

Mühazirə 13. İKİ ATOMLU MOLEKULLARDA KOVALENT RABİTƏ

Kimyəvi rabitələrin müxtəlif növləri vardır. Kovalent rabitələr bir-birindən rabitənin elektron buludunun paylanma mənzərəsinə görə fərqlənirlər. Kovalent rabitə elektromənfilikləri eyni olan və ya çox yaxın olan atomlar arasında yaranır. Rabitənin yaranmasında iştirak edən elektronların spinləri antiparalel olur. Nüvələrarası oblastda elektron buludu sıxlığı 0-dan fərqli olur. «-» yüklü bu bulud protonları özünə doğru çəkir, sistemin enerjisi azalır və dayanıqlı rabitə yaranır. Kovalent rabitənin xassələri onun 2 eyni atom və ya 2 fərqli atom arasında yaranmasından asılı olur. Eyni atomlar arasında yaranan kovalent rabitəyə **homopolyar kovalent rabitə** deyilir. Əgər kovalent rabitə fərqli atomlar arasında yaranarsa, **heteropolyar kovalent rabitə** adlanır. Rabitənin dalğa funksiyası aşağıdakı kimi yazıla bilər:

$$\psi_{A-B} = a\psi_A + b\psi_B \quad (1)$$

Burada, ψ_A və ψ_B rabitəni yaradan atomların dalğa funksiyaları, a və b naməlum sabitlərdir. Onlar rabitənin dalğa funksiyasında ψ_A və ψ_B -nin paylarını müəyyən edən əmsallardır. Əgər $a = b$ olarsa, rabitə homopolyar, $a \neq b$ olduqda isə heteropolyar olur.

Müəyyən edilmişdir ki, homopolyar kovalent rabitə **qeyri polyardır** və belə rabitənin dipol momenti 0-a bərabər olur.

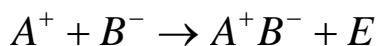
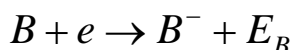
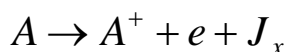
Heteropolyar kovalent rabitədə isə rabitənin elektron buludu az da olsa atomlardan birinə doğru sürüşür və rabitə **polyarlaşır**. Müəyyən edilmişdir ki, heteropolyar rabitənin dipol momenti 3-4 Də tərtibindədir.

Qeyd edək ki, homopolyar kovalent rabitə də ani polyarlığa malik ola bilər. Elektron dalğa xassəli olduğundan hər 2 elektronun eyni bir nüvə ətrafında olma ehtimalı 0-dan fərqli olur. Məs: H_2 molekulunda rabitəni yaradan elektronlar müəyyən anda I nüvənin ətrafında ola bilər, eyni ehtimalla hər 2 elektronun II nüvə ətrafında olması da mümkündür. Bu hallarda rabitə ani polyarlığa malik olur. Lakin belə rabitənin uzun müddət üçün dipol momentinin orta qiyməti 0-a bərabər

olacaqdır.

İON RABİTƏSİ

Əgər rabitənin dalğa funksiyasında $a \ll b$ olarsa, rabitə ion xarakterli olacaqdır. İon rabitəsi elektromənfilikləri bir-birindən kəskin fərqlənən atomlar arasında yaranır. Məs: metallar və qeyri metallar. Belə rabitə yaranarkən elektron buludunun elektromənfilikləri çox olan atomlara doğru kəskin sürüşməsi baş verir. Nəticədə həmin atom «-» yüklü iona, digəri isə «+» iona çevrilir. Əks işarəli bu iki ion arasında Kulon cazibə qüvvəsi dayanıqlı kimyəvi rabitə yaradır. Aydın olur ki, rabitənin yaranmasında əsas rolu elektrostatik təbiətli Kulon qüvvələri oynayır. İon rabitəsinin yaranmasında mübadilə qüvvələri demək olar ki, heç bir yol oynamır. Yuxarıda deyilənləri sxematik olaraq aşağıdakı kimi təsvir etmək olar:



J_x - ionlaşma potensialı,

E_B - elektrona hərislik (B atomunun),

E - rabitə yaranarkən ayrılan və ya udulan enerjidir.

İon rabitəsinin təbiəti kvant mexanikası yaranmamışdan əvvəl də məlum idi. İon rabitəsi yaranarkən atomlar öz elektron təbəqələrini uyğun təsirsiz qaz atomlarının elektron təbəqələrinə tamamlamağa çalışırlar. Məs: $NaCl$ molekulu yaranarkən Cl atomunun elektron təbəqəsi Ar -un, Na atomunun elektron təbəqəsi isə Ne -un elektron təbəqəsinə çevrilir.

Elektron dalğa təbiətli olduğundan təbiətdə 100%-li ion rabitəsi mümkün deyildir. Məs: tipik $NaCl$ molekulu yaranarkən Na -dan elektron buludunun heç də hamısı Cl -a sürüşmür. Müəyyən edlimişdir ki, rabitə yaranarkən Na -dan elektron buludunun 0,8 hissəsi Cl -a doğru sürüşür və molekul $Na^{+0,8}Cl^{-0,8}$ kimi yazılmalıdır.

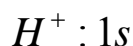
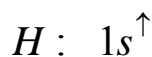
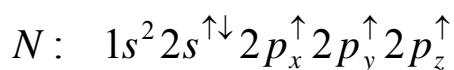
İon rəbitəni kovalent rəbitədən fərqləndirən bir sıra xüsusiyyətlər vardır:

1. İon rəbitəsi heteropolyar kovalent rəbitəyə nisbətən daha çox polyardır. Müəyyən edilmişdir ki, ion rəbitəsinin dipol momenti 9-12 Db tərtibindədir.
2. İon rəbitəsi kovalent rəbitədən fərqli olaraq doyma və istiqamətlənmə xassəsinə malik deyildir. Məlumdur ki, hər bir ion öz ölçülərinin imkan verdiyi qədər istənilən sayda əks işarəli ionla qarşılıqlı təsirdə olur. Məs: $NaCl$ molekulunda hər bir Na ionu öz ətrafında olan Cl ionları ilə qarşılıqlı təsirdə olur. Bu ədədə koordinasiya ədədi deyilir. Hər bir ion əks işarəli ionla istənilən istiqamətdə qarşılıqlı təsirdə ola bilər.
3. Bərk halda ion rəbitələri ion kristallarını, kovalent rəbitələr isə molekulyar kristalları yaradır. Bunlar da xassələrinə görə bir-birindən fərqlənirlər. Məs: ion kristallarının suda məhlulları elektrik cərəyanını yaxşı keçirir, molekulyar kristalların suda məhlulları isə elektrik cərəyanı keçirmir.
4. Kovalent rəbitənin enerjisi $E_{AB} = \frac{1}{2}[E_{A-B} + E_{B-B}]$ düsturu ilə hesablanır.

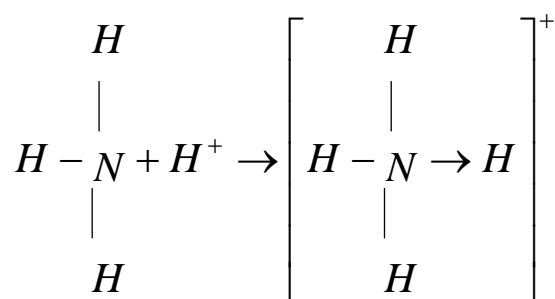
İon rəbitəsi üçün bu düstur doğru olmur.

DONOR-AKSEPTOR RƏBİTƏSİ

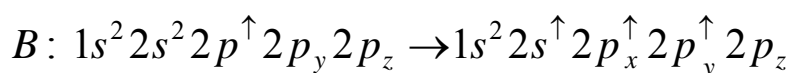
Məlumdur ki, kovalent rəbitə 2 atom arasında yaranır. Rəbitəni yaradan atomlardan hər biri 1 elektron təqdim edir. Bu elektronların spinləri antiparalel olduqda dayanıqlı kimyəvi rəbitə yaranır. Bəzən bu qayda pozulur. Belə ki, rəbitəni yaradan atomlardan biri 2 elektron, digəri isə boş atom orbitalını təqdim edir. Belə rəbitəyə **donor-akseptor rəbitəsi** deyilir. Bu zaman elektronlarını təqdim edən atom **donor**, boş atom orbitalını təqdim edən atom isə **akseptor** adlanır. Donor-akseptor rəbitəsinə misal olaraq NH_3 molekulu ilə proton arasında yaranan rəbitəni göstərmək olar:



N -un elektron konfigurasiyası yuxarıdakı şəkildədir. Bu konfigurasiyaya uyğun olaraq N atomu 3 dənə H -lə 3 kovalent rabitə yaradır. Bu zaman N -un $2s$ -dəki elektronları rabitənin yaranmasında iştirak etmir və bölünməz elektron cütü təşkil edir. H^+ isə boş orbitala malikdir. Protonla NH_3 yaxınlaşarkən N -un bölünməz elektron cütü protonun boş orbitalına keçir və donor-akseptor rabitəsi yaranır. Rabitənin yaranmasını sxematik olaraq aşağıdakı kimi yazmaq olar:

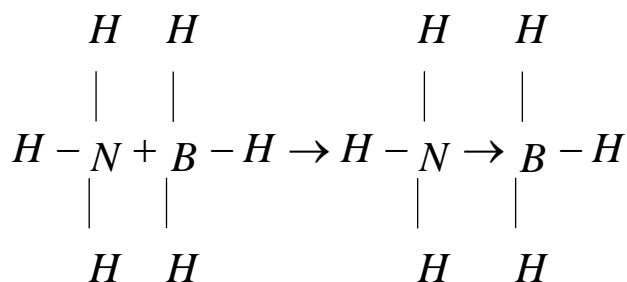


Donor-akseptor rabitəsi 2 molekul arasında da yarana bilər. Məs: NH_3 və BF_3 molekulları yaxınlaşarkən N və B atomları arasında donor-akseptor rabitəsi yaranır:



Borun 3 cütləşməmiş elektronu 3 F atomu ilə kovalent rabitə yaradır. $2p_z$ orbitalı isə boş olur. NH_3 və BF_3 bir-birinə yaxınlaşarkən N -un $2s$ -dəki bölünməz cütü

Borun boş $2p_z$ orbitalına keçir və donor-akseptor rabitəsi yaranır:

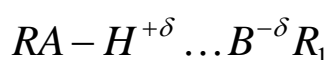


Yuxarıdakı misallarda rabitə yaranarkən qeyri metal atomları öz bölünməz elektron cütlərini metal atomları isə boş orbitalını təqdim edirdi. Bəzən bu qayda pozulur.

Belə ki, rəbitə yaranarkən metallar donör, qeyri metallar isə akseptor rolunda çıxış edir. Belə rəbitəyə tərs donör-akseptor və ya dativ rəbitə deyilir.

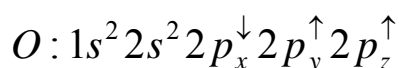
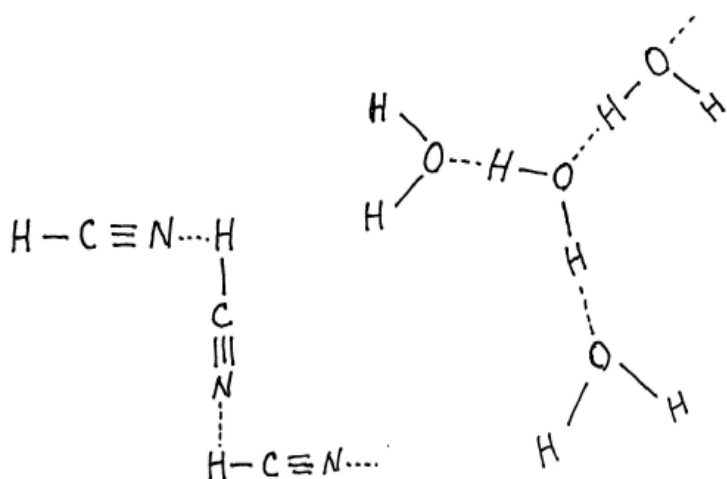
HİDROGEN RƏBİTƏSİ

Təcrübi faktlar göstərir ki, H atomu elektromənfilikləri böyük və heç olmazsa bir bölünməz elektron cütünə malik iki atom arasında rəbitə yarada bilər. Belə rəbitəyə **hidrogen rəbitəsi** deyilir. Hidrogen rəbitəsi bir molekulun iki atomu arasında və ya iki molekulun atomları arasında yarana bilər. Ona görə də hidrogen rəbitəsinin iki növündən danışılır. Molekul daxili və molekullararası hidrogen rəbitələri, hidrogen rəbitəsini qırıq-qırıq xətlərlə göstərilər. Rəbitənin mexanizmi ümumi şəkildə aşağıdakı kimidir:



H atomu A ilə kovalent rəbitədir. A -nın elektromənfiliyi çox olduğundan rəbitənin elektron buludu A -ya doğru sürüşür, nəticədə H protonlaşır. O, «+» effektiv yükə, həm də boş orbitala malik olur. B ilə R_1 arasında rəbitə polyardır. Rəbitənin elektron buludu B -yə doğru sürüşür. Nəticədə B «-» effektiv yükə malik olur. B -nin eyni zamanda bölünməz elektron cütü də vardır. Bu iki molekul bir-birinə yaxınlaşarkən H -lə B arasında rəbitə yaranır. Deyilənlərdən aydın olur ki, hidrogen rəbitəsinin yaranmasında həm elektrostatik qarşılıqlı təsir, həm də donör-akseptor qarşılıqlı təsiri rol oynayır. Rəbitənin yaranmasının bir səbəbi də protonlaşmış H -nin çox kiçik ölçüyə malik olması və onun B -nin elektron təbəqəsinə daxil ola bilməsidir.

Molekullararası hidrogen rəbitəsinə misal olaraq, sinil və su molekulları arasında yaranan rəbitəni göstərmək olar:



Göründüyü kimi əsas halda O atomunun iki cütləşməmiş spinli elektronu vardır. Bu elektronlar vasitəsilə oksigen 2 H atomu ilə iki kovalent rabitə yaradır. Bu rabitələr polyardır. Belə ki, O -nin elektromənfiyyəti H -dən çox olduğundan rabitənin elektron buludu O -nə doğru sürüşür və H^+ protonlaşır. Hər bir O atomu həm də iki bölünməz elektron cütünə malikdir. Protonlaşmış H -lə bölünməz elektron cütləri arasında qarşılıqlı təsir hesabına su molekulları arasında hidrogen rabitələri yaranır. Hər bir oksigen iki bölünməz elektron cütünə malik olduğundan o, iki dənə hidrogen rabitəsi yarada bilər. Beləliklə, su molekulunun qarşılıqlı təsiri zamanı hər bir O atomu dörd rabitənin, 2 dənə hidrogen, iki kovalent rabitənin yaranmasında iştirak edir. Buzun kristallik quruluşu da bununla izah olunur. Qeyd edək ki, O və H atomları arasında yaranan kovalent rabitənin uzunluğu bu atomlar arasında yaranan hidrogen rabitəsinin uzunluğundan kiçik olur. Müəyyən edilmişdir ki,

$$d_{O-H} = 0,76 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$d_{O\dots H} = 1,76 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

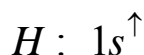
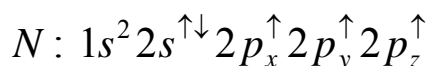
Ona görə də $O-H$ kovalent rabitəsinin möhkəmliyi və enerjisi $O\dots H$ hidrogen rabitəsinin möhkəmliyi və enerjisindən çox olur.

Müəyyən edilmişdir ki, buz əriyərkən hidrogen rabitələrinin 15%-i, suyu 40°C -yə qədər qızdırdıqda 50%-i, su buxarlandıqda isə 100% qırılır.

KİMYƏVİ RABİTƏLƏRİN İSTİQAMƏTLƏNMƏSİ.

NH_3 VƏ H_2O MOLEKULLARI

H molekulu üçün Şredinger tənliyini həll etməklə Qaytler və London kovalent rabitənin təbiətini izah etdilər. Sonralar bu üsul çoxatomlu molekullar üçün ümumiləşdirilir və valent rabitələri metodu adlandırılır. Bu metoddan istifadə etməklə molekullarda kimyəvi rabitənin hansı istiqamətdə yaranmasını izah etmək olur. Başqa sözlə desək valent rabitələri metodu vasitəsilə molekulların fəza quruluşunu izah etmək olar. NH_3 molekuluna baxaq:



Yuxarıdakı konfigurasiyaya uyğun olaraq N atomu üç H -lə üç kovalent rabitə yaradır. $2s$ -dəki bölünməz cüt isə rabitənin yaranmasında iştirak etmir. Bu rabitələrin dalğa funksiyaları aşağıdakı kimi olacaqdır:

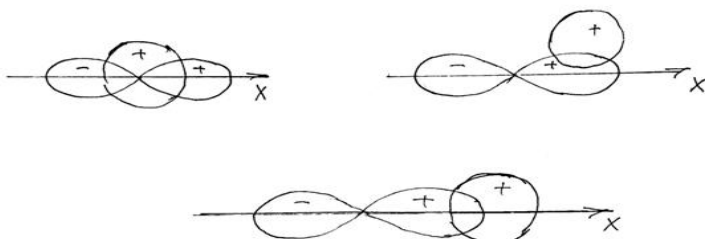
$$\psi_1 = \psi_{2p_x}(1)\psi_{1s}(2) + \psi_{2p_x}(2)\psi_{1s}(1)$$

$$\psi_2 = \psi_{2p_y}(3)\psi_{1s}(4) + \psi_{2p_y}(4)\psi_{1s}(3)$$

$$\psi_3 = \psi_{2p_z}(5)\psi_{1s}(6) + \psi_{2p_z}(6)\psi_{1s}(5)$$

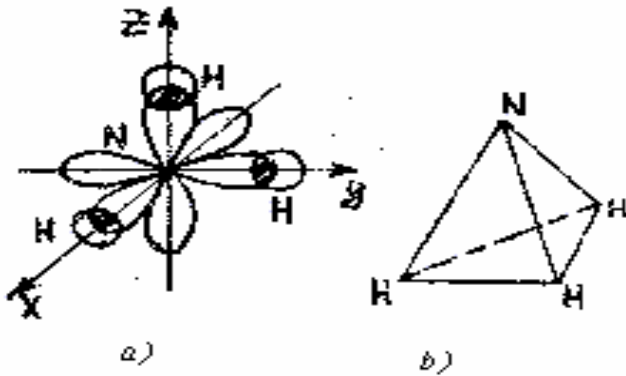
Bu rabitələrdən hər hansı birinin, məs: N -un $2p_x$ ilə H -in $1s$ -i arasındakı rabitənin hansı istiqamətdə yarana biləcəyini müəyyən edək.

Müəyyən edilmişdir ki, kimyəvi rabitələr elə istiqamətlərdə yaranır ki, həmin istiqamətdə elektron buludlarının bir-birini örtməsi maksimum olsun. Bu prinsipə maksimal örtmə prinsipi deyilir. $2p_x$ orbitalı ilə $1s$ orbitalının bir-birini örtməsinin aşağıdakı üç variantına baxaq:



Şəkil

Bu şəkillərdə S ilə elektron buludlarının bir-birini örtməsini xarakterizə edən örtmə inteqralları işarə edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, örtmə inteqralları böyük olduqda kimyəvi rabitə möhkəm olur. Şəkillərdən görüldüyü kimi 3-cü halda örtmə inteqralı ən böyük qiymət alır. Deməli, N -un $2p_x$ orbitalı ilə H -in $1s$ orbitalı arasında rabitə x oxunun «+» istiqamətdə yaranmalıdır. Eyni qayda ilə 2 və 3-cü rabitələrin y və z oxlarının «+» istiqamətdə yarana biləcəyini söyləmək olar. Beləliklə, valent rabitələri metoduna əsasən NH_3 molekulunun fəza quruluşu aşağıdakı kimi olmuşdur: N koordinat başlanğıcında yerləşir. H isə koordinat başlanğıcından bərabər məsafədə olmaqla x, y və z oxlarının «+» istiqamətində yerləşməlidir. Başqa sözlə desək, NH_3 molekulu piramida formasında olur. Piramidanın təpə nöqtəsində N , oturmaq təpələrində isə H atomları yerləşir.



Şəkil VR metoduna görə NH_3 molekulunun fəza quruluşu.

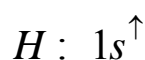
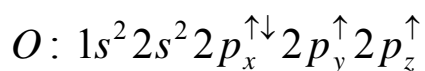
Şəkildən görüldüyü kimi NH_3 molekulunda rabitə bucağının qiyməti 90° -dir. Təcrübədən isə bu bucağın $107,3^\circ$ olması məlumdur. Görüldüyü kimi valent bucağının nəzəri və təcrübi qiymətləri arasında kəskin fərq vardır. Bu fərqi yaranma səbəbləri valent rabitələri metodunda aşağıdakı faktların nəzərə alınmaması ilə əlaqədardır:

1. $N - H$ rabitələri polyardır. N -un elektromənfilii H -dən çox olduğundan rabitənin elektron buludu N -a doğru sürüşür, nəticədə H «+» effektiv yükə malik olurlar. Yəni, protonlaşırlar, «+» effektiv yüklü H atomları arasında Kulon itələnməsi rabitə bucağının qiymətini artırır.

2. $N - H$ rabitələrini yaradan elektronların spinləri bir-birilə antiparaleldirlər.

Hər 3 kovalent rabitənin elektron cütü şəkildə təsvir olunduğu kimi bir-biri ilə paraleldirlər. Paralel spinli elektronlar arasında əlavə itələnmə yaranır, bu da rabitə bucağının qiymətini artırır. Müəyyən edilmişdir ki, oxşar strukturlu PH_3 , AsH_3 , SbH_3 molekullarında rabitə bucağının nəzəri və təcrübi qiymətləri arasında fərq NH_3 -dən azdır. $93,3^\circ$, $91,8^\circ$, $91,3^\circ$. Bu onunla əlaqədardır ki, qeyd olunan molekullarda atomların elektromənfilikləri bir-birindən kəskin fərqlənmir.

İndi də su molekulunun fəza quruluşuna baxaq:

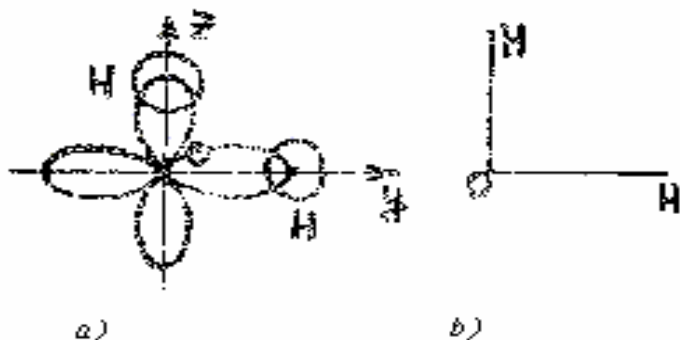


Bu konfigurasiyaya uyğun olaraq, O iki H atomu ilə iki kovalent rabitə yarada bilər. Bu rabitələrin dalğa funksiyaları aşağıdakı kimi olar:

$$\psi_1 = \psi_{2p_y}(1)\psi_{1s}(2) + \psi_{2p_y}(2)\psi_{1s}(1)$$

$$\psi_2 = \psi_{2p_z}(3)\psi_{1s}(4) + \psi_{2p_z}(4)\psi_{1s}(3)$$

Maksimum örtmə prinsipinə əsasən su molekulunda kovalent rabitələr y və z oxlarının «+» istiqamətində yaranmalıdır.



Şəkil VR metoduna görə H_2O molekulunun fəza quruluşu

Bu halda da rabitə bucağının nəzəri qiyməti 90° -dir. Təcrübədən isə su molekulunda rabitə bucağının $104,5^\circ$ olduğu məlumdur. Bu fərqi yaranma səbəbləri NH_3 molekulunda olduğu kimidir.

Müəyyən edilmişdir ki, oxşar strukturlu H_2S və H_2Cl molekullarında rabitə bucağının qiyməti 92° və 90° -dir. Bu da həmin molekullarda atomların elektromənfiliklərinin bir-birinə yaxın olması ilə əlaqədardır.