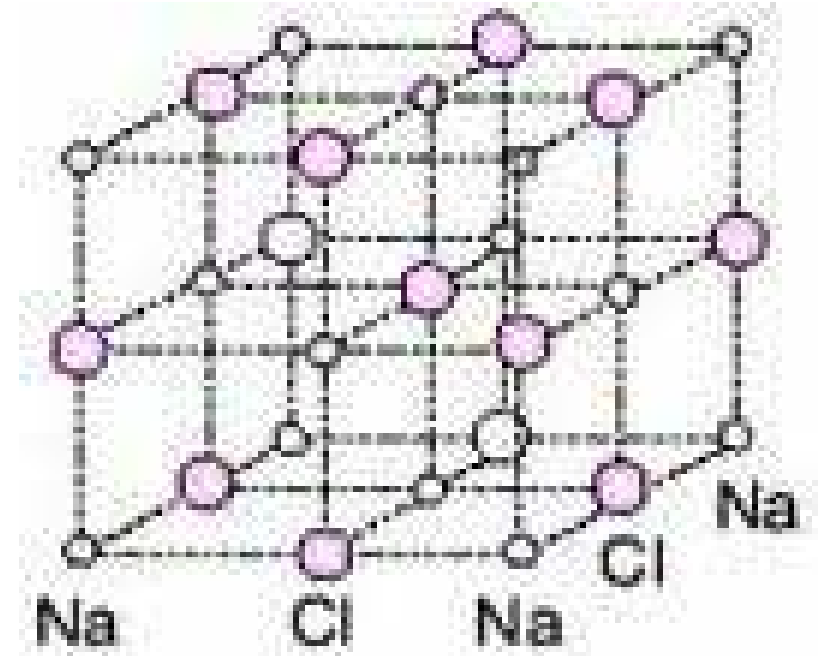
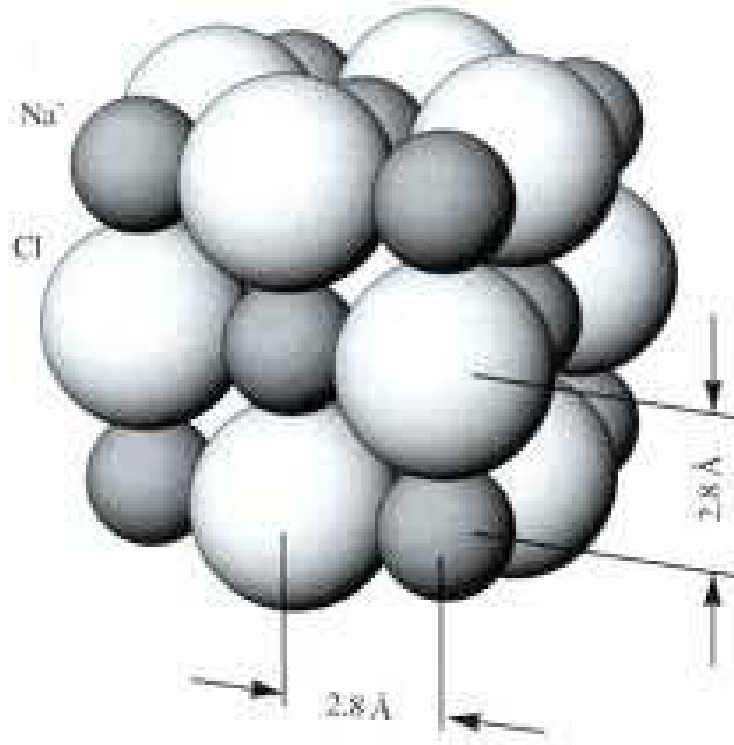


İYON BAĞI ve METAL BAĞI



Yrd.Doç.Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK

- 4. İYON BAĞI VE METAL BAĞI
 - 4.1 İyon Bağı
 - 4.2 Kristallerin Yapısı
 - 4.2.1 Sıkı İstiflenme
 - 4.2.2 Sıkı İstiflenmede Boşluklar
 - 4.2.3 Sıkı İstiflenmemiş Yapılar
 - 4.2.4 Sıkı İstiflenmede Boşlukların Yarıçapları
 - 4.3 İyonik Katılar İçin Yaygın Kristal Türleri
 - 4.3.1 Sodyum Klorür Yapısı
 - 4.3.2 Sezyum Klorür Yapısı
 - 4.3.3 Florit ve Antiflorit Yapısı
 - 4.3.4 Çinko Çinkoblend Yapısı
 - 4.3.5 Vurtzit Yapısı
 - 4.3.6 Nikel Arsenür Yapısı
 - 4.3.7 Rutil Yapısı
 - 4.3.8 Perovskit Yapısı
 - 4.4 İyon Yarıçapları

4.5 Örgü Enerjisi

- 4.5.1 Örgü Enerjisinin Denel Tayini ve Born-Haber Çevrimi
- 4.5.2 Örgü Enerjisine Coulomb Etkileşimlerinin Katkısı
- 4.5.3 Kristal Yapısı ve Örgü Enerjisi
- 4.5.4 Örtüşmeden Kaynaklanan İtmenin Örgü Enerjisine Katkısı
- 4.5.5 Kapustinskii Denklemi

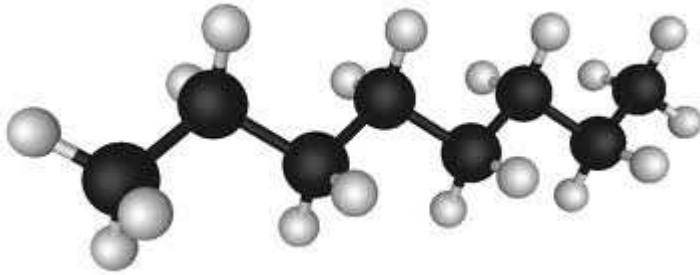
4.6 Metal Bağı

- 4.6.1 Metallerde Örgü Yapısı
- 4.6.2 Alaşımalar
- 4.6.3 Molekül Orbitali Kuramına Göre Metal Bağları ve Metallerin İletkenliği
- 4.6.4 Yalıtkanlar
- 4.6.5 Yarıiletkenler
- 4.6.6 Üstüniletkenlik

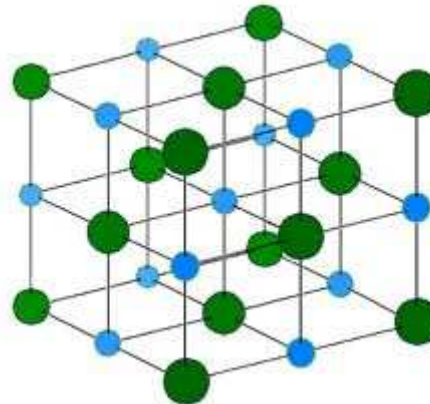
4.7 Kristallerde Düzensizlik

İYON BAĞI ve METAL BAĞI

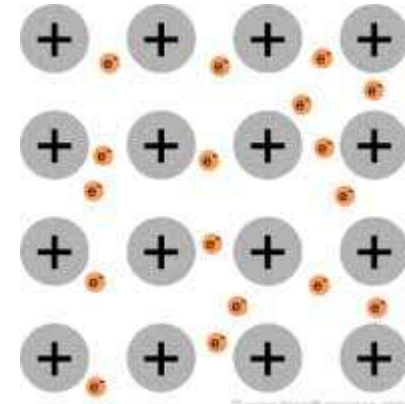
Kimyasal bağlar *kovalent bağ*, *iyonik bağ* ve *metal bağ* olmak üzere üç ana grupta toplanır. Bu bölümde iyon bağ ve metal bağ inceleneyecektir. Kovalent bağların oluşturduğu moleküller ile iyonik bağ ve metal bağının oluşturduğu maddelerin özellikleri arasında büyük farklar vardır. Kovalent bağlı moleküller oda sıcaklığında katı, sıvı ve gaz halinde bulunabilen maddelerdir. Buna karşın, iyon bağ ve metal bağ içeren maddeler oda sıcaklığında çoğunlukla katı haldedir.



Kovalent bağ



İyonik bağ



Metalik bağ

İYON BAĞI

Elektronegatiflikleri birbirinden çok farklı atomlar arasında elektron aktarımının tam olduğu ve sonuçta iyonların oluştuğu varsayılır. Bu şekilde oluşan + ve – iyonlar arasındaki elektrostatik çekme kuvvetine *iyon bağı*, bu bileşiklere *iyonik bileşikler* denir.

İyon bağları kovalent bağın aksine yöne bağlı değildir. Her yönde etkin olan bir elektriksel alan söz konusudur. Bu özelliğin iyon bağlarını kovalent bağlardan ayıran en önemli özelliği olduğu söylenebilir.

İyon bağları gaz fazında da görülebilir. Örneğin NaCl buharlaştırıldığında, çeşitli sayıda iyonlardan oluşan gruplar halinde gaz fazına geçer.

İyonik katıların elektriksel iletkenliği çok azdır. Çünkü iyonlar yerlerini kolaylıkla terk edemezler (elektriksel iletkenlik, iyonların hareket serbestliği ile mümkündür. Bu nedenle katı kristalize bileşiklerde bu serbestlik yoktur.). İyonik bileşikler sıvı hale getirilirse, + ve – yüklü iyonlar daha serbest hareket eder hale gelirler ve elektriksel iletkenliğe sahip olurlar.

İyonik bileşiklerin şeklini dövölerek, basınç uygulanarak değiştirilemez, ancak kırılabilir. + ve – iyonlar arasında çok büyük bir çekme kuvveti söz konusudur.

Her yöne doğru olan elektrostatik çekme kuvveti oldukça büyüktür. İyonlar arası çekme kuvvetini yenmek kolay olmadığından, düzenli örgü yapısından, düzensiz sıvı haline geçiş güçlükle olur.

Yarıçapları küçük, elektrik yükleri büyük olan iyonlar arasında Coulomb çekme kuvveti büyük olacağından, böyle iyonlardan oluşan iyonik katıların erime noktaları çok yüksektir.

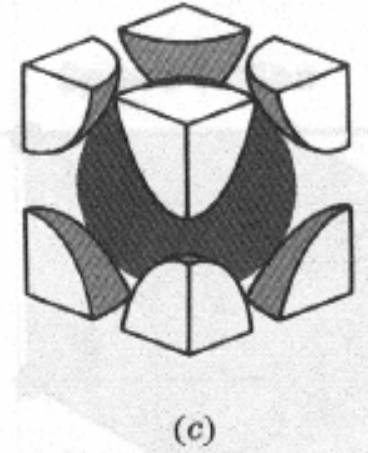
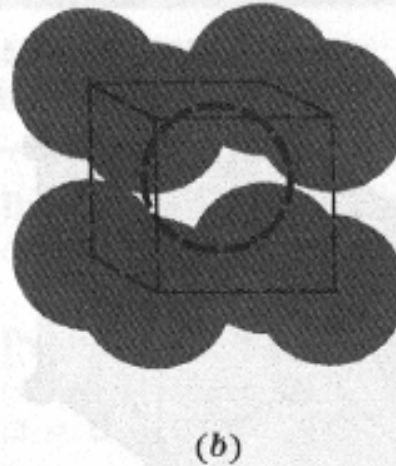
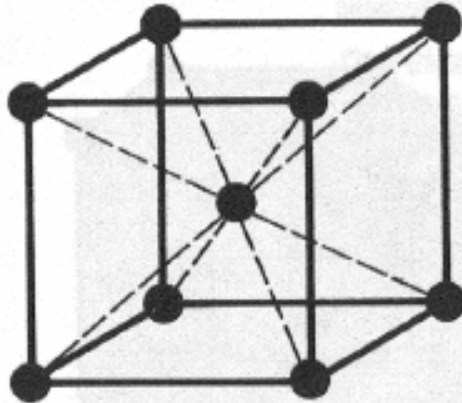
İyonik maddeler polar çözücülerde çözünür. Çözünme olayında kristalin örgü enerjisi ile solvasyon enerjisinin bağıl değerleri önem kazanır. **Örgü enerjisi**, katı kristali gaz halindeki iyonlara parçalamak için gerekli enerjiye denir. **Solvasyon enerjisi** ise, kristaldeki iyonlar ile çözücü molekülleri arasındaki etkileşim nedeniyle açığa çıkan enerjidir. Çözünmenin olabilmesi için, solvasyon enerjisinin örgü enerjisini karşılayacak büyüklükte olması gerekir. Polar moleküllerin dipolü ile iyonların yükleri arasındaki etkileşim daha büyük olduğundan polar çözücülerde solvasyon enerjisi de büyüktür.

KRİSTAL YAPILAR

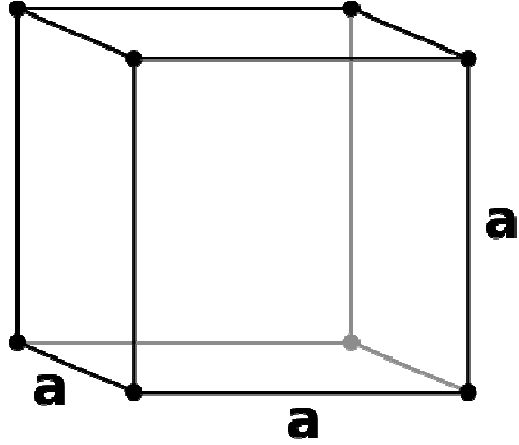
Metallerin ve iyonik bileşiklerin en çarpıcı özelliği katı kristaller oluşturmalarıdır. Bu kristali oluşturan atomlar ve iyonlar, üç boyutlu uzayda düzenli bir diziliş gösterir. Bir element veya bileşiğin kristali, atom, molekül veya iyonları kapsayan ve asimetric birimlerin düzenli yinelenmesi olarak düşünülebilir.



Katıların farklı yapılarını tanımlamak amacıyla **birim hücre** kavramı önerilmiştir. Bir kristalin birim hücresi, üç eksen boyunca ötelendiğinde kristalin bütünü oluşturabilen sana paralel kenarlı en küçük kristal bölgesidir. Bir birim hücrenin büyüklüğü ve şeklini, birbirini kesen üç eksen boyunca **a, b, c** uzaklıkları ve bu eksenler arasındaki **α, β ve γ** açıları belirler. Yedi temel birim hücre vardır. Temel birim hücrelerde **a** kenarı ile **b** kenarı arasındaki açı **α** ile, **a** ile **c** kenarı arasındaki açı **β** ile, **b** kenarı ile **c** kenarı arasındaki açı ise **γ** ile gösterilir.

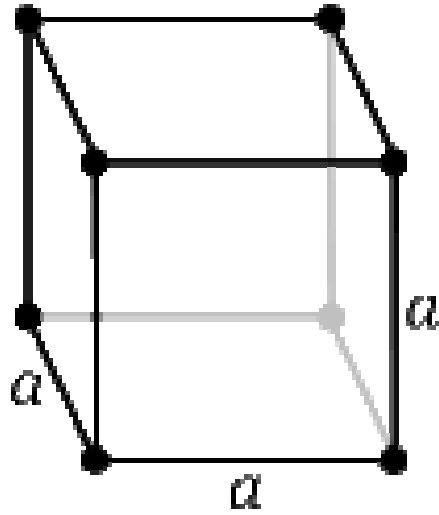


Kübik Birim Hücre

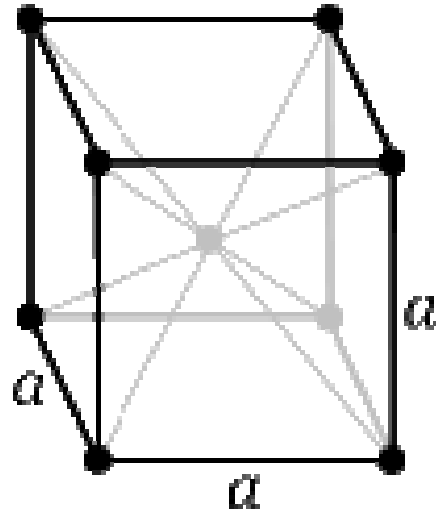


$$a = b = c$$

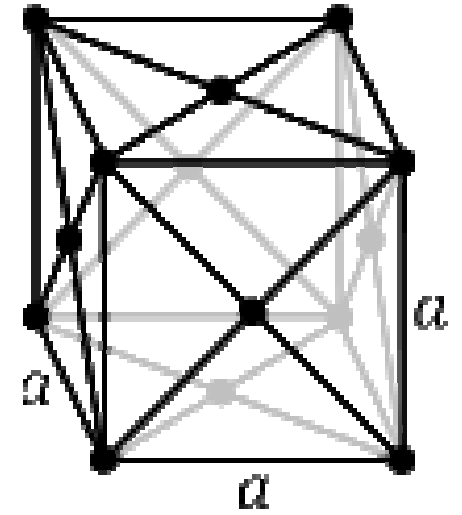
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



Basit

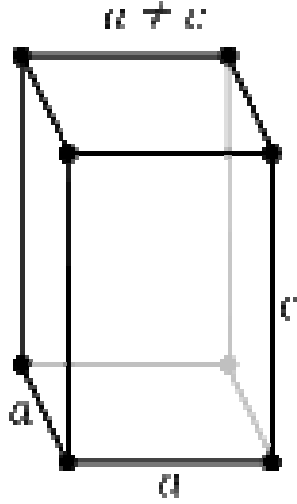


Hacim Merkezli

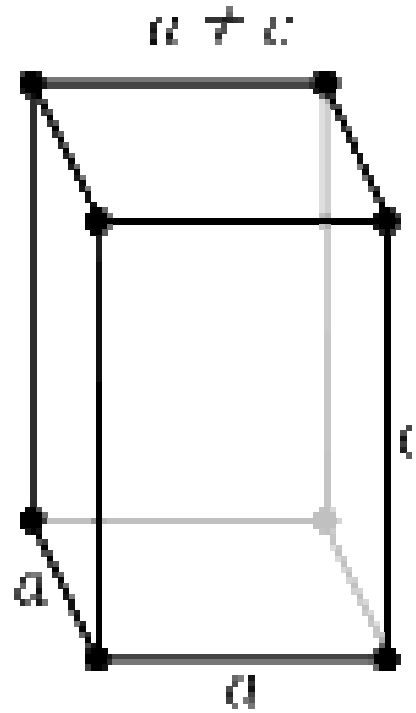


Yüzey Merkezli

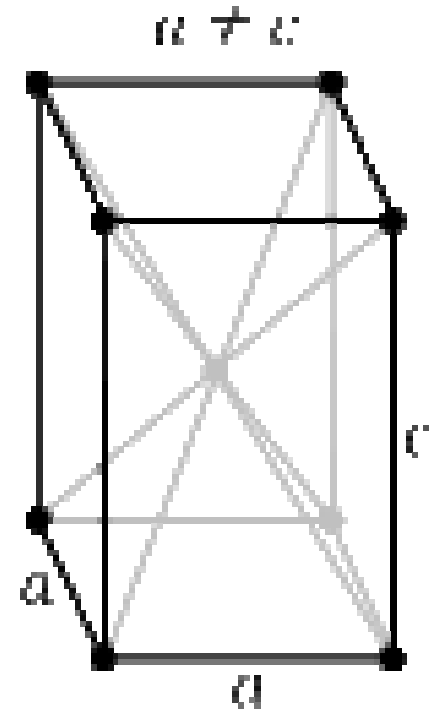
Tetragonal Birim Hücre



$$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

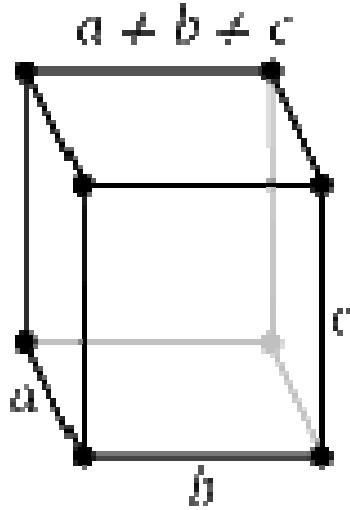


Basit



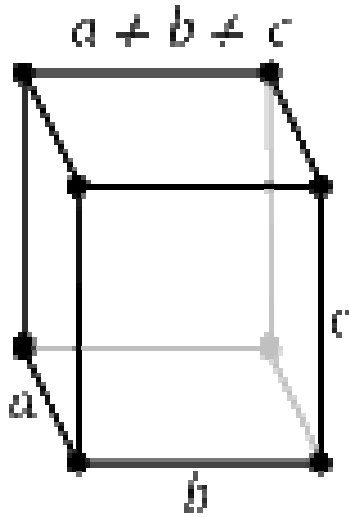
Hacim Merkezli

Ortorombik Birim Hücre

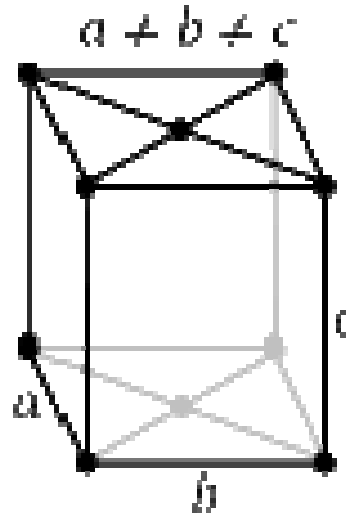


$$a \neq b \neq c$$

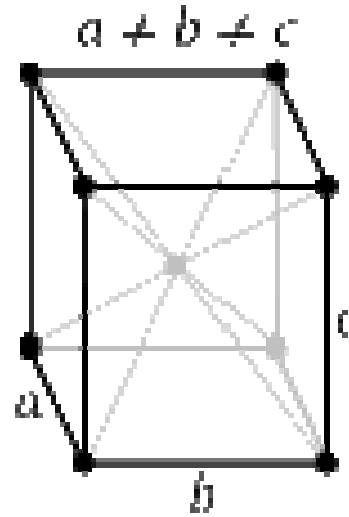
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



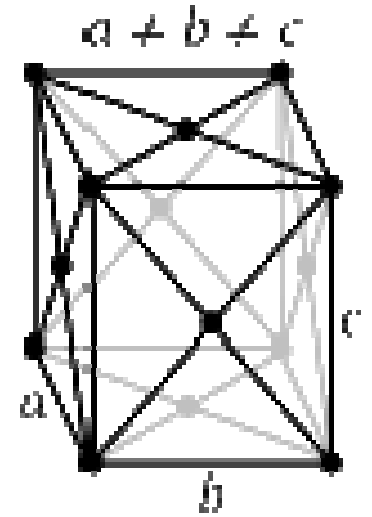
Basit



Taban Merkezli

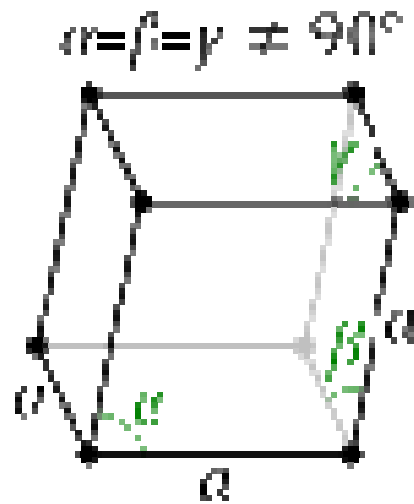


Hacim Merkezli



Yüzey Merkezli

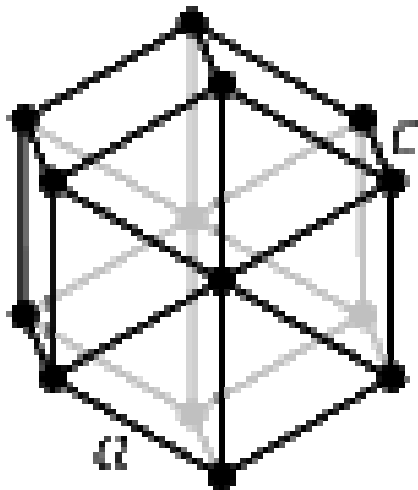
Trigonal (Rombohedral) Birim Hücre



$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

Hekzagonal Birim Hücre

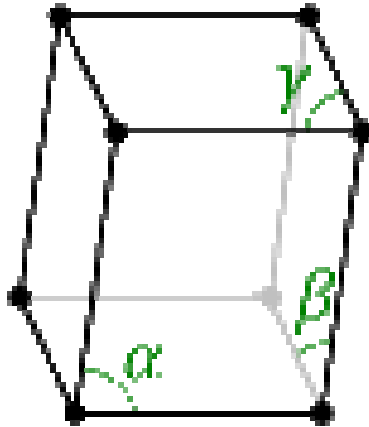


$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$$

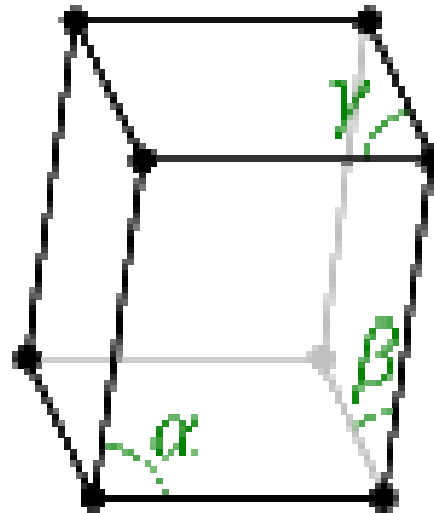
Monoklinik Birim Hücre

$$\alpha \neq 90^\circ$$
$$\beta, \gamma = 90^\circ$$

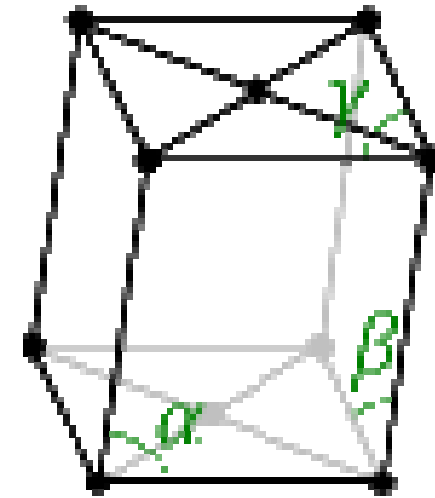


$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma \neq 90^\circ$$



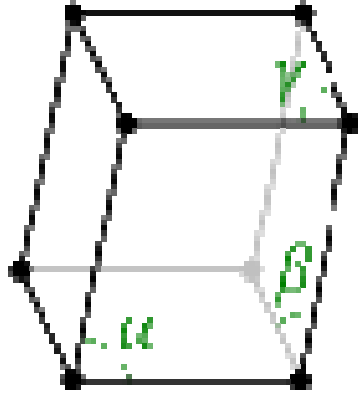
Basit



Taban Merkezli

Triklinik Birim Hücre

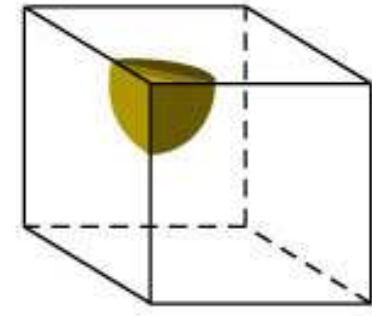
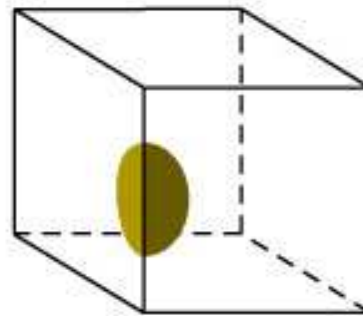
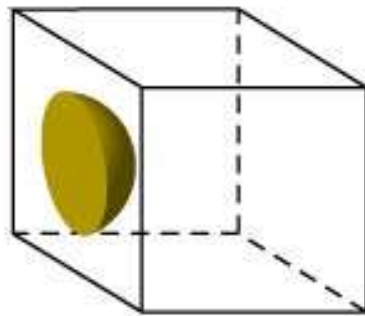
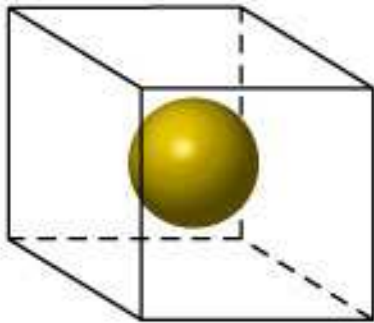
$$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$$

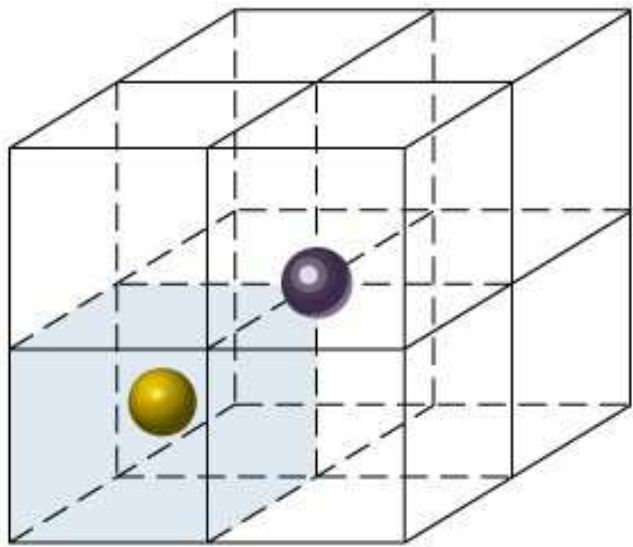


$$a \neq b \neq c$$

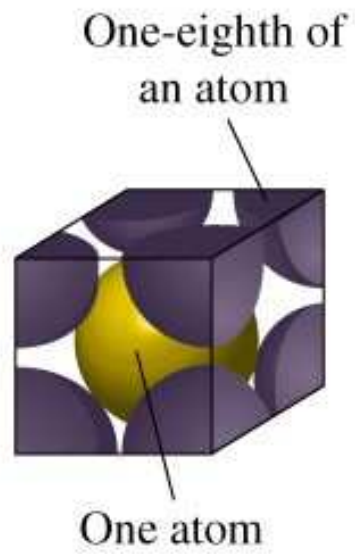
$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$

Atomun Birim Hücredeki Yeri ve Paylaşım Miktarı

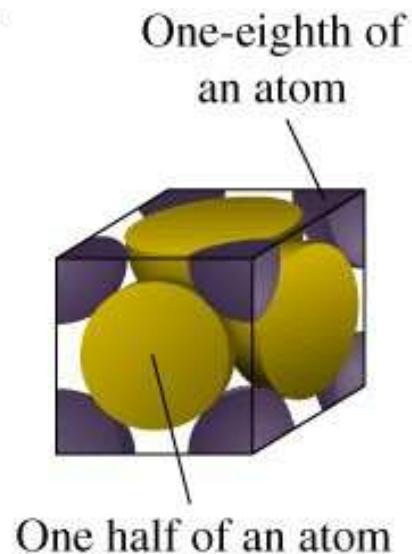




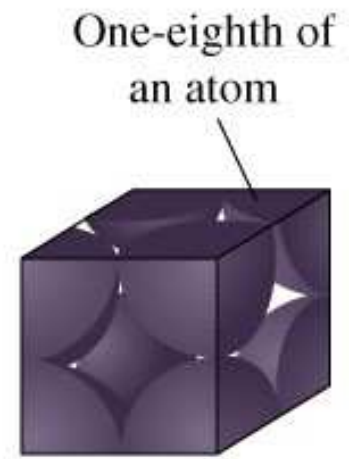
(a)



(b)
Body-centered
cubic



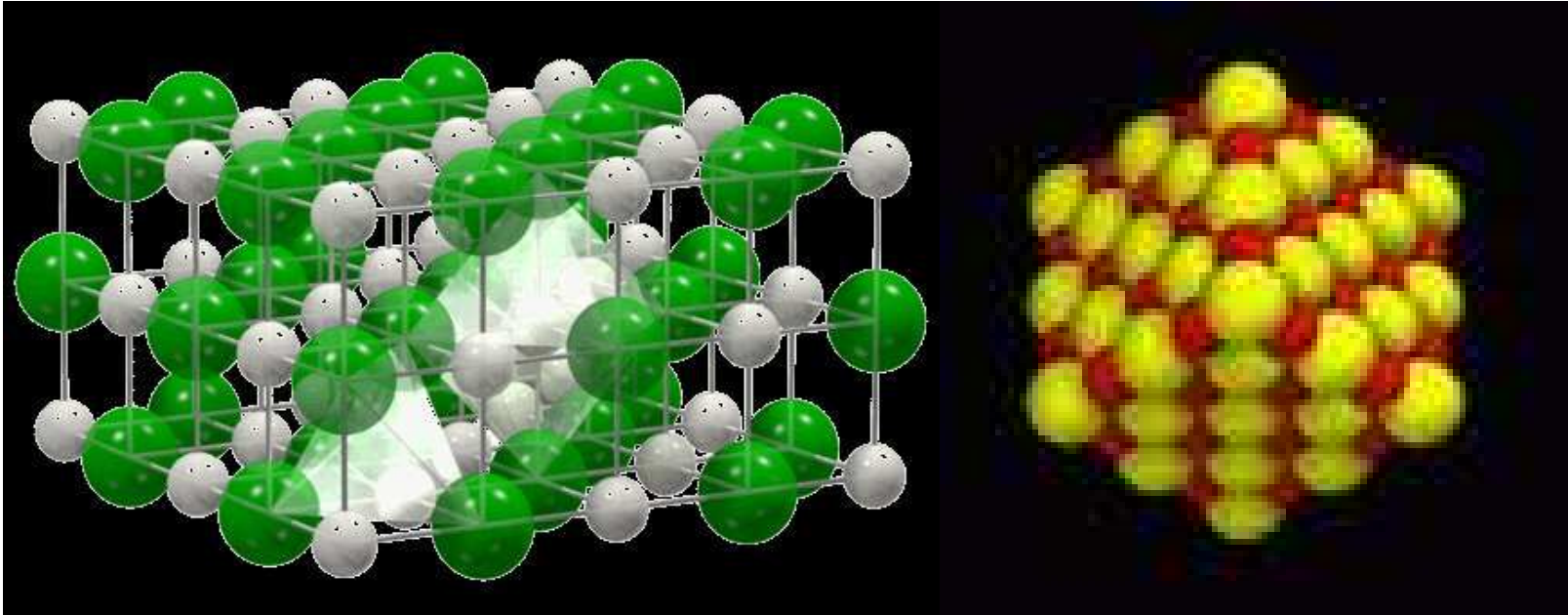
(c)
Face-centered
cubic



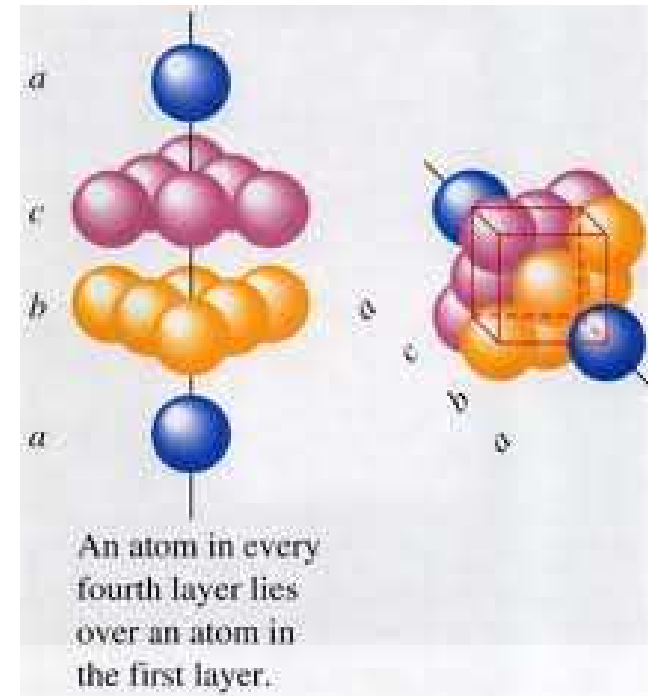
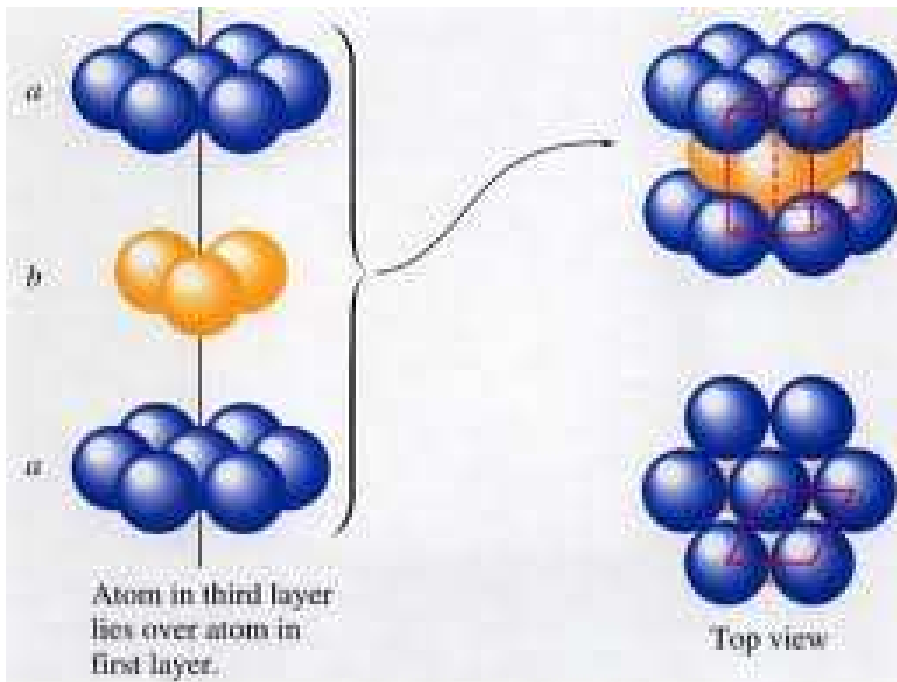
(d)
Simple
cubic

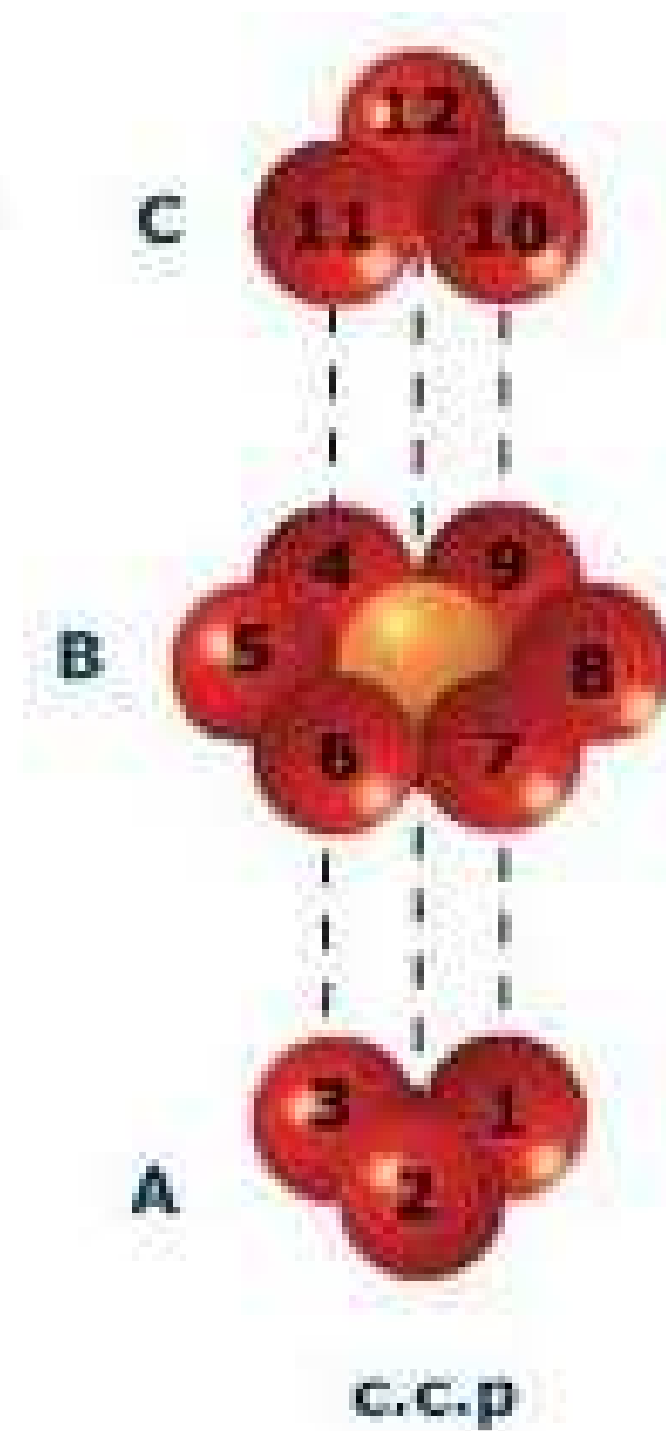
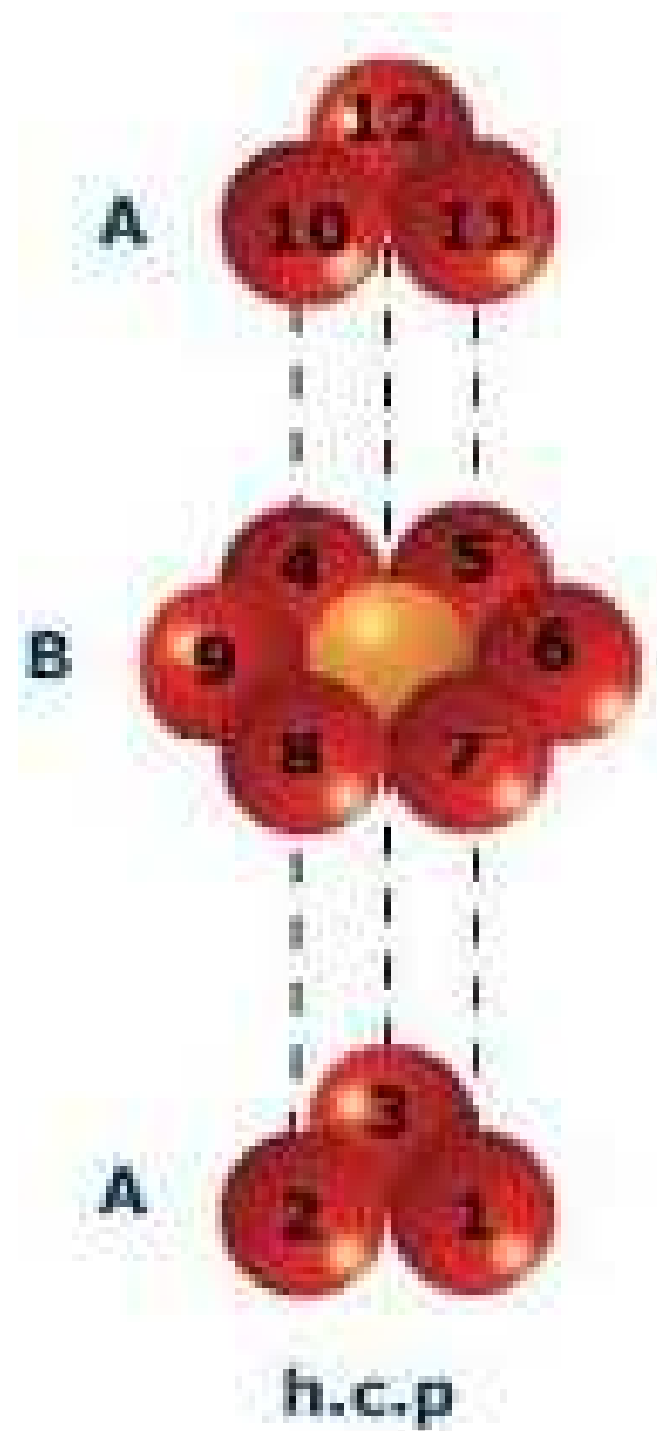
Sıkı İstiflenme

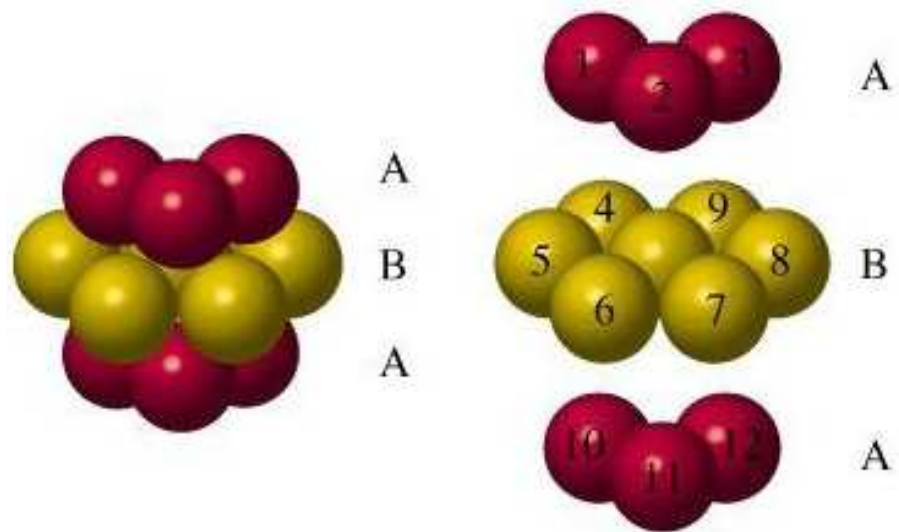
Metalik ve iyonik katıların örgü yapılarının açıklanmasında, atom veya iyonların katı küreler şeklinde olduğu düşünülür. Örgüde belirli doğrultuda yönelmiş kovalent bağlar yoksa elektrik yükü olmayan küreler, geometrinin izin verdiği ölçüde birbirine yakın olacak şekilde dizilir. Bunun sonucu olarak oluşan dizilişte küreler arasında en az boşluk kalır.



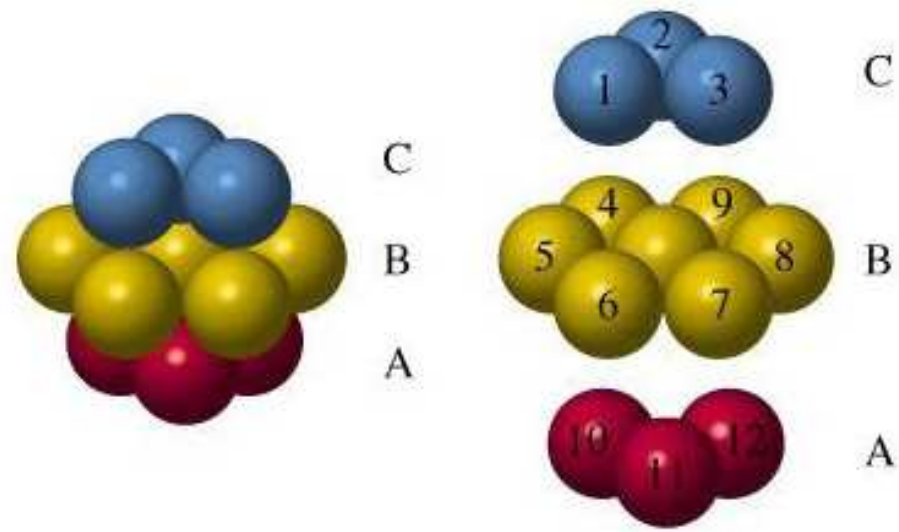
İyonik kristallerin yapılarının açıklanmasında sıkı istiflenme düzeninden yararlanılır. Adından da anlaşılacağı gibi sıkı istiflenme düzeninde küresel tanecikler, aralarında en az boşluk bırakacak şekilde düzenlenirler. İki tür sıkı istiflenme vardır. Küreler arası boşlukların büyüklüğü bakımından birbirinin aynı olan bu türlerden biri **kübik sıkı istiflenme** diğerine **hekzagonal sıkı istiflenme** denir.



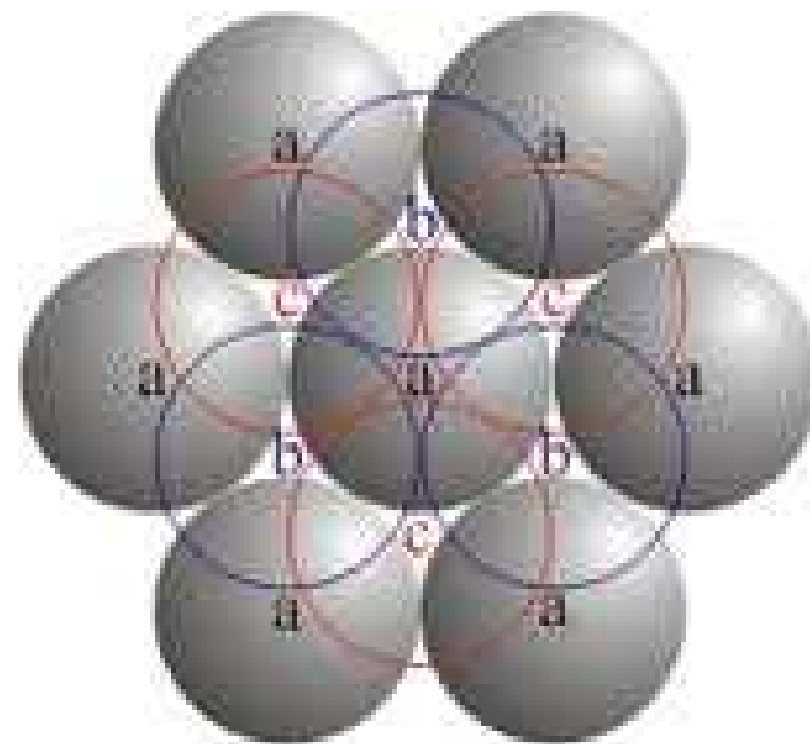
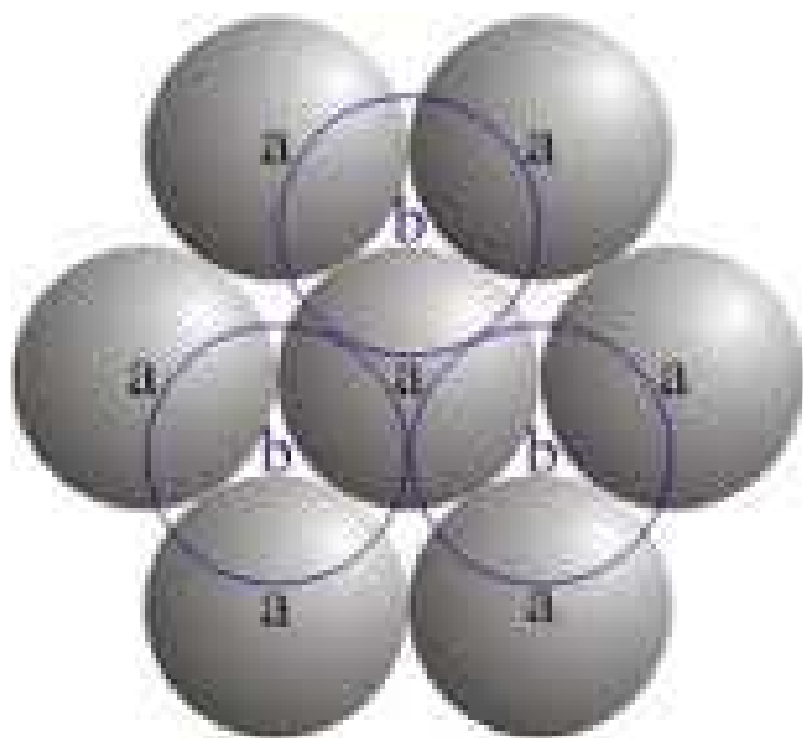




hcp

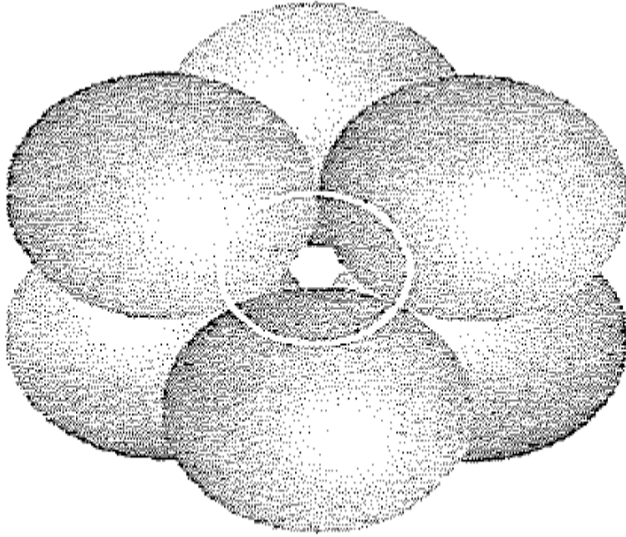


ccp

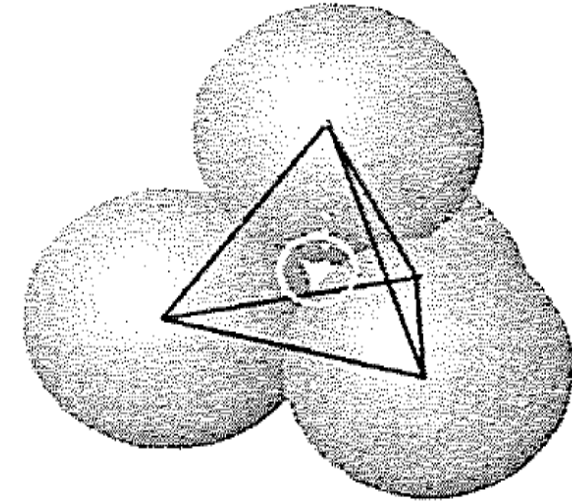


Sıkı İstiflenmede Boşluklar

Katı kürelerin sıkı istiflenmesinde, toplam hacmin %26'sı doldurulmayan boşluktur. Her iki sıkı istiflenme düzeninde küreler arası belirgin boşluklar kalmaktadır. Bu boşluklar iki türdür. Bunlardan birincisi altı küre arasında kalan **düzgün sekizyüzlü boşluk**, diğeri dört küre arasında kalan **düzgün dörtyüzlü boşluk**.



Düzgün sekizyüzlü boşluk



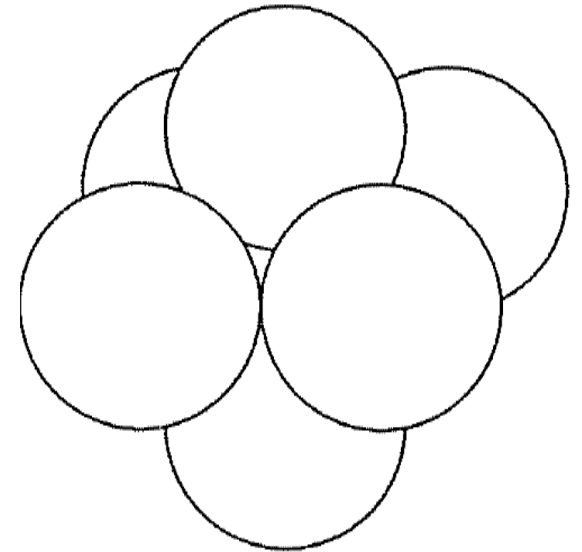
Düzgün dörtyüzlü boşluk

Sıkı İstiflenmede Boşlukların Yarıçapları

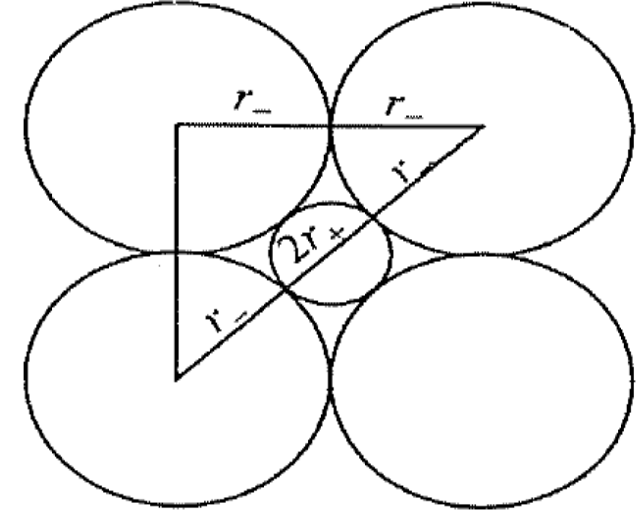
Aynı büyüklükteki kürelerden oluşan kübik veya hekzagonal sıkı istiflenme düzenlerinde düzgün dörtyüzlü ve düzgün sekizyüzlü boşluklar vardır. Örgüyü oluşturan kürelerin birbirine değme koşulu bozulmadan boşluklara konulabilecek en büyük kürenin yarıçapı r_+ , örgüyü oluşturan kürenin yarıçapı da r_- ise, boşluklar için r_+/r_- oranları hesaplanabilir.

Düzgün Sekizyüzlü Boşluk İçin r_+/r_- Oranı

Düzgün sekizyüzlünün köşelerine yerleşmiş birbirine değen altı küre vardır. Düzgün sekizyüzlü geometride ekvator düzleminden bir kesit alınca elde edilen karenin köşelerinde birbirine değmekte olan r_- yarıçaplı küreler vardır.



Düzgün sekizyüzlü boşluk kare kesitin merkezindedir. Kare merkezindeki boşluğa konulacak en büyük küre, karenin köşelerindeki dört büyük küreye dokunmaktadır. Boşluktaki kürenin yarı çapı r_+ olduğunda yarıçaplar oranı şu şekilde bulunur.



$$\frac{2r_-}{2r_- + 2r_+} = \cos 45 = 0,707$$

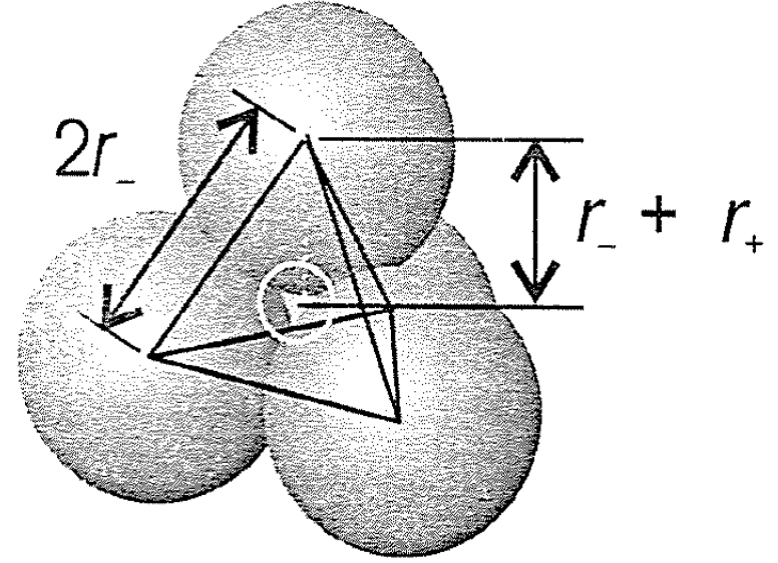
$$\frac{r_+}{r_-} = 0,414$$

Düzgün Dört yüzlü Boşluk İçin r_+/r_- Oranı

Şekilde düzgün dörtyüzlünün köşelerinde bulunan r_- yarıçaplı dört kürenin oluşturduğu boşluğa girebilecek en büyük küre görülmektedir. Bu kürenin yarıçapı r_+ olduğunda yarıçaplar oranı şu şekilde bulunur;

$$\frac{2r_-}{2(r_- + r_+)} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$$

$$\frac{r_+}{r_-} = 0,225$$



Koordinasyon sayısı 4 ve 6 olan düzgün dörtyüzlü ve düzgün sekizyüzlü boşluklardakine benzer hesaplamalar, diğer koordinasyon sayıları için de yapılabilir.

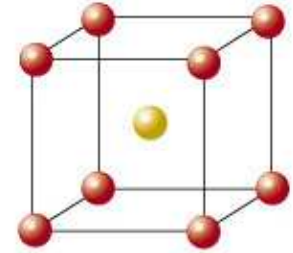
Çizelge 4.2 Değişik koordinasyon sayılı boşluklara girebilecek küre için r_+/r_- oranları.

Koordinasyon Sayısı	Boşluk Türü	r_+/r_-
3	Üçgen düzlem	0,155
4	Düzgün dörtyüzlü	0,225
4	Kare düzlem	0,414
6	Düzgün sekizyüzlü	0,414
6	Kare antiprizma	0,645
8	Kübik	0,732
12	Kübooktahedron	1,000

Metallerin Örgü Yapısı

Bir metalin iki sıkı istiflenme türünden hangisini benimseyeceği, öncelikle elementin elektronik yapısına bağlıdır. Fakat bir metal yapısında katmanların mutlaka sıkı istiflenme desenlerine uyması gerekmez, katmanlar rastgelede sıralanabilir.

Cisim merkezli kübik yapı da metaller arasında yaygın bir istiflenmedir. Bu yapıya sahip metallerin koordinasyon sayısı 8'dir. Cisim merkezli kübik yapıda %32 kullanılmayan boş hacim vardır. Deneyler, orbital başına düşen değerlik elektron sayısının düşük olması durumunda cisim merkezli kübik yapının yeğlendiğini göstermektedir.



Body-centered cubic

Yeterli sayıda değerlik elektronu bulunmayan alkali metallerin sıkı istiflenmiş yapı yerine cisim merkezli kübik yapıyı göstermeleri buna bir örnektir.

Metaller arasında en az rastlanan istiflenme türü, basit kübik yapıdır. Basit kübik yapıda koordinasyon sayısı yalnızca 6'dır. Normal koşullarda metaller arasında bu yapıya tek örnek polonyumdur. Oluşum koşullarına bağlı olarak aynı metalin farklı yapıda kristalleri olabilir.

Metaller sıcaklık ve basınca bağlı olarak farklı kristal örgüleri benimseyebilir. Genellikle, düşük sıcaklıkta sıkı istiflenmiş fazların, yüksek sıcaklıklarda ise gevşek istiflenmiş yapıların termodinamik yönden yeğlendiği bilinir.

Metallerin Yarıçapları

Daha önceki konularda atom yarıçapı periyodik bir özellik olarak incelenmiş ve katı metalde bitişik atomların merkezleri arasındaki uzaklığın yarısı metalik yarıçap olarak tanımlanmıştır. Bununla birlikte, söz konusu uzaklık örgüdeki koordinasyon sayısına da bağlıdır. Bir metal atomunun yarıçapı, koordinasyon sayısı ile artar.

Metallerin yarıçapları karşılaştırılırken onların aynı koordinasyon sayısına sahip olması gerektiği unutulmamalıdır. Çoğunlukla metalik yarıçaplar sıkı istiflenmiş yapıdaki değerlere uyarlanarak karşılaştırılır.

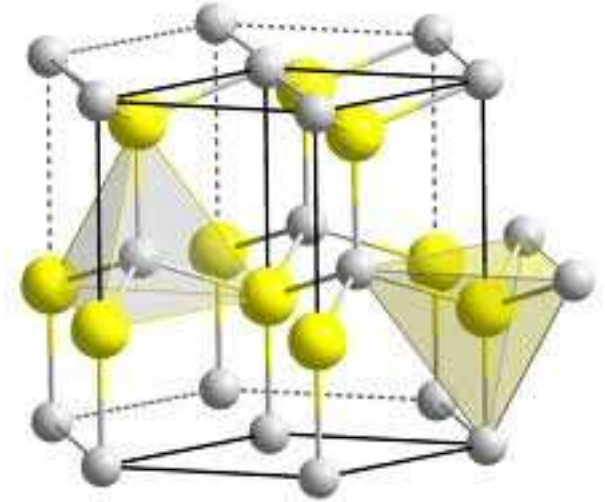
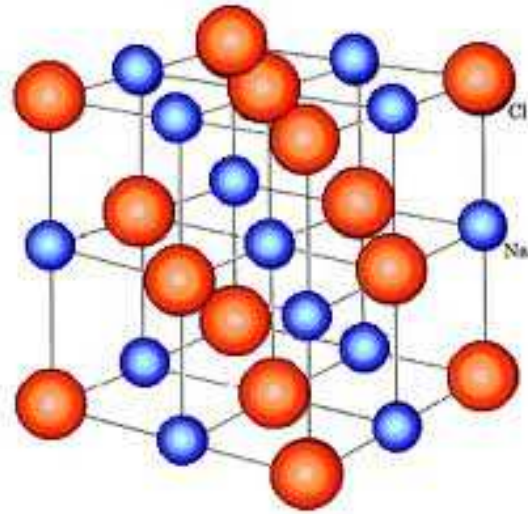
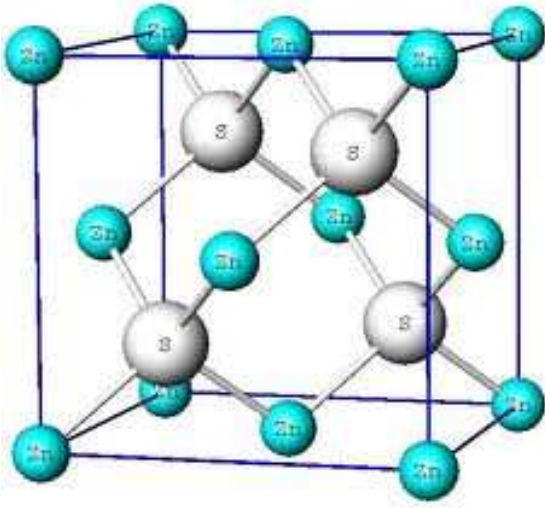
Alaşımlar

Alaşım, yüksek sıcaklıkta ergimiş bileşenlerin karıştırılmasıyla hazırlanmış sıvının soğutulmasından elde edilen katı metal karışımlarıdır. Alaşımlar, bir metalin atomları arasında diğer bir metale ait atomların rastgele dağıldığı homojen katı czeltieler veya belirli bileşimdeki bileşikler olabilir. Alaşımların yaygın crnekleri; pirinç (bakır-çinko), bronz (bakır-çinko-nikel-kalay, kurşun gibi başka bir metal) ve paslanmaz celik (demir-karbon-krom).



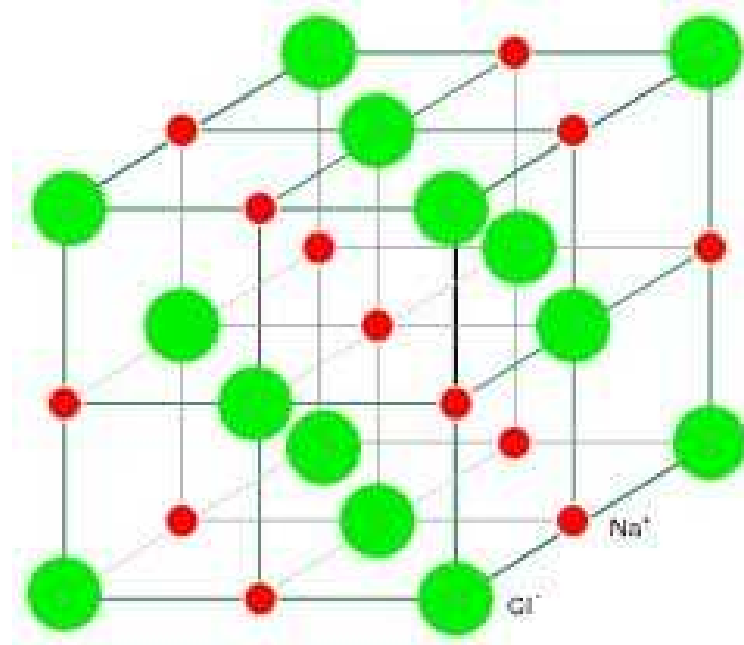
İyonik Katıların Yaygın Kristal Türleri

Bu kısımda iyonik katıların yapılarına temel olabilecek örgü türleri incelenecektir. İncelenecek örnek yapıların büyük çoğunluğu, yüzey merkezli kübik veya hekzagonal sıkı istiflenmiş desende düzenlenmiş anyonların oluşturduğu örgüdeki düzgün sekizyüzlü veya düzgün dört yüzlü boşluklarda katyonları içerir.



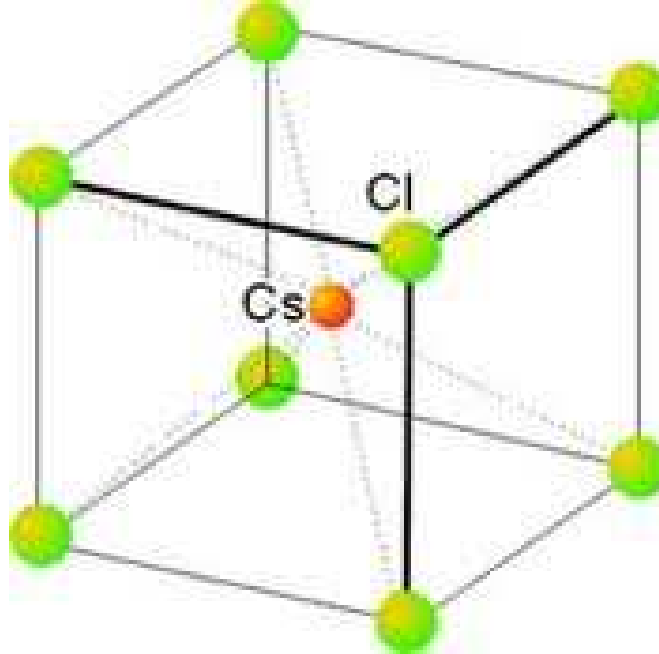
Sodyum Klorür Yapısı

Kaya tuzu yapısı olarak ta bilinen bu kristal yapısında büyük olan klorür anyonları yüzey merkezli kübik örgüyü oluşturur. Örgüdeki düzgün sekizyüzlü boşlukların tamamı sodyum katyonları tarafından doldurulur. Anyon ve katyonun koordinasyon sayısı altıdır ve bu yapının (6,6) koordinasyonlu olduğu söylenir. Her birim hücrede 4 Na ve 4 Cl atomu yer alır.



Sezyum Klorür Yapısı

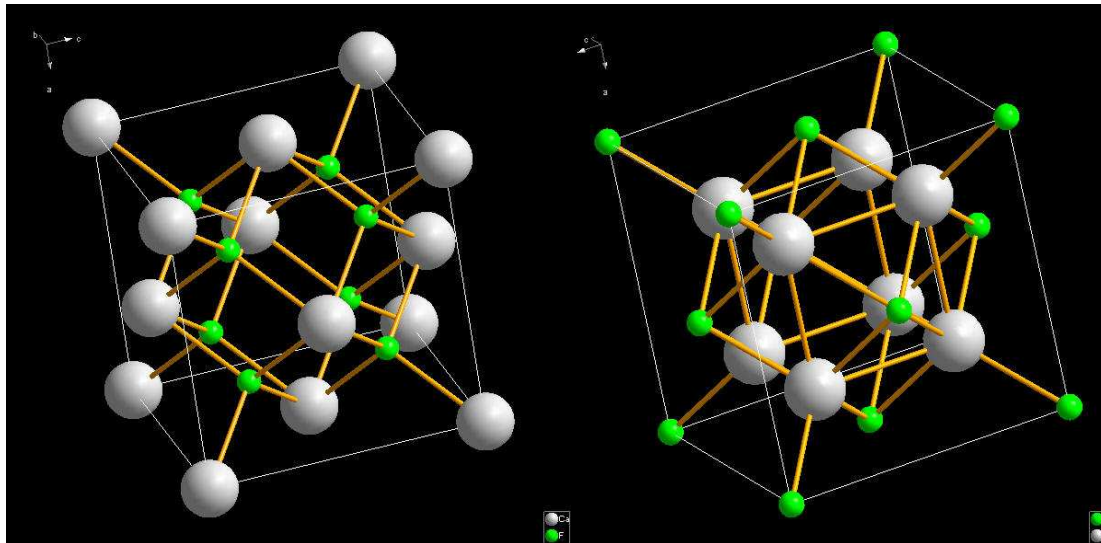
Hacim merkezli küp olan sezyum klorür yapısında Cl^- iyonları basit kübik örgüyü oluşturur. Cs^+ katyonları da hacim merkezindeki kübik boşlukları doldurur. Bir birim hücrede bir Cl^- anyonu ve bir Cs^+ katyonu vardır. Her iki iyon içinde koordinasyon sayısı 8'dir. (8,8) koordinasyonlu olduğu söylenir.



Florit ve Antiflorit Yapısı

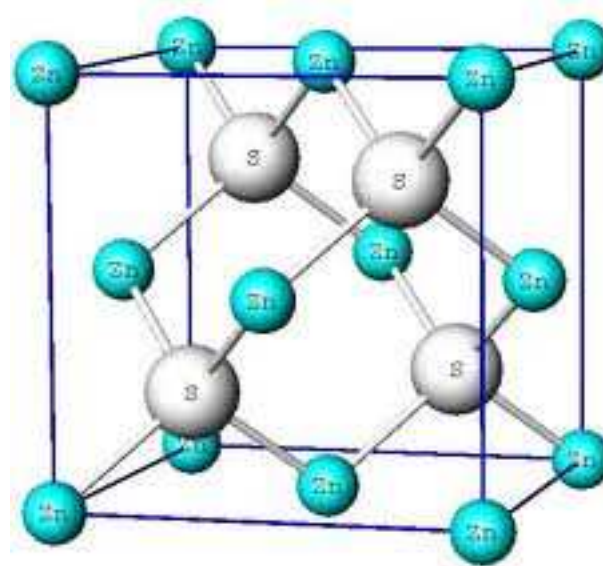
Florit yapısının adı CaF_2 mineralinden gelmektedir. Ca^{2+} katyonlarının oluşturduğu yüzey merkezli kübik yapıda bütün düzgün dörtyüzlü boşluklar F^- anyonları tarafından doldurulur. Buna göre F^- anyonunun koordinasyon sayısı 4, Ca^{2+} katyonunun koordinasyon sayısı 8'dir. Bir birim hücrede 4 Ca^{2+} katyonu ve 8 F^- anyonu vardır.

Antiflorit yapısı ise anyonlarla katyonların karşılıklı yer değiştirdiği florit yapısıdır.



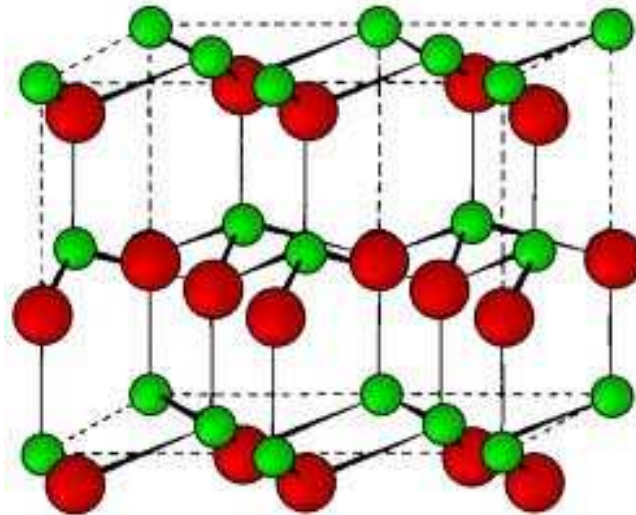
Çinkoblend Yapısı

Çinkoblend yapıda S^{2-} anyonları yüzey merkezli kübik örgüyü oluşturur. Zn^{2+} katyonları düzgün dörtyüzlü boşlukların yarısını doldurur. Her iyon dört komşu ile çevrilidir. Dolayısıyla katyon ve anyonun koordinasyon sayısı 4'tür, yani yapı (4,4) koordinasyonludur. Yüzey merkezli kübik birim hücredeki sekiz düzgün dörtyüzlü boşluğun yalnız ardışık dört tanesi katyonlar tarafından doldurulur.



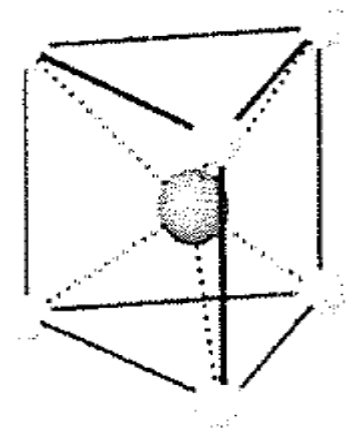
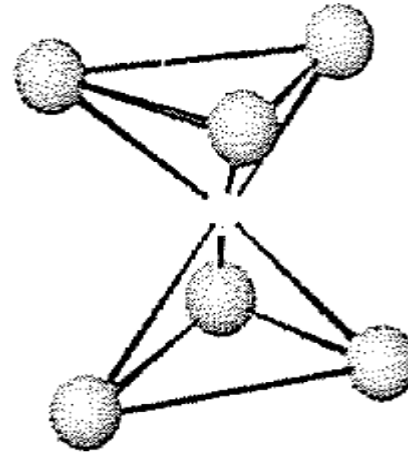
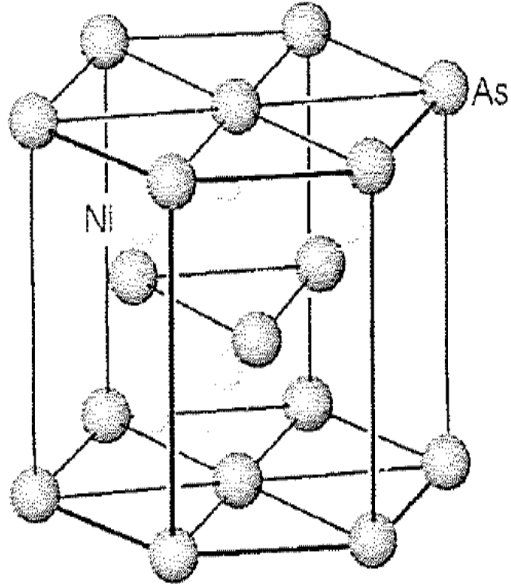
Vurtzit Yapısı

Adını ZnS'ün bir başka mineralinden alır. Çinkoblend yapısından farklı olarak S^{2-} anyonları hekzagonal sıkı istiflenmiş örgüyü oluşturur. Zn^{2+} katyonları ise çinkoblend yapıda olduğu gibi yine düzgün dörtyüzlü boşlukların yarısını doldurur. Her iyon dört komşu ile çevrilir. Katyon ve anyonların koordinasyon sayısı 4'tür. Yani yapı (4,4) koordinasyonludur. Hekzagonal sıkı istiflenmiş birim hücredeki sekiz düzgün dörtyüzlü boşluğun yalnız ardışık dört tanesi katyonlar tarafından doldurulur.



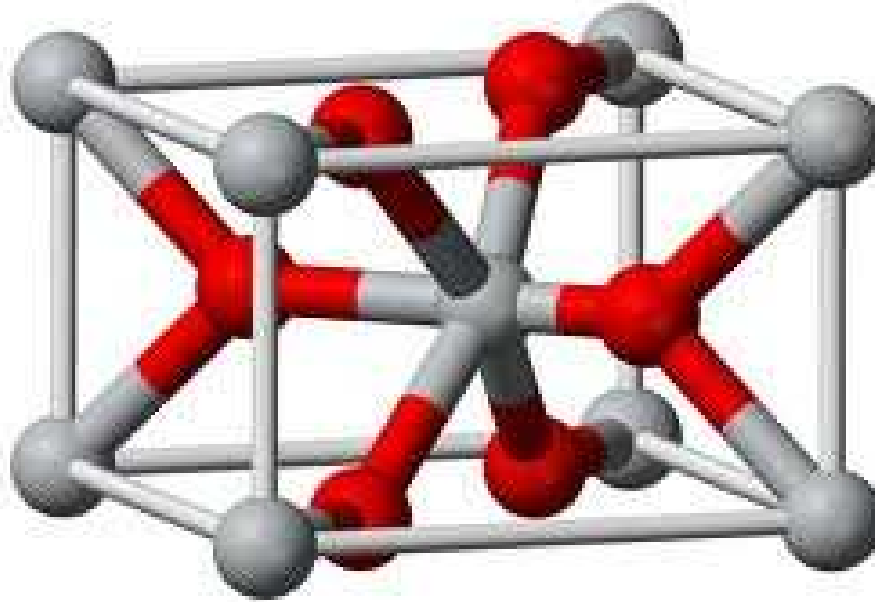
Nikel Arsenür Yapısı

Sodyum klorür yapısına çok benzeyen nikel arsenür yapısı farklı olarak hekzagonal sıkı istiflenmiş anyon yığını üzerine kuruludur, fakat Ni atomları yine düzgün sekizyüzlü boşluklara yerleşir. Her arsenik atomu nikel atomlarınca oluşturulan üçgen prizmanın merkezindedir. Benzer şekilde her Ni atomu As atomlarının oluşturduğu düzgün sekizyüzlünün merkezindedir. Dolayısıyla katyon ve anyon koordinasyon sayısı 6'dır.



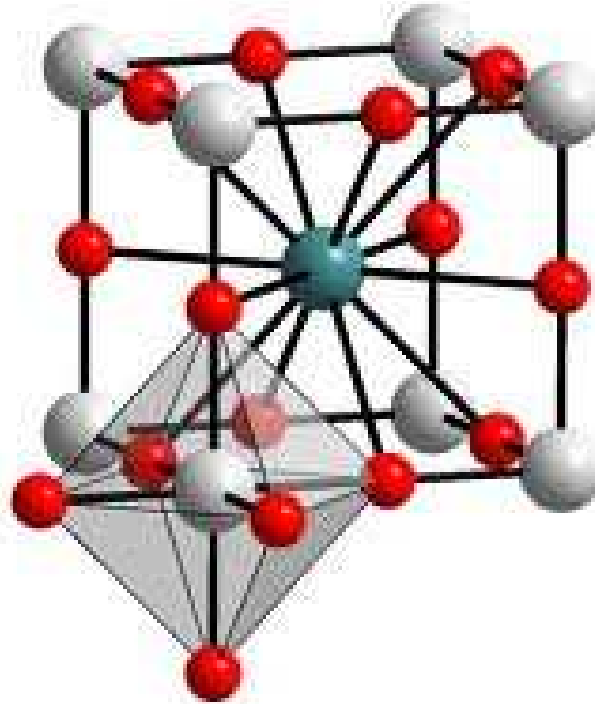
Rutil Yapısı

Rutil yapısı adını titan(IV) oksit mineralinden alır. TiO_2 yapısında oksit anyonları hekzagonal sıkı istiflenmiş örgüyü oluşturur. Fakat katyonlar düzgün sekizyüzlü boşlukların ancak yarısını doldurur. Her ti atomu 6 O atomu ile ve her O atomu 3 ti atomu ile çevrilidir. Dolayısıyla rutil yapısı (6,3) koordinasyonludur.



Perovskit Yapısı

Adını CaTiO_3 mineralinden alır. Perovskit yapısı ABX_3 formülündeki oksitlerce benimsenir. Formülde A +2 değerlikli ve B ise +4 değerlikli metal katyonlarını simgeler. Ca^{2+} katyonları kübün cisim merkezinde, Ti^{4+} katyonları kübün köşelerinde ve O^{2-} anyonları da kübün kenar merkezlerindedir. Ca^{2+} katyonları 12 O^{2-} anyonu ile Ti^{4+} katyonları da 6 O^{2-} anyonu ile çevrilidir.



İyon Yarıçapları

İyonik katıların kristal yapısının öngörülebilmesi için iyon yarıçaplarının bilinmesine gerek vardır. İyon yarıçaplarının ölçülmesinde X-ışınları kırınımı yaygın olarak kullanılır.



Ancak bu yöntemle atom çekirdekleri arasındaki uzaklık kesinlikle ölçüldüğü halde, bu uzaklığın ne kadarının katyona ne kadarının anyona ait olduğu bilinemez.

Bu soruna kesin çözüm bir iyonun yarıçapının referans alınması ile bulunmuştur. Diğer iyonların yarıçapları bu iyonun yarıçapına dayanarak ölçülen iyonlar arası uzaklıklardan hesaplanır. Böylece bütün iyonlar için karşılaştırılabilir değerler elde edilir. Bir çok elementle bileşik yaptığı için oksit iyonu referans olarak seçilmiştir.

İyon yarıçaplarının oranı, anorganik kimyada iyon yapılarının incelenmesinde yaygın kullanılan bir parametredir. Belirli bir koordinasyon sayılı yapıya uyum gösterebilecek en küçük yarıçaplar oranı, farklı büyüklükteki kürelerin istiflenme geometrisi dikkate alınarak hesaplanır. Yarıçaplar oranı verilen en küçük değer altına düşerse, küçük iyon bulunduğu boşluğu dolduramayacaktır.

Bu durumda zıt yüklü iyonlar birbirine dokunamazken, yalnızca büyük iyonlar birbirine dokunacaktır. Böyle bir yapı elektrostatik bakımdan kararlı olmayacaktır. Bu durumda zıt yüklü iyonların birbiriyle temasta olacağı daha küçük boşluklara sahip düşük koordinasyon sayılı yapılar, elektrostatik açıdan daha kararlı olacağından tercih edilir.

Örgü Enerjisi

İyonik bir bileşik, gaz haldeki iyonlarından oluşurken en düşük Gibbs enerjisini veren en kararlı yapıyı benimser.



Dolayısıyla bir kristalin kararlılığı, oluşumundaki serbest enerji değişiminin (ΔG°) değerine bağlıdır.

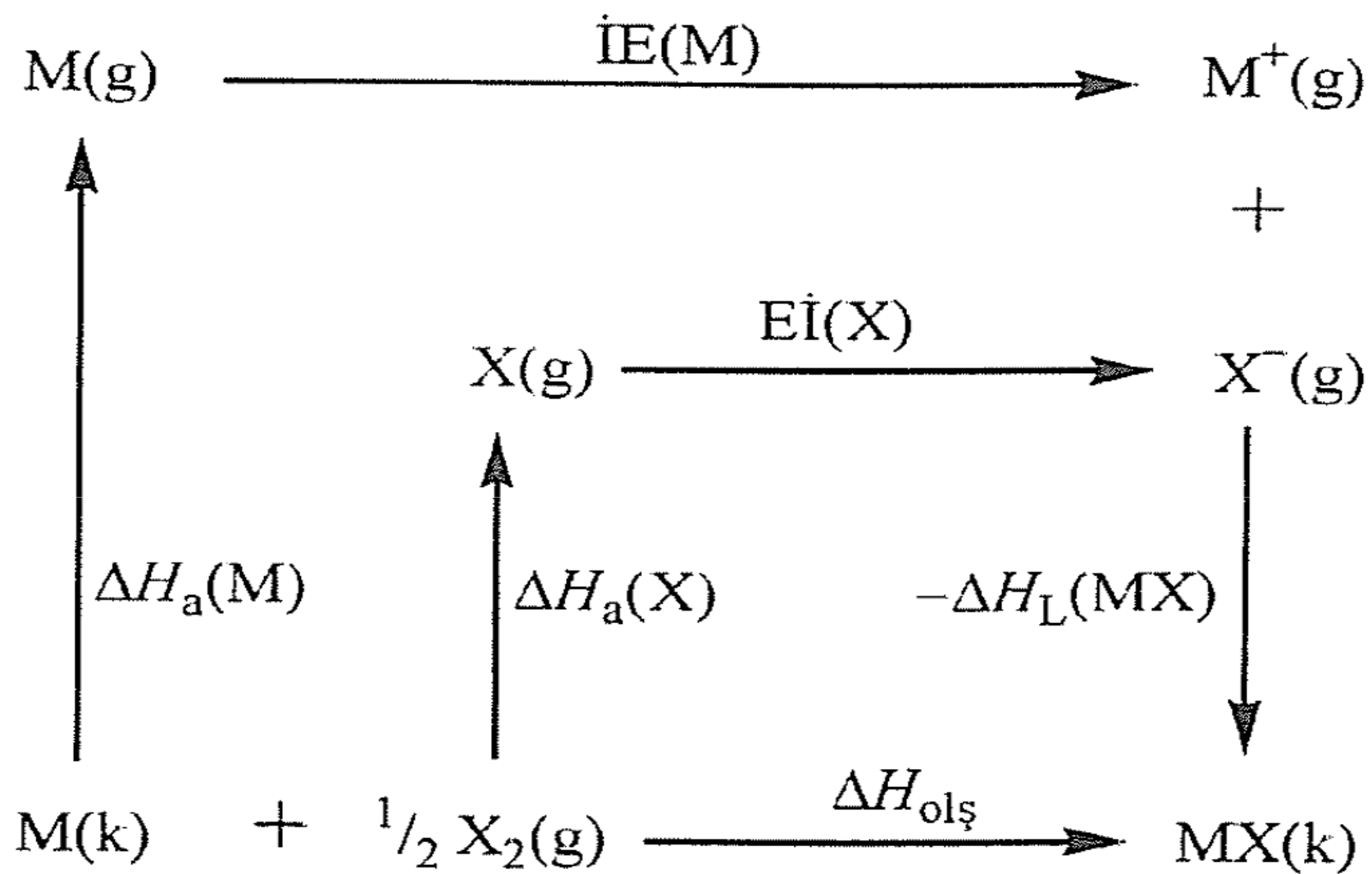
Bir kristalin gaz halindeki iyonlarından oluşan Gibbs serbest enerji değişimi ne kadar eksi büyük değere sahip ise, örgünün oluşumu o kadar istemlidir. $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ bağıntısına göre, serbest enerji değişimine iki terim katkıda bulunmaktadır.

Bunlardan biri kristalin oluşumundaki entalpi değişimi (ΔH°), diğeri entropi değişimi (ΔS°)'dir. Gaz fazından katı faza geğerken, düzensiz bir yapıdan düzenli bir yapıya geğildiğinden kristal oluşmasında entropi azalır, yani değişimi daima eksi işaretlidir. Bu yönüyle entropi değişimi kristal oluşumundan yana değildir. Kristal oluşumu ısıveren bir tepkime olduğundan entalpi değişimi daima eksi işaretlidir ve kristal oluşumunu istemli kılar.

Gaz haldeki iyonlardan katının oluşumu o kadar fazla ısıveren bir tepkimedir ki, çok yüksek olmayan sıcaklıklarda entropinin Gibbs serbest enerjisine katkısı bunun yanında çok küçük kalır. Gibbs serbest enerjisine entalpi katkısının yanında küçük olan entropi çoğu kez yok sayılır. Dolayısıyla, katıların termodinamik özelliklerinin tartışılması entalpi değişiklikleri üzerinde odaklanır. Bu nedenle, oluşumunda en fazla ısı veren yapının en kararlı olması beklenir.

Örgü Enerjisinin Denel Tayini ve Born-Haber Çevrimi

Bir kristalin örgü enerjisi, deneysel olarak bulunan termodinamik verilerden Born-Haber çevrimi kullanılarak hesaplanabilir. Born-Haber çevrimi Hess yasasının bir uygulamasıdır. Bu yasaya göre, bir kimyasal tepkimedeki entalpi değişimi tepkimenin izlediği yola bağlı değildir.



MX şeklindeki bir katının elementlerinden oluşmasının iki yolu vardır. Birinci yolda katı MX, elementlerinden doğrudan oluşmaktadır. Bu tepkimenin entalpi değişimi, MX katısının oluşum entalpisidir ve ΔH_{ols} olarak gösterilmektedir.

İkinci yolda öncelikle katı haldeki metal atomlaşmalıdır. Metalin atomlaşması ısıalan bir olaydır ve $\Delta H_a(M)$ entalpi değişimi sıfırdan büyüktür. Benzer şekilde molekül haldeki X_2 ametali X atomları haline geçmelidir. Bunun için X-X bağı kırılmalıdır. Ametalin atomlaşma entalpisi bağ enerjisinin yarısına eşittir, $\Delta H_a(X) = 1/2BE(X)$ olarak alınır.

Sonraki iki basamağın enerjileri, metalin iyonlaşma enerjisi $IE(M)$ ve ametalin elektron ilgisi $Eİ(X)$ 'dir. İyonlaşma, kesinlikle ısıalan bir olaydır. Elektron alma olayı ise ametalin türüne göre ısıalan veya ısıveren olabilir.

Bu aşamalardan sonra gaz halinde $M^+(g)$ ve $X^-(g)$ iyonları elde edilmiş olur. Bu iyonların bir araya gelerek MX kristalini oluşturması ile ilgili enerji, örgü enerjisinin eksi işaretlisi, yani $-\Delta H_L$ dir. Born-Haber çevrimi kullanılarak kristalin elementlerinde oluşma enerjisi için şu bağıntı yazılır.

$$\Delta H_{ols}(MX) = \Delta H_a(M) + 1/2BE(X) + \dot{I}E(M) + E\dot{I}(X) - \Delta H_L(MX)$$

Metal Bağı

Periyodik cetvelde elementlerin yaklaşık %85'i metaldir. Bütün metaller aşağıdaki karakteristik fiziksel özelliklere sahiptir.

1. Elektrik ve ısı iletkenlikleri çok iyidir.
2. Karakteristik bir metalik parlaklığa sahiptir.
3. Termoiyonik ve fotoelektrik bir etki gösterirler.
4. Dövülebilir ve çekilebilirler.
5. Kristal yapıları genellikle kübik sıkı istiflenme, hekzagonal sıkı istiflenme ve iç merkezli kübiktir.
6. Kolaylıkla alaşım oluştururlar.

Metallerde Bağlanma

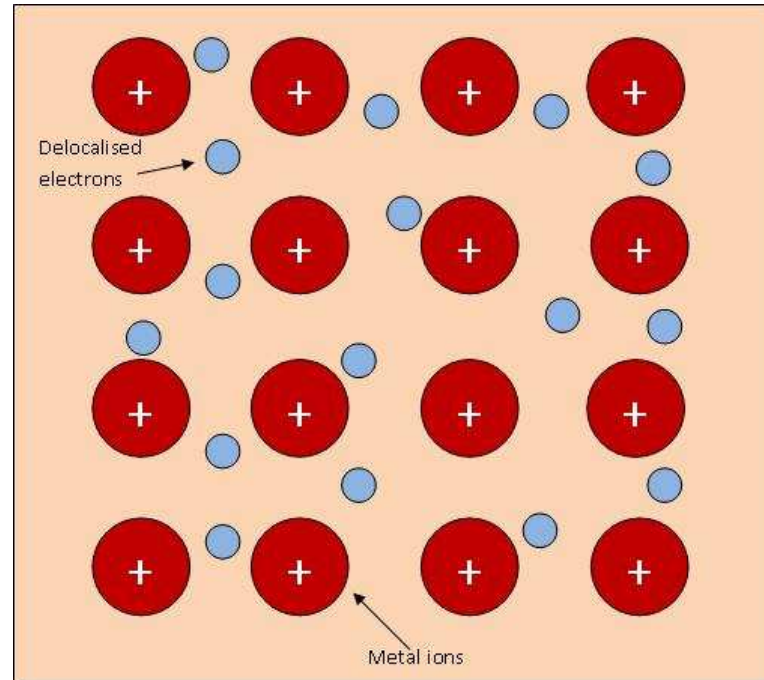
Metallerin yapısı ve bağları, iyonik ve kovalent bileşiklerden daha az bilinmektedir. Metal bağlarının açıklanması diğer bağlarınkine benzemez. Çünkü metal atomları aynı türden 8 veya 12 atomla sarılmıştır ve metal atomları tarafından sağlanan elektronlar, iki elektronlu normal bağları oluşturmaya yetmez.

Metallerde Bağlanma Teorileri

Serbest Elektron Teorisi

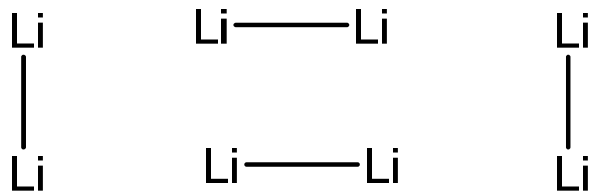
1900'lü yılların başında metal, içinde elektronların hareket ettiği bir örgü olarak kabul edildi ve elektronların hareketi gaz moleküllerinin hareketine benzetildi. Bu fikir 1923 'te daha da geliştirildi.

Değerlik elektronlarının oldukça düşük iyonlaşma enerjileri dikkate alınarak, metalleri, serbest değerlik elektronları denizine yerleştirilmiş pozitif iyonların oluşturduğu katı kürelerden meydana gelen örgü olarak tanımlandı. Bu model, elektronların serbest hareketini sağlayan ve kristali bir arada tutan kuvvetin, elektron bulutuyla pozitif iyonlar arasındaki etkileşimden kaynaklandığını açıklayabilmektedir.

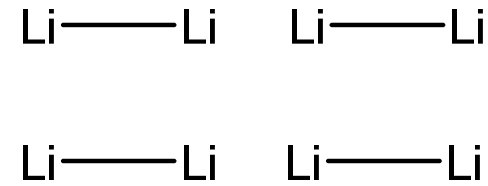


Değerlik Bağı Teorisi

Hacim merkezli kübik bir yapıya sahip olan Li kristali içinde, koordinasyon sayısı 8 olan bir Li atomu incelendiğinde, bu Li atomu 1 değerlik elektronuna sahiptir ve ancak komşu Li atomlarının biriyle iki elektronlu bir kovalent bağ oluşturabilir. Kristal içindeki bu atom diğer Li atomlarına da eşit olarak bağlanmalıdır. Bu durumda aşağıda sadece iki türü verilen pek çok düzenlenme mümkündür.



(a)



(b)

Bir Li atomu iyonlaşırsa iki bağ oluşturabilir. Aşağıdaki yapılara benzer pek çok yapı mümkündür.

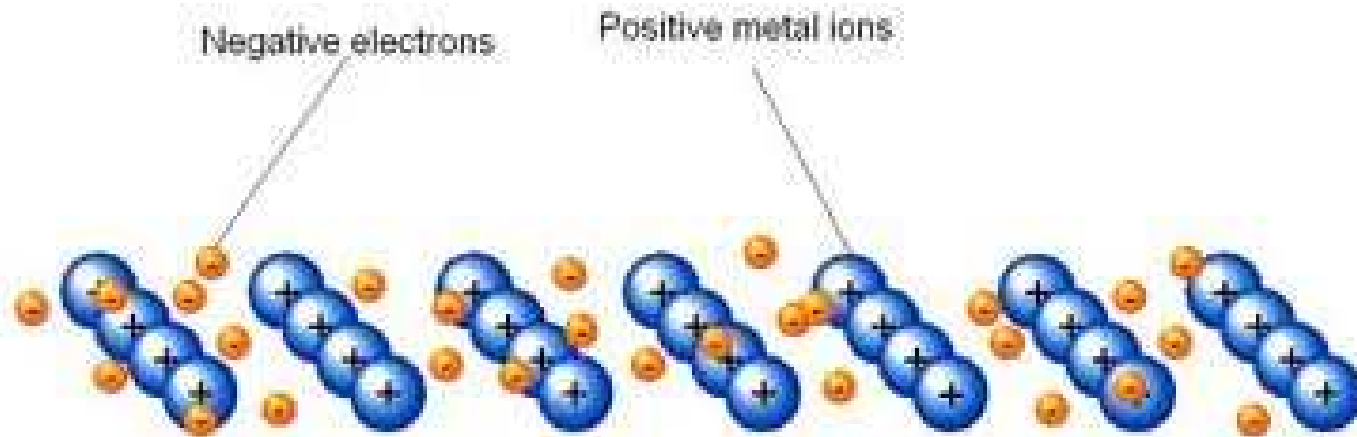


Pauling gerçek yapının bu bağlanma şekillerinin bir melezi olduğunu ileri sürmüştür. Çok sayıda mümkün yapı, çok düşük enerji demektir. Bu da yapıyı bir arada tutan bağlayıcı kuvvetin büyük olması demektir. Gerçektende metalik Li'daki atomlaşma enerjisi, Li_2 molekülünden 3 kat daha fazla bulunmuştur.

Ayrıca bu teori iyonların varlığıyla metallerdeki elektrik iletimini açıklamaktadır.

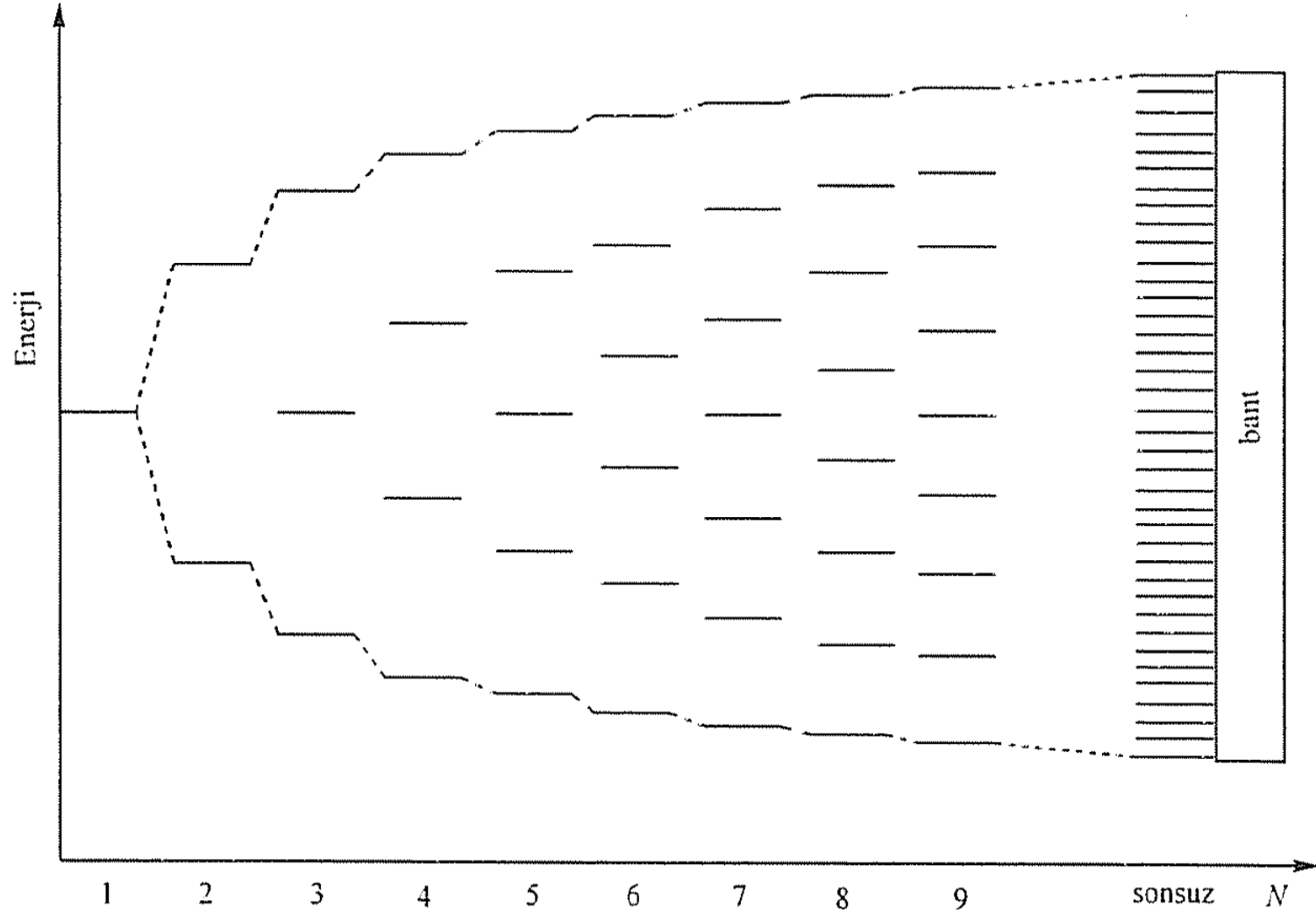
Moleköl Orbital Kuramına Göre Metal Bağları ve Metallerin İletkenliği

Metalik katıların elektronik yapıları, atomların verdiği değerk elektroniklerinin bütün yapıya yayılması fikrine dayanır. Bu kavram, metalik katının sonsuz büyüklükte bir moleköl gibi görüldüğü Moleköl Orbital Kuramı biraz daha genişletilerek verilebilir. Çok sayıda atom orbitalinin örtüşmesi, enerjileri birbirine yakın moleköl orbitallerini oluşturur ki, bu moleköl orbitalleri topluluğu bir bant olarak adlandırılır.



Bantların oluşumunu anlamak için, doğrusal bir atom zinciri düşünelim. Zincirde her atomun bir s orbitaline sahip olduğunu ve atom orbitallerinin örtüşebildiğini varsayalım. En küçük atomlu metal olan Li'un iki atomu yan yana geldiğinde 2s orbitalleri bağ yapan ve karşı bağ molekül orbitallerini oluşturur. Üçüncü bir atom bunlara eklenirse, üç molekül orbitali oluşur. Dizinin merkez orbitali bağ yapmayan ve daha dıştaki iki orbitali sırasıyla düşük enerjili bağ yapan ve yüksek enerjili karşı bağ molekül orbitalleridir. Dört Li atomunun etkileştiği düşünülürse, dört molekül orbitalinin oluşacağı söylenebilir. Daha fazla atom eklendikçe, eklenen her atom etkileşime bir atom orbitali ile katkı yapar ve böylece bir molekül orbitali daha oluşur.

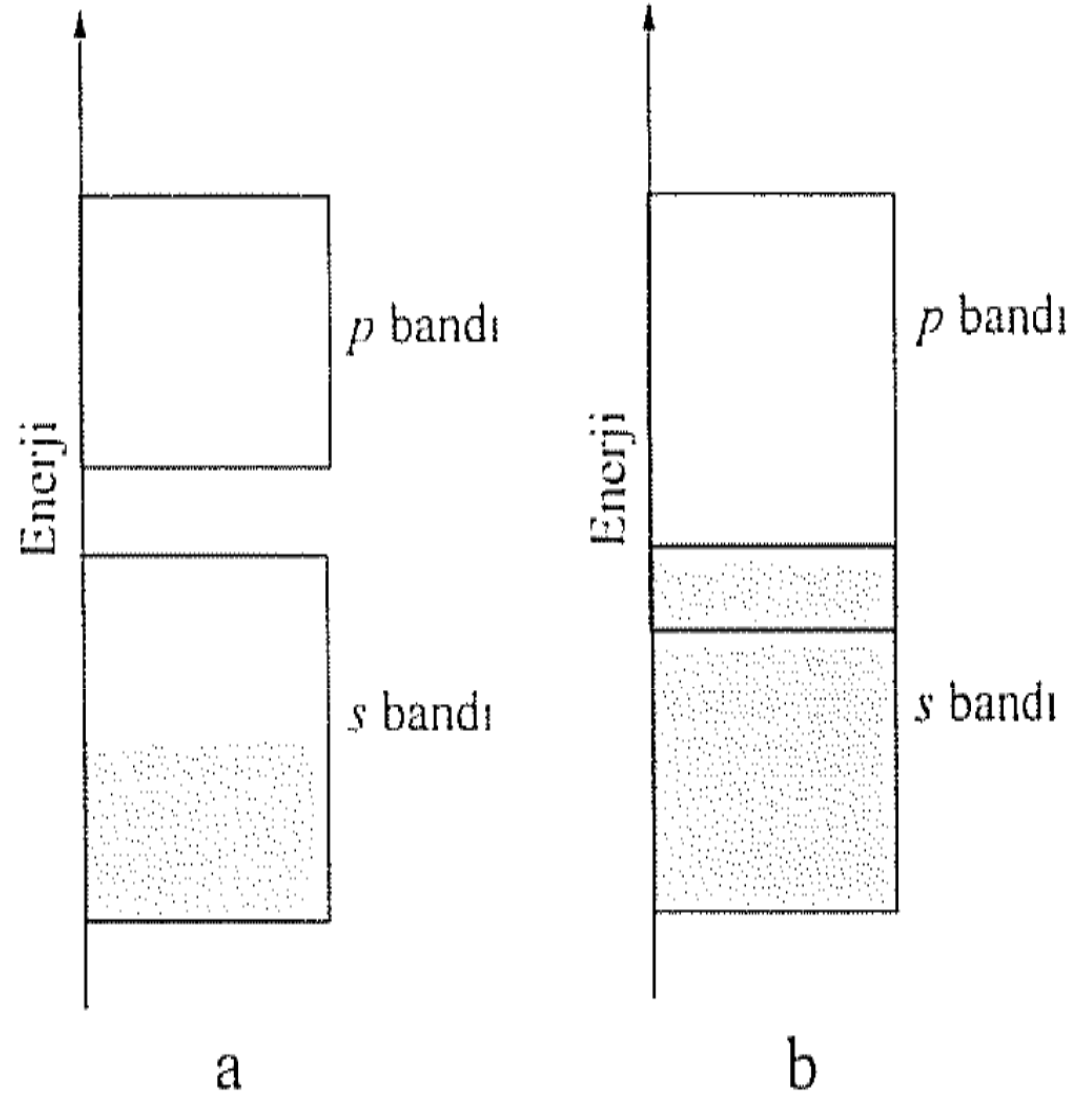
Dizide N atom varsa, N molekül orbitali vardır. En düşük enerjili molekül orbitalinde komşu atomlar arasında hiçbir düğüm düzlemi yokken, en yüksek enerjili molekül orbitalinde komşu atom orbitalleri arasında birer düğüm düzlemi vardır. Geri kalan orbitaller, sırasıyla 1, 2, 3, ... düğüm düzlemine sahiptir. Böylesi molekül orbitalleri enerjilerine göre sıralandığında, en alttaki bağ yapan, en üstteki ise bağa karşı orbitaldir. Aşağıdan yukarıya gidildikçe aradaki orbitallerin bağ yapma karakteri azalır ve bağa karşı olma özelliği artar. En alt ve en üst molekül orbitalleri arasındaki enerji farkı değişmez. Özellikle etkileşime katılan atom orbitallerinin sayısı sonsuza yaklaşırken, en alttaki ve en üstteki molekül orbitalleri arasındaki enerji aralığı sabit bir değere doğru yaklaşır. Buna karşılık orbitallerin sayısı arttıkça, orbitaller arasındaki enerji farkı azalır.



Şekil 4.21 Her biri bir s atom orbitali ile etkileşime katılan N sayıda atomdan oluşan doğrusal bir zincirde molekül orbitallerinin bir bant oluşması.

Etkileşime katılan atom orbitallerinin sayısı sonsuza yaklaşırken, etkileşimden sonsuz sayıda molekül orbitali elde edilir ve molekül orbitalleri arasındaki enerji farkı ayırtedilemeyecek kadar küçük olur. Molekül orbitallerinin enerjileri arasındaki fark pratik olarak sıfırdır. Sonsuz sayıdaki molekül orbital enerjilerini artık çizgiler halinde göstermek olanaksızdır. Onun yerine molekül orbitallerinin kalın bir şerit oluşturdukları düşünülür. Molekül orbitallerinin oluşturduğu bu şeride bant denir. Enerji düzeyleri arasındaki farkın sonsuz küçük olması nedeniyle, orbitalleri bağ yapan veya karşı bağ diye ayırmak mümkün değildir. Sonsuz sayıda Li atomundan oluşan molekülde orbital sayısı kadar elektron olduğundan banttaki enerji düzeylerinin ancak yarısı doludur. Buna göre katı Li'da 2s bandı yarı doludur. Bu şekilde kısmen dolu bantlar elektriksel iletkenliği sağlar.

Yukarıda açıklanan s orbitallerinden elde edilen bant, s bandı olarak adlandırılır. Eğer varsa p orbitallerinin örtüşmesiyle bir p bandı oluşturulabilir. P orbitalleri, aynı değerlik kabuğunun s orbitallerinden daha yüksek enerjiye sahip olduğu için, s bandı ile p bandı arasında genellikle bir enerji aralığı vardır. Bununla birlikte, eğer bantlar geniş bir enerji aralığına yayılıyorsa ve atomun s ve p enerjileri de birbirine yakınsa bu iki bant üst üste çakışır. Örneğin $1s^2 2s^2$ elektron dizilişindeki Be metalinde 2s bandının dolu ve 2p bandının da boş olması beklenir. Buna göre Be'un elektrik iletkenliğinin olmaması beklenir. Oysaki Be metali Li metali gibi iletkenidir. Çünkü 2s ve 2p bantları üst üste çakışır ve kısmen dolu tek bir bant oluşturur.

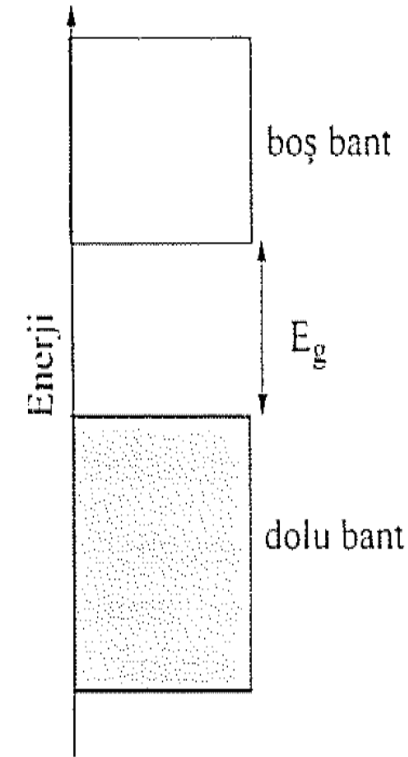


Şekil 4.22 a) Yarı dolu s bandı ile boş p bandı bir enerji aralığı ile ayrılmış. b) Dolu s bandı ile boş p bandı üstüste çakışarak kısmen dolu bir bant oluşturmuş.

Bu bant tam dolu olmayacağı için Be metali elektriği iletir. Genelde değerlik elektronlarıyla dolu olan düşük enerjili banda değerlik bandı, yüksek enerjili boş banda ise iletkenlik bandı denir.

Yalıtkanlar

Eğer bir maddede enerji bantlarından biri elektronlarla tamamen dolu ve kendisinden sonra gelen boş enerji bandı ile arasındaki enerji farkı büyük ise, madde yalıtıcıdır.



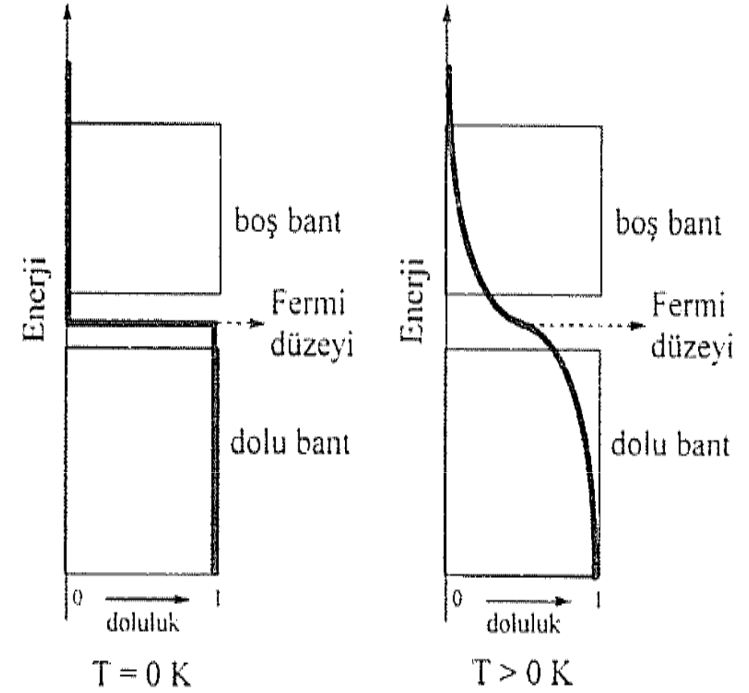
Şekil 4.23 Bir yalıtıkanda düşük enerjili dolu bant ve yüksek enerjili boş bant bir E_g enerji aralığı ile birbirinden ayrılmıştır.

Yarıiletkenler

Elementlerin iletkenlikleri incelendiğinde, ilk bakışta metallerin iletken ve ametallerin yalıtkan olduğu görülür. Ancak, metaller ile ametaller arasında kesin bir sınır yoktur. Arada her iki özelliğide göstermeye yakın elementler vardır. Bunlara yarımetaller denir. Yarımetaller arasında, aynı yarımetalın bir allotrop hali metal özelliği gösterirken, başka bir allotropu ametal özelliği gösterir. Elektrik iletkenliği metallere oranla düşük olan maddelere yarıiletken maddeler denir. Fakat yarıiletken maddeleri metallerden ayıran en belirgin özelliği, iletkenliklerinin sıcaklıkla değişmesidir. Metallerin iletkenlikleri sıcaklıkla azalırken, yarıiletkenlerinki artar. Yarıiletkenlik öz yarıiletkenlik ve safsızlık yarıiletkenliği olmak üzere iki gruba ayrılır.

Öz Yarıiletkenlik

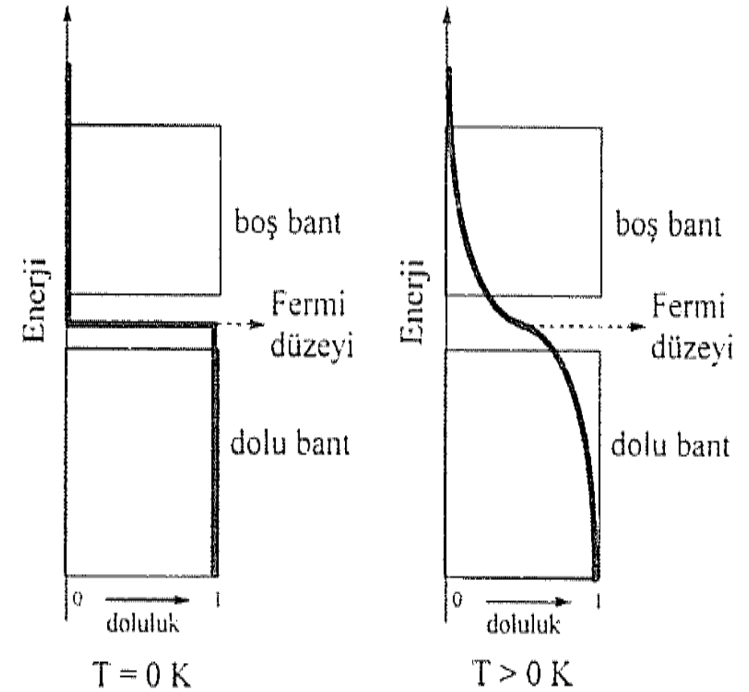
Silisyum elmas yapısına sahiptir. Silisyum orbitallerinin etkileşiminden, biri tamamen dolu diğeri tamamen boş iki bant oluşur. Bantlardan birinin tamamen dolu diğeri tamamen boş olmasından dolayı silisyumun elektrik iletmemesi beklenir. Şekil, yarıiletkenler için bantlardaki elektron dağılımının sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Mutlak sıfırda Fermi enerji düzeyinin altındaki bütün düzeyler dolu ve üstündeki bütün düzeyler boştur.



Şekil 4.24 Yarıiletken bantlarındaki elektron dağılımının sıcaklıkla değişimi. $T = 0 \text{ K}$ de Fermi düzeyinin altındaki bütün düzeyler dolu üstündekiler boştur. Yüksek sıcaklıklarda ısı enerjiden dolayı bazı elektronlar boş bantta enerji düzeylerine geçer.

Bu dağılıma göre, silisyum mutlak sıfıra yakın sıcaklıklarda elektrik iletmez. Ancak sıcaklık yükseldikçe termal enerjiden dolayı bazı elektronlar daha yüksek enerjili düzeylere geçebilirler ve boş bantta bazı düzeyler kısmen dolu hale gelirken, dolu bantta bazı düzeyler boş hale gelir. Bu şekilde madde iletkenlik kazanır. İletkenlik üst banttaki elektronların ve alt banttaki boşlukların sayısı ile artar.

Bu elektronların sayısı ise termal enerjiye, dolayısıyla sıcaklığa bağlıdır. Sıcaklık arttıkça uyarılan elektronların sayısı arttığından iletkenlikte artar.



Şekil 4.24 Yarıiletken bantlarındaki elektron dağılımının sıcaklıkla değişimi. $T = 0 \text{ K}$ de Fermi düzeyinin altındaki bütün düzeyler dolu üstündekiler boştur. Yüksek sıcaklıklarda ısı enerjiden dolayı bazı elektronlar boş banttaki enerji düzeylerine geçer.

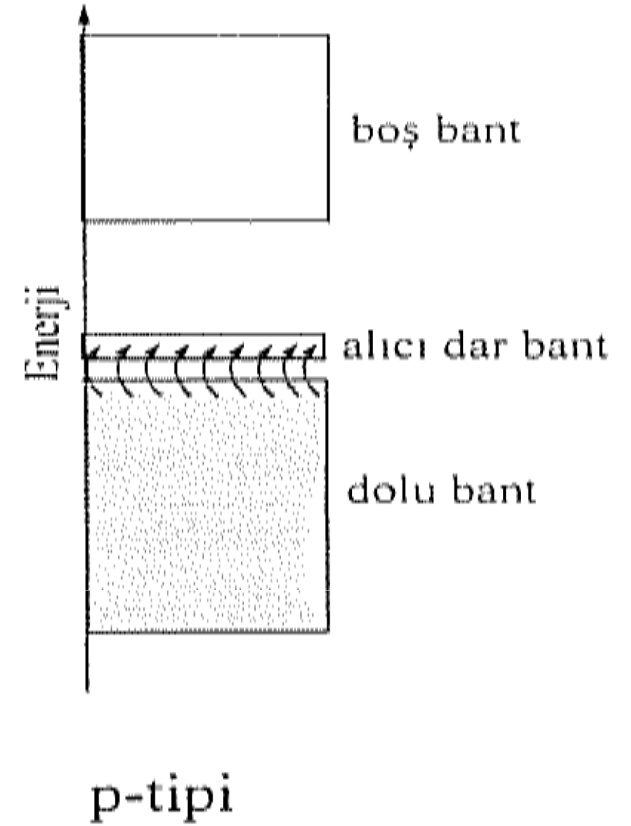
Safsızlık Yarıiletkenleri

Elektriksel iletkenliğin sağlanabilmesi için dolu değerlik bandı ile boş iletkenlik bandının birbirine bitişik olması gerekmektedir. Bu bantlar arasındaki enerji aralığının büyük olması halinde madde yalıtkan olur. Çok yüksek basınçlar uygulayarak bantlar arasındaki enerji aralığı küçültülebilir ve yalıtkan bir madde iletken hale dönüştürülebilir.

Sıcaklık yükseldikçe iletkenlik yükselir. Sıcaklığı değiştirmeden bir yarıiletkenin iletkenliğini başka yollarla arttırmak uygulama açısından büyük önem kazanmaktadır. Bu yollardan biri, yarıiletken malzemeye uygun safsızlık katarak onun iletkenlik özelliğinin değiştirilmesidir. Dolu bant ile boş bant arasındaki elektron geçisini kolaylaştırmak için enerji aralığına başka bir bant konulabilir. Bu da maddeye başka bir madde katmakla olur.

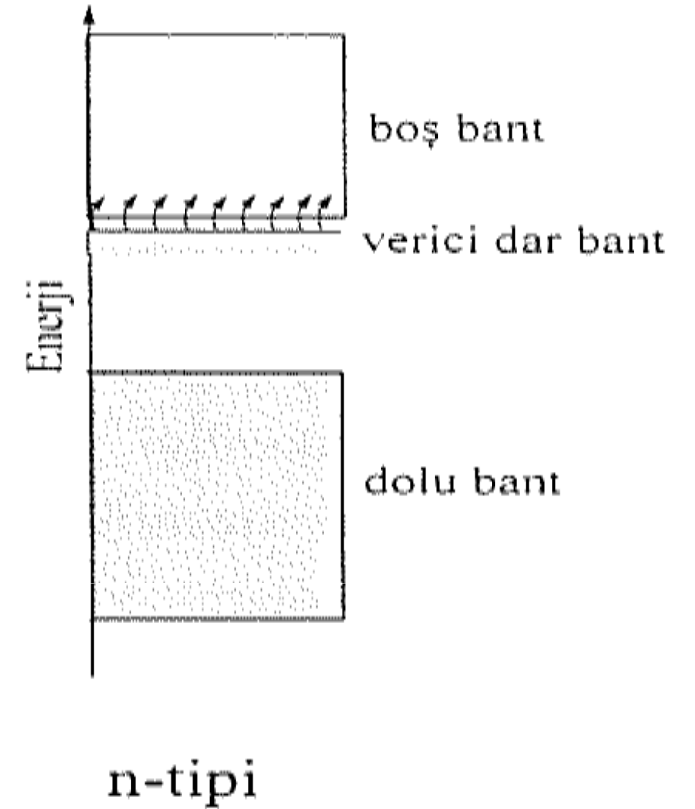
Örneğin germanyum yarıiletken bir maddedir. Bunun içine çok az bir miktar galyum katıldığında enerji aralığına boş bir bant konulmuş olur. Galyum seyreltik olduğundan galyum atomları birbirleri ile büyük ölçüde etkileşime girmez. Onun içinde galyum orbitallerinin oluşturduğu bant çok dardır. Galyumun üç değerlik elektronu olduğu için galyumun bu dar bandı tam dolu değildir. Bu dar bandın enerjisi germanyumun dolu bandının biraz üstündedir.

Galyumun boş dar bandına germanyumun dolu bandında elektron geçer. Geride elektron eksikliği oluşur. Böyle yarıiletkenlere p-tipi yarıiletkenler denir.



Germanyuma arsenik katıldığında, enerji aralığına bu kez dolu bir bant konmuş olur. Çünkü arseniğin değerlik elektronları sayısı germanyumdan bir fazladır. Yine arsenik atomlarının birbirleri ile yeterince etkileşmemesi sonucu arsenik bandı çok dardır ve enerjisi de germanyumun boş bandının biraz altındadır. Arseniğin dolu bandından germanyumun boş bandına elektron geçerek kısmen dolu bant oluşur ve iletkenlik sağlanır.

Dışardan dolu bant eklemek suretiyle elde edilen bu yarıiletkenlere n-tipi yarıiletkenler denir.



Üstüniletkenlik

Bazı metal oksitleri ve halojenürleri belirli bir sıcaklığın altında aşırı iletkenlik vermektedir. Hemen hemen hiçbir direnç göstermeden elektriği ileten bu maddeler üstüniletken olarak anılır.