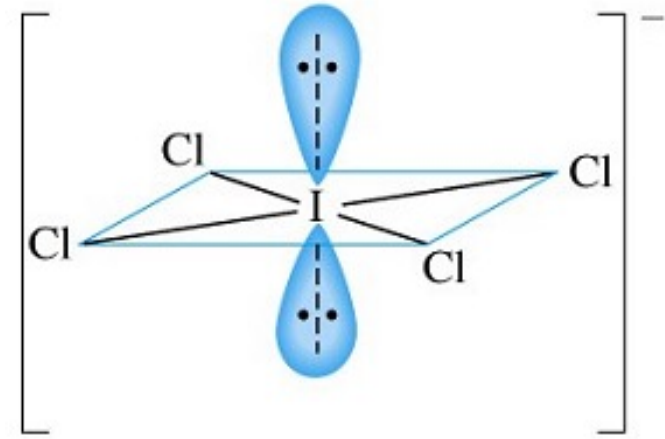


GENEL KİMYA

Prensipieri ve Modern Uygulamaları

Petrucci • Harwood • Herring

8. Baskı



BÖLÜM 11: Kimyasal Bağ I: Temel Kavramlar

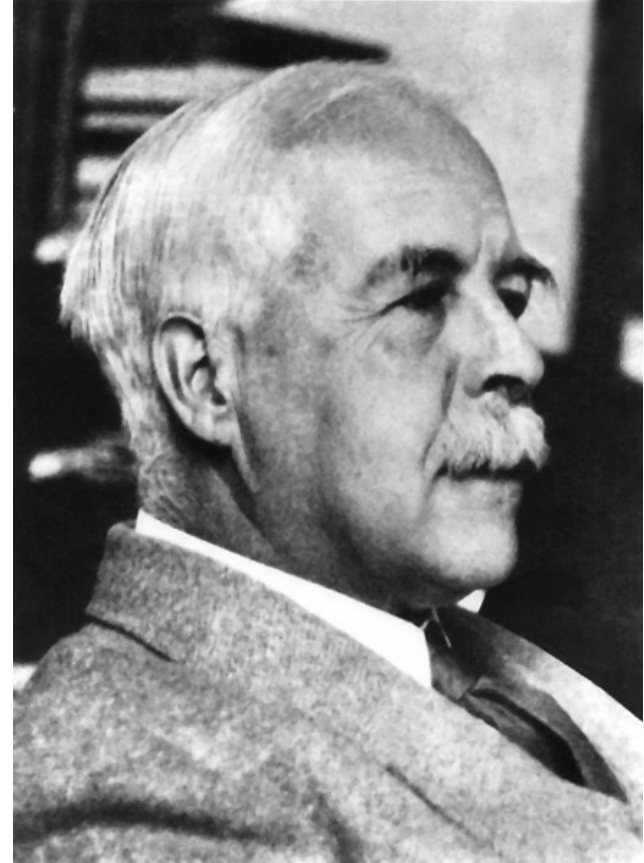
Prof. Dr. Demet KARACA BALTA

İçindekiler

- 11-1 Lewis Teorisi: Genel Bakış
- 11-2 Kovalent Bağlanma: Giriş
- 11-3 Polar Kovalent Bağlar
- 11-4 Lewis Yapılarının Yazılması
- 11-5 Rezonans
- 11-6 Oktet Kuralından Sapmalar
- 11-7 Moleküllerin Biçimleri
- 11-8 Bağ Derecesi ve Bağ Uzunlukları
- 11-9 Bağ Enerjileri

Lewis Kuramı (1916-1919)

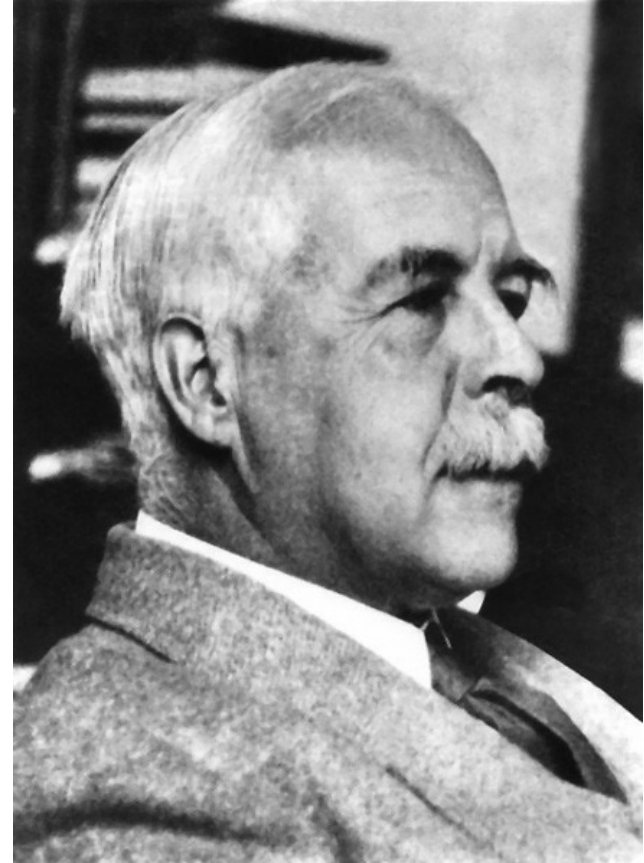
Soy gazların
asallıkları e^-
dağılımlarından
dolayıdır ve diğer
elementlerin atomları,
soygaz atomlarının e^-
dağılımlarına
benzemek amacıyla
bir araya gelmektedir.



Gilbert Newton Lewis

Lewis Teorisi: Genel Bakış

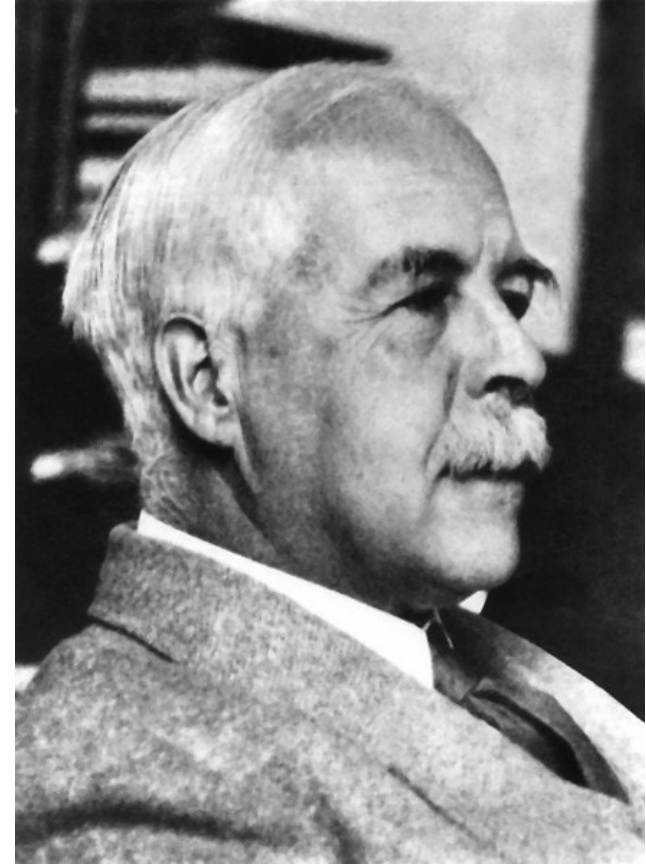
- Elektronlar, özellikle de değerlik e^- ları kimyasal bağlanmada temel rol oynar.
- *Bazı durumlarda e^- lar bir atomdan diğerine verilir. Böylece oluşan + ve – yüklü iyonlar birbirlerini “**iyonik bağlar**” adı verilen elektrostatik kuvvetlerle çekerler.*
(e^- transferi iyonik bağlara (elektrostatik kuvvet) sebep olurlar.)



Gilbert Newton Lewis

Lewis Teorisi: Genel Bakış

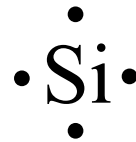
- Diğer durumlarda eşleşmiş iki ya da daha fazla e^- , atomlar arası ortaklanırlar. e^- ların bu ortaklanması ile oluşan bağa “**kovalent bağ**” denir.
- e^- ların bir atomdan diğer atoma transferi ya da paylaşılması her atomun kararlı e^- dağılımına sahip olması şeklinde olur. Genellikle bu dağılım, dış kabuk e^- larının sekiz (*oktet*) olduğu soygaz dağılımıdır.



Gilbert Newton Lewis

Lewis Simgeleri ve Lewis Yapıları

- Lewis kendi kuramı için özel bir gösterim geliştirmiştir.
- *Lewis simgesi, iç kabuk e^- 'ları* ve çekirdeği gösteren bir simge ile *dış kabuk (değerlik) e^- 'lerini* gösteren noktalardan oluşur.

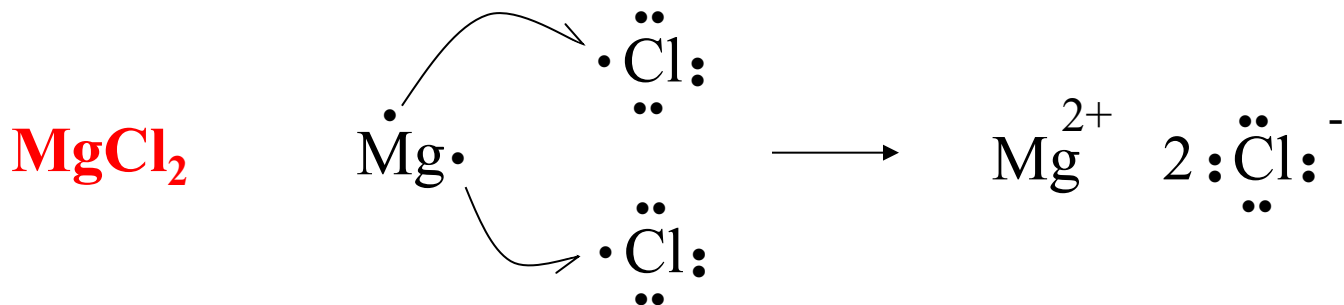
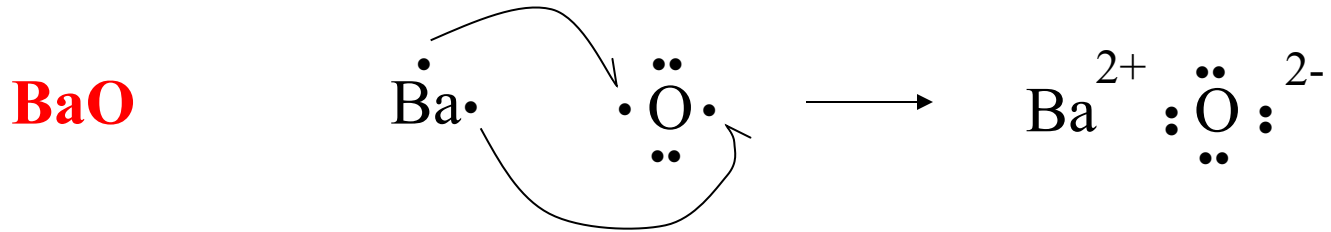


- Kimyasal simgenin çevresine en fazla 4 nokta konur.
- Eğer değerlik e^- sayısı dörtten fazla olursa, oktete ulaşıncaya kadar noktalar eşleştirilir.
- Lewis simgeleri geçiş elementleri için çok kullanılmaz.

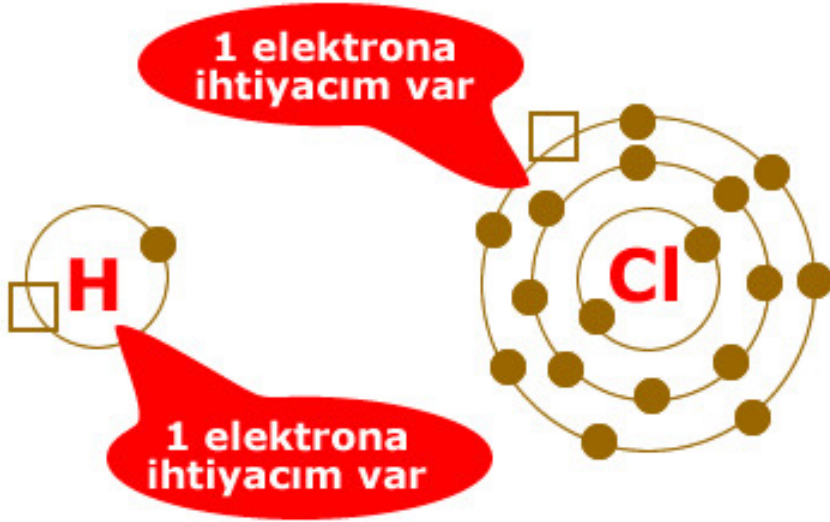
İyonik Bileşiklerin Lewis Yapıları

Lewis yapısı, kimyasal bağlardaki e^- alışverişini ya da ortaklanmasını gösteren Lewis simgelerinin bir araya gelmesiyle oluşur.

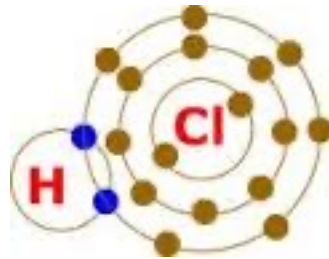
İyonik Bileşiklerin Lewis Yapılarının Yazılması



Kovalent Bağlanma

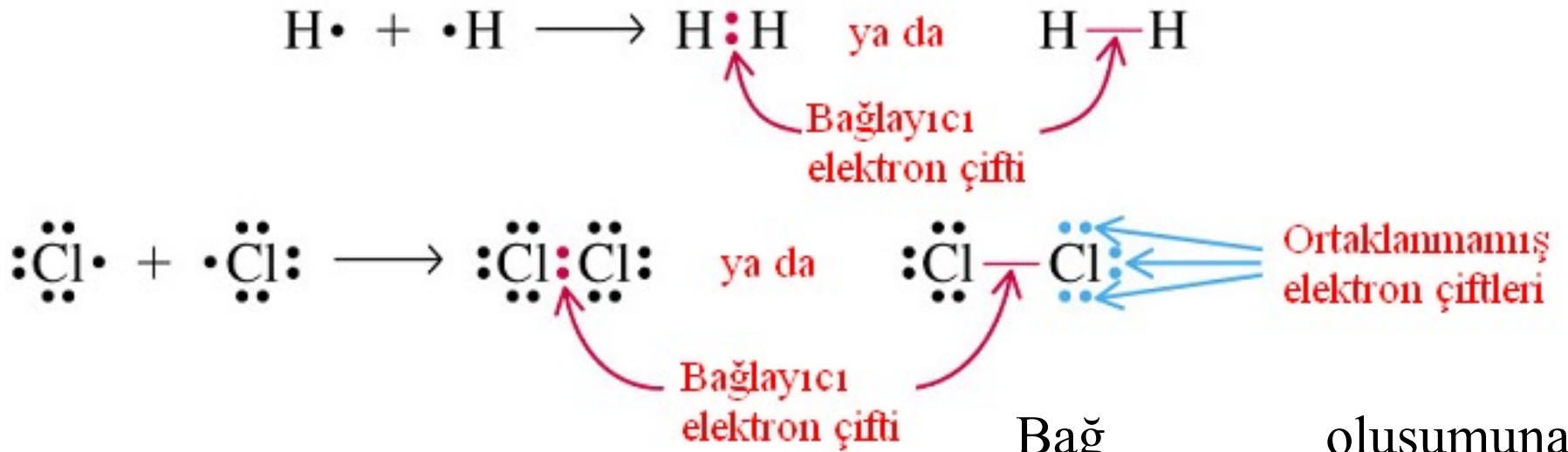


H atomu e^- unu ametal bir atoma vermez. H ve Cl atomları arasındaki bağlanma e^- ların *ortaklanmasıyla* olur. Bu ortaklanma sonucu *kovalent bağ* oluşur.



Kovalent Bağlanma

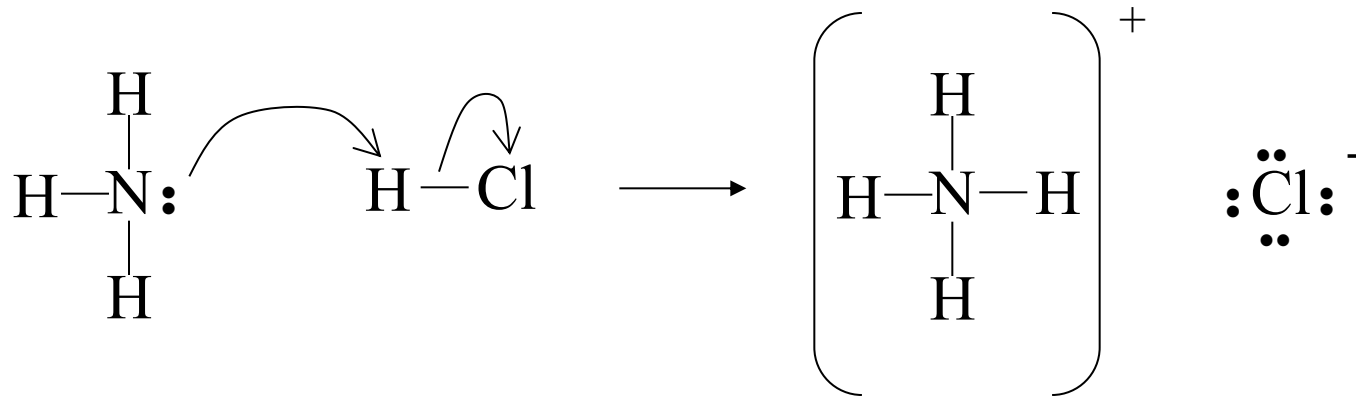
Bir çift elektronun iki atom tarafından ortaklaşılması bir tane tekli kovalent bağ oluşturur.



Bağ oluşumuna katılmayan elektron çiftleri ortaklanmamış elektron çifti olarak adlandırılır.

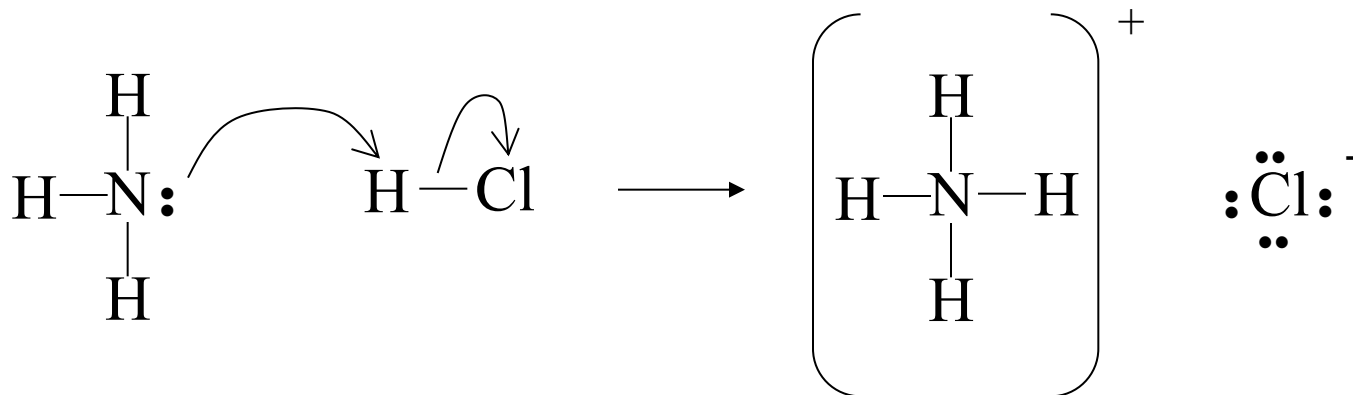
Koordine Kovalent Bağlar

Amonyum iyonunun, NH_4^+ , oluşumu



Koordine Kovalent Bağlar

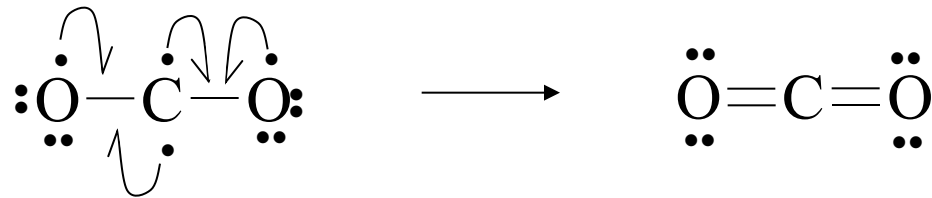
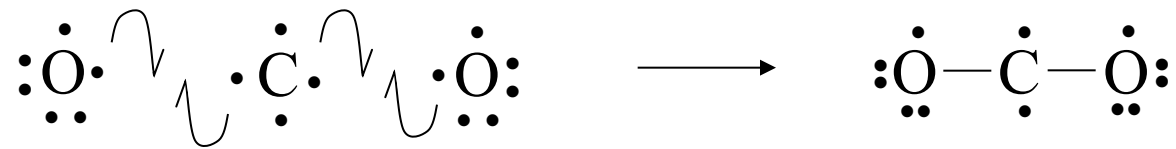
Amonyum iyonunun, NH_4^+ , oluşumu



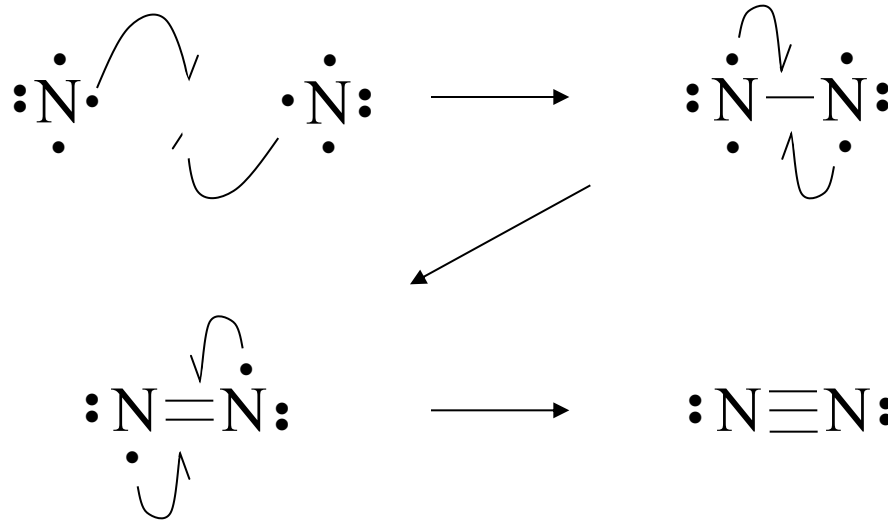
Kovalent bağ oluşurken her iki atomdan gelen birer elektron ortaklaşa kullanılır. Oysa; ortaklaşan elektron çiftlerinin her ikisinde “bir atomdan” geldiği kovalent bağa *koordine kovalent bağ* denir.

Çok Katlı Kovalent Bağlar

Bazı durumlarda bir atomun oktete (soygaz e^- dağılımı) ulaşabilmesi için bir çiftten fazla e^- a ihtiyaç duyar.

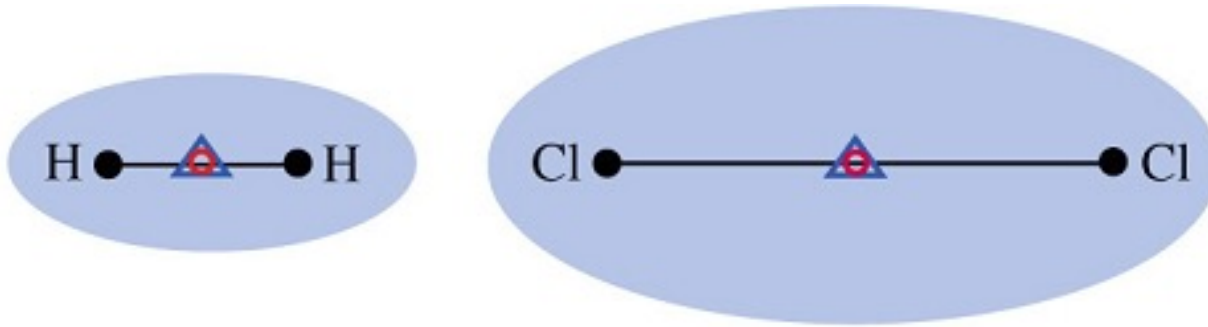


Çok Katlı Kovalent Bağlar

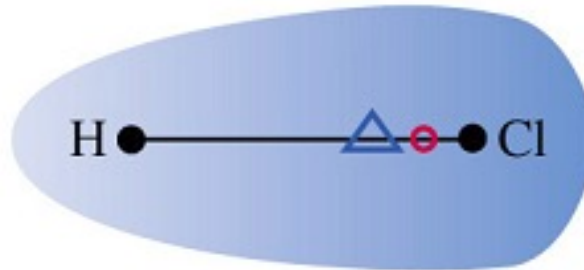


Polar Kovalent Bağlar

e⁻ların iki atom arasında eşit olmayan ortaklanmasıyla oluşan kovalent bağa *polar kovalent bağ* denir.



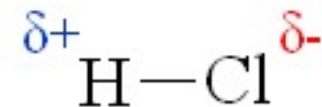
(a) Apolar kovalent bağlar



(b) Polar kovalent bağlar

Böyle bir bağda e⁻ lar daha çok ametal element tarafındadır.

- = Atom çekirdeği
- △ = Artı yük merkezi
- = Eksi yük merkezi



Elektronegatiflik

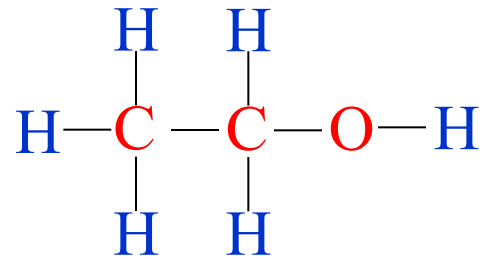
- *Elektronegatiflik* (EN) bir atomun bağlı olduğu diğer atomlardan elektron çekme kabiliyetidir. Elektronegatiflik, *iyonlaşma enerjisi* ($İE$) ve *elektron ilgisi* ($Eİ$) ile ilgilidir.
- Genel bir kural olarak, elektronegatiflikler yukarıdan aşağıya doğru *azalır*, bir periyotta soldan sağa doğru *artar*.
- Eğer iki atomun elektronegativite farkı çok küçükse bunlar arasındaki bağ oldukça kovalenttir. Çok büyükse oldukça iyoniktir. İki atomun elektronegativite farkı çok ortalarsaydı bunlar arasındaki bağ polar kovalenttir.

Lewis Yapılarının Yazılması

- Bir Lewis yapısında *bütün değerlik e⁻ları* gösterilmelidir.
- Bütün e⁻lar *genellikle* eşleşmiştir.
- *Genellikle* her atom en dış kabuğunda oktet e⁻larına ulaşır. Ancak ¹H'de dış kabuk e⁻ları iki olur.
- Bazen *katlı kovalent bağlara* (ikili veya üçlü bağlara) gerek duyulur. Katlı kovalent bağlar C, N, O, P ve S atomları tarafından daha kolaylıkla oluşturulur.

İskelet Yapıları

- *Merkez* ve *uç atomları* belirleyin.



İskelet Yapıları

- Hidrojen atomları her zaman uç atomlardır.
- Merkez atomları genellikle elektronegatiflikleri en düşük olanlardır. Oksijen atomlarının merkez atom olduğu başlıca durumlar peroksi bağları -O-O- ya da hidroksi -O-H içeren yapılardır. Bunların dışında O atomlarının uç atom olması beklenir.
- Karbon atomları her zaman merkez atomlardır.
- Moleküllerin ve çok atomlu iyonların genellikle toplu ve simetrik yapıları vardır.

Lewis Yapılarının Yazılmasında İzlenecek Yol

Yapıdaki değerlik e⁻lerinin toplam sayısını belirleyiniz



Bir iskelet yapısı çiziniz



İskelet yapısındaki her bağa iki e⁻ yerleştiriniz



Uç atomları belirleyiniz



Uç atomların oktetlerini tamamlayınız (H atomlarının dubletlerini)



Lewis Yapılarının Yazılmasında İzlenecek Yol

Değerlik e^- larının toplam sayısında, yukarıda yerleştirdiğiniz e^- ları çıkarınız. Kalan e^- var mı?

Evet

Hayır

Kalan e^- ları merkez
atomuna yerleştiriniz

Bütün atomların oktetleri
tamam mı? (H'lerin dubletleri)

Hayır

Evet

Oktetleri tamamlamak
için çok katlı bağlar oluşturunuz

Uygun bir Lewis
yapısı elde edilir

Lewis Yapılarının Yazılmasında İzlenecek Yol

1- Molekülü oluşturan atomların atom numarasından yararlanarak elementlerin değerlik elektron sayıları saptanır. Moleküldeki elektropozitif atom merkez atom alınır.

2- Moleküldeki atomların toplam değerlik elektron sayıları hesaplanır.

3- Moleküldeki atomların oktet kuralına uyması için gerekli olan değerlik elektronların sayısı hesaplanır.

4- Moleküldeki bağ yapan elektron sayısını bulmak için:

Değerlik elektron sayısı – toplam değerlik elektron sayısı

Lewis Yapılarının Yazılmasında İzlenecek Yol

5- Bağ sayısı = bağ yapan elektron sayısı / 2

6- ortaklanmamış = $\frac{\text{Toplam değerlik elektron sayısı} - \text{bağ yapan elektron sayısı}}{2}$

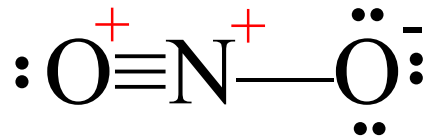
7- Bağ yapmayan elektronlar moleküldeki atomların çevrelerine her atomun oktetini sağlanacak şekilde yerleştirilir.

8- Ortak elektronların eşit olarak bölüşülmesi varsayımına dayanarak hesaplanan yüklere «formal yük» denir.

$FY = \text{Grup numarası} - \text{ortaklanmamış elektron sayısı} - \text{bağ sayısı}$
(değerlik elektron sayısı)

Alternatif Lewis Yapıları

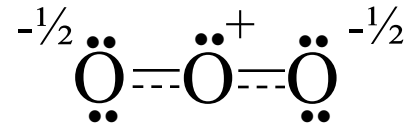
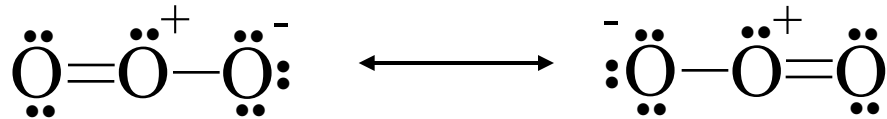
- *FY*lerin toplamı *nötür molekül* için *sıfır* ve çok atomlu iyon için iyonun yüküne eşit olmalıdır.
- *FY*ler olabildiğince en az olmalıdır.
- Çoğu elektronegatif atomlardaki *FY*ler negatif; elektronegatiflikleri az olan atomlardaki *FY*ler pozitiftir.
- Komşu atomlarda aynı işaretli *FY*lerin bulunduğu yapılar olası değildir.



Rezonans

İki ya da daha fazla uygun Lewis yapısının yazılabildiği, ancak “doğru” yapının yazılamadığı duruma **rezonans** denir.

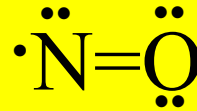
Rezonans yapısında tüm yapılar aynı iskelet yapısında olmalıdır. Sadece e^- dağılımları farklı olabilir.



Oktet Kuralından Sapmalar

- Oktet kuralı Lewis yapılarının yazılmasının en önemli temellerindendir. Ancak bazı durumlarda bu kurallardan sapmalar olur.

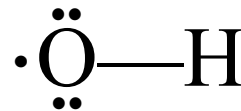
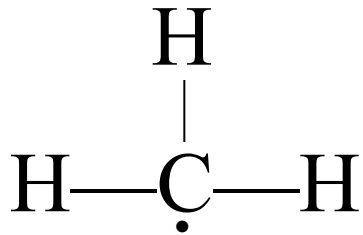
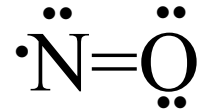
A- Tek Sayılı e^- u Olan Yapılar



- NO molekülünün 11 değerlik e^- ' u vardır. Eğer bir Lewis yapısında değerlik e^- ' ları sayısı “tek” ise yapıda bir eşleşmemiş e^- vardır.
- Lewis kuramı, e^- çiftleriyle ilgilidir ve eşleşmemiş e^- ' un nereye konulacağını bize göstermez. Bu e^- , NO molekülünde N veya O atomu üzerinde olabilir. Formal yükü olmayan bir yapı elde edebilmemiz için e^- ' u N atomu üzerine koymamız gerekir.

Oktet Kuralından Sapmalar

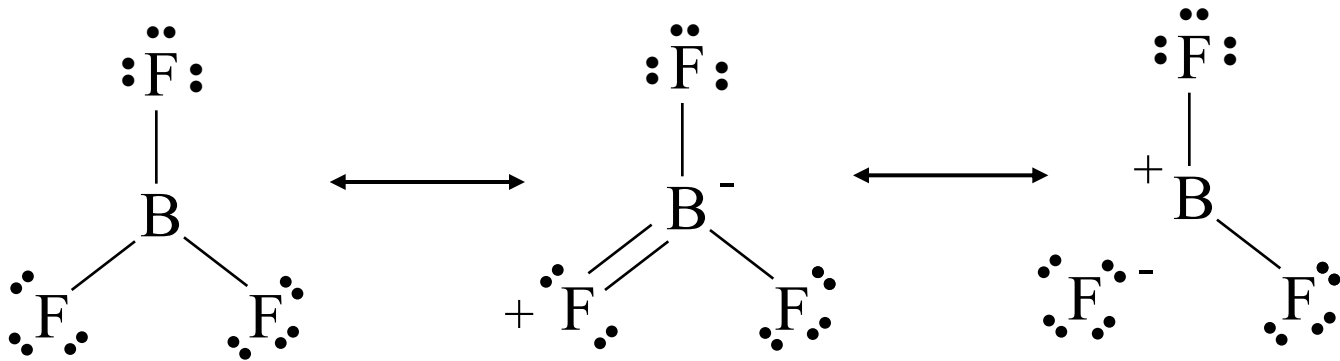
- *Tek Sayılı e^- u Olan Yapılar*



➤ “Serbest radikaller”

Oktet Kuralından Sapmalar

B- Eksik Oktetler



“rezonans melezleri”

BF_3 molekülünün Lewis yapısını yazmak istediğimizde B atomunun değerlik kabuğunda sadece $6 e^-$ ' u olduğu ve oktetinin eksik olduğu görülür.

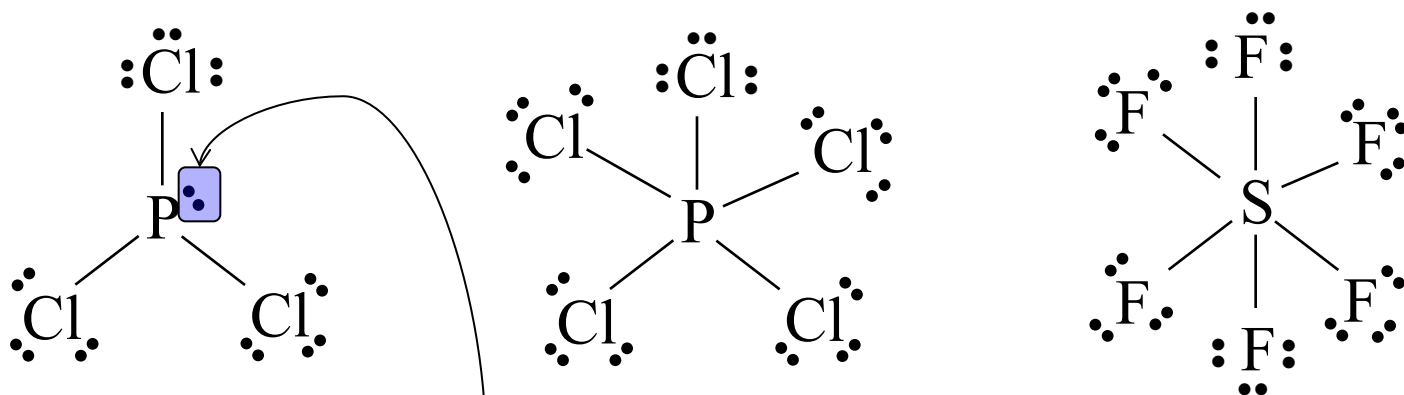
Oktet Kuralından Sapmalar

C- Genişlemiş Değerlik Kabukları

Bütün Lewis yapılarında H atomu dışındaki bütün atomların herbirinde 8 değerlik e^- 'unun bulunacağı tanımlandı. Bazı Lewis yapıları bu kurala aykırı olarak merkez atomları üzerinde 10 ya da 12 değerlik e^- 'u bulundurur. Bunlara “**genişletilmiş değerlik kabukları**” denir.

Oktet Kuralından Sapmalar

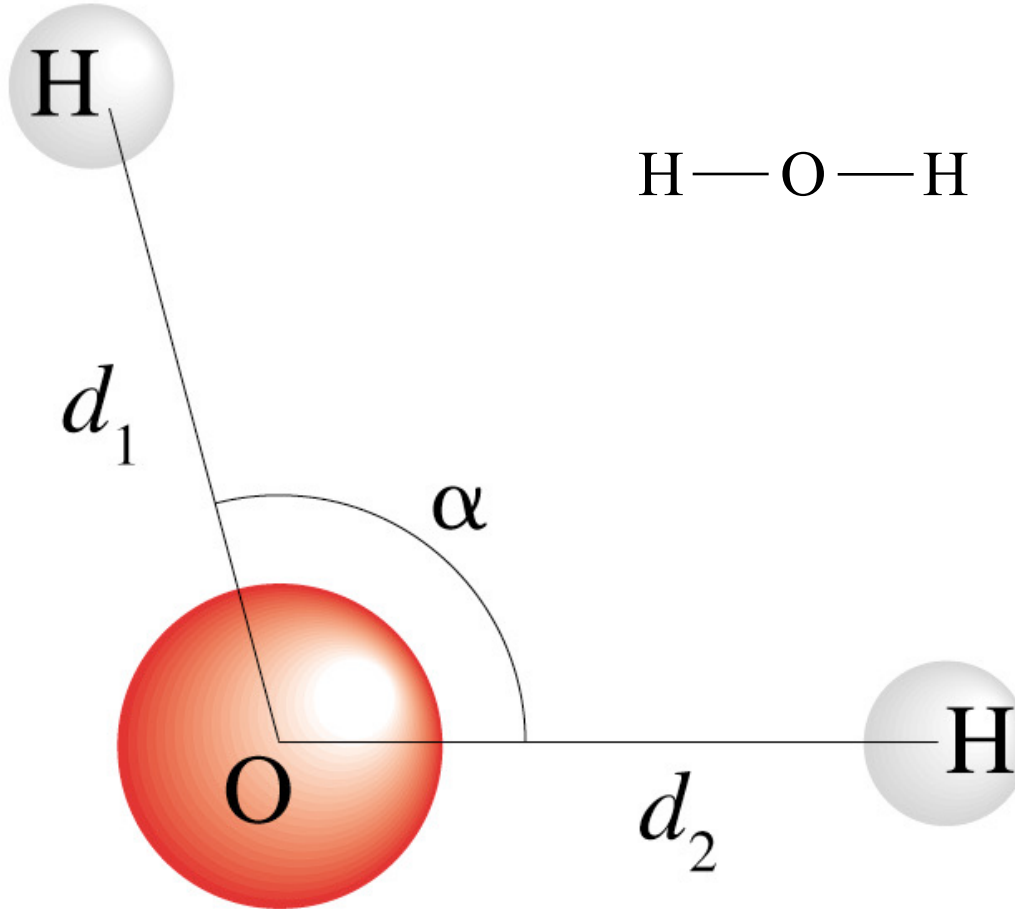
C- Genişlemiş Değerlik Kabukları



PCl₃ P:1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p³ 3d⁰ 3Cl atomu 1'er e⁻'nunu P atomu ile ortak PCl₃'ü oluşturur. (3p³ → 3p⁶ 'ya dönüşür.)

PCl₅ P:1s² 2s² 2p⁶ 3s¹ 3p³ 3d¹ P'un 1 e⁻'u 3d orbitaline geçer. 5Cl 5 e⁻ unu sırasıyla 3s (1 e⁻), 3p (3 e⁻), 3d(1 e⁻) orbitallerine verir. 3s¹ 3p³ 3d¹ → 3s² 3p⁶ 3d² oluşur.

Moleküllerin Biçimleri



Lewis yapısını
ancak başlangıç
noktası olarak
alabiliriz. Çünkü
Lewis yapısı
moleküller
hakkında bilgi
vermez.

İkinci adım değerlik kabuğu e^- çiftlerinin birbirlerini itmeleri kuramı kullanılmaktadır.

Bazı Terimler

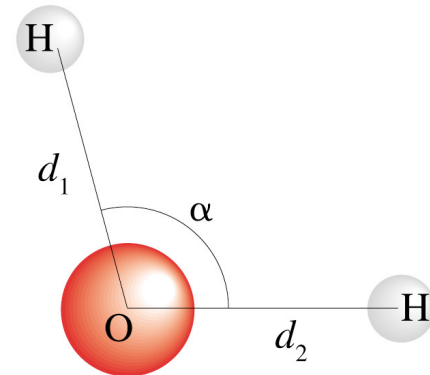
- *Bağ Uzunlukları*: bağlanmış atomların çekirdekleri arasındaki uzaklıktır.
- *Bağ Açıları*: bağları gösteren komşu doğru çizgiler arasındaki açıdır.
- *VSEPR Teorisi (değerlik kabuğundaki e^- çiftleriyle ilgilidir.)*: İster kimyasal bağ (bağlayıcı çiftler), isterse ortaklanmamış (bağ yapmayan çift) halde olsun, e^- çiftleri birbirini iter. *e^- çiftleri, atom etrafında itmeyi en aza indirecek şekilde yönlenirler.*

AXE

A: merkez atom

X: merkez atomuna bağlı uç atom ya da atom grupları

E: ortaklanmamış e^- çiftleri



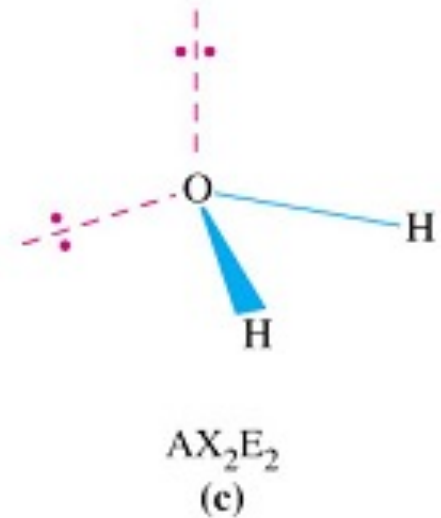
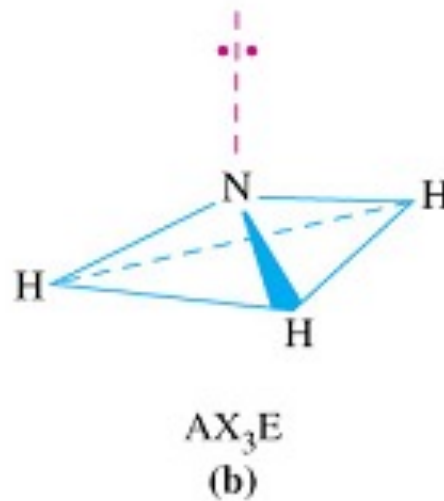
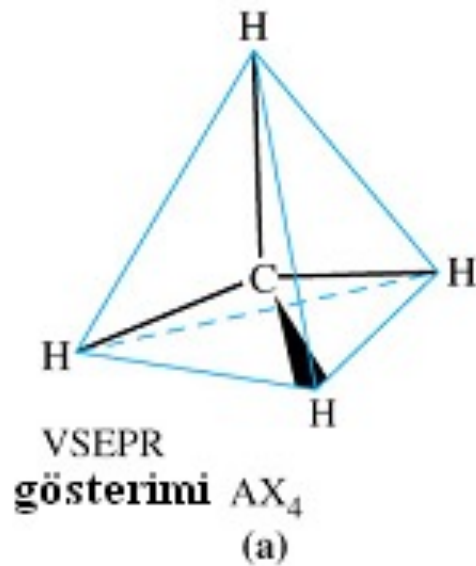
Bazı Terimler

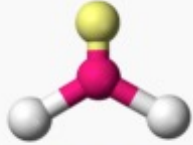
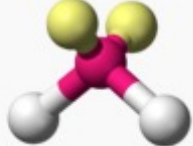
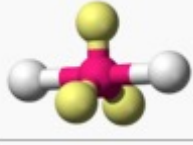
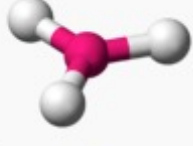
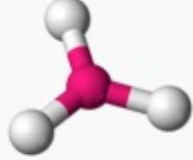
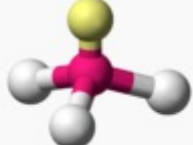
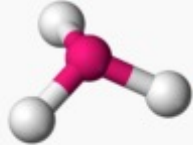
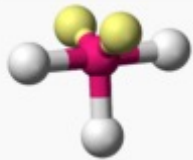
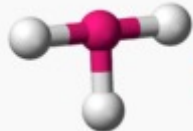
- *Elektron Grup Geometrisi*: e^- çiftlerinin dağılım geometrisi.
 - e^- grubu geometrileri genellikle merkez atomları etrafında 2, 3, 4, 5 ya da 6 e^- çiftinin olduğu durumlara göre farklı adlandırılır:
2 e^- grubu: doğrusal 3 e^- grubu: üçgen piramit
4 e^- grubu: dört yüzlü 5 e^- grubu: üçgen bi piramit
6 e^- grubu: sekiz yüzlü
- *Molekül Geometrisi*: atom çekirdeklerinin oluşturduğu geometri.

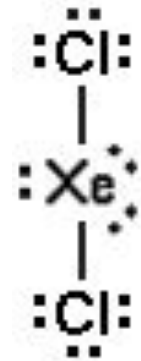
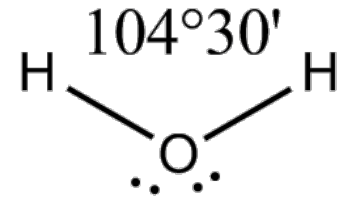
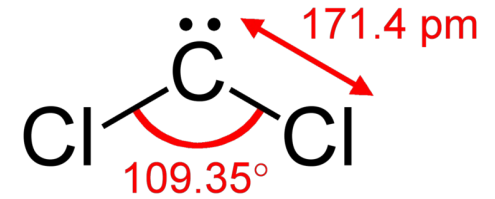
Balon Modeli

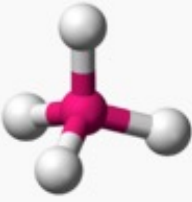
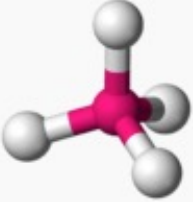
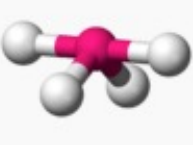
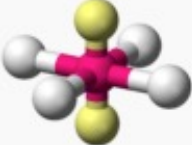
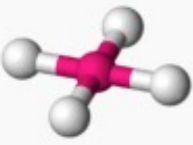
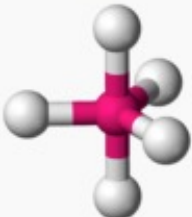
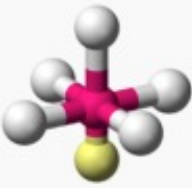
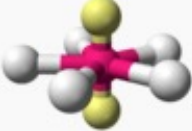


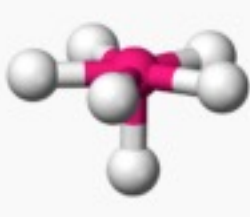
Metan, Amonyak ve Su



Molekül Tipi	Şekil	Elektron yerleşimi†	Geometri‡	Örnekler
AX_2E_0	Linear (Dogrusal)			$BeCl_2$, $HgCl_2$, CO_2
AX_2E_1	Bent (Açısal)			NO_2^- , SO_2 , O_3 , CCl_2
AX_2E_2	Bent (Açısal)			H_2O , OF_2
AX_2E_3	Linear (Dogrusal)			XeF_2 , I_3^- , $XeCl_2$
AX_3E_0	Üçgen düzlem			BF_3 , CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_3
AX_3E_1	Üçgen piramit			NH_3 , PCl_3
AX_3E_2	T-şekilli			ClF_3 , BrF_3



AX_4E_0	Tetrahedral			CH_4 , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- , $TiCl_4$, XeO_4
AX_4E_1	Tahterevalli			SF_4
AX_4E_2	Kare düzlem			XeF_4
AX_5E_0	Üçgen çift piramit			PCl_5
AX_5E_1	Kare piramit			ClF_5 , BrF_5 , $XeOF_4$
AX_5E_2	Beşgen düzlem			XeF_5^-
AX_6E_0	Oktahedral			SF_6 , WCl_6

AX₆E₁	Beşgen piramitl			XeOF ₅ ⁻ , IOF ₅ ²⁻ ^[1]
AX₇E₀	Beşgen çift piramit			IF ₇

VSEPR Teorisinin Uygulanması

- Molekül ya da çok atomlu iyonun uygun Lewis yapısını yazınız.
- Merkez atom etrafındaki e^- gruplarının sayısını ve bunların *bağlayıcı* çift veya *ortaklanmamış* e^- grupları olduklarını belirleyiniz.
- Merkez atom etrafındaki e^- grubu geometrisini doğrusal, üçgen düzlem, dörtyüzlü, üçgen bipiramit ya da sekizyüzlü olarak saptayınız.
- Merkez atom etrafındaki diğer atom çekirdeklerinin oluşturduğu, molekül geometrisini belirleyiniz.

VSEPR Teorisinin Uygulanması

- İki elektron çiftinin birbirine yaklaştırmaya zorlanması, aralarındaki itmeyi artırır.
- Ortaklanmamış elektron çiftleri, bağlayıcı elektron çiftlerine göre daha çok yer kaplar. Bunun sonucunda bağa girmeyen iki elektron çifti arasındaki itme, iki bağlayıcı çift arasındakine göre daha büyüktür.

