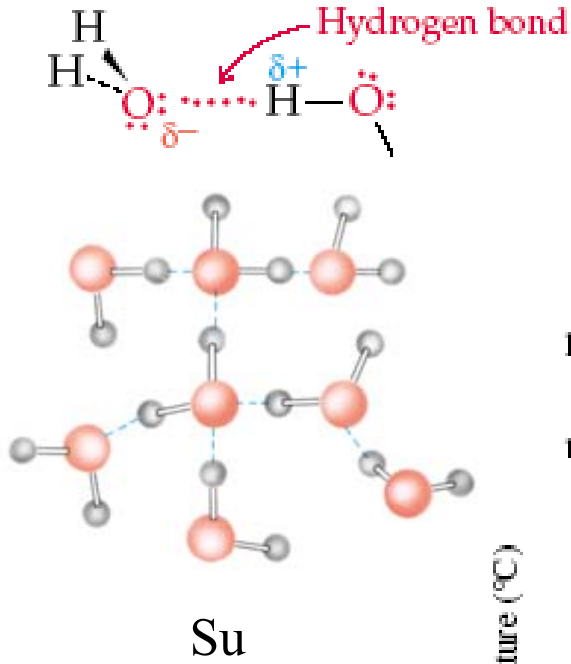


2,2-Dimethylpropane (bp = 282.7 K)

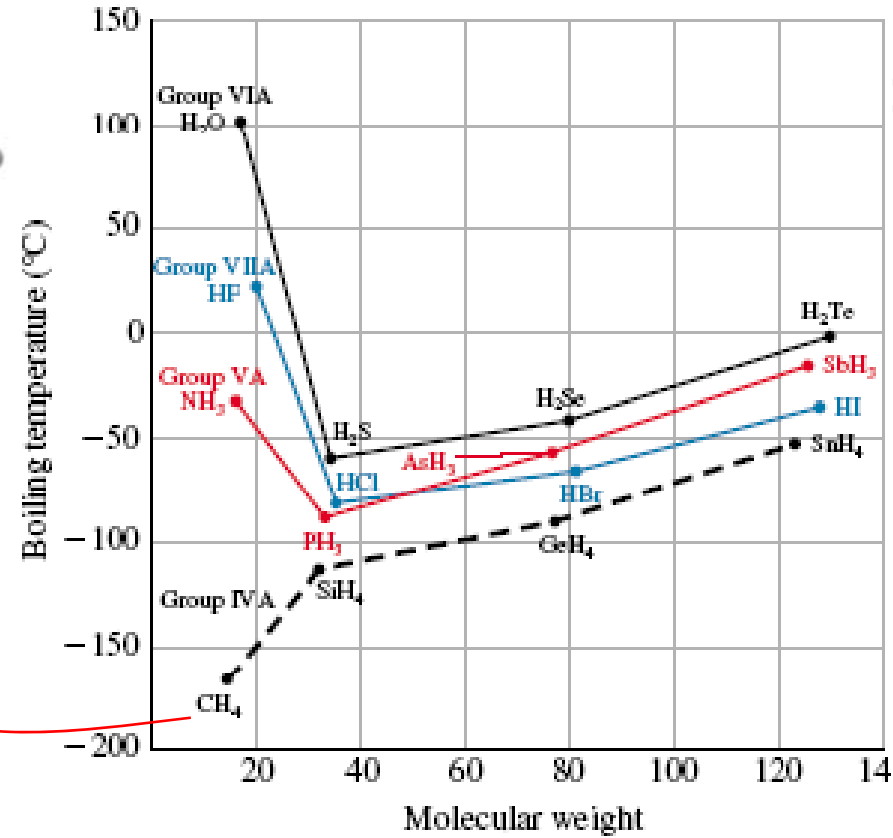
Halogen	mp (K)	bp (K)
F <sub>2</sub>	53.5	85.0
Cl <sub>2</sub>	172.2	238.6
Br <sub>2</sub>	265.9	331.9
I <sub>2</sub>	386.7	457.5

Molekül ağırlığı büyüdükçe veya moleküldeki dağınıklık arttıkça anlık bozulma şansı artacağından London çekim kuvvetleri de artar.

4- Bir molekülde bulunan hidrojenin, oldukça elektronegatif olan bir diğer atomun (O, N veya F) ortaklaşmamış elektronu ile ilişki kurması sonucu oluşan fiziksel bağa veya hidrojen köprüsüne **hidrojen bağı** denir. Hidrojen bağı dipol-dipol etkileşmesinin özel bir halidir. Örneğin, elektronegatif atom ve hidrojen içeren su ve amonyak molekülleri kendi içlerinde hidrojen bağı oluşurlar.



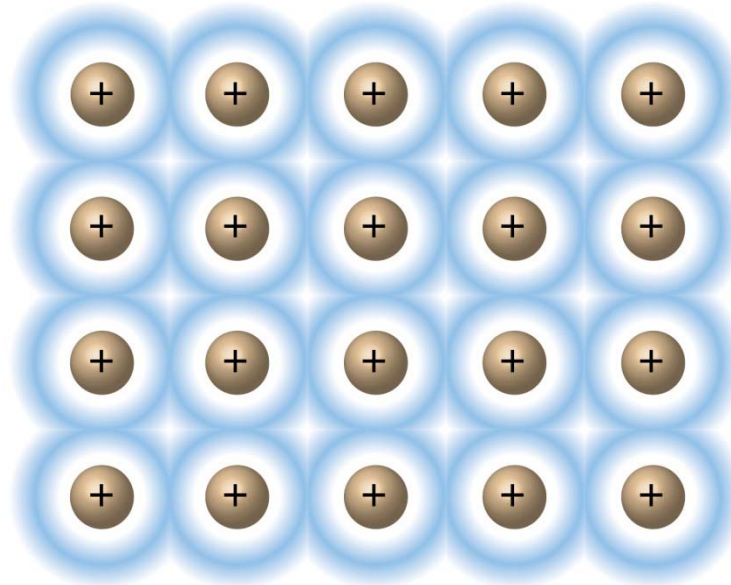
Metan gazı hidrojen bağı yapamaz.



Hidrojen bağı yapan moleküllerin (H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> ve HF) kaynama noktaları benzerlerinden çok daha yüksektir.

## Metalik Bağ ve Bant kuramı

Metallerin iyonlaşma enerjileri ve elektronegatiflikleri oldukça düşüktür. Bunun sonucu olarak metal atomlarının en dış elektronları nispeten daha gevşek tutulur. Metalik bir kristalde en dış elektronları çıkarılmış olan pozitif yüklü iyonlar kristal içerisindeki örgüyü oluştururlar. En dıştaki serbest elektronlar ise örgünün her yanına dağılmıştır ve her tarafa serbestçe hareket edebilirler. Bu elektronların oluşturduğu bulut ile pozitif iyonlar arasındaki elektrostatik çekim **metalik bağı** oluşturur.

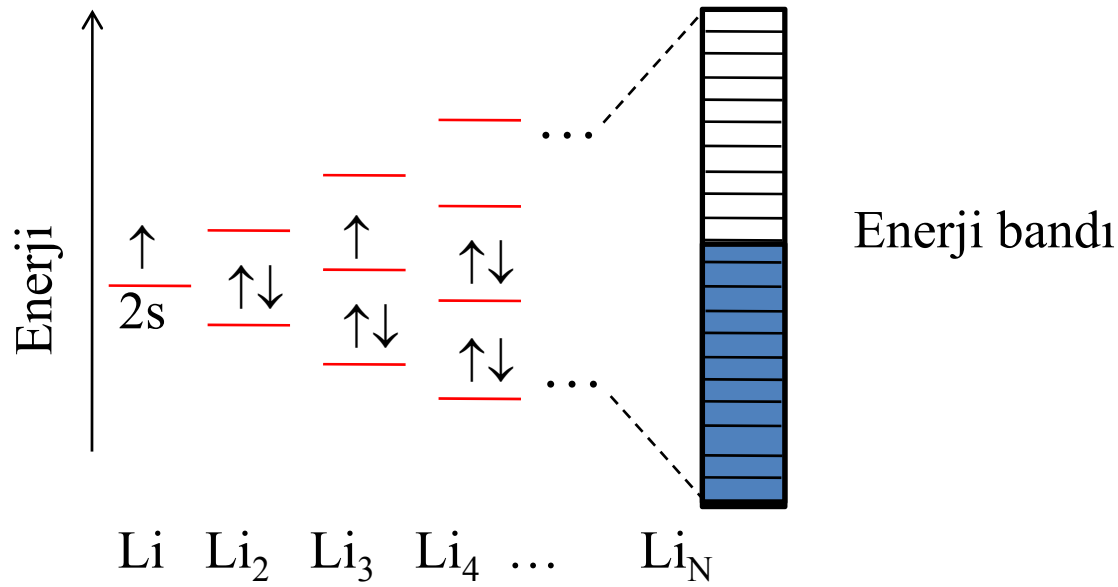




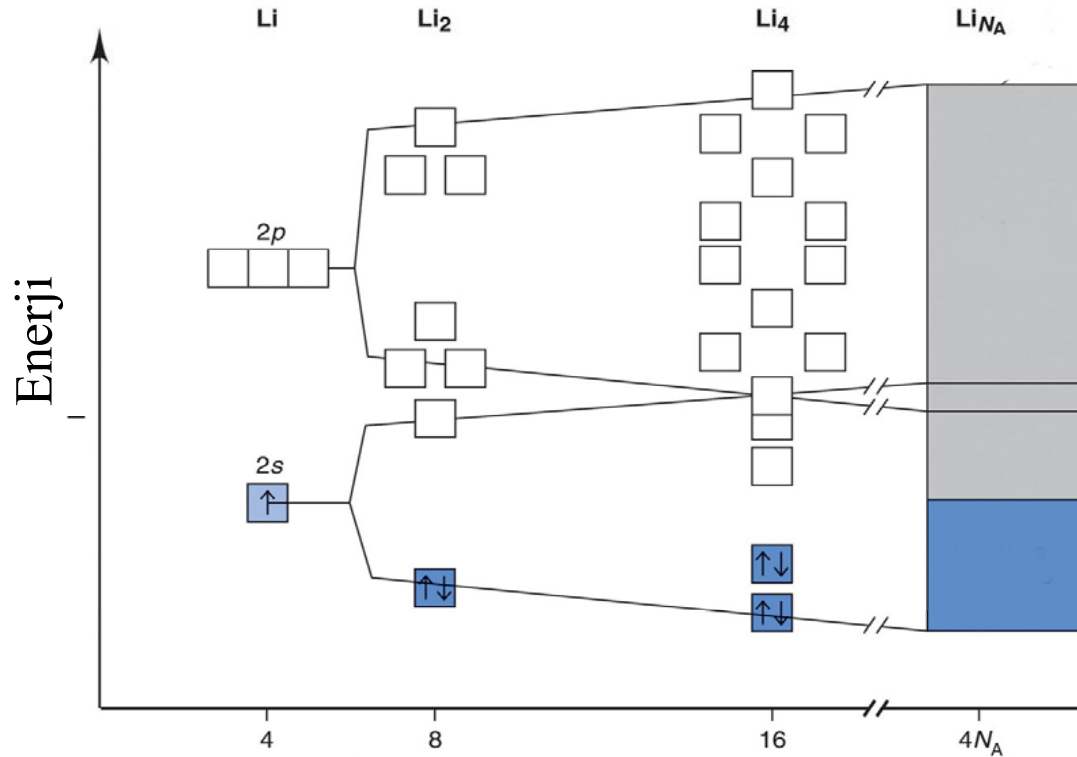
**Bant kuramı metalik bağ oluşumunu kristalin her yanını kapsayan moleküler orbitallerin oluştuğunu varsayarak açıklar.** Bu açıklama ayrıca metallerin iletken, yarı iletken veya yalıtkan olup olmadığını da gösterir.

Li metalinin kristali için bir bant modeli aşağıdaki gibi geliştirilebilir.  $\text{Li}_2$  şeklinde olan bir lityum molekülünde bir Li atomunun 2s orbitaliyle, diğer Li atomunun 2s orbitali üst üste gelerek  $\sigma 2s$  ve  $\sigma^* 2s$  olan iki molekül orbitali oluşturur.  $\text{Li}_2$  molekülünün temel halinde sadece  $\sigma 2s$  orbitali doludur.

Eğer, 3 Li atomu birleşirse üç adet, dört Li atomu birleşirse 4 adet, ... n adet Li atomu birleşirse N adet delokalize orbital oluşur, fakat **delokalize olmuş bu moleküler orbitaller iki atomlu moleküllerde olduğu gibi bağ ve anti bağ orbitalleri olarak sınıflandırılmaz.** Bu orbitallere **enerji düzeyleri** demek daha doğru olur. Enerji düzeyleri eş enerjili olmayıp tümü birlikte bir bant oluşturur ve bu banda **enerji bandı** adı verilir.



Bir bandın her enerji düzeyine zıt spinli iki elektron yerleştirilebilir. Bir bant  $N$  adet atomdan oluşuyorsa,  $N$  adet enerji düzeyi oluşur ve her bant ancak  $2N$  adet elektron bulundurabilir.



$N$  adet Li atomu  $N$  adet değerlik elektronuna sahip olduğundan enerji bandının ancak yarısı dolacaktır.

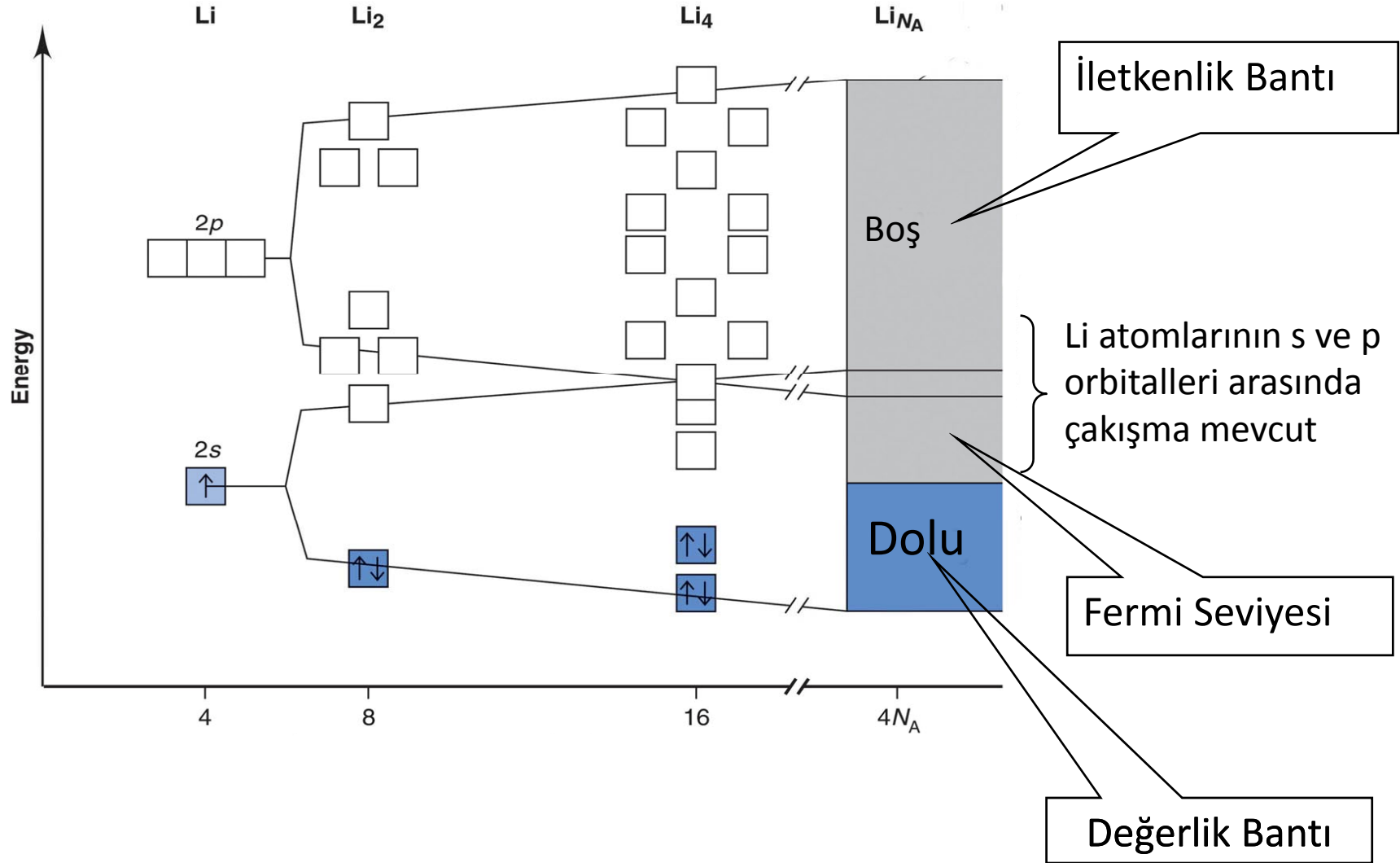
Bununla birlikte, Li atomlarının mevcut olan 2p orbitallerinden türeyecek olan benzer enerji bandı da göz önüne alınmalıdır.

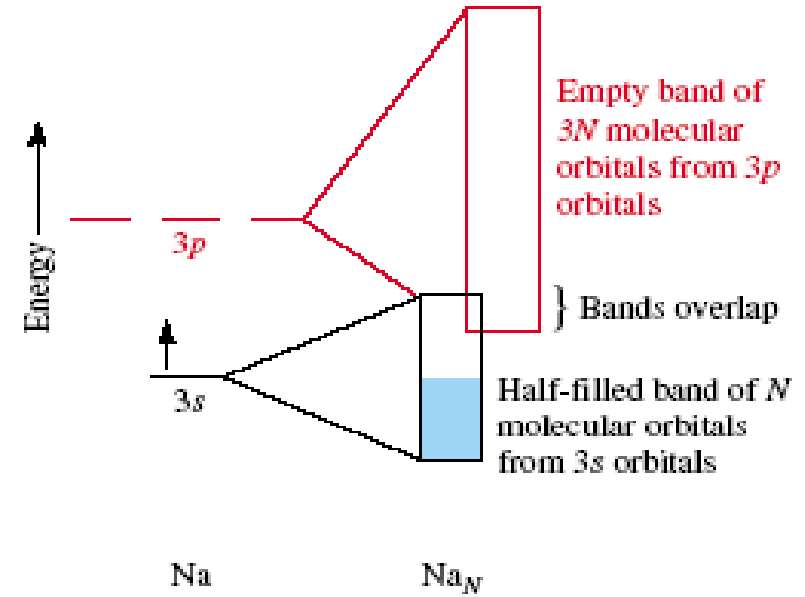
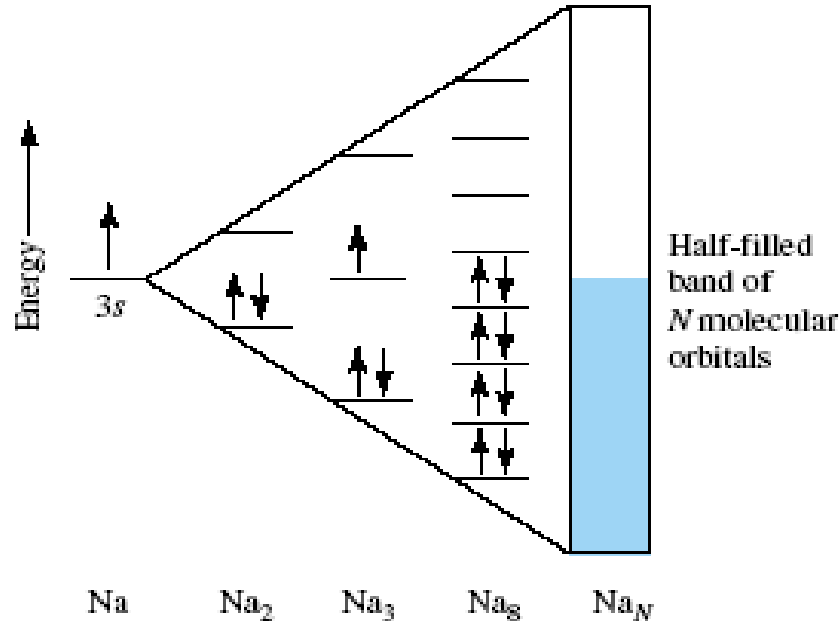
Şekilden de görüldüğü gibi Li atomlarının p orbitalleri de bir enerji bandı oluşturur. Daima 2p orbitallerinin enerjisi 2s orbitallerinden büyüktür ve p bandı yelpaze şeklinde açılarak 2s orbitallerinden oluşan bandın bir kısmıyla çakışır. Her Li atomu 3 adet 2p ve bir adet 2s orbitaliyle bu birleşik banda katkıda bulunduğundan, N adet atomun bir araya gelmesiyle 4N adet enerji düzeyi oluşur ve her enerji düzeyi 2 zıt elektron alabileceğinden bu bant 8N adet elektron ile doldurulabilir. Bu nedenle  $\text{Li}_N$  molekülünde oluşan enerji bandının ancak 1/8 kadarı dolar.

**Elektriksel ve ısı iletkenlik, tüm yapıya ait olan elektronların yine tüm yapıya ait olan bu bant içerisinde hareket etmesiyle sağlanır.**

Ayrıca, metaller üzerine ışık düştüğünde yüzeydeki elektronlar düşük miktarlarda enerji alınarak bu enerji düzeylerinde hareket eder ve daha sonra eski yerlerine dönerken aldıkları enerjiyi ışık olarak yayınlar, bu olay da metallerin parlak görünmesine neden olur.

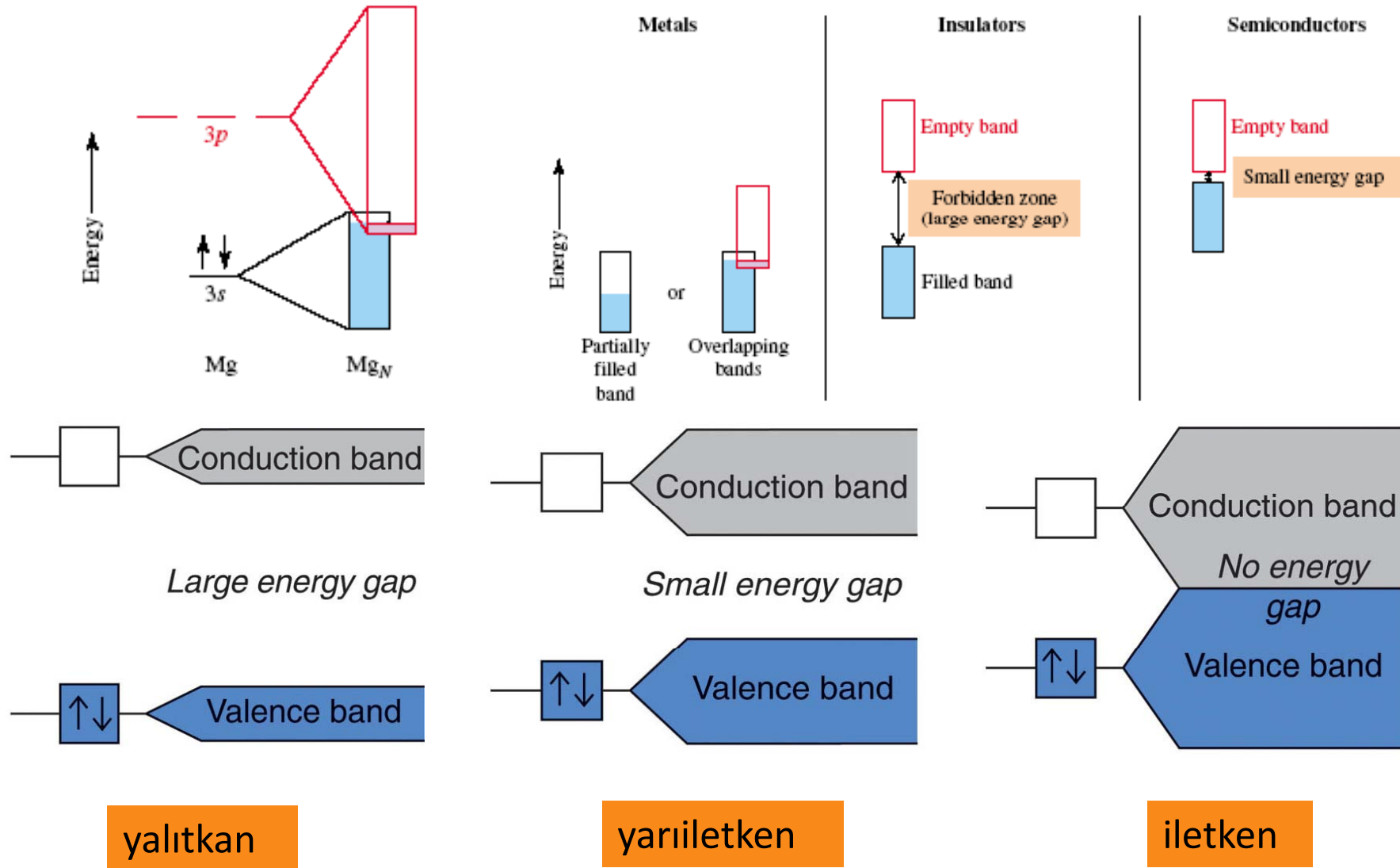
# Li metalinin değerlik ve iletkenlik bandının gösterimi





Bu çakışma yarı dolu enerji bandı içeren IA gurubu elementlerinin iletkenliğini açıklamada önemli değildir. Fakat IIA gurubu için önemlidir.

Eğer bu tür bir bant çakışması olmasaydı, berilyum (Be,  $1s^2 2s^2$ ) veya magnezyum (Mg,  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ ) gibi metallerin değerlik bandı dolu olacak ve elektriği iletmeyecekti. Fakat 2s ve 2p veya 3s ve 3p orbitallerinin üst üste çakışmasıyla oluşan bandın sadece 1/4 kadarı ( $s+3p$ ) dolar ve bu nedenle Be ve Mg gibi metaller elektriği iletirler.



Metallerin iletkenliği sıcaklıkla azalırken, yarı iletkenlerin iletkenlikleri sıcaklıkla artar. Yarı iletkenler ilerde tartışılacaktır.

## Katıların Özellikleri ve Yapıları

**İyonik katılar**, örgü noktalarında elektrostatik kuvvetlerle bir arada tutulan pozitif ve negatif yüklü iyonların bulunduğu bir kristal yapıda düzenlenirler. Bu nedenle iyonik kristaller sert ve kırılgandırlar. Erime ve kaynama noktaları çok yüksektir ve belirli geometrik şekillerde oluşurlar. Erimiş halleri ve sulu çözeltileri elektriği iletirler (NaCl, CaCO<sub>3</sub>, FeS<sub>2</sub> vs).

**Moleküler katılar**, örgü noktalarında moleküllerin bulunduğu katılardır. Kristal örgüsünde molekülleri bir arada tutan kuvvetler genellikle dipol dipol veya zayıf London kuvvetleri olduğundan moleküler katılar yumuşak olup erime noktaları düşüktür. Erimiş halde elektriği hiç veya çok az iletirler (H<sub>2</sub>O, naftalin, benzen vs).

**Kovalent katılar**, örgü noktalarında kovalent bağlı atomların bulunduğu, ağ örgülü veya atomik kristal adı da verilen her atomun birbirine bağlandığı dev yapıya sahip katılardır. Her karbonun dört kovalent bağla birbirine bağlandığı elmas kristali en iyi örnektir.

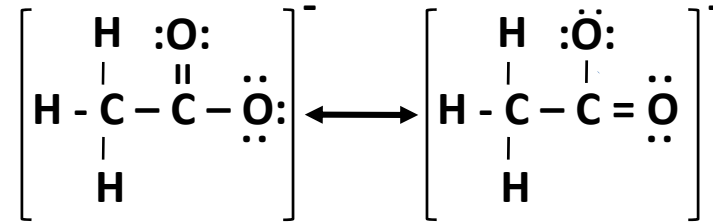
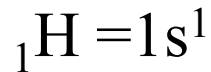
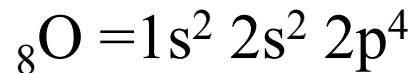
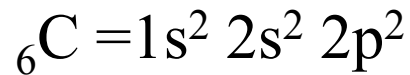
**Metalik katılar**, örgü noktalarında elektron denizi içerisinde bulunan pozitif yüklü metal iyonlarının bulunduğu katılardır. Metalik katılar pozitif yüklü metal iyonlarıyla elektron denizi arasındaki elektrostatik çekimle ayakta durur. Metaller yumuşak veya sert, erime noktaları genellikle yüksek, yüksek yoğunluklu katılardır. Elektriği ve ısıyı iyi iletirler. Dövülebilir ve çekilebilirler.

Katı türü	Örgü noktaları	Çekim kuvvetleri	Özellikleri	Örnekler
İyonik katılar	Örgü noktalarında + ve - yüklü iyonlar bulunur.	+ ve – yüklü iyonlar arasındaki elektrostatik çekim kuvvetidir.	Erime noktası yüksek, sert, kırılıgandır ve erimiş halde elektriği iletirler.	NaCl, BaO, KNO <sub>3</sub> , CaCO <sub>3</sub>
Moleküler katılar	Örgü noktalarında moleküller bulunur.	Dipol-dipol veya London kuvvetleri	Erime noktası düşük, yumuşak, sıvısı elektriği iletmez veya çok az iletir.	H <sub>2</sub> O, SO <sub>2</sub> , naftalin, NH <sub>3</sub>
Kovalent katılar	Kovalent bağlı atomlar bulunur.	Kovalent bağ çekim kuvvetidir.	Erime noktası çok yüksek, sert, yalıtkan.	Elmas, SiC, AlN, SiO <sub>2</sub>
Metalik katılar	Elektron denizi ve + yüklü iyonlar	Metalik bağ çekim kuvveti	Erime noktaları yüksek, elektrik ve ısıyı iletirler. Çekilebilir ve dövülebilirler.	



## Temel Kimya Uygulama Dersi 3

**Örnek:** Asetat iyonunun ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) Lewis yapısını ve varsa rezonans yapısını yazınız. Rezonans yapısı ne anlama gelmektedir?



1- Değerlik elektronlarının sayısı =  $2 \times 4 + 3 \times 1 + 2 \times 6 + 1 = 24$

2- Oktet için gereken elektron sayısı =  $3 \times 2 + 4 \times 8 = 38$

3- Bağ yapan elektron sayısı =  $38 - 24 = 14$

4- Bağ sayısı =  $14/2 = 7$

5- Ortaklaşmamış elektron sayısı =  $24 - 14 = 10$

6- Bir basit çatı yazılabilir,

7- Formal yükler hesaplanır.  $\text{C} = 4 - 4 - 0 = 0$

$$\text{O} = 6 - 2 - 4 = 0$$

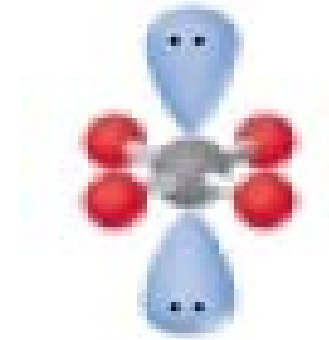
$$\text{O} = 6 - 1 - 6 = -1$$

**Örnek:** Aşağıda verilen  $\text{ICl}_4^-$  iyonunun molekül geometrisini belirleyiniz. I ve Cl atomu 7. Grup elementidir.

**A ile gösterilen merkez atomunun değerlik elektronlarının sayısı (grup No) ile merkez atomuna bağlı olan atomların verdiği elektron sayısı X ve iyon yükünü yok etmek için gereken sayı Y değerlerinin toplamı merkez atom üzerinde bulunan değerlik elektronlarının toplam sayısını verir. Bu sayının yarısı ise toplam elektron çifti sayısını (yük bulutu sayısını) verir. Bağ yapan elektron çifti sayısı ve bağ yapmayan elektron çifti sayısı saptanır ve geometrik yapıya karar verilir.**

$A + X + (Y) = \text{toplam e sayısı}$	$\text{bağ yapan}$	$\text{bağ yapmayan}$
$\text{ICl}_4^- \quad 7 + 4 + 1 = 12$	$12/2 = 6 \text{ e çifti}$	$4$
		$2$

Altı elektron çifti Kare düzlem bir yapı oluşturur.



**Örnek:** Aşağıda verilen moleküllerden hangilerinin apolar, hangilerinin polar olmasını beklersiniz?  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ICl}$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{SO}_2$ . Elektronegatiflikler Cl:3.0, I:2.5, B:2.0, F:4.0, N:3.0, O:3.5.

Bir molekülün apolar olması demek, molekülü oluşturan atomların elektronegatifliklerinin aynı olması ve molekülde eşit yük dağılımının bulunması ve molekülün kutupsuz bir yapı göstermesi demektir.

Bir molekülün polar olması ise, molekülü oluşturan atomların elektronegatifliklerinin farklı olması nedeniyle molekülün uçlarının kısmen + ve – yüklenmesi ve oluşan yük dengesizliği nedeniyle molekülün kutuplu bir yapı göstermesi demektir.

Buna göre  $\text{Cl}_2$  ve  $\text{BF}_3$  moleküllerinin yük dağılımlarının simetriktir ve bu nedenle apolar bir yapı göstermeleri beklenir.

$\text{ICl}$ ,  $\text{NO}$  moleküllerinde atomların elektronegatiflikleri farklıdır ve polar bir yapı oluşur. Ayrıca  $\text{SO}_2$  açısallı bir moleküldür ve S üzerinde ortaklaşmamış elektron bulunur ve polar bir moleküldür.

**Örnek:** A merkezi bir atomu, B ise A atomuna bir elektron çiftiyle bağlanmış bir atomu ve E ise A üzerindeki bağ yapmamış bir elektron çiftini temsil ediyorsa,  $AB_2$ ,  $AB_2E$ ,  $AB_2E_2$ ,  $AB_5$ ,  $AB_5E$  molekülleri için VSEPR kuramıyla bir geometrik yapı öneriniz.

$AB_2$  için çizgisel,  (İki yük bulutu)

$AB_2E$  için açısall,  (Üç yük bulutu)

$AB_2E_2$  için bozuk düzgün dörtyüzlü,  (Dört yük bulutu)

$AB_5$  üçgensel bipiramit,  (Beş yük bulutu)

$AB_5E$  Kare piramit,  (Altı yük bulutu)

**Örnek:**  $AB_2$ ,  $AB_3$ ,  $AB_4$ ,  $AB_5$ ,  $AB_6$  moleküllerindeki bağlarda hangi tür melezleşmiş orbitaller bulunur?

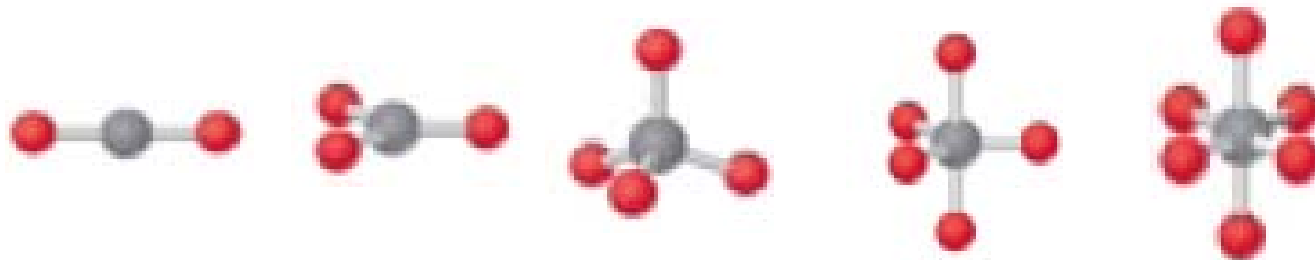
$AB_2$  molekülünde  $sp$  melezleşmesi bulunur, çizgiseldir.

$AB_3$  molekülünde  $sp^2$  melezleşmesi bulunur, düzlemsel üçgendir.

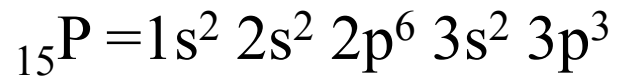
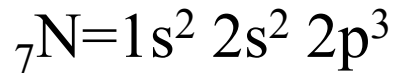
$AB_4$  molekülünde  $sp^3$  melezleşmesi bulunur, düzgün dörtyüzlüdür.

$AB_5$  molekülünde  $dsp^3$  melezleşmesi bulunur, üçgensel bipiramittir.

$AB_6$  molekülünde  $d^2sp^3$  melezleşmesi bulunur, Düzgün sekizyüzlüdür.

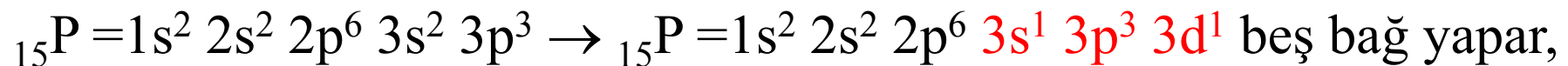


**Örnek:**  $\text{PCl}_5$  molekülünde P atomu 5 adet bağ yapabilirken, neden N atomu 5 bağ yapamaz?

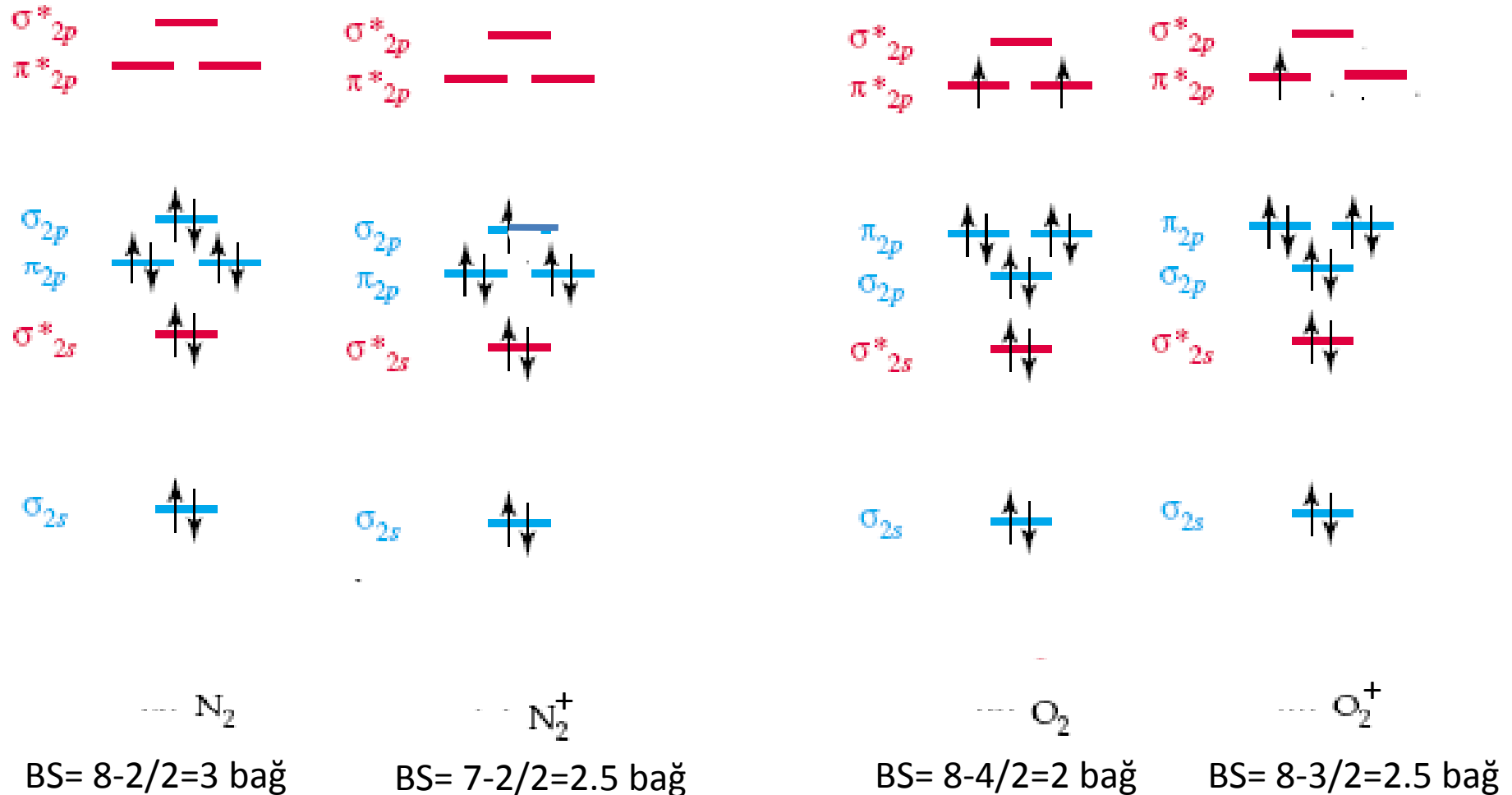


Çünkü P atomunun 3. seviyesinde d orbitali mevcuttur. Bu nedenle 3s orbitalindeki elektron 3d orbitaline geçerek 5 adet bağ yapmaya müsait hale gelebilir.

Oysa N atomunun 2. seviyesinde böyle bir orbital yoktur.

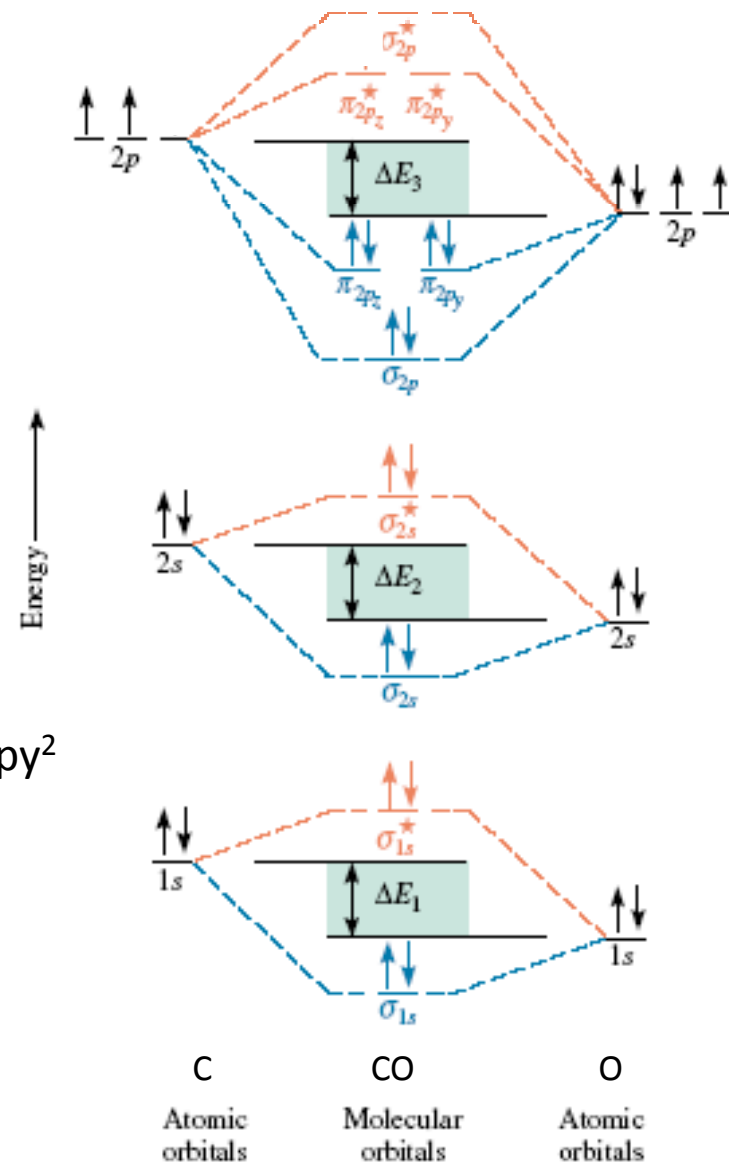


**Örnek:**  $N_2$ ,  $N_2^+$ ,  $O_2$  ve  $O_2^+$  türlerinin bağ uzunlukları sırasıyla 109, 112 ve 121, 112 pm dir. Bu türlerin moleküler orbital diyagramlarını çiziniz ve bağ uzunluklarının neden böyle değiştiğini açıklayınız.



**Örnek:** CO molekülü için molekül orbital diyagramını çiziniz.

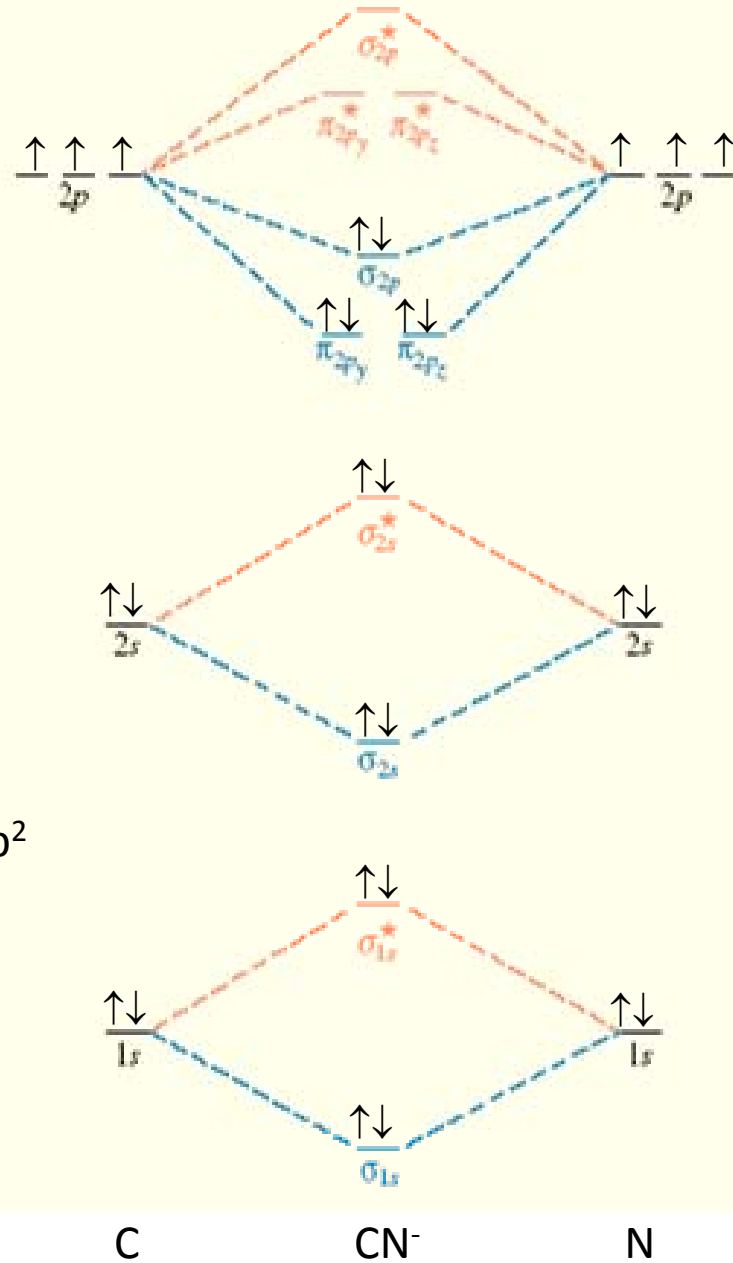
$$BS = 10 - 4/2 = 3 \text{ bağ}$$





**Örnek:**  $\text{CN}^-$  molekülü için molekül orbital diyagramını çiziniz.

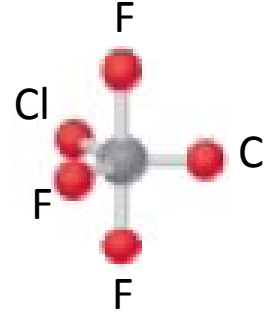
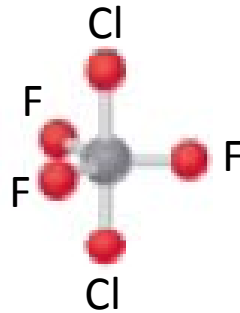
$$BS = 10^{-4}/2 = 3 \text{ ba}\check{\text{g}}$$



**Örnek:** London kuvvetleriyle dipol-dipol kuvvetleri arasında ne fark vardır? Bu kuvvetler hangi tür moleküllerde oluşur? Her iki kuvvetinde bir arada bulunduğu moleküllerde hangi kuvvet daha etkindir?

**Örnek:**  $\text{OF}_2$  molekülünün dipol momentı 0.30 D olduğu halde neden  $\text{BF}_3$  molekülünün dipol momentı sıfırdır, yapılarını yazarak açıklayınız.

**Örnek:** Üçgensel bipiramit geometrisinde olan  $\text{PCl}_2\text{F}_3$  molekülüne ilişkin dipol moment ölçümü, klor atomlarının ekvator bölgesinde mi yoksa boylamsal yerlerde mi bulunduğu konusunda nasıl bilgi verebilir.



**Örnek:** SCO molekülünün dipol momenti 0.72 D olduğu halde neden CO<sub>2</sub> molekülünün dipol momenti sıfırdır? Elektronegatiflikler C: 2.5, O: 3.5, S: 2.5.

**Örnek:** Aşağıda verilen moleküllere ilişkin erime noktaları niçin verildiği gibi bir sıra izler London kuvvetlerinin doğasını kullanarak açıklayınız. F<sub>2</sub> (-233°C), Cl<sub>2</sub> (-103 °C), Br<sub>2</sub>(-7 °C), I<sub>2</sub> (113.5 °C).

**Örnek:** Aşağıdaki kristalleri eritmek için hangi tür kuvvetler yenilmelidir. Si (kovalent katı), Ba (metalik katı), F<sub>2</sub> (apolar moleküler katı), BaF<sub>2</sub> (iyonik katı), BF<sub>3</sub> (apolar moleküler katı), PF<sub>3</sub>(polar moleküler katı).

**Örnek:** Aşağıda verilen çiftleri oluşturan maddelerden hangisinin daha yüksek sıcaklıkta erimesini beklersiniz ,neden? Sr ve Cl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub> veya SrCl<sub>4</sub>, SiCl<sub>2</sub> veya SiBr<sub>2</sub>, SiCl<sub>4</sub> veya SCl<sub>4</sub>, SiC veya SiCl<sub>4</sub>.