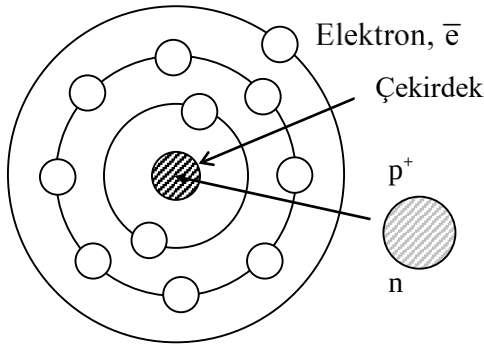


CİSİMLERİN İÇYAPISI

Cisimlerin özellikleri büyük ölçüde içyapıya bağlıdır. İçyapı, atomlararası bağ kuvvetleri etkisinde atomların üç boyutlu uzayda dizilmeleri sonucu oluşur. Atomlararası bağlarda ana etken elektron yapılarıdır. Bu anlamda atomun en dış yörüngesinde bulunan valans elektronlar cisimlerin fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerini belirlemesi bakımından önemlidir. Bir cismin kimyasal bileşimi aynı olduğu halde atomsal dizilişin farklı olması halinde cisimlerin özellikleri önemli ölçüde etkilenir.

Cisimlerin en küçük yapı birimi atomdur. Atomlar, merkezlerinde bir çekirdek ile onu çevreleyen elektronlardan oluşur. Çekirdek, pozitif elektriksel yüklü protonlar ve yüksüz nötronlardan oluşur. Elektrostatik çekim kuvveti sayesinde çekirdeğe tutunan elektronlar ise negatif yüklüdür. Her elektron ve protonla taşınan elektriksel yük q olup 1.60×10^{-10} C mertebesinde-dir. Atomda proton ve elektronlar sayıca birbirine eşit olduğundan atom elektriksel olarak nötrdür. Atomda protonların sayısı o atomun atom numarasını belirler.



Elektriksel olarak proton pozitif (+) yüklü, elektron negatif (-) yüklü ve nötron nötrdür.

Elektronlar atomun büyüklüğünü, çekirdek ise ağırlığını belirler. Bir atomun ağırlığı çekirdekteki protonlarla nötronların ağırlıklarının toplamına eşittir. Elektronların kütleleri çok küçük olduğundan ağırlığa katkıları ihmal edilir. Atom ağırlığının %90'ı çekirdekten gelir. Elektron ağırlığı proton ağırlığının $\frac{1}{1850}$ kadarıdır. Atomun büyüklüğü, atom merkezi ile en dış yörünge arasındaki mesafe ile tanımlanan *atom yarıçapı* ile ifade edilir.

Atomsal ağırlıkla cisimlerin özellikleri arasında, özgül ısı hariç, hiçbir ilişki yoktur. Cisimlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile elektron yapıları büyük ölçüde valans elektronlar tarafından belirlenir.

Atomsal boyutlarda uzunluklar çok küçüktür ve Angström (Å) ile ifade edilir. $1 \text{ Å} = 10^{-8}$ cm dir. Magnezyum'un yarıçapı 0.161 nm dir. Buna göre, $r = 0.161 \text{ nm} = 1.61 \text{ Å} = 1.61 \times 10^{-8}$ cm.

Bireysel atomun ağırlığı çok küçük olduğundan uygulamada Avogadro sayısı (N_A) olarak bilinen $N_A = 6.023 \times 10^{23}$ atom/mol'den oluşan atomsal ağırlık kullanılır.

Örnek: 1 gram bakır telde bulunan atom sayısını belirleyelim.

$$\frac{\text{Avogadro sayısı}}{\text{Atom ağırlığı}} = \frac{6.023 \times 10^{23}}{63.54} = 9.48 \times 10^{21} \text{ atom/g şeklinde bulunur.}$$

Benzer şekilde alüminyumun yoğunluğu 2.70 g/cm^3 olduğuna göre, 1 cm^3 alüminyumda bulunan atom sayısı $\frac{6.023 \times 10^{23}}{\frac{26.98}{2.70}} = 6.03 \times 10^{22} \text{ atom/cm}^3$ kadardır.

Örnek: Al_2O_3 'ün özgül ağırlığı 3.8 g/cm^3 tür. Buna göre,

- a) $1 \text{ cm}^3 \text{ Al}_2\text{O}_3$ 'te kaç atom vardır?
- b) $1 \text{ gram Al}_2\text{O}_3$ 'te kaç atom vardır?

Al ve O nin atomsal ağırlıkları sırasıyla 27 ve 16 g, iyon yarıçapları 0.51 ve 1.4 Å dür.

Çözüm:

a) Bir Al_2O_3 molekülünün ağırlığı $= \frac{2 \times 27 + 3 \times 16}{6.023 \times 10^{23}} = 1.69 \times 10^{-22} \text{ g}$

$$1 \text{ cm}^3 \text{ te mevcut } \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ mol sayısı} = \frac{3.8}{1.69 \times 10^{-22}} = 2.24 \times 10^{22} \text{ Al}_2\text{O}_3/\text{cm}^3$$

Bir Al_2O_3 molekülünde 5 atom bulunduğu göre $1 \text{ cm}^3 \text{ Al}_2\text{O}_3$ 'te toplam atom sayısı $= 5 \times 2.24 \times 10^{22} = 1.12 \times 10^{23} \text{ atom/cm}^3$

b) $1 \text{ g Al}_2\text{O}_3$ 'te atom sayısı $= \frac{5 \times 6.023 \times 10^{23}}{2 \times 27 + 3 \times 16} = \frac{5 \times 6.023 \times 10^{23}}{102} = 2.95 \times 10^{22} \text{ atom/g}$

Çekirdeğinde farklı sayıda nötron bulunan aynı elementin atomları *izotop* olarak adlandırılır. İzotop cisimlerin atom ağırlıkları birbirinden farklıdır. Böyle bir element için kullanılan atomik kütle farklı izotopların ortalaması olup bu nedenle atomik kütle tam sayı olmayabilir.

Bir atomun çekirdeği etrafındaki elektronlar belirli enerji seviyelerine sahiptir. 1 enerji seviyesinde (düzeyinde) en fazla iki elektron bulunur ve bunlar zıt yönde hareket ederler. Enerji düzeyleri doldukça elektronlar bir üst düzeye geçerler. Belirli sayıda enerji düzeyi üst üste dizilerek enerji katmanlarını veya enerji bantlarını oluştururlar.

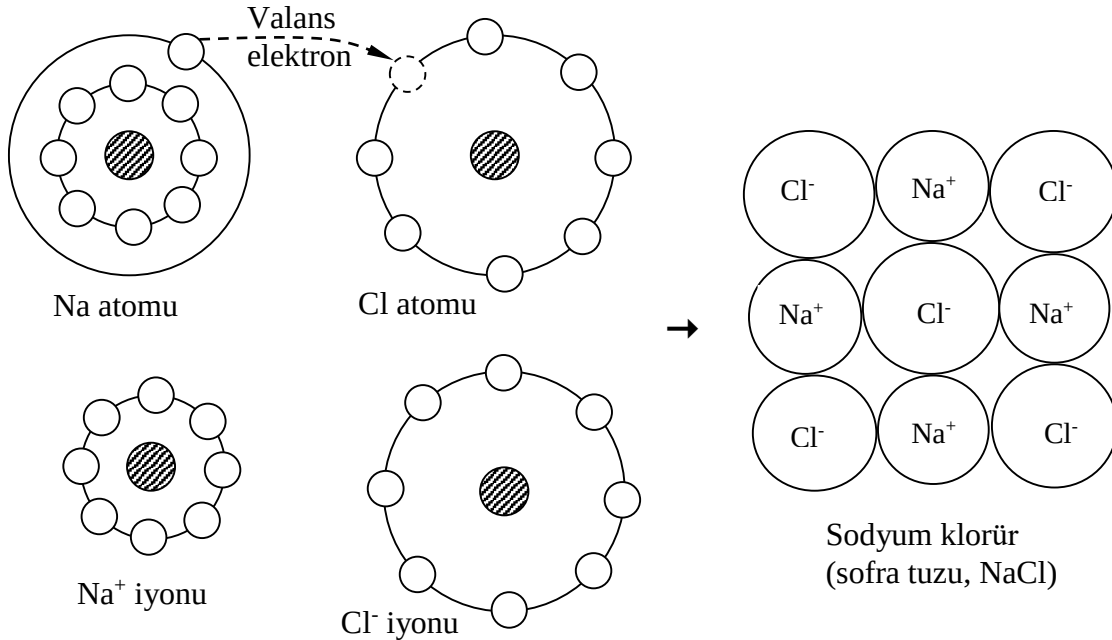
Atomların en dış yörüngesindeki elektronlara valans elektron denir ve bunların sayısı en fazla 8 olabilir. Valans elektronlar atomların oluşturduğu cisimlerin özelliklerini büyük ölçüde etkiler. Atomlararası bağ türleri, atomlararası uzaklık, cisimlerin mekanik, elektriksel, kimyasal, ısı ve optik özellikler bu elektronlar sayesinde belirlenir.

ATOMLARARASI VE MOLEKÜLLERARASI BAĞLAR

Düşük valans elektronlu atomlar kolayca elektron vererek pozitif yüklü (+) iyon (katyon) olurlar. Çok sayıda valans elektronlu atomlar ise dışarıdan elektron alarak negatif yüklü (-) iyon (anyon) olma eğilimi gösterirler. Buna karşın bazı atomlar valans elektronlarını iki veya daha çok komşu atomlar ile çiftler halinde paylaşırlar. Böylece gerek elektron alışverişi ve gerekse elektron paylaşımı sonucu zıt yüklü elektriksel yüke sahip parçacıklar oluşur. Bunlar arasındaki elektrostatik türden Coulomb çekme kuvvetleri atomlararası bağları oluştururlar. Atomların elektron kazanması veya kaybetmesi *iyonlaşma* olarak bilinir.

Bağ kuvvetleri genellikle kuvvetli bağlar ve zayıf bağlar olarak iki gruba ayrılabilir. Kuvvetli bağlar atomlararası güçlü bağların sonucu oluşan iyonik, metalik ve kovalent veya kovalan bağlardır. Zayıf bağlar atomlararası küçük çekim kuvvetleri halinde oluşan Van der Waals ve hidrojen bağlarıdır. Bazen birkaç bağın karışımı şeklinde rastlansa bile atomlararası bağlar çoğu malzemede tek tiptir.

İyonik Bağ: Atomlararası en basit bağ türü olan iyonik bağ, pozitif yüklü iyonlar ile negatif yüklü iyonlar arasında gerçekleşir. Başka bir deyişle, iyonik bağ iyonlar arasında meydana gelen elektrostatik çekme (Coulomb çekme kuvveti) kuvvetinden doğar. Tipik bir iyonik bağ, bir metal atomundan metal olmayan bir atoma elektron transferi sonucu oluşur. NaCl iyonik bağa tipik bir örnek olarak verilebilir.

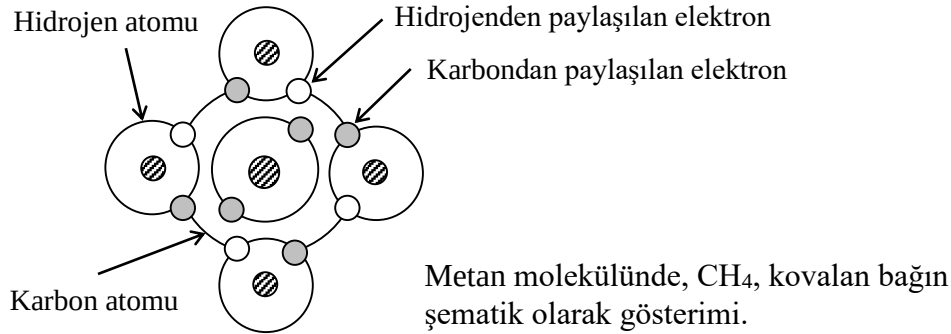


İyonik bağda net yük sıfırdır. Zira toplam pozitif yük ile toplam negatif yük birbirine eşittir. NaCl'de bire bir, MgCl₂'de bire iki zıt yüklü iyonlar bulunur. Bütün komşular arasında kuvvetli bağ olduğundan iyonik cisimlerin yapısı oldukça karardır. Özellikle çoklu iyonik değerlere sahip cisimlerde (Al₂O₃, MgO gibi) bağı koparmak için büyük enerjiye gereksinim vardır. Bu nedenle iyonik bağlı cisimlerin ergime sıcaklığı yüksektir.

İyonik bağ küresel nitelikli olup üç boyutta etkilidir ve bu nedenle “yönsüz bağ” sayılır. Yani, iyon etrafında her doğrultuda bağın şiddeti eşittir. Sodyum klorür kristaline dışarıdan bir kuvvet uygulandığında (elektiriksel bir yük) iyonlar arasındaki elektiriksel denge bozulur. Kısmen bu sebepten dolayı iyonik bağlı malzemeler gevrek kırılğan bir davranış gösterir. İyonik bağlı malzemelerin elektiriksel iletkenlikleri zayıftır. Zira elektrik yükü transferi iyonların tümünün hareketiyle mümkündür. İyonlar elektronlar kadar hızlı hareket edemezler. Genellikle (+) yüklü iyonlarla (-) yüklü iyonlar üç boyutlu uzayda ardışık dizilerek düzenli bir yapı oluşturma eğilimi gösterirler. Bu nedenle arı iyonşal bağlı cisimler çoğunlukla düzenli kristal yapıya sahiptirler (NaCl, MgO, CaO, Al₂O₃ gibi).

Sodyum valans elektronunu klorüre verdiğinde sodyum katyon, klor anyon olur ve aralarında bir çekim oluşur ve bu şekilde iyonik bağ gerçekleşir.

Kovalent (Kovalan) Bağ: Valans elektronların iki veya daha fazla atom arasında ortaklaşa kullanılması sonucu oluşan bağ türüdür. Bir kovalan bağında her atomdan birer tane olmak üzere iki elektron bulunur. Ancak iki komşu atom 4 veya 6 elektron paylaşarak ikili bağ, üçlü bağ oluşturabilir. Bir atom 4’den fazla kovalan bağ oluşturamaz. Metan gazı için kovalan bağ şematik olarak aşağıda gösterilmiştir.

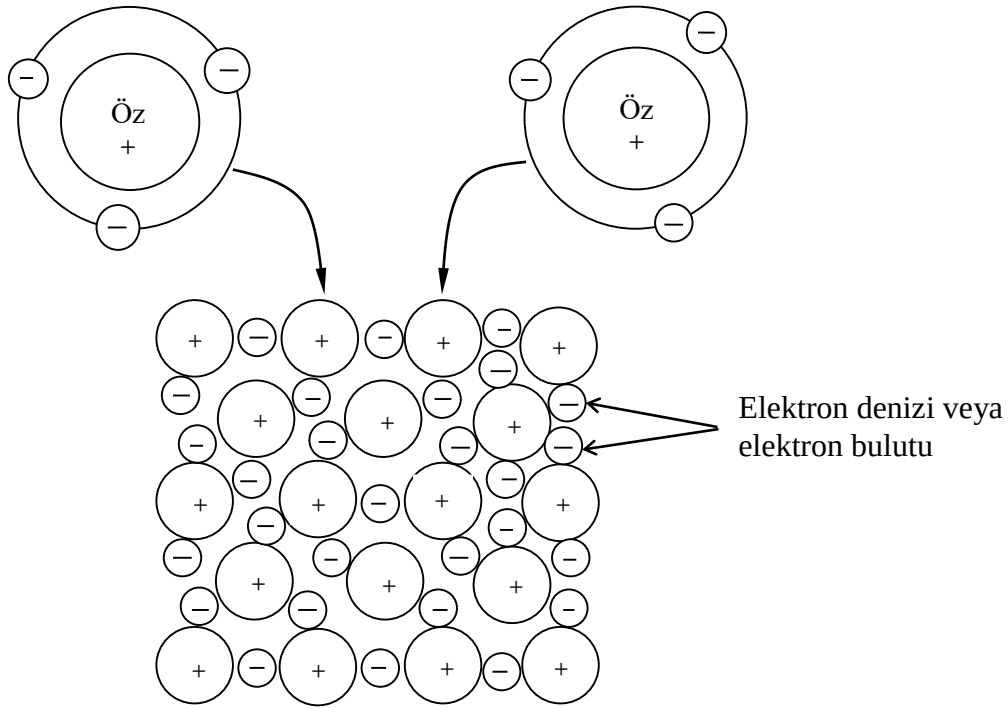


Karbon atomunun 4 valans elektronu, dört tane hidrojen atomunun her biri birer tane valans elektrona sahiptir. Dört tane hidrojen atomunu paylaşmak suretiyle karbon atomunun en dış yörüngesinde 8 tane elektronu olmuş olur. Her bir ikili paylaşım bir kovalan bağ temsil etmektedir. Karbon atomu bu şekilde dört kovalan bağ ile dört tane komşu hidrojen atomuna bağlanmış olmaktadır. Kovalan bağın en önemli özelliği belli bir yönünün olmasıdır. Yani bağın “yönlü bağ” olmasıdır. Örneğin, metan gazında bağ açısı 109.5° dir. Kovalan bağlar Elmas’ta olduğu gibi çok kuvvetli oldukları gibi Bizmut’ta olduğu gibi zayıf da olabilirler. Elmas çok sert ve ergime sıcaklığı çok yüksek iken Bizmut çok düşük sıcaklıkta eriyebilir.

Bir atomun oluşturacağı kovalan bağ sayısı (N) ile valans elektron sayısı (V) arasındaki ilişki $N = 8 - V$ şeklindedir. Örneğin, klor için $V=7$ dir. Dolayısıyla, kovalan bağ sayısı $N = 8 - 7 = 1$ dir. Yani, bir Cl atomu, Cl₂’de olduğu gibi, yalnızca başka bir klor atomu ile kovalan bağ yapabilir. Benzer şekilde, karbon için $V=4$ olup her bir karbon atomu $N = 8 - 4 = 4$ elektronu paylaşır.

Kovalan bağı malzemeler çok sağlam olmasına rağmen zayıf süneklik ve elektrik iletkenliğe sahiptir. Silikon bir çubuk büküldüğünde, silikon atomları birbirlerine göre konumlarını kalıcı bir biçimde değiştirmeleri için bağı kopması gerekir. Dolayısıyla, kovalan bağı malzemeler sünek olmaktan ziyade gevrekler ve elektriksel olarak yalıtkan malzemelerdir. Seramiklerin çoğu ve polimerler kısmen veya tamamen kovalan bağı malzemelerdir. Cam düştüğünde parçalanmasının ve tuğlanın iyi bir yalıtkan olmasının nedeni budur.

Metalik Bağ: Metalik bağ, metallerle onların alaşımlarında gerçekleşir. Metallerde valans elektronların sayısı azdır (≤ 3) ve çekirdekten uzak kaldıkları için kolayca kopabilirler. Böylelikle atomlararası sürekli bir elektron trafiği oluşur. Bu yapıya *elektron denizi* veya *elektron bulutu* adı verilir. Pozitif yüklü iyonlarla (katyon) negatif yüklü elektronların arasındaki çekim kuvveti bunları bir arada tutar. Bu şekilde oluşan bağa *metalik bağ* adı verilir. Alüminyum, örneğin, üç valans elektronunu verdiğinde geriye iç elektronlar ile çekirdeği kalır. Üç elektron ayrıldığı için atom +3 değerlikli iyon olur. Valans elektronlar artık belli bir atoma ait değildir ve elektron bulutu içinde serbestçe hareket ederler. Pozitif yüklü atom çekirdekleri elektronlar ile aralarında meydana gelen karşılıklı çekim kuvveti sayesinde bir arada tutunurlar. Başka bir deyişle, pozitif yüklü çekirdekler adeta “tutkal” vazifesi gören serbest elektronlar sayesinde bir arada tutunurlar.



Elektronlar ve iyonlar birbirlerine belli bir pozisyonda bağı olmadıkları için metalik bağı belli bir yönü (doğrultusu) yoktur. Yani metalik bağ “yönsüz bağ” olarak nitelendirilir. Metal büküldüğünde bağı kırılmasından (veya kopmasından) ziyade yönü değişir. Bu özellik metallerin kolaylıkla istenen şekli almasına neden olur. Bu aynı zamanda metallerin iyi bir iletken olmalarını sağlar. Metallerin iyonik ve kovalan bağı cisimlere göre bazı özelliklerinin çok farklı olması yapılarında bulunan serbest elektronlar nedeniyledir. Belli bir voltaj

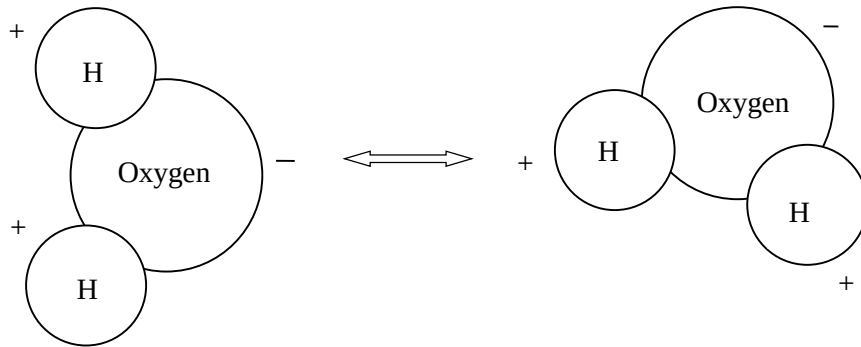
uygulandığında, devre tamamlandığında, valans elektronlar harekete geçer ve elektrik akımının geçmesi sağlanır.

Van Der Waals Bağı: Atomlar ve moleküller içinde elektronlar asimetrik dağılırsa (+) ve (-) elektriksel yük merkezleri çakışmaz ve bunun sonucunda elektriksel kutuplaşma (dipolleşme) meydana gelir. Zayıf bağlar veya başka bir ifadeyle Van der Waals kuvvetleri zıt işaretli iki kutup arasındaki çekme kuvvetlerinden kaynaklanır. Moleküller veya atom grupları zayıf elektrostatik çekim sonucu oluşan bu Van der Waals bağları sayesinde bir arada tutunurlar. Bu bağların enerjisi kuvvetli bağlardan çok daha düşüktür.

Elektriksel kutuplaşma sürekli kutuplaşma ve geçici kutuplaşma olmak üzere iki türdür.

- Sürekli kutuplaşma**: Asimetrik veya polar moleküllerde elektron dağılışı asimetriktir. Elektriksel yük merkezlerinin çakışmamasından doğan bu tür kutuplaşma sürekli dir. Metan gazı (CH_4) simetrik moleküllere örnek gösterilebilir.
- Geçici kutuplaşma**: Bireysel atomlarda (asal gazlar) ve simetrik moleküllerde (H_2 , O_2 ve CH_4 gibi) elektronların dağılışı simetriktir. Ancak sürekli hareket halindeki elektronların dağılımı çok kısa bir süre asimetrikleşebilir. Dispersiyon etkisi denen bu olay sonucu geçici kutuplaşma gerçekleşir.

Her iki halde de kutuplaşan atom veya molekül bir mıknatıs gibi davranır. Plastiklerin çoğu, seramikler, su ve diğer moleküller sürekli kutuplaşma gösterirler. Yani, molekülün bir bölümü elektriksel olarak pozitif iken diğer bölümü negatif olmaktadır. Bu şekilde bir molekülün pozitif yüklü bölümü ile başka bir molekülün negatif yüklü bölümü arasında Coulomb çekme sonucu aşağıda şematik olarak gösterildiği gibi Van der Waals bağı oluşur.



Suda, oksijendeki elektronlar hidrojen den uzaklaşma eğilimi gösterirler. Meydana gelen elektriksel yük farkı molekülün başka bir molekül ile zayıf bir bağ yapmasına neden olur.

Van der Waals bağı ikincil bir bağıdır ancak molekül veya atom grupları içindeki atomlar sağlam kovalan veya iyonik bağlarla bağlıdır. Su, kaynatılınca Van der Waals bağları kopar ve su buharlaşır ancak oksijen ve hidrojen atomlarını birbirine bağlayan kovalan bağlarını koparmak için daha yüksek sıcaklık gereklidir.

Hidrojen Bağı: Van der Waals bağında olduğu gibi hidrojen bağı da dipoller arasında oluşan çekme kuvvetleri sonucu meydana gelir. Hidrojen bağı hidrojen atomlarının önemli rol oynadığı organik maddelerde sıkça rastlanır. Su ve plastikler gibi ancak suyun molekül olarak yer aldığı maddelerde de hidrojen bağı bulunur.

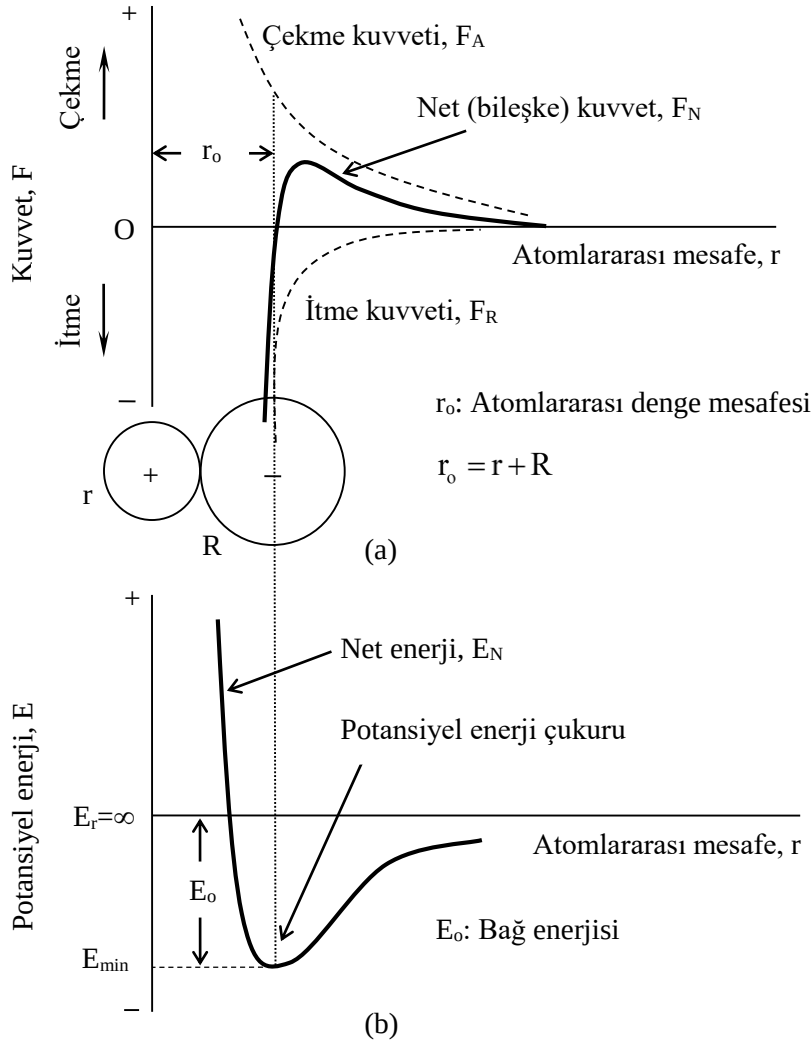
Atomlararası bağların bazı karakteristik özellikleri.

Bağ türü	Madde	Bağ enerjisi (kcal/mole)	Ergime sıcaklığı (°C)	Bazı karakteristik özellikler
İyonik bağ	NaCl	153	801	Düşük elektriksel iletkenlik. Gevrek. Yüksek ergime sıcaklığı.
	MgO	239	2800	
Kovalan bağ	Si	108	1410	Düşük elektriksel iletkenlik. Çok gevrek (sert). Çok yüksek ergime sıcaklığı.
	C (Elmas)	170	>3550	
	SiO ₂	405		
Metalik bağ	Al	77	660	Yüksek ısı ve elektriksel iletkenlik. Yüksek süneklik (şekil verilebilirlik).
	Na	26		
	Fe	97	1538	
Van der Waals bağı	Ar	1.8	-189	Düşük ergime ve kaynama sıcaklığı. Çok fazla sıkışabilirlik.
	Cl ₂	7.4	-101	
Hidrojen bağı	NH ₃	8.4	-787	Yüksek ergime sıcaklığı (bağlı). Uzun zincir yapı özelliği.
	H ₂ O	12.2	0	

BAĞ KUVVETLERİ VE BAĞ ENERJİSİ KAVRAMI

Cisimler çok sayıda atomun bağ kuvvetleri etkisinde bir araya dizilmeleri sonucu oluşur. Pek çok fiziksel özellik atomlararası bağ kuvvetleri sayesinde tahmin edilir. Atomlararası mesafe ile atomların diziliş biçimi cisimlerin yapısını ve davranışını belirler.

Atomlararası etkileşimi basit şekilde açıklamak için genellikle zıt işaretli iki iyonndan oluşan bir model alınır. Büyük mesafelerde iyonların birbirine etkisi ihmal edilebilir düzeydedir. Buna karşın mesafe azaldıkça her bir iyon birbiri üzerine kuvvetler uygulamaya başlar. Bu kuvvetler *çekme* ve *itme* olmak üzere iki türdür ve şiddetleri atomlararası mesafenin bir fonksiyonu olarak değişmektedir.



- a) Atomlararası mesafeye bağlı olarak çekme, itme ve bileşke kuvvetin değişimi.
- b) Atomlararası mesafenin bir fonksiyonu olarak potansiyel enerjinin değişimi.

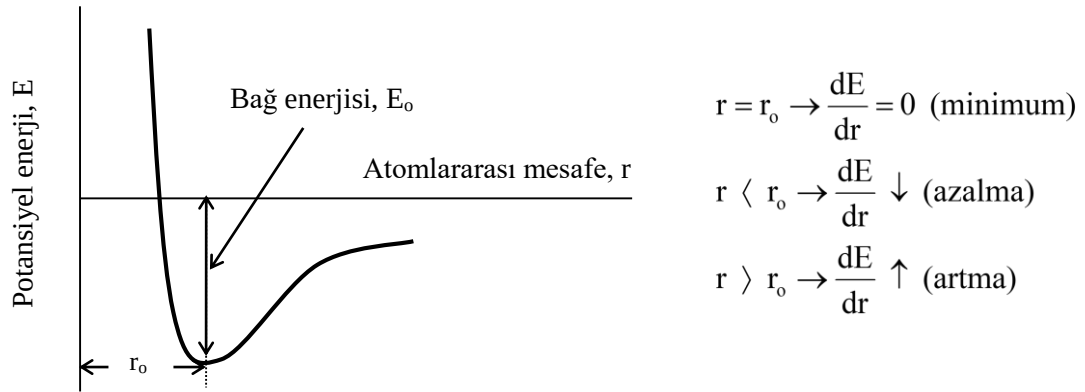
Yukarıda şematik olarak gösterildiği üzere atomlararası mesafeye bağlı olarak çekme ve itme kuvvetlerinin şiddeti değişir. Mesafe arttıkça etkileşim küçülür ve atomlar birbirinden sonsuz uzakta iken etkileşim ihmal edilir. Mesafe artışına bağlı olarak çekme kuvvetinin azalışı itme

kuvvetinin azalışına oranla daha yavaştır. İtme kuvveti (F_R) yakın mesafede çok şiddetli olmasına rağmen mesafe arttıkça hızla azalarak sıfır olur. Net kuvvet (F_N) iki atom arasındaki çekme ve itme kuvvetlerinin toplamıdır. Yani, $F_N = F_A + F_R$ dir.

Çekme ve itme kuvvetlerinin birbirine eşit olduğu noktada (r_0 mesafesi) bileşke kuvvet sıfırdır. Yani, $F_N = F_A + F_R = 0$ dir. Dolayısıyla, bu noktada denge durumu vardır. Denge halinde atomlararası mesafeye *denge mesafesi* denir. Pek çok atom için denge mesafesi yaklaşık olarak 0.3 nm ($3\text{\AA}$) mertebesindedir.

Bazen potansiyel enerji ile çalışmak kuvvetle çalışmaya tercih edilebilir. Matematik olarak enerji (E) ile kuvvet (F) arasındaki ilişki $E = \int F \times dr$ şeklinde ifade edilebilir. Bu ifade atomsal sistemler için $E_N = \int_r^\infty F_N \times dr = \int_r^\infty (F_A + F_R) \times dr = E_A + E_R$ olarak verilebilir. Burada E_N , E_A , and E_R sırasıyla bileşke, çekme ve itme enerjilerini ifade etmektedir.

Aralarındaki mesafe sonsuz ($r \rightarrow \infty$) olacak şekilde iki atomu birbirinden ayırmak için gereken enerji *bağ enerjisi* olarak bilinir. Bağ enerjinin miktarı ve enerji-atomlararası mesafe eğrisinin biçimi atomlararası bağ türüne bağlı olup malzemeden malzemeye farklılık gösterir. Atomlar birbirine yaklaşırken enerji açığa çıkar ve enerjide azalma olur.

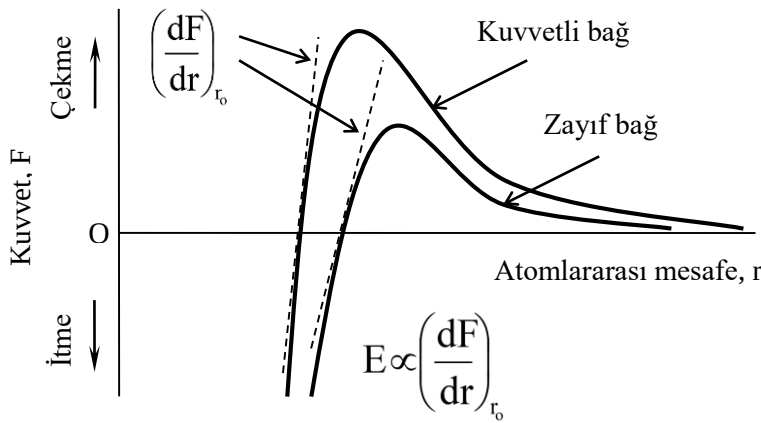


Çekme ve itme kuvvetlerinin eşit olduğu r_0 mesafesinde potansiyel enerji *minimum* olup bu noktada atomlar “kararlı” bir denge halindedir. Atomlararası mesafeyi değiştirmek için bir kuvvete gereksinim vardır. Kuvvet ortadan kalkınca aralarındaki enerji minimum olacak şekilde atomlar tekrar ilk konumlarına dönerler. Yukarıdaki şekilden görüleceği üzere r , r_0 ’dan itibaren büyük değerler alırken E sıfıra yaklaşmaktadır.

Atomlararası bağ türüne bağlı olarak değişen potansiyel enerji çukurunun biçimi ve derinliği cisimlerin mekanik özellikleri, ergime sıcaklığı ve ısı genleşmesi ile yakından ilgilidir.

Elastiklik modülü (Young modülü)

Elastiklik modülü, gerilme-şekildeğiştirme eğrisinin elastik bölgesindeki eğimidir. Bu ilişki, E elastiklik modülü olmak üzere, Hooke yasası $E = \sigma/\epsilon$ olarak bilinir. Elastiklik modülü, atomlararası bağ kuvvetleriyle yakından ilişkili olup bileşke kuvvet eğrisinin atomlararası denge mesafesindeki teğetinin eğimi ile orantılıdır. Eğim büyükse elastiklik modülü büyük, eğim küçükse elastiklik modülü küçüktür. Elastiklik modülü, malzemenin rijitliği ile doğrudan ilişkilidir. Rijit cisim veya büyük elastiklik modülüne sahip cisim yük etkisinde şekil değiştirmesi az olan cisimdir.



Elastiklik modülünün büyüklüğü her bir eğrinin denge mesafesindeki eğimi ile doğru orantılıdır.

Elastiklik modülü, bileşke kuvvet eğrisinin atomlararası denge mesafesindeki eğiminden hesaplanabilir.

Teorik mukavemet (Dayanım)

Dayanım, bileşke kuvvet eğrisinin maksimum noktada aldığı değerdir. Kuvvetin bu noktadaki değeri atomlararası bağı koparmak için gerekli maksimum kuvvet olup *kohezif kuvvet* (F_m) olarak bilinir. Bu kuvvete dayanarak belirlenen mukavemete *kohezif dayanım* veya *teorik dayanım* denir. Enerji çukuru derinliği arttıkça bileşke kuvvet eğrisinin denge mesafesindeki teğetinin eğimi dolayısıyla elastiklik modülü ve teorik dayanım artar. Kuvvetli bağlara göre saptanan kohezif mukavemet deneysel olarak ölçülen mukavemetten ortalama 10^3 kat daha büyüktür. Bunun nedeni cisimde bulunan *içyapı kusurları*dır.

Isıl genleşme

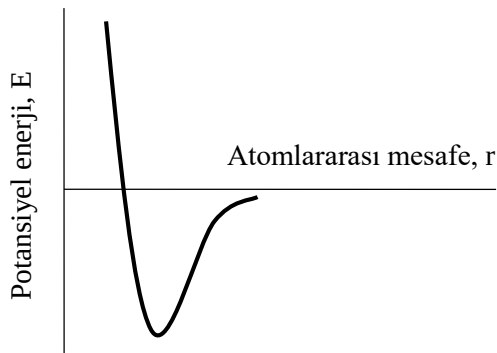
Mutlak sıfır (0°K) sıcaklığında atomlar statik halde olup potansiyel enerjileri minimumdur ve aralarındaki mesafe en küçük olup r_0 kadardır. Sıcaklık arttıkça atomlar kendi konumları etrafında titreşirler ve aralarındaki mesafe sürekli değişir. 0°K 'deki r_0 ile $T^\circ\text{K}$ 'deki r mesafesi arasındaki fark ısı genleşme olarak tanımlanır ve genellikle bir cismin belli bir sıcaklıkta boyundaki değişiminin bir ölçüsü olarak bilinir. Potansiyel enerji çukuru derin ve simetrik cisimlerin ısı genleşmesi küçüktür. Enerji çukuru sığlaştıkça ve asimetrikleştikçe ısı genleşme büyük değerler alır.

Ergime ve kaynama sıcaklığı

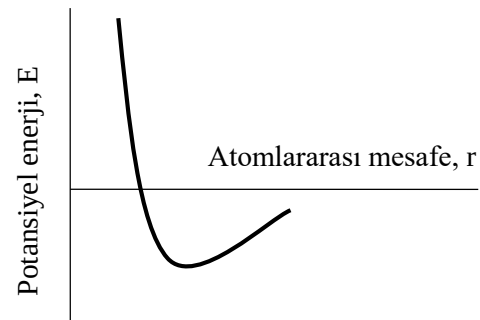
Atomların mutlak sıfır sıcaklığında (enerji çukurunun dibinde) enerjileri minimumdur. Ergime sıcaklığı yüksek cisimlerde bağ enerjisi büyük, potansiyel enerji çukuru daha derin ve simetriktr. Enerji çukuru sığ ve asimetrik cisimlerin ergime sıcaklığı düşüktür.

Isıl iletkenlik

Isıl enerji cisimlerde serbest elektron hareketi ve atomların ısıl titreşimleriyle iletilir. Dolayısıyla metallerin ısıl iletkenliği çok yüksektir. İyonik ve kovalan bağlılarda ısıl enerji yalnız atomların ısıl titreşimiyle iletilir. Bu nedenle ısıl iletkenlik çok düşüktür. Pratikte bu tür malzemeler “yalıtkan malzemeler” olarak bilinir.



- ° Yüksek elastiklik modülü
- ° Yüksek mukavemet
- ° Düşük ısıl genleşme
- ° Yüksek ergime sıcaklığı



- ° Düşük elastiklik modülü
- ° Düşük mukavemet
- ° Yüksek ısıl genleşme
- ° Düşük ergime sıcaklığı

Atomlararası mesafeye etkiyen önemli faktörler ve etkime yönleri şu şekilde özetlenebilir:

- ° **Sıcaklık:** Mutlak sıfır sıcaklığında atomlar statik halde olup kinetik enerjileri sıfır ve potansiyel enerjileri minimumdur. Sıcaklık arttıkça atomlararası mesafe artar.
- ° **İyonsal değer:** İyonsal değer elektron alışverişi ile ilgili olup atomlararası uzaklık bağ kuran iyonların yarıçapları toplamına eşittir. $a = r + R$, iyonsallık derecesi arttıkça yarıçaplardaki farklar büyür. Örneğin, nötr bir Fe atomunun yarıçapı 0.124 nm iken iki elektron kaybeden Fe^{2+} iyonunki 0.074 nm, üç elektron kaybeden Fe^{3+} iyonunki 0.064 nm dir. Diğer taraftan nötr bir oksijen atomunun yarıçapı 0.06 nm, iki elektron alan O^{2-} iyonunki 0.141 nm dir. Buna göre, FeO iyonsal bileşiğinde Fe^{2+} ve O^{2-} iyonları arasındaki uzaklık $a=0.141+0.074=0.215$ nm dir.
- ° **Kovalanlık derecesi:** İki atom arasında kovalan bağ sayısı arttıkça atomlar birbirini daha kuvvetli çekerler ve aralarındaki mesafe azalır.
- ° **Koordinasyon sayısı:** Bir atomun komşu sayısı arttıkça çevresindeki elektron yoğunluğu artar, elektronlar arası zıt etkilenme atomlararası uzaklığın artmasına neden olur. Örneğin 8 komşusu olan Fe atomu için atomlararası uzaklık 0.248 nm iken 12 komşusu olan Fe atomu için atomlararası uzaklık 0.254 nm dir.

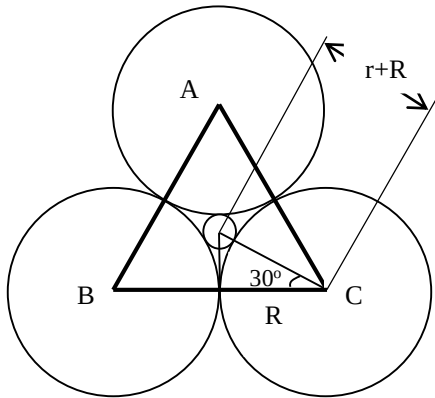
ATOMSAL KOORDİNASYON

Cisimler çok sayıda atomların bağ kuvvetleri etkisiyle kütle halinde dizilmeleri sonucu oluşurlar. Bir atoma teğet komşu atom sayısına *koordinasyon sayısı* (KS) denir. Koordinasyon sayısı atomların ne sıklıkta bir araya dizildiğini gösteren bir büyüklük olup özgül ağırlık gibi cisimlerin bazı fiziksel özelliklerinin saptanmasında önemli rol oynar. Özgül ağırlık (yoğunluk) atom ağırlığı, atom yarıçapı ve koordinasyon sayısı ile ilişkilidir. Atomsal yoğunluğun belirlenmesi bakımından koordinasyon sayısı önemli bir faktördür. Koordinasyon sayısı *valans elektron sayısı* ve *atomsal diziliş* gibi iki faktöre bağlıdır. Atomlar ne kadar sık dizilir ve birbirlerine ne kadar yakın olacak şekilde sokulursa o kadar enerji açığa çıkar ve sistem o derece daha düşük enerji düzeyine sahip olur. Dolayısıyla, yapı daha kararlı hale gelir. Başka bir deyişle, birim hacimde atomların toplam hacmi arttıkça yapının kararlılığı artar. Ancak koordinasyon sayısı atomların bağl geometrik büyüklükleri ile doğrudan ilişkilidir ve maksimum değeri r/R oranıyla belirlenmektedir. Burada r merkez atom (katyon) yarıçapını, R onu çevreleyen atomların yarıçapını göstermektedir. Bu şekilde atomsal diziliş atomik yarıçapların oranı cinsinden tahmin edilebilir. Bu, bazı önemli haller için aşağıda tablo halinde gösterilmiştir.

Koordinasyon sayısı, KS	r/R oranı	Koordinasyon geometrisi
3	≥ 0.155 (0.155-0.225)	atomlar üçgen köşelerinde
4	≥ 0.225 (0.225-0.414)	atomlar tetrahedron köşelerinde
6	≥ 0.414 (0.414-0.732)	atomlar oktahedron köşelerinde
8	≥ 0.732 (0.732-1.000)	atomlar küp köşelerinde
12	1.000	

Arı metallerin atom yarıçapları eşit veya katı eriyiklerde olduğu gibi birbirine çok yakındır. Bu nedenle koordinasyon sayısı çoğunlukla 12 ve bazılarında 8 dir. Kovalan bağa sahip yarı metalsel cisimlerde koordinasyon sayısı 4, bağl geometrik büyüklüğün getirdiği kısıtlama nedeniyle iyonik bağlılarda koordinasyon sayısı en fazla 6 dir.

Örnek: Koordinasyon sayısı 3 için minimum r/R oranını bulunuz.

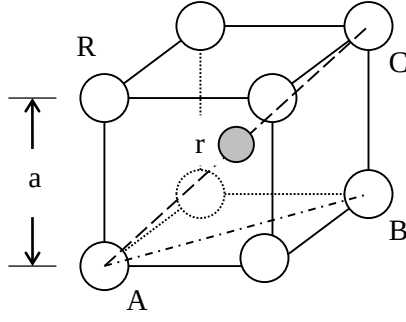


ABC üçgeninde

$$\cos 30 = \frac{R}{r+R} = \frac{\sqrt{3}}{2} = 0.866$$

$$\frac{r}{R} = 0.155 \text{ bulunur.}$$

Örnek: Koordinasyon sayısı 8 için minimum r/R oranını hesaplayınız.



BC: Kenar

$$BC = 2R$$

AB: Yüzey köşegeni

$$AB = 2\sqrt{2}R$$

AC: Gövde köşegeni

$$AC = 2r + 2R = 2(r + R)$$

r : Küçük atom (iyon) yarıçapı

R : Büyük atom (anyon) yarıçapı

ABC üçgeninde Pisagor ifadesi yazılırsa;

$$(2R)^2 + (2\sqrt{2}R)^2 = (2r + 2R)^2 \quad 4R^2 + 8R^2 = 4r^2 + 8rR + 4R^2$$

$$8R^2 - 4r^2 - 8rR = 0 \quad r^2 - 2R^2 + 2rR = 0 \quad (R^2 \text{ ile bölünürse}) \quad \frac{r^2}{R^2} + 2\frac{r}{R} - 2 = 0$$

$$\frac{r}{R} = \frac{-2 + 2\sqrt{3}}{2} = -1 + \sqrt{3} = -1 + 1.732 = 0.732 \quad \frac{r}{R} = 0.732$$

NaCl için $r_{Na^+} = 0.97 \text{ \AA}$ (iyon yarıçapı) $R_{Cl^-} = 1.81 \text{ \AA}$ dir.

$$\frac{r_{Na^+}}{R_{Cl^-}} = \frac{0.97}{1.81} \cong 0.54 \rightarrow \text{KS} = 6 \text{ (Tahmin)}$$

Herhangi bir Na^+ iyonu 6 adet Cl^- iyonu en yakın komşu bulundurabilir.

SiO_2 için $r_{Si^{+4}} = 0.42 \text{ \AA}$ $R_{O^{2-}} = 1.40 \text{ \AA}$ dir. $\frac{r}{R} = \frac{0.42}{1.40} = 0.30 \rightarrow \text{KS} = 4 \text{ (Tahmin)}$

Herhangi bir Si^{+4} iyonu 4 adet O^{2-} iyonu en yakın komşu bulundurabilir.

ATOMSAL DİZİLİŞ

Cisimlerin özellikleri atom dizilişine veya atomsal düzene bağlıdır. Metallerde, örneğin, atomsal diziliş bazen mükemmel süneklik sağlarken bazen mükemmel dayanım sağlar.

Kristal kusurları ihmal etmek suretiyle üç farklı atomsal dizilişten söz etmek mümkündür.

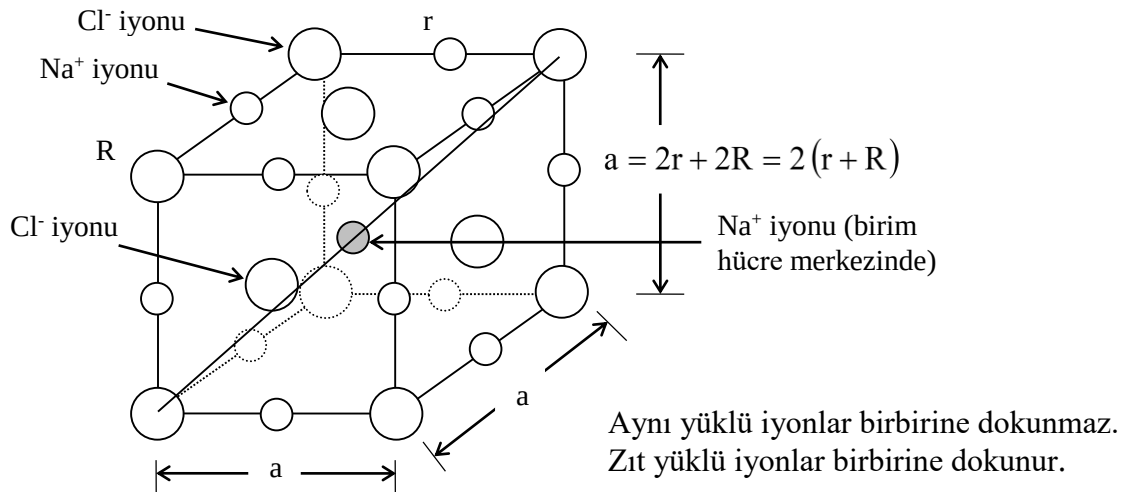
- Moleküler yapı:** Atomların grup şeklinde bir yapı oluşturması (H_2O , CO_2 , HNO_3).
- Kristal yapı:** Belli bir atom düzeninin tekrarı söz konusu olduğu yapı.
- Amorf yapı:** Belli bir şekli olmayan atomsal dizilişin oluşturduğu yapı. Gazlarda, plastik ve sıvıların çoğunda olduğu gibi atomlar düzensiz bir yapıya sahiptirler.

KRİSTAL YAPI

Atomların üç boyutlu uzayda bir düzene göre dizilmeleri sonucu oluşan yapıya *kristal yapı* adı verilir. Metallerin tümü, önemli sayıda seramikler ve bazı polimerler normal katılaşma şartlarında kristal yapıya sahiptirler. Kristal yapının en küçük hacimsel birimi *birim hücre* olarak bilinir.

Birim Hücre

Birim hücre kristal yapının tüm geometrik özelliklerini taşır. Birim hücreler üç boyutlu olacak şekilde dizilerek yapının tamamı elde edilir. NaCl bu yapıya tipik bir örnek olarak verilebilir.



Birim hücre (Büyütülmüş ölçekte)

Birim hücrede;

$$Cl^- \text{ iyonu sayısı (köşelerde)} = 8 \times \frac{1}{8} = 1 \text{ (iyonun } \frac{1}{8} \text{'i birim hücre içinde)}$$

$$Cl^- \text{ iyonu sayısı (yüzey merkezlerinde)} = 6 \times \frac{1}{2} = 3 \text{ (iyonun } \frac{1}{2} \text{'si birim hücre içinde)}$$

Birim hücrede toplam Cl^- iyonu sayısı = $1+3=4$

Na^+ iyonu sayısı (kenarlar üzerinde) = $12 \times \frac{1}{4} = 3$ (iyonun $\frac{1}{4}$ 'ü birim hücre içinde)

Na^+ iyonu (küp merkezinde) = 1 (iyonun tamamı birim hücreye içinde)

Birim hücrede toplam Na^+ iyonu sayısı = $1+3=4$

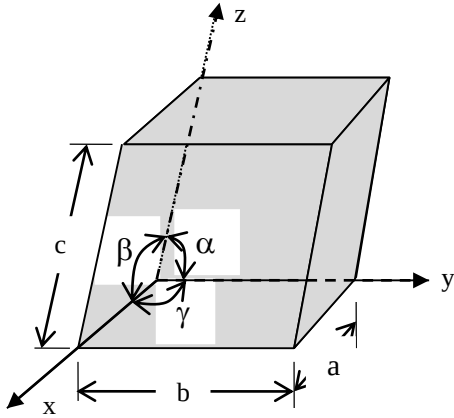
Eşdeğer negatif yük = $(-1) \times 4 = -4$

Eşdeğer pozitif yük = $(+1) \times 4 = +4$

Toplam yük sıfırdır. Dolayısıyla, birim hücre elektriksel olarak yüksüzdür (nötrdür).

Atomlar belli bir atomsal dizilişin tekrarı biçiminde diziliyorsa *uzun menzilli düzen*, düzen birkaç atom veya molekülden öteye gitmiyorsa *kısa menzilli düzen* vardır denir. Polimerlerin çoğu kısa menzilli düzen gösterirken metaller, pek çok seramik ve bazı polimerler uzun menzilli yapı gösterir.

Çok sayıda farklı kristal sistem mümkün olduğu için bazen birim hücre geometrisine ve/veya atom dizilişine bağlı olarak kristal sistemleri gruplandırmak uygun olabilir. Birim hücre geometrisi üç kenar uzunluğu (a , b , c) ve üç iç açı (α , β , γ) olmak üzere 6 parametre ile tanımlanabilir. Bu parametrelerin her biri *kafes sabitleri* olarak bilinir. Bu parametrelerin farklı kombinasyonu sonucu kübik, tetragonal, ortorombik, hekzagonal, rombohedral, monoklinik ve triklinik olmak üzere aşağıdaki gibi 7 farklı hücre biçimi tanımlanabilir.

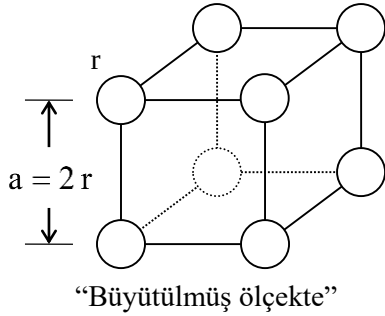


Yapı	Eksenler	Eksenler arasındaki açı
Kübik	$a=b=c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (Bütün açılar 90° 'ye eşittir)
Hekzagonal	$a=b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ (İki açı 90° 'ye eşit ve bir açı 120°)
Tetragonal	$a=b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (Bütün açılar 90° 'ye eşittir)
Rombohedral	$a=b=c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ (Bütün açılar eşit ve hiçbirisi 90° 'ye eşit değil)
Ortorombik	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (Bütün açılar 90° 'ye eşittir)
Monoklinik	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$ (İki açı 90° 'ye eşit ve bir açı 90° 'ye eşit değil)
Triklinik	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ (Bütün açılar farklı ve hiçbirisi 90° 'ye eşit değil)

Yukarda tanımlanan her hücre biçiminde atomlar değişik şekillerde yer alabilir. Bu nedenle hücre biçimine ve atomların yerleşme durumuna bağlı olarak 14 farklı kafes elde edilebilir. Kübik sistemde atomların dizilişine bağlı olarak basit kübik, yüzey-merkezli kübik ve hacim-merkezli kübik olmak üzere üç farklı kübik kristal tanımı yapılabilir. Tetragonal sistemde basit ve hacim-merkezli olmak üzere sadece iki tür birim hücre bulunmaktadır. Buna karşın ortorombik sistemde dört farklı kristal yapı vardır. Monoklinik sistemin basit ve taban merkezli birim hücreleri vardır. Rombohedral, hekzagonal ve triklinik sistemlerinse yalnızca basit birer birim hücresi bulunmaktadır. Metallerin çoğu kübik kristal yapı gösterirken çinko, magnezyum ve titanyum gibi bazı önemli metaller hekzagonal sistemdedir.

Basit Kübik Kristal (BKK)

Bu yapı arı metaller için hayalidir. Yani, bu kristal yapıya sahip arı metal yoktur. Atomlar birim hücre köşelerinde yerleşmiştir.



Birim hücre içinde toplam atom sayısı;

$$n = 8 \times \frac{1}{8} = 1 \text{ atom (atomun } 1/8\text{'i birim hücre içinde)}$$

Birim hücre hacmi $V = a^3 = (2r)^3 = 8r^3$

Bir atomun hacmi $V' = \frac{4}{3}\pi r^3$ (atom dolu küre kabul edilmiştir)

Burada a küpün kenar uzunluğu ve r atom yarıçapıdır.

Atomsal Dolgu Faktörü (ADF):

Atomsal dolgu faktörü, birim hücrede atomlar tarafından işgal edilen hacim olarak bilinir. Buna göre, atomsal dolgu faktörü

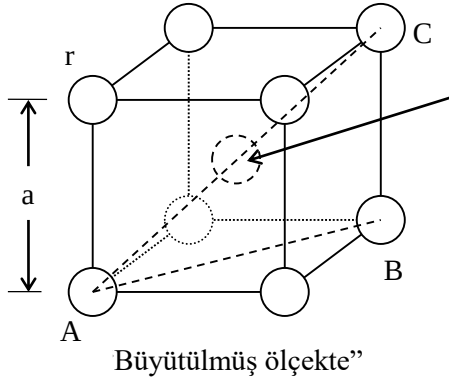
$$ADF = \frac{\text{Birim hücredeki atomların toplam hacmi}}{\text{Birim hücre hacmi}}$$

şeklinde ifade edilebilir. Basit kübik kristal için ADF

$$ADF = \frac{n \times V'}{V} = \frac{1 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{(2r)^3} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{8r^3} = \frac{\pi}{6} \cong 0.52 \text{ (Birim hücrenin \%52'si dolu)}$$

Hacim Merkezli Kübik Kristal (HMK)

Birim hücre köşelerinde birer atom ve merkezinde de bir atom bulunur. Merkez atom ve köşe atomları gövde diyagonali boyunca birbirine değmektedir. Hacim merkezli kübik kristalde koordinasyon sayısı 8 olup en yaygın metaller demir, sodyum, potasyum ve krom'dur.



Küp merkezinde bir atom

$BC = a$ (Küp kenar uzunluğu)

$AB = \sqrt{2} a$ (Yüzey köşegeni)

$AC = 4r$ (Hacim diyagonali)

Atomlar gövde diyagonali boyunca birbirine değmektedir.

ABC üçgeninde Pisagor ifadesi yazılırsa;

$$AB^2 + BC^2 = AC^2 \quad (\sqrt{2}a)^2 + a^2 = (4r)^2 \quad 3a^2 = 16r^2$$

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}} \times r \quad (\text{Birim hücre kenar uzunluğu } a \text{ ve atom yarıçapı } r \text{ arasındaki ilişki})$$

$$\text{Birim hücrede toplam atom sayısı} \quad n = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2 \text{ atom}$$

$$\text{Atomların toplam hacmi} \quad V' = 2 \times \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{8}{3} \pi r^3$$

$$\text{Birim hücre hacmi} \quad V = a^3 = \left(\frac{4}{\sqrt{3}} \times r \right)^3$$

$$\text{Dolayısıyla, atomsal dolgu faktörü} \quad ADF = \frac{\frac{8}{3} \pi r^3}{\left(\frac{4}{\sqrt{3}} \times r \right)^3} = 0.68 \quad (\text{Birim hücrenin \%68'i dolu})$$

Özgül Ağırlık (Yoğunluk) Hesabı

Metal için teorik yoğunluk kristal yapı özellikleri kullanılarak aşağıdaki bağıntı vasıtasıyla hesaplanabilir:

$$\rho = \frac{n \times M}{V \times N_A} \quad \text{Burada } n, \text{ birim hücredeki atom sayısı; } M, \text{ atom ağırlığı; } V, \text{ birim hücrenin hacmi ve } N_A, \text{ Avogadro sayısıdır.}$$

Örnek: Demir HMK yapıda olup atom yarıçapı $1.241 \text{ \AA}$ ve atom ağırlığı 55.847 g/mol dür. Teorik yoğunluğunu hesaplayınız ve bulduğunuz değeri deneysel olarak ölçülen yoğunluk değeriyle karşılaştırınız. Avogadro sayısı, $N_A = 6.023 \times 10^{23} \text{ atoms/g.mol}$ dür.

Cözüm:

HMK kristalde birim hücrede toplam atom sayısı, $n=2$, atom ağırlığı, $A=55.847$ g/mol dür.

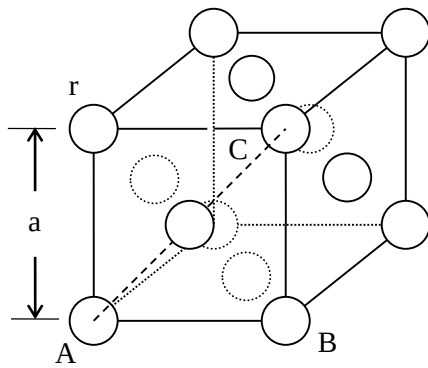
$$V = a^3 = \left(\frac{4}{\sqrt{3}} r \right)^3 = \left(\frac{4 \times 1.241}{\sqrt{3}} \right)^3 = 23.54 \text{ Å}^3 / \text{birim hücre} = 23.54 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 / \text{birim hücre}$$

$$\rho = \frac{2 \times 55.847}{23.54 \times 10^{-24} \times 6.023 \times 10^{23}} = 7.878 \text{ g/cm}^3$$

Deneyssel olarak ölçülen özgül ağırlık 7.870 g/cm^3 dür. Teorik özgül ağırlık ile ölçülen özgül ağırlık arasındaki küçük fark muhtemelen demirin kristal yapısındaki kusurlardan dolayıdır.

Yüzey Merkezli Kübik Kristal (YMK)

Bu kristal yapıda atomlar küpün köşelerinde ve yüzey merkezlerinde yerleşmiştir. Atomlar yüzey köşegeni boyunca birbirine değmektedirler. Bu sistemde koordinasyon sayısı 12 olup en yaygın metaller bakır, alüminyum, gümüş, altın ve demir'dir.



“Büyütülmüş ölçekte”

$AB = BC = a$ Atomlar yüzey diyagonalı boyunca değmektedir.
 $AC = 4r$

ABC üçgeninde Pisagor ifadesi yazılırsa;

$$AB^2 + BC^2 = AC^2 \quad a^2 + a^2 = (4r)^2$$

$$2a^2 = 16r^2 \quad a = \frac{4}{\sqrt{2}} \times r = 2\sqrt{2} \times r$$

(Birim hücre kenar uzunluğu a ve atom yarıçapı r arasındaki ilişki)

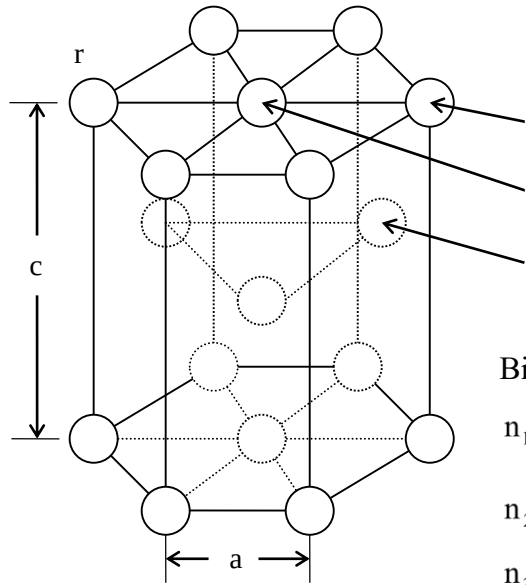
Birim hücrede toplam atom sayısı $n = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ atom

Dolayısıyla, $ADF = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{(2\sqrt{2} \times r)^3} = 0.74$ (Birim hücrenin %74'ü dolu)

Hekzagonal Sık Düzen (HSD)

Magnezyum, çinko ve titanyum gibi bazı metaller hekzagonal yapıda birim hücreye sahipler. Bu sistemde atomlar birim hücrenin köşelerinde, alt ve üst yüzey merkezlerinde ve içinde de üç tane olmak üzere yerleşmiştir. Köşe atomlarının $1/6$ 'si, alt ve üst yüzey merkezindeki atomların $1/2$ 'si birim hücreye aittir. Orta düzlem içinde bulunan üç atom birim hücre içindedir. Birim hücrenin sırasıyla kısa kenar uzunluğu a ve uzun kenar uzunluğu c ise c/a oranı 1.633

olur ancak bazı metaller için bu oran ideal değerinden sapabilir. Bu sistemde koordinasyon sayısı ve atomsal dolgu faktörü sırasıyla 12 ve 0.74 dır.



$$a = 2 \times r$$

$$c = 1.633 \times a$$

Köşe atomları

Yüzey merkezindeki atom

Orta düzlem içindeki atomlar

Birim hücrede toplam atom sayısı

$$n_1 = 12 \times \frac{1}{6} = 2 \text{ (Köşelerde)}$$

$$n_2 = 2 \times \frac{1}{2} = 1 \text{ (Alt ve üst yüzeylerde)}$$

$$n_3 = 3 \text{ (Orta düzlemde)}$$

$$\text{Toplam; } n = n_1 + n_2 + n_3 = 2 + 1 + 3 = 6 \text{ atom}$$

$$\text{ADF} = 0.74 \text{ (YMK kristalde olduğu gibi)}$$

Bazı yaygın metal kristallerin karakteristikleri:

<u>Kristal Yapı</u>	<u>a/r ilişkisi</u>	<u>Koordinasyon Sayısı, KS</u>	<u>ADF</u>	<u>Tipik metaller</u>
Basit Kübik	$a = 2 \times r$	6	0.52	Yok
Hacim Merkezli				
Kübik (HMK)	$a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$	8	0.68	Fe, Na, K, Cr
Yüzey Merkezli				
Kübik (YMK)	$a = \frac{4r}{\sqrt{2}}$	12	0.74	Fe, Cu, Al, Au, Ni
Hekzagonal Sık				
Düzen (HSD)	$a = 2 \times r$ $c = 1.633 \times a$	12	0.74	Ti, Mg, Zn, Be, Zr