MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYIN NO : 568
ATATÜRK EĞİTİM FAKÜLTESİ YAYIN NO : 26

GENEL KİMYA

Prof. Dr. Hikmet SAVCI
Prof. Dr. Musa ŞAHİN
Yrd. Doç. Dr. Hale BAYRAM
Yrd. Doç. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA
Yrd. Doç. Dr. Ümit SALAN

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYIN NO : 568
ATATÜRK EĞİTİM FAKÜLTESİ YAYIN NO : 26

GENEL KİMYA

Prof. Dr. Hikmet SAVCI
Prof. Dr. Musa ŞAHİN
Yrd. Doç. Dr. Hale BAYRAM
Yrd. Doç. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA
Yrd. Doç. Dr. Ümit SALAN

2. BASKI

İSTANBUL - 1998

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ISBN : 975 - 400 - 132 - 4

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
TEKNİK EĞİTİM FAKÜLTESİ
DÖNER SERMAYE İŞLETMESİ
MATBAA BİRİMİNDE BASILMIŞTIR.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

İKİNCİ BASKININ ÖNSÖZÜ

Birinci baskının çok kısa bir zamanda tükenmesi, kitabın değişik üniversitelerden talep görmesi ve meslektaşlarımızın isteği üzerine 2. baskıyı kısa bir süre içinde gerçekleştirmek durumunda kaldık.

Bu baskıda, eser yeniden gözden geçirildi. Temelde aynı kalmakla beraber bazı bölümlere problemler ilave edildi.

Kitabın ilk baskısında olduğu gibi maddi, manevi desteklerini gördüğümüz, Rektörümüz Prof.Dr. Ömer Faruk BATIREL'e ve Rektör yardımcılarımız Prof.Dr. İhsan GÖK ve Prof.Dr. Ahmet Hayri DURMUŞ'a teşekkürlerimizi arzetmek bizim için ödenmesi gerekli, zevkli bir borçtur.

Ayrıca birinci baskıda olduğu gibi hiçbir özveriyi esirgemeyen, başta M.Ü. Teknik Eğitim Fakültesi, Matbaa Eğitimi Bölüm Başkanı Yrd.Doç.Dr. Mehmet OKTAV ile bölümün tüm öğretim üye ve yardımcılarına, gözden geçirilmiş kısımların yeniden dizgisini hazırlayan Sevil GİRİT'e teşekkür ederiz.

Bölümümüzün tüm elemanlarına, özellikle şekil ve formüllerde dizgi ile yapılamayan bazı işaretleri titizlikle tamamlayan bölümümüz araştırma görevlisi Musa ÜCE'ye teşekkür ederiz.

İstanbul, ŞUBAT-1998

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ

İÇİNDEKİLER

BÖLÜM 1 TEMEL KAVRAMLAR 1

1-1 Madde, Hacim ve Kütle 1

1-2 Birim Sistemleri 6

1-3 Enerji, Sıcaklık 9

1-4 Element ve Bileşikler 10

1-5 Elementlerin İsimlendirilmesi, Semboller ve Bileşiklerin İsimlendirilmesi 12

a) Elementlerin isimlendirilmesi 12

b) Sembol seçimindeki esaslar 13

c) Bileşiklerin isimlendirilmesi 14

d) İyon ve iyonların isimlendirilmesi 17

1-6 Bileşiklerin Sınıflandırılması 19

1-7 Fiziksel Özellikler 22

1-8 Kimyasal Değişmeler ve Kimyasal Özellikler 24

1-9 Karışımlar ve Karışımların Ayrılması 25

a) Heterojen karışımların birbirinden ayrılması 25

b) Homojen karışımların birbirinden ayrılması 27

SORULAR 1 30

BÖLÜM 2 TEMEL KANUNLAR 33

2-1 Maddenin Korunumu Kanunu 33

2-2 Belirli Bileşimler Kanunu (Belirli Kütleler Kanunu) 35

2-3 Katlı Oranlar Kanunu 36

2-4 Atom Ağırlığı (Atom Kütlesi) ve Semboller 38

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

2-5 Molekül Formülü ve Mol Kütlesi 41
2-6 Avogadro Sayısı 44
2-7 Eşdeğer Gram 45
PROBLEMLER 2 50

BÖLÜM 3 ATOMUN YAPISI 51
3-1 Dalton Atom Teorisi 51
3-2 Elektronların ve Protonların Varlığının Anlaşılması 51
3-3 Thomson Atom Modeli 54
3-4 X-Işınları ve Radyoaktiflik 54
3-5 Atom Çekirdeği Kavramı ve Rutherford Atom Modeli 55
3-6 Nötronlar ve İzotop Atomlar 56
3-7 Atomu Oluşturan Tanecikler ve Özellikleri 60
3-8 Elektromagnetik Işıma ve Atomik Spektrumlar 61
3-9 Planck'ın Kuantum Teorisi 66
3-10 Bohr Atom Teorisi 67
3-11 Kuantum Mekaniği ve Atom 69
3-12 Kuantum Sayıları 71
a) Baş kuantum sayısı, n 72
b) Yan kuantum sayısı, l 72
c) Magnetik kuantum sayısı, m 72
d) Spin kuantum sayısı, s 72
3-13 Elektron Dizilişi (Elektron Konfigürasyonu) 75
SORULAR 3 79

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM 4 PERİYODİK TABLO VE ATOMİK ÖZELLİKLER 81

4-1 Periyodik Tablo ve Elementlerin Sınıflandırılması.....81

4-2 Elektron Dizilişi ve Periyodik Tablo 82

4-3 Atomun Büyüklüğü 92

4-4 İyonlaşma Enerjisi 95

4-5 Elektron İlgisi.....99

4-6 Elektronegatiflik 100

SORULAR 4.....103

BÖLÜM 5 KİMYASAL BAĞLAR 105

5-1 Lewis Sembolleri 105

5-2 İyonik Bağlar.....107

5-3 Kovalent Bağlar.....112

a) İkili (çift) ve üçlü bağlar.....114

5-4 Lewis Formülleri 115

a) Oktet kuralına uymayan bileşikler ve Lewis formülleri 118

b) Formal yük ve yükseltgenme sayısı 120

5-5 Kimyasal Bağlara Ait Özellikler 125

5-6 Valens Bağ Teorisi 128

5-7 Hibritleşme 130

5-8 Hibritleşme ve Molekül Şekilleri.....135

a) Değerlik tabakası elektron çiftleri itmesi teorisi ...140

b) Bağ açıları.....146

5-9 Diğer Bağ Türleri ve MoleküllerArası Etkileşmeler.....148

a) Dipol-dipol etkileşmeleri.....148

b) Hidrojen bağları 149

c) London Kuvvetleri.....151

d) Metalik Bağlar 153

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

SORULAR 5 156

BÖLÜM 6 STOKİYOMETRİ (KİMYASAL HESAPLAMALAR) .. 159

6-1 Maddenin Bileşimi 159

6-2 Kimyasal Formüllerin Tayini (Ampirik Formüller ve Molekül Formülleri) 163

6-3 Formül ve Formül Kütlesi 166

6-4 Molekül Formülleri ve Oksidasyon Sayıları 167

6-5 Kimyasal Bir Denklemin Denkleştirilmesi ve Oluşan Ürünlerin Belirlenmesi 171

6-6 İndirgenme - Yükseltgenme (Redoks) Reaksiyonlarının Denkleştirilmesi 176

6-7 Redoks Reaksiyonlarında Eşdeğer Kütlenin Hesaplanması 179

6-8 Kimyasal Bir Reaksiyon İçin Gerekli Olan Madde Miktarının Hesaplanması 181

6-9 Kimyasal Reaksiyonlarda Sınırlayıcı Reaktifin Belirlenmesi 183

a) Denklemde yeralan maddelerin kütlelerinden sınırlayıcı reaktifin bulunması 184

b) Reaksiyona giren maddelerin mol sayılarından sınırlayıcı reaktifin bulunması 185

PROBLEMLER 6 188

BÖLÜM 7 GAZLAR 191

7-1 Boyle - Mariotte Kanunu 193

7-2 Charleş veya Charles - Gay - Lussac Kanunu 195

7-3 Genel Gaz Denklemi 197

7-4 Evrensel Gaz Sabiti 198

7-5 İdeal Gazlar 199

7-6 Gazların Kinetik Teorisi 200

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

7-7 Graham Difüzyon Kanunu 203
7-8 Dalton'un Kısmi Basınçlar Kanunu 205
7-9 Gerçek Gazlar 207
7-10 Gazların Yoğunluk ve Mol Kütlelerinin Tayini 209
7-11 Bir Reaksiyonda Açığa Çıkan Gaz Hacminin Belirlenmesi ve Gazın Mol Kütlesinin Tayini 210
a) Kritik basınç, kritik sıcaklık ve gazların sıvılaştırılması 212
PROBLEMLER 7 214

BÖLÜM 8 SIVILAR 217
8-1 Sıvı Hal 217
8-2 Faz Değişimleri 218
8-3 Buhar Basıncı 222
8-4 Isınma ve Soğuma Eğrileri 229
8-5 Faz Diyagramları 231
8-6 Suyun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 232
a) Suyun Dielektrik Sabiti 233
b) Suyun Kimyasal Reaksiyonları 233
PROBLEMLER 8 235

BÖLÜM 9 KATILAR 237
9-1 Katıların Özellikleri 237
9-2 Katıların Yapılarının Tayini 238
9-3 Katıların Uzay Örgüsü 240
a) Birim hücrenin hacmi ve Avogadro sabitinin bulunması 242

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

9-4 Katı Türleri 243
a) Moleküler katılar 244
b) İyonik katılar 245
c) Kovalent katılar 245
d) Metalik katılar 246
PROBLEMLER 9 248

BÖLÜM 10 ÇÖZELTİLER 249

10-1 Heterojen Karışımlar 249
a) Emülsiyon 249
b) Süspansiyon 249
10-2 Homojen Çözeltiler 250
10-3 Çözelti Tipleri 251
10-4 Çözelti Konsantrasyonları 251
a) Hacim Yüzdesi 252
b) Kütle kesri ve kütle yüzdesi (ağırlıkça yüzde) 252
c) Mol kesri ve mol yüzdesi 253
d Molalite 254
e) Molarite 256
f) Normalite 256
10-5 Molar Çözeltilerin Hazırlanması 257
10-6 Normal Çözeltilerin Hazırlanması 260
10-7 Konsantrasyonu Belli Bir Çözeltiden, Başka Bir Konsantrasyonda Çözelti Hazırlanması 263
10-8 İyonların Konsantrasyonu 268
10-9 Çözeltilerin Buhar Basıncı 270
10-10 Kaynama Noktası Yükselmesi 273
10-11 Donma Noktası Alçalması 275

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

PROBLEMLER 10 278

BÖLÜM 11 KİMYASAL KİNETİK 281

11-1 Reaksiyon Hızı 281

11-2 Diferansiyel Hız Kanunu ve Reaksiyon Mertebesi 284

11-3 İntegre Edilmiş Hız Denklemleri 285

a) Sıfırıncı mertebe reaksiyonlar 285

b) Birinci mertebe reaksiyonlar 287

c) İkinci mertebe reaksiyonlar 290

11-4 Reaksiyon Mertebesinin Bulunması 293

a) Formülde Yerine Koyma Yöntemi 293

b) Grafik Yöntemi 295

c) Konsantrasyonların Oranını Değiştirme Yöntemi 295

11-5 Reaksiyon Hız Teorileri 298

a) Çarpışma teorisi 298

b) Mutlak reaksiyon hızları teorisi 300

11-6 Reaksiyon Hızına Sıcaklığın Etkisi 301

11-7 Reaksiyon Mekanizması 305

a) Basit reaksiyonlar 305

b) Reaksiyon mekanizmaları ve hız ifadeleri 307

11-8 Kataliz 309

PROBLEMLER 311

BÖLÜM 12 KİMYASAL DENGE 313

12-1 Fiziksel Olaylarda Denge 313

12-2 Kimyasal Olaylarda Denge 313

12-3 Denge Sabiti 314

12-4 Sıvı Fazda Homojen Denge 318

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

12-5 Heterojen Denge 319

12-6 Denge Sabitinin Kısmi Basınçlara Bağlılığı 320

12-7 Le Chaltelier Prensibi 323

a) Konsantrasyon değişiminin dengeye etkisi 324

b) Basıncın (hacmin) dengeye etkisi 325

c) Sıcaklığın dengeye etkisi 325

d) Katalizörün dengeye etkisi 326

12-8 Aktivite ve Gerçek Denge Sabiti 327

PROBLEMLER 329

BÖLÜM 13 ÇÖZÜNÜRLÜK VE ÇÖZÜNÜRLÜK ÇARPIMI 331

13-1 Çözünürlük 331

13-2 Çözünürlüğe Sıcaklığın Etkisi 333

13-3 Çözünürlük Çarpımı 335

13-4 Çözünürlük Çarpımından Çözünürlüğün Bulunması 336

13-5 Çökme Reaksiyonları 338

13-6 Ortak İyonun Çözünürlüğe Etkisi 340

13-7 Çözünürlüğe pH'ın Etkisi 342

PROBLEMLER 13 346

BÖLÜM 14 ASİTLER BAZLAR 349

14-1 Arrhenius Teorisi 349

14-2 Brønsted-Lowrey Asit-Baz Teorisi 351

14-3 Lewis Asit-Baz Teorisi 352

14-4 Sulu Çözeltilerde pH ve POH 353

14-5 Kuvvetli - Zayıf Elektrolitler, Kısmi Ayrışma (dissosiasyon) ve Ayrışma Derecesi 356

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

14-6 Kuvvetli ve Zayıf Asitler 358
a) Kuvvetli asitler 358
b) Zayıf asitler 359
14-7 Kuvvetli ve Zayıf Bazlar 362
a) Kuvvetli bazlar 362
b) Zayıf bazlar 363
14-8 Tuzlar 365
a) Kuvvetli asit ve kuvvetli bazdan oluşan nötral tuzlar 365
b) Zayıf asit ve zayıf bazdan oluşan bazik tuzlar 365
c) Kuvvetli asit ve zayıf bazdan oluşan asidik tuzlar 367
d) Zayıf asit ve zayıf bazlardan oluşan tuzlar 368
14-9 Asit - Baz İndikatörleri 369
14-10 Birden Fazla Hidrojen İyonu İçeren Asitler (PoliProtik Asitler) 370
14-11 Asit–Baz Titrasyonu 371
14-12 Tampon Çözeltiler 374
14-13 Çözelti Tepkimeleri Denklemlerinin Denkleştirilmesi 379
PROBLEMLER 14 384

BÖLÜM 15 KİMYASAL TERMODİNAMİK 387

15-1 Sistem, Ortam ve Hal Fonksiyonları 387
15-2 Termodinamiğin 0. Yasası 389
15-3 Termodinamiğin I. Yasası 390
15-4 Isı ve İş 391
a) Isı 391
b) İş 395

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

15-5 Sabit Hacim Altında Yürüyen Olaylarda İç Enerji Değişimi 395

15-6 Entalpi 396

15-7 Standart Entalpi Değişimi ve Hess Yasası 398

15-8 Entropi ve Termodinamiğin II. Yasası 403

a) Gibbs Serbest Entalpisi 403

b) Reaksiyon Serbest Entalpisi ve Kimyasal Denge 405

15-9 Termodinamiğin III. Yasası 407

PROBLEMLER 15 409

BÖLÜM 16 ELEKTROKİMYA 411

16-1 İletkenlik ve İletkenlerin Sınıflandırılması 411

16-2 Elektrolitlerin Sınıflandırılması 414

16-3 Elektrokimyasal Piller 414

a) Galvanik Piller 414

b) Elektrolitik Piller 414

16-4 Yarı Pil (Elektrod) ve Pil Reaksiyonları 419

16-5 Elektrod Potansiyelleri 420

16-6 Bir Pilin Elektromotor Kuvvetinin Hesaplanması 422

16-7 Elektromotor Kuvvet Uygulamaları 429

16-8 Korozyon 431

a) Elektrokimyasal korozyon 431

b) Korozyondan korunma çareleri 433

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

16-9 Ticari piller 434
a) Primer Piller 434
b) Sekonder Piller (akümülatörler) 438
c) Yakıt Pilleri 442
16-10 Elektroliz ve Faraday Kanunları 445
a) Faraday kanunları 448
b) Sulu çözeltilerin elektrolizi 452
SORULAR 16 455

BÖLÜM 17 ÇEKİRDEK KİMYASI 459

17-1 Radyoaktiflik 459
17-2 Çekirdek Reaksiyonları ve Yapay Radyoaktiflik 463
a) Beta (β) yayımlaması 460
b) Pozitron (β^+) yayımlaması 461
c) Elektron yakalaması 462
d) Alfa (α) yayımlaması 462
e) Gama (γ) ışıması 462
17-3 Radyoaktif Bozunma Kinetiği 467
17-4 Radyoaktiflik Birimleri ve Radyasyonun Canlılar Üzerindeki Etkisi 471
17-5 Çekirdek Reaksiyonlarında Açığa Çıkan (Nükleer) Enerji 474
17-6 Fisyon ve Füzyon 477
17-7 Nükleer Reaktörler 479
17-8 Radyoizotopların Kullanım Alanları 481
SORULAR 17 482

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM 18 AMETALLER 487

18-1 Ametal ve Yarımetallerin Genel Özellikleri 487

18-2 Hidrojen ve Bileşikleri 488

a) Hidrojenin reaksiyonu ve bileşikleri 489

18-3 Bor ve Bileşikleri 490

18-4 Karbon ve Bileşikleri 493

18-5 Azot, Fosfor ve Bileşikleri 496

a) Azot ve bileşikleri 496

b) Fosfor ve bileşikleri 498

18-6 Oksijen, Kükürt ve Bileşikleri 498

a) Oksijen ve bileşikleri 500

b) Kükürt ve bileşikleri 503

18-7 Halojenler 508

18-8 Asal (Soy) Gazlar 515

SORULAR 18 517

BÖLÜM 19 METALLER 519

19-1 Metallerin Genel Özellikleri ve Elde Edilmeleri 519

19-2 Alkali Metaller ve Bileşikleri 521

19-3 Toprak Alkali Metaller ve Bileşikleri 523

19-4 Alüminyum ve Bileşikleri 526

19-5 Kalay, Kurşun ve Bileşikleri 528

19-6 Geçiş Metalleri 530

a) Krom ve bileşikleri 531

b) Mangan ve bileşikleri 533

c) Demir, nikel, kobalt ve bileşikleri 534

d) Bakır, gümüş ve bileşikleri 536

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

19-7 Kompleks İyonlar ve Koordinasyon Bileşikleri 541

SORULAR 19 546

BÖLÜM 20 ORGANİK KİMYA 549

20-1 Genel Bilgiler 549

a) Organik bileşiklerin analizi 550

b) Organik bileşiklerde kimyasal formülleri 552

c) Organik bileşiklerde izomeri 554

d) Fonksiyonel gruplar ve homolog seriler 555

20-2 Doymuş Hidrokarbonlar 557

a) Alkanlar 557

b) Sikloalkanlar 565

20-3 Doymamış Hidrokarbonlar 566

a) Alkenler 567

b) Alkinler 574

20-4 Aromatik Hidrokarbonlar (Arenler) 578

20-5 Hidrokarbonların Halojen Türevleri 586

20-6 Alkol, Fenol ve Eterler 590

a) Alkoller 590

b) Fenoller 596

c) Eterler 599

20-7 Aldehit ve Ketonlar 601

20-8 Karboksilli Asit ve Türevleri 610

a) Karboksilli asitler 610

b) Açil halojenürler (asit halojenürleri) 614

c) Asit anhidritleri 615

d) Asit esterleri 616

e) Asit amitleri 618

f) Nitriller 619

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

20-9 Aminler 620

20-10 Stereoizomeri 622

a) Optik izomeri 622

b) Geometrik izomeri 626

SORULAR 20 628

BÖLÜM 21 BİYOKİMYA 633

21-1 Karbonhidratlar 633

a) Monosakkaritler 633

b) Disakkaritler 638

c) Polisakkaritler 640

21-2 Lipitler 642

a) Kompleks Lipitler 643

b) Basit lipitler 645

21-3 Proteinler 646

21-4 Nükleik Asitler 648

21-5 Vitaminler 653

21-6 Biyokimyasal Reaksiyonlardaki Enerji 655

SORULAR 21 659

EKLER I

EK I Elementlerin Listesi II

EK II Uluslararası Birimler Sistemi (SI) IV

EK III Evrensel Sabitler ve Çevirme Faktörleri V

EK IV Sulu Çözelti Denge Sabitleri VII

EK V Bazı Tuzların Çözünürlük Çarpımı Sabitleri IX

EK VI Yunan Alfabesi XI

EK VII Yararlanılan Kaynaklar XII

İNDEKS ..... İndeks I

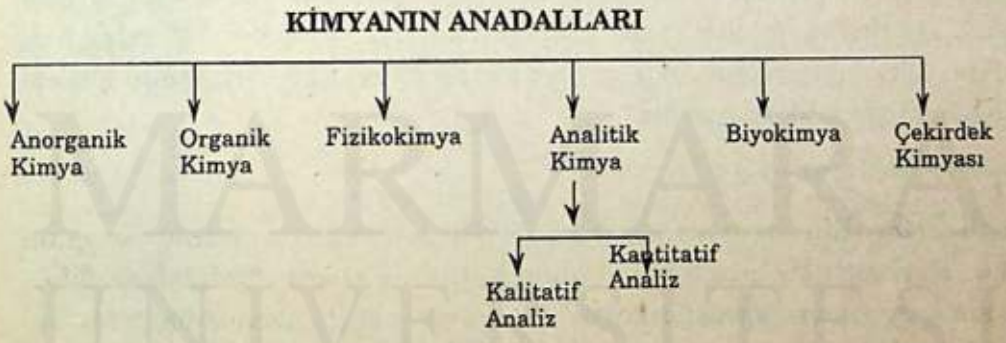
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

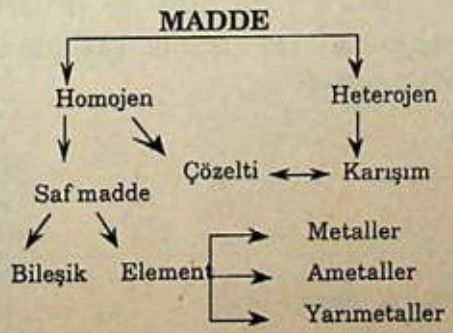
BÖLÜM I
TEMEL KAVRAMLAR

1–1 MADDE, HACİM VE KÜTLE

Kimya, Fizik, Biyoloji ve Jeoloji (yer bilimi) gibi pozitif bilimler madde ile uğraşır. Fizik maddenin yapısına ilişkin temel sorunlarla ilgilenirken, biyoloji canlı yapıyı esas alır. Jeoloji de yerkürenin oluşumu ve yerin yapısıyla uğraşır.

Kimya bütün maddelerin yapısını, maddelerin birbiriyle olan ilişkilerini inceler; mevcut maddelerden yenilerini hazırlamayı ve insanlığın hizmetine sunmayı amaçlar. Maddeyi incelerken kesin sınırlarla bu kısmı biyolojiyi, başka bir kısmı fiziği, diğer bir kısmı jeolojiyi ve şu kadarıda kimyayı ilgilendirir diyemeyiz. Bu dört bilim çoğu zaman birbiriyle iç içe bulunur. Ancak bilgi aktarmada kolaylık sağladığı için çoğu zaman bir sınıflandırma yaparız. Bu dört bilim dalı da kendi içinde birçok yönden sınıflandırmaya tabi tutulabilir. Aşağıda, kimyanın ve maddenin nasıl sınıflandırılabileceği görülmektedir.





MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Etrafımızda gördüğümüz canlı, cansız herşey maddedir. Madde üç fiziksel halde bulunabilir, bunlar **katı**, **sıvı** ve **gaz** halleridir. Bundan başka madde element, bileşik veya karışım halinde olabilir. O halde maddeyi şu şekilde tanımlamak mümkündür:

Madde: Boşlukta yer kaplayan ve kütlesi olan herşeye **madde** denir. Maddeyi karakterize eden iki temel unsur vardır. Bunlar; tanımdan da anlaşılacağı gibi **hacim** ve **kütledir**. Bir cismin hacmi; fiziksel haline bağlı olarak bulunduğu ortamda az veya çok değişikliğe uğrayabilir. Katı ve sıvıların hacimleri sıcaklık ve basınca fazla bağlı olmadığı halde gazların hacimleri bu iki etkene bağlı olarak çok değişir. Örneğin 1 Atmosfer basınç ve 0°C'da hacmi 22,4 L olan 2g hidrojen, 0,2 atmosfer basınç ve 100°C'da 15,3L lik hacim kaplar. Kimyasal hesaplamalarda daha çok spesifik (Özgül) hacim veya molar* hacim terimleri kullanılır.

Spesifik hacim: Bir maddenin 1g lık kütlesinin hacmine o maddenin spesifik hacmi denir. Suyun 1 gramının hacmi 100°C, 1 atmosfer basınç altında 1,04 $cm^3\ g^{-1}$, aynı sıcaklıkta buharın hacmi ise 1674 $cm^3\ g^{-1}$'dir. 20°C de suyun molar hacmi ise $18cm^3$ 'dür.

Hacmin büyük ve küçüklüğü şartlara (basınç, sıcaklık gibi) bağlıdır. **Kütlenin** miktarı ise her zaman ve her yerde aynıdır. Yukarıdaki örnekte 2 g hidrojenin hacmi, şartları değiştirmek suretiyle 22,4 L 'den 15,3 L ye değişmektedir. Buna karşılık İstanbul'da kütlesi 2g gelen hidrojen, Ağrı dağının tepesinde ve hatta ayda da 2g gelir. Bir cismin kütlesi ile hacmi arasındaki bağıntı

$$m = V\ (cm^3) \times d\ (g\ cm^{-3})$$

şeklindedir. Burada d cismin özkütlesidir, kütlenin (m) birimi ise gram olur. Herhangi bir cismin $1cm^3$'ünün kütlesine **cismin özkütlesi** denir. Buna çoğu zaman **spesifik kütle** de denir. Özkütle hacime bağlı bir büyüklük olduğundan hacim değişince özkütle de değişir. Ancak **hacim x özkütle**, yani cismin kütlesi daima aynıdır. Katı ve sıvıların özkütlesi şartlara bağlı olarak fazla değişmemesine karşılık, gazların özkütlesi sıcaklık ve basınca bağlı olarak çok değişir.

---

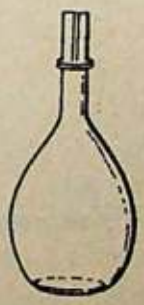
* Molar büyüklükler için bakınız Bölüm II. Kısım 5 ve 6

Maddelerin özkütleleri çizelgeler halinde çoğu kitaplarda verilir. Bu çizelgelerin başında hangi sıcaklıklarda hesaplandıkları belirtilir. Katı ve sıvı maddelerin öz kütleleri daha çok g cm^{-3} (bir cm^3 maddenin gram cinsinden kütlesi), gazların ise g L^{-1} (bir L gazın g cinsinden kütlesi) olarak verilir. Çizelge 1–1'de bazı maddelerin öz kütleleri verilmiştir.

Çizelge1 - 1: Bazı maddelerin 20°C daki özkütleleri

Katılar		Sıvılar		Gazlar (Basınç 1 Atmosfer)	
Madde	Özkütle (gcm^{-3})	Madde	Özkütl (gcm^3)	Madde	Özkütle (gL^{-1})
Lityum	0,53	Aseton	0,792g	Hidrojen	0,089
Demir	7,86	Zeytinyağı	0,918	Azot	1,250
Gümüş	10,50	Su	1,000	Oksijen	1,428
Altın	19,30	Gliserin	1,260	Hava	1,270
Osmiyum	22,60	Civa	13,60	Kükürt dioksit	2,857
				Karbon dioksit	1,964

Bir cismin öz kütlesini doğru olarak tayin edebilmek için hacmini ve kütlesini tam olarak bilmek gerekir. Kütlenin ölçümü aşağıda izah edileceği gibi çift kefeli terazi veya çift kefe esasına dayanan terazilerde gayet hassas bir şekilde ölçülebilir. Hacminin ölçülmesi de oldukça kolaydır. Katı maddelerin hacimleri geometrik ve düzgün şekilde iseler uygun matematiksel ifadelerden (silindir, küre, küp gibi), düzgün şekli olmayanların hacimleri ise uygun metotlarla hesaplanabilir. Sıvıların özkütlelerinin hesaplanmasında Şekil 1–1'de görülen piknometrelerden yararlanılır.



Şekil 1 - 1: Piknometre

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Piknometrenin kapağı ile beraber boş olarak kütlesi alınır. Sonra istenilen sıvı ile doldurulup tekrar tartılır. İki ölçüm arasındaki fark sıvının kütlesini verir.

Örnek 1-1 : Kütlesi 8,153 g olan 10 cm^3 lük piknometre, zeytin yağı ile doldurulup kütlesi alındığında 17,333 g gelmektedir. Zeytin yağının özkütlesini hesaplayınız.

Çözüm : Zeytinyağının kütlesi : 17,333 - 8,153 = 9,180 g

$$m = V \times d \rightarrow d = \frac{m}{V} = \frac{9,180\ g}{10 cm^3} = 0,918\ g\ cm^{-3}$$

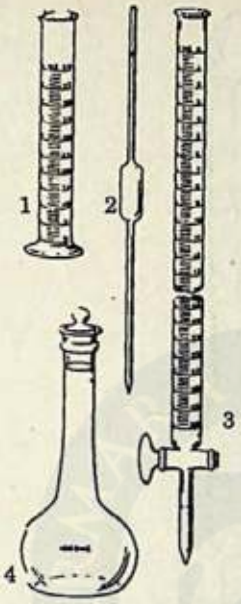
olur. Yukarıdaki ifade de; **m** maddenin kütlesi, **V** hacmi ve **d** de yoğunluğunu göstermektedir. **V** büyürse, **d** küçülür, V küçülürse **d** büyür, ama **m** daima sabit kalır. Kütlenin birimi kg veya g'dır. Hacmin birimi m^3 veya cm^3 dür, yoğunlukta kg/m^3 veya g/cm^3 olarak ifade edilir.

Kütle yerine çoğu zaman ağırlık terimini kullanırız. Ancak ağırlık ve kütlenin aynı birimde olmadığını belirtmek gerekir.* Ağırlık ifadesini kullandığımız zaman daima kütleyi amaçladığımızı bilmeliyiz. Bilindiği gibi ağırlık yerçekimi ivmesinin değerine göre değişen bir fiziksel büyüklüktür.

Kimya laboratuvarlarında sıvıların hacmini ölçmek için, silindir şeklinde olan ölçü kapları, dereceli büret, dereceli pipet kullanılır. Buna karşılık belli hacmi ölçen ve adlarına balon joje dediğimiz ölçü kaplarının yanında yine belli hacmi ölçen pipetler de kullanılabilir. Şekil 1-2'de bazı ölçü aparatları verilmiştir.

*Ağırlık : yer çekimi ivmesinin etkisiyle madde üzerine etki eden kuvvettir. Birimi kg - kuvvet, gram-kuvvet veya Newton (N) dur. 1 g - Kuvvet = Kütle x yerçekimi ivmesi = g x cm / s^2 = 10^{-5} kg. m/s^2 = 10^{-5} N

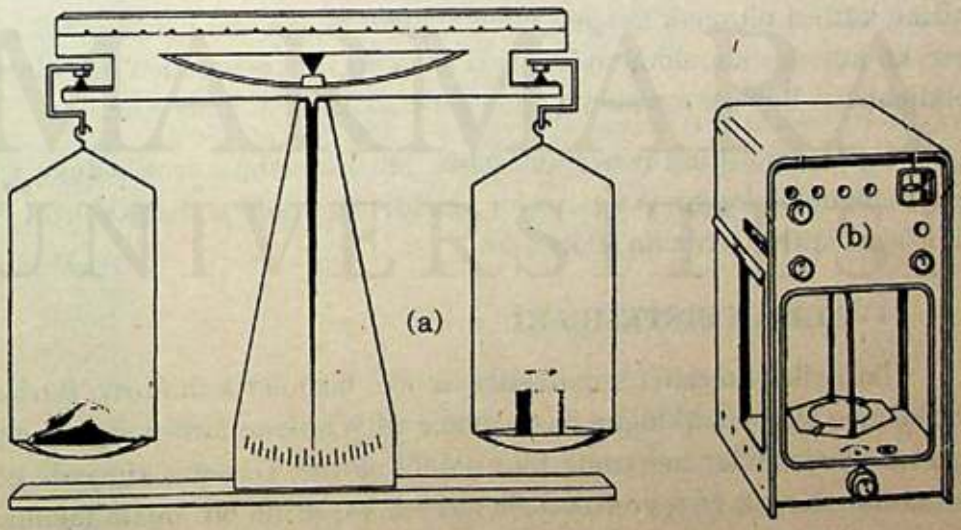
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



1) Dereceli kap
2) Pipet
3) Büret
4) Balonjoje.

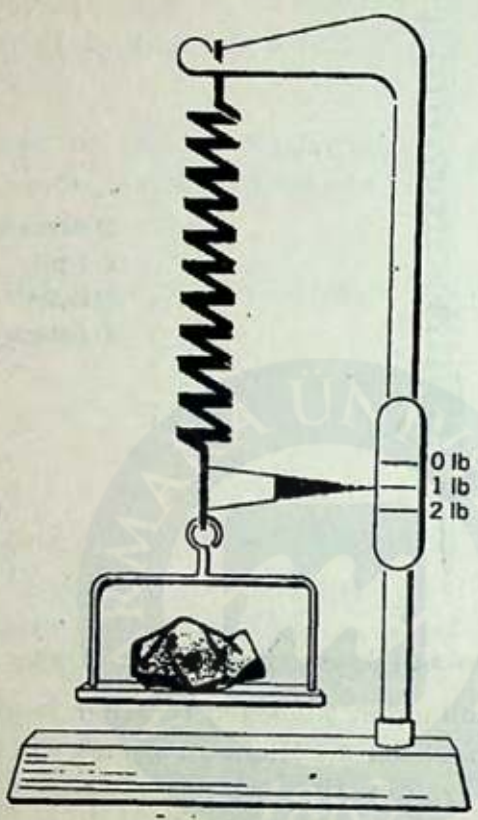
Şekil 1-2 : Sıvı hacmini ölçmede kullanılan bazı aparatlar.

Laboratuvarlarda kullanılan çift kefeli teraziler ve yine laboratuvar ile ticarethanelerde maddelerin kütlelerini ölçmek için kullanılan ve adlarına otomatik terazi veya duyarlı terazi denen cihazlar örnek olarak Şekil 1-3'de gösterilmiştir.



Şekil 1-3: Teraziler a) Çift kollu terazi b) Otomatik terazi

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 1-4 : Yaylı ağırlık ölçer (Kantar)

Çift kefeli terazi veya çift kefe esasına dayanan terazilerde kefenin birine kütlesi alınmak istenen madde, diğerine ise onu dengelemek için gerekli kütleler konulduğundan, her ikisi de yer çekiminden eşit olarak etkilenirler. Böylece maddenin yerçekimsiz kütlesi alınmış olur.

Ayda yer çekimi ivmesinin değeri altı kez daha küçük olduğu için yer yüzünde 60 kg kuvvet gelen bir ağırlık ayda sadece 10 kg kuvvet gelir. Fakat kütlesi ayda da 60 kg olur.

1 - 2 BİRİM SİSTEMLERİ

İki fiziksel niceliği karşılaştırmak için birimler kullanırız. Böylece söz konusu olan büyüklüğün bizde uyandırdığı anlamı birbirleriyle karşılaştırarak nicelikler hakkında fikir sahibi oluruz. Örneğin kimyada çok kullanılan derişik ve seyreltik terimleri tek başlarına bir anlam taşımazlar. Bazılarına göre derişik olan diğerine göre seyreltik olabilir. Tatlı, tatsız gibi terimler de şahıslara göre değişen niceliklerdir. Bu tip kargaşayı önlemek için fiziksel nicelikler birimlerle ifade edilir. Üç temel birim var-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

dır. Diğer birimler ya bunlardan türetilir ya da bunların küçük ve büyük katlarıdır. Bu temel birimler **uzunluk, kütle** ve **zaman**dır. Bunları kullanarak iki temel birim sistemi oluşturulmuştur:

1) Uzunluk birimi santimetre **(cm)**, kütle birimi gram **(g)** ve zaman birimi saniye **(s)**, alınarak, terimlerin ingilizce karşılıklarının ilk harflerini bir araya getirilerek **C.G.S.** (cm, g, s,) sistemi oluşturulmuştur.

2) Uzunluk birimi metre **(m)**, kütle birimi kilogram **(kg)**, zaman birimi saniye **(s)** alınarak yine bu terimlerin ingilizce karşılıklarının ilk harfleri biraraya getirilmiş ve **M.K.S.** (m, kg, s) sistemi oluşturulmuştur.

1960 yılında, uluslararası birim birliğini sağlamak amacıyla uluslararası ağırlıklar ve ölçüler genel konferansında, kısa ismi SI olan ve MKS sistemine dayanan birim sistemi kabul edilmiştir.

Çizelge 1-2: SI Sisteminde Temel Birimler Gösterilmiştir.

Temel büyüklük	Birimin adı	Birimin sembolü
Uzunluk	Metre	m
Kütle	Kilogram	kg
Zaman	Saniye	s
Elektrik akımı	Amper	A
Termodinamik sıcaklık	Kelvin	K
Aydınlatma şiddeti	Candela	Cd
Madde miktarı	mol	mol

Bu birim sistemlerinden ihtiyaca uygun olanı kullanılabilir. Ancak uluslararası birliğe uymak için SI sistemini, kullanmak yararlı olur. Çizelge 1-3'de de **SI** sisteminden türetilen bazı birimler, sembol ve boyutlarıyla verilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çizelge : 1-3: SI Birimlerinden Türetilen Bazı Birimler

Temel büyüklük	Birim adı	Simgesi	Boyutu
Enerji, ısı miktarı			
Iş	Joule	J	$kgm.^2 s^{-2} = N.m = V.C$
Kuvvet	Newton	N	$kg\ ms^{-2} = Jm^{-1}$
Elektrik yükü	Coulomb	C	$A.s = JV^{-1}$
Elektriksel gerilim	Volt	V	$J\ (A.s)^{-1} = W.A^{-1}$
Elektriksel direnç	Ohm		$V.A^{-1}$
Güç	Watt	W	$J.s^{-1} = A^2.$
Elektriksel sığa	Farad	F	$C.V^{-1}$
Magnetik akı	Weber	Wb	$JA^{-2} = V.s$
Sıcak'.k derecesi	derece celsius	°C	0°C = 273,16K
Frekans	Hertz	Hz	devir s^{-1}

SI sisteminin yanında, çoğu zaman daha pratik olması nedeniyle kullanılması tercih edilen C.G.S (cm, g.s) sisteminin temel ölçüleri sembolleriyle beraber aşağıdaki Çizelge 1–4'de verilmiştir.

Çizelge 1 - 4 : C.G.S, Temel birim büyüklükleri

Temel büyüklük	Birim adı	Sembolü	En çok kullanılan büyük , küçük katları
Uzunluk	Santimetre	cm = 0,01m	km (kilometre) m (metre) dm (desimetre) cm (santimetre) mm (milimetre)
Kütle	Gram	$g = 10^{-3}$ kg	t (ton) kg (kilogram) g (gram) mg (miligram)
Zaman	Saniye	$s = \frac{1}{60}$ dakika	saat dakika s

Diğer büyüklükler Çizelge 1-2 ve 1-3 de verilenlerin aynısıdır. Önemli bir büyüklük de **hacim** ölçüsüdür. Her iki sistemde de en çok kullanılan hacim ölçü birimleri **Çizelge 1–5**'de verilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çizelge 1-5: CGS ve SI sistemlerinde kullanılan hacim ölçüleri.

	GGS		SI (MKS)	
	Semboller	Miktarı	Semboller	Miktarı
Hacim Ölçüleri	cm^3, ml	10^{-3} L	m^3	1000 L
	dm^3, L	1000ml		
	L (mikrolitre)	10^{-6} L		
	dL (desilitre)	100 cm^3		

1 - 3 ENERJİ, SICAKLIK

Isıtılmış suda, kömürde, odunda, sıkıştırılmış gazda, gerilmiş yayda, kimyasal bileşiklerde, atomun çekirdeğinde, kısaca maddenin tümünde değişik miktarda **enerji** vardır. Enerji kısaca; bir maddenin iş yapabilme gücüdür. Enerji değişik şekillerde bulunabilir. Bir cismin hareketinden dolayı meydana gelen enerjiye kinetik enerji (E_k), bulunduğu durumdan dolayı sahip olduğu enerjiye de potansiyel enerji (E_p) denir. Bu iki enerji türünün değişik şekilleri vardır. Bunlardan bazılarına örnek olarak **mekanik, ısı, kimyasal, elektrik, nükleer, manyetik ve ışık enerjileri** sayılabilir. Bu enerji türleri belli oranlar dahilinde bir birbirlerine dönüştürülebilirler. Enerjinin SI sistemindeki birimi Joule (J) dür. (Çizelge 1-2). Çoğu kez cal ve erg birimleriyle de ifade edilebilir. Bu birimler birbirlerine

10^7 erg = 1 Joule = 1 J **4,18 Joule = 1 kalori = 1 cal**

olarak çevrilir. Isı ve sıcaklık, çoğu zaman birbirine karıştırılan kavramlardır. Isı bir enerji şeklidir ve kalorimetre ile ölçülür. Sıcaklık ise tamamıyle göreceli kavramlar olan sıcaklık ve soğukluk terimlerinin bir ölçüsüdür. Sıcaklık soğukluk kavramları, şahsa, zamana ve bölgelere göre değişik anlamlar taşıyabilir. Kimimize soğuk gelen ortamlar kimimize göre sıcak olabilir. Bundan dolayı herşeyi bir birimle ifade etmek hem bilimler arası hem de insanlar arası anlaşmayı sağlayacağından sıcaklığı da bir birimle ifade etmek gerekmiştir. Sıcaklığın birimi derece santigrad (°C) veya derece kelvin (K)'dir. Derece Kelvin (K) ile derece santigrad (°C) arasındaki bağıntı : T(K) = t°C + 273,16 şeklindedir. Kimyada çoğu zaman sıcaklığın ölçüsü Kelvin cinsinden gösterilir. Kimyasal ölçümlerde sıcaklıktan söz edilmemişse 25 °C ya da 298 K alınması uygun bir alışkanlık olmuştur.

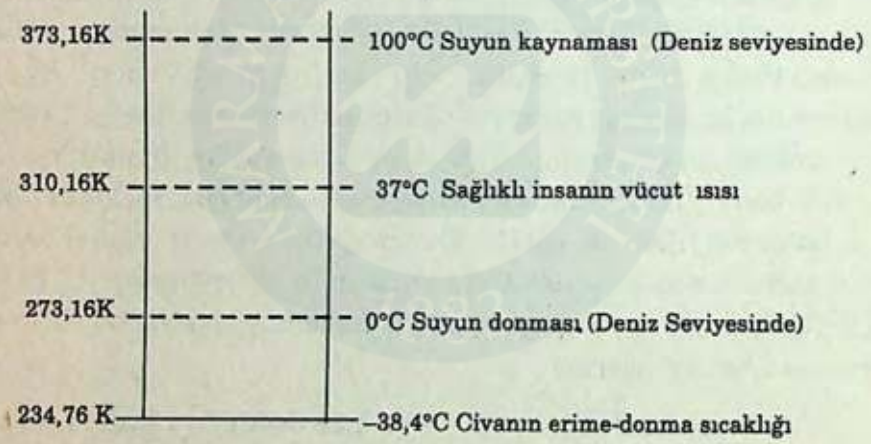
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Suyun deniz seviyesinde ve 1 atmosfer basınç altında donma ve erime sıcaklığı 0°C, aynı şartlar altında kaynama sıcaklığı ise 100°C kabul edilerek termometreler hazırlanmıştır. Suyun mutlak sıcaklık (T) yani Kelvin (K) cinsinden erime - donma ve kaynama sıcaklığını gösterecek olursak, °C'nin Kelvin derecesine (K) çevrilişi aşağıdaki şekilde yapılır.

100°C = 100°C + 273,16 = 373,16 K (Suyun kaynama sıcaklığı)

90,16K = 90,16 K - 273,16 = - 183°C (Oksijenin donma sıcaklığı)

0°C daki suyu 100°C a kadar ısıtmak için enerji verilmesi gerekir. Verilen enerjinin ölçüsü enerji birimlerinden olan erg, Joule ya da kalori ile ifade edilir. Suyun sıcaklığı ise derece ile ifade edilir.



Derece Santigrad (°C) ile derece Kelvinin (K) birbirine çevrilişi

1–4 ELEMENT VE BİLEŞİKLER

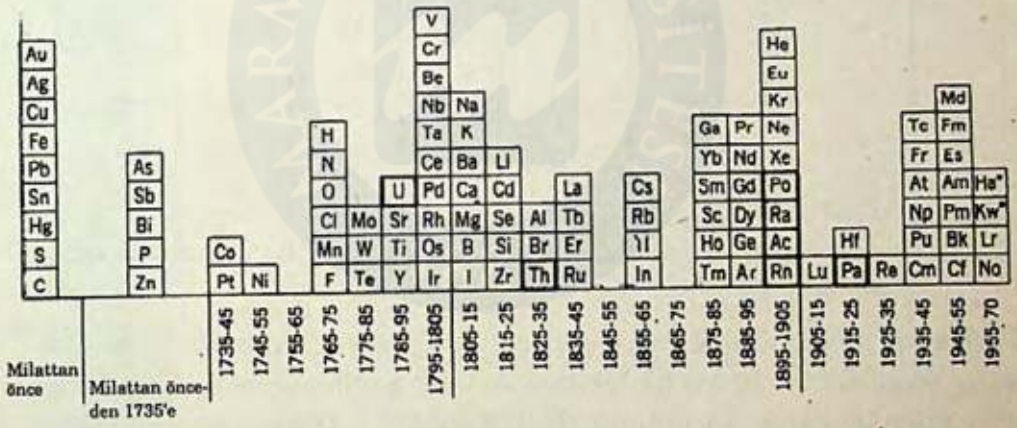
Bir madde aynı cins atomlardan oluşmuşsa **element** adını alır. Demir, altın, bakır, sodyum, hidrojen v.s elementdirler. Madde değişik atomlardan oluşmuşsa bu durumda **bileşik** olarak isimlendirilir. Su, bakırsülfat, yemek tuzu, şeker, paslı demir, sülfürik asit v.s bileşiktirler.

Element ve bileşiklerde maddeyi oluşturan temel yapı taşları birbirinden farklıdır. Elementin en küçük parçasına **atom**, bileşiğin en küçük parçasına ise **molekül** denir. Değişik atom ve değişik moleküllerden oluşan maddelere ise **karışım** denir. Ancak bir maddenin karışım halinde olması onun element ya da bileşik olma özelliğini kaybettirmez. **Tunç** karışım olup bakır, kalay ve çinko elementlerinin belli oranda biraraya

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

gelmesinden meydana gelmiş bir **alaşımdır**. Şekerli su, şeker ve su bileşiklerinden oluşmuş bir karışımdır. Karışımlara saf olmayan maddeler de denir. Bu güne kadar bildiğimiz elementlerin sayısı 105'tir. Bu elementlerin bir kısmı doğada * ya bileşikleri halinde (genellikle tuzlar, oksitler, karbonatlar, silikatlar gibi) veya elementel (altın, platin ve soy gazlar gibi) halde bulunur. Bir kısmı da laboratuvarlarda yapay olarak hazırlanır. Mevcut elementlerin keşif sıraları Çizelge 1–6'da gösterilmiştir. Yapay olarak hazırlanan elementlerin hepsi radyoaktif olup yaşama süreleri kısadır; doğal olarak oluşmuş radyoaktif elementlerin yaşama süreleri ise oldukça uzundur. Radyoaktif olmayan elementlerin yaşama süreleri hakkında fazla birşey söylemek mümkün değildir.

Çizelge 1-6 : Elementlerin Keşif Tarihleri



* Kurchatavium (Kw) ve Hahnium (Ha) sırasıyla 104. ve 105. elementlerdir. Bilinen elementlerin sayısı 105 olmasına karşılık mevcut bileşiklerin sayısını tâhmin etmek bile imkansızdır. Her geçen gün 100 binlerle ifade edilen yeni bileşikler hazırlanmaktadır. Bir fikir vermek amacıyla, sadece organik bileşiklerin sayısının 10.000.000 'dan fazla

---

* Doğa (Kainat) dediğimiz evren çeşitli gezegenlerden oluşmuştur. Dünyamızın içinde bulunduğu ve orta boydaki Galaksi adını alan samanyolundaki gezegenlerin sayısı 100.000.000=10^8 civarındadır. Kainatın tümündeki gezegenlerin sayısının 10^{24} civarında olduğu tahmin edilmektedir. Her maddenin bir molgramında Avogadro sayısı kadar tanecik olduğu düşünülürse ($6{,}02 \times 10^{23}$), bu iki rakamın arasında bir bağlantının olup olmadığı düşünülmeğe değer. Gezegenlerin yaydığı ışınların analizinden, kainatın tümünün aynı elementlerden oluştuğu anlaşılmaktadır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

olduğu ve her yıl 500.000 den fazla organik maddenin yapay yolla sentezlendiği veya doğal kaynaklarda keşfedildiğini söylersek bileşik sayısının ne denli fazla olduğu anlaşılır.

105 elementten, yüzde olarak ençok bulunan 8 elementin bulundukları ortamlara göre miktarları aşağıdaki çizelge 1-7'de verilmiştir.

Çizelge 1-7: En çok bulunan 8 elementin dağılımı

Sıra	Element	Bulunduğu Ortam (% olarak)					
		Yerküre	Atmosfer	Deniz suyu	Kuru toprak	Kuru sebze	İnsan vücudu
1	O	49,52	23,2	85,79	47,3	42,9	65
2	Si(SiO_2)	27,75	–	–	27,7	30	–
3	Al	7,51	–	–	7,8	–	–
4	Fe	4,70	–	$2x10^{-6}$	4,9	0,04	0,004
5	Ca	3,39	–	0,05	3,47	0,62	1,6
6	Na	2,64	–	1,14	3,0	0,43	0,3
7	K	2,40	–	0,04	2,46	1,68	0,4
8	Mg	1,94	–	0,14	2,24	0,38	0,05

Çizelge'den de görüldüğü gibi 8 element için verilen % miktarlar yer kürenin yaklaşık 15 - 16 km'lik bir katmanında bulunmaktadır. Geri kalan elementler ise ancak %1 oranını oluşturmaktadır. Diğer gezegenlerde bu oranların ne olduğunu bilemiyoruz. Ancak bildiğimiz kadarı ile diğer gezegenler de aynı elementlerden oluşmuştur.

1–5 ELEMENTLERİN İSİMLENDİRİLMESİ, SEMBOLLER VE BİLEŞİKLERİN İSİMLENDİRİLMESİ

a) Elementlerin isimlendirilmesi

Elementlerin isimlendirilmesinde değişik kriterler kullanılmıştır. Bunlardan bir kaçı aşağıda sıralanmıştır.

1) Elementin belirli özelliğine dayanan isimlendirmeler.

Bu tip isimlendirmeler daha çok, ilk keşfedilen elementlerin adlandırılmasında kullanılmıştır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Hidrojen (H) eski Yunancada su oluşturan anlamına geliyordu

Oksijen (O) Asit » » »

Klor (Cl) yeşilimsi sarı » » »

2) Elementin keşfedildiği bölgeye atfedilen isimlendirmeler.

Berkelyum (Bk), Kaliforniya'nın Berkeley şehrinde keşfedildiğinden bu ismi almıştır.

3) Keşfedilen ülkenin ismini andıracak şekilde isimlendirme.

Galyum (Ga), Latince Fransa'nın ismi olan Galla'den

Germanyum (Ge) » Almanya'nın » » Germany'den

4) Keşfeden bilim adamının adını hatırlatacak şekilde yapılan isimlendirmeler.

Curinyum, Mendelefyum, Lawrensiyum gibi

5) Son yıllarda keşfedilen fakat varlıkları ve özellikleri kesin olarak belirlenemeyen 106 - 109 arası elementler için, IUPAC*, keşifler kesinlik kazanıncaya kadar geçici isim ve sembollerin kullanılmasını tavsiye etmiştir. Buna göre sıfır dahil rakamlar göz önüne alınarak isimlendirme yapılmaktadır.

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
nil	un	bi	tri	quad	pent	hex	sept	oct	enn

Bu şemaya göre 106. elementin ismi rakamlar yanyana getirilerek sonuna **ium** ekinin getirilmesiyle gerçekleştirilir.

106 Un nil hex ium (Unilhexium)

b) Sembol seçimindeki esaslar

Şüphesiz element ve bileşiklerin isimlendirilmesinde her ülkenin diline uygun isimlendirme yolları vardır. Ancak uluslararası birliği sağlamak amacıyla isimlerden çok elementlerin sembolleri üzerinde durulur. Her yerde aynı sembol kullanılmasına rağmen isimler farklı farklı olabilir.

---

* International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) (Uluslararası temel ve uygulamalı kimya birliği)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

1960 yılında toplanan Uluslararası teorik ve uygulamalı kimya birliğinin (**IUPAC**) önerisine uymak, bilimde birliği sağlamak açısından uygundur. Bu kitapta mümkün olduğu kadar adı geçen birliğin önerilerine uyulacaktır. Bunun yanında dilimize yerleşmiş isimler de kullanılacaktır.

Sembollerin tayininde, genellikle elementin ingilizce adının ilk harfi ya da ilk iki harfi alınarak semboller oluşturulmuştur. Sembol iki harften oluşmuşsa birincisi büyük ikincisi küçük yazılır. Bazı Semboller ise elementin latince adından türetilmiştir. Çizelge 1–8'de bazı elementlerin isimlendirilmeleri görülmektedir.

Çizelge 1-8: Bazı Elementlerin İsimlendirilmesi

Elementin Sembolu	Adı	Türkçe adı
Br	**Br**omine (ingilizce)	Brom
Al	**Al**uminium (»)	Aluminyum
H	**H**ydrogen (»)	Hidrojen
Pb	**Pb**lumbum (Latince)	Kurşun
Cu	**Cu**prum (»)	Bakır

Türkçede isimlendirme ya IUPAC sistemine uyularak ya da kendi dilimizdeki karşılıkları kullanılarak yapılmaktadır.

c) Bileşiklerin isimlendirilmesi

Bileşiklerin isimlendirilmesinde kimyacılar iki şekilde hareket ederler. Birincisinde bileşiklerin klasik isimleri kullanılır, ikincisinde ise bileşiğin içinde değerliği en büyük olan iyonun adı belirtilir. Her iki sistemde de bileşiğin formülü esas alınarak isimlendirme yapılır. Bileşikleri değişik değerliklerde bulunabilen maddeler için daha çok ikinci isimlendirme tercih edilir. Aşağıdaki çizelgelerde bir kaç örnek verilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çizelge 1–9: 1 Metal ve ametallerden meydana gelmiş bileşiklerin isimleri

Formülü	Metalin değerliği	Değerliğe göre isim	Klasik isim	Metalin değerliği
NaCl	+1	Sodyumklorür	Sodyumklorür	Bu bileşiklerin katyonları bütün bileşiklerinde aynı değerliği taşırlar
BaO	+2	Baryum oksit	Baryum oksit	
Al_4C_3	+3	Aluminyum karbid	Aluminyum karbid	
CdS	+2	Kadmiyumsülfür	Kadmiyumsülfür	
$ZnSO_4$	+2	Çinkosülfat	Çinkosülfat	
$SnCl_4$	+4	Kalay (IV) klorür	Stannik klorür	
$SnCl_2$	+2	Kalay (II) klorür	Stannos klorür	
Hg_2Cl_2	+1	Civa (I) klorür	Merkürik klorür (Kalomel)	
$HgCl_2$	+2	Civa (II) klorür	Merküros klorür (Süblime)	
MnO_2	+4	Mangan (IV) oksit	Mangan dioksit	Bu bileşiklerin katyonları bileşiklerinde değişik değerler alınabiliyor
Mn_2O_5	+5	Mangan (V) oksit	Mangan pentaoksit	
Mn_2O_7	+7	Mangan (VII) oksit	Mangan heptaoksit	
CuCl	+1	Bakır (I) klorür	Kuprus klorür	
$CuCl_2$	+2	Bakır (II) klorür	Kuprikklorür	
$FeCl_2$	+2	Demir (II) klorür	Ferrosklorür	
$FeCl_3$	+3	Demir (III) klorür	Ferrikklorür	

Bu kurallara uyarak bütün kimyasal bileşikler isimlendirilebilir. Ancak şunu unutmamak gerekir: Bileşiğin formülü ve içindeki elementlerin değerliği bilinmeden yapılan isimlendirmenin hiçbir anlamı yoktur.

Değişik değerlikte katyon verebilen metallerin oluşturduğu bileşiklerin isimlendirilmesi çizelgenin incelenmesinden de anlaşılacağı gibi, önce metalin adı sonra paratez içinde Romen rakamıyla bileşikteki değerliği daha sonra bileşikteki ametalin ismi belirtilerek yapılır.

Bileşiği oluşturan elementlerin her ikisi de ametal ise bu durumda, bileşiğin formülünde önce yazılan ametalin değerliği, yine Romen rakamıyla ametalin adından sonra parantez içinde yazılır. Sonra ikinci ametalin adı söylenerek bileşiğin ismi tamamlanır. Çizelge 1–10 da iki ametalden meydana gelmiş bileşiklerden bazıları örnek olarak verilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çizelge 1 –10 : İki ametalden oluşmuş bazı bileşiklerin formül ve isimleri

Formülü	Değerliğe göre isim	Klasik isim
NO	Azot (II) oksit	Nitrik oksid veya Azot monoksit
N_2O	Azot (I) oksit	Nitros oksit » diozot monoksit
N_2O_3	Azot (III) oksit	Diazot trioksit
N_2O_5	Azot (V) oksit	Diazot pentaoksit
SO_2	Kükürt (IV) oksit	Kükürt dioksit
SO_3	Kükürt (VI) oksit	Kükürttrioksit
S_2Cl_2	Kükürt (I) klorür	Dikükürt diklorür
SF_6	Kükürt (VI) florür	Kükürt hekzaflorür
PCl_3	Fosfor (III) klorür	Fosfor triklorür
PCl_5	Fosfor (V) klorür	Fosfor pentaklorür
CO	Karbon (II) oksit	Karbon monoksit
CO_2	Karbon (IV) oksit	Karbon dioksit
CCl_4	Kükürt (IV) klorür	Karbon tetraklorür
Cl_2O_7	Klor (VII) oksit	Diklor heptaoksit

Çizelgede görüldüğü gibi elementlerin sayıları, klasik isimlendirmede elementin başına latince sayılarla yazılarak belirtilir. Ençok kullanılan sayısal ön ekler aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 1 - 11: Bazı ön ekler

Ön ekin adı	Mono	Di	Tri	Tetra	Penta	Hekza	Hepta	Okta	Nona	Deka
Anlamı	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Katyonu metal ve anyonu birden fazla ametal veya metal ile ametalden meydana gelmiş bileşiklerin isimlendirilmesindeki kural da şu şekilde özetlenebilir: Önce katyon görevi yapan metalin adı, daha sonra birden fazla atomdan oluşmuş olan anyonun adı söylenerek yapılır. Eğer metalin birden fazla değerliği yoksa Romen rakamıyla değerliği belirtilmez. Aşağıdaki çizelgede bileşik formülünde birden fazla atomdan oluşmuş anyon bulunduran bazı maddelerin isimleri verilmiştir. Birden fazla atomdan meydana gelmiş iyonlara poliatomik (polyatomic) iyonlar da denir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çizelge 1-12: Katyonu metal, anyonu birden fazla atomdan meydana gelmiş bazı bileşikler

Bileşiğin formülü	Adı
$Fe_2(SO_4)_3$	Demir (III) Sülfat (Demirin Fe^{2+} ve Fe^{3+} değerlikleri vardır)
$Ni(OH)_2$	Nikel (II) hidroksit (Nikelin Ni^{2+} ve Ni^{3+} » » »
$Sn(NO_3)_4$	Kalay (IV) nitrat (Kalayın Sn^{2+} ve Sn^{4+} » » »
$NaHCO_3$	Sodyumhidrojen karbonat veya sodyum bikarbonat
Na_2CO_3	Sodyum karbonat
Na_2SO_4	Sodyum sülfat
Na_3PO_4	Sodyum fosfat veya trisodyum fosfat
NaH_2PO_4	Sodyum dihidrojen fosfat
Na_2HPO_4	Disodyum monohidrojen fosfat
$Ba\ SO_4$	Baryum sülfat
$BaCrO_4$	Baryum kromat
$K_2Cr_2O_7$	Potasyum dikromat
$K\ ClO_3$	Potasyum klorat
$K\ ClO_4$	Potasyumperklorat
K_2SO_4	Potasyum sülfat
$KMnO_4$	Potasyumpermanganat
$K_2C_2O_4$	Potasyum okzalat

Bu çizelgeden de görüldüğü gibi bileşikte atom sayılarını belirtmek için çoğu kez mono, di, tri v.s gibi ön ekler kullanılarak sodyum trifosfat (Na_3PO_4), disodyum monohidrojen fosfat (Na_2HPO_4), sodyum dihidrojen fosfat (NaH_2PO_4) şeklinde isimlendirmeler yapılabilir.

d- İyon ve İyonların isimlendirilmesi

Bütün elementlerin elementel halde yükleri sıfırdır. Elementler birbirleriyle birleşerek bileşik verdiklerinde çoğu zaman iyon halinde bulunurlar. Bileşik yaparken metaller elektronlarını verir, ametaller ise bazen elektron verir, bazen alır ya da başka bir ametal ile elektronlarını ortaklaşa kullanırlar. Burada bileşiklerinde iyon halinde bulunan metal, ametal ve bunların oluşturdukları gruplar incelenecektir.

Bir element bileşik yaparken elektronlarını başkasına veriyorsa **katyon** oluşturur. **Katyon** pozitif değerlikli iyondur. Elektroliz esnasında katoda gittiğinden bu adı alır. Anyonlar da elektroliz olaylarında anoda doğru göçtüğünden onlara da **anyon** adı verilir. **Katyon** ve **anyonun** genel adı **iyon** dur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

İyonlar elektrikle yüklü atom ya da atom gruplarından meydana gelir. Tek bir elementten oluşan iyonlara basit iyon denir. Na^+, H^+, Ca^{2+}, Al^{3+} gibi katyonlar ile Br^-, Cl^-, S^{2-} gibi anyonlar basit iyonlara örnek olarak verilebilir. Birçok hallerde birden fazla atom birleşerek iyon gruplarını oluştururlar. Bunlara **kök** adı verilir. OH^-, NO_3^-, HCO_3^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-} gibi iyonların birden fazla atomdan oluştuğu görülmektedir. Buna göre iyonu aşağıdaki gibi tanımlamak mümkündür.

İyon : pozitif veya negatif yük taşıyan atom ya da atom gruplarından meydana gelen taneciklere iyon denir. İyonun pozitif veya negatif yük sayısına o **iyonun değerliği** denir. Na^+, H^+, Ag^+, Cl^-, Br^- birer değerlikli iyonlardır. Cu^{2+}, Hg^{2+}, SO_4^{2-} da iki değerlikli iyonlardır. Çizelge 1 - 13 de kimyasal reaksiyonlarda en fazla karşılaşılan bazı iyonlara örnekler verilmiştir.

Çizelge 1-13: Bazı belli başlı pozitif değerlikli iyonlar (Katyonlar)

(1+) Değerlikli iyon		(2+) Değerlikli iyon		(3+) Değerlikli iyon		(4+) Değerlikli iyon	
Formül	Adı	Formül	Adı	Formül	Adı	Formül	Adı
Au^+	Altın (I)	Cu^{2+}	Bakır (II)	Au^{3+}	Altın (III)	Sn^{4+}	Kalay (IV)
NH_4^+	Amonyum	Ba^{2+}	Baryum	Al^{3+}	Aluminyum	Ce^{4+}	Seryum (IV)
Cu^+	Bakır (I)	Hg^{2+}	Civa (II)	Sb^{3+}	Antimon (III)	Ti^{4+}	Titan (IV)
Hg_2^{2+}	Civa (I)	Zn^{2+}	Çinko	As^{3+}	Arsenik (III)	C^{4+}	Karbon (IV)
Fr^+	Fransiyum	Fe^{2+}	Demir (II)	Bi^{3+}	Bizmut		
Ag^+	Gümüş	Cd^{2+}	Kadmiyum(II)	Fe^{3+}	Demir (III)	(5+) Değerlikli iyonlar	
H^+	Hidrojen	Sn^{2+}	Kalay (II)	Go^{3+}	Galyum	Sb^{5+}	Antimon (V)
K^+	Potasyum	Ca^{2+}	Kalsiyum	Co^{3+}	Kobalt (III)	As^{5+}	Arsenik (V)
Rb^+	Rubidyum	Co^{2+}	Kobalt (II)	Cr^{3+}	Krom (III)	V^{5+}	Vanadyum (V)
Cs^+	Sezyum	Cr^{2+}	Krom (II)	Mn^{3+}	Mangan (III)	(6+) Değerlikli iyonlar	
Na^+	Sodyum	Pb^{2+}	Kurşun (II)	Ni^{3+}	Nikel (III)	Cr^{6+}	Krom (VI)
Tl^+	Talyum	Mg^{2+}	Mağnezyum	Ce^{3+}	Seryum (III)	Mo^{6+}	Molibden (VI)
		Mn^{2+}	Mangan (II)	Tl^{3+}	Talyum (III)	W^{6+}	Volfram (VI)
		Ni^{2+}	Nikel (II)	Ti^{3+}	Titan(III)	(7+) Değerlikli iyonlar	
		Sr^{2+}	Stronsiyum	V^{3+}	Vanadyum (III)	Mn^{7+}	Mangan (VII)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çizelge 1-14: Belli başlı bazı negatif iyonlar

–1 Değerlilik iyonlar		–2 Değerlilik iyonları	
Formal	Adı	Formül	Adı
CH_3COO^-	Asetat	$Cr_2O_7^{2-}$	Dikromat
HCO_3^-	Bikarbonat	CO_3^{2-}	Karbonat
$HC_2O_4^-$	Biokzalat	CrO_4^{2-}	Kromat
HSO_4^-	Bisülfat	HPO_4^{2-}	Monohidrojen fosfat
HSO_3^-	Bisülfit	$C_2O_4^{2-}$	Okzalat
HS^-	Bisülfür	O^{2-}	Oksit
BrO_3^-	Bromat	SO_4^{2-}	Sülfat
Br^-	Bromür	SO_3^{2-}	Sülfit
$H_2PO_4^-$	Dihidrojenfosfat	S^{2-}	Sülfür
F^-	Florür	$S_2O_3^{2-}$	Tiyosülfat
OH^-	Hidroksit	–3 Değerlikli iyonlar	
ClO^-	Hipoklorit	Formül	Adı
IO_3^-	İyodat	AsO_4^{3-}	Arsenat
I^-	İyodür	AsO_3^{3-}	Arsenit
ClO_3^-	Klorat	BO_3^{3-}	Borat
ClO_2^-	Klorit	$Fe(CN)_6^{3-}$	Ferrisiyanür
Cl^-	Klorür	PO_4^{3-}	Fosfat
BrO_4^-	Perbromat	– 4 Değerlikli iyonlar	
IO_4^-	Periyodat	Formül	Adı
ClO_4^-	Perklorat	$Fe(CN)_6^{4-}$	Ferrosiyanür
MnO_4^-	Permanganat	SiO_4^{4-}	Ortosilikat
SCN^-	Rodanur (Tiyosiyanat)	$P_2O_7^{4-}$	Pirofosfat
CN^-	Siyanür		

1–6 BİLEŞİKLERİN SINIFLANDIRILMASI

Etrafımızda karşılaştığımız bileşikleri dört ana gruba ayırmak mümkündür. Bunlar da kendi aralarında sayılamayacak kadar alt gruplara ayrılabilirler. Ancak her madde, özelliği ve kimyasal reaksiyonlara ilgisi yönünden bu dört grubun birine veya birden fazla gruba girebilir.

KİMYASAL MADDELER

1) Tuzlar 2) Asitler 3) Bazlar 4) Oksitler

Bu gruplar aşağıda açıklanmış ve her gruba ait örnekler verilmiştir.

1) Tuzlar : Metal ve ametal iyonlarından meydana gelmiş ve çoğunlukla suda çözünebilen bileşiklerdir.

$NaCl$, $Cu(NO_3)_2.xH_2O$, $Fe(CH_3CO_2)_2.xH_2O$, $KAl(SO_4)_2.12H_2O$	Suda çözünebilen tuzlar	$AgCl$, PbI_2, Hg_2SO_4, $CaCO_3$	Suda çözünmeyen veya az çözünen, tuzlar

2) Asitler: İki yada daha fazla ametalden meydana gelen bileşikler olup suda çözündüklerinde H^+ iyonu verebilen bileşiklerdir.

HCl, H_2SO_4, HNO_3, HBr, HI, H_3PO_4	Anorganik asitler	$HCOOH$, CH_3COOH, CH_3CH_2COOH	Organik asitler

3) Bazlar: Genellikle bir metal katyonu ile iki ametalden meydana gelen bir anyonun oluşturduğu bileşiklerdir. Bazlar sulu çözeltilerine OH^- iyonu verebilen maddelerdir. $NaOH$, $Ba(OH)_2$, $Fe(OH)_2$ gibi bazı maddeler bazlara örnek olarak verilebilir. İki ametalden oluşan bazlar da vardır (NH_3 gibi).

4) Oksitler: Metaller veya ametaller ile oksijenin oluşturduğu bileşiklerdir. Aşağıda bazı örnekler verilmiştir.

Metal oksitleri	**Ametal oksitleri**
K_2O	CO
CaO	NO
Fe_2O_3	SO_2
MnO_2	P_2O_5
PbO_2	Cl_2O_7
	B_2O_3

Yukarda sayılan 4 ana grup içine girmeyen hiçbir anorganik yapılı bileşik yoktur. Organik bileşikler sayıca oldukça fazladır ve sınıflandırılması çok daha karmaşıktır. Tuzların ve oksitlerin isimlendirilmeleri Çizelge 1–9, Çizelge 1–10 ve Çizelge 1–12'de gösterilmiştir.

Burada sadece asitler ve bazlardan kısaca söz edilecektir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Asitler ve Bazlar

1) Asitler: Asitlerin tanımı için değişik ifadeler kullanılabilir. Bunların en yaygını, "asitler; sulu çözeltilerine hidrojen iyonu (H^+) verebilen maddelerdir" şeklinde ifade edilen tanımıdır. Asitler, mavi turnusol kağıdını (kimyasal indikatör) kırmızıya çevirirler. Sulu çözeltileri elektrik akımını iletir. Karbonat denen maddelerle reaksiyona girdiklerinde karbondioksit gazı çıkarırlar. Bazlarla birleşerek tuzları oluştururlar, tatları ekşidir. Asitlerin hidrojen iyonları (H^+) su ile reaksiyon verirler.

$$H^+ + H_2O(s) \rightarrow H_3O^+$$

H_3O^+ 'ya hidronyum iyonu da denir.

Asitlerin isimlendirilmesi:

Asitler sulu çözeltilerine hidrojen iyonu veren maddeler olduğuna göre isimlendirilmeleri şu şekilde yapılır:

Formülünde hidrojen ve klor iyonları bulunan asidin isimlendirilmesinde; hidrojenin adı hidro şeklinde belirtilir ve klor elementinin klor sonuna - ik eki getirilir: **hidro-klor-ik** asid → yani **hidroklorik** asit. Kısaca **hidro** kelimesinin sonuna ametalin adı ve ametalin sonuna da - ik eki konularak asidin adı oluşturulur. Aşağıdaki listede en çok kullanılan asitlerin adları verilmiştir. Çoğu asitlerin bölgesel ve özel isimleri vardır.

Çizelge 1-15: Bazı asitlerin isimleri

Formülü	Kökü	Adı	Kullanım ismi	Halk arasında Ticari ismi
HCl	Cl^-	Hidroklorik asit	→ Klorür asidi	Tuz ruhu
H_2SO_4	SO_4^{2-}	Hidro sülfürik asit	→ Sülfürik asit	Akü asidi
HNO_3	NO_3^-	Hidronitrik asit	→ Nitrik asit	Kezzap
H_3PO_4	PO_4^{3-}	–	→ Fosforik asit	–
H_2CO_3	CO_3^{2-}	–	→ Karbonik asit	–
CH_3COOH	CH_3COO^-	–	→ Asetik asit	Sirke asidi

2) Bazlar: Asitlerin tanımına benzer şekilde, sulu çözeltilerine hidroksit iyonu veren maddelerdir. Kırmızı turnusol kağıdını mavi yaparlar. Elektriği asitler kadar olmasa da iyi iletirler, acımsı tatları vardır. Sulu çözeltilerinde katyon (genellikle metal katyonu) ve hidroksil (OH^-) iyonları vardır. Asitlerle reaksiyona girerek tuzları oluştururlar.

$$\text{Asit} + \text{Baz} \rightarrow \text{Tuz}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bazların isimlendirilemesi: Önce bazın katyonu söylenir, sonuna hidroksit ilâve edilir. Bileşiminde Na^+ katyonu ve OH^- anyonu bulunan bazın ismi **sodyumhidroksit** şeklindedir. Aşağıdaki çizelgede en çok kullanılan bazlardan birkaç örnek verilmiştir.

Çizelge 1-16 : Bazı bazların isimleri

Formülü	Katyonu	Adı	
$NaOH$	Na^+	Sodyum hidroksit	
KOH	K^+	Potasyum hidroksit	
$NH_4OH(NH_3)$	NH_4^+	Amonyum hidroksit	
$Ca(OH)_2$	Ca^{2+}	Kalsiyum hidroksit	
$Fe(OH)_2$	Fe^{2+}	Demir (II) hidroksit	Metalin değişik değerlikleri olduğundan parantez içinde değerlik belirtilir.
$Fe(OH)_3$	Fe^{3+}	Demir (III) hidroksit	
$Cr(OH)_3$	Cr^{3+}	Krom (III) hidroksit	
$Cr(OH)_6$	Cr^{6+}	Krom (VI) hidroksit	
$Al(OH)_3$	Al^{3+}	Aluminyum hidroksit	

NH_3 molekülünde OH^- iyonu olmamasına rağmen bazdır. Çünkü, sulu ortamda,

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH$$

reaksiyonu meydana gelir ve NH_3, molekül formülünde OH^- iyonları olmadığı halde bazların gösterdiği özellikleri gösterir.

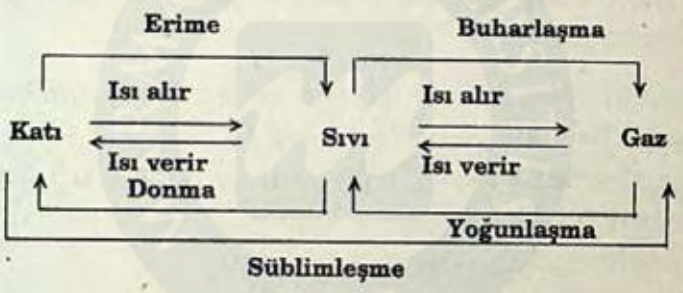
1-7 FİZİKSEL ÖZELLİKLER

Bir maddeyi tarif ederken onun fiziksel özelliklerini saymaya çalışırız. Fiziksel özelliklerden bazıları duyu organlarımızla hemen farkedilebilir. Bunlar; tat, koku, renk,sertlik, yumuşaklık gibi özelliklerdir. Bu gibi özellikler çoğu zaman yeterli değildir. Kimyacılar daha çok; **erime, donma, buharlaşma, süblimleşme, kırılma indisi, iletkenlik, çözünürlük, akışkanlık, yoğunluk, kristal düzeni** gibi fiziksel özelliklerle ilgilenirler.

Fiziksel özellikler saf bir maddeyi diğerlerinden ayıran en önemli özelliklerdir. Saf maddeye bir maddenin katılması durumunda fiziksel

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

özellikler değişir. Saf suyun açık havada deniz seviyesinde kaynama sıcaklığı 100°C dir. Suya bir miktar yemek tuzu ilave edilecek olursa kaynama noktası yükselir. Kaynayan saf suyun tamamı buharlaşıncaya kadar sıcaklığı sabit kalır. Evlerde tenceredeki, laboratuvarda ise balondaki madde kaynadıktan sonra ateşin miktarı azaltılır. Çünkü ateşin yüksek olması sıcaklığı değiştirmez. Suyun diğer bir önemli özelliği de erime noktasıdır. Yine deniz seviyesinde ve açık hava şartlarında saf suyun erime noktası 0°Cdir. Suya bir miktar yemek tuzu koyacak olursak donma noktası düşer. Bu özellikten yararlanarak kışın buzlu yollara tuz dökülür ve bu şekilde yolların buzlanması önlenir. Maddenin üç fiziksel hali arasında aşağıda gösterildiği gibi bir ilişki vardır.



Bir fiziksel halden diğerine geçiş saf maddeler için karakteristik olup sabit sıcaklıkta meydana gelir. Örneğin saf su 1 atm basınçta 0°C'da donar, 100°C'da kaynar. Diğer bütün fiziksel özellikler de her maddenin kendisine özgüdür; altının kendine özgü sarı renkli olması, gümüşün gri renkli olması gibi. Yukarıda su için söylenenler, bütün saf maddeler için de geçerlidir. Yani her maddenin belli erime, donma ve kaynama sıcaklığı vardır.

Kimyada çoğu zaman fiziksel özelliklerden yararlanarak maddelerin saflık dereceleri tayin edilebildiği gibi, birçok kimyasal işlemlerde fiziksel özellikler önem kazanır. Daha sonra görüleceği gibi odunun yanması kimyasal bir olaydır. Kuru odunun yaş oduna oranla daha kolay yandığını biliyoruz. Kuru olma hali fiziksel bir hal olup, kimyasal işlem olan yanmayı kolaylaştırmıştır. Demirin paslanması kimyasal bir olay olduğu halde parlak ve nemsiz demir kolay paslanmaz. Demirin nemsiz olması fiziksel halin bir sonucudur. Demirin, krom ve karbonla belli oranda karışması hem sertliğini hem de paslanmaya karşı direncini arttırır. Yani demirin fiziksel hali, onun kimyasal reaksiyonlara girmesine etki eder.

ERSİTESİ YAYINEVİ

1-8 KİMYASAL DEĞİŞMELER VE KİMYASAL ÖZELLİKLER

Birden fazla madde, yeni bir yapı oluşturacak şekilde birleşir ve bu arada yapılarında bir değişiklik olursa bu maddeler kimyasal değişmeye uğramıştır denir. Kimyasal değişme olurken çoğu zaman fiziksel hal ve özelliklerde de değişiklik olur. Örneğin demirin havada paslanmasını inceleyelim. Demirin paslanmadan önce kendine özgü bir parlaklığı, şekli ve sertliği vardır. Paslandıktan sonra şekli ve rengi değişir. Paslanma olayı bir kimyasal olaydır. Fakat şekil ve görünümünde meydana gelen değişiklikler ise fiziksel olaylardır. Fiziksel değişikler çoğu kez bir kimyasal olayın yer aldığını gösteren sonuçlardır. Düz parlak demirin, pürüzlü ve koyu renkli halde bulunan pasa dönüşmesi demirin kimyasal değişikliğe uğradığını gösterir.

Odun ve kömür yandığında, kimyasal değişmenin yanında fiziksel değişmeye de uğrar. Bazı kimyasal değişmelerde meydana gelen fiziksel değişim duyu organlarımızla anlaşılamayabilir, ancak duyarlı fiziksel ve kimyasal yöntemlerle bu değişikliğin farkına varmak mümkündür. Bazı asit - baz çözeltilerinin reaksiyonları buna örnektir.

Kimyasal değişmede bazen maddenin üç temel hali olan katı, sıvı ve gaz hallerinde dönüşüm olabilir. Solunum esnasında oksijen alır, karbondioksit veririz. Kireç taşından kireç ve karbondioksit meydana gelir. Sönmemiş kireç, su ile reaksiyona girer. Bu değişimlerin hepsinde başlangıçtaki maddelerden farklı maddeler oluşmuştur. Çoğunun fiziksel hali değişmiştir. Örneğin sıvı suyun elektrolizini düşünelim. Elektroliz sonucunda 2 hacim hidrojen gazına karşı 1 hacim oksijen gazı meydana gelir. Sıvı su kimyasal değişikliğe uğrarken fiziksel halinde de değişme olmuştur. Suyun elektrolizi örneğinde su kimyasal olarak değişirken yapı bakımından da değişmiştir. Su kendini oluşturan oksijen ve hidrojene ayrılmıştır. Bu gibi parçalanma olaylarına bozunma olayları denir.

Yukardaki demirin paslanması, odun ve kömürün yanması örneklerinde birleşme olmuş yani yeni bileşikler meydana gelmiştir. Bu sırada bileşiklerin niteliklerinde meydana gelen değişiklikler **kalitatif** değişiklikler, miktarında olan değişiklikler ise **kantitatif** değişiklikler olarak isimlendirilir.

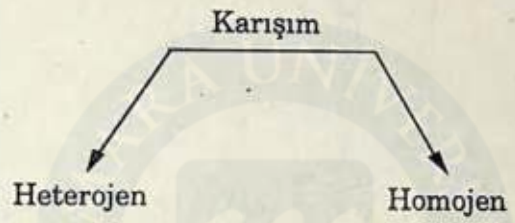
Genellikle kimyasal değişmeler sonucunda meydana gelen maddelerin kimyasal etkinlikleri başlangıçtaki maddelerin kimyasal etkinlikle-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

rine oranla daha düşüktür. Yine demir örneğine dönecek olursak; demir başlangıçta kimyasal değişmeye yatkın bir madde iken, ondan oluşan pas, demir kadar kimyasal değişikliğe uğramaya yatkın değildir.

1 -9 KARIŞIMLAR VE KARIŞIMLARIN AYRILMASI

Birden fazla maddenin rasgele oranlarda bir arada bulunmasıyla **karışımlar** oluşur. Karışımı oluşturan maddeler arasında hiçbir kimyasal ilişki olmayabilir sadece fiziksel olarak birbirlerinin içinde dağılmış olabilirler. Karışımlar iki sınıfa ayrılır:



Heterojen Karışım: Karışımı meydana getiren maddeler birbirleriyle tam olarak karışmaz. Kum - odun talaşı, Demirtozları - Kükürt, Zeytinyağı - su, Kum - su gibi karışımlar örnek verilebilir.

Homojen karışım: Karışımı oluşturan maddeler birbiri içinde tamamen karışmıştır. Dışardan bakıldığında tek madde imiş gibi görünürler. Bu karışımlar daha çok sıvı içinde maddelerin çözünmesinden oluşur. Tuzlu su, şekerli su, alkol su karışımı olan kolonya ve metal alaşımları örnek olarak verilebilir.

Karışımların birbirinden ayrılması:

a) Heterojen karışımların birbirinden ayrılması:

Bu karışımları oluşturan maddeler birbirleriyle tam olarak karışmadıklarından bunları kolayca ayırmak mümkündür. Çeşitli metodlardan yararlanılabilir. Aşağıda bazı metodlardan kısaca bahsedilecektir.

1) Süzme yöntemi

Daha çok bir sıvı ile bir katıdan oluşmuş karışımları birbirinden ayırmak için baş vurulan basit bir fiziksel ayırma yöntemidir. Şekil 1–5'de kum - su karışımı gibi maddelerin süzme yöntemiyle ayrılmasında yararlanılan düzenek görülmektedir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 1 - 5 : Süzme düzeneği

2) Yüzdürme yöntemiyle ayırma

Yoğunlukları birbirinden çok farklı maddelerden oluşmuş karışımlar (odun - kum gibi) her iki maddenin de çözünemeyeceği bir sıvı ortamda karıştırılır. Örneğin odun kum karışımı su ile çalkalanır ve dinlenmeye bırakılırsa kum dibe çöker odun talaşı suyun yüzünde kalır. Böylece odun ve kum birbirinden ayrılmış olur.

3) Mıknatıslık özelliklerinden yararlanarak ayırma

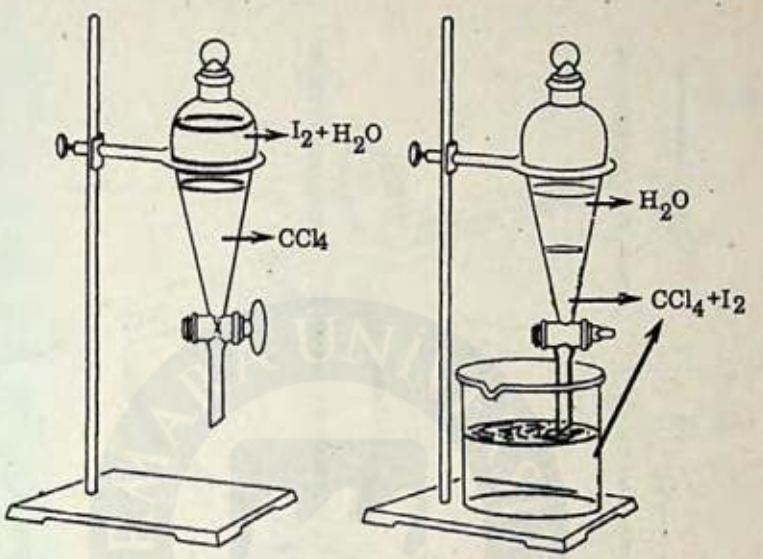
Çok özel durumda uygulanabilen bir ayırma yöntemidir. Örneğin mıknatıslık özelliği olan demir tozları ile kükürtten oluşan bir karışıma mıknatıs yaklaştırıldığında, demir tozları mıknatıs üzerinde toplanarak kükürtten ayrılabilir.

4) Fazlardan Yararlanarak ayırma

Su - Zeytinyağı gibi karışımları birbirinden ayırmak için bir ayırma hunisinden yararlanılır. Yoğunluğu fazla olan sıvı altta, az olan ise üstte yerleşir. Ayırma hunisinin musluğu açılarak yoğunluğu fazla olan

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

sıvı akıtılır diğeri ayırma hunisinin içinde kalır. Şekil 1–6'da ayırma hunisiyle sıvıların birbirinden ayrılması gösterilmektedir.



Şekil 1 - 6 : Ayırma hunisiyle karışımları ayırma düzeneği

a) I_2 + H_2O üst faz, CCl_4 alt faz; iki faz kuvvetle karıştırılıp iyodun CCl_4'e geçmesi sağlanıyor.

b) üst faz H_2O; alt faz CCl_4+I_2

b) Homojen karışımların birbirinden ayrılması

Homojen karışımları birbirinden ayırmak için yararlanılan yöntemler çok değişiktir. Burada bir kaç yöntemden kısaca bahsedilecektir.

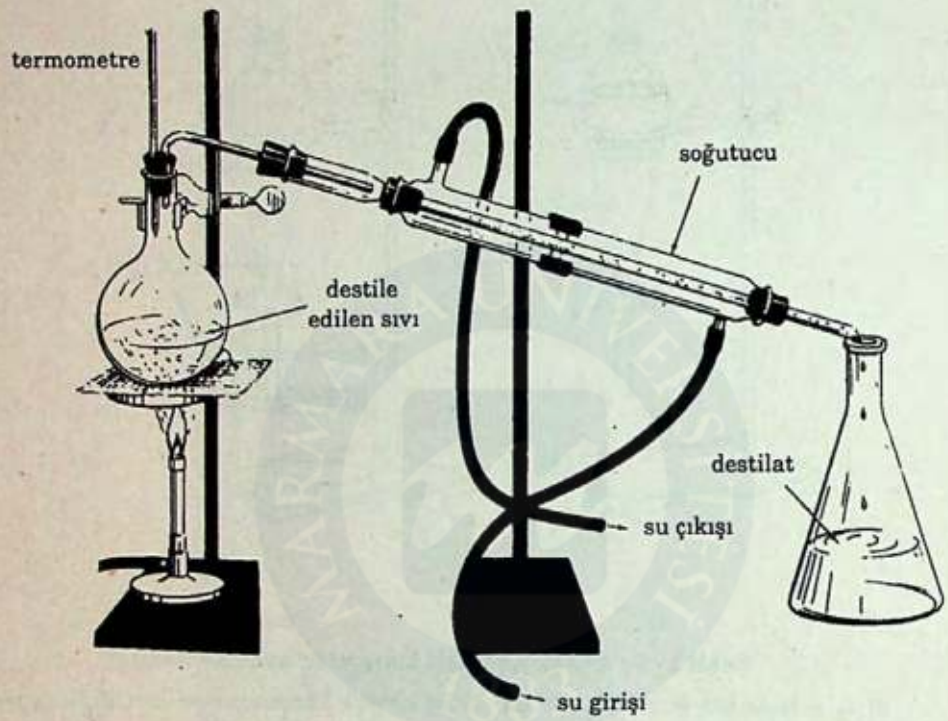
1) Destilasyon yöntemiyle ayırma

Birbiriyle tamamiyle karışan ve sıvı halde bulunan karışımları ayırmanın en kolay yolu **destilasyon** yöntemidir. Bu yöntemde karışan, sıvıların kaynama noktalarının farklı olması durumunda destilasyonla ayrılabilir. Örneğin birbirinin içinde her oranda karışan, kaynama noktaları sırasıyla 78°C, 100°C ve 260°C olan alkol, su ve gliserini destilasyon yöntemiyle ayırmak mümkündür. Şekil 1–7'de destilasyon yönteminin uygulanışı gösterilmiştir.

Ayrıca bu yöntemle, sıvı çözücü içinde çözünmüş katılarla çözücüyü birbirinden ayırmakta mümkündür. Örneğin su - tuz karışımında ki

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

su ve tuzu birbirinden ayırmak için su destile edilir. Tuz balonun içinde katı olarak kalır.

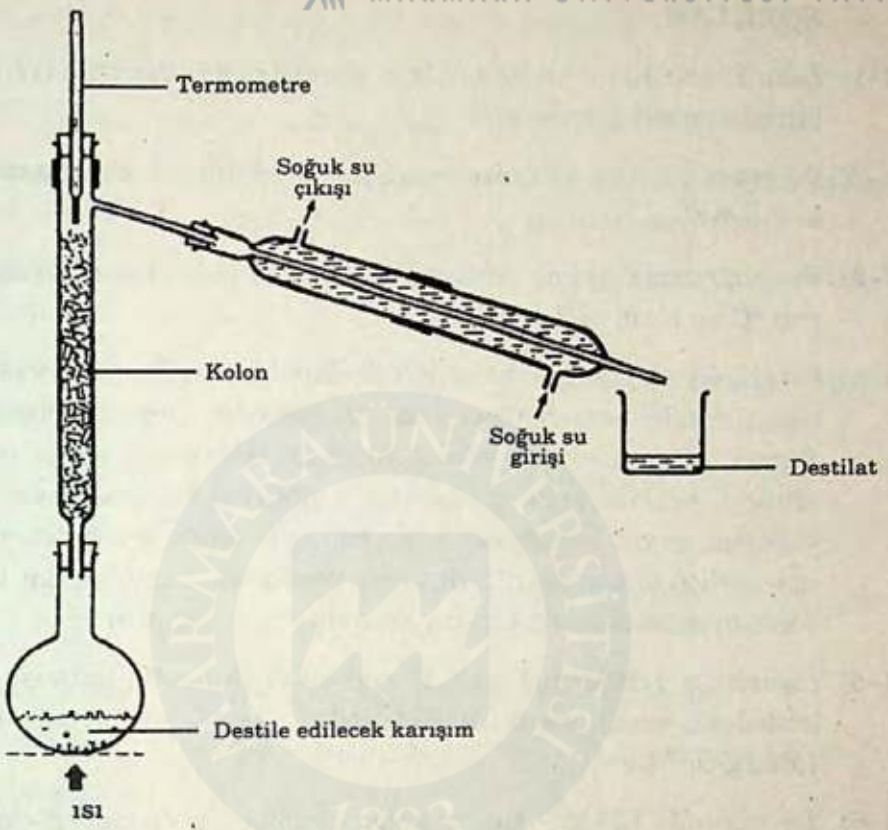


Şekil 1 –7 : Destilasyon yöntemi ile karışımların birbirinden ayrılması

2) Ayrımsal Destilasyon yöntemiyle ayırma

Bu yöntem de birbiri içinde tamamiyle karışmış ve kaynama noktaları birbirine çok yakın olan maddelerin ayrılmasında yararlanılan bir metoddur. Ayrılması istenen madde Şekil 1–8'de görüldüğü gibi bir balona konur. Balonun ağzına uzunca bir kolon yerleştirilir. Kolonun içine cam parçaları veya ince çakıl taşlarından bir kaç tane konur. Alttan ısıtılan karışım, içinde en uçucu olan madde önce ayrılacak şekilde buharlaşır. Bu yöntemle kaynama noktaları arasında 0,5°C fark olan maddeleri bile ayırmak mümkündür. Bu yöntem ham petrolü saflaştırmak için kullanılabilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 1 - 8 : Ayrımsal (kısımlamalı) destilasyon düzeneği

3) Ekstraksiyon (Çekme) yöntemiyle ayırma

Bir sıvı içinde çözünmüş birden fazla maddeyi ayırmak için baş vurulan bir metoddur. Bunun için öyle bir çözücü seçilirki karışımdaki maddelerin sadece birisini çözsün ve de karışımın bulunduğu sıvı ile karışmasın. Örneğin benzoik asit ve tuz içeren sulu bir karışımından, benzoik asit ve tuzu ayırmak için bu karışım bir ayırma hunisine konur. Su ile karışmayan ve benzoik asidi tuza göre daha fazla çözen ikinci bir çözücü seçilir. Eter bu işlem için uygun bir ekstraktır. Eter ve su - tuz - benzoik asit karışımı kuvvetle çalkalanarak durulmaya bırakılır. Eter karışımın içindeki benzoik asidi alarak suyun üzerinde toplanır. Ayırma hunisinin altındaki musluk açılarak su tuz karışımı alınır. Huninin içinde benzoik asitli eter vardır. Eter kolay buharlaştığı için sıcak bir yere örneğin kaynamakta olan suyun buharına tutularak uçurulur ve benzoik asit katı olarak elde edilir.

Tuz su karışımını ayırmak için ise daha önce anlatılan destilasyon yönteminden yararlanılır. Bu işlemler için gerekli ayırma hunisi ve destilasyon cihazları daha önceki ayırma yöntemlerinde verilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

SORULAR

1–1) Zehirli olmadığını bildiğimiz, biri şekerli diğeri tuzlu iki sıvıyı birbirinden nasıl ayırırsınız?

1– 2) 20 gram odunun 12 gramı yandığında odunun % kaçı yanmadan kalmıştır?

1–3) Suyun, normal erime - donma, kaynama - buharlaşma sıcaklıklarını °C ve K cinsinden veriniz.

1–4) Aşağıdaki olaylardan hangileri **fiziksel**, hangileri **kimyasal** ve hangilerinde hem fiziksel hem de kimyasal değişim olmuştur? Buzun erimesi, erimiş yemek tuzunun elektrolizi, yağın tavada erimesi, şekerin suda çözünmesi, naftalinin buharlaşması, kar yağması, çayın soğuması, solunum neticesinde aldığımız oksijenin karbondioksit olarak dışarıya verilmesi, kireç taşının kirece dönüşmesi, sönmemiş kirecin sönmüş kirece dönüşmesi.

1–5) Yoğunluğu 1,840g/cm^3 olan 15 cm^3 sülfürik asidin kütlesine eşit kütledeki, asetik asidin hacmi nedir? (Asetik asidin yoğunluğu 1,040 g/cm^3 tür)

1–6) Yer yüzünde 120 kg - kuvvet gelen bir cisim, ayda kaç kg - kuvvet gelir?

1– 7) Kaynama noktası 892 °C olan bir cismin Kelvin derece (K) cinsinden kaynama sıcaklığı nedir?

1–8) Donma noktası 14 K (derece) olan hidrojenin donma sıcaklığı kaç °C dır?

1–9) 1m^3, kaç dm^3 (L), kaç cm^3 ve kaç mm^3 tür?

1–10) 1 kg, kaç g ve kaç mg dir?

1–11) Evrende en çok bulunan iki element hangileridir?

1–12) Aşağıda formülleri yazılan, metal ve ametalden oluşmuş bileşiklerin klasik ve varsa başka isimlerini veriniz.

BaO, $ZnSO_4$, $SnCl_4$, $SnCl_2$, Hg_2Cl_2, $HgCl_2$, MnO_2, Mn_2O_5

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

1–13) İki ametalden oluşan, aşağıda formülleri verilen maddelerin isimlerini belirtiniz.

NO, N_2O_5, SO_2, SO_3, S_2Cl_2, PCl_3, PCl_5, CO, CO_2, CCl_4, Cl_2O_7

1–14) Katyonu metal, anyonu birden fazla elementten meydana gelen aşağıda formülleri gösterilen bileşikleri adlandırınız.

$Ni(OH)_3$, $NaHCO_3$, Na_2CO_3, NaH_2PO_4, Na_3PO_4, $KClO_3$, $KClO_4$, $KMnO_4$

1–15) İyon, anyon, katyon, değerlik nedir? +1, +2, +3, -1, -2, -3, -4, değerlikli iyonlara birer örnek veriniz.

1–16) Bileşik ve element nedir? Herbirine en az beşer örnek veriniz.

1–17) Bileşikler kaç ana grupta sınıflandırılabilir?

1–18) Tuz, asit, baz, oksit ne demektir? Herbirine ayrı ayrı ikişer örnek veriniz.

1–19) Asit ve bazların ortak olan birer özelliklerini söyleyiniz.

1–20) HCl, HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4 formülleriyle verilen asitlerin isimlerini belirtiniz.

1–21) NH_3, KOH, $Fe(OH_2)$, $Cr(OH)_3$, $Al(OH)_3$ maddeleri hangi sınıf bileşiklere girer? Herbirinin adını ayrı ayrı yazınız.

1–22) Kum ile şeker, su içinde karışım halinde bulunmaktadır. Üçünü de ayrı ayrı elde etmek isterseniz nasıl bir yol izlersiniz?

1–23) Karışımları sınıflandırınız. Herbirine ayrı ayrı örnekler veriniz.

1–24) İki sıvıdan oluşmuş homojen bir karışımı nasıl ayırırsınız?

1–25) Kaynama noktaları birbirine çok yakın iki sıvıyı birbirinden ayırmak için hangi yönteme baş vurursunuz?

MARMARA ÜNİVERSİTESİ 1883

MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM II

TEMEL KANUNLAR

Elementlerin birbirleriyle olan ilişkisini, bileşiklerin yapısını, fiziksel ve kimyasal özelliklerini açıklamak için bazı temel kanunlardan yararlanılır. Bu kanunlara örnek olarak maddenin korunumu kanunu, belirli oranlar kanunu ve katlı oranlar kanununu sayılabilir.

2–1 MADDENİN KORUNUMU KANUNU

Kimyasal bir olayda reaksiyona giren maddelerden yeni maddeler oluşur. Oluşan yeni maddeler çoğu zaman başlangıç maddelerine, özellik ve kullanım bakımından benzemezler. Kireçtaşı olarak bildiğimiz kalsiyum karbonattan (başlangıç maddesi), kireç (katı) ve karbon dioksit (gaz) maddeleri meydana gelir. Başlangıç maddesi olan kireç taşı ile ürünlerin özellikleri tamamen farklıdır. Başlangıç maddelerine, reaksiyona girdiklerini belirtmek için reaktantlar (**reaksiyona giren maddeler**), oluşan maddelere de ürünler (**reaksiyondan çıkan maddeler**) denir. Kimyasal bir olay

Reaksiyona giren maddeler $\longrightarrow$ **Ürünler**

şeklinde gösterilir. Kimyasal bir reaksiyonda, reaksiyona giren maddelerin cins ve özellikleri değişime uğramasına karşılık, değişmeyen bir özelliği vardır. Bu değişmeyen ve sabit kalan özellik maddenin kütlesidir. Kimyasal değişme esnasında maddelerin miktarında bir azalma ya da artma olmaz. Kimyasal bir reaksiyon için

Reaktantların kütlesi ($\mathbf{m_R}$) = Ürünlerin kütlesi ($\mathbf{m_Ü}$)

veya kısaca

$$\mathbf{m_R = m_Ü}$$

yazılabilir.

Bu söylediklerimizi şu şekilde özetlemek mümkündür: **Bir kimyasal reaksiyon sonucunda madde yok edilemez, yoktan da var edilemez; ancak madde bir halden diğer bir hale dönüştürülebilir.** Yani bir kimyasal reaksiyona giren maddelerin kütleleri toplamı, reaksiyonda oluşan maddelerin kütleleri toplamına eşittir. İçinde bir miktar nem ve 56 gram demir ile 16 gram oksijen bulunan ağzı tamamıyla kapalı bir tüp düşünelim. Tüpü içindekilerle beraber, oda sıcaklığında tarta-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

lım; bunun kütlesi (**m**) olsun, ısıtmak süretiyle demirin tamamını demir okside dönüştürelim. Oda sıcaklığına kadar soğutup tekrar tartalım. Yukarda söylediklerimize göre, ikinci tartımda da kütlenin aynı (**m**) olması gerekir. Yani

Nem+Tüp + 56 g Demir + 16g Oksijen = Tüp+72 g Demir Oksit + Nem olur.

Terazinin kimyasal olaylarda rolü çok büyüktür. Teraziyi ilk defa kimyaya 1774 yılında **Lavoisier*** sokmuştur. Bu bilim adamı, demirin oksitlenmesine benzer bir deney yapmıştır; kalayın oksijenle oksitlenmesi sonucunda reaksiyona giren kalay ve oksijenin kütleleri toplamının, reaksiyon sonunda oluşan kalay oksidin kütlesine eşit olduğunu görmüştür. Buradan da teknolojinin ancak maddenin görünüm ve kullanımında değişiklik yapabileceği, atıl olan kapasiteyi kullanır duruma getirebileceği, bunun yanında yoktan var edemeyeceği, var olanın da ancak kullanım ve görünümünü değiştirebileceği gerçeği ortaya çıkıyor. Ancak Einstein, maddenin tamamıyla enerjiye veya enerjinin tamamıyla maddeye dönüşebileceğini teorik olarak göstermiştir. Bu ifade şu şekilde yazılabilir.

$$E = mc^2$$

Burada **m** cismin kütlesini, **c** ışık hızını ($3x10^8$ ms^{-1}), E de enerjiyi göstermektedir. Kütlenin birimi gram, ışık hızının birimi cm/s alınırsa, enerjinin birimi erg olur. Enerjinin Korunumu Kanunu olarak bilinen bu kanuna göre, bir cisim ışık hızıyla hareket ederse tamamıyla enerjiye dönüşür. Işık hızı limit hız kabul edilir ve hiçbir cismin hızı ışık hızına ulaşamaz.

---

*Lavoisier, Fransız bilim adamı, hukukçu olmasına rağmen özel merakıyla kimyada bilimsel düşünceyi yerleştirenlerin başında gelir. Oksijenin ve nemin kimyasal olaylarda büyük etkisi olduğunu ispatlamıştır. 1789 Fransız ihtilali zamanında tütün yapraklarını nemlendirerek kırılmalarını önlemesi ve halen bu tekniğin kullanılmış olması çok enteresandır. O zamanın ihtilal mahkemesi Lavoisier'nin tütün yapraklarını nemlendirme işlemini kiloyu arttırmak için yaptığını iddia etmiş ve idam etmiştir. Mahkeme başkanına Lavoisier'in bilim adamı olduğunun hatırlatılması üzerine, başkan «**İhtilalin bilim adamına ihtiyacı yoktur**» demiştir

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Örnek 2–1 Kütlesi yaklaşık olarak $9{,}11 \times 10^{-28}$ g olan elektronun, ışık hızıyla hareket ettiğinde tamamıyla enerjiye dönüştüğü varsayıldığına göre, oluşan enerjiyi, erg, Joule ve kalori cinsinden bulunuz.

Çözüm: $E = m.c^2 = 9{,}11 \times 10^{-28}\ (g) \times (3 \times 10^{10})^2 (cm/s)^2 = 8{,}2 \times 10^{-7}$ erg

$$8{,}2 \times 10^{-7} \times 10^{-7} = 8{,}2 \times 10^{-14}\ \text{Joule} = \frac{8{,}2 \times 10^{-14}}{4{,}18} = 1{,}96 \times 10^{-14}\ \text{kalori}$$

2– 2 BELİRLİ BİLEŞİMLER KANUNU (BELİRLİ KÜTLELER KANUNU)

Bir element diğer bir elementle bileşik vermek üzere kimyasal reaksiyona girdiğinde, bu iki elementin kütleleri arasında belli bir oran vardır. Bu ifade **belirli bileşimler kanunu** olarak bilinir. Örneğin sodyum ve klor yemek tuzu vermek üzere birleştiklerinde, 23 g sodyum, 35,5 g klor ile reaksiyona girer. Sodyumun kütlesinin klorun kütlesine oranı 23/35,5=0,6479 dur ve sözkonusu iki element hangi miktarlarda bir araya getirilirse getirilsin, bu birleşme oranı her zaman aynı kalır. Başka bir örnek olarak da suyu alalım; hidrojen ve oksijen gazları su vermek üzere birleştiklerinde, hidrojenin kütlesinin oksijenin kütlesine oranı 2/16=0,125 dir. Örnekleri çoğaltmak mümkündür. Sönmemiş kireç kalsiyum oksittir ve bileşiminde 40 gram kalsiyum yanında 16 gram oksijen vardır. Bu bileşikte kalsiyumun kütlesinin oksijenin kütlesine oranı 40/16=2,5 dir. Şimdi de bu bileşim oranını yüzde açısından incelemeye çalışalım; madem ki 40 g kalsiyum, 16 g oksijenle birleşerek 40 + 16 = 56 g sönmemiş kireç oluşturuyor, o halde kireçteki Ca ve O yüzdeleri

$$\frac{40}{56} \times 100 = \%71{,}43\ \text{kalsiyum};\quad \frac{16}{56} \times 100 = \%28{,}57\ \text{oksijen}$$

şeklindedir.

Örnek 2–2: 30 g kalsiyum yeteri kadar oksijenle birleşerek sönmemiş kireç oluşturuyor. Meydana gelen kirecin ve bu işlemde harcanan oksijenin miktarlarını hesaplayınız.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm: 40 g kalsiyumdan 56 g kireç meydana geldiğine göre basit bir orantı ile

40 g kalsiyum 56 g kireç oluştururs a

30 g kalsiyum X

$$X = \frac{30 \times 56}{40} = 42 \text{ g kireç meydana gelir.}$$

Bu işlem için 42 - 30 = 12 g oksijen harcanır.

Kalsiyum kütlesi / oksijen kütlesi = 30/12 = 2,5 olur.

Örnek 2-3: 90 g suyun içindeki hidrojen ve oksijenin kütlelerini hesaplayınız.

Çözüm: Suda, hidrojenle oksijenin birleşme oranı 1 g H / 8 g O şeklindedir; o halde 1+8 = 9 g suda 1 g hidrojen ve 8 g oksijen vardır. Buna göre 90 gram suda

9 g suda 1 g hidrojen varsa

90 g suda X

$$X = \frac{90 \times 1}{9} = 10 \text{ g hidrojen}$$

90–10 = 80 g oksijen

vardır.

$$\frac{\text{Hidrojen miktarı}}{\text{Oksijen miktarı}} = \frac{10 \text{ g}}{80 \text{ g}} = \frac{1}{8} \text{ olur.}$$

2–3 KATLI ORANLAR KANUNU

İki element birden fazla bileşik oluşturduklarında bunlardan birinin sabit kalan miktarıyla, diğerinin değişen miktarları arasında tam sayılarla ifade edilebilen bir oran vardır. Karbon, oksijeni az olan ortamda yandığında karbonmonoksit, oksijeni bol olan ortamda yandığında ise karbondioksit gazlarını verir. Karbonmonoksitte bir karbona karşılık bir oksijen, karbondioksitte ise bir karbona karşılık iki oksijen vardır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Karbonmonoksitte: $\frac{\text{Karbon}}{\text{Oksijen}} = \frac{12}{16}$ **kütle yönünden**

$\frac{\text{Karbon}}{\text{Oksijen}} = \frac{1}{1}$ **atom sayısı yönünden**

Karbondioksitte: $\frac{\text{Karbon}}{\text{Oksijen}} = \frac{12}{2 \times 16} = \frac{12}{32}$ **kütle yönünden**

$\frac{\text{Karbon}}{\text{Oksijen}} = \frac{1}{2}$ **atom sayısı yönünden**

Yukarıdaki ifadelerden anlaşılacağı gibi CO'de 12 g C ile 16 g O_2 ve CO_2'de 12 g C ile 32 g O_2 birleşmiştir. O halde, sabit 12 g C ile birleşen O_2 miktarları arasında 32/16 = **2** oranı vardır

Kükürdün, kükürt dioksit ve kükürt trioksit olmak üzere iki oksidi vardır. Bunlarda kükürt/oksijen kütle oranı sırasıyla **32/2x16** ve **32/ 3x16** dır. Dolayısıyla SO_2 ve SO_3'de sabit 32 gram kükürt ile birleşen oksijen kütleleri arasındaki katlı oran **2/3** dür.

2 - 2'de ve 2 - 3'de yapılan açıklamalardan şu sonuca varmak mümkündür: **Maddeler kimyasal bileşikleri oluştururken aralarında belli bir kurala göre birleşirler**. Örneğin fosfor triklorür (PCl_3) ve fosfor pentaklorürdeki (PCl_5) durumu inceleyelim :

Fosfortriklorürde:

$\frac{\text{Fosforun kütlesi}}{\text{klorun kütlesi}} = \frac{31}{3 \times 35,5} = \frac{31}{106,5}$ **kütle yönünden**

$\frac{\text{Bir atom fosfor}}{\text{Üç atom klor}} = \frac{1}{3}$ **atom sayısı yönünden**

$\%\ \text{Fosfor} = \frac{31}{137,5} \times 100 = \%\ 22,5$

$\%\ \text{Klor} = \frac{3 \times 35,5}{137,5} \times 100 = \%\ 77,5$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Fosforpentaklorürde :

$$\frac{\text{Fosforun kütlesi}}{\text{Klorun kütlesi}} = \frac{31}{5x35,5} = \frac{31}{177,5} \qquad \text{kütle yönünden}$$

$$\frac{\text{Bir atom fosfor}}{\text{Beş atom klor}} = \frac{1}{5} \qquad \text{atom sayısı yönünden}$$

$$\% \text{ Fosfor} = \frac{31}{208,5} \times 100 = \% 14,87$$

$$\% \text{ Klor} = \frac{5x35,5}{208,5} \times 100 = \% 85,13$$

Fosfor pentaklorürde de 1 fosfora 5 tane klor atomu karşılık gelmektedir. Bu iki bileşikte fosforun atom sayısı her ikisinde de aynı olup birer tanedir. Klorün atom sayıları ise birincisinde üç tane ikincisinde beş tanedir. Her iki bileşikteki 31 g fosforla birleşen klor atomlarının kütleleri oranı 3/5 şeklindedir. Kimyasal bileşiklerde bunlara benzer sonsuz sayıda örnekler vardır. Bu örnekler bir gerçeği gözler önüne sermektedir: Elementler bileşik yaparken gelişigüzel miktarlarda birleşmezler, daima tam sayılarla ifade edilen bir oran dahilinde bileşik yaparlar. Örnek olarak azotun oksijenle yaptığı azot oksitlerinde (NO, N_2O, NO_2, N_2O_3, N_2O_4 ve N_2O_5) azotun atom sayısının oksijenin atom sayısına oranı daima tam sayılarla ifade edilebilecek şekildedir.

Bileşik	NO	N_2O	NO_2	N_2O_3	N_2O_4	N_2O_5
Azotun atom sayısı	1	2	1	2	2	2
Oksijenin atom sayısı	1	1	2	3	4	5

Çizelgeden de görüldüğü gibi tüm azot oksitlerinde birbirleriyle birleşen N ve O atomlarının sayısı tam sayılar şeklindedir.

2– 4 ATOM AĞIRLIĞI (ATOM KÜTLESİ) VE SEMBOLLER

Atomların kütlelerini ölçmek için ilk önceleri en küçük atom olan hidrojen ölçü olarak düşünülmüştür. Hidrojenin atom ağırlığı 1 birim alınarak, diğer elementlerin atom ağırlıkları hesaplanmıştır. Bu şekilde ha-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

reket edildiğinde oksijenin atom ağırlığı 15,85 (yaklaşık olarak 16), karbonun atom ağırlığı 12, demirin atom ağırlığı 56 olarak bulunmuştur. Bu birim ölçüsü, sözkonusu elementlerin atom ağırlıklarının, hidrojenin 1 birim olarak alınan atom ağırlığının kaç katı olduğunu gösterir. Bunun için bu şekilde hazırlanan atom tartılarına **bağıl atom ağırlıkları (kütleleri)** denir.

Hidrojenin atom kütlesinin küçük olması diğer atomların atom kütlelerinin hesaplanmasında hatalara yol açmıştır. Bu sakıncayı önlemek için oksijenin atom tartısı ölçü olarak kabul edilmiştir. Ancak kimyacılar tabiatta bulunan oksijenin atom kütlesini 16,0000 kabul etmişler ve diğer elementlerin atom kütlelerini buna göre hesaplamışlardır. Fizikçiler ise; tabiatta bulunan oksijenin üç değişik izotopun bir karışımı olduğunu, bundan dolayı bu üç izotop karışımının ortalamasına sahip oksijenin atom kütlesinin16,0044 olarak alınmasının gerekliliğini savunmuşlardır. 1961 yılına kadar kimyacılar başka bir ölçek (oksijen için 16,0000), fizikçiler başka bir ölçek (16,0044) kullanmışlardır. Bunun sonucu olarak da atom kütlelerinin hesaplanmasında bazı farklılıklar olmuştur.

1961'de, uluslararası temel ve uygulamalı kimya kongresinde (IUPAC) bu ikiliği ortadan kaldırmak için, 12 kütle numaralı karbon izotopunun ($^{12}_{6}C$) kütlesi 12,0000 birim olarak alınmış ve diğer tüm atomların kütleleri buna göre hesaplanmıştır.

Daha sonraki bölümlerde görüleceği gibi bir atomun çekirdeğinde iki ana tanecik vardır; **protonlar** ve **nötronlar**. Bir atomdaki **protonların sayısı** atomun atom numarasını, **proton** ve **nötronların toplam sayısı** ise atomun kütle numarasını gösterir. Bir elemente ait tüm atomların proton ve nötronlarının toplam sayısı her zaman aynı değildir. Proton sayıları aynı nötron sayıları farklı olan atomlara **izotop** adı verilir.

Bir element; atom numarası, kütle numarası ve sembolüyle beraber şu şekilde gösterilebilir:

Kütle numarası ← A
Atom numarası ← Z X → Atomun sembolü

Kütle numarası = Proton sayısı + nötron sayısı

Atom numarası = Proton sayısı = elektron sayısı

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çekirdeğinde 11 proton ve 12 nötronu olan sodyum elementi;

Proton Sayısı = Atom numarası = 11

Kütle numarası = 11 + 12 = 23

$$^{23}_{11}Na$$

şeklinde gösterilir. Hidrojenin atom numarası 1 kütle numarası da 1 dir. Hidrojen atomunun nötronu yoktur. Dolayısıyla;

$$^{1}_{1}H$$

şeklinde gösterilir. Semboller uluslararası kullanılan işaretler olup dünyanın neresinde olursa olsun aynı anlamı taşırlar, ancak element ve bileşiklerin isimleri uluslara ve bölgelere göre değişiklik gösterebilir.

Dulong ve Petit Kanunu: Bir elementin cal/g°C cinsinden olan özgül ısısıyla atom kütlesinin çarpımı sabit olup (6,3 - 6,5) cal/°C değerindedir.

Spesifik (Özgül) ısı: Herhangi bir maddenin 1 gramının sıcaklığını 1°C arttırmak için verilmesi gerekli ısı miktarına o maddenin **spesifik (özgül)** ısısı denir. Özgül ısılardan yararlanarak elementlerin atom kütleleri yaklaşık olarak hesaplanabilir. **Çizelge 2–2**'de bazı elementlerin özgül ısıları, atom kütleleri ve özgül ısı ile atom kütlelerinin çarpımı verilmiştir.

Çizelge 2 – 2 : Bazı elementlerin özgül ısıları ve atomik kütleleri

Element adı	Sembolü	Özgül Isı cal/g°C	Atom kütlesi	Atom kütlesi x Özgül Isı
Sodyum	Na	0,295	22,99	6,78
Magnezyum	Mg	0,246	24,31	5,98
Alüminyum	Al	0,214	26,98	5,77
Kükürt	S	0,181	32,06	5,80
Potasyum	K	0,192	39,10	7,51
Kalsiyum	Ca	0,145	40,08	5,81
Mangan	Mn	0,1211	54,94	6,65
Krom	Cr	0,11	52,00	5,72
Demir	Fe	0,107	55,85	5,98
Kobalt	Co	0,100	58,93	5,89
Nikel	Ni	0,105	58,71	6,16
Bakır	Cu	0,0921	63,54	5,85
Çinko	Zn	0,0925	65,37	6,05
Gümüş	Ag	0,0558	107,87	6,02
Kadmiyum	Cd	0,055	112,40	6,18
İyot	I	0,0523	126,90	6,64
Altın	Au	0,0316	196,97	6,22
Civa	Hg	0,0332	200,69	6,66

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çizelge 2 - 2'den de görüldüğü gibi en sağdaki sütunda bulunan çarpımlar aşağı yukarı sabit kabul edilebilir. Bir atomun özgül ısısı bilinirse Dulong ve Petit kanunundan yararlanılarak yaklaşık atom kütlesi hesaplanabilir. Çizelge 2–2'de son sütunda her element için verilen değerler kullanıldığında atomun gerçek tartısı, buna karşılık 6,3–6,5 sabitleri kullanıldığında yaklaşık atom tartıları bulunabilir.

Örnek 2–4; Sodyumun yaklaşık ve gerçek atom tartısını bulunuz.

Çözüm: $\frac{6,5}{0,295} = 22,03$ yaklaşık atom tartısı

$\frac{6,78}{0,295} = 22,98$ gerçek atom tartısı

Örnek 2–5; İyodun yaklaşık ve gerçek atom tartısını bulunuz.

Çözüm: $\frac{6,5}{0,0523} = 124,28$ yaklaşık atom tartısı

$\frac{6,64}{0,0523} = 126,959$ gerçek atom tartısı

Dulong ve Petit kanuna benzer bir ifadeyle, katı bir bileşiğin özgül ısısıyla mol kütlesinin çarpımı sabittir. Bu sabit değer bileşiğin molar ısısına eşittir .

Mol kütlesi x Özgül ısı = Molar ısı

Bu kanun **Neuman-Kopp Kanunu** olarak bilinir. **Molar ısı;** katı bir maddenin 1 molünün sıcaklığını 1°C arttırmak için verilmesi gereken ısı miktarı olarak tanımlanır. Molar ısılardan yararlanarak maddelerin yaklaşık mol kütleleri hesaplanabilir.

2–5 MOLEKÜL FORMÜLÜ VE MOL KÜTLESİ

Aynı cins yada farklı cins atomların birleşmesinden meydana gelen yapıya **molekül** adı verilir. Örneğin H_2, O_2 ve N_2 molekülleri aynı cins atomlardan oluşan moleküllerdir. CO_2, H_2O, CH_4 ve benzeri birçok molekül ise farklı atomların biraraya gelmesiyle oluşurlar. H_2, O_2 ve benzeri moleküller elementtirler; **element** daha başka maddelere ayrılamayan saf maddeler olarak tanımlanır. CO_2, H_2O ve benzeri moleküller ise bileşiktirler; **bileşikler**, farklı elementlerin belli bir sabit oranda birleşmesiyle oluşan saf maddelerdir. Bir molekülün gerçek kütlesi çok küçüktür.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bir hidrojen atomunun gram cinsinden kütlesi $1{,}674 \times 10^{-24}$ g, bir hidrojen molekülünün kütlesi ise $2 \times 1{,}674 \times 10^{-24} = 3{,}348 \times 10^{-24}$ g dır.

Mol kütlesi, molekülleri oluşturan atomların atom kütlelerinin toplamına eşittir. Bir maddenin mol kütlesini ifade etmek için şu şekilde bir sembolleştirme yoluna gidilir.

M_X : X maddesinin atom yada mol kütlesi

X : Maddenin sembolü (atom yada molekül)

Aşağıdaki çizelgede birkaç örnek verilmiştir.

Madde	Atom kütlesi	Mol kütlesi (g mol^{-1})
Hidrojen	$M_H = 1$	—
Oksijen	$M_O = 16$	—
Sodyum	$M_{Na} = 23$	—
Su	——	$M_{H_2O} = 18$
Karbondioksit	——	$M_{CO_2} = 44$
Sodyum klorür	——	$M_{NaCl} = 58{,}5$
Sülfürik asit	——	$M_{H_2SO_4} = 98$

Örnek 2–6 : Bir mol hidrojen kaç gramdır?

Çözüm : Hidrojen molekülü H_2 şeklinde yazılır.

$M_{H_2} = 2\,M_H = 2 \times 1{,}00793 = 2{,}015994 \text{ g mol}^{-1} \cong 2 \text{ g mol}^{-1}$

Örnek 2–7: Suyun mol kütlesi kaç gramdır?

Çözüm : Suyun bileşiminde iki atom hidrojen ve bir atom oksijen olduğuna göre bunların atom kütleleri toplamı suyun mol kütlesini verecektir.

$2M_H = 2 \times 1{,}00797 = 2{,}01594$

$+ \quad M_O = 1 \times 15{,}9994 = 15{,}99940$

$M_{H_2O} = 2M_H + M_O = 18{,}01534 \text{ g mol}^{-1}$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Örnek 2–7: Yemek tuzu NaCl formülü ile yazıldığına göre, 1 mol yemek tuzu kaç gramdır?

Çözüm:

$M_{Na} = 22,98$

$M_{Cl} = 35,453$

$M_{Na}+M_{Cl} = M_{NaCl} = 58,433 \text{ g mol}^{-1}$

Örnek 2–8: Sülfürik asidin mol kültesini bulunuz.

Çözüm: Sülfürik asidin formülü H_2SO_4 şeklinde yazıldığına göre

$2 M_H = 2x1 = 2$

$M_S = 1x32 = 32$

$4 M_O = 4x16 = 64$

$M_{H_2SO_4} = 98 \text{ gmol}^{-1}$

Örnek 2–9: $KAl(SO_4)_2 .12H_2O$ formülü ile yazılan ve halk arasında **şap** olarak bilinen maddenin mol kütlesini hesaplayınız.

Çözüm:

$M_K = 39 = 39$

$M_{Al} = 27 = 27$

$2M_S = 2x32 = 64$

$8M_O = 8x16 = 128$

$12M_{H_2O} = 12x18 = 216$

$M_{KAl(SO_4)_2.12H_2O} = 474 \text{ g mol}^{-1}$

Yukarıdaki örneklerde görüldüğü gibi $M_{H_2} = 2 \text{ g mol}^{-1}$ 'e karşılık $M_{KAl(SO_4)_2.12H_2O} = 474 \text{ g mol}^{-1}$ dir. Mol kütleleri yüzbinlerle ifade edilen çok büyük moleküllü bileşiklerin de var olduğunu belirtelim. Örneğin, küçük proteinlerden sayılan insülinin mol kütlesi 6000 g mol^{-1}, kas ağrılarına neden olan virüsün mol kütlesi 400.000.000 g mol^{-1}, nişastanın mol kütlesi 450.000 g mol^{-1}, selülozun mol kütlesi ise $2,5x10^6$ g mol^{-1} dolayındadır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

2–6 AVOGADRO SAYISI

Maddenin yapısının incelenmesiyle sayılamayacak kadar parçacıkdan meydana geldiği görülür. Bu parçacıkların herbirinin gerçek kütlesinin çok küçük olduğu daha önce belirtilmişti. Çok küçük sayılarla uğraşmak ve bunlarla hesap yapmak oldukça zor olduğundan, yeni kavramlar tanımlanmıştır. ^{12}C izotopunun 12 gramının içinde bulunan karbon atomlarının sayısına **Avogadro sayısı** (N_A) denir ve bu sayı $6{,}02 \times 10^{23}$ dür. Avogadro sayısı kadar tanecik (atom, molekül, iyon, elektron) ihtiva eden madde miktarına ise bir **mol** denir. Hidrojenin bağıl kütlesi 1,007979, 1 tane hidrojen atomunun gerçek kütlesi ise $1{,}674 \times 10^{-24}$g dır. Şimdi bir atom gram hidrojenin içinde kaç tane hidrojen atomunun bulunduğunu görelim: Hidrojenin bir atom gramındaki atom sayısını **N** ile gösterirsek, ve bir hidrojen atomunun gerçek kütlesi $1{,}67 \times 10^{-24}$ g olduğuna göre

$$N \times 1{,}67 \times 10^{-24} = 1{,}007979 \text{ g}$$

$$N = 1{,}007979 / 1{,}674 \times 10^{-24} = 6.02 \times 10^{23} \text{ tanecik}$$

olarak bulunur. Her maddenin **bir atom gramında** Avogadro sayısı kadar atom, **bir molünde de** Avogadro sayısı kadar molekül bulunur.

Örnek 2–10: 1 mol hidrojendeki molekül sayısını bulunuz.

Çözüm: 1 mol H_2 'nin kütlesi $2 \times 1{,}007979 = 2{,}015958$ g dır.

1 molekül H_2 'nin gerçek kütlesi ise = $2 \times 1{,}674 \times 10^{-24}$ g molekül^{-1}

$$N \times 2 \times 1.674 \times 10^{-24} = 2{,}015958 \text{ g mol}^{-1}$$

$$N = 6{,}02 \times 10^{23} \text{ tane molekül}$$

bulunur.

Örnek 2–11: Bir su molekülünün gerçek kütlesi ne kadardır?

Çözüm: 1 mol H_2O = 18,0153 g dır. Bir mol suda $6{,}02 \times 10^{23}$ tane molekül vardır. Buna göre ;

$$(6{,}02 \times 10^{23} \text{ molekül mol}^{-1}) \times (X) = 18{,}0153 \text{ g mol}^{-1}$$

$$X = 3{,}342 \times 10^{-24} \text{ g molekül}^{-1}$$

0°C ve 760 mmHg (1atmosfer) basınçta bütün gazların bir mollerinin hacmi 22,4 L dir. Bir başka ifade ile 0°C ve 760 mmHg basıncında bütün gazların 22,4 litresinde $6{,}0210^{23}$ tane molekül bulunur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

2– 7 EŞDEĞER GRAM

Şimdiye kadar gördüğümüz konuların ışığında bazı maddelerin formüllerini yazmaya çalışalım.

Maddenin adı	Formülü	Mol kütlesi ($g\ mol^{-1}$)	
		Gerçek	Yaklaşık
Su	H_2O	18,0153	18,0
Sodyum oksit	Na_2O	61,7200	61,7
Kalsiyum oksit	CaO	55,8600	55,9
Sodyum Klorür	NaCl	58,4330	58,4
Klorür asidi	HCl	36,4400	36,4

Listedeki ilk üç bileşikte bir oksijen atomu ile sırasıyla iki hidrojen, iki sodyum ve bir kalsiyum atomu birleşmiştir. Oksijenin atom kütlesini yaklaşık olarak 16 kabul edersek, bir atom gram hidrojen ve bir atom gram sodyum ile birleşen oksijen miktarı 8 g dır. Su ve sodyum oksitte 8 gram oksijenle birleşen hidrojen ve sodyumun kütleleri yaklaşık olarak sırasıyla 1 g ve 23 gramdır. Şimdi de 3. bileşiği inceleyelim. Bu bileşikte 8 gram oksijen 20 g kalsiyuma karşılık gelir. 1 gram hidrojen, 23 g sodyum ve 20 g kalsiyum ile bileşik yapan oksijenin bu miktarına oksijenin **eşdeğer gramı** adı verilir. Kısaca herhangi bir maddenin 1 g hidrojen ya da 8 g oksijenle birleşebilen miktarına o maddenin **bir eşdeğer gramı** adı verilir. Elementlerin birer atom gramlarında eşit sayıda atom vardır ve bunun sayısal değerinin Avogadro sayısı kadar olduğunu biliyoruz. Fakat elementlerin birer eşdeğer gramlarındaki atom sayısı aynı değildir.

Örnek 2–12: H, Na ve Ca elementlerin birer eşdeğer gramındaki atom sayısını bulunuz.

Çözüm:

Bir atom gram	**Bir eşdeğer gram**
H = 1,00797 g	1,00797 g
Na = 22,98 g	22,98 g
Ca = 40,08 g	20,04 g

H, Na ve **Ca** oksijenle bileşik yaptıklarında 8 g oksijenle birleşebilen miktarları sırasıyla 1,00797 g, 22,98 g ve 20,04 g dır. Bu miktarlar H, Na ve Ca'un eşdeğer gramlarıdır. H ve Na'un eşdeğer gramları mol

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

gramlarına eşit olduğundan; **1 eşdeğer gram hidrojendeki atom sayısı $6{,}02 \times 10^{23}$ tane, 1 eşdeğer gram sodyumdaki atom sayısı da $6{,}02 \times 10^{23}$ tanedir.** Ca'un eşdeğer gramı atom gramının yarısı olduğu için, eşdeğer gramındaki atom sayısı $(6{,}02 \times 10^{23} / 2) = 3{,}01 \times 10^{23}$ tanedir.

Örnek 2–13: Na ve H'nin birer atom gramlarının birer eşdeğer gram olduğunu belirtmiştik. NaCl ve HCl de bunların birer atom gramlarıyla birleşen bir atom gram klor olduğuna göre, klorun da eşdeğer gramı atom gramına eşit olup 35,435 g dır ve $6{,}02 \times 10^{23}$ tane atom içerir. FeO ve Fe_2O_3 de 8 gram oksijenle bileşik yapan demir miktarları sırasıyla 27,925 g ve 18,617 g dır. Bu iki oksitte demirin eşdeğer gramları ise sırasıyla 27,925 ve 18,617 g olur.

Örnek 2–14: Na_2CO_3, H_2SO_4, H_3PO_4, $CaSO_4$ ve CO_2 in birer eşdeğer gramları kaçar gramdır?

Çözüm: Önce hepsinin mol kütlelerini bulalım.

$$M_{Na_2CO_3} = 2\,M_{Na} + M_C + 3M_O = 2x23 + 12 + 3x16 = 106 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_{H_2SO_4} = 2M_H + M_S + 4M_O = 2x1 + 32 + 4x16 = 98 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_{H_3PO_4} = 3M_H + M_P + 4M_O = 3x1 + 31 + 4x16 = 98 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_{CaSO_4} = M_{Ca} + M_S + 4M_O = 40 + 32 + 4x16 = 136 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_{CO_2} = M_C + 2M_O = 12 + 2x16 = 44 \text{ g mol}^{-1}$$

Na_2CO_3'in eşdeğer gramının hesaplanması : 1 atomgram Na = 1 eşdeğer gramdır. Na_2CO_3 da 2 atom gram Na olduğu için eşdeğer gramı mol kütlesinin yarısına eşittir.

$$1 \text{ eşdeğer gram } Na_2CO_3 = \frac{M_{Na_2CO_3}}{2} = \frac{106}{2} = 53 \text{ g}$$

H_2SO_4'de 2H atomu, H_3PO_4'te 3 H atomu olduğundan benzer şekilde

$$1 \text{ eşdeğer gram } H_2SO_4 = \frac{M_{H_2SO_4}}{2} = \frac{98}{2} = 49 \text{ g}$$

$$1 \text{ eşdeğer gram } H_3PO_4 = \frac{M_{H_3PO_4}}{3} = \frac{98}{3} = 32{,}7 \text{ g}$$

olarak bulunur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

1 eşdeğer gram $CaSO_4$'in hesaplanması : 1 atom gram Ca'un 2 eşdeğer gram olduğunu biliyoruz, o halde bir eşdeğer gram Ca içeren madde miktarı $CaSO_4$'ın mol kütlesinin yarısına eşittir.

$$1 \text{ eşdeğer gram } CaSO_4 = \frac{M_{CaSO_4}}{2} = \frac{136}{2} = 68 \text{ g}$$

1 eşdeğer gram CO_2 'in hesaplanması :

32 g	Oksijen	44 g	CO_2 oluşturursa
8 g	Oksijen	X	

$$X = \text{eşdeğer gram } CO_2 = \frac{44x8}{32} = \frac{44}{4} = 11 \text{ g}$$

Bu bölümde şimdiye kadar görülen kavramların daha iyi anlaşılması için aşağıda çeşitli örnekler verilmiştir.

Örnek 2–15: Bir gram kükürt (S), 1,74 g demir tozu ile birleşerek formülü FeS olan 2,74 g demir sülfür oluşturur. 1,6 g kükürt ile birleşebilen demir miktarını ve oluşacak FeS miktarını bulunuz.

Çözüm:

1 g S	1,74 g Fe ile birleştiğine göre	
1,6 g S	X	

$X = 1,6x1,74 = 2,784$ g Fe ile birleşir.

Oluşacak FeS miktarı = 1,6 g S + 2,784 g Fe = 4,384 g dır.

Örnek 2–16: 87,75 g NaCl oluşturmak için kaçar gram Na ve Cl kullanmak gerekir?

Çözüm:

58,5 g NaCl de	22,98 g Na varsa
87,75 g NaCl de	X

$$X = \frac{87,75 \times 22,98}{58,5} = 34,47 \text{ g Na}$$

$87,75 - 34,47 = 53,28$ g Cl

gerekir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Örnek 2–17: 5,585 g Fe ve 4 g S reaksiyona girerek FeS oluşturuyor. Kaç gram FeS'ün oluşacağını hesaplayınız.

Çözüm: Demir sülfürdeki elementlerin kütlelerinin oranı

$$\frac{Fe}{S} = \frac{55,85}{32,06} = 1,742$$

olur. Problemde verilenler için bu oran

$$\frac{5,585}{4} = 1,3963$$

şeklindedir. Buna göre örnekte verilen kükürdün kütlesi gerekli olan miktardan daha fazladır. Tepkime sonunda reaksiyon girmemiş bir miktar kükürt kalması gerekir. O halde burada Fe sınırlayıcıdır ve hesaplama bu maddeyi esas alarak yapılır.

55,65 g Fe — 32,06 g S ile reaksiyona girerse

5,585 g Fe — X

$$X = \frac{5,585 \times 32,06}{55,85} = 3,206 \text{ g}$$

kükürt reaksiyona girer.

Meydana gelen FeS = 5,585 g Fe + 3,206 g S = 8,791 g

Reaksiyona girmemiş S = 4 – 3,206 = 0,794 g

olarak bulunur.

Örnek 2–18: H, O, Cl, Na elementlerinin birer gramlarında kaçar atom bulunduğunu hesaplayınız. Birer atom gramlarındaki atom sayısı ile karşılaştırınız.

Çözüm: 1,00797 g H de — $6,02 \times 10^{23}$ tane atom varsa

1,00 g H de — X

X = $5,9724 \times 10^{23}$ atom Hidrojen,

15,999 g O de — $6,02 \times 10^{23}$ tane atom varsa

1.00 g O de — X

X = $3,763 \times 10^{23}$ atom oksijen

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

bulunur. Benzer şekilde hesaplanarak $1{,}698 \times 10^{22}$ tane klor atomu ve $2{,}619 \times 10^{22}$ tane sodyum atomu bulunur. Hepsinin birer atom gramlarında ise Avogadro sayısı kadar yani $6{,}02 \times 10^{23}$ tane atom vardır.

Örnek 2–19: $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$

Amonyak yukardaki reaksiyona göre elde edilir. 1 mol N_2 reaksiyona girdiğinde:

a) Kaç mol NH_3, b) Kaç tane NH_3 molekülü oluşur? c) Kaç mol hidrojen, d) Kaç tane hidrojen molekülü harcanır?

Çözüm: a) Reaksiyon denkleminde yer alan katsayılar maddelerin mol sayılarını gösterir. Buna göre 1 mol N_2 3 mol H_2 ile reaksiyona girerek 2 mol NH_3 oluşturur.

b) Bir molde $6{,}02 \times 10^{23}$ molekül olduğuna göre; 2 molde $2 \times 6{,}02 \times 10^{23} = 1{,}204 \times 10^{24}$ molekül vardır.

c) (a) şıkkındaki açıklamaya göre 3 mol H_2 harcanır.

d) $3 \times 6{,}02 \times 10^{23} = 1{,}806 \times 10^{24}$ tane molekül hidrojen harcanır.

Örnek 2–20 : Örnek 2–19'daki problemde reaksiyona girenlerle reaksiyondan çıkanların kütlelerini karşılaştırınız.

Çözüm: Reaksiyona giren 2 N atomu ile 6H atomu vardır. Buna göre

$$\text{Reaksiyona giren maddelerin kütlesi} = 2M_N + 6M_H$$

$$2 \times 14{,}0067 + 6 \times 1{,}00797 = 28{,}0134 + 6{,}04782 = 34{,}06122 \text{ g}$$

olarak bulunur. Reaksiyondan çıkan 2 mol NH_3'ün kütlesi ise 34,061122 g dır. Görüldüğü gibi girenlerin kütleleri toplamı (34,06122 g), çıkanların kütleleri toplamına (34,06122 g) eşit olarak bulunmuştur. Bu işlemde kütlenin korunumu prensibinin gerçekleştiği görülmektedir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

PROBLEMLER

2–1) Çizelgelerde verilen atom kütlelerinden yararlanarak, SO_2, SO_3 NO, NO_2, N_2O_3, FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4, P_2O_5 oksitlerinden oksijen yüzdelerini, NaCl, Na_2CO_3 Na_2SO_4, $Na_2Cr_2O_7$, Na_3AlF_6 tuzlarında da sodyumun yüzdelerini hesaplayınız.

2–2) Dulong ve Petit kanunu kullanarak Cr, Fe, Cu ve Au elementlerinin yaklaşık atom kütlelerini bulunuz.

2–3) Demirin FeO, Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 olmak üzere üç oksidi vardır. Bunlarda sırasıyle 1g demir 0,2867g ,0,4297 g ve 0,3820 g oksijen ile birleşmektedir. Bu miktarların bileşiklerdeki oksijen / demir oranına karşılık olup olmadığını bulunuz.

2–4) 2,298 g Na ve 3,550g Cl dan kaç gram NaCl oluşur? (22,98g Na 35,50g Cl ile birleşince yemektuzu meydana gelir)

2–5) FeO, Fe_2O_3, $FeCl_2$ ve $FeCl_3$ bileşiklerinde 1 eşdeğer gram demir kaçar gramdır?

2–6) NH_3, N_2H_2 ve N_2H_4 bileşiklerinde 1 eşdeğer gram azot kaçar gramdır?

2–7) K_2O, BaO, HCl, $HClO_4$, HBr, Na_2S, $CaCO_3$ bileşiklerinin 1'er eş değer gramları kaçar gramdır?

2–8) SO_2, SO_3, P_2O_5. N_2O_3, N_2O_5, NO ve NO_2 oksitlerinin 1'er eşdeğer gramları kaçar gramdır?

2–9) PCl_3, PC_5, $FeCl_2$ ve $FeCl_3$ bileşiklerinde katlı oranlar kanununu inceleyiniz.

2–10) Şekerin formülünün (glikoz) $C_6H_{12}O_6$ şeklinde yazıldığı bilinmektedir. Şekerin mol kütlesi ile herbir elementin yüzdesini bulunuz.

2–11) Atom numarası 11, kütle numarası 23 olan elementin çekirdeğinde kaç tane nötron vardır?

2–12) Fe_2O_3, P_2O_5, N_2O_4, $CaCO_3$, Na_2SO_4, $NaClO_4$ ve $Na_2Cr_2O_7$ bileşiklerinin birer molündeki oksijen atomlarının sayısı nedir?

2–13) Bir oksijen atomunun kütlesi yaklaşık olarak $2,66 \times 10^{-23}$ g olduğuna göre 10^{18} tane oksijen atomunun kütlesini bulunuz.

2–14) Standart şartlarda (0°C, 1 atm basınçta) 10 litre H_2, 5 litre O_2, 4 litre N_2 ve 2 litre CO_2'de kaçar molekül vardır?

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM III
ATOMUN YAPISI

Atom hakkında bugün sahip olduğumuz bilgiler, J. Dalton (1776 - 1844) tarafından önerilen ilk atom teorisinin, birçok bilim adamının katkıları sonucu geliştirilmesi ve yeni atom teorilerinin ortaya konmasıyla oluşmuştur. Bu bölümde, günümüze kadar ortaya konulan atom teorileri gözden geçirilecek ve elektronların atom içerisindeki davranışları incelenecektir.

3-1 DALTON ATOM TEORİSİ

Dalton'un kendi adıyla anılan ilk atom teorisi, Antoine Lavoisier (1743 - 1794) tarafından bulunan Kütlenin Korunumu Kanunu'na ve Joseph Proust tarafından ifade edilen Sabit Oranlar Kanunu'na dayanır. Söz konusu teori üç temel varsayım ortaya koymuştur.

a) Madde görünmeyen ve atom adı verilen parçacıklardan oluşmuştur; atomlar bölünemezler.

b) Bir elementin bütün atomları aynı özellikleri taşır ve her element atomu kendine özgü birtakım özelliklere sahiptir.

c) Farklı elementler, çeşitli oranlarda birleşerek kimyasal bileşikleri oluştururlar.

Dalton, kendi teorisine dayanarak, 1805 yılında Katlı Oranlar Kanunu'nu bulmuştur. Dalton atom teorisi, kendisinden önce ortaya konulan iki temel kanunu açıklayabilmiş ve yeni bir temel kanuna öncülük etmiştir.

3-2 ELEKTRONLARIN VE PROTONLARIN VARLIĞININ ANLAŞILMASI

Michael Faraday, sulu çözeltilerden elektrik akımı geçirildiğinde, çözeltinin yapısında birtakım değişiklikler olduğunu gözlemiş (1834) ve maddede elektriksel bir yapının sözkonusu olduğu sonucuna varmıştır. Aynı bilim adamı, havası boşatılmış ve iki elektrodu bulunan bir tübe yüksek gerilim uygulandığında, katottan anoda doğru bir elektrik akımı oluştuğunu göstermiştir (Şekil 3 - 1). Katottan anoda doğru hareket eden bu elektrik yüküne **katot ışınları** adı verilmiştir. Bu konuda devam

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

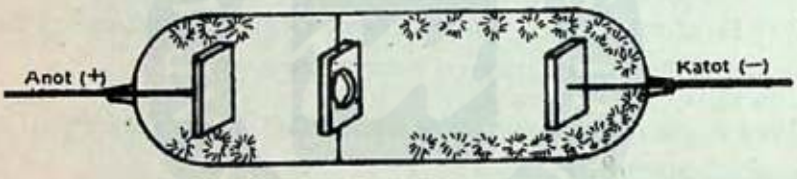
eden araştırmalar, katot ışınlarının aşağıda belirtilen özelliklere sahip olduğunu göstermiştir. Bu ışınlar;

a) Elektrotlar arasına metal bir levha konulduğunda, levhayı ısıtırlar.

b) Katot olarak kullanılan maddeye bağlı olmaksızın aynı özellikleri gösterirler.

c) Elektriksel ve magnetik alanda pozitif yönde bir sapmaya uğrarlar.

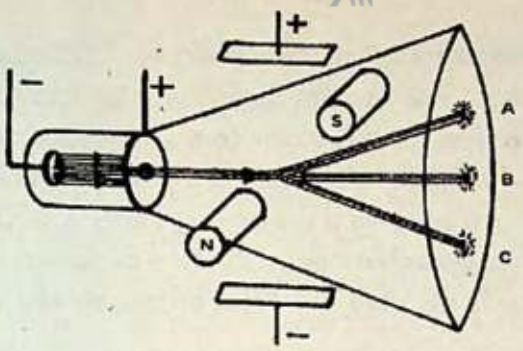
Bu özellikler gözönüne alındığında katot ışınlarının hızla akan elektronlardan oluştuğu anlaşılmıştır. Negatif yüklü olan bu taneciklere elektron ismini veren, J.J. Stoney adlı bilim adamıdır.



Şekil 3- 1: Katot ışınları tübü

J.J. Thomson (1856 - 1940) katot ışınlarının magnetik ve elektrik alandaki sapmalarını inceleyerek, 1897 yılında elektronlar için yük / kütle (e/m) oranının – $1{,}758 \times 10^{11}$ C/kg olduğunu bulmuştur. Thomson tarafından bu amaçla kullanılan düzenek Şekil 3-2'de gösterilmiştir. Sözkonusu düzenekte, elektrik alan ve magnetik alan uygulanmadığında, katot ışınlarının yüzeye B noktasında, yalnız elektrik alan uygulandığında A noktasında ve yalnız magnetik alan uygulandığında ise C noktasında çarptıkları gözlenmiştir. Thomson, elektron demetine önce belli şiddette bir magnetik alan uygulayarak sapmayı tayin etmiş ve daha sonra elektron demetindeki sapmayı B noktasına getirmek için uygulanması gereken elektrik alan şiddetini ölçmüştür. Bu şekilde tespit edilen elektrik ve magnetik alan şiddetlerinden faydalanarak e/m oranını tayin etmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 3-2 : Katot ışınları tübü ile elektronların e/m oranının ölçülmesi

Robert millikan (1868 - 1953), yağ damlacıklarını, X ışınlarının gaz atomlarından fırlattığı elektronlar ile yüklediğinde, her bir damlacığın üzerindeki yükün (Q), n bir tam sayıyı göstermek üzere, daima $1{,}602 \times 10^{-19}$ coulomb'un tam katları olduğunu bulmuş ve bu sayının elektronunun yüküne eşit olması gerektiği sonucuna varmıştır.

$$Q = n \times e$$

$$e = -1{,}602 \times 10^{-19} \text{ Coulomb (C)} \qquad (3\text{-}1)$$

n = bir tam sayı

Q = Coulomb biriminde e'nin tam katı olan bir sayı

Thomson tarafından bulunan e/m oranı ve Millikan tarafından tayin edilen e değerinden, elektronun kütlesi $9{,}11 \times 10^{-31}$ kg olarak hesaplanmıştır.

$$e/m = -1{,}758 \times 10^{11} \text{ C / kg}$$

$$e = -1{,}602 \times 10^{-19} \text{ C}$$

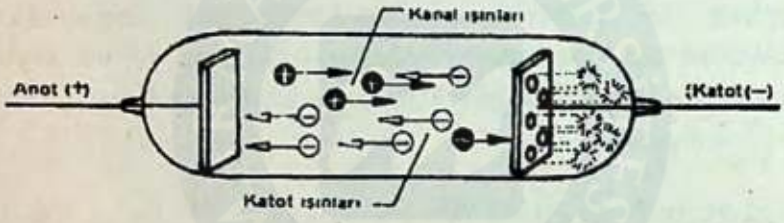
$$m = \frac{-1{,}602 \times 10^{-19} \text{ C}}{-1{,}758 \times 10^{11} \text{ C / kg}} = 9{,}11 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

Katot ışınları üzerindeki çalışmalar, atomun yapısında pozitif yüklü taneciklerin de bulunması gerektiğini göstermiştir. Eugen Goldstein adlı bilim adamı katot ışınlarının oluştuğu tüpte üzerinde delikler bulunan bir levha kullandığında, katodun arka kısmında kalan tüp yüzeyinde bir ışıma olduğunu gözlemiştir. (Şekil 3-3). Bu ışımaya neden olan tanecikler **kanal ışınları** veya **pozitif ışınlar** olarak isimlendirilmiştir. Çünkü kanal ışınları, katottan fırlayan elektronların nötral gaz atomlarına çarpması ve pozitif yüklü iyonlar meydana getirmesi sonucu oluşur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Pozitif ışınların varlığı anlaşıldıktan sonra W. Wien ve J. Thomson adlı bilim adamları çeşitli iyonların oluşturduğu pozitif iyonlar için e / m değerlerini hesaplamışlardır. Kanal ışınları tüpünde hidrojen gazı olduğunda, en büyük e / m değeri elde edilmiştir. Hidrojen gazının iyonlaşması sonucu elde edilen hidrojen iyonunun yani protonun yükü + $1{,}60 \times 10^{-19}$ C, kütlesi de $1{,}67 \times 10^{-24}$ g olarak hesaplanmıştır. Böylece protonun kütlesinin, elektron kütlesinden yaklaşık 1840 kat daha büyük olduğu anlaşılmıştır.

$$\frac{m_p}{m_e} = \frac{1{,}673\ 10^{-27}\ kg}{9{,}110 \times 10^{-31} kg} = 1836$$



Şekil 3-3: Kanal ışınları tübü.

3- 3 THOMSON ATOM MODELİ

Thomson, elektron ve protonların varlığının anlaşılmasıyla sonuçlanan çalışmalara dayanarak bir atom modeli önermiştir (1898). Bu atom modeli şu şekilde özetlenebilir:

a) Atomlar, yaklaşık olarak 10^{-8} cm çapında ve küre şeklindedirler.

b) Pozitif tanecikler atom içerisinde, pozitif yüklü bir bulut oluşturacak şekilde ve düzgün olarak dağılmışlardır.

c) Elektronlar, atomun pozitif yükünü nötralleştirecek şekilde küre içerisinde dağılmışlardır.

3- 4 X IŞINLARI VE RADYOAKTİFLİK

Thomson Atom Modeli'nden sonra, atom yapısının aydınlatılmasıyla ilgili önemli bir gelişme, 1895 yılında Roentgen tarafından X ışınlarının keşfedilmesidir. Katot ışınları yani elektronlar, anot olarak kullanılan bir metal üzerine hızla çarptırıldığında, anot elementi atomlarının iç enerji düzeyindeki elektronları fırlatırlar. Dış enerji düzeyindeki elektronlar boşalan düzeylere düşerken aradaki enerji farkı, elektromagnetik

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

bir ışıma olan X ışınlarını oluşturur. X ışınları, elektrik veya magnetik alandan etkilenmeyen çok yüksek enerjili ışınlar olup dalga boyları yaklışık olarak 10^{-8} cm dir.

X ışınları üzerinde yapılan çalışmalar, radyoaktiflik* adı verilen ilginç bir özelliğin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Radyoaktiflik, bazı atom çekirdeklerinde kendiliğinden ortaya çıkan değişiklikler sonucunda çeşitli taneciklerin veya elektromagnetik radyasyonların yayınlanması şeklinde tanımlanabilir. Bu özellik 1895 yılında Henri Becquerel tarafından keşfedilmiştir. Bu bilim adamı Uranyum içeren kristal yapılı bir maddenin sürekli olarak radyasyon yayınladığı sonucuna varmıştır. 20. yüzyılın başlarında ise, radyoaktif özellik gösteren elementlerin kimyasal özelliklerinde, zamanla birtakım değişiklikler meydana geldiği ve radyoaktif bir elementin tamamen başka bir elemente dönüşebileceği anlaşılmıştır. Böylece bu gelişmelere bağlı olarak Dalton Atom Teorisi'nde, "atomlar bölünemezler" şeklindeki varsayımın yanlış olduğu ortaya çıkmıştır.

3-5 ATOM ÇEKİRDEĞİ KAVRAMI VE RUTHERFORD ATOM MODELİ

Ernest Rutherford adlı bilim adamı, iki elektronunu kaybetmiş helyum atomlarından oluşan α ışınlarını; altın, platin, gümüş veya bakır gibi çok ince bir metal levha üzerine gönderdiğinde (Şekil 3-4), sözkonusu ışınların çok büyük bir bölümünün hiç etkilenmeden yollarına devam ederken, çok az sayıdaki bazı ışınların yolundan saptığını yada geriye döndüklerini gözlemiştir. Bunun üzerine Rutherford, Thomson Atom Modeli'yle ilgili olarak, << Eğer bu atom teorisinde ileri sürüldüğü gibi, pozitif yüklü protonlar atom içerisinde düzgün olarak dağılmış olsalardı, α ışınlarının büyük bir çoğunluğunun hiçbir sapmaya uğramadan metalden geçmemeleri gerekirdi; çünkü tüm α ışınları aynı şekilde itileceklerdi.>> şeklinde haklı bir eleştiri ortaya koymuştur. Rutherford, α ışınları saçılması deneyindeki gözlemlerine dayanarak elde ettiği sonuçları, kendi adıyla anılan yeni bir atom modeli şeklinde ifade etmiştir. Bu modele göre;

a) Atom kütlesinin yaklaşık olarak tamamı ve atomun tüm pozitif yükü (protonlar) çok küçük bir bölgede yoğunlaşmıştır ve bu bölge atom çekirdeğini (nukleus) oluşturur. Atomun büyük bir kısmı boşluklardan ibarettir.

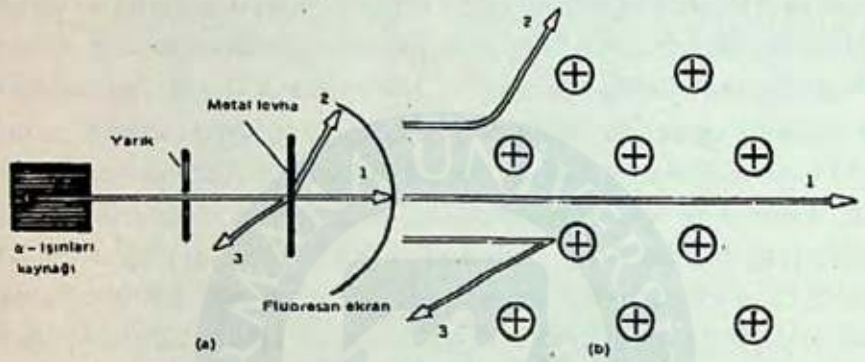
---

* Radyoaktivite konusu Bölüm XVII'de ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

b) Çekirdekteki pozitif yük miktarı yani protonların sayısı, her element atomu için farklı bir değer alır ve yaklaşık olarak elementin atom ağırlığının yarısına eşittir.

c) Atomlar elektriksel olarak nötral oldukları için, atom çekirdeği etrafında çekirdekteki proton sayısı kadar elektron bulunmalıdır.



Şekil 3 - 4: Rutherford'un α - ışınları saçılması deneyi. (1): α ışınları atom çekirdeklerine uzaktır ve çoğu metalden geçer. (2): α - ışınları çekirdeklere yakındır, bir kısmı yolundan sapar. (3): α - ışınlarının çok az bir kısmı çekirdeğe çarpmışlardır ve geriye itilirler.

Rutherford, protonlar çekirdek kütlesinin yaklaşık yarısını oluşturduğu için, elektron ve proton sayılarının eşitliği de gözönüne alındığında, atomda yüksüz ve kütlesi protonun kütlesine eşit olan bir parçacığın bulanması gerektiğini düşünmüş, fakat bu parçacığın tam özelliklerini belirtmekte zorlanmıştır.

3 - 6 NÖTRONLAR VE İZOTOP ATOMLAR

Chadwick adlı bilim adamı Berilyum ve Bor elementlerini α ışınları ile bombardıman ettiğinde, kütlesi protondan biraz daha büyük olan yüksüz taneciklerin oluştuğu sonucuna varmış ve bu taneciklere nötron adı verilmiştir.

Soddy, nötronların varlığının kanıtlanmasından yaklaşık 20 yıl önce, bazı elementlerin aynı kimyasal özellikleri göstermesine karşin farklı radyoaktif özelliklere sahip olduklarını gözlemiş ve bir radyoaktif elementin izotop adı verilen birbirinden farklı atomlar içerebileceği sonucuna varmıştır. Bir süre sonra Thomson, radyoaktif özellik göstermeyen bazı elementlerin de izotop atomlarının bulunabileceğini kanıtlamıştır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

İzotop atomların varlığının anlaşılmasıyla, Dalton'un atom teorisinde yer alan "bir elementin bütün atomları aynı özellikleri taşır" şeklindeki varsayımın yanlış olduğu ortaya çıkmıştır.

Çekirdekteki proton sayısı Z harfi ile, proton ve nötronların toplam sayısı ise A harfi ile ifade edildiğinde, bir X element atomu ${}^{A}_{Z}X$ şeklinde gösterilir. Bu durumda Z elementin atom numarasına, A da kütle numarasına eşittir.

Protonların sayısı = Atom numarası (Z)

Proton ve nötronların toplam sayısı = Kütle numarası (A)

Nötronların sayısı = A – Z

Nötral bir atomun atom numarası, aynı zamanda elektronların sayısını da gösterir. Nötral bir atom elektron verir veya alırsa, net bir elektrik yükü kazanır ve iyon haline geçer. Oluşan iyonun yükünü (değerliğini) alınan yada verilen elektron sayısı belirler. Aşağıda bazı element atomlarının iyon haline geçişleri gösterilmiştir.

$${}^{35}_{17}Cl + e^- \rightarrow {}^{35}_{17}Cl^-$$

$${}^{32}_{16}S + 2e^- \rightarrow {}^{32}_{16}S^{2-}$$

$${}^{23}_{11}Na \rightarrow {}^{23}_{11}Na^+ + e^-$$

$${}^{40}_{20}Ca \rightarrow {}^{40}_{20}Ca^{2+} + 2e^-$$

Nötral bir atomun elektron alması ile anyonlar (negatif yüklü iyonlar), elektron vermesiyle de katyonlar (pozitif yüklü iyonlar) oluşur. Buna bağlı olarak bir iyonun sahip olduğu elektronların sayısı, atom numarası ve alınan yada verilen elektronların sayısı ile belirlidir.

Pozitif yüklü bir iyonun sahip olduğu elektronların sayısı, atom numarasından iyonun yükü (+z) çıkarılarak; negatif yüklü bir iyonun sahip olduğu elektronların sayısı ise, atom numarasıyla iyon yükünün mutlak değeri $|-z|$ toplanarak bulunur.

Örnek 3-1:

${}^{238}_{92}U$, ${}^{14}_{7}N^{3-}$ ve ${}^{20}_{10}Ne^{2+}$ için proton, nötron ve elektron sayılarını bulunuz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm ;

$^{238}_{92}U$ için ;

Protonların sayısı = elektronların sayısı = Z = 92

nötronların sayısı = A – Z = 238 – 92 = 146

$^{14}_{7}N^{3-}$ için ;

protonların sayısı = Z = 7

nötronların sayısı = A – Z = 14 – 7 = 7

elektronların sayısı = Z + |–z| = 7 + |-3| = 10

$^{20}_{10}Ne^{2+}$ için ;

proton sayısı = 10

nötronların sayısı = 20 – 10 = 10

elektronların sayısı = Z – z = 10 – 2 = 8

Atom numarası aynı olmakla birlikte kütle numarası farklı olan atomlara **izotop atomlar** adı verilir. Bazı elementler doğada izotop atomlarının bir karışımı şeklinde bulunurlar ve genellikle her bir izotopun karışımda hangi oranda bulunduğu bellidir. Böyle bir karışımda, herhangi bir izotopun yüzde olarak hangi oranda bulunduğunu gösteren sayıya, **izotopun yüzde bolluğu** adı verilir. Çizelge 3-1 de bazı elementlere ait doğal izotoplar ve yüzde bollukları örnek olarak gösterilmiştir.

Bir elemente ait doğal izotopların atom kütleleri biliniyorsa, elementin atom kütlesi hesaplanabilir. Bunun için doğal izotopların atom kütlelerinin ağırlıklı (yani herbirinin yüzde bolluklarını gözönüne alarak) ortalamasını almak gereklidir. Örnek 3-2 de bir elementin atom kütlesinin ne şekilde hesaplandığı gösterilmiştir.

Örnek 3-2:

$^{35}_{17}Cl$ ve $^{37}_{17}Cl$ izotoplarının atom kütleleri sırasıyla 34,969 akb ve 36,966 akb dir. Çizelge 3-1 den faydalanarak klor elementinin atom kütlesini hesaplayınız.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çizelge 3-1: Bazı elementlere ait doğal izotoplar ve yüzde bollukları

Element	Doğal izotopları	Yüzde bollukları
Karbon	$^{12}_{6}C$	98,89
	$^{13}_{6}C$	1,11
Klor	$^{35}_{17}Cl$	75,53
	$^{37}_{17}Cl$	24,47
Kurşun	$^{204}_{82}Pb$	1,5
	$^{206}_{82}Pb$	23,6
	$^{207}_{82}Pb$	22,6
	$^{208}_{82}Pb$	52,3
Bakır	$^{63}_{29}Cu$	69,09
	$^{65}_{29}Cu$	30,91

Klor elementinin

atom kütlesi $= 34,969 \times \frac{75,53}{100} + 36,966 \times \frac{24,47}{100}$

$= 35,45$ akb

Çözüm :

Örnek 3-3:

Atom kütlesi 107,87 olan gümüş elementi $^{107}_{47}Ag$ ve $^{109}_{47}Ag$ şeklinde iki izotoptan oluşmuştur. İzotopların atom kütleleri sırasıyla 106,9 akb ve 108,9 akb olduğuna göre herbir izotopun yüzde bolluğunu hesaplayınız.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm :

$^{107}_{47}Ag$ izotopunun yüzde bolluğu x şeklinde ifade edilirse, $^{109}_{47}Ag$ izotopunun yüzde bolluğu (100-x) olmalıdır. Bu şekilde düşünüldüğünde;

$$107,87 = 106,9 \cdot \frac{x}{100} + 108,9 \frac{(100 - x)}{100}$$

$$107,87 = 106,9\,x + 108,9\,(100 - x)$$

$$\% \, ^{107}_{47}Ag = x = 51,5$$

$$\% \, ^{109}_{47}Ag = (100 - x) = 48,5$$

3-7 ATOMU OLUŞTURAN TANECİKLER VE ÖZELLİKLERİ

Atomun yapısında, bu bölümde bahsedilen proton, nötron ve elektronlardan başka birçok temel tanecik bulunmakla birlikte, bir elementin kimyasal özelliklerini belirleyen bu taneciklerdir.

Atomda yer alan bir taneciğin sahip olabileceği en küçük elektrik yükü $1,602x10^{-19}$ coulomb'dur ve **birim elektrik yük** olarak adlandırılır. Elektron negatif, proton ise pozitif birim elektrik yüke sahiptir. Protonun kütlesi, elektronun kütlesinin yaklaşık 1840 katıdır. Yüksüz olan nötronların kütlesi ise yaklaşık olarak protonların kütlesine eşittir. Bu bölümde bahsedilen temel taneciklerin yani proton, nötron ve elektronun sahip olduğu yükler elektronik yük birimi olarak ifade edildiğinde, sırasıyla +1, 0 ve -1 dir. Çizelge 3-2 de sözkonusu temel taneciklerin yükleri ve kütleleri özetlenmiştir.

Çizelge 3-2: Atomda yer olan üç temel taneciğin özellikleri

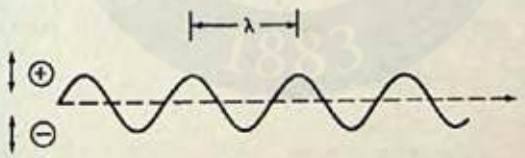
Tanecik		Proton	Nötron	Elektron
Kütle	kg	$1,673x10^{-27}$	$1,675x10^{-27}$	$9,110x10^{-31}$
	akb (u)	1,0073	1,0087	0,00055
Yük	Coulomb (C)	$+1,602x10^{-19}$	0	$-1,602x10^{-19}$
	Elektronik Yük birimi	+1	0	-1

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

3-8 ELEKTROMAGNETİK IŞIMA VE ATOMİK SPEKTRUMLAR

Atomun yapısını anlayabilmek için elektronların atom içindeki davranışlarının ve elektromagnetik ışıma olayının bilinmesi gereklidir. Atomun yapısında zıt yüklü proton ve elektronların varlığı nedeniyle bir elektrik alan, elektronların hareket halinde olması sebebiyle de bir magnetik alan sözkonusudur. Elektronlar hem dalga hem de tanecik özelliğine sahiptir. Magnetik ve elektrik alana eşlik eden enerji **elektromagnetik ışıma** olarak isimlendirilir. Elektromagnetik ışıma, elektrik yüke sahip olan elektronların hareketinin bir sonucudur.

Bir elektrona veya elektromagnetik ışımaya eşlik eden dalga hareketi oldukça karışıktır, fakat basitleştirilmiş olarak şekil 3-5'te gösterilmiştir. Elektromagnetik dalganın yayılması sırasında, birbirini takip eden iki dalga tepesi arasındaki uzaklık **dalga boyu**, λ (lamda); bir noktadan bir saniyede geçen dalga sayısı da **frekans,** ν (nü) olarak adlandırılır. Frekans, SI birimler sisteminde Hertz (Hz) şeklinde ifade edilir. (1 Hz = 1 devir / s = s^{-1})



Şekil 3-5: Bir elektromagnetik dalga

Dalga boyu ile frekansın çarpımı sözkonusu bir dalganın bir saniyede ne kadar yol aldığını, dolayısıyla dalganın hızını ifade eder.

$$c = \nu \lambda \qquad (3\text{-}2)$$

Elektromagnetik ışımanın gözle algılayabildiğimiz yani görebildiğimiz kısmı **ışık** olarak isimlendirilir. Değişik dalga boylarına sahip olabilen ışıma enerjisi, boşlukta $3x10^8$ m/s hızla (ışık hızı) yayılan elektromagnetik dalgalardan oluşmuştur.

Örnek 3 - 4:

Dalga boyu 600 nm ve 4000 A° olan ışımlara ait frekans değerlerini hesaplayınız.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

1 nm $= 10^{-9}$ m olduğuna göre 600 nm $=$ 600 nm x 10^{-9} m/nm

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3x10^8 \text{ m/s}}{6x10^{-7} \text{ m}} = 5x\ 10^{14}\ s^{-1} = 5x\ 10^{14}\ Hz$$

1A° $= 10^{-10}$ m olduğuna göre 4000 A° = 4000 A° x 10^{-10} m/A°

$= 4x10^{-7}$ m

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3x10^8 \text{ m/s}}{4x10^{-7} \text{ m}} = 7{,}5x\ 10^{14}\ s^{-1} = 7{,}5x\ 10^{14}\ Hz$$

Elektromagnetik ışıma çok değişik dalga boylarında veya frekansta olabilir ve bu şekilde bir elektromagnetik spektrum oluşturur. Bu spektrumda yer alan çeşitli radyasyon türleri Çizelge 3-3'de gösterilmiştir. Sözkonusu çizelgenin en üstünde yer alan radyo ve televizyon dalgalarının dalga boyları çok büyük, frekansları ve dolayısıyla enerjileri oldukça küçüktür. Çizelgede yukarıdan aşağıya doğru ilerledikçe, elektromagnetik ışıma türlerine ait dalga boyu değerleri küçülürken, frekans ve enerji değerleri büyümektedir. Çizelgenin en altında yer alan gama (γ) ışınları, frekansları ve dolayısıyla giricilik özellikleri en fazla olan yüksek enerjili ışınlardır. Bizim algılayabildiğimiz beyaz ışık veya görünür ışık, dalga boyu 400-750 nm aralığında yer alan çeşitli (kırmızıdan mora kadar) ışımalardan ibarettir.

Çizelge 3-3: Elektromagnetik spektrumda yer alan çeşitli ışıma türlerine ait dalga boyu ve frekans değerleri.

Işımanın türü	Frekans (s^{-1})	Dalga boyu (m)
Radyo ve Televizyon Dalgaları	$1x10^4 - 1x10^9$	$3x10^4 - 3x10^{-1}$
Mikrodalgalar	$1x10^9 - 1x10^{12}$	$3x10^{-1} - 3x10^{-4}$
İnfrared (IR) (kızıl ötesi) dalgalar	$1x10^{12} - 4x10^{14}$	$3x10^{-4} - 7{,}5x10^{-7}$
Görünür ışık	$4x10^{14} - 8x10^{14}$	$7{,}5x10^{-7} - 3{,}75x10^{-7}$
Ultraviyole (UV) (Mor ötesi) ışınlar	$8x10^{14} - 1x10^{16}$	$3{,}75x10^{-7} - 3x10^{-8}$
X Işınları	$1x10^{16} - 1x10^{19}$	$3x10^{-8} - 3x10^{-11}$
γ Işınları	$1x10^{19} - 1x10^{24}$	$3x10^{-11} - 3x10^{-16}$

Elektromagnetik ışıma demeti bir prizmadan geçirildikten sonra bir ekran üzerine düşürülürse, ışımanın dalga boyuna bağlı olarak, ekran üzerinde **spektrum** adı verilen ve çizgilerden oluşan bir görüntü elde edilir. Işıma demeti olarak beyaz ışık kullanılırsa , görünür bölgede mordan kırmızıya kadar değişen çeşitli dalga boylarına karşılık gelmek

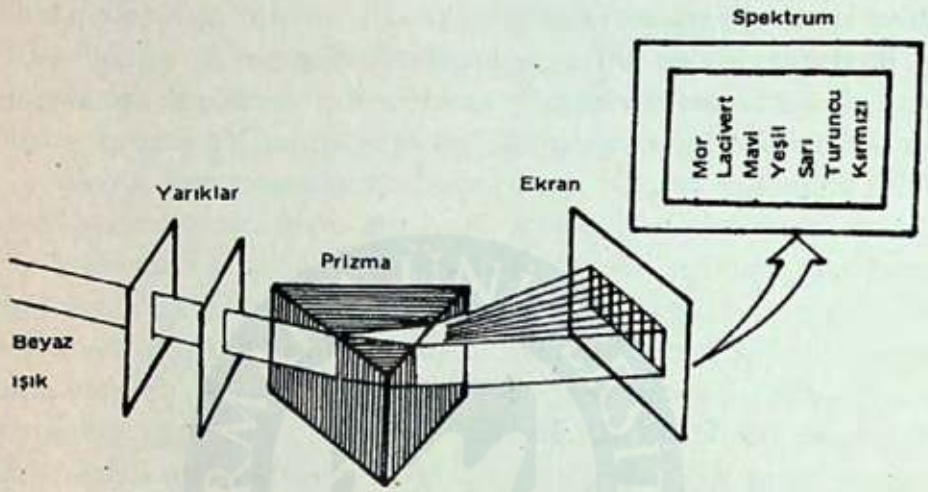
üzere kesiksiz (sürekli) bir spektrum elde edilir (Şekil 3-6). Çünkü beyaz ışık çeşitli dalga boylarındaki ışımalar içermektedir. Fakat, gaz veya buhar fazında bir element atomu belirli bir sıcaklığa kadar ısıtılır ve elde edilen ışıma prizmadan geçirilirse, kesikli bir çizgi spektrumu elde edilir. Bu durumda elde edilen çizgi spektrumu ışıma kaynağı olarak kullanılan element atomuna özgü bir spektrumdur ve **atomik spektrum** olarak adlandırılır. Belirli bir sıcaklığa kadar ısıtılan bir element atomunun belirli dalga boyunda bir ışıma yayınlanmasının nedeni, atomların uyarılması sonucunda bazı elektronların üst enerji düzeylerine çıkması ve temel hale dönerken, absorbladıkları enerjiyi yayınlamalarıdır. Bu şekilde her atomun kendine özgü bir spektrumu elde edilebilir. Işıma kaynağı olarak hidrojen ile doldurulmuş bir gaz boşalma tübü kullanmak suretiyle elde edilen görünür bölgedeki spektrum, şekil 3-7 de gösterilmiştir. Sözkonusu şekilde görüldüğü gibi, hidrojenin yayınladığı görünür bölge ışıması, beyaz ışık gibi görünür bölgede yer alan tüm dalga boylarını içermeyip, sadece hidrojene özgü olan birtakım dalga boylarını içermektedir. Hidrojen atomunun, görünür bölgede olduğu gibi, ultraviyole ve infrared bölgelerinde de birtakım spektrum çizgileri oluşturduğu bilinmektedir. Lyman, Balmer ve diğer bazı bilim adamları, 19. yüzyılın sonlarında hidrojen atomunun oluşturduğu spektrum çizgileri üzerinde önemli çalışmalar yapmışlardır. Rydberg tarafından, bu çizgilere karşılık gelen dalga boyu veya frekans değerlerinin hesaplanması için kullanılan ve kendi adıyla anılan genel bir eşitlik elde edilmiştir.

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = 10967758\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \quad n_2 > n_1 \qquad (3\text{-}3)$$

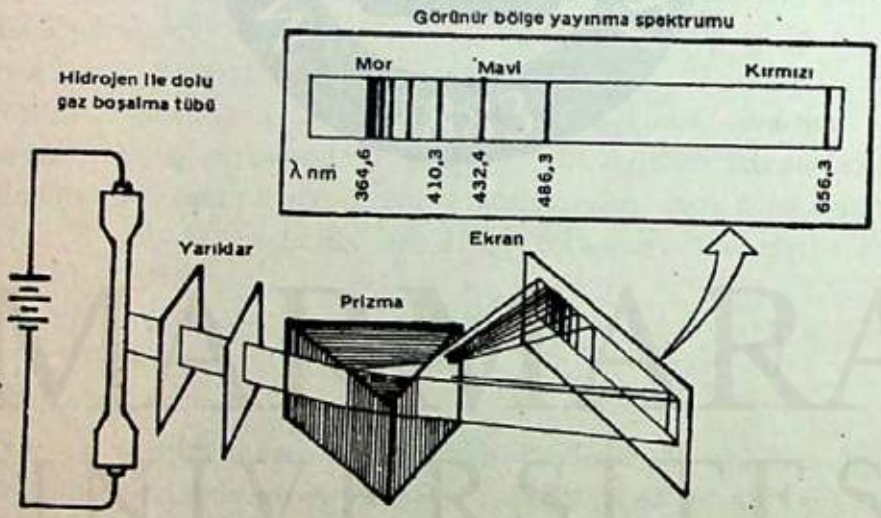
Bu eşitlikte R, Rydberg sabiti olarak isimlendirilir ve değeri 10967758 m^{-1} dir. n_1 ve n_2; 1,2,3,.....,∞ değerlerini alabilen tam sayılardır ve n_2 nin n_1 den büyük olması koşulu sözkonusudur. n_1, atom uyarılmadan önce elektronun bulunduğu enerji düzeyini; n_2 ise atom uyarıldıktan yani belirli bir enerji değerini absorbladıktan sonra elektronun yer aldığı enerji düzeyini gösterir. n_2'nin ∞ değerini alması, elektronun hidrojen atomunun tamamen terkettiğini yani atomun iyon haline geçtiğini ifade eder. n_1 değerine bağlı olarak hidrojen atomunun oluşturduğu spektrum çizgileri için birtakım seriler oluşturulmuştur. $n_1 = 1$ olması durumunda birinci enerji düzeyinde bulunan elektron 2., 3., 4.,.....,∞. enerji düzeylerine çıkabilir ve bu alternatifler Lymann serisini oluştu-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

rur; $n_1 = 2$ ise, $n_2 = 3,4,5,.... \infty$ olabilir ve Balmer serisi oluşur. Bu şekilde hidrojen için oluşturulan spektrum çizgileri serileri toplu olarak Çizelge 3-4' de gösterilmiştir.



Şekil 3-6: Beyaz ışık demeti ile sürekli (kesiksiz) spektrum elde edilmesi



Şekil 3-7: Hidrojen atomuna ait kesikli (çizgi) spektrum

Çizelge 3-4: Hidrojen atomuna ait spektrum çizgi serileri

Seriler	n_1	n_2
Lyman	1	2,3,4,..... ∞
Balmer	2	3,4,5,..... ∞
Paschen	3	4,5,6,..... ∞
Brackett	4	5,6,7..... ∞
Pfund	5	6,7,8,..... ∞

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Rydberg eşitliği hidrojene ait spektrum çizgilerine karşılık gelen frekans değerlerini verecek şekilde de düzenlenebilir. (3-2) eşitliğine göre;

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \text{ olduğundan}$$

$$\nu = Rc\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = 10967758\,(m^{-1}) \times 3.\,10^8\,(ms^{-1})\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

$$\nu\,(s^{-1}) = 3{,}29 \times 10^{15}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad (3\text{-}4)$$

Hidrojen atomu sadece bir elektrona sahip olduğu için oluşturduğu spektrumlar oldukça basittir. Fakat daha fazla sayıda elektrona sahip olan diğer atomların spektrumları hidrojenin spektrumuna oranla daha karışıktır. Maddelere ait spektrumlar ile ilgilenen bilim dalına **spektroskopi**, bu bilim dalında spektrum elde etmek için kullanılan aletlere de **spektroskop** adı verilir.

Örnek 3-5:

Hidrojen spektrumuna ait Paschen serisindeki ikinci spektrum çizgisine karşılık gelen dalga boyunu nanometre biriminde bulunuz.

Çözüm:

Çizelge 3-4 incelendiğinde Paschen serisi için $n_1 = 3$ olduğu görülür. İkinci spektrum çizgisi sözkonusu olduğuna göre $n_2 = 5$ olmalıdır.

Rydberg eşitliğini kullanarak;

$$\frac{1}{\lambda} = 10967758\ m^{-1}\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{5^2}\right)$$

$$\frac{1}{\lambda} = 779929\ m^{-1}$$

$$\lambda = 1{,}28 \times 10^{-6}\ m = 1{,}28 \times 10^{-6}\ m \times 10^9\ nm/m$$

$$\lambda = 1280\ nm$$

Örnek 3-6:

Hidrojen atomunda, birinci enerji düzeyindeki elektron, uyarılma sonucu dördüncü enerji düzeyine geçtiğinde, temel hale dönerken yayınlayacağı ışımanın frekansını bulunuz. Sözkonusu frekans değerinin elektromagnetik ışımanın hangi bölgesinde yer aldığını ve ait olduğu seriyi belirtiniz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm:

$n_1 = 1$, $n_2 = 4$ tür. Frekans değeri sorulduğu için (3-4) eşitliğini kullanmak daha uygundur.

$$\nu = 3{,}29 \times 10^{15} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{4^2}\right) = 3{,}08 \times 10^{15}\ s^{-1}$$

Çizelge 3-3 incelendiğinde bu frekans değerinin UV bölgesinde yer aldığı, $n_1 = 1$ ve $n_2 = 4$ olduğuna göre de Lyman serisinin 3. spektrum çizgisini oluşturduğu anlaşılır (Çizelge 3-4).

3-9 PLANCK'IN KUANTUM TEORİSİ

Kuantum teorisi 1900 yılında M. Planck tarafından ortaya atılmıştır. Bu teoriye göre ışıma enerjisi kuantlaşmıştır, yani ancak belli enerji paketleri halinde (belirli büyüklüklerde) yayınlanabilir veya soğurulabilir. Bu enerji paketlerinin veya kuantumlarının enerjisi ışımanın frekansı ile doğru orantılı, dalga boyu ile ise ters orantılı olarak değişir. Planck, kuantum teorisini aşağıdaki eşitlikle ifade etmiştir.

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \qquad (3\text{-}5)$$

Bu eşitlikteki orantı katsayı **h**, Planck sabiti olarak bilinir ve değeri $6{,}62 \times 10^{-27}$ erg s veya $6{,}62 \times 10^{-34}$ Js dir.

Planck ve Rydberg eşitlikleri birleştirildiğinde, hidrojen atomundaki elektronu bir enerji düzeyinden diğerine çıkarmak için gereken enerjiyi hesaplamak için uygun bir eşitlik elde edilir.

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

$$E = h\frac{c}{\lambda}$$

$$E = h\,c\,R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad (3\text{-}6)$$

$$h\,c\,R = 6{,}62 \times 10^{-34}\ Js \times 3 \times 10^{8}\ ms^{-1} \times 10967758\ m^{-1}$$

$$= 2{,}18 \times 10^{-18}\ J$$

$$E = 2{,}18 \times 10^{-18}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad (3\text{-}7)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Örnek 3-7:

Hidrojen atomundaki bir elektronu, ikinci enerji düzeyinden beşinci enerji düzeyine çıkarmak için gereken enerjiyi joule, erg ve kalori birimlerinde hesaplayınız

Çözüm:

$n_1 = 2$, $n_2 = 5$ olduğuna göre

$$E = 2{,}18 \times 10^{-18}\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{5^2}\right)$$

$$E = 4{,}58 \times 10^{-19}\ J$$

$1J = 10^7$ erg olduğundan

$$E = 4{,}58 \times 10^{-19}\ J \times 10^7\ erg / J = 4{,}58 \times 10^{-12}\ erg$$

1 cal = 4,18 J olduğuna göre

$$E = \frac{4{,}58 \times 10^{-19}\ J}{4{,}18\ J/cal} = 1{,}09 \times 10^{-19}\ cal$$

3-10 BOHR ATOM TEORİSİ

Rutherford ve bazı bilim adamlarına göre elektronlar çekirdek etrafındaki dairesel yörüngelerde dolaşırlar; böyle olmasaydı elektronların atomdan ayrılması gerekirdi. Fakat, diğer taraftan hızla dönen yüklü bir taneciğin sürekli bir enerji kaybetmesi ve dolaştığı yörüngenin gittikçe küçülerek, sonuçta elektronun çekirdeğe yapışması gerekirdi. Bu durumda evren, oluşumundan kısa bir süre sonra yok olmalıydı. Ayrıca dönme hareketi nedeniyle sürekli olarak enerji kaybeden elektronun belirli enerji değerlerine değil de tüm enerji değerlerine sahip olması gerekirdi. Fakat spektrum çalışmalarında, sadece belli dalga boylarında ışımaların yayınlandığı yani çizgi spektrumlarının elde edildiği gözlenmişti. Bu nedenle, Rutherford Atom Modeli atomik spektrumları açıklamakta başarısız olmuştur. Bunun üzerine N. Bohr adlı bilim adamı, Planck'ın kuantum teorisi ve hidrojen atomu spektrumlarına dayanarak yeni bir teori geliştirmiştir.

Bohr atom teorisine göre belirli yörüngelerde dolaşan elektronlar ancak belirli enerji değerlerine sahip olabilirler ve ait oldukları yörüngede bulundukları sürece ne enerji yayınlarlar ne de absorblarlar. Elekt-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ronlar, bulundukları yörüngelerde aşağıdaki eşitlik ile ifade edilen belli miktarda (kuantlaşmış) enerjiye sahiptirler.

$$E_n = -(h\,c\,R)\,\frac{1}{n^2} \qquad (3\text{-}8)$$

Bu eşitlikte n, yine 1,2,3, ...,∞ değerlerini alabilen bir tam sayıdır; başkuantum sayısı olarak adlandırılır ve elektronun bulunduğu enerji düzeyini yada tabakasını ifade eder. Sözkonusu eşitlikteki eksi işareti, çekirdeğe yaklaştıkça enerji değerinin azaldığını ifade etmek için kullanılır. n = 1 ise, elektronun K tabakasında, n = 2 ise L tabakasında ve n = 3,4,5 ..... ise sırasıyla M, N, O, ... tabakalarında bulunduğu kabul edilir. n arttıkça tabakanın çapı ve enerjisi artar. Çekirdeğe en yakın olan enerji düzeyi, n'in 1 olduğu K tabakasıdır. Atomda yer alan bir elektronun, (3-8) eşitliğinde n sayısı ile belirlenmiş çeşitli enerji değerleri dışındaki hiçbir enerji değerini alması mümkün değildir.

Bohr'a göre atomlar uyarıldıklarında, yani atoma enerji verildiğinde, elektronlar bulundukları enerji düzeyinden daha yüksek bir enerji düzeyine geçerler ve daha önceki durumlarına dönerken de iki düzey arasındaki enerji farkına eşit bir enerjiyi ışıma veya foton halinde yayınlarlar. Bu şekilde, spektrumda belli bir dalga boyuna ve frekansa karşılık gelen bir çizgi oluştururlar.

Atomda, elektronlar eğer bulunabilecekleri en düşük enerji düzeyinde iseler, bu **atomun temel hali** olarak isimlendirilir. Temel halde bulunan bir atomda, bir elektronun bulunduğu enerji düzeyinden n = ∞ enerji düzeyine çıkması, o elektronun atomun çekim alanından tamamen kurtulduğunu ve serbest kaldığını, dolaysıyla atomun iyon haline geçtiğini ifade eder.

Bohr atom teorisi, hidrojen atomunun spektrumlarını başarılı bir şekilde açıklamış, fakat daha büyük atomların spektrumlarını açıklamakta başarısız olmuştur. Kuantum sayıları, kuantlaşmış enerji düzeyleri gibi çok önemli kavramları geliştirmiş olan Bohr atom teorisi, atom hakkındaki bilgimizin artmasını sağlamıştır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

3-11 KUANTUM MEKANİĞİ VE ATOM

Kuantum mekaniği veya diğer adı ile Dalga mekaniği, 1924 yılında Lois de Broglie tarafından kurulmuş ve daha sonra diğer bazı bilim adamları tarafından geliştirilmiştir. Broglie'ye göre madde hem tanecik hem de dalga özelliğindedir. Broglie bu sonuca Einstein ve Planck'ın düşüncelerini birleştirerek ulaşmıştır. Einstein'a göre kütlesi m olan bir taneciğin enerjisi

$$E = m c^2 \qquad (3\text{-}9)$$

eşitliğiyle belirlidir. Planck ise, bir fotonun yani ışık hızıyla hareket eden ve ışımayı oluşturan bir taneciğin enerjisinin

$$E = h \nu = h \frac{c}{\lambda}$$

şeklinde ifade edilebileceğini göstermiştir. Bu iki eşitliğin birleştirilmesiyle elde edilen bağıntı Broglie bağıntısı olarak bilinir.

$$m c^2 = h \frac{c}{\lambda} \qquad (3\text{-}10)$$

$$\lambda = \frac{h}{m c} \qquad (3\text{-}11)$$

Broglie bağıntısı şu şekilde ifade edilebilir: Etkin kütlesi **m** olan bir foton; frekansı ν dalga boyu λ olan bir dalga hareketiyle ilerlemektedir.

Broglie'ye göre atomun yapısında yer alan elektronlar da birer maddi tanecik olduklarına göre, (3-11) eşitliği elektronlar ve diğer parçacıklar için de geçerlidir, fakat ışık hızı c yerine elektronun veya parçacığın hızı (v) alınmalıdır.

Örnek 3-8:

Yüksek bir potansiyel uygulamak suretiyle 2×10^6 m/s hız kazandırılan bir elektronun dalga boyunu A° biriminde bulunuz. Bu elektrona ne tür bir elektromagnetik ışıma eşlik eder?

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6{,}62 \times 10^{-34}\,(Js)}{9{,}11 \times 10^{-31}\,(kg) \times 2 \times 10^{6}\,(m/s)} = 3{,}63 \times 10^{-10}\,m$$

$$\lambda = 3{,}63 \times 10^{-10}\,(m) \times 10^{10}\,(A^\circ / m) = 3{,}63\,A^\circ$$

Çizelge 3-3 incelendiğinde 2×10^6 m/s hızla hareket eden elektrona eşlik eden elektromagnetik ışımanın X ışınları niteliğinde olduğu anlaşılır.

Dalga mekaniğinin kurulduğu tarihten itibaren, elektronların atom içinde bulunabilecekleri yerler ve davranışları bu teori tarafından açıklanmaktadır. Kuantum mekaniği günümüzde de geçerliliğini sürdüren bir teoridir.

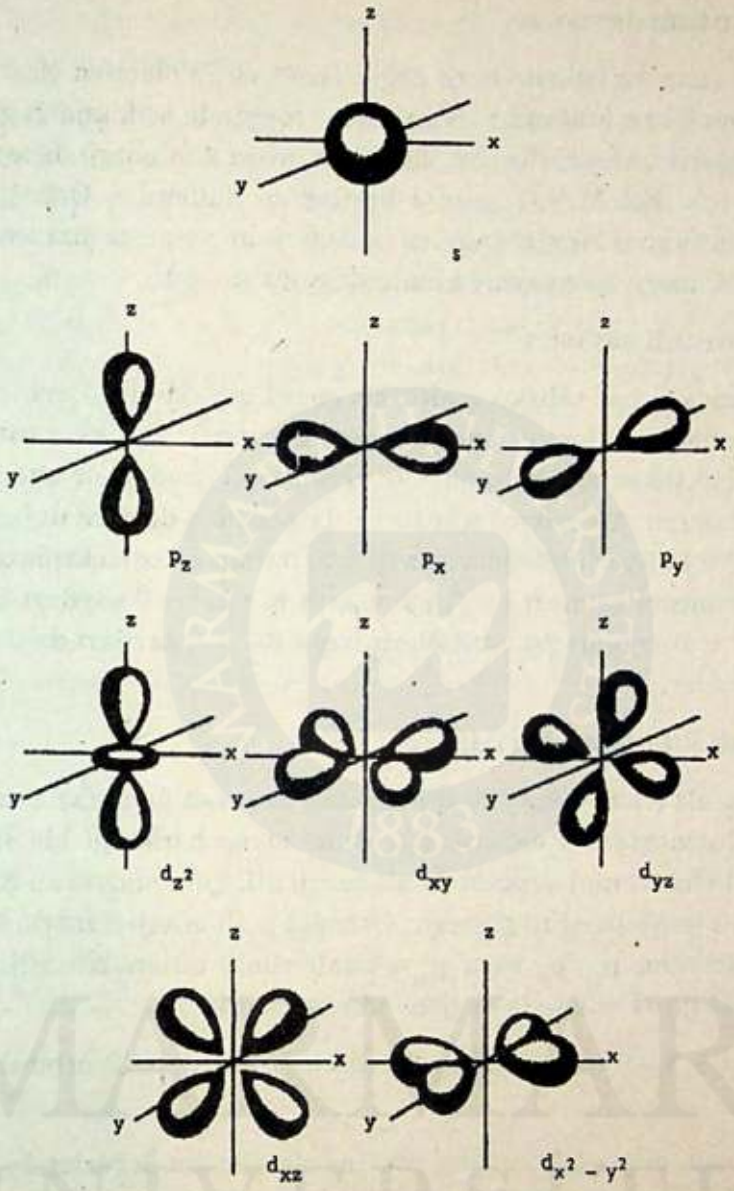
W.Heisenberg tarafından ortaya konulan ve kendi adıyla bilinen **belirsizlik ilkesi** (1927), dalga mekaniğinin gelişimine çok büyük bir katkıda bulunmuştur. Bu ilkeye göre, **hareket halindeki bir parçacığın, belli bir zamanda hem yerinin hem de hızının doğru olarak belirlenmesi mümkün değildir; hızını ölçerken yerinde, yerini ölçerken de hızında bir belirsizlik sözkonusudur.** Bu ilke Heisenberg tarafından

$$\Delta x . \Delta m v \equiv h \qquad (3\text{-}12)$$

bağıntısıyla ifade edilmiştir. Bu eşitlikte, Δx parçacığın örneğin hareket halindeki bir elektronun yerinin bulunmasındaki belirsizlik, Δmv de momentumunun veya hızının ölçülmesindeki belirsizliktir; iki belirsizlik (hata) teriminin çarpımı Planck sabitine eşit olmalıdır.

Heisenberg'in belirsizlik ilkesi elektronların çekirdek etrafındaki yerlerinin veya izledikleri yolların belirlenmesinin mümkün olmadığını ortaya koymuştur. Bunun üzerine E. Schrödinger, elektronların atom etrafındaki durumlarını belirlemek için çeşitli diferansiyel eşitlikler üzerinde çalışmış ve elektonların çekirdek etrafında bulunabilecekleri hacimsel bir bölgenin varlığından söz etmiştir. Elektronların atom etrafında bulunma olasılığı en fazla olan bu bölgeler **orbital** olarak isimlendirilmiştir. Dalga mekaniğinin bu şekilde gelişmesiyle, elektronun çekirdek etrafındaki yerinin veya durumunun belirtilebilmesi için, birden fazla kuantum sayısının kullanılması gereği ortaya çıkmıştır. Dalga mekaniğine göre, elektronların bulunma olasılığının en fazla olduğu noktaların birleştirilmesiyle, üç boyutlu çeşitli sınır yüzey diyagramları elde edilmiş ve böylece orbitallerin şekilleri belirlenmiştir (Şekil 3-8).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 3-8: s, p ve d orbitallerinin şekilleri.

3-12 KUANTUM SAYILARI

Dalga mekaniğine göre, atomda çekirdek etrafında çeşitli tabakalar bulunduğu gibi, her tabakada da çeşitli alt enerji düzeyleri veya orbitaller bulunur. Enerji düzeyleri belli sayıda elektron içerir ve elektronların bu enerji düzeylerinde ne şekilde dizildiklerini ilgili kuantum sayıları belirli kurallar çerçevesinde tayin eder. Başlıca, dört kuantum sayısı sözkonusudur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

a) Baş kuantum sayısı, n

Atomda bulunan ve belirli enerji değerlerine sahip olabilen çeşitli tabakaları göstermek için kullanılır. Bohr atom teorisinde açıklandığı gibi n; 1,2,3,... ∞ değerlerini alabilir. Bu tabakaları veya ana enerji düzeylerini göstermek için K,L,M,N,O,.... gibi harfler de kullanılır. Örneğin atom etrafındaki herhangi bir elektron için n değerinin 3 olması sözkonusu elektronunun M enerji tabakasında bulunduğunu gösterir.

b) Yan kuantum sayısı, l

Atom etrafındaki her tabaka çeşitli alt enerji düzeylerini içerirler (K tabakasında sadece tek bir alt enerji düzeyi bulunur). Yan kuantum sayısı, herhangi bir tabakada bulunan bir elektronun, hangi alt enerji düzeyinde bulunduğunu gösterir ve sıfır ile (n–1) arasında değişen değerler alabilir. Örneğin M enerji tabakasında (n = 3) bulunan bir elektronun alabileceği yan kuantum sayıları l = 0,1,2 olabilir n = 3, l = 0 sayıları 3s orbitalini; n = 3 l = 1 sayıları 3p orbitallerini; n = 3, l = 2 sayıları da 3 d orbitallerini ifade eder.

c) Magnetik kuantum sayısı, m

Atomda, her alt enerji düzeyi (veya orbital) bir veya daha fazla sayıda orbitalden oluşmuştur. Magnetik kuantum sayısı herhangi bir alt enerji düzeyindeki elektronun sözkonusu alt enerji düzeyini oluşturan çeşitli orbitallerde bulunabileceğini gösterir. Örneğin p alt enerji düzeyinde bulunan bir elektronun, p_x, p_y veya p_z orbitallerinde bulunabileceğini gösterir m sayısı, –l ile +l arasında değişen tam sayılardır.

Örneğin n = 3, l = 0 ise; m sadece 0 değerini alabilir ve 3s orbitalini ifade eder.

n = 3, l = 1 ise, m = –1, 0, +1 değerlerini alabilir; bu değerler $3p_x$; $3p_y$ ve $3p_z$ olmak üzere üç tane p orbitali sözkonusu olduğunu gösterir.

d) Spin Kuantum sayısı, s

Spin kuantum sayısı, s'nin s orbitali ile karıştırılmaması gerekir. Elektronlar kendi eksenleri etrafında iki ayrı dönme hareketi yapabilirler ve bu dönüş yönünü ifade etmek üzere spin kuantum sayısı s = +1/2 ve s = –1/2 değerlerini alabilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Tabakalar, alt enerji düzeyleri, orbitaller ve kuantum sayıları Çizelge 3-5'te özetlenmiştir.

Baş kuantum sayısı, n arttıkça tabakaların enerjileri de artar. Fakat n'in artmasıyla aynı zamanda tabakalar arasındaki enerji farkları da küçülür. Buna bağlı olarak üçüncü ve dördüncü tabakalardaki orbitallerin enerjilerinde bir girişim gözlenir. Dolayısıyla 4s orbitalinin enerjisi 3d orbitalinden daha düşüktür. Benzer şekilde, 5s orbitali 4d orbitalinden, 6s orbitali 5d ve 4f orbitallerinden daha düşük enerji düzeyinde bulunurlar. Bu durum, elektronların orbitallere yerleştirilmesinde gözönünde bulundurulmalıdır ve şekil 3-9 da şematik olarak gösterilmiştir.

Çizelge 3-5: Kuantum sayıları, tabakalar, alt enerji düzeyleri ve orbitaller

Tabaka	K	L				M									N
n	1	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	.....
l	0	0	1	1	1	0	1	1	1	2	2	2	2	2	.....
m	0	0	-1	0	+1	0	-1	0	+1	-2	-1	0	+1	+2	.....
Alt enerji düzeylerindeki orbitaller	1s	2s	2p	2p	2p	3s	3p	3p	3p	3d	3d	3d	3d	3d	.....
Alt enerji düzeylerindeki orbitallerin sayısı	1	1		3		1		3				5			.....
Tabakalardaki toplam orbital sayısı = n^2	1		4								9				.....

Örnek 3-9:

a) n = 3, l = 0, m = 0

b) n = 3 l = 1 m = 1

c) n = 3 l = 2

d) n = 3 l = 3 m = +1

Yukarıdaki kuantum sayılarının tanımladığı orbital veya orbitalleri belirtiniz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm:

a) Orbitalin cinsini (yani s, p,d,f orbitallerinden hangisinin sözkonusu olduğunu) yan kuantum sayısı l belirler. l = 0 daima s orbitalini ifade eder ve n = 3 olduğuna göre sözkonusu orbital 3s orbitalidir.

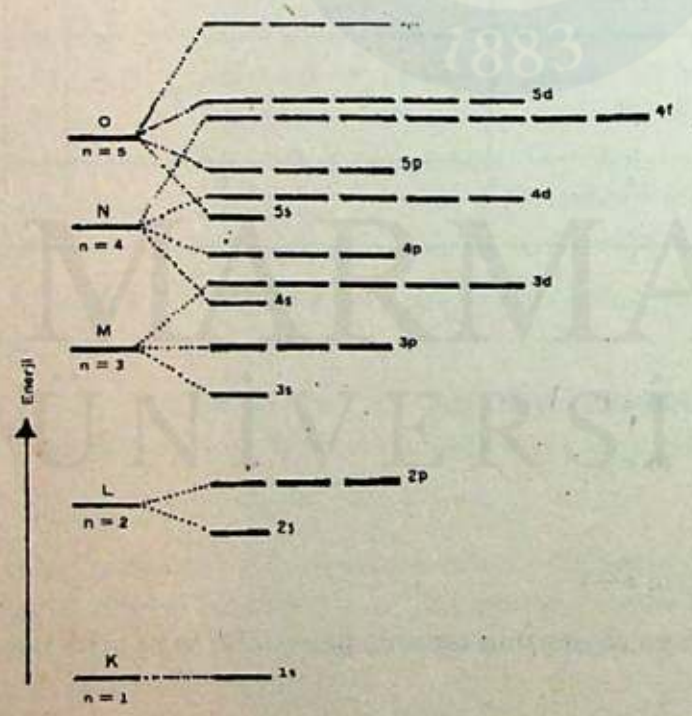
n = 3, l = 0, m = 0 → 3s

b) l'nin 1 olması daima p orbitallerini ifade eder. Bütün tabakalarda (K hariç) üçer tane p orbitali mevcuttur ve m = 1 sayısı elektronun bu üç p orbitalinden birisinde olduğunu gösterir.

c) l = 2 sayısı d orbitallerini tanımlar. K ve L hariç diğer tabakalarda beşer tane d orbitali sözkonusudur. n = 3 olduğundan n = 3, l = 2 kuantum sayıları üçüncü tabakadaki beş tane d orbitalini tanımlar.

n = 3, l = 2, → 5 tane 3 d orbitali

d) l = 3 olması f orbitallerini tanımlar. Fakat n = 3 için, yan kuantum sayısı 0,1 ve 2 değerlerini alabilir. Yani üçüncü tabakada f orbitalleri yoktur. Bu nedenle n = 3 ve l = 3 sayılarıyla tanımlanabilecek orbital veya orbitaller sözkonusu olamaz.



Şekil 3-9: Atomda çeşitli tabaklarda yer alan orbitallerin enerji düzeyleri

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

3-13 ELEKTRON DİZİLİŞİ (ELEKTRON KONFİGÜRASYONU)

Bir atomda yer alan herbir elektron dört ayrı kuantum sayısı (n,l,m,s) ile tanımlanabilir. Elektronların alabileceği kuantum sayıları **Pauli İlkesi** ile sınırlandırılmıştır. Bu ilkeye göre, **bir atomda yer alan herhangi iki elektronun bütün kuantum sayıları birbirinin aynı olamaz, en azından birisi farklı olmak zorundadır.** Örneğin, herhangi bir atomun 3s orbitalinde bulunan iki elektron gözönüne alınırsa, sözkonusu elektronlar için n=3, l=0 ve m=0 dır. Fakat, Pauli ilkesine göre spin kuantum sayısı s, bu elektronlardan birisi için +1/2 diğeri için −1/2 olmak zorundadır. Pauli ilkesinin bir sonucu olarak, tek bir orbitalde yer alan elektron sayısı da ikiden fazla olamaz.

Her bir tabakadaki orbitallerin sayısı n^2 ile sınırlı olduğundan, maksimum elektron sayısı da $2n^2$ ile belirlenmiştir. Tabakalarda ve orbitallerde bulunabilecek maksimum elektron sayıları Çizelge 3-6'da özetlenmiştir.

Çizelge 3-6: Tabakalarda ve Orbitallerde bulunabilen maksimum elektron sayıları

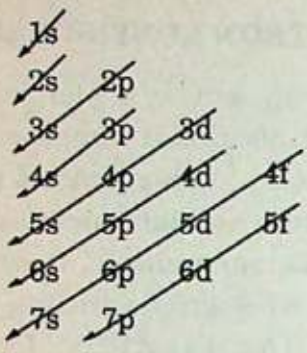
Tabaka	n	Orbitaller	En fazla elektron sayısı
K	1	1s	2
L	2	2s, 2p	8
M	3	3s, 3p, 3d	18
N	4	4s, 4p, 4d, 4f	32

Orbitalin cinsi	Orbital sayısı	Elektron sayısı
s	1	2
p	3	6
d	5	10
f	7	14

Temel durumda yani uyarılmamış halde bulunan bir atomda elektronlar, orbitalleri en düşük enerjili orbitallerden başlamak suretiyle doldururlar. Bu nedenle, bir atoma ait elektron dizilişi yazılırken orbitallere ait enerji düzeyleri (Şekil 3-9) gözönünde bulundurulmalıdır. Bunun için en uygun yol aşağıda verilen sıranın takip edilmesidir. Diğer pratik bir yol, şekil 3-10'daki okların en üstten başlamak suretiyle izlenmesidir.

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p (3-13)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 3-10: Elektronların orbitallere diziliş sırası

Elektronların orbitallere dizilişini belirleyen diğer bir kural **Hund Kuralı**'dır. Bu kurala göre, **elektronlar aynı alt enerji düzeyine, çiftleşmemiş elektronların sayısı en fazla olacak şekilde yerleştirilmelidir**. Diğer bir ifadeyle, elektronlar, yan kuantum sayısı (l) aynı olan orbitalleri, spinleri aynı yönde olacak şekilde tek tek doldururlar, artan elektron varsa spinleri zıt yönde olacak şekilde yerleştirilirler.

Elementlere ait elektron dizilişlerini iki ayrı şekilde göstermek mümkündür:

a) Orbitalleri gösteren harfler üzerine, bulundurdukları elektron sayısı yazılır.

b) Orbitaller kısa bir çizgi ile, bulundurdukları spinleri farklı iki elektron da çizgi üzerinde aşağı ve yukarı yöndeki oklarla gösterilir. **(Orbital Diyagramı)**

Örnekler :

$_1H : 1s^1$ veya $_1H : \underset{1s}{\uparrow}$

$_2He : 1s^2$ veya $_2He : \underset{1s}{\downarrow\uparrow}$

$_3Li : 1s^2\,2s^1$ veya $_3Li : \underset{1s}{\uparrow\downarrow}\ \underset{2s}{\uparrow}$

$_4Be : 1s^2\,2s^2$ veya $_4Be : \underset{1s}{\uparrow\downarrow}\ \underset{2s}{\uparrow\downarrow}$

Lityum ve Berilyum'da ilk iki elektron Helyum'un elektron dizilişine karşılık geldiğinden bu elementleri aşağıdaki gibi göstermek de mümkündür.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$_3Li$: $[He]\,2s^1$ veya $_3Li$: $[He]\ \underline{\uparrow}_{2s}$

$_4Be$: $[He]\,2s^2$ veya $_4Be$: $[He]\ \underline{\uparrow\downarrow}_{2s}$

$_6C$: $[He]\,2s^2\,2p^2$ veya $_6C$: $[He]\ \underline{\uparrow\downarrow}_{2s}\ \underline{\uparrow}\ \underline{\uparrow}_{2p}\ \underline{\ \ }$

Karbon atomunun elektron dizilişinde, daha önce açıklanan Hund kuralına uyulması gerekmektedir. Karbon için aşağıda yazılan orbital diyagramları bu kurala uymadığı için yanlıştır.

$_6C$: $[He]\ \underline{\uparrow\downarrow}_{2s}\ \underline{\uparrow}\ \underline{\downarrow}_{2p}\ \underline{\ \ }$ — Yanlış (2p'deki elektronların spinleri aynı olmalıdır.)

$_6C$: $[He]\ \underline{\uparrow\downarrow}_{2s}\ \underline{\uparrow\downarrow}\ \underline{\ \ }_{2p}\ -$ Yanlış (elektronlar 2p orbitallerine tek tek yerleştirilmelidir.)

$_7N$: $[He]\ \underline{\uparrow\downarrow}_{2s}\ \underline{\uparrow}\ \underline{\uparrow}\ \underline{\uparrow}_{2p}$

$_8O$: $[He]\ \underline{\uparrow\downarrow}_{2s}\ \underline{\uparrow\downarrow}\ \underline{\uparrow}\ \underline{\uparrow}_{2p}$

$_9F$: $[He]\ \underline{\uparrow\downarrow}_{2s}\ \underline{\uparrow\downarrow}\ \underline{\uparrow\downarrow}\ \underline{\uparrow}_{2p}$

$_{10}Ne$: $[He]\ \underline{\uparrow\downarrow}_{2s}\ \underline{\uparrow\downarrow}\ \underline{\uparrow\downarrow}\ \underline{\uparrow\downarrow}_{2p}$

$_{11}Na$ ve $_{12}Mg$ elementlerinde 3s orbitali, $_{13}Al$ – $_{18}Ar$ elementlerinde ise 3p orbitalleri dolar. 4s nin enerji düzeyi 3d'den düşük olduğundan, $_{19}K$ ve $_{20}Ca$ da önce 4s orbitali, daha sonra da 3d ve 4p orbitalleri dolar.

$_{21}Sc$: $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2\,3d^1$ veya $_{21}Sc$: $[Ar]\,4s^2\,3d^1$ veya

$_{21}Sc$: $[Ar]\ \underline{\uparrow\downarrow}_{4s}\ \underline{\uparrow}\ -\ \underline{\ \ }_{3d}\ -\ -$

$_{30}Zn$: $[Ar]\ \underline{\uparrow\downarrow}_{4s}\ \underline{\uparrow\downarrow}\ \underline{\uparrow\downarrow}\ \underline{\uparrow\downarrow}_{3d}\ \underline{\uparrow\downarrow}\ \underline{\uparrow\downarrow}$

$_{35}Br$: $[Ar]\,4s^2\,3d^{10}\,4p^5$

$_{24}Cr$ ve $_{29}Cu$ gibi bazı elementlerin, açıklanan genel kurallara uymadığı bilinmektedir. Bunun nedeni, bazı elementlerin, bir orbitalden diğer bir orbitale elektron atlamasıyla daha kararlı yani daha düşük enerjili bir konfigürasyona ulaşmalarıdır. Kural olarak, atomlar, daha düşük enerjili elektron dizilişini tercih ederler. Krom ($_{24}Cr$) için, genel kurallara uyan elektron dizilişi

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$_{24}Cr$: [Ar] $\underset{4s}{\uparrow\downarrow}$ $\underline{\uparrow}$ $\underline{\uparrow}$ $\underset{3d}{\underline{\uparrow}}$ $\underline{\uparrow}$ $\underline{}$

şeklindedir. Fakat, yapılan deneyler $_{24}Cr$'a ait orbital diyagramının

$_{24}Cr$: [Ar] $\underset{4s}{\uparrow}$ $\underline{\uparrow}$ $\underline{\uparrow}$ $\underset{3d}{\underline{\uparrow}}$ $\underline{\uparrow}$ $\underline{\uparrow}$

şeklinde olduğunu göstermiştir. Çünkü, 4s'deki bir elektronunun 3d'ye atlamasıyla yarı dolmuş bir diziliş oluşur ve bu diziliş atoma daha fazla kararlılık sağlar.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

SORULAR

3-1) Aşağıdaki atom ve iyonların proton nötron ve elektron sayılarını bulunuz.

a) $^{24}_{12}Mg$, b) $^{59}_{27}Co^{+2}$, c) $^{59}_{29}Cu$, d) $^{112}_{50}Sn^{4+}$, e) $^{36}_{17}Cl^{-}$, f) $^{32}_{16}S^{2-}$,

3-2) Aşağıdaki atom ve iyonları, proton, elektron ve nötron sayıları bakımından küçükten büyüğe doğru sıralayınız.

$^{23}_{11}Na$, $^{20}_{10}Ne$, $^{59}_{27}Co$, $^{59}_{29}Cu$, $^{63}_{28}Ni$, $^{24}_{12}Mg$

3-3) $^{56}X^{2+}$ ve, $^{60}Y^{3+}$ iyonları eşit sayıda elektron bulundurmakta dır. X'in 30 nötronu olduğuna göre Y'nin kaç nötronu vardır?

3-4) X^{6+} ve X^{2-} aynı elemente ait farklı değerlikteki iyonlardır. Bu iyonların elektron sayıları toplamı 28 olduğuna göre X'in atom numarası nedir?

3-5) X^{3-} ve Y^{2+} iyonlarının elektron sayıları eşit ve toplamı 36 dır. X ve Y nin atom numaralarını bulunuz.

3-6) Atom kütlesi 10,811 akb olan Bor atomunun, ^{10}B ve ^{11}B olmak üzere iki izotopu vardır. İzotopların atom kütleleri sırasıyla, 10,01294 ve 11,00931 akb olduğuna göre, izotop atomların yüzde bolluklarını hesaplayınız.

3-7) Doğal Uranyum elementi, % 0,7 ^{235}U ve % 99,3 ^{238}U izotoplarını içerir. İzotopların atom kütleleri sırasıyla 235,044 ve 238,051 olduğuna göre, Uranyumun ortalama atom kütlesini hesaplayınız.

3-8) Bakırın, ^{63}Cu ve ^{65}Cu şeklinde iki doğal izotopu mevcuttur. İzotop atomların bağıl bollukları sırasıyla % 69,09 ve % 30,9 dir. Hiçbir matematiksel işlem yapmadan, bakırın atom kütlesi için aşağıdaki değerlerden hangisinin doğru olduğunu söylemek mümkün müdür?

a) 63,55 akb b) 64,55 akb c) 65,00 akb

3-9) Dalga boyu 400 nm ve 80 Å olan ışımalara ait frekans değerlerini hesaplayınız. Çizelge 3-3'ten faydalanarak, sözkonusu ışımaların türünü bulunuz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

3-10) Görünür bölgede yer alan ve frekansı $6x10^{14}$ s^{-1} olan ışımaya ait enerji değerini kcal / mol biriminde hesaplayınız.

3-11) Aşağıda verilen terimler arasındaki ilişkileri açıklayınız. Beyaz ışık, atomik spektrum, sürekli spektrum, bir atomdaki elektronun enerjisi, atomun yapısı.

3-12) Hidrojen spektrumuna ait Balmer serisindeki üçüncü spektrum çizgisine karşılık gelen dalga boyunu, Å biriminde hesaplayınız. Bu spektrum çizgisini oluşturan ışımaya ait enerji değerini, kJ / mol biriminde bulunuz.

3-13) Hidrojen atomunda, uyarılma sonucunda dördüncü enerji düzeyine geçen elektron, ikinci enerji düzeyine döndüğünde, yayınlanan ışımanın frekansını hesaplayınız.

3-14) Hidrojen atomundaki bir elektronu, birinci enerji düzeyinden üçüncü enerji düzeyine çıkarmak için gereken enerjiyi erg, Joule ve kalori birimlerinde hesaplayınız.

3-15) Yüksek potansiyel uygulamak suretiyle hızlandırılan bir elektrona, X ışınları şeklinde bir elektromagnetik ışıma eşlik ediyorsa, elektronun sahip olabileceği hız değerlerini bulunuz. (Çizelge 3-3'ü kullanınız, $m_e = 9{,}11x10^{-31}$ kg)

3-16) $_{19}K^+$ iyonunda; a) n = 3 olan kaç tane elektron bulunur? b) l = 1 olan kaç tane elektron bulunur? c) n = 3, l = 1 olan kaç tane elektron bulunur? d) l =1, m = –1 olan kaç tane elektron bulunur?

3-17) Bir atomda aşağıdaki kuantum sayılarına sahip olabilecek elektronların maksimum sayısını belirtiniz. a) n = 4, l = 2 b) n = 3, l = 1, m = 0 c) n = 3, l = 3 d) n = 3, l = 2, m = -2.

3-18) Aşağıdaki kuantum sayılarının tanımladığı orbital veya orbitalleri belirtiniz. a) n = 2, l = 0 b) n = 3, l = 1 c) n = 4, l = 1, m = 0.

3-19) Aşağıdaki atomların elektron dizilişini yazınız.

a) $_{11}Na$ b) $_{38}Sr$ c) $_{50}Sn$ d) $_{29}Cu$ e) $_{48}Cd$ f) $_{23}V$ g) $_{17}Cl$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM IV

PERİYODİK TABLO VE ATOMİK ÖZELLİKLER

Kimyacılar, 19. yüzyılın başlarında, elementlerin atom kütleleri ve kimyasal özellikleriyle, bunlar arasındaki ilişkiler konusunda çok yoğun çalışmalarda bulunmuşlar ve ilk olarak J.A.R. Newlands adlı bilim adamı, elementler artan atom kütlelerine göre sıralandığında, bir elementin kendisini izleyen sekizinci elemente benzer özellikler gösterdiğini ifade eden **oktavlar** yasasını ortaya koymuştur.

Elementleri, periyodik olarak ilk defa düzenleyen J.L. Meyer ve D. Mendelyev (1869) adlı bilim adamlarıdır. Bu bilim adamları, benzer özellikler taşıyan elementleri ard arda dizdiklerinde, atom kütlesine dayanan bir tablo elde etmişler ve Galyum (Ga) ve Germanyum (Ge) gibi o zamanlar bilinmeyen bazı elementlerin varlığını, hatta özelliklerini tahmin edebilmişlerdir. Bu konuda ilerleyen çalışmalar, elementlere ait periyodik (belirli bir düzen içerisinde tekrarlanan) özelliklerin atom kütlesine değil, atomun başka bir özelliğine bağlı olduğunu göstermiştir. H.G.J. Moseley'in çeşitli elementlere ait X - ışınları spektrumlarını incelenmesiyle, bu özelliğin atom numarası olduğu anlaşılmış ve günümüzde kullanılan modern periyodik tablo ortaya çıkmıştır.

4 - 1 PERİYODİK TABLO VE ELEMENTLERİN SINIFLANDIRILMASI

Elementler, periyodik tabloda, artan atom numaralarına göre sıralanırlar ve bu sıralanma sonucunda benzer fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olan elementler **grup** adı verilen düşey sıralarda alt alta dizilmiş olurlar. Elementlerin artan atom numaralarına göre dizildikleri yatay sıralara da **periyot** adı verilir. Elementlere ait sembollerin, atom ve kütle numaralarının yer aldığı bir periyodik tablo, şekil 4-1 de verilmiştir. Periyodik tabloda toplam 109 element yer almaktadır.

Periyodik tabloda yedi tane periyod; yedi tane A, sekiz tane B ve bir tane O (VIIIA) grubu (asal veya soy gazlar) olmak üzere toplam onsekiz tane de grup mevcuttur. Genellikle, A grupları baş, B grupları ise yan grup olarak isimlendirilir. B grupları, dördüncü periyotta dolmaya başladığından daha az sayıda element içerirler.

I A grubu elementleri (hidrojen hariç), **alkali metaller**; IIA grubu

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

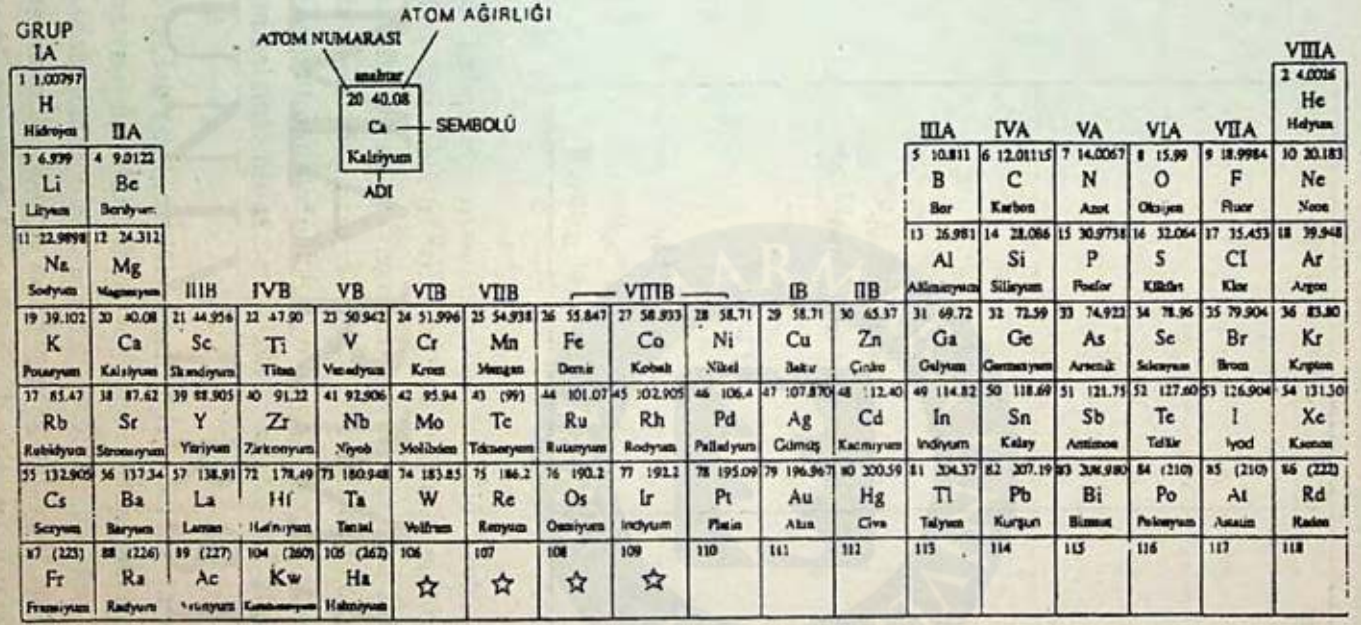
elementleri, **toprak alkali metaller**; VIIA grubu, **halojenler** ve O grubu (VIIIA), **asal gazlar veya soy gazlar** şeklinde isimlendirilirler. 1. periyot dışındaki diğer tüm periyotlar bir alkali metal ile başlar ve kimyasal aktifliği çok düşük olan bir soy gazla sona erer; soygazlardan önce de ametal özellikleri çok belirgin olan **halojenler** yer alırlar. IIA ve IIIA grubları arasında yer alan üç yatay sıradaki elementlere **geçiş elementleri** adı verilir.

İç geçiş elementleri adı verilen Lantanit ve Aktinitlerin (nadir toprak elementleri), periyodik tablonun alt kısmında ayrı iki sıra halinde gösterilmesi (periyodik tablonun sistematik bir şekilde kullanılabilirliğini bozmamak açısından) daha uygun görülmüştür.

Bu bölümde, sadece elementlere ait sınıflandırma yapılmıştır. Sözkonusu sınıflandırma sonucunda ortaya çıkan ve benzer kimyasal özellikler gösteren gruplar (metaller, ametaller, halojenler, soy gazlar vb. şekilde) XVIII. ve XIX. bölümlerde ayrıntılı bir şekilde incelenecektir. Fakat, gerekli görülen yerlerde, bu grupların bazı özelliklerine kısaca değinilecektir.

4-2 ELEKTRON DİZİLİŞİ VE PERİYODİK TABLO

Çizelge 4-1'de, bazı önemli gruplarda yer alan elementlere ait elektron dizilişleri gösterilmiştir. Sözkonusu çizelge incelendiğinde aynı grupta yer alan elementlere ait elektron dizilişlerinin benzer şekilde sona erdiği görülmektedir. Örneğin, IA grubunda yer alan tüm elementlerin elektron dizilişleri, ns^1 şeklinde sona ermektedir ve bu durum, sözkonusu tüm elementlerin en yüksek enerji düzeylerinde (en dış tabakada) bir elektrona sahip olmalarından kaynaklanır. Benzer şekilde tüm halojenlerin (VIIA) en yüksek enerjili tabakalarında (en büyük baş kuantum sayısına sahip olan orbitallerinde) yedi elektron bulunmaktadır ve halojenlerin elektron dizilişleri, $ns^2\ np^5$ şeklinde sona ermektedir. Aynı grupta yer alan elementlerin benzer özelliklere sahip olmasının nedeni benzer elektron dizilişine sahip olmaları veya en yüksek enerjili tabakada aynı sayıda elektron bulundurmalarıdır. Bir elemente ait elektron dizilişi yazıldığında en dış tabakada yer alan elektronların sayısı **değerlik elektronları**, en yüksek enerjili tabaka ise **değerlik tabakası** olarak isimlendirilir. **Bütün elementler için, en yüksek enerjili tabakayı tanımlayan baş kuantum sayısı, n, o elementin yer aldığı periyodun numarasına eşittir.**



☆ Not : 106, 107, 108 ve 109. Elementler de keşfedilmiştir. Fakat isim ve sembolleri kesinleşmediğinden periyodik cetvelde gösterilmemiştir.

Şekil 4-1 : Periyodik Cetvel

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

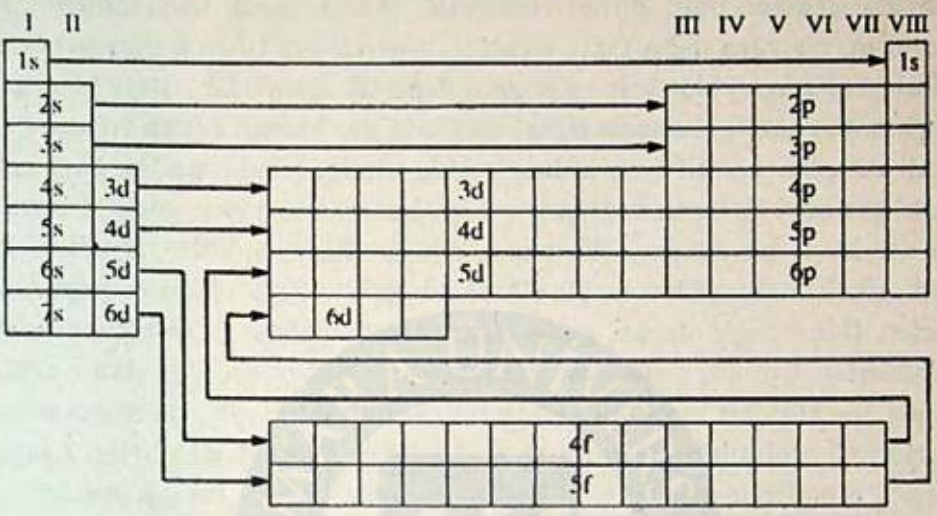
Çizelge 4-1: Bazı gruplarda yer alan elementlerin elektron dizilişleri

Grup	Element	Elektron dizilişi
IA	Li	[He] $2s^1$
	Na	[Ne] $3s^1$
	K	[Ar] $4s^1$
	Rb	[Kr] $5s^1$
	Cs	[Xe] $6s^1$
	Fr	[Rn] $7s^1$
7A	F	[He] $2s^2\ 2p^5$
	Cl	[Ne] $3s^2\ 3p^5$
	Br	[Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^5$
	I	[Kr] $5s^2\ 4d^{10}\ 5p^5$
	At	[Xe] $6s^2\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6p^5$
8A	He	$1s^2$
	Ne	[He] $2s^2\ 2p^6$
	Ar	[Ne] $3s^2\ 3p^6$
	Kr	[Ar] $4s^2\ 3d^{10}4p^6$
	Xe	[Kr] $5s^2\ 4d^{10}5p^6$
	Rn	[Xe] $6s^2\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6p^6$

Çizelge 4-1'de soygazlara ait elektron dizilişleri incelendiğinde; tüm soygazlar için, konfigürasyonun $ns^2\ np^6$ veya $ns^2\ (n\text{-}1)d^{10}\ np^6$ yada $ns^2\ (n\text{-}2)\ f^{14}\ (n\text{-}1)\ d^{10}\ np^6$şeklinde sona erdiği (He hariç) ve en dış tabakada sekiz elektronun bulunduğu görülür. Bu şekildeki bir diziliş, soy gazlarda en son tabakanın elektronlar ile tam olarak doldurulduğunu gösterir ve soygazların çok düşük bir kimyasal aktiviteye sahip olmalarının sebebini oluşturur.

Şekil 4-2'deki periyodik tabloda orbitallerin elektronlarla doldurulуşu gösterilmiştir. A grubu elementleri için, periyodik tablonun herhangi bir periyodunda soldan sağa doğru ilerlendiğinde en dış tabakadaki s veya p orbitalleri doldurulur. B grubu, yani geçiş ve iç geçiş elementleri için ise, daha içteki tabakalarda yer alan d orbitalleri (4. periyotta 3d orbitalleri, 5. periyotta 4d orbitalleri, 6. periyotta 5d orbitalleri) veya f orbitalleri (6. periyotta 4f ve 5d orbitalleri, 7. poriyotta 5f ve 6d orbitalleri) doldurulur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 4-2: Periyodik tabloda orbitallerin elektronlarla doldurulması

A grubu elementleri için, değerlik elektron sayısı sözkonusu elemente ait grup numarasına eşittir. IB ve IIB grupları hariç, diğer B grupları için bu şekilde genel bir kural vermek mümkün değildir. Bir elementin türü, elektron dizilişi ve periyodik tablodaki yeri ile ilgili olarak aşağıdaki genellemeler yapılabilir. Bu durum Çizelge 4.2'de de özetlenmiştir.

a) elektron dizilişi; ns^1 şeklinde sona eriyorsa element IA grubundadır ve alkali metaldir, ns^2 şeklinde sona eriyorsa IIA grubundadır ve toprak alkali metaldir.

b) Elektron dizilişi, np^x şeklinde sona eriyorsa ($x \leq 5$), element A grubundadır ve grup numarası (2+x) tir, metal, ametal veya yarımetal olabilir.

c) Elektron dizilişi np^6 şeklinde sona eriyorsa, element bir soy gazdır ve O (VIIIA) grubunda yer alır.

d) Elektron dizilişi, nd^x ($x \leq 10$) şeklinde sona eriyorsa temel geçiş elementi, nf^x ($x \leq 14$) şeklinde sona eriyorsa iç geçiş elementi (lantanit veya aktinit) dir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Genel olarak, en yüksek enerji düzeyindeki s ve p orbitallerinde az sayıda elektron bulunduran elementler metal olarak isimlendirilir. Metallerin, bir veya daha fazla elektron vererek pozitif iyon oluşturma eğilimleri oldukça yüksektir ve negatif değerlik alamazlar. Geçiş ve iç geçiş elementlerinin de tamamı metal sınıfında yer alırlar. Alkali ve toprak alkali metaller pozitif iyon haline geçtiklerinde, kendilerinden önce gelen asal gazların elektron dizilişine sahip olurlar. Geçiş ve iç geçiş elementleri için böyle bir durum sözkonusu değildir. Bu elementler, alkali ve toprak alkali metallerden farklı olarak, değişik sayıda elektron kaybedebilirler. Buna bağlı olarak, geçiş elementleri farklı pozitif değerliğe sahip olabilirler. Çünkü, sadece en yüksek enerji düzeyinde yer alan s orbitalinde yer alan bir veya iki elektronu verebildikleri gibi, bu elektronlarla birlikte d orbitallerinde yer alan elektronları da kaybedebilirler. Aşağıda çeşitli metallerin pozitif iyon haline geçmeleri örnek olarak gösterilmiştir.

Çizelge 4-2: Elementlere ait elektron dizilişleriyle grup ve periyot numaraları, arasındaki ilişki

Elektron dizilişinin sona erme şekli	Grup	Periyot	Elementin türü
ns^1	IA	n	Alkali Metal (Hidrojen hariç)
ns^2	IIA	n	Toprak Alkali Metal
np^1	IIIA	n	Metal veya yarı metal
np^2	IVA	n	Metal, ametal veya yarı metal
np^3	VA	n	
np^4	VIA	n	Ametal veya yarı metal
np^5	VIIA	n	Halojen
np^6	O	n	Soy (Asal) gaz
nd^x	B	(n+1)	Temel geçiş elementi
nf^x		(n+2)	İç geçiş elementi (Lantanit veya Aktinit)

$$Na \rightarrow Na^+ + e^-$$

$$[Ne]\ 3s^1 \rightarrow [Ne] + e^-$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$

$[Ne]\ 3s^2 \rightarrow [Ne] + 2e^-$

Bir geçiş elementi olan demir metali, iki veya üç elektron kaybetmek suretiyle +2 veya +3 değerliklerine sahip olabilir.

$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

$[Ar]\ 4s^2\,3d^6 \rightarrow [Ar]\ 3d^6 + 2e^-$

yada

$Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e^-$

$[Ar]\ 4s^2\,3d^6 \rightarrow [Ar]\ 3d^5 + 3e^-$

Genellikle az sayıda elektron almak suretiyle kendilerinden sonra gelen asal gazların elektron dizilişine sahip olan elementlere **ametal** adı verilir. Ametaller, genellikle negatif değerlikli olmakla birlikte, en son enerji düzeyinde yer alan s ve p orbitallerindeki elektronların bir kısmını veya tamamını kaybederek pozitif değerlik te alabilirler. Ametallerin pozitif veya negatif değerlikli iyon haline geçişleri için, aşağıda iki örnek verilmiştir.

$Cl + e^- \rightarrow Cl^-$

$[Ne]\ 3s^2\,3p^5 + e^- \rightarrow [Ar]$ (Örnek KCl)

$Cl \rightarrow Cl^{5+} + 5e^-$

$[Ne]\ 3s^2\ 3p^5 \rightarrow [Ne]\ 3s^2 + 5e^-$ (Örnek $KClO_3$)

$S + 2e^- \rightarrow S^{2-}$

$[Ne]\ 3s^2\ 3p^4 + 2e^- \rightarrow [Ar]$ (Örnek H_2S)

$S \rightarrow S^{6+} + 6e^-$

$[Ne]\ 3s^2\ 3p^4 \rightarrow [Ne] + 6e^-$ (Örnek H_2SO_4)

Periyodik tabloda, aynı bir periyotta soldan sağa doğru ilerlendiğinde, metalik özellik azalırken ametalik özellik artar; aynı bir grupta yukarıdan aşağıya doğru inilirken ise metalik özellik artarken ametalik özellik azalır.

Grup IIIA - VIIA arasında yer alan bazı elementler metal görünümünde olmakla birlikte, hem metalik hem de ametalik özelliklere sahip-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

tirler, bu nedenle **yarımetal** olarak isimlendirilirler (B, Si, Ge, As, Sb, Te, Po, At). Metaller ve yarımetaller, periyodik tabloda merdiven şeklinde bir hat ile birbirlerinden ayrılırlar (Şekil 4-3).

Örnek 4-1:

Aşağıdaki elementlerin, elektron dizilişlerini yazarak periyodik tablodaki yerlerini ve ne tür bir element olduklarını bulunuz.

a) $_{19}K$ b) $_{38}Sr$ c) $_{53}I$ d) $_{73}Ta$

Çözüm :

a) $_{19}K : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ \mathbf{4s^1}$ veya $[Ar]4s^1$

Elektron dizilişi $4s^1$ şeklinde sona erdiğinden 4. periyotta ve değerlik tabakasında bir elektron bulunduğu için IA grubunuda yer alır, alkali metaldir.

b) $_{38}Sr : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ \mathbf{5s^2}$ veya

$_{38}Sr : [Kr]\ 5s^2$

$_{38}$ Sr, 5. periyotta ve IIA grubunda yer alır. Değerlik tabakasında iki tane elektron bulunduğu için toprak alkali metaldir:

c) $_{53}I: 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ \mathbf{5s^2}\ 4d^{10}\ \mathbf{5p^5}$ veya

$_{53}I : [Kr]\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^5$

İyodun elektron dizilişinde en dış tabaka n = 5 tabakası olduğundan, 5. periyotta ve bu tabakada toplam yedi elektron (5s te iki, 5p de beş tane) bulunduğundan VII A grubunda yer alır, halojendir.

d) $_{73}Ta : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6\ \mathbf{6s^2}\ 4f^{14}\ \mathbf{5d^3}$

$_{73}Ta : [Xe]\ 6s^2\ 4f^{14}\ 5d^3$

Ta'un elektron dizilişinde en büyük baş kuantum sayısına sahip olan tabaka n = 6 tabakasıdır. Bu nedenle Ta, 6. periyotta bulunur. Diziliş d orbitaliyle bittiğinden bir geçiş elementidir (d bloğunda, VB grubunda yer alır.) ve metaldir. 6s ve 5d orbitallerinde yer alan toplam elektron sayısı B grubunun numarasını vermekle birlikte, tüm geçiş elementleri için bu şekilde genel bir kural geçerli olmadığı için, Ta elementinin d bloğunda ve B grubuplarından birinde yer aldığını söylemek yeterlidir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Şekil 4-3 : Periyodik Tabloda Elementlerin Sınıflandırılması.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Örnek 4-2:

Aşağıda, periyodik tablodaki yerleri belirtilmiş olan elementlerin elektron dizilişlerini yazınız.

a) 2. periyot, VA grubu

b) 4. periyot, VIIA grubu

c) 5. periyot, IIIA grubu

Çözüm:

Elektron dizilişleri yazıldığında, değerlik tabakasında yer alan toplam elektron sayısı grup numarasını, değerlik tabakasını tanımlayan baş kuantum sayısı da (n) periyot numarasını vermelidir.

a) $1s^2\ \mathbf{2s^2\ 2p^3}$ ($_7$N)

b) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ \mathbf{4s^2}\ 3d^{10}\ \mathbf{4p^5}$ ($_{35}$Br)

c) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ \mathbf{5s^2}\ 4d^{10}\ \mathbf{5p^1}$ ($_{49}$In)

Örnek 4-3:

Şekil 4.2 deki periyodik tablodan faydalanarak, aşağıdaki atomların belirtilen orbitallerindeki elektron sayısını bulunuz.

a) Ba atomunun 6s orbitalindeki elektron sayısı

b) Cl atomunun 3p orbitalindeki elektron sayısı

c) Cd atomunun 4d orbitalindeki elektron sayısı

d) Ti atomunun 3d orbitalindeki elektron sayısı

Çözüm :

a) Elementlerin verildiği Şekil 4.1 deki periyodik tabloya bakıldığında Ba'un 6.periyod IIA grubunda bulunduğu görülür. Şekil 4-2'de görüldüğü gibi s orbitallerine elektronların tek tek doldurulması IA grubuyla birlikte başladığından Ba atomunun 6s orbitalindeki elektron sayısı 2 dir.

b) Cl, 3. periyot VIIA grubundadır. Şekil 4-2'de görüldüğü gibi, p orbitallerine elektronların doldurulmasına IIIA grubunda başlanır. Bu nedenle Cl atomunun 3p orbitalindeki elektron sayısı 5 tir.

c) Cd, 5. periyot IIB grubundadır. d orbitallerine elektronların dol-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

durulma işlemi IIIB'de başlayıp IIB de bittiğinden ve d orbitalleri en fazla 10 elektron bulundurduğundan Cd atomunun 4d orbitallerinde 10 elektron bulunur.

d) Ti elementi 4. periyot IV B grubunda yer alır. Şekil 4-2 incelendiğinde IVB grubunda yer alan bir geçiş elementinin d orbitalinde 2 tane elektron bulunması gerektiği açıkça görülür.

Örnek:

Aşağıdaki atom ve iyonların elektron dizilişlerini yazınız.

a) Sr ve Sr^{2+} b) Cl ve Cl^- c) S ve S^{2-} d) Cu ve Cu^+ e) Cd ve Cd^{2+}

Çözüm :

a) Sr'un atom numarası 38 dir ve nötr atomunda 38 proton ve 38 elektron bulunur. Nötr stronsiyum atomu iki elektronunu kaybettiğinde +2 yüklü iyon haline geçer.

Sr : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2$ veya Sr : [Kr]$5s^2$

Sr^{2+} : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6$ veya Sr^{2+} : [Kr]

b) Cl'un atom numarası 17 dir ve nötr atomunda 17 proton ve 17 elektron bulunur. Nötr klor atomu bir elektron kazandığında -1 yüklü iyon haline geçer

Cl : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$ veya Cl : [Ne] $3s^2\ 3p^5$

Cl^-: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$ veya Cl^- : [Ar]

c) $_{16}S$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$ veya S : [Ne] $3s^2\ 3p^4$

S^{2-} : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$ veya S^{2-} : [Ar]

d) $_{29}Cu$ için genel kurallara uyan diziliş,

$_{29}Cu$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^9$

şeklinde olmakla birlikte, daha kararlı (yani daha düşük enerjili) olması nedeniyle aşağıdaki diziliş daha uygundur.

$_{29}Cu$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1\ 3d^{10}$ veya $_{29}Cu$: [Ar] $4s^1\ 3d^{10}$

Cu^+ : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}$ veya Cu^+ : [Ar] $3d^{10}$

e) $_{48}Cd$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}$ veya

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$_{48}Cd$: [Kr] $5s^2\ 4d^{10}$

Cd^{2+} : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 4d^{10}$ veya

Cd^{2+} : [Kr] $4d^{10}$

Örnek 4-5:

Aşağıda elektron dizilişleri verilen elementlerin periyodik tablodaki yerlerini (grup ve periyot numaralarını) bulunuz.

a) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ b) [Ar] $4s^2$

c) [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^3$ d) [Kr] $5s^2\ 4d^3$

Çözüm :

a) Son enerji düzeyi tamamen dolu olduğundan bir soygazdır ve O grubunda yer alır. Baş kuantum sayısı en büyük olan tabaka n = 2 tabakası olduğundan 2.periyottadır.

b) Elektron dizilişi $4s^2$ şeklinde sona erdiğinden 4. periyot IIA grubunda yer alır.

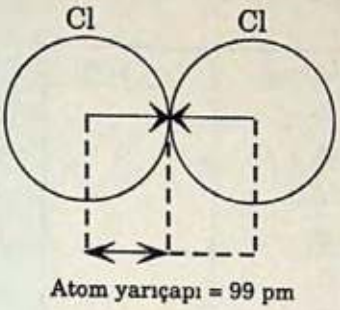
c) En yüksek enerjili tabakada $4s^2\ 4p^3$ şeklinde 5 elektron bulunduğundan 4. periyot VA grubunda bulunur.

d) Baş kuantum sayısı en büyük olan tabaka, n = 5 tabakasıdır; bu nedenle 5. periyotta yer alır. d orbitalleri IIIB grubuyla birlikte dolmaya başladığından VB grubunda bulunur.

4-3 ATOMUN BÜYÜKLÜĞÜ

Bir atomun büyüklüğü, en dış tabakada bulunan elektronların oluşturduğu elektron bulutunun, çekirdeğe olan uzaklığıyla belirtilir. Ancak, atomlar kimyasal bir bağ ile birbirlerine bağlı değilseler, sözkonusu elektron bulutunun yerinin belirlenmesi mümkün değildir. Atomların kovalent bir bağ ile birbirlerine bağlanması durumunda, iki atomun merkezleri arasındaki uzaklığın yarısı **kovalent yarıçap (atom yarıçapı)** olarak isimlendirilir ve atomların büyüklüğünü belirtmek için kullanılır. (Şekil 4-4).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 4-4: Klorun atom yarıçapı

Periyodik tablonun bir grubunda yukarıdan aşağıya doğru inildiğinde atom yarıçapı artar; çünkü aşağıya doğru inildikçe çekirdek etrafındaki tabakaların sayısı artmaktadır. Diğer bir ifadeyle, atomun en dışında yer alan tabakanın baş kuantum sayısı n arttıkça atomun yarıçapı da artar.

Bir periyotta soldan sağa doğru hareket edildiğinde ise atom yarıçapı azalır; çünkü, bir periyotta sağa doğru ilerlerken elektronlar aynı tabakaya girmekle birlikte, çekirdek yükü artmakta ve dış tabaka elektronları protonlar tarafından daha güçlü olarak çekilmektedir. Temel ve iç geçiş elementlerinde, atom yarıçapındaki azalma beklenildiğinden daha azdır; çünkü, dördüncü periyottan itibaren, s orbitallerinden sonra daha içteki d veya f orbitalleri doldurulduğundan, dış tabaka elektronları çekirdek yükündeki artıştan fazla etkilenmezler.

Bir atomdan, pozitif yüklü bir iyon oluştuğunda dış tabakada yer alan elektronlar kaybedilir; bu nedenle pozitif yüklü iyonların yarıçapları, nötral atomlarınının yarıçaplarından daha küçüktürler. Negatif yüklü bir iyonun oluşmasında ise, dış tabakaya yeni elektronların kazanılması nedeniyle çekirdekteki protonların çekim etkisi azalır, ilave olarak, elektronların birbirini itmesinden kaynaklanan etki de artar; bu durum negatif yüklü bir iyonun yarıçapının, nötral atomunun yarıçapından daha büyük olmasıyla sonuçlanır. Çizelge 4-3'de bazı atomların ve bu atomlardan oluşan iyonların yarıçapları verilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çizelge 4-3: Bazı atomların ve iyonlarının yarıçapları (pm biriminde)

Grup	Element	Atom yarıçapı	İyon yarıçapı	İyon yükü
IA	Li	135	68	+1
	Na	154	95	
	K	196	133	
	Rb	211	148	
IIA	Be	90	31	+2
	Mg	130	65	
	Ca	174	99	
	Sr	192	113	
VIIA	F	64	136	-1
	Cl	99	181	
	Br	114	196	
	I	133	216	
VIA	O	66	140	-2
	S	104	184	
	Se	117	198	
	Te	137	225	

Örnek 4-6:

Aşağıdaki atom veya iyonları yarıçaplarına göre büyükten küçüğe doğru sıralayınız.

a) N, As, P, Sb

b) Fe, Fe^{2+}, Fe^{3+}

c) F^-, Ne, O^{2-}, Mg^{2+}, Na^+

Çözüm :

a) Bir grupta yukarıdan aşağıya doğru inildiğinde atom yarıçapı artar. Bu nedenle sıralama

Sb> As > P > N

şeklindedir.

b) Pozitif iyonların yarıçapları nötr atomlarının yarıçaplarından daha küçüktür ve iyon yükü arttıkça yarıçap küçülür. Sıralama,

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$Fe > Fe^{2+} > Fe^{3+}$

şeklindedir.

c) Bu grupta yer alan tüm iyonlar, Ne ile izoelektroniktirler, yani hepsi $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ elektron dizilişine sahiptirler. Bununla birlikte çekirdek yükleri (yani çekirdeklerindeki proton sayıları) farklı olduğundan yarıçapları da farklıdır. Çekirdek yükü en fazla olanın, yarıçapı en küçük olacağından sıralama

$O^{2-} > F^- > Ne > Na^+ > Mg^{2+}$

şeklindedir.

4-4 İYONLAŞMA ENERJİSİ

Gaz halindeki bir atomdan, en zayıf olarak tutulan elektronu tamamen uzaklaştırmak için gereken enerjiye, **iyonlaşma enerjisi** veya **iyonlaşma gerilimi** adı verilir. İyonlaşma enerjisi, elektron volt (eV) veya kJ / mol birimleriyle ifade edilir (1 eV; bir elektron 1 voltluk bir gerilim farkıyla hızlandırıldığında, elektronun kazandığı enerjiye eşdeğerdir 1 eV = $1{,}602 \times 10^{-19}$J, 1 mol madde için ise $1{,}602 \times 10^{-19} \times 6{,}02 \times 10^{23} = 96{,}44$ kJ/mol dür). Nötr bir atomdan bir elektronu tamamen uzaklaştırmak ve +1 yüklü bir iyon oluşturmak için gereken enerji birinci iyonlaşma enerjisi; diğer ikinci bir elektronu uzaklaştırmak için gereken enerji ikinci iyonlaşma enerjisi olarak tanımlanır; benzer şekilde üçüncü dördüncü v.b. iyonlaşma enerjileri sözkonusudur. Ancak, oluşan pozitif yüklü iyonun yükü arttıkça, yeni bir elektron koparmak için gereken enerji miktarı da artar. Ayrıca en dış tabakadaki elektronların tamamı uzaklaştırıldığında, yeni bir elektron koparmak daha da zorlaşır örneğin, Aluminyum'un birinci ,ikinci, üçüncü ve dördüncü iyonlaşma enerjileri

$$Al\,(g) \rightarrow Al^+\,(g) + e^- \qquad I_1 = 577{,}6\ kJ / mol \qquad (4\text{-}1)$$

$$Al^+\,(g) \rightarrow Al^{2+}\,(g) + e \qquad I_2 = 1817\ kJ / mol \qquad (4\text{-}2)$$

$$Al^{2+}\,(g) \rightarrow Al^{3+}\,(g) + e^- \qquad I_3 = 2745\ kJ / mol \qquad (4\text{-}3)$$

$$Al^{3+}\,(g) \rightarrow Al^{4+}\,(g) + e^- \qquad I_4 = 11580\ kJ / mol \qquad (4\text{-}4)$$

şeklindedir. Elektronun koparılması için, çekirdeğin elektrona yaptığı çekim kuvvetini yenmek gerektiğinden, pozitif iyon oluşumu, endotermik (ısı alan veya ısı gerektiren) bir işlemdir. Elementlere ait birinci iyonlaşma enerjisi değerleri, atom yarıçapıyla çok yakından ilgilidir; atomun bü-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

yüklüğü arttıkça, iyonlaşma enerjisi azalır. Buna bağlı olarak, bir grupta yukarıdan aşağıya doğru inildiğinde iyonlaşma enerjisi azalır. Bir periyotta soldan sağa doğru ilerlendiğinde ise, çekirdek yükünün artması sonucu, iyonlaşma enerjisi genellikle artar.

Çizelge 4-4'de, ikinci periyotta yer alan elementlerin iyonlaşma enerjileri verilmiştir. Sözkonusu çizelge incelendiğinde; birinci iyonlaşma enerjisi, genel olarak sağa doğru artmakla birlikte, bazı istisnaların var olduğu görülür. Örneğin, B'nun iyonlaşma enerjisinin, Be'unkinden yüksek olması beklenirken, daha düşük olduğu gözlenir. Bu durumu, iki atomun elektron dizilişleri yazıldığında, daha kolay bir şekilde açıklamak mümkündür.

$_4Be : 1s^2\ 2s^2$

$$I_1(Be) > I_1(B)$$

$_5B : 1s^2\ 2s^2\ 2p^1$

Birinci iyonlaşma enerjisi sözkonusu olduğunda, koparılacak elektron, Be atomu'nun dolu olan 2s orbitalinde iken, B atomunun tam dolu olmayan daha yüksek enerjili 2p orbitalindedir ve bu elektronu koparmak daha kolaydır. Benzer şekilde üçüncü periyotta, Al'un birinci iyonlaşma enerjisi, Mg'un birinci iyonlaşma enerjisinden daha küçüktür.

N ve O'nin birinci iyonlaşma enerjileri karşılaştırıldığında da benzer bir durumla karşılaşılır; O'in iyonlaşma enerjisi, beklenilenin aksine N'unkinden daha küçüktür. Çünkü, N'un 2p orbitalinde üç elektron bulunurken, O'in aynı orbitalinde dört elektron vardır ve p orbitallerinden biri iki elektron tarafından paylaşılmaktadır. O atomunda, aynı p orbitalini dolduran iki elektrondan biri koparılacak elektrondur ve bu iki elektronun birbirini itmesi, iyonlaşma enerjisinin daha düşük olmasına neden olur. Aynı nedenle, S atomunun iyonlama enerjisi, P'unkinden daha küçüktür.

$_7N : 1s^2\ \ 2s^2\ \ 2p_x^1\ \ 2p_y^1\ \ 2p_z^1$

$$I_1(N) > I_1(O)$$

$_8O : 1s^2\ 2s^2\ 2p_x^2\ \ 2p_y^1\ \ 2p_z^1$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Metallerin iyonlaşma enerjileri, ametallere göre daha düşüktür. Bu nedenle, metaller daha kolay bir şekilde elektron verebilir ve pozitif iyon oluşturabilirler. Asal gazlar ise iyonlaşma enerjileri en yüksek olan elementlerdir. Asal gazların iyonlaşma enerjilerinin yüksek olması, kararlı bir elektron dizilişine sahip olmalarının sonucudur.

Çizelge 4-4 : İkinci Periyot elementlerinin iyonlaşma enerjileri (kJ/mol biriminde)

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
I_1	520	900	800	1086	1402	1314	1681	2080
I_2	**7297**	1757	2430	2352	2857	3391	3375	3963
I_3	11810	**14800**	3659	4619	4577	5301	6045	6276
I_4		21000	**25020**	6221	7473	7468	8418	9376
I_5			32810	**37800**	9443	10980	11020	12190
I_6				47300	**53250**	13320	15160	15230
I_7					64340	**71300**	17860	–
I_8						84050	**92000**	–

Örnek 4–7:

Çizelge 4–4'den faydalanarak, gaz halindeki 0,2 mol Be atomunun, ikinci tabakadaki iki elektronunu uzaklaştırmak için gereken enerjiyi kilojoule (kJ) biriminde hesaplayınız.

Çözüm:

Be'un elektron dizilişi, $1s^2\ 2s^2$ şeklindedir.

$Be\ (g) \rightarrow Be^+\ (g) + e^-$ $\qquad I_1 = 900\ kJ / mol$

olduğuna göre 0,2 mol Be (g) atomunu, Be^+ (g) haline dönüştürmek için

$E_1 = 0{,}2\ (mol) \times 900\ (kJ / mol) = 180\ kJ$ enerji gereklidir.

$Be^+\ (g) \rightarrow Be^{2+}\ (g) + e^-$ $\qquad I_2 = 1757\ kJ / mol$

olduğundan, 0,2 mol $Be^+(g)$ iyonunu, Be^{2+} (g) haline dönüştürmek için de,

$E_2 = 0{,}2\ (mol) \times 1757\ (kJ / mol) = 351{,}4\ kJ$

enerji gerekir. Toplam olarak,

$E = E_1 + E_2 = 180 + 351{,}4 = 531{,}4\ kJ$ enerji gereklidir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Örnek 4-8:

$_{15}P$, $_{16}S$, $_{7}N$ ve $_{8}O$ elementlerine ait birinci iyonlaşma enerjisi değerlerini büyükten küçüğe doğru sıralayınız.

Çözüm:

Sözkonusu elementlerin periyodik tablodaki dizilişleri

N	O
P	S

şeklindedir. Bir grupta, yukarıdan aşağıya doğru iyonlaşma enerjisi azaldığına göre P ve S'un iyonlaşma enerjileri N ve O'den küçük olmalıdır.

Bir periyotta soldan sağa doğru ilerlendiğinde, iyonlaşma enerjisi genel olarak artmakla birlikte N, O ve P, S elementlerinde tam tersi sözkonusudur. Çünkü, N ve P'un p orbitallerinde birer elektron bulunduğu halde, O ve S'un p orbitallerinden birinde iki elektron bulunmaktadır. Bu durum gözönünde bulundurulduğunda sıralama aşağıdaki gibi olmalıdır.

$N > O > P > S$

Örnek 4-9 :

Periyodik tablodaki dizilişlerini gözönüne alarak Ca, Cl, P ve Ge elementlerine ait birinci iyonlaşma enerjisi değerlerini büyükten küçüğe doğru sıralayınız.

Çözüm :

Genel olarak atom yarıçapı en büyük olan elementler, periyodik tablonun solunda ve alt kısmında yer alırken, en küçük atomlar sağda ve üst kısımda bulunurlar. Ayrıca atomun büyüklüğü arttıkça iyonlaşma enerjisinin değeri küçülür. Buna bağlı olarak, sözkonusu elementler arasında iyonlaşma enerjisi en büyük olan Cl, en küçük olan ise Ca'dur. Ge ve P karşılaştırıldığında, Ge altta ve daha solda kaldığına göre P'un iyonlaşma enerjsi daha büyük olmalıdır. Sonuç olarak, sıralama

$Cl > P > Ge > Ca$

şeklindedir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

4–5 ELEKTRON İLGİSİ

Gaz halindeki nötral bir atomun bir elektron kazanması sırasında açığa çıkan veya alınan enerji, elektron ilgisi (Eİ) olarak isimlendirilir. Nötral bir atomun bir elektron kazanarak negatif iyon haline geçmesi, genellikle ekzotermik yani ısı veren bir olaydır. Bununla birlikte, bazı elementlerin elektron ilgileri endotermik yani ısı alandır ve pozitif bir değerdedir. Cl ve Be'un elektron ilgileri, örnek olarak aşağıda gösterilmiştir.

$$Cl : [Ne]\ \underset{3s}{\uparrow\downarrow}\ \underline{\uparrow\downarrow}\ \underset{3p}{\underline{\uparrow\downarrow}}\ \underline{\uparrow}\ + e^- \rightarrow Cl^- : [Ar]$$

$$Cl\,(g) + e^- \rightarrow Cl^-\,(g) \qquad Eİ = -349\ kJ / mol \qquad (4\text{-}5)$$

$$Be : \underset{1s}{\uparrow\downarrow}\ \underset{2s}{\uparrow\downarrow} + e^- \rightarrow Be^- : \underset{1s}{\uparrow\downarrow}\ \underset{2s}{\uparrow\downarrow}\ \underset{2p}{\underline{\uparrow}}\ \underline{\ }\ \underline{\ }$$

$$Be\,(g) + e^- \rightarrow Be^-\,(g) \qquad Eİ = \sim + 100\ kJ / mol \qquad (4\text{-}6)$$

Bir elektron, nötr bir atoma yaklaştığında iki etki sözkonusudur; yaklaşan elektron nötr atomun çekirdeği tarafından çekilirken, aynı zamanda en dış tabakada yer alan elektronlar tarafından da itilir. Eğer çekim etkisi, itme etkisinden daha fazla ise, elektronun kazanılması sırasında enerji açığa çıkar ve elektron ilgisi negatif değer alır; bunun tersi sözkonusu olduğunda, elektronun kazanılabilmesi için enerji gerekir ve elektron ilgisi pozitif değer alır. Örneğin soy gazların ve II A grubu metallerinin elektron ilgileri pozitif değerler alır.

Bir periyotta soldan sağa doğru hareket edildiğinde, elektron ilgisi genel olarak artar; çünkü atomun küçülmesi sonucunda, nötr atoma yaklaşan elektron çekirdek tarafından daha çok çekilir. Bir grupta yukarıdan aşağıya doğru inildiğinde ise, atom çapının artması nedeniyle, elektron ilgisi genel olarak azalır. Şekil 4-5'te bazı elementlerin elektron ilgileri verilmiştir. Metallerin elektron ilgileri düşük, ametallerin elektron ilgileri ise oldukça yüksektir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
~ - 50	~ + 30	- 50	- 140	- 75	- 200	- 349

Br
- 325

I
- 295

Şekil 4-5: Bazı elementlerin elektron ilgileri (kJ / mol biriminde).

4–6 ELEKTRONEGATİFLİK

Elektronegatiflik, bir kimyasal bağda veya bir molekülde, atomların bağ elektronlarına yapmış olduğu çekim etkisini ifade eden bir terimdir. İyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisi tanımlamaları atomların çeşitli davranışlarını açıklamak yönünden çok faydalı olmuştur; buna rağmen, atomların kimyasal bağlarla birbirlerine bağlanması sonucu oluşan moleküllerde elektronlara yapılan çekim etkisini ifade etmek için, bu iki terim birleştirilmiş ve elektronegatiflik tanımı ortaya konmuştur.

Elementlerin elektronegatifliklerini ifade etmek için, çeşitli ölçekler geliştirilmiştir. Bu ölçeklerden en yaygın olarak kullanılan, L. Pauling tarafından geliştirilen ve kendi adı ile anılan ölçektir. Bu ölçekte, en elektronegatif element olan florun elektronegatifliği standard ve birimsiz olarak x = 4 alınmış ve diğer elementlerin elektronegatiflikleri flora göre belirlenmiştir. Bazı elementlerin elektronegatiflikleri Çizelge 4-5 de verilmiştir.

Elektronegatiflik, periyodik tabloda soldan sağa doğru artarken, yukarıdan aşağıya doğru azalır. Bu değişimin bir sonucu olarak, en elektronegatif elementler periyodik tablonun sağ üst bölgesinde yer alırken (soy gazlar hariç), elektronegatifliği en düşük elementler sol alt bölgede bulunurlar.

Elektronegatiflik ile metalik ve ametalik karakter arasında da sıkı bir ilişki sözkonusudur. Metallerin elektronegatiflikleri düşük iken, ametallerinki (soy gazlar hariç), oldukça yüksektir. Yaklaşık olarak, metallerin elektronegatiflikleri 1,7 den küçük, ametallerin ise 2,0 den büyüktür.

İki veya daha fazla atom bir molekül oluşturmak üzere birbiriyle etkileştiğinde, oluşan kimyasal bağın veya bağların niteliği de atomların

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

elektronegatiflik farkına bağlıdır. Atomlar arasındaki elektronegatiflik farkı çok fazla ise, bağ elektronları elektronegatiflik farkı yüksek olan atom tarafından daha fazla çekilir ve iyonik bağ sözkonusudur; elektronegatiflik farkı küçüldükçe bağ elektronları iki atom tarafından daha dengeli ve ortak bir şekilde kullanılır (kovalent bağ). Elektronegatiflik ile kimyasal bağlar arasındaki ilişki Bölüm V'te daha ayrıntılı olarak ele alınacaktır.

Şekil 4-6'da; atom yarıçapı, iyonlaşma enerjisi, elektronegatiflik, metalik ve ametalik karakterin periyodik tablodaki değişimi özetlenmiştir.

Örnek 4–10:

$_{9}F$, $_{17}Cl$, $_{16}S$, $_{35}Br$, $_{31}Ga$, $_{13}Al$ ve $_{5}B$ atomlarından, a) en elektronegatif olan atomu b) metalik karakteri en fazla olan atomu c) ametalik karakteri en fazla olan atomu d) iyonlaşma enerjisi en küçük olan atomu e) atom çapları en büyük olan iki atomu bulunuz.

Çözüm:

Sözkonusu elementlerin periyodik tablodaki dizilişleri

B F

Al S Cl

Ga Br

şeklindedir. Bu diziliş gözönüne alındığında;

Çizelge 4-5: Bazı elementlerin elektronegatiflik değerleri

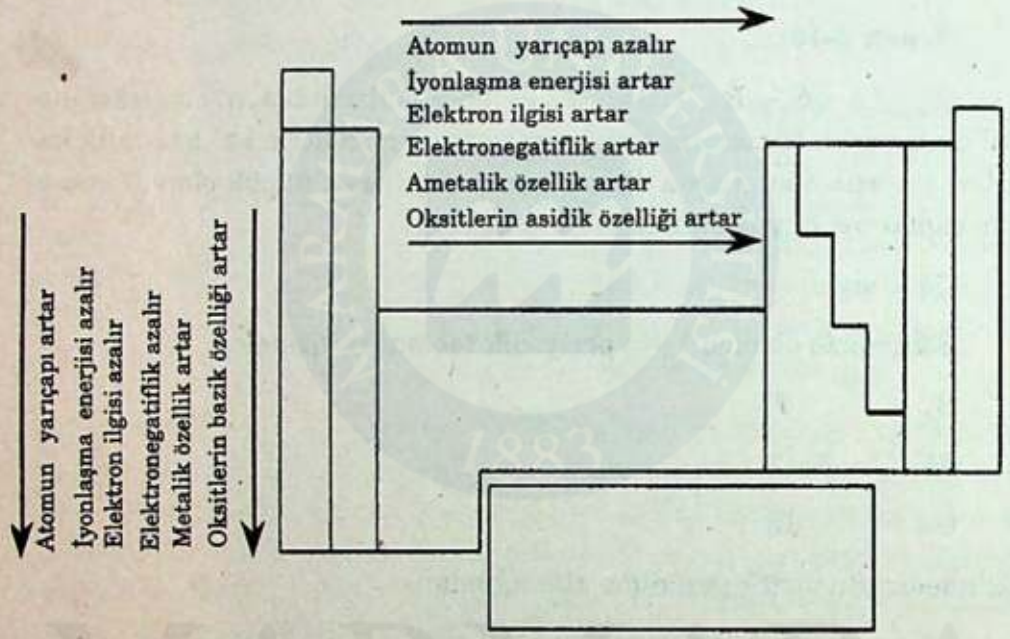
H 2,20						
Li 0,98	Be 1,57	B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98
Na 0,93	Mg 1,31	Al 1,61	Si 1,90	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16
K 0,82	Ca 1,00	Ga 1,81	Ge 1,90	As 2,18	Se 2,40	Br 2,96
Rb 0,82	Sr 0,95	In 1,78	Sn 1,85	Sb 2,05	Te 2,10	I 2,66
Cs 0,79	Ba 0,89					

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

a) En elektronegatif olan atom en sağda ve en üstte yer alan F atomudur.

b) Metalik karakteri en fazla olan atom en solda ve en altta yer alan Ga atomudur.

c) Ametalik karakteri en fazla olan atom, elektronegatifliği en yüksek olan F atomudur.



Şekil 4-6 : Atomik özelliklerin periyodik tablodaki değişimi

d) İyonlaşma enerjisi en küçük olan atom solda ve en altta yer alan Ga atomudur.

e) En büyük olan iki atom en altta yer alan Ga ve Br atomlarıdır. Çünkü yukarıdan aşağıya doğru atom yarıçapı artar. Aynı periyotta, soldan sağa doğru atom yarıçapı küçüldüğü için de, Ga atomu Br atomundan daha büyüktür.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

SORULAR

4–1) Aşağıdaki atomların elektron dizilişlerini yazarak periyodik tablodaki yerlerini ve türlerini belirtiniz.

a) $_{37}Rb$ b) $_{20}Ca$ c) $_{9}F$ d) $_{42}Mo$ e) $_{60}Nd$ f) $_{24}Cr$ g) $_{39}Y$

4–2) Aşağıda, elektron dizilişleri yanlış olarak yazılmış olan atomların, doğru elektron dizilişlerini yazınız.

a) $_{47}Ag$: [Kr] $5s^2\ 4d^9$ b) $_{15}P$: [Ne]: $3s^1\ 3p^4$

c) $_{7}N$: [He] $\underset{2s}{\uparrow\downarrow}$ $\underline{\uparrow\downarrow}$ $\underset{2p}{\uparrow}$ $\underline{\ \ }$ d) $_{16}S$: [Ne] $\underset{3s}{\uparrow\downarrow}$ $\underline{\uparrow\downarrow}$ $\underset{3p}{\uparrow\downarrow}$ $\underline{\ \ }$

4–3) Aşağıda periyodik tablodaki yerleri belirtilen atomların elektron dizilişlerini yazınız. (Periyodik tablo kullanılmayacaktır)

a) 3. periyot, IA grubu b) 5. Periyot, IIIA grubu

c) 3. Periyot, VII A grubu d) 6. periyot, VI A grubu

4–4) Cr, Mn, Sn, Cu ve diğer bazı geçiş elementlerinin birden fazla değerliğe sahip olmalarının nedenini açıklayınız (Örneğin Cu için Cu^+ ve Cu^{2+} gibi).

4–5) Periyodik tabloyu kullanarak aşağıda tanımlanan elementleri belirtiniz. a) VII A grubundaki en etkin ametal b) IA grubunda metalik karakteri en yüksek olan element c) 5. periyotta yer alan soy gaz d) Kimyasal özellikleri oksijene benzeyen bir element e) 4. periyottaki en reaktif metal.

4–6) Aşağıdaki atom ve iyonlardan, aynı elektron dizilişine sahip olanları bulunuz.

F^-, Ar, Sr^{2+}, Br^-, Ca^{2+}, Ne, Kr, Al^{3+}, S^{2-}, N^{3-}, N^{5+}

4–7) Şekil 4-2'deki periyodik tabloyu kullanarak ve elektron dizilişini yazmaksızın aşağıdaki atomik orbitallerde yer alan elektronların sayısını belirtiniz.

a) Ca'un 4s orbitallerindeki b) Mn'ın 3d orbitallerindeki c) Cd'un 4d orbitallerindeki d) S'un 3p orbitallerindeki

4–8) Bir grupta atom numarası arttıkça, atom yarıçapı artar; bir periyotta ise azalır; nedenini açıklayınız.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

4–9) Aşağıdaki atom ve iyonları yarıçaplarına göre büyükten küçüğe doğru sıralayınız.

a) P^{3-}, Ar, K^+, Cl^-, S^{2-}, Ca^{2+} b) Mn, Mn^{2+}, Mn^{4+}, Mn^{7+},

c) Mg, Ba, Ca, K, Mg^{2+} d) Cu, Cu^+, Cu^{2+}

4–10) Aşağıdaki elementlerin 1. iyonlaşma enerjilerini büyükten küçüğe doğru sıralayınız.

a) Be, B, N, C, b) F, O, Cl, S

c) Cl, I, F, Br d) P, S, As, K

4–11) Çizelge 4-4'den faydalanarak 0,75 mol B(g) atomunu, B^{3+} (g) iyonuna dönüştürmek için gereken enerjiyi hesaplayınız.

4–12) Birçok elementin elektron ilgisi negatif olduğu halde, Be, Mg ve N'un pozitif olmasının nedenini açıklayınız.

4–13) 0,1 mol Cl (g) atomunun, Cl^- (g) iyonuna dönüşmesi sırasında açığa çıkan enerjiyi hesaplayınız (Cl için E.İ = -349 kJ / mol).

4–14) P, Se, Mg, S, Ca atomlarından a) en elektronegatif olanı b) metalik karakteri en fazla olanı c) ametal karakteri en fazla olanı d) iyonlaşma enerjisi en büyük olanı e) yarıçapı en küçük olanı belirtiniz.

4–15) Aşağıdaki çiftlerde, yarıçapı daha büyük olanı belirtiniz. a) F, F^- b) Rb, Sr c) Mg, Al d) Li, Li^+ e) F, Ne f) N, O g) Mn, Zn

4–16) Sodyumun ikinci, Magnezyumun üçüncü, Aluminyumun ise dördüncü iyonlaşma enerjisinin çok büyük olmasını nasıl açıklarsınız?

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM V

KİMYASAL BAĞLAR

Atom veya atom gruplarını birarada tutan çekim kuvveti, **kimyasal bağ** olarak tanımlanır. Atomlar arasında bir etkileşme sözkonusu olduğunda, bağlanmanın ne şekilde olacağı, atomların değerlik tabakasındaki (en yüksek baş kuantum sayısına sahip olan tabakadaki) elektronlar tarafından belirlenir. Çünkü, dolu olan iç tabakalardaki elektronlar, değerlik tabakasındaki elektronlara göre çok daha kuvvetli bir şekilde çekildikleri için, kimyasal bağlanmaya bir etkide bulunmazlar.

Atomların kimyasal bağlarla birbirlerine bağlanması sonucunda moleküller oluşur. Bir molekülde yer alan atomların, uzaydaki diziliş şekilleri (yani molekül şekilleri) ve bileşiklerin sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özellikler, kimyasal bağ kavramı ile çok yakından ilgilidir.

5-1 LEWIS SEMBOLLERİ

G.N. Lewis tarafından önerilen Lewis sembolleri atomların değerlik tabakasındaki elektronların, elementlerin klasik sembolleri etrafında noktalar şeklinde gösterilmesiyle yazılır. Örneğin Na ve Ca elementlerinin Lewis sembolleri;

Na: [Ne] $3s^1$ Na·

Ca: [Ar] $4s^2$ ·Ca·

şeklinde gösterilir. Değerlik elektronları, elementin sembolü etrafına nokta şeklinde yerleştirilirken, ilk dört elektron tek tek, diğerleri ise elektronları çiftleştirecek şekilde yazılır. Buna göre Si, S ve Cl elementlerinin Lewis sembolleri aşağıdaki gibi gösterilir.

Si: [Ne] $3s^2\ 3p^2$ ·Si·

S: [Ne] $3s^2\ 3p^4$:S·

Cl: [Ne] $3s^2\ 3p^5$:Cl·

Lewis sembollerinin yazılmasında, bir çift elektronu aşağıdaki gibi bir çizgi şeklinde ifade etmek de mümkündür. İkinci periyotta yer alan elementlerin Lewis sembolleri Çizelge 5–1'de gösterilmiştir.

|S·, |Cl·

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Soy gazların değerlik tabakasında sekiz elektron bulunur. Atomlar, kimyasal bağ oluşturmak üzere biraraya geldiklerinde, elektron (veya elektronlar) almak yada vermek, veya bazı elektronlarını ortaklaşa kullanmak suretiyle, değerlik tabakasında sekiz elektronun bulunduğu kararlı bir soy gaz yapısına ulaşmak isterler. Bu eğilim, **Oktet Kuralı** olarak isimlendirilir. En dıştaki tabakada sekiz elektronun bulunduğu diziliş te **Oktet** olarak adlandırılır.

Çizelge 5-1: İkinci periyot elementlerinin Lewis sembolleri

Grup	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
Sembol	$Li\cdot$	$\cdot Be\cdot$	$\cdot\dot{B}\cdot$	$\cdot\dot{C}\cdot$	$:\dot{N}\cdot$	$:\ddot{O}\cdot$	$:\ddot{F}\cdot$	$:\ddot{Ne}:$

Yalnız atomların değil, iyonların da Lewis sembolleri yazılabilir. Aşağıda bazı atom ve iyonlarının sembolleri örnek olarak gösterilmiştir.

$:\ddot{O}\cdot$ $\quad$ $:\ddot{O}:^{2-}$

$:\dot{N}\cdot$ $\quad$ $:\dot{N}:^{3-}$

$\cdot Na$ $\quad$ Na^{+}

$\cdot Sr\cdot$ $\quad$ Sr^{2+}

Örnek 5-1:

Aşağıdaki elementlerin Lewis sembollerini yazınız.

a) $_{32}Ge$, $_{53}I$, $_{34}Se$

b) VA grubu elementleri

Çözüm:

a) Ge'un elektron dizilişi,

$_{32}Ge$: [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^2$

şeklindedir; değerlik elektronlarının sayısı dörttür ve IVA grubunda yer alır. Bu nedenle Lewis sembolü

$\cdot\dot{G}e\cdot$

şeklindedir. Değerlik elektron sayısı veya grup numarasından faydalanmak suretiyle diğer elementlerin Lewis sembolleri de yazılabilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$_{53}I$: [Kr] $5s^2\ 4d^{10}\ 5p^5$ $\quad :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{I}}\cdot$ veya $\overline{|I}\cdot$

$_{34}Se$: [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^4$ $\quad :\ddot{Se}\cdot$ veya $|\overline{Se}\cdot$

b) A gruplarında yer alan tüm elementler için değerlik elektron sayısı grup numarasına eşittir. Bu nedenle, 5A grubunda yer alan bütün elementler (N, P, As, Sb, Bi), $:\dot{X}\cdot$ şeklinde genel bir sembol ile gösterilebilir.

$:\dot{N}\cdot$ $\quad :\dot{P}\cdot$ $\quad :\dot{As}\cdot$ $\quad :\dot{Sb}\cdot$ $\quad :\dot{Bi}\cdot$

5-2 İYONİK BAĞLAR

Metaller ve ametaller arasında elektron transferi sonucunda oluşan bağlara **iyon bağı** veya **iyonik bağ** adı verilir. Bilindiği gibi, metaller değerlik tabakasındaki bir veya birden fazla elektronu vermek, ametaller ise değerlik tabakasına elektron almak eğilimindedirler. İyonik bağların metaller ve ametaller arasında oluşması, bu zıt eğilimlerin bir sonucudur. İyon bağı içeren bileşikler iyonik bileşikler olarak isimlendirilirler. Sodyum ve klor atomlarından sodyum klorür iyonik bileşiğinin oluşmasını, atomların elektron dizilişlerinden başlayarak açıklayalım.

Na: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$ $\qquad$ Cl: $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$

sodyumun değerlik tabakasında bir elektron, klorun ise yedi elektron bulunur. Atomlar etkileştiklerinde, sodyum bir elektronunu vererek Na^+ iyonu haline, klor ise sodyumun verdiği bir elektronu alarak Cl^- iyonu haline geçer.

$Na\,(g) \rightarrow Na^+\,(g) + e^-$ $\qquad E = +496$ kJ / mol $\qquad$ (5-1)

$Cl\,(g) + e^- \rightarrow Cl^-\,(g)$ $\qquad E = -349$ kJ / mol $\qquad$ (5-2)

Na^+: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ $\quad$ veya $\quad Na^+$: [Ne]

Cl^-: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ $\quad$ veya $\quad Cl^-$: [Ne]

Elektron alışverişi sonucunda, her iki atomda oktet kuralına uyarak soy gaz (Neon) elektron dizilişine sahip olurlar. Zıt yüklü Na^+ ve Cl^- iyonları arasındaki elektrostatik çekim kuvveti sonucunda bir iyon bağı oluşur.

$Na^+\,(g) + Cl^-\,(g) \rightarrow Na^+\,Cl^-\,(g)$ $\qquad E = -500$ kJ / mol $\qquad$ (5-3)

İyonik bağların oluşumu Lewis sembollerini kullanarak ta gösterilebilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$Na\cdot + :\ddot{Cl}\cdot \rightarrow [\ Na\ ]^{+}\ [:\ddot{Cl}:]^{-}$

İyonik bağların oluşumu sırasında, bir atom tarafından alınan veya verilen elektron sayısı, o atomun oluşan bileşikteki değerliğini belirler. İyonik bileşiklerde; IA grubu (alkali metaller) elementleri +1, IIA grubu (toprak alkali metaller) elementleri +2, VII A grubu (halojenler) elementleri –1 ve VIA grubu elementleri de –2 değerliklidir. Ayrıca, iyonik bileşiklerin oluşumunda alınan elektron sayısı verilen elektron sayısına eşit olmalıdır ve bu kural bir iyonik bileşikte yer alan elementlerin atom sayılarını belirler. Örneğin, Aluminyum florür (AlF_3) iyonik bileşiğinin oluşumunda, aluminyum üç elektron vererek soy gaz elektron dizilişine sahip olabilirken, flor için bir elektron alınması yeterlidir. Bu nedenle, bir tane Al^{3+} iyonu üç tane F^- iyonuyla birleşmelidir. Aşağıda bununla ilgili bazı örnekler verilmiştir.

Al : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$	$\cdot\dot{Al}\cdot$
Al^{3+}: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$	Al^{3+}
F : $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$	$:\ddot{F}\cdot$
F^- : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$	$:\ddot{F}:^-$

$Al^{3+} + 3F^- \rightarrow AlF_3$

Ca : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$	$\cdot Ca\cdot$
Ca^{2+}: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$ veya Ca^{2+}: [Ar]	Ca^{2+}
N : $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$	$\cdot\ddot{N}\cdot$
N^{3-} : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ veya N^{3-}: [Ne]	$:\ddot{N}:^{3-}$

$3Ca^{2+} + 2N^{3-} \rightarrow Ca_3N_2$

Kalsiyum nitrür

O : $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$	$:\ddot{O}\cdot$
O^{2-} : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ veya O^{2-}: [Ne]	$:\ddot{O}:^{2-}$

$Ca^{2+} + O^{2-} \rightarrow CaO$

Alkali ve toprak alkali metaller ile Aluminyumdan oluşan katyonlar soy gaz elektron dizilişine sahiptirler. Diğer bir ifadeyle, bu metallerden katyon oluşumu sırasında oktet kuralına uyulur. Geçiş elementlerin-

den katyon oluşumunda ise, birkaç istisna dışında (Sc, La, Y) oktet kuralına uyma zorunluluğu yoktur. Çünkü geçiş elementleri, en yüksek enerjili tabakada yer alan s orbitalindeki bir yada iki elektronu veya bu elektronlarla birlikte, d orbitallerindeki elektronların bir kısmını da verebilirler. Çizelge 5-2'de bazı geçiş elementlerinden oluşan katyonların elektron dizilişleri gösterilmiştir.

Çizelge 5-2: Bazı metal iyonlarının elektron dizilişleri

İyon	Diziliş	İyon	Diziliş	İyon	Diziliş
Cr^{2+}	[Ar] $3d^4$	Co^{2+}	[Ar] $3d^7$	In^{+}	[Kr] $5s^2\ 4d^{10}$
Cr^{3+}	[Ar] $3d^3$	Co^{3+}	[Ar] $3d^6$	In^{3+}	[Kr] $4d^{10}$
Mn^{2+}	[Ar] $3d^5$	Cu^{+}	[Ar] $3d^{10}$	Ag^{+}	[Kr] $4d^{10}$
Mn^{3+}	[Ar] $3d^4$	Cu^{2+}	[Ar] $3d^9$	Zn^{2+}	[Ar] $3d^{10}$
Fe^{2+}	[Ar] $3d^6$	Ni^{2+}	[Ar] $3d^8$	Cd^{2+}	[Kr] $4d^{10}$
Fe^{3+}	[Ar] $3d^5$	Zn^{2+}	[Ar] $3d^{10}$	Ga^{3+}	[Ar] $3d^{10}$

(5-1), (5-2) ve (5-3) reaksiyonları, gaz fazındaki sodyum ve klor atomları arasında, bir iyonik bağın oluşumunu; $Na^+\ Cl^-$ de, gaz fazındaki bir iyon çiftini ifade eder. İyonik bağın oluşumu sırasında; sodyum atomundan elektron koparılması, iyonlaşma enerjisi kadar bir (496 kJ / mol) enerji gerektirirken, klor atomunun bu elektronu alması ise 349 kJ / mol (klor atomunun elektron ilgisi kadar) enerji açığa çıkarır. Na^+ ve Cl^- iyonlarının iyon bağı ile bağlanarak bir iyon çifti oluşturması da ısı veren bir olaydır (-500 kj/mol). Sonuç olarak; gaz fazındaki sodyum ve klor atomlarından, iyonik bağ içeren bir iyon çiftinin oluşumu sırasında, mol başına 353 kJ enerji açığa çıkar. Enerji açığa çıkması, oluşan iyon çiftinin sodyum ve klor atomlarından daha, kararlı olduğunu gösterir. Kural olarak, tüm sistemler daha düşük enerjili yani daha kararlı halde bulunma eğilimindedirler. Bu nedenle yukarıda açıklanan olayda, enerji bilançosu iyon bağının oluşumu lehindedir. Ancak şunu belirtmek gerekir ki, oluşan iyon çiftleri arasında da çekim kuvveti sözkonusudur ve iyon çiftleri, zıt yüklü iyonlar arasındaki çekim kuvveti en fazla, aynı yüklü iyonlar arasındaki itme kuvveti de en az olacak şekilde düzenlenerek iyonik kristalleri oluştururlar. Yani iyonik bileşikler katı iyon kristalleri halinde bulunurlar ve çok düzenli bir yapıya sahiptirler. Örneğin, sodyum klorür iyonik bileşiğinde, her Na^+ iyonu etrafında altı tane Cl^- iyonu ve her

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Cl^- iyonu etrafında da altı tane Na^+ iyonu mevcuttur. Sodyum klorür bileşiğinde iyonların bu tarzda düzenlenmesi küp şeklinde kristallerin oluşmasıyla sonuçlanır (Bakınız Bölüm 9).

Gaz fazındaki iyonlardan, bir mol katı iyonik kristalin oluşumu sırasında açığa çıkan enerji **kristal enerjisi** olarak isimlendirilir. Örneğin, sodyum klorür kristali için bu olay,

$$Na^+(g) + Cl^-(g) \rightarrow NaCl(k) \quad E = \text{Kristal enerjisi} = -787\ kJ \qquad (5\text{-}4)$$

şeklinde ifade edilir. Bir iyonik bileşiğin kristal enerjisi ne kadar yüksek ise, bileşik o kadar kararlıdır yani sağlamdır. Ancak, bir iyonik bileşiğin, örneğin sodyum klorürün kristal enerjisini hesaplayabilmek için; Cl_2 (g) moleküllerinin Cl(g) atomlarına ve katı sodyumun gaz haline dönüşümüne ait enerji değerlerinin de bilinmesi ve hesaba katılması gereklidir. İyonik bileşiklere ait kristal enerji değerlerinin hesaplanmasının bu kitabın kapsamı dışında bırakılması daha uygun görülmüştür.

İyonlaşma enerjisi küçük olan metaller ile elektron ilgisi yüksek olan ametaller arasında oluşan iyonik bileşikler çok sağlamdırlar. Çünkü, metalin iyonlaşma enerjisinin küçük ve ametalin elektron ilgisinin büyük olması, kristal enerjisinin de büyük olması sonucunu doğurur. Bu nedenle, en kararlı iyonik bileşikler periyodik tablonun sol alt bölgesinde bulunan metaller ile sağ üst bölgede bulunan ametaller arasında oluşur.

Örnek 5-2:

Aşağıdaki iyonik bileşiklerin Lewis formüllerini yazınız.

a) MgO b) $BaCl_2$ c) Na_2S

Çözüm:

a) Mg ve O'in elektron dizilişleri ve Lewis formülleri

Mg: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$ $\quad\quad$ $\cdot Mg \cdot$

O: $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$ $\quad\quad$ $:\ddot{O}\cdot$

şeklindedir. Magnezyum, iki elektron vererek, oksijen ise magnezumun verdiği bu iki elektronu alarak soy gaz elektron dizilişine sahip olabilirler. Oluşacak iyonların Lewis formülleri ve elektron dizilişleri.

Mg^{2+} $\quad\quad$ Mg^{2+}: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ veya Mg^{2+}: [Ne]

$:\ddot{O}:^{2-}$ $\quad\quad$ O^{2-}: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ veya O^{2-}: [Ne]

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

şeklinde yazılır. MgO'in Lewis formülü ve oluşumu aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\cdot Mg\cdot + \cdot\ddot{O}\cdot \rightarrow Mg^{2+} + :\ddot{O}:^{2-} \rightarrow Mg^{2+}\ :\ddot{O}:^{2-}$$

MgO'in Lewis formülü

b) Ba: [Xe] $6s^2$ $\cdot Ba\cdot$

Cl: [Ne] $3s^2\,3p^5$ $:\ddot{Cl}\cdot$

Baryum iki elektron vererek, klor ise bir elektron alarak soy gaz yapısına ulaşabilir.

Ba^{2+} : [Xe] Ba^{2+}

Cl^- : [Ne] $3s^2\,3p^6$ veya Cl^- : [Ar] $:\ddot{Cl}:^-$

Bir baryum atomunun verdiği iki elektronu, iki tane klor atomu alabilir. Bu nedenle $BaCl_2$'ün Lewis formülü aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\cdot Ba\cdot + 2\ :\ddot{Cl}\cdot \rightarrow Ba^{2+} + 2\ :\ddot{Cl}:^- \rightarrow :\ddot{Cl}:^-\ Ba^{2+}\ :\ddot{Cl}:^-$$

$BaCl_2$' ün Lewis formülü

c) Na: [Ne] $3s^1$ $\cdot Na$

S : [Ne] $3s^2\,3p^4$ $:\ddot{S}\cdot$

Sodyum bir elektron vererek, kükürt ise iki elektron alarak soy gaz elektron dizilişine sahip olabilir. Bu nedenle,

Na^+: [Ne] Na^+

S^{2-} : [Ne] $3s^2\,3p^6$ veya S^{2-}: [Ar] $:\ddot{S}:^{2-}$

iki tane Na^+ iyonuyla bir tane S^{2-} iyonu birleşmelidir.

$$2\ Na\cdot + :\ddot{S}\cdot \rightarrow 2\ Na^+ + :\ddot{S}:^{2-} \rightarrow Na^+\ :\ddot{S}:^{2-}\ Na^+$$

Na_2S'in Lewis formülü

Örnek 5-3:

Aşağıdaki iyonik bileşiklerin kararlılık (sağlamlık) sırasını belirleyiniz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

a) NaCl, CsCl, KCl, RbCl

b) KCl, KF, KBr, KI

Çözüm:

a) İyonik bileşiklerin oluşumunda, metalin iyonlaşma enerjisi ne kadar küçük ise bileşik o kadar kararlı olacaktır. sözkonusu metallerin iyonlaşma enerjileri, Na > K > Rb > Cs şeklinde sıralandığından, bileşiklerin kararlılığı

CsCl > RbCl > KCl > NaCl şeklindedir.

b) İyonik bileşiklerin oluşumunda, ametalin elektron ilgisi ne kadar büyük ise, bileşik o kadar kararlı olacaktır. Halojenlerin elektron ilgisi, F > Cl > Br > I şeklinde sıralandığından sözkonusu bileşiklerin kararlılık sırası aşağıda gösterildiği gibidir.

KF > KCl > KBr > KI

5-3 KOVALENT BAĞLAR

Bir veya daha fazla sayıda elektron çiftinin, atomlar arasında ortaklaşa kullanılmasıyla oluşan bağlara **kovalent bağ** adı verilir. Kovalent bağlar aynı iki ametal atomu arasında veya elektronegatiflikleri birbirinden çok farklı olmayan atomlar arasında oluşur.

İyonik bağların oluşumunda, metal elektron vererek, ametal ise elektron olarak kararlı bir soy gaz yapısına ulaşıyordu. Eğer, iki ametal atomunun, örneğin iki klor atomunun etkileştiği düşünülürse, elektron alışverişinde bulunmak suretiyle bağ oluşturmak mümkün değildir. Çünkü, oktetinini sekize tamamlamak yani kararlı bir hale ulaşmak için, her iki klor atomu da birer elektron almak durumundadır. Bu nedenle, bu iki atom etkileştiğinde birer elektronlarını ortaklaşa kullanmak suretiyle bir kovalent bağ oluştururlar. Kovalent bağların oluşumunu göstermek için en uygun yol yine Lewis sembollerinin kullanılmasıdır. İki atomlu H_2 ve Cl_2 gaz moleküllerindeki kovalent bağların oluşumu aşağıda gösterilmiştir.

$$H\cdot + H\cdot \rightarrow H:H \text{ veya } H-H$$

apolar kovalent bağ

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot + :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot \rightarrow :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \text{ veya } \overline{|Cl|}:\overline{|Cl|} \text{ veya } \overline{|Cl|}-\overline{|Cl|}$$

apolar kovalent bağ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

H_2 ve Cl_2 örneklerinde olduğu gibi aynı cins iki atom arasında oluşan kovalent bağlarda ortaklaşa kullanılan elektron çifti, iki atom tarafından eşit olarak çekilirler. Bu tür bağlar, **apolar kovalent bağ** olarak tanımlanır. Cl_2 molekülünde, iki atom arasında ortaklaşa kullanılan elektronlar **bağ elektronları**, diğer elektronlar ise **bağ yapmayan elektronlar** olarak isimlendirilir. H_2 molekülünde görüldüğü gibi, her iki hidrojen atomu elektron sayısını ikiye çıkarmıştır. Hidrojen dışındaki diğer elementler değerlik tabakasındaki elektron sayısını sekize çıkararak kararlı bir hale ulaştıkları halde **(oktet kuralı)** hidrojenin değerlik tabakasında en fazla iki elektron bulunabilir; bu hidrojene özel bir durumdur ve **duet kuralı** olarak tanımlanır.

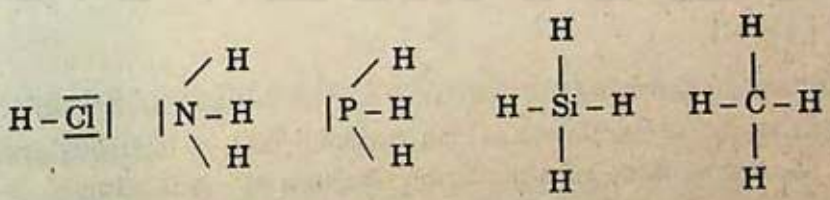
Elektronegatiflikleri birbirinden farklı olan iki atom arasında oluşan kovalent bağlara **polar kovalent bağ** adı verilir. Hidrojen ve klor atomları arasında oluşan bağ bu tür bağlara örnek olarak gösterilebilir.

$$H\bullet + \bullet\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \rightarrow H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \quad \text{veya} \quad H—\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$$

polar kovalent bağ

HCl molekülünde, klorun elektronegatifliği hidrojenden daha büyük olduğu için, bağ elektronları klor tarafından daha fazla çekilir ve klor atomu kısmen negatif, hidrojen atomu ise kısmen pozitif olarak yüklenir.

Bir atomun oluşturabileceği kovalent bağ sayısı, soy gaz elektron dizilişine sahip olabilmesi için ortaklaşa kullanması gereken elektron sayısı ile belirlidir. Örneğin, N ve P'un değerlik tabakasında beş elektron bulunur. ve bu nedenle genellikle üç bağ yaparlar. Hidrojen ve halojenler bir, kükürt iki, C ve Si ise genellikle dört bağ yaparlar. Bazı atomların yaptıkları bağ sayısını göstermek amacıyla aşağıda bazı kovalent bileşiklerin açık formülleri verilmiştir.



Hidrojen klorür	Amonyak	Fosfor trihidrür	Silisyum tetrahidrür	Metan

Metaller ve ametaller arasındaki bağlar genellikle iyonik olmakla birlikte bazı bağlar daha çok kovalent özellik taşırlar. Örneğin Li ve Be elementleri halojenler ile kovalent bileşikler oluştururlar. Çünkü bu elementlere ait atomlar çok küçük olduklarından, kendi gruplarında yer alan metallere göre dikkate değer ölçüde daha yüksek elektronegatiflik gösterirler. Ametallerle aralarındaki elektronegatiflik farkı çok büyük olmadığı için de kovalent bileşikler oluştururlar. Aynı grupta yer alan metal atomlarının büyüklüğü arttıkça oluşturdukları bileşiklerin iyonik karakteri de artar; dolayısıyla kovalent karakter de azalır. Bir ametal grubunda ise tam tersi sözkonusudur; ametal atomunun büyüklüğü arttıkça oluşturacağı bileşiğin iyonik karakteri azalır; kovalent karakteri ise artar. Örneğin AlF_3, iyonik; $AlCl_3$, polar kovalent; $AlBr_3$ ve AlI_3 ise kovalent özellik taşıyan bileşiklerdir. Metallerin ametallerle oluşturdukları bileşiklerde, metalin yükü arttıkça kovalent karakter de artar; KBr, $CaBr_2$, $ScBr_3$, $TiBr_4$ sırasında KBr iyonik, $TiBr_4$ ise kovalent bir bileşiktir.

İkili (çift) ve Üçlü Bağlar

Bazı kovalent bileşiklerde iki atom arasında birden fazla elektron çifti ortaklaşa olarak kullanılır. Örneğin, CO_2 molekülünde, karbon atomu her iki oksijen atomuna da ikişer kovalent bağ ile bağlıdır. İki atom arasında iki elektron çiftinin

$|\overline{O}=C=\overline{O}|$ veya $:\ddot{O}::C::\ddot{O}:$

ortak olarak kullanılmasıyla ikili (çift) bağlar; üç elektron çiftinin ortak olarak kullanılmasıyla da üçlü bağlar oluşur. N_2 molekülünde, iki azot atomu birbirine üçlü bağ ile bağlanmıştır. Yani her azot atomu, değerlik tabakasındaki beş elektronundan üçünü, diğer azot atomuyla ortaklaşa kullanır. Diğer bir ifadeyle, iki azot atomu, üç elektron çiftini ortak olarak kullanmaktadır. N_2 molekülünde,

$|N\equiv N|$ veya $:N:::N:$

iki azot atomu birbirine tek yada ikili bağ ile bağlanırsa, her iki atom da oktetini sekize tamamlayamaz. Bu nedenle, ikili ve üçlü bağların oluşması, atomların oktet kuralına uyma isteğinin bir sonucudur.

$:\dot{N}—\dot{N}:$ $:\dot{N}=\dot{N}:$

yanlış yanlış

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

5–4 LEWİS FORMÜLLERİ

Daha önce açıklandığı şekilde, atomların ve basit iyonların Lewis sembolleri yazılabildiği gibi, moleküllerin ve çok atomlu iyonların da Lewis formülleri yazılabilir. Bunun için, aşağıda özetlenen kurallara uyulması gereklidir.

1) Molekül veya iyon için merkez atom belirlenir ve diğer atomlar merkezdeki atoma tek bağ ile bağlanarak bir iskelet yapısı oluşturulur. Genellikle elektronegatifliği daha düşük ve diğer atoma (yada, atomlara) göre sayısı daha az olan element merkez atomdur.

2) Molekül veya iyonda yer alan herbir atomun değerlik elektronlarının sayısı belirlenerek, bu sayılar toplanır. Eğer çok atomlu bir anyon sözkonusu ise, anyonun yükü değerlik elektronlarının toplam sayısına ilave edilir; çok atomlu bir katyon sözkonusu ise, katyonun yükü değerlik elektronlarının toplam sayısından çıkarılır.

3) 1. basamakta iskelet yapıyı oluşturmak için çevre atomları merkez atoma bağlamak amacıyla yazılan her tek bağ için iki elektron, 2. basamakta elde edilen toplam sayıdan çıkarılır.

4) 3. basamakta elde edilen elektronlar, molekülde veya iyonda yer alan atomların etrafına bağ yapmayan elektron çiftleri halinde ve bunların oktetini sekize tamamlayacak şekilde (eğer mümkün ise) yerleştirilir. Bu işlem yapılırken, elektronegatifliği daha büyük olan çevre atomlardan başlamak daha uygundur. Eğer, molekülde veya iyonda yer alan tüm atomlar için oktet kuralı sağlanmış ise, Lewis formülü doğru olarak yazılmıştır.

5) 4. basamakta, bütün atomlar için oktet kuralı sağlanamamış ise, bağ yapmayan elektron çiftleri kullanılarak, tek bağlar yerine çift veya üçlü bağlar oluşturulur; bu şekilde tüm atomların oktet kuralına uymaları sağlanır.

Aşağıda verilen örneklerde bu kuralların uygulanışı açıklanmıştır.

Örnek 5-4:

Aşağıdaki molekül ve iyonların Lewis formüllerin yazınız.

a) CCl_4 b) PBr_3 c) SO_4^{2-} d) BrO^- e) HCN

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm:

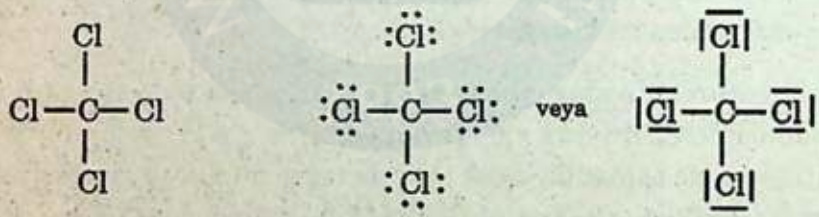
a) Karbon tetraklorür (CCl_4) bileşiğinin bir molekülündeki toplam değerlik elektronlarının sayısı aşağıda gösterildiği gibi 32 tanedir.

1 tane C için 4 elektron

4 tane Cl için 4x7 = 28 elektron

Toplam = 28 + 4 = 32 elektron

İskelet yapı yazılırken C merkez atom olarak yazılmalıdır. Çünkü, CCl_4 molekülünde C atomu sayıca azdır ve elektronegatifliği Cl'dan daha küçüktür. Cl atomların merkezdeki C atomuna bağlamak amacıyla kullanılan sekiz elektron (her C-Cl bağı için 2 tane olmak üzere 4x2 = 8), toplam elektron sayısı 32'den çıkarılırsa geriye 24 elektron kalır. Her Cl atomunun oktetini sekize tamamlamak için 6 elektron gerekli olduğundan, 4 tane Cl atomu için de 4x6 = 24 elektron gereklidir. Bu açıklamalara bağlı olarak CCl_4 'ün Lewis formülü aşağıdaki gibi yazılabilir.



İskelet formülü Lewis formülleri

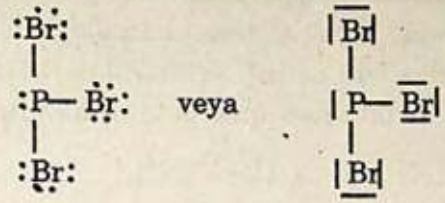
b) 1 tane P için 5 elektron

3 tane Br için 3x7 = 21 elektron

Toplam 21+5 = 26 elektron

İskelet yapıda P merkez atom olmalıdır ve her P-Br bağı için 2 tane olmak üzere, 3x2 = 6 elektron 26'dan çıkarılırsa geriye 20 elektron kalır. 20 elektronun 18 tanesi Br atomlarının oktetini tamamlamak için, geriye kalan bir çift elektron da P atomunun oktetini tamamlamak için kullanılmalıdır. Buna göre, PBr_3 molekülünün Lewis formülü,

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



şeklinde yazılır:

c) 1 tane S için 6 elektron

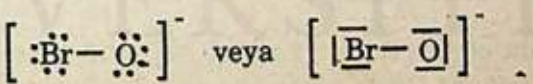
4 tane O için 4x6 = 24 elektron

Toplam = 24+6 = 30 elektron

SO_4^{2-} iyonunun –2 yüklü olması, iki tane elektronunun alındığını ifade ettiği için, değerlik elektronlarının toplam sayısı 30+2 = 32 dir. Ancak 4 tane S – O bağı için 8 elektron 32 den çıkarılmalı ve geriye kalan 24 elektron dört tane oksijen atomuna paylaştırılmalıdır.



d) BrO^- 'de toplam elektron sayısı 7+6+1 = 14 tür. Br–O bağı için 2 elektron çıkarılırsa, geriye 12 elektron kalır. Bu elektronlar, Br ve O atomlarının oktetlerini sekize tamamlamak üzere aşağıdaki gibi paylaştırılmalıdır.



e) Karbon içeren (organik) bileşiklerde C atomu merkez atomudur. HCN molekülünde değerlik elektronlarının toplam sayısı 1+4+5 = 10 dur. C – H ve C – N bağları nedeniyle 4 elektron çıkarılırsa geriye 6 elektron kalır. Hidrojen atomu ancak tek bağ yapabildiği için bu 6 elektronun azot atomu etrafına yazılması sözkonusudur. Fakat, bu şekilde ha-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

reket edildiğinde karbon atomunun okteti sekize tamamlanamaz. Bu durumda izlenmesi gereken yol, C atomunun oktetini sekize tamamlamak üzere, N atomu üzerindeki üç çift elektrondan iki çiftinin, C ≡ N bağını oluşturacak şekilde bu iki atom arasına taşınmasıdır.

H – C – N| H – C ≡ N|

yanlış doğru

Oktet Kuralına Uymayan Bileşikler ve Lewis Formülleri

Atomlar, iyonik ve kovalent bağların oluşumu sırasında genel olarak oktet kuralına uymakla birlikte, bazı molekül ve iyonlarda sekizden az veya fazla sayıda elektronla çevrili atomlar bulunur. Oktet kuralına uymayan durumlar, aşağıda maddeler halinde sınıflandırılmıştır.

a) Serbest Radikaller

NO, NO_2 ve diğer bazı moleküllerin sahip oldukları değerlik elektronlarının toplam sayısı tek sayıdır. Bu tür moleküller **serbest radikal** olarak isimlendirilir ve bunların Lewis formüllerinde en azından bir tane çiftleşmemiş elektron bulunur. Serbest radikaller, bulundurdukları çiftleşmemiş elektron veya elektronlar nedeniyle paramagnetik özellik gösterirler ve genellikle renklidirler. Bir bileşikte spinleri bir yönde olan elektronların sayısı, spinleri diğer (zıt) yönde olan elektronların sayısından farklı ise, bu tür bileşikler **paramagnetik** olarak isimlendirilirler ve magnetik alan tarafından çekilirler. NO ve NO_2 moleküllerinin Lewis formülleri aşağıda gösterilmiştir.

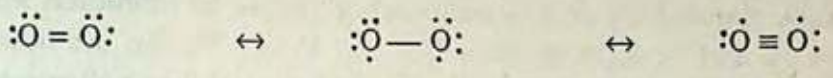
$\cdot\ddot{N} = \ddot{O}:$ $:\ddot{O}—\dot{N} = \ddot{O}:$

Bu bileşiklerde, oksijen atomları oktet kuralına uyduğu halde azot atomları uymazlar. NO ve NO_2'de azot atomu etrafındaki elektronların sayısı yedidir ve tek bir sayıdır.

Çift sayıda elektron taşıyan moleküllerde, genellikle bütün elektronlar çiftleşmiş halde bulunurlar ve bu tür moleküller **diamagnetik** özellik gösterirler. Diamagnetik bileşiklerde, spini bir yönde olan elektronların sayısı, spini diğer yönde olan elektronların sayısına eşittir. Bu bileşikler, magnetik alan tarafından çekilmezler. Oksijen molekülü çift sayıda elektrona sahip olduğu halde, paramagnetik özellik gösterir. Bu nedenle, O_2 için oktet kuralına uyan aşağıdaki (a) formülü yazılabildiği halde, deneysel çalışmalar, bu molekülün (b) yapısında da olabileceğini

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

göstermiştir. Bu konuda yapılan ayrıntılı çalışmalar, O_2 molekülünün aslında (a) (b) ve (c) formüllerinin hepsini içeren melez bir yapıda olduğunu kanıtlamıştır.



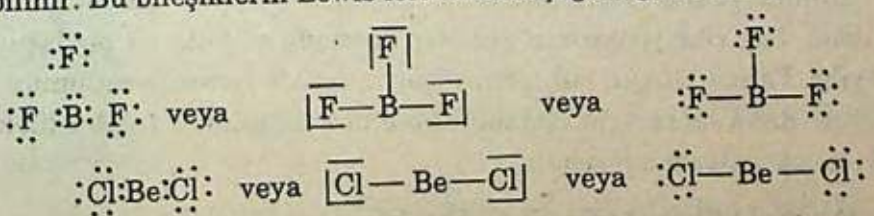
(a) (b) (c)

Oksijen molekülünde olduğu gibi, bazı molekül ve iyonları, deneysel çalışmaların ışığında birden fazla Lewis formülüyle göstermek daha doğrudur ve bu **rezonans** olarak tanımlanır. Aynı molekülü göstermek üzere kullanılan değişik Lewis formülleri de **rezonans yapıları** olarak isimlendirilir. Aslında oksijen, ne (a), ne (b) ve ne de (c) yapısındadır; bu üçü arasında ve tek bir Lewis formülü ile gösterilemeyecek bir yapıdadır. Bu durum, rezonans yapıları arasına çift başlı birer ok koymak suretiyle ifade edilir ve oksijen molekülünün sözkonusu üç yapının bir rezonans hibriti olduğu belirtilir. Rezonans için diğer bir örnek Ozon (O_3) molekülüdür. Bu molekülün rezonans yapıları çift bağın yerinin değişmesiyle şekillenir.



b) Okteti Tamamlanmayan Atomlar

Berilyum, ve bor elementlerinin oluşturdukları bileşiklerde, bu atomlar sekizden daha az sayıda elektron ile çevrilidirler. Çünkü bu atomların değerlik tabakalarında sırasıyla 2 ve 3 elektron bulunur; bu elektronları ortaklaşa kullandıklarında oktetlerini sekize tamamlayamazlar: Bu nedenle, BF_3 ve $BeCl_2$, oktet boşluğu bulunan bileşikler olarak bilinir. Bu bileşiklerin Lewis formülleri aşağıda gösterilmiştir.



c) Oktet Fazlalığı Bulunan Atomlar

3, 4, 5 ve 6. periyotta yer alan ametallerin oluşturduğu kovalent bi-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

leşiklerde merkezde yer alan ametal atomu sekizden fazla (10 veya 12) elektron ile çevrili olabilir. Çünkü, bu bileşiklerde merkez atoma ait d orbitalleri de bağ yapmak üzere kullanılabilir. Oktet fazlalığı bulunan bileşiklere örnek olarak PCl_5 ve SF_6 gösterilebilir. 3p ve 3d orbitalleri arasındaki enerji farkı çok fazla olmadığı için, P ve S'de, 3p orbitalleri tamamen dolduktan sonra 3d orbitalleri de bağ yapmak için kullanılabilir ve sonuç olarak bu atomlar oktet fazlalığı bulunan PCl_5 ve SF_6 bileşiklerini oluşturabilirler.



2. periyotta yer alan ametaller ise (Be, B, C, N, O) en fazla dört bağ yapabilirler. Diğer bir ifadeyle, oktet fazlası bulunan bileşikler oluşturamazlar. Çünkü, bu elementlerin dörtten daha fazla bağ yapabilmesi, için boş olan 3s orbitallerinin kullanılması gereklidir; 2p ve 3s orbitalleri arasındaki enerji farkı çok yüksek olduğu için bu mümkün değildir.

Formal Yük ve Yükseltgenme Sayısı

Formal yük ve yükseltgenme sayısı, atomların molekül veya iyon içindeki yüklerini belirtmek için tanımlanan kavramlardır. Yükseltgenme sayısı veya diğer adıyla değerlik, redoks yöntemiyle kimyasal reaksiyonların denkleştirilmesinde yaygın olarak kullanıldığı için, öğrenciler tarafından iyi bilinen bir kavramdır. Formal yük ise, moleküllerin veya çok atomlu iyonların açık ve doğru yapılarını belirlemek için kullanılan çok faydalı bir kavram olduğu halde daha az bilinir.

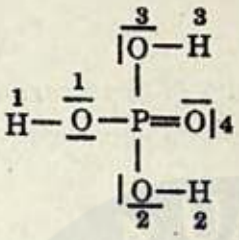
Formal yükün belirlenmesinde bağların polarlığı gözönüne alınmaz; yani, bağ elektronlarının atomlar arasında eşit olarak paylaşıldığı varsayılır. Formal yükün bulunması için, öncelikle Lewis formülünün yazılması ve daha sonrada aşağıdaki formülün kullanılması takib edilebilecek en kolay yollardan birisidir.

Formal yük = Değerlik elektronlarının sayısı –
(Bağ yapmamış elektronların sayısı +
bağ elektronları sayısının yarısı) (5-5)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Örnek 5-5:

Lewis formülü aşağıda yazılmış olan fosforik asitte, atomların formal yüklerini bulunuz.



Çözüm:

1 nolu H'in formal yükü = 1 – (0+1) = 0

2 nolu H'in formal yükü = 1 – (0+1) = 0

3 nolu H'in formal yükü = 1 – (0+1) = 0

1 nolu O'in formal yükü = 6 – (4+2) = 0

2 nolu O'in formal yükü = 6 – (4+2) = 0

3 nolu O'in formal yükü = 6 – (4+2) = 0

4 nolu O'in formal yükü = 6 – (4+2) = 0

P atomunun formal yükü = 5 – (0+5) = 0

H_3PO_4 örneğinde görüldüğü gibi bir molekülde formal yüklerin toplamı sıfıra eşit olmalıdır. Çok atomlu bir iyonda ise, formal yüklerin toplamı iyonun yüküne eşit olmalıdır. Bir molekül veya iyon için, mümkün olan Lewis veya rezonans yapılarından hangisinin kabul edilebilir yada daha doğru olduğu, formal yüklerden faydalanarak aşağıda özetlenen kurallar çerçevesinde belirlenebilir.

a) Bir molekül için, tüm atomların formal yüklerinin sıfır olduğu yapı en olası yapıdır; iyon için ise, en küçük formal yükleri (mutlak değer olarak) içeren yapı en olasıdır.

b) Negatif formal yükler, elektronegatifliği en yüksek olan atomlar üzerinde yer almalıdır.

c) Mümkün olduğu takdirde, aynı atomların formal yüklerinin aynı olması gereklidir.

d) Elektronegatifliği en düşük olan atom merkezde yer almalıdır.

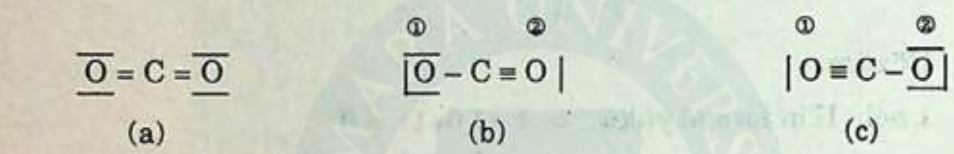
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Örnek 5-6:

CO_2 için mümkün olan Lewis formüllerini yazarak, herbir formülde atomların formal yüklerini gösteriniz. Sözkonusu bileşik için hangi yapıların uygun olduğunu belirleyiniz.

Çözüm:

CO_2 için iki farklı Lewis formülü (a ve b) yazılabilir. Fakat, rezonans kavramıda gözönünde bulundurulduğunda üçüncü bir yapı daha (c yapısı) göstermek mümkündür.



(a) (b) (c)

a) formülü için;

O atomlarının formal yükleri $= 6 - (4+2) = 0$

C atomunun formal yükü $= 4 - (0+4) = 0$

b) formülü için;

1 nolu oksijen atomunun formal yükü $= 6 - (6+1) = -1$

2 nolu oksijen atomunun formal yükü $= 6 - (2+3) = +1$

C atomunun formal yükü $= 4 - (0+4) = 0$

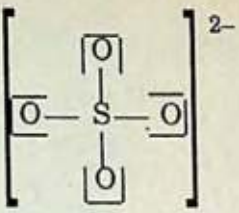
c) yapısında atomlar, (b)'deki formal yüklere sahiptirler : 1 nolu oksijen atomunun formal yükü +1, 2 nolu oksijen atomunun formal yükü –1 ve C atomunun formal yükü sıfırdır.

(a) formülünde tüm atomların formal yükleri sıfırdır. (b) ve (c) formüllerinde ise oksijen atomlarından biri +1, diğeri ise –1 yüklüdür. **Bu açıklamalar ve daha önce açıklanan kurallar çerçevesinde, CO_2 için uygun olan yapı (a) yapısıdır; (b) ve (c) yapıları kabul edilemez.**

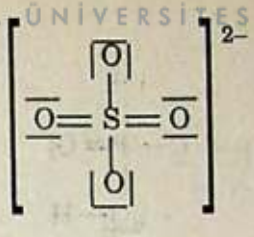
Örnek 5-7:

SO_4^{2-} iyonu için aşağıdaki Lewis yapılarından hangisinin daha uygun olduğunu tartışınız.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



(a)



(b)

Çözüm:

(a) ve (b) formüllerinden hangisinin daha uygun olduğuna karar verebilmek için atomların formal yüklerinin bulunması gereklidir.

(a) formülü için;

O atomlarının formal yükü = 6– (6+1) = –1
S atomunun formal yükü = 6 – (0+4) = +2

b) formülü için;

Kükürde çift bağ ile bağlı
O atomlarının formal yükü = 6 – (4+2) = 0

Kükürde tek bağ ile bağlı
O atomlarının formal yükü = 6 – (6+1) = –1

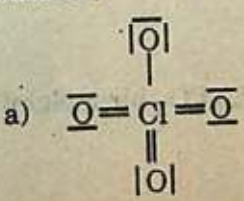
S atomunun formal yükü = 6 – (0+6) = 0

Hesaplanan formal yükler, Lewis formülleri üzerinde gösterildiğinde, (b) yapısının daha düşük formal yükler içerdiği anlaşılır. Bu nedenle, (a) yapısı SO_4^{2-} iyonu için yanlış bir Lewis formülü olmamakla birlikte (b) yapısı daha uygundur. Nitekim, SO_4^{2-} iyonu için deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar da bunu desteklemektedir; çünkü, kükürt ve oksijen arasındaki bağ uzunluklarının, tek ve çift bağa ait uzunluk değerleri arasında yer aldığı ve hatta tüm bu bağların birbiriyle aynı olduğu anlaşılmıştır. Bu nedenle, SO_4^{2-} iyonunda rezonans da sözkonusu olmalıdır; S = O ikili bağlarının yerlerinin değişmesiyle, (a) yapısındaki SO_4^{2-} iyonu için altı değişik rezonans yapısı yazılabilir.

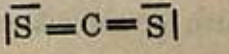
Örnek 5-8:

Aşağıdaki yapılardan hangilerinin molekül, hangilerinin iyon olduğunu bulunuz.

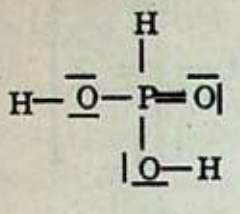
a)

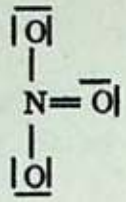


b)



MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

c) 

d) 

Çözüm:

Sözkonusu yapıların, molekül veya iyon olduklarını söyleyebilmek için, atomların formal yüklerinin hesaplanması ve buna bağlı olarak ta tüm yapının sahip olduğu yükün bulunması gerekir.

a) ClO_4 yapısında atomların formal yükleri;

Cl: $7 - (7+0) = 0$

Çift bağlı O: $6 - (4+2) = 0$

Tek bağlı O: $6 - (6+1) = -1$

şeklindedir. Atomların formal yüklerine bağlı olarak da ClO_4 yapısının yükü;

ClO_4 : $0 + (3x0) + (-1) = -1$

olur ve sözkonusu yapı negatif yüklü (-1) bir iyonu gösterir. Doğru yapı ClO_4^- şeklinde olmalıdır.

b) CS_2 yapısında formal yükler

C: $4 - (0+4) = 0$

S: $6 - (4+2) = 0$

şeklindedir. tüm atomların formal yükleri sıfır olduğundan bu yapı bir molekülü ifade eder.

c) H_3PO_3 yapısında atomlara ait formal yükler aşağıdaki gibidir.

H: $1 - (0+1) = 0$

Tek bağlı O: $6 - (4+2) = 0$

Çift bağlı O: $6 - (4+2) = 0$

P: $5 - (0+5) = 0$

Bütün atomların formal yükleri sıfır olduğundan H_3PO_3 bir moleküldür.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

d) Formal yükler;

N: $5 - (0+4) = +1$

Tek bağlı O : $6 - (6+1) = -1$

Çift bağlı O : $6 - (4+2) = 0$

Tek bağlı iki tane oksijen atomu olduğu da gözönüne alındığında NO_3 yapısına ait net yük

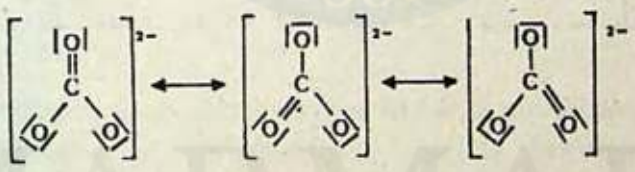
$NO_3 : (+1) + (-1 \times 2) + 0 = -1$

şeklindedir. Bu nedenle sözkonusu yapı –1 yüklü bir iyonu gösterir.

5–5 KİMYASAL BAĞLARA AİT ÖZELLİKLER

Bağ derecesi, bağ enerjisi, bağ uzunluğu, bağın polarlığı ve dipol moment gibi terimler kimyasal bağlara ait özellikleri oluştururlar.

Bağ derecesi, bir bağı oluşturan elektron çiftlerinin sayısı olarak tanımlanır. Dolayısıyla tek bağların bağ derecesi 1, çift bağların 2 ve üçlü bağların 3 tür. Bir molekül veya iyon için rezonans yapıları sözkonusu ise, herhangi bir bağın derecesi ondalıklı bir sayı olabilir. Örneğin, CO_3^{2-} iyonunda yer alan her bir bağın derecesi 4/3 tür.



Karbonat iyonunda, karbon ve oksijen atomları arasında yer alan bağların derecesi şu şekilde hesaplanır: aynı bir bağın, üç ayrı rezonans yapısındaki dereceleri toplanır ve rezonans yapıların toplam sayısına bölünür. Bu işlem hangi bağ için yapılırsa yapılsın aynı sonuç elde edilir.

Bir bağın derecesi, uzunluğu ve sağlamlığı arasında çok sıkı bir ilişki mevcuttur. Üçlü bağlar çift bağlardan, çift bağlarda tek bağlardan daha kısa ve daha sağlamdır.

Atomlar kimyasal bağ oluşturmak üzere biraya geldiklerinde enerji açığa çıkar; kimyasal bağlarla birbirine bağlanmış atomları birbirinden ayırmak için ise enerji gereklidir. Bağ enerjisi, gaz fazında Avagadro sayısı kadar kimyasal bağı koparmak için gereken enerji olarak tanımlanabilir ve SI birimler sisteminde kJ/mol şeklinde ifade

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

edilir. Bir kimyasal bağ ne kadar kısa ve sağlam ise, bağ enerjisi de o derecede büyüktür. Çizelge 5-3'de bazı bağların uzunlukları ve enerjileri verilmiştir. Bağ enerjisi bir bağın kovalent veya iyonik karakteri hakkında da bir fikir verir; bağ enerjisi arttıkça bağın iyonik karakteri de artar.

Çizelge 5-3: Bazı bağlara ait uzunluk ve enerji değerleri

Bağ	Bağ uzunluğu (Å)	Bağ enerjisi (kJ/mol)
C – C	1,54	347
C = C	1,34	611
C ≡ C	1,20	837
N – N	1,45	163
N = N	1,23	418
N ≡ N	1,09	946
C – N	1,47	305
C = N	1,28	615
C ≡ N	1,16	891

Elektronegatiflikleri birbirinden çok farklı olan atomlar arasında iyonik bağlar oluşurken, elektronegatiflikleri aynı veya birbirine yakın atomlar arasında ise kovalent bağlar oluşur. Ancak, kimyasal bağların çoğu hem kovalent hem de iyonik özellik gösterirler. Bu nedenle, bazı kimyasal bağları kovalent veya iyonik olarak isimlendirmek yerine, bu bağların kısmi iyonik karakterinden veya polarlığından bahsetmek daha gerçekçidir. Örneğin, H_2 ve Cl_2 molekülleri veya H – H ve Cl – Cl bağları polar değildir; fakat HCl molekülü veya H – Cl bağı polardır. Çünkü, HCl molekülünde, H – Cl bağını oluşturan elektron çifti, elektronegatifliği yüksek olan klor atomu tarafından daha fazla çekilir ve sözkonusu molekülde kısmi negatif ve kısmi pozitif yük merkezleri oluşur. Bu şekilde bir yük ayrımının sözkonusu olduğu moleküllere **polar moleküller** adı verilir ve bunlar **dipol** olarak isimlendirilir. Polar moleküller üzerindeki kismi negatif ve kısmi pozitif yükler δ^+ ve δ^- şeklinde gösterilir; dolayısıyla polar HCl molekülü üzerindeki yük ayrımı da $H^{\delta+}$–$Cl^{\delta-}$ şeklinde ifade edilir. **Dipol mo ent** polar bir molekül

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

üzerindeki yük ayırımının büyüklüğünü ifade etmek için kullanılan bir terimdir ve μ harfiyle gösterilir. Bir molekülün dipol momenti, molekülde yer alan bağların dipol momentlerine bağlıdır. Bir bağ apolar kovalent ise bağın dipol momenti sıfırdır. Bağ polar ise ve kısmi yükler birbirinden d uzaklığı ile ayrılmış ise bağın dipol momenti

$$\mu = q \cdot d \qquad (5\text{-}6)$$

şeklinde ifade edilir. Dipol moment birimi debye (D) dır ve 1 D = 3,34 x 10^{-30} coulomb. metre şeklinde tanımlanır. Bir bağın dipol momenti hesaplanırken, bağın tamamen iyonik olduğu ve iyonların bir elektron yüküne (1,60 x 10^{-19} coulomb) sahip oldukları kabul edilir; bağın ölçülen dipol momentinin hesaplanan dipol momentine oranı da **bağın kısmi iyonik karakterini** belirler.

Örnek 5-9:

H – I bağının uzunluğu 1,58 Å ve dipol momenti 0,38 D olduğuna göre HI molekülünün kısmi iyonik karakterini hesaplayınız

Çözüm:

HI molekülünün dipol momenti;

$$\mu = q \cdot d = 1{,}60 \times 10^{-19}\ (C) \times 1{,}58 \times 10^{-10}\ (m) = 2{,}53 \times 10^{-29} Cm$$

$$\mu = \frac{2{,}53 \times 10^{-29}\ Cm}{3{,}34 \times 10^{-30}\ Cm/D} = 7{,}57\ D$$

şeklinde hesaplanır. Bu, bağın tamamen iyonik olduğu kabul edilerek hesaplanan dipol momenttir. Bağın kısmi iyonik karakteri ise,

$$\text{kısmi iyonik karakter} = \frac{0{,}38\ D}{7{,}57\ D} = 0{,}050$$

$$\%\ \text{kısmi iyonik karakter} = 0{,}050 \times 100 = \%\ 5$$

şeklinde bulunur.

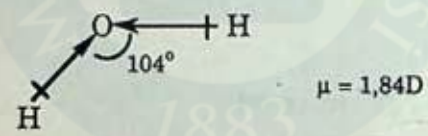
HF, HCl, HBr ve HI gibi iki atomlu moleküllerde bağın dipol momenti, molekülün dipol momentine eşittir ve bağın polarlığı, yani atomların elektronegatiflikleri arasındaki fark büyüdükçe dipol moment artar. Çok atomlu moleküllerde, bağ dipol momenti vektörel bir büyüklüktür;

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

bu nedenle, molekülün dipol momenti bağ dipol momentlerinin vektörel toplamına eşittir. Çok atomlu bir molekülün dipol momenti olması için, moleküldeki bağların polar olması yeterli değildir; aynı zamanda moleküldeki bağlar asimetrik olarak düzenlenmelidir. Örneğin CO_2 molekülünde, C = O bağlarının dipol momenti olduğu halde, molekülün dipol momenti sıfırdır; çünkü aşağıda gösterildiği gibi, kısmi negatif ve kısmi pozitif yükler molekül üzerinde simetrik olarak dağılmıştır ve farklı yöndeki bağ momenti vektörleri birbirlerini yok ederler.

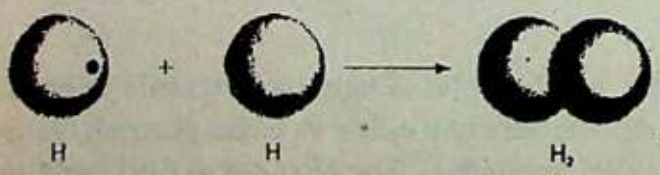
$$\overset{\delta^-}{O} = \overset{\delta^+}{C} = \overset{\delta^-}{O} \qquad O \leftarrow C \rightarrow O \qquad \mu = 0$$

Hidrojen ve oksijen atoları arasındaki, elektronegatiflik farkından dolayı O – H bağının dipol momenti 1,51 D dir. H_2O molekülü, CO_2 molekülü gibi simetrik bir molekül değildir ve H – O – H açısı 104 derecedir. Bu nedenle suyun dipol momenti 1,84 D dir. Eğer H_2O molekülü simetrik olsaydı, dipol momenti de sıfır olurdu.



5-6 VALENS BAĞ TEORİSİ

Valens bağ teorisi atomların bir araya gelerek molekülleri oluşturması sırasında, bağların oluşumunu ve sayısını açıklamaya yarayan bir teoridir. Bu teori Schrödinger'in hidrojen atomu üzerindeki çalışmaları sonucunda ortaya çıkmıştır. Sözkonusu teoriye göre kimyasal bağlar, atomlara ait atomik orbitallerin birbiriyle üstüste çakışması sonucunda oluşurlar. Atomik orbitallerin üstüste çakıştığı bölge elektron yük yoğunluğunun yüksek olduğu ve kimyasal bağı oluşturan bölgedir; spinleri zıt, bir çift elektron, üstüste çakışmış orbitalleri doldurduğunda bir kovalent bağın oluştuğu kabul edilir. Şekil 5-1 'de hidrojen atomuna ait 1s atomik orbitallerinin çakışarak H – H bağını oluşturması gösterilmiştir.



Şekil 5-1 : Hidrojen atomalarına ait atomik orbitallerin çakışmasıyla H_2 molekülünün oluşumu

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Valens bağ teorisine göre atomlar arasında kovalent bağlar oluştuğunda, bütün çiftleşmemiş elektronlar elektron çiftleri oluştururlar ve bu, oluşan kovalent bağların sayısını belirler. Kimyasal bağlanma sonucunda meydana gelen molekülün geometrik şekli, çakışan atomik orbitallerin uzaydaki yönlenmelerine bağlıdır. Aşağıda, valens bağ teorisinin HCl, H_2O ve NH_3 moleküllerine uygulanışı açıklanmıştır.

Klorun değerlik tabakasındaki elektron dizilişi

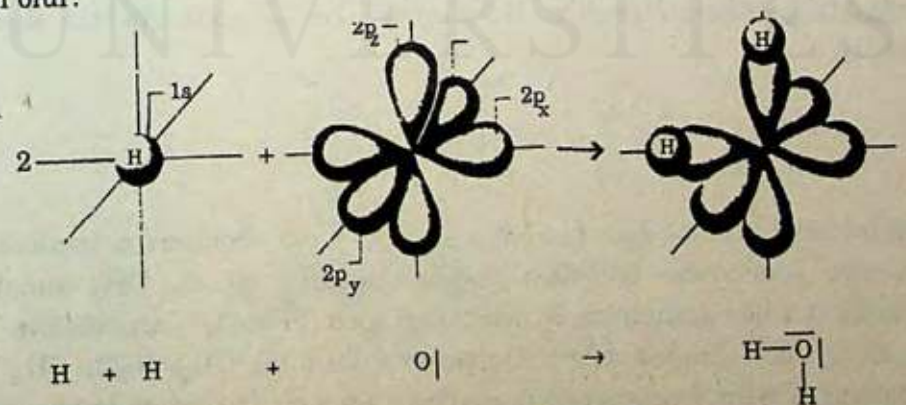
$$Cl : \underset{3s}{\uparrow\downarrow} \quad \underset{3p}{\uparrow\downarrow \; \uparrow\downarrow \; \uparrow}$$

şeklindedir. H ve Cl atomları etkileştiğinde, klorun yarı dolu 3p orbitaliyle, hidrojenin 1s orbitali çakışır. Klor atomunda sadece bir tane yarı dolu orbital bulunduğundan, oluşan kovalent bağ sayısı da birdir.

Oksijen atomunun değerlik tabakasındaki elektron dizilişi

$$O : \underset{2s}{\uparrow\downarrow} \quad \underset{2p}{\uparrow\downarrow \; \uparrow \; \uparrow}$$

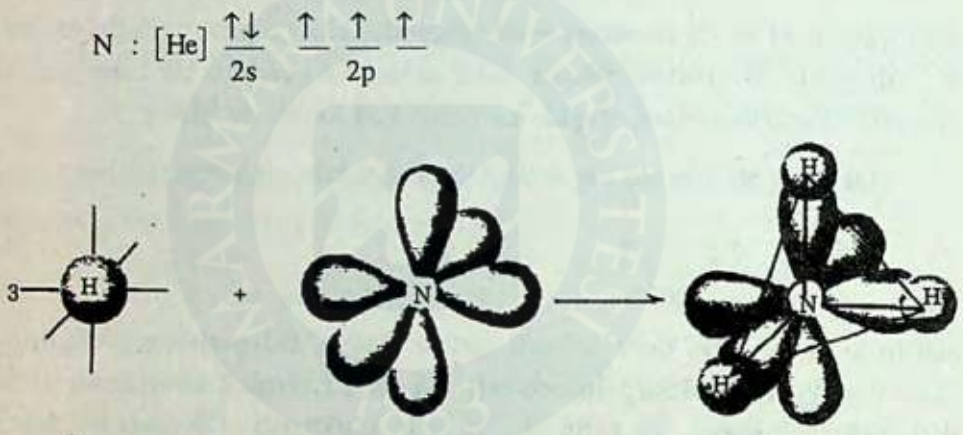
şeklindedir ve yarı dolu orbital sayısı ikidir. Bu nedenle oksijenin iki tane yarı yarıya dolmuş 2p orbitali, iki tane hidrojen atomunun 1s orbitalleriyle çakışarak iki tane O - H bağı oluşturur. Oksijen ve hidrojen atomlarından H_2O molekülünün oluşması Şekil 5-2 de gösterilmiştir. p orbitalleri arasındaki açı 90° olduğundan sudaki H - O - H bağının da 90° olması beklenir. Fakat, bu açı 104,5° dir. Bu sapma şu şekilde açıklanabilir: Oksijen atomu hidrojen atomlarına göre daha elektronegatif olduğundan elektronları kendisine doğru daha kuvvetli olarak çeker ve hidrojen atomları kısmi pozitif olarak yüklenir; dolayısıyla hidrojen atomları birbirini iterek H–O–H açısının 90° den biraz daha büyük olmasına neden olur.



Şekil 5-2: Atomik orbitallerin çakışmasıyla H_2O molekülünün oluşması

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

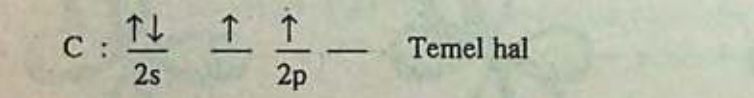
N ile H atomları arasındaki etkileşim sonucunda üç tane N–H bağının ve dolayısıyla NH_3 formülüyle gösterilen amonyak molekülünün oluşmasının nedeni de, N atomunda yarı dolu üç tane p orbitalinin bulunmasıdır; bir N atomunun üç tane 2p orbitaliyle, üç tane H atomunun 1s orbitalleri çakışarak NH_3 molekülünü oluştururlar. Bu molekülde H–N–H bağ açısı 107,3° dir ve 90° den farklı olmasının nedeni, H_2O örneğinde olduğu gibi, kısmi pozitif yük taşıyan hidrojen atomlarının birbirini itmesidir. Yarı dolu atomik orbitallerin çakışmasıyla NH_3 molekülü oluşumu Şekil 5-3 'de gösterilmiştir.



Şekil 5-3: Atomik orbitallerin çakışmasıyla NH_3 molekülü oluşumu

5–7 HİBRİTLEŞME

Bir önceki bölümde ele alınan valens bağ teorisi HCl, H_2O, H_2S, NH_3 ve PCl_3 gibi birçok molekülün yapısını ve sözkonusu moleküllerde yer alan kovalent bağ sayılarını başarılı bir şekilde açıklayabilmekle birlikte, en basit hidrokarbon bileşiği olan metanın (CH_4) yapısını açıklamakta başarısız olmuştur. Karbonun değerlik tabakasındaki elektron dizilişi



şeklindedir. Valens bağ teorisine göre, C ve H atomları arasındaki etkileşim sonucunda oluşması gereken kararlı bileşik CH_2 olmalıdır. Çünkü, karbon atomunun 2p orbitallerinden iki tanesi yarı doludur. Halbuki, en basit hidrokarbon molekünün formülü CH_2 değil, CH_4 şeklindedir. Valens bağ teorisinin, metanın yapısını açıklamak konusundaki

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

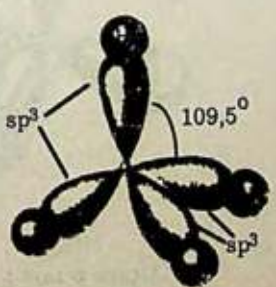
başarısızlığı, hibritleşme veya hibritleşmiş orbitaller teorisinin ortaya atılmasıyla sonuçlanmıştır. Bu teoriye göre, karbon ve hidrojen atomları CH_4 molekünü oluşturmak üzere etkileştiğinde, karbonun 2s orbitalindeki elektronlardan biri boş olan 2p orbitaline geçer ve karbon atomunun bir tane 2s ile 3 tane 2p orbitallerinin tamamının yarı dolu olduğu hal, uyarılmış hal olarak isimlendirilir. Ancak, C atomunun uyarılmış halde dört tane yarı dolu orbitale sahip olması, metanın yapısını açıklayabilmek için yeterli değildir. Çünkü, Şekil 5-4'te görüldüğü

C : ↑ (2s) ↑ ↑ ↑ (2p) Uyarılmış hal

gibi, karbon tetrahedral (düzgün dört yüzlü) bir yapıdadır ve bütün H-C-H açıları birbirine eşit olup 109,5° dir. Böyle bir yapının oluşabilmesi için, dört tane yarı dolu orbitalin hepsi birbirine eşdeğer olmalıdır. Oysa, uyarılmış haldeki karbon atomunda yarı dolu orbitallerin üç tanesi p ve bir tanesi s orbitalidir ve bu orbitaller değişik şekildedirler. Bu nedenle , CH_4 molekünün oluşması sırasında karbon atomunun bir tane 2s orbitaliyle üç tane 2p orbitali kaynaşarak, birbirine eşdeğer dört tane orbital meydana getirirler; oluşan bu yeni orbitallere, sp^3 hibrit orbitalleri olaya da **hibritleşme** adı verilir. Burada, metan sadece bir örnek olarak kullanılmıştır. Yukarıda, hibritleşmenin tanımlandığı cümleden, sp^3 hibritleşmesinin sadece metana özgü bir olay olduğu şeklinde bir anlam çıkarılmamalıdır.

C : ↑ ↑ ↑ ↑ hibritleşmiş hal

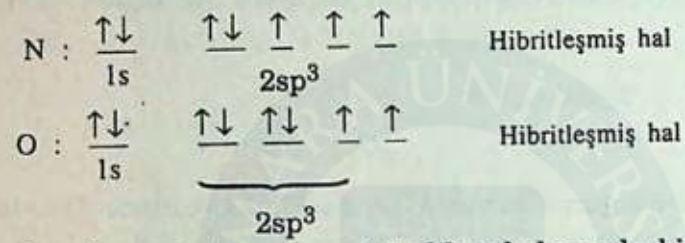
$2sp^3$



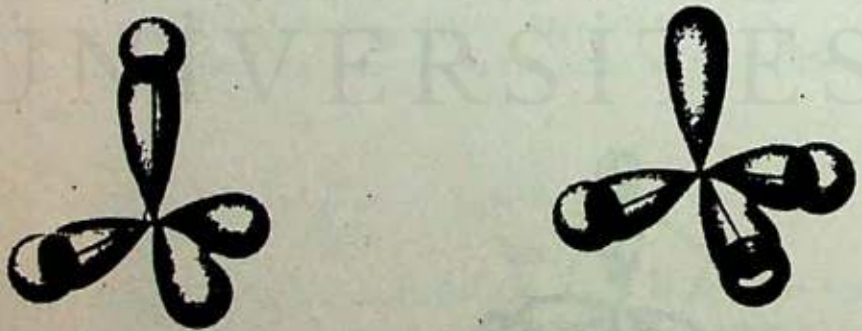
Şekil 5–4 : sp^3 hibrit orbitalleri ve metanın yapısı. (Düzgün dörtyüzlü veya tetrahedral yapı)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

H_2O ve NH_3 moleküllerindeki H - O - H ve H - N - H açıları (sırasıyla 104,5° ve 107,3°), bu moleküllerde de sp^3 hibritleşmesinin sözkonusu olduğunu göstermektedir (Şekil 5-5). Bu moleküllerdeki açı değerlerinin, CH_4 örneğindeki 109,5° lik tetrahedral yönlenme açısından biraz farklı olmasının nedeni, oksijen ve azot atomlarının taşıdıkları bağ yapmayan elektron çiftleridir. Aşağıda, sp^3 hibritleşmesine uğramış O ve N atomlarının elektron dizilişleri gösterilmiştir. Bu elektron dizilişlerinden de anlaşılacağı gibi,



hibritleşmiş azot atomunun değerlik tabakasında bir elektron çifti, oksijen atomunun değerlik tabakasında ise iki elektron çifti bulunmaktadır. Oksijen atomundaki bağ yapmayan elektron çiftlerinin kısmi pozitif yük taşıyan hidrojen atomlarını itmesinden kaynaklanan etki, azot atomuna göre daha fazla olduğundan, H_2O molekülünde 109,5° lik açıdan sapma daha yüksektir. Ayrıca H_2O ve NH_3 moleküllerindeki hibritleşmiş O ve N atomlarının elektron orbital şemalarından da anlaşılacağı gibi, hibritleşmeye katılacak orbitallerin yarı dolu olmaları şartı yoktur. Bu konunun ilerleyen bölümlerinde, boş orbitallerin dahi hibritleşmeye katıldığı örnekler görülecektir. NH_3 ve H_2O moleküllerindeki N ve O atomlarının değerlik tabakasında iki elekron taşıyan orbitalleri de hibritleşmeye katılırlar, fakat hidrojen ile bağ yapmazlar.



H_2O
V Şekilli (Açısal)

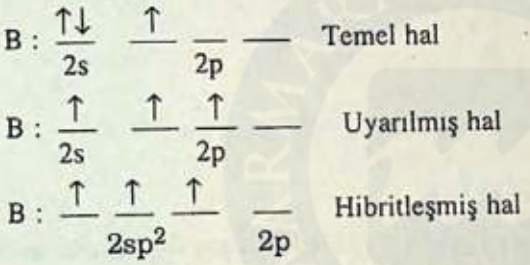
NH_3
Üçgen piramit
(Trigonal piramidal)

Şekil 5-5: H_2O ile NH_3'ın yapıları ve sp^3 hibrit orbitalleri

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

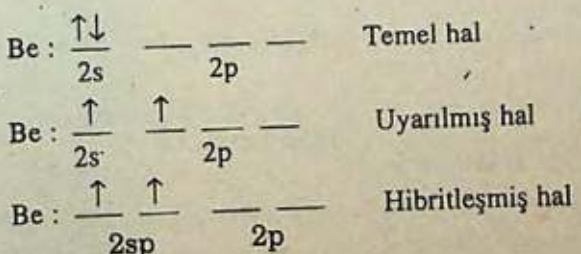
sp^2 ve sp hibritleşmeleri

Bir tane s ve iki tane p orbitalinin etkileşimi sonucunda, birbirine eşdeğer üç tane melez orbitalin meydana geldiği hibritleşmeye **sp^2 hibritleşmesi**; oluşan yeni orbitallere de **sp^2 hibrit orbitalleri** adı verilir. Bu tür hibritleşmeye örnek olarak BCl_3 molekülü gösterilebilir. Sözkonusu bileşiğin oluşumu sırasında, sp^2 hibritleşmesini gerçekleştiren s ve p orbitalleri bor atomunun en dış tabakasında yer alan orbitallerdir. Aşağıda bor atomunun temel, uyarılmış ve hibritleşmiş haldeki elektron orbital diyagramları gösterilmiştir (yalnız değerlik tabakasında yer alan elektronlar gösterilmiştir).



BCl_3 bileşiği; merkez atom durumundaki bor atomuna ait üç tane yarı dolu sp^2 hibrit orbitalleriyle, üç ayrı klor atomuna ait yarı dolu 3p orbitallerinin etkileşimi sonucunda oluşur. Yani, her bir klor atomuna ait bir tane yarı dolu 3p orbitali, bor atomuna ait hibrit orbitallerden birisi ile çakışır.

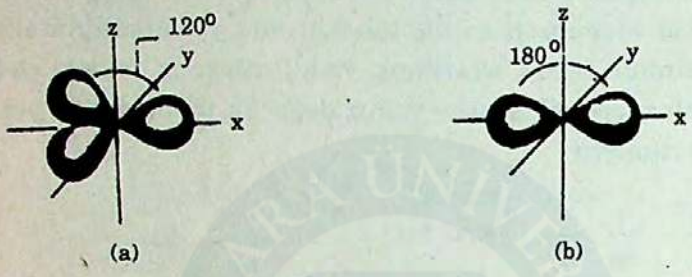
Benzer şekilde, bir tane s ve bir tane p orbitalinin girişimi sonucunda, birbirine eşdeğer iki melez orbitalin meydana geldiği hibritleşmeye **sp hibritleşmesi**; oluşan yeni orbitallere de **sp hibrit orbitalleri** adı verilir. Örneğin, $BeCl_2$ bileşiğinin oluşumu sırasında, Be atomunun değerlik tabakasında yer alan orbitaller sp hibritleşmesini gerçekleştirirler. Be atomunun; temel, uyarılmış ve hibritleşmiş halde, değerlik elektronlarına ait orbital diyagramları aşağıda gösterilmiştir.



MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$BeCl_2$ bileşiğinin oluşumu sırasında, her bir klor atomuna ait yarı dolu bir tane 3p orbitali, berilyum atomuna ait sp hibrit orbitallerinden birisiyle çakışır.

Şekil 5-6' da sp^2 ve sp hibrit orbitallerinin geometrik şekilleri gösterilmiştir.



Şekil 5-6: sp^2 (a) ve sp (b) hibrit orbitallerinde yönlenme

sp^3d ve sp^3d^2 hibritleşmeleri

Bazı molekülerin oluşumu sırasında d orbitallerinin de hibritleşme olayına katılması sözkonusudur. Örneğin, P atomu ile klor atomları arasındaki etkileşme sonucunda PCl_5 molekülününün oluşabilmesi için, merkez atom durumundaki P'un, değerlik tabakasında beş tane yarı dolu orbitali olmalıdır. Fakat, temel haldeki P atomunda aşağıda görüldüğü gibi üç tane yarı dolu 3p orbitali bulunur.

P : ↑↓ (3s) ↑ ↑ ↑ (3p) — — — — — (3d) Temel hal

PCl_5 molekülünün oluşabilmesi için 3s orbitalindeki elektronlardan birisi 3d orbitaline çıkarılır ve uyarılmış halde beş tane yarı dolu orbital, sözkonusu bu orbitallerin hibritleşmesi sonucunda da sp^3d hibrit orbitalleri oluşur.

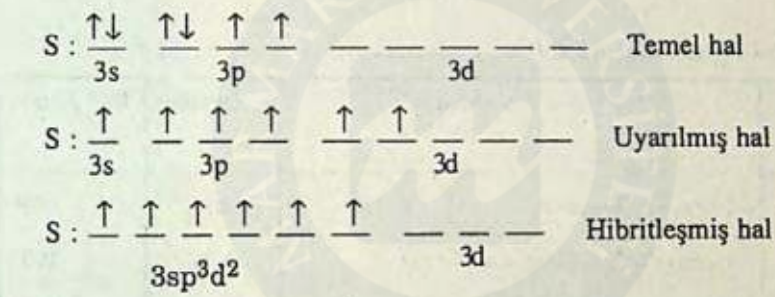
P : ↑ (3s) ↑ ↑ ↑ ↑ (3p) — — — (3d) Uyarılmış hal

P : ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ($3sp^3d$) — — — — (3d) Hibritleşmiş hal

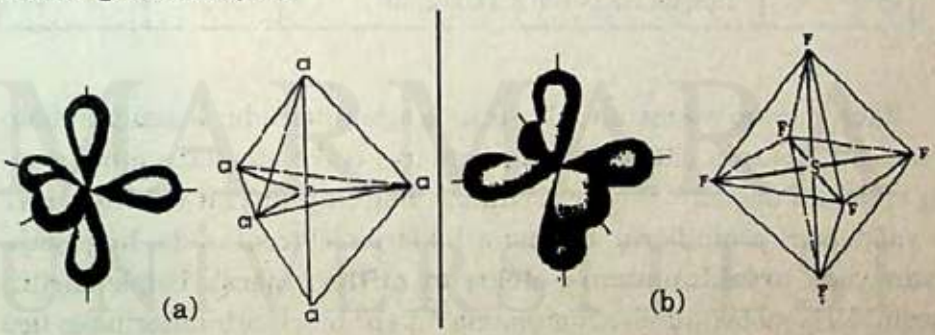
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

P atomuna ait beş tane yarı dolu sp^3d hibrit orbitali ile, klor atomlarına ait yarı dolu 3p orbitallerinin çakışması sonucunda PCl_5 molekülü oluşur.

Benzer şekilde, S atomu ile F atomlarının etkileşmesiyle SF_6 molekülünün oluşması sırasında, merkez atom olan S atomu sp^3d^2 hibritleşmesini gerçekleştirir. Sözkonusu hibritleşmenin sp^3d^2 şeklinde adlandırılmasının nedeni; bir tane s, üç tane p ve iki tane d orbitalinin hibritleşmeye katılmasıdır. Kükürt atomu için; temel, uyarılmış ve hibritleşmiş halde, değerlik tabakasında yer alan elektronlara ait orbital diyagramları aşağıda gösterildiği gibidir:



Şekil 5-7' de sp^3d ve sp^3d^2 hibrit orbitallerinin geometrik yönlenmeleri gösterilmiştir.



Şekil 5-7: sp^3d (a) ve sp^3d^2 (b) hibrit orbitallerinde yönlenme.

5-8 HİBRİTLEŞME VE MOLEKÜL ŞEKİLLERİ

Çeşitli bileşiklere ait moleküllerin oluşumu sırasında, merkez atomda gerçekleşen hibritleşmenin türüne bağlı olarak, oluşan hibrit orbitallerin uzayda değişik şekillerde yönlenmeleri sözkonusudur. Bir mo

leküldeki kimyasal bağlar, merkez atoma ait yarı dolu hibrit orbitaller ile çevre atomlara ait yarı dolu orbitallerin çakışması sonucunda oluşur. bu nedenle, merkez atoma ait hibrit orbitallerin tamamı yarı dolu ise yani tek bir elektron bulunduruyorsa, hibrit orbitallere ait yönlenme aynı zamanda molekülün şeklini belirleyecektir. Örneğin, metan (CH_4) bileşiğinde, karbon atomuna ait dört tane sp^3 hibrit orbitallerinin tamamı yarı doludur ve hidrojen atomlarına ait 1s orbitalleriyle çakışarak dört tane bağ oluştururlar. Sonuç olarak, CH_4 molekülünün şekli, hibrit orbitallerin yönlenmesiyle belirlenmiştir ve düzgün dört yüzlüdür (Şekil 5.4). Çizelge 5-4'te, merkez atomda gerçekleşen hibritleşmenin türüne bağlı olarak, oluşan hibrit orbitallere ait yönlenme şekilleri özetlenmiştir.

Çizelge 5-4: Hibritleşmiş orbitaller ve yönlenmeleri

Hibritleşme Türü	Yönlenme	Örnek	Bağ açıları
sp	Doğrusal (Lineer)	BeF_2	180°
sp^2	Üçgen düzlem (Trigonal planar)	BCl_3	120°
sp^3	Düzgün dört yüzlü (Tetrahedral)	CH_4	109,5°
sp^3d	Üçgen bipiramit (Trigonal bipiramidal)	PCl_5	120°,90°
sp^3d^2	Düzgün sekizyüzlü (Oktahedral)	SF_6	90°

Eğer, merkez atoma ait hibritleşmiş orbitallerin bir kısmı tam dolu ise yani bir elektron çifti taşıyorsa, bunların çevre atomlar ile bağ yapması mümkün değildir. Bu tür orbitaller, **bağ yapmayan orbitaller** ve bağ yapmayan orbitallerin bulundurdukları elektronlar da **bağ yapmayan** yada **ortaklanmamış elektron çiftleri** olarak isimlendirilir. Örneğin, NH_3 molekülünde, N atomuna ait sp^3 hibrit orbitallerinden üçü yarı dolu, biri ise tam doludur. Bu nedenle, dört tane sp^3 hibrit orbitallerinden yarı dolu üç tanesi hidrojen ile bağ yaparken bir tanesi bağ oluşturamaz (Şekil 5-5). Sonuç olarak, sp^3 hibritleşmesine ait yönlenme şekli tetrahedral olmakla birlikte, bağ yapmayan yada ortaklanmamış bir elektron çifti nedeniyle, NH_3 molekülünün şekli tetrahedral olmayıp, üçgen piramit bir yapı oluşturur. Dolayısıyla, merkez atoma ait bağ yapmayan orbitallerin yada elektron çiftlerinin bulunması molekülün şeklinin değişmesine ve değişik şekillerde adlandırılmasına neden olur. Aynı

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

tür hibritleşme sözkonusu olduğu halde molekül şekilleri farklı olan bileşikler, konunun ilerleyen bölümlerinde görülecektir.

Merkez atom ile çevre atomlar arasındaki etkileşme sonucunda bir molekül oluştuktan sonra, merkez atoma ait hibrit orbitallerin tamamı bağ oluşturabildiği gibi (CH_4) bir kısmı bağ yapmayan orbitaller de olabilir (NH_3 ve H_2O).

Örnek 5-10:

Aşağıdaki moleküllerde ne tür hibritleşme olduğunu bulunuz.

a) BI_3 b) $HgCl_2$ c) $SnCl_2$ d) XeF_2 e) XeF_4 f) BrF_5 g) $SbCl_5$ h) BrF_3

Çözüm:

a) B'un değerlik tabakasındaki elektron dizilişi

B : $\underset{2s}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{2p}{\uparrow}$ — — Temel hal

şeklindedir. Bor atomunun üç bağ yapabilmesi için, 2s orbitalindeki elektronlardan birini 2p ye çıkarması gereklidir ve dolayısıyla sp^2 hibritleşmesi yapar.

B : $\underset{2s}{\uparrow}$ $\underset{}{\uparrow}$ $\underset{2p}{\uparrow}$ — Uyarılmış hal

B : $\underset{}{\uparrow}$ $\underset{sp^2}{\uparrow}$ $\underset{}{\uparrow}$ $\underset{2p}{—}$ Hibritleşmiş hal

b) Hg 'nın değerlik tabakasındaki elektron dizilişi,

Hg : $\underset{6s}{\uparrow\downarrow}$ — $\underset{6p}{—}$ — Temel hal

şeklindedir; 6s'den sonra 4f ve 5d orbitalleri doludur. Hibritleşme, 6s ve 6p orbitalleri kullanılarak yapılmalıdır. Hg iki bağ yapabilmesi için 6s'deki elektronlardan birini 6p'ye çıkarmalıdır; dolayısıyla sp hibritleşmesi yapar.

Hg : $\underset{6s}{\uparrow}$ $\underset{}{\uparrow}$ $\underset{6p}{—}$ — Uyarılmış hal

Hg : $\underset{6sp}{\uparrow}$ $\underset{}{\uparrow}$ $\underset{6p}{—}$ — Hibritleşmiş hal

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

c) Sn'ın değerlik tabakası elektron dizilişi,

Sn : $\underset{5s}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{}{\uparrow}$ $\underset{5p}{\uparrow}$ $\underset{}{-}$ Temel hal

şeklindedir. 5s'den sonra gelen 4d orbitalleri tamamen doludur. Sn'ın iki tane Cl atomu bağlaması için 5s den elektron çıkarmasına gerek yoktur ve sp^2 hibritleşmesi yapar.

Sn : $\underset{5s}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{}{\uparrow}$ $\underset{5p}{\uparrow}$ $\underset{}{-}$ Uyarılmış hal

Sn : $\underset{}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{5sp^2}{\uparrow}$ $\underset{}{\uparrow}$ $\underset{5p}{\quad}$ Hibritleşmiş hal

d) Xe' un elektron dizilişi

Xe : $\underset{5s}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{5p}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{}{-}$ $\underset{}{-}$ $\underset{5d}{\quad}$ $\underset{}{-}$ $\underset{}{-}$ Temel hal

şeklindedir; 4d orbitalleri tamamen doludur. Xe 'nun iki bağ yapabilmesi için 5d orbitallerinden birini kullanması ve 5p'deki elektronlardan birini 5d 'ye çıkarması gereklidir. Yalnız p ve d orbitallerinin katıldığı bir hibritleşme türü bulunmadığından sp^3d hibritleşmesi yapar.

Xe : $\underset{4s}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{4p}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{}{\uparrow}$ $\underset{}{\uparrow}$ $\underset{}{-}$ $\underset{4d}{\quad}$ $\underset{}{-}$ $\underset{}{-}$ Uyarılmış hal

Xe : $\underset{}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{}{\uparrow}$ $\underset{}{\uparrow}$ $\underset{}{-}$ $\underset{5d}{\quad}$ $\underset{}{-}$ $\underset{}{-}$ Hibritleşmiş hal

$5sp^3d$

e) Xe'un elektron dizilişi d şıkkında gösterildiği gibidir. Merkez atom durumundaki Xe dört tane F atomu bağlayabilmesi için 5p'deki elektronlardan ikisini 5d'ye çıkarır ve sp^3d^2 hibritleşmesi yapar.

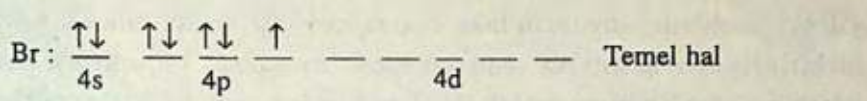
Xe : $\underset{5s}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{5p}{\uparrow}$ $\underset{}{\uparrow}$ $\underset{}{\uparrow}$ $\underset{}{\uparrow}$ $\underset{5d}{\quad}$ $\underset{}{-}$ $\underset{}{-}$ Uyarılmış hal

Xe : $\underset{}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{}{\uparrow}$ $\underset{}{\uparrow}$ $\underset{}{\uparrow}$ $\underset{}{\uparrow}$ $\underset{}{-}$ $\underset{5d}{\quad}$ $\underset{}{-}$ Hibritleşmiş hal

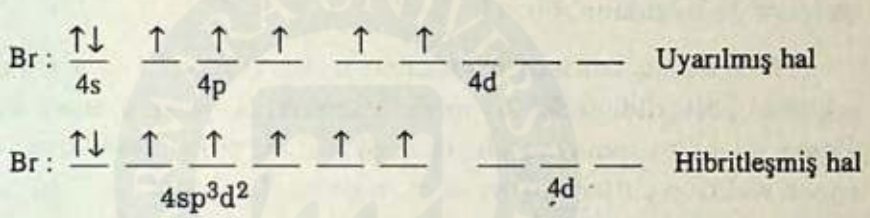
$5sp^3d^2$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

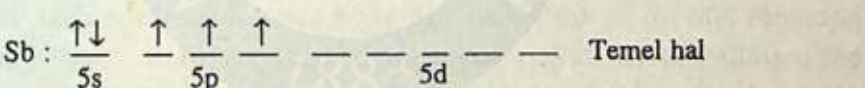
f) BrF_5 bileşiğindeki her iki atom türü de halojendir. Ancak Br'un elektronegatifliği F'dan daha küçük olduğundan merkez atom Br'dur. Bu durum, molekülde tek bir Br atomuna karşılık beş tane F atomunun bulunmasından da anlaşılabilir. Br'un değerlik tabakasındaki elektron dizilişi



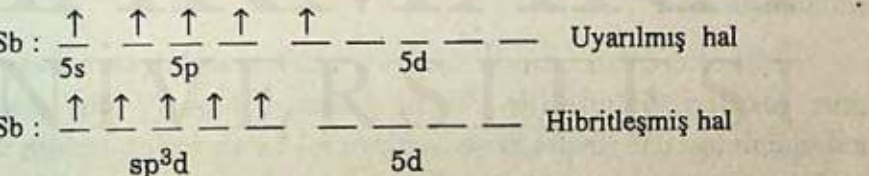
şeklindedir ve 4s'den sonra gelen 3d orbitalleri tamamen doludur. Br'un beş tane F atomu bağlayabilmesi için, tam dolu olan 4p orbitallerinden iki elektronu 4d 'ye çıkarması gereklidir ve sp^3d^2 hibritleşmesi yapar.



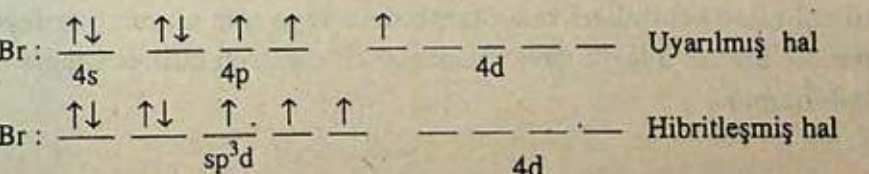
g) Sb'un değerlik tabakasındaki elektron dizilişi,



şeklindedir. 5s'den sonra gelen 4d orbitalleri tam dolu olduğundan hibritleşemeye katılamaz ve bu nedenle temel haldeki orbital diyagramında gösterilmemiştir. Sb'un beş tane Cl atomu ile bağ yapabilmesi için, beş tane yarı dolu orbitali bulunmalıdır; 5s'deki elektronlardan birini 5d'ye çıkarır ve sp^3d hibritleşmesi yapar.



h) f şıkkında açıklandığı gibi Br merkez atomdur. Hibritleşme Br atomunda gerçekleşir. Br üç bağ yapabilmesi için, 4p'deki elektronlardan birini 4d'ye çıkarır ve sp^3d hibritleşmesi yapar.



MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Değerlik Tabakası Elektron Çiftleri İtmesi Teorisi

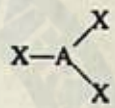
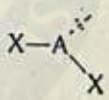
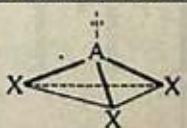
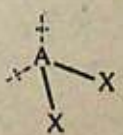
1960 yılında R.J. Gillespie tarafından ortaya konulan bu teoriye göre, **bir molekülde yer alan değerlik tabakası elektron çiftleri atomlar etrafında simetrik olarak dağılır.** Elektron çiftleri, bir küre yüzeyi üzerinde, aralarındaki çekim kuvveti en az olacak şekilde yani birbirlerinden mümkün olan en uzak mesafede bulunacak şekilde dağılırlar ve bu dağılım molekülün şeklini belirler. Elektron çiftleri itmesi teorisinin uygulanması sırasında merkez atomun etrafındaki ortaklanmış (bağ yapan) ve ortaklanmamış (bağ yapmayan) elektron çiftlerinin tamamı gözönüne alınır. Teori moleküllere uygulanabildiği gibi iyonlara da uygulanabilir.

Sözkonusu teorinin uygulanmasında, molekül (veya iyon) AX_mE_n şeklinde gösterildiğinde, A, merkez atomu; X çevre atomu; E, merkez atoma ait bağ yapmayan elektron çiftini; m; çevre atomların (veya bağ yapan elektron çiftlerinin) sayısını; n de merkez atoma ait bağ yapmayan elektron çiftlerinin sayısını ifade eder. Lewis formülünde, merkez atomun etrafındaki değerlik tabakası elektron çiftlerinin tamamı bağ yapabildiği gibi (n=0), bir kısmı bağ yapmayan elektron çiftleri halinde de bulunabilir. (m+n) toplam sayısı molekülde yer alan hibritleşmenin türünü belirler; çünkü bu sayı merkez atomun hibritleşmesi sonucunda oluşan hibrit orbitallerin sayısına eşittir. (m+n) toplam sayısını veren m ve n değerleri (yani $AX_m E_n$ yapısı) ise molekülün şeklini belirtir. Çizelge 5-5'de $AX_m E_n$ yapısına bağlı olarak molekül şekilleri ve bunlara ait isimlendirmeler verilmiştir. Çizelge 5-6'da ise, bazı bileşikler ve iyonlar değerlik tabakası elektron çiftleri itmesi teorisine göre sınıflandırılmıştır.

Elektron çiftleri itmesi teorisi uygulanarak birçok molekül ve iyonun şekilleri bulunabilir. Fakat teorinin başarılı bir şekilde uygulanabilmesi için, molekül ve iyonlara ait Lewis formüllerinin doğru bir şekilde yazılması gereklidir. Daha sonra yapılması gereken, merkez atoma ait bağ yapan ve bağ yapmayan elektron çiftlerinin sayısını, yani AX_mE_n yapısını saptamak ve Çizelge 5-5 den faydalanmaktır. Sözkonusu teori, geçiş metallerinin ancak bir kısmına uygulanabilir. Eğer, bir geçiş metalinin d orbitalleri tam olarak dolu veya tam olarak boş değil ise, bu metale ait bir bileşik veya iyonun şekli elektron çiftleri itmesi teorisiyle bulunamaz.

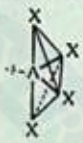
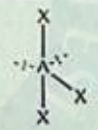
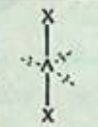
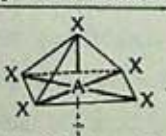
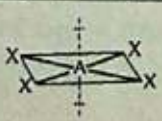
Elektron çiftleri itmesi teorisi, çift ve üçlü bağ içeren moleküllere de uygulanabilir Ancak, teori uygulanırken, sözkonusu molekül AX_mE_n şeklinde gösterildiğinde, m sayısı sadece merkez atoma bağlı çevre atom

Çizelge 5-5: Elektron çiftleri itmesi teorisinde $AX_m\ E_n$ yapısına bağlı olarak molekül şekilleri

Elektron çiftleri sayısı	Bağ yapmayan elektronçiftlerinin sayısı	Molekül Şekli	Hibritleşme Türü
2	0	X – A – X AX_2 Doğrusal	sp
3	0	 AX_3, Üçgen düzlem	sp^2
3	1	 AX_2 E, (V şekilli)Açısal	
4	0	 AX_4, Tetrahedral (Düzgün dört yüzlü)	sp^3
4	1	 AX_3 E Üçgen piramit	
4	2	 $AX_2\ E_2$ Açısal	

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çizelge 5-5: (Devamı)

Elektron çiftleri sayısı	Bağ yapmayan elektronçiftlerinin sayısı	Molekül Şekli	Hibritleşme Türü
5	0	 AX_5 Üçgen bipiramit	sp^3d
5	1	 AX_4E, Bozulmuş tetrahedral	
5	2	 AX_3E_2, T şekilli	
5	3	 AX_2E_3, Doğrusal	
6	0	 AX_6,Düzgün sekiz yüzlü (Oktahedral)	sp^3d^2
6	1	 AX_5 E, Kare piramit	
6	2	 AX_4E_2, Kare düzlem	

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çizelge 5-6: Bazı bileşiklerin elektron çiftleri itmesi teorisine göre sınıflandırılması

AX_mE_n yapısı	Örnek molekül veya iyonlar	Hibritleşme türü
AX_2	$BeCl_2$, $HgBr_2$, $CdCl_2$, ZnI_2	sp
AX_3	BCl_3, GaI_3, BF_3	sp^2
AX_2E	$SnCl_2$, $SnBr_2$, $PbCl_2$, PbI_2	
AX_4	CH_4, NH_4^+, BF_4^-	sp^3
AX_3E	NH_3, PCl_3, $SbCl_3$, H_3O^+	
AX_2E_2	H_2O, SCl_2	
AX_5	PCl_5, PF_5, $SbCl_5$	sp^3d
AX_4E	SF_4, SeF_4, $TeCl_4$	
AX_3E_2	BrF_3, ClF_3	
AX_2E_3	I_3^-, XeF_2	
AX_6	SF_6, SeF_6, $PbCl_6^{2-}$, AlF_6^{3-}	sp^3d^2
AX_5E	BrF_5, IF_5	
AX_4E_2	XeF_4, ICl^-_4, BrF_4^-	

ların sayısını ifade eder; m, bağ yapan elektron çiftlerinin sayısına eşit değildir. Diğer bir ifadeyle, molekülde iki atom birbirine çift bağ ile bağlanmış ise, bu bağı oluşturan iki elektron çifti tek bir elektron çiftiymiş gibi düşünülmelidir. Aynı durum, üçlü bağlar için de geçerlidir.

Aşağıda, değerlik tabakası elektron çiftleri itmesi teorisinden faydalanarak, çeşitli molekül ve iyonlara ait şekillerin bulunmasıyla ilgili örnekler verilmiştir.

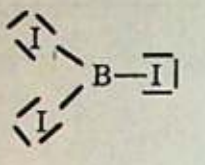
Örnek 5-11:

Değerlik tabakası elektron çiftleri itmesi teorisinden faydalanarak, örnek 5-10'daki moleküllerin şekillerini bulunuz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm:

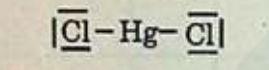
a) BI_3'ün Lewis formülü,



Üçgen düzlem , AX_3

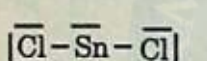
şeklinde yazılır. Molekül AX_3 yapısına uyar; şekli üçgen düzlem (Trigonal planar) dır.

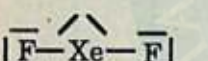
b) $HgCl_2$' nin Lewis formülü,

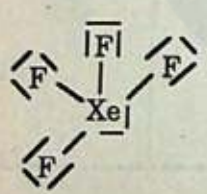


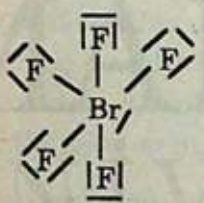
Lineer (Doğrusal)

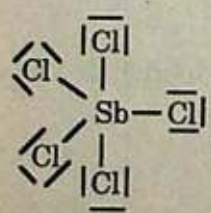
şeklinde yazılır. Molekül AX_2 yapısına uygundur; şekli lineer (doğrusal) dir.

c)  AX_2E, Açısal (V şekilli)

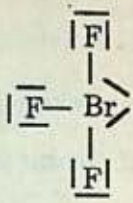
d)  AX_2E_3, Doğrusal (lineer)

e)  AX_4E_2, Kare düzlem

f)  AX_5E Kare piramit

g)  AX_5, Üçgen bipiramit (trigonal bipiramidal)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

h)  AX_3E_2, T şekilli

Yukarıdaki moleküllere ait AX_mE_n yapıları, Örnek 5-10'da yazılmış bulunan hibritleşmiş haldeki elektron orbital diyagramlarından da kolaylıkla bulunarak, molekül şekilleri ve hibritleşme türleri saptanabilir.

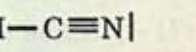
Örnek 5-12:

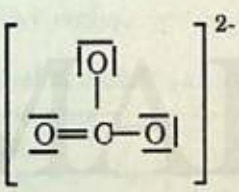
Elektron çiftleri itmesi teorisinden faydalanarak, çift veya üçlü bağ içeren aşağıdaki molekül ve iyonların şekillerini bulunuz:

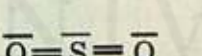
a) HCN b) CO_3^{2-} c) SO_2 d) SO_4^{2-} e) ClO_2^-

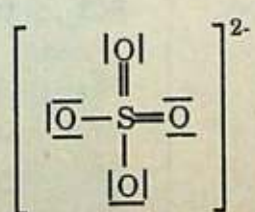
Çözüm:

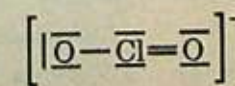
Molekül ve iyonların şekillerini bulabilmek için, Lewis formüllerinin doğru bir şekilde yazılması gereklidir.

a)  AX_2, Lineer (Doğrusal)

b)  AX_3, Üçgen düzlem (trigonal planar)

c)  AX_2E, V şekilli (açısal)

d)  AX_4, Düzgün dört yüzlü (Tetrahedral)

e)  AX_2E_2, V şekilli (açısal)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bağ Açıları

Bir molekül yada iyonda yer alan bağlar arasındaki açılar;

a) Merkez atomdaki hibritleşmenin türüne, diğer bir ifadeyle, hibritleşmiş orbitallerin sayısına,

b) Molekülde bağ yapmayan elektron çiftleri var ise, bunların sayısına,

c) Molekülde çift yada üçlü bağların varlığına bağlı olarak çok değişik değerler alabilir.

Aynı tür hibritleşme gösteren moleküllerde bağ açıları birbirine çok yakın değerdedir. Çizelge 5-4'de hibritleşmenin türüne bağlı olarak bağ açıları verilmişti. Molekülde bağ yapmayan elektron çiftlerinin mevcut olması, hibritleşme türleri aynı olan moleküllerin açı değerlerinde bir miktar farklılıklara neden olur Çünkü, bağ yapmayan elektron çiftleri tek bir atom çekirdeğinin etkisi altında iken, bağ elektronları iki atom çekirdeğinin etkisi altındadır. Sonuç olarak, bağ yapmayan elektron çiftleri, bağ yapan elektron çiftlerinden daha büyük bir hacim işgal ederler ve bağ açılarının küçülmesine neden olurlar. Örneğin sp^3 hibritleşmesinin sözkonusu olduğu CH_4 (AX_4),NH_3 (AX_3E) ve H_2O (AX_2E_2) moleküllerinde; H - C - H, H - N - H ve H - O - H açıları sırasıyla, 109,5° ve 107,3° ve 104,5° dir. Çizelge 5-7'de sp^3 hibritleşmesi yapan, fakat farklı AX_mE_n yapısına sahip bazı moleküllerdeki bağ açıları verilmiştir.

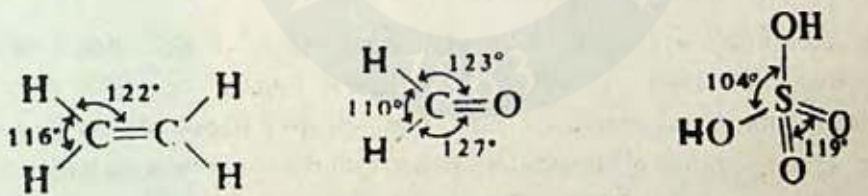
Çizelge 5-7: Farklı AX_mE_n yapısındaki bazı moleküllerin bağ açıları

AX_4		AX_3E		AX_2E_2	
CH_4	109,5°	NH_3	107,3°	H_2O	104,5°
CCl_4	109,5°	NF_3	102°	H_2S	92°
SiH_4	109,5°	PF_3	97°	SCl_2	100°
$SiCl_4$	109,5°	PCl_3	100°	SF_2	98°
		PBr_3	101°		
		PI_3	102°		

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Merkez atoma bağlanan çevre atomların elektronegatifliği de bağ açılarını bir miktar etkiler. Elektronegatifliği yüksek olan çevre atomları, bağ elektronlarını daha kuvvetli olarak çeker. Bu nedenle, çevre atomlarının elektronegatifliği arttıkça bağ açıları küçülür. Çizelge 5-7'de görüldüğü gibi, X - P - X açıları $PF_3 < PCl_3 < PBr_3 < PI_3$ şeklinde sıralanır.

Bir molekülde, çift yada üçlü bağların bulunması da bağ açılarının ideal değerlerden sapmasına neden olur. Çift bağ ile bağlanmış atomlar arasındaki elektron yoğunluğu tek bağ ile bağlanmış atomlara göre daha fazladır. Bu nedenle, çift bağın sözkonusu olduğu atomlar arasındaki açı değeri beklenenden biraz daha büyüktür. Bu durum, çift bağ içeren bir molekülde, tek bağlar ile bağlanmış atomlar arasındaki açı değerinin de, beklenenden daha küçük olmasıyla sonuçlanır. Örneğin, çift bağ içermeyen AX_3 yapısındaki moleküllerde bağ açıları 120° olduğu halde; çift bağ içeren etilen (C_2H_4) molekülünde, H – C = C açıları 122°, H – C – H açıları ise 116° dir. Şekil 5-8'de, çift bağ içeren bazı moleküllerdeki bağ açıları gösterilmiştir.



Etilen (AX_3) Formaldehit (AX_3) Sülfürik asit (AX_4)

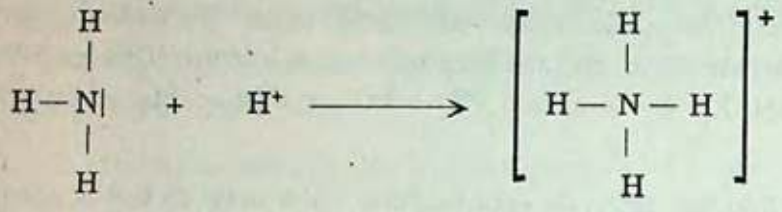
Şekil 5-8: Çift bağ içeren bazı moleküllerde bağ açıları

5–9 DİĞER BAĞ TÜRLERİ VE MOLEKÜLLER ARASI ETKİLEŞMELER

5-3'de, kovalent bağların, bir yada daha fazla elektron çiftinin iki atom arasında ortaklaşa kullanılmasıyla oluştuğu belirtilmişti. Bazı kovalent bağların oluşumu sırasında, bağı oluşturan elektron çifti atomlardan biri tarafından sağlanır. Örneğin, NH_3 molekülü ile H^+ iyonu etkileştiğinde, N atomu üzerinde bulunan serbest elektron çifti kullanılarak yeni bir N – H bağı oluşur. Bu örnekteki gibi, kovalent bağı oluşturan elektron çifti atomlardan biri tarafından sağlanıyorsa, bu tür bağlar **koordine kovalent bağ** olarak isimlendirilir. Ancak şunu belirtmek gerekir ki, bu şekilde oluşan bağların diğer kovalent bağlardan

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

hiçbir farkı yoktur. Sadece, bu bağın oluşma şekli farklıdır.



Koordine kovalent bağ oluşumu

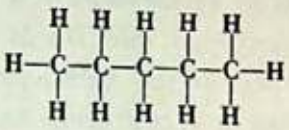
İyonik ve kovalent bağlar, atomların yada moleküllerin içindeki etkileşmeler sonucunda oluşur. Diğer taraftan, atomlar arasında ve moleküller arasında da bir takım etkileşmeler sözkonusudur. Moleküller arası etkileşmeler; dipol – dipol etkileşmeleri, hidrojen bağı ve van der Waals etkileşmeleridir. Bunlardan kaynaklanan çekim kuvvetleri, maddelerin fiziksel halleriyle kimyasal reaksiyonlardaki davranışları üzerinde önemli bir rol oynar. İyonik ve kovalent bağlar çok güçlü olduğu halde, moleküller arası etkileşmeler daha zayıftır.

a) Dipol - Dipol Etkileşmeleri

Bir molekülde, polarlık, yani elektronegatifliği farklı atomların varlığı sonucunda, kısmi pozitif (δ^+) ve kısmi negatif (δ^-) yük merkezlerinin oluşumu sözkonusu ise bu tür moleküller **dipol** olarak isimlendirilir. Dipol – dipol etkileşmeleri polar moleküller arasında oluşur. Polar olan iki veya daha fazla molekül birbirlerine yaklaştıklarında, birinin pozitif ucu komşu molekülün negatif ucuna doğru yönlenir (Şekil 5-9). Bu şekilde, moleküller arasında bir çekim kuvveti sözkonusudur; molekülün dipol momenti (μ) ne kadar büyük ise, moleküller arasındaki çekim kuvveti de o ölçüde güçlüdür. Erime ve kaynama olayları sırasında, enerji vermek suretiyle moleküllerin birbirinden uzaklıştırılması sözkonusu olduğundan, dipol momenti yüksek olan maddelerin erime ve kaynama noktaları daha yüksektir. Aşağıda bazı moleküllerin kaynama noktaları gösterilmiştir.

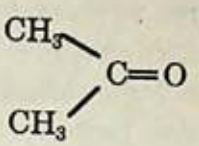
$:N \equiv N:$	$\lvert\overline{O} - \overline{O}\rvert$	$\overline{N}=\overline{O}\rvert$
N_2 apolar ($\mu = 0$)	O_2, apolar ($\mu = 0$)	NO, polar ($\mu = 0{,}070$)
K.N. = –196 °C	K.N = –183°C	K.N = –151°C

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



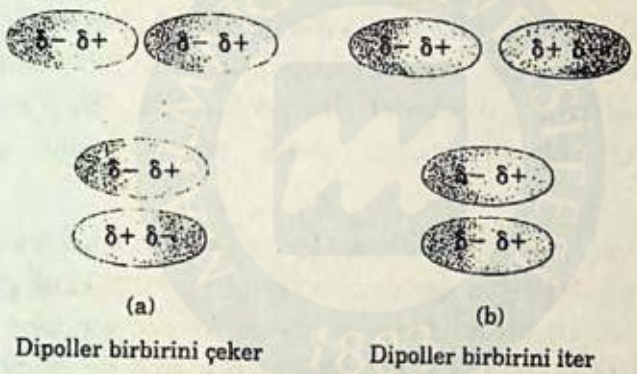
C_5H_{12} (Pentan), apolar

K.N = 36,1 C



$(CH_3)_2CO$, aseton, polar

K.N. = 56,2 C



(a)

Dipoller birbirini çeker

(b)

Dipoller birbirini iter

Şekil 5–9 : Dipol - dipol etkileşmeleri

Şekil 5-9'da, düşük basınç ve normal sıcaklıklarda gaz moleküllerinin çok düzenli bir şekilde yönlendikleri düşünülmüştür. Gerçekte, sıcaklık etkisiyle moleküllerin devamlı hareket halinde oldukları düşünülürse, çarpışmalar sonucunda dipollerin düzgün yönlenmeleri engellenir; bu nedenle, aynı yüklü uçlar arasında itme kuvvetleri de sözkonusudur. Dipol–dipol etkileşmeleri düşük basınç ve yüksek sıcaklıklarda çok zayıftır. Yüksek basınç ve düşük sıcaklıklarda ise gaz molekülleri birbirine çok yaklaştığından dipol-dipol etkileşmeleri artar ve bu şekilde gazın sıvılaşması mümkün olur. Dipol - dipol etkileşmeleri, yaklaşık olarak iyonik ve kovalent bağların % 1'i kadar güçlüdür.

b) Hidrojen Bağları

IVA, VA, VIA ve VII A grubu elementlerinin hidrojen ile oluşturdukları bileşikler (hidrürler) incelendiğinde, aynı bir grupta yukarıdan aşağıya doğru inildikçe kaynama noktasının arttığı; fakat, N,O ve F'un buna uymadığı gözlenir (Şekil 5-10). IVA grubunda, molekül ağırlığının artmasıyla, kaynama noktasında $SnH_4 > GeH_4 > SiH_4 > CH_4$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

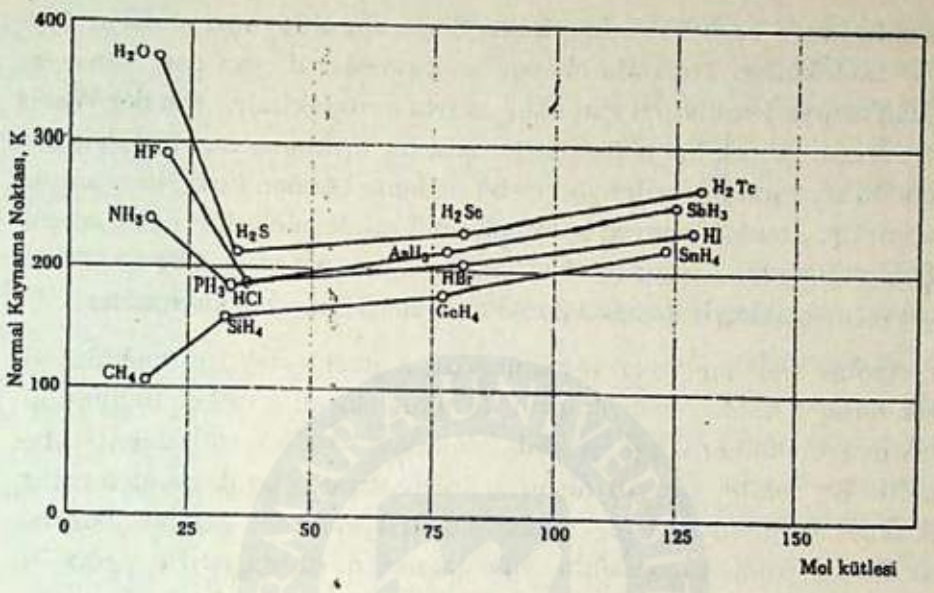
şeklinde düzenli bir artış sözkonusudur. Bu bileşikler polar olmadıkları halde, kaynama noktasında bu şekilde bir değişim göstermelerinin nedeni, bir sonraki başlık altında incelenecek olan van der Waals etkileşmeleridir. Polar bileşikler olan NH_3, H_2O ve HF'ün, kendi gruplarında yer alan hidrürlerden daha yüksek kaynama noktasına sahip olmalarının nedeni; N, O ve F'un, gruplarındaki en elektronegatif elementler olmasıdır. Fakat, ilginç olan şudur ki, NH_3, H_2O ve HF, aynı gruptaki diğer hidrürlerden çok daha yüksek kaynama noktasına sahiptirler. Kaynama noktasındaki bu aşırı artışın nedeni, dipol – dipol etkileşmelerinden daha büyük bir kuvvet olan hidrojen bağlarıdır.

N, O ve F atomları yüksek elektronegatiflikleri nedeniyle, kendi moleküllerindeki H atomları ile kovalent bağ oluşturdukları gibi, komşu molekülün H atomlarını da çekerler. Bu şekilde NH_3, H_2O ve HF molekülleri arasında hidrojen bağları oluşur ve moleküller arası etkileşmeler artar.

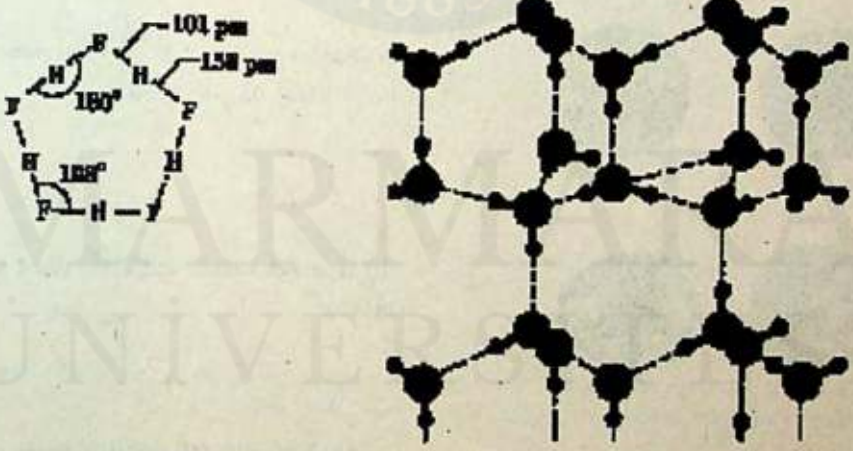
Molekülde yer alan hidrojen atomlarının sayısına bağlı olarak, bir molekül birden fazla hidrojen bağı oluşturabilir. Şekil 5-11'de görüldüğü gibi, HF'deki her F atomu iki hidrojen ile çevrelenip bir tane hidrojen bağı oluşturur; H_2O'da ise, her O atomu dört H atomu ile çevrili olup iki tane hidrojen bağı oluşturur ve çarpraz hidrojen bağlarının oluşumu sözkonusudur. F atomu, O'den daha elektronegatif olduğu halde, H_2O 'nun kaynama noktasının (100°C), HF'den (19,4°C) daha yüksek olmasının nedeni, H_2O moleküllerinin çarpraz hidrojen bağları oluşturmasındandır. H_2O 'da sıvı fazda dahi hidrojen bağları mevcuttur; bu sağlam ve düzenli yapının tamamen bozulması için yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulur.

Hidrojen bağlarına ait enerji değeri 15-40 kJ/mol dür ve yaklaşık olarak kovalent bağların % 10'u kadar güçlüdür. Diğer bir ifadeyle, hidrojen bağları oluşturan molekülleri birbirinden tamamen ayırmak için mol başına yaklaşık 15-40 kJ enerji gereklidir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 5-10 : IVA, VA, VIA ve VIIA grubu elementlerinin hidrojen ile oluşturdukları bileşiklerin kaynama noktaları



Şekil 5-11 : HF ve H_2O'da hidrojen bağları

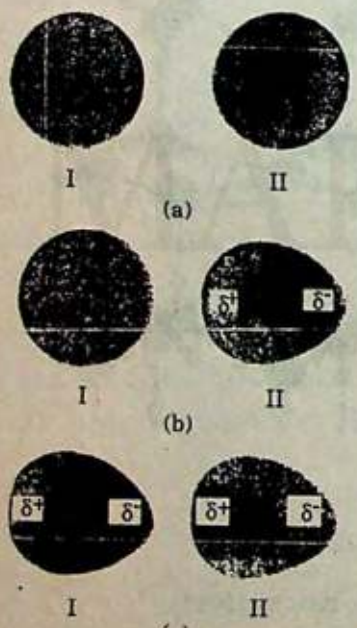
c) London Kuvvetleri (Dispersiyon Kuvvetleri)

Yüksek basınç ve düşük sıcaklıklarda, N_2, O_2, H_2, F_2, Cl_2 gibi polar olmayan moleküller dahi sıvılaştırılabilir. Polar olmadıkları halde bu tür moleküllerin sıvılaştırılabilmeleri, bunlar arasında dipol - dipol et-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

keleşmelerinden başka birtakım kuvvetlerin var olduğunu gösterir. Apolar gaz molekülleri arasında oluşan bu kuvvetler J. van der Waals tarafından ortaya konulduğu için onun adıyla anılmaktadır. van der Waals kuvvetlerinin ne şekilde oluştuğuyla ilgili bir açıklama ise, 1928 yılında F. London tarafından verilmiştir ve bu nedenle London kuvvetleri olarak da bilinirler. London kuvvetleri dipol-dipol etkileşmelerine nazaran çok zayıf olduklarından apolar maddelerin kaynama noktaları çok düşüktür. Bu kuvvetler yaklaşık olarak 2-20 kJ/mol enerji değerine sahiptirler.

Apolar olan bir atom veya molekül içindeki elektron dağılımı simetrik olduğu halde, elektronların devamlı olarak hareket halinde olmaları nedeniyle, herhangi bir anda atomdaki simetrik yük dağılımı bozulabilir. Bu şekilde oluşan dipoller **anlık dipol** olarak isimlendirilir. Anlık dipol oluşumu ile moleküldeki simetrik elektron dağılımı bozulur ve bu durum, komşu molekülün yük dağılımını da değiştirir. Anlık dipolün etkisiyle oluşan komşu dipole ise **indüklenmiş dipol** adı verilir. London kuvvetleri, elektronların serbest hareketleri sonucunda, anlık dipol - indüklenmiş dipol etkileşmesinden ortaya çıkar. Şekil 5-12'de London kuvvetleri oluşumu gösterilmiştir.



(a) Apolar olan her iki molekül simetrik bir elektron dağılım gösterir.

(b) II molekülünde anlık bir dipol oluşmuştur.

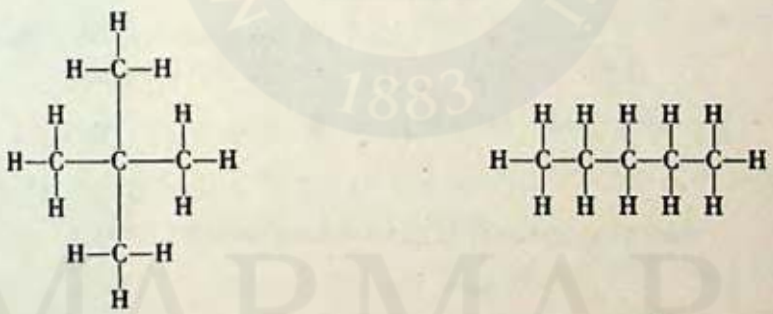
(c) Anlık dipolün (II) etkisiyle komşu molekülde indüklenmiş dipol oluşur.

Şekil 5-12 : London kuvvetlerinin oluşumu

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

London kuvvetleri moleküldeki elektron sayısının artmasıyla büyür. Moleküldeki elektron sayısı molekül kütlesiyle ilgili olduğundan, molekül yapıları aynı olmak şartıyla, apolar moleküllerin kaynama noktası molekül kütlesinin artmasıyla artar. Örneğin atom ağırlığı 4 olan He'un kaynama noktası 4 K iken, atom ağırlığı 222 olan Rn'un kaynama noktası 211 K'dir.

London kuvvetleri, molekül şekillerine bağlı olarak da değişiklik gösterir. Düz bir zincir şeklinde olan moleküllerdeki dispersiyon kuvvetleri küresel ve simetrik bir yapı gösteren büyük hacimli moleküllere nazaran daha güçlüdür. Şekil 5-13'de görüldüğü gibi, düz zincir yapısındaki normal pentanın kaynama noktası, küresel yapı gösteren neopentanın kaynama noktasından daha yüksektir. Çünkü, aynı molekül formülüne sahip oldukları halde normal pentan moleküllerinin birbirine yaklaşması daha kolaydır; dolayısıyla, bu molekülde London kuvvetleri daha etkindir.



Neopentan **Normal pentan**

K.N. = 9,5°C **K.N. = 36,1°C**

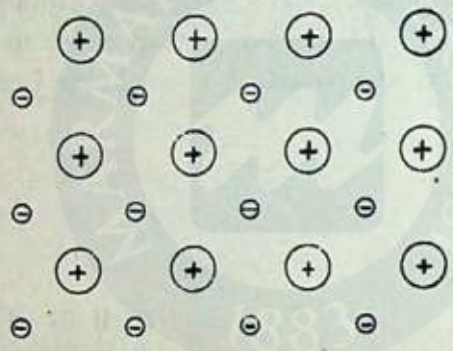
Şekil 5-13 : Aynı molekül formülüne sahip oldukları halde, molekül şekilleri ve kaynama noktaları farklı olan neopentan ve normal pentanın yapıları

d) Metalik bağlar

Metalik bağ, bir metalde atomları birarada tutan kuvvet şeklinde tanımlanabilir. Metalik bağ kavramını anlayabilmek için Şekil 5-14'deki metalik yapıyı gözönünde bulundurmak gerekir. Metal atomlarının elektron verme eğilimi çok yüksek olduğundan, değerlik tabakasındaki elektronlar metale çok gevşek bir şekilde bağlıdırlar. Metaller, bir

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

elektron denizi içine, pozitif yüklü metal iyonlarının yerleştirildiği bir model oluştururlar. Bu şekildeki bir elektron denizi içinde herhangi bir elektron, belirli bir metal katyonuna değil de etrafındaki tüm katyonlara çok gevşek bir şekilde bağlıdır. Metalik bağı oluşturan, pozitif yüklü katyonlar ile hemen hemen serbest bir şekilde hareket edebilen negatif yüklü elektronlar arasındaki çekim kuvvetidir. Örneğin, değerlik tabakasında sadece bir elektron bulunduran katı sodyum metalinde her sodyum atomu etrafında bulunan sekiz sodyum atomuna bağlanmıştır. Metallerin yüksek ısı ve elektrik iletkenlikleri, kolayca şekil verilebilmeleri gibi karakterisitik özellikleri, Şekil 5-14'de görülen elektron denizi modelinin bir sonucudur.



Şekil 5-14 : Metallere ait elektron denizi modeli

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

SORULAR

5–1) Aşağıdaki atom ve iyonların Lewis sembollerini yazınız.

a) K b) Mg c) I d) S^{2-} e) Ar f) Ca^{2+} g) Pb h) Al i) Al^{3+}

5– 2) Aşağıdaki iyonik bileşiklerin Lewis formüllerini yazınız.

a) CaH_2 b) Li_2O c) AlF_3 d) Ca_3N_2 e) NaH

5–3) Aşağıdaki çiftlerin oluşturduğu iyonik bileşiklerin Lewis formüllerini yazınız.

a) N ve Mg b) K ve O c) Ca ve Cl d) K ve S

5–4) Aşağıdaki iyonik bileşiklerin kararlılık sırasını belirtiniz.

a) LiF, RbF, KF, NaF b) LiF, LiBr, LiI, LiCl

5–5) Aşağıdaki moleküllerin Lewis formüllerini yazınız (moleküllerin tümünde tek bağlar bulunur).

a) PCl_3 b) SCl_2 c) GaI_3 d) NH_2Cl e) CH_3Cl f) NH_2OH

5–6) Aşağıdaki atomlar arasında oluşan bağları kovalent ve iyonik şeklinde belirtiniz.

a) Ca ve O b) N ve O c) H ve S d) Al ve F

5–7) Aşağıdaki molekülleri ve moleküllerde yer alan kovalent bağları polar veya apolar şeklinde belirtiniz.

a) Cl_2 b) CO_2 c) O_2 d) NH_3 e) HCl f) CS_2 g) H_2O

5–8) Aşağıdaki moleküllerin Lewis formüllerini yazınız (Moleküllerde çift ve üçlü bağlar da vardır).

a) BrNO b) BrCN c) CO d) C_2N_2 e) N_2Cl_2

5–9) Aşağıdaki moleküllerin ve iyonların hangileri oktet kuralına uymazlar.

a) $PbCl_4$ b) SF_4 c) BrF_5 d) I_3^- e) BrO^- f) PCl_5

5–10) Aşağıdaki moleküllerin Lewis formüllerini, Formal yükleri de göstererek yazınız.

a) $POCl_3$ b) $SOCl_2$ c) SO_2Cl_2 d) $COCl_2$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

5–11) SO_4^{2-}, NO_3^- iyonları için rezonans yapılarını gösteriniz.

5–12) HClO için mümkün olan Lewis formüllerini yazarak hangi yapının daha uygun olduğunu belirtiniz.

5–13) Formal yükleri de gözönünde bulundurmak suretiyle, aşağıdaki molekül ve iyonlar için en uygun Lewis formülünü yazınız.

a) PO_3^{3-} b) PO_4^{3-} c) H_2CO_3 d) HNO_3 e) O_2^{2-} f) H_2O_2
g) SCN^- h) BrO_3^- i) HOCl j) SCN^- k) H_2O

5–14) Aşağıdaki iyon ve molekülleri diamagnetik veya paramagnetik şeklinde belirtiniz.

a) OH b) OH^- c) NO_3 d) NO_3^- e) SO_3 f) SO_3^{2-}

5–15) SO_4^{2-} ve NO_3^- iyonları için bağ derecesini hesaplayınız.

5–16) HCl molekülünde, H-Cl bağının uzunluğu 1, 27Å ve molekülün ölçülen dipol momenti 1,08 Debye olduğuna göre, bağın kısmi iyonik karakterini bulunuz.

5–17) Aşağıdaki moleküllerden dipol momenti olanları (polar olanları) belirtiniz.

a) CCl_4 b) H_2 c) $CHCl_3$ d) NO e) SO_2 f) Cl_2 g) BeF_2
h) NH_3

5–18) CCl_4 molekülü apolar olduğu halde SCl_4 molekülü polardır; nedenini açıklayınız.

5–19) O, F, N ve Br'un elektronegatiflikleri sırasıyla 3,5; 4,0; 3,0 ve 2,8 dir. O-H, F-H, N-H ve Br-H bağlarını enerjileri yönünden büyükten küçüğe doğru sıralayınız.

5–20) HBr molekülünün ölçülen dipol momenti 0,79 D ve kısmi iyonik karakteri % 13,62 olduğuna göre, H-Br bağının uzunluğunu A biriminde hesaplayınız.

5–21) Valens bağ teorisi yaklaşımıyla SCl_4'ün yapısını açıklamak mümkün müdür?

5–22) Aşağıdaki bileşiklerin yapısını ve bu bileşiklerdeki bağların oluşumunu valens bağ teorisiyle açıklayınız.

a) HI b) H_2S c) PCl_3 d) H_2Se

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

5–23) H_2S, H_2O ve NH_3 moleküllerindeki bağ açıları sırasıyla 92°, 104,5° ve 107,3° dir. Valens bağ teorisi yaklaşımına göre bu açıların 90° olması beklenirken, bu değerden sapmalar olmasını nasıl açıklarsınız?

5–24) Hibritleşme türü ile hibrit orbitallerin sayısı arasındaki ilişkiyi açıklayınız.

5–25) Merkez atoma ait elektron orbital diyagramlarını gözününde bulundurarak, aşağıdaki bileşiklerin ne tür hibritleşme yaptıklarını ve molekül yapılarını açıklayınız.

a) CH_2Cl_2 b) BeF_2 c) PCl_3 d) PF_3Cl_2 e) SeF_6 f) $SiCl_4$ g) ZnI_2

5–26) Değerlik tabakası elektron çiftleri itmesi teorisinden faydalanarak 5-25'deki moleküllerin şekillerini bulunuz.

5–27) Elektron çiftleri itmesi teorisinden faydalanarak, çift ve üçlü bağ içeren aşağıdaki molekül ve iyonların şekillerini bulunuz.

a) CO_2 b) SO_3 c) PO_4^{3-} d) NO_3^- e) ClO_4^- f) CS_2 g) SO_4^{2-} h) SO_3^{2-} i) $S_2O_3^{2-}$

5–28) Aşağıdaki molekül ve iyonlara uygun AX_mE_n yapısını ve molekül şekillerini bulunuz.

a) H_2F^+ b) NCl_3 c) OH^- d) SiO_4^{4-} e) OCl_2

5–29) Aşağıdaki moleküller arasında ne tür etkileşme olduğunu bulunuz.

a) HCl b) N_2 c) CCl_4 d) CO_2 e) H_2S f) NH_3 g) CH_3OH

5–30) Dimetil eter ($H_3C–O–CH_3$) ve etil alkol ($CH_3–CH_2–OH$) bileşiklerinin kaynama noktalarını karşılaştırınız.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM VI

STOKİYOMETRİ (KİMYASAL HESAPLAMALAR)

Şimdiye kadar görülen konuların ışığında, elementlerin bileşik yaparlarken belli oranlar dahilinde bir araya geldiklerini biliyoruz. Bu bölümde gerek element gerekse bileşikler birbiriyle reaksiyona girdiklerinde, oluşan ürünlerin formüllerinde atomların sayısının ne olacağı, atomların sayısının oranı ve reaksiyonların denkleştirilmesi gibi konular açıklanacaktır. Ayrıca kimyada en çok karşılaşılan reaksiyon tiplerine örnekler verilecektir. Kimyada en çok karşılaşılan reaksiyonlara örnek olarak

a) Yer değiştirme reaksiyonları

b) Bozunma reaksiyonları

c) Çökme reaksiyonları

d) Yanma reaksiyonları

e) Asit-baz reaksiyonları

f) İndirgenme-yükseltgenme reaksiyonları

sayılabilir. Bu ana başlıkların dışında bir çok reaksiyon tipleriyle de karşılaşılabilir. Fakat belli başlı reaksiyon tipleri yukarıda sıralanan reaksiyonlardır.

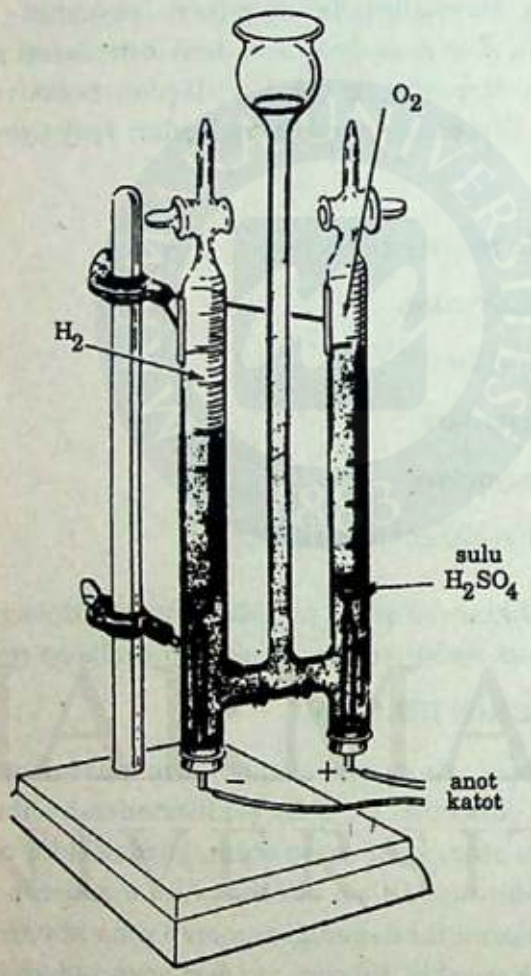
6–1 MADDELERİN BİLEŞİMİ

Bileşim, bir bileşiği oluşturan elementlerin miktarını gösterir ve çeşitli şekillerde ifade edilebilir. Bu ifade şekillerinden bazıları; maddeyi oluşturan elementlerin atom sayılarının oranı, yüzdelerinin oranı ve kütlelerinin oranıdır. Saf bir madde için bileşim oranı maddenin her yerinde aynıdır. Bunun için bileşim inceleneceği zaman daima alınan örneğin saf olmasına dikkat etmek gerekir. Bileşim yüzdesi veya sadece bileşimin ne olduğunu anlayabilmek için bazı yöntemlerden yararlanılır. Burada bu yöntemlerden de kısaca söz edilecektir.

Bir bileşikteki mevcut elementlerin kütleleri oranı deneysel yöntemlerle bulunabilir. Bunlardan en basit yöntem; suyun bileşimini tayin etmek için kullanılan elektroliz yöntemidir. Suyun elektrolizinde uygun bir düzenek kullanmak suretiyle toplanan gazların hacimleri ölçüldüğün-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

de, 2 hacim hidrojene karşı 1 hacim oksijen oluştuğu görülür. Deneme sülfürik asitle asitlendirilmiş saf su ile yapıldığında hidrojen / oksijen hacim oranının daima 2/1 olduğu bulunur. Asitle iletken yapılmış suyun elektrolizinde kullanılan düzenek **Şekil 6-1** de görülmektedir. Deney değişik akım şiddetlerinde ve değişik zaman uzunluklarında yapıldığında da toplanan gaz hacimlerinin oranı $V_{H_2} / V_{O_2} = 2/1$ dir.



Şekil 6-1: Suyun elektrolizi (voltametre)

Avogadro ifadesinden, gazların bir mollerinde eşit sayıda molekül bulundurduklarını ve standart şartlarda (0°C ve 1 atm) bir mollerinin 22,4 L hacim kapladığını biliyoruz. 1 mol H_2'nin 2 gram, 1 mol O_2'nin de 32 gram olduğu göz önüne alınırsa suyun elektroliz işleminde cihazın

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

kollarında toplanan gazların hacimlerinden, sözkonusu bileşikteki elementlerin kütleleri oranı

$2\ g\ H_2$	$22400\ cm^3$ ise	$32\ g\ O_2$	$22400\ cm^3$
$m_{H_2}\ g$	$V_{H_2}\ (2V_{O_2})\ cm^3$	$m_{O_2}\ g$	$V_{O_2}\ cm^3$

$$m_{H_2} = \frac{2\ g \times 2V_{O_2}\ (cm^3)}{22400 (cm^3)} \qquad m_{O_2} = \frac{32\ (g) \times V_{O_2}\ (cm^3)}{22400\ (cm^3)}$$

$$\frac{m_{H_2}}{m_{O_2}} = \frac{2\ (g) \cdot 2V_{O_2}\ (cm^3)\ /\ 22400\ (cm^3)}{32\ (g) \cdot V_{O_2} (cm^3)\ /\ 22400\ (cm^3)} = \frac{1}{8}$$

şeklinde bulunur.

Çoğu zaman bileşikler; kendisini oluşturan elementlerin yüzdeleriyle ifade edilir. Örneğin hava, hacimce yaklaşık % 20 O_2 ve %80 N_2'dan meydana gelen bir karışımdır. Atmosferin neresinde olursa olsun canlıların yaşaması için bu yüzde oranının korunması gerekir.

Şimdi % bileşiminin nasıl hesaplanacağını örneklerle açıklamaya çalışalım: Yüzde bileşim, bir kimyasal bileşikte, herhangi bir elementin atom kütlesinin, bileşiğin mol kütlesine oranının 100 ile çarpımıdır ve

$$\text{Aranan Elementin yüzdesi} = \frac{\text{Elementin atom kütlesi}}{\text{Bileşiğin mol kütlesi}} \times 100$$

şeklinde ifade edilir. Örneğin NaCl bileşiğini alalım ve bu bileşikteki Na ve Cl elementlerinin yüzdelerini ifade edelim :

$$\%\ Na = \frac{22,98}{58,5} \times 100 = \%39,28$$

$$\%\ Cl = \frac{35,5}{58,5} \times 100 = \%\ 60,72$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Örnek 6-1: Sönmemiş kirecin formülü CaO şeklindedir. Sönmemiş kireçte % kaç Ca ve % kaç O vardır? (M_{Ca}= 40 g mol^{-1}, M_O = 16 g mol^{-1}).

Çözüm : $\%\ Ca = \frac{40}{40+16} \times 100 = 71,43$, $\%\ O = \frac{16}{40+16} \times 100 = 28,57$

Örnek 6-2: H_2SO_4'deki elementlerin % bileşimlerini hesaplayınız.

Çözüm: H_2SO_4'ün formülünde görüldüğü gibi, 1 mol'ünde yaklaşık olarak 2g H, 32 g S ve 4 x 16 = 64 g O vardır. 1 mol H_2SO_4'ün yaklaşık kütlesi 98 g'dır.

$$\%\ H = \frac{2}{98} \times 100 = 2,04$$

$$\%\ S = \frac{32}{98} \times 100 = 32,65$$

$$\%\ O = \frac{4x16}{98} \times 100 = 65,31$$

Maddenin bileşimini doğru hesaplayabilmek için, formülde yer alan elementlerin yaklaşık atom kütleleri yerine gerçek atom kütlelerini almak gerekir. Yine de hesaplarda kolaylık olması açısından yaklaşık sayıları almak alışkanlık haline gelmiştir.

Örnek 6-3: H_2SO_4'ün içindeki elementlerin, tam olarak % kütlelerinin hesaplanışını gösteriniz.

Çözüm:

Gerçek atom kütleleri $M_H = 1,008$, $M_S = 32,064$, $M_O = 15,999$ olduğuna göre;

$$M_{H_2SO_4} = 2M_H + M_S + 4M_O$$

$$M_{H_2SO_4} = (2 \times 1,008) + 32,064 + (4 \times 15,999) = 98,076\ gmol^{-1}$$

$$\%\ H = (2,016 / 98,076) \times 100 = 2,056$$

$$\%\ S = (32,064 / 98,076) \times 100 = 32,693$$

$$\%\ O = (63,996 / 98,076) \times 100 = 65,251$$

olarak bulunur. Gerçek rakamlarla yapılan bu hesaplama bir öncekinden daha doğru bir sonuç verir.

MARMARA ÜNİVERSİTEŞİ YAYINEVİ

Örnek 6-4: Şekerin (Sakkaroz) kimyasal formülü $C_{12}H_{22}O_{11}$ şeklindedir. Şekerdeki her bir elementin gerçek atom kütlelerini göz önüne alarak kütle yüzdelerini hesaplayınız.

Çözüm:

Gerçek kütleler; C = 12 x 12,011 = 144,132 g

H = 22 x 1,008 = 22,176 g

O = 11 x 15,999 = 175,989 g

1 mol şekerin gerçek kütlesi = 342,297 g

% C = (144,132 / 342,297)x100 = 42,107

% H = (22,176 / 342,297)x100 = 6,479

% O = (175,989 / 342,297)x100 =51,414

Burada da gerçek kütlelerle hesap yapıldığından, işlemler yaklaşık kütlelerle yapılan hesaplardan daha güvenilirdir.

6-2 KİMYASAL FORMÜLLERİN TAYİNİ (AMPİRİK FORMÜLLER VE MOLEKÜL FORMÜLLERİ)

Kimyacılar yeni bir madde ile karşılaştıklarında çoğu zaman kimyasal formülünü bilmeyebilirler. Bunun için yapılacak ilk iş maddenin formülünü doğru olarak tayin etmektir. Kimyasal formülü tayin edebilmek için de maddenin analizini yapmak gerekir. Analizden amaç, maddenin bileşiminde bulunan elementleri ve yüzdelerini doğru olarak tayin etmek ve bir ampirik formül çıkarmaktır. Bir bileşiği oluşturan elementlerin bağıl atom sayıları oranını gösteren formüle **ampirik formül** denir.

1825 de Faraday kömürün bileşiminde benzeni bulmuştur. Yaptığı analizlerin sonucunda benzenin yaklaşık olarak % 92,3 karbon ve % 7,7 hidrojenden oluştuğunu bulmuştur. Böylece benzenin sadece C ve H'dan oluştuğu sonucuna varmıştır. Şimdi, karbon ve hidrojenin bu yüzde oralarını kullanarak benzenin ampirik formülünü bulmaya çalışalım. Bunu yapabilmek için, benzendeki karbon ve hidrojen atomları oranının hesaplanması gerekir. Elementlerin yüzde ağırlıklarını her bir elementin atom kütlesine bölersek, 100 g benzen içinde kaç atom gram (veya mol) karbon ve hidrojen olduğunu bulabiliriz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

100 g benzende 92,3 g C ve 7,7 g H vardır. 100 g benzen içindeki C ve H atomlarının atom gram sayısı, basit bir orantı ile hesaplanabilir:

12,011 C — 1 atom gram ise

92,3 g C — x ⟶ C'nin atom gram sayısı = $\frac{92,3\ g}{12,011\ g} = 7,68$

1,000797 g H — 1 atom gram ise

7,7 g H — x ⟶ H'nin atom gram sayısı = $\frac{7,7\ g}{1,000797\ g} = 7,64$

7,68 ve 7,64 birbirine çok yakın sayılar olduğundan 7,68/7,64 = 1 alınabilir. Buna göre benzende C/H atom sayılarının oranı 1 dir. Yani molekülde karbon sayısına eşit sayıda hidrojen atomu vardır ve benzenin en basit yapısı (CH) şeklinde olmalıdır. Yani benzen için ampirik formül CH dir.

Faraday yaptığı deneyler sonucunda benzenin mol kütlesinin yaklaşık olarak 78 g mol^{-1} olduğunu bulmuştur. Ampirik formüldeki 1 tane karbon ve 1 tane hidrojenin atom kütleleri toplamı 12,011 + 1,008 = 13,019'dir. Bir benzen molekülündeki CH sayısına x dersek

$$78 = x \,.\, 13,019 \rightarrow x = 5,99 \simeq 6$$

bulunur. Böylece benzenin molekül formülünün C_6H_6 şeklinde olduğu bulunmuş olur.

Örnek 6-5: Kromun; K, Cr ve O'den oluşmuş potasyum bikromat ve potasyum kromat olmak üzere iki tuzu vardır. Bunlardan potasyum bikromattaki elementlerin yüzdesi

% 26,54 K (K = 39,012)

% 35,37 Cr (Cr = 51,996)

% 38,09 O (O = 15,999)

şeklinde verilmiştir. Potasyumbikromatın formülünü bulunuz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm: 100 g potasyumbikromat içinde herbir elementden kaç atom gram olduğunu bulmaya çalışalım.

39,012 g K	1 atom gram ise
26,54 g K	x

$$x = \frac{26,54\ g}{39,012\ g} = 0,68 \text{ atom gram K}$$

Aynı şekildeki bir orantı işlemiyle, 100 g potasyumbikromat içindeki krom atomlarının atom gram sayısı 0,68 ve oksijenin atom gram sayısı ise 2,38 olarak bulunur. Bu atom gram sayıları göz önüne alınarak potasyumbikromatın formülü $K_{0,68}Cr_{0,68}O_{2,38}$ şeklinde yazılabilir. Ancak daha önce söylendiği gibi formüllerde atom sayılarının tam sayılarla ifade edilmesi gerekir. Bu kesirli indislerle yazılan formül maddenin istenen formülü olamaz. Formülde K/Cr/O atom sayılarının oranı; 0,68/0,68/2,38 şeklindedir. Elementlerin atom gram sayılarını gösteren bu ondalık sayıları, tam sayılara çevirebilmek için; bulunan tüm atom gram sayıları en küçük olana bölünür.

$$K / Cr = \frac{0,68}{0,68} = 1$$

$$O / K = \frac{2,38}{0.68} = 3,5$$

Bu rakamlar göz önüne alındığında; K ve Cr'un aynı sayıda olduğu, O'nin ise diğer elementlerin 3,5 katı olduğu anlaşılır. $K_1Cr_1O_{3,5}$ şeklinde bir formül yazıldığında yine tamsayı olmayan 3,5 rakamı karşımıza çıkıyor. 3,5 sayısını tam sayı yapmak için 2 ile çarpmak gerekir. Bu durumda diğer sayıları da 2 ile çarparsak bileşiğimizin gerçek formülünün $K_2Cr_2O_7$ olduğu anlaşılır. Bu örnekte ampirik formül $KCrO_{3,5}$ iken gerçek formül ise $K_2Cr_2O_7$ ve formül kütlesi 294,009 g dir. Bu düşüncelerden hareket etmek suretiyle maddenin formülü ne kadar karışık olursa olsun, onu doğru olarak yazmak her zaman mümkündür. Bir maddenin formülünü doğru bir şekilde yazabilmek için:

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

1) Maddenin saf olduğunun

2) Bileşik içindeki elementlerin

3) Bileşik içindeki element yüzdelerinin

4) Bileşiğin mol kütlesinin

bilinmesi gereklidir. Bu dört şart sağlandığı zaman maddenin formülünü tayin etmek mümkündür.

6–3 FORMÜL VE FORMÜL KÜTLESİ

Atom gramın (atom kütlesi) ve mol kütlesinin ne olduğunu görmüştük. Maddelerin yapıları değişik olduğu için tüm maddeleri bu terimlerle belirtme imkanı yoktur. Şimdiye kadar gördüğümüz maddelerden H_2O, NaCl, H_2SO_4, $C_{12}H_{22}O_{11}$ (şeker) aynı yapıda değillerdir. Su ve şekerin en küçük elemanlarına molekül dediğimiz halde, sodyumklorür ve sülfürik asidin en küçük elemanlarına formül diyebiliriz. Örneğin sodyum klorür bileşiğinde, NaCl yapısı bileşiğin molekülü değildir; sodyum klorür; kristalinin tüm özelliklerini gösteren en küçük yapı taşı olan birim hücrede, 4 tane Na^+ iyonu ve 4 tane de Cl^- iyonu içeren düzenli bir kristal yapıdadır. Bu nedenle, bu tür bazı bileşikler için mol kütlesi yerine formül kütlesi terimi kullanılabilmektedir. Yine de kolaylık olması açısından, bu tür bileşikler için mol kütlesi terimi kullanmak alışkanlık haline gelmiştir. Aşağıdaki çizelgede bununla ilgili bazı örnekler verilmiştir.

Madde	Mol kütlesi veya formül kütlesi		
H_2O	18,0 g =	mol kütlesi	= 1 mol
Şeker	342,0 g =	»	= 1 mol
N_2	28,0 g =	»	= 1 mol
P_4	124,0g =	»	= 1 mol
S_8	256,0g =	»	= 1 mol
NaCl	58,5 g =	formül kütlesi	= 1 formül gram
H_2SO_4	98,0 g =	»	= 1 formül gram
$CaCO_3$	100,0 g =	»	= 1 formül gram
$K_2Cr_2O_7$	294,0 g =	»	= 1 formül gram

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

6–4 MOLEKÜL FORMÜLLERİ VE OKSİDASYON SAYILARI

Bileşiklerin formülleri yazılırken atomların birleşme oranının her zaman aynı olmadığını şimdiye kadar çeşitli örneklerle gördük. Şimdi şu sorulara cevap arayalım :

1) Elementler bileşikleri oluştururken atomların oranı daima 1/1 şeklinde midir? 2) Atomların birleşme oranı gelişi güzelmidir? 3) Birinin belli sayısına karşılık diğeri istendiği gibi seçilebilir mi? Hemen söyleyelim ki bu üç soruya da cevabımız **hayır** olacaktır. Çünkü atomların biraraya gelerek molekülleri oluşturmaları bir kurala bağlıdır. Bu kural bütün kimyasal formüller için değişmeyen bir esastır. Örneğin demirin birbirinden farklı üç tane oksidi vardır. Bunlar FeO, Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 şeklindedir. Demirin oksitleri için dördüncü bir seçenek yoktur. Seçenekler bir demire bir oksijen, iki demire üç oksijen ve üç demire, dört oksijen şeklindedir.

Bileşik oluşurken elementlerin verdiği ya da aldığı elektron sayısına **oksidasyon basamağı** veya **değerlik** denir. Elektronlarını veren madde **yükseltgenir**, elektron alan madde ise **indirgenir**. Örnek olarak

$S + 2e \rightarrow S^{2-}$ **(İndirgenme)**

$S - 4e \rightarrow S^{4+}$ **(Yükseltgenme)**

$S^{4+} - 2e \rightarrow S^{6+}$ **(Yükseltgenme)**

verilebilir. Birinci örnekte S iki elektron alarak S^{2-} haline geçmiştir. Bir başka ifadeyle indirgenme olayında sıfır değerlikli kükürt 2 elektron alarak değerliği (-2) olmuştur. Benzer şekilde sıfır değerlikli kükürt 4 elektron vererek (+4) değerliğe ve (+4) değerlikli kükürt iki elektron vererek (+6) değerliğe yükseltgenmiştir.

Periyodik tablonun birinci grubunu oluşturan **Li, Na, K, Rb, Cs** ve **Fr** elementleri bileşiklerinde daima **+1** değerliklidir. Bu elementler başka elementlerle bileşik yaptıklarında bir elektronlarını bileşik yaptıkları diğer elemente verirler. Periyodik cetvelin ikinci grubunda bulunan, **Be, Mg, Ca** v.s. elementleri de bileşiklerinde daima **+2** değerliklidirler. Bunlar da bileşik yaptıklarında karşılarındaki elemente iki elektron verirler. Diğer yandan periyodik tablonun VII A grubunu oluşturan ve adlarına halojenler dediğimiz F, Cl, Br, I v.s. elementleri, halojenür adı verilen bileşiklerinde daima karşılarındakilerden bir elektron alırlar ve

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

değerlikleri –1 olur. Atomlar elektron aldıklarında (indirgendiklerinde) veya elektron verdiklerinde (yükseltgendiklerinde) genel olarak oktet kuralına uymaya çalışırlar. Yani, en son enerji düzeylerindeki değerlik elektronları sayısını sekize tamamlamak veya en son enerji düzeylerini tamamen boşaltmak eğilimindedirler. Atomların oktet kuralına uyma istekleri, onların bileşiklerinde sahip olacakları oksidasyon basamağını belirler (alkali metallerin +1, toprak alkali metallerin +2 ve halojenlerin genellikle –1 değerlikli olmaları gibi). En son orbitalleri **d** olan elementlerin oksidasyon basamakları ise birden fazla olur. VIIIB grubunda bulunan demirin **+2** ve **+3** değerliklli olması bu duruma örnek olarak gösterilebilir.

Sodyum bileşiklerinde sodyum, Na^+ iyonu olarak bulunur. Eğer sodyumun elektron düzenini yazar ve oktet kuralını göz önüne alırsak sodyumun **+1** değerlikli olduğunu kolaylıkla görebiliriz. Sodyumun elektron düzeni aşağıdaki gibidir :

$Na = 1s^2 \mid 2s^2\ 2p^6 \mid 3s^1$

n=1 n=2 n=3

n = 1 Birinci enerji düzeyi

n = 2 İkinci enerji düzeyi

n = 3 Üçüncü enerji düzeyi

n = 3 enerji düzeyinde bir tane elektron vardır. Oktet kuralına göre son enerji düzeyinde 8 elektronun bulunması gerekir. n = 2 enerji düzeyinde 2 tane **2s** de, 6 tane **2p** de olmak üzere 8 elektron vardır. O halde sodyum n = 3 enerji düzeyindeki bir elektronunun verirse n = 3 enerji düzeyini tamamiyle boşaltmış olur ve son enerji düzeyinde (n = 2) 8 elektronlu bir elektron düzeyine varır. Bu elektron düzeni asalgaz olan Ne'a eşdeğerdir.

$Na = 1s^2 \mid 2s^2\ 2p^6$

n=1 n=2

Benzer şekilde klorun durumunu incelemeye çalışalım. Klorun elektron düzeni

$Cl = 1s^2 \mid 2s^2\ 2p^6 \mid 3s^2\ 3s^5 \mid$

n=1 n=2 n=3

şeklindedir n = 3 enerji düzeyinde; **3s** de 2 tane **3p** de de 5 tane elektron olmak üzere 7 tane elektronu vardır. Oktet kuralına göre son enerji düzeyini 8 elektrona tamamlama isteğini karşılamanın iki yolu vardır: **Birincisi** n=3 düzeyindeki 7 elektronu verip n=2 enerji düzeyine düş-

mek; **ikincisi** ise n=3 düzeyine bir elektron alarak bu enerji düzeyini 8 elektrona tamamlamaktır. 7 elektronu vermek, 1 elektronu almaktan daha zor olduğu için ikinci yolu tercih eder ve klor, klorürlerinde **–1** değerlikli olur. Elementler iyon oluştururken daima kendileri için kolay olan yolu tercih ederler. Bu özellik bütün olaylarda geçerli bir kuraldır. Ancak şunu da belirtmek gerekir ki, klor bazı bileşiklerinde +1 (örnek HClO), +3 (örnek $HClO_2$), +5 (örnek $KClO_3$) veya +7 (örnek $KClO_4$) değerlikli de olabilir.

NaCl bileşiğinde iyonların değerliği (+1) ve (–1) olduğuna göre toplam değerlik (+1)+(–1) = 0 olur. Kalsiyum klorür bileşiğinin durumunu incelersek Kalsiyum (+2), klor (-1) değerliklidir. Bileşikte iyonların toplam değerliği sıfır olacağına göre (+2)+(–1x) = 0 → x = 2 olmalıdır. Bu nedenle de formülü $CaCl_2$ şeklinde yazılır.

Bir elementin herhangi bir bileşikteki oksidasyon sayısını veya oksidasyon derecesini bulmak için sözkonusu bileşiğin formülünü incelemek gereklidir. Bunun için önceden bilinmesi gereken bazı kurallar vardır. Bu kuralları aşağıdaki gibi sıralayabiliriz :

1) Elementel halde tüm maddelerin yükseltgenme derecesi sıfırdır. (H_2, O_2, Na, Ca, Fe gibi).

2) Tek atomdan oluşmuş iyonlarda yükseltgenme sayısı iyonun değerliğine eşittir (Na^+, Ca^{2+} gibi).

3) Nötral moleküllerde elementlerin yükseltgenme sayılarının toplamı sıfırdır. Aşağıda bu kuralın uygulandığı örnekler görülmektedir :

$NaCl \rightarrow Na^+Cl^- \rightarrow (+1) + (-1) = 0$

$CaO \rightarrow Ca^{2+}O^{2-} \rightarrow (+2) + (-2) = 0$

$K_2Cr_2O_7 \rightarrow K_2^{+}\,Cr_2^{6+}\,O_7^{2-} \rightarrow (+1x2) + (+6x2) + (-2x7) = (+2) + (+12) + (-14) = 0$

4) Birden fazla atomdan oluşmuş iyonlarda yükseltgenme sayılarının toplamı iyonun değerliğine eşittir. Aşağıda bu kuralın uygulandığı örnekler görülmektedir :

$NH_4^+ \rightarrow N^{3-}H_4^{1+} \rightarrow (-3) + (+1x4) = +1$

$SO_4^{2-} \rightarrow S^{6+}O_4^{2-} \rightarrow (+6) + (-2x4) = -2$

$Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr_2^{6+}O_7^{2-} \rightarrow (+6x2) + (-2x7) = -2$

$PO_4^{3-} \rightarrow P^{5+}O_4^{2-} \rightarrow (+5) + (-2x4) = -3$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Yükseltgenme sayısını formüllerden hesaplayabilmek için yukarıda saydığımız 4 kurala ilave olarak şu bilgiler de bilinirse, elementlerin bileşiklerdeki yükseltgenme sayıları kolayca hesaplanabilir:

1) Hidrojen, hidrürlerinin dışında bütün bileşiklerinde **+1** değerliklidir.*

2) Peroksitlerin dışında oksijenin değerliği **(–2)** dir. **

3) 1A grubundaki metallerin yükseltgenme basamağı **(+1)** dir.

4) Halojenlerin (F, Cl, Br I v.s.) halojenürlerdeki değerliği **(-1)** dir.

5) Kükürdün sülfür bileşiklerindeki değerliği **(–2)** dir. ***

Bu beş kural ve daha önce söylenen özellikler göz önüne alınarak $CaCO_3$ (kalsiyumkarbonat) taki karbonun değerliğini bulmaya çalışalım.

Örnek 6-6: $CaCO_3$ taki C'nin yükseltgenme sayısını hesaplayınız.

Çözüm: Kalsiyumun (+2), oksijenin (-2) değerlikli olduğunu ve bileşiğin toplam değerliğinin sıfır olması gerektiğini biliyoruz. C (Karbon) un yükseltgenme sayısına x dersek, bileşiğin toplam yükü sıfır olacağından x'in değeri

$(+2) + (x) + 3(-2) = 0 \rightarrow x = +4$ olur. Bu bileşikte karbonun yükseltgenme sayısı 4 dür. Karbon (+4) değerliklidir. C^{4+} şeklinde yazılır.

Örnek 6-7: Potasyumbikromat'daki ($K_2Cr_2O_7$) kromun (Cr) yükseltgenme basamağını bulunuz.

Çözüm: Bileşik içinde potasyumun (+1), oksijenin (-2) değerlikli olduklarını ve bileşiğin toplam değerliğinin sıfır olması gerektiğini biliyoruz. O halde

$2(+1) + (2x) + 7(-2) = 0 \rightarrow x = +6$ olur. Bu bileşikte kromun yükseltgenme basamağı 6 dır. Krom (+6) değerliklidir ve Cr^{+6} şeklinde yazılır.

Bu iki örnekte; karbon karbonat oluştururken 4 elektronunu, krom bikromat oluştururken 6 elektronunu oksijene vermişlerdir. Çünkü bu iki bileşikte de elektronları oksijen almıştır.

---

* Hidrür: Bölüm 18-2'ye bakınız.
** Peroksit: Bölüm 18-6'ya bakınız.
*** Sülfür: Bölüm 18-6'ya bakınız.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Aşağıdaki bileşiklerde, elementlerin değerlikleri altlarında yazılmıştır. Örnek (6-6) ve (6-7)'deki düşüncelerden yararlanarak değerlikler kolayca bulunabilir:

FeO	Fe_2O_3	Na_2S	Na_2SO_3	H_3PO_4	P_2O_3	Na_2CrO_4
+2,-2	+3,-2	+1,-2	+1,+5,-2	+1,+5,-2	+3,-2	+1,+6,-2

HNO_3	HNO_2	N_2	NH_3	$NaCl$	Cl_2	$NaClO$	$NaClO_3$	$NaClO_4$	$Ca(NO_3)_2$
+1,+5,-2	+1,+3,-2	0,0	-3,+1	+1,-1	0,0	+1,+1,-2	+1,+5,-2	+1,+7,-2	+2,+5,-2

Birden fazla atomdan oluşmuş iyonlarda yer alan herbir elementin değerliği de benzer şekilde hesaplanır. İyonu oluşturan atomların yükseltgenme basamaklarının toplamı çok atomlu iyonun değerliğine eşittir.

Örnek 6-8: MnO_4^- (permanganat) iyonun da oksijenin değerliği (-2) olarak bilindiğine göre Mn atomunun değerliği kaçtır?

Çözüm: $x + 4(-2) = -1 \rightarrow x = +7$

Örnek 6-9: HCO_3^- bikarbonat iyonunda hidrojen ve oksijen bilinen değerliklerinde olduklarına göre, bu iyonda C atomu kaç değerliklidir?

Çözüm: $(+1) + (x) + 3(-2) = -1 \rightarrow x = +4$

olarak bulunur.

6–5 KİMYASAL BİR DENKLEMİN DENKLEŞTİRİLMESİ VE OLUŞAN ÜRÜNLERİN BELİRLENMESİ

Kimyasal bir reaksiyonun denkleştirilmesinde değişik yöntemler izlenebilir. Bunlardan bir tanesi de reaksiyonda oluşan ürünlerin türünü belirleyerek kimyasal denklemi yazmak ve uygun katsayıları deneyerek denklemin iki tarafında yer alan atom sayılarının eşitliğini sağlamaktır. Örneğin $(NH_4)_2Cr_2O_7$'ın ısı etkisiyle parçalanması reaksiyonunda azot, su ve krom oksid oluştuğu deney sonuçları gözlenerek anlaşılabilir. $(NH_4)_2Cr_2O_7$'ın ısı etkisiyle aşağıdaki gibi bozunacağı beklenerek tahmini bir denklem yazılır.

$$(NH_4)_2Cr_2O_7\ (\text{turuncu})\ (k) \xrightarrow{\text{ısı}} Cr_2O_3\ (\text{yeşil})\ (k) + N_2(\text{renksiz})\ (g) + H_2O(s)$$

Şekil (6-2) de görülen düzenek hazırlanır. Tamamıyla kuru bir deney tüpüne yaklaşık 0,2 – 0,3 g $(NH_4)_2Cr_2O_7$ konur ve yavaş yavaş ısıtılarak

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

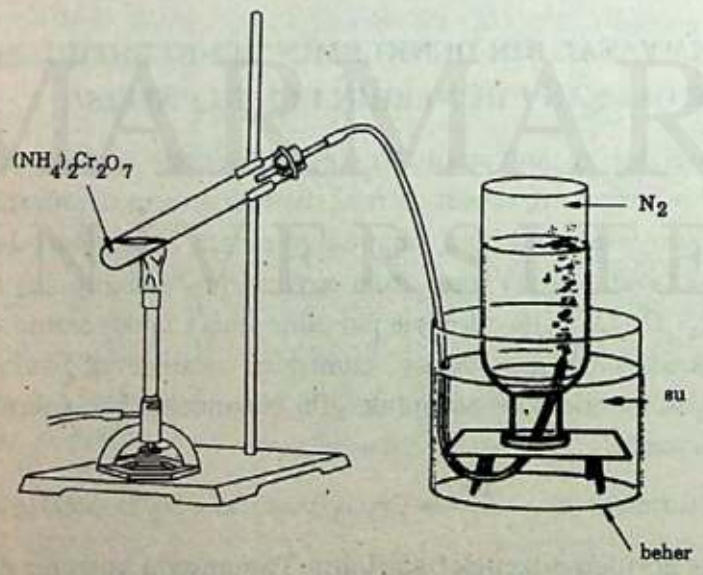
reaksiyonun meydana gelmesi sağlanır. Çıkan gaz su üstünde toplanır; bu gazın N_2 olması beklenir. Tüpün içinde yeşil katı bir madde kalır ve bu Cr_2O_3 olmalıdır, çünkü Cr^{3+} iyonlarının yeşil renkli bileşik verdiği bilinmektedir. Tübün ağız kısmına doğru nemin var olduğu gözlenir. O halde reaksiyonda su oluştuğu anlaşılır. Şimdi denklemin sağ ve solundaki atom sayılarının eşitlenmesi gerekir.

Sol Taraf	Sağ Taraf
2 Krom	2 Krom
2 Azot	2 Azot
8 Hidrojen	?
7 Oksijen	?

Sol taraftaki 8 hidrojen tamamiyle su oluşturmak üzere kullanılır. Yani sağ taraftada 8 hidrojen, başka bir ifade ile 4 mol H_2O oluşması gerekir. Buna göre denklem aşağıdaki gibi olmalıdır.

$$(NH_4)_2Cr_2O_7\ (\text{turuncu})\ (k) \xrightarrow{\text{ISI}} Cr_2O_3\ (\text{yeşil})\ (k) + N_2(\text{renksiz})\ (g) + 4H_2O(s)$$

Bu son denklemde oksijenler sayıldığında sağ ve sol taraftaki oksijen sayısının 7 olduğu görülecektir. Dolayısıyla denklem eşitlenmiş haldedir.



Şekil 6-2 : Gazın su üzerinden toplanması

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Kimyasal denklemler: İncelenen bir reaksiyonun kısa ve öz bir şekilde sembollerle ifade edilme şekline kimyasal denklem adı verilir. Bir kimyasal denklem; reaksiyona girenler (REAKTANTLAR) ve reaksiyondan çıkan (ÜRÜN)'ler arasında nasıl bir değişimin olduğunu gösterir. Kimyasal denklemlerin ne şekilde yazılacağı daha önce (2-1)'de gösterilmişti. Burada bu konu biraz daha ayrıntılı ve örnekler üzerinde açıklanacaktır. Bir kimyasal denklem şematik olarak

$$\text{Reaktantlar (Reaksiyona girenler)} \overset{1}{\underset{2}{\rightleftarrows}} \text{Ürünler}$$

şeklinde gösterilir. Sol taraftakiler reaksiyona giren maddeleri sağ taraftakiler de ürünleri gösterir. **1** ve **2** numaralarla gösterilen oklar ($\rightleftarrows$) dan **1** numaralı ok, başlangıç maddelerinden ürünlerin meydana geldiğini, **2** numaralı ok ise oluşan ürünlerden belli bir zaman sonra başlangıç maddelerine dönüşümün olabileceğini göstermek içindir. Kimyasal bir olayda **reaktant** ve **ürünlerin** fiziksel halleri parantez içinde maddenin (sağ tarafına) yazılır.

$$Zn(\text{katı}) + 2HCl\,(\text{sıvı}) \rightarrow Zn^{++}\,(\text{çözeltide}) + H_2(\text{gaz}) + 2Cl^-(\text{çözeltide})$$

Parantez içindeki ifadeler kısaltılarak bu denklem şu şekilde de yazılabilir.

$$Zn\,(k) + 2HCl\,(s) \rightarrow Zn^{++}\,(\text{çöz}) + H_2(g) + 2Cl^-\,(\text{çöz})$$

Bu denklemlerin anlamı şudur: Katı halde bulunan Zn sıvı haldeki HCl ile reaksiyona girerek; Zn^{2+} ve Cl^- iyonları bulunduran çözelti ile hidrojen gazı oluşturmuştur. Kimyasal olayların çoğu sulu fazda meydana geldiğinden yukardaki reaksiyonu başka bir şekilde de yazmak mümkündür.

$$Zn\,(k) + 2HCl\,(\text{suda}) \rightarrow Zn^{++}\,(\text{suda}) + 2Cl^-\,(\text{suda}) + H_2\,(g)$$

Parantez içindeki (suda) ifadeleri HCl, Zn^{++} ve Cl^- türlerinin sulu çözelti fazında bulunduğunu göstermek için kullanılır.

$$2NaOH\,(\text{suda}) + H_2SO_4\,(\text{suda}) \rightarrow Na_2SO_4\,(\text{suda}) + H_2O\,(s)$$

reaksiyonunda NaOH ve H_2SO_4 'ün sulu çözeltileri reaksiyona girerek Na_2SO_4 sulu çözeltisini vermiştir.

Bir kimyasal denklem eşitlenirken, reaksiyona giren ve reaksiyonda oluşan maddelere ait atom sayılarının denklemin her iki tarafında eşit olması gerekir. Yani kütlenin sakınımı (korunumu) prensibi sağlanmalıdır. Daha önce görüldüğü gibi bir kimyasal değişmede madde yok

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

olamaz ve yoktan da var edilemez. Tabii ki bu ifade sadece kütle açısından düşünülmelidir.

Reaksiyonları denkleştirmek için formüllerin başına o maddelerden kaçar mol gerektiği yazılır. Reaksiyona giren ve reaksiyondan çıkan tüm elementlerin eşit sayıda olmaları gerekir. Örneğin

$$\underset{(1)}{AgNO_3\,(suda)} + \underset{(2)}{CaCl_2\,(suda)} \rightarrow \underset{(3)}{Ca(NO_3)_2\,(suda)} + \underset{(4)}{AgCl\,(k)}$$

denkleminde Ag ve Ca'un dışında diğer elementlerin sayıları her iki tarafta eşit değildir. Eşitlemek için (1) ve (4) nolu formüllerin başına 2 katsayısı gelmelidir. Bu durumda yeni denklem

$$2AgNO_3\,(suda) + CaCl_2\,(suda) \rightarrow Ca(NO_3)_2\,(suda) + 2AgCl\,(k)$$

şeklinde yazılır. Burada esas alınan nokta; denklemin her iki tarafındaki element sayılarının eşit olmasını sağlamaktır.

Şimdi de karbonun yeteri kadar oksijen içinde yanma reaksiyonunu inceleyelim :

$$C\,(k) + O_2\,(g) \rightarrow CO_2\,(g)$$

Denklemin iki tarafında yer alan elementlerin sayısı eşit olduğundan burada bir eşitleme işlemi yapmaya gerek yoktur.

Diğer bir örnek ise benzenin (C_6H_6) yeteri kadar hava içinde yanma reaksiyonudur :

$$C_6H_6\,(s)^* + O_2\,(g) \rightarrow CO_2\,(g) + H_2O\,(s)^*$$

denklemine göre; benzenin yanmasından CO_2 ve H_2O oluşur. Burada reaksiyon okunun iki yanında yazılan elementler aynıdır. Ancak sayıları eşit değildir. Genel bir kural olarak şunu belirtmek gerekir : Karbon içe-

---

* Benzen ve suyun sağ tarafında parantez içindeki (s) ler bu maddelerin sıvı bileşik olduklarını göstermek için yazılmıştır. Aksi halde parantez içinde çözelti ya da bulundukları diğer haller yazılmalıdır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ren maddeler tamamıyle yandıklarında karbonların tümü CO_2 oluşacak şekilde reaksiyon verirler. Benzende 6 tane karbon bulunduğu için 6 mol CO_2, hidrojenler de su vererek reaksiyona girdiğinden 3 mol H_2O çıkması gerekir. 6 mol CO_2 ve 3 mol H_2O daki oksijenlere eşit sayıda oksijenin sol tarafta bulunması gereklidir. Buna göre denklemin eşitlenmiş hali;

$$C_6H_6\,(s) + 15/2\,O_2\,(g) \rightarrow 6\,CO_2\,(g) + 3\,H_2O\,(s)$$

şeklinde olacaktır.

Diğer önemli bir nokta ise kimyasal denklemlerde elektrik yükünün korunması gereğidir. Kimyasal reaksiyonlarda madde yoktan var edilmeyip vardan da yok edilemediği gibi proton ve elektronlarda yok edilemez ve de oluşturulamazlar. Ancak reaksiyona giren ve çıkanlar arasında yer değiştirebilirler. Bir kimyasal reaksiyon sadece iyonlar açısından yazıldığında bu denklemlere **iyonik denklemler** denir. Örneğin Ag^+ iyonlarıyla Cl^- iyonları arasındaki reaksiyonu incelemek için; bir tüpe eser miktarda $AgNO_3$ koyup saf su ile çözünmesini sağlayalım. Diğer bir deney tüpünde de aynı miktarda NaCl çözelim. NaCl çözeltisi $AgNO_3$ çözeltisi üzerine ilave edildiğinde

$$(Ag^+ + NO_3^-)\,(suda) + (Na^+ + Cl^-)\,(suda) \rightarrow Ag\,Cl\,(k)\downarrow + (Na^+ + NO_3^-)\,(suda)$$

denklemine göre çözeltinin karıştırma işleminden sonra bulandığı ve biraz bekletildikten sonra dibe AgCl çökeleğinin toplandığı gözlenir. Na^+ ve NO_3^- iyonları çözeltide kalmıştır. Yani bunların arasında herhangi bir reaksiyon yoktur. Sadece reaksiyonda yer alan iyonları yazarak denklem kısaltılabilir.

$$Ag^+\,(çöz) + Cl^-\,(çöz) \rightarrow Ag\,Cl\,(k)\downarrow$$

Denklemin sağında yeralan AgCl bir bileşik olduğu için, yapısında Ag^+ ve Cl^- iyonları bulundurmakla birlikte net yükü 0'dır. Denklemin solundaki iyon yüklerinin cebrik toplamı da $(+1) + (-1) = 0$ şeklindedir. Dolayısıyla reaksiyonda yüklerin korunması sağlanmıştır.

Metalik çinkonun hidroklorik asit ile reaksiyonunda, reaksiyona giren sadece Zn ve H^+ iyonları olduğu için denklem şu şekilde yazılabilir:

$$Zn\,(k) + 2\,H^+\,(çöz) \rightarrow Zn^{2+}\,(çöz) + H_2\,(g)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Sol tarafta (+1) değerlikli iyonlardan 2 tane, sağ tarafta da (+2) değerlikli iyonlardan bir tane bulunur ve +2 = +2 dir. Böylece her iki taraftaki yükler eşit olduğundan yük korunması sağlanmıştır. Ag^+ ve Cl^- iyonları arasındaki kimyasal reaksiyonda reaksiyona giren iyonlar arasında bir elektron alışverişi olmamıştır. Zn ve H^+ iyonları arasında ise elektron alışverişi vardır. Zn iki elektronunu verirken 2 tane H^+ iyonu iki elektron almıştır. Bu reaksiyon bir **yükseltgenme - indirgenme** reaksiyonu olup alınan verilen elektronlar birbirine eşittir. Yükseltgenme reaksiyonlarında **yükseltgenme basamağı** verilen elektron kadar artarken, İndirgenme reaksiyonlarında **yükseltgenme basamağı** alınan elektron kadar azalır. Örneğimizde Zn 2 elektron verdiği için yükseltgenme basamağı 0'dan (+2)'ye yükselmiştir. H^+ ise 1 elektron alıp (+1)'den (0)'a indirgendiği için yükseltgenme basamağı bir azalmıştır.

6–6 İNDİRGENME - YÜKSELTGENME (REDOKS*) REAKSİYONLARININ DENKLEŞTİRİLMESİ:

Elektron alışverişinin (**İndirgenme - Yükseltgenme**) yer aldığı ve kısaca redoks reaksiyonları olarak bilinen kimyasal olayların denklemlerle ifade edilmesi durumunda reaksiyonun eşitlenmesini örnekler üzerinde açıklamaya çalışalım.

Örnek 6-10: Mg metali ile H^+ arasındaki reaksiyonu denkleştiriniz.

$$Mg\,(k) + H^+\,(suda) \rightarrow Mg^{2+}\,(suda) + H_2\,(g)$$

Çözüm : Mg sıfır (0) değerlikten Mg^{2+} iyonuna yükseltgenmiş, H^+ (+1) değerlikten H_2 değerliğine indirgenmiştir. Reaksiyonu ayrı ayrı yazarak inceleyelim.

1) $Mg - 2e^- \longrightarrow Mg^{2+}$ Yükseltgenme (2 elektron verir.)

2) $H^+ + e^- \longrightarrow H_2$ İndirgenme (1 elektron alır.)

---

3) $Mg\,(k) + H^+\,(suda) - 2e^- + e^- \rightarrow Mg^{2+}\,(suda) + H_2\,(g)$ Toplam reaksiyon

---

* İndirgenme ve yükseltgenme olaylarının yer aldığı kimyasal reaksiyonları tek terimle ifade etmek için redüksiyon (indirgenme) kelimesinin **red** hecesi ile oksidasyon (yükseltgenme) kelimesinin **oks** hecesi birleştirilerek **REDOKS** terimi türetilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Toplam reaksiyon olan 3. reaksiyonda kural gereği her iki taraftaki aynı cins atomların sayılarıyla, alınıp verilen elektron sayılarının eşit olması gerekir. Bunu sağlayabilmek için 2. denklemin sol tarafının 2 ile çarpılması yeterli olacaktır. Denklemleri yeniden yazılacak olursa,

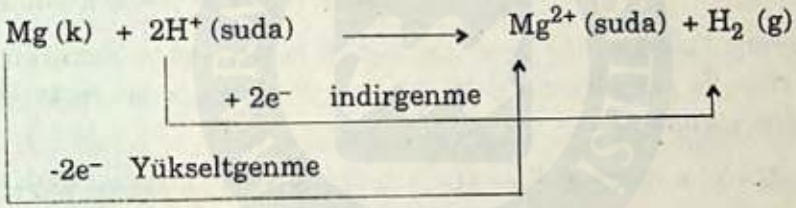
1) $Mg - 2e^- \longrightarrow Mg^{2+}$ Yükseltgenme (2 elektron verir.)

2) $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$ İndirgenme (2 elektron alır.)

---

3) $Mg\,(k) + 2H^+\,(suda) \rightarrow Mg^{2+}\,(suda) + H_2\,(g)$ Toplam reaksiyon

olur. 1. reaksiyonda 2 elektron verilmiş, 2. reaksiyonda 2 elektron alınmış ve böylece alınıp verilen elektronlar eşit olmuştur. 3. reaksiyonun sol ve sağ tarafındaki atomların sayıları eşitlendiği gibi yükler de eşitlenmiştir. 3. reaksiyonu şematik olarak



gösterilir.

Örnek 6–11: H_2 ile Cl_2 gazlarının birleşerek hidroklorik asit (HCl) oluşturması reaksiyonunu denkleştiriniz.

$$H_2\,(g) + Cl_2\,(g) \longrightarrow HCl\,(g)$$

Çözüm : Bu reaksiyonda denklemin sol tarafında bulunan H_2 ve Cl_2 gazlarının ikisi de elementel halde olup yükleri sıfır (0) dir. Sağ taraftaki HCl de ise hidrojen (+1) değerlikli (H^+), klor ise (-1) değerlikli (Cl^-) iyonu şeklindedir. Hidrojen bir elektronunu klora vererek aralarında bir redoks (elektron alış-verişi) reaksiyonu meydana gelmiştir. Her iki elementin reaksiyonlarını ayrı ayrı yazalım.

1) $H_2 - 2e^- \longrightarrow 2H^+$ Yükseltgenme (2 elektron verir)

2) $Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$ İndirgenme (2 elektron alır)

---

3) $H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl\,(g)$ Toplam reaksiyon.

3. reaksiyonda görüldüğü gibi denklemin sol tarafı ile sağ tarafındaki atomların sayıları eşit, sol taraftaki yükler sıfır, sağ taraftaki yüklerin toplamı da (-2+2=0) sıfırdır. Denklem kendiliğinden eşitlenmiştir. Bu tip reaksiyonlara sıkça rastlanmaz. Bu nedenle çoğu kez eşitleme işlemine ihtiyaç duyulur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Örnek 6–12 : MnO_4^- (permanganat) iyonunun asidik ortamda Fe^{2+} iyonu ile oluşturduğu aşağıdaki denklemi denkleştiriniz.

$$MnO_4^-(çöz) + Fe^{2+}(çöz) + H^+(çöz) \rightleftarrows Mn^{2+}(çöz) + Fe^{3+}(çöz) + H_2O(s)$$

Çözüm : Yukarıdaki denklemde indirgenme yükseltgenme olayına katılan ve katılmayan iyonları inceleyelim;

Atomların değerlikleri

Sol taraf	Sağ taraf	Meydana gelen olay
Mn^{7+}	Mn^{2+}	İndirgenme (elektron alma)
Fe^{2+}	Fe^{3+}	Yükseltgenme (elektron verme)
H^+	H^+	Değişme yok (redoksa katılmıyor)
O^{2-}	O^{2-}	Değişme yok (redoksa katılmıyor)

Yükseltgenme indirgenme olayına iştirak eden mangan ve demirdir. Mn indirgenirken Fe yükseltgenir. İndirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları şu şekilde yazılabilir:

1) $Mn^{7+} + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}$ İndirgenme (5 elektron alır)

2) $Fe^{2+} - e^- \longrightarrow Fe^{3+}$ Yükseltgenme (1 elektron verir.)

---

3) $Mn^{7+} + Fe^{2+} \rightleftarrows Mn^{2+} + Fe^{3+}$

Denklemin her iki yanındaki elementlerin sayısı aynı olmasına rağmen yükler aynı değildir. Sol tarafın yükü +9 iken sağ tarafın yükü +5'dir. 1. reaksiyonda 5 elektron alınırken 2. reaksiyonda 1 tane elektron verilmiştir. 2. reaksiyonun iki tarafını 5 ile çarparsak denklemlerin sol ve sağ tarafındaki pozitif yükler ve alınan verilen elektronların sayısı eşit olur. Bu düzenleme yapıldığında denklem

1) $Mn^{7+} + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}$ İndirgenme (5 elektron alır)

2) $5Fe^{2+} - 5e^- \longrightarrow 5Fe^{3+}$ Yükseltgenme (5 elektron verir.)

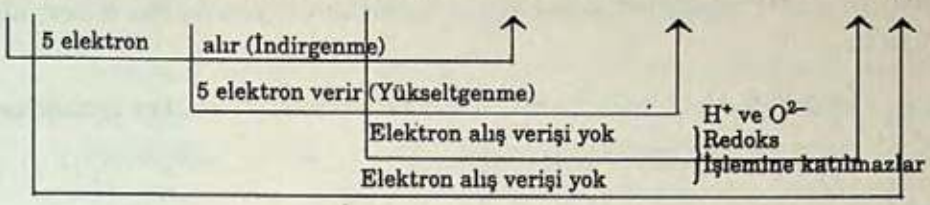
---

3) $Mn^{7+} + 5Fe^{2+} \rightleftarrows Mn^{2+} + 5Fe^{3+}$ (Redoks)

şeklini alır. Ancak denklemin iki tarafındaki hidrojen ve oksijen sayıları eşit değildir. Mn, iki yanda da birer tane olduğuna göre onun yanında bulunan 4 tane oksijenin sağ tarafta da aynı sayıda olması gerekir. Yani sağ tarafta 4 mol H_2O olmalıdır. 4 mol H_2O 8 hidrojen içerdiğinden sol taraftaki H^+ iyonlarının sayısı da 8 olmalıdır. Dolayısıyla denklemin son hali aşağıdaki şekilde yazılmalıdır:

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MnO_4^- (çöz) + 5 Fe^{2+}(çöz) + 8H^+ (çöz) ⇄ Mn^{2+}(çöz) + 5Fe^{3+}(çöz) + 4H_2O(s)



Benzer düşünce ile; Cu ve HNO_3 arasındaki reaksiyon için;

Cu (k) + HNO_3 (çöz) → Cu^{++} (çöz) + NO_2 (g) + H_2O(s)

alınan verilen elektronların eşitliği sağlandığında

Cu (k) + 2NO_3^-(çöz) +4H^+ (çöz) → Cu^{2+}(çöz) + 2NO_2 (g) + 2H_2O(s)

veya

Cu (k) + 4HNO_3 (çöz) → $Cu(NO_3)_2$ (çöz) + 2NO_2 (g) + 2H_2O(s)

yazılabilir.

Çözeltide yürüyen yükseltgenme-indirgenme reaksiyon denklemlerinin denkleştirilmesinde kullanılan diğer bir yöntem ise **iyon-elektron** yöntemidir. Bu yöntem Bölüm 14-13'de ayrıntılı bir şekilde anlatılacaktır.

6–7 REDOKS REAKSİYONLARINDA EŞDEĞER KÜTLENİN HESAPLANMASI

Elektron alışverişinin olduğu redoks reaksiyonlarında molekül, atom yada iyon başına alınan veya verilen elektronların sayısı, elektronu alan ya da veren maddenin **etkime değeri** olarak adlandırılır.

MnO_4^- iyonu; Fe^{2+} ile asidik ortamdaki reaksiyonunda iyon başına 5 elektron aldığı için etkime değeri 5 dir. Aynı reaksiyonda Fe^{2+}, Fe^{3+}'e yükseltgenirken 1 elektron verdiğinden demirin etkime değeri 1 dir.Cu ile HNO_3 arasındaki reaksiyonda da Cu atom başına 2 elektron verdiğinden etkime değeri 2, HNO_3 deki azot (5+) dan (4+) e indirgendiği için etkime değeri 1 dir. H_2 ile Cl_2 arasındaki reaksiyonda H_2 ve Cl_2 sıfır değerlikli iken hidrojen 1 elektron vermiş (+1) değerlikli olmuş klor ise hidrojenin verdiği elektronu olarak (-1) değerlikli olmuştur. Her iki elementin de etkime değerleri 1 dir. Mg ile H^+ (iyonları) arasındaki reaksiyonda ise Mg 2 elektron verdiğinden etkime değeri 2; hidrojenin etkime değeri ise 1 dir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Etkime değerlerinin hesaplanmasında maddenin formülünde yer alan ve elektron alış verişine katılan atomların sayısı da göz önüne alınmalıdır.

Örnek 6–13 : $Cr_2O_7^{2-}$'ın asidik ortamdaki Fe^{2+} ile olan reaksiyonu

$$Cr_2O_7^{2-}(çöz)+6Fe^{2+}(çöz)+14H^+(çöz) \rightleftarrows 2Cr^{3+}(çöz)+6Fe^{3+}(çöz)+ 7H_2O$$

şeklindedir. $Cr_2O_7^{2-}$'ın etkime değerini bulunuz.

Çözüm : $Cr_2O_7^{2-}$'nin formülünde 2 tane Cr^{6+} iyonu vardır. Reaksiyon sonunda ikiside Cr^{3+} şekline indirgenmiştir. Buna göre $Cr_2O_7^{2-}$'nin etkime değeriCr^{3+} iyonu başına alınan elektron sayısı 3 olacağından 2x3=6 dır.

$$\text{Bir maddenin eşdeğer kütlesi} = \frac{\text{Maddenin mol veya atom kütlesi}}{\text{Etkime değeri}}$$

şeklinde ifade edilir. Eşdeğer kütle sayısı ise;

$$\text{Eşdeğer kütle sayısı} = \frac{\text{Kütle}}{\text{Eşdeğer kütle}}$$

şeklinde bulunur. Çizelge 6–1'de bazı maddelerin yer aldığı reaksiyonlardaki etkime değerleri ve birer eşdeğer gramları toplu olarak verilmiştir.

Çizelge 6-1: Bazı maddelerin etkime değerleri, mol ve eşdeğer gramları

Reaksiyon	Etkime değeri	Atom gram (g)	Mol gram (g)	1 Eşdeğer gram (g)
Cu^{2+} (çöz) + 2e ⇄ Cu (k)	2	63,50	–	31,75
H^+ (çöz) + e ⇄ 1/2H_2(g)	1	1,00	–	1,00
Cu $(NO_3)_2$(çöz) +2e ⇄ Cu (k) + 2NO_3^-	2	–	125,50	62,75
Fe^{3+} (çöz) + 3e ⇄ Fe (k)	3	56,00	–	18,66
Fe^{2+} (çöz) + 2e ⇄ Fe (k)	2	56,00	–	28,00
CrO_4^{2-}(çöz)+8H^+(çöz)+3e⇄Cr^{3+}(çöz)+4H_2O(s)	3	–	116,00	38,66
$Cr_2O_7^{2-}$(çöz)+14H^+(çöz)+6e⇄2Cr^{3+}(çöz)+7H_2O(s)	2x3=6	–	216,00	36,00
O_2(g)+4H^+ (çöz) + 4e ⇄ 2H_2O(s)	2x2=4	–	32,00	8,00
$KMnO_4$(çöz)+8H^+(çöz)+5e⇄K^+(çöz)+Mn^{2+}(çöz)+4H_2O	5	–	158,00	31,60
H_2O_2 (çöz) + 2e ⇄ 2OH^-	2	–	34,00	17,00
I_2(k) + 2e ⇄ 2I^-	2	–	254,00	127,0
$KClO_3$(k) ⇄ KCl (k) + 3/2 O_2	6	–	122,50	20,42
KIO_4(suda)+8H^+(suda)+7e⇄ 1/2I_2+4H_2O+K^+	7	–	230,00	32,86

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

6–8 KİMYASAL BİR REAKSİYON İÇİN GEREKLİ OLAN MADDE MİKTARININ HESAPLANMASI

Kimyasal bir reaksiyonda gerekli olan madde miktarının hesaplanabilmesi için, öncelikle reaksiyon denkleminin denkleştirilmesi gerekir. Daha önce belirttiğimiz yöntemlerden faydalanılarak reaksiyon denklemi denkleştirilebilir. Denkleştirme işlemini yaparken 1) Reaksiyona giren maddeler ve ürünlerin kütlelerinin 2) Yüklerinin korunması gerekir. Reaksiyona ait denklem denkleştirildikten sonra problem çözümüne geçilir. Kimyasal reaksiyona dayanan hesaplamaların nasıl yapılacağını örneklerle anlatmaya çalışalım :

Örnek 6–14: 14,334 g AgCl elde etmek için kaç gram NaCl'e gerek vardır?

Çözüm:

Reaksiyon,

$$AgNO_3\,(çöz) + NaCl\,(çöz) \rightarrow AgCl\,(k) + NaNO_3\,(çöz)$$

şeklinde yazılır. Reaksiyon denklemi denkleşmiş haldedir. Çözüm iki yolla yapılabilir.

Birinci yol: Reaksiyon denkleminde de görüldüğü gibi 1 mol NaCl reaksiyona girdiğinde 1 mol AgCl elde edilmektedir. Şimdi 14,334 g AgCl'ün kaç mol olduğunu hesaplayalım :

143,34 g	AgCl	1 mol ise
14,334 g	AgCl	x

x = 0,1 mol dür.

Reaksiyon denkleminden yararlanılarak aşağıdaki orantıları da kurmak mümkündür.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

1 mol AgCl	1 mol NaCl'den oluşursa
0,1 mol AgCl	x

x = 0,1 mol NaCl gerekir.

1 mol NaCl	58,5 g ise
0.1 mol NaCl	x

x = 5,85 g

Buna göre 14,334 g AgCl elde etmek için 5,85 g NaCl'e gerek vardır.

İkinci yol: Reaksiyon denklemine bakarak yukarıdaki işlemleri bir aşamada yapmak mümkündür:

143,34 g AgCl	58,5 g NaCl'den elde edilirse
14,334 g AgCl	x

$$x = \frac{14{,}334 \times 58{,}5}{143{,}34} = 5{,}85 \text{ g NaCl gerekir.}$$

Reaksiyonda gerekli olan NaCl miktarı heriki yoldan da aynı bulunmuştur. Birinci yol her nekadar uzun olsa da, kimya öğrenimine yeni başlayan öğrencilerin mol kavramını iyice öğrenebilmeleri için bu yol tavsiye edilir.

Örnek 6-15: $CaCO_3 \xrightarrow{\text{ISI}} CaO + CO_2$ reaksiyonuna göre kireç taşından ($CaCO_3$) ısı yardımıyle sönmemiş kireç (CaO) elde edilir. 1 ton kireç taşından ne kadar sönmemiş kireç elde edilebileceğini gösteriniz.

Çözüm: Reaksiyon denklemine bakarak Örnek 6–14'deki ikinci yol izlendiğinde ;

$$\frac{1\ (\text{ton}) \times 56\ (\text{g})}{100\ (\text{g})} = 0{,}56 \text{ ton} = 560 \text{ kg}$$

sönmemiş kireç elde edilebileceği bulunur.

Örnek 6-16: $C + O_2 \rightarrow CO_2$ reaksiyona göre karbon yeterli hava içinde yakılmaktadır. Hava hacimce yaklaşık % 21 O_2 ve % 79 N_2'den oluştuğuna göre 100 kg karbonun yanması için: a) Kaç kg hava gereklidir? b) Meydana gelen CO_2 miktarını hesaplayınız. $M_{hava} = 29{,}48\ g\ mol^{-1}$

Çözüm: a) 100 kg = 10^5 g C'nin yanması için gerekli O_2 miktarı

$$\frac{1\ mol\ O_2}{12\ g\ C} \times 1{,}0 \times 10^5\ g\ C = 8{,}3 \times 10^3\ mol\ O_2$$

olarak bulunur. İdeal gazlarda bileşenlerin hacimce yüzdeleri, yüzde mollerine eşittir. O halde

$$\frac{100\ mol\ hava}{21\ mol\ O_2} \times 8{,}3 \times 10^3\ mol\ O_2 = 3{,}95 \times 10^4\ mol\ hava$$

gereklidir. Gerekli havanın kütlesi ise

$$m_{hava} = n_{hava} \times M_{hava}$$

$$m_{hava} = (3{,}95 \times 10^4\ mol) \times (29{,}48\ g\ mol^{-1}) = 1{,}165 \times 10^6\ g = 1165\ kg$$

olarak bulunur.

$$b)\ \frac{44\ g\ CO_2}{12\ g\ C} \times 1{,}0 \times 10^5\ g = 3{,}667 \times 10^5\ g\ CO_2 = 366{,}7\ kg\ CO_2$$

meydana gelir.

6-9 KİMYASAL REAKSİYONLARDA SINIRLAYICI REAKTİFİN BELİRLENMESİ

Şimdiye kadar, kimyasal reaksiyonlar sırasında maddelerin rasgele değil, belli oranlar dahilinde birleşerek bileşikleri oluşturduklarını gördük. Örneğin

$$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$$

reaksiyonunda 2 g H_2, 16 g O_2 ile reaksiyona girerek 18 gram su oluşturur. Eğer 5 g H_2 ile 16 g O_2 reaksiyona sokulursa meydana gelecek su miktarının ne olacağını düşünelim. Denklemden de görüldüğü gibi 1/2 mol yani 16 gram O_2 için, 1 mol yani 2 g H_2 gerekli olduğundan, eldeki H_2'den ancak 2g'ı O_2 ile reaksiyona girecek ve 3 g H_2 reaksiyona girmeden kalacaktır. Burada oksijenin mol sayısı, reaksiyona girecek hidro-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

jenin mol sayısını belirlediği için sınırlayıcı reaktif adını alır. Reaksiyonda oluşacak ürünün mol sayısı da sınırlayıcı reaktif tarafından belirlenebileceğinden meydana gelen su miktarı yine 18 gram olacaktır.

Kimyasal reaksiyonlarda, birbirleriyle tepkimeye giren maddelerin eşdeğer kütle sayıları daima birbirine eşittir. Eğer, eşdeğer kütle sayıları farklı maddeler reaksiyona sokulacak olursa, eşdeğer kütle sayısı fazla olan maddenin bir kısmı reaksiyona girmeden kalır. Eşdeğer kütle sayısı daha az olan veya tamamı reaksiyona giren maddeye **sınırlayıcı reaktif** adı verilir. Bir kimyasal reaksiyonda hangi maddenin sınırlayıcı reaktif olduğu iki yolla belirlenebilir :

a) Denklemde yer alan maddelerin kütlelerinden sınırlayıcı reaktifin bulunması

Örnek 6—17: 6,5 g Zn ve 3 g HCl reaksiyona girerse hangi maddeden ne kadar artar? Kaç gram $ZnCl_2$ ve standart şartlarda kaç cm^3 H_2 meydana gelir?

Çözüm: Öncelikle reaksiyon denklemini doğru ve denkleşmiş olarak yazalım ;

$$Zn\,(k) + 2HCl\,(suda) \rightarrow ZnCl_2\,(suda) + H_2\,(g)$$
$$(65\ g) \quad (2x36{,}5\ g) \quad (136\ g) \quad (22{,}427\ g)$$

Problemde verilen miktarların kontrol edilmesi gereklidir; burada verilen maddelerin ikisi de (Zn, HCl) gram olarak verilmiştir. Denkleme göre 65 g Zn, 73 g HCl ile reaksiyona tam olarak girebilir. İlk bakışta HCl'in miktarının az olduğu görülüyor. Çünkü çinkonun miktarı, bir molünün ondabiri kadar verilmiş (6,5 g); bununla reaksiyona girebilecek hidroklorik asidin miktarı da en az formülde gerekli olan 73 gramın ondabiri kadar yani 7,3 gram olmalıydı. Oysa elimizde 7,3 gramdan daha az miktarda HCl vardır; bu nedenle hidroklorik asidin tamamı reaksiyona girerken Zn artar. O halde bu reaksiyon için sınırlayıcı reaktif HCl'dir. Şimdi de fazla olan (reaksiyona girmeyen) Zn miktarını hesaplayalım.

73 g HCl ile	65 g Zn reaksiyona girerse
3 g HCl	x

$$x = \frac{65 \times 3}{73} = 2{,}67\ g\ Zn\ harcanır.$$

6,5 - 2,67 = 3,83 g Zn reaksiyona girmeden kalır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Son olarak oluşan madde miktarlarını hesaplayalım :

73 g HCl'den	136 g $ZnCl_2$ oluşursa
3 g HCl	x

$$x = \frac{3 \times 136}{73} = 5{,}59 \text{ g } ZnCl_2 \text{ oluşur.}$$

73 g HCl'den	22,4 L H_2 gazı oluşursa
3 g HCl	x

$x = 0{,}92 \text{ L} = 920 \text{ cm}^3 H_2$ gazı oluşur.

b) Reaksiyona giren maddelerin mol sayılarından sınırlayıcı reaktifin bulunması

Örnek 6-18: Karbon yeteri kadar oksijenle yandığında

$$C\,(k) + O_2\,(g) \longrightarrow CO_2\,(g)$$

(12 g) (22,4 L) (22,4 L)

reaksiyonuna göre CO_2 gazı oluşur. 48 g karbon, normal şartlarda 250 L olan oksijenle reaksiyona girdiğinde kaç litre CO_2 oluşur? Reaktiflerden fazla olanın reaksiyona girmeden kalan miktarı ne kadardır?

Çözüm: Soruda verilen reaksiyon denkleşmiş haldedir. Sözkonusu reaksiyona göre; 1 mol karbon 1 mol O_2 ile tepkimeye girer. Önce karbon ve O_2'nin mol sayılarını hesaplayalım:

12 g C	1 mol ise
48 g C	x

$x = 4$ mol karbon

22,4 L O_2	1 mol ise
250 L O_2	x

$x = 11{,}16$ mol O_2

Reaksiyona göre verilen O_2 miktarı (11,16 mol) gerekli olandan fazla olduğu için, C sınırlayıcı reaktiftir. Şimdi de sınırlayıcı reaktif olan

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

karbonun, kaç litre O_2 ile reaksiyona gireceğini ve reaksiyona girmeden kalan O_2'nin miktarını hesaplayalım :

12 g C	22,4 L O_2 ile reaksiyona girerse
48 g C	x

$$x = \frac{48 \times 22,4}{12} = 89,6 \text{ L } O_2$$

48 g C ile 89,6 L O_2 reaksiyona girdiğine göre, reaksiyona girmeyen oksijenin hacmi,

250 - 89,6 = 160,4 L dir.

Örnek 6-19: Litresinde 0,17 g $AgNO_3$ ve litresinde 0,0293 g NaCl bulunan iki çözeltinin birer litresi karıştırılıyor. Oluşan AgCl çökeleğinin miktarını ve çözeltide kalan iyonların konsantrasyonlarını hesaplayınız. (M_{AgNO_3}=170g/mol, M_{NaCl} = 58,5 g/mol).

Çözüm:

$$AgNO_3 \text{ (suda)} + NaCl \text{ (suda)} \rightarrow AgCl \text{ (k)} + NaNO_3 \text{ (suda)}$$

(170g) (58,5 g) (143,5 g) (85 g)

Örnekte verilen $AgNO_3$ ve NaCl'ün mol sayıları

$$\frac{0,17}{170} = 0,001 \text{ mol Ag NO}_3, \qquad \frac{0,0293}{58,5} = 0,0005 \text{ mol NaCl}$$

olarak hesaplanır. Denkleme göre 1 mol $AgNO_3$, 1 mol NaCl ile reaksiyona girmektedir. Verilen maddelerin mol miktarları karşılaştırıldığında sınırlayıcı reaktifin, tamamının reaksiyona girmesi nedeniyle NaCl olduğu görülür. O halde, oluşacak AgCl'nin miktarı NaCl tarafından belirlenir.

1 mol NaCl den	143,5 g AgCl oluşursa
0,0005 mol NaCl	x

x = 0,072 g AgCl oluşur.

NaCl'ün sınırlayıcı reaktif olduğu ve toplam hacmin 2 L olduğu gözönüne alınarak, çözeltideki iyonların konsantrasyonları aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

1 mol Cl^-	1 mol Ag^+
0,0005 mol Cl^-	x

$x = 0{,}0005$ mol Ag^+ çöker

$n = 0{,}001 - 0{,}0005 = 0{,}0005$ mol Ag^+

çökmeden kalır. Çözeltide kalan gümüş iyonları konsantrasyonu ise

$$[Ag^+] = \frac{n}{V(L)} = \frac{0{,}0005 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0{,}00025 = 2{,}5 \times 10^{-4} \text{ mol / L}$$

olarak bulunur.

Na^+ ve NO_3^- iyonları çökelme olayına katılmadıklarından miktarları azalmaz; ancak toplam hacim 2 L olduğundan molar konsantrasyonları, yarı yarıya azalır.

$$[Na^+] = \frac{0{,}0005}{2} = 0{,}00025 \text{ mol / L}$$

$$[NO_3^-] = \frac{0{,}001}{2} = 0{,}0005 \text{ mol / L}$$

Cl^- iyonları ise tamamiyle çöktüğünden çözeltide hiç kalmadığı kabul edilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

PROBLEMLER

6–1) H_2SO_4, Na_2O, $MgCl_2$, $Cu(NO_3)_2$ ve $CaCO_3$ bileşiklerinde, herbir elementin % sini hesaplayınız.

6–2) % 88,9 C, % 11,1 H; % 75 C, % 25 H; % 14,5 C, % 85,5 Cl; % 17,8 H, % 82,2 N; % 5,9 H, % 94,1 O içeren bileşiklerde:

a) Atomların kütleleri oranını ve atom sayıları oranını

b) Herbir maddenin ampirik formülünü bulunuz.

6–3) Demir oksitlerinden olan magnetit % 72,36 demir içerdiğine göre bileşiğin ampirik formülünü yazınız.

6–4) Glukozun ampirik formülü CH_2O ve mol kütlesi 180,156 g/mol olduğuna göre gerçek formülünü yazınız.

6–5) Bir organik asidin mol tartısı 60 g/mol'dür. Bileşiminde % 40,01 karbon, % 53,33 oksijen ve % 6,66 hidrojen bulunduğuna göre molekül formülünü yazınız.

6–6) Aşağıdaki bileşiklerin herbirinde yeralan atomların yükseltgenme basamaklarını yazınız.

SO_2, H_2SO_3, SO_3, N_2O_5, $FeCl_2$, $FeCl_3$, $MgSO_4$, MnO_2 NH_3, HNO_2, CO, CO_2, CCl_4, $NaNO_3$, $AgCl$, CrO_3, Cr_2O_3, $KMnO_4$, K_2CrO_4, V_2O_5, PH_3, $KAl(SO_4)_2$, Ag_2O, $H_2S_2O_7$, NaH, HF ve OF_2

6–7) Aşağıdaki denklemleri denkleştiriniz.

a) $NaOH + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + H_2O$

b) $NaBr + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_3 + Br_2 + H_2O$

c) $Ag + HNO_3 \longrightarrow AgNO_3 + NO_2 + H_2O$

d) $Mg + HCl \longrightarrow MgCl_2 + H_2$

e) $CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$

f) $Fe + O_2 \longrightarrow Fe_2O_3$

g) $Fe + O_2 \longrightarrow FeO$

h) $Ag^+ + H_2S \longrightarrow Ag_2S(k) + H^+$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

6–8) (6-7) sorusunun a, b ve e şıklarını denkleştirdikten sonra birer mol H_2O, Br_2 ve $Ca(OH_2)$ elde edebilmek için sırasıyla kaçar gram NaOH, NaBr ve CaO'e ihtiyaç vardır?

6–9) (6-7) sorusunun f ve g şıklarını denkleştirdikten sonra 10'ar gram demirin tamamıyle okside dönüşmesi için kaçar gram ve kaçar mol oksijen gerekir. Elde edilen oksit miktarları kaçar gramdır?

6–10) (6-7) denkleminin (c) şıkkında 1 Atom gram Ag, HNO_3'ün aşırısı ile reaksiyona girdiğinde kaçar gram $AgNO_3$ ve NO_2 elde edilir. Elde edilen NO_2'nin içinde kaç tane N molekülü vardır?

6–11) Sınaî'de fosfor şu reaksiyonlarla elde edilir.

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3\,SiO_2 \longrightarrow 3CaSiO_3 + P_2O_5$$

$$P_2O_5 + \frac{5}{2}C \longrightarrow 2P + \frac{5}{2}CO_2$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + \frac{5}{2}C + 3\,SiO_2 \rightarrow 3CaSiO_3 + 2P + \frac{5}{2}CO_2$$

$Ca_3(PO_4)_2$ yeteri kadar kum ve kömürle karıştırılıp Fırında indirgendiğinde fosfor oluştuğu görülür. Buna göre % 30 $Ca_3(PO_4)_2$ içeren fosfat mineralinin 10 tonundan ne kadar fosfor elde edilebileceğini hesaplayınız.

6–12) Sınaî de NH_3 sentezi için

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3$$

reaksiyonundan yararlanılır. Azotun kaynağı atmosfer olduğuna göre % 20 lik NH_3 çözeltisinden 2 ton elde edebilmek için, standart şartlarda (0°C, 1 atm'de) kaç m^3 hava kullanmak gerekir. (Havanın bileşimi hacimce % 80 N_2, % 20 O_2 olarak düşünülecektir.)

6–13) Bakır filizlerinden, bakır elde etme yöntemlerinden biri de aşağıdaki reaksiyondur.

$$3\,Cu_2S\,(k) + 3\,O_2\,(g) \rightarrow 6\,Cu\,(k) + 3SO_2(g)$$

160 kg Cu_2S ve standart şartlardaki (0°C, 1 atm'de) hacmi 90 m^3 olan hava reaksiyona girdiğinde ne kadar Cu elde edilir? Hangi maddeden ne kadarı reaksiyona girmeden kalır? Havanın %20'si oksijen kabul edilecektir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

6–14) 17,8 g $AgNO_3$ ve 2,93 g NaCl ayrı ayrı suda çözülerek birbiriyle karıştırılıyor. Bu işlem sonunda AgCl çökeleği oluşuyor. Çökelek süzülüp tartıldığında ne kadar AgCl ele geçeceğini hesaplayınız. Hangi maddenin fazlası ortamda vardır?

6–15) % 68 çinko ihtiva eden Ag - Zn alaşımının 5 gramı, % 36,5'luk yoğunluğu d = 1,19 g/cm^3 olan 20 ml HCl ile reaksiyona sokuluyor.

a) Standart şartlarda kaç litre H_2 gazı oluşur?

b) Kaç g $ZnCl_2$ elde edilebilir?

c) Hangi maddeden ne kadarı reaksiyona girmeden kalır?

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM VII
GAZLAR

GİRİŞ

Maddenin üç halinden birini oluşturan gaz halinin özellikleri, sıvı ve katılara oranla çok farklıdır. Gazların hacimleri ve basınçları sıcaklıkla çok değişir ve gazlar içinde bulundukları ortamı tam olarak doldururlar. Üzerlerindeki başınç azaldığı zaman tanecikler daha serbest hareket ederler. Basınç arttıkça gaz moleküllerinin hareketleri kısıtlanır. Gazların özelliklerini tayin eden; basınç (P) hacim (V), kelvin derece cinsinden (T) sıcaklık ve miktar olmak üzere dört ana değişken sözkonusudur. Bunlardan üçü bilinirse diğer dördüncüsü hesaplanabilir. Gazların özelliklerini ve davranışlarını incelemek için belli başlı gaz kanunlarından yararlanılır. Bu kanunlar bölüm içinde açıklanacaktır. Gazların hacmini basit bir teknikle ölçmek mümkündür. Bunun en kolay yolu, gaz belli bir yere sıkıştırılarak yapılan ölçümdür. Şekil (7–3) de basit bir ölçme düzeneği görülmektedir. 0°C ve 1 atm basınç altında bütün gazların bir molleri 22,4 litrelik hacim kaplarlar ve bu **Avogadro Kanunu** olarak isimlendirilir. Hacim cm^3 (ml), dm^3, m^3 yada L gibi birimlerle ifade edilir. Gazlar için önemli değişkenlerden birisi de basınçtır. Basınç; mmHg, cmHg, atmosfer ve Newton/m^2 (Pascal) vb. birimlerle ölçülür. Fakat en önemli basınç birimi atmosfer dir ve şu şekilde tanımlanır: **76 cm yüksekliğinde, 1 cm^2 kesintideki bir civa sütununun birim yüzeye yaptığı basınç 1 atmosferdir.** Atmosfer basıncı, dünyamızı saran atmosfer tabakasının yaptığı basınçtır; deniz yüzeyinde, 0°C sıcaklıkta ve 76 cm yüksekliğindeki bir civa sütununu dengeleyebilecek basınç ta 1 atmosferdir.

h cm yüksekliğinde ve yoğunluğu d olan bir sıvı sütununun birim yüzeye yapacağı basınç (P),

$$P = h \times d \times g$$

eşitliğiyle ifade edilir. Bu eşitlikte g yerçekimi ivmesi olup 981 cm/s^2 yada 9,81 m/s^2 dir. Sözkonusu eşitlik mmHg, cmHg yada atmosfer birimindeki basınç değerlerini, diğer basınç birimlerine dönüştürmek için çok kullanışlıdır. Aşağıda bu formülü kullanarak, basınç birimleri arasındaki ilişkiler gösterilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$P = 76\,(cm) \times 13{,}59\,(g/cm^3) \times 981\,(cm/s^2)$$

$$P = 1013216\left(\frac{gcm/s^2}{cm^2}\right) = 1013216\,(din/cm^2)$$

$1\ atm = 1013216\ din/cm^2$

$$P = 0{,}76\,(m) \times 13590\,(kg/m^3) \times 9{,}81\,(m/s^2)$$

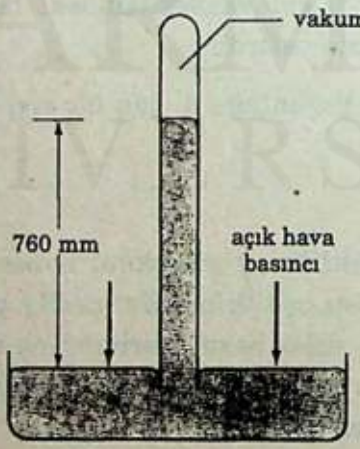
$$P = 101321{,}6\left(\frac{kg\ m/s^2}{m^2}\right) = 101321{,}6\ Newton/m^2$$

$1\ atm = 101321{,}6\ Newton/m^2 = 101321{,}6\ Pascal\ (Pa)$

$1\ atm = 76\ cmHg = 760\ mmHg$

$1\ atm = 1{,}013 \times 10^6\ din/cm^2 = 1{,}013 \times 10^5\ Pa$

Atmosfer basıncının varlığını göstermek için Şekil 7-1 de gösterildiği gibi bir deney yapılabilir. Yaklaşık 100 cm uzunluğunda temiz bir cam boru ağzına kadar civa ile doldurulur ve içinde yine civa bulunan bir kap içerisine ters çevrilerek konulur. Cam borudaki civanın bir kısmı, kısa bir süre içinde kap içine boşalır ve belirli bir seviyede sabit kalır; kaptaki civa seviyesi ile cam borudaki civa seviyesi arasındaki yükseklik farkının 76 cm olduğu gözlenir. 76 cm-Hg değerindeki basınç 1 atm basınca eşittir. Ancak şunu belirtmek gerekir ki; bu deney ancak deniz seviyesinde yapılırsa civa seviyeleri arasındaki fark 76 cm veya 760 mm dir.



Şekil 7-1: Atmosfer basıncının ölçülmesi

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

7-1 BOYLE – MARIOTTE KANUNU

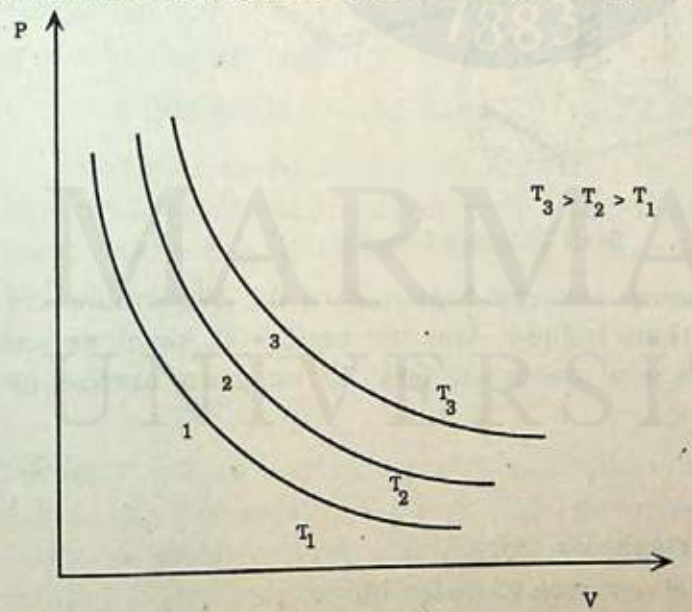
Belli kütleye sahip bir gazın basıncı ile hacminin (V) çarpımı sıcaklık değişmediği sürece sabittir. Başka bir ifade ile, kütlesi sabit olan bir gazın, sıcaklık değişmediği sürece basıncı ile hacminin çarpımı sabittir. Buna **Boyle Kanunu** denir ve matematiksel olarak

$$(PV)_{nT} = \text{Sabit} \qquad (7\text{-}1)$$

şeklinde ifade edilir. Bu eşitlikte n gazın mol sayısı, T mutlak sıcaklıktır (parantezin altında yazılmaları sabit olduklarını göstermek içindir). Gazın basıncı arttıkça hacmi azalır, hacmi arttıkça basıncı azalır. Gazlar için basınç ve hacim birbiriyle ters orantılıdır. Ancak kütle ve sıcaklık değişmemek şartıyla ikisinin çarpımı sabittir. T_1 sıcaklığında basınç ve hacim sırasıyla P_1, V_1; T_2 sıcaklığında P_2, V_2 ve T_3 sıcaklığında P_3, V_3 ise

$$P_1V_1 = P_2V_2 = P_3V_3 = \text{Sabit dir.}$$

Bu kanun grafiksel olarak Şekil 7-2'de gösterildiği gibi ifade edilir. Sözkonusu şekilde; sabit kütlede bir gazın çeşitli sıcaklıklardaki P-V değişimini ifade eden eğrilere **eş sıcaklık eğrisi** veya **izoterm** adı verilir.

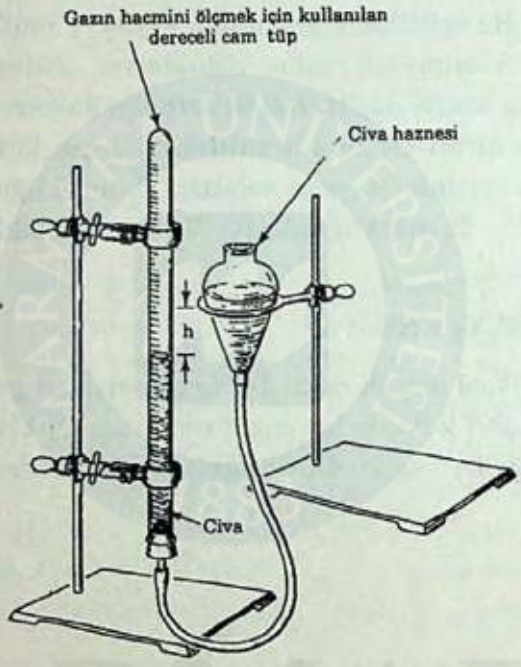


Şekil 7-2: Bir gazın T_3, T_2, T_1 sıcaklıklarındaki eş sıcaklık eğrileri veya izotermleri.

Boyle kanununun uygulanması için şekil (7-3) deki düzenekten yararlanılır veya buna benzer bir düzenek geliştirilir. Bu düzenekte bir

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

tarafı kapalı, üzeri derecelenmiş cam boru (ucu kapatılmış dereceli pipet olabilir) ile iki ucu da açık olan ikinci bir cam boru lastik hortumla birbirine bağlanır. Boru ve lastik kısımda hava vardır. Bir huni yardımıyle bir miktar civa düzeneğe boşaltılır. Ucu kapalı boru, yüksekliği sabit kalacak şekilde bir yere tutturulur. İkinci kol hareket ettirilerek kapalı kol içinde bulunan gazın üzerindeki basınç değiştirilir.



Şekil 7-3 : Boyle Düzeneği

Gazın üzerindeki basınç, atmosfer basıncına ve iki civa sütunu arasındaki yükseklik farkına bağlıdır. Atmosfer basıncı (a), kapalı ve açık koldaki civa seviyelerinin arasındaki fark (h) ise gazın üzerine uygulanan toplam basınç ;

$$P = a \pm h \qquad (7\text{-}2)$$

şeklinde ifade edilir.

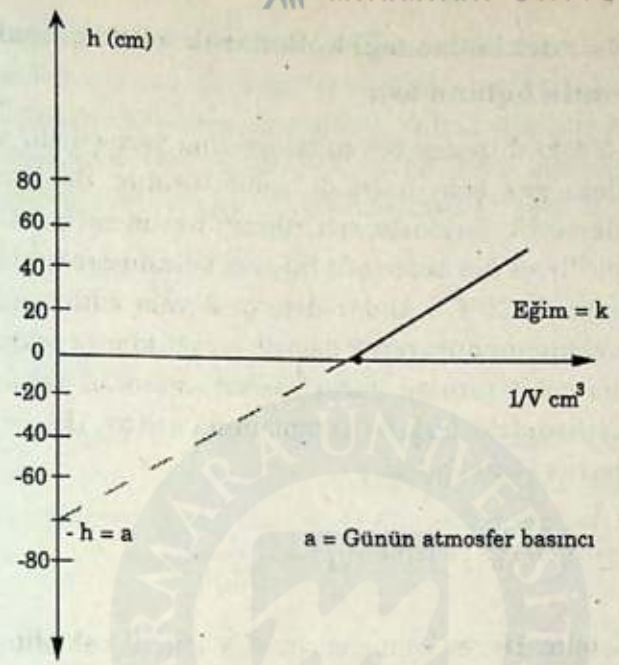
PV = sabit veya $(a+h)\,V$ = Sabit

olduğu gözönüne alınır ve sabit k ile ifade edilirse

$$(a + h)\,V = k \quad \Rightarrow \quad a + h = k / V \qquad (7\text{-}3)$$

yazılır, Şekil (7-3) deki düzenekle yapılan deneyde, ordinata iki civa seviyesi arasındaki mesafe (h), apsise de hacmin tersi (1/V) konacak olursa, Şekil (7-4) deki grafik elde edilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 7-4 : Günün atmosfer basıncının bulunması

7-3 denkleminin incelenmesinden, 1/V değeri ordinat üzerinde sıfır olduğundan a+h = 0, a= –h cm olur. Böylece denel olarak günün atmosfer basıncı bulunabilir.

7-2 CHARLES VEYA CHARLES - GAY-LUSSAC KANUNU

Sabit basınç altında tutulan ve miktarı belirli bir gazın, sıcaklığı değiştirildiğinde hacmi de değişir. Benzer şekilde hacmi sabit tutulan bir gazın sıcaklığı değiştirildiğinde basıncı da değişir. Bu iki ifade aşağıdaki gibi özetlenebilir:

$$(V)_P = V_O (1+ \alpha t) \qquad (7\text{-}4)$$

$$(P)_V = P_O (1+ \alpha t) \qquad (7\text{-}5)$$

Burada P_O , V_O sırasıyla gazın 0°C deki basıncı ve hacmi; P, V ise t°C daki basınç ve hacmidir (α = 1 / 273,16 , t : herhangi bir sıcaklık). Bu kanun şu şekilde de ifade edilebilir: Basıncı sabit tutulan bir gazın sıcaklığı 1°C arttığında, hacmi 0°C daki hacminin 1/273,16 sı kadar artar. Benzer şekilde hacmi sabit tutulan bir gazın sıcaklığı 1°C arttırıldığında, basıncı, 0°C daki basıncının (1/273,16) sı kadar artar.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

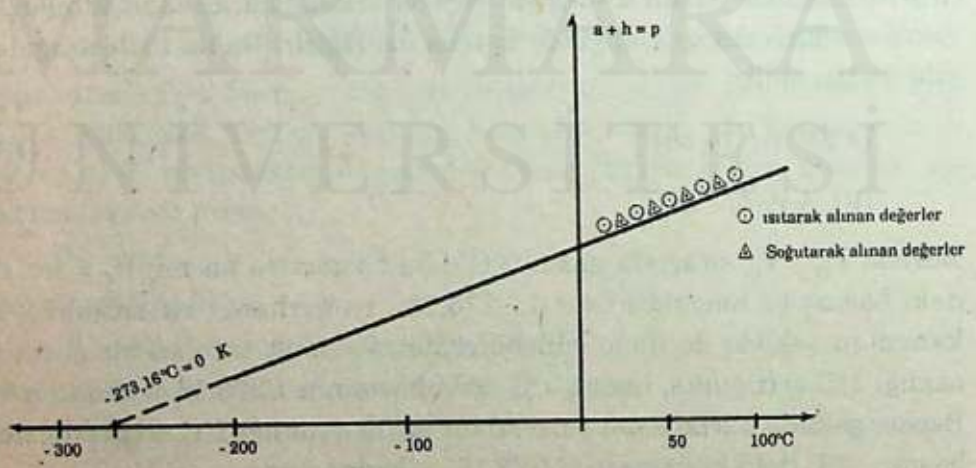
Şekil (7-3) deki düzeneği kullanarak mutlak sıcaklık derecesinin bulunması:

Şekil 7-3'deki düzenek bir su banyosuna yerleştirilir ve düzeneğin kapalı kolundaki gaz belli hacimde sabit tutulur. Su banyosunun sıcaklığı 10'ar derecelik farklarla arttırılarak hacim sabit kalacak şekilde açık kol yükseltilir ve her seferinde iki civa sutunu arasındaki yükseklik farkı (h) okunur. 60-70°C'a kadar deneye devam edilir. Aynı deney su banyosunun sıcaklığını düşürerek değişik sıcaklıklarda tekrar edilir. Her ölçümde, hacmi sabit tutulan gazın basıncı, atmosfer basıncı (a) ile iki civa sutunun arasındaki farkın (h) toplamına eşittir. $(P)_V = a + h$ eşitliği göz önüne alınarak (7-2) ifadesi;

$$(P)_V = (a+h)_V = P_0(1+\alpha t) = P_0\left(1+\frac{t}{273,16}\right) \qquad (7\text{-}6)$$

şeklinde yazılabilir. Deney sonuçları grafiğe geçirilecek olursa şekil (7-5) 'deki durum elde edilir. Gerek ısıtırken gerekse soğuturken alınan noktalar birleştirildiğinde elde edilen doğru, sıcaklık eksenini –273,16°C' ta keser. Bu sıcaklığa **mutlak sıfır noktası** adı verilir ve 0 K şeklinde ifade edilir. Dolayısıyla; -273,16 °C, 0 K' e karşılık gelir. Mutlak sıfır noktasında $(P)_V = 0$ dır.

$$P_0\left(1+\frac{t}{273,16}\right) = 0 \rightarrow P_0 + \frac{P_0 t}{273,16} = 0 \rightarrow P_0 = -\frac{P_0 t}{273,16}$$



Şekil 7-5 : Mutlak sıcaklık derecesinin bulunması

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(7-6) ifadesine göre basınç sabit tutulduğunda, hacim ve sıcaklık arasındaki değişimin de doğrusal olduğu görülür. Bu kez de aynı düzenek kullanılarak deney yapılabilir. Yalnız sıcaklık değiştirildiğinde iki koldaki civa seviyeleri arasındaki farkın yani basıncın daima sabit tutulması gerekir. Bu kanundan şu iki matematiksel ifade yazılabilir:

$$\left(\frac{P}{T}\right)_{V,n} = \text{sabit} \qquad \left(\frac{V}{T}\right)_{P,n} = \text{Sabit}$$

7-3 GENEL GAZ DENKLEMİ

Boyle-Mariotte ve Charles-Gay-Lussac kanunlarından yararlanılarak; basınç, hacim ve sıcaklığın yer aldığı genel bir denklem türetilebilir. Her iki kanunda da madde miktarı sabit kabul edilerek şu matematiksel ifadeler çıkarılmıştı:

$$(P_1\ V_1)_{T,n} = P_2\ V_2 = P_3\ V_3 = \ldots\ldots\ldots = (P_n\ V_n)_{T,n} \qquad (7\text{-}7)$$

$$\left(\frac{P_1}{T_1}\right)_{V,n} = \frac{P_2}{T_2} = \frac{P_3}{T_3} = \ldots\ldots\ldots = \left(\frac{P_n}{T_n}\right)_{V,n} \qquad (7\text{-}8)$$

Şimdi de (7-7) ve (7-8) ifadelerinde aynı P' basıncına denk olacak bir basınç seçelim. Karıştırmamak için Boyle - Mariotte ifedesinde bu basıncın P_1 basıncına eşit olduğunu düşünelim. Bu durumda (7-7) ifadesi

$$P'.\ V_1 = P_2\ V_2 \rightarrow P' = \frac{P_2\ V_2}{V_1} \quad \text{olur.} \qquad (7\text{-}9)$$

olur. Charles - Gay-Lussac ifadesinde T_2 sıcaklığındaki basıncı öyle ayarlayalım ki (7-9) daki P' basıncına eşit olsun. Bu durumda (7-8) ifadesi

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P'}{T_2} \rightarrow P' = \frac{P_1\ T_2}{T_1} \quad \text{olur.} \qquad (7\text{-}10)$$

olur. (7-10) daki P' nün değeri (7-9) da yerine konulacak olursa

$$\frac{P_1\ T_2}{T_1} = \frac{P_2\ V_2}{V_1} \Rightarrow \frac{P_1\ V_1}{T_1} = \frac{P_2\ V_2}{T_2} = \text{sabit} \qquad (7\text{-}11)$$

olur. (7-11) eşitliğindeki sabit K şeklinde ifade edilirse, genel olarak

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$PV = KT \qquad (7\text{-}12)$$

ifadesi bulunur. (7-12) ifadesine **genel gaz denklemi** adı verilir. Bu ifade değişik sıcaklık, hacim ve basınçlarda 1 mol ideal gaz için aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\left.\begin{aligned} P_1V_1 &= KT_1 \\ P_2V_2 &= KT_2 \\ &\vdots \\ P_nV_n &= KT_2 \end{aligned}\right\} \quad \frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} = \ldots\ldots\ldots = \frac{P_nV_n}{T_n}$$

7-4 EVRENSEL GAZ SABİTİ

(7-12) ifadesindeki K sabitinin içinde hem mol sayısı(n) hem de tüm gazlar için aynı değerde olan ve adına **evrensel gaz** sabiti (R) denen başka bir sabit vardır. (7-12) ifadesi

$$pV = nRT \qquad (7\text{-}13)$$

halini alır. Diğer yandan standart şartlarda (0°C ve 1 atm) tüm gazların bir mollerinin hacmi 22,4 L dir. n = 1 alındığında (7-14) ifadesi

$$R = \frac{PV}{1T} \qquad (7\text{-}15)$$

şeklini alır. P = 1 atmosfer, bir mol gazın 0°C deki hacmi 22,4 L , T = 273,16 derece kelvin ve n = 1 mol yerlerine konursa R'nin değerleri aşağıdaki gibi bulunabilir:

$$R = \frac{1(\text{Atm}) \times 22{,}4\,(\text{L})}{273{,}16\,(\text{derece}) \times 1} = 0{,}082 \text{ L atm mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$R = \frac{76 \text{ cm} \times 13{,}59 \text{ g/cm}^3 \times 980{,}7 \text{ (cm/s}^2) \times 22400 \text{ cm}^3}{273{,}16 \text{ derece} \times 1 \text{ mol}}$$

$$R = 8{,}31 \times 10^7 \text{ din x cm mol}^{-1} \text{ derece}^{-1} = 8{,}314 \times 10^7 \text{ erg mol}^{-1} \text{ der}^{-1}$$

10^7 erg = 1 joule 1 cal = 4,18 joule

$R = 8{,}31 \times 10^7$ erg mol^{-1} der^{-1} = 8,31 J mol^{-1} der^{-1} = 1,98 cal mol^{-1} der^{-1}

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(7-13) ifadesinde P = 1 atm , V = 22,4 L T = 273,16 K alındığında

$$R = \frac{1 \text{ atm} \times 22{,}4 \text{ L}}{273{,}16 \text{ derece} \times 1 \text{ mol}} = 0{,}082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ der}^{-1} \text{ olur.}$$

R evrensel gaz sabiti olup, tüm gazlar için aynı değere sahiptir.

Gazın miktarı bir mol yerine bir molekül olarak düşünülürse, bu durumda tek bir gaz molekülü başına gaz sabiti bulunmuş olur. Bu durumda evrensel gaz sabiti R'yi bir moldeki molekül sayısına yani Avogadro (N) sayısına bölmek gerekir. Bu şekilde elde edilen gaz sabitine **Boltzmann** sabiti denir ve (k) ile gösterilir.

$$k = \frac{R}{N} = \frac{8{,}31 \times 10^{7} \text{ erg}^{*} \text{ mol}^{-1} \text{der}^{-1}}{6{,}02 \times 10^{23} \text{ molekül mol}^{-1}} = 1{,}38 \times 10^{-16} \text{ erg molekül}^{-1} \text{ der}^{-1} =$$

$1{,}38 \times 10^{-23}$ J molekül^{-1} der^{-1} = $3{,}30 \times 10^{-24}$ cal molekül^{-1} der^{-1} =

$1{,}36 \times 10^{-25}$ L atm molekül^{-1} der^{-1}

7-5 İDEAL GAZLAR

Gazların hareketlerinin sıcaklık ve basınca bağlı olarak çok değiştiği 7-1 ve 7-2 kısımlarında açıklanmıştı. He, Ne, Ar, Kr, gibi gaz moleküllerinin tek atomlardan, diğer bazı gaz moleküllerinin (H_2, N_2, O_2 v.s) iki atomdan, bir kısmının da ikiden fazla ve değişik atomlardan oluştukları (SO_2, CO_2, NO_2 v.s) şimdiye kadar incelenen konularda görülmüştü. Hangi tip gaz olursa olsun hareketleri sırasında tanecikler (atom veya moleküller) birbirleriyle çarpışmak zorundadır. Bir gazın basıncı ve sıcaklığı ne kadar düşük olursa olsun, belirli bir hacim içinde bulunan gaz taneciklerinin sayısı hiç de küçümsenecek miktarda değildir.

Örnek 7-1:

– 50°C da ve 0,01 atm basınçta 30 m^3 hacmindeki odada bulunan oksijen moleküllerinin sayısını bulunuz.

---

din = g $\frac{cm}{s^2}$

*erg = din x cm

din x cm = g $\frac{cm}{s^2}$ x cm = g cm^2 / s^2 = erg

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm : (7-13) ifadesinden önce mol sayısını bulalım :

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{0{,}01\ (atm)\ 30.000\ (L)}{0{,}082\ (L\ atm\ mol^{-1}\ der^{-1})\ (273{,}16 - 50)\ (der^{-1})}$$

$n = 16{,}39$ mol

$16{,}39 \times 6{,}02 \times 10^{23} = 98{,}69 \times 10^{23}$ tane molekül vardır.

Yukarıdaki örnek gösteriyor ki ne kadar düşük basınç ve sıcaklık sözkonusu olursa olsun ortamda bulunan moleküllerin sayısı son derece fazladır. Bu çok sayıdaki moleküller hareketleri sırasında birbirleriyle sonsuz sayıda çarpışır; bu sırada moleküllerin şekli değişebilir, birbirleriyle enerji alışverişinde bulunurlar ve bazı moleküller soğurken bazıları ısınır. Çarpışmalar esnasında bazı gazların ise çarpışmadan önce ve sonraki enerjilerinde ve ısılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Gazların basıncı arttıkça hacimleri azalır. Hacim azalınca da taneciklerin çarpışma sayısı artar. Tersi gerçekleştiğinde, yani basınç azalınca hacim artacağı için gaz tanecikleri daha serbest hareket etme imkanı bulurlar ve çarpışma sayısı azalır. Gözlemler; basınç arttırıldığında bazı gazların sıcaklıklarının arttığını, basınç azalınca da düştüğünü, bazı gazların sıcaklıklarının ise değişmediğini göstermiştir. Yani bazı gazlar için basınç arttırıldığında sıcaklık artmaz, basınç azaltıldığında ise sıcaklık düşmez. Bu tür gazlara **İdeal gaz** adı verilir. İdeal gaz tanımına tamamiyle uyan hemen hemen hiçbir gaz yoktur. Ancak He, Ne, Ar, Kr, Xe gibi soy gazlar ile H_2 gazı düşük basınç ve sıcaklıkta ideal gaz gibi davranırlar. Şunu hemen belirtmekte fayda vardır: İyi ki tüm gazlar ideal gaz değildir; aksi halde havayı soluyamazdık, evlerimizde kullanılan soğutucular ve havalandırma sistemleri çalışamazdı, kısacası hayat felç olurdu.

İdeal gazlar diğer bir başka deyişle $PV = nRT$ ifadesine tüm şartlarda uyan gazlardır. Problem çözümünde ve çeşitli ifadelerin çıkarılmasında gazları ideal gaz gibi düşüneceğiz; fakat yine de hiçbir gazın tamamiyle ideal gaz olmadığını unutmamak gerekir.

7-6 GAZLARIN KİNETİK TEORİSİ

Gazların özellikleri incelenirken, hacimlerinin basınca büyük ölçüde bağlı olduğu açıklanmıştı. Gazların kendi taneciklerinin hacmi, içinde hareket ettikleri hacim yanında çok küçüktür. Gaz moleküllerinin hareketleri gelişigüzeldir; yani tamamiyle serbest hareket ederler. Gaz moleküllerinin hareketleri; gazların cinsine, molekül büyüklüğüne ve ba-

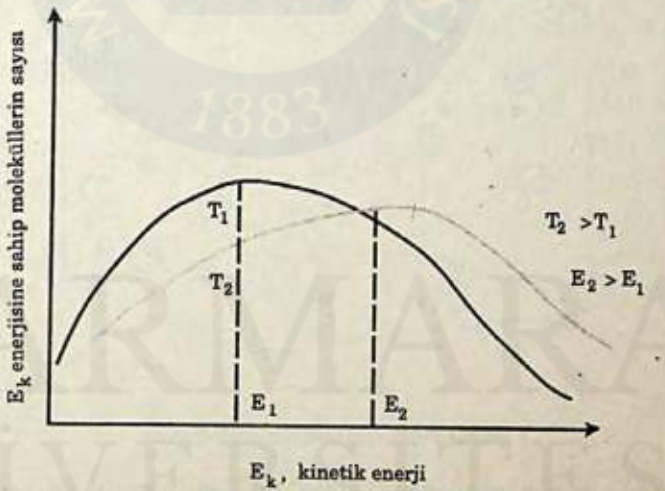
sınca bağlıdır. Hareket halinde bulunan cisimlerin bir enerjisi vardır ve bu enerjiye kinetik enerji adı verilir. Kinetik enerji,

$$E_k = \frac{1}{2} mv^2 \qquad (7\text{-}14)$$

şeklinde ifade edilir. Burada m, v hızı ile hareket eden gaz taneciklerinin kütlesini, E_k, taneciklerin kinetik enerjisini göstermektedir. Gazı oluşturan taneciklerin hızları birbirinden farklıdır. Bunun için (7-14) ifadesindeki hız, ortalama hızı göstermektedir. Bir gazı oluşturan taneciklerin sayısı n ise; ve herbir taneciğin hızı ayrı ayrı v_1, v_2, v_3 .....v_n şeklinde farklı olacağından ortalama hız

$$v_{ort} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + \ldots\ldots\ldots\ldots v_n}{n} \qquad (7\text{-}15)$$

şeklinde yazılabilir. Gaz taneciklerinin hızı sıcaklıkla önemli ölçüde değişir. Gaz taneciklerinin hızı, dolayısıyla kinetik enerjileri sıcaklığa bağlı olarak şekil 7–6'da görüldüğü gibi değişmektedir.



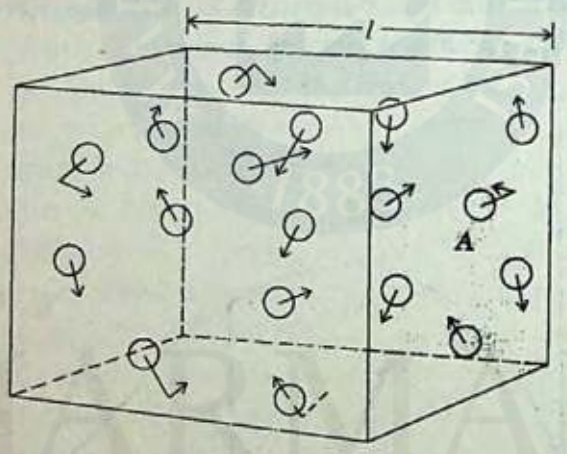
Şekil 7-6: İki farklı sıcaklıktaki gaz moleküllerinin enerji dağılımı.

Şekilden de görüldüğü gibi düşük sıcaklıktaki (T_1) maksimum sayıdaki taneciklerin enerjileri küçüktür. Bir başka ifade ile düşük sıcaklıkta ki moleküllerin çoğu az enerjiye sahiptir. Eğri maksimumdan sonra azalmaya devam etmektedir. Yani maksimumun sağında yüksek enerjiye sahip taneciklerin sayısı azalmaktadır. Yüksek sıcaklıkta (T_2) ise eğrinin maksimumu sağa kaymıştır. Yani ortamdaki moleküllerin çoğu yüksek enerjilidir. Aynı şekilde eğride sağa doğru devam edildikçe

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

yüksek enerjiye sahip moleküllerin sayısı azalmaktadır. Her iki eğrinin incelenmesinden şu sonucu çıkarmak mümkündür: Bir gazı oluşturan taneciklerin hepsi aynı enerjiye sahip değildir. Düşük enerji ve yüksek enerjiye sahip olan gaz mülekülleri sayıca az, orta enerjiye sahip olanlar ise oldukça fazla sayıdadır. Bu orta enerjiye sahip tanecikler yüksek sıcaklıkta daha çok enerjiye sahiptirler.

Bir kenarı l ve bir yüzü A olan küp şeklinde bir kutu içindeki moleküllerin hareketlerini düşünelim Şekil (7-7). Gaz taneciklerinin hareketleri tamamiyle serbesttir ve birbirleriyle sonsuz sayıda çarpışırlar. Şekil (7-7) deki kutu içinde bulunan taneciklerin kendi hacimleri, kutu hacminin yanında ihmal edilecek kadar küçüktür. Bundan dolayı tanecikler boşlukta yüzen cisimler gibi düşünülebilir. Tanecikler, birbiriyle çarpışmalarının dışında kutunun duvarlarına da çarparlar.



Şekil 7-7: Gazların Kinetik Tanımı

Şimdi kutunun birim alanına (A) gaz moleküllerinin çarpmasından dolayı oluşan basıncı düşünelim. Bir taneciğin kübün duvarlarına çarpmadan önceki momentumu* mv, çarpıp geriye döndükten sonraki momentumu da -mv dir. Momentumdaki toplam değişim mv-(-mv) = 2 mv olur. Duvarlara yapılan çarpışma sayısı gazın hızı ile orantılıdır. Moleküllerin kübün bir yüzüne çarpması için aldıkları yol 2l dir. Hızları v olduğu için bu çarpışmanın frekansı v/2l olur.

* Momentum : bir cismin kütlesi ile hızının çarpımıdır.

Böylece kütlesi m olan molekülün A yüzeyine uygulayacağı kuvvet $2mv^2 / 2l = mv^2/l$ dir. Kübün içinde bulunan taneciklerin sayısı n olsun. Bunların 1/3'ü A yüzeyine ve karşı tarafa, 1/3'ü alt ve üst yüzeylere, 1/3'ü de ön ve arka yüzeyler üzerine basınç yapar. Yani A yüzeyi üzerine gösterilen basınç $1/3\ nmv^2/Axl$ dir. A x l kübün hacmi V dir. Buradan basınç için

$$P = \frac{nmv^2}{3\,Axl} = \frac{nmv^2}{3V} \qquad (7\text{-}16)$$

$$PV = \frac{1}{3} nmv^2 \qquad (7\text{-}17)$$

ifadeleri elde edilir. Diğer taraftan $E_k = 1/2\ mv^2$ eşitliği göz önüne alınarak

$$PV = \frac{1}{3} n \left(\frac{1}{2} mv^2\right) 2 = \frac{2}{3} n E_k \qquad (7\text{-}18)$$

yazılabilir. PV çarpımının (7-1) ifadesine göre sabit olduğu ve (7-18) ifadesinden de kinetik enerji ile orantılı olduğu göz önüne alınırsa, sabit sayıdaki molekül için bir gazın kinetik enerji toplamının sabit olduğu ortaya çıkar. Bu düşüncelerden hareket ederek ve de (7-13) ifadesi göz önüne alınarak,

$$PV = n\,RT = \frac{2}{3} n E_k \qquad (7\text{-}19)$$

veya

$$\frac{3}{2} RT = E_k \qquad (7\text{-}20)$$

yazılabilir. Buradan bir gazın sıcaklığının kinetik enerjisi ile orantılı olduğu kolayca anlaşılır.

7-7 GRAHAM DİFÜZYON KANUNU

Gaz moleküllerinin sürekli hareket halinde olduklarını çeşitli denemelerle anlamak mümkündür. Bu amaçla aşağıdaki gibi basit bir deney yapılabilir:

Kapısı ve penceresi kapalı, hava akımının hiç olmadığı bir odada, sizin oturduğunuz yerden uzak bir yerde arkadaşınız bir miktar kolonya

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

döksün ve kendisi de size yaklaşmasın. Kolonyayı döktükten belli bir süre sonra kokusunu siz de duyarsınız. Kolonya buharları odanın her tarafına yayıldığı için kokusunu hissedersiniz. Benzer deneyi Laboratuvarda amonyak ile (NH_3) yapabilirsiniz. Bu olay, gazların birbiri içinde difüzlendiğini ve her tarafa doğru serbestçe yayıldıklarını gösterir.

Gazların boşlukta yayılma, ince deliklerden kaçış ve birbiri içersinde yayılma hızları; gazların molekül tartılarının ve yoğunluklarının kareköküyle ters orantılıdır. Mol kütleleri tartıları M_1 ve M_2 olan iki gaz düşünelim.

$$\left.\begin{aligned} v_1 &= \frac{k}{\sqrt{M_1}} = \frac{k}{\sqrt{d_1}} \\ v_2 &= \frac{k}{\sqrt{M_2}} = \frac{k}{\sqrt{d_2}} \end{aligned}\right\} \quad \frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} \qquad (7\text{-}21)$$

Bu ifadelerde v_1, M_1, d_1 ve v_2, M_2 ve d_2 sırasıyle her iki gazın difüzyon hızlarını, mol kütlelerini ve yoğunluklarını göstermektedir. Burada k orantı sabitidir. (7-21) ifadesinden görüleceği gibi molekül ağırlığı büyük olan gazların yayılma hızı daha küçüktür.

Gazların difüzyon hızları ile mol kütleleri arasındaki ilişkiyi anlamak için şu şekilde bir deney yapılabilir: Şekil (7-8) deki gibi 50-60 cm uzunluğunda, 1,5-2 cm çapında bir cam boru yatay olarak bir spora tutturulur. Borunun ağızlarını sıkıca kapatacak şekilde iki lâstik tıpa alınır. Tıpaların boru içerisine gelecek kısımlarına çivi ile oyuk açılarak birer kibrit çöpü veya başka bir çöp sıkıca yerleştirilir. Çöp ve mantarların boru içindeki kısımlarının aynı uzunlukta olmalarına özen gösterilir. Çöplerin ucundaki pamukların biri derişik NH_3, diğeri de derişik HCl'e batırılır ve her ikisi aynı anda borunun uçlarına yerleştirilir. Bir süre sonra borunun ortasından HCl tarafındaki kısma daha yakın bir yerde beyaz bir halka görülür. Beyaz halkanın gözlendiği noktada gerçekleşen reakşiyon şu şekilde yazılabilir.

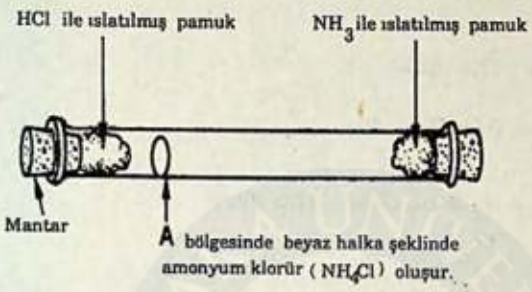
$$NH_3(\text{buhar}) + HCl(\text{buhar}) \rightarrow NH_4Cl(\text{katı})$$

Borunun içinde NH_3 ve HCl buharlarının (gazlarının) aldığı yollar cetvel ile ölçülür ve (7-21) ifadesinden

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\frac{NH_3\text{'ün aldığı yol (cm)}}{HCl\text{'in aldığı yol (cm)}} = \sqrt{\frac{M_{HCl}}{M_{NH_3}}} = \sqrt{\frac{36,5}{17}} \cong 1,46$$

bulunmalıdır.



Şekil 7-8 : Gazların yayılma hızlarının ölçülmesi

7-8 DALTON'UN KISMİ BASINÇLAR KANUNU

Bir gaz karışımını oluşturan gazların kısmi basınçlarının toplamı, gaz karışımının toplam basıncına eşittir.

$$P_T = P_1 + P_2 + P_3 + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + P_n \qquad (7\text{-}22)$$

Burada P_T gaz karışımının toplam basıncını, P_1, P_2, P_3, P_n herbir gazın kısmi basıncını göstermektedir. **Bir gazın kısmi basıncı,** sıcaklık ve hacim ayni kalmak koşulu ile; gazın tek başına olduğu zaman göstereceği basınca eşittir. Aynı hacim içinde ve aynı sıcaklıktaki herbir gazın mol sayıları n_1, n_2, n_3 .....n_n kısmi basınçları ise P_1, P_2, P_3, ... P_n olsun. Genel gaz denklemi herbir gaz için yazılacak olursa

$$\left.\begin{aligned} P_1V &= n_1RT \\ P_2V &= n_2RT \\ P_3V &= n_3RT \\ &\vdots \\ P_nV &= n_nRT \end{aligned}\right\} \quad V\left(P_1 + P_2 + P_3 + \ldots\ldots\ldots P_n\right) = RT\left(n_1 + n_2 + n_3 + \ldots\ldots + n_n\right)$$

$$V.\,P_T = n_TRT \qquad (7\text{-}23)$$

olur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Şimdi düşüncelerimizi içinde sadece iki gaz bulunan bir karışım için yoğunlaştıralım. Bu durumda şu eşitlikler yazılabilir:

$$P_1 V = n_1 RT$$
$$(P_1 + P_2) V = (n_1 + n_2) RT$$

Bu iki ifade taraf tarafa bölünürse

$$\frac{P_1}{P_1 + P_2} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \Rightarrow P_1 = (P_1 + P_2) \frac{n_1}{n_1 + n_2} \qquad (7\text{-}24)$$

veya $P_1 + P_2 = P_T$ ve $n_1 + n_2 = n_T$ olacağına göre

$$P_1 = P_T \cdot \frac{n_1}{n_T} \quad \text{ve} \quad P_2 = \frac{n_2}{n_T} \cdot P_T \qquad (7\text{-}25)$$

olur. (n_1 / n_T) ve (n_2 / n_T), herbir gazın karışımındaki mol kesirlerini göstermektedir. (7-24) ve (7-25) eşitliklerinden de görüldüğü gibi bir gaz karışımında gazlardan birinin **kısmi basıncı**; toplam basınçla o gazın mol kesrinin çarpımına eşittir.

Örnek 7-2 : 0,5 mol oksijen, 0,3 mol hidrojen ve 0,4 mol azottan meydana gelmiş bir gaz karışımının toplam basıncı 1,5 atm olduğuna göre herbir gazın kısmı basıncını bulunuz.

Çözüm :

$$n_{O_2} + n_{H_2} + n_{N_2} = n_T = 0,5 + 0,3 + 0,4 = 1,2 \text{ mol}$$
$$P_{O_2} + P_{H_2} + P_{N_2} = P_T = 1,5 \text{ atm.}$$

7-25 ifadesine göre herbir gazın kısmi basıncı şu şekilde hesaplanır:

$$P_{O_2} = \frac{0,5}{1,2} \times 1,5 = 0,625 \text{ atm.}$$

$$P_{H_2} = \frac{0,3}{1,2} \times 1,5 = 0,375 \text{ atm.}$$

$$P_{N_2} = \frac{0,4}{1,2} \times 1,5 = 0,500 \text{ atm.}$$

$$P_T = \frac{1,2}{1,2} \times 1,5 = 1,5 \text{ atm.}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

7-9 GERÇEK GAZLAR

7-5 de ideal gazların tanımı verilmiş ve gazların büyük bir çoğunluğunun ideal olmadıkları açıklanmıştı. İdeal gazlar PV = nRT ifadesine daima uyarlar. Buna karşılık ideal olmayan gazlar ise bu ifadeden bazı sapmalar gösterirler. Yani PV = nRT eşitliğini her zaman sağlamazlar. Yine H_2 ve soy gaz denen He, Ne, Ar, v.s. dışındaki gazların, genel gaz denkleminı her zaman sağlayamadıkları belirtilmişti. Yüksek basınçlarda ve mutlak sıfır noktası civarındaki sıcaklıklarda bu sapma daha da fazladır.

Bir gazın bulunduğu ortamın hacmini V' ile ifade edelim. Bu hacim içindeki gaz taneciklerinin hacmi de b olsun. Taneciklerin arasındaki boşlukların toplam hacmi de V ise, V' = b +V dir. Orta basınç ve sıcaklıklarda V' ve V birbirinden çok farklı değildir. Çok yüksek ve çok düşük basınçlar ile çok yüksek ve çok düşük sıcaklıklarda V' ve V birbirinden çok farklı olur. n mol gaz için (7-11) ifadesi

$$P(V' - nb) = nRT \qquad (7\text{-}26)$$

şeklini alır. V' – nb gaz taneciklerinin serbest hareket ettikleri hacim, yani V dir.

Gazın basıncını öyle yükseltelim ki, molekülleri birbirine son derece yakınlaştıralım. Gazın üzerindeki basınç arttırılır ve tanecikler birbirine çok yaklaştırılırsa tanecikler arasında çarpışma etkisinden başka moleküllerin birbirini çekme kuvvetleri de rol oynamaya başlar. Gazın üzerine uygulanan basınç P olsun. Gazda gözlenen basıncın ise uygulanandan farklı olduğu görülür. Gözlenen basınca P' diyelim. P basıncı, gözlenen P' basıncı ve moleküller arasındaki çekim kuvvetlerinden oluşur. Moleküller arasındaki çekim kuvvetini a ile ifade edelim. V' toplam hacmindeki taneciklerin (atom, molekül) mol sayısı n ise birim hacimdeki taneciklerin mol sayısı, bir başka ifade ile gazın konsantrasyonu (n/V') olur. O halde tanecikler arasındaki çekim kuvveti n ile doğru, V' ile ters orantılıdır. Yani konsantrasyon ne kadar küçük ise çekim kuvvetleri de o kadar az olur. Buna karşılık konsantrasyon arttıkça çekim kuvvetleri de artar. Birim hacim içinde düşünülen tanecik, sağından ve solundan gelen kuvvetlerin etkisi altında kalacağından, tanecik üzerine etki eden kuvvet (n/V') (n/V') = $(n/V')^2$ çarpımı ile orantılıdır. Bu durumda gazın üzerine uygulanan P basıncı

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$P = P' + a\left(\frac{n}{V'}\right)^2 \qquad (7\text{-}27)$$

şeklinde ifade edilebilir. Serbest hacim V = V' – b olduğundan ideal gaz denklemi

$$(PV)_{ideal} = \left[P' + a\left(\frac{n}{V'}\right)^2\right](V' - nb) = nRT \qquad (7\text{-}28)$$

şeklinde yazılabilir. Bu ifade van der Walls denklemi olarak bilinir ve ideal olmayan, bir başka ifade ile **gerçek gazlara** uygulanan denklemdir. Bu denklemden başka pekçok gerçek gaz denklemleri vardır. Ancak burada sadece bazılarının isimlerinden söz edilecektir. Bunların en önemlileri aşağıda verilmiştir:

Berthelot Hal Denklemi :

$$\left(P + \frac{a}{TV^2}\right)(V-b) = RT \qquad (7\text{-}29)$$

Semboller; van der Waals denklemindeki anlamlarındadır.

Diéterici Hal Denklemi :

$$P = P_i \cdot e^{-a/RTV} \qquad (7\text{-}30)$$

P gerçek gazın, P_i ideal gazın basıncını gösterir. a, van der Wals denklemindeki anlamındadır.

R. Clausius Hal Denklemi :

$$\left[P + \frac{a}{T(V+C)^2}(V-b) = RT\right] \qquad (7\text{-}31)$$

Burada C = 0,85 b olarak bilinen diğer bir sabittir.

Beattie -Bridgeman Hal Denklemi :

$$P + \frac{RT(1-C)}{V^2}(V+B) - \frac{A}{V^2} \qquad (7\text{-}32)$$

A,B ve C sabitleri denel olarak bulunan değerlerdir.

H. K. Onnes Hal Denklemi

$$PV = RT\left[1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \ldots\ldots\right] \qquad (7\text{-}33)$$

B(T), C(T) .... sıcaklığa bağlı katsayılardır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

7-10 GAZLARIN YOĞUNLUK VE MOL KÜTLELERİNİN TAYİNİ

Gazların yoğunluklarıyla mol kütlelerini tayin etmek için çok değişik yöntemler vardır. Burada sadece bir tanesinden kısaca söz edilecektir. Yoğunluk tayininde esas prensip belli hacimdeki bir gazın kütlesini bulmaktır. Kütle ve hacim belli olunca d = m/V ifadesinden yoğunluk hesaplanır.

Genel gaz denklemi **PV = nRT** ifadesiyle verilmişti. Genel gaz denkleminde n yerine m/M değeri konulacak olursa

$$PV = \frac{m}{M} RT \qquad (7\text{-}34)$$

ifadesi elde edilir. Burada n mol sayısını, m gazın kütlesini, M ise gazın mol kütlesini göstermektedir. gazın yoğunluğu d = m/V olduğundan, eşitlik yeniden düzenlenirse

$$P = \frac{m}{V} \cdot \frac{RT}{M} = \frac{d}{M} RT \qquad (7\text{-}35)$$

veya

$$M = \frac{d}{p} RT \qquad (7\text{-}36)$$

$$d = \frac{PM}{RT} \qquad (7\text{-}37)$$

eşitlikleri elde edilir. Gazın değişik basınçlarda ve sabit sıcaklıkta m/V oranları ölçülecek olursa her basınç için ayrı bir m/V değeri bulunur. Gazların hacimleri basınçla değiştiği için yoğunlukları da basınca bağlı olarak değişir. d/P oranlarını ordinata P değerlerini absise alarak bir grafik çizildiğinde; P = 0 için grafikten d/P oranı bulunarak, d basınçtan bağımsız olarak tayin edilebilir. d bilinirse (7-36) ifadesinden de M (mol tartısı) hesaplanabilir. Bu işlem için 0°C da ve sabit kütledeki bir gazın değişik basınçlardaki hacimleri şekil (7-3) deki gibi bir düzenekle tayin edilebilir. m belli olduğundan, m/V oranından da d hesaplanabilir.

d/P = f(P) grafiği çizilecek olursa lineer bir doğru elde edilir. Doğrunun ordinat eksenini kestiği noktada d basınçtan bağımsız olarak hesaplanmış olur. Buradan bulunacak d/P değeri (7-36) ifadesinde yerine konulacak olursa M bulunabilir.

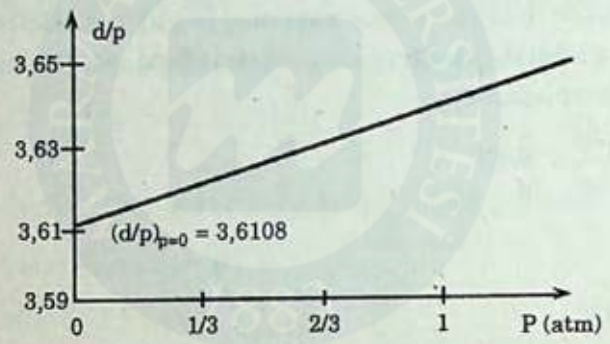
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Örnek 7-3 : Hidrojen bromürün 0°C'de basınca karşılık hacimlerinin okunmasıyla hesaplanan d değerlerinden, aşağıdaki çizelge hazırlanmıştır.

P(atmosfer)	1	2/3	1/3
d (g/litre)	3,6444	2,4220	1,2074
d/P	3,6444	3,6330	3,6220

Buna göre hidrojen bromürün mol kütlesini bulunuz.

Çözüm : Veriler kullanılarak d/P–P grafiği çizilir. Grafikten P = 0 için



$\left(\frac{d}{P}\right)_{p=0} = 3,6108$ bulunur. Buradan da

$$M = \frac{d}{P} RT = 3,6108\ (g/L\ atm) \times 0,082 \left(\frac{L\ atm}{mol\ derece}\right) \times 273,16\ derece$$

$M = 80,92\ g\ mol^{-1}$ bulunur.

7-11 BİR REAKSİYONDA AÇIĞA ÇIKAN GAZ HACMİNİN BELİRLENMESİ VE GAZIN MOL KÜTLESİ TAYİNİ

Belirli şekillerinin olmaması, bulundukları ortamlarda her tarafa serbestçe hareket edebilmeleri, özkütlelerinin az olması, birbirlerinin içine kolayca yayılmaları gibi özelliklerinden dolayı gazların miktarlarını ve miktarlarıyla ilgili büyüklükleri tayin etmek oldukça zordur.

Bir gazın mol kütlesini tayin edebilmek için gazın cinsinin, hacminin, basıncının ve sıcaklığının bilinmesi gerekir. Hacim, bunlar içerisinde öncelikle tayin edilmesi gereken bir büyüklüktür. Gazların hacimleri laboratuvar şartlarında Şekil 6-2'deki düzeneğe benzer bir

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

düzenekle tayin edilebilir. Bu işleme gazın su üzerinde toplanması denir. Örneğin, $(NH_4)_2Cr_2O_7$'ın ısı yardımıyla bozunmasından açığa çıkan N_2 gazının hacminden, sözkonusu gazın mol kütlesi bulunabilir.

$$(NH_4)_2\,Cr_2O_7(k) \xrightarrow{\text{ısı}} Cr_2O_3(k) + 4H_2O(\text{sıvı}) + N_2(g)$$

$(NH_4)_2Cr_2O_7$ bir tüp içerisinde ısıtılarak parçalanması sağlanır ve bu arada gaz çıkışı (N_2 gazı) gerçekleşir. Şekil 6-2'deki düzenekte görüldüğü gibi kıvrık bir boru yardımıyla tüpten uzaklaşan gaz, su üstünde ters çevrilmiş kabın içinde toplanır. Gazın hacmi kaptan okunur. Gazın basıncı bilindiğinde, türünü bilmek suretiyle miktarı hesaplanabilir. Buradan da gazın mol kütlesi, eşitlik 7–34'den hesaplanabilir.

Örnek 7-4 : Azotun atom kütlesinin tayini için yapılan deneyde 0,252 gram $(NH_4)_2Cr_2O_7$'ın bozunmasında açığa çıkan N_2 gazı 25°C'de su üzerinde toplanmış ve hacminin 25,8 cm^3 olduğu bulunmuştur. Tüpün içindeki su seviyesiyle açıktaki su seviyesi arasındaki fark (h) 22 cm dir. Suyun 25°C deki buhar basıncı 23,76 mm Hg olduğuna göre N'un atom kütlesini bulunuz. $d_{su} = 1 gcm^{-3}$ $d_{Hg} = 13,6 gcm^{-3}$

Çözüm: Tüpün içinde toplanan N_2 gazının basıncını hesaplamak için, dış atmosfer basıncından, h yüksekliğindeki suyun basıncı P_{su} ve tüp içinde N_2 gazı ile beraber bulunan suyun buhar basıncını çıkarmak gerekir;

$h \times 13,6 = 1 \times 22$

$h = 1,620$ cmHg

$P_{atm} = P_{su} + P_{N_2} + P_{\text{subuharı}}$

$P_{N_2} = P_{atm} - P_{su} - P_{\text{subuharı}}$

$P_{N_2} = 76,000 - 1,620 - 2,376$

$P_{N_2} = 72,004$ cmHg

Şimdi de su üzerinde toplanan N_2 gazının mol sayısını ideal gaz denkleminden bulalım;

$(72,004/76 \text{ atm})\,(25,8 \times 10^{-3} L) = n_{N_2}\,(0,082 \text{ L atm mol}^{-1} K^{-1})(298K)$

$n_{N_2} = 1 \times 10^{-3}$ mol

reaksiyon denkleminden

$n_{N_2} = n_{(NH_4)_2Cr_2O_7}$

olduğundan

$$n_{(NH_4)_2Cr_2O_7} = \frac{0{,}252\ g}{(2xM_N + 8 + 52{,}2 + 7x16)gmol^{-1}} = 1 \times 10^{-3} mol$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$M_N = 14\ gmol^{-1}$

Kritik basınç, kritik sıcaklık ve gazların sıvılaştırılması

Gazların sıkıştırıldığında ısındıklarını, genişletildiğinde ise soğuduklarını biliyoruz. O halde gazları sıkıştırmak yoluyla sıvı hale geçirebilir miyiz? Bu sorunun cevabını bulabilmek için şunu da sormalıyız. Her sıcaklıkta gazları sıkıştırarak sıvılaştırmak mümkünmüdür? 1850 lere kadar H_2, N_2,O_2 gibi gazlar sıvılaştırılamıyordu. Sonraları bu gazların da sıvılaştırılabildiği görüldü. Bir gazın sıvılaştırılabilmesi için belirli bir basınç gerekir; bu basınca **kritik basınç** denir. Ancak kritik basınçtan önemli olan diğer bir kriter vardır ki o da kritik sıcaklıktır. **Kritik sıcaklık** bir gazın basınçla sıvılaşmaya başladığı sıcaklık olarak tanımlanır. Kritik sıcaklığın üzerindeki bir sıcaklıkta bulunan gaz hiçbir basınçta sıvılaştırılamaz. Bu nedenle sıvılaştırılmak istenen gaz önce kritik sıcaklığın altına kadar soğutulur, sonra basınç uygulanarak sıvı hale geçirilir. Hidrojenin kritik sıcaklığı –240°C, oksijenin –119°C dir. O halde hidrojeni sıvılaştırmak için; -240°C'nin altına kadar soğutulup,daha sonra ise basınç uygulanmalıdır. Benzer şekilde oksijeni sıvı hale getirebilmek için de önce oksijenin kritik sıcaklığı olan –119°C'a kadar soğutmak, sonra basınç uygulamak gerekir. CO_2 ın kritik sıcaklığı 30,92°C dır. Karbondioksidi bu sıcaklığın üzerinde sıvı hale geçirmek mümkün değildir.

Su buharının kritik sıcaklığı 374°C ve kritik basıncı 220 atmosferdir. Bunun anlamı şudur: Su buharının üzerine 220 atmosferden yüksek ne kadar basınç uygulanırsa uygulansın, sıcaklık 374°C'in altına düşmeden hiçbir şekilde sıvılaştırılamaz. Benzer şekilde, Hidrojen -240°C, Oksijen -119°C ve Karbondioksit 30,92°C'nin üzerinde gaz halinde bulunurlar. Diğer taraftan kritik sıcaklığa ulaşıldığı halde gaz sıvı hale geçmeyebilir. Bunun nedeni de gazın kritik basıncına ulaşılamamış olunmasıdır. Özetlenecek olursa bir gazı sıvılaştırmak için sırasıyla;

1) Kritik sıcaklığın altına kadar soğutmak

2) Kritik basınca kadar sıkıştırmak gereklidir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

PROBLEMLER

7-1) 25°C da 5 atmosfer basınç altında 30 L hacim kaplayan bir gaz, aynı sıcaklıkta 12 atmosfer basınç altında kaç litre hacim kaplar?

7-2) 25°C da 3,2 g Oksijen gazı 1,5 atm basınç altında kaç litre hacim kaplar? Gaz bu hacimde sabit tutulup sıcaklığı 75°C' a çıkarıldığında yeni basıncı ne olur?

7-3) Standart şartlarda bulunan birer mol H_2, O_2, N_2 gazlarının, hacimleri sabit tutulduğunda, 25°C'deki basınçları ne olur? Benzer şekilde basınçları sabit tutulduğunda 25°C'deki hacimleri ne olur?

7-4) Standart şartlar altında bir hidrojen molekülü, çapı 1A° olan bir küre şeklinde düşünülürse, bu şartlarda bir mol hidrojenin kapladığı hacmi bulunuz. Sonucu tartışınız.

7-5) Aynı şartlar altında bulunan, He ve Cl_2'ün difüzyon hızları arasındaki oran nedir? Helyum yerine SO_3 alınırsa oran ne olur?

7-6) 5 L lik bir gaz karışımında, toplam basınç 2,6 atm olacak şekilde 2 g H_2, 16 g O_2, 7 g N_2 ve 4,4g CO_2 gazları bulunmaktadır.

a) Bu karışımdaki gazların herbirinin mol sayısını,

b) Gazların toplam mol sayısını,

c) Gaz karışımının sıcaklığını,

d) Herbir gazın mol kesrini,

e) Herbir gazın kısmi basıncını bulunuz.

7-7) Kütlesi yaklaşık olarak $3,3 \times 10^{-24}$ g varsayılan bir hidrojen molekülünün hızı 10 cm/s ise, kinetik enerjisi ne olur? Bu hızla hareket eden bir mol hidrojen gazının enerjisini hesaplayınız.

7-8) Aynı hıza sahip olan H_2, N_2, O_2, CO_2 ve SO_3 gazlarının birer moleküllerinin enerjilerini erg, joule ve kalori olarak bulunuz; büyükten küçüğe doğru sıralayınız.

7-9) 300 K de 24,2 L hacim kaplayan 2 mol O_2 gazı a) ideal gaz olarak davrandığında b) gerçek gaz olarak davrandığında basıncı ne olur? Oksijen gazı için van der Waals sabitleri;

$a = 1{,}36\ L^2\ atm\ mol^{-2}$, $b = 0{,}032\ L\ mol^{-1}$ dir.

7-10) 5 gram gazın hacmi; 0°C da ve 0,87 atmosfer basınçta 4,12 litre geliyor. Bu gazın yoğunluğunu ve mol kütlesini hesaplayınız.

7-11) 0°C de ve 760 mm Hg (1 atmosfer) basınçta H_2, N_2, O_2, SO_2 CO_2 gazlarının yoğunluklarını hesaplayınız. Yoğunluklarını büyükten küçüğe doğru sıralayınız.

7-12) Cl_2 ve NH_3 gazlarının kendilerine özgü kokuları vardır. Siz Laboratuvarınızda tahtanın yanında dururken, bir arkadaşınız ikinci masanın üzerinde Cl_2 ve NH_3 gazlarını aynı anda yere dökse, hangisinin kokusunu daha önce duyarsınız? Nedenleriyle açıklayınız.

7-13) Kütlesi 0,5 g gelen bir gazın 0°C ve 0,6 atmosfer basınç altında 300 cm^3 hacim kapladığı biliniyor. Bu gazın mol tartısını hesaplayınız.

7-14) Aynı sıcaklıkta 10 ar gram H_2, N_2, C_4H_{10} ve N_2O_5 gazları aynı kabın içinde karışım halinde bulunmaktadır. Bu gazların toplam basınçları 2,5 atmosfer olduğuna göre kısmı basınçlarını küçükten büyüğe doğru sıralayınız.

7-15) Aynı basınç ve sıcaklıkta H_2, He, Ne, N_2, O_2, CO_2, Cl_2, SO_2, P_2O_5 gazlarının 2 şer gramlarının hacimlerini büyükten küçüğe doğru sıralayınız.

7-16) Bir gazın 0,44 gramı 100°C de 1 atmosfer basınçta 223cm^3 hacim kapladığına göre gazın mol tartısını bulunuz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

7-17) Bir gazın 25°C de basıncı ve yoğunluğu arasında aşağıdaki gibi bir ilişki bulunmuştur. Gazın P=0 için d/P oranını bularak mol tartısını hesaplayınız.

P atmosfer	1	1,2	1,4	1,8	2
d g/L	1,145	1,375	1,604	2,060	2,290

7-18) $(NH_4)_2Cr_2O_7$'ın ısıtılarak bozunmasıyla oluşan N_2 gazı 25°C de ve barometrik basıncın 750mmHg olduğu ortamda su üzerinde toplanmış ve hacminin $40cm^3$ olduğu bulunmuştur. Bu sıcaklıkta suyun buhar basıncı 23,8 mmHg olduğun göre, bozunmaya uğrayan $(NH_4)_2Cr_2O_7$ kütlesini bulunuz.

Not: N_2'un toplandığı dereceli kaptaki sıvı suyun basıncı ihmal edilecektir.

7-19) Aşağıdaki tepkimede 0,08 g amonyum nitrat

$NH_4NO_3(k) \rightarrow N_2O(g) + 2H_2O(sıvı)$ şeklinde tamamıyla bozunmaktadır. Tepkimede oluşan N_2O gazı 25°C de su üzerinde toplandığında hacminin $25,58cm^3$ olduğu bulunmuştur. Bu sıcaklıkta su buharının basıncı 23,8 mmHg ve barometrik basınç 750 mmHg olduğuna göre N_2O gazının normal şartlar altındaki molar hacmi nedir?

Not: Sıvı suyun hidrostatik basıncı ihmal edilecektir.

7-20) Bir gazın 200°C de ve 0,8 atmosfer basınçtaki yoğunluğu 1,45 g/L ise standart şartlardaki yoğunluğu nedir?

7-21) He ve N_2 gazlarından oluşan bir karışımın standart şartlardaki ortalama yoğunluğu 0,715 g/L dir. Karışımı oluşturan herbir gazın kütlece yüzdesini hesaplayınız?

7-22) 27°C de su üzerinde toplanan bir gazın su buharı ile birlikte hacmi 2 L, basıncı da 0,987 atmosferdir. $CaCl_2$ den geçirilerek kurutulan karışımın 357°C de ve 2 atmosfer basınç altındaki hacmi 2 L dir. Suyun 27°C deki buhar basıncını hesaplayınız?

7-23) NO ve He gazlarından oluşan bir karışım içinde 1,5 g NO bulunmaktadır. Karışımın ortalama mol kütlesi 5,15 olduğuna göre; karışımdaki He gazının mol sayısını hesaplayınız.

7-24) İçinde 2,3 g aseton (C_2H_6O) bulunan 250cm^3 hacmindeki bir çelik boruya 25°C de ve 760 mmHg basıncında hava dolduruluyor. Borunun ağzı kapatılıp 375°C ye kadar ısıtılıyor. Bu sıcaklıkta borunun içindeki gazların toplam basıncını hesaplayınız. Asetonun kaynama sıcaklığı 56°C dir.

7-25) 250°C ve 1,1 atmosferde 5,8g bütan (C_4H_{10}) tam olarak yakılmaktadır. Aynı şartlarda;

a) Oluşan gazların toplam hacmi nedir.

b) Herbir gazın kısmi basıncını hesaplayınız.

c) Gaz karışımının ortalama mol kütlesini ve yoğunluğunu hesaplayınız.

7-26) $CaCO_3$ ve CaO karışımı HCl'in aşırısı ile tepkimeye sokuluyor. 20g karışımın tepkimesinde açığa çıkan CO_2 gazı 25°C de ve 1 atmosfer basınç altında 1,22 L hacim kapladığına göre;

a) Tepkime denklemlerini yazınız.

b) Karışımın % bileşimini bulunuz.

c) Tepkime için gerekli asit miktarını gram olarak hesaplayınız.

7-27) 0,85g H_2S ve 1,28g O_2 gazları 25°C de 2 litrelik bir kapta tepkimeye sokuluyor.

a) Kaç mol SO_2 gazı elde edilir.

b) Hacim sabit tutularak, sıcaklık 125°C'ye çıkarılırsa tepkime sonunda kapta bulunan gazların toplam basıncı ne olur?

ANKARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM VIII

SIVILAR

Daha önceki bölümlerde gazların özelliklerinden bahsetmiştik. Gaz halini tanımlarken, düşük basınç ve yüksek sıcaklıklarda atomların veya moleküllerin kendi hacimlerinin, serbestçe dolaştıkları hacim yanında ihmal edilebilecek kadar küçük olduğundan ve moleküller arasında çekme ve itme kuvvetlerinin ihmal edilebileceğinden bahsetmiştik. Maddenin hallerinden birini gösteren gazların sıcaklığı düşürüldüğünde, sıvı ve katı gibi maddenin daha yoğun hallerine dönüştüğü gözlenmektedir. Sıcaklık düşürüldükçe gaz moleküllerinin kinetik enerjisi düşer. Gaz molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri daha etkin bir duruma geçerek moleküller birbirine değecek kadar yakın hale gelir. Bunun sonucunda belli bir sıcaklıkta yoğunlaşma ile sıvı hal meydana gelir. Gaz halinden sıvı hale geçişe **yoğunlaşma,** sıvı halinden gaz haline geçişe ise **buharlaşma** adı verilir. Buharlaşma ve yoğunlaşma ters yönde yürüyen hal değişimleridir. Sıvı hal de maddenin üç halinden biridir. Katı ve gaz hali toplu halde bulunan moleküllerin davranışının karşıt iki ucunu temsil etmektedir. Sıvı hal, hem katı hem de gazlarda bulunan bazı özelliklerin bir arada görüldüğü bir ara durum olarak düşünülebilir. Sıvılar, gazlar gibi akışkandırlar. Öte yandan katılar gibi yoğundurlar. Gazların aksine, sıvıların özellikleri, moleküllerin türüne moleküllerin büyüklüğüne, moleküllerin şekline ve aralarındaki çekim kuvvetlerine bağlıdır. Bildiğimiz gibi sıvıların belli bir hacimleri olmakla birlikte belli bir şekilleri yoktur. Sıvılar, içinde bulundukları kabın şeklini alırlar.

8–1 SIVI HAL

Bu bölümde maddenin üç halinden biri olan sıvıları inceleyeceğiz. Sıvı hal hayatımız için çok önemlidir. Su dünyada bilinen en yaygın sıvı maddedir. Dünyanın % 72'si sularla kaplıdır. Doğal olarak sıvı, katı (kar ve buz), ve gaz (su buharı) halinde bulunur. Bir Sıvıda, moleküller birbirine yakın olduğundan bir molekül üzerine çevresindeki moleküller tarafından uygulanan kuvvetlerin önemi büyüktür. Sıvı içinde bulunan her molekül, kendisine en yakın on iki kadar molekülün etkisi altındadır ve onlarla sürekli çarpışmalar halindedir.

Moleküllerin sıvı içindeki hareketleri konusunda en iyi açıklama botanikçi Robert Brown tarafından yapılmıştır. Brown, bir sıvı içinde bulunan moleküllerin devamlı olarak ve rasgele yönlerde hareket et-

tiklerini bulmuştur. Brown moleküllerin bu tür rasgele hareketler yaptıklarını deneysel olarak doğrulamıştır. Moleküller arası çekim kuvvetlerinin büyük etkisiyle, belli bir hacim sıvı içinde beraberce birbirlerine tutunarak bulunan moleküller özellikle yavaşda olsa hareket edebilmektedirler. Yüksek sıcaklıklarda moleküllerin kinetik enerjileri moleküller arasındaki çekme kuvvetlerine üstün geldiğinden moleküller birbiri üzerinde kayarak belli bir yöne ötelenirler. Aslında Brown, sıvı moleküllerini gözlenebilecek kadar büyük, aynı zamanda da gelişi güzel termal hareketler yapabilecek kadar "küçük" kabul etmiştir. Gazlarda olduğu gibi sıvılarda da moleküller gelişi güzel hareket halinde olmasına rağmen, bir sıvı içinde bulunan bir molekül sürekli olarak komşu moleküllerin etkisi altında olduğu için sapmadan gidebildiği yollar daha kısadır. Bu nedenle sıvılarda moleküller, gazlara göre daha yavaş hareket ederler. Moleküller arası çekim kuvveti nedeniyle belirli bir hacimleri olduğu halde belirli bir şekli olmayan sıvılar, içinde bulundukları kabın şeklini alırlar.

Sıvı moleküller arasında çok az boşluk olduğundan basıncın sıvıların hacmi üzerine hemen hemen etkisi yok gibidir. Basıncın aksine, sıcaklık yükseltilmesi, çoğu sıvılarda hacim artışına neden olur.

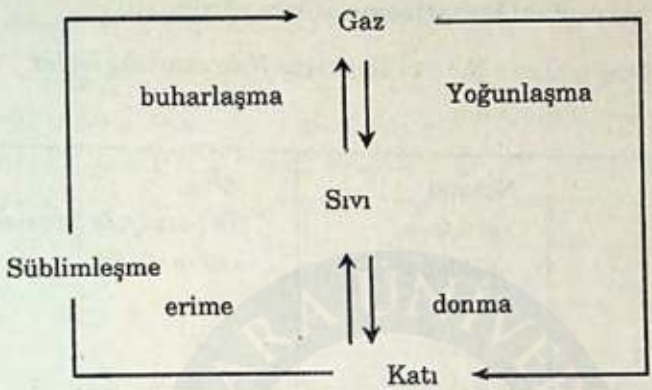
8–2 FAZ DEĞİŞİMLERİ

Yeteri kadar soğutulan bir sıvı donarak, sıvı halden katı hale geçer. Yine bütün katıların ısıtıldıkları zaman eriyerek sıvı, sıvılarında ısıtılınca gaz fazına geçtiğinden bahsetmiştik. Gaz ısıtılmaya devam edilirse maddenin dördüncü hali olarak tanımlanan plazma olur. Katı, sıvı ve gaz halleri, yeryüzünde rasladığımız doğal hallerdir. Fakat uzayda, hemen hemen bütün madde plazma halindedir. Bir Plazma, bir kısım atomların ve moleküllerin iyonlar halinde bulunduğu ve serbest elektronlar içeren bir karışımdır. Bir maddenin bir halden bir diğer hale geçişine **faz değişimi** denir. Şekil 8-1'de maddenin üç halinin birbirine nasıl değiştiği şematik olarak gösterilmiştir.

Bölüm 7-6'da bahsedilen gazların kinetik teorisine benzer bir biçimde sıvı içindeki moleküllerin kinetik enerjileri de bir dağılım gösterir. Şekil 8-2'de görüldüğü gibi herhangi bir molekülün kinetik enerjisi sıvı içindeki diğer moleküller ile çarpışma halinde olduğu için sürekli değişir. Sıcaklık, ortalama kinetik enerji ile ilgilidir. Yeteri kadar büyük kinetik enerjiye sahip moleküller komşularının çekim kuvvetini yenerek sıvı fazdan gaz fazına geçerler. Bu olaya **buharlaşma** denir. Rüzgarlı bir ha-

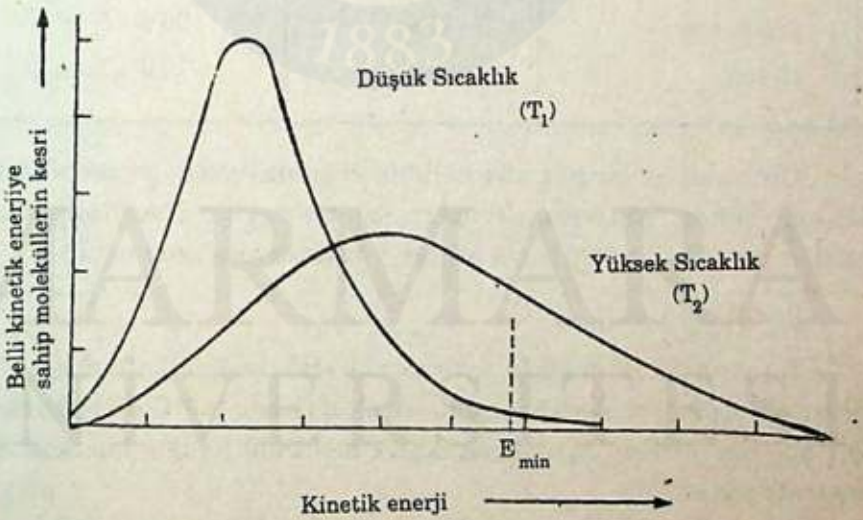
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ısı + sıvı ⇄ buhar



Şekil 8-1 : Faz değişimlerinin şematik gösterilişi

vada denizden çıktığımızda deniz suyunun vücudumuzdan uzaklaştığını ve üşüdüğümüzü görürüz.



Şekil 8-2 : Bir sıvı içindeki moleküllerde kinetik enerji dağılımı

Bir sıvıyı buharlaştırmak için moleküller arasındaki çekim kuvvetlerine karşı bir iş yapılmaktadır. Bu enerji ise **ısı** şeklinde verilir. Bir mol sıvının belli sıcaklıkta buharlaşabilmesi için verilmesi gereken ΔH_b enerjisine **molar buharlaşma ısısı** veya **molar buharlaşma entalpisi** denir. Sabit basınç altında yürüyen olaylardaki ısı alışverişi entalpi de-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ğişimine eşittir. Sıvıların buharlaşma ısıları genellikle normal kaynama noktalarındaki değerler olarak verilir. Çizelge 8-1'de bazı sıvıların normal kaynama noktalarındaki buharlaşma ısıları verilmiştir.

Çizelge 8-1 : Bazı sıvıların Normal Kaynama Noktasındaki Molar buharlaşma ısıları (Entalpileri)

Sıvı	Normal kaynama sıcaklığı (°C)	ΔH_b Buharlaşma Entalpisi (kJ mol^{-1})**
Su	100	40,7
Benzen	80,1	30,8
Etil alkol	78,5	38,6
Karbontetraklorür	76,7	30,0
Kloroform	61,3	29,4
Karbon sülfür	46,3	26,8
Pentan	36,1	27,0
Dietil eter	34,6	26,0
Metan	-164	10,4

Öte yandan, bir gaz sıvı halinde yoğunlaşırken, çevresine ısı verir. Bir mol buhar, sıvı vermek üzere sabit sıcaklıkta yoğunlaşırken sistemden dışarıya verilen ısıya **molar yoğunlaşma ısısı** denir.

gaz $\rightleftarrows$ sıvı + ısı

Bu ısı mutlak değerce aynı sıcaklıktaki molar buharlaşma ısısına eşittir. Örneğin 1 mol su kaynama sıcaklığı olan 100°C da buharlaşırken 40,7 kJ ısısı alırken, aynı sıcaklıkta 1 mol buhar yoğunlaşırken 40,7 kJ ısı etrafa yayar.

Bir sıvı soğutulmaya başladığı zaman moleküller gitgide daha yavaş hareket etmeye başlar. Öyle bir sıcaklığa gelinir ki, moleküller bir kristal içinde istiflenmeye başlar. Bu durumda sıvı donmaya başlamışdır. Katı ve sıvının 1 atm basınç altında dengede olduğu sıcaklığı **normal donma sıcaklığı** denir ve tüm sıvı donana kadar sıcaklık sabit kalır. Donma sı-

** 1 kJ = 1000 J = 10^3J

caklığındaki bir mol sıvıyı katı hale getirmek için sistemden uzaklaştırılan enerjiye **molar donma ısısı** (ΔH_d) denir.

sıvı ⇄ katı + ısı

1 atm basınç altında katı ⇄ sıvı dengesinin kurulduğu sıcaklığa **normal erime sıcaklığı** denir. Bu sıcaklık normal donma sıcaklığı ile aynıdır. Bir mol katıyı erime sıcaklığında sıvı hale getirmek için sisteme verilmesi gereken ısıya **molar erime ısısı** (ΔH_e) denir. Molar erime ısısı ΔH_e, molar donma ısısına (ΔH_d) mutlak değerce eşittir. Bazı maddeler için normal erime sıcaklığındaki molar erime ısıları (molar erime entalpisi) çizelge 8.2'de verilmiştir.

Sıvı hali atlayarak bir katının doğrudan buhar haline geçmesine **süblimleşme** adı verilir.

ısı + katı ⇄ buhar

Belli bir süblimleşme sıcaklığında bir mol katının doğrudan buhar haline geçmesi için gerekli ısıya **molar süblimleşme ısısı** (molar süblimleşme entalpisi) ΔH_s denir. Molar Süblemleşme ısısı ΔH_s, molar erime ısısı ΔH_e ile molar buharlaşma ısısı ΔH_b'nın toplamına eşittir.

$$\Delta H_s = \Delta H_e + \Delta H_b \qquad (8.1)$$

Süblimleşme entalpisi (ısısı) katı→buhar dönüşümünde artı, buhar→katı dönüşümünde ise eksi olarak alınır.

Çizelge 8-2 : Bazı maddelerin normal donma sıcaklığında molar erime ısıları

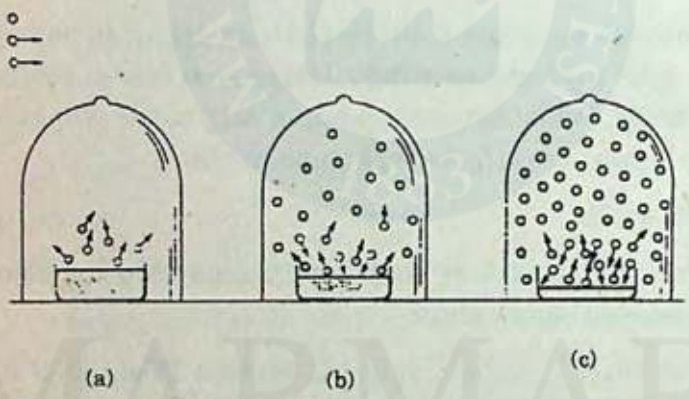
Katı	ΔHe ($kJmol^{-1}$)	Erime sıcaklığı (°C)
Hidrojen	0,12	–259
Methan	0,94	–164
Civa	2,3	–38,9
Karbontetraklorür	2,51	–22,9
Etilalkol	5,01	–114,6
Su	6,0	0,0
Benzen	10,6	5,5
Gümüş	11,3	961
Sodyum klorür	27,2	801

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Sıvıların özelliklerini incelerken üç önemli konu göz önüne alınır. Bunlar; Buhar basıncı, viskozite ve yüzey gerilimidir. Burada sadece buhar basıncı konusu işlenecektir.

8-3 BUHAR BASINCI

Bir kap içinde bulunan bir sıvı üzerine şekil 8-3'de görüldüğü gibi bir cam fanus kapatılırsa, sıvı seviyesinin önce biraz düştüğü, sonra sabit kaldığı görülür. Bu olay şu şekilde açıklanabilir : Sıvı içindeki moleküller sıvı fazından kaçmaya başlar. Böylece sıvının üstündeki hacimde moleküllerin sayısı artar. Moleküllerin rasgele hareketleri sırasında bazı moleküller tekrar sıvı faza döner. Sonunda, sıvıdan kaçan moleküllerin hızına eşit bir hızla bazı moleküller tekrar sıvıya dönmeye başlar. Bir başka ifade ile, saniyede buharlaşan molekül sayısı, saniyede yoğunlaşan molekül sayısına eşit duruma gelmiş olur.



(a) Moleküller buharlaşmaya başlıyor

(b) Moleküller buhar fazına doğru kayıyor

(c) Moleküllerin çoğu buhar fazına geçmiş durumda

Şekil 8-3 : Buhar basıncı ve yoğunlaşma-buharlaşma hızının şematik olarak gösterilişi

Birbirine ters yöndeki iki değişimin eşit hızda gerçekleştiği hale **dinamik denge** denir. Dinamik denge halinde hem buharlaşma, hem de yoğunlaşma olayı olduğu halde, her ikisinin hızı eşit olduğu için kap içindeki sıvı miktarı sabit kalır. Dinamik denge kurulduktan sonra sıvı üzerindeki buhar moleküllerinin konsantrasyonu da sabit kalır.

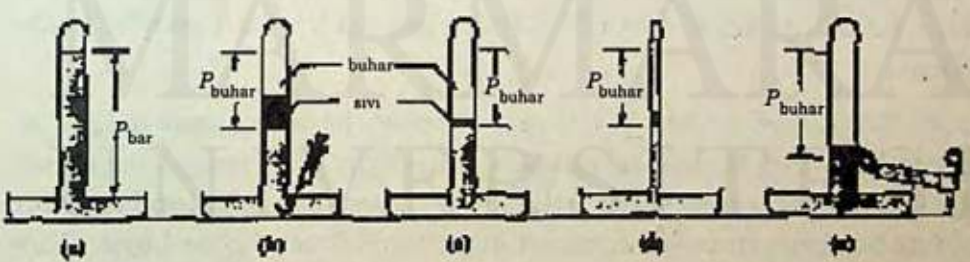
Sıvı ve buhar fazlarındaki molekül sayılarının sabit olması buhar

fazındaki moleküllerin yalnız buhar fazında, sıvı fazındaki moleküllerinde yalnız sıvı fazda kalması anlamına gelmez. Moleküllerin bir kısım sıvı fazdan buhar fazına geçerken, diğer bazı moleküller iki fazdaki molekül sayısını sabit tutacak biçimde, buhar fazından sıvıya geçerler.

Buhar fazındaki moleküller bir basınç uygularlar. Bu basınç, dinamik denge kurulduktan sonra, sıvının kendisine özgü bir basınçtır verilen bir sıcaklıkta sıvısı ile dengede olan buharın bu basıncına **denge buhar basıncı** denir.

Buhar basıncı sıvının özelliklerine ve sıcaklığa bağlıdır. Büyük buhar basıncı gösteren sıvılar uçucudurlar. Bu tür sıvılarda moleküller arasındaki çekim kuvvetleri küçük olduğundan, buhar fazına kaçma eğilimi büyük ve dolayısı ile denge buhar basınçları yüksektir. Eğer sıvı molekülleri birbirini büyük kuvvetlerle çekiyorlarsa, moleküllerin buhar fazına kaçma eğilimi azalacaktır. Böyle bir sıvının denge buhar basıncı da düşük olacaktır. Örneğin etanol uçucu bir sıvıdır. Suyun 79°C daki buhar basıncı 355,1 mm Hg iken, bu sıcaklıktaki etanolün buhar basıncı 760 mmHg dır. Bu nedenle su etanole göre daha az uçucudur.

Verilen bir sıcaklıkta bir sıvının buhar basıncı yalnızca sıcaklıkla değişir. Sıvının sıcaklığı yükseldikçe, sıvıdaki moleküllerin ortalama kinetik enerjileri artar. Sıvıdan kaçabilen yüksek enerjili moleküllerin sayısı daha çok olacağından denge buhar basıncı da daha büyük olur.

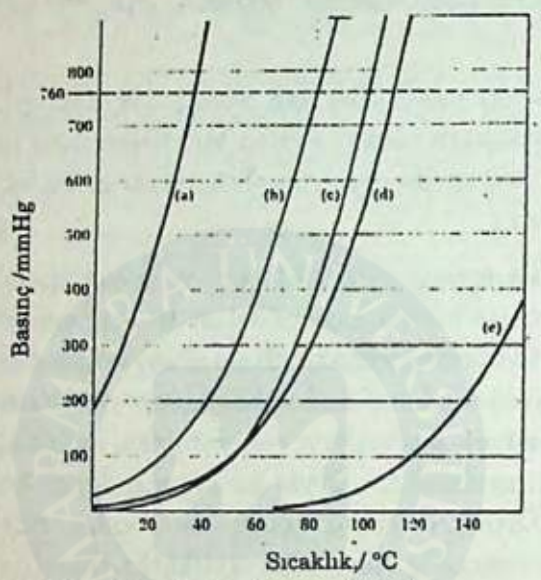


Şekil 8-4 : Buhar basıncının ölçülmesi

Buhar basıncını şekil 8-4'deki gibi basit bir düzenek ile ölçebiliriz. Bu düzenek basit bir civa barometresidir. Alt ve üst cıva düzeyleri arasındaki fark atmosfer basıncını gösterir. Şekil 8-4-a'da görüldüğü gibi cıvanın üstünde bir boşluk vardır. Şekilde b'de görüldüğü gibi damlalıkla civa içine bir miktar sıvı gönderilir. Sıvının yoğunluğu cıvanın yoğunluğundan daha küçük olduğu için, sıvı damlası cıvanın içinden yu-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

karı doğru yükselir ve orada, denge buhar basıncına erişinceye kadar buharlaşır. Şekil 8-4-c'de görüldüğü gibi cıva seviyesi düşer. Cıva düzeyindeki düşme miktarı ölçülerek sıvının buhar basıncı belirlenir.



Şekil 8-5 : Çeşitli sıvıların buhar basıncı eğrileri

Buhar basıncının sıcaklıkla değişimini gösteren eğrilere **buhar basıncı eğrileri** denir. Şekil 8-5'de çeşitli sıvıların buhar basıncı eğrileri verilmiştir. Bu şekilde de görüldüğü gibi x ekseninde sıcaklık, y eksende ise buhar basıncı gösterilmiştir. Sıcaklık arttıkça buhar basıncı, önce yavaş sonra daha hızlı olarak artar. Eğri **kritik sıcaklığa** kadar devam eder. Kritik sıcaklığın üzerinde yalnızca gaz vardır. Bir başka faza rastlanmaz.

Bir sıvının buhar basıncının atmosfer basıncına eşit olduğu sıcaklığa o sıvının **kaynama noktası** adı verilir. Kaynama sırasında sıvı kabarcıklar çıkararak buhar haline geçer. Kaynama noktasında, sıvının buhar basıncı, atmosfer basıncına karşı koyabilecek kadar büyür. Kaynama noktasındaki bir sıvıya verilen enerji, daha fazla molekülü sıvıdan koparmak için harcanır. Sıvıda kalan moleküllerin ortalama kinetik enerjisi ise artmaz. Bu nedenle kaynayan saf bir sıvının sıcaklığı sabit kalır.

Bir sıvının kaynama sıcaklığı sıvının üzerine yapılan basınca bağlıdır. Çizelge 8-3'de suyun çeşitli sıcaklıklardaki buhar basınçları verilmiştir. Sıvının üzerine uygulanan basınç 1 atm (760 mm Hg) olduğu için su 100°C'de kaynayacaktır. Bu kaynama sıcaklığına **normal kay-**

nama sıcaklığı denir, ve sıvının buhar basıncının bir atmosfere (760 mm Hg) eriştiği sıcaklık olarak tanımlanır.

Çizelge 8-3 : Çeşitli sıcaklıklardaki suyun buhar basıncı

t/°C	Buhar	t/°C	Buhar	t/°C	Buhar	t/°C	Buhar
0,0	4,6	26,0	25,2	70,0	233,7	96,0	657,6
10,0	9,2	27,0	26,7	80,0	355,1	97,0	682,1
20,0	17,5	28,0	28,3	90,0	525,8	98,0	707,3
21,0	18,7	29,0	30,0	91,0	546,0	99,0	733,2
22,0	19,8	30,0	31,8	92,0	567,0	100,0	760,0
24,0	22,4	50,0	92,5	94,0	610,9	120,0	1489,1
25,0	23,8	60,0	149,4	95,0	633,9		

Deniz seviyesinde atmosfer basıncı 1 atm olduğu halde, yukarılara çıkıldıkça basınç düşmektedir. O halde, dış basıncın 634 mmHg olduğu bir yükseklikte su 95°C'de kaynayacaktır. Benzer yaklaşımla, dış basınç 1 atm'den daha büyük olursa su 100°C'den daha yüksek bir sıcaklıkta kaynar. Örneğin basıncı 1,5 atm olan bir düdüklü tencerede su 120°C'de kaynayacaktır.

Buhar basıncının sıcaklıkla değişimini doğrusal olarak göstermek için deney verilerini kullanarak August 1828 de ampirik olarak

$$\ln p = -\frac{A}{T} + B \qquad (8.2)$$

bağıntısını bulmuştur. Bu şekilde eğriler yerine, basıncın logaritmasının sıcaklığın tersine karşı grafiğe geçirilmesi ile Şekil 8-6'da görülen doğrular elde edilmiştir. Clausius ve Clapeyron, August eşitliğini kullanarak

$$\ln p = -\frac{\Delta H_b}{TR} + B \qquad (8.3)$$

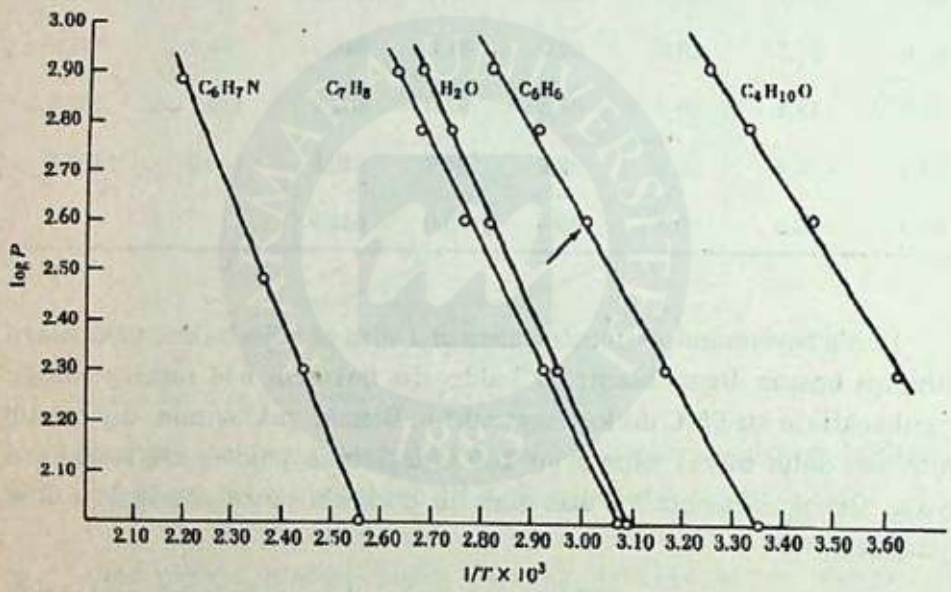
veya

$$\log p = -\frac{\Delta H_b}{2{,}303\ R}\,\frac{1}{T} + B \qquad (8.4)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

eşitliğini bulmuşlardır. Burada ΔH_b mol başına buharlaşma ısısını (buharlaşma entalpisi), P buhar basıncını, Kelvin olarak sıcaklığı, R evrensel gaz sabitini, B ise sıvının cinsine ve basıncın birimlerine bağlı bir sabiti göstermektedir.

Eşitlik 8-4 bir doğru denklemi olduğundan, doğrunun eğimi = $-\frac{\Delta H_b}{2{,}303\ R}$ olacaktır. Şekil 8-6'da görülen doğruların eğimleri kullanılarak ΔH_b hesaplanabilir.



Şekil 8.6 : Çeşitli sıvılara ait log P-1/T doğruları

Örnek 8-1 : Şekil 8-6'daki verileri kullanarak suyun buharlaşma ısısını hesaplayınız.

Çözüm : Şekil 8-6'daki Suya ait doğrunun eğimi grafikten bulunur.

$$\text{Eğim} = -\frac{\Delta H_b}{2{,}303\ R}$$

$$\Delta H_b = (\text{eğim}) \times (-2{,}303\ R)$$

doğrunun eğimi (–) dir.

$$\Delta H_b = (-2122) \times (-2{,}303 \times 8{,}314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1})$$

$$\Delta H_b = 40630\ Jmol^{-1}$$

olarak bulunur.

Eşitlik 8-4'ü farklı T_1 ve T_2 sıcaklıkları ve bunlara karşı gelen basınçlar P_1 ve P_2 olmak üzere yazarsak

$$\log P_1 = -\frac{\Delta H_b}{2{,}303\ RT_1} + B \qquad (8.5)$$

ve

$$\log P_2 = -\frac{\Delta H_b}{2{,}303\ RT_2} + B \qquad (8.6)$$

eşitliklerini elde ederiz. Denklem (8-6)'i (8-5)'den çıkarırsak

$$\log P_2 - \log P_1 = -\frac{\Delta H_b}{2{,}303\ RT_2} + B + \frac{\Delta H_b}{2{,}303\ RT_1} - B \qquad (8.7)$$

olur. Eşitlik yeniden düzenlenirse

$$\log\frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_b}{2{,}303\ R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = \frac{\Delta H_b}{2{,}303R}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_2 \times T_1}\right] \qquad (8.8)$$

Clausius - Clapeyron denkleminin bir başka şeklini elde ederiz. Bu denklemin kullanılabilmesi için, buharlaşma entalpisinin sıcaklıkla değişmediği kabul edilmektedir. Buharlaşma entalpisi gerçekte sıcaklıkla değiştiğinden T_1 ve T_2 sıcaklıkları birbirine yakın alınırsa ΔH_b sabit kabul edilebilir. Sıcaklıklar arasındaki farkın çok büyük olmadığı hallerde yapılan hesaplar daha doğru sonuç vermektedir.

Örnek 8.2 : Suyun 20°C'daki buhar basıncı 17,5 mmHg ve buharlaşma entalpisi $\Delta H_b = 44\ kJmol^{-1}$ olduğuna göre, 18°C'daki buhar basıncını hesaplayınız.

Çözüm : $\Delta H_b = 4{,}4x10^4\ J\ mol^{-1}$ eşitlik 8-8'de $T_2=(18+273) = 291K$ $T_1 = (20+273) = 293K$ değerleri yerine yazılırsa

$$\log\frac{17{,}5\ mmHg}{P_1} = \frac{4{,}4 \times 10^4\ J\ mol^{-1}}{2{,}303\ 8{,}314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}}\left(\frac{1}{291} - \frac{1}{293}\right)K^{-1}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\log\frac{17,5}{P_1} = 2,30 \times 10^3(2,34 \times 10^{-5}) = 0,053$$

değeri bulunur. Her iki tarafın antilogoritması alınırsa

$$\frac{17,5}{P_1} = \text{Antilog } 0,053$$

$$P_1 = \left(\frac{17,5}{1,13}\right) \text{mmHg} = 15,5 \text{ mmHg}$$

Örnek 8–3 : Suyun normal kaynama sıcaklığı 100°C ve buharlaşma ısısı 40,000 J mol^{-1} olduğuna göre, basıncın 528,8 mmHg olduğu bir yerdeki kaynama sıcaklığını hesaplayınız.

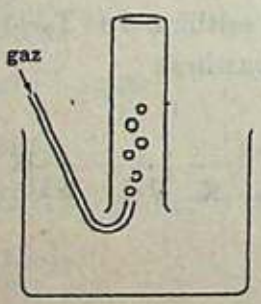
Çözüm : Suyun normal kaynama sıcaklığı verildiğine göre, T_2 = (273+100°C) = 373 K'de P_2 = 760 mmHg dir. Eşitlik 8–8'de verilenler yerine konulursa

$$\log\frac{760 \text{ mm Hg}}{525,8 \text{ mm Hg}} = \frac{40000 \text{ J mol}^{-1}}{2,303 \times (8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})}\left[\frac{373 \text{ K} - T_1}{(373 \text{ K})T_1}\right]$$

T_1 = 363 K veya t_1 = 90°C

olarak bulunur.

Örnek 8-4 : 2,050 g Mg metali ve MgO karışımı aşırı miktarda HCl asit ile reaksiyona giriyor. Reaksiyon sonucunda oluşan H_2 gazı şekilde görüldüğü gibi 20°C'da ve 742 mmHg basınçta su üzerinde toplanıyor. Toplanan gazın hacmi 0,510 L olduğuna göre a) Su üzerinde kaç mol H_2 gazı toplanır? b) Karışımdaki Mg yüzdesini hesaplayınız.



$$P_T = 742 \text{ mmHg} = P_{N_2} + P_{H_2O}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm : a) 742 mmHg basınç 20°C'daki suyun buhar basıncı ve oluşan hidrojen gazının basıncı toplamına eşittir.

$$P_T = P_{H_2} + P_{H_2O}$$

Çizelge 8-3'den 20°C'da suyun buhar basıncı 17,5 mmHg olarak okunur.

$$P_{H_2} = P_T - P_{H_2O} = 742 - 17,5 = 724 \text{ mm Hg}$$

$$n_{H_2} = \frac{P_{H_2}V}{RT} = \frac{(724 / 760)\text{atm} \times 0,510 \text{ L}}{0,082 \text{ L atm mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 293 \text{ K}}$$

$$n_{H_2} = 0,0202 \text{ mol } H_2$$

b) Mg ve MgO seyreltik HCl ile aşağıdaki denklemlere göre reaksiyona girerler.

$$Mg + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2$$

$$MgO + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2O$$

Reaksiyon denklemlerinde görüldüğü gibi H_2 gazı sadece Mg'un seyreltik HCl ile reaksiyon sonucu oluşur. Reaksiyon denklemine göre 1 mol H_2 gazı 1 mol Mg'dan oluşmaktadır. O halde 0,0202 mol H_2 gazı oluşması için 0,0202 mol Mg reaksiyona girer. Reaksiyona giren Mg miktarı;

$$(0,0202 \text{ mol Mg}) \times (24,31 \frac{g}{mol} \text{ Mg}) = 0,491 g$$

Böylece karışımdaki Mg yüzdesi;

$$\% \text{ Mg} = \frac{0,491}{2,050} \times 100 = \% 24,0$$

olur.

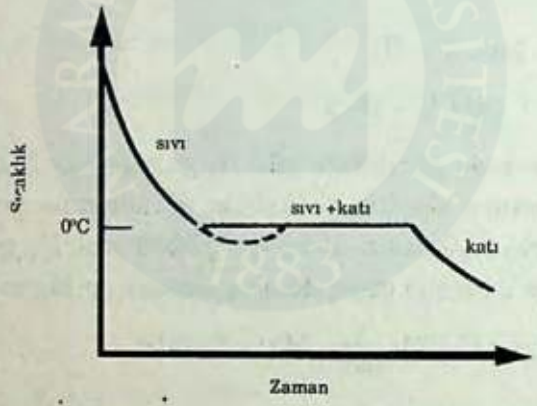
8–4 ISINMA VE SOĞUMA EĞRİLERİ

Yukarıda belirtildiği gibi kaynama noktasındaki bir sıvıya verilen ısı sıvının sıcaklığını yükseltmez. Bir başka ifade ile saf bir maddenin kaynaması sabit sıcaklıkta yürüyen bir olaydır. Buna benzer olarak bir katı ısıtıldığı zaman örgü noktalarındaki titreşimler artar. Öyle bir sıcaklığa gelinir ki bu titreşimler yapının kırılmasına neden olur. Bu durumda komşu moleküller arasındaki bağların kopmasından dolayı katı,

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

sıvı hale geçmeye başlar. Bu olaya **erime** denir. Tüm katı sıvı hale geçinceye kadar sıcaklık sabit kalır. Katının eridiği bu sıvının sıcaklığı düşürülürse sıvı katı hale geçmeye başlar. Bu olaya **donma** denir. Bir mol katıyı eritmek için gerekli ısı miktarına **molar erime ısısı** denir. Bu ısı katı ve sıvı haller arasındaki ısı içeriği farkının bir ölçüsüdür ve katıda örgü noktalarında bulunan tanecikler arasındaki fazladan çekim kuvvetini yenmek için verilmesi gereken ısı miktarına eşittir. Örneğin NaCl'in erime ısısı 30,30 kJ mol^{-1} ve suyun ki ise 6,01 kJ mol^{-1} dir. Bu değerler NaCl'deki çekim kuvvetlerinin daha büyük olduğunu göstermektedir.

Sıcak bir maddeyi eşit hızda soğutarak **soğuma eğrileri,** yine soğutulmuş bir maddeyi eşit hızla ısıtarak **ısınma eğrileri** elde edilir.



Şekil 8-7 : Su için soğuma eğrisi

Şekil 8-7'de su için sıvı sıcaklığının zamanın bir fonksiyonu olduğu soğuma eğrisi görülmektedir. Sıvı soğutuldukça, sıvının sıcaklığı düşmeye başlar. Sistemden enerji alınmaya devam edilirse taneciklerin hızı azalmaya başlar. Ortalama kinetik enerji azaldıkça, sıcaklıkda ki düşme eğri boyunca 0°C'ta kadar sürer. Bazan sıcaklık donma sıcaklığının altına düşer. Donma noktasına gelindiği anda sıvı katılaşmaya başlamaz. Buna **aşırı soğuma** denir. Aşırı soğumanın nedeni şudur: Bir sıvıdaki tanecikler bir örneğe göre dizilmiş değillerdir ve düzensiz hareketler yaparlar. Donma noktasında, kendilerine has kristal düzenine göre sıralanmaları gerekir. Bu arada sistemden ısı alınmaya devam ettiğinden sıcaklık donma noktasının altına düşmesine rağmen kristallenme olmaz. Tanecikler, doğru yerlerini buluncaya kadar sıvı

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

içindeki hareketlerini sürdürürler. Daha sonra aşırı soğumuş sıvı, donmaya başlar. Sıcaklık şekilde görüldüğü gibi donma sıcaklığına erişinceye kadar yükselir. Tüm sıvı katı hale geçinceye kadar sıcaklık sabit kalır. Şekil 8-7'de aşırı soğuma noktalı olarak gösterilmiştir. Aşırı soğuma iki yolla önlenebilir. Ya sıvı olabildiği kadar hızlı karıştırılır, ya da sıvı içerisine aşı kristali atılır. Isınma eğrisi, soğuma eğrisinin tam tersidir. Katı madde eşit hızda ısıtılarak elde edilir.

8–5 FAZ DİYAGRAMLARI

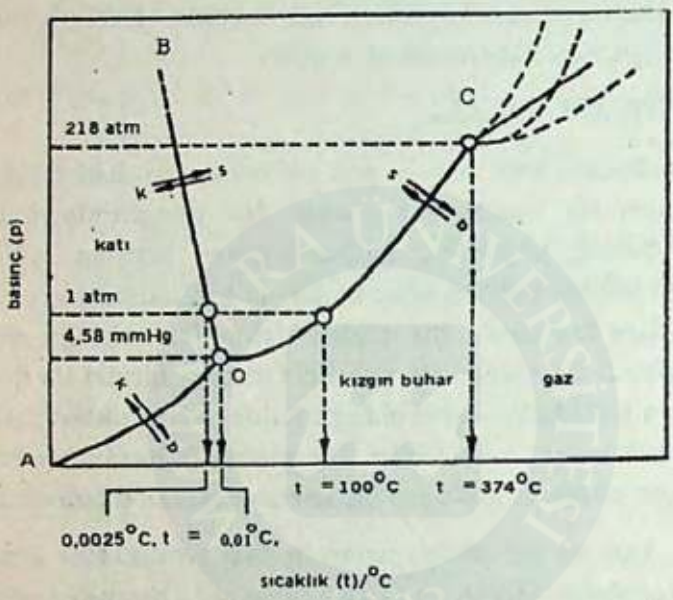
Belli bir maddenin katı, sıvı ve gaz halleri arasındaki bağıntı, sıcaklığın ve basıncın bir fonksiyonu olarak, faz diyagramlarında gösterilir. Sıcaklık, basınç, yoğunluk, konsantrasyon, kırılma indisi, dielektrik sabiti gibi madde miktarından bağımsız özelliklerinin her yerde aynı olduğu bölgelere **faz** denir. Bir madde birkaç fazlı olduğu gibi, tek bir faz içinde birden fazla madde de olabilir. Örneğin birbiri ile dengede olan su ile buharın sıcaklıkları aynı olduğu halde yoğunlukları farklı olduğundan su ve buhar farklı iki fazdır. O halde faz bazan bir bileşen, bazan da birden çok bileşenden oluşan bir karışım olarak düşünülebilir.

Suyun sıvı, katı ve gaz olmak üzere üç fazı vardır. Her üçü veya ikisi yanyana bulunabilir. Suyun üç fazının sıcaklıkla basınca bağlılığını gösteren faz diyagramı Şekil 8-8'de görülmektedir. Şekildeki 0 noktası üçlü nokta olup suyun her üç fazının dengede olduğu noktadır. OB katı⇄sıvı denge eğrisini OC sıvı⇄buhar denge eğrisini OA katı ⇄ buhar denge eğrisini göstermektedir. Bu denge eğrileri O noktasında kesişmektedirler. Basıncı 4,58 mmHg sıcaklığı ise 0,01°C olan bu noktaya suyun **üçlü noktası** denir. Suyun üçlü nokta sıcaklığı 0,01°C dir ve 1 atm'lik kendi buhar basıncı altındaki donma sıcaklığı 0,0025°C dir. 1 atm'lik hava basıncı altında suyun donma noktası ise 0,0000°C dir. Tabiatta su, Bi ve Sb dışındaki diğer maddeler için katı ⇄ sıvı denge eğrisinin eğimi pozitiftir. Su da ise katı ⇄ sıvı denge eğrisi OB'nin eğimi negatiftir. Su için katı ⇄ sıvı denge eğrisinin eğiminin negatif olmasının anlamı şudur : Basınç arttırıldıkça daima az yoğun sistemden daha yoğun sisteme gidilir. Yani katı hacmi sıvı hacmine göre daha büyüktür. Örneğin sıvı suyun 0°C'daki mol hacmi 18,00 cm^3 iken, buzun aynı sıcaklıktaki hacmi 19,63 cm^3'dür. Bu nedenle suyun donması sırasında su genleşir ve içinde bulunduğu kapları çatlatır.

Suyun Faz diyagramında OC eğrisi sıvı - buhar eğrisi olup sıvı

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

suyun buhar basıncı eğrisidir. C noktası ise su için kritik noktadır. Bu sıcaklığın üstünde, buhar basınçla sıvılaştırılamaz. Bir başka ifade ile, bu nokta gazın sıvılaşabileceği en yüksek sıcaklıktır. Su için kritik sıcaklık 374°C ve kritik basınç ise 218 atm'dir.



Şekil 8-8 : Suyun Faz Diyagramı

8–6 SUYUN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Dünyamızın % 72'ini oluşturan su kimyasal ve biyokimyasal reaksiyonlar için çok önemli bir maddedir. Bütün biyokimyasal olaylar sulu fazda meydana gelir. Vücudumuzun % 65'inin sudan meydana geldiğini düşünürsek suyun canlılar dünyasındaki önemini kavrayabiliriz. Suyun bu kadar önemli olması yapısından gelen bir özelliğidir. Suyun önem ve özelliklerini anlatabilmek için kütüphaneler dolusu kitaplar yazılmıştır ve yazılmaktadır.

Kimyacılar açısından su vazgeçilmez bir çözücüdür. Çünkü, inorganik maddeler en çok suda çözünürler. Bundan dolayı da sulu ortamdaki reaksiyonlar başka ortamlardakine göre daha hızlı oluşur.

Suyun önemli birkaç özelliğini burada anlatmaya çalışalım. Su molekül ağırlığından beklenmeyecek kadar yüksek sıcaklıklarda donar ve kaynar. Suyun yoğunluğunun sıcaklıkla değişmesi de bir ayrıcalık gösterir + 3,98°C'ye kadar yoğunluk sıcaklıkla artar ve bu sıcaklıkta

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

1,00 g cm^{-3} değerini alır. Sonra sıcaklık arttıkça yoğunluğu tekrar azalmaya başlar. Su donduğu zaman hacmi % 10 kadar büyür. Böylece buzun yoğunluğu suyunkinden daha küçüktür. Bu özelliği ile su, denizlerde canlıların hayatta kalması sırrını taşır. Başka maddelerde bu durum tam aksinedir. Yani madde katı hale geçtiği zaman hacmi % 10 kadar küçülür.

İnorganik maddeler için vazgeçilmez bir çözücü olan su, organik yapılı maddeleri ya çok az çözer ya da hiç çözmez. Pek çok kimyasal reaksiyonlarda katalizör görevi görür, her biyolojik olayı ya direkt olarak yönetir ya da katalizler. Kısacası su olmayan yerde ne kimya, ne biyoloji, ne de hayat vardır.

a) Suyun Dielektirik Sabiti

Boşlukta birbirinden r uzaklıktaki yükleri q_1 ve q_2 olan iki tanecik düşünelim. Coulomb kanununa göre bunlar arasındaki kuvvet

$$f = \frac{q_1 \times q_2}{r^2} \qquad (8\text{-}9)$$

olacaktır. Bu iki tanecik herhangi bir ortamda olurlarsa, aralarındaki kuvvet azalacaktır. Bu durumda çekim kuvveti

$$f = \frac{1}{D} \frac{q_1 \times q_2}{r^2} \qquad (8\text{-}10)$$

şekilde ifade edilir. Çekim kuvvetini azaltan bu faktöre **dielektrik sabiti** denir. D boşlukta tam bire eşittir. Yukarıda anlatılan iki tanecik arasındaki çekim kuvveti su içinde boşluğa göre 80 defa daha küçük olur. Bir başka ifade ile suyun dielektrik sabiti 80 dir.

Suyun dielektrik sabiti diğer çözücülere göre çok büyüktür. Dielektrik sabitinin büyük olması zıt yüklü iyonlar arasındaki çekim kuvvetini azaltır ve böylece tuzların çözünmelerini, bazı moleküler yapıda olan maddelerin de iyonlara ayrışmasını sağlar. Bu olay disosiasyon veya çözünme olarak bilinir. Sulu ortama katılan madde NaCl, KOH gibi iyonlardan oluşmuşsa ortama çok sayıda iyon verilir.

$NaCl\,(k) + H_2O \rightarrow Na^+\,(sulu) + Cl^-(sulu)$

$KOH\,(k) + H_2O \rightarrow K^+\,(sulu) + OH^-(sulu)$

b) Suyun Kimyasal Reaksiyonları

Su bir iyon ile H_3O^+ veya OH^- oluşturmak üzere reaksiyona girer.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bu reaksiyonlara genel olarak **hidroliz** reaksiyonları denir.

$$\underset{\text{Asit}}{NH_4^+} + \underset{\text{Baz}}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{Baz}}{NH_3} + \underset{\text{Asit}}{H_3O^+}$$

$$\underset{\text{Baz}}{CH_3COO^-} + \underset{\text{Asit}}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{Asit}}{CH_3COOH} + \underset{\text{Baz}}{OH^-}$$

Su asitler karşısında baz, bazlar karşısında asit gibi davranır. Örneğin NH_4^+ iyonları ile reaksiyona girdiğinde bir proton alarak baz gibi davranır. Diğer örnekte ise CH_3COO^- iyonu karşısında asit gibi davranır ve bir proton vererek hidroliz reaksiyonu gerçekleşir. Bu konular ileride ayrıntılı bir şekilde ele alınacaktır.

Suyun bir diğer önemli reaksiyonu ise ametal oksitlerle verdiği reaksiyonudur. Su ametal oksitlerle reaksiyona girerek asidik çözeltiler meydana gelir.

$$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$$

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$$

$$P_4O_{10} + 6H_2O \rightarrow 4H_3PO_3$$

Su bazı metal oksitler ile reaksiyona girerek bazik çözeltiler oluşur.

$$Na_2O\,(k) + H_2O \rightarrow 2Na^+\,(sulu) + 2OH^-\,(sulu)$$

$$CaO(k) + H_2O \rightarrow Ca^+\,(sulu) + 2OH^-\,(sulu)$$

Ametal halojenürlerle reaksiyona girerek asitleri meydana getirir.

$$PCl_3(k) + 3H_2O \rightarrow HPO\,(OH)_2 + 3HCl$$

$$SiCl_4(k) + 4H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 4HCl$$

Demirin paslanması olayı, demir ile oksijen arasında yürüyen bir kimyasal reaksiyondur.

$$2Fe\,(k) + 3/2\,O_2\,(g) \rightarrow Fe_2O_3\,(k)$$

Bu reaksiyonun gerçekleşmesi için uzun bir zaman geçmesi gerekir. Ama ortamda biraz nem (H_2O) olduğu zaman reaksiyon 1-2 saat içinde gerçekleşir. Bu örnekte görüldüğü gibi su bazen de katalizör rolü oynamaktadır. Bütün bu örnekler suyun kimyasal reaksiyonlarda ne kadar önemli olduğunu birkez daha göstermektedir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

PROBLEMLER

8-1) Normal kaynama noktalarında aseton $(CH_3)_2CO$, kloroform $CHCl_3$ ve etilalkol C_2H_5OH için ΔH_b değerleri sırası ile 520,9, 247 ve 854,8 J/g olduğuna göre

a) 7,15 kJ'luk enerji absorblayan asetonun miktarını hesaplayınız.

b) $CHCl_3$ için ΔH_b'yi $kJ'mol^{-1}$ cinsinden bulunuz.

c) 385 g C_2H_5OH (g)'ün sıvı hale C_2H_5OH (s) geçmesi ile açığa çıkan ısı miktarı nedir?

8-2) Naylon üretiminde kullanılan siklohekzanolün 56°C ve 103,7°C'deki buhar basınçları sırası ile 10,0 mmHg ve 100,0 mmHg olduğuna göre (a) Buharlaşma entalpisini b) normal kaynama sıcaklığını hesaplayınız.

8-3) 0,180 g sıvı su H_2O (s) 2,5 litrelik havası boşaltılmış kapalı bir kap içine konuyor. Kabın sıcaklığı a) 30°C, b) 50°C c) 70°C olduğu zaman kaptaki buhar basıncını bulunuz. d) 70°C'da sıvı su kalıp kalmadığını yorumlayınız.

8-4) 20°C'da benzen ve toluen'in buhar basınçları sırası ile 75 mmHg ve 50 mmHg dir Hangi hidrokarbonun atmosfer basıncındaki kaynama noktası büyüktür?

8-5) Aseton için normal kaynama sıcaklığı 56,2°C ve buharlaşma ısısı ΔH_b 32,0 kJ/mol dür. Clausius - Clapeyron denklemini kullanarak 25°C'daki buhar basıncını hesaplayınız.

8-6) İzooktanın normal kaynama noktası ve buharlaşma entalpisi sırasıyla 99,2°C ve 35,76 kJ/mol olduğuna göre 100°C'daki buhar basıncını hesaplayınız.

8-7) Eterin normal kaynama sıcaklığı 34,6°C ve buharlaşma entalpisi 6580 cal/mol olduğuna göre 30°C daki buhar basıncını bulunuz.

8-8) 0°C'de buzun erime entalpisi ΔH_e 80 cal/g, Suyun buharlaşma entalpisi 539 cal/g dir.

a) Buzun bu sıcaklıktaki süblimleşme entalpisini hesaplayınız.

b) 5°C daki suyun buhar basıncını bulunuz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

8-9) Bir dağın tepesinde atmosfer basıncı 707,3 mm Hg ise bu tepede su kaç derecede kaynar?

8-10) n-Heptanın 90°C ve 60°C'daki buhar basınçları sırasıyla 0,775 atm ve 0,275 atm'dir. Clausius - Clapeyron denklemini kullanarak bu sıcaklıklar arasında değişmediği varsayılan buharlaşma entalpisini hesaplayınız.

8-11) Nitrobenzenin 0,0136 atm ve 0,0510 atm deki kaynama sıcaklıkları sırasıyla 85°C ve 115°C dır. Bu sıcaklık aralığındaki buharlaşma entalpisini hesaplayınız.

8-12) Klorbenzenin normal kaynama sıcaklığı 132°C ve molar buharlaşma ısısı 36,5 $kJmol^{-1}$ olarak verildiğine göre 0,1 atm'deki kaynama sıcaklığını hesaplayınız.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM IX

KATILAR

Bir önceki bölümde sıvı hal ve sıvı halin özelliklerinden bahsedildi. Sıvı hali tanımlarken, hem katı hemde gazlarda bulunan bazı özelliklerin bir arada görüldüğü bir ara durum olarak düşünülebileceğinden bahsetmişdik. Sıvılar, soğutulduklarında, moleküllerin ötelenme kinetik enerjilerinin sıfıra doğru azaldığını ve yeni bir faz olan **katı** halin oluştuğunu görmüştük. Katı halde atomların düzgün bir biçimde sıralanmış oldukları düşüncesi çok eskilere dayanır. Katıların atom düzeni hakkındaki bilgiler ancak X-ışınlarının bulunmasından sonra elde edilmiştir. Çevremize baktığımız zaman genellikle iki tür katı gözleriz. Belli bir geometrik şekle sahip sert, sıkıştırılamaz katılara **kristal katılar** denir. Sert ve sıkıştırılamaz olmalarına rağmen geometrik şekli olmayan katılara ise **amorf katılar** denir.

9-1 KATILARIN ÖZELLİKLERİ

Bulundukları hacmi doldurıncaya kadar genişleyen gazların tersine, katıların belirli bir hacimleri vardır. Gazların tersine, katılar hemen hemen hiç sıkıştırılamazlar. Katı halde birbirine çok yaklaşmış olan moleküller arasındaki çekim kuvvetinin yanısıra moleküller arasında büyük itme kuvvetleri vardır. Bu kuvvetler moleküllerin elektron bulutlarının birbiri içine girmesini önler.

Katıların birçoğu kristal yapıdadır ve belirli bir geometrik şekle sahiptirler. Kristaller, **yüz** denilen düzlem yüzeylerle çevrilidirler. Yüzler arasındaki açılar, belli bir madde için daima aynıdır. Örneğin, sodyum klorür yüzleri arasındaki açı 90° dir ve kristal küp biçimindedir. Daha önce belli bir kristal yapıya sahip olmayan katıları amorf katılar olarak adlandırmıştık. Amorf katılarda moleküllerin gelişi güzel istiflenmesi söz konusudur. Kristal katılar ile amorf katılar arasında gözlenen en önemli fark erime sıcaklıklarıyla ilgilidir. Kristal katılar sabit bir sıcaklıkta eridikleri halde amorf katılar belli bir sıcaklık aralığında erirler. Örneğin amorf bir katı olan cam ısıtıldığı zaman önce yumuşar daha sonra ise erimeye başlar. Amorf maddeler, sert olmaları dışındaki özellikleri açısından sıvılara daha çok benzerler.

Aynı bir kimyasal maddenin, farklı koşullarda farklı biçimde kristalleri olabilir. Aynı bir kimyasal maddenin farklı biçimde kristaller oluşturabilmesi olayına **polimorfizm** denir. Örneğin sodyum klorür kristali

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

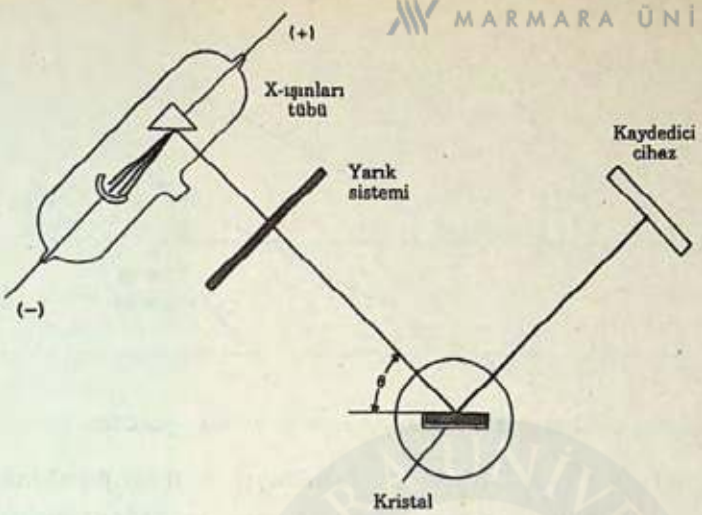
küp şeklinde olduğu gibi oktohedron (düzgün sekiz yüzlü) şeklinde de olabilir. Kristal şekilleri ne olursa olsun sodyum ve klor atomlarından geçen yüzeyler ve bu yüzeyler arasındaki açılar ve iyonlar arasındaki uzaklıklar aynıdır.

Katı ve gaz halleri arasındaki diğer bir önemli fark ise difüzyon hızlarında görülür. Herhangi bir gaz diğeri içinde, kolayca difüzlenirken, katıların bir çoğunda difüzyon hızı gözlenemiyecek kadar yavaştır. Örneğin kaya tabakaları milyonlarca yıldan beri birbirine değdikleri halde, hala keskin yüzeylere sahiptirler. Silikatsız katılarda ise oldukça büyük difüzyon hızları gözlenmiştir. Metaller, erime noktasının altındaki sıcaklıklarda bir maddenin 0,1 mm içine girebilirler. Katılarda difüzyon gözlenmesinin sebebi katıların kusursuz yapıda olmayışlarıyla açıklanır. Örneğin katı içinde moleküllerin bulunması gereken yerlerde boşluklar vardır. Bu boşluklar içinde difüzyon olabilir. Difüzyon hızı birim hacimdeki boşlukların sayısı ile orantılıdır.

9-2 KATILARIN YAPILARININ TAYİNİ

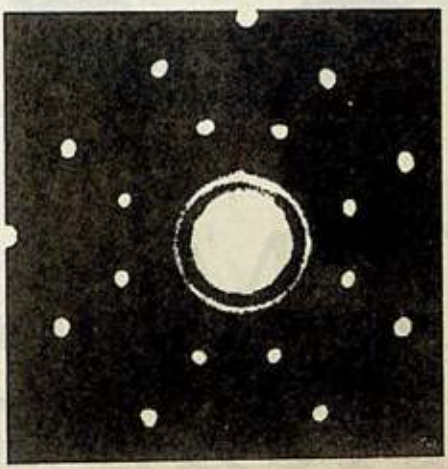
Katı içinde moleküllerin nasıl düzenlendiği hakkındaki bilgiler, X-ışınları difraksiyonu (kırınımı) ile elde edilir. 1895' de W.C. Roentgen tarafından bulunan X-ışınları bir metalin üzerine gönderilen büyük enerjili elektronlarla bombardıman edilmesiyle elde edilir. X-ışınları yüksek enerjili ışınlardır. 1912'den önce bir katı içindeki moleküllerin nasıl istiflendiğini bilmek imkansızdı. Görünür ışığın dalga boyu, atomların veya moleküllerin boyutundan çok büyük olduğu için ne kadar iyi bir optik mikroskop ile katılara bakarsak bakalım atom veya molekülleri görmeyiz. Alman bilim adamı Von Laue kristal katılar üzerine gönderilen X- ışınlarının difraksiyonu ile katıların yapılarının tayin edileceğini bulmuştur. Şekil 9-1'de X-ışınları ile nasıl yapı tayin edilebileceğini gösterilmiştir. Bir metal, çoğu kez bakır veya molibden, büyük enerjili elektronlarla bombardıman edildiği zaman, elde edilen X-ışınları ortasında bir delik bulunan bir kurşun levhadan geçirilerek bir ışın haline getirilir. Kurşun levha yeterince kalınsa, delikten geçen ışın dışındaki X-ışınlarını tutar. X- ışınlarının yolu üzerine yerleştirilmiş kristal üzerine düşen X-ışınlarının bir.kısmı kristali oluşturan atomlar tarafından dağıtılır veya yansıtılır. Bir kısmıda kristalin içinden geçerek biraz ötede bulunan bir fotoğraf filminde tesbit edilirler.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 9-1: X-ışınları ile yapı tayini

Film yıkanırsa, X-ışını demetinin geldiği yerde bir nokta görülür. Şekil 9-2'de sodyum klorür kristalinin X-ışınları izi görülmektedir. Ortadaki büyük nokta dağıtılmamış asıl demeti göstermektedir. Diğer izler, asıl demetin çeşitli karakteristik açılarda dağıtılmış olan kısımlarını gösterirler.

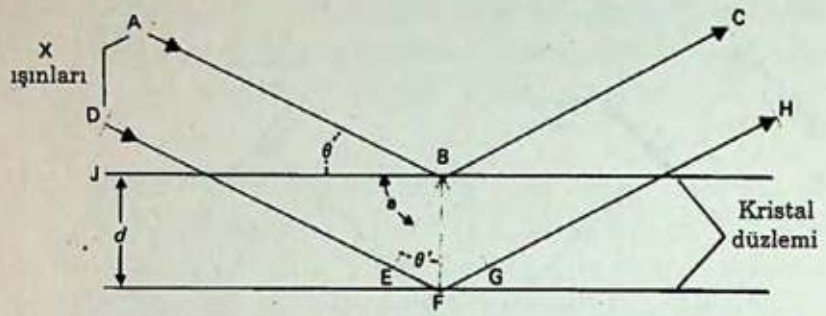


Şekil 9-2: NaCl'nin X-ışınları izi

Kristal yüzeyine belli bir açı ile gönderilen X-ışınları, krital yüzeyindeki atom ve iyonlara çarptığında şekil 9-3'de görüldüğü gibi parıldar. Eğer parıldayan ışınlar aynı fazda iseler üstüste gelerek birbirlerini kuvvetlendirirler. Ters fazda ise zayıflatırlar. Buna göre kuvvetli ışınlar ekran üzerinde izler bırakır. Kullanılan X-ışınının dalga boyu bilindiğinde düzlemler arası uzaklıklar (d) Bragg denkleminden

$$n\lambda = 2d \sin\theta \qquad (9\text{-}1)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

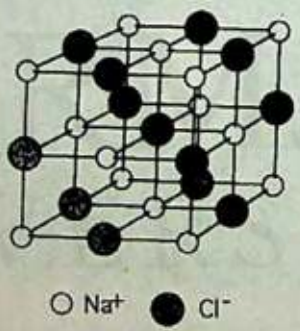


Şekil 9-3: X- ışınları kristal içindeki atomlardan veya iyonlardan parıldaması

hesaplanabilir. Burada n = 1, 2, 3 ..... gibi tam sayıları, θ ise parıldama açısını göstermektedir. X-ışınları difraksiyonu (kırınımı), sadece katının yapısının aydınlatılmasında değil, inorganik ve organik binlerce maddenin kalitatif ve kantitatif analizinin belirlenmesinde de kullanılır.

9-3 KATILARIN UZAY ÖRGÜSÜ

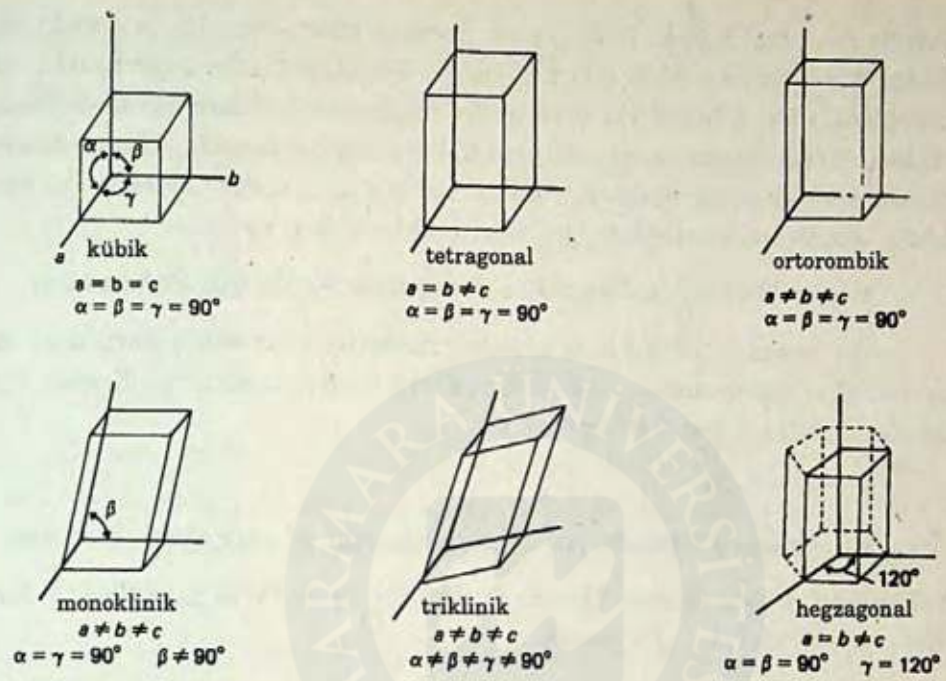
X-ışınları difraksiyonundan elde edilen izlerin matematiksel analiziyle, taneciklerin uzayda nasıl düzenlenmiş olduğu bulunabilir. Bir kristaldeki atom veya moleküllerin nasıl düzenlendiklerini gösteren nokta örneklerine **uzay örgüsü** denir. Şekil 9.4'de sodyum klorür uzay örgüsü gösterilmiştir. Şekildeki noktalardan herbiri bir iyonun merkezinin yerini göstermektedir. Şekilde pozitif sodyum iyonları açık renkli, negatif klor iyonları ise koyu renkli dairelerle gösterilmiştir.



Şekil 9-4: NaCl'nin uzay örgüsü

Bir kristalin tüm özelliklerini gösteren en küçük yapı taşına **birim hücre** denir. Kristal katılarda farklı birkaç çeşit birim hücre görülür. Şekil 9.5-a'da görülen basit kübik simetridir. Kübün köşelerindeki her bir nokta bir atom veya molekülün konumunu gösterir. a, b, c ise uzaydaki üç yönü (eksenleri) gösterilmektedir. Şekil 9.5'de kristal eksenleri farklı birim hücreler görülmektedir. Birim hücrelerin

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 9-5: Birim hücreleri

a, b ve c birim uzaklıklarının birbirine göre durumu ve aralarındaki açıların değerleri gözönüne alınarak simetrilerine göre 6 ayrı türde basit kristal sistemi tanımlanmıştır. Bu kristal grupları kübik, tetragonal, hekzagonal, ortorombik, monoklinik ve triklinik olarak sıralayabiliriz. Şekil 9.5-a'da görülen basit kübik simetridir. Küpün köşelerindeki her bir nokta bir atom veya molekülün konumunu gösterir. Diğer simetri biçimleri oldukça karışıktır. Tetragonal simetriyi meydana getirmek için, küpü bir doğrultuda uzatmak gerekir. Bu durumda, atom çizgileri arasındaki açılar gene dik açı olmasına karşın, bir eksen boyunca bulunan noktalar arasındaki uzaklık, diğer iki eksen boyunca bulunan noktalar arasındaki uzaklıktan farklıdır. Yani tetragonal birim hücrede a ve b eksenleri boyunca noktalar arasındaki uzaklık aynı fakat c ekseni boyunca farklıdır. Ortorombik denen simetride ise dik açılar aynı kalmakla beraber, atomlar arasındaki uzaklıklar, üç eksende de farklıdır. Monoklinik kristallerde a, b ve c eksenleri birbirine dik değillerdir. Triklinik simetride a, b ve c eksenlerinden hiçbiri diğerine dik değildir. Hegzagonal simetride ise, atom veya moleküller, üstüste altıgenler meydana getirecek biçimde düzenlenmiştir. Şimdi de bir kristal içindeki birim hücreye ait olan tanecik sayısının nasıl bulunacağından bahsedelim. Bir birim hücredeki herhangi bir taneciği düşünecek olursak bu tanecik kaç birim hücre

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

tarafından ortaklaşa kullanılıyorsa, ancak o birim hücreler sayısında bir kadar bir birim hücreye aittir. Örneğin kübik sistemin köşesindeki bir taneciğin 1/8'i o birim hücreye aitdir. Yüzey ortalarında bulunan taneciklerin 1/2'si, kübün kenar ortasında bulunan bir tanecik 4 birim hücre tarafından kullanıldığından 1/4'i birim hücreye aittir. Merkezde veya hücre içinde bulunan tanecikler yalnız o hücreye aittir.

Birim Hücrenin Hacmi ve Avogadro Sabitinin Bulunması

Bir kenarı a olan kübik sistemlerin birim hücresinin hacimleri iki ayrı yoldan hesaplanarak Avogadro sabitini hesaplayabiliriz. Kenarı a = 2d olan birim hücrenin hacmi

$$V = a^3 = (2d)^3 \qquad (9\text{-}2)$$

olacaktır. Burada d birbirine paralel atom düzlemleri arasındaki uzaklıktır.

Yoğunluğu ρ, mol kütlesi M olan, birim hücresinde n sayıda tanecik bulunduran birim hücrenin hacmi

$$V = \frac{n\,M}{\rho\,N_A} \qquad (9\text{-}3)$$

olarak bulunur. Her iki yoldan bulunan hacim birbirine eşitlenirse

$$a^3 = (2d)^3 = \frac{n\,M}{\rho\,N_A} \qquad (9\text{-}4)$$

$$N_A = \frac{n\,M}{\rho\,a^3} \qquad (9\text{-}5)$$

eşitliği elde edilir.

Örnek 9-1: Nikel yüzey merkezli kübik örgüde kristallenir ve birim hücrenin bir kenarı 352 pm'dir. Nikelin atom ağırlığı (mol kütlesi) 58,7 g mol^{-1} olduğuna göre Avogadro sabitinin değerini hesaplayınız. Nikelin yoğunluğu 8,94 g cm^{-3} dir.

Çözüm: 1 *p*m = 10^{-10} cm olduğuna göre

352 pm = 3,52 x 10^{-8} cm dir.

Birim hücrenin hacmi

$$V = (3{,}52 \times 10^{-8})^3 = 4{,}36 \times 10^{-23}\ cm^3$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

olarak bulunur. Birim hücre yüzey merkezli kübik sistem olduğuna göre köşelerdeki tanecik sayısı $8\left(\frac{1}{8}\right) = 1$, yüzeydeki tanecik sayısı $= 6\left(\frac{1}{2}\right) = 3$, o halde birim hücredeki tanecik sayısı = 4 dir.

$$N_A = \frac{n\,M}{a^3\,\rho}$$

$$N_A = \frac{4\,(58{,}7\ g\ mol^{-1})}{(4{,}36 \times 10^{-23} cm^3)(8{,}94\ g\ cm^{-3})} = 6{,}02 \times 10^{23}$$

olarak bulunur.

Örnek 9-2: Sodyum iç merkezli kübik örgüde kristallenir. Birim hücrenin bir kenarı 430 pm ve sodyumun yoğunluğu 0,963 gcm^{-3} olduğuna göre sodyum kristalinin birim hücresindeki atom sayısını bulunuz.

Çözüm: Birim hücrenin hacmi

$V\,(a)^3 = (4{,}30 \times 10^{-8}\ cm)^3 = 7{,}95 \times 10^{-23}\ cm^3$ olarak bulunur.

$$a^3 = \frac{n\,M}{\rho\,N_A}$$

olduğuna göre

$$n = \frac{a^3\,\rho\,N_A}{M}$$

$$n = \frac{(4{,}30 \times 10^{-8}\ cm)^3\,(0{,}963\ gcm^{-3})\,(6{,}02 \times 10^{23}\ mol^{-1})}{(23\ g\ mol^{-1})}$$

$n = 2$ atom

olarak bulunur. Sodyum iç merkezli kübik sistemin birim hücresindeki tanecik sayısı $= 8\left(\frac{1}{8}\right) = 1 + 1 = 2$ olarak bulunur.

9-4 KATI TÜRLERİ

Katıların fiziksel özellikleri taneciklerin kristal içindeki yerlerine ve aralarındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak değişir. Bu nedenle katıları moleküler, iyonik, kovalent ve metalik katılar olmak üzere dörde ayırmak mümkündür.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çizelge 9-1: Katı Türleri ve Özellikleri

Katı türü	Tanecik Türü	Çekim kuvvetleri	Tipik özellikler	Örnek
Moleküler	Moleküller veya atomlar	London ve/veya dipole/dipole ve/veya hidrojen bağları	Yumuşak, düşük erime sıcaklığı iletken değil,	Soy gazlar CH_4, CO_2 P_4,S_8, I_2 H_2O
Kovalent	atomlar	Kovalent bağlar	çok sert, yüksek erime sıcaklığı iletken değil	SiC, SiO_2 C (elmas)
iyonik	Katyon ve anyonlar	elektrostatik çekim kuvvetleri	Sert, iletken değil (eriyikleri iletken-dir) yüksek erime sıcaklıkları vardır.	NaCl $NaNO_3$ MgO
Metalik	katyonlar	metalik bağ	Sertten yumuşağa, düşükten yükseğe erime sıcaklığı yüksek iletkenlik	Na, Mg Al, Fe Zn, Cu Ag, W

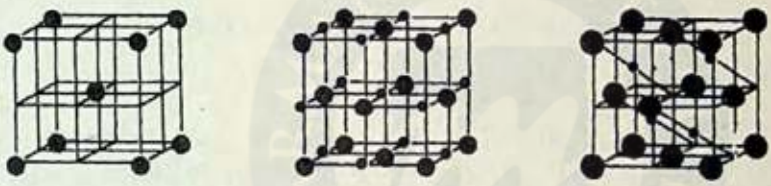
a) Moleküler Katılar

Örgü noktaları moleküller tarafından tutulmuş katılardır. Bu tür katılarda molekül içindeki bağlar kovalentdir. Moleküller arasındaki bağlanma dipol-dipol veya van der Wals şeklinde olabilir. Polar moleküllerden oluşmuş katılarda dipol - dipol çekimi söz konusudur. Örneğin suda, bir su molekülünün negatif ucu, yanındaki su molekolünün pozitif ucunu çeker. van der Waals çekimi ise, bütün molekülsel katılarda vardır. Bu çekim kuvvetleri zayıf olduğundan, bağlarının arasında sadece van der Waals çekim kuvveti olan katıların erime noktaları düşüktür. Molekülsel katılar elektriği iletmezler. Çünkü bir moleküle bağlı olan bir elektronun kolaylıkla diğer bir moleküle geçmesi olanağı yoktur. Oda sıcaklığında gaz halinde bulunan maddelerin çoğu düşük sıcaklıklarda moleküler katı halindedir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

b) İyonik Katılar

Örgü noktalarında bulunan birimler pozitif ve negatif iyonlardır. Örneğin Na_2SO_4'de örgü noktalarının bazıları Na^+ iyonları tarafından diğerleri ise SO_4^{2-} iyonları tarafından tutulmuştur. Çekim kuvvetleri pozitif ve negatif iyonlar arasındaki çekim kuvvetleridir ve oldukça büyüktür. Bu nedenle, iyonik katılar oldukça yüksek erime noktalarına sahiptirler. Çoğu iyonik bileşiklerde anyonların katyonlardan daha büyük olması, sanki anyonların oluşturduğu bir örgünün hücre boşluklarına katyonların yerleşmesi gibi bir görünüm alır. Şekil 9-6 'da bazı iyonik katı örnekleri görülmektedir.



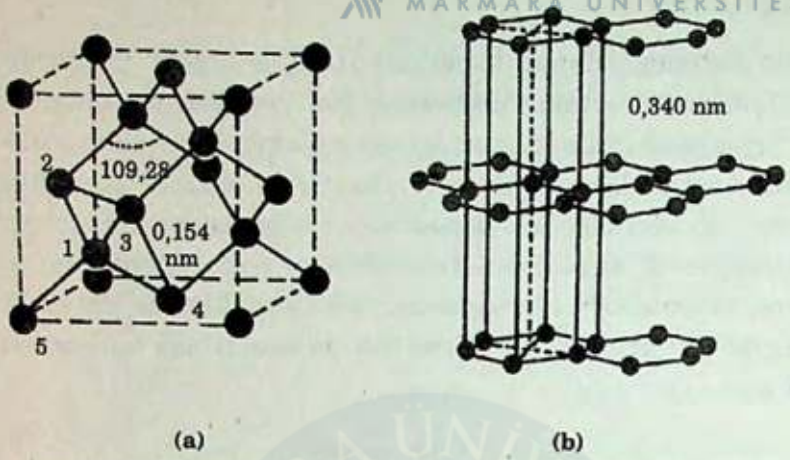
Sezyum klörür CsCl | Sodyum klörür NaCl | Çinkosülfür ZnS

Şekil 9-6: MX tipinde bazı iyonik katı örnekleri

c) Kovalent Katılar

Bu tür katılarda örgü noktaları, elektronlarını komşularıyla paylaşan atomlar tarafından tutulmuştur. Kovalent bağlar belirli yönlere doğru uzanmıştır. Böylece birbirine bağlı atomlardan dev bir yapı oluşur. Kovalent katıların en önemli örneği elmastır. Şekil 9-7a'da görüldüğü gibi herbir karbon atomu, ortaklanmış elektron çiftleriyle diğer dört karbon atomuna bağlanmıştır. Bu dört karbon atomunun herbiri de gene dört karbon atomuna bağlanmıştır. Böylece sürüp giden bağlanmalar ile üç boyutlu dev bir molekül oluşmuştur. Bu kristal içindeki atomlar arası bağlar kovalentdir ve genellikle çok kuvvetlidir. Bu nedenle kovalent yapıya sahip kovalent katıların erime noktaları yüksektir. Çok serttirler ve çok iyi iletken değillerdir. Bazı kovalent bağlı katılarda ise iki boyutlu sonsuz sayıda kovalent bağ yer almaktadır. Bu yapıya en iyi örnek grafiktir. Şekil 9-7b 'de görüldüğü gibi karbon atomlarının birbirine kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşan düzlemler üstüste istiflenerek grafiti oluşturmuştur. Elmas ve grafit karbon elementinin **allotropu** dur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



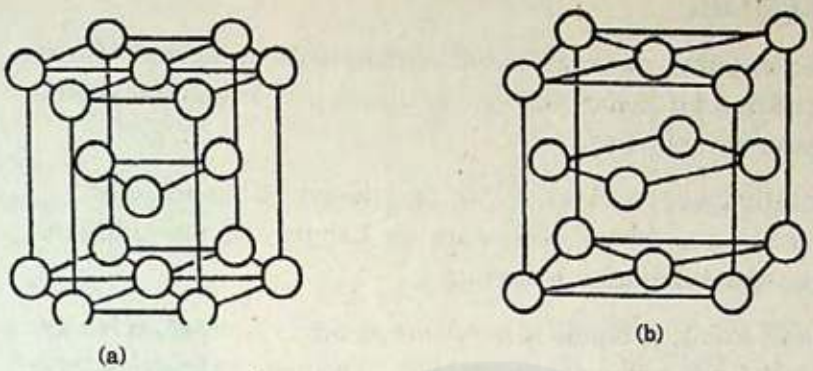
(a) (b)

Şekil 9-7: Karbonun allotropları a) Elmas yapısı b) Grafit yapısı

d) Metalik Katılar

Metalik katılarda örgü noktaları pozitif iyonlar tarafından tutulmuştur. Bu pozitif iyon örgüsü, atomların dış elektron katmanlarından çıkan çok hareketli elektronlardan oluşmuş bir elektron bulutu içine daldırılmış gibidir. Metal kristalleri, iç merkezli kübik istiflenme yüzey merkezli kübik istiflenme ve en sık hekzonal istiflenme olmak üzere üç sınıfta toplamaktadır. Eşit büyüklükte kürelerle yapılan en verimli yani belli bir hacime en çok küre sığdırılmasını sağlayan istiflenmeye **en sık kübik istiflenme** denmektedir. Bu istiflenmede toplam hacmin 0,7406 kadar bir kesri kürelerle doldurulabilir. En sık hegzagonal istiflenmelerde koordinasyon sayısı 12 dir; yani herbir atom 12 komşu atoma değmektedir. Hegzogonal istiflemede de kristal hacminin ancak % 74'ü atomlar tarafından doldurulmuştur. İç merkezli kübik istifleme ise daha az yoğun olup kristal hacminin % 68'i atomlar tarafından doldurulur. Şekil 9-8'de bu istiflemeler şematik olarak gösterilmiştir. İç merkezli kübik istiflemede koordinasyon sayısı 8 dir. Yani merkezdeki atom yalnızca küpün köşelerindeki 8 atoma değmektedir. Hegzagonal istiflenmeye göre kristallenen maddeler arasında mağnezyum, çinko, kadmiyum, titanyum ve hafniyum gibi bir çok metal sayılabilir. İç merkezli kübik istiflemeye göre kristallenen maddeler arasında Na, Li, K, Rb, Cs, V, Mn, Fe,

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 9-8: a) En sık hegzagonal istiflenmenin birim hücresi b) En sık kübik istiflenmenin birim hücresi

en sık kübik istiflenmeye göre kristallenen maddeler arasında Cu, Co, Ni, Ag, Au, Cd gibi metalik katılar sayılabilir. Metalik katılarda metal iyonları bir elektron bulutu içine gömülmüştür. Elektron bulutu kristalin bütününe aittir. Örneğin Na gibi bir metal, pozitif iyonlarla negatif elektron bulutu arasındaki çekim nedeni ile oluşur. Diğer bazı hallerde örneğin tungstende (W), iyon-elektron bulutu çekiminden başka pozitif iyonlar arasında kovalent bir bağlanma da söz konusudur. Bu nedenle sodyumun erime noktası çok düşük iken tungstenin erime noktası çok yüksektir. Na metali bıçak ile kesilebilecek kadar yumuşak iken, tungsten son derece sert bir katıdır. Metalik katı içerisinde bulunan elektronlar metalin her tarafına gidebildikleri için metalik katıların ısıl ve elektriksel iletkenlikleri çok iyidir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

PROBLEMLER

9-1) Ksenon yüzey merkezli kübik örgüde istiflenmektedir. Birim hücresinin bir kenarı 620 pm olduğuna göre ksenonun yoğunluğunu hesaplayınız.

9-2) Vanadiyum iç merkezli kübik örgüde kristallenmektedir. Vanadiyumun birim hücresinin bir kenarı 305 pm olduğuna göre yoğunluğunu hesaplayınız.

9-3) Gümüş kübik sistemde kristallenir ve birim hücresinin bir kenarı 408 pm, gümüşün yoğunluğu 10,6 g cm^{-3} olduğuna göre birim hücredeki Ag atomlarının sayısını hesaplayınız.

9-4) İç merkezli kübik sistemde kristallenen bir elementin birim hücresinin bir kenarı 305 pm dir. Katının yoğunluğu 5,96 g cm^{-3} olduğuna göre elementin mol kütlesini hesaplayınız.

9-5) Bakır yüzey merkezli kübik sistemde kristallenmektedir. Bakırın yoğunluğu 8,93 g cm^{-3} olduğuna göre birim hücrenin bir kenarının uzunluğunu hesaplayınız.

9-6) Sodyum iç merkezli kübik sistemde kristallenmektedir ve birim hücresinin bir kenarı 430 pm olduğuna göre bir mol sodyum içeren kübün bir kenarının uzunluğunu bulunuz. (Sodyumun birim hücresinde 2 tane atom vardır.)

9-7) Bir kristalin paralel iki düzlemi arasındaki en yakın uzaklık 180 pm ve bu düzleme yönderilen X-ışınlarının birinci parıldama açısı 22° olduğuna göre, X-ışınlarının dalga boyunu hesaplayınız.

9-8) 71 pm dalga boyundaki X-ışınları kullanarak bir kristalin parelel iki düzlemi arasındaki en yakın uzaklık 303 pm olarak ölçülmüştür. Birinci ve ikinci parıldama açılarını hesaplayınız.

9-9) 71 pm dalga boyundaki X- ışınları bir kristal üzerine düşürülüyor. Birinci parıldama açısı 12° olduğuna göre, parıldıma düzlemleri arasındaki en yakın uzaklığı hesaplayınız

9-10) Demirin yoğunluğu 7,89 g cm^{-3} ve mol kütlesi 55,85 g mol^{-1} ve Fe iç merkezli kübik sistemde kristallenmektedir. Bu veri leri kullanarak Avogadro sayısını hesaplayınız. (Fe'in birim hücresinde bir kenar uzunluğu 286 pm'dir.)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM X

ÇÖZELTİLER

Birden fazla maddenin hiç bir kurala uymaksızın birbiri içinde dağılması olayına **karışım** denir. Karışımı oluşturan maddelere **bileşen** denir. Çevremize baktığımız zaman değişik karışımları görebiliriz. Örneğin hava bir gaz karışımı, toprak ise katı bir karışımdır. Karışımları daha iyi anlıyabilmek için önce ikiye ayıracağız. Tebeşir tozunun suda dağılması örneğinde olduğu gibi çok fazlı karışımlar **heterojen karışımlar**, hava ve şekerli - su gibi tek fazlı karışımlar **homojen karışımlar** olarak isimlendirilirler.

Heterojen karışımlarda; sıcaklık, yoğunluk, konsantrasyon, kırılma indisi gibi madde miktarından bağımsız özellikler karışımın bir bölgesinden diğerine gidildikçe değişir. Homojen karışımlarda ise madde miktarından bağımsız şiddet özellikleri karışımın her bölgesinde aynıdır. Yani karışım tek fazlıdır.

Gazların, sıvıların, katıların kendi aralarında veya gazların sıvı ve katılar, sıvıların katı ve gazlar, katıların sıvı ve gazlar içinde meydana getirdiği homojen karışımlar vardır. Homojen karışımlara genel olarak **çözeltiler** denir. İki maddenin birbiri içinde homojen bir şekilde karışması olayına ise **çözünme** denir. Şimdi homojen ve heterojen karışımları sırası ile daha ayrıntılı inceleyelim.

10–1 HETEROJEN KARIŞIMLAR

Heterojen karışımlar çoğu zaman kimyasal karışımlar olarak kabul edilmez. Çözücü ve çözünenin türüne bağlı olarak belli başlı üç türlü heterojen karışım vardır.

a) Emülsiyon : Birbiri ile karışmayan iki sıvının birbiri içinde dağılması ile oluşan karışımlar emülsiyon olarak adlandırılırlar. Suzeytinyağı birbiri ile karışmayan iki sıvıdır. Bu iki sıvı çalkalanarak karıştırıldığında bulanık bir karışım elde edilir.

b) Süspansiyon : Katı bir maddenin sıvı fazda dağılması ile oluşan karışımlardır. Seyreltik KCl ile yine seyreltik $AgNO_3$ karıştırılırsa, oluşan AgCl çökmeden su fazında asılı kalır. Bu karışımdaki katı taneciklerin çapı 10^{-4} cm dir. Süspansiyon'da katı fazın çökmesi ile katı-sıvı faz birbirinden ayrılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

c) Kolloid : Süspansiyona benzer şekilde katı maddenin sıvı veya gaz içinde dağılması ile meydana gelen karışımlardır. Bu karışımlardaki katı taneciklerin çapı 10^{-7}– 10^{-4} cm arasındadır. $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Ni(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ gibi üç değerlikli katyonların sulu çözeltileri ile nişasta, selüloz, protein gibi büyük molekül yapılarına sahip maddelerin su ile verdikleri karışımlarda kolloidal durum görülür. Kolloid taneciklerin boyutu gerçek çözeltilerin taneciklerinin yanında oldukça büyük olduğu için yer çekimi etkisiyle çökme eğilimindedirler. Fakat kolloid taneciklerinin çökmesini önleyen en önemli neden hepsinin aynı cins elektrikle yüklü olmalarıdır. Ayı yükler birbirini ittiğinden tanecikler bir araya gelerek çökemezler. Bu nedenle kolloidler heterojen karışımlar olduğu halde homojen (saydam) gibi görünebilir. Taneciklerin yükü ortadan kalkarsa kolloidal hal bozulur ve kolloid çöker bu olaya **koagülasyon** denir.

Saydam olan kolloid bir çözelti bir ışık demeti ile bir yönden aydınlatılıp buna dik yönden bakılırsa bulanık olduğu görülür. Karanlık bir odaya bir aralıktan güneş ışığı girdiğinde, ışığın yolu üzerinde uçuşan toz taneciklerini hepimiz görmüşüzdür. Bu, küçük toz taneciklerinin hava içerisinde dağılması ile meydana gelen karışım, katı - gaz karışımına güzel bir örnektir.

10–2 ÇÖZELTİLER

Şeker-su, sodyumklorür-su gibi iki maddenin birbiri içinde tamamen çözünmesi ile elde edilen karışımlar homojen karışımlardır ve **çözeltiler** olarak isimlendirilirler. Genellikle, karışan maddelerden çok miktarda olan maddeye **çözücü,** az miktarda olana da **çözünen** denir. Su en çok kullanılan çözücüdür. Bu tip çözeltilere **sulu çözeltiler** denir. Örneğin 90 g su ile 10 g etil alkol karışımından oluşan bir çözeltide su **çözücü**, alkol ise **çözünen**dir. Eğer, 10 g su ile 90 g etilalkol karıştırılırsa bu kez de suyun alkoldeki çözeltisi elde edilmiş olur. Yani alkol çözücü, su ise çözünendir.

Metal alaşımlarına da çözelti olarak bakabiliriz. Çelik % 99 Fe, % 1 oranında karbon ve krom olan bir alaşımdır. Burada çelik, çözücüsü demir, çözüneni karbon ve krom olan bir çözeltidir.

Hava homojen bir gaz karışımıdır. Yaklaşık % 20 oksijen, % 79 azot ve % 1'de diğer gazlardan (H_2, Ne, Ar. v.s) oluşmuş homojen bir karışımdır. O halde havaya çözücüsünün azot, diğer gazların da çözünen ol-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

duğu bir gaz çözeltisi olarak bakabiliriz. Homojen çözeltilerdeki taneciklerin büyüklüğü iyon ya da molekül boyutundadır.

10–3 ÇÖZELTİ TİPLERİ

Yukarıdaki örneklerde görüldüğü gibi değişik çözelti tipleri vardır. Maddenin 3 hali olduğundan, 9 türlü çözelti mümkün demektir. Çizelge 10-1'de değişik çözelti tipleri ve örnekler toplu olarak verilmiştir.

Çizelge 10-1 : Çözelti tipleri

Grup	Çözücü	Çözünen	Örnekler
1	gaz	gaz	O_2'nin N_2 içinde; **Hava**
	gaz	sıvı	H_2O damlalarının havada; **sis**
	gaz	katı	C taneciklerinin havada; **duman**
2	sıvı	gaz	O_2'nin suda, CO_2'in suda
	sıvı	sıvı	alkolün suda, benzenin toluende
	sıvı	katı	şekerin suda, NaCl'ün suda
3	katı	gaz	gazın süngerimsi maddelerde çözünmesi (gaz maskesi)
	katı	sıvı	$CuSO_4 . 5H_2O$ gibi tuzlara suyun bağlanması
	katı	katı	Alaşımlar; çelik, pirinç, tunç gibi

Çizelge 10.1'de de görüldüğü gibi çok farklı çözelti tipleri vardır. Burada suyun bir çözücü olduğu çözeltilerden söz edilecektir. Bu gibi çözeltilere **sulu çözeltiler** dendiğini bir kez daha hatırlatalım.

10–4 ÇÖZELTİ KONSANTRASYONLARI

İçinde az miktarda çözünmüş madde bulunan çözeltilere **seyreltik**, çok miktarda çözünmüş madde bulunan çözeltilere ise **derişik** çözeltiler denir. Seyreltik ve derişik ifadeleri izafidir. Bir yanlış anlamaya yol vermemek için çözelti içindeki çözücü ve çözünen madde miktarlarının belirtilmesi gerekir. Çözeltinin birim hacminde veya çözücünün birim kütlesinde çözünen madde miktarına **konsantrasyon** denir.

Çeşitli konsantrasyon birimleri vardır. Çözücüye ait özellikleri 1, çözünene ait özellikleri 2 indisi ile gösterek konsantrasyon çeşitlerini sırası ile görelim.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

a) Hacim yüzdesi : Genellikle gazlar için kullanılan bir konsantrasyon çeşitidir. 100 cm^3 çözeltideki çözünenin hacmi olarak gösterilir. Örneğin havanın % 79 N_2 ve % 21 O_2'den oluştuğu söylendiği zaman 100 birim hacimde; 79 birim hacim N_2 gazı 21 birim O_2 gazı olduğu anlaşılır. Hacim yüzdesi sıvı-sıvı çözeltileri için de kullanılır. % 10'luk (hacimce) alkol çözeltisi 10 cm^3 alkolün hacmi 100 cm^3'e tamamlanarak hazırlanır. O halde hacimce yüzde

$$\% X = \frac{V_2}{(V_1 + V_2)} \times 100 \qquad (10\text{-}1)$$

veya

$$\% X = \frac{V_2}{V_T} \times 100 \qquad (10\text{-}2)$$

şeklinde gösterilir. Burada V_1 çözücünün, V_2 çözünenin, V_T ise çözeltinin hacmini göstermektedir.

Örnek 10-1 : Hacimce % 6'lık 50 cm^3 alkol - su çözeltisindeki alkol ve suyun hacimlerini bulunuz.

Çözüm : Tanım gereği

$$\% X = \frac{V_2}{V_T} \times 100$$

yazılır.

$$6 = \frac{V_2}{50} \times 100$$

(alkolün hacmi) $V_2 = 3\ cm^3$

(Suyun hacmi) $V_1 = V_T - V_2 = 50 - 3 = 47\ cm^3$

olarak bulunur.

b) Kütle kesri ve kütle yüzdesi (ağırlıkça yüzde) : Çözünen maddenin kütlesinin (g_2), çözeltinin toplam kütlesine ($g_1 + g_2$) oranı kütle kesri (a_2) olarak isimlendirilir. 100 gram çözelti içinde çözünmüş olan maddenin kütlesine ise kütle yüzdesi veya ağırlıkça yüzde konsantrasyonu denir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\text{kütle kesri } a_2 = \frac{g_2}{g_1 + g_2} \qquad (10\text{-}3)$$

$$\text{kütle yüzdesi} = \frac{(g_2)}{(g_1 + g_2)} \times 100 \qquad (10\text{-}4)$$

c) Mol kesri ve mol yüzdesi

Çözelti içindeki bileşenlerden birinin mol sayısının, toplam mol sayısına oranı **mol kesri** olarak tanımlanır.

Bu tanıma göre iki bileşenli bir çözeltide çözünen maddenin mol kesri

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \qquad (10\text{-}5)$$

veya

$$X_2 = \frac{(g_2 / M_2)}{(g_1 / M_1) + (g_2 / M_2)} \qquad (10\text{-}6)$$

olarak verilebilir. Denklemde M_1 ve M_2 sırasıyle çözücü ve çözünenin mol kütlelerini, g_1 ve g_2 ise kütlelerini göstermektedir. Çözücünün mol kesri için de benzer bağıntılar yazılırsa

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \qquad (10\text{-}7)$$

veya

$$X_1 = \frac{(g_1 / M_1)}{(g_1 / M_1) + (g_2 / M_2)} \qquad (10\text{-}8)$$

olur. Bir çözeltideki bileşenlerin mol kesirleri toplamı 1 olacağından çözücünün mol kesri;

$$X_1 = 1 - X_2$$

bağıntısından da hesaplanabilir. Mol kesrinin 100 katı **mol yüzdesi** olarak adlandırılır. Bir çözeltideki bileşenlerin mol yüzdeleri toplamı da 100'e eşittir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Örnek 10-2 : % 20'lik (kütlece) NaOH çözeltisi nasıl hazırlanır? Böyle bir çözeltide bileşenlerin mol kesirlerini ve mol yüzdelerini bulunuz.

Çözüm : Kütlece % 20'lik NaOH çözeltisi hazırlamak için önce darası alınmış bir erlen mayer içinde 20 gram NaOH tartılır. Daha sonra bir miktar çözücü (su) ilave edilerek NaOH'in çözünmesi sağlanır. Toplam çözelti miktarı 100 gram oluncaya kadar su ilave edilir. İkinci bir yol ise 20 g NaOH ve 80 g su ayrı ayrı kaplar içinde tartılarak bir kap içinde karıştırılır. Şimdi hazırladığımız bu çözeltideki çözücü ve NaOH'in mol kesri ve mol yüzdelerini hesaplayalım. Çözünen maddenin mol sayısı;

$$n_2 = \frac{g_2}{M_2} = \frac{20\ g}{40\ gmol^{-1}} = 0{,}50\ mol$$

Suyun mol sayısı

$$n_1 = \frac{g_1}{M_1} = \frac{80\ g}{18\ gmol} = 4{,}44\ mol$$

bulunur. Çözünen maddenin mol kesri

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{0{,}50}{0{,}50 + 4{,}44} = \frac{0{,}50}{4{,}94} = 0{,}1$$

suyun mol kesri ise

$$X_1 = 1 - 0{,}1 = 0{,}9$$

olarak hesaplanır.

NaOH'in mol yüzdesi = 0,1 x 100 = %10

Suyun mol yüzdesi = 0,9 x 100 = %90

olarak bulunur.

d) Molalite : 1000 g (1kg) çözücüde çözünen maddenin mol sayısına **molalite (m)** denir. Bu tanıma göre 1 molal sülfürük asit çözeltisi, 1 mol yani 98 g H_2SO_4'in 1000 gram suda çözülmesi ile hazırlanır. Küt-

lesi g_2 gram olan bir madde kütlesi g_1 gram olan bir çözücüde çözündüğü zaman molalite;

$$m = \frac{n_{2(mol)}}{g_1 \times 10^{-3}(kg)} = \frac{g_2 \times 1000}{M_2 \times g_1}$$

olur. Kütle sıcaklıkla değişmediği için çözücü ve çözünen maddelerin kütlelerine bağlı olarak tanımlanan molalite sıcaklıkla değişmez.

Örnek 10-3: 18 gram şeker'in ($C_6H_{12}O_6$) 100 gram suda çözülmesi ile hazırlanan çözeltinin a) kütlece yüzdesi b) mol kesri c) molalite cinsinden konsantrasyonu ne olur ? $M_{C_6H_{12}O_6}$=180 $gmol^{-1}$, M_{H_2O}=18 g mol^{-1}

Çözüm :

a) % şeker $= \frac{g_2}{g_1 + g_2} \times 100 = \frac{18\ g}{(100 + 18)\ g} \times 100 = 15{,}2$

b) $X_2 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{g_2 / M_2}{(g_1 / M_1) + (g_2 / M_2)}$

olduğuna göre

$$X_2 = \frac{18 / 180}{\frac{100}{18} + \frac{18}{180}} = \frac{0{,}10}{5{,}55 + 0{,}10} = 0{,}018$$

c) g_2 = 18 gram M_2 = 180 gram mol^{-1} olduğuna göre

$$n_2 = \frac{g_2}{M_2} = \frac{18\ g}{180\ g\ mol^{-1}} = 0{,}1\ mol$$

G_2 = 100 gram = 0,1 kg

$$m = \frac{n_2}{G_2} = \frac{0{,}1\ mol}{0{,}1\ kg} = 1\ mol\ kg^{-1}$$

olarak bulunur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

d) **Molarite** : 1000 cm^3 (1 litre) çözelti içinde çözünen maddenin mol sayısına **molarite** denir. Tanım gereği molarite;

$$\text{Molarite} = \frac{\text{Çözünen maddenin mol sayısı}}{\text{Çözeltinin hacmi (L)}} \qquad (10\text{-}9)$$

$$M(\text{mol}L^{-1}) = \frac{n_2}{V(L)} \qquad (10\text{-}10)$$

şeklinde ifade edilir. Çözünen maddenin mol sayısı (n_2) ise

$$n_2 = \frac{\text{Çözünen madde miktarı (g)}}{\text{Çözünen maddenin mol kütlesi } (g\,mol^{-1})} = \frac{g_2}{M_2} \qquad (10\text{-}11)$$

olduğuna göre

$$\text{Molarite} = M = \frac{g_2}{M_2 V(L)} \qquad (10\text{-}12)$$

olarak bulunur. Burada g_2 ve M_2, sırasıyla çözünen maddenin kütlesi (gram olarak) ve mol kütlesini, V ise litre olarak çözeltinin hacmini göstermektedir.

e) **Normalite** : Bir maddenin eşdeğer ağırlığı (eşdeğer gram), 8 gram oksijen veya 1 g hidrojen ile reaksiyona girebilecek miktarı olarak tanımlanır ve

$$E = \text{Eşdeğer ağırlık} = \frac{\text{mol kütlesi}}{\text{Etkime değeri}} = \frac{M_2}{t} \qquad (10\text{-}13)$$

şeklinde ifade edilir. Burada; **E** eşdeğer ağırlık, $\mathbf{M_2}$ çözünenin mol kütlesi, **t** de etkime değerini göstermek için kullanılmıştır. Etkime değeri elektron alışverişinin olduğu kimyasal reaksiyonlarda (indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları) alınıp verilen elektron sayısına, asitlerde sulu ortamda dissosiye olan hidrojen iyonlarının sayısına, bazlarda sulu ortamda dissosiye olabilen hidroksil sayısına, tuzlarda ise tuzun bir cins iyonunun toplam yük sayısına eşittir. Bu tanımlara göre

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

HCl için t = 1, H_2SO_4 için t = 2, NaOH için t = 1 ve $Ca(OH)_2$ için t = 2 dir. Bir çözeltideki çözünen maddenin eşdeğer - gram sayısı n'_2 ise

$$n'_2 = \frac{\text{Çözünen madde miktarı}}{\text{Eşdeğer ağırlık}} = \frac{g_2}{E} \qquad (10\text{-}14)$$

veya

$$n'_2 = \frac{g_2}{M_2/t} = \frac{t \times g_2}{M_2} = t \times n_2 \qquad (10\text{-}15)$$

olur.

Bir litre çözeltide çözünen maddenin eşdeğer-gram sayısına **normalite** denir ve

$$N_{(\text{eşdeğergram } L^{-1})} = \frac{n'_2}{V_{(L)}} = \frac{g_2}{EV} = t \times \frac{g_2}{M_2 V} \qquad (10\text{-}16)$$

şeklinde ifade edilir. Burada g_2 çözünen maddenin gram olarak miktarını, E çözünen maddenin eşdeğer ağırlığını, V litre olarak çözeltinin hacmini göstermektedir.

Yukarıdaki eşitlikte g_2 / M_2V molariteye eşit olduğundan

$$N = t \times M \qquad (10\text{-}17)$$

eşitliği elde edilir. O halde herhangi bir çözelti için

$$\text{Normalite} = (\text{Etkime değeri}) \times (\text{Molarite}) \qquad (10\text{-}18)$$

eşitliği geçerlidir.

10–5 MOLAR ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI

Molar çözelti hazırlamak için gerekli çözünen madde miktarı 10-10 ve 10-11 eşitlikleri yardımıyle bulunabilir. Ya da eşitlik 10-12 yeniden düzenlenirse

$$g_{2\,(g)} = M_{(\text{mol } L^{-1})} \times M_{2(g\ \text{mol}^{-1})} \times V_{(L)} \qquad (10\text{-}19)$$

eşitliği elde edilir. Burada M molariteyi, M_2 çözünen maddenin mol kütlesini, V ise litre olarak çözeltinin hacmini göstermektedir.

Molar çözeltiler hazırlanırken hacmi kesin olarak belli olan balon joje adı verilen cam balonlar kullanılır. Farklı amaçlar için farklı hacimde balon jojeler mevcutdur. Şimdi örneklerle molar çözeltiler kav-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ramını, çözünen madde miktarının nasıl hesaplanacağını ve çözeltilerin nasıl hazırlanacağını görelim.

Örnek 10-4 : 0,2 M 250 ml NaOH çözeltisi hazırlamak için ne kadar NaOH gerekir ?

$M_{NaOH} = 40 \text{ g mol}^{-1}$

Çözüm : Önce çözeltiyi hazırlamak için gerekli NaOH'ın mol sayısını hesaplayalım.

$M = \frac{n_2}{V(L)}$ olduğundan $n_2 = MV = (0{,}2 \text{ mol L}^{-1})\ (0{,}250 \text{ L}) = 0{,}05 \text{ mol}$

Buradan da NaOH'in kütlesi $g_2 = n_2 M_2 = (0{,}05 \text{ mol})\ (40 \text{ g mol}^{-1}) = 2$ gram olarak bulunur.

Örnek 10-5 : 0,3 molar 280 ml $AlCl_3$ çözeltisi hazırlamak için gerekli $AlCl_3$ miktarını bulunuz. $M_{AlCl_3} = 133{,}5 \text{ g mol}^{-1}$

Çözüm : eşitlik 10-19 kullanılarak gerekli $AlCl_3$ miktarı

$g_2 = (0{,}3 \text{ mol L}^{-1}) \times (133{,}5 \text{ g mol}^{-1}) \times (0{,}280 \text{ L}) = 11{,}214 \text{ g } AlCl_3$

olarak bulunur.

Örnek 10-6 : 2,5 M 3 litre H_2SO_4 hazırlamak için gerekli H_2SO_4 miktarını bulunuz. $M_{H_2SO_4} = 98 \text{ g mol}^{-1}$.

Çözüm : $g_2 = (2{,}5 \text{ mol L}^{-1}) \times (98 \text{ g mol L}^{-1}) \times (3\text{L}) = 735 \text{ g } H_2SO_4$ gereklidir.

Örnek 10-7 : 1 molar 1 litrelik NaCl çözeltisi nasıl hazırlanır ?
$M_2 = 58{,}5 \text{ g mol}^{-1}$

Çözüm : 1 litre 1 molar NaCl çözeltisi hazırlamak için gerekli NaCl'ün mol sayısı;

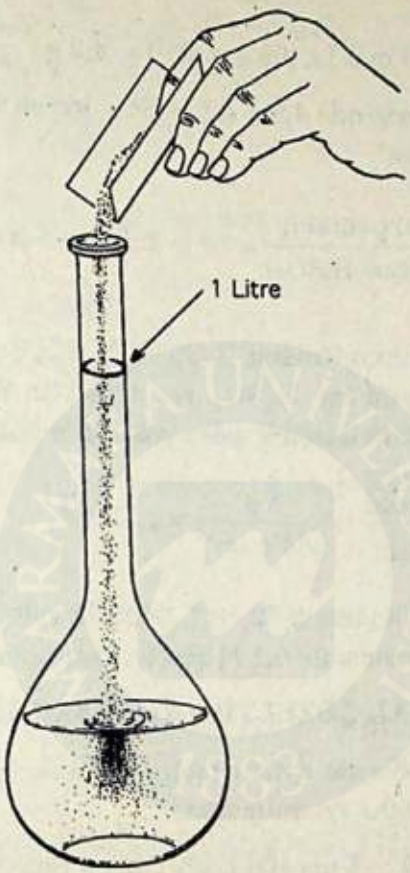
$n_2 = M(\text{mol L}^{-1}) \times V(\text{L})$

$n_2 = (1 \text{ mol L}^{-1}) \times (1 \text{ L}) = 1 \text{ mol}$

ve kütlesi; $g_2 = n_2 \times M_2 = (1 \text{ mol})\ (58{,}5 \text{ g mol}^{-1}) = 58{,}5 \text{ gram}$

olarak hesaplanır. 58,5 gram NaCl duyarlı bir şekilde tartılarak 1 litrelik bir balon jojeye aktarılır. Bir miktar su ilave edilir. NaCl'ün tamamı çözününceye kadar balon joje çalkalanır. Daha sonra Şekil 10-1'de görüldüğü gibi işaret çizgisine kadar su ilave edilerek tam 1 Litrelik 1 Molar NaCl çözeltisi hazırlanmış olur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 10-1 : 1 Molar 1 Litre NaCl çözeltisinin hazırlanması

Örnek 10-8 : 1 M 1 Litre H_2SO_4 çözeltisi nasıl hazırlanır ?

Çözüm : Mol kütlesi 98 g mol^{-1} olan H_2SO_4 çözeltisinden 1 M 1 litre çözelti hazırlamak için 98 gram H_2SO_4'e ihtiyaç vardır. 98 gram H_2SO_4 tartılır. Litrelik balon jojeye bir miktar su ilave edilir. Tartılan H_2SO_4 yavaş yavaş balon jojeye ilave edilir. Sülfürik asit çözeltisi hazırlanırken çok fazla ısı açığa çıktığı için ilave işlemi çok yavaş yapılmalıdır. Balon joje soğuduktan sonra hacim 1 litre'ye tamamlanır.

Örnek 10-9 : Yoğunluğu 1,84 g cm^{-3} olan % 98'lik H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak 0,1 M 500 ml H_2SO_4 çözeltisi nasıl hazırlanır?

Çözüm : İstenilen hacim ve konsantrasyonda çözelti hazırlamak için gerekli H_2SO_4 'in mol sayısı

$$n_2 = M \times V = (0{,}1 \text{ mol } L^{-1}) \times (0{,}5 \text{ L}) = 0{,}05 \text{ mol}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ağırlığı ise

$g_2 = n_2 \cdot M_2 = (0{,}05 \text{ mol}) \times (98 \text{ g mol}^{-1}) = 4{,}9 \text{ g}$

olarak bulunur. İçerisinde 4,9 g saf H_2SO_4 içeren % 98 saflıktaki asit çözeltisinin miktarı ise

$$m_{\text{çözelti}} = \frac{(100 \text{ g çözelti})}{(98 \text{ gram } H_2SO_4)} \times 4{,}9 \text{ gr } H_2SO_4 \equiv 5 \text{ gram}$$

olarak bulunur. Bunun anlamı % 98'lik H_2SO_4'den 5 gram alınırsa bu miktarın için 4,9 gram saf H_2SO_4 var demektir. Sıvıların tartılması zor olduğu için bu miktara karşılık gelen çözeltinin hacmi;

$$V(\text{cm}^3) = \frac{m \text{ çözelti}}{d_{\text{çözelti}}} = \frac{5 \text{ g}}{1{,}84 \text{ g cm}^{-3}} = 2{,}72 \text{ cm}^3$$

olarak hesaplanır. Böylece 2,72 cm^3, % 98'lik asit çözeltisinden alınarak 500 ml'ye tamamlanması ile 0,1 M çözelti hazırlanmış olur.

10-6 NORMAL ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI

Normal çözeltilerde aynen molar çözeltiler gibi hazırlanır. Şimdi örneklerle konuyu daha iyi anlıyalım.

örnek 10 - 10 : 1 normal (1N) 1 Litre $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ çözeltisi hazırlamak için ne kadar $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ gereklidir ?

$M_{CuSO_4 5H_2O} = 249{,}5 \text{ gmol}^{-1}$

Çözüm : $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 'daki Cu'ın değerliği (+2), sülfat iyonunun değerliği (-2) dir. Tuzlarda etkime değeri tuzun bir cins iyonunun toplam yük sayısına eşit olduğundan 2 dir. Tuzun eşdeğer ağırlığı (E)

$$E = \frac{M_2}{t} = \frac{249{,}5}{2} = 124{,}75 \text{ g eşdeğer - gram}^{-1}$$

olarak bulunur. $n_2' = NV = 1$ eşdeğer - gram.

$$g_2 = n_2' E = (1 \text{ eşdeğer - gram}) \times (124{,}75 \text{ g eşdeğer - gram}^{-1})$$

$$g_2 = 124{,}75 \text{ g}$$

olarak bulunur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Örnek 10 - 11 : 1 N 500 cm^3 $FeCl_3$ çözeltisi hazırlamak için gerekli $FeCl_3$ miktarını bulunuz. M_{FeCl_3} = 162,5 g mol^{-1}

Çözüm : 1. Yol :

$FeCl_3$'ün etkime değeri t = 3'dür.

$$E = \frac{M_2}{t} = \frac{162,5}{3} = 54,2 \text{ g eşdeğer-gram}^{-1}$$

eşitlik 10 - 16'dan g_2 çekilirse

g_2 = N x V x E eşitliği elde edilir.

Buradan g_2 = (1 eşdeğer-gram L^{-1}) (0,5L) (54,2 g eşdeğer-$gram^{-1}$)=27,1 g

2. Yol : N = t x M olduğundan istenen çözeltinin konsantrasyonu molarite olarak

$$M = \frac{N}{t} = \frac{0,1}{3} = 0,334 \text{ mol / L}$$

olur.

n_2 = M (mol L^{-1}) x V(L) = (0,334 mol L^{-1}) (0,5 L) = 0,167 mol

bulunur. Gerekli $FeCl_3$ miktarı ise

$g_2 = n_2 \times M_2$ = (0,167 mol) x (162,5 g mol^{-1}) (0,5 L) = 0,167 mol

bulunur.

Örnek 10 - 12 : 1 Litre 0,1 N $Al_2(SO_4)_3$ çözeltisi hazırlamak için gerekli $Al_2(SO_4)_3$ miktarı nedir ?

$M_{Al_2(SO_4)_3}$ = 342 g mol^{-1}

Çözüm : $Al_2(SO_4)_3$'de Alüminyumun değerliği (+3) dür. (+3) değerli iyonlardan 2 tane olduğu için bu tuzun etkime değeri t = 3x2= 6 dır.

$$E = \frac{M_2}{t} = \frac{342}{6} = 57 \text{ g eşdeğer-gram}^{-1}$$

g_2 = N x V x E = (0,1 eşdeğer-gram L^{-1})(1L)(57 g eşdeğer-$gram^{-1}$)

g_2 = 5,7 gram

gereklidir.

Örnek 10-13: 0,1 N'lik 1 Litre H_2SO_4 asit çözeltisi nasıl hazırlanır? $M_{H_2SO_4}$ = 98 g mol^{-1}

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm : H_2SO_4'ün formülünde 2 tane hidrojen iyonu olduğu için etkime değeri (t) = 2 dir. H_2SO_4'in eşdeğer ağırlığı $E = M_2 / t = 98 / 2 =$ 49 g eşdeğer-gram^{-1} dır. 0,1 N 1 litrelik çözelti hazırlamak için gerekli H_2SO_4'ün miktarı

$$g_2 = N \times V \times E = (0{,}1 \text{ eşdeğer-gram } L^{-1}) \times (1 \text{ L}) \times (49 \text{ g eşdeğer-gram}^{-1}) = 4{,}9 \text{ g}$$

olarak hesaplanır. O halde 4,9 gram H_2SO_4 tartılır. 1 litrelik bir balon joje alınır. Balon jojenin içine bir miktar su konur. Tartılan H_2SO_4 yavaş yavaş balon jojeye ilave edilir. Bu arada ısı açığa çıktığından dolayı balon joje soğutularak litreye tamamlanır.

Örnek 10 – 14: 0,2 N 500 ml $KMnO_4$ çözeltisi nasıl hazırlanır? $M_{KMnO_4} = 158$ gmol^{-1}

Çözüm : İlk olarak $KMnO_4$'ın eşdeğer ağırlığının hesaplanması gerekir. $KMnO_4$ kuvvetli bir yükseltgendir. Çoğu maddeleri yükseltger, kendisi de indirgenir. $KMnO_4$'de (+7) olan Mn asit ortamlarda (+2) ye, bazik ortamlarda (+4)'e indirgenir. Permanganatın etkime değeri asit ortamlarda 5, bazik ortamlarda 3'dür.

MnO_4^-'ın asit ve bazik nötral ortamlarda reaksiyonlarını yazalım.

Asitli ortamda

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \quad (5\ e^- \text{ alır } t = 5)$$

Bazik veya nötral ortamda ise

$$MnO_4^- + 4H_2O + 3e^- \rightarrow Mn^{4+} + 8OH^- \quad (3e^- \text{ alır } t = 3)$$

$$E_{KMnO_4\,(\text{asidik ortamda})} = \frac{M_{KMnO_4}}{5} = \frac{158\,g}{5} = 31{,}6 \text{ g eşdeğer-gram}^{-1}$$

$$E_{KMnO_4\,(\text{bazik ortamda})} = \frac{M_{KMnO_4}}{3} = \frac{158\,g}{3} = 52{,}66 \text{ g eşdeğer-gram}^{-1}$$

$KMnO_4$'in asitli ortamda kullanılacak 0,2 N 500 ml çözeltisini hazırlamak için gerekli $KMnO_4$ miktarı,

$$g_2 = NxVxE = (0{,}2 \text{ eşdeğer-gram } L^{-1})\,(0{,}5 \text{ L})\,(31{,}6 \text{ g eşdeğer-gram}^{-1})$$

$$g_2 = 3{,}16 \text{ g}$$

olarak bulunur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

O halde 3,16 g $KMnO_4$ hassas bir şekilde tartılır ve çözeltinin hacmi 500 ml'ye tamamlanırsa 0,2N $KMnO_4$ çözeltisi hazırlanmış olur.

Asitlerin etkime değerinin sulu çözeltilerde verilebilen hidrojen iyonu (H^+), bazlarda ise hidroksil iyonu (OH^-) sayısına eşit olduğu daha önce belirtilmişdi. Örnek olarak HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, CH_3COOH, NaOH, $Ca(OH)_2$, $Ni(OH)_3$ ve NH_3'ün eşdeğer ağırlıklarının bulunması ve 1N, 0,1N, 1M için gerekli miktarları Çizelge 10-2'de toplu olarak sunulmuştur.

Çizelge 10 - 2 : Çeşitli maddelerin eşdeğer ağırlıklarının hesaplanması

Madde	Mol kütlesi g mol^{-1}	Sulu ortama verdiği H^+ veya OH^- sayısı	Etkime Değeri	Eşdeğer ağırlık	1 litre çözelti için gerekli miktarlar			
					1N	0,1 N	1 M	0,1 M
HCl	36,5 g	$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$	1	36,5:1=36,5 g	36,5g	3,65g	36,5g	3,65g
H_2SO_4	98,0g	$H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$	2	98:2=49,0g	49,0g	4,90g	98,0g	9,8g
H_3PO_4	98,0g	$H_3PO_4 \rightarrow 3H^+ + PO_4^{3-}$	3	98:3=32,66g	32,66g	3,266g	98,0g	9,8g
CH_3COOH	60,0g	$CH_3COOH \rightarrow CH_3COO^- + H^+$	1	60:1=60g	60g	6,0g	60,0g	6,0 g
NaOH	40,0 g	$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$	1	40:1=40 g	40g	4,0 g	40,0 g	4,0g
$Ca(OH)_2$	74,0g	$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$	2	74:2=37g	37g	3,7g	74,0g	7,4g
$Ni(OH)_3$	109,71g	$Ni(OH)_3 \rightarrow Ni^{3+} + 3OH^-$	3	109,71:3=36,57g	36,57g	3,657g	109,71g	10,971g
NH_3	17,0g	$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4OH$	1	17,0:1=17,0g	17,0g	1,70g	17,0g	1,7g
		$NH_4OH + H_2O \rightarrow NH^+_4 + {}^-OH$	1					

Çizelgeden görüldüğü gibi etkime değeri 1 olan maddelerin normal ve molar çözeltilerini hazırlamak için gerekli miktarlar birbirinin aynıdır.

10–7 KONSANTRASYONU BELLİ BİR ÇÖZELTİDEN, BAŞKA BİR KONSANTRASYONDA ÇÖZELTİ HAZIRLANMASI

Derişik bir çözeltiden daha seyreltik bir çözelti hazırlamak için derişik çözeltiye uygun miktarda çözücüden ilave edilerek istenilen konsantrasyonda çözelti hazırlanabilir. Seyreltik çözeltilerden derişik çözelti

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ise çözücüyü buharlaştırmakla mümkünse de pratikte pek uygun değildir. Bu yol ancak çok özel durumlar da uygulanabilir.

1) Molar çözeltiden başka bir molar çözeltinin hazırlanması

Örnek 10-15: 1 M çözeltiden 0,2 M 250 ml çözelti nasıl hazırlanır?

Çözüm:

1. Yol 1 Molar çözelti derişik olan çözeltidir. Bundan daha seyreltik olan 0,2 M 250 ml çözelti hazırlanabilir. Hazırlanmak istenen çözeltideki çözünen maddenin mol sayısı ;

$$n_2 = M_2 x V_2 = (0{,}2 \text{ mol } L^{-1}) \times (0{,}25 \text{ L}) = 0{,}05 \text{ mol}$$

bulunur. Başlangıç çözeltisinin konsantrasyonu 1M olduğuna göre, acaba bu çözeltinin ne kadarı 0,05 mol içerir?

$$V_1 = \frac{n_2}{M_1} = \frac{0{,}05 \text{ mol}}{1 \text{ mol } L^{-1}} = 0{,}05 \text{ L} = 50 \text{ ml}$$

bulunur.

O halde 1M lik çözeltide 50 ml alınır çözücü ile 250 ml ye tamamlanırsa 0,2 N 250 ml çözelti hazırlanmış olur.

2. Yol Derişik çözeltinin molaritesi M_1,

$$M_1 = \frac{n_1}{V_1(L)}$$

Seyreltik çözeltinin molaritesi M_2 ise

$$M_2 = \frac{n_2}{V_2(L)}$$

şekillerinde yazılabilir. Her iki eşitlikte de mol sayıları (n_1 ve n_2) aynı olduğundan

$$M_1V_1 = M_2V_2 \qquad (10\text{-}20)$$

eşitliği elde edilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Buna göre örneğin çözümünde V_1 bilinmediğine göre

$$V_1 = \frac{M_2V_2}{M_1} = \frac{0{,}2\ M \times 0{,}250\ L}{1\ M} = 0{,}05\ L = 50\ ml \text{ bulunur.}$$

2. Normal bir çözeltiden başka bir normal çözeltinin hazırlanışı

Eşitlik 10-20'ye benzer şekilde normal çözeltiler için

$$N_1V_1 = N_2V_2 \qquad (10\text{-}21)$$

yazılabilir. Burada N_1 ve V_1 sırasıyla derişik çözeltinin normalitesi ve hacmini, N_2 ve V_2 ise seyreltik çözeltinin normalitesi ve hacmini göstermektedir.

Örnek 10-16: 0,5 N çözeltiden 0,2 N 80 ml'lik çözelti hazırlamak için kaç ml alınmalıdır?

$$0{,}5\ N \times V_1 = (0{,}2\ N)\ (80ml)$$

$$V_1 = \frac{0{,}2\ N \times 80\ ml}{0{,}5\ N} = 32\ ml$$

32 ml 0,5 N 'lik çözeltiden alınarak çözücü ile 80 ml'ye tamamlanırsa, 0,2N 80 ml çözelti hazırlanmış olur.

Örnek 10-17 : 0,2 M H_2SO_4 çözeltisinden, 0,3 N 160 ml çözelti hazırlamak için kaç ml alınmalıdır?

Çözüm : Önce 0,2 M H_2SO_4 çözeltisinin normalitesinin bulunması gerekir. H_2SO_4 için t=2 olduğu için

Normalite = Molarite x Etkime değeri

$$N = 0{,}2 \times 2 = 0{,}4\ N$$

bulunur.

$N_1V_1 = N_2V_2$ eşitliğinden

$$V_1 = \frac{N_2V_2}{N_1} = \frac{0{,}3\ N \times 160\ ml}{0{,}4\ N} = 120\ ml$$

olarak hesaplanır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Örnek 10-18 : 250 ml 0,6 N $Ni(OH)_3$ çözeltisinden kaç ml 0,1 M çözeltisi hazırlanabilir?

Çözüm : $Ni(OH)_3$'in formülünden görüldüğü gibi etkime değeri 3'dür.

$$\text{Molarite} = \frac{\text{Normalite}}{\text{Etkime değeri}} = \frac{0,6}{3} = 0,2 \text{ M}$$

olarak bulunur.

$M_1V_1 = M_2V_2$ ifadesinden

$$V_2 = \frac{M_1V_1}{M_2} = \frac{250 \text{ ml x } 0,2 \text{ M}}{0,1 \text{ M}} = 500 \text{ ml}$$

olarak bulunur.

Örnek 10-19 : 200 ml 0,2 M NaOH çözeltisinden kaç ml 0,1N çözelti hazırlanabilir?

Çözüm : Etkime değeri (1) olan maddelerin molariteleri, normalitelerine eşit olduğundan $N_1V_1 = N_2V_2$ veya $M_1V_1 = M_2V_2$ eşitliklerinden birisi kullanılarak problemi çözebiliriz.

$M_1V_1 = M_2V_2$ eşitliğinden

$$V_2 = \frac{M_1V_1}{M_2} = \frac{(0,2 \text{ M})(200 \text{ ml})}{0,1 \text{ M}} = 400 \text{ ml}$$

bulunur.

Bazen de birisi derişik, birisi ise daha seyreltik olan iki çözelti kullanılarak, ikisinin arasındaki bir derişimde çözelti hazırlanabilir. Bu durumda

$$M_1V_1 + M_2V_2 = M_3V_3 \qquad (10\text{-}22)$$

eşitliği geçerlidir. Burada M_1 ve V_1 sırası ile derişik çözeltinin molaritesi ve hacmini, M_2 ve V_2 seyreltik çözeltinin molaritesi ve hacmini, M_3 ve V_3 ise hazırlanmak istenen çözeltinin molaritesi ve hacmini göstermektedir. Bunu bir örnek ile inceleyelim

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Örnek 10-20 : 100 ml 0,5M NaOH çözeltisi ile 0,2M NaOH çözeltisinin 200 ml'sinin karıştırılması ile hazırlanan çözeltinin konsantrasyonunu bulunuz.

Çözüm : $M_1V_1 + M_2V_2 = M_3V_3$ eşitliğinde verilenler yerine konulursa

$$V_3 = 100 + 200 = 300 \text{ ml}$$

$$M_3 = \frac{M_1V_1 + M_2V_2}{V_3}$$

$$M_3 = \frac{0,5 \text{ M} \times 100 \text{ ml} + 0,2 \text{ M} \times 200 \text{ mol}}{300 \text{ ml}} = 0,3 \text{ M}$$

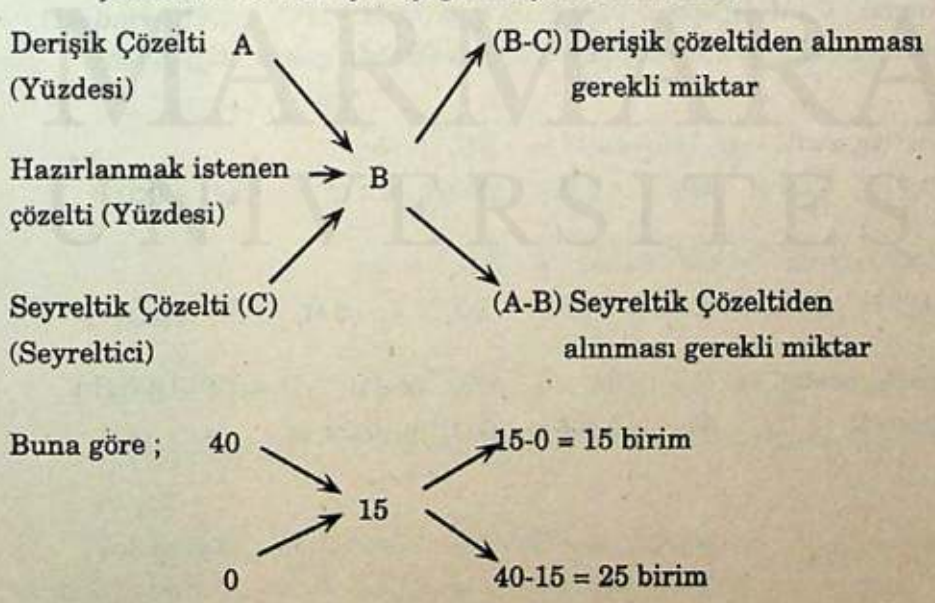
olarak bulunur.

3) Çapraz metoduyla çözelti hazırlanması

Bu yöntem ile farklı % 'deki çözeltilerden faydalanarak bunların arasındaki bir % 'de bulunan bir çözelti hazırlanabilir. Aşağıdaki örnekleri inceleyiniz.

Örnek 10 – 21 : % 40'lık NaOH çözeltisinden % 15 lik NaOH çözeltisi hazırlayınız.

ÇÖZÜM : Bunun için aşağıdaki şema hazırlanır.

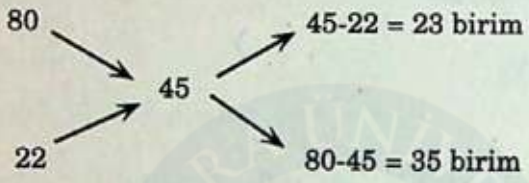


MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

15 birim % 40 lık, 25 birim de % 0'lık yani çözücüden alınıp karıştırıldığında % 15'lik çözelti elde edilir.

Örnek 10 – 22 : % 80 lik H_2SO_4 ve %22 lik H_2SO_4 çözeltilerini kullanarak % 45 lik H_2SO_4 çözeltisi hazırlayınız.

ÇÖZÜM : Yukarıdaki şema kullanılırsa;



23 birim % 80 lik ve 35 birim % 22 likten alınıp karıştırıldığında % 45 lik çözelti elde edilir.

10–8 İYONLARIN KONSANTRASYONU

İyonik yapıdaki bir madde çözücü içinde çözündüğü zaman iyonlarına ayrışır. Çözünen maddenin molekül yapısına bağlı olarak anyon ve katyonların sayıları bibirinden farklı ya da aynı olabilir. İyonların konsantrasyonu [ ] ile gösterilir.

1) Katyon ve anyonu eşit değerlikli iyonlardan oluşmuş bileşiklerin çözeltilerindeki iyon konsantrasyonlarının bulunması : 0,1M $AgNO_3$, 0,02M $CuSO_4$, 0,005M $FePO_4$ çözeltilerindeki katyon ve anyonların konsantrasyonlarının aşağıda gösterildiği gibidir.

$AgNO_3$ (suda) → Ag^+(suda) + NO_3^- (suda)
0,1 M $[Ag^+] = 0,1$ M $[NO_3^-] = 0,1$ M $[Ag^+] = [NO_3^-]$

$CuSO_4$ (suda) → Cu^{2+} (suda) + SO_4^{2-} (suda)
0,02 M $[Cu^{2+}] = 0,02$ M , $[SO_4^{2-}] = 0,02$ M, $[Cu^{2+}] = [SO_4^{2-}]$

$FePO_4$ (suda) → Fe^{3+} (suda) + PO_4^{3-} (suda) $[Fe^{3+}] = [PO4^{3-}]$
0,005 M $[Fe^{3+}] = 0,005$ M $[PO_4^{3-}] = 0,005$ M

2) Katyon ve anyonu farklı değerlikli iyonlardan oluşmuş bileşiklerin çözeltilerindeki iyon konsantrasyonlarının bulunması : 0,2 M Na_2SO_4, 0,01 M $Cu(NO_3)_2$, 0,005 M $AlCl_3$, 2 x 10^{-4} M $Fe_2(SO_4)_3$ çözeltilerindeki anyon ve katyonların konsantrasyonları aşağıda gösterildiği gibi hesaplanır.

Na_2SO_4 (suda) → $2Na^+$(suda) + SO_4^{2-} (suda)
0,2 M $[Na^+] = 2x0,2M$, $[SO_4^{2-}] = 0,2$ M $[Na^+] = 2[SO_4^{2-}]$

$Cu(NO_3)_2$ (suda) → Cu^{2+} (suda) + $2NO_3^-$ (suda)
0,01 M $[Cu^{2+}]=0,01$ M, $[NO_3^-] = 2x0,01$ M $2x[Cu^{2+}] = [NO_3^-]$

$AlCl_3$ (suda) → Al^{3+} (suda) + $3Cl^-$ (suda)
0,005 M $[Al^{3+}] = 0,005$ M $[Cl^-] = 3x0,005$ M $3[Al^{3+}]=[Cl^-]$

$Fe_2(SO_4)_3$ → $2Fe^{3+}$ (suda) + $3SO_4^{2-}$ (suda)
$2x10^{-4}$M $[Fe^{3+}] = 4x10^{-4}$M, $[SO_4^{2-}] = 6x10^{-4}$ $3/2[Fe^{3+}] = [SO_4^{2-}]$

3) Birden fazla katyondan oluşan çözeltilerde iyon konsantrasyonlarının bulunması:

1M $KAl(SO_4)_2$, 1M $(NH_4)_2Cr_2O_7$, 0,1M $K_3Fe(CN)_6$ çözeltilerindeki anyon ve katyon konsantrasyonları aşağıdaki şekilde bulunur.

$KAl(SO_4)_2$ (suda) → K^+(suda) + Al^{3+}(suda) + $2SO_4^{2-}$(suda)
0,1 M $[K^+] = 0,1M$ $[Al^{3+}] = 0,1M$ $[SO_4^{2-}] = 2x\ 0,1$ M
$2[K^+] = 2[Al^{3+}] = [SO_4^{2-}]$

$(NH_4)_2Cr_2O_7$ (suda) → $2NH_4^+$ (suda) + $Cr_2O_7^{2-}$(suda)
0,1 M $[NH_4^+] = 2x0,1$ M, $[Cr_2O_7^{2-}] = 0,1$ M
$2[Cr_2O_7^{2-}] = [NH^{4+}]$

$K_3Fe(CN)_6$ (suda) → $3K^+$ (suda) + Fe^{3+}(suda) + $6CN^-$ (suda)
0,1M $[K^+] = 3x0,1$ M, $[Fe^{+3}] = 0,1$ M , $[CN^-] = 6x0,1$ M

Yukarıdaki örneklerden bazılarının anyon ve katyon konsantrasyonları Çizelge10-3'de toplu olarak sunulmuştur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çizelge 10-3: Çeşitli maddelerin iyon konsantrasyonları

Madde	Konsantrasyon	Katyonun sayısı	Anyonun sayısı	[Katyon]	[Anyon]
$AgNO_3$	0,1 M	1	1	0,1 M	0,1 M
$FePO_4$	0,005 M	1	1	0,005 M	0,005 M
Na_2SO_4	0,02 M	2	1	2 x 0,02 M	0,02 M
$AlCl_3$	0,005 M	1	3	0,005 M	3x0,005 M
$Fe_2(SO_4)_3$	10^{-4} M	2	3	$2x10^{-4}$ M	3×10^{-4} M
$K_3Fe(CN)_6$	0,1 M	$3K^+$ $1Fe^{3+}$	$6CN^-$	$[K^+]$= 3x0,1M $[Fe^{3+}]$ = 0,1M	$[CN^-]$=6x0,1 M

10–9 ÇÖZELTİLERİN BUHAR BASINCI

Yapılan ölçümler çözeltilerin buhar basıncının saf çözücünün buhar basıncından daha düşük olduğunu göstermiştir. Fransız bilim adamı François Raoult (1830-1901), bir çözeltideki bileşenlerin kısmi buhar basınçlarının, bileşenlerin saf haldeki buhar basınçları ve sıvı fazdaki mol kesirlerinin çarpımına eşit olduğunu bulmuştur. Raoult yasasına göre iki bileşenli ideal bir çözeltide bileşenlerin kısmi buhar basınçları

$$P_1 = X_1 P_1^\circ \qquad (10\text{-}23)$$

$$P_2 = X_2 P_2^\circ \qquad (10\text{-}24)$$

şeklindedir. Burada P_1° ve P_2° bileşenlerin saf haldeki buhar basıncını göstermektedir. Çözeltinin buhar basıncı ise Dalton yasasına göre çözeltideki bileşenlerin kısmi buhar basınçları toplamına eşittir.

$$P_{çözelti} = P_1 + P_2 \qquad 10\text{-}25$$

Örnek 10 – 23 : 1 ve 2 sıvıları ideal bir çözelti oluşturmaktadır. 0,6 mol 1 ve 0,4 mol 2 karıştırılarak hazırlanan çözeltinin normal kaynama noktasında saf 1'in buhar basıncı 0,650 atm'dir. Aynı sıcaklıkta saf 2'nin buhar basıncını bulunuz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm:

$$X_1 = \frac{n_1}{n_T}$$

$$X_1 = \frac{0,6}{0,6 + 0,4} = 0,6$$

$$X_2 = 1 - 0,6 = 0,4$$

Birinci bileşenin kısmi buhar basıncı

$$P_1 = X_1 \times P_1^\circ$$

$$P_1 = 0,6 \times 0,650 = 0,39 \text{ atm.}$$

olarak hesaplanır. Çözelti, bileşenlerin kısmi buhar basınçları toplamı 1 atm'e eşit olduğu sıcaklıkta kaynayacaktır.

$$P_T = P_1 + P_2$$

$$P_2 = 1,0 - 0,39 = 0,61 \text{ atm.}$$

$$P_2 = X_2 P_2^\circ$$

$$P_2^\circ = \frac{P_2}{X_2} = \frac{0,61}{0,4}$$

$$P_2^\circ = 1,525 \text{ atm.}$$

Uçucu olmayan bir katının çözünmesiyle elde edilen bir çözelti de Raoult yasasına uyar. Çözünenin buhar basıncı hemen hemen sıfıra yakın olduğundan, çözeltinin buhar basıncı yalnızca çözücünün kısmi buhar basıncına eşittir.

$$P_{\text{çözelti}} = P_{\text{çözücü}} = X_{\text{çözücü}}\, P^\circ_{\text{çözücü}} \qquad (10\text{-}26)$$

Bu yüzden de çözeltinin buhar basıncı saf çözücünün buhar basıncından daha düşük olur. Çözücüyü 1, Çözüneni 2 ile indislendiğimizde çözeltinin buhar basıncı;

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$P_{çözelti} = P_1 = X_1 P_1^{\circ} \quad (10\text{-}27)$$

$$P_1 = (1 - X_2)\, P_1^{\circ} \quad (10\text{-}28)$$

$$P_1 = P_1^{\circ} - X_2 P_1^{\circ} \quad (10\text{-}29)$$

$$X_2 P_1^{\circ} = P_1^{\circ} - P_1 \quad (10\text{-}30)$$

$$X_2 = \frac{P_1^{\circ} - P_1}{P_1^{\circ}} \quad (10\text{-}31)$$

$$X_2 = \frac{\Delta P}{P_1^{\circ}} = \frac{n_2}{n_2 + n_1} \quad (10\text{-}32)$$

bağıntısı elde edilir. Burada ΔP çözeltinin buhar basıncındaki düşmeyi göstermektedir. Buhar basıncı düşmesi çözünen maddenin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Çözünen taneciklerin konsantrasyonuna bağlı, fakat maddenin cinsine yüklü veya yüksüz olmasına bağlı olmayan çözelti özelliklerine **koligatif** özellikler denir. Çözeltilerdeki buhar basıncı düşmesi koligatif bir özelliktir.

Örnek 10 – 24 : 60 gram glikozun 1000 gram suda çözülmesiyle hazırlanan çözeltinin 20°C'daki buhar basıncı 17,437 mmHg olduğuna göre glikozun molekül ağırlığını hesaplayınız.

$P_1 = 17{,}540$ mmHg

Çözüm : Çözünen maddenin mol kesri;

$$X_2 = \frac{\Delta P}{P_1^{\circ}}$$

$$X_2 = \frac{P_1^{\circ} - P_1}{P_1^{\circ}}$$

$$X_2 = \frac{17{,}540 - 17{,}437}{17{,}540}$$

$$X_2 = 5{,}90 \times 10^{-3}$$

olarak bulunur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$X_2 = \frac{n_2}{n_2 + n_1} = \frac{\frac{60}{M_2}}{\frac{60}{M_2} + \frac{1000}{18}}$$

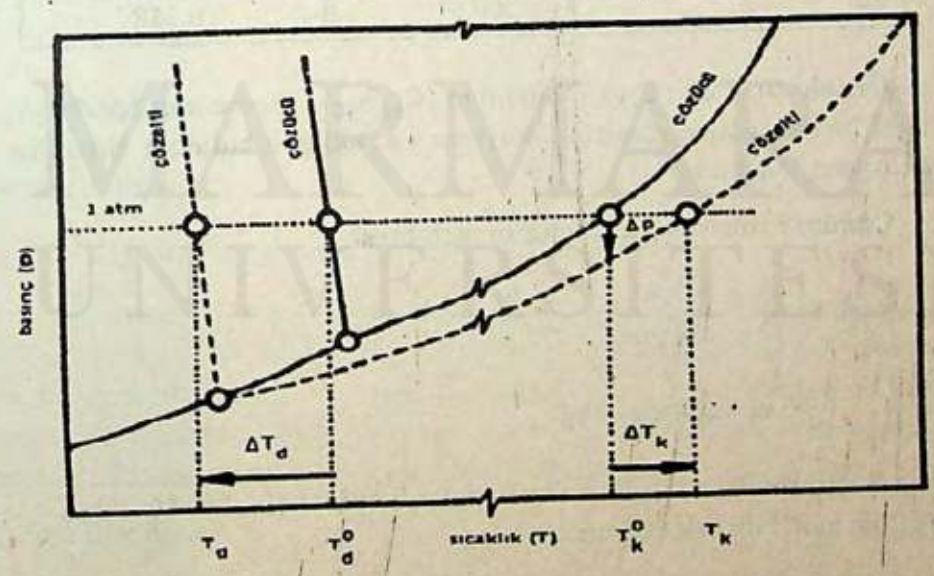
$$5{,}90 \times 10^{-3} = \frac{60}{60 + 55{,}5\, M_2}$$

$$M_2 = 182 \text{ gmol}^{-1}$$

bulunur. Çözeltilerdeki buhar basıncı düşmesi, çözeltinin kaynama noktası yükselmesine, donma noktası alçalmasına ve ozmoz olayına yol açar.

10–10 KAYNAMA NOKTASI YÜKSELMESİ

Isıtılan bir sıvı; sıvının buhar basıncı, üzerindeki atmosfer basıncına eşit olduğu sıcaklıkta kaynar. Eğer dış basınç 1 atm ise buna normal kaynama sıcaklığı denildiğini bir kez daha hatırlatalım. Uçucu olmayan bir bileşenden hazırlanmış bir çözeltide, uçucu olmayan bileşen çözeltinin buhar basıncını düşürdüğünden kaynama noktası yükselmesine neden olacaktır. Şekil 10-2'de görüldüğü gibi saf çözücünün kaynama sıcaklığına gelindiğinde çözeltinin buhar basıncı 1 atm'in altında olduğundan çözelti henüz kaynamayacaktır.



Şekil 10 - 2 : Bir çözeltide buhar basıncı düşmesi, kaynama noktası yükselmesi ve donma noktası düşmesi

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözeltinin buhar basıncını 1 atmosfere çıkartmak için sıcaklığın daha da yükseltilmesi gerekmektedir. Kaynama noktası yükselmesi çözeltinin konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak artar. Bu kural yalnız seyreltik ve ideal çözeltiler için geçerlidir. İdeal çözeltilerde kaynama noktası yükselmesi

$$\Delta T_k = K_k\, m \qquad (10\text{-}33)$$

bağıntısıyla verilir. Burada m molaliteyi, K_k ise sadece çözücüye ait bir sabiti gösterir. Bu sabite **ebüliyoskopi sabiti** denir ve 1000 g çözücüde 1 mol madde çözündüğünde kaynama noktasında meydana gelen artış miktarı olarak tanımlanır. Çizelge 10-4'de bazı çözücüler için ebuliyoskopi sabitleri verilmiştir.

Çizelge 10-4 : Bazı çözücüler için ebüliyoskopi sabitleri

Çözücü	K.N/°C	K_k/°C mol^{-1} kg
Asetik Asit	118,1	3,07
Benzen	80,1	2,53
Karbontetraklorür	76,8	5,02
Kloroform	61,2	3,63
Etilalkol	78,4	1,22
Su	100,0	0,512

Örnek 10 – 25 : 2,40 g bifenil'in ($C_{12}H_{10}$), 75g benzen içinde çözülmesi ile elde edilen çözeltinin kaynama sıcaklığını bulunuz. Bifenilin mol kütlesi : 154 g mol^{-1}

Çözüm : Hazırlanan çözeltinin molalitesi

$$m = \frac{2{,}40\ g}{154\ g mol^{-1}} \cdot \frac{1000}{75\ g}$$

$$m = 0{,}208\ mol\ kg^{-1}$$

olarak bulunur. Benzen için ebüliyoskopi sabiti çizelge 10-4'den 2,53 °C kg mol^{-1} olarak okunur.

$$\Delta T_k = mK_k$$
$$= (0{,}208\ mol\ kg^{-1})\,(2{,}53°C\ kg\ mol^{-1})$$
$$= 0{,}526°C \equiv 0{,}5°C$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

olarak hesaplanır. Benzenin normal kaynama sıcaklığı Çizelge 10-4'de 80,1°C olarak verilmiştir. Çözeltinin kaynama sıcaklığı

$t_ç = 80,1°C + 0,5°C = 80,6°C$ olarak bulunur.

Örnek 10 – 26 : Uçucu olmayan 0,3 g'lık bir maddenin 30,0 g karbon tetraklorürde çözünmesiyle elde edilen çözeltinin kaynama noktası yükselmesi 0,392 °C olarak ölçülmüştür. Çözünen maddenin mol kütlesini hesaplayınız.

Çözüm : CCl_4 için K_k Çizelge 10-4'den 5,02°C kg mol^{-1} olarak okunur.

$$\Delta T_k = K_k\, m$$

$$m = \frac{\Delta T_k}{K_k} = \frac{0,392°C}{5,02°C\ kg\ mol^{-1}}$$

$$m = 0,0781\ mol\ kg^{-1}$$

olarak bulunur.

$$m = \frac{0,3\ g/M}{3.00 \times 10^{-2}\ kg}$$

$$0,0781\ mol\ kg^{-1} = \frac{0,3\ g/M}{3,00 \times 10^{-2}\ kg}$$

$$M = 128\ g\ mol^{-1}$$

olarak bulunur.

10–11 DONMA NOKTASI ALÇALMASI

Bir sıvının 1 atmosfer basıç altında sıvı ve katı hallerinin dengede bulunduğu sıcaklığı sıvının donma noktası olarak tanımlamıştık. Saf su için bu sıcaklık 0°C dir. Suya, suda çözünen bir madde örneğin glükoz, NaCl gibi maddeler ilave edilerek hazırlanan çözeltinin donma noktasında düşme gözlenir. Donma noktasındaki düşme

$$\Delta T_d = K_d\, m \qquad (10\text{-}34)$$

bağıntısı ile verilir. Burada K_d sadece çözücüye ait bir sabit olup **kriyoskopi sabiti** olarak adlandırılır. Donma noktası düşmesinin molalite

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ile doğru orantılı olması yalnızca seyreltik çözeltiler için geçerlidir. Krisyoskopi sabiti de (K_d), kaynama noktası sabitine benzer bir ifade ile tanımlanabilir. Herhangi bir çözücünün 1000 gramında 1 mol maddenin çözünmesiyle donma noktasında meydana gelen düşme miktarı olarak tanımlanır. Çizelge 10-5 'da bazı çözücülerin normal donma noktası ve kriyoskopi sabitleri verilmiştir.

Çizelge 10-5 : Bazı çözücülere ait kriyoskopi sabitleri

Çözücü	Donma noktası / °C	K_d / °C mol^{-1} kg
Asetikasit	16,5	3,90
Benzen	5,5	5,12
Siklohegzan	6,5	20,2
Su	0,0	1,86
Etilalkol	–114,6	1,99
Naftalin	80,2	6,80
Sülfirik asit	10,4	5,98

Örnek 10 – 27 : 2,95 g kükürtün 100 g siklohekzan içinde çözünmesiyle hazırlanan çözelti 4,18°C'de donuyor. Saf siklohekzanın normal donma sıcaklığı 6,50°C olduğuna göre kükürtün molekül ağırlığını hesaplayınız.

Çözüm : $\Delta T_d = 6,50 - 4,18 = 2,32°C$

$$m = \frac{\Delta T_d}{K_d} = \frac{2,32°C}{20,2°C \text{ kg mol}^{-1}} = 0,115 \text{ mol kg}^{-1}$$

$$m = 0,115 \text{ mol kg}^{-1} = \frac{2,95 \text{ g/M}}{0,1 \text{ kg çözücü}}$$

$$\text{Molkütlesi} = M = \frac{2,94}{0,0115} = 257 \text{ g mol}^{-1}$$

Çizelge 10-5'den $K_d = 20,2°C \text{ kg mol}^{-1}$ olarak okunur. S'ün mol kütlesi 32,06 g mol^{-1} olduğuna göre S_x formunda bulunmaktadır.

$x \; 32,06 = 257$

$x = 8,02$ atom

O halde kükürt S_8 şeklinde bulunur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Örnek 10 – 28 : 1,0 Litrelik suya kaç gram etilen glikol ($C_2H_6O_2$) ilave edilmedir ki, hazırlanan çözelti –20°C'ın üzerindeki bir sıcaklıkta donmasın?

Çözüm : Çizelge 10-5'den su için $K_d = 1{,}86°C\ kg\ mol^{-1}$ olarak okunur. Hazırlanan çözeltinin molalitesi

$$m = \frac{\Delta T_d}{K_d} = \frac{20°C}{1{,}86°C\ kg\ mol^{-1}} = 10{,}8\ mol\ kg^{-1}$$

1,0 L su = 1,0 kg su'ya eşit olduğuna göre 10,8 mol etilenglikole ihtiyacımız vardır. Etilen glikolön mol kütlesi $62{,}1\ g\ mol^{-1}$ olduğuna göre

$$g = 10{,}8\ mol \times 62{,}1\ g\ mol^{-1} = 670\ g$$

etilen glikol ilave edilmelidir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

PROBLEMLER

10–1) Aşağıda verilen çözeltileri hazırlamak için, kaçar gram çözünen madde gereklidir?

a) 100 ml 1 M NaCl

b) 300 ml 0,1 M $Ca(OH)_2$

c) 500 ml 0,1 N HCl

d) 500 ml 0,3 N H_3PO_4

10–2) $KMnO_4$ ve $K_2Cr_2O_7$ kuvvetli yükseltgen maddelerdir. Bu maddelerin asidik ortamda H_2O_2 (hidrojen peroksit) ile indirgenme reaksiyonlarını yazınız. Herbir maddeden 0,1 M ve 0,1 N 250 ml çözelti hazırlamak için kaçar gram alınmalıdır?

10–3) 1 molal 250 gram $KFe(SO_4)_2$ çözeltisi hazırlamak için, su ve $KFe(SO_4)_2 . 12H_2O$'dan kaçar gram gereklidir?

10–4) Yoğunluğu 1,37 g cm^{-3} olan % 58'lik HNO_3 çözeltisinden 225 ml 2N'lik çözelti hazırlamak için kaç cm^3 alınmalıdır?

10–5) % 19,61'lik H_2SO_4 çözeltisinden 1N, 400 ml çözelti hazırlamak için kaç gram alınmalıdır?

10–6) % 100'lük asetik asit (CH_3COOH) katı olup 15-16°C'da donar. (buzlu sirke). Bu asidin yoğunluğu 1,055 g cm^{-3} olduğuna göre 100 ml 0,1 N çözelti hazırlamak için kaç ml alınmalıdır?

10–7) Konsantrasyonu 5M olan NH_3 çözeltisinden 2 litrelik 3M çözelti hazırlamak için kaç ml almak gerekir?

10–8) 0,8 M H_2SO_4 çözeltisinin 400 ml'sinin tamamını kullanarak 0,2 N kaç ml H_2SO_4 çözeltisi hazırlanabilir?

10–9) Aşağıda verilen çözeltilerdeki iyon konsantrasyonlarını bulunuz.

a) 0,1 M Na_3PO_4

b) 0,1 M $KMnO_4$

c) 0,02 M $K_2Cr_2O_7$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

10–10) 100 g $Cu(NO_3)_2$ ve 100 gram $Pb(NO_3)_2$ 1000 gram suda çözünüyor. Hangi iyonun konsantrasyonu en azdır?

10–11) Yoğunluğu 1,09 gcm^{-3} ve kütlece % 13'ü H_2SO_4 olan çözeltinin molarite ve normalitesini bulunuz.

10–12) 400 ml'sinde 50 g $BaCl_2$ içeren çözelti ile 500 ml'sinde 100 g NaCl içeren çözelti karıştırılıyor. Elde edilen çözeltideki iyonların konsantrasyonlarını bulunuz.

10–13) 5 gram ağırlığında bir madde 200 g suda çözülüyor ve donma noktası –1,04°C olarak ölçülüyor. Çözünen maddenin molekül ağırlığını bulunuz.

10–14) 100 gramında 20 gram şeker ($C_{12}H_{22}O_{11}$) bulunan bir çözeltinin 100°C'deki buhar basıncını bulunuz.

10–15) 400 gram suya 10 gram alkol (C_2H_5OH) ilave ediliyor. Çözeltinin donma sıcaklığını bulunuz.

10–16) Otomobiller için kullanılacak suyun –10°C'ye kadar donmaması arzulandığına göre 5 litre suya kaç gram etilalkol (C_2H_5OH) karıştırılmalıdır.

10–17) Kütlece % 10'luk NaCl çözeltisinin kaynama sıcaklığını bulunuz?

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM XI

KİMYASAL KİNETİK

Çevremize baktığımız zaman bazı kimyasal reaksiyonların çok hızlı, bazılarının da oldukça yavaş yürüdüğünü görürüz. Birçok kimyasal reaksiyon o kadar hızlı meydana gelir ki reaksiyon patlama şeklinde meydana gelebilir. Böyle reaksiyonların hızlarını ölçmek olanaksızdır. Ancak geliştirilmiş özel yöntemler ile ölçülebilir. Örneğin kuvvetli bir asit ile kuvvetli bir baz arasındaki reaksiyonu düşünelim; asit, baz üzerine ilave edilir edilmez nötralleşme reaksiyonu gerçekleşir. Buna karşılık demirin havada paslanması reaksiyonu oldukça yavaş yürüyen bir reaksiyondur. Kimyasal kinetik, kimyasal reaksiyonların zamanla nasıl ilerlediğini ve reaksiyon esnasında reaksiyon hızını değiştirme olanaklarını araştıran bir bilim dalıdır. Çoğu zaman yavaş yürüyen bir kimyasal reaksiyonun hızını nasıl arttıracağımız kimyasal kinetiğin konusu olduğu halde, bazen de çok hızlı yürüyen reaksiyonların hızını azaltarak kontrol altına almak arzulanır. Kimyasal reaksiyonların hızlarının belirlenmesi, kontrol edilmesi, atomik veya moleküler seviyedeki reaksiyon mekanizması ile açıklanması kimyasal kinetiğin ana konularındandır. Özetle kimyasal kinetik bir kimyasal reaksiyonun başlamasından denge konumuna gelinceye kadar geçen süre içindeki tüm etkileşmeleri inceler.

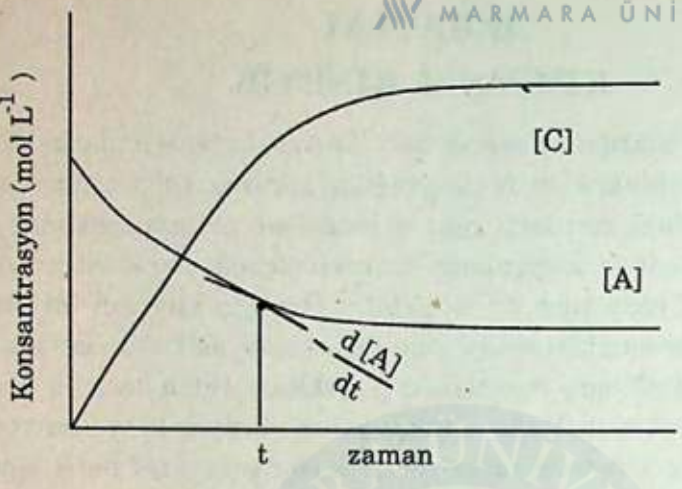
11-1 REAKSİYON HIZI

Bir reaksiyonun hızı, reaksiyona giren veya reaksiyondan çıkan maddelerin konsantrasyonlarının birim zamanda değişme miktarı olarak tanımlanır. Aşağıdaki şekilde yürüyen bir kimyasal reaksiyonu göz önüne alalım.

$$A + 3B \rightarrow C + 2D$$

Reaksiyon süresince A'nın ve B'nin konsantrasyonları azalırken C'nin ve D'nin konsantrasyonları zaman ile artacaktır. Şekil 11-1'de A'nın ve C'nin konsantrasyonlarının zamanla değişimi şematik olarak verilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 11-1: Konsantrasyonların zaman ile değişimi

Eğer t_1'deki A'nın konsantrasyonu $[A]_1$ ve t_2 'deki A'nın konsantrasyonu $[A]_2$ ise $\Delta t = t_2 - t_1$ zaman aralığındaki A'nın konsantrasyonundaki değişik miktarı; $\Delta[A] = [A]_2 - [A]_1$ olacağından, reaksiyon hızı

$$\text{Reaksiyon hızı} = \frac{\text{A'nın konsantrasyonundaki değişim}}{\text{Değişim için geçen süre}} = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \qquad (11\text{-}1)$$

şeklinde tanımlanır. A'nın konsantrasyonu zaman ile azaldığından dolayı [A] negatif değer alır. Konsantrasyon birimi mol L^{-1}, zaman birimi de saniye olarak alınırsa reaksiyon hızı mol L^{-1} s^{-1} birimi ile ifade edilir. Reaksiyon hız ifadesi B'nin yok olma ya da C'nin oluşma hızı şeklinde de ifade edilebilir. Bu reaksiyonda her 1 mol A, 3mol B ile reaksiyona girerek ürünleri oluşturmaktadır. Yani B, A'ya göre 3 katı bir hızla yok olmaktadır. O halde

B'nin yok olma hızı = 3 x A'nın yok olma hızı

yazılabilir. Benzer şekilde her 1 mol A'nın yok olması ile 1 mol C ve 2 mol D oluştuğundan;

D'nin oluşma hızı = 2x C'nin oluşma hızı = 2 x A'nın yok olma hızı

olur. Özetleyecek olursak;

$$\text{Reaksiyon Hızı} = -(\text{A'nın yok olma hızı}) = -\frac{1}{3}(\text{B'nın yok olma hızı})$$

veya

$$\text{Reaksiyon Hızı} = (\text{C'nin oluşma hızı}) = \frac{1}{2}(\text{D'nin oluşma hızı})$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

şeklinde ifade edilir. Çok küçük bir zaman aralığındaki A'nın konsantrasyonundaki değişim matematiksel olarak

$$\text{Reaksiyon Hızı} = -\lim_{\Delta t \to 0} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{d[A]}{dt} \qquad (11\text{-}2)$$

şeklinde ifade edilir. Bu bir diferansiyel eşitliktir ve t anında A'nın konsantrasyonun zamanla değişimini gösteren eğriye t noktasından çizilen teğetin eğimine eşittir. (Şekil 11-1)

Genel bir reaksiyon göz önüne alınırsa

$$a\,A + b\,B \rightarrow c\,C + d\,D$$

$$\text{Reaksiyon Hızı} = R.H = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c}\frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d}\frac{d[D]}{dt} \qquad (11\text{-}3)$$

şeklinde yazılır.

Örnek 11-1: Aşağıdaki kimyasal reakisyonun 3. dakikasındaki A'nın konsantrasyonu 1,0000 M olarak ölçülmüştür. 4. dakikada ise [A] = 0,9982 M olduğuna göre a) reaksiyon hızını mol L^{-1} dk^{-1} ve mol L^{-1} s^{-1} olarak bulunuz. b) C'nin oluşma hızını mol L^{-1} dk^{-1} olarak hesaplayınız.

Çözüm:

$$A + B \rightarrow 2C + 2D$$

a) A'nın yok olma hızı $= \dfrac{\Delta[A]}{\Delta t} = \dfrac{[A]_2 - [A]_1}{t_2 - t_1}$

$$= \frac{(0{,}982 - 1{,}0000)\ \text{mol}^{-1}}{(4 - 3)\,\text{dk}}$$

$$= -\frac{0{,}0018\ \text{mol}^{-1}}{1\ \text{dk}}$$

$$= -\ 1{,}8 \times 10^{-3}\ \text{mol}\ L^{-1}\ dk^{-1}$$

Reaksiyon Hızı $= -$(A'nın yok olma hızı)

$$= -\left(-\ 1{,}8 \times 10^{-3}\ \text{mol}\ L^{-1}\ dk^{-1}\right)$$

$$= 1{,}8 \times 10^{-3}\ \text{mol}\ L^{-1}\ dk^{-1}$$

$$= 1{,}8 \times 10^{-3}\ \frac{\text{mol}\ L^{-1}}{\text{dk}} \times \frac{1\ \text{dk}}{60\ \text{s}}$$

$$= 3{,}0 \times 10^{-5}\ \text{mol}\ L^{-1}\ s^{-1}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

b) C'nin oluşma hızı = 2 x Reaksiyon hızı

$= 2 \times 1{,}8\ 10^{-3}\ mol\ L^{-1}\ dk^{-1}$

$= 3{,}6 \times 10^{-3}\ mol\ L^{-1}\ dk^{-1}$

11-2.DİFERANSİYEL HIZ KANUNU VE REAKSİYON MERTEBESİ

Bir kimyasal reaksiyonda reaksiyon hızı genellikle reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonlarına bağlı olarak değişir. Bir kimyasal reaksiyon için reaksiyon hızını, reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonlarına bağlı olarak ifade eden denklemlere **hız denklemleri** veya **differansiyel hız kanunu** denir. Aşağıdaki genel reaksiyonu göz önüne alalım;

$$a\,A + b\,B \rightarrow c\,C + d\,D$$

bu reaksiyon için differansiyel hızı kanunu

$$R.H = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^m[B]^n \qquad (11\text{-}4)$$

olarak yazılır. Bağıntıda bulunan m ve n üsleri tam, kesirli ya da negatif sayılar olabilir. Burada m, A'ya göre reaksiyon mertebesini (derecesini), n ise B'ye göre reaksiyon mertebesini gösterir. (n + m) ise toplam reaksiyonun mertebesi olarak isimlendirilir. n ve m A'nın ve B'nin reaksiyon denklemindeki stokiyometrik katsayılardan **farklı** olabilir. Reaksiyonun mertebesi reaksiyon denkleminden yazılmaz, ancak her maddeye göre deneysel olarak bulunur. Bağıntıdaki k sabitine **reaksiyon hız sabiti** denir. Bu sabit sıcaklığa, çözücü cinsine ve taneciklerin özelliklerine bağlı bir sabittir. Her reaksiyonun kendine özgü bir hız sabiti vardır. Hız sabiti bazı reaksiyonlarda çok büyük, bazı reaksiyonlarda ise çok küçük olabilir.

Reaksiyonun mertebesinin deneysel olarak bulunduğunu söylemiştik. Yapılan deneysel çalışmalarda,

$$H_2 + I_2 \rightarrow 2\,HI$$

reaksiyonu için differansiyel hız ifadesi

$$-\frac{d[H_2]}{dt} = k[H_2]\,[I_2]$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

olarak bulunmuştur. Hız ifadesinde görüldüğü gibi reaksiyon H_2 ve I_2'ye birinci mertebeden, tüm reaksiyon yönünden ise ikinci mertebedendir. Buna benzer bir reaksiyon olan

$$H_2 + Br_2 \rightarrow 2\,HBr$$

reaksiyonu için ise yapılan deneysel çalışmalar sonucunda hız ifadesi

$$-\frac{d[H_2]}{dt} = k' [H_2] [Br_2]^{1/2}$$

şeklinde bulunmuştur. Yani reaksiyon hidrojene göre birinci mertebeden, broma göre ise 1/2 ci mertebedendir. Toplam reaksiyon ise 3/2 ci mertebedendir. Bu örneklerde de görüldüğü gibi stokiyometrileri aynı olmasına rağmen reaksiyon hız ifadeleri birbirinden oldukça farklıdır. Bunun nedeni ileride reaksiyon mekanizmaları bölümünde açıklanacaktır.

11-3 İNTEGRE EDİLMİŞ HIZ DENKLEMLERİ

Differansiyel reaksiyon hız denklemleri, reaksiyon hızının reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonuna nasıl bağlı olduğunu göstermektedir. Differansiyel hız ifadelerinin integralleri alınarak konsantrasyonu zamana bağlayan matematiksel ifadeler bulunur. Bu ifadelere **integre edilmiş hız denklemleri** denir. Şimdi çeşitli mertebeden yürüyen reaksiyonlar için integre edilmiş hız denklemlerinin nasıl bulunacağını görelim.

a) Sıfırıncı Mertebe Reaksiyonlar

Sıfırıncı mertebe reaksiyonlar çok sık rastlanmayan reaksiyonlardır. Genellikle heterojen sistemlerde oluşan reaksiyonlar sıfırıncı mertebeden olur. Örneğin NH_3 gazının tungsten (W) üzerinde 856 °C'daki parçalanma reaksiyonu sıfırıncı mertebeden yürüyen bir reaksiyondur. Bu tür reaksiyonlarda reaksiyon hızı reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonuna bağlı değildir.

$$A \rightarrow \text{Ürünler}$$

şeklindeki sıfırıncı mertebe bir reaksiyon için

$$\text{Reaksiyon Hızı} = R.H = -\frac{d[A]}{dt} = k = \text{sabit} \qquad (11\text{-}5)$$

veya

$$-d[A] = k\,dt \qquad (11\text{-}6)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

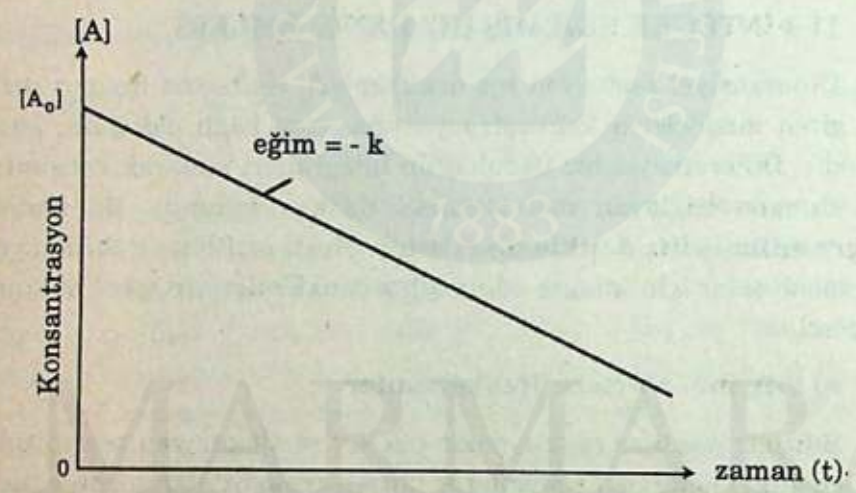
yazılabilir. A'nın başlangıçtaki konsantrasyonu $[A]_o$, herhangi bir andaki konsantrasyonu [A] ise, differansiyel ifadenin bu sınırlar arasında integralleri alınırsa

$$\int_{[A]_o}^{[A]} d[A] = -k \int_o^t dt \qquad (11\text{-}7)$$

$$[A] - [A]_o = -kt \qquad (11\text{-}8)$$

$$[A] = [A]_o - kt \qquad (11\text{-}9)$$

elde edilir. Giren maddelerin konsantrasyonu zamana karşı grafiğe geçirilirse şekil 11-2 de görüldüğü gibi eğimi negatif olan bir doğru elde edilir. Doğrunun kayması A'nın başlangıç konsantrasyonuna eşittir. Doğrunun eğimi ise -k 'ya eşittir.



Şekil 11-2: Sıfırıncı mertebe bir reaksiyon için konsantrasyon - zaman grafiği

Bir kimyasal reaksiyonda, reaksiyon hızını ölçmek için seçilen madde konsantrasyonunun başlangıçtaki değerinin yarıya düşmesi için geçen süreye **yarılanma süresi** denir ve $t_{1/2}$ ile simgelenir. Örneğin yukarıdaki örnek için t = 0 anında $[A]_o$ şeklinde gösterilen başlangıç konsantrasyonundan $[A] = \frac{[A]_o}{2}$ şeklinde gösterilen başlangıç konsantrasyonunun yarısına dönüşmesi için geçen süre $t_{1/2}$'yi hesaplayalım. Eşitlik 11-9 'da verilenler yerine konulursa

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\frac{[A]_o}{2} = [A]_o - kt_{1/2} \qquad (11\text{-}10)$$

$$kt_{1/2} = [A]_o - \frac{[A]_o}{2} \qquad (11\text{-}11)$$

$$kt_{1/2} = \frac{[A]_o}{2}$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_o}{2k} \qquad (11\text{-}12)$$

elde edilir.

Örnek 11-2: Sıfırıncı mertebeden yürüyen bir reaksiyonda zaman dakika ve konsantrasyon mol L^{-1} olarak ölçülmüş ise hız sabiti k'nın birimi nedir?

Çözüm: Eşitlik 11-12 kullanılırsa

$$dk = \frac{\text{mol } L^{-1}}{k}$$

$k = \text{mol } L^{-1}\, dk^{-1}$ bulunur.

b) Birinci Mertebe Reaksiyonlar

Bazı kimyasal reaksiyonlarda reaksiyon hızı reaksiyona giren maddelerden birinin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Örneğin diazotpentaoksit

$$N_2O_5 \rightarrow 2\,NO_2 + 1/2\,O_2$$

reaksiyonuna göre parçalanır. Yapılan deneysel çalışmalar bu reaksiyonun birinci mertebeden olduğunu göstermiştir. Bu reaksiyona ait diferansiyel hız ifadesi

$$-\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k[N_2O_5]$$

şeklindedir. Şimdi birinci mertebe bir reaksiyonun integre edilmiş hız ifadesinin nasıl bulanacağını görelim.

$$A \xrightarrow{k} \text{ürünler}$$

şeklindeki bir reaksiyonun differansiyel hız denklemi

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \qquad (11\text{-}13)$$

şeklindedir. Denklem yeniden düzenlenirse

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\frac{d[A]}{[A]} = -\,k\,dt \qquad (11\text{-}14)$$

olur. t = 0 anında A'nın konsantrasyonu $[A]_o$, t = t anında ise [A] olmak üzere her iki tarafın integrali alınırsa

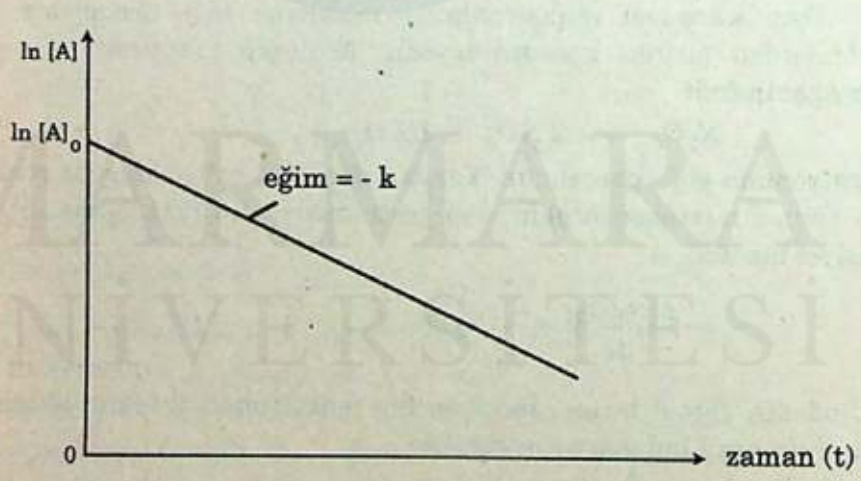
$$\int_{[A]_o}^{[A]} \frac{d[A]}{dt} = -k\int_o^t dt \qquad (11\text{-}15)$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_o} = -kt \qquad (11\text{-}16)$$

$$\ln [A] - \ln [A]_o = -kt \qquad (11\text{-}17)$$

$$\ln [A] = \ln [A]_o - kt \qquad (11\text{-}18)$$

bulunur. Bu elde edilen denklem de y = b + mx şeklinde bir doğru denklemidir. ln [A]'lara karşı t'ler grafiğe geçirilirse eğimi negatif olan şekil 11-3'de görüldüğü gibi bir doğru elde edilir. Doğrunun eğimi – k'ya eşittir.



Şekil 11-3: Birinci dereceden bir reaksiyonda konsantrasyon – zaman grafiği

Örnek 11-3: H_2O_2'in parçalanması reaksiyonu birinci mertebe yürüyen bir reaksiyondur. 2,32 M H_2O_2'in parçalanmasıyla 1200 saniye sonucunda ortamda kalan H_2O_2'in konsantrasyonunu bulunuz. $k = 7{,}30 \times 10^{-4}\ s^{-1}$

Çözüm: Birinci mertebe bir reaksiyon için

$$\ln [A] = \ln [A]_o - k\,t$$

olduğuna göre

$$\ln [H_2O_2] = \ln 2{,}32 - (7{,}30 \times 10^{-4}\,s^{-1}) \times (1200\,s)$$

$$\ln [H_2O_2] = -0{,}876 + 0{,}842$$

$$\ln [H_2O_2] = -0{,}034$$

$$[H_2O_2] = e^{-0{,}034} = 0{,}97\,M$$

olarak bulunur.

Birinci basamak reaksiyonu için yarılanma süresini bulmak için integre edilmiş hız ifadesinde (11-18) [A] = [A]o/2 ve t = $t_{1/2}$ koyulursa,

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_o}{[A]} \qquad (11\text{-}19)$$

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_o}{[A]} \qquad (11\text{-}20)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_o}{[A]_{o/2}} \qquad (11\text{-}21)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{2{,}303 \log 2}{k} \qquad (11\text{-}22)$$

$$t_{1/2} = \frac{0{,}693}{k} \qquad (11\text{-}23)$$

bulunur. Eşitlikten görüldüğü gibi birinci basamaktan yürüyen bir reaksiyonun yarılanma süresi konsantrasyondan bağımsızdır.

Örnek 11-4: H_2O_2 'in parçalanması reaksiyonu 1. mertebeden yürüyen bir reaksiyondur. k = 7,30 x 10^{-4} s^{-1} olduğuna göre a) 500 saniye sonucunda parçalanan % H_2O_2 miktarını b) başlangıçtaki örneğin yarıya düşmesi için gerekli süreyi hesaplayınız.

Çözüm: H_2O_2'in parçalanması reaksiyonu birinci mertebeden yürüyen bir reaksiyon olduğuna göre

$$\ln [A] = \ln [A]_o - k\,t$$

bağıntısı geçerlidir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Başlangıçtaki H_2O_2 'in konsantrasyonu $[H_2O_2]_o$ ve 500 saniye sonundaki H_2O_2'in konsantrasyonu $[H_2O_2]$ olduğuna göre

$$\ln \frac{[H_2O_2]}{[H_2O_2]_o} = -(7{,}30 \times 10^{-4}\ s^{-1}) \times (500\ s)$$

yazılabilir

$$\ln \frac{[H_2O_2]}{[H_2O_2]_o} = -0{,}365$$

$$\frac{[H_2O_2]}{[H_2O_2]_o} = e^{-0{,}365}$$

$$\frac{[H_2O_2]}{[H_2O_2]_o} = 0{,}694$$

$$[H_2O_2] = 0{,}694\,[H_2O_2]_o$$

olarak bulunur. O halde parçalanan H_2O_2'in kesri $1 - 0{,}694 = 0{,}306$ olacaktır. 500 saniye sonunda H_2O_2'in % 30,6'sı parçalanmıştır.

b) $$t_{1/2} = \frac{0{,}693}{7{,}30 \times 10^{-4}\ s^{-1}} = 9{,}4 \times 10^2\ s$$

$$t_{1/2} = 949\ s$$

c) İkinci Mertebe Reaksiyonlar

Bazı kimyasal reaksiyonlarda reaksiyon hızı reaksiyona giren maddelerden ikisinin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Örneğin

$A + B \rightarrow$ Ürünleri

şeklindeki bir reaksiyonda

Reaksiyon Hızı = $k\,[A]\,[B]$

şeklinde ifade edilir. Bazı kimyasal reaksiyonlar da ise, reaksiyon hızı reaksiyona giren maddelerden birinin konsantrasyonunun karesi ile orantılıdır. Eğer reaksiyon

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$2A \rightarrow$ ürünler

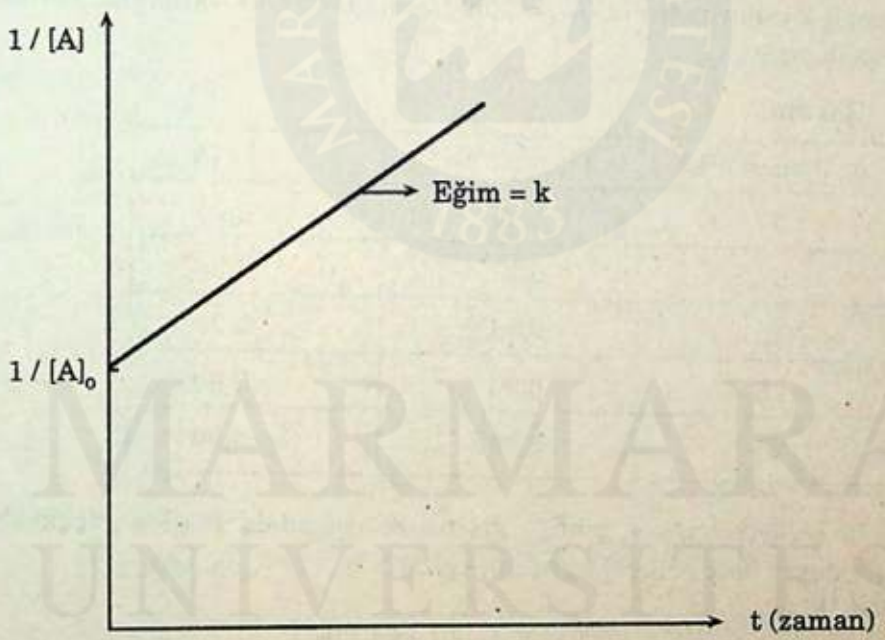
şeklinde ise differansiyel hız denklemi

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \qquad (11\text{-}24)$$

şeklinde olacaktır. Denklem yeniden düzenlenirse ve $t = o$ $[A] = [A]_o$ ve $t = t$ $[A] = [A]$ sınırları içinde integre edilirse

$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_o} \qquad (11\text{-}25)$$

denklemi elde edilir. Eğer $\frac{1}{[A]}$ 'lara karşı t'ler grafiğe geçirilirse şekil 11-4'de görüldüğü gibi bir doğru elde edilir. Doğrunun eğimi k'ya eşittir.



Şekil 11-4: İkinci mertebe bir reaksiyonda konsantrasyon - zaman grafiği

İkinci mertebe bir reaksiyonda yarılanma süresini bulmak için (11-25) denkleminde $t = t_{1/2}$ ve $[A] = \frac{[A]_o}{2}$ yazılırsa

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\frac{1}{[A]_{0/2}} = k\,t_{1/2} + \frac{1}{[A]_0} \qquad (1\text{-}26)$$

$$\frac{1}{[A]_0} = k\,t_{1/2} \qquad (11\text{-}27)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{K[A]_0} \qquad (1\text{-}28)$$

bulunur. Denklemden görüldüğü gibi ikinci mertebe bir reaksiyonda yarılanma süresi reaksiyona giren maddenin başlangıç konsantrasyonuna bağlıdır.

Örnek 11-5: 2 A → ürünler şeklinde yürüyen bir reaksiyona ait deneysel sonuçlar aşağıdaki gibi verilmiştir. Reaksiyon ikinci mertebe bir reaksiyon olduğuna göre a) reaksiyon hız sabitini bulunuz. b) Başlangıç konsantrasyonu $[A]_0 = 1{,}00$ M olduğuna göre yarılanma süresini hesaplayınız.

Çözüm:

(t) Zaman (dk)	[A] mol / L	1 / [A]
0	1,00	1,00
5	0,63	1,60
10	0,46	2,20
15	0,36	2,80
25	0,25	4,00

1/ [A]'lere karşı t grafiğe geçirilirse aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi bir doğru elde edilir. Doğrunun eğimi

$$k = \frac{(4{,}00 - 1{,}00)\ \text{L mol}^{-1}}{25\ \text{dk}} = 0{,}12\ \text{L mol}^{-1}\ \text{dk}^{-1}$$

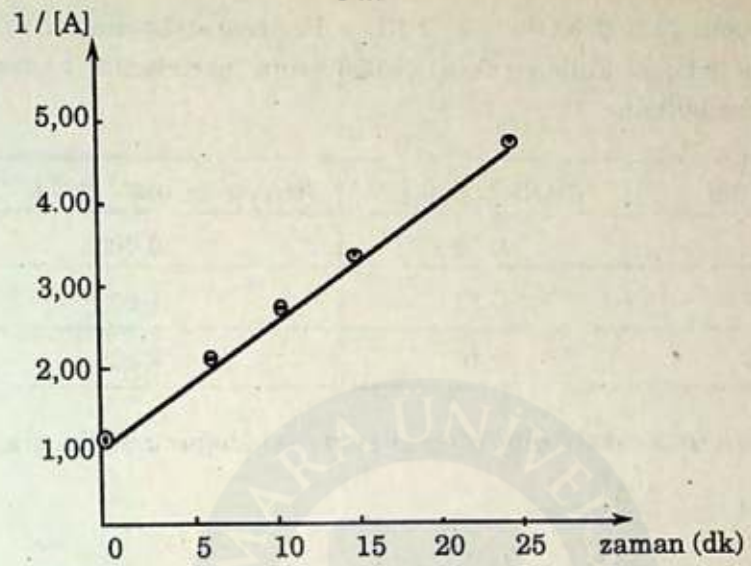
olarak bulunur.

b) Eşitlik (11–28) kullanılırsa

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} = \frac{1}{(0{,}12\ \text{L mol}^{-1}\ \text{dk}^{-1})(1{,}00\ \text{mol L}^{-1})} = 8{,}3\ \text{dk}$$

bulunur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Çizelge 11-1'de bu bölümde anlatılanların bir özeti olarak reaksiyon çeşitlerine ait hız denklemleri, hız sabitleri ve yarılanma süreleri toplu olarak verilmiştir.

Çizelge 11-1: Reaksiyon Kinetiği Özeti

Mertebe	Reaksiyon Hızı	İntegre Edilmiş Hız kanunu	k'nın birimi	$t_{1/2}$
0	$R.H = k$	$[A] = [A]_o - kt$	$mol\ L^{-1}\ s^{-1}$	$[A]_o/2k$
1	$R.H = k\ [A]$	$\ln [A] = \ln [A]_o - kt$	s^{-1}	$0{,}693 / k$
2	$R.H = k\ [A]^2$	$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_o}$	$L\ mol^{-1}\ s^{-1}$	$\frac{1}{k\ [A]_o}$

11-4 REAKSİYON MERTEBESİNİN BULUNMASI

Bir reaksiyonun mertebesinin bulunması için çeşitli yöntemler kullanılır. Şimdi sırası ile bu yöntemleri inceleyelim.

a) Formülde Yerine Koyma Yöntemi

Bu yöntem ile reaksiyon mertebesinin bulunması için, farklı başlangıç konsantrasyonlarında yapılan deneylerle reaksiyon hızları belirlenir. Reaksiyona ait deney sonuçları çizelge 11-1'de verilen denklemlerde yerine konur, hangi denklem ile k değerleri sabit bir değer verirse reaksiyonumuz o formülün ait olduğu basamaktan yürüyor demektir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Örnek 11-6: $2\ NOBr \rightarrow 2\ NO + Br_2$ reaksiyonuna ait aşağıdaki deney sonuçlarını kullanarak a) reaksiyonun mertebesini b) reaksiyon hız sabitini bulunuz.

Deney	[NOBr] / mol L^{-1}	Reaksiyon hızı / mol L^{-1} s^{-1}
1	0,14	0,40
2	0,31	1,90
3	0,45	4,00

Çözüm: Reaksiyonun sıfırıncı mertebe olduğunu düşünelim

$$R.H = -\frac{d[A]}{dt} = k$$

Sıfırıncı mertebe reaksiyonlarda, reaksiyon hızı konsantrasyona bağlı değildir. Örneğimizdeki deney verilerine bakıldığında, reaksiyon hızının konsantrasyonu ile değiştiği görülür. Bu nedenle reaksiyon sıfırıncı mertebe olamaz.

I. deney verilerinden;

$$0,40 = k\ 0,14$$

$$k_1 = 2,86\ s^{-1}$$

bulunur. II. deney verilerinden

$$1,9 = k\ 0,31$$

$$k_2 = 6,14\ s^{-1}$$

bulunur. I. deney verilerinden ve II. deney verilerinden bulunan k_1 ve k_2 birbirinden oldukça farklıdır. O halde reaksiyon I. mertebe olamaz.

Reaksiyon II. mertebe ise;

$$R.H = k\ [A]^2$$

I. deney verilerinden

$$0,40 = k_1\ (0,14)^2$$

$$0,0196\ k_1 = 0,40$$

$$k = 20,4\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$$

bulunur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

II. deney verilerinden

$$1{,}9 = k_2\ (0{,}31)^2$$

$$0{,}0961\ k_2 = 19{,}77\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$$

III. deney verilerinden

$$4 = k_3\ (0{,}45)^2$$

$$k_3 = 19{,}75\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$$

bulunur. k_1, k_2, k_3 birbirine çok yakın değerler olduğundan reaksiyonun II. mertebeden olduğu bulunur. Reaksiyon hız sabiti ise

$$k_{ort} = \frac{k_1 + k_2 + k_3}{3} = 19{,}97\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$$

olur.

b) Grafik Yöntemi

Başlangıçtaki madde konsantrasyonları eşit olmak üzere

a) [A] değerleri t değerlerine karşı grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde ediliyorsa reaksiyon 0. mertebedendir.

b) ln [A] değerleri t değerlerine karşı grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde ediliyorsa reaksiyon I. mertebedendir.

c) 1/[A] değerleri t değerlerine karşı grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde ediliyorsa reaksiyon II. mertebededir.

c) Konsantrasyonların Oranını Değiştirme Yöntemi

Bir kimyasal reaksiyonda birden fazla madde reaksiyona giriyorsa, reaksiyonun mertebesi bu maddelerin konsantrasyon oranlarını değiştirerek bulunabilir. Bunu bir örnek ile açıklayalım;

Örnek 11-7: $S_2O_8^{2-} + 3\ I^- \rightarrow 2\ SO_4^{2-} + I_3^-$ reaksiyonu deneysel olarak incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. a) Deney sonuçlarını kullanarak reaksiyonun mertebesini bulunuz. b) Reaksiyon hız sabitini hesaplayınız.

	Başlangıç konsantrasyonları		Reaksiyon Hızı
Deney	$[S_2O_8^{2-}]$ mol L^{-1}	$[I^-]$ mol L^{-1}	Mol $L^{-1}\ s^{-1}$
1	$3{,}8 \times 10^{-2}$	$6{,}0 \times 10^{-2}$	$1{,}4 \times 10^{-5}$
2	$7{,}6 \times 10^{-2}$	$6{,}0 \times 10^{-2}$	$2{,}8 \times 10^{-5}$
3	$7{,}6 \times 10^{-2}$	$3{,}0 \times 10^{-2}$	$1{,}4 \times 10^{-5}$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm: Reaksiyon hızını genel olarak ifade edersek

$$R.H = k\,[S_2O_8^{2-}]^m\ [I^-]^n$$

yazabiliriz. 1. ve 2. deney sonuçlarını kullanarak reaksiyon hızını yazar ve oranlarsak

$$\frac{R_2}{R_1} = \frac{k\left[S_2O_8^{2-}\right]_2^m\left[I^-\right]_2^n}{k\left[S_2O_8^{2-}\right]_1^m\left[I^-\right]_1^n}$$

$$\frac{2{,}8 \times 10^{-5}}{1{,}4 \times 10^{-5}} = \frac{(0{,}076)^m\,(0{,}060)^n}{(0{,}038)^m(0{,}060)^n}$$

$$2 = (2)^m$$

$$m = 1$$

bulunur. Reaksiyon $S_2O_8^{2-}$'a göre 1. mertebedendir. 2. ve 3. deney sonuçlarını kullanarak reaksiyon hızını yazar ve oranlarsak

$$\frac{R_2}{R_3} = \frac{k\left[S_2O_8^{2-}\right]_2^m\left[I^-\right]_2^n}{k\left[S_2O_8^{2-}\right]_3^m\left[I^-\right]_3^n}$$

$$\frac{2{,}8 \times 10^{-5}}{1{,}4 \times 10^{-5}} = \frac{k\,(0{,}076)^m\,(0{,}060)^n}{k\,(0{,}076)^m(0{,}030)^n}$$

$$2 = (2)^n$$

$$n = 1$$

olarak bulunur. Reaksiyon I^-'e göre de birinci mertebedir. Toplu reaksiyonun mertebesi $= m + n = 1+1 = 2$ olarak bulunur. O halde bu reaksiyona ait hız ifadesi

$$R.H = k\,[S_2O_8^{2-}]\ [I^-]$$

şeklinde bulunmuş olur.

b) $$k = \frac{\text{Reaksiyon Hızı}}{\left[S_2O_8^{2-}\right]\left[I^-\right]}$$

olduğuna göre I. deney sonucunu kullanarak

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$k = \frac{1{,}4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(0{,}038 \text{ mol L}^{-1}) \times (0{,}060 \text{ mol L}^{-1})}$$

$$k = 6{,}1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

olarak bulunur.

Örnek 11-8: $2\,NO + Cl_2 \rightarrow NOCl$ reaksiyonu 300 K'de kinetik olarak incelenmiş ve aşağıdaki deney sonuçları bulunmuştur. a) Reaksiyonun mertebesini bulunuz. b) 300 K'deki reaksiyon hız sabitini hesaplayınız.

	Başlangıç konsantrasyonları mol L^{-1}		
	[NO]	$[Cl_2]$	Reaksiyon Hızı (Mol L^{-1} s^{-1})
1	$1{,}0 \times 10^{-2}$	$1{,}0 \times 10^{-2}$	$1{,}15 \times 10^{-4}$
2	$1{,}0 \times 10^{-2}$	$2{,}0 \times 10^{-2}$	$2{,}3 \times 10^{-4}$
3	$2{,}0 \times 10^{-2}$	$2{,}0 \times 10^{-2}$	$9{,}2 \times 10^{-4}$

Çözüm:

a) $R.H = k\,[NO]^m\,[Cl_2]^n$

şeklinde yazılabilir. 1. ve 2. Deney sonuçlarını reaksiyon hız ifadesinde yerine koyar ve oranlarsak

$$\frac{RH_2}{RH_1} = \frac{k\,[NO]_2^m\,[Cl_2]_2^n}{k\,[NO]_1^m\,[Cl_2]_1^n}$$

$$\frac{2{,}3 \times 10^{-4}}{1{,}15 \times 10^{-4}} = \frac{k\left[1{,}0 \times 10^{-2}\right]^m\left[2{,}0 \times 10^{-2}\right]^n}{k\left[1{,}0 \times 10^{-2}\right]^m\left[1{,}0 \times 10^{-2}\right]^n}$$

$$2 = (2)^n$$
$$n = 1$$

bulunur. Reaksiyon Cl_2'e göre birinci mertebeden yürüyen ve reaksiyondur. 2. ve 3. deney sonuçları kullanılarak reaksiyon hızları bulunup oranlanırsa;

$$\frac{RH_3}{RH_2} = \frac{k\,[NO]_3^m\,[Cl_2]_3^n}{k\,[NO]_2^m\,[Cl_2]_2^n}$$

$$\frac{9{,}2 \times 10^{-4}}{2{,}3 \times 10^{-4}} = \frac{k\,(2{,}0 \times 10^{-2})^m\,(2{,}0 \times 10^{-2})^n}{k\,(1{,}0 \times 10^{-2})^m\,(2{,}0 \times 10^{-2})^n}$$

$$4 = 2^m$$
$$2^2 = 2^m$$
$$m = 2$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

olarak bulunur. Toplu reaksiyonun mertebesi ise m + n = 2+1 = 3 şeklinde olacaktır.

b) $R.H = k\,[NO]^2\,[Cl]$ olarak bulunmuştur. 1. deneyde ki sonuçlar değerlendirilirse

$$k = \frac{\text{Reaksiyon hızı}}{[NO]^2[Cl_2]}$$

$$k = \frac{1{,}20 \times 10^{-4}\ \text{mol}\ L^{-1}\ s^{-1}}{(1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol}\ L^{-1})(1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol}\ L^{-1})}$$

$$k = 1{,}2 \times 10^{-2}\ \text{mol}^{-2}\ L^2\ s^{-1}$$

olarak bulunur.

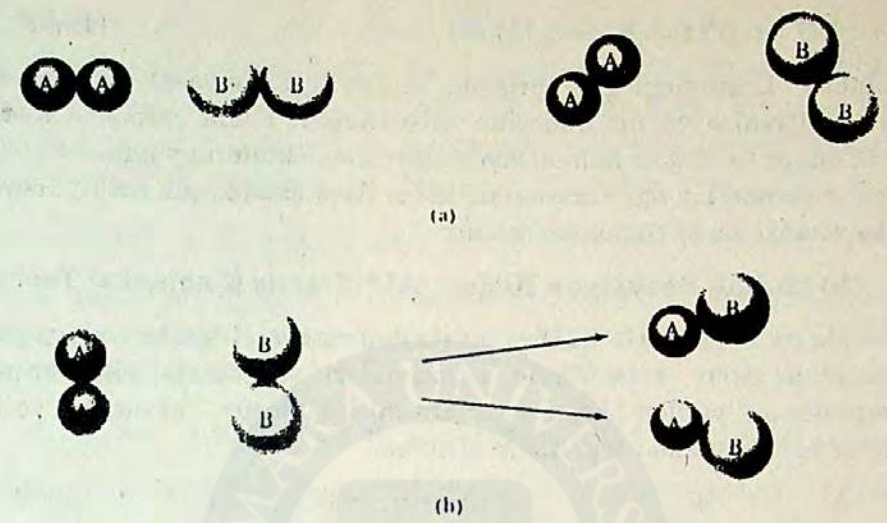
11-5 REAKSİYON HIZ TEORİLERİ

Daha önceki bölümlerde bazı reaksiyonların çok hızlı, bazı reaksiyonların çok yavaş yürüdüğünden bahsedildi. Şimdiye kadar da reaksiyon hızının reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonuna nasıl bağlı olduğunu gördük. Sıfırıncı mertebeden yürüyen bir kimyasal reaksiyonda, reaksiyon hızı reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonundan bağımsız olduğu halde, bir başka reaksiyonda reaksiyon hızı reaksiyona giren maddelerden birinin konsantrasyonunun karesiyle orantılı bir şekilde artabilmektedir. Reaksiyonların çok yavaştan çok hızlıya kadar değişiklik göstermesinin nedenlerini anlamak için geliştirilmiş olan iki teori vardır. Her iki teori de kimyasal reaksiyonların açıklamasını tam olarak yapamamaktadır. Ancak bu teoriler ışığında konu biraz aydınlatılabilmiştir.

a) Çarpışma Teorisi

Bu teori gazların kinetik teorisine dayanmaktadır. Bu teoriye göre iki molekül arasında bir reaksiyon oluşması için, önce moleküllerin bir araya gelerek çarpışması gerekmektedir. Ancak moleküller arasındaki her çarpışma bir reaksiyon vermez. Bunun iki nedeni vardır. Birincisi şekil 11-5a'da görüldüğü gibi moleküllerin reaksiyon vermeye uygun olmayacak biçimde çarpışmasıdır. Ancak uygun yönlenme yapan şekil 11-5b'deki moleküller reaksiyon verir. Bu uygun yönlenmeyi yapan moleküllerin reaksiyon verme olasılığı p ile gösterilir ve sterik faktör olarak adlandırılır. Birim zamanda çarpışan moleküllerin sayısına ise **frekans faktörü** (Z) denir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 11-5: a) Kimyasal reaksiyon vermek için uygun olmayan çarpışma, **b)** Kimyasal reaksiyon vermek için uygun bir çarpışma

Çarpışma teorisine göre iki molekül arasında bir reaksiyon oluşması için ikinci şart ise, moleküllerin enerjisi ile ilgilidir. Arrhenius'a göre ancak bir minimum enerjiye veya fazlasına sahip olan moleküllerin çarpışması reaksiyon ile sonuçlanır. Bir reaksiyonun olabilmesi için ortamdaki moleküllerin sahip olmaları gereken bu minumum enerjiye **aktivasyon enerjisi** denir. Moleküller termik hareketleri nedeniyle kendi aralarında gelişi güzel çarpışınca bazı moleküllerin ortalama kinetik enerjileri artar. Enerjileri böylece artmış moleküllere **aktiflenmiş moleküller** denir. Çarpışma teorisine göre reaksiyon hızı aktiflenmiş moleküllerin kesri ile orantılıdır. İki atomlu moleküller olan A_2 ve B_2 arasında gaz fazında yürüyen

$$A_2\,(g) + B_2\,(g) \rightarrow 2AB\,(g)$$

şeklinde bir reaksiyonu düşünelim. Çarpışma teorisine göre, çarpışma esnasında A_2 ve B_2 moleküllerinin sahip olduğu A-A ve B-B bağları kırılarak A-B bağı oluşur. Böyle bir reaksiyonda frekans faktörü Z, aktiflenmiş moleküllerin kesri f ve sterik faktör p ise reaksiyon hızı;

$$R.H = p.f.Z \qquad (11\text{-}29)$$

olur. Çarpışma frekansı, çarpışmaya uğrayan moleküllerin konsantrasyonu ile orantılıdır.

$$Z \;\alpha\; [A]\;[B] \qquad (11\text{-}30)$$

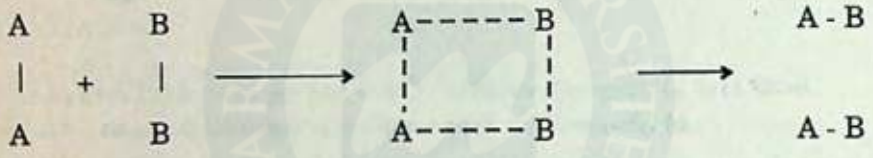
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$R.H \alpha p f [A] [B] = k [A] [B] \quad (11\text{-}31)$$

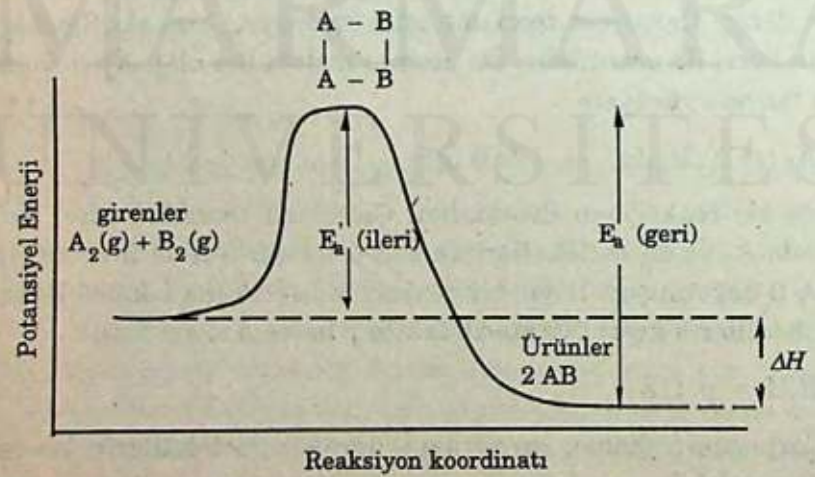
yazılabilir. Görüldüğü gibi çarpışma teorisi bizi kimyasal reaksiyonlar için genel reaksiyon hız ifadesine ulaştırmıştır. Fakat çarpışma teorisi sterik faktör (p) değeri ile reaksiyona giren moleküllerin yapıları ve özellikleri arasında bir ilgi kuramamaktadır. Aynı şekilde çok hızlı yürüyen reaksiyonları da açıklıyamamaktadır.

b) Mutlak Reaksiyon Hızları (Aktifleşmiş Kompleks) Teorisi

Henry Eyring (1901-1981) tarafından ortaya atılan bu teoriye göre reaksiyona giren moleküllerin çarpışmaları sonucunda **aktiflenmiş kompleks** adı verilen kararsız bir ara bileşik oluşur. Tekrar A_2 ve B_2 molekülleri arasındaki tepkimeye dönelim



Reaksiyona giren moleküller (A_2 ve B_2) başlangıçta minimum potansiyel enerjiye sahip iken, çarşıparak enerji kazanırlar. Bu enerji bağların gerilmesi ve yeni bağların oluşması için kullanılabilir. Böylece reaktantların potansiyel enerjisi Şekil 11-6'de görüldüğü gibi yavaş yavaş artarak eğrinin maksimumu ile gösterilen geçici hal'e ulaşarak, ömrü çok kısa olan çok kararsız A_2B_2 aktiflenmiş kompleksi oluşur. Bu A_2B_2 aktiflenmiş kompleksi ya iki AB molekülüne dönüşecek, yada A_2 ve B_2 şeklinde



Şekil - 11-6: $A_2(g) + B_2(g) \rightarrow 2AB(g)$ reaksiyonu için potansiyel enerjinin reaksiyon koordinatı ile değişimi

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

parçalanarak A_2 ve B_2 moleküllerini oluşturacaktır. Şekil 11-6'de görüldüğü gibi A_2 ve B_2 moleküllerinin aktiflenmiş kompleks oluşturabilmesi için, aktiflenmiş kompleksin potansiyel enerjisi ile, reaksiyona giren moleküllerin potansiyel enerjisi arasındaki fark kadar bir enerjiye sahip olmaları gerekir. Bu enerjiye aktivasyon enerjisi adı verilir ve

$$E'_a \text{ (ileri)} = E_p \text{ (aktiflenmiş kompleks)} - E_p \text{ (girenler)}$$

şeklinde gösterilir. E_a ise ters reaksiyonun aktivasyon enerjisidir yani 2AB molekülünün parçalanarak A_2 ve B_2 molekülleri vermesi için gerekli aktivasyon enerjisidir.

$$E_a \text{ (geri)} = E_p \text{ (aktiflenmiş kompleks)} - E_p \text{ (ürünler)}$$

Bu reaksiyon ileri doğru yürüyen bir reaksiyon ise, reaksiyon sırasındaki entalpi değişimi, ileri ve geri yöndeki reaksiyonların aktivasyon enerjileri arasındaki farka eşittir.

$$\Delta H = E_a \text{ (ileri)} - E_a \text{ (geri)}$$

şekil 11-6'da görüldüğü gibi E'_a (ileri) < E_g (geri) olduğu için ΔH farkı negatif bir değer alır. Bu yüzden reaksiyon ekzotermik (ısı veren) bir reaksiyondur. Eğer reaksiyon ters yönde yürürse

$$\Delta H = E_a \text{ (geri)} - E'_a \text{ (ileri)}$$

olacaktır. Bu durumda E_a (geri) > E_a'(ileri) olduğundan ΔH pozitif bir değer alır ve ters yönde yürüyen bu reaksiyon endotermik yani ısı alan bir reaksiyon olur.

11-6 REAKSİYON HIZINA SICAKLIĞIN ETKİSİ

Deneysel çalışmalar reaksiyonun sıcaklığının 10°C arttırılmasıyla, reaksiyon hızının 2 ile 3 katı arttığını göstermiştir. Bir başka ifade ile reaksiyon hızının sıcaklık ile arttığı görülmüşdür. Arrhenius (1859-1927) her molekülün çarpışma sonucu reaksiyon veremiyeceğini, ancak **aktivasyon enerjisi** denilen bir minimum enerjiye veya daha fazlasına sahip olan moleküllerin çarpışma sonucu reaksiyon verebildiklerini ileri sürdü. Arrrhenius'a göre sıcaklık artışı, aktivasyon enerjisine sahip olan moleküllerin kesrinde bir artışa sebep olmaktadır. Arrhenius 1885 yılında reaksiyon hız sabiti k'nın sıcaklıkla değişimini

$$k = A\, e^{-Ea/RT} \qquad (11\text{-}32)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

olarak ifade etmiştir, **Arrhenius denklemi** adı verilen bu eşitlikte A reaksiyona ait bir sabit, e doğal logaritma tabanı, E_a reaksiyonun aktivasyon enerjisi, R evrensel gaz sabiti ve T mutlak sıcaklıktır. Eğer R'nin birimi J mol^{-1} K^{-1} ise E_a'nın birimi de J mol^{-1} şeklinde olacaktır. Bu denklemde $e^{-Ea/RT}$ aktivasyon enerjisi ve daha büyük enerjiye sahip moleküllerin kesrini gösterir ve **Boltzmann faktörü** adını alır. Reaksiyon hız sabiti k ile sıcaklık arasındaki ilişki üstel olduğundan, T 'deki küçük bir değişiklik reaksiyon hız sabitinde büyük değişmelere yol açar. Arrhenius eşitliğinin doğal logaritması alınırsa

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \qquad (11\text{-}33)$$

eşitliği elde edilir. Deneysel olarak farklı sıcaklıklarda farklı k değerleri belirlenerek, lnk değerleri 1/T değerlerine karşı grafiğe geçirilirse lineer bir doğru elde edilir. Doğrunun eğimi $-E_a/R$ 'ye eşittir.

Örnek 11-9: N_2O_5'in parçalanma reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığı 273 K ile 338 K arasında değiştirilerek incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Bu reaksiyonun aktivasyon enerjisini hesaplayınız.

Çözüm:

t / °C	T /K	k / s^{-1}	1 / T	lnk
0	273	$7{,}87 \times 10^{-7}$	$3{,}66 \times 10^{-3}$	– 14,055
25	298	$3{,}46 \times 10^{-5}$	$3{,}36 \times 10^{-3}$	– 10,272
35	308	$1{,}35 \times 10^{-4}$	$3{,}25 \times 10^{-3}$	– 8,910
45	318	$4{,}98 \times 10^{-4}$	$3{,}14 \times 10^{-3}$	– 7,605
55	328	$1{,}50 \times 10^{-3}$	$3{,}05 \times 10^{-3}$	– 6,502
65	338	$4{,}87 \times 10^{-3}$	$2{,}96 \times 10^{-3}$	– 5,325

lnk değerleri 1/T değerlerine karşı grafiğe geçirilirse şekilde görüldüğü gibi bir doğru elde edilir. Grafikten

$$\text{Doğrunun eğimi} = -\frac{E_a}{R} = -1{,}2 \times 10^4$$

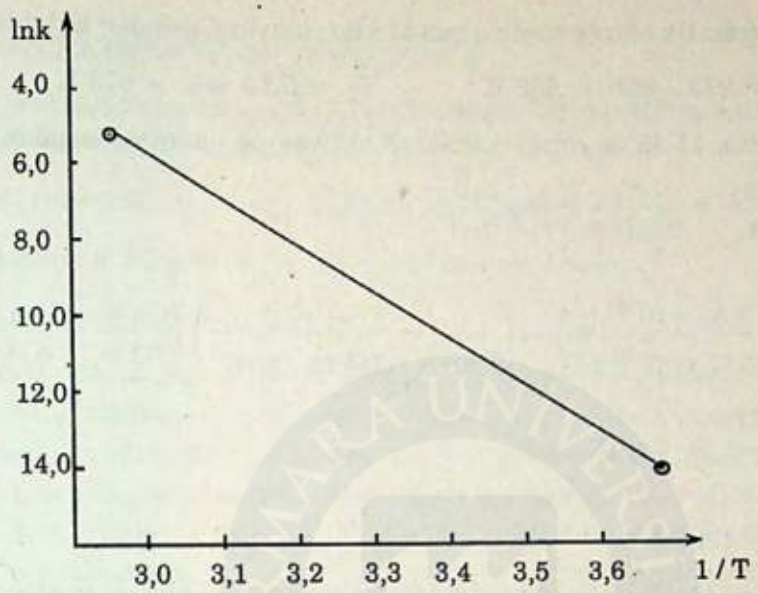
$$E_a = (8{,}314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})\,(1{,}2 \times 10^4 \text{ K})$$

$$E_a = 1{,}0 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$$

$$E_a = 1{,}0 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

olarak bulunur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Eşitlik 11-33 çeşitli şekillerde kullanılabilir. Yukarıdaki örnekte görüldüğü gibi grafiksel yol ile aktivasyon enerjisi bulunabildiği gibi, iki ayrı T_1 ve T_2 sıcaklıkları için ölçülen reaksiyon hız sabitleri k_1 ve k_2 'den hesap yoluyla da bulunabilir. 11-33 eşitliği iki defa yazılıp taraf tarafa çıkarılırsa

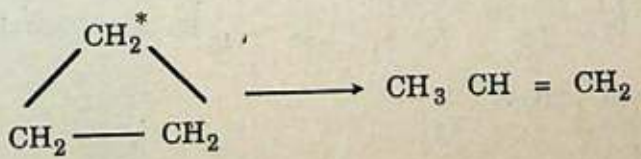
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (11\text{-}34)$$

veya

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2{,}303\ R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (11\text{-}35)$$

eşitlikleri elde edilir. Eğer iki ayrı sıcaklıktaki hız sabitleri belirlenirse bu eşitliklerden birisi kullanılarak aktivasyon enerjisi E_a hesaplanabilir.

Örnek 11-10: Siklopropan ısıtıldığı zaman propene dönüşür.



Reaksiyonun 300 °C daki hız sabiti $2{,}41 \times 10^{-10}\ s^{-1}$ 400 °C daki hız sabiti ise $1{,}16 \times 10^{-6}\ s^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu reaksiyonun aktivasyon enerjisini bulunuz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm: İlk olarak verilen sıcaklıkları kelvin cinsinden bulalım.

$T_1 = 273 + 300 = 573\ K \qquad T_2 = 273 + 400 = 673\ K$

verilen eşitlik 11-35'de yerine yazılarak aktivasyon enerjisi hesaplanır.

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2{,}303\ R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\log\left(\frac{1{,}66 \times 10^{-6}\ s^{-1}}{2{,}41 \times 10^{-10}\ s^{-1}}\right) = \left(\frac{E_a}{2{,}303 \times 8{,}314\ JK^{-1}\ mol^{-1}}\right)\left(\frac{1}{573\ K} - \frac{1}{673\ K}\right)$$

$$E_a = 2{,}71 \times 10^5\ J\ mol^{-1}$$

$$E_a = 271\ kJ\ mol^{-1}$$

Örnek: 11-11: N_2O_5'in parçalanması reaksiyonu birinci mertebeden yürüyen bir reaksiyondur. 298 K'deki hız sabiti $k_1 = 3{,}46 \times 10^{-5}\ s^{-1}$ ve reaksiyonun aktivasyon enerjisi 106 kJ mol^{-1} olarak bulunmuştur. Yarılanma süresinin 2 saat olduğu reaksiyon sıcaklığını bulunuz.

$$k_2 = \frac{0{,}693}{t_{1/2}}$$

olduğundan

$$k_2 = \frac{0{,}693}{2\ saat} = \frac{0{,}693}{7200\ s} = 9{,}62 \times 10^{-5}\ s^{-1}$$

Çözüm: Birinci mertebe reaksiyonlar için reaksiyon hız sabiti olarak bulunur. Arrhenius eşitliği kullanılarak reaksiyonun hangi sıcaklıkta bu reaksiyon hız sabitine eşit olduğunu hesaplayalım.

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \ln \frac{9{,}62 \times 10^{-5}}{3{,}46 \times 10^{-5}} = \ln 2{,}78 = 1{,}022$$

$$1{,}022 = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = \frac{1{,}06 \times 10^5}{8{,}314}\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$1{,}022 = 1{,}27\ 10^4\left(0{,}0036 - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\frac{1{,}27 \times 10^4}{T_2} = 4{,}27 - 1{,}022 = 4{,}17$$

$$T_2 = (1{,}27 \times 10^4) / 41{,}7 = 303\ K$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

11-7 REAKSİYON MEKANİZMASI

Gaz fazında iyotmonoklorür ve hidrojen, iyot ve hidrojenklorür verecek şekilde reaksiyona girerler.

$$H_2\,(g) + 2\,ICl\,(g) \rightarrow I_2\,(g) + 2\,H\,Cl\,(g)$$

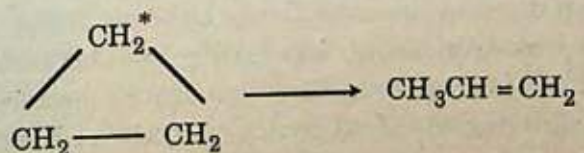
Bu reaksiyon için deneyler sonucu reaksiyon hız kanunu

$$\text{Reaksiyon hızı} = k\,[H_2]\,[I\,Cl]$$

şeklinde bulunmuştur. Daha öncede belirttiğimiz gibi reaksiyon hız kanunu reaksiyonun stokiyometrisine göre yazılmaz. Ancak deneysel çalışmalar sonucu belirlenir. Yukardaki örnekte reaksiyon denklemlerine bakılırsa 1 mol H_2 ile 2 mol ICl reaksiyona girdiği halde, reaksiyon hızı ICl'nin konsantrasyonunun birinci kuvvetli ile orantılıdır. Bazı reaksiyonlarda reaksiyona giren maddeler doğrudan doğruya ürünlere dönüşürler. Böyle reaksiyonlara **tek basamaklı** reaksiyonlar denir. Bazı reaksiyonlarda ise reaksiyona giren maddelerden ürünlerin oluşması bir takım ara reaksiyonlar sonucu meydana gelir. Böyle reaksiyonlara **çok basamaklı** reaksiyonlar denir. Çok basamaklı reaksiyonlarda, reaksiyona giren maddelerden, ürünlerin nasıl oluştuğunu araştırmak kimyasal kinetiğin işidir. Bu tür çok basamaklı reaksiyonların hangi basamaklardan geçerek oluştuğu reaksiyon mekanizması ile verilir. Reaksiyon mekanizmasını oluşturan ara basamaklardan her birine **basit (elemanter) reaksiyon** denir.

a) Basit Reaksiyonlar

Basit reaksiyonlar, reaksiyona giren molekül türlerinin sayısına göre sınıflandırılırlar. Reaksiyona giren türlerin sayısına **molekülarite** denir. Reaksiyona yalnız birtek molekül giriyorsa, buna unimoleküler reaksiyon adı verilir. Böyle bir reaksiyonun molekülaritesi birdir. Uyarılmış bir molekülün bozunması böyle bir **unimoleküler** reaksiyona örnek olarak verilebilir.



Bimoleküler reaksiyonda ise reaksiyona iki molekül katılır. Örneğin

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$$

$$I_2 + H_2 \rightarrow 2\,HI$$

gibi reaksiyonlar **bimolekülerdir.**

Üç molekülün katıldığı basit reaksiyonlara ise **termoleküler** adı verilir. Termoleküler basit reaksiyonlarda üç molekül aynı yerde ve aynı zamanda çarpışırlar. Buna

$$H_2O_2 + Br^- + H^+ \rightarrow BrOH + H_2O$$

$$O + O_2 + N_2 \rightarrow O_3 + N_2$$

reaksiyonları örnek verilebilir. Bugüne kadar yapılan çalışmalar moleküleritesi üçten büyük olan basit reaksiyonların olmadığını göstermiştir. Daha önceki bölümlerde, reaksiyon mertebesini reaksiyonun stokiyometrisinden yazamıyacağımızı belirtmiştik. Bununla beraber basit reaksiyonların mertebesi reaksiyon denkleminden belirlenir. Örneğin

$$A \xrightarrow{k} \text{ürünler}$$

şeklinde unimoleküler basit reaksiyonunu ele alalım. Bu reaksiyona ait differansiyel hız kanunu

$$R.H = \frac{-d[A]}{dt} = k[A]$$

şeklindedir. Yani unimoleküler bir basit reaksiyonun hızı A'nın konsantrasyonunun birinci kuvveti ile orantılıdır.

$$2\,A \xrightarrow{k} \text{ürünler}$$

şeklinde bimoleküler basit bir reaksiyon için reaksiyon hızı

$$R.H = -\frac{1}{2}\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

şeklindedir. Görüldüğü gibi bimoleküler reaksiyon ikinci mertebedendir.

Bütün bunlardan çıkardığımız genel sonuç şudur; basit reaksiyonlarda reaksiyon derecesi ile molekülarite birbirine eşittir. Yani unimoleküler basit bir reaksiyon birinci, bimoleküler basit bir reaksiyon ikinci ve termoleküler basit bir reaksiyon ise daima üçüncü mertebedendir. Ancak bunun tersi doğru değildir. Yani birinci mertebe her reaksiyon unimoleküler, ikinci mertebeden her reaksiyon bimoleküler, üçüncü dereceden her reaksiyon mutlaka termoleküler olmayabilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

b) Reaksiyon mekanizmaları ve hız ifadeleri

Çok basamaklı yürüyen bir kimyasal reaksiyonun hız kanunu deneysel olarak bulunur. Böyle bir reaksiyonu oluşturan basit reaksiyonlar reaksiyon mekanizması ile verilir. Reaksiyon mekanizmasını oluşturan basit reaksiyonlardan en yavaş yürüyen basamak genel reaksiyonun hızını belirler. Reaksiyon mekanizmasında verilen basit reaksiyonlardan en yavaş olan reaksiyon **hız belirleyen basamak** olarak adlandırılır. Örneğin

$$2\,NO + F_2 \rightarrow 2\,ONF$$

reaksiyonu için hız kanunu deneysel olarak

$$R.H = k_{deneysel}\ [NO]\ [F_2]$$

şeklinde bulunmuştur. Reaksiyon denkleminde 2 molekül NO reaksiyona girdiği halde reaksiyon hızı NO'ya göre birinci mertebedendir. Bu reaksiyon çok basamaklı bir reaksiyondur ve önerilen mekanizma;

1) $NO + F_2 \xrightarrow{k_1} ONF + F$ (yavaş)

2) $NO + F \xrightarrow{k_2} ONF$ (hızlı)

şeklindedir.

Yavaş oluşan birinci basamak reaksiyon bimoleküler basit bir reaksiyondur. Öteki basamaktaki reaksiyon ne kadar hızlı olursa olsun, toplu reaksiyonın hızı en yavaş yürüyen basamaktaki reaksiyon hızı kadar olacaktır. Bu yaklaşımla

$$R.H = k_1\ [NO]\ [F_2] = k_{deneysel}\ [NO]\ [F_2]$$

olarak bulunur.

Örnek 11-12: Hidrojen gazı ve iyot arasındaki reaksiyon

$$H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$$

şeklindedir. Bu reaksiyon için deneysel çalışmalar ile hız kanunu $R.H = k_{deneysel}\ [H_2]\ [I_2]$ olarak bulunmuştur. Aşağıdaki önerilen mekanizmaya göre bu reaksiyon için hız kanunu yazınız.

1) $I_2(g) \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} 2I(g)$ (hızlı)

2) $2\,I(g) + H_2(g) \xrightarrow{k_3} 2HI(g)$ (yavaş)

Çözüm: Reaksiyon mekanizmasına bakarak ikinci basamak reaksiyonun hızı belirleyen basamak olduğunu söyliyebiliriz. Buna göre

$$R.H = k_3 [H_2] [I]^2$$

yazılabilir. Ancak reaksiyon hız ifadesinde atomik I görüldüğü halde, toplu reaksiyon denkleminde görülmemektedir. I reaksiyonda bir ara ürün olarak oluşmaktadır. Bu nedenle reaksiyon hız ifadesinde yok edilmelidir. Birinci basamakta I_2 bir taraftan I ya dönüşürken, oluşan I'ların bir kısmıda tekrar I_2'ya dönüşmektedir.

Denge kurulduğu zaman soldan sağa olan reaksiyonun hızı ile sağdan sola olan reaksiyonun hızları birbirine eşit olur. Böylece

$$k_1 [I_2] = k_2 [I]^2$$

yazılabilir. Buradan da

$$[I]^2 = \frac{k_1}{k_2} [I_2]$$

olur. Bu ifade reaksiyon hız ifadesinde yerine konulursa

$$R.H = \frac{k_1 k_3}{k_2} [H_2] [I_2]$$

$$\frac{k_1 k_3}{k_2} = k_{deneysel}$$

yazılırsa

$$R.H = k_{deneysel} [H_2] [I_2]$$

şeklinde bulunur.

Örnek 11-13: $2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$ reaksiyonu için deneysel olarak bulunan hız kanunu

$$R.H = k_{deneysel} [NO]^2 [Cl_2]$$

şeklindedir. Aşağıda verilen mekanizmanın deneysel olarak bulunan hız kanununa uyduğunu gösteriniz.

1) $NO + Cl_2 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} NOCl_2$ (hızlı)

2) $NO + NOCl_2 \xrightarrow{k_3} 2\,NOCl$ (yavaş)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm: Önerilen mekanizmaya göre hızı belirleyen basamak ikinci reaksiyondur. Bu basamağa göre hız kanunu için

$$R.H = k_3 [NO] [NOCl_2]$$

yazılabilir. Birinci basamak basit reaksiyona göre

$$k_1 [NO][Cl_2] = k_2 [NOCl_2]$$

$$[NOCl_2] = \frac{k_1}{k_2} [NO][Cl_2]$$

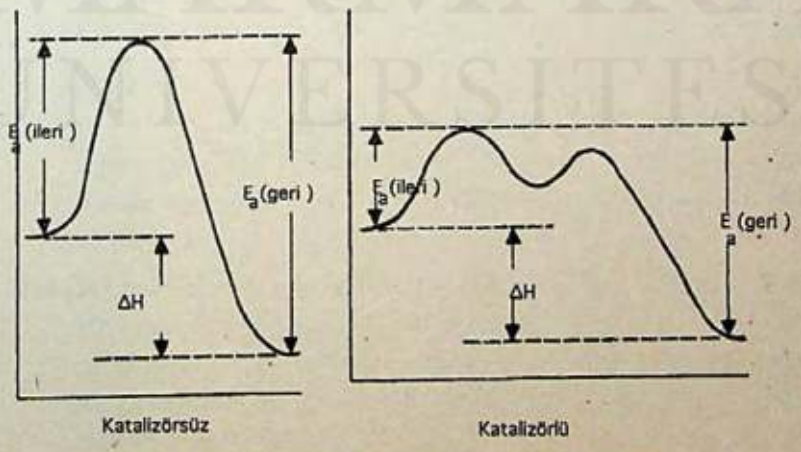
$$R.H = k_3 \frac{k_1}{k_2} [NO]^2 [Cl_2]$$

$$R.H = k_{deneysel} [NO]^2 [Cl_2]$$

bulunur. Mekanizmadan bulunan hız kanunu deneysel çalışmalar ile bulunan reaksiyon hiz kanununa uymaktadır.

11-8 KATALİZ

Sıcaklığın reaksiyon hızını etkilediğini daha önceki bölümde görmüştük. Bir reaksiyonun hızını arttırmanın bir başka yolu da aktivasyon enerjisini azaltmaktır. Örnegin $KClO_3$'ın parçalanması reaksiyonu çok yavaş yürüyen bir reaksiyon olduğu halde çok az miktarda MnO_2 ilavesi ile reaksiyon bir başka mekanizma üzerinden yürür. Yeni reaksiyon mekanizmasında izlenen yolun aktivasyon enerjisi daha küçük olduğundan reaksiyon daha hızlı olur. Şekil 11-7'de bu durum şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 11-7: Katalizle aktivasyon enerjisindeki düşme

İşte bu şekilde, bir reaksiyon için gerekli olan aktivasyon enerjisini küçülten ve dolayısı ile reaksiyonun daha kolay olmasını sağlayan maddelere **katalizör** denir. Katalizör reaksiyon hızını arttırdığı halde, kendisi hiçbir değişikliğe uğramadan reaksiyondan çıkar. Katalizör kullanılan reaksiyonlarda şekil 11-7'de görüldüğü gibi, E_a'nın değeri azaldığı için, gerekli aktivasyon enerjisine sahip olan moleküllerin kesri artacaktır.

$$2\,KClO_3 \xrightarrow{MnO_2} 2KCl + 3O_2$$

Örneğinde görüldüğü gibi MnO_2 katalizör görevi yaptığı yani reaksiyon hızını arttırdığı halde, kendisi hiçbir değişikliğe uğramadan reaksiyondan çıktığı için stokiyometrik denklem içinde yazılmaz. Katalizör bir denge reaksiyonunda dengenin konumunu değiştirmez. Yani denge sabitinin değerine etki etmez. Ancak hem sağa hem de sola doğru olan reaksiyon hızlarını arttırdığı için dengenin çabuk kurulmasına sağlar.

Endüstride birçok proses katalizör eşliğinde gerçekleşmektedir. Katalizör reaksiyona giren maddeler ile aynı fazda ise buna **homojen kataliz** denir.

Heterojen katalizde ise faz sayısı birden fazladır. Örnek olarak hidrojen ile oksijenin su oluşturmak üzere platin üzerindeki reaksiyonu verilebilir. Bu reaksiyonda platin H_2 molekülleri ile reaksiyona girerek H atomlarını meydana getirerek reaksiyonun başka bir mekanizma üzerinden yürümesini sağlar. Oksijen molekülleri, H_2 molekülleri yerine, platinin meydana getirdiği H atomları ile çarpışarak reaksiyon verir. Bu yeni yol, daha düşük aktivasyon enerjisine sahip olduğu için reaksiyon daha hızlı gerçekleşir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

PROBLEMLER

11-1) A → Ürünler şeklinde yürüyen bir reaksiyonda, A'nın başlangıç konsantrasyonu 0,1108 M ve 44 saniye sonraki konsantrasyonu 0,1076 M olarak belirlenmiştir. Reaksiyon hızını

a) mol L^{-1} s^{-1} b) mol L^{-1} dk^{-1} olarak bulunuz

11-2) 2 A + B → C + 3D şeklindeki bir kimyasal reaksiyonda Δ [A] /Δt= - 4,6 x 10^{-4} mol L^{-1} s^{-1} olarak belirlenmiştir. a) Reaksiyon hızını hesaplayınız. b) D'nin oluşma hızını bulunuz.

11-3) 2A + 2B → C + D şeklinde yürüyen bir reaksiyon için yapılan dört ayrı deneyde aşağıdaki değerler ölçülmüştür.

Deney	[A] / mol L^{-1}	[B] / mol L^{-1}	R.H / mol L^{-1} s^{-1}
1	0,210	0,115	6,30 x 10^{-4}
2	0,210	0,230	1,25 x 10^{-3}
3	0,420	0,115	2,5 x 10^{-3}
4	0,420	0,230	5,13 x 10^{-3}

a) Bu reaksiyonun hız denklemini yazınız. b) Hız sabitinin değerini hesaplayınız.

11-4) Sıfırıncı mertebeden yürüyen bir reaksiyonda 30 dakika sonra reaksiyonun % 50 si gerçekleşiyor. Kaç dakika sonra % 80'i tamamlanır?

11-5) A → ürünler şeklinde birinci mertebeden yürüyen bir reaksiyonda $[A]_o$ = 2,00 M ve 159 dakika sonra [A] = 0,250 M olarak belirlenmiştir. Bu reaksiyon için a) $t_{1/2}$ b) k değerlerini bulunuz.

11-6) A → Ürünler şeklinde birinci mertebeden yürüyen bir reaksiyon için $[A]_o$ = 0,620 M ve 15 dakika sonra [A] = 0,520 M olarak belirlenmiştir. a) k sabitini b) yarılanma süresini hesaplayınız.

11-7) H_2 (g) + I_2 (g) → 2HI (g) reaksiyon için 556 K'de k = 1,2 x 10^{-4} mol L^{-1} s^{-1}, 666 K'de k = 3,8 x 10^{-2} mol L^{-1} s^{-1} olarak belirlenmiştir. a) Reaksiyonun aktivasyon enerjisinin değeri nedir? b) Reaksiyon hız sabitinin 1,0 x 10^{-3} mol L^{-1} s^{-1} olduğu sıcaklığı hesaplayınız.

11-8) $A + 2B \rightarrow C + D$ tepkimesi için hız denklemi deneysel olarak $R.H = k\,[A]\,[B]$ belirlenmiştir. Aşağıdaki önerilen mekanizmalardan hangisi bu reaksiyonun mekanizması olabilir?

a)
$$A + B \xrightarrow{k_1} I \qquad \text{(yavaş)}$$
$$I + B \xrightarrow{k_2} C + D \qquad \text{(hızlı)}$$

b)
$$2B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B_2 \qquad \text{(hızlı)}$$
$$A + B_2 \xrightarrow{k_3} C + D \qquad \text{(yavaş)}$$

11-9) $A + 2B + C \rightarrow 2D + E$ reaksiyonu için yapılan beş ayrı deneyde aşağıdaki değerler ölçülmüştür.

Deney	[A] / mol L^{-1},	[B] /mol L^{-1}	[C] / mol L^{-1}	R.H
1	1,40	1,40	1,00	R_1
2	0,70	1,40	1,00	$R_2 = 1/2\ R_1$
3	0,70	0,70	1,00	$R_3 = 1/4\ R_2$
4	1,40	1,40	0,50	$R_4 = 16\ R_3$
5	0,70	0,70	0,50	R_5 = ?

a) A'ya B'ye ve C'ye göre reaksiyonun mertebesini bulunuz. R_5 değerini R_1 cinsinden bulunuz.

11-10) $2A + B \rightarrow C + D$ reaksiyonu için yapılan üç ayrı deneyde aşağıdaki deney verilerini kullanarak hız kanununu yazınız.

Deney	[A]/mol L^{-1},	[B]/mol L^{-1}	R.H/mol L^{-1} dk^{-1}
1	0,50	1,50	$4,2 \times 10^{-3}$
2	1,50	1,50	$1,26 \times 10^{-2}$
3	3,00	3,00	$5,04 \times 10^{-2}$

BÖLÜM XII
KİMYASAL DENGE

Sıvılar bölümünü incelerken suyun buharlaşması sırasında sıvı ile buhar fazı arasında dinamik bir denge kurulduğundan bahsetmiştik. Bu tür fazlar arası kurulan dengeye **fiziksel denge** denir. Benzer şekilde bazı kimyasal reaksiyonlar sırasında, ne kadar uzun süre beklenirse beklensin, reaksiyona giren maddelerin tamamının ürünlere dönüşmediği deneysel olarak gözlenmiştir. Bu tür kimyasal reaksiyonlarda belli bir süre sonra giren maddeler ile çıkan maddelerin konsantrasyonlarının değişmeden kaldığı görülür. İşte kimyasal reaksiyonlarda giren ve çıkan maddeler arasında kurulan bu dinamik dengeye isè **kimyasal denge** denir. Şimdi sırası ile bunları daha ayrıntılı olarak inceleyelim.

12-1 FİZİKSEL OLAYLARDA DENGE

Denge olayı fiziksel dönüşümlerde daha kolay izlenebilir. Ağzı tamamıyla kapalı olmayan tencerede pişen yemekten uzaklaşan su buharları, tencerenin kapağında yoğunlaşarak tekrar yemeğe geri döner. Yüryüzündeki sular, denizler ve göller güneş enerjisinin etkisiyle buharlaşarak atmosferin üst tabakalarına çıkar. Burada soğuk hava ile temas ederek yağmur halinde tekrar geri döner.

$$H_2O\,(sıvı) \underset{\text{Yoğunlaşma}}{\overset{\text{Buharlaşma}}{\rightleftharpoons}} H_2O\,(buhar)$$

Bu olaylarda suyun sıvı ve gaz fazı arasında fiziksel bir denge kurulmuştur. Bu şekilde tabiattaki su miktarı değişmeden kalır.

12-2 KİMYASAL OLAYLARDA DENGE

Tabiattaki kimyasal dengeye örnek olarak CO_2 ve O_2 arasındaki dönüşümü verebiliriz. Hepinizin bildiği gibi karbon içeren bileşikler yeteri kadar oksijen ile tutuşma sıcaklığında yanarak CO_2 verirler. Atmosferdeki karbondioksit canlı ve cansız bütün varlıklardan oluşan artık bir maddedir. Canlıların solunumundan, araba eksozlarından, fabrika bacalarından, ev ve işyerlerinin ısıtılması sırasında bacalardan çıkan CO_2 miktarının bu durumda sürekli artması gerekir. Yanma esnasında O_2 gazı sürekli tüketilirken CO_2 sürekli üretilmektedir. Oysa ki yeryüzünde canlıların yaşamaya başladığı tarihten itibaren atmosferdeki oksijen miktarı sabit olup % 21 civarındadır. Bildiğimiz kadarı ile oksijen üreten bir kaynak olmadığına göre havadaki oksijen miktarının bu şekilde sabit kalmasını sağlayan mekanizma nedir? Bu mekanizma aşağıdaki reaksiyonda yazılan dönüşüm olayıdır.

$$n\ CO_2\,(g) + n\ H_2O\,(sıvı) + güneş\ enerjisi \rightleftharpoons glikoz\ (CH_2O)_n + O_2\,(g)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bitkiler gündüzleri su ve karbondioksidi güneş enerjisi yardımıyla glikoz ve oksijene, gece de glikozu oksijen ile yakarak CO_2 ve suya dönüştürürler. İşte havadaki O_2 miktarını sabit tutan ve oksijen fabrikası gibi düşünebileceğimiz yeşil bitki örtüsü, biyolojik dengenin en büyük etkenidir. Canlıların yaşadığı bir yerde oksijen oranının % 21'in altına inmesi canlılar için ciddi tehlikeler ortaya çıkarabilir. Ancak bilindiği gibi artan nüfus oranı ve gelişen teknoloji ile bu denge şehirlerimizde bozulmuş ve hava kirliliği tüm gelişmiş ülkelerin en büyük sorunu haline gelmiştir.

Etil alkol ve asetik asit arasındaki esterleşme reaksiyonunu inceleyelim:

$$\underset{\text{asetik asit}}{CH_3COOH\,(s)} + \underset{\text{etil alkol}}{C_2H_5OH\,(s)} \rightleftharpoons \underset{\text{etilasetat}}{CH_3COOC_2H_5\,(s)} + \underset{\text{su}}{H_2O(s)}$$

Reaksiyon denklemine bakarak 1 mol asetik asitin, 1 mol etilakol ile reaksiyona girmesiyle 1 mol etilasetat ve 1 mol su vermesini bekleriz. Fakat yapılan deneylerde ne kadar uzun süre beklenirse beklensin, reaksiyona giren maddelerin tamamının ürünlere dönüşmediği bulunmuştur. Yine deneysel çalışmalarda bu tür kimyasal olaylarda, belli bir süre sonra giren ve çıkan maddelerin konsantrasyonlarının değişmeden kaldığı gözlenmiştir. Kimyasal reaksiyonlarda giren ve çıkan maddeler arasında kurulan bu dinamik dengeye **kimyasal denge** denir.

12-3 DENGE SABİTİ

Reaksiyona giren maddelerin ve ürünlerin gaz halinde olduğu bir kimyasal reaksiyonu düşünelim.

$$a\,A\,(g) + b\,B\,(g) \underset{k_g}{\overset{k_i}{\rightleftharpoons}} c\,C\,(g) + d\,D\,(g)$$

Başlangıçta reaksiyon kabında sadece A ve B maddeleri bulunsun. A ve B maddeleri reaksiyona girerek C ve D maddelerini meydana getirir. Yani reaksiyon ileri doğru olur. Bir müddet sonra oluşan C ve D maddeleri birbiri ile reaksiyona girerek A ve B maddelerini meydana getirmek üzere geri döner. Bu tür iki yönlü reaksiyonlara **tersinir reaksiyonlar** denir. Tersinir bu reaksiyonda ileri doğru reaksiyon hız ifadesi;

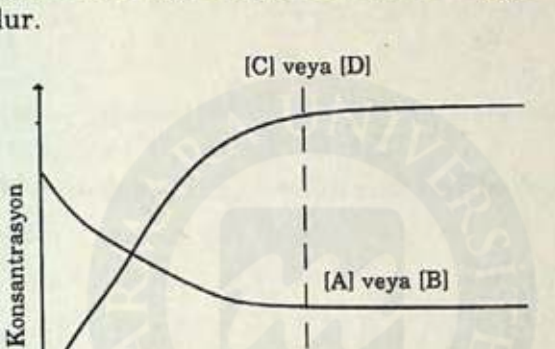
$$RH_1 = k_i\,[A]^a\,[B]^b \qquad (12\text{-}1)$$

olarak, geri doğru reaksiyon hız ifadesi;

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$RH_2 = k_g [C]^c [D]^d \qquad (12\text{-}2)$$

yazılır. Şekil 12-1'de görüldüğü gibi A'nın ve B' nin konsantrasyonu zaman ile azalır. C ve D'nin başlangıç konsantrasyonları sıfır iken zaman ile artmaktadır. Reaksiyon süresi ilerledikçe ileri doğru reaksiyonun hızı düşerken, geri doğru reaksiyonun hazı artar. t_d zaman sonra konsantrasyonlar sabit bir değere ulaşır. Bu noktada kimyasal denge konumuna ulaşılmıştır. Yani ileriye doğru reaksiyon hızı, geri doğru reaksiyon hızına eşit olur.



Şekil 12.1: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ reaksiyonunda konsantrasyonların zaman ile değişimi

$$k_i [A]^a [B]^b = k_g [C]^c [D]^d \qquad (12\text{-}3)$$

İleri doğru reaksiyonun hız sabiti k_i'nin, geri doğru reaksiyonun hız sabiti k_g'ye oranı bir sabite eşit olur. Bu sabite **denge sabiti** denir.

$$K = \frac{k_i}{k_g} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \qquad (12\text{-}4)$$

Görüldüğü gibi kimyasal denklemdeki stokiyometrik katsayılar denge sabiti ifadesinde konsantrasyonlara üst olarak yazılır.

Şimdi de biraz önce verdiğimiz örneğin tersi bir reaksiyondaki denge sabitini yazalım.

$$c\,C\,(g) + d\,D\,(g) \rightleftharpoons a\,A\,(g) + b\,B\,(g)$$

$$K^1 = \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d} = \frac{1}{K}$$

olur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$2\,NO_2Cl\,(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2\,(g) + Cl_2\,(g)$$

reaksiyonu için

$$K = \frac{[NO_2]^2[Cl_2]}{[NO_2Cl]^2}$$

yazabiliriz. Bu reaksiyon iki basamakta meydana gelen bir reaksiyondur ve mekanizma

$$1)\ NO_2Cl \overset{K_1}{\rightleftharpoons} NO_2 + Cl$$

$$2)\ NO_2Cl + Cl \overset{K_2}{\rightleftharpoons} NO_2 + Cl_2$$

şeklinde verilmiştir. Mekanizmada görülen her iki reaksiyonda tersinir olduğundan,

$$K_1 = \frac{[NO_2][Cl]}{[NO_2Cl]}$$

$$K_2 = \frac{[NO_2][Cl_2]}{[NO_2Cl][Cl]}$$

yazılabilir. Bu ifadeler birleştirildiğinde

$$K = K_1 \times K_2 = \frac{[NO_2][Cl]}{[NO_2Cl]} \times \frac{[NO_2][Cl_2]}{[NO_2Cl][Cl]} = \frac{[NO_2]^2[Cl_2]}{[NO_2Cl]^2}$$

olduğu görülür.

Denge sabiti K'nın değeri her reaksiyon için farklıdır. Herhangi bir reaksiyon için K'nın sayısal değeri sadece sıcaklık ile değişir.

Örnek 12-1: 327°C'da $CO\,(g) + H_2O\,(g) \rightleftharpoons CO_2\,(g) + H_2(g)$ reaksiyonu incelenmiştir. Denge konsantrasyonları, 6×10^{-3} mol L^{-1} CO_2, $1{,}18 \times 10^{-1}$ mol L^{-1} H_2, 8×10^{-3} mol L^{-1} CO ve 3×10^{-3} mol L^{-1} H_2O olduğuna göre reaksiyonun denge sabitini bulunuz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm: Yukarıdaki reaksiyon için denge sabiti

$$K = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}$$

olarak yazılır.

$$K = \frac{(6 \times 10^{-3} \text{ mol } L^{-1})(1{,}18 \times 10^{-1} \text{ mol } L^{-1})}{(8 \times 10^{-3} \text{ mol } L^{-1})(3 \times 10^{-3} \text{ mol } L^{-1})} = 29{,}5$$

bulunur.

Dengeye gelmemiş bir reaksiyon için 12-4 ifadesindeki $\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$ oranı Q, denge sabiti K'dan farklıdır. Eğer

Q < K ise reaksiyon ileri doğru

Q > K ise reaksiyon geri doğru

Q=K ise reaksiyon dengededir.

Örnek 12-2: N_2O_4 (g) $\rightleftharpoons$ $2NO_2$(g) reaksiyonu için 25°C'daki N_2O_4 ve NO_2'nin denge konsantrasyonları sırası ile $4{,}27 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} ve $1{,}14 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} olduğuna göre denge sabitini bulunuz.

Çözüm:

$$K = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{(1{,}41 \times 10^{-2} \text{mol } L^{-1})^2}{(4{,}27 \times 10^{-2} \text{mol } L^{-1})} = 4{,}66\ 10^{-3} \text{mol } L^{-1}$$

Örnek 12-3: 327°C'da H_2O (g) + CO (g) $\rightleftharpoons$ H_2 (g) + CO_2(g) reaksiyonunda 0,01 mol H_2O ve 0,01 mol CO gazı 1 litrelik kap içinde karıştırılıyor. Her bir maddenin denge konsantrasyonlarını bulunuz.
K = 29,5

$$H_2O\ (g) + CO\ (g) \rightleftharpoons H_2\ (g) + CO_2\ (g)$$

$$0{,}01 - x \quad 0{,}01 - x \qquad x \qquad x$$

$$K = \frac{[H_2][CO_2]}{[H_2O][CO]} = \frac{x^2}{(0{,}01 - x)(0{,}01 - x)} = 29.5$$

$$x = 0{,}0084 \text{ mol } L^{-1}$$

Denge konsantrasyonları

$[H_2O] = 0{,}01 - x = 0{,}01 - 0{,}0084 = 1{,}6 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}

$[CO] = 0{,}01 - x = 0{,}01 - 0{,}0084 = 1{,}6 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$[CO_2] = [H_2] = x = 8,4 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}

olarak bulunur.

Örnek 12-4: H_2 (g) + I_2 (g) $\rightleftharpoons$ 2HI (g) reaksiyonu için 425°C'daki denge sabiti 54,8 dir. Bir litre hacmindeki bir kaba 0,1 mol H_2, 0,1 mol I_2 ve 0,1 mol HI gazları konulmuştur. Her bir maddenin denge konsantrasyonlarını bulunuz.

Çözüm: Başlangıçtaki maddelerin konsantrasyonu oranı.

$$Q = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(0,1)^2}{(0,1)(0,1)} = 1$$

olarak bulunur. Q < K olduğundan reaksiyon ileri doğru yürür.

Konsantrasyon (mol L^{-1})	$[H_2]$	$[I_2]$	[HI]
Başlangıç	0,1	0,1	0,1
Azalma	x	x	–
Artma	–	–	2x
denge	0,1 - x	0,1 - x	0,1+2x

$$Q = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(0,1)^2}{(0,1)(0,1)} = K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(0,1 + 2x)^2}{(0,1 - x)(0,1 - x)} = 54,8$$

$x = 0,068$ mol L^{-1}

bulunur. Denge konsantrasyonları;

$[H_2] = 0,1 - x = 0,1 - 0,068 = 0,032$ mol L^{-1}

$[I_2] = 0,1 - x = 0,1 - 0,068 = 0,032$ mol L^{-1}

$[HI] = 0,1 + 2x = 0,1 + 0,319 = 0,136$ mol L^{-1}

12-4 SIVI FAZDA HOMOJEN DENGE

Sıvı fazda yürüyen denge reaksiyonlarında çözücü miktarı denge ifadesinde yer almaz. Sadece çözücü içinde çözünmüş olarak bulunan maddelerin denge konsantrasyonları önemlidir. Örneğin asetik asitin suda iyonlarına ayrışması bir denge reaksiyonudur.

$CH_3COOH + H_2O$ (çözücü) $\rightleftharpoons$ CH_3COO^- (sulu) + H_3O^+ (sulu)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$K' = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH][H_2O]}$$

yazılabilir. Suyun konsantrasyonu sabit olduğundan

$$K = K'[H_2O] = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

olur. Bu denge sabiti, asit ayrışma sabiti, iyonlaşma sabiti, çoğunlukla da asitlik sabiti olarak tanımlanır. Bu tür denge reaksiyonlarını asitler bahsinde ayrıntılı olarak inceleyeceğiz

Örnek 12-5: 1 M asetik asidin iyonlaşma derecesi $\alpha = 4{,}25 \times 10^{-3}$ dir. Asetik asit için denge sabitini bulunuz.

Çözüm: $CH_3COOH(s) + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^-(sulu) + H_3O(sulu)$

Denge konsantrasyonları $(1-\alpha)$ α α

$$K = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

$$K = \frac{(4{,}25 \times 10^{-3})^2}{(1-4{,}25 \times 10^{-3})} = 1{,}8\ 10^{-5}$$

12-5 HETEROJEN DENGE

Bir kimyasal reaksiyonda maddelerin hepsi aynı fazda olmayabilir. İki veya daha çok fazdaki maddeler arasındaki kimyasal dengeye **heterojen denge** denir. Katı ve sıvılarda basınç ve sıcaklık gibi etkilerle hacim değişmesi küçük olduğundan, konsantrasyonları sabit kabul edilir. Bu nedenle denge ifadesinde yer almazlar. Örneğin kalsiyum karbonatın parçalanması reaksiyonunda

$$CaCO_3(k) \overset{ısı}{\rightleftharpoons} CaO(k) + CO_2(g)$$

$CaCO_3$ ve CaO katı olduğu için denge sabiti

$$K = [CO_2]$$

şeklinde yazılır. Oda sıcaklığında hidrojen gazı ile kükürt arasındaki reaksiyonda ise;

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$H_2(g) + S(k) \rightleftharpoons H_2S(g)$$

$$K = \frac{[H_2S]}{[H_2]}$$

şeklinde ifade edilir.

Örnek 12-6: Aşağıdaki reaksiyonlar için denge bağıntılarını yazınız

a) $3Fe(k) + 4H_2O(g) \rightleftharpoons Fe_3O_4(k) + 4H_2(g)$

b) $C(k) + O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$

c) $2A(k) + 3B(g) \rightleftharpoons 2C(g) + D(g)$

d) $Fe_2O_3(k) + 6\,HCl(sulu) \rightleftharpoons 2\,FeCl_3(sulu) + 3\,H_2O(s)$

Çözüm:

a) $K = \dfrac{[H_2]^4}{[H_2O]^4}$

b) $K = \dfrac{[CO_2]}{[O_2]}$

c) $K = \dfrac{[C]^2[D]}{[B]^3}$

d) $K = \dfrac{[FeCl_3]^2}{[HCl]^6}$

12-6 DENGE SABİTİNİN KISMİ BASINÇLARA GÖRE İFADESİ

Bir gazın basıncı o gazın konsantrasyonunun bir ölçüsü olduğundan denge sabiti, reaksiyona giren gazların kısmi basınçlarına bağlı olarak da yazılabilir. Örneğin

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

reaksiyonunda denge sabiti, konsantrasyonlara bağlı olarak

$$K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

şeklinde yazılır. Kısmi basınçlara bağlı olarak yazılan denge sabiti K_p ise

$$K_p = \frac{P^2_{NH_3}}{P_{N_2} P^3_{H_2}}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

şeklinde yazılabilir. Şimdi K ile K_p arasındaki bağıntıyı bulmaya çalışalım.

$$a\,A\,(g) + b\,B\,(g) \rightleftharpoons c\,C\,(g) + d\,D\,(g)$$

$$K = \frac{P_C^c\,P_D^d}{P_A^a\,P_B^b} \qquad (12\text{-}5)$$

şeklinde yazılan bir denge reaksiyonunun denge sabiti K_p şeklinde yazılabilir. Herhangi bir gazın kısmi basıncı ideal gaz yasasına göre

$$P_i\,V = n_i\,R\,T \qquad (12\text{-}6)$$

denklemi ile verilir. Bu denklemden gazın kısmi basıncı için

$$P_i = \frac{n_i}{V}\,R\,T \qquad (12\text{-}7)$$

yazılabilir. Burada hacim dm^3 alındığında n_i/V oranı gazın molaritesine eşit olacağından

$$P_i = C_i\,RT \qquad (12\text{-}8)$$

olur. K_p ifadesinde kısmi basınçlar yerine molariteye bağlı değerleri yazılırsa

$$K_p = \frac{(C_C RT)^c\,(C_D RT)^d}{(C_A RT)^a\,(C_B RT)^b} = \frac{C_C^c\,C_B^d\,(RT)^{c+d}}{C_A^a\,C_B^b\,(RT)^{a+b}} \qquad (12\text{-}9)$$

veya

$$K_p = K_c\,(RT)^{(c+d)-(a+b)} \qquad (12\text{-}10)$$

yazılabilir. Reaksiyondan çıkan maddelerin mol sayıları toplamından, reaksiyona giren maddelerin mol sayıları toplamı çıkarılarak bulunan n mol sayıları farkı

$$\Delta n = (c+d) - (a+b) \qquad (12\text{-}11)$$

şeklinde yazılırsa

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta n} \qquad (12\text{-}12)$$

bağıntısı bulunur. Bu denklemde K_c molar konsantrasyonlara bağlı denge sabitini, R = 0,082 atm dm^{-3} mol^{-1} K^{-1} olarak evrensel gaz sabitini, T

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ise K cinsinden sıcaklığı göstermektedir. Reaksiyona giren gazların mol sayıları ile reaksiyondan çıkan gazların mol sayıları eşit yani $\Delta n = O$ ise

$$K_p = K_c \qquad (12\text{-}13)$$

olur.

Örnek 12-7: 1100°C'da $2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$ reaksiyonu için $K_c = 0{,}0271$ mol L^{-1} dir. Bu reaksiyon için K_p değerini bulunuz.

Çözüm:

$$\Delta n = (2+1) - 2 = 1$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$K_p = (0{,}0271 \text{ mol } L^{-1})(0{,}082 \text{ L atm mol}^{-1} K^{-1})(1100 \text{ K})$$

$$K_p = 2{,}45 \text{ atm}$$

Örnek 12-8: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$ reaksiyonunun 500 C'daki denge sabiti $K_p = 1{,}50 \times 10^{-5}$ atm^{-2} olduğuna göre bu sıcaklıktaki K_c değerini bulunuz.

Çözüm:

$$\Delta n = 2 - (3+1) = -2$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$(1{,}50 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-2}) = K_c [(0{,}082 \text{ L atm mol}^{-1} K^{-1})(773 \text{ K})]^{-2}$$

$$K_c = (1{,}50 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-2})(4{,}03 \times 10^{3} \text{ L}^2 \text{ atm}^2 \text{ mol}^{-2})$$

$$K_c = 6{,}04 \times 10^{-2} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}$$

Örnek 12-9: $C(k) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$ reaksiyonunun 1000°C daki denge sabiti $K_p = 167{,}5$ atm dir. Dengedeki CO_2'in kısmi basıncı 0,1 atm olduğuna göre CO'in kısmi basıncını bulunuz.

Çözüm:

$$K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = 167{,}5 \text{ atm}$$

$$P_{CO}^2 = (167{,}5 \text{ atm})(0{,}1 \text{ atm})$$

$$P_{CO}^2 = 16{,}8 \text{ atm}^2$$

$$P_{CO} = 4{,}10 \text{ atm}$$

Örnek 12-10: 500K'da 1 mol ONCl (g) 1 litrelik bir kap içine konuluyor. Denge konumuna gelindiğinde ONCl'in % 9'unun parçalandığı bilindiğine göre K_c ve K_p denge sabitlerini hesaplayınız.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm:

$$2\,ONCl\,(g) \rightleftharpoons 2NO\,(g) + Cl_2\,(g)$$

1-2x 2x x

Parçalanan ONCl'nin mol sayısı = 0,09 (1mol) = 0,090 mol

Dengedeki ONCl'nin mol sayısı = 1 - 0,09 = 0,91 mol

Reaksiyon denkleminde parçalanan her 2 mol ONCl'den 2 mol NO ve 1 mol Cl_2 oluştuğuna göre 0,09 mol ONCl'nin parçalanması ile 0,09 mol NO ve 0,045 mol Cl_2 gazı oluşur. Reaksiyon kabının hacmi 1 litre olduğu için denge konsantrasyonları

$$[ONCl] = 0{,}91\ mol L^{-1}$$

$$[NO] = 0{,}090\ mol\ L^{-1}$$

$$[Cl_2] = 0{,}045\ mol\ L^{-1}$$

olur.

$$K_c = \frac{[NO]^2\,[Cl_2]}{[ONCl]^2}$$

$$K_c = \frac{(0{,}090\ mol\ L^{-1})^2\,(0{,}045\ mol\ L^{-1})}{(0{,}091\ mol\ L^{-1})^2}$$

$$= 4{,}4 \times 10^{-2}$$

olarak bulunur.

$$\Delta n = (2+1) - 1 = 1$$

$$K_p = K_c RT$$

$$K_p = (4{,}4 \times 10^{-2}\ mol\ L^{-1})\,(0{,}082\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1})\,(500\ K)$$

$$K_p = 1{,}804\ atm$$

12-7 Le CHATELİER PRENSİBİ

Dengedeki bir sisteme dışarıdan herhangi bir etki yapıldığında, denge bu etkiyi azaltacak yönde bozulur. Bir buz parçasının basınç altında erimesi olayında basınç bir dış etkidir. Sistem bu dış etkiyi azaltabilmek için hacimini küçültmek isteyecektir. Aynı ağırlıktaki suyun hacmi buzun hacminden küçük olduğundan, buzun erimesi ile hacim küçülecektir. Tüm fiziksel ve kimyasal denge olaylarında Le Chatelier Prensibi geçerlidir.

$$Cu(NH_3)_4^{2+} + 4H^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4\,NH_4^+$$

denge reaksiyonunda ortama H^+ iyonları ilave edilirse denge sağa doğru kayarak ilave edilen H^+ tüketilecektir. Benzer şekilde Cu^{2+} iyonları ilave edilirse Le Chatelier Prensibine göre sistem dışarıdan yapılan bu etkiyi azaltacak yönde hareket edecektir. Yani Cu^{2+} 'nin tüketilmesi için denge sola kayacaktır. Dengedeki bir sistemin basınç, konsantrasyon ve sıcaklık koşulları değiştirildiğinde, dengeye yapılan bu etki denge bileşiminin değişmesine yol açar. Şimdi sırasıyla dengeye etki eden faktörleri inceleyelim.

1) Konsantrasyon Değişiminin Dengeye Etkisi

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

denge reaksiyonunda ortama bir miktar daha azot gazı ilave edelim. Le Chatelier prensibine göre ortama N_2 ilavesi bir dış etkidir. Sistem bu dış etkiyi azot gazını tüketerek azaltacaktır. Azot gazının tükenmesi demek daha fazla NH_3 gazının meydana gelmesi demektir. Böylece NH_3 konsantrasyonu artmış N_2 konsantrasyonuda azalmış olur. Denge konumunda gazların konsantrasyonları oranı Q

$$Q = \frac{[NH_3]^2}{[N_2]\,[H_2]^3}$$

K denge sabitine eşittir. N_2 ilavesi ile N_2'nin konsantrasyonu artacağından bu oran K'dan küçük olacaktır. Denge sabiti sıcaklık aynı kaldığı sürece sabit bir değer olduğuna göre, orandaki paydanın değerinin azalması ve payın değerinin büyümesi gerekmektedir. Buda ancak reaksiyonun sağa kayması ile mümkündür.

Eğer ortama NH_3 ilave edilirse, reaksiyon NH_3 konsantrasyonunu azaltmak için kendiliğinden sola kayarak N_2 ve H_2 konsantrasyonlarının artmasına yol açacaktır.

Örnek 12-11: $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI\,(g)$ tepkimesi için 425°C'daki denge sabiti K = 54,8 ve denge konsantrasyonları [HI] = 0,5 mol L^{-1} $[H_2] = [I_2]$ = 0,068 mol L^{-1} olarak verilmektedir. Eğer HI'nın konsantrasyonu aniden 1 mol L^{-1} değerine yükseltilirse yeni denge bileşimi ne olur?

Çözüm: HI'nın konsantrasyonu aniden 1 mol L^{-1} değerine yükseltilince denge bozulacaktır. Le Chatelier prensibine göre sistem bu etkiye azaltmak için sola doğru kayacaktır. Yani HI parçalanarak bir miktar daha H_2 ve I_2 oluşacaktır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI\,(g)$$

$$0{,}068 + x \quad 0{,}068 + x \quad 1\text{-}2x$$

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(1 - 2x)^2}{(0{,}068 + x)(0{,}068 + x)} = 54{,}8$$

$$\frac{1 - 2x}{0{,}068 + x} = 7.4$$

$$x = 0{,}053 \text{ mol } L^{-1}$$

olarak bulunur. O halde sistem yeniden dengeye geldiğinde konsantrasyonlar

$$[H_2] = [I_2] = 0{,}068 + 0{,}053 = 0{,}121 \text{ mol } L^{-1}$$

$$[HI] = (1\text{-}2x0{,}053) = 0{,}894 \text{ mol } L^{-1}$$

olur.

2) Basıncın (Hacmin) Dengeye Etkisi

Le Chatelier prensibi basınç değişiminin dengeyi nasıl etkilediğini açıklayabilmektedir. Amonyak sentezi reaksiyonunda

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

basıncı yükselttiğimizi (hacim küçülüyor) düşünelim. Sol tarafta 4 mol gaz, sağ tarafta ise 2 mol gaz vardır. Basınç arttırıldığında Le Chatelier Prensibine göre sistem basıncını azaltmak isteyecektir. $\Delta n = 2 - 4 = -2$ olduğu için, reaksiyon bu dış etkiyi azaltabilmek için mol sayısının az olduğu yöne, yani sağ tarafa doğru kendiliğinden kayacaktır. Tersine böyle bir reaksiyonda sistemin basıncı düşürülürse (hacim artırılırsa) sistem basıncını arttırmak isteyecektir, bu nedenle mol sayısının büyük olduğu tarafa yani sol tarafa doğru kayacaktır.

Reaksiyona giren maddeler ile çıkan maddelerin mol sayılarının eşit olduğu, yani $\Delta n = 0$ olan gaz reaksiyonlarında basıncın (hacmin) değiştirilmesi dengeyi etkilemez. Örneğin

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI\,(g)$$

reaksiyonunda $\Delta n = (2) - (1 + 1) = 0$ olduğu için basıncın dengeye etkisi yoktur.

3) Sıcaklığın Dengeye Etkisi

Dengede olan bir sisteme sıcaklığın etkisini irdeleyebilmek için reaksiyonun ekzotermik (ısı veren) veya endotermik (ısı alan) olup olmadığını bilmek gerekir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g) \quad \Delta H < 0$

denge reaksiyonunda ileri doğru olan reaksiyon ekzotermik, geri doğru olan reaksiyon ise endotermiktir. Eğer böyle bir denge reaksiyonunda sıcaklık yükseltilirse, sistem bu etkiyi azaltmak için sol yöne doğru kendiliğinden kayacaktır. Sıcaklık düşürüldüğünde ise reaksiyon ısı veren yöne yani sağa doğru kendiliğinden kayacaktır.

4) Katalizörün Dengeye Etkisi

Bir önceki bölümde reaksiyon hızına katalizörün etkisini incelemiştik. Katalizör ilavesi ile reaksiyonun aktivasyon enerjisinin düşdüğünü ve reaksiyonun daha hızlı bir şeklide meydana geldiğini görmüştük. Denge reaksiyonlarında katalizör ilave edilmesiyle, katalizör ileri ve geri yöndeki reaksiyonların aktivasyon enerjisini düşürecektir. Yani ileri ve geri yöndeki reaksiyonların hızları artacaktır. Katalizör her iki yönde de hızları aynı şekilde artıracağından denge sabitine bir etkisi olmayacaktır. Kısaca, katalizör yalnızca dengeye ulaşmayı hızlandırır, denge sabitini ve denge bileşimini değiştirmez.

Örnek 12-12: Aşağıda verilen reaksiyonlarda karşılarına yazılan etkiler denge konumunu nasıl etkiler?

a) $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ $\Delta H = -92.4$ kJ sıcaklık düşürülüyor.

b) $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$ $\Delta H = 41{,}1$ kJ sıcaklık yükseltiliyor.

c) $2NOBr(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Br_2(g)$ toplam basınç düşürülüyor.

d) $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$ NH_3 konsantrasyonu arttırılıyor.

e) $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$ hacim yarıya düşürülüyor.

Çözüm: a) Bu reaksiyon ekzotermik bir reaksiyondur. Dengedeki sistemin sıcaklığı düşürülürse, sistem sıcaklığı arttırmak için sağa doğru kendiliğinden kayacaktır.

b) Bu reaksiyon endotermik bir reaksiyon olduğu için, sıcaklık yükseltilince sistem sağa doğru kayacaktır.

c) Bu reaksiyon için $\Delta n = 3\text{-}2 = 1 > 0$ olduğu için, sistem basıncı arttırmak için mol sayısının büyük olduğu tarafa yani sağa kayacaktır.

d) Sistem bu etkiyi azaltmak için şola kayacaktır.

e) $\Delta n = 2 - 3 = -1 < 0$ olduğundan, hacmin yarıya düşürülmesi (basıncın iki katına çıkarılması) ile sistem bu etkiyi azaltmak için mol sayısının az olduğu tarafa yani sağa kendiliğinden kayacaktır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

12-8 AKTİVİTE VE GERÇEK DENGE SABİTİ

Daha önce çözeltiler konusunda çözelti hazırlanırken birçok maddenin çözücü içerisinde tamamen iyonlarına ayrıştığından bahsetmiştik. Gerçekte ise bazı maddeler çözelti içinde tamamen iyonlarına ayrışmayabilir. Çözünen maddenin bir kısmı iyonlarına ayrışırken, bir kısmı moleküler halde kalabilir. Bazende çözünen iyonlar birbiriyle ve çözücü ile reaksiyona girebilir. Bu nedenle hesap edilen iyon ve moleküllerin sayısı, gerçekte çözelti içerisinde bulunan iyon ya da moleküllerin sayısından farklı olabilir. Bu tür çözeltilere **gerçek karışımlar**, gerçek karışımların konsantrasyonuna ise **aktivite** adı verilir. AB şeklinde gösterilen bir elektrolitin bir çözücü içinde iyonlarına ayrıştığını düşünelim.

$$AB \rightleftharpoons A^{+}_{(sulu)} + B^{+}_{(sulu)}$$

AB **elektrolitinin** molar konsantrasyonu [AB] = c_{AB}, iyonların molar konsantrasyonlarıda $[A^+] = c_{A^+}$ + $[B^-] = c_{B^-}$ şeklinde gösterilirse, aktivite ve konsantrasyonlar arasında

$$a_{AB} = c_{AB}\ \gamma_{AB} \qquad (12\text{-}15)$$

$$a_{A^+} = c_{A^+}\ \gamma_{A^+} \qquad (12\text{-}16)$$

$$a_{B^-} = c_{B^-}\ \gamma_{B^-} \qquad (12\text{-}17)$$

bağıntıları vardır. Burada γ_{AB} , γ_{A^+} ve γ_{B^-} sırasıyla AB elektroliti ile A^+ ve B^- iyonlarının aktivite katsayılarını göstermektedir. Çok seyreltik çözeltilerde elektrolit tamamen iyonlarına ayrıştığından aktive konsantrasyona eşittir. Dolayısı ile bu tür seyreltik çözeltilerde aktivite katsayıları bire eşittir.

Örnek 12-13: Molar konsantrasyonu 0,01 M olan CH_3COOH'in aktivite katsayısı 0,98 olduğuna göre asidin aktivitesi nedir?

Çözüm: $a_{CH_3COOH} = c_{CH_3COOH}\ \gamma_{CH_3COOH}$

$$a_{CH_3COOH} = 0{,}01 \times 0{,}98 = 0{,}0098 \cong 0{,}01$$

Örnek 12-14: Örnek 0,001 M CH_3COOH'in aktivitesi 0,000992 olduğuna göre aktivite katsayısını bulunuz.

Çözüm : $a_{CH_3COOH} = c_{CH_3COOH}\ \gamma_{CH_3COOH}$

$$\gamma_{CH_3COOH} = \frac{a_{CH_3COOH}}{c_{CH_3COOH}} = \frac{0{,}000992}{0{,}001} = 0{,}992$$

Bu iki örnekte görüldüğü gibi seyreltik çözeltilerde aktivite yaklaşık olarak konsantrasyona eşittir.

$$a\,A + b\,B \rightleftharpoons c\,C + d\,D$$

şeklinde yazılan bir reaksiyonun molar konsantrasyonlara göre denge sabiti

$$K = \frac{c_C^c\, c_D^d}{c_A^a\, c_B^b}$$

olarak yazılabilir. Aynı reaksiyonun denge sabiti aktivitelere göre yazılırsa

$$K = \frac{a_C^c\, a_D^d}{a_A^a\, a_B^b} = \frac{c_C^c\, c_D^d}{c_A^a\, c_B^b} \cdot \frac{\gamma_C^c\, \gamma_D^d}{\gamma_A^a\, \gamma_B^b} \qquad (12\text{-}18)$$

veya

$$K_d = K\,\frac{\gamma_C^c\, \gamma_D^d}{\gamma_A^a\, \gamma_B^b} \qquad (12\text{-}19)$$

bağıntısı elde edilir. Burada K_d gerçek denge sabitini, K ise yaklaşık denge sabitini göstermektedir.

Örnek 12-15: 0,001 M HA elektrolitinin % 60'ı iyonlarına ayrıştırmaktadır. Bu çözeltideki iyonların aktivite katsayıları 0,99 ve iyonlaşmayan elektrolitin aktivite katsayısı 1 olduğuna göre gerçek K_d ve yaklaşık denge sabitlerini bulunuz.

Çözüm:

$$\underset{(1-\alpha)\,c.}{HA} \rightleftharpoons \underset{\alpha c}{H^+} + \underset{\alpha c}{A^-}$$

$$[H^+] = [A^-] = \alpha c = 0{,}60 \times 0{,}001 = 6 \times 10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[HA] = (1-\alpha)c = (1-0{,}60) \times 0{,}001 = 4 \times 10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(6 \times 10^{-4})(6 \times 10^{-4})}{(4 \times 10^{-4})} = 9 \times 10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

hesaplanır. Gerçek denge sabiti ise

$$K_d = K\,\frac{\gamma_{H^+}\, \gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} = 1{,}5 \times 10^{-4}\,\frac{(0{,}99)\,(0{,}99)}{1}$$

$$K_d = 8{,}82 \times 10^{-4}$$

olarak bulunur.

PROBLEMLER

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

12-1) Aşağıdaki reaksiyonların denge ifadelerini yazınız.

a) $AB(k) \rightleftharpoons A^{2+}(çöz) + B^{-2}(çöz)$

b) $ROH(çöz) \rightleftharpoons RO^{-}(çöz) + H^{+}(çöz)$

c) $C(k) + O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$

d) $H_2O_2(çöz) \rightleftharpoons 1/2\ O_2(g) + H_2O$

e) $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$

f) $H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2HCl(g)$

g) $CO(g) + 1/2\ O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$

12-2) $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ reaksiyonun 25°Cde kısmi basınçlara göre ifade edilen denge sabiti $K_p = 1{,}2 \times 10^{-2}$ atm^2 olduğuna göre, konsantrasyonlara göre yazılan denge sabitini K_c bulunuz.

12-3) 12 . 1. c, 12. 1. f ve 12. 1. g de verilen reaksiyonların K_p ve K_c ifadelerini veriniz.

12-4) 0,1 M CH_3COOH, %1,5 oranında dissosiye olmaktadır. Buna göre asetik asidin bu konsantrasyondaki dissosiyasyon sabitini K_a bulunuz.

12-5) Fosforpentaklorür aşağıdaki denkleme göre

$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$

3,5 toplam atmosfer basınç altında ve 100°C sıcaklıkta %1,20 oranında dissosiye olmaktadır. Dengede her bir gazın kısmi basıncını, reaksiyonun K_p ve K_c değerlerini hesaplayınız.

12-6) $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ reaksiyonunun K_p değeri 2,1 atm olduğuna göre

$PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g)$ reaksiyonunun denge sabiti nedir?

12-7) $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$ reaksiyonunun 50°C deki K_p değeri 931 atm^{-2} olarak verilmiştir. Bu reaksiyon için K_c değerini ve $NH_3(g) \rightleftharpoons 1/2\ N_2(g) + 3/2\ H_2(g)$ reaksiyonu için K_p ve K_c değerlerini hesaplayınız.

12-8) $C(k) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$ reaksiyonunun 200°C deki denge sabiti $K_p = 323$ atm olarak verilmiştir. Reaksiyonun K_c değerini bulunuz.

12-9) $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$

$H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g) + 1/2\ O_2(g)$

$CO(g) + 1/2\ O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$

reaksiyonlarında denge halinde basıncın ürünler üzerindeki etkisini açıklayınız.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM XIII

ÇÖZÜNÜRLÜK VE ÇÖZÜNÜRLÜK ÇARPIMI

13-1 ÇÖZÜNÜRLÜK

Bir çözücü içerisine çözünen bir madde ilave edildiği zaman, madde çözücüde çözünmeye başlar. Eğer çözünen maddeden ilave etmeye devam edersek bir müddet sonra ne kadar beklersek bekliyelim, maddenin çözünmeden kaldığını görürüz. Başka bir ifade ile çözücü içerisindeki çözünen madde miktarı sabit bir değere ulaşmıştır. Bu durumda saf çözünen ile sıvı fazdaki çözünen arasında

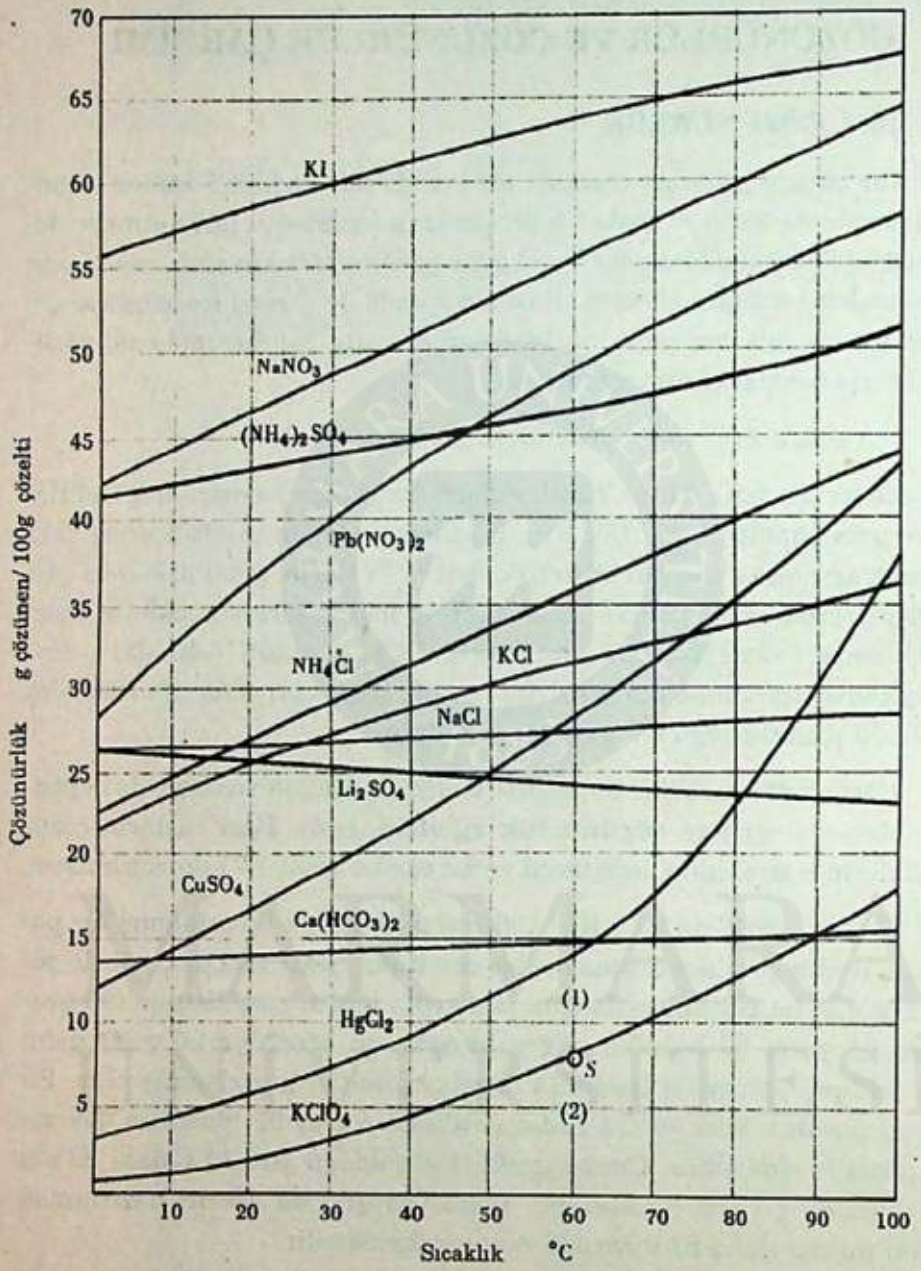
Saf çözünen $\rightleftharpoons$ çözeltideki çözünen

şeklinde bir dinamik denge kurulmuştur. Bu şekilde hazırlanan çözeltilere **doygun çözelti** denir. Çözünen maddenin doygun çözelti içerisindeki konsantrasyonuna ise **çözünürlük** denir. Tuzların çözünürlükleri çok farklı ifade edilir. Genellikle 100 g çözeltideki çözünen madde miktarı olarak verilir. Örneğin potasyum klorat ($KClO_3$)'in 20°C'taki 100 g doygun çözeltisi içerisinde 6,9 g $KClO_3$ vardır. Başka bir ifade ile $KClO_3$'ın 20°C'daki çözünlürlüğü 6,9 g / 100 g çözeltidir.

Çözünürlük sıcaklık ile değişir ve çözünürlüğün sıcaklık ile değişimini gösteren eğrilere **çözünürlük eğrileri** denir. Bazı tuzların çözünürlüklerinin sıcaklıkla değişimini veren eğriler şekil 13-1 de verilmiştir.

Örneğin 30°C'da 50 g KI / 100 g çözelti olarak hazırlanmış bir potasyum iyodür çözeltisi doymamış bir çözeltidir. Şekil 13-1'deki eğride görüldüğü gibi bu sıcaklıkta doygun potasyum iyodür çözeltisinin 100 gramında 60 gram KI bulunur. Eğer hazırlanan çözeltiye 25 g KI daha ilave edilirse potasyum iyodürün doygun çözeltisi hazırlanmış olur. Bu doygun çözelti tekrar 70°C'a kadar ısıtılırsa, potasyum iyodürün doymamış çözeltisi elde edilir. Çünkü grafikte görüldüğü gibi 70°C'daki KI'nin çözürlüğü 65 g / 100 g çözeltidir. Tekrar doygun bir çözelti hazırlamak için bir miktar daha KI ilave edilmesi gerekmektedir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 13-1: Bazı tuzların çözünürlük eğrileri

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

13-2 ÇÖZÜNÜRLÜĞE SICAKLIĞIN ETKİSİ

Çözünürlük genellikle sıcaklık ile doğru orantılıdır. Yani sıcaklık arttıkça çözünürlük de artar. Fakat az da olsa bazı tuzların çözünürlüğü sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Bu durumu şu şekilde açıklayabiliriz; çözünen madde bir çözücüde çözündüğü zaman ısı alışverişi gözlenebilir. Çözelti hazırlanırken oluşan ısı alışverişi, bazı kimyasal bağların kopması, çözücü-çözünen çözücü-çözücü ve çözünen-çözünen etkileşmesinden kaynaklanabilir. Eğer MX yapısındaki iyonik bir katı su içinde çözünürse, olay ekzotermik (dışarı ısı veren) veya endotermik (dışarıdan ısı alan) şekilde yürüyebilir. Örneğin lityum karbonatın çözünmesi sırasında ısı açığa çıkar. Yani olay ekzotermiktir. Bu çok kere çözeltinin sıcaklığında bir yükselme olarak gözlenir. Potasyum klorürün çözünmesini

$$\text{ısı} + KCl\,(k) + H_2O \rightarrow \text{Potasyum klorür çözeltisi} \qquad (13\text{-}1)$$

şeklinde yazabiliriz. Burada olay endotermik olduğundan sisteme ısı verilmesi gerekir. Endotermik çözünme ısılı bir madde çözündüğü zaman çözeltinin sıcaklığında genellikle bir düşme gözlenir.

Çözünme olayını anlıyabilmek için çözünmeyi iki basamakta düşünebiliriz;

$$\text{Örgü enerjisi} + KCl\,(k) \rightarrow K^+(g) + Cl^-(g)$$

$$K^+(g) + Cl^-(g) \rightarrow K^+(sulu) + Cl^-(sulu) + \text{Hidratlaşma Enerjisi}$$

Birinci basamakta pozitif ve negatif iyonları birbirinden ayırmak için bir iş yapılması gerekmektedir. Mol başına bu iş için gerekli olan enerjiye **örgü enerjisi** denir. Çözünmenin ikinci basamağında su molekülleri birbirinden uzaklaşıp iyonları çekmeye başlar ve çevreye ısı verilir. Bu enerjiye **hidratlaşma enerjisi** denir. Hidratlaşma enerjisi örgü enerjisinden büyük ise çözünme olayı ekzotermik, küçük ise endotermiktir. Bazı hallerde ise hidratlaşma enerjisi, birinci basamak için gerekli enerjiye hemen hemen eşittir. Örneğin NaCl'in örgü enerjisi 184 $kcalmol^{-1}$, hidratlaşma enerjisi ise 183 $kcalmol^{-1}$ dür.

Şimdi bu bilgiler ışığında sıcaklığın çözünürlüğü etkisini düşünelim. Le Chatelicr kuralına göre dışarıya ısı veren (ekzotermik) bir olayda biz sistemi ısıtırsak, sistem dışarıdan yapılan bu etkiye azaltacak yöne kayacaktır.

$$\text{Çözelti} + MX \rightleftharpoons M^+ + X^- + \text{ısı}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ KİTAPEVİ

yani çözünürlük sıcaklıkla azalacaktır. Örneğin, Lityum sülfatın suda çözünmesi ekzotermik bir olay olduğundan çözünürlüğü sıcaklıkla azalır. Benzer bir şekilde çözünme esnasında ısı alan (endotermik) bir tuzun çözünürlüğü sıcaklıkla artacaktır.

$$\text{Çözelti} + MX + \text{ısı} \rightleftharpoons M^+ + X^-$$

Böyle bir sisteme ısı verilmesi ile Le Chatelicr kuralına göre sistem bu etkiye azaltacak yöne kendiliğinden kayacaktır. Yani daha fazla madde çözünecektir.

Bu yöntem katıların saflaştırılmasında kullanılan bir yöntemdir. Katı, uygun bir çözücüde ısıtılarak çözülür, ve süzülerek safsızlıklarından ayrılır. Daha sonra ise çözelti soğumaya bırakılır. Sıcaklık düştükçe çözünürlük azalacağından katı kristalleri ayrılmaya başlar.

Örnek 13–1: 95 g NH_4Cl 200,0 g su içerisinde 60°C'da çözülüyor. Çözelti 20°C'a soğutulursa kaç gram NH_4Cl kristallenir.

Çözüm : Şekil 13-1'den 20°C'daki NH_4Cl'ün çözünürlüğü 27gNH_4Cl/100 g çözelti olarak okunur. Hazırlanan çözeltinin çözünürlüğü ise

olarak bulunur. Soğuma esnasında x gram NH_4Cl'ün kristallendiğini dü-

$$\frac{95 \text{ g } NH_4Cl}{200 \text{ g su} + 95 \text{ g } NH_4Cl} = \frac{95\text{g } NH_4Cl}{295 \text{ g çözelti}}$$

şünürsek aşağıdaki eşitliği yazabiliriz.

$$\frac{(95 - x) \text{ g } NH_4Cl}{(295 - x) \text{ g Çözelti}} = \frac{27 \text{ g } NH_4Cl}{100 \text{ gÇözelti}}$$

buradan

$$9{,}5 \times 10^3 - 100x = 8{,}0 \times 10^3 - 27x$$

$$73x = 1{,}5 \times 10^3$$

$$x = \frac{1{,}5 \times 10^3}{73} = 20{,}5\text{g}$$

olarak bulunur.

MARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

13-3 ÇÖZÜNÜRLÜK ÇARPIMI

Faz sayısı birden fazla olan dengelere **heterogen dengeler** denir. Bazı tuzların sudaki çözünürlükleri çok azdır. Böyle tuzların iyonları ile tuz arasında heterojen bir denge kurulur. Örneğin $CaSO_4$ suda çok az çözünür. Çözünme esnasında dinamik bir denge kurulur:

$$CaSO_4\,(k) \rightleftharpoons Ca^{2+} + SO_4^{2-} \qquad (13\text{-}2)$$

Eşitlik 13.3.1 için denge sabiti yazılırsa

$$K = \frac{[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]}{[CaSO_4]}$$

elde edilir. saf bir katının konsantrasyonu, miktarından bağımsız yani sabit olduğu için;

$$K\,[CaSO_4] = K_{çç} = [Ca^{2+}]\,[SO_4^{2-}] \qquad (13\text{-}3)$$

eşitliği yazılabilir. Burada $K_{çç}$, genel olarak az çözünen bir tuzun çözünürlük çarpımını gösterir. Az çözünen bir tuzun doymuş çözeltisinde, sıcaklık sabit iken, iyonların konsantrasyonlarının çarpımı sabittir. Örneğin 25°C'da $CaSO_4$ için $K_{çç} = 9{,}1 \times 10^{-6}$ dır. Çizelge 13-1'de bazı az çözünen tuzların 25°C'daki çözünürlük çarpımları verilmiştir. Diğer denge sabitleri gibi $K_{çç}$ değeri de sıcaklığa bağlıdır.

Çizelge 13-1 : Bazı tuzların 25°C'daki çözünürlük çarpımı sabitleri

Tuz	$K_{çç}$	Tuz	$K_{çç}$	Tuz	$K_{çç}$
$Al(OH)_3$	$5{,}0 \times 10^{-33}$	CoS	$5{,}0 \times 10^{-22}$	$Mg(OH)_2$	$8{,}9 \times 10^{-12}$
$BaCO_3$	$1{,}6 \times 10^{-9}$	CuS	$8{,}0 \times 10^{-37}$	$Mg_3(PO_4)_2$	$1{,}0 \times 10^{-25}$
$BaCrO_4$	$8{,}5 \times 10^{-11}$	FeS	$4{,}0 \times 10^{-19}$	MnS	$7{,}0 \times 10^{-16}$
$Ba(OH)_2$	$5{,}0 \times 10^{-3}$	$Fe(OH)_3$	$1{,}0 \times 10^{-38}$	Hg_2Cl_2	$1{,}1 \times 10^{-18}$
$BaSO_4$	$1{,}5 \times 10^{-9}$	$PbCl_2$	$1{,}7 \times 10^{-5}$	HgS	$1{,}6 \times 10^{-54}$
CdS	$1{,}0 \times 10^{-28}$	$PbCrO_4$	$2{,}0 \times 10^{-16}$	NiS	$3{,}0 \times 10^{-21}$
$CaCO_3$	$4{,}7 \times 10^{-9}$	PbI_2	$7{,}1 \times 10^{-9}$	AgBr	$5{,}0 \times 10^{-13}$
CaF_2	$3{,}4 \times 10^{-11}$	$PbSO_4$	$1{,}3 \times 10^{-8}$	Ag_2CO_3	$8{,}2 \times 10^{-12}$
$Ca(OH)_2$	$1{,}3 \times 10^{-6}$	Li_3PO_4	$3{,}2 \times 10^{-9}$	AgCl	$1{,}8 \times 10^{-10}$
$CaSO_4$	$9{,}1 \times 10^{-6}$	$MgCO_3$	$1{,}0 \times 10^{-15}$	Ag_2CrO_4	$1{,}9 \times 10^{-12}$
$Cr(OH)_3$	$6{,}7 \times 10^{-31}$	MgF_2	$8{,}0 \times 10^{-8}$	ZnS	$2{,}5 \times 10^{-22}$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Örnek 13–2 : Aşağıda verilen az çözünen tuzlar için çözünürlük çarpımını iyonlar çarpımı olarak yazınız. a) Ag_2CrO_4 b) Ag_2CO_3 c) CuS d) BaF_2

Çözüm:

a) $Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$

$K_{çç} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}]$

b) $Ag_2CO_3 \rightleftharpoons 2Ag^+ + CO_3^{2-}$

$K_{çç} = [Ag^+]^2 [CO_3^{2-}]$

c) $CuS \rightleftharpoons Cu^{2+} + S^{2-}$

$K_{çç} = [Cu^{2+}] [S^{2-}]$

d) $BaF_2 \rightleftharpoons Ba^{2+} + 2F^-$

$K_{çç} = [Ba^{2+}] [F^-]^2$

13–4 ÇÖZÜNÜRLÜK ÇARPIMINDAN ÇÖZÜNÜRLÜĞÜN BULUNMASI

Çözünürlük ile çözünürlük çarpımı arasındaki ilişkiyi bir örnekle açıklayalım. Az çözünen tuzun mol L^{-1} olarak çözünürlüğünü S ile gösterelim.

Örnek 13–3 : 100 ml su 25°C'da $CaSO_4$ ile doyuruluyor. Elde edilen çözeltiden su tamamen uzaklaştırıldığı zaman 0,066 g $CaSO_4$ elde edildiğine göre $CaSO_4$'ın 25°C'daki çözünürlük çarpımını bulunuz.

Çözüm: Önce $CaSO_4$'ın çözünürlüğünü molarite (mol L^{-1}) olarak bulalım.

$$[CaSO_4] = \frac{0{,}066 \text{ g } CaSO_4}{(136 \text{ g mol}^{-1})(0{,}1 \text{ L})}$$

$$[CaSO_4] = 4{,}85 \times 10^{-3} \text{ M } CaSO_4$$

Her bir mol $CaSO_4$ çözündüğü zaman 1 mol Ca^{2+} ve 1 mol SO_4^{2-} iyon verdiği için

$$[Ca^{2+}] = S = 4{,}85 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[SO_4^{2-}] = S = 4{,}85 \times 10^{-3} \text{ M}$$

olur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$CaSO_4$ (k) $\rightleftharpoons$ Ca^{2+} (sulu) + SO_4^{2-} (sulu)

$K_{çç} = [Ca^{2+}]\,[SO_4^{2-}]$ olduğuna göre

$K_{çç} = S \cdot S = S^2$

$K_{çç} = (4{,}85 \times 10^{-3})\,(4{,}85 \times 10^{-3}) = 2{,}4 \times 10^{-5}$ bulunur.

Az çözünen tuz çeşitli yüke sahip ikiden fazla iyon verirse çözünürlüğün nasıl bulunacağını bir örnekle inceleyelim:

Örnek 13–4 : Kurşun iyodürün çözünürlüğünü, herbir iyonun konsantrasyonlarını bulunuz. $K_{çç} = 7{,}1 \times 10^{-9}$

Çözüm:

PbI_2 (k) $\rightleftharpoons$ Pb^{2+} (sulu) + $2I^-$ (sulu)

$K_{çç} = [Pb^{2+}]\,[I^-]^2$

Her bir PbI_2 (k) çözündüğü zaman 1 mol Pb^{2+} ve 2 mol I^- iyonu meydana gelir. Çözünen PbI_2'ün molar konsantrasyonu S (mol L^{-1}) ile gösterilirse $[Pb^{2+}] = S$ ve $[I^-] = 2\,S$ olur.

$$K_{çç} = (S)\,(2S)^2$$

$$4S^3 = K_{çç}$$

$$S = \sqrt[3]{K_{çç}/4}$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{7{,}1\ 10^{-9}}{4}} = 1{,}2 \times 10^{-3}\ \text{mol}\ L^{-1}$$

bulunur. Her bir iyonun molar konsantrasyonları ise;

$$[Pb^{+2}] = S = 1{,}2 \times 10^{-3}\ \text{mol}\ L^{-1}$$

$$[I^-] = 2S = 2{,}4 \times 10^{-3}\ \text{mol}\ L^{-1}$$ olarak bulunur.

Örnek 13–5 : Gümüş kromatın (Ag_2CrO_4) 25°C'deki çözünürlüğü $7{,}8 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} olduğuna göre, bu tuzun çözünürlük çarpımını bulunuz.

Çözüm: Her bir mol Ag_2CrO_4 çözündüğü zaman, 2 mol Ag^+ ve 1 mol CrO_4^{2-} iyonu oluşur. Bu nedenle

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$Ag_2CrO_4\,(k) \rightleftharpoons 2\,Ag^+ + CrO_4^{2-}$$
$$\qquad\qquad\quad 2S \qquad S$$

yazabiliriz. Eğer Ag_2CrO_4'ın çözünürlüğü S ise

$$K_{çç} = [Ag^+]^2\,[CrO_4^{2-}]$$
$$K_{çç} = (2\,S)^2\,(S)$$
$$K_{çç} = (1{,}56 \times 10^{-4})^2\,(7{,}8 \times 10^{-5})$$
$$K_{çç} = 1{,}9 \times 10^{-12}$$

olarak bulunur.

13–5 ÇÖKME REAKSİYONLARI

İki çözelti birbiri ile karıştırıldığı zaman bir çökme olup olmadığını tuzların çözünürlük çarpımına bakarak söyleyebiliriz. İyonların başlangıçlarındaki konsantrasyonları çarpımını Q ile gösterelim.

Eğer $Q < K_{çç}$ ise çözelti doymamıştır.

Eğer $Q = K_{çç}$ ise çözelti doymuştur.

Eğer $Q > K_{çç}$ ise iyonlar çarpımı $K_{çç}$ 'ye eşit oluncaya kadar çökme olur.

Örnek 13–6 : Eğer 100 cm^3 2×10^{-4} M $AgNO_3$ çözeltisi, 100 cm^3 2×10^{-4} NaCl ile karıştırılırsa bir çökme olur mu?

Çözüm: Bir çökmenin olup olmadığını anlamak için karışımdaki Ag^+ ve Cl^- iyonlarının konsantrasyonlarına bakalım.

100 cm^3 2×10^{-4} M $AgNO_3$ çözeltisinde

$$n_{Ag^+} = (0{,}1\ dm^3)\left(2 \times 10^{-4}\ \frac{mol}{dm^3}\right) = 2 \times 10^{-5}\ mol\ Ag^+$$

iyonu vardır. Karışımdaki konsantrasyonu ise

$$[Ag^+] = \frac{n_{Ag^+}}{V\ karışım} = \frac{2 \times 10^{-5}\ mol}{0{,}2\ L}$$

olarak bulunur.

100 cm^3 2×10^{-4} M NaCl çözeltisinde ise

$$n_{Cl^-} = (2 \times 10^{-4}\ mol\ L^{-1}) \times (0{,}1\ L) = 2 \times 10^{-5}\ mol\ dür.$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

karışımdaki konsantrasyonu ise aşağıdaki şekilde bulunur;

$$[Cl^-] = \frac{2 \times 10^{-5} \text{ mol}}{0{,}2 \text{ L}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

çözeltiler karışımında iyonlar çarpımı Q ise,

$$Q = [Ag^+]\,[Cl^-] = (1 \times 10^{-4})\,(1 \times 10^{-4}) = 1 \times 10^{-8} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$$

bulunur. AgCl için $K_{çç} = 1{,}8 \times 10^{-10}$ olarak çizelgeden okunur. $Q > K$ olduğu için çözeltiden AgCl çökerek ayrılır.

Örnek 13–7 : Eşit hacimde 2×10^{-3} M $Pb(NO_3)_2$ ve 2×10^{-3} M NaI karıştırılıyor. PbI_2 çökeleği oluşur mu?

Çözüm: Eşit hacimdeki iki çözeltinin karıştırılması ile elde edilen çözeltideki Pb^{2+} iyonlarının ve I^- iyonlarının konsantrasyonları yarıya düşer. Karışımdaki konsantrasyonlar

$$[Pb^{2+}] = \frac{(2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}) \times (V)}{2\,V} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[I^-] = \frac{(2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})(V)}{2\,V} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

olarak bulunur. Çizelgeden PbI_2 için $K_{çç} = 7{,}1 \times 10^{-9}$ olarak bulunur.

$$Q = [Pb^{2+}]\,[I^-]^2 = (1 \times 10^{-3})\,(1 \times 10^{-3}) = 1 \times 10^{-9}$$

$$Q < K_{çç}$$

olduğundan bir çökme gözlenmez.

Örnek 13–8 : 50 ml 0,0152 M Na_2SO_4 çözeltisi ile 50 ml 0,0125 M $Ca(NO_3)_2$ çözeltisi karıştırılıyor. a) Bir çökme olurmu? b) Ca^{2+} iyonlarının % kaçı çözelti içinde kalmıştır?

Çözüm: Her bir iyonun karışımdan sonraki konsantrasyonlarını hesaplayalım.

$$[Ca^{2+}] = \frac{0{,}05 \text{ L} \times 0{,}0125 \text{ mol L}^{-1}}{0{,}1 \text{ L}} = 6{,}25 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{0{,}05 \text{ L} \times 0{,}0152 \text{ mol L}^{-1}}{0{,}1 \text{ L}} = 7{,}60 \times 10^{-3} \text{ M}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$Q = [Ca^{2+}]\,[SO_4^{2-}] = (6{,}25 \times 10^{-3})\,(7{,}60 \times 10^{-3})$

$Q = 4{,}75 \times 10^{-5} > K_{çç} = 9{,}1 \times 10^{-6}$

$Q > K_ç$ olduğu için çökme gözlenir.

b) $CaSO_4(k) \rightleftharpoons Ca^{2+} + SO_4^{2-}$

Başlangıç	0,00625 M	0,00760 M
Değişim	– (0,00625 - x)	– (0,00625 - x)
Dengede	x	0,00760 – (0,00625 - x)

Ca^{2+} iyonları 0,00625 M'dan x'e kadar değişirse SO_4^{2-}'in denge konsantrasyonu

$[SO_4^{2-}] = 0{,}00760 - (0{,}00625 - x) = 0{,}00135 + x$

$[Ca^{2+}] = x$

$K_{çç} = [Ca^{2+}]\,[SO_4^{2-}] = (x)\,(0{,}00135+x) = 9{,}1 \times 10^{-6}$

$[Ca^{2+}] = x = 2{,}4 \times 10^{-3}$ M

$$\text{Çözeltide kalan \% } Ca^{2+} = \frac{2{,}4 \times 10^{-3} \text{ M } Ca^{2+}}{6{,}25 \times 10^{-3} \text{ M } Ca^{2+}} \times 100$$

Çözeltide kalan % Ca^{2+} = % 38

olarak bulunur.

13–6 ORTAK İYONUN ÇÖZÜNÜRLÜĞE ETKİSİ

$PbCl_2$ az çözünen bir tuzdur. Bu tuzun doygun çözeltisini düşünelim:

$$PbCl_2(k) \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2Cl^-$$

Ortama biraz sodyumklorür çözeltisi ilave edecek olursak neler olacağını düşünelim. Çözünürlük çarpımı $K_{çç}$ belirli bir sıcaklıkta sabit olduğundan, ortama Cl^- ilavesi dengeyi bozacaktır. Le Chatelier prensibine göre denge sola kayacaktır. Başka bir ifade ile bir miktar $PbCl_2$ çökecektir. Ortamdaki Pb^{2+} iyonları azaldığı için $PbCl_2$'in çözünürlüğü azalmış olacaktır. Şimdi bu durumu örneklerle inceleyelim :

Örnek 13-9 : CaF_2'ün a) saf suda ki b) 1×10^{-2} M $CaCl_2$ içindeki c) 0,1 NaF çözeltisindeki çözünürlüklerini bulunuz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm: a) $CaF_2(k) \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^-$

dengede S 2S

$$K_{çç} = [Ca^{2+}]\ [F^-]^2$$

CaF_2'ün çözünürlüğü S mol L^{-1} ise

$$K_{çç} = (S)\ (2\ S)^2$$

$$K_{çç} = 4\ S^3$$

$K_{çç}$ çizelgeden $3{,}4 \times 10^{-11}$ olarak okunur.

$$3{,}4 \times 10^{-11} = 4S^3$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{3{,}4 \times 10^{-11}}{4}}$$

$$S = 2{,}0 \times 10^{-4} \text{ mol } L^{-1}$$

$$[Ca^{2+}] = 2{,}04 \times 10^{-4} \text{ Mol } L^{-1}$$

olarak bulunur.

b) CaF_2'ün çözünürlüğü S ise ortamdaki

$[Ca^{2+}] = S + 1 \times 10^{-2}$

$[F^-] = 2\ S$

olacaktır.

$K_{çç} = [Ca^{2+}]\ [F^-]^2 = 3{,}4 \times 10^{-11}$

$K_{çç} = \underset{\text{ihmal}}{(S + 1 \times 10^{-2})}\ (2\ S)^2 = 3{,}4 \times 10^{-11}$

$$4S^2 = \frac{3{,}4 \times 10^{-11}}{1 \times 10^{-2}}$$

$S = 2{,}91 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}

görüldüğü gibi çözünürlük ortak iyonun etkisi ile azalmıştır.

c) $K_{çç} = [Ca^{2+}]\ [F^{-1}]^2$

$K_{çç} = (S)\ \underset{\text{ihmal}}{(2S + 0{,}1)^2}$

$3{,}4 \times 10^{-11} = (S)\ .\ (10^{-2})$

$S = 3{,}4 \times 10^{-9}$ mol L^{-1}

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Örnek 13–10 : $PbCl_2$'in 1 M NaCl içindeki çözünürlüğünü bulunuz.

Çözüm: $PbCl_2\,(k) \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2\,Cl^{-1}$

Dengede $\quad S \quad 2S + 1$

Pb^{2+} iyonlarının çözelti içerisindeki konsantrasyonu S mol L^{-1} ise çözeltideki Cl^- konsantrasyonu $2S + 1$ olacaktır.

$$K_{çç} = [Pb^{2+}]\,[Cl^{-1}]^2$$

$$K_{çç} = (S)\,(2S + 1)^2 = 1{,}7 \times 10^{-5}$$

$S << 1$ olduğundan, 2S ihmal edilir.

$$1{,}7 \times 10^{-5} = (S)\,(1)^2$$

$$S = 1{,}7 \times 10^{-5} \text{ mol } L^{-1}$$

olarak bulunur.

13–7 ÇÖZÜNÜRLÜĞE pH'IN ETKİSİ

Hidrojen iyonu konsantrasyonunun çözünürlüğe etkisi, çözünürlüğü az olan maddenin anyonuna bağlıdır. Anyon OH^-, S^{2-}, CO_3^{2-} gibi kuvvetlice bir baz ise hidrojen iyonu konsantrasyonu çözünürlüğü çok değiştirir. Örneğin $Cu(OH)_2$ için

$$Cu(OH)_2 \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2OH^-$$

dengesi vardır. Ortama asit ilavesi ile ortamdaki OH^- iyonları azalacağından denge sağa kayacaktır. $Cu(OH)_2$ için $K_{çç} = 1{,}6 \times 10^{-19}$ dur,

$$K_{çç} = [Cu^{2+}]\,[OH^-]^2 = 1{,}6 \times 10^{-19}$$

$Cu(OH)_2$'in çözünürlüğü;

$$[Cu^{2+}] = S = \frac{1{,}6 \times 10^{-19}}{[OH^-]^2}$$

dır. $K_{su} = [H_3O^+]\,[OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14}$ olduğuna göre

$$[OH^-] = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{[H_3O^+]}$$

$[Cu^{2+}]$ eşitliğinde yerine konulursa

$$[Cu^{2+}] = S = \frac{(1{,}6 \times 10^{-19})\,[H_3O^+]^2}{(1{,}0 \times 10^{-14})^2}$$

$$[Cu^{2+}] = 1{,}6 \times 10^{9}\,[H_3O^+]^2$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

olarak bulunur. Örneğin pH = 6'da

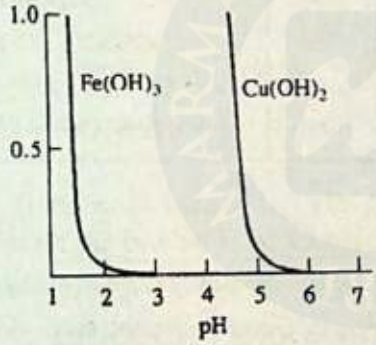
$[H_3O^+] = 10^{-6}$ mol L^{-1} olacağından, çözünürlük

$$[Cu^{2+}] = (1{,}6 \times 10^{9})(10^{-6})^2 = 1{,}6 \times 10^{-3} \text{ mol } L^{-1}$$

olacaktır. pH = 5'de ise $[H_3O^+] = 10^{-5}$ mol L^{-1} olduğundan, çözünürlük

$$[Cu^{2+}] = (1{,}6 \times 10^{9})(10^{-5})^2 =) 1{,}6 \times 10^{-1} \text{ mol } L^{-1}$$

olarak bulunur. Örnekte görüldüğü gibi $Cu(OH)_2$'in pH = 5'deki çözünürlüğü pH = 6'daki çözünürlüğünden daha büyüktür. Şekil 13–2'de $Fe(OH)_3$ ve $Cu(OH)_2$'in çözünürlüğünün pH'a bağlılığı görülmektedir.



Şekil 13-2: $Cu(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$'in çözünürlüğünün pH'a bağlığı

Örnek: $Fe(OH)_3$'in pH = 3,0'deki ve pH = 1,5'daki çözünürlüğünü bulunuz.

Çözüm: $Fe(OH)_3$ için

$$Fe(OH)_3 \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3\,OH^-$$

Çizelgeden $K_{çç} = 1{,}0 \times 10^{-38}$ olarak okunur. $K_{çç} = [Fe^{3+}]\,[OH^-]^3$ olduğundan çözünürlük;

$$[Fe^{3+}] = \frac{K_{çç}}{[OH^-]^3}$$

olur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$K_{su} = [OH^-][H_3O^+] = 10^{-14}$

olduğuna göre

$$[Fe^{3+}] = \frac{K_{çç}}{(1{,}0 \times 10^{-14})^3}[H_3O^+]^3$$

olur. pH = 3'de $[H_3O^+] = 1 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}

olduğuna göre

$$[Fe^{3+}] = \frac{1{,}0 \times 10^{-38}}{1{,}0 \times 10^{-42}}[H_3O^+]^3$$

$$[Fe^{3+}] = 1{,}0 \times 10^{+4}[1 \times 10^{-3}]^3 = 1{,}0 \times 10^{-5} \text{ mol } L^{-1}$$

pH = 1,5'de $[H_3O^+] = 3{,}2 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} dir. Bu pH'daki çözünürlük

$[Fe^{3+}] = (1{,}0 \times 10^{+4})\ (3{,}2 \times 10^{-2})^3 = 0{,}32$ mol L^{-1}

olarak bulunur.

Zayıf bir asidin tuzunun çözünürlüğü de pH'a bağlıdır. Örneğin CaF_2 az çözünen bir tuzdur. Fakat seyreltik asitte çözünürlük oldukça artar.

$$CaF_2(k) \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^-$$

HF zayıf bir asit olduğundan F^- de bu asitin konjuge bazıdır. Asitli ortamda

$$F^- + H_3O^+ \rightleftharpoons HF + H_2O$$

dengesi kurulur. F^- iyonlarının ortamdan uzaklaşması

$$CaF_2(k) \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^-$$

dengesinin sağa kaymasına sebep olur.

Örnek: CaF_2'ün pH = 3 deki çözünürlüğünü hesaplayınız.

$K_a(HF) = 6{,}7 \times 10^{-4}$ $K_{çç} = 3{,}4 \times 10^{-11}$

Çözüm: Asitli ortamda aşağıdaki dengeler kurulur.

$$CaF_2(k) \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^- \quad K_{çç} = 3{,}4 \times 10^{-11}$$

$$2H_3O^+ + 2F^- \rightleftharpoons 2HF + 2H_2O$$

$$CaF_2 + 2H_3O^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2HF + 2H_2O$$

$1{,}0 \times 10^{-3}$ S 2S

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$K_{çç} = [Ca^{+2}][F^-]^2 = 3{,}4 \times 10^{-11}$$

$$K_1 = \frac{[HF]^2}{[F^-]^2\,[H_3O^+]^2} = \frac{1}{(K_a)^2}$$

$$K = \frac{[Ca^+][HF]^2}{[H_3O^+]^2} = K_{çç} \cdot K_1 = \frac{(S)(2S)^2}{(1 \times 10^{-3})^2}$$

$$K = (3{,}4 \times 10^{-11}) \times \frac{1}{(6{,}7 \times 10^{-4})^2} = 7{,}5 \times 10^{-5}$$

$$K = \frac{(S)(2\,S)^2}{(1{,}0 \times 10^{-3})^2} = 7{,}5 \times 10^{-5}$$

Denge konsantrasyonu;

$$4S^3 = 7{,}5 \times 10^{-11}$$

$$S = 2{,}67 \times 10^{-4} \text{ mol } L^{-1}$$

olarak bulunur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

PROBLEMLER

13–1) Çözünürlüğü $2,15 \times 10^{-3}$ M olan PbF_2'ün çözünürlük çarpımını bulunuz.

13–2) $Mg(OH)_2$'in a) Saf su içinde b) 0,015 M $MgCl_2$ çözeltisi içinde c) 0,217 M KOH çözeltisi içindeki çözünürlüklerini hesaplayınız.

13–3) Aşağıdaki az çözünen tuzların saf sudaki çözünürlüklerini hesaplayınız.

a) $BaCrO_4$, $K_{çç} = 8,5 \times 10^{-11}$ b) $PbBr_2$, $K_{çç} = 4,6 \times 10^{-5}$

c) CeF_3, $K_{çç} = 8 \times 10^{-16}$ d) $Mg_3(AsO_4)_2$, $K_{çç} = 2,1 \times 10^{-20}$

13–4) 0,1 M Pb^{2+} ve Ag^+ içeren bir çözeltiye KI ilave ediliyor.

PbI_2 ve AgI'den önce hangisi çöker.

13–5) 0,1 M NH_3 çözeltisinin 0,350 L si 0,150 L lik 0,1 M $MgCl_2$ çözeltisi ile karıştırılıyor. $Mg(OH)_2$'in çöküp çökmeyeceğini araştırınız.

13–6) Ag_2SO_4'ın 0,2 M Na_2SO_4 çözeltisi içindeki çözünürlüğü $K_{çç} = 4,6 \times 10^{-3}$M olduğuna göre Ag_2SO_4'ın çözünürlük çarpımını bulunuz.

13–7) 155 mL 0,016 M KCl çözeltisi ile 245 mL 0,175 M $Pb(NO_3)_2$ çözeltisi karıştırılıyor. $PbCl_2$'ın çöküp çökmeyeceğini araştırınız.

13–8) 1,0 mg NaCl 1 litrelik 0,1 M $AgNO_3$ çözeltisine ilave ediliyor. Bir çökme gözlenir mi?

13–9) 200 mL 0,350 M K_2CrO_4 200 ml 0,1 M $AgNO_3$ çözeltisi ile karıştırılıyor.

a) Ag_2CrO_4 çöker mi?

b) Ortamda kalan $[Ag^+]$ hesaplayınız.

13–10) $Mg(OH)_2$'in bir tampon çözelti içindeki çözünürlüğü 0,959 mol L^{-1} olarak bulunmuştur. Tampon çözeltinin pH'ını bulunuz.

13–11) $BaSO_4$'ın 25°C deki çözünürlüğü 0,00919 mol L^{-1} dir. $BaSO_4$'ın çözünürlük çarpımını bulunuz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

13–12) Aşağıdaki tuzların 100'er ml leri karıştırılıyor. Bir çökme gözlenirmi?

a) 0,010 M $Pb(NO_3)_2$ ve 0,020 M $CaCl_2$

b) 0,025 M $CaCl_2$ ve 0,005 M Na_2CO_3

13–13) 25°C'da $BaSO_4$'ın 0.050 M Na_2SO_4 çözeltisindeki çözünürlüğünü hesaplayınız.

13–14) Ag_2CrO_4'ın 25°C'daki çözünürlüğünü bulunuz.

13–15) 100 ml 0,2 M $Na_2C_2O_4$ ile 150 ml 0,25 M $CaCl_2$ karıştırılıyor. Karışımdan sonra Na^+, $C_2O_4^{2-}$, Ca^{2+} ve Cl^- iyonlarının konsantrasyonlarını hesaplayınız. (İyonların hidrolizini ihmal ediniz)

13–16) $Mg(OH)_2$'in pH = 9,53'deki çözünürlüğünü hesaplayınız.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM XIV
ASİTLER VE BAZLAR

Asit - baz terimleri kimyada çok önemli iki kavramı ifade eder. Kimyasal reaksiyonların büyük çoğunluğu asit-baz reaksiyonları olduğundan asit ve bazlar bölümü kimyanın en önemli konularından biridir. **Asit**, sulu çözeltilerinin tadı ekşi ve keskin olan, bazı belirteçlerin rengini değiştiren (örneğin mavi turnusol kağıdını kırmızılaştıran), kimi metallerle (örneğin magnezyum) tepkimeye girerek hidrojen gazı açığa çıkaran, bazlarla tepkimeye girdiğinde tuz oluşturan ve bazı kimyasal reaksiyonları hızlandıran (asit katalizi) maddelerin ortak adıdır. Bazı maddeleri asit, bazı maddeleri baz olarak tanımlama düşüncesi, belki kimyanın tarihi kadar eskidir; nitekim asit, baz ve tuz terimlerine ortaçağ simyacılarının yapıtlarında bile raslanır.

Asitler ve bazlar için bir çok tanımlar geliştirilmiştir. 1815'de İngiliz kimyacı sir Humphry Davy, bileşiminde hidrojen bulunduran bütün maddeleri asit olarak tanımlamıştır. Aslında asitlerin doğru kabul edilebilecek ilk tanımı 1838'de Alman kimyacı Justus Van Liebig tarafından yapılmıştır. Liebig'in tanımına göre asit, yerini bir metal atomuna bırakabilecek biçimde hidrojen içeren bir bileşiktir. Yaklaşık 50 yıl boyunca asit kavramının en doğru ve geçerli açıklaması olarak kabul edilen bu tanım 1880'lerde Svante August Arrhenius'un geliştirdiği kavram ile bambaşka bir boyut kazanmıştır.

Arrhenius'a göre, sulu çözeltide artı yüklü hidrojen iyonları (H^+) açığa çıkaran maddeler asit, hidroksil iyonu (OH^-) açığa çıkaran maddeler de bazdır. Daha sonraları Brønsted - Lowry ve Lewis kuramları ortaya atılmıştır. Bu kuramlara göre asit - baz kavramları daha da genişletilerek, saf bileşik halindeyken ya da sudan başka bir çözücü içinde çözünmüş haldeyken asit ve bazlara özgü davranış özelliği gösteren bütün maddeleri kapsayacak biçimde yaygınlaştırılmıştır. Şimdi sırası ile bu kuramları inceleyelim

14-1 ARRHENİUS TEORİSİ

Asit - baz kavramı için ortaya atılan en klasik ve en eski teoridir. Arrhenius (1880), sulu ortamda dissosiye oldukları zaman H^+ iyonu veren maddelere asit, OH^- iyonu veren maddelere de baz adını vermişdir. Örneğin HCl suda iyonlarına ayrıştığında, aşağıdaki denkleme göre H^+ iyonu verir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$HCl\ (suda) \rightarrow H^+ + Cl^-$

Aynı yaklaşımla CH_3COOH, HF ve HNO_3 bileşikleri de asitdir.

$HF \rightarrow H^+ + F^-$

$HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$

$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$

NaOH, $Ca(OH)_2$ gibi maddeler suda iyonlarına ayrıştıklarında OH^- iyonu verdikleri için Arrhenius tanımına göre bazdırlar.

$NaOH\ (suda) \rightarrow Na^+ + OH^-$

$Ca(OH)_2\ (suda) \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$

Arrhenius teorisine göre asit özelliği hidrojen iyonlarından (H^+), baz özelliği ise hidroksil iyonlarından (OH^-) ileri gelmektedir. Halbuki H^+ iyonu (proton) sulu ortamda serbest halde bulunamaz. Proton çıplak bir çekirdek olduğundan elektronu yoktur. Çapı (10^{-13} cm) diğer iyonların çaplarından (10^{-8} cm) oldukça küçük olduğundan, sulu ortamda bağlı bulunduğu bir molekülden ayrılan proton su moleküllerindeki ortaklanmamış elektron çifti ihtiva eden oksijen atomlarına bağlanarak H_3O^+ (hidroksonyum) iyonu verir. Arrhenius tanımı günümüzde, sulu çözeltilerinde hidroksonyum iyonu (H_3O^+) veren maddeler asit, hidroksil iyonu (OH^-) veren maddelerde bazdır şeklinde yapılmaktadır. Bu modern tanıma göre, bileşiminde hidroksil iyonu bulundurmayan NH_3, Na_2CO_3 gibi bileşikler suda çözündüklerinde, aşağıdaki reaksiyonlara göre OH^- verdikleri için bazdırlar.

$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^- + 2Na^+$

Benzer şekilde yapılarında H^+ bulunmadığı halde asit özelliği gösteren birçok tuz vardır.

$AlCl_3 + 2H_2O \rightleftharpoons Al(OH)\,Cl_2 + H_3O^+ + Cl^-$

$NH_4Cl + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + Cl^- + H_3O^+$

Yukarıdaki örneklerde görüldüğü gibi herhangi bir maddenin baz olması için hidroksil iyonları içermesi gerekmez. Diğer taraftan her OH grubu içeren bileşik de baz değildir. Örneğin metil alkol CH_3OH, OH grubu içerdiği halde baz değildir. Bu nedenle asitler ve bazlar için Arrhenius tanımı bazı maddelerin asit veya baz olduğunu açıklamak için yetersiz kalmaktadır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

14-2 BRØNSTED-LOWRY ASİT-BAZ TEORİSİ

Arrhenius teorisinde, asitlerin ve bazların proton ve OH^- iyonları gözönüne alınarak tanımlanması, sadece sulu çözeltilerdeki asitlik-bazlık olayını açıklayabilmektedir. 1923 yılında Brønsted ve Lowry, birbirinden habersiz olarak asitler ve bazlar için yeni bir tanımlama yapmışlardır. Brønsted ve Lowry'e göre proton alabilen maddeler **baz**, proton veren maddeler ise asitdir. Örneğin HCl'in suda çözünmesi örneğini incelersek

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

HCl suya bir proton (H^+) verdiği için asitdir. Yine aynı tanıma göre H_2O proton aldığı için bazdır. Tersi reaksiyon göz önüne alınırsa H_3O^+ proton verdiği için asit, Cl^- proton aldığı için bazdır.

O halde, bu reaksiyon denklemi

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

$$\text{asit}_1 \quad \text{baz}_2 \quad \text{asit}_2 \quad \text{baz}_1$$

şeklinde yazılabilir. HCl asidi reaksiyona girerek Cl^- bazını oluşturmuştur. Bu nedenle HCl, Cl^- çiftine **konjuge asit-baz çifti** denir. Benzer şekilde H_2O ve H_3O^+'de **konjuge baz-asit** çiftidir. Brønsted-Lowry teorisini genel olarak

$$\text{Asit}_1 + \text{Baz}_2 \rightleftharpoons \text{Baz}_1 + \text{Asit}_2$$

şeklinde gösterebiliriz.

Brønsted-Lowry asit-baz reaksiyonuna bir başka örnek amonyağın suda çözünmesi reaksiyonudur.

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$\text{baz}_1 \quad \text{asit}_2 \quad \text{asit}_1 \quad \text{baz}_2$$

Bu reaksiyonda NH_3 sudan bir proton aldığı için baz, su ise proton verdiği için asitdir. Ters reaksiyonda ise NH_4^+ proton verdiği için asit, OH^- proton aldığı için bazdır. Bu nedenle NH_3 - NH_4^+ ve H_2O - OH^- konjuge asit-baz çiftidir. Çizelge 14-1'de konjuge asit baz çiftleri toplu olarak gösterilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çizelge 14-1 : Konjuge asit-baz çiftleri

$Asit_1$	+	Baz_2	$\rightleftharpoons$	$Asit_2$	+	Baz_1
CH_3COOH	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	+	CH_3COO^-
H_2CO_3	+	$2H_2O$	$\rightleftharpoons$	$2H_3O^+$	+	CO_3^{2-}
H_2SO_3	+	$2H_2O$	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	+	HSO_3^-
$HClO_4$	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	+	ClO_4^-

Bu teori; yardımıyla bazı tuzların sulu çözeltilerinin asidik, bazılarının bazik özelliği açıklanabilmektedir.

$$\underset{baz_1}{CH_3COO^-} + \underset{asit_2}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{asit_1}{CH_3COOH} + \underset{baz_2}{OH^-}$$

$$\underset{asit_1}{NH_4^+} + \underset{baz_2}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{baz_1}{NH_3} + \underset{asit_2}{H_3O^+}$$

Yukarıda verilen örneklede görüldüğü gibi su, hem baz hem de asit olarak davranabilmektedir.

14-3 LEWİS ASİT - BAZ TEORİSİ

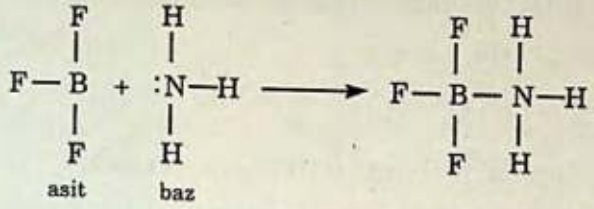
Brønsted-Lowry teorisi ile açıklanan asit ve baz tepkimeleri Arrhenius teorsine göre oldukça geniş kapsamlı olmasına rağmen, proton aktarması olmayan asit-baz reaksiyonlarını açıklıyamamaktadır. 1923 yılında G.N. Lewis asit ve bazlar için yeni bir tanım getirdi. Lewis'e göre kovalent bir bağ oluşturmak üzere **elektron çifti veren** her bileşik **baz,** kovalent bir bağ oluşturmak üzere **elektron çifti alan** her bileşik **asit-dir**. Örneğin;

$$H^+ + :\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{N-H}}}} \rightarrow \left[H-\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{N}}}}-H\right]^+$$

reaksiyonunda H^+ elektron çifti aldığı için asit, NH_3 kovalent bir bağ kurmak üzere elektron çifti verdiği için bazdır.

Bir başka örnek olarakta BF_3 ve NH_3 arasındaki reaksiyon verilebilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Görüldüğü gibi Lewis tanımı ile asit-baz kavramı daha geniş bir anlam kazanmıştır. Brønsted bazları olan bileşikler Lewis tanımına göre de bazdırlar. Ancak Lewis tanımı ile asit olan bir çok bileşik Brønsted-Lowry tanımına göre asit değildir. Hatırlanacağı gibi Brønsted-Lowry tanımına göre bir maddenin asit olabilmesi için transfer edebileceği protonu olması gerekir. Yukarıdaki örnekte BF_3'ün proton aktarması mümkün olmadığı için Brønsted-Lowry tanımına göre hiçbir zaman asit olmayacaktır.

14-4 SULU ÇÖZELTİLERDE pH VE pOH

Daha önce açıklandığı gibi bir sulu çözeltinin asitlik ve bazlığı OH^- ve H^+ iyonlarının konsantrasyonu ile ifade edilir. Özellikle çok seyreltik çözeltilerin konsantrasyonlarını $2x10^{-3}$ M, $3x10^{-5}$ M şeklinde negatif üslü rakamlarla veya 0,002 M, 0,00005 M şeklinde göstermek pratik değildir. Bu nedenle pH ve pOH kavramları geliştirilmiştir.

Bir çözelti içindeki hidrojen iyonlarının molar konsantrasyonu $[H^+]$ ise

$$pH = -\log [H^+] \qquad (14\text{-}1)$$

Çözelti içindeki hidroksil iyonlarının molar konsantrasyonu $[OH^-]$ ise

$$pOH = -\log[OH^-] \qquad (14\text{-}2)$$

olarak tanımlanır. Görüldüğü gibi bir çözeltinin pH'ı hidrojen iyonları konsantrasyonunun on tabanına göre logaritmasının eksi işaretlisine eşittir. Benzer şekilde bir çözeltinin pOH'ı hidroksil iyonları konsantrasyonunun on tabanına göre logaritmasının eksi işaretlisine eşittir.

MARMARA ÜNİVERSİTEŞİ YAYINEVİ

Örnek 14-1 : 0,1 M HCl çözeltisinin pH'ını bulunuz.

Çözüm : $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

0,1M 0,1M 0,1M

$pH = -\log [H^+] = -\log [1x10^{-1}] = -(-1) = 1$

Örnek 14-2: $1x10^{-3}$ M NaOH çözeltisinin pOH'ını bulunuz.

Çözüm: $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

$1x10^{-3}$ M $1x10^{-3}$M $1x10^{-3}$ M

$pOH = -\log [1 \times 10^{-3}] = -(-3) = 3$

Sulu ortamda hidrojen iyonları ile hidroksil iyonlarının molar konsantrasyonları çarpımı sabittir ve

$$K_{su} = [OH^-] [H^+]$$

şeklindedir. 25°C'da $K_{Su} = 10^{-14}$ olduğundan

$$pH + pOH = -\log [H^+] - \log [OH^-] = -\log 10^{-14} \quad (14\text{-}3)$$

$$pH + pOH = 14 \quad (14\text{-}4)$$

olarak bulunur. Saf suda, $[H^+] = 10^{-7}$ M ve $[OH^-] = 10^{-7}$ M olduğundan pH = pOH = 7 dir. Herhangi bir seyreltik sulu çözeltideki iyonların konsantrasyonu $1 - 10^{-14}$ M arasında değiştiği takdirde çözeltilerin pH'ları da 0 – 14 arasında değişir. Buna göre **pH < 7 olan çözeltiler asidik, PH > 7 olan çözeltiler bazik** özellik gösterir.

Örnek 14-3: $3x10^{-5}$ M HCl çözeltisinin pH ve pOH'ını bulunuz.

Çözüm : $pH = -\log [H^+] = -\log (3 \times 10^{-5})$

$pH = -(\log 3 + \log 10^{-5}) = -(0,48 - 5)$

$pH = 4,52$

$pOH = 14 - 4,52 = 9,48$

Örnek 14 - 4 : pH'ı 3 olan bir çözeltideki H^+ ve OH^- iyonları derişimini bulunuz.

Çözüm : $pH = -\log[H^+] = 3$

$\log [H^+] = -3$

$[H^+] = \text{Antilog } (-3) = 10^{-3} \text{ mol } L^{-1}$

olur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$[H^+]\,[OH^-] = 10^{-14}$

olduğundan

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ mol } L^{-1}$$

olarak bulunur.

Örnek 14 - 5 : Aşağıdaki çizelgede, verilen konsantrasyonlara karşılık gelen pH ve POH değerlerini hesaplayınız.

Çözüm : $pH = -\log [H^+]$, $pOH = -\log [OH^-]$, $pH + POH = 14$ eşitlikleri kullanılarak hesaplar yapılır.

$[H^+]$	1,00	10^{-2}	10^{-3}	10^{-7}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-12}	10^{-14}
[OH-]	10^{-14}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-4}	10^{-2}	1
pH	0,00	2,00	5,00	7,00	8,00	10,00	12,00	14,00
pOH	14,00	12,00	9,00	7,00	6,00	4,00	2,00	0
pH + pOH	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00
Asit, baz nötral	Asit	Asit	Asit	Nötral	Baz	Baz	Baz	Baz
Turnusol	Kırmızı				Mavi			

Bir çözeltinin pH'ını ölçmek için kullanılan aletlere **pH metre** denir. pH metrelere monte edilen ve pH'ı ölçmeye yarayan düzeneklere **pH elektrodu** denir. En çok kullanılan pH elektrodu cam elektrotdur. Laboratuvarda bir çözeltinin asidik yada bazik olup olmadığını kabaca tesbit etmek için pH indikatörleri kullanılır. En yaygın olarak kullanılan pH indikatörü **turnusol** kağıdıdır. Asitler turnusol kağıdını kırmızıya, bazlar ise maviye çevirir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

14-5 KUVVETLİ - ZAYIF ELEKTROLİTLER, KISMİ AYRIŞMA (DİSSOSİYASYON) VE AYRIŞMA DERECESİ

Bir maddenin bir çözücü içinde iyonlarına ayrışması olayına **dissosiyasyon** denir. Bazı maddeler, çözücü içinde iyonlarına tamamen ayrıştığı halde, bazıları da kısmen ayrışır. NaCl, HCl, $AgNO_3$, KOH gibi pek çok madde suda tamamen iyonlarına ayrışır.

$$NaCl\,(suda) \rightarrow Na^+\,(suda) + Cl^-\,(suda)$$

$$HCl\,(suda) \rightarrow H^+\,(suda) + Cl^-\,(suda)$$

$$AgNO_3\,(suda) \rightarrow Ag^+\,(suda) + NO_3^-\,(suda)$$

$$KOH\,(suda) \rightarrow K^+\,(suda) + OH^-\,(suda)$$

Reaksiyon denklemindeki → işaretinin bir tane olması bu bileşiklerin suda tamamiyle iyonlarına ayrıştığını göstermektedir. Çözeltilerin elektriksel iletkenliği, içerdikleri iyonların nitelik ve niceliğine bağlı olarak değişir. İyonlaşarak çözünen maddelere elektriği ilettiklerinden dolayı **elektrolit** adı verilir. Çözücüde tamamiyle iyonlarına ayrışan maddelere ise **kuvvetli elektrolit** denir.

Bazı maddeler çözücü içinde kısmen iyonlarına ayrışır. Bu tür maddelere ise **zayıf elektrolit** denir. Saf su, çok az iyonlaştığından çok zayıf bir iletkendir. Zayıf elektrolitler elektriği iyi iletmezler.

$$CH_3COOH\,(suda) \rightleftharpoons CH_3COO^-\,(suda) + H^+$$

$$CO_2\,(g) + H_2O\,(sıvı) \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

$$NH_3\,(g) + H_2O\,(sıvı)) \rightleftharpoons NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$HF\,(suda) \rightleftharpoons H^+ + F^-$$

Reaksiyon denklemindeki ⇌ işareti bir denge reaksiyonu olduğunu göstermektedir. Zayıf elektrolitlerin ayrışma oranına **ayrışma derecesi** veya **dissosiyasyon derecesi** (α) denir.

$$\alpha = \text{Ayrışma derecesi} = \frac{\text{Maddenin iyonlaşan mol sayısı}}{\text{Maddenin başlangıçtaki mol sayısı}} \qquad (14\text{-}5)$$

α'nın birimi yoktur. Yüzde ayrışma ise

$$\%\ \text{ayrışma} = \frac{\text{maddenin iyonlaşan mol sayısı}}{\text{maddenin başlangıçtaki mol sayısı}} \times 100 \qquad (14\text{-}6)$$

olarak ifade edilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Örnek 14-6: Bir çözelti içinde 500 molekülünden 40 tanesi iyonlarına ayrışan bir elektrolitin ayrışma derecesi α ve % ayrışmayı bulunuz.

Çözüm :

$$\alpha = \frac{40}{500} = 0{,}08$$

$$\%\ \text{ayrışma} = \frac{400}{500} \times 100 = 8$$

AB şeklinde zayıf bir elektrolitin suda iyonlarına ayrışmasını

$$\underset{(1-\alpha)\,c}{AB} \rightleftharpoons \underset{\alpha c}{A^+} + \underset{\alpha c}{B^-}$$

şeklinde gösterelim. AB elektrolitinin ayrışma sabiti α ise, yani her birmol'den α kadarı iyonlarına ayrışmış ise α kadar A^+ ve α kadar B^- iyonu oluşur. Geriye kalan AB'nin mol sayısı ise 1-α'ya eşit olur. AB'nin başlangıç konsantrasyonu c ise dengede, [AB] = (1-α) c, $[A^+] = [B^-] = \alpha c$ olur. Denge konsantrasyonları denge sabiti ifadesinde yerine yazılacak olursa

$$K = \frac{[A^+]\,[B^-]}{[AB]} = \frac{(\alpha\, c)(\alpha\, c)}{(1-\alpha)\,c} \qquad (14\text{-}7)$$

veya

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} \qquad (14\text{-}8)$$

bulunur. $\alpha << 1$ ise

$$K = \alpha^2 c \qquad (14\text{-}9)$$

olur.

Örnek 14-7: 25°C'da ayrışma derecesi $4{,}18 \times 10^{-2}$ olan 0,01 M asetik asitin K değerini bulunuz.

Çözüm :

$$\underset{(1-\alpha)\,c}{CH_3COOH} \rightleftharpoons \underset{\alpha c}{CH_3COO^-} + \underset{\alpha c}{H^+}$$

$$K = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{(\alpha c)(\alpha c)}{(1-\alpha)}$$

$$K = \frac{\alpha^2 c^2}{(1-\alpha)\,c}$$

paydada ki α ihmal edilirse

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$K = \alpha^2 \, c = (4{,}18 \times 10)\,(0{,}01) = 1{,}74 \times 10^{-5}$$

olarak bulunur. α ihmal edilmeden hesap yapılırsa

$$K = \frac{(4{,}18 \times 10^{-2})^2 \; (0{,}01)}{(1 - 4{,}18 \times 10^{-2})} = \frac{1{,}74 \times 10^{-5}}{0{,}9582} = 1{,}81 \times 10^{-5}$$

olarak bulunur. Görüldüğü gibi $1{,}81 \times 10^{-5}$ ve $1{,}72 \times 10^{-5}$ arasında bir fark vardır. Yaklaşık olarak yapılan hesaplamada

$$\%\ \text{hata} = \frac{(1{,}81 \times 10^{-5} - 1{,}72 \times 10^{-5})}{(1{,}81 \times 10^{-5})} \times 100 = \%\ 4{,}44$$

kadar hata yapılmıştır. Genellikle K/c oranı 0,01'den küçük ise paydadaki α ihmal edilebilir.

14-6 KUVVETLİ VE ZAYIF ASİTLER

a) Kuvvetli Asitler

Çözeltilerinde tamamen iyonlarına ayrışan asitlere **kuvvetli asit** denir. $HClO_4$, HNO_3, HI, HBr, HCl gibi asitler kuvvetli asitlerdir. Bu asitlerin seyreltik çözeltilerinde moleküllerinin hemen hemen tamamı iyonlarına ayrışır.

HCl (suda) $\rightarrow$ $H^+ + Cl^-$

H_2SO_4 (suda) $\rightarrow$ $2H^+ + SO_4^{2-}$

HNO_3 (suda) $\rightarrow$ $H^+ + NO_3^-$

$HClO_4$ (suda) $\rightarrow$ $H^+ + ClO_4^-$

Örnek 14-8: 0,02 M HCl çözeltisinin pH ve pOH'ını hesaplayınız.

Çözüm: HCl asit kuvvetli bir asit olduğundan suda tamamıyla iyonlarına ayrışır.

HCl (suda)	$\rightarrow$	H^+	+	Cl^-
0,02 M		0,02 M		0,02 M

O halde çözelti içindeki $[H^+] = 0{,}02$ M olacaktır.

$$pH = -\log [H^+] = -\log (2 \times 10^{-2}) = 1{,}7$$

$$pOH = 14 - 1{,}7 = 12{,}3$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Örnek 14-9: Yoğunluğu 1,60 g cm^{-3} olan % 58'lik HNO_3 'den 2 damla asit 1 litre saf suya damlatılıyor. Oluşan asit çözeltisiin pH ve pOH'ını hesaplayınız. Bir damlanın hacmi 0,1 cm^3 olarak kabul edilecektir.

Çözüm: % 58'lik HNO_3 çözeltisini 2 damlasının hacmi

$v = 0,1\ cm^3 \times 2 = 0,2\ cm^3$ olarak bulunur.

$m = v \times \rho = (0,2\ cm^3)(1,60\ g\ cm^{-3}) = 0,33\ g\ HNO_3$

çözeltisi damlatılmıştır. Bu miktar çözelti içindeki saf HNO_3'in kütlesi ise

100 g HNO_3 çözelitisinde 58 g saf HNO_3

0,32 g " x

$$x = \frac{0,32 \times 58}{100} = 0,186\ g\ saf\ HNO_3$$

olarak hesaplanır. HNO_3'in mol sayısı

$$n_{HNO_3} = \frac{0,186\ g}{63\ g\ mol^{-1}} = 2,95 \times 10^{-3}\ mol$$

olarak bulunur. Çözeltinin hacmi $v = 1000\ cm^3 + 0,2 \cong 1000\ cm^3$ olduğundan HNO_3'in molaritesi

$$[HNO_3] = \frac{n_{HNO_3}}{V\ (L)} = \frac{2,95 \times 10^{-3} mol\ L^{-3}}{1\ L} = 2,95 \times 10^{-3}\ mol\ L^{-1}$$

olur. HNO_3 kuvvetli bir asit olduğundan, suda tamamen iyonlarına ayrışır.

$HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$

$[H^+] = [HNO_3] = 2,95 \times 10^{-3}\ mol\ L^{-1}$

$pH = -\log(2,95 \times 10^{-3}) = -(0,47 - 3) = 2,53$

$pOH = 14 - 2,53 = 11,47$

olarak bulunur.

b) Zayıf Asitler

Sulu çözeltilerinde tamamen iyonlarına ayrışmayan asitlere **zayıf asitler** denir. Zayıf asitlerin çözeltilerinde ayrışmamış asit ve iyonları arasında bir denge söz konusudur. Genel bir ifade ile

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

dengesi ve

$$K = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]\,[H_2O]} \qquad (14\text{-}10)$$

eşitliğini yazabiliriz. $[H_2O]$ sabit olduğundan

$$K_a = K[H_2O] = \frac{[H_3O^+]\,[A^-]}{[HA]} \qquad (14\text{-}11)$$

elde edilir. Yukarıda yazılan denge ifadesi daha basit bir şekilde yazılırsa,

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad (14\text{-}12)$$

ve denge sabiti

$$Ka = \frac{[H^+]\,[A^-]}{[HA]}$$

olur. Buradaki denge sabiti K_a'ya **asitlik sabiti** denir. Bazı zayıf asitler için denge ifadeleri ve asitlik sabitleri çizelge 14-2'de toplu olarak verilmiştir.

Çizelge 14-2: Bazı zayıf asitlerin asitlik sabitleri

Asit	Reaksiyon denklemi	K_a(25°C)
Asetik asit	$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$	$1{,}8 \times 10^{-5}$
Formik asit	$HCOOH \rightleftarrows HCOO^- + H^+$	$1{,}8 \times 10^{-4}$
Hidroflorik asit	$HF \rightleftarrows H^+ + F^-$	$6{,}7 \times 10^{-4}$
Nitröz asit	$HNO_2 \rightleftarrows H^+ + NO_2^-$	$5{,}13 \times 10^{-4}$
Hipobromöz asit	$HCN \rightleftarrows H^+ + CN^-$	$4{,}0 \times 10^{-10}$
Sülfüroz asit	$H_2SO_3 \rightleftarrows H^+ + HSO^-_3$	$1{,}3 \times 10^{-2}$
Hipobromöz asit	$HOBr \rightleftarrows H^+ + OBr^-$	$2{,}1 \times 10^{-9}$
Hipokloröz asit	$HClO \rightleftarrows H^+ + ClO^-$	$3{,}1 \times 10^{-8}$

Örnek14-10:

0,05 M asetik asit çözeltisindeki hidrojen iyonu konsantrasyonunu ve CH_3COOH'ın % ayrışma derecesini bulunuz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm: Asetik asit zayıf bir asit olduğundan

$$\underset{0,05-x}{CH_3COOH} \rightleftarrows \underset{x}{CH_3COO^-} + \underset{x}{H^+}$$

yazılabilir. Ayrışan CH_3COOH'ın konsantrasyonu x ise, dengede $[H^+] = [CH_3COO^-] = x$ 'dir. Geriye ayrışmadan kalan asetik asit konsantrasyonu ise

$$[CH_3COOH] = (0,05 - x)\ mol\ L^{-1}$$

olur. $x << 0,05$ olduğundan

$$[CH_3COOH) \cong 0,05\ mol\ L^{-1}$$

alınabilir. K_a değeri çizelge 14-2'den $1,8 \times 10^{-5}$ olarak okunur.

$$K_a = \frac{[CH_3\ COO^-]\ [H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{x^2}{0,05 - x} = \frac{x^2}{0,05}$$

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,05}$$

$$x = 9,49 \times 10^{-4}\ mol\ L^{-1}$$

olarak bulunur. Denge konsantrasyonları

$$[CH_3\ COOH] = 0,05 - 9,49 \times 10^{-4} = 0,049 mol\ L^{-1}$$

$$[H^+] = [CH_3\ COO^-] = 9,49 \times 10^{-4}\ mol\ L^{-1}$$

olarak hesaplanır. Asetik asitin yüzde ayrışması ise eşitlik 14-5'den

$$\%\ ayrışma = \frac{(9,49 \times 10^{-4})}{(0,05)} \times 100 = 1,90$$

olarak bulunur.

Örnek 14-11:

0,02 M HA zayıf asidinin ayrışma derecesi $\alpha = 0,044$ olduğuna göre a) asidin asitlik sabitini b) Çözeltinin pH'ını hesaplayınız.

Çözüm: a) $HA \rightleftarrows H^+ + A^-$

$(1 - \alpha)\ 0,02\ M \quad \alpha\ 0,02M \quad \alpha\ 0,02\ M$

Denge konsantrasyonları

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$[H^+] = [A^-] = \alpha\ 0{,}02M = (0{,}044)\ 0{,}02M = 8{,}8 \times 10^{-4}\ mol\ L^{-1}$

$[HA] = (1-\alpha)\ 0{,}02\ M = 1{,}91 \times 10^{-2}\ mol\ L^{-1}$

$$K_a = \frac{[H^+]\,[A^-]}{[HA]} = \frac{(8{,}8 \times 10^{-4})\ (8{,}8, \times 10^{-4})}{(1{,}91 \times 10^{-2})} = 4{,}0 \times 10^{-5}$$

bulunur

b) $pH = -\log [H^+] = -\log [8{,}8 \times 10^{-4}] = -(0{,}94 - 4)$

$pH = 3{,}06$

olarak bulunur.

14-7 KUVVETLİ VE ZAYIF BAZLAR

a) Kuvvetli Bazlar

Çözeltilerinde tamamen iyonlarına ayrışan bazlara kuvvetli bazlar denir. NaOH suda tamamen iyonlarına ayrışır ve

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$

kuvvetli bazdır. Alkali (IA grubu) ve toprak alkali (II A grubu) metallerin hidroksitleri kuvvetli bazdırlar.

$MOH \rightarrow M^+ + OH^-$ alkali hidroksitler

$M(OH)_2 \rightarrow M^{2+} + 2OH^-$ toprak alkali hidroksitler

Yalnız, toprak alkali hidroksitlerinin çözünürlükleri oldukça azdır. Ba^{2+} ve Sr^{2+} hidroksitleri hariç suda çözünmezler. $Ca(OH)_2$ ise az çözünür. Örneğin doymuş $Ca(OH)_2$ çözeltisinin molaritesi 0,02M'dir. Bu konsantrasyonda ikinci OH^-'ın ancak % 75'i iyonlaşır, Geri kalan % 25'i $CaOH^+$ halindedir.

$$CaOH^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + OH^-$$

Örnek 14-12:

1,4 g KOH'den 500 ml'lik bir çözelti hazırlanıyor. Çözeltinin pH'ını bulunuz.

Çözüm:

$$n_{KOH} = \frac{1{,}4\ g}{56\ g\ mol^{-1}} = 0{,}025\ mol$$

$$[KOH] = \frac{n}{V(L)} = \frac{0{,}025\ mol}{0{,}5\ L} = 0{,}05\ mol\ L^{-1}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

KOH kuvvetli bir baz olduğundan tamamen iyonlarına ayrışır

$$KOH \rightarrow K^+ + OH^-$$

$[K^+] = [OH^-] = 0{,}05 \text{ mol } L^-$ dir.

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log [5x10^{-2}] = 1{,}3$$

$$pH = 14 - 1{,}3 = 12{,}7$$

olarak bulunur.

Örnek 14-13: 0,04M $Ba(OH)_2$ çözeltisinin pH'ını bulunuz.

Çözüm : $Ba(OH)_2$ kuvvetli bir baz olduğundan suda tamamen iyonlarına ayrışır.

$$Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^-$$

0,04M 0,04M 2x0,04 M

$[OH^-] = 2x0{,}04 \text{ mol } L^{-1} = 0{,}08 \text{ mol } L^{-1}$

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log [8x10^{-2}] = 1{,}097$$

$$pH = 14 - 1{,}097 = 12{,}09$$

olarak bulunur.

b) Zayıf Bazlar

Sulu çözeltilerinde tamamen iyonlarına ayrışmayan bazlara zayıf bazlar denir. Örneğin NH_3 zayıf bir bazdır ve

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

denge sabiti

$$K = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]\,[H_2O]} \qquad (14\text{-}14)$$

$[H_2O]$ sabit olduğundan

$$K_b = K\,[H_2O] = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]} \qquad (14\text{-}15)$$

yazılabilir. Burada K_b denge sabitine **bazlık sabiti** denir. Çizelge 14-3'de bazı zayıf bazlar için bazlık sabitleri ve denge ifadeleri verilmiştir. Genel olarak B zayıf bazı için

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$B + H_2O \rightleftharpoons HB^+ + OH^-$$

dengesi ve

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \qquad (14\text{-}16)$$

eşitliği geçerlidir.

Çizelge 14-3: Bazı zayıf bazların bazlık sabitleri

Zayıf baz		K_b (25°C)
Amonyak	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	$1,8x10^{-5}$
Metilamin	$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$	$5,0x10^{-4}$
Anilin	$C_6H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + OH^-$	$4,6x10^{-10}$
Trimetilamin	$(CH_3)_3N + H_2O \rightleftharpoons (CH_3)_3NH^+ + OH^-$	$7,4x10^{-5}$
Hidrazin	$H_2NNH_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2NNH_3^+ + OH^-$	$9,8x10^{-7}$

Örnek 14-14:

0,01M NH_3 çözeltisinin pH'ını hesablayınız, $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$

Çözüm: NH_3'için

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$0,01\text{-}x \qquad x \quad x$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{x^2}{0,01\text{-}x}$$

$$1,8x10^{-5} = \frac{x^2}{0,01}$$

yazılabilir. K_b küçük olduğundan NH_3'ün çok az bir kısmı iyonlarına ayrışacağından x ihmal edilebilir ve 0,01 -x ≅ 0,01 olur.

$$1,8x10^{-5} = \frac{x^2}{0,01}$$

ve

$$x = 4,2\,4 \times 10 \text{ mol } L^{-1}$$

$$[OH^-] = [NH_4^+] = 4,24 \times 10^{-4} \text{ mol } L^{-1}$$

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log (4,24x10^{-4})$$

$$pOH = 3,37$$

$$pH = (14\text{-}3,37) = 10,63$$

bulunur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

14-8 TUZLAR

Asitler ve bazlar birbiriyle reaksiyona girerek tuzları oluştururlar. Tuzlar, oluştukları asitlerin ve bazların gücüne göre gruplara ayrılır.

a) Kuvvetli Asit ve Kuvvetli Bazdan Oluşan Nötral Tuzlar

HCl, HNO_3 asit gibi kuvvetli asitler ile NaOH, KOH gibi kuvvetli bazların reaksiyonu sonucunda oluşan tuzlara **nötral tuzlar** denir. Nötral tuzların çözeltilerinin pH'sı 7 dir. Örneğin HCl +NaOH → NaCl+H_2O reaksiyonu sonucunda NaCl oluşur. Bir iyonun su ile H_3O^+ ve OH^- oluşturmak üzere reaksiyona girmesine **hidroliz** denir.

Örneğimizde oluşan NaCl, hidroliz sonucunda NaOH ve HCl verecektir, dolayısı ile H^+ ve OH^- iyonları konsantrasyonu aynı olacağından NaCl çözeltisinin pH sı 7 olacaktır.

b) Zayıf Asit ve Kuvvetli Bazdan Oluşan Bazik Tuzlar

CH_3OOH, HF gibi zayıf asitlerin NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$ gibi kuvvetli bazlar ile reaksiyona girmesi ile oluşan tuzlara **bazik tuzlar** denir. Örneğin

$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$$

asetik asit sodyumhidroksit sodyum asetat su

reaksiyonu sonucunda CH_3COONa tuzu oluşur. Oluşan tuz, su içinde CH_3COO^- ve Na^+ iyonlarına ayrışır. CH_3COO^- da su ile reaksiyona girerek hidroliz olur. Hidroliz ile

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

dengesi kurulur. Denge sabiti

$$K = \frac{[CH_3COOH]\,[OH^-]}{[CH_3COO^-]\,[H_2O]} \qquad (14\text{-}17)$$

olur. $[H_2O]$ sabit olduğundan

$$K_h = K[H_2O] = \frac{[CH_3COOH]\,[OH^-]}{[CH_3COO^-]} \qquad (14\text{-}18)$$

olur. Buradaki denge sabiti K_h'a **hidroliz sabiti** denir. Sulu çözeltilerde

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$K_{su} = [H^+]\,[OH^-] \qquad (14\text{-}19)$$

olduğundan

$$[OH^-] = \frac{K_{su}}{[H^+]} \qquad (14\text{-}20)$$

yazılabilir. 14-20'deki $[OH^-]$'in değeri eşitlik 14-18'de yerine konulursa

$$K_h = \frac{[CH_3COOH]\,K_{su}}{[CH_3COO^-]\,[H^+]} \qquad (14\text{-}21)$$

veya

$$K_h = \frac{K_{su}}{K_a} \qquad (14\text{-}22)$$

elde edilir. Genelleştirecek olursak asidi zayıf ve bazı kuvvetli olan bir tuzun hidrolizinde

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$

$$K_h = \frac{[HA]\,[OH^-]}{[A^-]} = \frac{K_{su}}{K_a} \qquad (14\text{-}23)$$

elde edilir.

Örnek 14-15: 0,01M CH_3COONa çözeltisinin pH ve pOH'ını hesaplayınız. $K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$

Çözüm: CH_3COONa, zayıf asit-kuvvetli baz tuzu olduğundan anyonu hidrolize uğrayacaktır.

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

$$0{,}05\text{-}x \qquad\qquad x \qquad\quad x$$

$$K_h = \frac{[CH_3COOH]\,[OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

$$K_h = \frac{K_{su}}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1{,}8 \times 10^{-5}} = 5{,}6 \times 10^{-10}$$

olarak bulunur. $[CH_3COOH] = [OH^-] = x$ mol L^{-1} ve $[CH_3COO^-] = 0{,}05 - x \cong 0{,}05$ mol L^{-1} olacağından

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$K_h = \frac{x^2}{0,05} = 5,6 \times 10^{-10}$$

$$x = 5,29 \times 10^{-10} \text{ mol } L^{-1}$$

$$[OH^-] = 5,29 \times 10^{-6} \text{ mol } L^{-1}$$

olarak bulunur.

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log(5,29 \times 10^{-6})$$

$$pOH = 5,28$$

ve

$$pH = 14-5,28 = 8,72$$

olarak bulunur. Görüldüğü gibi pH > 7 olduğu için çözelti baziktir.

c) Kuvvetli Asit ve Zayıf Bazdan Oluşan Asidik Tuzlar

Kuvvetli asitler ile zayıf bazlar arasındaki reaksiyon sonucunda oluşan tuzların katyonları suda hidrolize uğrarlar. Hidroliz sonucu çözelti asidik özellik gösterir. Başka bir ifade ile kuvvetli asit ve zayıf bazdan oluşan tuzların çözeltilerinin pH'sı < 7 dir.

Örneğin kuvvetli bir asit olan HCl ile zayıf bir baz olan NH_3 arasındaki reaksiyon sonucunda

$$HCl + NH_3 \rightarrow NH_4Cl$$

NH_4Cl oluşur. Bu tuz suda çözündüğü zaman NH_4^+ ve Cl^- iyonlarına ayrışır. NH_4^+ katyonu hidrolize uğrarlar. NH_4^+'ün hidrolizi sırasında H_2O molekülleri H_3O^+ haline geçtiğinden çözelti asidik özellik gösterir.

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

Bu hidroliz reaksiyonunun denge ifadesi

$$K_h = \frac{[NH_3]\,[H_3O^+]}{[NH_4^+]} \qquad (14\text{-}24)$$

olarak yazılır.

$$K_{su} = [H_3O^+][OH^-]$$

olduğundan

$$K_h = \frac{[NH_3]\,K_{su}}{[NH_4^+]\,[OH^-]} \qquad (14\text{-}25)$$

veya

$$K_h = \frac{K_{su}}{K_b} \qquad (14\text{-}26)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

olarak bulunur.

Örnek 14-16: 0,02M NH_4Cl çözeltisinin yüzde hidrolizini ve pH'sını bulunuz. $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$

Çözüm :

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

$$0,02-x \qquad x \qquad x$$

$$K_h = \frac{K_{su}}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,56 \times 10^{-10}$$

$$K_h = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

dir. Dengede $[NH_3] = [H_3O^+] = x$ mol L^{-1} ve $[NH_4^+] = 0,02 - x \cong 0,02$ mol L^{-1} olduğundan

$$K_h = \frac{x^2}{0,02} = 5,56 \times 10^{-10}$$

$$x = 3,33 \times 10^{-6} \text{ mol } L^{-1}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(3,33 \times 10^{-6})$$

$$pH = 5,48$$

olarak bulunur. Görüldüğü gibi pH<7 olduğundan çözelti asidiktir.

$$\% \text{ hidroliz} = \frac{(3,33 \times 10^{-6})}{0,02} \times 100 = 0,0167$$

d) Zayıf Asit ve Zayıf Bazlardan Oluşan Tuzlar

Zayıf asit ve zayıf bazlardan oluşan tuzların çözeltileri, hem anyonları hem de katyonları hidroliz olduğundan asidik, bazik veya nötral olabilir. $K_a > K_b$ ise asidik, $K_b > K_a$ ise çözelti bazik $K_a = K_b$ ise çözelti nötral olacaktır. Örneğin CH_3COONH_4, amonyum asetatın sulu çözeltisi $K_a = K_b = 1,8 \times 10^{-5}$ olduğundan nötral, NH_4CN amonyum siyanürün K_b $(1,8 \times 10^{-5}) > K_a$ $(4,0 \times 10^{-10})$ bazik, NH_4F amonyumflorürün ki ise K_a $(6,7 \times 10^{-4}) > K_b$ $(1,8 \times 10^{-5})$ olduğundan asidik olacaktır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

14-9 ASİT - BAZ İNDİKATÖRLERİ

Ortamın hidrojen iyonu konsantrasyonuna göre renk değiştiren maddelere **pH indikatörleri** denir. pH indikatörleri zayıf organik asitler ve zayıf organik bazlardır. Asidik bir indikatör genellikle HIn şeklinde gösterilir ve sulu ortamda

$$HIn + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In^-$$

dengesi kurulur.

$$K_i = \frac{[H_3O^+]\,[In^-]}{[HIn]} \qquad (14\text{-}27)$$

buradan

$$[H_3O^+] = K_i \frac{[HIn]}{[In^-]} \qquad (14\text{-}28)$$

olarak bulunur. HIn ve In^- farklı renklerde olduklarından ortamın rengi [HIn] / [In^-] oranına göre değişir. Örneğin asidik çözeltide, Le Chatelier prensibine göre denge sola kayacağından daha çok HIn olacaktır ve çözelti HIn'in renginde görülecektir. Çizelge 14-4'de bazı indikatörlerin asit-baz renkleri ve renk değişiminin gözlendiği pH'lar gösterilmiştir.

Çizelge 14-4: Bazı İndikatörler

Adı	Renk		Renk Değiştirdiği pH
	Asit	Baz	
Kresol kırmızısı	Kırmızı	Sarı	0,2 – 1,8
Timol mavisi	Kırmızı	Sarı	1,2 – 3,0
Bromofenol mavisi	Sarı	Mavi	3,0 – 4,6
Bromo-kresol yeşili	Sarı	Mavi	3,8 – 5,4
Metil kırmızısı	Kırmızı	Sarı	4,2 – 6,2
Bromotimol mavisi	Sarı	Mavi	6,0 – 7,6
Fenol kırmızısı	Sarı	Kırmızı	6,8 – 8,4
Kresol kırmızısı	Sarı	Kırmızı	7,2 – 8,8
Timol mavisi	Sarı	Mavi	8,0 – 9,6
Fenol ftalein	Renksiz	Kırmızı	8,3 – 10,0
Alizarin sarısı	Sarı	Leylak	10,1 – 12,1
Trinitro benzen	Renksiz	Turuncu	12,0 – 14,0

14-10 BİRDEN FAZLA HİDROJEN İYONU İÇEREN ASİTLER (POLİPROTİK ASİTLER)

Ayrışma ile birden fazla proton veren (H^+), başka bir ifade ile birden fazla hidrojen içeren asitlere **poliprotik asitler** denir. H_2SO_4, H_2CO_3 H_3PO_4 poliprotik asitlere örnek olarak verilebilir. Bu asitlerin hidrojenleri basamaklı olarak iyonlaşır. Örneğin H_2SO_4 suda

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^- \qquad K_{a_1} = \frac{[H^+]\,[HSO_4^-]}{[H_2SO_4]}$$

$$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-} \qquad K_{a_2} = \frac{[H^+]\,[SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]}$$

şeklinde iki basamakta iyonlarına ayrışır. H_2SO_4 için K_{a1} çok büyüktür. K_{a2} ise $1{,}2 \times 10^{-2}$'ye eşittir. Bundan, H_2SO_4 için birinci iyonlaşmanın hemen hemen tamamlandığı, fakat ikinci iyonlaşmanın belli bir dereceye kadar yürüdüğü anlaşılmaktadır. Poliprotik asitlerde genellikle birinci asitlik sabitleri, ikinci ve üçüncü asitlik sabitlerine göre çok büyüktür. Bunun sebebi H^+ iyonunun ikinci ve üçüncü iyonlaşma basamaklarında, negatif yüklü iyonlardan zor ayrılmasıdır.

Fosforik asit için ayrışma basamakları aşağıdaki gibidir.

1) $H_3PO_4 \rightleftharpoons H + H_2PO_4^-$ $\qquad K_{a1} = 7{,}5 \times 10^{-3}$

2) $H_2PO_4 \rightleftharpoons H + HPO_4^{2-}$ $\qquad K_{a2} = 6{,}2 \times 10^{-8}$

3) $HPO_4 \rightleftharpoons H + PO_4^{3-}$ $\qquad K_{a3} = 1{,}7 \times 10^{-12}$

Toplam: $H_3PO_4 \rightleftharpoons 3H^+ + PO_4^{3-}$ $\qquad K = K_{a1}\,K_{a2}\,K_{a3}$

Görüldüğü gibi basamak sayısı arttıkça K_a'nın değeri azalmaktadır. Çok protonlu asitlere ait dengeler, tek protonlu asitlere ait dengelerden daha karışık ve ilgili hesaplamalar biraz daha zordur. Bu nedenle poliprotik asitlere ait hesaplamalar kitabımızın kapsamına alınmamıştır. Çizelge 14-5'de bazı poliprotik asitlerin asitlik sabitleri verilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

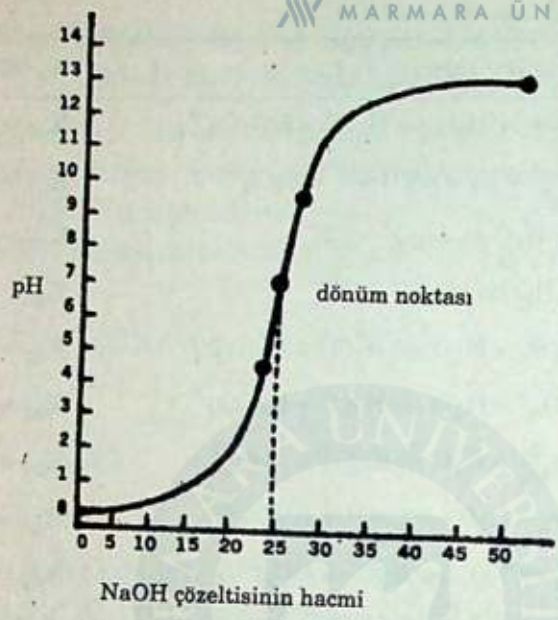
Çizelge 14-5: Poliprotik asitlerin asitlik sabitleri

Asit	İyonlaşma Dengeleri	K_a (25°C)
Okzalik asit	1) $H_2C_2O_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HC_2O_4^-$	$K_{a1} = 5,9x10^{-2}$
	2) $HC_2O_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2O_4^{2-}$	$K_{a2} = 6,4x10^{-5}$
Hidrosülfürikasit	1) $H_2S + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^-$	$K_{a1} = 1,1x10^{-7}$
	$2\ HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + S^{2-}$	$K_{a2} = 1,0x10^{-14}$
Arsenik asit	1) $H_3AsO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2AsO_4^-$	$K_{a1} = 2,5x10^{-4}$
	2) $H_2AsO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HAsO_4^{2-}$	$K_{a2} = 5,6x10^{-8}$
	3) $HAsO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + AsO_4^{3-}$	$K_{a3} = 3,0x10^{-13}$
Karbonik asit	1) $H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^-$	$K_{a1} = 4,2x10^{-7}$
	2) $HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-}$	$K_{a2} = 4,8x10^{-11}$
Malonik asit	1) $CH_2(COOH)_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_2(COO^-)(COOH)$	$K_{a1} = 1,5x10^{-3}$
	2) $CH_2(COO^-)(COOH) + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_2(COO^-)_2$	$K_{a2} = 2,0x10^{-6}$

14-11 ASİT-BAZ TİTRASYONU

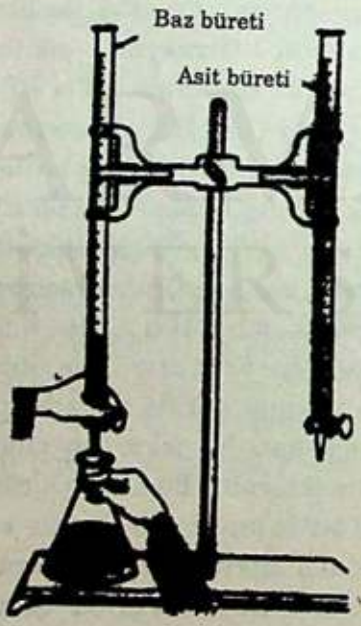
Konsantrasyonu bilinen bir baz çözeltisi ile bir asit çözeltisinin konsantrasyonunun belirlenmesi **titrasyon** yöntemi ile yapılır. Konsantrasyonu bilinmeyen asidik çözeltinin pH'sı <7 dir. Böyle bir çözeltinin pH'sı ya indikatör kağıdı ya da pH elektrodu yardımıyla pH metreden okunur. Normalitesi belli olan bazdan belli hacimlerde ilave edilerek çözeltinin pH'sı belirlenir. Asidin tamamı baz ile nötralleşince pH'da ani bir sıçrama olur. pH'daki bu sıçramaya karşılık gelen baz miktarı o asidin nötralleşmesi için gerekli baz miktarıdır. Benzer şekilde konsantrasyonu bilinmeyen bir baz çözeltisinin pH'sı >7 dir. Konsantrasyonu belli bir asit çözeltisinden, bu çözeltiye azar azar ilave edildiğinde çözeltinin pH'sı düşmeye başlar. Bazın tamamı asit ile nötralleşince pH ani olarak düşer. pH'daki bu ani düşmeye karşılık gelen asit miktarı bazın nötralleşmesi için gerekli olan asit miktarıdır. Bu noktaya dönüm noktası (ekivalens noktası) denir. Şekil 14-1'de kuvvetli bir asidin kuvvetli bir baz ile titrasyonu sırasında ilave edilen miktarlara karşı ölçülen pH değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen titrasyon eğrisi görülmektedir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 14 1: Kuvvetli bir asidin Kuvvetli bir baz ile titrasyonu

Konsantrasyonu bilinmiyen belli hacimdeki bir asit çözeltisinin konsantrasyonu bilinen (standart) bir baz çözeltisi ile bir pH indikatörü varlığında titrasyonu **Şekil 14-2**'de görüldüğü gibi yapılır.



Şekil 14-2: Asit-baz titrasyonu

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Konsantrasyonu bilinen baz çözeltisi bürete doldurulur ve hacmi okunur. Derişimi bilinmeyen asit çözeltisinden bir erlene belli hacimde alınarak indikatörden 1-2 damla damlatılır. Büretin musluğu sağ elle yavaşça açılarak damlayan baz çözeltisinin sol elle suretli çalkalanan erlen içindeki çözelti ile reaksiyona girmesi sağlanır. Erlendeki sıvının renk dönüşümünde (dönüm noktası) büretin musluğu kapatılır ve son hacim okunur. Harcanan baz çözeltisinin hacmi iki okuma arasındaki farka eşittir.

Kuvvetli asit-kuvvetli baz titrasyonunda dönüm noktası pH = 7'de olduğu halde, zayıf asit-kuvvetli baz titrasyonunda pH > 7 ve kuvvetli asit-zayıf baz titrasyonunda pH < 7 dir. Bu nedenle dönüm noktasını belirlemek için kullanılan indikatörler değişiktir.

Kuvvetli asit ile kuvvetli baz titrasyonunda

$$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$$

veya basitçe

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

reaksiyonları olur. Tam dönüm noktasında $[H^+] = [OH^-]$ olduğundan çözelti **nötral** olur. Bu reaksiyona **nötralleşme reaksiyonu** denir.

Örnek 14-17: 0,1 M 500 ml HCl asit çözeltisinin nötralleşmesi için 0,2M NaOH çözeltisinden ne kadar kullanılmalıdır?

Çözüm : Önce HCl asit çözeltisindeki HCl'in mol sayısını bulalım.

$$n_{HCl} = (0{,}1 \text{ mol } L^{-1})\,(0{,}5 \text{ L}) = 0{,}05 \text{ mol}$$

0,05 mol HCl asidi nötralleştirmek için gerekli $n_{NaOH} = 0{,}05$ mol olmalıdır.

$$0{,}2 \text{ mol } L^{-1} = \frac{0{,}05 \text{ mol}}{V_{NaOH}}$$

$$V_{NaOH} = 0{,}25 \text{ L veya}$$

$$v = 250 \text{ ml NaOH gerekir.}$$

Örnek 14-18: 250 ml 0,25M H_2SO_4 çözeltisini nötralleştirmek için 500 ml NaOH çözeltisi kullanıldığına göre NaOH'ın molaritesini bulunuz.

Çözüm: Nötralleşme sırasında asit ve bazın eşdeğer-gram sayıları birbirine eşit olur. Bunu kısaca

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$N_{asit}\ V_{asit} = N_{baz}\ V_{baz}$$

eşitliği ile verebiliriz. H_2SO_4 2mol H^+ verdiği için etkime değeri 2'dir.

$$N_{H_2SO_4} = 2 \times M_{H_2SO_4}$$

buradan $N_{H_2SO_4} = 0{,}50\ N$

$$(0{,}50N)\,(250\ ml) = N_{baz} \times 500\ ml$$

$$N_{NaOH} = 0{,}250\ N\ NaOH$$

bulunur.

Örnek 14-19: 0,2N 300 ml H_2SO_4 çözeltisi içine 0,05M 200 ml NaOH ilave ediliyor. Son çözeltinin pH'ını bulunuz.

Çözüm : Çözeltideki H_2SO_4 ve NaOH'in mol sayılarını bulalım.

$$M_{H_2SO_4} = \frac{0{,}2\ N}{2} = 0{,}1\ M$$

$$n_{H_2SO_4} = (0{,}1\ mol\ L^{-1})\ (0{,}3\ L) = 0{,}03\ mol$$

$$n_{H^+} = 2x0{,}03 = 0{,}06\ mol$$

$$n_{NaOH} = (0{,}05\ mol\ L^{-1})\,(0{,}2\ L) = 0{,}01\ mol$$

$$n_{OH^-} = 0{,}01\ mol$$

olarak bulunur. Nötralleşme sırasında 0,01 mol OH^- ile 0,01 mol H^+ reaksiyona gereceğinden geriye kalan H^+ iyonunun mol sayısı

$$n_{H^+} = 0{,}06 - 0{,}01 = 0{,}05\ mol$$

$$[H^+] = \frac{n_{H^+}}{V_T} = \frac{0{,}05\ mol}{(0{,}3 + 0{,}2)\ L} = 0{,}1\ mol\ L^{-1}$$

bulunur

$$pH = -\log[H^+] = -\log[1 \times 10^{-1}] = 1$$

olur

14-12 TAMPON ÇÖZELTİLER

Az miktarda baz veya asit ilavesi ile pH'larında değişiklik olmayan çözeltilere **tampon çözeltiler** denir. Tampon çözeltiler genellikle bir zayıf asit ve tuzu veya bir zayıf baz ve tuzunu içeren çözeltilerdir. Genellikle zayıf bir asit ile tuzu karıştırılarak pH<7 olan ve zayıf bir baz ile tuzu karıştırlarak pH>7 olan tampon çözeltiler elde edilir.

Eşit miktarda saf su, 0,1 M NaCl, 0,1 M NH_4Cl ve 0,1 M CH_3COONa

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

çözeltilerine eşit miktarda NaOH ilave edildiğinde, pH'nın çok arttığı buna karşılık NH_4Cl, CH_3COONa çözeltilerinde çok az arttığı Çizelge 14-6'da görülmektedir. Yine aynı şekilde 0,1M CH_3COONa - CH_3COOH ve 0,1M Na_2CO_3-$NaHCO_3$ karışımına aynı miktarda NaOH ilave edildiğinde ise pH'da bir değişiklik olmaz.

Çizelge 14-6: Çözeltilerde tampon özelliğinin incelenmesi

Çözelti	Hacim (cm^3)	$(pH)_1$	İlave edilen 0,1N NaOH (cm^3)	$(pH)_2$	pH
Saf su	50	7	1	11,3	4,30
0,1M NaCl	50	7	1	11,3	4,30
0,1M NH_4Cl	50	2,80	1	3,00	0,20
0,1M CH_3COONa	50	8,68	1	8,78	0,10
0,1M CH_3COONa-CH_3COOH	50	4,76	1	4,76	0,00
0,1M Na_2CO_3-$NaHCO_3$	50	10,25	1	10,25	0,0

Daha önce belirtildiği gibi tampon çözeltiler zayıf bir asit ve tuzu veya zayıf bir baz ve tuzu karıştırılarak hazırlanır. Örneğin asetik asit-asetat tampon çözeltisinde $[CH_3COOH]$ ve $[CH_3COO^-]$ arasındaki oran

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

denge eşitliğinden bulunabilir.

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

buradan

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

elde edilir. Her iki tarafın negatif logaritması alındığında

$$-\log [H_3O^+] = -\log K_a - \log \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

$$pH = pK_a - \log \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

veya

$$pH = pK_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \qquad (14\text{-}29)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ifadesi elde edilir. [CH_3COO^-] ortamda bulunan tuzun konsantrasyonu, [CH_3COOH] asitin konsantrasyonu olduğundan genel olarak

$$pH = pK_a + \log \frac{[Tuz]}{[Asit]} \qquad (14\text{-}30)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşit **Henderson-Hasselbalch** eşitliği olarak bilinir. Asitin K değeri ve [Tuz] / [Asit] oranı biliniyorsa tampon çözeltinin pH'sının bulunması için kullanılır.

Örnek 14-20: 500 ml 0,1M CH_3COONa ve 500 ml 0,02M CH_3COOH karışımının pH'sını ve pOH'ını hesaplayınız. $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$

Çözüm: Karışımdaki asetik asit ve asetat konsantrasyonları;

$$[CH_3COO^-] = \frac{(0,1 \text{ mol } L^{-1})(0,5 \text{ L})}{1 \text{ L}} = 0,05 \text{ mol } L^{-1}$$

$$[CH_3COOH] = \frac{(0,02 \text{ mol } L^{-1})(0,5 \text{ L})}{1 \text{ L}} = 0,01 \text{ mol } L^{-1}$$

olur. Zayıf asit - tuz tampon çözeltisinin pH'ı ise eşitlik 14–30 kullanılarak.

$$pH = pK_a + \log \frac{[Tuz]}{[Asit]}$$

$$pH = 4,76 + \log \frac{[0,05]}{[0,01]}$$

$$pH = 4,76 + \log 5$$

$$pH = 5,45$$

ve

$$pOH = 14\text{-}5,45 = 8,55$$

olarak bulunur. Bu örnektede görüldüğü gibi zayıf bir asit ve tuzundan oluşan bir tampon çözeltinin pH'sı < 7 dir.

Şimdi de örnek olarak zayıf bir baz ile tuzundan oluşmuş bir tampon çözeltide pH hesabının nasıl yapılacağını görelim. Örneğin NH_3 –NH_4Cl tamponunda [NH_3] ve [NH_4^+] konsantrasyonları arasında

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ \; OH^-$$

dengesi vardır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

$$[OH^-] = K_b \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \qquad (14\text{-}31)$$

eşitlikleri yazılabilir . Her iki tarafın negatif logaritması alınırsa

$$-\log [OH^-] = -\log K_b - \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \qquad (14\text{-}32)$$

veya

$$pOH = pK_b + \log \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} \qquad (14\text{-}33)$$

eşitliği elde edilir. İfadeyi genelleştirirsek

$$pOH = pK_b + \log \frac{[Tuz]}{[Baz]} \qquad (14\text{-}34)$$

olarak bulunur.

Örnek 14-21: 100 cm^3 0,4 M NH_3 ve 150 cm^3 0,2 M NH_4Cl çözeltisi karıştırılarak bir tampon çözelti hazırlanmıştır. a) Tampon çözeltinin pH'sını bulunuz. b) Çözeltiye 0,01 mol HCl ilave edilirse çözeltinin pH'sı ne olur.? $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$

Çözüm:

a) Karışımdaki

$$[NH_3] = \frac{(0,4 \text{ mol } L^{-1})(0,1 \text{ L})}{(0,250 \text{ L})} = 0,16 \text{ mol } L^{-1}$$

$$[NH_4^+] = \frac{(0,02 \text{ mol } L^{-1})(0,150 \text{ L})}{(0,250 \text{ L})} = 0,12 \text{ mol } L^{-1}$$

olarak bulunur.

$$pOH = pK_b + \log \frac{[Tuz]}{[Baz]}$$

$$pOH = -\log (1,8 \times 10^{-5}) + \log \frac{0,12}{0,16}$$

$$pOH = 4,74 - 0,80$$

$$pOH = 3,94$$

$$pH = 14 - 3,94 = 10,06$$

olarak bulunur. Görüldüğü gibi zayıf baz ve tuzundan oluşan bir tampon çözeltinin pH'sı > 7 dir.

b) Tampon çözeltiye asit ilavesi ile

$$H^+ + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+$$

reaksiyonuna göre ilave edilen asit nötralleşir. İlave edilen asidin konsantrasyonu 0,01 mol / 0,250 L = 0,04 M dür. O halde asit ilavesinden sonraki $[NH_4^+]$ ve $[NH_3]$ konsantrasyonları bulunması gerekir. Yeni konsantrasyonlar

$$[NH_3] = 0{,}16 - 0{,}04 = 0{,}12 \text{ mol } L^{-1}$$

$$[NH_4^+] = 0{,}12 + 0{,}04 = 0{,}16 \text{ mol } L^{-1}$$

olarak bulunur. O halde çözeltinin

$$pOH = \log K_b + \log \frac{[Tuz]}{[Baz]}$$

$$pOH = 4{,}74 + \log \frac{0{,}16}{0{,}12}$$

$$pOH = 4{,}74 + 0{,}12$$

$$pOH = 4{,}86$$

ve $$pH = 14 - 4{,}86 = 9{,}140$$

olarak bulunur. Görüldüğü gibi 0,01 mol asit ilavesi ile pH değişimi 9,40– 9,14 = 0,26 pH birimi kadardır.

Tampon çözeltilerin kullanılma ve uygulama alanları çok geniştir. Çizelge 14-7'de ençok kullanılan tampon karışımlar verilmiştir.

Çizelge 14-7: Belli Başlı Tampon Çözeltiler

Zayıf		Zayıf asit yada	Tampon karışım	Özelliği
Asit	Baz	Zayıf bazın tuzu		
CH_3COOH	NaOH	CH_3COONa	$CH_3COONa - CH_3COOH$	pH < 7
HCl	NH_3	NH_4Cl	$NH_3 - NH_4Cl$	pH > 7
H_2CO_3	NaOH	$NaHCO_3$	$NaHCO_3 - H_2CO_3$	pH < 7
$NaHCO_3$	NaOH	Na_2CO_3	$Na_2CO_3 - NaHCO_3$	pH > 7
H_3PO_4	NaOH	NaH_2PO_4	$NaH_2PO_4 - H_3PO_4$	pH < 7
NaH_2PO_4	NaOH	Na_2HPO_4	$Na_2HPO_4 - NaH_2PO_4$	pH < 7
Na_2HPO_4	NaOH	Na_3PO_4	$Na_3PO_4 - Na_2HPO_4$	pH > 7
HCN	NaOH	NaCN	$NaCN - HCN$	pH > 7

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Biyokimyasal reaksiyonların çoğunda reaksiyonun istenen yönde yürümesi için pH'nın sabit kalması gerekir. Örneğin kanın pH'sı 7,35 dir. Vücud kanın pH'sını bu değerde tutmaya çalışır. Kanın pH'sında 0,2 pH birimi değişiklik dahi ciddi rahatsızlıklara yol açar. Kan koması denilen ve geç kalındığında çoğu zaman ölümle neticelenen olaylarda kanın pH'sı 6,82'ye düşer. Kanın pH'sını sabit tutan tamponlar H_2CO_3 – $NaHCO_3$ ile $NaHCO_3$ – Na_2CO_3 tamponları ve

H_3PO_4 – NaH_2PO_4	Birinci fosfat tamponu
NaH_2PO_4 – Na_2HPO_4	İkinci fosfat tamponu
Na_2HPO_4 – Na_3PO_4	Üçüncü fosfat tamponu

sayılabilir. Hemotolojik (kanla ilgili) hastalıklarda bu tampon sistemlerin büyük önemi vardır. Vücut mekanizması biz farkında olmadan kendine yararlı maddeleri alınan gıdalardan belli organlarda depolamak suretiyle ihtiyaç anında lazım olan yerlerde kullanmak suretiyle kendi mekanizmasıyla ayarlayarak ihtiyacını karşılamaya çalışır.

14-13 ÇÖZELTİ TEPKİMELERİ DENKLEMLERİNİN DENKLEŞTİRİLMESİ

Yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarının, kimyasal reaksiyonların en önemli bölümünü oluşturduğunu görmüştük. Çoğu çözelti reaksiyonları asidik ve bazik ortamlarda gerçekleşmektedir. Bölüm 6-6'da yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarına ait denklemlerin nasıl denkleştirileceğini ayrıntılı bir şekilde anlatmıştık. Bu bölümde ise çözeltide yürüyen yükseltgenme-indirgenme tepkimeleri denklemlerinin **iyon-elektron yöntemi** ile denkleştirilmesi anlatılacaktır.

İyon-elektron yöntemi: Bu yöntemde,

1) Toplam reaksiyon denklemi yükseltgenme ve indirgenme basamaklarının ayrı ayrı gösterildiği iki ayrı denklem olarak yazılır.

2) Her yarı reaksiyon ayrı ayrı denkleştirilir. Yarı reaksiyonlarda H ve O dışındaki atomlar için gerekli katsayı değişiklikleri yapılarak giren ve çıkan maddeler eşitlenir.

3-a) Asidik ortamda gerçekleşen reaksiyonlarda O eksik olan tarafa, gerektiği kadar H_2O, diğer tarafa gerektiği kadar H^+ ilave edilir.
b) Bazik ortamda gerçekleşen reakisyonlarda O eksikliği olan tarafa gerektiği kadar OH^- diğer tarafa ise gerektiği kadar H_2O ilave edilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

4) Yarı reaksiyonlarda yük denkliğini sağlamak için yük fazlalığı olan tarafa gerektiği kadar elektron ilave edilir.

5) Toplu reaksiyon denkleminde yük denkliğini sağlamak için, her iki yarı reaksiyon denklemi uygun kat sayılarla çarpılarak e^-'lar eşitlenir ve yarı reaksiyonlar toplanır. Toplu reaksiyon denkleminde, her iki tarafta bulunan terimler silinir.

Şimdi bu anlattıklarımızı örneklerle izah edelim.

Örnek 14-22:

$Cu + NO_3^- \rightarrow Cu^{2+} + NO$ (asidik)

tepkimesini denkleştiriniz.

Çözüm:

İyon-elektron yönteminde verilen basamaklar izlenerek

1) Önce reaksiyon denklemini iki yarı reaksiyona ayıralım

$Cu \rightarrow Cu^{2+}$

$NO_3^- \rightarrow NO$

2) Bu örnekteki yarı reaksiyonlarda O dışındaki diğer elementler denk olduğu için 3. basamağa geçilir.

3) Asidik ortamda gerçekleşen reaksiyonlarda O eksik tarafa H_2O, diğer tarafa H^+ ilave edilir. Örneğimizde ikinci yarı reaksiyonda sağ tarafta 2O eksik olduğu için $2H_2O$, diğer tarafa ise $4H^+$ ilave edilir.

$$Cu \rightarrow Cu^{2+}$$

$$4H^+ + NO_3^- \rightarrow NO + 2H_2O$$

4) Yük denkliğinin sağlanması için yarı reaksiyonlarda yük fazlası olan tarafa e^- ilavesi yapılır.

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$$

$$3e^- + 4H^+ + NO_3^- \rightarrow NO + 2H_2O$$

5) Toplu reaksiyon denklemindeki elektronları eşitlemek için yarı reaksiyonlar, uygun katsayılar ile çarpıldıktan sonra toplanır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^- \;/\; 3$$

$$3e^- + 4H^+ + NO_3^- \rightarrow NO + 2H_2O \;/\; 2$$

$$\cancel{6e^-} + 8H^+ + 3Cu + 2NO_3^- \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO + 4H_2O + \cancel{6e^-}$$

ve toplu denklem

$$8H^+ + 3Cu + 2NO_3^- \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO + 4H_2O$$

şeklinde elde edilir.

Örnek 14-23:

$MnO_2 + Br^- \rightarrow Br_2 + Mn^{2+}$ (asidik)

tepkimesini denkleştiriniz.

Çözüm : İyon-elektron yönteminin basamakları izlenirse,

1) $MnO_2 \rightarrow Mn^{2+}$

$Br^- \rightarrow Br_2$

2) $MnO_2 \rightarrow Mn^{2+}$

$2Br^- \rightarrow Br_2$

3) Asidik ortamda gerçekleşen reaksiyonlarda O eksik tarafa su diğer tarafa gerektiği kadar H^+ ilave edilir.

$$4H^+ + MnO_2 \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$$

$$2Br^- \rightarrow Br_2$$

4) $2e^- + 4H^+ + MnO_2 \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$

$$2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^-$$

5) $2e^- + 4H^+ + MnO_2 \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$

$$2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^-$$

$$\cancel{2e^-} + 4H^+ + MnO_2 + 2Br^- \rightarrow Br_2 + Mn^{2+} + 2H_2O + \cancel{2e^-}$$

ve toplu denklem

$$4H^+ + MnO_2 + 2Br^- \rightarrow Br_2 + Mn^{2+} + 2H_2O$$

olarak bulunur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Örnek 14-24:

$MnO_4^- + N_2H_4 \rightarrow MnO_2 + N_2$ (bazik)

tepkimesini denkleştiriniz.

Çözüm:

1) Önce reaksiyon denklemini iki yarı reaksiyon denklemi halinde yazalım.

$$MnO_4^- \rightarrow MnO_2$$

$$N_2H_4 \rightarrow N_2$$

2) Yarı reaksiyonlarda O ve H dışındaki diğer elementler denk olduğu için 3. basamağa geçilir.

3) Bazik ortamda gerçekleşen reaksiyonlarda O eksik tarafa OH^-, diğer tarafa H_2O, H eksikliği olan tarafa H_2O diğer tarafa gerektiği kadar OH^- ilave edildiğinden

$$\mathbf{2H_2O} + MnO_4^- \rightarrow MnO_2 + \mathbf{4OH^-}$$

$$\mathbf{4OH^-} + N_2H_4 \rightarrow N_2 + \mathbf{4H_2O}$$

olur.

4) Yarı reaksiyonlarda yük denkliğini sağlamak için yük fazlalığı olan tarafa e^- ilave edilir.

$$\mathbf{3e^-} + 2H_2O + MnO_4^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$$

$$4OH^- + N_2H_4 \rightarrow N_2 + 4H_2O + \mathbf{4e^-}$$

5) Elektron eşitliğini sağlamak için, iki yarı reaksiyon uygun sayılarla çarpılır ve reaksiyon denklemleri toplanır.

$$3e^- + 2H_2O + MnO_4^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^- \;/\,4$$

$$4OH^- + N_2H_4 \rightarrow N_2 + 4H_2O + 4e^- \;/\,3$$

$$\cancel{12e^-} + \cancel{8H_2O} + 4MnO_4^- + \cancel{12OH^-} + 3N_2H_4 \rightarrow 4MnO_2 + \cancel{16OH^-} + 3N_2 + \cancel{12H_2O} + \cancel{12e^-}$$

$$4MnO_4^- + 3N_2H_4 \rightarrow 4MnO_2 + 4OH^- + 3N_2 + 4H_2O$$

elde edilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Örnek 14-25:

$$CN^- + MnO_4^- \rightarrow CNO + MnO_2 \text{ (bazik)}$$

tepkimesini denkleştiriniz.

Çözüm: İyon elektron yönteminin basamakları izlenirse,

1) $CN^- \rightarrow CNO$

$MnO_4^- \rightarrow MnO_2$

2) Yarı reaksiyonlarda O ve H dışındaki diğer elementler denk olduğu için 3. basamağa geçilir.

3) Bazik ortamda gerçekleşen reaksiyonlarda O eksik tarafa OH^- diğer tarafa gerektiği kadar H_2O ilave edilir.

$$\mathbf{2OH^-} + CN^- \rightarrow CNO + \mathbf{H_2O}$$

$$\mathbf{2H_2O} + MnO_4^- \rightarrow MnO_2 + \mathbf{4OH^-}$$

4) $2OH^- + CN^- \rightarrow CNO + H_2O + \mathbf{3e^-}$

$\mathbf{3e^-} + 2H_2O + MnO_4^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$

$3\cancel{e^-} + 2\cancel{OH^-} + 2H_2\cancel{O} + MnO_4^- + CN^- \rightarrow CNO + MnO_2 + 4\cancel{OH^-} + H_2\cancel{O} + 3\cancel{e^-}$

ve toplu denklem

$$H_2O + CN^- + MnO_4^- \rightarrow CNO + MnO_2 + 2OH^-$$

olarak bulunur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

PROBLEMLER

14-1) Aşağıdaki çözeltilerin pH ve pOH'larını hesaplayınız.

a) 0,2M HCl b) 0,2M H_2SO_4 c) 0,3M NaOH d) 0,3M $Ca(OH)_2$

14-2) 20 ml saf suya yoğunluğu 1,1 gcm^{-3} olan %40'lık CH_3COOH çözeltisinden 1,2 ml ekleniyor. Oluşan çözeltinin

a) Normalitesini b) pH'sını bulunuz.

$K_a = 1,8 \times 10^{-5}$

14-3) 0,1M amonyak çözeltisinin pH ve pOH'ı kaçtır?

$K_b = 1,8 \times 10^{-5}$

14-4) Aşağıdaki tuzların pH ve pOH'larını hesaplayınız.

a) 0,1 M NH_4Cl

b) 0,3 M CH_3COONa

14-5) 22 ml 0,1 M $Ca(OH)_2$ ile 18 ml 0,1 M HCl'den oluşmuş karışımın pH'sı kaçtır?

14-6) pH'sı 4,2 olan CH_3COOH çözeltisinin 25 ml'si pH'sı 13 olan NaOH'ın 1 ml si ile karıştırıldığında ortamın pH'sı kaçtır? $pK_a = 4,75$

14-7) İçinde $NaHCO_3$ olduğu düşünülen bir içme suyunun 25 ml'sinin 0,1 N HCl ile titrasyonunda 2,3 ml HCl harcanıyor. İçme suyundaki $NaHCO_3$ miktarını mg L^{-1} cinsinden hesaplayınız. $M_{NaHCO_3} = 84$ g mol^{-1}

14-8) 0,2 M NH_4Cl çözeltisinin % hidroliz derecesini bulunuz. $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$ $K_{su} = 10^{-14}$

14-9) Litresinde 8,2 g CH_3COONa ve 6 g CH_3COOH bulunan iki çözeltiden 20'şer cm^3 karıştırılıyor. Karışımın pH'sını bulunuz. $pK_a = 4,75$

14-10) 0,1 M Na_2CO_3 ve 0,2 M $NaHCO_3$ içeren bir karışımın pH'sı nedir?

14-11) 0,1 M Na_3PO_4 ve 0,3 M NaH_2PO_4 içeren bir karışımın pH'sı nedir?

14-12) Yoğunluğu 1,84 g cm^{-3} olan derişik H_2SO_4 (%98), yoğunluğu 1,63 g cm^{-3} olan derişik HNO_3 (%69), ve yoğunluğu 1,19 g cm^{-3} olan derişik HCl (%37)'in molarite normalite ve pH'lerini hesaplayınız.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

14-13) Hidroliz nedir? Hangi maddeler hidrolize uğrar örnekler veriniz.

14-14) Aşağadaki reaksiyon denklemlerini iyon-elektron yöntemi ile denkleştiriniz. Reaksiyonların tümü asidik ortamda gerçekleşmiştir.

a) $Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Fe^{3+} + Cr^{3+}$

b) $HNO_2 + MnO_2^- \rightarrow NO_3^- + Mn^{2+}$

c) $IO_3^- + N_2H_2 \rightarrow I^- + N_2$

d) $S_2O_3^{2-} + IO_3^- + Cl^- \rightarrow SO_4^{2-} + ICl_2^-$

e) $MnO_4^- + HCN + I^- \rightarrow Mn^{+2} + ICN$

14-15) Aşağıdaki reaksiyon denklemlerini iyon-elektron yöntemi ile denkleştiriniz. Reaksiyonların tümü bazik ortamda gerçekleşmiştir.

a) $S^{2-} + I_2 \rightarrow SO_4^{2-} + I^-$

b) $CN^- + MnO_4^- \rightarrow CNO^- + MnO_2$

c) $Au + CN^- + O_2 \rightarrow Au(CN)_2^- + OH^-$

d) $S_2O_3^{2-} + OCl^- \rightarrow SO_4^{2-} + Cl^-$

e) $MnO_4^- + I^- \rightarrow MnO_4^{2-} + IO_4^-$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ 1883
MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM XV
KİMYASAL TERMODİNAMİK

Kitabımızın bir çok bölümünde enerji, entalpi, entropi gibi kavramlardan sözetmek zorunda kaldık. Enerji, entropi ve bunlara bağlı fonksiyonların tartışılması termodinamiğin geniş bir alanını kaplar. Bölüm XI'de kimyasal kinetik bölümünde, bir reaksiyonun hangi basamaklardan geçerek oluştuğunu, hızlı veya yavaş olup olmadığını incelemiştik. Termodinamik ise denge haline varmış bir sistemin dengeye hangi yolu izleyerek vardığını incelemez, ancak sistemin ilk ve son hali ile ilgilenir. Fiziksel ve kimyasal değişimler sırasında enerji alışverişi olur. Bu alışveriş sırasında ısı, iş ve diğer enerji şekillleri arasında bir dönüşüm olur. Termodinamik bilimi ısı ile diğer enerji türleri arasındaki ilişkiyi inceleyen bir bilim dalıdır. Isı'dan iş elde etmek için yapılan çalışmalar termodinamik biliminin doğmasına ve gelişmesine neden olmuştur. Termodinamik **termo**; ısı, **dinamik** ise; hareket (iş) anlamına gelen iki kelimeden türetilmiştir. Termodinamik, maddenin mikroskopik yapısı veya bir başka ifade ile onun atom veya molekülleri ile ilgilenmez. Termodinamik, denge halindeki sistemleri inceler. Kimyasal reaksiyonlarda da ısı başka enerji şekillerine dönüşebilir. Bu nedenle kimyacılar için termodinamik bilimi çok önemlidir. Termodinamiğin temel yasalarına dayanarak fiziksel veya kimyasal bir olayın verilen koşullarda kendiliğinden olup olmayacağı önceden bilinebilir. Termodinamik yasaları anlıyabilmek için öncelikle bazı kavramları bilmemiz gerekir. Şimdi sırası ile bu kavramları açıklayacağız.

15–1 SİSTEM, ORTAM VE HAL FONKSİYONLARI

Üzerinde araştırmalar yapmak için çevresinden sınırlandırılmış evren parçasına **sistem** denir. Sistemi çevreleyen evren parçasına ise **ortam** denir. Örneğin laboratuvarda basit bir çökelme reaksiyonu yapan öğrenciyi düşünelim. Burada reaksiyonun gerçekleştiği deney tüpü sistem, laboratuvar ise ortamdır. Ortamdan madde ve enerji alışverişinin olmadığı sistemlere **yalıtık sistem** denir. Sistem ile ortam arasında enerji alışverişinin varolduğu, fakat ortamdan madde alışverişine karşı yalıtılmış sistemlere **kapalı sistem** denir. Her tür enerji ve madde alışverişinin olduğu sistemlere ise **açık sistem** denir. Biz kitabımızda daha çok madde alışverişinin olmadığı, enerji alışverişinin olduğu kapalı sistemler üzerinde duracağız.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bir sistemi tanımlayabilmek için bazı verileri bilmemiz gerekir. Bu veriler deneysel olarak belirlenir. Bunların bazılarını, mol sayısı, hacim, basınç, sıcaklık, kütle, yoğunluk, viskozite, kırılma indisi olarak sıralayabiliriz. Bu özelliklerden bazıları örneğin, sıcaklık, basınç, yoğunluk gibi özellikler madde miktarından bağımsız özelliklerdir. Bu tür madde miktarından bağımsız özelliklere **şiddet özelliği** denir. Kütle, hacim, mol sayısı gibi madde miktarına bağlı özelliklere ise **kapasite özelliği** adı verilir.

Bir sistemde tüm şiddet özelliklerin aynı olduğu bölgelere **faz** denir. Bu tanıma göre sistemler tüm şiddet özellikleri aynı olan homojen (tek fazlı) ve tüm şiddet özellikleri aynı olmayan heterojen (çok fazlı) olabilir. Bir sistemi tanımlayabilmek için mutlak değeri ölçülebilen değişkenlere ihtiyaç vardır. Bunlara **hal değişkenleri** denir. Örneğin hacim, basınç gibi değişkenlerin mutlak değeri ölçülebilir.

Gazlardan oluşan bir sistem incelendiğinde, sistemi tanımlıyabilmek için sıcaklık, basınç, hacim ve mol sayısı sistemi tanımlayan hal değişkenleridir. Gazın hacmini sıcaklık (T) ve basıncın (P) bir fonksiyonu olarak yazalım.

$$V = f(TP)_n \qquad (15\text{-}1)$$

önce basıncı sabit tutarak sıcaklığı, daha sonra sıcaklığı sabit tutarak basıncı değiştirerek hacim fonksiyonunu değiştirelim.

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,n} dP \qquad (15\text{-}2)$$

Burada dV, hacimdeki net değişme miktarını, dT sıcaklıktaki net değişme miktarını, dP basınçdaki net değişme miktarını,

$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n}$ = sabit basınç ve mol sayısında hacim fonksiyonunun sıcaklıkla değişme hızını,

$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,n}$ = Sabit sıcaklık ve mol sayısında hacim fonksiyonunun basınç ile değişme hızını,

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

göstermektedir. Bir fonksiyondaki değişme değişkenlerin değişimi sırasına bağlı değil ise bu fonksiyon **tam differansiyeldir.** Bir differansiyel tam ise onun tam integrali alınabilir. Bu tür fonksiyonlara **hal fonksiyonu** denir. Yukarıdaki örnekte hacim fonksiyonundaki değişme için ikinci bir yol izlendiğinde, yani önce sıcaklığı ve mol sayısını sabit tutup basınç, daha sonra basınç ve mol sayısı sabit tutulup sıcaklık değiştirildiğinde aynı hacim değerine ulaşılıyorsa hacim fonksiyonu bir hal fonksiyonudur denir. Şu halde bir hal fonksiyonundaki değişme sistemin ilk ve son haline bağlıdır, hal değişim sırasında izlenen yola bağlı değildir. İleride göreceğimiz gibi içenerji, entalpi, serbest entalpi gibi termodinamik fonksiyonlar hal fonksiyonlarıdır ve bu fonksiyonlardaki değişme izlenen yola bağlı değildir.

15-2 TERMODİNAMİĞİN 0. YASASI

Termodinamiğin temelini oluşturan dört yasadan birisidir. R.H Fowler tarafından ortaya konulmuş en son yasadır. En son bulunmasına rağmen çok basit olduğundan, dördüncü yasa olacak kadar önemli bulunmadığından sıfırıncı yasa olarak adlandırılmıştır. Bu yasaya göre bir A sistemi hem B hem de C sistemleri ile termik dengede ise, B sistemi ile C sistemi de birbiri ile termik denge halindedir. (Şekil 15-1) Matematiksel olarak ise

$$T_A = T_B \text{ (A ve B termik dengede)} \qquad (15\text{-}3)$$

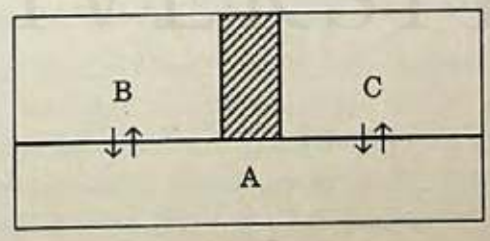
ve

$$T_A = T_C \text{ (A ve C termik dengede)} \qquad (15\text{-}4)$$

ise

$$T_B = T_C \text{ (B ve C'de termik dengede)} \qquad (15\text{-}5)$$

ifade edilir. Termik denge koşulu sıcaklıkların aynı olma koşuludur.



Şekil 15-1: Termodinamiğin 0. yasasınının şematik gösterimi

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

15–3 TERMODİNAMİĞİN I. YASASI

İnsanlar tarih boyunca kendiliğinden çalışan, bir başka ifade ile enerji harcamadan iş veren makinalar yapmaya uğraşmışlardır. Fakat bütün uğraşılar ve denemeler boşa çıkmıştır. Bütün bu uğraşıların boşa çıkması ile termodinamiğin birinci yasası kabul edilmiştir. **Termodinamiğin birinci yasasına göre enerji yoktan var edilmez ve var olan bir enerji de yok edilemez.**

Mekanik ve elektriksel enerjinin kullanılması sırasında, bu enerjiler kolaylıkla ısı enerjisine dönüşür. Yine aynı şekilde ısı enerjisi de iş enerjisine dönüşebilir. Yalnız arada şu fark görülür: Mekanik ve elektriksel enerji kolayca ısı enerjisine dönüştüğü halde, ısı enerjisi mekanik enerjiye ya da elektriksel enerjiye o kadar kolay dönüşmez. Bununla birlikte birbirine dönüşen enerji miktarı daima birbirine eşittir. O halde termodinamiğin birinci yasası yalıtılmış bir sistem için şu şekilde tanımlanabilir : **Yalıtılmış bir sistemin toplam enerjisi sabittir.**

Bir sistemin toplam enerjisi, iç enerji E, potansiyel enerji E_p, ve kinetik enerjilerinin E_k toplamına eşittir. Bir sistemin iç enerjisi, sistemi oluşturan atomlar, moleküller, iyonlar ve atom altı parçacıklar arasındaki itme ve çekme enerjileri yanında, tüm bu parçacıkların kinetik enerjilerinin toplamına eşittir. Ayrıca bir sistemin kütlesine karşılık gelen $E_0 = mc^2$ enerjiside o sistemin **durgun iç enerjisi** olarak kabul edilir. Buna göre bir sistemin E iç enerjisi

$$E = E_0 + E_{tit} + E_{öte} + E_{dön} + E_{elek} + E_{çek} \qquad (15\text{-}6)$$

şeklinde yazılabilir. Burada E_0 durgun iç enerji, E_{tit} titreşim hareketlerinden doğan enerji, $E_{öte}$ ötelenme hareketlerinden kaynaklanan enerji, E_{elek} elektronik hareketlerden kaynaklanan enerji ve $E_{çek}$ ise radyoaktiflikten kaynaklanan enerjidir. Bir sistemin iç enerjisinin mutlak değeri belirlenemez, ancak içenerji değişimini ölçmek mümkündür.

Bir sistemin iç enerjisi o sistemin içinde bulunduğu hale bağlıdır. Yani bu hale hangi yoldan nasıl gelindiğine bağlı değildir. Daha önce yaptığımız tanımlamaya göre iç enerji bir **hal fonksiyonudur**. Şimdi örnek olarak 1 mol ideal gazı düşünelim. Bu gazı oluşturan moleküller atomlardan oluşmuştur. Atomların artı yüklü çekirdekler ve eksi yüklü elektronlar arasındaki çekme ve itme kuvvetlerine bağlı olarak potansiyel enerjileri vardır. Ayrıca moleküller arası çekme ve itme kuvvetlerinden dolayı sistemin bir potansiyel enerjisi vardır. Bu enerjilerden

başka moleküllerin yaptığı titreşim, dönme ve ötelenme hareketlerine bağlı olan bir kinetik enerjisi vardır. Gazı oluşturan moleküllerin kütlelerine bağlı olarak bir de durgun iç enerjisi vardır. Tüm bu enerjilerin toplamını sistemin iç enerjisi olarak tanımladığımızı bir kez daha hatırlatalım. Şimdi E_1 iç enerjisine sahip bu gazın ısıtıldığını düşünelim. Gaz ısıtıldığında moleküllerin kinetik ve potansiyel enerjileri artacak ve sistem daha büyük bir E_2 iç enerjisine sahip olacaktır. Bu iki enerji arasındaki fark

$$\Delta E = E_2 - E_1 \qquad (15\text{-}7)$$

olacaktır. Bir sistemin iç enerjisindeki değişme ΔE, sisteme verilen ısı Q, sistemden alınan iş W ise

$$\Delta E = Q - W \qquad (15\text{-}8)$$

olarak ifade edilir. Yani kapalı bir sistemin iç enerjisi, sisteme verilen Q ısısı kadar artarken, sistemden alınan W işi kadar azalır, 15-8 denklemi termodinamiğin birinci yasasının matematiksel ifadesidir. Bu denklem kullanılırken daima sisteme ısı verildiğinde Q(+), sistemden ısı alındığında Q(-) buna karşılık sistemin yaptığı iş W(+) ve sisteme verilen iş W(-) olarak alınacaktır.

15–4 ISI VE İŞ

a) Isı

Sistem ile ortam arasındaki sıcaklık farkından doğan enerji akışına **ısı** denir. Sıcaklık farkının olmadığı yerde ısı akışı söz konusu değildir. Sıcaklık termometre ile ölçülen bir özellliktir ve farklı ölçeklerde ölçülebilir. Bir enerji türü olan ısı ise **kalorimetre** ile ölçülür ve kalori veya Joule gibi enerji birimleri ile ifade edilir. Bir gram suyun sıcaklığını 14,5°C'dan 15,5°C'a çıkartmak için gerekli enerjiye **1 kalori** denir. SI sisteminde ısının birimi **Joule**'dür ve

$$1 \text{ cal} = 4{,}184 \text{ J}$$

dir.

Birim kütledeki herhangi bir maddenin sıcaklığını 1°C yükseltmek için verilmesi gereken ısıya o maddenin **ısınma ısısı** (özgül ısısı) c denir. Çizelge 15-1 de bazı maddelerin özgül ısısı verilmiştir. Bir maddenin sıcaklığının yükselmesi için verilmesi gereken ısı Q

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çizelge 15-1 : Bazı elementler ve maddelerin özgül ısıları

Madde	Özgül ısı (cal $g^{-1}{}^{\circ}C^{-1}$)
Lityum	0,920
Berilyum	0,390
Magnezyum	0,250
Karbon	0,120
Aliminyum	0,214
Demir	0,107
Gümüş	0,056
Kurşun	0,031
Civa	0,033
Su	1,000
Buz	0,500

$$Q = m \times c \times (t_2 - t_1) \qquad (15\text{-}9)$$

bağıntısı ile verilir.

Burada m maddenin kütlesini, c özgül ısısını, t_2 maddenin son sıcaklığını, t_1 ise maddenin ilk sıcaklığını göstermektedir.

Örnek 15-1 : 10 gram suyun sıcaklığını 15°C'dan 25°C'a çıkartmak için gerekli ısıyı cal ve Joule olarak hesaplayınız.

Çözüm : $Q = m \times c \times \Delta t$

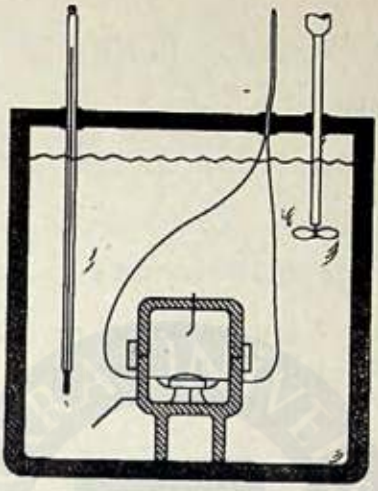
$Q = (10 \text{ gram}) (1 \text{ cal } g^{-1}{}^{\circ}C^{-1}) (25^{\circ}C - 15^{\circ}C)$

$Q = 100 \text{ cal} = 418 \text{ J}$

olarak bulunur.

Kimyasal reaksiyonlar genellikle ekzotermik reaksiyonlardır. Reaksiyon ısısı deneysel olarak kalorimete ile ölçülür. Tipik bir kalorimetre şekil 15-2'de gösterilmiştir. Kalorimetre kabının dış kısmı ısı akışına karşı yalıtılmıştır. Kabın ortasında reaksiyonun gerçekleştiği reaksiyon kabı, onun dışında ise kütlesi belli su vardır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 15-2: Kalorimetre

Bilinen miktardaki reaksiyona giren maddenin verdiği ısı, su ile kalorimetre ve muhtevasının sıcaklığındaki değişme ölçülerek belirlenir. Kalorimetre ve muhtevasının sıcaklığını 1 °C yükseltmek için verilmesi gerekli ısıya **kalorimetre sabiti** denir. Bu sabit deney öncesi o kalorimetre için belirlenir.

Örnek 15-2 : 3 gram glikoz ($C_6H_{12}O_6$) bir kalorimetre kabında yakılmaktadır. Kalorimetre kabına 1,20 kg su konulmuştur. Suyun reaksiyon öncesi sıcaklığı 19,0 °C olarak belirlenmiştir. Reaksiyon sonucunda kalorimetre ve muhtevasının sıcaklığı 25,5 °C olarak ölçülmüştür. Kullanılan kalorimetrenin kalorimetre sabiti 2,21 $kJ\,^{\circ}C^{-1}$ olduğuna göre, 1 mol glikozun yanması ile açığa çıkan ısıyı hesaplayınız.

$c_{su} = 4{,}18\ Jg^{-1}\,^{\circ}C^{-1}$

Çözüm : 3 gram glikozun yanması sırasında açığa çıkan ısı, 1200 gram suyun sıcaklığı ile kalorimetre ve muhtevasının sıcaklığını 19,0 °C'dan 25,5 °C'a yükseltmiştir. Şimdi bu ısıları hesaplayalım. Kalorimetredeki sıcaklık yükselmesi t, suyun kütlesi m_{su} ise, suyun aldığı ısı. Q_1

$$Q_1 = m_{su} \times c_{su} \times \Delta t$$

$$Q_1 = (1200\ g) \times (4{,}18\ Jg^{-1}\,^{\circ}C^{-1}) \times (25{,}5\ ^{\circ}C - 19{,}0\ ^{\circ}C)$$

$$Q_1 = 32604\ Joule$$

olarak bulunur. Kalorimetre sabiti C_{kal} ise, kalorimetrenin aldığı ısı Q_2

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$Q_2 = c_{kal}\,\Delta t$$

$$Q_2 = (2210\ J\ ^{\circ}C^{-1}) \times (25{,}5\ ^{\circ}C - 19{,}0\ ^{\circ}C)$$

$$Q_2 = 14365\ Joule$$

değerine eşit olur. Yanma sırasında açığa çıkan ısı

$$Q = -(Q_1 + Q_2)$$

$$Q = -(32604\ J + 14365\ J) = -46969\ Joule \cong -47{,}0\ kJ$$

olarak bulunur. Bu ısı 3 gram glikozun yanması sırasında açığa çıkmıştır. $M_{C_6H_{12}O_6} = 180\ g\ mol^{-1}$ olduğuna göre 1 mol glikozun yanması sırasında açığa çıkan ısı

$$-\frac{47{,}0\ kJ}{3g} \times 180\ gmol^{-1} = -2{,}82\ kJ\ mol^{-1}$$

olarak bulunur.

Örnek 15–3 : 150°C daki 10 gram demir parçası 15°C'daki 100 gram suyun içine atılıyor. Dış ortama ısı aktarımı olmadığını farzederek suyun son sıcaklığını hesaplayınız. c_{Fe}=0,11 cal $g^{-1}°C^{-1}$ c_{su}=1 cal $g^{-1}°C^{-1}$

Çözüm : Termodinamiğin 0. yasasına göre demir t_{son} sıcaklığına soğurken, suyun sıcaklığı ise t_{son} sıcaklığına yükselecektir. Yani sistem termik dengeye gelecektir. Dış ortama ısı kaybı olmadığına göre termodinamiğin I. yasasına göre demirin verdiği ısı, su tarafından alınacaktır. O halde bu iki ısı ters işaret ile birbirine eşit olacaktır.

$$Q_{su} = -Q_{demir}$$

$$m_{su} \cdot c_{su}\,(t_{son} - t_{ilk}) = -m_{Fe}\ c_{Fe}\,(t_{son} - t_{ilk})$$

$$(100\ g)(1\ cal\ g^{-1}°C^{-1})(t_{son} - 15°C) = -(10\ g)(0{,}11\ cal\ g^{-1}°C^{-1})(t_{son} - 150°C)$$

$$100\ t - 1500\ cal = -1{,}1\ t_{son} + 165\ cal$$

$$t_{son} = 16{,}46\ ^{\circ}C$$

olarak bulunur.

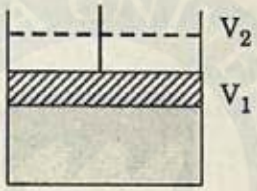
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

b) İş

Şimdi de diğer bir enerji şekli olan işi inceleyelim. İş bir kuvvetin bir kütleyi hareket ettirmesi ile meydana gelir. Yapılan iş, kuvvet ne kadar büyükse ve alınan yol ne kadar büyükse o kadar büyük olur.

$$W = \text{kuvvet x yol} = F \times L \qquad (15\text{-}10)$$

Termodinamikte iş ise çoğu zaman bir pistonun hareketi ile yapılan hacim işidir. Şekil 15-3'de V_1 hacmindeki silindirin içinde gaz olduğunu düşünelim.



Şekil 15-3 : Bir gazın V_1 hacminden, V_2 hacmine genleşmesi

Gaz ısıtıldığı zaman, gaz genleşerek V_2 hacmine ulaşacaktır. Isınan gaz sabit $P_{dış}$ basıncına karşı W işini yapar.

$$W = P_{dış}(V_2 - V_1) = P_{dış}\,\Delta V \qquad (15\text{-}11)$$

Termodinamik bakımdan **iş** sistem ile ortam arasındaki basınç farkından doğan enerji akışı olarak tanımlanır. Basınç farkı $\Delta P = P_s - P_0 < 0$ yani sistemin basıncı $P_s <$ ortamın basıncı P_0 ise, ortamdan sisteme enerji akar. Eğer $\Delta P > 0$ yani sistemin basıncı $P_s >$ ortamın basıncı P_0 ise sistemden ortama enerji akar.

15–5 SABİT HACİM ALTINDA YÜRÜYEN OLAYLARDA İÇ ENERJİ DEĞİŞİMİ

Bir sistemin iç enerjisindeki değişmenin termodinamiğin I. yasasına göre sistem ile ortam arasındaki ısı ve iş alışverişinin cebirsel toplamına eşit olduğunu görmüştük. Sabit hacim altında yürüyen olaylarda ki iç enerji değişimi

$$\Delta E = Q_v - P\Delta V \qquad (15\text{-}12)$$

hacim değişimi olmadığından W işi sıfırdır ve

$$\Delta E = Q_v - P\Delta V = Q_v \qquad (15\text{-}13)$$

olur. Böylece iç enerji değişimi ısı alışverişine eşit olur ve

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\Delta E = nC_v (T_2 - T_1) \qquad (15\text{-}14)$$

şeklinde yazılabilir. Burada n gazın mol sayısını C_v sabit hacim altındaki molar ısınma ısısını, T_1 ve T_2 ise ilk ve son halin sıcaklığını göstermektedir. **C_v molar ısınma ısısı,** sabit hacim altında bulunan 1 mol gazın sıcaklığını 1°C yükseltmek için gerekli enerji olarak tanımlanır. C_v sıcaklığa bağlıdır ancak kitabımız kapsamı içinde sıcaklıkla değişmediği varsayılacaktır.

Örnek 15–4 : Sabit hacim altındaki ısınma ısısı 12,54 J mol^{-1} K^{-1} olan 10 mol ideal gazın sıcaklığı 27°C 'dan 77°C'a ısıtılyor. Gazın iç enerji değişimini ve verilmesi gereken ısıyı hesaplayınız.

Çözüm : Sabit hacim altında yürüyen olaylarda iç enerji değişimi ısı alışverişine eşit olduğundan

$$\Delta E = Q_v = nC_v (T_2 - T_1)$$

$$\Delta E = Q_v = (10 \text{ mol}) (12{,}54 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}) (350\text{K} - 300\text{K})$$

$$\Delta E = Q_v = 6270 \text{ J}$$

bulunur.

15–6 ENTALPİ

Çoğu kimyasal olaylar daha çok sabit basınç altında yürür. Sabit basınç altında yürüyen olaylardaki ısı alışverişi için termodinamiğin birinci yasasının (15-8) ile verilen ifadesinden

$$\Delta E = Q_p - p\Delta V \qquad (15\text{-}15)$$

yazılabilir. Eşitlik yeniden düzenlenirse

$$Q_p = \Delta E + P\Delta V \qquad (15\text{-}16)$$

eşitliği elde edilir. Burada Q_p sabit basınç altında yürüyen olaylardaki ısı alışverişidir.

Elde edilen bu bağıntıdan faydalanılarak yeni bir termodinamik fonksiyon olan entalpi **H** tanımlanır.

$$H = E + pV \qquad (15\text{-}17)$$

Entalpi fonksiyonu da iç enerji gibi bir hal fonksiyonudur ve mutlak değeri belirlenemez. Ancak sabit basınç altında yürüyen olaylardaki ısı alışverişi entalpi değişimine eşittir. Bir mol maddenin sıcaklığını

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

sabit basınç altında 1°C yükseltmek için verilmesi gereken ısıya **sabit basınçtaki molar ısınma ısısı C_p** denir. n mol gazın sıcaklığını, sabit basınç altında T_1 K'den T_2 K'e çıkarmak için verilmesi gereken ısı

$$\Delta H = Q_p = nC_p (T_2 - T_1) = nC_p\Delta T \qquad (15\text{-}18)$$

olur. C_p de sıcaklığa bağlıdır. Ancak biz C_p'nin sıcaklıkla değişmediğini kabul edeceğiz. İdeal gazlar için

$$C_p = C_v + R \qquad (15\text{-}19)$$

eşitliği geçerlidir. Burada R evrensel gaz sabitidir. Çizelge 15-2 'de bazı gazlar için C_p ve C_v değerleri verilmiştir.

Çizelge 15-2 : Bazı gazlar için C_p ve C_v değerleri

Gaz	C_p(cal $mol^{-1}der^{-1}$)	C_v(cal $mol^{-1}der^{-1}$)
Ar	4,98	2,98
H_2	6,90	4,90
O_2	7,05	5,05
CO	6,97	4,97
Cl_2	8,14	6,14
CO_2	8,96	4,96
CH_4	8,60	6,60

Örnek 15-5 : 288 K sıcaklıkta ve 1 atm basınç altında bulunan bir mol ideal gaz 58 K'e kadar soğutulmaktadır. ΔH, ΔE, W hesaplayınız. C_p=7 cal $mol^{-1}der^{-1}$

Çözüm :

$Q_p = \Delta H = nC_p(T_2 - T_1) = (1\ mol) \times (7\ cal\ mol^{-1}der^{-1}) \times (58K - 288K)$

$Q_p = \Delta H = -1610\ cal$

$\Delta E = nC_v (T_2 - T_1)$

İdeal gazlar için $C_p - C_v = R$ olduğundan $R \cong 2\ calmol^{-1}K^{-1}$ alınırsa

$C_v = 7 - 2 = 5\ cal\ mol^{-1}K^{-1}$

olur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$\Delta E = (1\ mol) \times (5\ cal\ mol^{-1}K^{-1}) \times (58\ K - 288\ K) = -1150\ cal$

$W = P\Delta V = nR(T_2 - T_1) = (1\ mol)(2\ cal\ mol^{-1}K^{-1})(58K - 288K)$

$W = -460\ cal$

veya

$W = \Delta H - \Delta E = -1610 - (-1150) = -460\ cal$

olarak bulunur.

15–7 STANDART ENTALPİ DEĞİŞİMİ VE HESS YASASI

Sabit basınç altında yürüyen kimyasal reaksiyonlar sırasında alınıp verilen ısının entalpi değişimine eşit olduğunu bir kez daha hatırlatalım. Ekzotermik (dışarı ısı veren) reaksiyonlarda $\Delta H<0$, endotermik (dışarıdan ısı alınan) reaksiyonlarda $\Delta H>0$ dır.

$aA(g) \rightarrow bB(g)$

şeklindeki sabit basınç altında yürüyen bir gaz reaksiyonunda reaksiyon entalpisi ve reaksiyon iç enerjisi arasında

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \qquad (15\text{-}20)$$

eşitliğinin geçerli olduğunu söylemiştik. Reaksiyona giren ve reaksiyondan çıkan gazların ideal olduğu varsayılırsa, sabit sıcaklık ve basınçta

$$p\,V_A = n_A RT \qquad (15\text{-}21)$$

$$p\,V_B = n_B RT \qquad (15\text{-}22)$$

eşitlikleri yazılabilir. Bu denklemler taraf tarafa çıkarılırsa

$$p\,(V_B - V_A) = (n_B - n_A)\,RT \qquad (15\text{-}23)$$

veya

$$p\Delta V = \Delta n_{gaz}\,RT \qquad (15\text{-}24)$$

eşitliği elde edilir. Bu sonuç 15-20'de yerine yazılırsa

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n_{gaz}\,RT \qquad (15\text{-}25)$$

eşitliği elde edilir. O halde gaz reaksiyonlarında çıkan maddelerin mol sayıları toplamından, reaksiyona giren maddelerin mol sayıları toplamı çıkarılarak Δn_{gaz} bulunur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Örnek 15–6 : Sabit hacimde bir kalorimetre bombasında 1 mol metan (CH_4) gazı yakıldığında 25°C'da 885,389 kJ enerji açığa çıkmaktadır. ΔH'ı hesaplayınız.

Çözüm :

$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$

$Q_v = \Delta E = -885{,}389 kJ$ (Sistem ısı verdiği için $Q_v < 0$)

$\Delta n = 1 - (2+1) = -2$

$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$

$\Delta H = -885{,}389 kJ + (-2 mol)(8{,}314 J K^{-1}mol^{-1})(298{,}2 K)$

olarak bulunur.

Örnek 15–7 :

$C(k) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$

reaksiyonu için 298 K ve 1atm'de $\Delta H = -26416$ cal olarak ölçülmüştür. ΔE'yi hesaplayınız.

Çözüm :

$\Delta n = 1 - (1/2) = 0{,}5$ mol

$\Delta H = \Delta E + \Delta n_{gaz} RT$

$-26416 = \Delta E + (0{,}5 mol)(1{,}987 cal\ mol^{-1}K^{-1})(298 K)$

$\Delta E = -26416 - 296 = -26712$ cal

olarak bulunur.

Bir kimyasal reaksiyonda reaksiyona giren ve çıkan maddeler standart kabul edilen 298 K ve 1 atm'de iseler, reaksiyon entalpisine **standart reaksiyon entalpisi** denir ve $\Delta H°$ ile simgelenir. Eğer kimyasal reaksiyon, standart şartlarda bulunan elementlerden, standart şartlarda bir bileşiğin oluşumu reaksiyonu ise, bu reaksiyon sırasındaki ısı alışverişine **standart oluşum entalpisi** adı verilir ve ΔH_{ol}° ile simgelenir. Çizelge 15 - 3'de bazı bileşiklerin standart oluşum entalpileri verilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çizelge 15-3: Bazı bileşiklerin standart oluşum entalpileri (25°C ve 1 atm'de)

Bileşik	$\Delta H_{ol}°$(kJ mol^{-1})	Bileşik	$\Delta H_{ol}°$ (kJ mol^{-1})
H_2O (g)	–241,8	NH_3(g)	–46,19
H_2O (s)	–285,9	CO(g)	–110,5
H_2O_2 (g)	–136,1	CO_2(g)	–393,5
O_3 (g)	142,3	CH_4(g)	–74,9
HCl (g)	– 92,3	C_2H_6(g)	–84,7
SO_2 (g)	– 296,9	CH_3OH(g)	– 201.2
SO_3 (g)	– 395,2	CH_3OH(s)	–238,6
H_2S(g)	–20,1	CH_3COOH(s)	–487,4
NO(g)	90,2	Benzen	49,0
NO_2(g)	33.2	CH_3Cl(s)	–132,0
		C_2H_4 (g)	52,3

Bir kimyasal reaksiyonun standart reaksiyon entalpisi $\Delta H°$ standart oluşum entalpileri $\Delta H_{ol}°$ yardımı ile bulunabilir. Bunun için, reaksiyondan çıkan maddelerin standart oluşum entalpileri toplamından, reaksiyona giren maddelerin standart oluşum entalpileri çıkarılır.

$$\Delta H° = \Sigma n\Delta H_{ol}° \text{ (çıkanlar)} - \Sigma n\Delta H_{ol}° \text{ (girenler)} \qquad (15\text{-}26)$$

Eşitlikteki n her bir maddenin reaksiyon denklemindeki stokiyometrik katsayısını göstermektedir. **Bütün saf elementlerin standart oluşum entalpileri sıfır kabul edilir.**

Örnek 15-8 : Aşağıdaki reaksiyonun standart reaksiyon entalpisini $\Delta H°$ çizelge 15-3'ü kullanarak hesaplayınız.

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(s)$$

Çözüm : Çizelge 15-3'den $\Delta H_{ol}°$ $(CH_4) = -74,9$ $kJmol^{-1}$ $\Delta H_{ol}°$ $(CO_2) = -393,5$ $kJmol^{-1}$ $\Delta H_{ol}°$ $(H_2O) = -285,9$ $kJmol^{-1}$ olarak okunur. Reaksiyona ait standart reaksiyon entalpisi $\Delta H°$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$\Delta H^\circ = \Sigma n\Delta H_{ol}^\circ$ (çıkanlar) – $\Sigma n\Delta H_{ol}^\circ$ (girenler)

$\Delta H^\circ = \Delta H_{ol}^\circ\ (CO_2) + 2\Delta H_{ol}^\circ\ (H_2O) - \Delta H_{ol}^\circ\ (CH_4)$

$\Delta H^\circ = (1\ mol) \times (-393{,}5\ kJmol^{-1}) + (2\ mol) \times (-285{,}9\ kJmol^{-1}) -$

$(1\ mol)\ (-74{,}9\ kJmol^{-1})$

$\Delta H^\circ = -890{,}4\ kJ$

olarak bulunur.

Örnek 15–9 : Etilalkolün yanma reaksiyonunda

$$C_2H_5OH(s) + 3O_2\ (g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O\ (s)$$

standart reaksiyon entalpisi $\Delta H^\circ = -1366{,}9$ kJ dür. Sıvı etilalkolün standart oluşum entalpisini hesaplayınız.

Çözüm : Çizelge 15-3'den $\Delta H_{ol}^\circ\ (CO_2) = -393{,}5\ kJmol^{-1}$ $\Delta H_{ol}^\circ\ (H_2O) = -285{,}9\ kJmol^{-1}$ olarak okunur. Reaksiyonun standart reaksiyon entalpisi

$\Delta H^\circ = 2\ \Delta H_{ol}^\circ(CO_2) + 3\Delta H_{ol}^\circ(H_2O) - \Delta H_{ol}^\circ(C_2H_5OH)$

$-1366{,}9\ kJ = (2\ mol) \times (-393{,}5\ kJmol^{-1}) + (3\ mol) \times (-285{,}9\ kJmol^{-1}) -$ $\Delta H_{ol}^\circ(C_2H_5OH)$

$\Delta H_{ol}^\circ(C_2H_5OH) = -277{,}8\ kJmol^{-1}$

olarak hesaplanır.

Bazı kimyasal reaksiyonlarının reaksiyon entalpisini ölçmek oldukça güçtür. Entalpi'nin bir hal fonksiyonu olmasından faydalanan, G.H. Hess (1802 - 1850) kendi adı ile anılan **Hess Yasasını** bulmuştur. Hess yasasına göre bir kimyasal reaksiyonun tek basamak yerine çok basamaklı başka bir yol izlemesi ile reaksiyon ısısı değişmez. Örneğin karbonun karbonmonoksit haline yükseltgenmesi laboratuvarda gerçekleştirilmesi oldukça zor bir olaydır. Çünkü karbonun bir kısmı karbondioksite yükseltgenir. Oysa karbonun karbondioksite ve karbonmonoksitin karbondioksite yükseltgenmesi reksiyonlarının reaksiyon entalpileri kolayca ölçülebilir.

1	$C(k) + 1/2\ O_2 \rightarrow CO(g)$	$\Delta H_1^\circ =$
2	$CO(g) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow CO_2\ (g)$	$\Delta H_2^\circ = -283{,}0\ kJmol^{-1}$
3	$C + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$	$\Delta H_3^\circ = -393{,}5\ kJmol^{-1}$

Hess yasasına göre C'dan CO_2 oluşması ister tek basamakta olsun, isterse 1 ve 2 reaksiyonları sonucu olsun reaksiyon entalpisi aynı olur.

$$\Delta H_3^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ$$

Şimdi C'dan CO oluşması sırasındaki standart reaksiyon entalpisini bulalım:

$$\Delta H_1^\circ = \Delta H_3^\circ - \Delta H_2^\circ$$

$$\Delta H_1^\circ = (-393{,}5\ kJmol^{-1}) - (-283{,}0\ kJmol^{-1})$$

$$\Delta H_1^\circ = -110{,}5\ kJmol^{-1}$$

olarak hesaplanır. Görüldüğü gibi ΔH entalpi değişimi yola bağlı değildir. İzlenen yol bir veya ardarda birkaç yolun birleşmesi ile de olsa aynı ilk halden aynı son hale gelindiğinde entalpi değişimi aynıdır.

Örnek 15–10 : $C(k) + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g)$ reaksiyonunun standart oluşma entalpisini aşağıdaki reaksiyonlara Hess yasasını uygulayarak hesaplayınız.

1) $C(k) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\quad \Delta H_1^\circ = -393{,}5\ kJmol^{-1}$

2) $H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow H_2O(s)$ $\quad \Delta H_2^\circ = -285{,}9\ kJmol^{-1}$

3) $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow 2H_2O(s) + CO_2(g)$ $\quad \Delta H_3^\circ = -890{,}4\ kJmol^{-1}$

Çözüm : 2. reaksiyonu iki ile çarparsak, 3. reaksiyonu ters çevirirsek ve 1. reaksiyon ile toplarsak

$C(k) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\quad \Delta H_1^\circ = -393{,}5\ kJmol^{-1}$

$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(s)$ $\quad 2x\Delta H_2^\circ = -571{,}8\ kJmol^{-1}$

$2H_2O(s) + CO_2(g) \rightarrow CH_4(g) + 2O_2(g)$ $\quad -\Delta H_3^\circ = 890{,}4\ kJmol^{-1}$

$C(k) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\quad \Delta H_4^\circ = ?$

olur.

$$\Delta H_4^\circ = \Delta H_1^\circ + 2\Delta H_2^\circ - \Delta H_3^\circ$$

$$\Delta H_4^\circ = (-393{,}5\ kJmol^{-1}) + 2x(-285{,}9\ kJmol^{-1}) - (-890{,}4\ kJmol^{-1})$$

$$\Delta H_4^\circ = -74{,}9\ kJmol^{-1}$$

olarak bulunur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

15–8 ENTROPİ VE TERMODİNAMİĞİN II. YASASI

Termodinamiğin birinci yasası enerjinin korunumu ile ilgilidir. Fiziksel ve kimyasal olaylarda enerjinin bir şeklinden bir başka enerji şekline dönüştüğünü ve evrendeki enerjinin sabit kaldığını yani enerjinin korunduğunu bize bildirir. Fakat fiziksel ve kimyasal olayların hangi yönde cereyan ettiğini, hangi olayların kendiliğinden, hangilerinin ise ancak dıştan bir zorlama ile olacağını açıklayamaz. Tabiattaki olaylara baktığımızda birçok olayın tek yönlü olduğunu görürüz. Örneğin serbest bırakılan bir cisim yukarıdan aşağıya kendiliğinden düştüğü halde, yerde duran bir cisim hiç bir zaman kendiliğinden aşağıdan yukarı yükselmez. Benzer şekilde bir çok kimyasal reaksiyon tek yönlü (tersinmez) olarak meydana gelmektedir. Yine bunun gibi ısı sıcak bir cisimden soğuk bir cisime kendiliğinden akar, tabiatta tersi bir olay gözlenmez. Tabiatta olan olayların kendiliğinden ve hangi koşullarda dış etkiler ile olacağını termodinamiğin II. yasası açıklar.

Bir olayın kendiliğinden olması, daha düşük bir enerji düzeyine varma ve daha düzensiz bir yapı kazanma ile olmaktadır. Entropi adı verilen S ile simgelenen **entropi** fonksiyonu düzensizliğin bir ölçüsüdür. Düzensizlik arttıkça bir sistemin entropisi de artar. Örneğin karbon yandığı zaman karbondioksit gazı verir. Daha düzenli yapıda olan karbon, daha düzensiz bir yapı olan gaz fazına geçer. Böylece tersinmez olan bu reaksiyon sırasında sistemin entropisi artar.

a) Gibbs Serbest Entalpisi

Yukarıda sözünü ettiğimiz olaylarda yalnızca sistemdeki entropi değişiminden söz ettik. Oysaki çoğu olaylar sırasında sistem ile ortam arasındaki ısı alışverişinden dolayı ortamın entropisi de değişir. Bir olay sırasında evrendeki entropi değişimi ΔS_{evren}

$$\Delta S_{evren} = \Delta S_s + \Delta S_o \qquad (15\text{-}27)$$

eşitliği ile bulunur. Bu eşitlikte ΔS_s sistemdeki entropi değişimi, ΔS_o ise ortamdaki entropi değişimini göstermektedir. **Kendiliğinden yani tersinmez olarak yürüyen her olayda evrenin entropisi artar.** Bu tanım Termodinamiğin II. yasasının tanımlarından biridir. O halde bir olayın kendiliğinden olup olmayacağını anlamak için ortamın ve sistemin entropi değişimlerinin cebirsel toplamına bakmak gerekir.

Sistem ile ortam aynı sıcaklıkta olduğundan aralarında reaksiyon entalpisine eşit bir ısı alışverişi **tersinir** yoldan olur. Bu ısı alışverişi ortamın entropisinin değişmesine neden olur. Ekzotermik reaksiyonlarda ortamın entropisi artarken, endotermik reaksiyonlarda ortamın entropisi azalır. Yani ekzotermik reaksiyonlar için $\Delta S_o > 0$, endotermik reaksiyonlar için $\Delta S_o < 0$ olur. Yapılan hesaplamalarda

$$\Delta S_o = -\frac{\Delta H}{T} \qquad (15\text{-}28)$$

olarak bulunmuştur. Burada ΔH tersinir yoldan alınıp verilen ısıyı göstermektedir. ΔS_o'ın değeri 15-27'de yerine yazılırsa

$$\Delta S_{evren} = \Delta S_s - \frac{\Delta H}{T} \qquad (15\text{-}29)$$

eşitliği elde edilir. Denklemin her iki yanı T ile çarpılırsa

$$T\Delta S_{evren} = T\Delta S_s - \Delta H \qquad (15\text{-}30)$$

veya denklemin her iki tarafında da işareti değiştirilirse

$$-T\Delta S_{evren} = \Delta H - T\Delta S_s \qquad (15\text{-}31)$$

eşitliği elde edilir $-T\Delta S_{evren} = \Delta G$ olarak tanımlanan yeni bir termodinamik fonksiyondur. Buna **Gibbs serbest entalpi değişimi** denir ve

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S_s \qquad (15\text{-}32)$$

eşitliği ile verilir. G fonksiyonu da bir hal fonksiyonudur ve izlenen yola bağlı değildir. Kendiliğinden olaylar için $\Delta S_{evren} > 0$ olduğundan

$$\Delta G = -T\Delta S_{evren} < 0 \qquad (15\text{-}33)$$

olur. Böylece kendiliğinden yürüyen olaylar için

$$\Delta G < 0 \qquad (15\text{-}34)$$

olmalıdır. Başka bir ifade ile sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden olan bir değişme için sistemin serbest entalpisi azalmalıdır. Eğer bir dönüşümde

$$\Delta G > 0 \qquad (15\text{-}35)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ise olay kendiliğinden yürümez. Ancak tersi olay kendiliğinden gerçekleşir. Dengedeki sistemlerde ise $\Delta S_s = -\Delta S_0$ olduğundan $\Delta S_{evren} = 0$ olur. Dolayısı ile

$$\Delta G = 0 \qquad (15\text{-}36)$$

olur.

Örnek 15–11 : $Br_2(s) + Cl_2(g) \rightarrow 2BrCl(g)$ reaksiyonu için 25°'daki $\Delta H° = 29{,}26\ kJmol^{-1}$ ve $\Delta S° = 0{,}10\ kJmol^{-1}K^{-1}$ olduğuna göre bu reaksiyonun kendiliğinden olup olmadığını bulunuz.

Çözüm : Bu reaksiyon için serbest entalpi değişimi

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$

$$\Delta G° = (29{,}26\ kJmol^{-1}) - (298\ K) \times (0{,}10\ kJmol^{-1}K^{-1})$$

$$\Delta G° = -0{,}54\ kJmol^{-1}$$

olarak bulunur. $\Delta G° < 0$ olduğundan reaksiyon kendiliğinden olur.

Örnek 15–12 : Buzun erime entalpisi 6025 J mol^{-1} olduğuna göre, erime olayındaki entropi değişimini hesaplayınız.

Çözüm : Erime olayı $H_2O(k) \rightleftharpoons H_2O(s)$ su ile buz arasında kurulan bir denge olayıdır. Dengedeki olaylarda $\Delta G = 0$ olduğundan

$$\Delta G = 0 = \Delta H - T\Delta S$$

olur. Erime sabit sıcaklıkta olur ve erime sıcaklığı 0°C veya 273K olduğundan entropi değişimi

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{6025\ Jmol^{-1}}{273\ K}$$

$$\Delta S = 22{,}07\ Jmol^{-1}K^{-1}$$

olarak bulunur. Bu sonuçtan da görüldüğü gibi erime sırasında düzenli yapıdaki buz daha düzensiz bir yapı kazanır. Bu nedenle entropisi yani düzensizliği artar.

b) Reaksiyon Serbest Entalpisi ve Kimyasal Denge

Kimyasal denge sabiti de bir kimyasal olayın hangi yöne doğru ilerleyeceğini bize bildirir. Bunu denge bahsinde görmüştük. Denge reaksiyonlarında denge sabiti birden büyük ise reaksiyonlar ileri doğru, küçük ise geri doğru yürür. Denge sabitinin sıcaklığa bağlı olduğundan

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

daha önce bahsetmiştik. Ayrıca serbest entalpi değişimi de sıcaklığa bağlıdır. Standart koşullarda yani 25°C ve 1 atm'deki reaksiyonun serbest entalpi değişimine **standart serbest entalpi değişimi** denir ve $\Delta G°$ ile simgelenir. Standart reaksiyon entalpisine benzer şekilde, bileşiklerin standart oluşma serbest entalpilerinden reaksiyonların standart serbest entalpi değişimleri

$$\Delta G° = \Sigma n \Delta G°_{ol}(\text{çıkanlar}) - \Sigma n \Delta G°_{ol}(\text{girenler}) \qquad (15\text{-}37)$$

bağıntısından hesaplanabilir.

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

şeklinde bir kimyasal reaksiyonda serbest entalpi değişimi

$$\Delta G = \Delta G° + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \qquad (15\text{-}38)$$

şeklindedir. Denge halinde $\Delta G = 0$ olacağından ve $Q = \dfrac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ (15-38) oranı K denge sabitine eşit olacağından

$$\Delta G° = -RT \ln K \qquad (15\text{-}39)$$

bağıntısı geçerli olur.

Örnek 15–13 : $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$ reaksiyonunun 298 K'deki denge sabitini hesaplayınız. $\Delta G°_{ol}(CO) = -137{,}2\ kJmol^{-1}$ $\Delta G°_{ol}(H_2O) = -228{,}7\ kJmol^{-1}$ $\Delta G°_{ol}(CO_2) = 394{,}4\ kJmol^{-1}$ $\Delta G°_{ol}(H_2) = 0$

Çözüm : Reaksiyonun standart serbest entalpi değişimini giren ve çıkan maddelerin oluşma serbest entalpilerinden hesaplayalım.

$$\Delta G° = \Sigma n \Delta G°_{ol}(\text{çıkanlar}) - \Sigma n \Delta G°_{ol}(\text{girenler})$$

$$\Delta G° = (-394{,}4\ kJmol^{-1}) - (-137{,}2\ kJmol^{-1} - 228{,}7\ kJmol^{-1})$$

$$\Delta G° = -28{,}5\ kJmol^{-1}$$

olarak bulunur. Reaksiyonun 298 K'deki denge sabiti ise

$$\Delta G° = -RT \ln K$$

$$-28{,}5 \times 10^3\ Jmol^{-1} = -(8{,}314\ Jmol^{-1}K^{-1})\ (298\ K) \ln K$$

$$\ln K = 11{,}5$$

$$K = 9{,}9\ 10^4$$

olarak bulunur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

15-9 TERMODİNAMİĞİN III. YASASI

Termodinamiğin ikinci yasasına göre entropi fonksiyonu sistemin düzensizliğinin bir ölçüsüdür. Sıcaklık arttıkça sistemin entropisi yani düzensizliği de artar. Tersine, sıcaklık düştükçe sistemi oluşturan tanecikler daha düzenli bir hale geldiğinden sistemin entropisi azalır. Gaz halindeki bir maddenin soğutulması sırasında entropisi azalmaya başlar. Soğutmaya devam edilirse yoğunlaşma, daha da soğutulursa donma gibi faz değişimleri gözlenir. Bu değişimler sırasında entropi yani düzensizlik gitgide azalır. **Mutlak sıfıra doğru (0K) saf ve hatasız kristallerin entropileri sıfır olur.** Bu tanım termodinamiğin III. yasası olarak bilinir ve matematiksel olarak

$$T \rightarrow 0\ K,\ S_{(\text{saf ve hatasız kristaller})} = 0 \qquad (15\text{-}40)$$

tanımlanır. Saf olmayan kristaller; hatalı kristaller için mutlak sıfıra yaklaşıken mutlak entropi sıfırdan farklı olur. Şu ana kadar gördüğümüz H, E, G gibi termodinamik fonksiyonların mutlak değerinin ölçülemediğini biliyoruz. Termodinamik bir fonksiyon olan entropinin ise III. yasa ile mutlak değeri hesaplanabilmektedir. Çizelge 15-4'de bazı maddelerin hesaplanmış mutlak entropileri görülmektedir.

Çizelge 15-4: 25°C ve 1 atm'de bazı maddelerin mutlak entropileri

Madde	S° ($JK^{-1}\ mol^{-1}$)	Madde	S° ($J\ K^{-1}\ mol^{-1}$)
H_2 (g)	130,6	HCl (g)	186,42
Cl_2 (g)	223,0	HI (g)	206,3
O_2 (g)	205,0	NH_3 (g)	192,5
N_2 (g)	191,5	SO_2 (g)	248,5
Na (k)	51,0	NO (g)	210,6
Ag (k)	42,72	NO_2 (g)	239,9
Fe(k)	27,3	Al_2O_3 (g)	51,00
H_2O (g)	188,7	AgCl (k)	96,11
H_2O (s)	69,96	CaO (k)	39,8
HF (g)	173,5	SO_3 (g)	256,0

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bir reaksiyonun $\Delta S°$ ile simgelenen standart tepkime entropisi, tepkimeden çıkan maddelerin standart entropileri toplamından reaksiyona giren maddelerin standart entropileri toplamı çıkarılarak bulunur.

$$\Delta S° = \Sigma nS°(\text{çıkanlar}) - \Sigma nS°(\text{girenler})$$

Örnek 15–4 : $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$ reaksiyonu için 25°C'daki denge sabitini bulunuz.

Çözüm : Önce reaksiyonun standart reaksiyon entalpisini bulalım.

$$\Delta H° = \Sigma n\Delta H_{ol}(\text{çıkanlar}) - \Sigma n\Delta H_{ol}(\text{girenler})$$

Çizelge 15-3'den $\Delta H°_{ol}(SO_2) = -296{,}9\ kJmol^{-1}$, $\Delta H°_{ol}(SO_3) = -395{,}2\ kJmol^{-1}$ olarak okunur.

$$\Delta H° = (2\ mol) \times (-395{,}2\ kJmol^{-1}) - (2\ mol) \times (-296{,}9)$$

$$\Delta H° = -790{,}4 + 593{,}8 = -196{,}6\ kJmol^{-1}$$

olarak bulunur. Reaksiyonun standart entropi değişimi ise

$$\Delta S° = \Sigma nS°(\text{çıkanlar}) - \Sigma nS°(\text{girenler})$$

Çizelge 15-4'den $S°_{SO_3} = 256\ JK^{-1}mol^{-1}$ $S°_{SO_2} = 248{,}5\ JK^{-1}mol^{-1}$ ve $S°_{O_2} = 205{,}0\ JK^{-1}mol^{-1}$ olarak okunur.

$$\Delta S° = (2\ mol) \times (256\ JK^{-1}mol^{-1}) - [(2mol) \times (248{,}5\ JK^{-1}mol^{-1}) + (205{,}0\ JK^{-1}mol^{-1})]$$

$$\Delta S° = -190\ JK^{-1}mol^{-1}$$

olarak hesaplanır. Standart reaksiyon serbest entalpi değişimi

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$

$$\Delta G° = (-196600\ Jmol^{-1}) - (298\ K) \times (-190\ J\ K^{-1}mol^{-1})$$

$$\Delta G° = 139980\ Jmol^{-1}$$

olarak hesaplanır. Bu değer eşitlik 15-39'da yerine konulursa

$$\ln K = \frac{\Delta G°}{RT} = -\frac{-139980\ Jmol^{-1}}{(8{,}314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}) \times (298\ K)} = 56{,}5$$

$K = 3{,}44 \times 10^{24}$ olarak bulunur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

PROBLEMLER

15–1) Sabit hacim altındaki ısınma ısısı 13 $Jmol^{-1} K^{-1}$ olan 4 mol ideal gazın 100°C den 50°C ve soğutulması sırasında sistemden ortama akan ısı miktarını hesaplayınız.

15–2) Bir sistemden ortama 200 J iş ile 150 J ısı akmaktadır. Sistemdeki iç enerji değişimini hesaplayınız.

15–3) $C_2H_2(g)$, CO_2 (g) ve H_2O (s) için standart oluşum entalpileri sırası ile +226,7 $kJmol^{-1}$, –393,5 $kJmol^{-1}$ ve –285,9 $kJmol^{-1}$ olduğuna göre 25°C daki asetilenin yanması reaksiyonu için standart reaksiyon entalpisini hesaplayınız.

15–4) $2NH_3(g) + 3N_2O$ (g) $\rightleftharpoons 4N_2(g) + 3H_2O$ (s) reaksiyonunun standart reaksiyon entalpisi $\Delta H° = -1010$ $kJmol^{-1}$ dır. $H_2O(s)$ ve $NH_3(g)$ için standart oluşum entalpileri sırasıyla –285,8 $kJmol^{-1}$ ve –46,0 $kJmol^{-1}$ olduğuna göre N_2O (g) için standart oluşum entalpisini hesaplayınız.

15–5) $3NO_2(g) + H_2O(s) \rightarrow 2HNO_3$ (s) + NO(g) reaksiyonu için $\Delta H°$ değerini hesaplayınız.

15–6) $4NH_3$ (g) + $5O_2(g) \rightarrow 4NO(g) + 6H_2O$ (s) $\Delta H° = -1169$ kJ

$4NH_3$ (g) + $3O_2(g) \rightarrow 2N_2$ (g) + $6H_2O$ (s) $\Delta H° = -1531$ kJ

olduğuna göre NO(g) için standart oluşum entalpisini hesaplayınız.

15–7) $2C_2H_5OH(s) + 6O_2$ (g) $\rightleftharpoons 4CO_2$ (g) + $6H_2O$ (s)
reaksiyonundaki standart serbest entalpi değişimi $\Delta G°$= –621,34 kcal dir. Reaksiyonun 298 K'deki denge sabitini bulunuz.

15–8) 10 g etilalkolün (C_2H_5OH) yakılması sırasında açığa çıkan ısıyı hesaplayınız.

15–9) $N_2O(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow 2NO(g)$
reaksiyonunun standart reaksiyon entalpisini bulunuz.

$\Delta H^{\circ}_{ol}(NO) = 21,60$ $kcalmol^{-1}$, $\Delta H^{\circ}_{ol}(N_2O) = 19,49$ $kcalmol^{-1}$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

15–10) Sıvı benzenin standart yanma ısısı 780,96 $kcalmol^{-1}$ olduğu bilindiğine göre çizelgelerden faydalanarak benzenin standart oluşma entalpisini hesaplayınız.

$2C_6H_6(s) + 15O_2(g) \rightarrow 12CO_2(g) + 6H_2O(s)$

15–11) Standart şartlarda ozonun (O_3) oksijene dönüşmesi

$2O_3(g) \rightarrow 3O_2(g)$

reaksiyonunun standart reaksiyon entalpisi –68,2 $kcalmol^{-1}$ dür. Ozonun standart oluşma entalpisini hesaplayınız.

15–12) Benzaldehidin yanma reaksiyonu için ΔH° = –841,3 $kcalmol^{-1}$

$C_6H_5CHO\ (g) \cdot 8O_2\ (g) \rightarrow CO2(g) + 3H_2O\ (g)$ olduğuna göre benzaldehidin standart oluşma entalpisini hesaplayınız.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM XVI

ELEKTROKİMYA

Elektrokimya, iki ayrı grupta sınıflandırılabilecek olayları inceleyen bir bilim dalıdır.

a) Elektrolit içinde, iyonların uygulanan gerilim karşısındaki hareketleri:

Elektrolitik iletkenlik, elektrolitik dissosiasyon, iyonik göç gibi konular bu grupta incelenir.

b) Elektron alışverişine dayanan olaylar:

Elektrokimyasal piller, oksidasyon-redüksiyon olayları, elektrot potansiyelleri, elektromotor kuvvet, standart potansiyel, elektroliz ve korozyon gibi konular da ikinci grupta yer alır.

16–1 İLETKENLİK VE İLETKENLERİN SINIFLANDIRILMASI

Elektriksel iletkenlik, bir ortam içinde elektrik yüklerin bir noktadan diğer bir noktaya taşınmasıdır. Taşınan elektrik yükler serbest elektronlar yada bir çözeltide mevcut olan yüklü tanecikler yani iyonlardır. Maddeler, elektriği serbest elektronlar veya iyonlar, yada her ikisi vasıtasıyla iletebilirler. Elektriksel iletkenliğin ne şekilde gerçekleştiği gözönüne alınarak, iletkenler çeşitli isimlerle ifade edilirler. Bu sınıflandırmaya geçmeden önce konu ile ilgili bazı terimleri gözden geçirelim:

Elektrik akımı: Elektrik yüklerin (elektronların veya iyonların) hareketi, elektrik akımı olarak isimlendirilir ve amper (A) birimiyle ifade edilir.

Direnç: Elektrik akımının geçişine karşı koyan kuvvet dirençtir ve ohm (Ω) birimiyle ifade edilir. Bir iletkenin iki ucu arasına 1 voltluk potansiyel farkı uygulandığında, bir amper akım geçiyorsa söz konusu iletkenin direnci 1 ohm dur.

İletkenlik: Direncin tersi iletkenlik olarak adlandırılır ve 1/R şeklinde gösterilir; birimi ohm^{-1} (veya Ω^{-1}) dir.

Öz veya Spesifik direnç: Herhangi bir maddenin, birim uzunluk ve birim kesitinin elektrik akımına karşı gösterdiği dirençtir. ρ(ro) sembolüyle gösterilir ve ohm x uzunluk (cm veya m) birimindedir. Özdirencin tersine **öz** veya **spesifik iletkenlik** adı verilir ve $(1/\rho) = \chi$ şeklinde ifade edilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Maddeler elektriği iletmeleri yönünden beş grupta sınıflandırılabilir.

1)İletken olmayan maddeler (izolatörler): Bu maddelerin özgül dirençleri 10^8 ohm cm mertebesindedir, akımı hiç iletmezler yada çok az iletirler.

2) Metalik iletkenler: Bütün metaller, ametallarden karbonun grafit türü ile bazı oksit ve sülfürler (CuS, CdS gibi) bu sınıfa girer. Bu maddeler elektrik akımını yapılarında bulunan serbest elektronlar yardımıyla iletirler. Sıcaklık artınca dirençleri artar ve dolayısıyla iletkenlikleri azalır:

$$\frac{dR}{dt} > 0 \text{ (Metalik iletkenler)} \qquad (16\text{–}1)$$

Burada dR, dt sıcaklık farkına karşılık dirençte meydana gelen artmadır. Bu sınıftaki iletkenlere **birinci sınıf iletkenler** de denir,

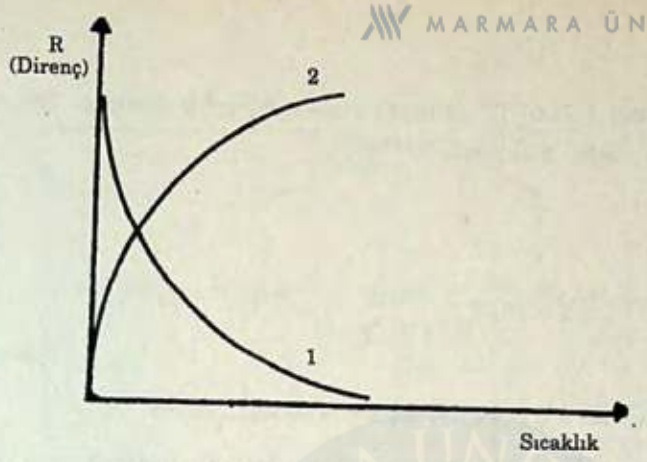
3) İyonik iletkenler veya elektrolitler: Elektrik akımını yapılarındaki iyonlar yardımıyla taşırlar. Akım iletme işlemi, iyonların hareketiyle gerçekleşir. Çözündüklerinde iyon verebilen asit, baz, tuz v.b bütün maddelerin iletkenliği bu sınıfa girer. İyonik iletkenlik gösteren maddelerde sıcaklık artınca direnç azalır, dolayısıyla iletkenlik artar.

$$\frac{dR}{dt} < 0 \text{ (İyonik iletkenler)} \qquad (16\text{–}2)$$

Şekil 16-1 de metalik ve iyonik iletkenlerin sıcaklık-direnç değişimi gösterilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi metalik iletkenlerle iyonik iletkenler sıcaklık karşısında farklı davranış gösterirler.

İyonik iletkenlere **ikinci sınıftan iletkenler** de denir. İkinci sınıftan iletkenlik gösteren maddeler, **elektrolit** olarak isimlendirilirler.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 16-1: 1) İyonik iletkenler için direnç sıcaklık değişimi
2) Metalik iletkenler için direnç sıcaklık değişimi

4) Yarı İletkenler: Bu tip iletkenler, valens elektronlarının sıcaklık etkisiyle komşu orbitallere hareket etmesiyle akımı iletirler. Yarı iletkenler daha çok transistör yapımında ve telsiz, telefon imalinde kullanılırlar. Özgül dirençleri oldukça küçüktür (10^{-2} – 10^{-9} ohm x cm). Bazı oksitler (Cu_2O) yarımetaller Ge, Se, Si veya InSe, PbTe, SiC alaşımları yarı iletkendirler. En çok kullanılan yarı iletkenler Ge ve Si dur.

5) Karma İletkenler: Bu sınıfa giren iletkenler elektriği kısmen iyonlarla kısmen elektronlarla geçirirler. Alkali ve toprak alkali metallerinin Hg ve sıvı NH_3 (Susuz) içinde akımı iletmeleri kısmen iyonik kısmen elektroniktir. Bazı halojen ve sülfürler de benzer şekilde davranırlar (CuI, Ag_2S gibi).

Elektrokimya daha çok birinci sınıf iletkenler olarak isimlendirilen metalik iletkenlerle ve özellikle ikinci sınıf iletkenler, yani elektrolitlerle ilgilenir.

Boyu (l), kesiti (S) ve özdirenci ρ olan bir iletken hangi sınıf iletken olursa olsun direnci aşağıdaki ifade ile verilmiştir. Eğer iletkenin boyu l (cm), kesiti S (cm^2) ve öz direnci ρ(ohm x cm) biriminde ise direnç ohm birimindedir.

$$R = \rho\ (\text{ohmxcm}) \times \frac{l(\text{cm})}{S(\text{cm})^2} = \text{ohm} \qquad (16\text{–}3)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Örnek 16–1:

20°C da öz direnci $1{,}72 \times 10^{-8}$ ohmxm olan 0,5 cm^2 kesitinde, 100 m lik bakır kablonun direncini bulunuz.

Çözüm:

$$R = \rho \times \frac{l}{S} = 1{,}72 \times 10^{-8}(\text{ohmxm}) \times \frac{100\text{m}}{0{,}5 \times 10^{-4}\text{m}^2} = 3{,}44 \times 10^{-2}\text{ohm}$$

16–2 ELEKTROLİTLERİN SINIFLANDIRILMASI

Elektrolitler çözücüde iyonlarına dissosiye olma durumuna göre iki sınıfa ayrılırlar: **Kuvvetli** elektrolitler ve **zayıf** elektrolitler.

Kuvvetli elektrolit: Çözeltisinde tamamiyle iyonlarına ayrışan maddelerdir. Daha önceki konularda görülen kuvvetli asitler, kuvvetli bazlar ve bunların oluşturduğu çözünen tuzları kuvvetli elektrolittirler.

Zayıf elektrolit: Çözeltilerinde tamamıyla iyonlarına ayrışmayan elektrolitlere de zayıf elektrolit adı verilir. Zayıf asitler, zayıf bazlar, az çözünen fakat sulu çözeltiye iyon veren maddelerin çözeltileri zayıf elektrolittirler.

16–3 ELEKTROKİMYASAL PİLLER

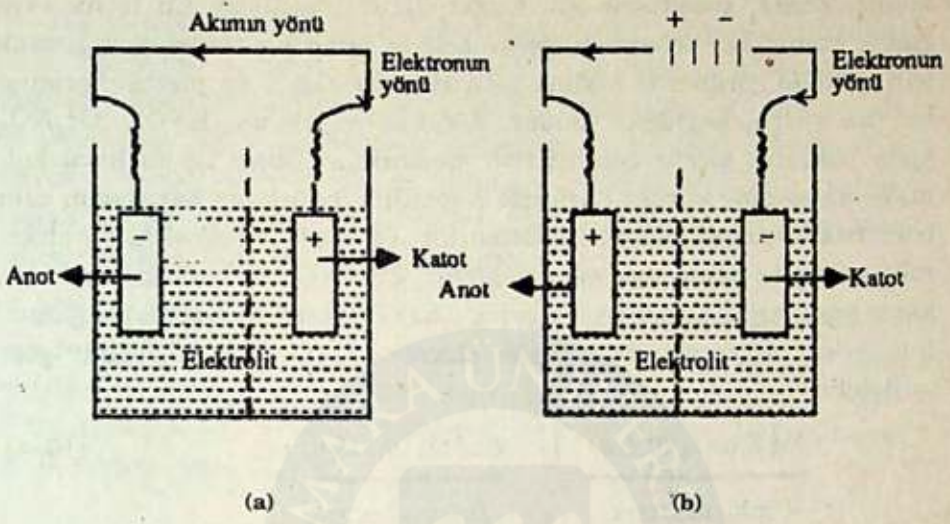
Elektrokimyasal piller, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine veya elektrik enerjisini kimyasal enerjiye dönüştüren düzeneklerdir. Elektrokimyasal piller, genelde iki sınıfa ayrılabilir:

a) Galvanik piller: Kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren pillerdir.

b) Elektrolitik piller: Elektrik enerjisini kimyasal enerjiye dönüştüren düzeneklerdir.

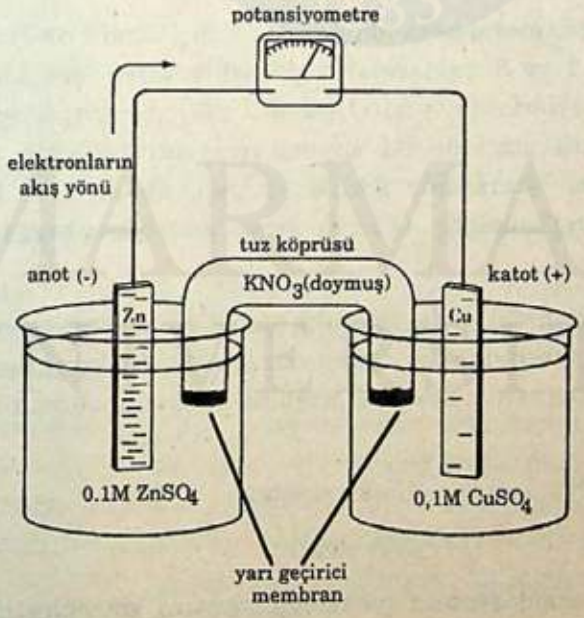
Bir kimyasal pil en azından iki elektrottan meydana gelir. Bu elektrotlardan oksidasyon reaksiyonlarının yer aldığı elektrot **anot**, indirgenme olaylarının yer aldığı elektrot **katottur**. Galvanik pilin katodu pozitif anodu negatif işaretlidir. Elektrolitik pilde bunun tersi olur. Yani elektrolitik pilin anodu pozitif, katodu negatiftir. Şekil 16–2 de Galvanik ve elektrolitik piller şematik olarak gösterilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 16–2: Elektrokimyasal piller. a):Galvanik pil b):Elektrolitik pil.

Daha pratik olması açısından laboratuvar çalışmalarında, elektrokimyasal pil Şekil 16–3 de gösterildiği gibi hazırlanır. Burada örnek olarak Daniel pili alınmıştır.



Şekil16–3: Galvanik pil (Daniel pili)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Beherin birine 0,1M $ZnSO_4$, diğerine 0,1M $CuSO_4$ çözeltilerinden konur. $ZnSO_4$ çözeltisine Zn, $CuSO_4.5H_2O$ çözeltisine Cu levha veya çubuk konur. İki beherdeki elektrolitlerin birbiriyle temasını sağlamak için, şekilde görülen U şekline getirilmiş bir cam veya plastik borunun bir ucu süzgeç kağıdıyla tıkanır. Borunun içi doymuş KNO_3, NH_4NO_3 yada bunların klorür çözeltileriyle doldurulur. İkinci uç da hava kalmayacak şekilde süzgeç kağıdıyla kapatılır. Bu şekilde hazırlanan cam boru **tuz köprüsü** olarak isimlendirilir. Bu köprü yardımıyla iki elektrolit arasında akım taşınması sağlanır. Zn ve Cu levhaların uçları bir kablo yardımıyla potansiyeli ölçecek cihaza (potansiyometreye) bağlanır. Bu söylenenleri şematize edecek olursak Daniel pili şu şekilde gösterilebilir:

$$\underbrace{Zn|\,ZnSO_4\,(0{,}1M)}_{\text{Çinko elektrot}} \;||\; \underbrace{CuSO_4\,(0{,}1M)|Cu}_{\text{Bakır elektrot}} \qquad (16\text{–}4)$$

yada en genel şekliyle aşağıdaki gibi gösterilebilir.

$$-\,M_1\,\Big|\,M_1^{z+}\,(\text{çöz})\;\Big\|\;M_2^{z+}\,(\text{çöz})\,\Big|\,M_2\,+ \qquad (16\text{–}5)$$

1 2 3

Burada M_1, M_2 metal veya ametal; M_1^{z+}, M_2^{z+} bunların iyonlarıdır. Pilin şemasındaki 1 ve 3 numaralarla gösterilen düşey çizgiler değişik fazların temas yüzeylerini (sıvı-katı, gaz-sıvı gibi) gösterir; 2 numarayla gösterilen düşey çift çizgi de iki sıvının temasını sağlayan tuz köprüsüdür. Daniel pili şemasında görüldüğü gibi, $Zn–Zn^{2+}$ ve $Cu–Cu^{2+}$ elektrot olarak işaretlenmiştir. O halde sırası gelmişken bazı tanımları yapalım:

Elektrot: Bir metal yada ametalin kendi iyonlarını içeren bir çözeltiye batırılması suretiyle elde edilen düzenektir. Elektrot dendiğinde birinci sınıftan bir iletkenle, ikinci sınıftan bir iletkenin oluşturduğu sistem anlaşılır.

$Zn\,\|\,Zn^{2+}$ (çöz)	Çinko elektrot
$I_2\,\|\,I_3^-$ (çöz)	İyot elektrot

Anot: Pilde oksidasyonun (yükseltgenmenin) gerçekleştiği elektrottur.

Katot: Pilde redüksiyonun (indirgenmenin) yer aldığı elektrottur.

Tek bir elektrod kullanmak suretiyle bir elektrodun potansiyelini ölçmek mümkün değildir. Bir elektrodun potansiyeli ölçülmek istendiğinde; sözkonusu elektrot, potansiyeli bilinen diğer bir elektrot ile eşlik ettirilir ve oluşan pilin potansiyeli ölçülür. Bu işlemde, referans (potansiyeli bilinen) elektrod olarak hidrojen elektrod kullanılır ve potansiyeli keyfi olarak sıfır kabul edilir. Çizelge 16–1'de yer alan tüm elektrod patansiyelleri bu şekilde ölçülmüştür.

Standard Hidrojen Elektrod: 1 atm basınçtaki hidrojen gazı ile doyurulmuş, 1M hidrojen iyonu içeren çözeltiye bir platin tel batırmak suretiyle elde edilen elektroda standart hidrojen elektrot denir. Bu elektrodun potansiyeli sıfır kabul edilmiştir. Standart hidrojen elektrodun şeması şu şekilde gösterilebilir:

$$Pt \mid H_2(1atm) \mid H^+(H_3O^+)\,(1M) \qquad E^\circ_{H^+/H_2} = 0 \text{ volt} \qquad (16\text{–}6)$$

Bir elektrod için iki tür potansiyel değeri sözkonusudur.

a) Oksidasyon (yükseltgenme) potansiyeli

b) Redüksiyon (indirgenme) potansiyeli

Bakır elektrodun şemasını yazarak oksidasyon ve redüksiyon potansiyellerini açıklamaya çalışalım:

$Cu \mid Cu^{2+}(1M)$

a) $Cu(k) - 2e^- \rightarrow Cu^{2+}\,(1M) \quad E^\circ_{Cu/Cu^{2+}} = -0{,}334$ V (Oksidasyon potansiyeli)

b) $Cu^{2+}\,(1M) + 2e^- \rightarrow Cu\,(k) \quad E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = +0{,}334$ (Redüksiyon potansiyeli)

E° daki "°" işareti, potansiyelin standard potansiyel değeri olduğunu göstermek için kullanılır. Standard potansiyelin anlamı, ilerleyen bölümlerde açıklanacaktır.

Cu metalinin 1M Cu^{2+} çözeltisindeki oksidasyon potansiyelinin hidrojene göre –0,334 volt olması; Cu 'ın oksitlenmesinin hidrojene göre daha zor olduğu anlamını taşır. Benzer şekilde, Cu^{2+} iyonlarının iki elektron alarak metalik bakır haline indirgenmesinde redüksiyon potansiyeli +0,334 V'tur. Bu da, Cu^{2+} iyonlarının hidrojen iyonlarına göre daha kolay indirgendiğini ifade eder.

1953 yılında **IUPAC**'ın kabul ettiği işaret sistemine göre bir pilin

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

elektrotlarının işaretlenmesinde şu şekilde hareket edilir:

Şekil 16–3'deki gibi bir düzenekten yararlanarak pil oluşturulur. Pilin iki ucu kısa devre yapılarak birbirine bağlanır. Pil kendiliğinden çalışır. Elektrotların birinde yüksetgenme diğerinde indirgenme olur. Oksidasyonun olduğu yer anot ve işareti negatif, redüksiyonun olduğu yer katot ve işareti pozitif kabul edilir. Buna göre **kendiliğinden çalışan pillerde (Gavanik pillerde) indirgenmenin yer aldığı elektrodun işareti pozitif, yükseltgenmenin olduğu elektrodun işareti negatif alınacaktır.**

Bir elektrodun oksidasyon ve redüksiyon potansiyelleri mutlak değer bakımından birbirinin aynıdır. Sadece işaretleri farklıdır. Aşağıda bir kaç örnek verilmiştir.

Elektrod	E°(redüksiyon) (volt)	E°(oksidasyon) (volt)
$Ag \mid Ag^+(1M)$	0,799	– 0,799
$Cu \mid Cu^{2+}(1M)$	0,334	– 0,334
Pt, H_2 (1atm) / $H^+(H_3O^+)1M)$	0,000	0,000
$Fe \mid Fe^{2+}(1M)$	– 0,440	0,440
$Zn \mid Zn^{2+}$ (1M)	– 0,763	0,763

Yukarıdaki çizelgeden yararlanarak şunları söyleyebiliriz. Redüksiyon standart potansiyelleri büyük olan sistemler diğerlerini oksitler. Örneğin çinko ve gümüş elektrodlardan yapılmış bir pilde çinko, Ag^+ iyonlarını indirger. Diğer bir ifadeyle, Ag^+ iyonları metalik çinkoyu yükseltger.

Oksidasyon potansiyellerinden hareket edersek oksidasyon potansiyeli büyük olan sistemler, küçük olanları indirger; çinkonun yada bakırın Ag^+ iyonlarını indirgemesi örnek olarak verilebilir.

16–4 YARI PİL (ELEKTROD) VE PİL REAKSİYONLARI

Şu ana kadar görülen konuların ışığında, bir pilin en az iki elektrottan oluştuğunu biliyoruz. Pili oluşturan bu elektrodlara **yarı pil** de denir. Şimdi bir pil yazalım ve yarı pil ve pil reaksiyonlarını görelim.

$$- Zn \mid Zn^{2+}(çöz) \parallel Ag^{+}(çöz) \mid Ag + \qquad (16\text{–}7)$$

Yukarıda yazılan şemaya bakacak olursak çinkonun oksidasyon potansiyeli büyük, gümüşün küçüktür. O halde çinko ve gümüşten meydana gelen bir sistemde çinko oksitlenecek, gümüş indirgenecektir.

$Zn(k) - 2e^{-} \rightarrow Zn^{2+}(çöz)$ yükseltgenme (Yarı pil reaksiyonu)

$2/Ag^{+}(çöz) + e^{-} \rightarrow Ag(k)$ indirgenme (Yarı pil reaksiyonu)

$Zn(k) + 2Ag^{+}(çöz) \rightleftharpoons Zn^{2+}(çöz) + 2Ag(k)$ (pil reaksiyonu)

Son reaksiyon pilde yer alan toplam reaksiyondur ve iki yönlü bir okla gösterilir. Çünkü, pil reaksiyonları denge reaksiyonları şeklindedir.

Örnek 16–2:

Aşağıdaki toplam reaksiyonları verilen pilleri oluşturunuz ve elektrotlarını işaretleyiniz.

a) $Fe(k) + Cu^{2+}(çöz) \rightleftharpoons Cu(k) + Fe^{2+}(çöz)$

b) $Pb(k) + 2Ag^{+}(çöz) \rightleftharpoons 2Ag(k) + Pb^{2+}(çöz)$

c) $Cu(k) + 2Ag^{+}(çöz) \rightleftharpoons 2Ag(k) + Cu^{2+}(çöz)$

Çözüm:

a) Demir oksitlendiği için anot, bakır redüklendiği için katot olmalı ve dolayısıyla pilin şeması aşağıdaki gibi yazılmalıdır.

$$- Fe \mid Fe^{2+}(çöz) \parallel Cu^{2+}(çöz) \mid Cu +$$

Benzer şekilde;

b) $- Pb \mid Pb^{2+}(çöz) \parallel Ag^{+}(çöz) \mid Ag +$

c) $- Cu \mid Cu^{2+}(çöz) \parallel Ag^{+}(çöz) \mid Ag +$

16–5 ELEKTROD POTANSİYELLERİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bir elektrodun elektrot potansiyelini hesaplamak için şu şekilde hareket edilir: Elektrodun şeması ve reaksiyonu yazılır. Reaksiyonun serbest entalpi değişimini (ΔG) veren eşitlikte, potansiyel ile serbest enerji arasındaki bağıntıdan hareket ederek elektrot potansiyelinin ifadesi çıkarılır. Serbest enerji değişimi ΔG ile elektrod potansiyeli E arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikle belirlidir.

$$\Delta G = -nEF \qquad (16\text{–}8)$$

Burada n elektrokimyasal reaksiyonda alınan verilen elektron sayısı, E elektrot potansiyeli, F Faraday sabiti (96500 coulomb) dir.

Elektrot reaksiyonunun

$$M^{z+} + ne^- \underset{v_2}{\overset{v_1}{\rightleftharpoons}} M^\circ \qquad (16\text{–}9)$$

olduğunu ve dengeye ulaştığını düşünelim. Bunun serbest enerji değişimi aşağıdaki ifade ile verilmiştir.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \qquad (16\text{–}10)$$

ΔG°, standart serbest enerji değişimi olup standart potansiyelle ilişkisi

$$\Delta G^\circ = -nE^\circ F \qquad (16\text{–}11)$$

şeklinde verilmiştir. R gaz sabiti (sayısal değeri 8,314 J $mol^{-1}der^{-1}$), T mutlak sıcaklıktır.

$$\text{Joule} = \text{Volt} \times \text{Coulomb} \rightarrow J = VxC \qquad (16\text{–}12)$$

(16–10) ifadesindeki Q, elektrokimyasal reaksiyonda yer alan türlerin, konsantrasyonlarının oranıdır; fakat herbir konsantrasyon teriminin başındaki katsayının üs olarak alınması gerektiği unutulmamalıdır.

$$Q = \frac{[\text{ürünler}]}{[\text{Reaktanlar}]} \qquad (16\text{–}13)$$

şeklinde gösterilebilir. Bu eşitlikler göz önüne alınarak (16–10) ifadesi aşağıdaki şekli alır:

$$-nEF = -nE°F + RT \ln \frac{[Ürünler]}{[Reaktantlar]}$$

$$E = E° - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ürünler]}{[Reaktantlar]} = E° - \frac{2{,}303\ RT}{nF} \log \frac{[Ürünler]}{[Reaktantlar]} \qquad (16\text{–}14)$$

Bu eşitlikte E ve E° sırasıyla, elektrod ve standard elektrod potansiyelleridir. Metalik halde bulunan maddelerin konsantrasyonları 1 kabul edilir ve (16–10) ifadesinde yer almazlar.

Örnek 16–3:

25°C'de Zn metali 0,1M çinko iyonlarıyla dengede bulunduğunda elektrod potansiyeli nedir? $E°_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}763$ volt (çinkonun indirgenme potansiyeli).

Çözüm:

$Zn \mid Zn^{2+}$ (0,1M) Çinko elektrod

$Zn^{2+}(0{,}1M) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(k)$ denge reaksiyonu

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E°_{Zn^{2+}/Zn} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Zn]}{[Zn^{2+}]} = E°_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Zn]}$$

[Zn] = 1 kabul edildiğinden

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E°_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{RT}{2F} \ln [Zn^{2+}]$$

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}763 + \frac{8{,}31 \times 298}{2 \times 96500} \ln 0{,}1 = -0{,}793 \text{ volt}$$

Örnek 16–4:

18°C'de bakır metali 0,02 Molar Cu^{2+} iyonlarıyla dengede bulunduğunda elektrot potansiyelini bulunuz. $E°_{Cu/Cu^{2+}} = -0{,}334$ volt (Bakırın yükseltgenme potansiyeli).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm:

$Cu \mid Cu^{2+}$ (0,02M) Bakır elektrot

standart potansiyeli oksidasyon olarak verildiğinden reaksiyonu oksidasyon olarak yazalım

$Cu(k) \rightleftharpoons Cu^{2+}(0,02M) + 2e^-$ denge reaksiyonu

$$E_{Cu/Cu^{2+}} = E°_{Cu/Cu^{2+}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu]}$$

[Cu] = 1 olduğundan

$$E_{Cu/Cu^{2+}} = E°_{Cu/Cu^{2+}} - \frac{8,31x291}{2x96500} \ln [Cu^{2+}]$$

$$= -0,334 - \frac{8,31x291}{2x96500} \ln 0,02 = -0,285 \text{ volt}$$

Cu'ın oksidasyon potansiyeli –0,285 volt, redüksiyon potansiyeli ise 0,285 volt bulunur.

16–6 BİR PİLİN ELEKTROMOTOR KUVVETİNİN HESAPLANMASI

Bir pilin elektromotor kuvveti, pil çalışmadığı zaman pili oluşturan elektrodların potansiyeli arasındaki farka eşittir. Pil çalışırken voltajı düşer. Hepimizin tanıdığı kuru pillerin voltajı 1,5 volttur; pil çalışırken bu voltaj pilin kullanıldığı yere göre (veya pilden çekilen akıma bağlı olarak) değişir.

Bir pilin elektromotor kuvveti iki yolla bulunabilir.

1) Pilin toplam reaksiyon denkleminden

2) Elektrot potansiyelleri farkından

1) Pilin toplam reaksiyonundan elektromotor kuvvetinin bulunması

Pilin şeması yazılır, anot ve katot reaksiyonları ayrı ayrı gösterilerek toplam reaksiyon oluşturulur. Pilin serbest enerji değişimi (16–10) ifadesine benzer bir şekilde

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$\Delta G = \Delta G° + RT\ln Q$

eşitliğiyle belirlidir. Pilin elektromotor kuvveti ile serbest enerji değişimi arasındaki bağıntı göz önüne alındığında,

$$E_{pil} = E°_{pil} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ürünler]}{[Reaktanlar]} = E°_{pil} - \frac{2{,}303RT}{nF} \log = \frac{[Ürünler]}{[Reaktanlar]} \qquad (16\text{–}15)$$

eşitliği elde edilir. Bu denkleme **NERNST** ifadesi adı verilir.

Örnek 16–5:

25°C da aşağıda verilen pilin elektromotor kuvvetini (potansiyelini) bulunuz. ($E°_{pil}$ =1,097volt)

$- Zn \mid Zn^{2+}(0{,}03M) \parallel Cu^{2+}(0{,}01M) \mid Cu +$

Çözüm:

Pildeki reaksiyonlar:

$Zn(k) - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}(0{,}03M)$

$Cu^{2+}(0{,}01M) + 2e^- \rightarrow Cu(k)$

$Zn(k) + Cu^{2+}(0{,}01M) \rightleftharpoons Zn^{2+}(0{,}03M) + Cu(k)$

$$E_{pil} = E°_{pil} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \qquad [Cu] = [Zn] = 1$$

$$= 1{,}097 - \frac{0{,}02566}{2} \ln \frac{0{,}03}{0{,}01} = 1{,}083 \text{ volt}$$

2) Elektrod potansiyeleri farkından elektromotor kuvvetin hesaplanması

Bir pilin elektromotor kuvveti elektrot potansiyellerinin oksidasyon veya redüksiyon oluşuna bağlı olarak iki şekilde hesaplanabilir.

a) Katotta redüksiyon, anotta ise oksidasyon meydana geldiği gözönüne alınarak; katot için redüksiyon potansiyeli, anot için ise oksidasyon potansiyeli alınır ve aşağıdaki eşitlik kullanılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$E_{pil} = E^{Red}_{Katot} + E^{Oks}_{Anot} \qquad (16\text{–}16)$$

b) Anotta oksidasyon meydana geldiği halde, her iki elektrod için de redüksiyon potansiyelleri alınarak hesaplama yapılır. Bu durumda aşağıdaki eşitlik kullanılır.

$$E_{pil} = E^{Red}_{Katot} - E^{Red}_{Anot} \qquad (16\text{–}17)$$

Her iki elektrot potansiyeli de redüksiyon potansiyelleri şeklinde kullanıldığında, oksidasyon ve redüksiyon potansiyellerinin ters işaretli olduğu gözönüne alınır ve bu nedenle (16–16) eşitliğindeki (+) işareti, (–) işaretiyle değiştirilir.

Örnek16–6:

Örnek 16–5 de verilen pilin elektromotor kuvvetini çinko ve bakır elektrot potansiyellerinden yararlanarak bulunuz.

$$\left.\begin{aligned} E^{\circ}_{Cu^{+2}/Cu} &= 0{,}334 \text{ volt} \\ E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} &= -0{,}763 \text{ volt} \end{aligned}\right\} \text{ redüksiyon potansiyelleri}$$

Çözüm:

Elektrod reaksiyonları daha önce, yazıldığı gibi

Çinko için; $Zn(k) - 2e^- \rightleftharpoons Zn^{2+}$ (0,03M)

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{RT}{2F} \ln [Zn^{2+}]$$

$$= -0{,}763 + \frac{0{,}02566}{2} \ln 0{,}03 = -0{,}808 \text{ V (redüksiyon pot.)}$$

$$= 0{,}808 \text{ V (oksidasyon pot.)}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bakır için; $Cu^{2+}(0,01)+2e \rightleftharpoons Cu\ (k)$

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{RT}{2F} \ln [Cu^{2+}]$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = 0,334 + \frac{0,02566}{2} \ln 0,01 = 0,275\ V \text{ (redüksiyon pot.)}$$

$$= -0,275\ V \text{ (oksidasyon pot)}$$

$$E_{pil} = E^{Red}_{Katot} - E^{Red}_{Anot} = 0,275-(-0,808) = 1,083V \text{ veya}$$

$$E_{pil} = E^{Red}_{Katot} + E^{Oks}_{Anot} = 0,275 + (0,808) = 1,083V$$

Örnek 16–7:

Aşağıda toplam reaksiyonları verilen pilleri oluşturunuz, elektromotor kuvvet ifadelerini çıkarınız ve elektromotor kuvvetlerini hesaplayınız.

a) $Zn(k) + Cd^{2+}(0,05M) \rightleftharpoons Cd(k) + Zn^{2+}(0,01M)$

b) $Cd(k) + 2Ag^{+}(0,1M) \rightleftharpoons 2Ag(k) + Cd^{2+}(0,03M)$

c) $H_2(1atm) + Cu^{2+}(0,1M) \rightleftharpoons 2H^{+}(0,02M) + Cu(k)$

$E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = -0,763\ V$, $E^{\circ}_{Cd^{2+}/Cd} = -0,403\ V$, $E^{\circ}_{Ag^{+}/Ag} = 0,799\ V$, $E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} = 0,334\ V$

Çözüm:

Oksitlenenlerin anotta, redüklenenlerin ise katotta yer almaları gerektiğini düşünerek piller şu şekilde oluşturulabilir.

$$- Zn|Zn^{2+}\ (0,01M) \parallel Cd^{2+}(0,05M)\ |\ Cd +$$

$$a)\ E_{pil} = E^{\circ}_{pil} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Cd^{2+}]}$$

$$E_{pil} = [-0,403 - (-0,763)] - \frac{0,02566}{2} \ln \frac{0,01}{0,05} = 0,381\ V$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$-Cd|Cd^{2+}$ (0,03M) $||Ag^{+}$ (0,1M) | Ag +

b) $E_{pil} = E°_{pil} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Cd^{2+}]}{[Ag^{+}]^2}$

$$E_{pil} = [0{,}799 - (-0{,}403)] - \frac{0{,}02566}{2} \ln \frac{0{,}03}{(0{,}1)^2} = 1{,}188 \text{ V}$$

c) $-Pt,H_2$ (1atm) $|H^{+}$ (0,02M) $||\ Cu^{2+}$(0,1M) | Cu +

$$E_{pil} = E°_{pil} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[H^{+}]^2}{[Cu^{2+}]\, P_{H_2}}$$

$$E_{pil} = E°_{pil} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[H^{+}]^2}{[Cu^{2+}]}$$

Standart Potansiyeller

Elektrod potansiyeli (16–14) ve elektromotor kuvvet (16–15) ifadelerinde;

$$\frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ürünler}]}{[\text{Reaktantlar}]}$$

terimindeki [Ürünler]/[Reaktantlar] = 1 olursa, logaritmik terim sıfıra eşit olur. Bu durumda (16–14) ve (16–15) ifadeleri sırasıyla

E (elekrod pot) = E°(standard elektrod pot)

$E_{pil} = E°_{pil}$

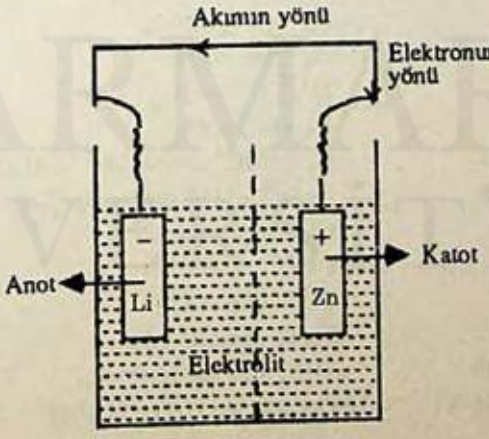
şeklini alır. Elektrot potansiyelleri veya elektromotor kuvvet ifadelerinde logaritmik terimin 1 olması durumundaki potansiyel değerine standard potansiyel (standard elektrod potansiyeli veya standard pil potansiyeli) adı verilir. Bu ise; elektrod yada pil reaksiyonlarında yer alan türlerin,

basınç veya konsantrasyonlarının birim değerde (1) olmasıyla mümkündür. Standart elektrod potansiyelleri cetveller halinde verilir ve sadece sıcaklık ile elektrotta yer alan maddelerin cinsine bağlı sabitlerdir. En çok kullanılan standart elektrot potansiyelleri Çizelge 16–1'de verilmiştir. Bu çizelgede verilen standart elektrot potansiyelleri redüksiyon değerleridir. Oksidasyon değerlerinin bunların ters işaretlisi olduğu daha önce belirtilmişti. Çizelgede verilen sıraya göre; bir üstteki madde bir alttakini indirger. Yukarıdan aşağıya doğru inildikçe indirgeme özelliği azalır. Aşağıdan yukarıya doğru çıkıldıkça ise yükseltgeme özelliği azalır. Örneğin çizelgenin en üstünde olan Li metali en kolay oksitlenir. Buna karşılık aynı sırada daha aşağıda bulunan çinko metalinin oksitlenme eğilimi lityuma göre daha düşüktür. Başka bir ifade ile, Zn ve Li metalleri, kendi iyonlarını içeren elektrolit çözeltileri içine batırılır ve elektrolitin dışında kalan uçları kısa devre yapılırsa; Li metalinin yükseltgendiği, Zn^{2+} iyonlarının ise indirgendiği görülür (Şekil 16–4).

Burada Zn^{2+} ve Li^{+} iyonlarının bulunduğu ortamda;

$$-Li \mid Li^{+}(çöz) \| Zn^{2+}(çöz) \mid Zn+$$

şeklinde bir pil oluşur. Bu pilde, redüksiyon olarak potansiyeli daha büyük olan çinko iyonları indirgenirken Li metali ise yükseltgenir.



Şekil 16–4: Çinko ve lityum elektrotlardan oluşan pil: Zn^{2+} iyonları indirgenir; lityum ise yükseltgenir.

Çizelge 16–1: Çok kullanılan bazı elektrodların 25°C'deki standard redüksiyon potansiyelleri.

İndirgeme Özelliği azalır.

Elektrod	Reaksiyonu	E° (Volt)
	Asidik Ortamlarda	
Li^+/Li	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	–3,045
K^+/K	$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	–2,925
Cs^+/Cs	$Cs^+ + e^- \rightleftharpoons Cs$	–2,923
Ba^{2+}/Ba	$Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba$	–2,906
Ca^{2+}/Ca	$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca$	–2,866
Na^+/Na	$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	–2,714
Mg^{2+}/Mg	$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	–2,363
Al^{3+}/Al	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	–1,662
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	–0,7628
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	–0,4402
Cd^{2+}/Cd	$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd$	–0,4029
Sn^{2+}/Sn	$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	–0,136
Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	–0,126
Fe^{3+}/Fe	$Fe^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Fe$	–0,036
$D^+/D_2/Pt$	$2D^+ + 2e^- \rightleftharpoons D_2$	–0,0034
$H^+/H_2/Pt$	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0,00
$Sn^{4+}, Sn^{2+}/Pt$	$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0,15
$Cu^{2+}, Cu^+/Pt$	$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$	+0,153
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	+0,337
$OH^-/O_2, Pt$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$	0,401
$I^-/I_2/Pt$	$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+0,5355
$Fe(CN)_6^{4-}, Fe(CN)_6^{3-}/Pt$	$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	+0,69
$Fe^{2+}, Fe^{3+}/Pt$	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,771
Ag^+/Ag	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	+0,7991
Hg^{2+}/Hg	$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg$	+0,854
$Hg_2^{2+}, Hg^{2+}/Pt$	$2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	+0,92
$Br^-, Br_2/Pt$	$Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1,0652
$Mn^{2+}, H^+/MnO_2/Pt$	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,23
$Cr^{3+}, Cr_2O_7^{2-}, H^+/Pt$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
$Cl^-/Cl_2/Pt$	$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1,3595
$Ce^{3+}, Ce^{4+}/Pt$	$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$	+1,61
$Co^{3+}, Co^{2+}/Pt$	$Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$	+1,808
	Bazik Ortamlarda	
$OH^- Ca(OH)_2/Ca/Pt$	$Ca(OH)_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^- + Ca$	–3,02
$H_2PO_2^-, HPO_3^{2-} OH^-/Pt$	$HPO_3^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons H_2PO_2^- + 3OH^-$	–1,565
$ZnO_2^{2-}, OH^-/Zn$	$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Zn + 4OH^-$	–1,215
$SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, OH^-/Pt$	$SO_4^{2-}, + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + 2OH^-$	–0,93
$OH^-/H_2/Pt$	$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$	–0,828
$OH^-/Ni(OH)_2/Ni$	$Ni(OH)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Ni + 2OH^-$	–0,7

Yükseltgeme Özelliği azalır.

16–7 ELEKTROMOTOR KUVVET UYGULAMALARI

Elektromotor kuvvet ölçümlerinden yararlanarak yapılabilen uygulamaların burada sadece isimlerinden bahsedilecek, fakat termodinamik fonksiyonların tayini kısaca açıklanacaktır. Elektromotor kuvvet uygulamaları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

a) Termodinamik fonksiyonların (ΔG, ΔH, ΔS) tayini

b) Denge sabitlerinin (K) tayini

c) Az çözünen tuzların çözünürlüğünün ve çözünürlük sabitlerinin ($K_{çç}$) tayini

d) Aktivite ve aktivite katsayılarının tayini

e) Standart potonsiyellerin (E°) tayini

f) Madde miktarının tayini

g) Çözeltilerin pH'lerinin tayini

Termodinamik fonksiyonlar arasında,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

bağıntısının olduğu bilinmektedir. Serbest enerji (ΔG) ile elektromotor kuvvet (E) arasında ise, (16–8) ifadesinden

$$\Delta G = -nEF$$

bağıntısının geçerli olduğu belirtilmişti. Diğer yandan elektromotor kuvvetin sıcaklığa bağlılığı ile entropi değişimi (ΔS) arasında

$$\Delta S = nF\left(\frac{dE}{dT}\right)_p \qquad (16–18)$$

şeklinde bir bağıntı mevcuttur. ΔG ve ΔS değerleri ilgili denklemde yerlerine konulursa

$$\Delta G = \Delta H - TnF\left(\frac{dE}{dT}\right)_p \qquad (16–19)$$

veya

$$\Delta H = \Delta G + TnF\left(\frac{dE}{dT}\right)_p$$

bağıntıları elde edilir. Burada dE, dT sıcaklık değişimine karşılık elektromotor kuvvette meydana gelen değişimdir. (dE/dT) teriminin alt kısmında indis şeklinde yazılan "p" basıncın sabit olduğunu göstermek için kullanılır.

Örnek 16-8:

Daniel pilinin 20°C ve 25°C deki elektromotor kuvvetleri sırasıyla 1,090 volt ve 1,098 volt olarak ölçülmüştür. Pilde oluşan reaksiyonu yazınız ve 20°C deki ΔG, ΔH değerlerini hesaplayınız. ΔS'nin sıcaklıkla değişmediği kabul edilecektir.

Çözüm:

Daniel pili daha önce görüldüğü gibi

$$- Zn \mid Zn^{2+}(çöz) \parallel Cu^{2+}(çöz) \mid Cu +$$

şemasıyla gösterilir. Bu pilin elektrod ve pil reaksiyonları

$$Zn(k) - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}(çöz)$$

$$Cu^{2+}(çöz) + 2e^- \rightarrow Cu(k)$$

$$Zn(k) + Cu^{2+}(çöz) \rightleftharpoons Zn^{2+}(çöz) + Cu(k)$$

şeklinde yazılabilir. Pilin 20°C deki serbest entalpisi (ΔG)

$$\Delta G = - 2x\ 1{,}098\ (volt) \times 96500\ (C) = - 211914 J = - 211{,}914\ kJ$$

$$dE = 1{,}098 - 1{,}090 = 0{,}008\ volt$$

$$dT = 25 - 20 = 5\ derece$$

$$\Delta S = nF\left(\frac{dE}{dT}\right)_p = 2x96500\ (C) \times \frac{0{,}008}{5\ (derece)} = 308{,}8\ J\ derece^{-1}$$

$$\Delta H = \Delta G + T\,\Delta S$$

$$\Delta H = \Delta G + TnF\left(\frac{dE}{dT}\right)_p$$

$$\Delta H = - 211914\ J + 293\ (derece) \times 308{,}8\ J\ derece^{-1} = - 121435{,}6\ J$$

16–8 KOROZYON

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Genel anlamda bir metalin dıştan içe doğru aşınmasına **korozyon** adı verilir. Korozyon çok önemli bir olaydır. Korozyon kimyasal ve elektrokimyasal olarak meydana gelir. Gerek kimyasal gerekse elektrokimyasal korozyon, elektronegativiteleri farklı cisimlerin birbiriyle temasa gelmeleri durumunda, aralarında kimyasal ya da elektrokimyasal bir reaksiyon oluşmasından ileri gelir. En önemli korozyon elektrokimyasal olanıdır.

Elektrokimyasal korozyon

Elektronegativiteleri veya başka bir ifade ile oksidasyon potansiyelleri birbirinden farklı iki nokta bir iletken ile temasa getirildiğinde bir elektrokimyasal pil oluşturur. Bu pil galvanik bir pildir. Tabiatta bu tür pillerden çok fazla sayıda ve her yerde oluşabilir. Bu pilde, redüksiyon olarak düşündüğümüzde, potansiyeli küçük olan nokta anot olur ve çözünür. Çözünmenin olduğu yerde korozyon vardır. Bu şekilde oluşan pillere yerel pil denir. Örneğin temiz bir şekilde parlatılmış bir bakır yüzeyi düşünelim; bu yüzeyin herhangi bir noktasına bir toz konsa ve bir miktar da nem bulunsa bakırın bu bölümünde elektronegativileri farklı iki nokta oluşur. Noktalardan biri anot diğeri katot görevi görür, dolayısıyla oksitlenme başlar. Bu şekilde meydana gelen korozyonun temel nedeni yerel pillerin oluşmasıdır ve bir dereceye kadar bunun önüne geçilemez, ancak korozyonun hızı azaltılabilir.

Elektrokimyasal korozyonun çeşitleri:

1) Hidrojen yayımı ile korozyon: Herhangi bir etkenle temas sonucu oluşan yerel pilin katodunda, suda bulunan hidrojen iyonları $H^+ + e^- \rightarrow 1/2H_2$ şeklinde H_2 gazına dönüşürse diğer tarafta bu reaksiyonunun yürümesi için gerekli elektronları sağlayan nokta oksitlenecektir. Hidrojen yayımı devam ettiği sürece bu işlem yürüyecektir. Hidrojen yayımı ile korozyonun olabilmesi için hidrojenden daha yüksek oksidasyon potansiyellerine sahip noktaların olması gerekir. Örneğin bakır, hidrojen yayımı ile korozyona uğramaz; çünkü bakırın oksidasyon potansiyeli 1 molar bakır iyonu çözeltisinde -0,337 volttur; yani hidrojenin potansiyelinden daha küçüktür.

2) Depolarizanın bulunması durumunda korozyon:

Depolarizan, bir maddeyi ortadan kaldıran etkendir. Örneğin hid-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

rojenin depolarizanı oksijendir. Hidrojen yayımı ile korozyonda oluşan hidrojen, oksijenle ortamdan yok edilirse hidrojen yayımı hızlanır.

$$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$$

Bu reaksiyonda, hidrojen, depolarizanı tarafından ortadan kaldırılmıştır. Bu reaksiyon için kaynak havadır. Havayı ortamdan kaldırmadıkça bu tür reaksiyon oluşacaktır.

Paslanma: Pas yaygın haliyle demirin oksitlenmesi olarak bilinir. Ancak pasın bileşimi değişiktir; oluştuğu ortamlardaki maddelerin bileşimlerine bağlıdır. En basit olarak saf su ortamını alalım ve saf suya batırılmış bir demirin paslanmasını görelim: Saf su içinde demirin bir kısmı anot görevi görürken bir kısmı katot görevi görür. Reaksiyonlar şöyledir.

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ Katot bölgesinde

$Fe - 2e^- \rightarrow Fe^{2+}$ Anot bölgesinde

Meydana gelen hidrojen, oksijenle su verir. ($H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$) ve daha ileri aşamalarda kırmızı-kahverengi Fe^{3+}, ü içeren pas oluşur.

$$Fe + H_2O + 1/2O_2 \rightarrow Fe(OH)_2$$

$$4Fe(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 4H_2O$$

Pas tabakası okside olmayan demir kısmına karşı katot görevi görür. Böylece demirin paslanmamış kısımları paslanmaya devam eder. Demirin tüm yüzeyi paslanıncaya kadar bu işlem yürür. Yukarıdaki reaksiyonda oksijenin miktarı az ise demirin tamamı Fe^{3+} haline geçemez ve yeşil magnetit hidrat oluşur.

$$6Fe(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2Fe_3O_4 . H_2O + 4H_2O$$

3) Farklı havalandırma ile korozon: (Diferansiyel oksijenasyonla korozyon)

Bir metal su veya nemle temas ediyorsa pas oluşumunda görüldüğü gibi oksidasyona uğrar. Hele demirin yüzeyinde ince bir Fe_2O_3 tabakası oluştuktan sonra, oksijenin metalin yüzeyindeki her nokta ile eşit bir şekilde teması engellenir. Böylece metalin yüzeyinde oksijen konsantrasyonları farklı olan noktalar birçok yerel pil oluşturur. Metallerin dıştan içe doğru oksitlenmesi bu mekanizmaya dayanır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

4) Kemirmeli korozyon:

Alüminyum gibi bazı metallerin yüzeyinde onu koruyacak çok ince bir oksit tabakası oluşur. Herhangi bir nedenle bu ince film delinirse metalin aktif yüzü ortaya çıkar. Bu aktif yerler anot görevini görür ve metal içlerine kadar korozyon devam eder.

5) Küçük akımla korozyon:

Elektrik akımı ileten tellerin herhangi bir yerinde kaçak varsa ve bu akım örneğin demir raylara veya yer altındaki borulara girerse akımın girdiği yer katot, çıktığı yer ise anot olacağından ray veya boru hattı aşınmaya uğrar.

Korozyondan korunma çareleri:

Korozyondan korunmak için korozyona etki eden faktörleri ortadan kaldırmak gerekir. Bunun için korozyondan kurtarılması istenen maddenin korozyon ortamı ile teması kesilir veya kendisine başka bir iletken eşlik ettirilerek ikinci iletkenin çözünmesi sağlanır ve birincisi bu yolla korunur. Korozyondan korunmanın belli başlı yolları şunlardır.

1) Boyama: Mekanik yolla metalin yüzü temizlenir ve boya ile üniform bir şekilde kaplanır.

2) Metalin yüzü başka bir metalle kaplanır. (Demirin nikel veya kromla kaplanması buna örnektir.)

3) Katodik koruma ile: Bu tür koruma iki şekilde yapılabilir. a)**Akımsız**, b) **Akımlı**,

a) Akımsız koruma:

Korunması istenen metale kendisinden daha aktif olan ikinci bir metal eşlik ettirilir. Aktif olan metal anot görevi görür ve çözünür. Örneğin demir saçtan yapılan bir gemi gövdesini korumak için demirden daha aktif olan çinko, geminin gövdesine yakın bir yere bırakılır. Deniz suyu iletkenliği sağlayarak çinkonun çözünmesi ve demirin gövdesinin korunması başarılır. Özellikle limanlarda ve tersanelerde uzun zaman bekletilen gemiler bu şekilde korunabilir.

b) Akımlı koruma:

Korunması istenen metale yine ikinci bir metal eşlik ettirilir; fakat oluşan pilden, bir doğru akım kaynağı yardımıyla küçük miktarda akım

geçirilir. Yeni döşenmiş demir raylar veya yer altı boruları korunmak istendiğinde, bunlara eski raylar veya borular eşlik ettirilir ve dışarıdan küçük bir akımla beslenir. Eski ve yeni raylar yada borular arasındaki toprak ve nem bu işlemde iletkenliği sağlar.

16-9 TİCARİ PİLLER

Ticari piller günlük hayatımızda çok sık rastladığımız pillerdir. Bu piller, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürdükleri için galvanik piller sınıfında yer alırlar. Çok değişik türde ticari piller bulunmakla birlikte, bunları üç gruba ayırmak mümkündür.

A) Primer piller

B) Sekonder piller (akümülatörler)

C) Yakıt pilleri

Primer piller ve yakıt pilleri prensip yönünden birbirlerine çok benzerler. Fakat tarihi gelişimlerinin birbirlerinden ayrı zamanlarda gerçekleşmesi ve teknolojilerinin farklı olması bu pilleri ayrı sınıflar altında incelemeyi gerektirmiştir.

A) Primer Piller:

Pilin enerjisini sağlayan maddelerden biri tükendiği zaman, çalışmaz hale gelen pillere primer pil denir. Bu piller şarj olmazlar, yeniden enerji verebilmeleri için pilde tükenen maddeyi yerine koymak gerekir. Bir primer pilde en önemli olan elemanlar şunlardır. 1) Pasifliğe dayanıklı anot 2) Yüksek iletkenliği olan ve pil çalışmadığı zaman anoda etki etmeyen elektrolit 3) Oldukça soy bir katot 4) Katot bölgesinde bulunan ve katodu çevreleyen depolarizan.

Primer pillerin hemen hepsinde, açığa çıkan hidrojen için depolarizan olarak metal oksitleri veya havanın oksijeniyle birlikte metal rol alır. Reaksiyonlar aşağıdaki gibi oluşur.

$$2MO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2MOOH$$

$$M + H_2O + e^- \rightarrow MH + OH^-$$

$$4MH + O_2 \rightarrow 4M + 2H_2O$$

Primer pil türlerinin çok olması nedeniyle burada hepsi incelenmeyecektir. Ancak örnek olarak birkaçından kısaca söz edilecektir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

1) Kuru Pil: Anodu çinko, katodu C (gratif) ve elektroliti absorblayıcı madde olarak nişasta alınmak suretiyle hazırlanmış bir pildir. Pilin şeması,

$$-Zn \mid NH_4Cl\ (\%20), ZnCl_2 \mid MnO_2, C +$$

şeklinde olup MnO_2 katot depolarizanıdır. Pildeki temel reaksiyonlar,

$$\text{Anotta: } Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{++} \qquad (16\text{–}20)$$

$$\text{Katotta: } 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad (16\text{–}21)$$

şeklindedir. Pilin şemasında gözükmeyen hidrojen iyonları (H^+) şu ara reaksiyonla oluşur ve katot reaksiyonunun temelini oluştururlar.

$$Zn^{++} + 2NH_4Cl \rightarrow Zn(NH_3)_2Cl_2 + 2H^+ \qquad (16\text{–}22)$$

Katot reaksiyonunda açığa çıkan hidrojen katot bölgesinde birikir ve katodun direncini dolayısıyla çalışırken pilin gerilimini azaltır. Bunun için pilin yapımında hidrojen depolarizanı olarak MnO_2 kullanılır ve katottaki toplam reaksiyon

$$2MnO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2MnOOH \qquad (16\text{–}23)$$

şeklinde yürür. Elektron alışı Mn^{4+} ün Mn^{3+}'e indirgenmesi üzerinden ilerler. MnO_2 nin iletkenliğinin az olmasından dolayı depolarizana bir miktar is ya da grafit tozu katılır. 25°C de katodun elektrod potansiyeli;

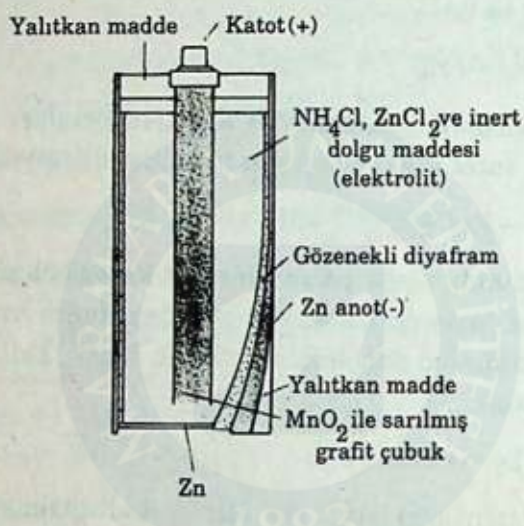
$$E_{katot} = E° + \frac{RT}{nF} \ln a_{H_3O^+} = E° - 0{,}059\ pH$$

şeklindedir. E°, MnO_2/MnOOH çiftinin standart elektrod potansiyelidir. Kuru pildeki toplam reaksiyon (16–20) – (16–23) reaksiyonlarının toplamından oluşur.

$$Zn + 2MnO_2 + 2NH_4Cl \rightleftharpoons Zn(NH_3)_2Cl_2 + 2MnOOH$$

Kuru pil çalışırken gerilimi 1,5 volttur. Pillerin kapasiteleri amper saat olarak ifade edilir. Örneğin normal bir kuru pilin kapasitesi 35 amper saat ise, bu pil bir amper akım şiddeti çeken bir devrede 35 saat çalışabilir. Bir kuru pilin şeması Şekil 16–5 de gösterilmiştir. 0,35–0,50 mm kalınlığında %3 Cd ve Pb içeren bir Zn, anot görevini görür, aynı zamanda pilin kılıfını oluşturur. Çinko kılıfın iç yüzeyine % 26 NH_4Cl, % 9 $ZnCl_2$ ve nişastadan oluşmuş bir hamur konur, bu hamur pilin elekt-

rolitini oluşturur. Elektrolitten sonra, içine grafit çubuğun yerleştirildiği % 60 MnO_2, % 20 grafit, % 10 NH_4Cl ve % 10 H_2O hamuru bulunur. Hamura, kurumayı önlemek için az miktarda $CaCl_2$ veya gliserin, korozyonu önlemek için de bir miktar bikromat ve $HgCl_2$ katılır. Pilin üst kısmı zift ile kaplanır.



Şekil 16–5: Kuru pil ve kısımları

Çinko yerine, çinkodan daha elektropozitif metallerin kullanıldığı kuru piller de vardır. Bunların çinko anodlu kuru pillere oranla bazı üstünlükleri vardır. Bunlardan Mg anodlu kuru pilin şeması;

$$-\ Mg\ (malgama)\ |\ MgBr_2\ (\%\ 19\text{–}25),\ BaCrO_4,\ MnO_2\ |\ C\ +$$

şeklindedir; çinko kuru piline göre üstünlüğü Mg'un E°'ının çinkonunkinden daha negatif olması ve hafif olmasıdır. Bu pilde yer alan reaksiyonlar

Anotta:

$$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$$

$$\underline{Mg^{++} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2}$$

$$Mg + 2\ OH^- \rightarrow Mg(OH)_2 + 2e^- \qquad (16\text{–}24)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Katotta:

$$2MnO_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow 2MnOOH + 2OH^- \qquad (16\text{–}25)$$

ve toplam reaksiyon ise (16–24) ile (16–25) yarı reaksiyonlarının toplamı olup

$$Mg + 2MnO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons Mg(OH)_2 + 2MnOOH \qquad (16\text{–}26)$$

şeklindedir.

2)Alkali piller: En yaygın olanı Lalande pilidir. Pilin şeması ve toplam reaksiyonu aşağıdaki gibidir.

$-Zn$ (malgama) | NaOH (%20-25) CuO |Cu +

$$Zn + 2OH^- + CuO \rightleftharpoons ZnO_2^{2+} + Cu + Hg_2O$$

3) Hava depolarizörlü piller: Bu pillerde depolarizör olarak havanın oksijeninden yararlanılır.

a) $-Zn$ (malgama) | NH_4Cl (çöz) | C+

b)$-Zn$ (malgama) | NaOH (% 20) | C+

Her iki pilde Fery pili olup (b) pilinin toplam reaksiyonu

$$2Zn + O_2 + 2OH^- \rightleftharpoons 2HZnO_2^-$$

şeklinde oluşur.

4) Ruben pili: Uzun zaman akım sağlayan bir pildir. Pilin şeması

$-Zn$ | $Zn(OH)_2$, KOH (% 40), HgO | Hg +

olup pilin toplam reaksiyonu ve elektromotor kuvvet ifadesi ise

$$Zn + HgO + H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_2 + Hg$$

$$E_{pil} = E^\circ_{pil} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Hg^{++}}}{Zn^{++}}$$

şeklindedir.

5) Ruben- Mallory pili:

$-Zn$ | KOH (% 40) MnO_2 | C + E = 1,5 Volt

$$Zn + 2MnO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_2 + 2MnOOH$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

6) Mallory pili:

$$-Zn \mid KOH\ (\%40),\ Ag_2O \mid Ag +$$

$$Zn + Ag_2O + H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_2(k) + 2Ag(k)$$

Bunlardan başka diğer bazı önemli piller vardır. Bunlardan Li anodlu Matsushita pilinde çözücü olarak propilen karbonat kullanılmaktadır, pilin şeması

$$-Li \mid LiClO_4\ (\text{Organik çözücü}) \mid CF_x +$$

şeklindedir. CF_x bir karbon florür olup pilin E.M.K.i 4,57 volt dur.

B) Sekonder piller (Akümülatörler)

Akümülatörler: Enerji kaynaklarından biri ya da ikisi tükendiği halde zıt bir akımla tekrar doldurulabilen pillerdir. Akümülatörler hem teker teker kullanılabilirler hem de kurşun - asit akümülatörlerinde olduğu gibi birkaç tanesi seri olarak bağlanarak kullanılabilir. En önemli iki tip akümülatör vardır.

1) Kurşun - asit akümülatörler:

Bu akümülatörlerin anodu gözenekli kurşun, katodu ise PbO_2 hamuru ile kaplı Pb – Sb dir. Elektrolit 27 - 30 Baume (Be') lik H_2SO_4 dür (Yoğunluğu = 1,2 - 1,25 g/cm^3). Dolu bir akümülatörün şeması şu şekildedir.

$$-Pb \mid H_2SO_4\ (\text{çöz}) \mid PbO_2, Pb +$$

Pil çalışırken meydana gelen reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir.

Anotta:

$$Pb \rightarrow Pb^{++} + 2e^-$$

$$Pb^{++} + SO^{=}_4 \rightarrow PbSO_4$$

$$Pb + SO^{=}_4 \rightarrow PbSO_4 + 2e^- \qquad (16\text{–}27)$$

Katotta;

$$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$$

$$Pb^{++} + SO^{=}_4 \rightarrow PbSO_4$$

$$PbO_2 + 4H^+ + SO^{=}_4 + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O \qquad (16\text{–}28)$$

Pil reaksiyonu (16–27) ve (16–28) reaksiyonlarının toplamından oluşur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \underset{\text{Dolma}}{\overset{\text{Boşalma}}{\rightleftharpoons}} 2PbSO_4 + 2H_2O$$

Kurşun akümülatörün E.M.K ifadesi

$$E_{pil} = E^\circ_{pil} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2_{H^+} x\ a_{SO_4^{=}}}{a_{H_2O}} = E_{pil} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H_2SO_4}}{a_{H_2O}}$$

şeklinde yazılabilir. Bu ifadeden görüldüğü gibi akümülatörün E.M.K.i asid konsantrasyonuna büyük ölçüde bağlı kalmaktadır.

Öte yandan elektrod potansiyellerinin ifadesi gözönüne alındığında akümülatörün E.M.K.i

$$E_{katot} = E^\circ_{Pb^{4+}/Pb^{++}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Pb^{4+}]}{[Pb^{++}]}$$

$$E_{anot} = E^\circ_{Pb^{++}/Pb} + \frac{RT}{nF} \ln [Pb^{++}]$$

$$E_{pil} = \left(E^\circ_{Pb^{4+}/Pb^{2+}} - E^\circ_{Pb^{++}/Pb}\right) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Pb^{4+}]}{[Pb^{++}]^2}$$

Örnek 16-9:

18 C de PbO_2 ile doyurulmuş yoğunluğu 1,2 g /cm^3 olan H_2SO_4 çözeltisi içinde $[Pb^{4+}] = 0{,}91 \times 10^{-4}$ molar ve $[Pb^{++}] = 1{,}336 \times 10^{-4}$ molardır. $E_{Pb^{4+}/Pb^{2+}} = 1{,}75$ V ve $E_{Pb^{++}/Pb} = -0{,}120$ V olduğunu göz önüne alarak akümülatörün E.M.K. 'ini hesaplayınız.

$$E_{pil} = 1{,}75 - (-0{,}12) + 0{,}0291 \log \frac{0{,}9 \times 10^{-4}}{(1{,}336 \times 10^{-4})^2} = 1{,}978 \text{ Volt}$$

18°C da bir kurşun akümülatörün E.M.K.inin asidin yoğunluğuna bağlılığı, deneysel olarak saptanmış ve şu ifade ile verilmiştir:

$$E = 1{,}87 + 0{,}917\ (d_{H_2SO_4} - d_{H_2O})$$

$$E_{pil} = 1{,}87 + 0{,}917\ (1{,}2 - 1) = 2{,}034 \text{ volt.}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bir kurşun – asit akümülatöründe şu kısımlar vardır. 1) Plakalar, 2) Ayırıcılar, 3) Elektrolitler. Akümülatörün verimi amper saat ya da saat cinsinden ifade edilir: Bir akümülatörün doldurma sırasında kendisine verilen amper-saat'in, boşalma sırasında kendisinin verdiği amper-saate oranı olup % 94-97 dolayındadır.

2) Alkali akümülatörler: Alkali akümülatörlerde elektrolit kalevi çözeltidir. Diğer alkali pillerde olduğu gibi alkalilerden KOH tercih edilir. Alkali akümülatörlerin yaygın üç tipi vardır.

a) Nikel-demir akümülatörleri veya Edison akümülatörleri.

b) Nikel-kadmiyum akümülatörü veya Junger akümülatörü.

c) Gümüş-çinko akümülatörü veya Mallory akümülatörü.

a) Nikel-Demir (Edison) akümülatörü: Akümülatörün enerjisini sağlayan $Fe(OH)_2$ ve $Ni(OH)_2$ dir. Pilin şeması ve reaksiyonları aşağıda gösterilmiştir:

$$- Fe \mid Fe(OH)_2, KOH\ (\%\ 20) \parallel Ni(OH)_2, NiOOH \mid Ni +$$

Anotta;

$$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^-$$

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2$$

$$Fe + 2OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + 2e^- \qquad (16\text{–}29)$$

Katotta;

$$2NiOOH + 2H_2O \rightleftharpoons 2Ni^{3+} + 6OH^-$$

$$2Ni^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Ni^{2+}$$

$$2Ni^{2+} + 4OH^- \rightleftharpoons 2Ni(OH)_2$$

$$2NiOOH + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons 2Ni(OH)_2 + 2OH^- \qquad (16\text{–}30)$$

Akümülatörde toplam reaksiyon, (16–29) ve (16–30) reaksiyonlarının toplamıdır ve

$$Fe + 2Ni\,OOH + H_2O \underset{\text{Dolma}}{\overset{\text{Boşalma}}{\rightleftharpoons}} Fe(OH)_2 + 2Ni(OH)_2$$

şeklindedir. Pilin E.M.K. ifadesi ise,

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$E_{pil} = \left(E^{\circ}_{Ni^{3+}/Ni^{2+}} - E_{Fe^{2+}/Fe}\right) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ni^{3+}]^2}{[Fe^{2+}][Ni^{2+}]^2}$$

şeklinde olup, elektromotor kuvvet elektrolitin konsantrasyonuna bağlı değildir. Sadece NiOOH, $Ni(OH)_2$ ve $Fe(OH)_2$'in elektrolit içindeki çözünürlüklerine bağlıdır. Yani elektrolit direkt olarak değil dolaylı olarak akümülatörün elektromotor kuvvetine etki etmektedir. Bunun için elektrolit hazırlanırken % 20lik KOH çözeltisi kullanılması tavsiye edilir.

b) Nikel-Kadmiyum akümülatörleri:

$-Cd, Cd(OH)_2, KOH\ (\%20)\ ||\ Ni(OH)_2, Ni(OH)_3, Ni +$

Anotta: $Cd + 2OH^- \rightleftharpoons Cd(OH)_2 + 2e^-$

Katotta: $2Ni(OH)_3 + 2e^- \rightleftharpoons 2Ni(OH)_2 + 2OH^-$

$$Cd + 2Ni(OH)_3 \underset{\text{Dolma}}{\overset{\text{Boşalma}}{\rightleftharpoons}} Cd(OH)_2 + 2Ni(OH)_2$$

Akım verimi % 62 dir. Hafif olması, asit içermemesi ve şarj ile deşarjdan fazla etkilenmemesi gibi, kurşun asit akümülatörlerine oranla birtakım üstünlükleri vardır. Kadmiyumun yan reaksiyonlar vermemesi ve pasif hale geçmemesi de bu akümülatörlerin üstünlükleri arasında sayılabilir.

c) Gümüş – Çinko Akümülatörü:

Pildeki aktif maddeler anotta Zn, katotta AgO tir. Elektrolit % 40 lık KOH dir. Pilin şeması ve reaksiyonları aşağıya çıkarılmıştır.

$-Zn\ |\ K_2ZnO_2\ KOH\ (\%40);\ AgO\ |\ Ag +$

Anotta:

$Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e^-$

$Zn^{++} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2$

$$Zn + 2OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_2 + 2e^- \qquad (16\text{–}31)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Katotta:

$$2AgO + H_2O + 2e^- \rightarrow Ag_2O + 2OH^-$$

$$Ag_2O + H_2O + 2e^- \rightarrow 2Ag + 4OH^-$$

$$2AgO + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 2Ag + 4OH^- \qquad (16\text{–}32)$$

Pildeki toplam reaksiyon (16–31) ve (16–32) reaksiyonlarının toplamından oluşur.

$$2Zn + 2AgO + 2H_2O \underset{\text{Dolma}}{\overset{\text{Boşalma}}{\rightleftharpoons}} 2Ag + 2Zn(OH)_2$$

Tüm alkali pillerde dikkat edilecek noktalardan biri de, elektrolitin havanın karbondiksidiyle teması sonucunda karbonatlaşarak aktivitesinin azalmasını önlemektir. Bunun için elektrolitin konsantrasyonu sık sık kontrol edilmeli ve akümülatörlerin kapaklarının iyi kapatılması ve elektrolitle havanın temasının önlenmesi gerekir. Kapakların üzerini parafinle sıvamak iyi olur.

Ag – Zn akümülatörlerinde verim alkali akümülatörlere oranla oldukça yüksek olup % 90 - 95, enerji verimi ise % 80 dir. Pilin kullanma gerilimi 1,5 volttur; çok sabit akım verir. Sağlam ve kullanışlı bir akümülatördür. Ancak gümüşün pahalı olması nedeniyle diğer akümülatörlere oranla çok daha pahalıdır. Özellikle uzay ve uzay gemilerinde kullanılmaya elverişlidir. Bu pilin çinko kutbu yerine Cd alınarak yapılan akümülatörler de vardır. Bunlardaki reaksiyon aşağıda gösterildiği gibidir.

$$AgO + Cd \rightleftharpoons Ag + CdO$$

Gümüş - kadmiyum akümülatörlerinin gerilimi 1,1 volttur. Diğer birçok akümülatörler bugün araştırılma aşamasındadır.

C) Yakıt Pilleri

Yakıt pilleri, kimyasal enerjiyi yüksek bir verimle elektriksel enerjiye çeviren primer pillerdir. Şarj olmazlar, fakat yapıları sağlam ve kusursuz ise uzun zaman kullanılabilirler. Klasik enerji dönüşümünde prensip şu sıraya göredir.

Kimyasal enerji → Isı enerjisi → Mekanik enerji→Elektrik Enerjisi

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bu dönüşüm sırasında enerji verimi % 10-40 dolayındadır. Buna karşılık kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren yakıt pillerinde dönüşüm teorik olarak % 100 dür. Uygulamada ise % 50 civarına varılmaktadır. Bu da klasik dönüşümdeki verimden çok çok yüksektir.

Yakıt pilleri; pilin anodunu oluşturan bir yakıt elektrodu ile katodunu oluşturan hava elektrodundan meydana gelir. İki elektrod arasında ya asit ya da bazdan oluşan bir elektrolit vardır. Pilin şeması aşağıda gösterildiği gibidir:

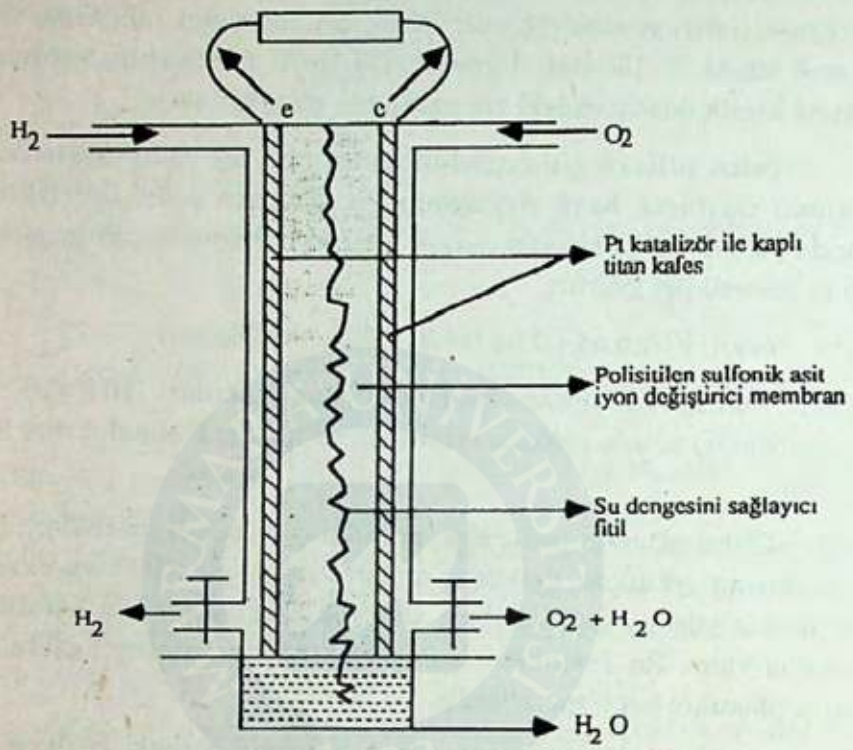
Yakıt; Elektrod | Elektrolit | Elektrod;Oksijen

Yakıt olarak kullanılan maddeler: Gaz yakıtlar (Hidrojen ve hidrokarbonlar) ve sıvı yakıtlar (Hidrazin ve metanol) olmak üzere iki gruba ayrılır.

Elektrod malzemelerinde aranılan en önemli özellikler; dayanıklı olmalarının yanında iletken olmaları, yakıt, elektrolit ve oksijen arasında bir yüzey oluşturmaları, elektrod reaksiyonu için katalitik görev görmeleridir. Bu özelliklere sahip elektrodlar gözenekli metal, karbon veya plastikle kaplı metallerdir.

Yakıt pillerinde reaksiyonun hızlı olması gerekir. Hızlı olmayan reaksiyonlar için katalizör kullanılır veya sıcaklık yükseltilir. Elektrodun kendisi katalizör görevi gören piller bu iş için uygundur. Pt grubu metalleri bu özelliğe sahiptir. Ancak pahalı olduklarından oksidan olarak pratikte havanın oksijeninden yararlanılır. Özellikle elektrolidin kalevi olması durumunda havanın CO_2'siz olması sağlanmalıdır. Elektrolit olarak kalevilerden KOH, NaOH; asitlerden H_2SO_4 ve H_3PO_4 çözeltileri veya erimiş tuzlar kullanılır. Yakıt pillerinin değişik türleri vardır. Bunlardan bir tanesi Şekil 16–6'da gösterilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 16–6 :Tek bir Gemini Hidrojen-Oksijen yakıt pili

Yakıt pilleri düşük sıcaklık, orta sıcaklık ve yüksek sıcaklık pilleri olarak üç bölümde sınıflandırılabilir. Düşük sıcaklık yakıt pilleri 100°C nin altında çalışırlar Yakıt olarak hidrojen, hidrazin ve metanol kullanılır. Gemini yakıt pili (Şekil 16–6) bu tip pillerdendir.

Örnek 16–10:

Bir hidrojen - oksijen yakıt pilinde özel olarak hazırlanan karbon elektrodlar, merkezleri aynı silindirler olarak yerleştirilmişlerdir. Bu iki elektrodun arası % 30 luk KOH çözeltisi ile ayrılmıştır. 1 Atmosfer basınçta çalışan yakıt elektrodu 30°C'de hidrojen ihtiva etmektedir. Bu elektroda gönderilen havanın toplam basıncı 3,5 atmosferdir. Suyun standart serbest oluşum entalpisi 30°C'de – 53,8 kcal / mol ve aynı sıcaklıkta suyun buhar basıncı 31,7 mm Hg ise böyle bir pilde elde edilen teorik pil potansiyelini hesaplayınız.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm:

$-C \mid H_2\ (1atm),\ \%\ 30\ KOH,\ Hava\ (\%\ 20{,}5\ O_2) \mid C +$

Anot: $2H_2 \rightleftharpoons 4H^+ + 4e^-$

Katot: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$

$$2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$$

$$P_{H_2O} = \frac{31,7}{760} = 0,04\ Atm$$

$$P_{O_2} = 3,5 \times \frac{20,5}{100} = 0,717\ Atm$$

$$E_{pil} = E° - \frac{RT}{nF} \ln \frac{P^2_{H_2O}}{P_{O_2} x P^2_{H_2}}$$

$$\Delta G° = -nFE° \rightarrow E° = \frac{-\Delta G°}{nF} = \frac{53800 x 4,18}{2 x 96500} = 1,165\ V$$

$$E = 1,165 - \frac{0,05916}{4} \log \frac{(0,04)^2}{(0,717)\ (1)^2} = 1,205\ V$$

16–10 ELEKTROLİZ VE FARADAY KANUNLARI

Elektroliz, elektrik enerjisi yardımıyla kimyasal reaksiyonlar meydana getirme tekniğidir. Elektrolizde, bir doğru akım kaynağından (Akümülator veya redresör) çekilen elektrik enerjisi, elektrolizi yapılacak çözeltinin içine yerleştirilmiş metal çubuk veya levhalar üzerine uygulanarak çözeltiden akım geçirilmesi sağlanır.

Elektrolizde anot ve katot olaylarının, başka bir ifade ile yükseltgenme ve indirgenme olaylarının hangi elektrotta oluşacağı uygulayıcı tarafından tayin edilebilir. Doğru akım kaynağının pozitif kutbuna bağlı uç anot, negatif kutubuna bağlı uç ta katot olur. Şekil 16–2(b)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

de bir elektroliz düzeneği gösterilmiştir. Elektroliz işlemi sırasında, elektrolitte bulunan iyonlardan katyonlar pozitif değerlikli olduklarından elektroliz hücresinin negatif kutbuna gider ve orada elektron alarak indirgenirler. Bazı durumlarda, nötral halde bulunan moleküller de, yapıları elektron almaya uygunsa katoda ulaşabilir ve elektron alarak indirgenebilirler. Benzer olaylar anot kısmı için de geçerlidir. Elektrolitte bulunan anyonlar, negatif yüklerinden dolayı uygulanan gerilimin etkisiyle anota hareket ederler ve elektronlarını anoda bırakarak ya nötral hale geçerler ya da değerlikleri azalır. Kısaca özetlenecek olursa elektroliz, uygulanan gerilimin etkisiyle iyonların anot ve katoda doğru göç etmesi ve orada elektron alış verişinde bulunmaları olayıdır.

Elektroliz işleminde olayları iki ayrı elektrotta gelişme durumlarına göre;

1) Katot olayları

2) Anot olayları

şeklinde düşünmek mümkündür.

1) Katot olayları: Katotta hidrojen dahil bütün katyonlar indirgenebilir. Bir katyonun elektron alarak katotta indirgenmesi genel olarak aşağıdaki gibi gösterilir.

$$A^{z+} + ze^- \rightarrow A$$

Nötral moleküller ise elektron alarak katotta iyon haline geçebilirler:

$$B + ze^- \rightarrow B^{z-}$$

Örneğin oksijen molekülleri, herhangi bir yolla katota ulaşabildikleri takdirde, kendilerinden daha kolay indirgenen madde yoksa

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$$

reaksiyonuna göre indirgenebilirler. Katot olaylarında redüksiyon potansiyeli daha büyük olan maddeler daha kolay ve dolayısıyla daha önce indirgenirler.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Örnek 16–11:

Ag^+, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{2+} ve Zn^{2+} iyonları bulunduran bir çözelti elektroliz edilecek olursa bu katyonların elektroliz sırası nasıl olur?

Çözüm:

Çizelge 16–1'e bakılacak olursa bu iyonların standart indirgenme potansiyelleri için aşağıdaki değerlerin verildiği görülür.

Katyon	Standard indirgenme potansiyeli (Volt)
Ag/Ag^+	$E°_{Ag^+/Ag} = 0,7991$
Cu/Cu^{2+}	$E°_{Cu^{2+}/Cu} = 0,337$
Pb/Pb^{2+}	$E°_{Pb^{2+}/Pb} = -0,126$
Fe/Fe^{2+}	$E°_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44$
Zn/Zn^{2+}	$E°_{Zn^{2+}/Zn} = -0,763$

Buna göre redüksiyon potansiyeli büyük olan daha kolay indirgeneceğinden indirgenme sırası;

Ag, Cu, Pb, Fe, Zn

şeklinde olur.

2) Anot olayları

Anot olayları, katot olaylarına göre daha komplekstir. Anotta iyonlar oksidasyon potansiyelleri en büyük olandan başlayarak oksitlenirler.

$$A^{z-} - ze^- \rightarrow A$$

Anot olarak kullanılan malzemenin kendisi de oksitlenebilir ve bu korozyonun esasını oluşturur. Yukarıda verilen elektroliz örneğinde Ag, Cu, Pb, Fe ve Zn metali anot olarak kullanılırsa oksidasyon potansiyeli en büyük metal çinko olduğundan en kolay çinko oksitlenir. Elektrod malzemesi olarak kullanılan maddenin oksitlenmesi olayına **anodun çözünmesi** adı verilir.

Bu iki olay dikkate alındığında anotta, elektrolit içinde bulunan iyonların oksitlenmesi ya da anot olarak kullanılan malzemenin oksitlenmesi (yükseltgenmesi) sözkonusudur. Bundan dolayı anot olarak ya soy metal denen Pt, Au metaller veya grafit ya da paslanmaz çelik gibi yükseltgenmeye karşı dirençli malzemeler kullanılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Faraday Kanunları

Elektroliz işleminde, elektrotlarda indirgenen ya da yükseltgenen maddelerin miktarlarıyla ilgili prensipleri, ilk defa Faraday bulduğu için sözkonusu prensipler onun adına izafeten Faraday Kanunları olarak isimlendirilmiştir. Faraday'ın önemli iki kanunu vardır.

1) Bir elektroliz olayında indirgenen ya da yükseltgenen madde miktarı, devreden geçen akım ya da elektrik yükü miktarıyla orantılıdır.

Akım miktarı: Devreden geçen akımın şiddeti ile bu akımın devreden geçtiği sürenin çarpımına eşittir. Akım şiddeti amper; zaman da saniye biriminde alınırsa;

Akım miktarı = Amper x saniye = Coulomb (C)

Madde miktarını (m) ile gösterecek olursak, buna göre

$$m = k \times \text{amper} \times \text{zaman} \qquad (16\text{–}33)$$

Amper (İ), zaman (t), sembolleriyle gösterilirse

$$m = k \times İt = k \times Q \quad (İ \times t = Q = \text{akım miktarı}) \qquad (16\text{–}34)$$

yazılabilir. Burada k, orantı katsayısıdır.

2) Bir elektroliz işleminde indirgenen ya da yükseltgenen maddenin miktarı o maddenin elektrokimyasal eşdeğeriyle orantılıdır.

Elektrokimyasal eşdeğer: 1 Faradaylık akım miktarı (96500 C) devreden geçtiğinde, elektrolize uğrayan madde miktarıdır. Çeşitli elektrolitlerden eşit şiddette ve sürede elektrik akımı geçirildiğinde, elektrolize uğrayan madde miktarı her elektrolit için değişik değerlerdedir.

Örnek 16–12:

HCl, $FeCl_2$ ve $AlCl_3$ çözeltilerden 1 F lık elektrik yükü geçirildiğinde, katotta indirgenme sonucu oluşan H_2, Fe ve Al miktarlarını bulunuz. (M_H:1, M_{Fe}:56, M_{Al}: 27 g mol^{-1})

Çözüm:

Bu üç katyonun katotta birer mollerinin indirgenmesi için devreden geçmesi gereken elektrik yükü miktarları katottaki indirgenme reaksiyonlarıyla (katyon başına alınan elektron sayısıyla) belirlidir.

$H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2$ 1 mol H^+ için 1F gerekir.

$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$ 1 mol Fe^{2+} için 2F gerekir.

$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$ 1 mol Al^{3+} için 3F gerekir.

1 F lık elektrik miktarı için;

$$\frac{M_H}{1} g = \frac{1}{1} g = 1 \text{ g } H_2$$

$$\frac{M_{Fe}}{2} g = \frac{56}{2} g = 28 \text{ g Fe}$$

$$\frac{M_{Al}}{3} g = \frac{27}{3} g = 9 \text{ g Al}$$ oluşur.

Faraday'ın ikinci kanunu da şu şekilde ifade edilir:

$$m = k \times \frac{A}{n} \qquad (16\text{–}35)$$

Burada A elektrolize uğrayan maddenin atom ya da mol kütlesi, n atom, iyon yada molekül başına alınan veya verilen elektron sayısı; (A/n) elektrokimyasal eşdeğer kütledir. İki kanunu bir ifade de toplayacak olursak elektrolizde ayrışan madde miktarı (m) için

$$m = \frac{A}{n} \times \frac{i \times t}{F} = \frac{A \times Q}{n \times F} \qquad (16\text{–}36)$$

ifadesi bulunur.

Örnek 16–13:

Bir elektroliz olayında seri olarak bağlanmış $AgNO_3$, $CuSO_4$ ve $FeCl_3$ çözeltilerinden 60 dakika süreyle 0,5 amperlik akım geçiriliyor. Katotta toplanan Ag, Cu ve Fe miktarlarını bulunuz. (M_{Ag}=108, M_{Cu} = 63,5, M_{Fe} = 56 g mol^{-1})

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm:

$$m_{Ag} = \frac{A}{n} \times \frac{I \times t}{F} = \frac{108\ (g)}{1} \times \frac{0{,}5\ (Amp) \times 60x60(saniye)}{96500(C)} = 2{,}01g$$

$$m_{Cu} = \frac{63{,}5(g)}{2} \times \frac{0{,}5x60x60(C)}{96500(C)} = 0{,}592\ g$$

$$m_{Fe} = \frac{56(g)}{3} \times \frac{0{,}5x60x60(C)}{96500(C)} = 0{,}348\ g$$

Örnek 16–14:

H_2SO_4 ile asitlendirilmiş suyun elektrolizinde katotta hidrojen, anotta oksijen gazları birikir. 1,5 amperle çalışan bir elektroliz cihazında 2 saatte toplanacak gazların normal şartlar altındaki hacimlerini bulunuz ve sonucu tartışınız (M_H=1, M_O = 16 g/mol).

Çözüm:

$$m_{H_2} = \frac{1(g)}{1} \times \frac{1{,}5(Amp)x\ 2x60x60(saniye)}{96500\ (C)} = 0{,}112\ g\ H_2$$

$$V_{H_2}\ (NŞA) = \frac{0{,}112(g)}{2\ (g\ mol^{-1})} \times 22{,}4\ (L\ mol^{-1}) = 1{,}2544\ L$$

$$m_{O_2} = \frac{16(g)}{2} \times \frac{1{,}5(Amp) \times 2 \times (60x60)\ (saniye)}{96500\ (C)} = 0{,}895\ g$$

$$V_{O_2}\ (NŞA) = \frac{0{,}895(g)}{32\ (g\ mol^{-1})} \times 22{,}4\ (L\ mol^{-1}) = 0{,}626\ L$$

Açığa çıkan hidrojen gazı hacminin oksijenin iki katı olduğu görülüyor.

Örnek 16–15:

Saf bakır elde etmek için eski bakır parçaları eritilip külçe haline getirildikten sonra elektroliz yoluyla saflaştırma işlemine tâbi tutulur. 8 kg külçe bakır, elektroliz düzeneğinin anoduna bağlanarak tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Anotta çözünen bakır, elektrolize başlamadan önce

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

0,250 kg olan katot üzerinde birikmiştir. Elektrolizden sonra katodun 5 kg olduğu bulunmuştur. Akım veriminin % 95 olduğu bu tasfiye işleminde külçe bakırın saflık derecesi nedir?

Çözüm:

Elektroliz işleminde biriken bakırın kütlesi;

5– 0,250 = 4,750 kg dır.

Akım verimi %95 olduğuna göre, anottan çözünerek çözeltiye geçmiş olan bakırın kütlesi;

$$m_{Cu} = 4{,}750 \times \frac{100}{95} = 5 \text{ kg dır.}$$

8 kg külçe bakırın içinde 5 kg saf bakır vardır. Buna göre külçe bakırın saflık yüzdesi;

$$\text{Saflık yüzdesi} = \frac{5}{8} \times 100 = \%\ 62{,}5$$

bulunur.

Örnek 16–16:

Herbirinin yüzeyi 7 cm^2 olan 50 kaşık, Ag ile 2 mikron kalınlıkta kaplanmak isteniyor. Akım şiddeti 2,5 amper, $d_{Ag} = 10{,}5\ g/cm^3$ ve $M_{Ag} = 108\ g\ mol^{-1}$ dir.

a)Bu işlem ne kadar sürede olur?

b) Kullanılan güç kaynağı 50 voltluk olduğuna göre harcanan enerji kaç Joule dür.

Çözüm:

a) Kaşıkların toplam yüzeyi: 50x7 =350 cm^2

Kaplamanın kalınlığı $2\mu = 2x10^{-4}$ cm

Kaplanan gümüşün hacmi = V = Sxh=350cm^2x2x10^{-4}cm=0,07cm^3

Kaplanan gümüşün kütlesi=m =Vxd=0,07x10,5=0,735 g

$$m \times \frac{A}{n} \times \frac{I \times t}{F} \Rightarrow t = \frac{mxnxF}{AxI} = \frac{0{,}735(g)x1x96500(C)}{108(g) \times 2{,}5\ (amp)} = 262{,}69 \text{ saniye}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

t = 262,69 saniye ≅4,38 dakika

b) Elektriksel iş = Elektrik enerjisi = Volt x Amper x Saniye = J

Elektriksel enerji = 50(V) x 2,5(Amp)x262,69(s) = 32836,25 J

≅ 32,836 kJ

Sulu Çözeltilerin Elektrolizi

Sulu çözeltilerin bileşiminde daima H^+ ve OH^- iyonları bulunur. Bu nedenle bir sulu çözeltinin elektrolizinde, suda çözünen maddenin katyon ve anyonları elektrolize uğrayabileceği gibi, H^+ iyonlarının redüksiyonu ve OH^- iyonlarının oksidasyonu sonucunda katotta H_2, anotta da O_2 gazı oluşabilir. Örnek olarak sulu NaCl çözeltisinin Pt elektrotlarla elektrolizini inceleyelim. Sulu NaCl çözeltisinde bulunan iyonlar aşağıda gösterilmiştir.

Katyonlar	**Anyonlar**
H^+	OH^-
Na^+	Cl^-

Katotta redüksiyon potansiyeli daha büyük olan iyon öncelikli olarak indirgeneceğinden ($E°_{Na^+/Na}$=–2,71 V<$E°_{H^+/H_2}$=0 V), sulu NaCl çözeltisi elektroliz edilirken katotta,

$$H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2\,(g)$$

reaksiyonu gerçekleşir ve H_2 gazı meydana gelir. Elektroliz devam ederken H^+ iyonları azalacağından, katot bölgesindeki çözelti kalevi (bazik) hale gelir.

Anot bölmesinde Cl^- ve OH^- iyonları vardır. Standard oksidasyon potansiyelleri,

$$4OH^- - 4e^- \rightarrow O_2 + 2H_2O$$

reaksiyonu için –0,401 volt,

$$Cl^- - e^- \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

reaksiyonu için ise –1,36 volttur. Anotta oksidasyon potansiyeli daha büyük olan önce oksitleneceğinden, ilk bakışta oksijenin potansiyeli daha büyük olduğu için (–0,401 > –1,36) oksijenin (OH^- iyonlarının) oksitlenmesi beklenir. Ancak anot malzemesi olarak kullanılan maddeler oksijene karşı bir miktar geciktirme etkisi gösterdiklerinden oksijenin oksitlenmesi zorlaşır ve sulu çözeltide $Cl^- - e^- \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2$ reaksiyonu oluşur. Buna göre sulu NaCl çözeltisinin elektrolizinde

Katotta: $H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2$

Anotta: $Cl^- - e^- \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2$

Toplam: $H^+(sulu) + Cl^-(sulu) \rightarrow \frac{1}{2} H_2\,(g) + \frac{1}{2} Cl_2\,(g)$

reaksiyonları meydana gelir.

Erimiş NaCl tuzunun elektrolizi

NaCl katı halde dahi iyonik yapıda bir bileşiktir. Bu nedenle katı NaCl, çok az da olsa elektriği bir miktar iletir. Sıcaklık etkisiyle

$NaCl(k) \xrightarrow{ısı} NaCl(Sıvı)$

erimiş hale gelir. Erimiş NaCl tuzu, akımı katı NaCl'e oranla çok daha fazla iletir. Erimiş NaCl, Pt elektrotlarla elektroliz edilecek olursa

Katotta: $Na^+ + e^- \rightarrow Na$

Anotta: $Cl^- - e^- \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2$

Toplam: $Na^+(sulu) + Cl^-(sulu) \rightarrow Na(k) + \frac{1}{2} Cl_2\,(g)$

reaksiyonları meydana gelir.

Alkali ve toprak alkali metallerini elde edebilmek için, onların erimiş tuzlarının elektrolizine başvurulur. Alkali metallerin sulu çözeltilerinin elektrolizinde katotta hidrojen gazı açığa çıktığı, NaCl sulu çözeltisinin elektrolizi konusunda görülmüştü.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Sulu çözeltide H^+ iyonlarından daha kolay indirgenebilen katyonlar bulunduğunda öncelikle onlar indirgenir. Standart potansiyeller çizelgesinde hidrojenden daha büyük indirgenme potansiyeline sahip katyonlar hidrojenden önce indirgenirler.

Örnek 16–17:

Ag^+, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{2+} katyonlarının bulunduğu bir sulu çözelti inert elektrotlarla (Pt, Au, C, Çelik v.s.) elektroliz edildiğinde hangi katyonlar hidrojenden önce, hangileri sonra indirgenir?

$E°_{Ag^+/Ag}$=0,7991V, $E°_{Cu^{2+}/Cu}$=0,334V $E°_{H^+/H_2}$=0, $E°_{Pb^{2+}/Pb}$= -0,126V, $E°_{Fe^{2+}/Fe}$= -0,44V

Çözüm:

Ag^+ ve Cu^{2+} katyonlarının indirgenme potansiyelleri hidrojenden büyük olduğundan bunlar hidrojenden önce, Pb^{2+} ve Fe^{2+} nin indirgenme potansiyelleri hidrojenden küçük olduklarından hidrojenden daha sonra indirgenirler. Başka bir ifade ile Ag^+ ve Cu^{2+} hidrojene göre daha kolay Pb^{2+} ile Fe^{2+} hidrojene göre daha zor indirgenirler.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

SORULAR

16-1) Birinci sınıftan iletken, ikinci sınıftan iletken, yarı iletken, karışık iletken ve bir iletkenin direnci terimlerini tanımlayınız.

16-2) Elektrolit, kuvvetli ve zayıf elektrolit ne demektir? Örnek vererek açıklayınız.

16-3) Elektrokimyasal pil, galvanik pil, elektrolitik pil, anot, katot, elektrot, elektrot potansiyeli, standart elektrot potansiyeli terimlerini açıklayınız.

16-4) Öz direnci $1{,}5 \times 10^{-10}$ ohm m, kesiti 0,8 m^2 ve boyu 150 m olan bir cismin direnç ve iletkenliğini hesaplayınız.

16-5) Aşağıdaki elektrotların elektrot potansiyellerini hesaplayınız.

a) $Cu \mid Cu^{2+}(0{,}02M)$

b) $Cu \mid Cu^{2+}(0{,}15M)$

c) $Zn \mid Zn^{2+}(0{,}1M)$

d) $Pb \mid Pb^{2+}(0{,}01M)$

e) $Pt, H_2\ (0{,}8atm) \mid H_2SO_4(0{,}1M)$

f) $Pt, H_2\ (0{,}8atm) \mid HCl\ (0{,}1M)$

g) $Pt, Cl_2\ (0{,}7atm) \mid HCl(0{,}15M)$

h) $Pt \left| \begin{matrix} Fe^{3+}(0{,}1M) \\ Fe^{2+}(0{,}02M) \end{matrix} \right.$

ı) $Pt \left| \begin{matrix} MnO_4^- (0{,}01M) \\ Mn^{2+} (0{,}2M) \end{matrix} \right. H^+(0{,}03M)$

i) $Pt \left| \begin{matrix} Sn^{2+} (0{,}03M) \\ Mn^{4+} (0{,}03M) \end{matrix} \right.$

k) $Pt \mid Cr_2O_7^{2-}(0{,}1M),\ Cr^{3+}(0{,}02M),\ H^+(0{,}01M)$

16-6) 5. Soruda verilen elektrotlardan uygun olanlarını kullanarak değişik piller oluşturunuz. Oluşturduğunuz pillerin elektromotor kuvvetlerini (E.M.K.) bulunuz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

16-7) a) $Cu\ |Cu^{2+}\ (0,1M)||Ag^{+}(0,1M)|\ Ag$

b) $Pt\ \left|\begin{matrix}Fe^{3+}(0,2M)\\Fe^{2+}(0,1M)\end{matrix}\right|\left|\begin{matrix}Cr_2O_7^{2-}(0,15M)\\Cr^{3+}(0,2M)\end{matrix}\right|_{H^{+}\ (0,03M)}\left|\ Pt\right.$

c) $Pt,\ Cl_2(1atm)|\ HCl\ (0,02M)||\ Zn^{2+}(0,1M)|\ Zn$

Pillerinin reaksiyonlarını yazınız, E.M.K ifadelerini çıkarınız, kutuplarını işaretleyiniz ve E.M.K. değerlerini hesaplayınız.

16-8) a) $Cd(k) + Cu^{2+}(0,1M) \rightleftharpoons Cd^{2+}\ (0,1M) + Cu(k)$

b) $Ag^{+}\ (0,1M) \rightleftharpoons Ag^{+}\ (0,01M)$

c) $Zn(k) + 2HCl\ (0,1M) \rightleftharpoons Zn\ Cl_2\ (0,1M) + H_2(1atm)$

reaksiyonlarının meydana geldiği pilleri oluşturunuz, kutuplarını işaretleyiniz ve E.M.K. larını hesaplayınız.

16-9) 7. problemde verilen pillerin serbest enerji (ΔG) değişimlerini hesaplayınız.

16-10) $Pt,\ H_2$ (1atm) | HCl (0,1M) || Cu^{2+}(0,1M) | Cu pilinin 15°C de E.M.K.'i 0,309 volt olarak ölçülmüştür. 25°C deki E.M.K.'ini hesaplayarak H_2 (1atm) + Cu^{2+} (0,1M) $\rightleftharpoons$ Cu(k) + $2H^{+}$ (0,1M) reaksiyonunun 15-25°C aralığında sabit kaldıkları varsayılan ΔG, ΔS ve ΔH değerlerini hesaplayınız.

16-11) Bir elektroliz işleminde birbiriyle seri olarak bağlanmış, erimiş $AlCl_3$, $CuCl_2$ ve CuCl çözeltileri elektroliz ediliyor. Devreden 0,5 Amper şiddetinde bir akım 2 saat süre ile geçiriliyor.

a) Herbirinin katodunda kaçar gram Al ve Cu toplanır.

b) N.Ş.A.'da herbirinin anodunda kaçar litre Cl_2 gazı toplanır? ($M_{Al} = 27\ g\ mol^{-1}$, $M_{Cu} = 63,5\ g\ mol^{-1}$)

16-12) Herbirinin yüzeyi 8 cm^2 ve kütlesi 10 g olan metalden yapılmış 5000 liralıkların 1 tonu, bir mikron kalınlığında Ni ile kaplanmak isteniyor. Bu işlem için ne kadar $NiCl_2$ gerekir? (Nikelin yoğunluğu=8,9g/cm^3, $M_{Ni} = 59\ g\ mol^{-1}$)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

16-13) Saf Ag elde edebilmek için eski gümüş parçaları anot olarak kullanılıp çözünmeleri sağlanır. Böylece çözeltiye geçen Ag^+ katotta indirgenerek saf gümüş elde edilir. Bir elektroliz olayında, katotta 12 saatte 3 kg Ag toplayabilen elektroliz sisteminde, kullanılan akımın şiddeti ne kadardır?

16-14) Sulu NaCl, $CuCl_2$, $AgNO_3$, H_2SO_4 çözeltileri 0,3 amper akım şiddeti altında 1 saat süre ile inert elektrotlarla elektroliz ediliyor.

a) Herbirinin anot ve katodunda hangi maddeden ne kadar ayrılır?

b) Anotta toplanan gazların türü ve N.Ş.A.'da hacimleri ne kadardır?

16-15) Ag^+, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+} ve Fe^{2+} iyonlarının susuz elektrolitlerini ihtiva eden bir karışım elektroliz edildiğinde, katotta iyonların indirgenme sırası nasıl olmalıdır? Herbir iyonun standart potansiyelini düşünerek cevaplandırınız.

16-16) 2 litre $CuSO_4.5H_2O$ çözeltisi elektroliz ediliyor. Anotta oksijen çıkışı, katotta ise bakır toplanıyor. Devreden 1 saat süre ile 20 Amper akım geçirildiğine göre, çözeltinin pH'sı ne olur? Eğer $CuSO_4.5H_2O$ yerine Na_2SO_4 çözeltisi alınsaydı çözeltinin pH'sında bir değişiklik gözlenir miydi? Her iki durumda da reaksiyonları yazınız.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM XVII
ÇEKİRDEK KİMYASI

Maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri atomların en dış tabakalarında yer alan değerlik elektronlarıyla ilgilidir. Çünkü bu özellikleri belirleyen moleküller arasındaki etkileşimlerdir. Moleküller arasındaki etkileşimler ise atom, iyon ve moleküllerin elektronik yapısına bağlıdır. Kimyasal reaksiyonlarda atomların çekirdekleri hiçbir değişikliğe uğramaz; sadece karşılıklı elektron alışverişleri gerçekleşir ya da atom, iyon veya moleküllerin yeniden düzenlenmesi sözkonusudur. Atomların çekirdeklerinde birtakım değişikliklerin gerçekleştiği olaylar **çekirdek reaksiyonları** olarak isimlendirilir ve bu tür reaksiyonlarda önemli miktarda enerji açığa çıkar. Çekirdek reaksiyonlarında atomlar parçalanarak daha küçük atomlara dönüşürler veya küçük atomlar birleşerek daha büyük atomları oluştururlar; her iki durumda da tamamen yeni atomlar ve atom çekirdekleri oluşur. Kimyasal reaksiyonlara göre çok farklı özellikler taşımaları nedeniyle, çekirdek reaksiyonları ayrı bir bölüm halinde incelenmiştir. Çekirdek reaksiyonları; nükleer santrallarda enerji üretimi, nükleer tıp, tahrip gücü çok yüksek silah yapımı (atom ve hidrojen bombaları) gibi çok önemli uygulama alanlarına sahiptir.

Bu bölümde çekirdek kimyası (nükleer kimya) ile ilgili temel konular incelenecek ve uygulamalarından örnekler verilecektir.

17-1 RADYOAKTİFLİK

Atom numarası 83 ten daha küçük olan elementler ve izotopları oldukça kararlıdır ($_{43}Tc$ ve $_{61}Pm$ hariç). Fakat atom numarası 83'ten büyük olan elementlerin tüm izotopları kararsızdır. Kararsız olan bir atom çekirdeğinin kendiliğinden parçalanması **radyoaktiflik** olarak isimlendirilir. Kendiliğinden parçalanma çeşitli partikül ve ışımaların yayımlanması şeklinde gerçekleşir ve radyasyon olarak bilinir.

Atomların proton ve nötron sayıları incelendiğinde radyoaktiflik açısından çok önemli sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar şu şekilde özetlenebilir :

a) Çift sayıda proton ve çift sayıda nötron içeren çekirdekler, tek sayıda proton ve tek sayıda nötron içeren çekirdeklerden daha kararlıdırlar.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

b) Bazı özel (sihirli) sayıda proton ve nötron içeren çekirdekler çok kararlıdırlar. Bu sihirli sayılar protonlar için 2, 8, 20, 28, 50, 82 ve 114; nötronlar için ise 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126, 184 ve 196 dır. Hem nötron hem de proton sayıları sihirli olan çekirdekler aşırı kararlıdırlar ($^{16}_{8}O$ ve $^{208}_{82}Pb$ gibi).

c) Radyoaktif olmayan kararlı çekirdekler için nötron sayıları proton sayılarına karşı grafiğe geçirildiğinde, **kararlılık kuşağı** adı verilen bir band oluşur ve kararlı çekirdekler bu band üzerinde bulunurlar. (Şekil 17-1).

Kararlılık kuşağı dışında yer alan çekirdekler radyoaktiftirler; kararlı bir hale ulaşabilmek için n/p oranını azaltmalı veya arttırmalıdırlar. Bu ise ilerleyen bölümlerde açıklanacağı gibi protonların nötronlara veya nötronların protonlara dönüşmesi ile mümkündür. Atom numarası 83'ten büyük olan ağır elementler ve izotoplarının radyoaktif olmasının nedeni, nötron sayılarının proton sayılarından fazla olması, diğer bir ifadeyle n/p oranlarının yüksek olmasıdır.

Radyoaktif bir çekirdeğin kararlı hale gelmesi (radyasyon yayımlaması) çeşitli şekillerde olabilir; Aşağıda radyoaktif parçalanma şekilleri özetlenmiştir.

Beta (β^-) yayımlaması

Bir nötronun bir protona dönüşmesi beta yayımlaması olarak isimlendirilir. Kararlılık kuşağı üzerinde bulunan elementler daha kararlı bir n/p oranına ulaşmak (n/p oranını küçültmek) için β^- yayımlaması yaparlar. β^- parçacığı bir elektrondan ibarettir.

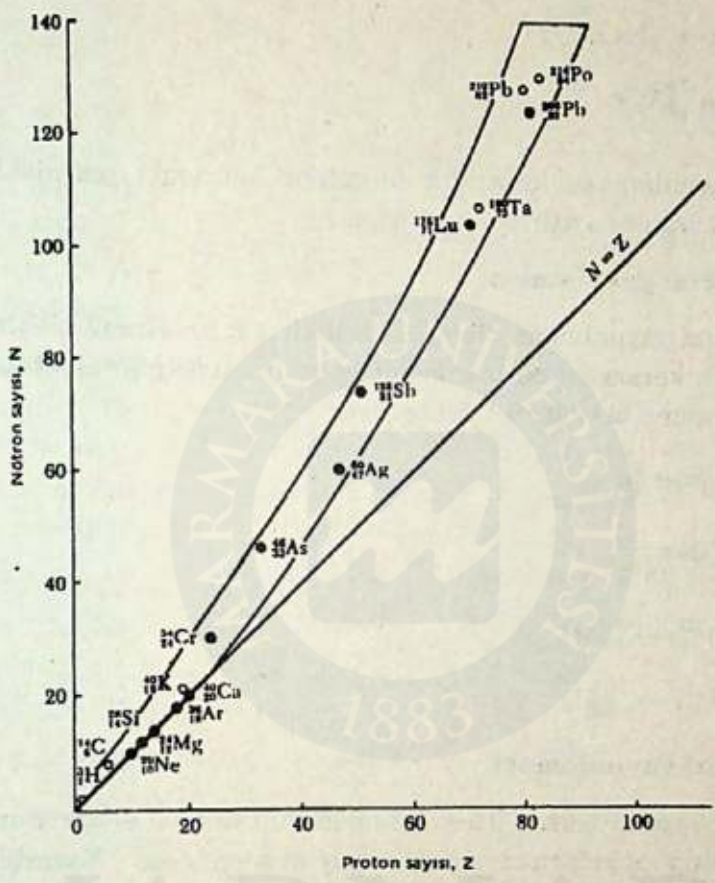
$$^{1}_{0}n \rightarrow {}^{1}_{1}p + {}^{0}_{-1}e$$

β^- yayımlamasına uğrayan çekirdeğin nötron sayısı bir azalırken proton sayısı bir artar, fakat kütle numarası değişmez. Aşağıda bununla ilgili bazı örnekler verilmiştir.

$$^{14}_{6}C \rightarrow {}^{14}_{7}N + {}^{0}_{-1}e$$

$$^{234}_{90}Th \rightarrow {}^{234}_{91}Pa + {}^{0}_{-1}e$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 17-1 : Kararlı çekirdeklerde proton ve nötron sayıları
(Kesikli çizgi kararlılık kuşağını gösterir)

Pozitron (β^+) yayımlaması

β^+ yayımlaması pozitron olarak adlandırılan pozitif bir elektronun yayımlanmasından ibarettir. Bir protonun bir nötrona dönüşmesiyle gerçekleşir :

$$_{1}^{1}P \rightarrow {}_{0}^{1}n + {}_{+1}^{0}e$$

Pozitron yayımlaması sonucunda proton sayısı bir azalır, nötron sayısı ise bir artar. Dolayısıyla kütle numarası değişmez, Fakat atom numarası bir azalır. Aşağıda pozitron yayımlaması ile ilgili örnekler verilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$^{30}_{15}P \rightarrow {}^{30}_{14}Si + {}^{0}_{+1}e$

$^{23}_{12}Mg \rightarrow {}^{23}_{11}Na + {}^{0}_{+1}e$

$^{39}_{19}K \rightarrow {}^{39}_{18}Ar + {}^{0}_{+1}e$

Pozitron yayımlaması, kararlılık kuşağının altındaki çekirdekler tarafından n/p oranını arttırmak için yapılır.

Elektron yakalaması

Pozitron yayımlaması ile aynı özellikleri taşır. Ancak elektron yakalamasında, kararsız çekirdek kendi 1s orbitalindeki bir elektronu alarak bir protonunu bir nötrona dönüştürür.

$^{1}_{1}P + {}^{0}_{-1}e \rightarrow {}^{1}_{0}n$

Örnekler :

$^{40}_{19}K + {}^{0}_{-1}e \rightarrow {}^{40}_{18}Ar$

$^{202}_{81}Tl + {}^{0}_{-1}e \rightarrow {}^{202}_{80}Hg$

Alfa (α) yayımlaması

Kararsız çekirdekten $^{4}_{2}He$ çekirdeklerinin yani iki elektronunu kaybetmiş helyum atomlarının fırlatılmasıyla gerçekleşir. Kararlılık kuşağının ötesinde yer alan elementler, hem proton hem de nötron kaybetmek suretiyle kararlı hale gelebilirler ve bu nedenle de α yayımlaması yaparak 2 proton ve iki nötron kaybederler. Bu yayımlamayı yapan atomun atom numarası 2, kütle numarası ise 4 azalır.

$^{238}_{92}U \rightarrow {}^{234}_{90}Th + {}^{4}_{2}He$

$^{210}_{84}Po \rightarrow {}^{206}_{82}Pb + {}^{4}_{2}He$

Gama (γ) Işıması

Gama ışımaları radyoaktif parçalanma sonucunda ortaya çıkan enerji değişmelerinden kaynaklanır. Bu ışıma sonucunda elementin atom ve kütle numarası değişmez. Uyarılmış durumdaki çekirdekler temel hale geçmek için γ ışıması yaparlar.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$^{234}_{92}U \rightarrow {}^{230}_{90}Th^{*} + {}^{4}_{2}He$$

$$^{230}_{90}Th^{*} \rightarrow {}^{230}_{90}Th + \gamma$$

α ışınlarının hızı ışık hızının yaklaşık onda biri kadardır; bu nedenle delici özellikleri azdır. β ışınları ise ışık hızına yakın bir hıza sahiptir ve dolayısıyla delici özellikleri α ışınlarından daha fazladır. γ ışınlarının ise dalgaboyları çok kısa, enerjileri ve delici güçleri çok yüksektir. α ve β ışınları magnetik alanda sapma gösterdikleri halde γ ışınları magnetik alandan etkilenmezler.

Radyoaktiflik Henri Becquerel tarafından 24 Şubat 1896 da keşfedilmiştir. Becquerel uranyumdan yayılan ışınların fotoğraf plakalarına etki ettiklerini gözlemiştir. Daha sonraları Marie Curie bu ışınları yayan cisimlere radyoelement, ışınlara radyasyon ve konuya da radyoaktiflik adını vermiştir.

Doğada yaklaşık 260 tane kararlı izotop bulunduğu halde, 1000'in üzerinde doğal ve yapay radyoaktif çekirdek bilinmektedir. Bu radyoaktif izotopların 65 tanesi doğaldır, diğerleri ise çekirdek reaksiyonlarıyla üretilmektedir.

17-2 ÇEKİRDEK REAKSİYONLARI VE YAPAY RADYOAKTİFLİK

Çekirdek tepkimelerinde kimyasal reaksiyonlardan farklı olarak atom numaralarında değişiklik sözkonusudur; kimyasal reaksiyonlarda olduğu gibi mol başına değil de, atom başına değişen miktarlar önemlidir. Kimyasal reaksiyonlarda genellikle izotop karışımlarından oluşan çeşitli elementlerin reaksiyonu sözkonusu olduğu halde, çekirdek tepkimelerinde özel bir izotopun tepkimesi önemlidir. Bu nedenle, çekirdek reaksiyonları yazılırken reaktant ve ürünlerin atom ve kütle numaraları muhakkak gösterilmeli ve bu numaraların toplamı reaksiyona giren ve reaksiyon sonucunda ele geçen maddeler için eşit olmalıdır. Çekirdek reaksiyonlarında kütle numaraları toplamı değişmemekle birlikte toplam madde miktarı az da olsa değişiklik gösterir.

Çekirdek reaksiyonları sonucunda radyoaktif çekirdekler oluşabildiği gibi kararlı çekirdekler de oluşabilir. Aşağıda 1915 yılında E. Rutherford tarafından gerçekleştirilen ilk çekirdek tepkimesi örnek olarak verilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$^{14}_{7}N + {}^{4}_{2}He \rightarrow [{}^{18}_{9}F] \rightarrow {}^{17}_{8}O + {}^{1}_{1}H$$

Kararsız ara ürün

Çekirdek tepkimeleri yukarıda verilen örnekteki gibi, normal kimyasal reaksiyonlara benzer şekilde yazılabildiği gibi, kısaltılmış şekilde de yazılabilir. ^{14}N'ten, ^{17}O'nin elde edildiği çekirdek tepkimesinin kısaltılmış gösteriliş şekli aşağıda yazıldığı gibidir.

$$^{14}_{7}N\,(\alpha, p)\,{}^{17}_{8}O$$

Yukarıda kısaltılmış şekilde yazılan çekirdek tepkimesi şu şekilde ifade edilir. « $^{14}_{7}N$ çekirdeği α partikülleri ile bombardıman edilmiş ve $^{17}_{8}O$ çekirdeği ile proton oluşmuştur». Bu reaksiyonda $^{14}_{7}N$, hedef çekirdek; α, bombardıman partükülü; p, oluşan parçacık ve $^{17}_{8}O$, oluşan çekirdek şeklinde isimlendirilir.

Radyoaktif olmayan çekirdekler atom reaktörlerinde proton, nötron, α partikülleri veya döteryum ($^{2}_{1}H$ izotopu) ile bombardıman edilerek yeni radyoaktif çekirdekler oluşturulabilir. Bu olay **yapay radyoaktiflik** olarak isimlendirilir. Çekirdek reaksiyonlarında en çok kullanılan bombardıman partikülü, yüksüz olması ve bu nedenle çekirdek tarafından itilip çekilmemesi nedeniyle nötronlardır.

İlk yapay radyoaktif çekirdek, 1933 yılında I. Curie ve F. Joliot tarafından elde edilmiştir; bu bilim adamları alüminyumu, α parçacıklarıyla bombardıman ederek fosforun bir izotopuna dönüştürmüşlerdir. $^{30}_{15}P$ çekirdeği pozitron (β^+) yayımlaması yapan radyoaktif bir çekirdektir.

$$^{27}_{13}Al + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{30}_{15}P + {}^{1}_{0}n$$

$$^{30}_{15}P \rightarrow {}^{30}_{14}Si + {}^{0}_{+1}e$$

Bugün hemen hemen bütün elementlerin radyoizotopları yapılabilmektedir. Yapay radyoaktif izotopların yapıldığı merkezlere **nükleer reaktör** adı verilir. Türkiye'de halen çalışmakta olan "Çekmece Nükleer Araştırma Enstütüsü TR-1» bulunmaktadır. Bu reaktörde hazırlanan yapay radyoaktif izotoplar daha çok tıp ve araştırma alanlarında kullanılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Aşağıda çekirdek reaksiyonlarına bazı örnekler verilmiş ve bu tepkimelerin kısaltılmış şekilleri de yanlarında gösterilmiştir.

$^{209}_{83}Bi + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{211}_{85}At + 2{}^{1}_{0}n$ $\quad$ $^{209}_{83}Bi\,(\alpha, n)\,{}^{211}_{85}At$

$^{98}_{42}Mo + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{99}_{43}Tc + {}^{0}_{-1}e$ $\quad$ $^{98}_{42}Mo\,(n, \beta^-)^{99}_{43}Tc$

$^{27}_{13}Al + {}^{1}_{1}H \rightarrow {}^{27}_{14}Si + {}^{1}_{0}n$ $\quad$ $^{27}_{13}Al\,(p, n)^{27}_{14}Si$

$^{27}_{13}Al + {}^{2}_{1}H \rightarrow {}^{28}_{14}Si + {}^{1}_{0}n$ $\quad$ $^{27}_{13}Al\,(d, n)^{28}_{14}Si$

$^{59}_{27}Co + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{60}_{27}Co + \gamma$ $\quad$ $^{59}_{27}Co\,(n, \gamma)^{60}_{27}Co$

Örnek 17-1 :

$^{239}_{94}Pu$'un α ışıması yaparak uranyuma (U) dönüştüğü bilinmektedir. Bu dönüşüme ait tepkimeyi yazarak oluşan uranyumun atom ve kütle numaralarını bulunuz.

Çözüm :

Bu ışıma,

$$^{239}_{94}Pu \rightarrow {}^{A}_{Z}U + {}^{4}_{2}He$$

şeklinde yazılırsa, kütlenin korunumu prensibine göre Z + 2 = 94 ve A+4 = 239 olmalıdır; dolayısıyla Z = 92, A= 235 tir. Oluşan uranyum çekirdeği $^{235}_{92}U$ şeklinde gösterilmelidir; atom numarası 92, kütle numarası 235 tir.

Örnek 17-2 :

$^{232}_{90}Th$ 'nin arka arkaya 6α ve 4β^- yayımlaması yaparak $^{A}_{Z}Pb$ elementine dönüştüğü bilinmektedir. Bu ışımalar sonunda oluşan kurşun çekirdeğinin proton ve nötron sayısını bulunuz.

Çözüm

Th'un yaptığı 6α ve 4β^- ışıması aşağıdaki gibi yazılabilir :

$$^{232}_{90}Th \rightarrow {}^{A}_{Z}Pb + 6{}^{4}_{2}He + 4{}^{0}_{-1}e$$

Kütlenin korunumu prensibine göre;

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$A + (6x4) + (4x0) = 232$

$Z + (6x2) + (-1 \times 4) = 90$

eşitlikleri sağlanmadır. Bu basit eşitlikler çözülürse Z = 82 ve A = 208 olduğu görülür.

Z = p'ların sayısı = 82

A = (p+n) ların sayısı = 208 $\Rightarrow$ 208 = 82 + n

n = nötronların sayısı = 126

oluşan kurşun çekirdekleri $^{208}_{82}Pb$ şeklinde gösterilmelidir.

Örnek 17-3 :

2α ve $1\beta^-$ ışıması sonucunda $^{226}_{88}X$ elementini oluşturan radyoaktif çekirdeğin atom ve kütle numarası nedir?

Çözüm :

Sözkonusu ışıma şu şekilde yazılabilir :

$$^{A}_{Z}Y \rightarrow {}^{226}_{88}X + 2^{4}_{2}He + {}^{0}_{-1}e$$

Z = atom numarası = 88 + (2x2) + (-1)

Z = 91 bulunur.

A = 226 + (2x4) = 234 = Kütle numarası

Işımaya uğrayan çekirdek $^{234}_{91}Y$ şeklinde yazılmalıdır.

Örnek 17-4 :

Aşağıda kısaltılmış ifadeleri verilen çekirdek reaksiyonlarını açık şekilde yazınız.

a) $^{75}_{33}As\ (\alpha, n)^{78}_{35}Br$

b) $^{106}_{46}Pd\ (\alpha, p)^{109}_{47}Ag$

c) $^{27}_{13}Al\ (n, \alpha)^{24}_{11}Na$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm :

a) $^{75}_{33}As + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{78}_{35}Br + {}^{1}_{0}n$

b) $^{106}_{46}Pd + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{109}_{47}Ag + {}^{1}_{1}H$

c) $^{27}_{13}Al + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{24}_{11}Na + {}^{4}_{2}He$

Örnek 17-5:

Çekirdeğinde 146 nötronu bulunan bir element, 3α ve 3β⁻ ışıması yaptığında oluşan çekirdeğin nötron sayısı nedir?

Çözüm :

Çekirdeğinde 146 nötron bulunduran element atomunun atom numarasını Z ile gösterirsek, 3α ve 3β⁻ ışıması şu şekilde yazılabilir :

$$^{146+Z}_{Z}X \rightarrow {}^{134+Z}_{Z-3}Y + 3\,{}^{4}_{2}He + 3\,{}^{0}_{-1}e$$

Oluşan yeni çekirdek için,

nötron sayısı = kütle numarası - atom numarası

nötron sayısı = (134+ Z) – (Z-3) = 137

bulunur.

17-3 RADYOAKTİF BOZUNMA KİNETİĞİ

Radyoaktif elementlerin parçalanarak veya çekirdek içinde proton↔nötron değişimine uğramak süretiyle kararlı hale geçtiklerini ve bu arada α, β ya da γ ışınları yaydıklarını bir önceki konuda görmüştük.

Radyoaktif bir elementin bozunma hızının (dN / dt), herhangi bir andaki mevcut çekirdek sayısı ile orantılı olduğu bulunmuştur. Bu durum matematiksel olarak aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N_t \qquad (17\text{-}1)$$

Burada N_t herhangi bir anda bozunmadan kalan çekirdek sayısı; dN, dt zaman aralığında bozunan çekirdek sayısı; λ ise bozunma sabiti olarak bilinen ve her maddeye özgü karakteristik bir değerdir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Radyoaktif bir çekirdeğin başlangıçtaki çekirdek sayısını N_o ile gösterecek olursak, N_t ile N_o arasında aşağıdaki bağıntı yazılabilir.

$$N_t = N_o e^{-\lambda t} \qquad (17\text{-}2)$$

Bu ifade de her iki tarafın logaritması alınırsa

$$\ln N_t = \ln N_o - \lambda t \qquad (17\text{-}3)$$

olur. t zamanını öyle seçelim ki bozunmadan kalan çekirdek sayısı N_t başlangıçtaki çekirdeklerin (N_o) yarısı olsun. Diğer bir ifadeyle

$$N_t = N_o/2$$

halini düşünelim. Bu durumda 17-3 ifadesi şu şekillerde yazılabilir:

$$\ln\frac{N_o}{2} = \ln N_o - \lambda t_{1/2} \qquad (17\text{-}4)$$

$$\ln N_o - \ln 2 = \ln N_o - \lambda t_{1/2}$$

$$\lambda = \frac{0{,}693}{t_{1/2}} \quad \text{veya} \quad t_{1/2} = \frac{0{,}693}{\lambda} \qquad (17\text{-}5)$$

Buradaki $t_{1/2}$ yarılanma süresidir.

Yarılanma süresi : Bozunmaya uğrayan herhangi bir maddenin başlangıçta alınan miktarının yarıya inmesi için geçen zamandır. Çizelge 17-1'de bazı radyoaktif maddelerin yarılanma süreleri verilmiştir.

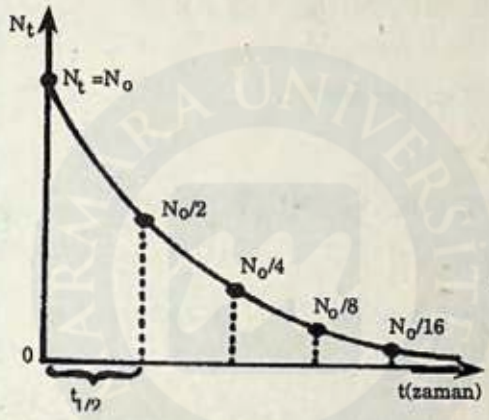
Çizelge 17-1 : Bazı radyoaktif cisimlerin yarılanma süreleri

Radyoaktif tür	Yarılanma süresi	Radyoaktif tür	Yarılanma süresi
$^{214}_{84}Po$	$1{,}64 \times 10^{-4}$ saniye(s)	$^{3}_{1}H$	12,26 yıl (y)
$^{80}_{35}Br$	17,6 Dakika (d)	$^{90}_{38}Sr$	28,10 y
$^{28}_{12}Mg$	21,0 Saat (sa)	$^{137}_{55}Cs$	30,23 y
$^{222}_{86}Rn$	3,823 Gün (g)	$^{226}_{88}Ra$	1600 y
$^{131}_{53}I$	8,07 g	$^{14}_{6}C$	5730 y
$^{32}_{15}P$	14,3 g	$^{40}_{19}K$	$1{,}28 \times 10^{9}$ y
$^{234}_{90}Th$	24,1 g	$^{238}_{92}U$	$4{,}5 \times 10^{9}$ y
$^{35}_{16}S$	88,0 g		

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Her çekirdeğin yarılanma süresi farklı farklıdır. Yarılanma süreleri çok kısa (saniyenin % 1'i gibi) olan yapay hazırlanmış çekirdekler olduğu gibi, bozunma süreleri milyarlarca yıl alan tabii radyoaktif elementler de mevcuttur (Th'un yarılanma süresi $1,4 \times 10^{10}$ yıldır).

Radyoaktif elementin herhangi bir t anındaki mevcut çekirdek sayısı N_t ile zaman arasında bir grafik çizilecek olursa Şekil 17-2 deki gibi bir eğri elde edilir.



Şekil 17-2 : Radyoaktif bir çekirdeğin bozunma eğrisi

Şekilden de görüleceği gibi eğrinin eğimi (dN/dt) zamanla değişiyor. Bu da klasik bozunma reaksiyonlarında görülen genel özelliktir. Bir yerde radyoaktif bozunma olduğunda ilk anlarda etrafa yayılan radyasyonlar çok olur, zamanla bunların miktarı azalır. Yakın zamanlarda (1986) Çernobil'de meydana gelen patlamada etrafa ilk anda şiddetli radyasyon yayılmış, sonra bu yayılma hızı azalmıştır. Radyoaktik bozunma sonucu radyoaktif madde miktarı hiç bir zaman sıfır olmaz. Yani bir yerde radyoaktif madde varsa oradan devamlı olarak radyasyon yayılır. Ancak zamanla yayılan radyasyon miktarı azalacağından çok uzun süre sonra bu radyasyon canlılar için tehlike oluşturmayabilir.

Örnek 17-6 : Yarılanma süresi 8,07 gün olan $^{131}_{53}I$ (İyot - 131) izotobundan 10 g alınıyor. Ne kadar zaman sonra $2,44 \times 10^{-3}$ g izotop bozunmadan kalır?

Çözüm :

Yarılanma süresi 8,07 gün olduğundan

$$\lambda = \frac{0,693}{8,07} = 0,08587 \text{ gün}^{-1}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

t kadar süre geçtikten sonra bozunmadan kalan çekirdek sayısı N_t, yani $2{,}44 \times 10^{-3}$ g I içindeki çekirdek sayısı:

$$N_t = \frac{2{,}44 \times 10^{-3}}{131 \text{ g mol}^{-1}} \times 6{,}02 \times 10^{23} \text{ çekirdek mol}^{-1} \text{ dir.}$$

Benzer şekilde N_o için

$$N_o = \frac{10 \text{ g}}{131 \text{ g mol}^{-1}} \times 6{,}02 \times 10^{23} \text{ çekirdek mol}^{-1}$$

bulunur. (17–3) eşitliği kullanılarak;

$$\ln N_t = \ln N_o - \lambda t$$

$$\ln \frac{(2{,}44 \times 10^{-3})(6{,}02 \times 10^{23})}{(131)} = \ln \frac{(10)(6{,}02 \times 10^{23})}{(131)} - 0{,}08587\ t$$

$$\ln 0{,}112 \times 10^{23} = \ln 0{,}45954 \times 10^{23} - 0{,}08587\ t$$

$t = 96{,}84$ gün bulunur.

Problem başka bir yoldan da çözülebilir. 1. 2. 3. ve 4. yarılanma süreleri sonunda, bozunmadan kalan madde miktarları;

Birinci yarılanma sonunda $\frac{10}{2} = 5$ g

İkinci yarılanma sonunda $\frac{5}{2} = 2{,}5$ g

Üçüncü yarılanma sonunda $\frac{2{,}5}{2} = 1{,}25$ g

Dördüncü yarılanma sonunda $\frac{1{,}25}{2} = 0{,}625$ g

şeklindedir. Dikkat edilirse; çeşitli yarılanma süreleri sonunda bozunmadan kalan madde miktarları; n yarılanma sayısını göstermek üzere 2^n ile ters orantılıdır. Böylece gram ya da çekirdek sayısı yönenden; başlangıçtaki madde miktarı ile herhangi bir yarılanma süresi sonunda bozunmadan kalan madde miktarı, 2^n'e bağlı olarak aşağıdaki gibi ifade edilebilir :

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$m_t = \frac{m_o}{2^n} \quad \text{veya} \quad N_t = \frac{N_o}{2^n}$$

Bu formüllerden birincisini kullanarak;

$$2{,}44 \times 10^{-3} = \frac{10}{2^n} \Rightarrow n = 12$$

bulunur. Demek ki $2{,}44 \times 10^{-3}$ g maddenin bozunmadan kalması için, madde 12 defa yarılanmalıdır. Yarılanma süresi 8,07 gün olduğuna göre;

t = 12 (yarılanma) x 8,07 (gün / yarılanma)

t = 96,84 gün bulunur.

17-4 RADYOAKTİFLİK BİRİMLERİ VE RADYASYONUN CANLILAR ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

Her fiziksel büyüklük için olduğu gibi, radyoaktiflik miktarını belirtmek için de çeşitli birimler kullanılmaktadır. Radyoaktif olaylarda radyoaktiflik miktarı, birim zamanda kaç tane çekirdeğin bozunmaya uğradığı gözönüne alınarak ifade edilir; radyoaktiflik birimleri de benzer bir şekilde ifade edilir. Aşağıda en çok kullanlan radyoaktiflik birimleri tanımlanmıştır.

1) Curie (c) : Saniyede $3{,}7 \times 10^{10}$ parçalanma veren radyoaktiflik miktarıdır. 1 g radyoaktif radyumun bir saniyede verdiği α taneciklerinin sayısına eşittir.

2) Rutherford (rd) : Saniyede 10^6 parçalanma veren bir cismin radyoaktifliği 1 Rutherford tur.

3) Becquerel : Saniyede bir parçalanma verebilen radyoaktif cismin radyoaktifliği 1 Becquerel'dir

Radyoaktif çekirdekler tarafından yayımlanan elektronlar (β^- ışımaları), α partikülleri ve γ ışınları çok yüksek enerjiye sahiptirler ve kolaylıkla maddenin içine nüfuz ederek (özellikle γ ışınları) moleküllerdeki kimyasal bağları, dolayısıyla molekülleri parçalarlar. Böylece serbest radikaller ve iyonlar oluştururlar. Oluşan bu radikaller ve iyonlar oldukça reaktiftir; canlı yapıdaki hücrelerin normal işlevlerini gerçekleştirmesine engel olurlar. Hatta hücreleri tamamen harab ederek ölümüne neden olurlar. Radyasyonun canlı sisteme vereceği zararın büyüklüğü, rad-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

yoaktifliği oluşturan partiküllerin ya da ışımanın giricilik özelliğine bağlıdır. Dalga boyu kısa ve dolayısıyla enerjisi yüksek olan radyasyonlar çok daha etkilidir. Bu nedenle özellikle γ ışınları canlı sisteme çok kolayca nüfuz edebildiğinden en tehlikeli radyasyon özelliğini taşır. α partikülleri ise, giricilik özelliği düşük olduğundan canlı yapıya giremez. Fakat çeşitli yollardan vücut içine girmiş ağır radyoaktif elementler sözkonusu ise, bu elementlerin yayımlayacağı α partikülleri yine vücut için büyük bir tehlike oluşturur. Fakat şunu belirtmek gerekir ki canlı organizmalar çeşitli yollarla sürekli olarak belirli bir radyasyona maruz kalmaktadırlar. Canlı organizmaların tahammül edebileceği belirli bir sınır radyasyon değeri sözkonusudur. Önemli olan bu sınır değerin üzerinde radyoaktifliğe maruz kalmamaktır.

Örnek 17–7:

X ışınlarının ortalama dalga boyu yaklaşık 1 A civarındadır. İstanbul Radyosu'nun orta dalgadan gerçekleştirdiği radyo yayınının ortalama dalga boyu ise 2000 metredir. Aynı süreyle bu iki radyasyona maruz kalındığında etkilenme oranı nedir?

Çözüm :

$$E_x = h\frac{c}{\lambda} = 6{,}62 \times 10^{-27}\text{ergs} \times \frac{3 \times 10^{10}\ \text{cms}^{-1}}{10^{-8}\ \text{cm}} = 19{,}86 \times 10^{-9}\ \text{erg}$$

$$E_{radyo} = 6{,}62 \times 10^{-27}\ \text{ergs} \times \frac{3 \times 10^{10}\ \text{cms}^{-1}}{2 \times 10^{5}\ \text{cm}} = 9{,}93 \times 10^{-22}\ \text{erg}$$

$$\frac{E_x}{E_{radyo}} = \frac{19{,}86 \times 10^{-9}}{9{,}93 \times 10^{-22}} = 2 \times 10^{13}$$

(E_x / E_{radyo}) oranında anlaşılmaktadır ki X ışınının enerjisi, 2000 metre dalga boyundaki radyo dalgasının enerjisinden 2×10^{13} (20 trilyon) defa daha büyüktür. Başka bir ifade ile, X ışınları radyo dalgalarından 20 trilyon defa daha etkili ve tehlikelidir.

Örnek 17–8:

Yarılanma süresi 5730 yıl olan $^{14}_{6}C$ izotobundan 0,5 mol alınıyor. 10 yarılanma süresi sonunda karbon-14 izotoplarının kaç tanesi radyoaktif bozunmaya uğramadan kalır?

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm :

$^{14}_{6}C$ izotobunun sayısı = 0,5 mol x 6,02 x 10^{23} izotop/mol

= 3,01 x 10^{23} izotop

$$N_t = \frac{N_o}{2^n} = \frac{3{,}01 \times 10^{23}}{2^{10}} = 2{,}94 \times 10^{20} \text{ tane } {}^{12}_{6}C$$

Örnek 17-9 :

C-14 izotopundan yararlanarak organik bir maddenin yaşı bulunabilir. (örneğin petrol veya kömür gibi). Bir kömür örneğinden alınan 1 gramlık parçanın radyoaktifliği ölçülüyor ve 8000 sayım dak^{-1} olduğu bulunuyor. Buna karşılık, canlı bir organik bitkiden alınan aynı miktardaki örnekle ve aynı yöntemle yapılan ölçümde, radyoaktiflik 14850 sayım dak^{-1} bulunuyor. Kömürün yarılanma süresi 5730 yıl olduğuna göre, yaşını hesaplayınız.

Çözüm :

Radyoaktiflik herhangi bir andaki mevcut atom sayısıyla orantılıdır. Bu nedenle, kömür örneği için ölçülen sayım değeri ölçüm yapıldığı anda bu örnekteki radyoaktif çekirdek sayısıyla orantılıdır. Canlı bitki ise henüz bozunmaya uğramamış olduğundan ve kömür bitkilerin çürümesiyle oluştuğu için; bitki ile ölçülen sayım değeri ise, kömürün bitki halinde iken bulundurduğu radyoaktif çekirdek sayısıyla orantılıdır. Dolayısıyla 17-3 eşitliği bu problemin çözümü için kullanılabilir.

$$N_t = N_o\, e^{-\lambda t}$$

$$\ln N_t = \ln N_o - \lambda t$$

$$\ln\left(N_o / N_t\right) = \lambda t$$

$$\ln\left(14850 / 8000\right) = \frac{0{,}650}{5730} \times t$$

$$t = 5452{,}8 \text{ yıl}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Örnek 17–10 :

Dünya Sağlık Teşkilatı ve birçok ülke 1 L sıvı yiyecekte 370 Becquerel'e kadar olan radyoaktifliği insan sağlığı açısından zararlı görmemektedir. Yarılanma süresi 8,07 gün olan I-131 radyoaktif elementinden litrede 1 μg (mikrogram) bulunduran bir gıda maddesi sağlığa zararlı mıdır?

Çözüm :

$$N_t = \frac{1 \times 10^{-6}}{131\ g} \times 6{,}02 \times 10^{23} \text{ çekirdek}$$

$$N_t = 4{,}595 \times 10^{15} \text{ çekirdek}$$

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N_t = -\frac{0{,}693}{8{,}07 \times 24 \times 60 \times 60} \times 4{,}595 \times 10^{15}$$

$$-\frac{dN}{dt} = 4{,}567 \times 10^{9} \text{ sayım / saniye} = 4{,}567 \times 10^{9} \text{ Becquerel}$$

Litresinde 1 μg I-131 izotobu içeren gıda maddesi tehlike sınırının çok çok üzerinde radyoaktiflik içermektedir. Bu örnek, radyoaktif elementlerin çok küçük miktarlarda dahi sağlığa zararlı olduklarını göstermektedir.

17–5 ÇEKİRDEK REAKSİYONLARINDA AÇIĞA ÇIKAN (NÜKLEER) ENERJİ

Kimyasal reaksiyonlardaki enerji değişimleri (alınan veya verilen enerji) çok küçüktür; bu nedenle kütledeki değişim ölçülemeyecek miktardadır. Diğer taraftan çekirdek tepkimelerinde ise oldukça yüksek miktarda enerji açığa çıkar; dolayısıyla kütledeki değişiklik yine çok küçük olmakla birlikte ölçülebilecek miktardadır.

Bir atom çekirdeğinin kütlesi, bu çekirdeği oluşturan proton ve nötronların (nükleonların) toplam kütlesinden bir miktar fazladır. Çünkü, proton ve nötronlar çekirdeği oluşturmak üzere biraraya geldiklerinde yüksek miktarda enerji açığa çıkar; açığa çıkan bu enerji, proton ve nötronların toplam kütlesiyle çekirdeğin kütlesi arasındaki farka eşdeğerdir. Örneğin, α partikülü olarak isimlendirilen $^{4}_{2}H$ çekirdeğinin kütlesi 4,00150 akb.dir. Bu çekirdeği oluşturan 2 proton ve 2 nötronun toplam kütlesi ise 4,03188 akb dir. Aradaki kütle farklı 0,03038 akb dir

ve bu kütleye karşılık gelen enerji değeri bağlanma enerjisi olarak isimlendirilir. Diğer bir ifade ile, bir atom çekirdeğini kendisini oluşturan proton ve nötronlara parçalamak için gereken enerji **bağlanma enerjisi** terimiyle tanımlanır. Bir atom çekirdeğine ait bağlanma enerjisi, çekirdeği oluşturan nükleonların sayısına bölünürse elde edilen değer **nükleon başına bağlanma enerjisi** dir.

Çekirdek reaksiyonlarında açığa çıkan enerji **nükleer enerji** olarak isimlendirilir. Nükleer enerji, reaksiyona giren çekirdek ve partiküllerin toplam kütlesiyle tepkimede oluşanların toplam kütlesi arasındaki farka karşılık gelen enerji değeridir. Bu enerjinin ortaya çıkmasına neden olan temel sebep atom çekirdeklerinin bağlanma enerjisidir. Bir çekirdek reaksiyonu en genel olarak

$$A + B \rightarrow C + D + Q$$

şeklinde gösterilir. Burada Q çekirdek reaksiyonunda açığa çıkan enerjiyi ifade eder. Bir çekirdek reaksiyonundaki kütle farkına karşılık gelen enerji, Q

$$Q = \Delta E = \Delta m\, c^2 \qquad (17\text{-}6)$$

ifadesiyle belirlidir. Bu denklem Einstein denklemidir; Δm kütle farkı, c ise ışık hızıdır. ΔE, Δm kütle farkına karşılık gelen enerji değeridir.

(17-6) eşitliğinde; enerji birimi, kullanılan kütle ve ışık hızı birimlerine bağlıdır. Bu durum aşağıda açıklanmıştır.

$\Delta m\, c^2 = \Delta E$

$g(cm/s)^2 = erg$

$kg\,(m/s)^2 = Joule$

Nükleer reaksiyonlarında yeralan partiküllerin ve çekirdeklerin kütleleri atomik kütle birimi (akb) şeklinde verilir. **Avogadro sayısı kadar akb 1 gramdır ve dolayısıyla 1 akb'nin gram veya kg biriminde eşdeğeri şu şekilde hesaplanır:**

$$1\ akb = \frac{1\ akb}{(6{,}022 \times 10^{23}\ akb / 1\ g)} = 1{,}66 \times 10^{-24}\ g$$

$$1\ akb = 1{,}66 \times 10^{-27}\ kg$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Örnek 17-11 :

^4_2He çekirdeği için bağlanma ve nükleon başına bağlanma enerjilerini erg ve Joule biriminde hesaplayınız. (m_p = 1,00728 akb, m_n = 1,00866 akb m(^4_2He) = 4,00150 akb)

Çözüm

^4_2He çekirdeğinde 2 proton ve 2 nötron bulunur bunların toplam kütlesini m_1 ile gösterirsek;

$m_1 = (2 \times 1{,}00728 + 2 \times 1{,}00866)$ akb = 4,03188 akb

bulunur. ^4_2H çekirdeğinin kütlesini de m_2 ile gösterelim.

$\Delta m = m_1 - m_2 = 4{,}03188 - 4{,}00150 = 0{,}03038$ akb

$0{,}03038 \text{ akb} = 0{,}03038 \text{ akb} \times 1{,}66 \times 10^{-24}$ g/akb

$0{,}03088 \text{ akb} = 5{,}04 \times 10^{-26}$g

$\Delta E = \Delta m \times c^2 = 5{,}04 \times 10^{-26}$ g x $(3.10^{10})^2$ cm^2/s^2

$$\Delta E = 4{,}54 \times 10^{-5} \text{ erg} = \frac{4{,}54 \times 10^{-5} \text{ erg}}{10^7 \text{ erg / Joule}} = 4{,}54 \times 10^{-12} \text{Joule}$$

Örnek 17-12 :

Berilyum çekirdeği, (^9_4Be), döteryum çekirdeğiyle bombardıman edildiğinde bor (B) ve nötron oluşmakta ve bir miktar enerji açığa çıkmaktadır.

a) Çekirdek reaksiyonunu yazınız.

b) Açığa çıkan enerjiyi erg, joule ve kalori birimlerinde hesaplayınız. (m_{Be} = 9,012186 akb, m_d = 2,014103 akb, m_B = 10,012939 akb, m_n = 1,008685 akb)

Çözüm :

a) $^9_4Be + {}^2_1H \rightarrow {}^{10}_5B + {}^1_0n + Q$

b) Δm = Girenlerin kütlesi – Çıkanların kütlesi

$\Delta m = 9{,}012186 + 2{,}014103 - (10{,}012939 + 1{,}008685)$

$\Delta m = 0{,}004665$ akb

$\Delta m = 0{,}004665 \text{ akb} \times 1{,}66 \times 10^{-24}$ g/akb

$$\Delta m = 7{,}744 \times 10^{-27} g$$

$$\Delta E = \Delta m\, c^2 = 7{,}744 \times 10^{-27}\ g \times (3 \times 10^{10})^2\ cm^2/s^2$$

$$\Delta E = 6{,}970 \times 10^{-6}\ erg$$

$$\Delta E = \frac{6{,}970 \times 10^{-6}\ erg}{10^7\ erg\ /\ Joule} = 6{,}970 \times 10^{-13}\ Joule$$

$$\Delta E = \frac{6{,}97 \times 10^{-13}\ Joule}{4{,}18\ Joule\ /\ cal} = 1{,}667 \times 10^{-13}\ Joule$$

17-6 FİSYON VE FÜZYON

Çekirdek Fisyonu

Daha önce de bahsedildiği gibi kararsız olan bir çekirdek kararlı hale geçmek için ya parçalanır veya çekirdeğin içinde bir takım değişmeler olur. Kararsız ağır (kütle numarası büyük) bir çekirdeğin, daha küçük kütleli çekirdeklere parçalanması olayına **Çekirdek fisyonu** denir. Fisyon olayı ilk olarak, 1930 yılında U-235 izotobuyla yapılan çalışmalar sırasında gözlenmiştir. U-235 çekirdeği bir nötron ile bombardıman edilirse, iki hafif çekirdeğe parçalanır ve bu sırada iki ya da üç nötron ile bir miktar enerji açığa çıkar. Fisyon olayında U-235 çekirdeği bir kaç değişik çekirdek çiftine parçalanabilir. Aşağıda Fisyon olayı ve bu olayda oluşabilecek üç çekirdek çifti gösterilmiştir. 1 tane U-235 çekirdeğinin parçalanması sırasında açığa çıkan enerji yaklaşık $3{,}20 \times 10^{-11}$ Joule dür.

$$^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow \begin{cases} {}^{142}_{56}Ba + {}^{91}_{36}Kr + 3\,{}^{1}_{0}n + \text{Enerji} \\ {}^{90}_{38}Sr + {}^{144}_{54}Xe + 2\,{}^{1}_{0}n + \text{Enerji} \\ {}^{137}_{52}Te + {}^{97}_{40}Zr + 2\,{}^{1}_{0}n + \text{Enerji} \end{cases} \qquad (17\text{-}7)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Yukarıda görüldüğü gibi nötronlar (mermi), hedef olan U-235 üzerine gönderilir. U-235 kararsız hale geçerek değişik çekirdekler vermek suretiyle parçalanır. Oluşan çekirdekler de radyoaktif olup β^- ışıması yaparak kararlı hale geçmeye çalışır. Bu arada her U-235 çekirdeğinin parçalanmasında 2-3 tane nötron açığa çıkar. Bu çıkan nötronlar geri kalan U-235 çekirdeklerine etki ederek yeni parçalanmalara neden olurlar. Bu olay **zincirleme reaksiyon** olarak bilinir. Başladıktan sonra durdurulmazsa bütün U-235 çekirdeklerinin parçalanmasına neden olur. Eğer böyle bir fisyon olayı kontrolsüz olarak gerçekleştirilirse; **atom bombası** olarak isimlendirilir. Hedef olarak kullanılan maddenin adına göre bomba isimlendirilir. Bu örnekte hedef U-235 olduğu için uranyum bombası da denir. Çekirdek reaktörlerinde fisyon olayları kontrollu bir şekilde yapılarak radyoizotoplar elde edilir.

Çekirdek Füzyonu

Küçük çekirdeklerin kaynaşarak daha büyük çekirdekleri oluşturması olayına **Çekirdek füzyonu** adı verilir. Bu reaksiyona tipik bir örnek, hidrojen atomlarının kaynaşarak, helyum atomlarını oluşturması reaksiyonudur.

Bir düşünceye göre, güneşteki enerjinin kaynağını oluşturan bu olay şu şekilde yazılabilir :

$$4\,{}_1^1H \rightarrow {}_2^4He + 2\beta^+ + \text{Enerji} \qquad (17\text{-}8)$$

Bu reaksiyonda 4 tane hidrojen atomu birleşerek helyum atomu ve 2 tane elektron meydana getirirken çok büyük miktarda da enerji açığa çıkar. (17-8) reaksiyonunun oluşabilmesi için 6×10^6 °C gibi çok büyük bir sıcaklığa ihtiyaç vardır. Bu sıcaklık, başlangıçta küçük bir uranyum bombası patlatılarak ya da güneşte olduğu gibi doğal olarak sağlanır.

Örnek 17-13

Tek bir U-235 çekirdeğinin fisyonu sonucunda açığa çıkan enerji yaklaşık $3{,}20 \times 10^{-11}$ Joule olduğuna göre 1 miligram U-235 çekirdeğinin parçalanmasıyla ne kadar enerji açığa çıkar?

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm :

$$n_{U\text{-}235} = \frac{1 \times 10^{-3}\ g}{235\ g\ mol^{-1}} = 4{,}255 \times 10^{-6}\ mol$$

U-235 çekirdeklerinin sayısı = $(4{,}255 \times 10^{-6})\ (6{,}022 \times 10^{23})$

$$= 2{,}562 \times 10^{18}$$

$E = 2{,}562 \times 10^{18}$ çekirdek $\times\ 3{,}20 \times 10^{-11}$ Joule / çekirdek

$E = 8{,}20 \times 10^{7}$ Joule

Bu örnekte görüldüğü gibi, 1 miligram gibi çok küçük miktardaki U-235 çekirdeğinden oldukça fazla miktarda enerji açığa çıkabilmektedir.

17-7 NÜKLEER REAKTÖRLER

Nükleer reaktörlerde çekirdek reaksiyonları kontrollü bir şekilde hazırlanır. Çekirdek fisyonu kısmında açıklandığı gibi kontrolsüz yapılan bir reaksiyonda her bir parçalanma için ortalama 2-3 nötron açığa çıkar. Eğer bu nötronlar kontrollu bir şekilde kullanılamazsa reaksiyon şiddetli parçalanma neticesinde büyük kazalara neden olur. 1986'da meydana gelen Çernobil Olayı böyle bir kontrolsözlüğün, eski teknoloji kullanmanın ve ayrıca dikkatsizliğin sonucu ortaya çıkmıştır.

Nükleer reaktörlerin temel prensibi, çekirdek reaksiyonlarının hızını ve reaksiyonlarda oluşan enerjiyi kontrol etmektir. Reaksiyon hızını kontrol edebilmek için bombardıman partikülünün kaynağını yok edecek düzenekler devreye sokulur, yani hedef madde ile bombardıman aracının teması önlenir.

Bombardıman partikülü olarak nötron kullanan çekirdek reaktörlerinde (Çekmece'deki reaktör gibi), nötron akışını yavaşlatmak için grafit, berilyum veya berilyum oksit, seramik çubuklar, kadmiyum çubukları, bazı metal hidrürleri (zirkonyum hidrür gibi), hafif su, ağır su gibi yavaşlatıcılar kullanılır. Bu yavaşlatıcılarla hedef madde üzerine istenilen miktarda nötron gönderilebilir. Çekmece nükleer araştırma merkezindeki TR-1 reaktörünün nötron akışı $5{,}5 \times 10^{12}$ nötron/cm^2/s dir. Yani normal çalışırken saniyede cm^2 başına $5{,}5 \times 10^{12}$ nötron gönderir. Yakıt malzemesi % 90 zenginleştirilmiş uranyumdur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Reaktörlerin değişik türleri vardır. Bunlar amaca göre düzenlenir. Dünyanın birçok ülkesinde araştırma ve malzeme kontrol testi yapmak için yararlanılan küçük kapasiteli reaktörler olduğu gibi, enerji üreten büyük çaplı reaktörler de çok yaygın durumdadır.

Enerji üreten reaktörlerde, oluşan enerji uygun bir şekilde kullanılabildiğinde, dünya enerji ihtiyacı nükleer kaynaklardan karşılanabilir. Bu enerjinin kaynağı, değişik yerlerde dağınık bir şekilde bulunan Uranyum ve Plutonyum cevherleri veya daha önemlisi denizlerdeki ağır sudur.

Ağır su; Sudaki hidrojenler yerine döteryumun (D veya $^{2}_{1}H$) gelmesiyle oluşan bir bileşiktir ve D_2O formülüyle gösterilir.

Denizlerdeki ağır su/ normal su oranının 1/6000 olduğu tahmin edilmektedir. Yani 6000 kg normal suya karşılık 1 kg ağır su vardır. Okyanuslardaki mevcut suyun yaklaşık olarak 3×10^{17} ton olduğu düşünülmektedir; bu büyük bir ağır su kaynağı (yaklaşık 5×10^{13} ton) oluşturur.

Denizlerdeki döteryum enerji üretiminde kullanılabildiği takdirde dünyamıza 20 milyon yıl enerji verebilecek kapasiteye sahiptir. Döteryumun enerjiye çevrilmesinde şu reaksiyonların oluşacağı düşünülebilir :

$$D + D \rightarrow {}^{3}_{2}He + {}^{1}_{0}n + 3{,}3\ MeV$$

$$D + D \rightarrow T + {}^{1}_{1}H + 4\ MeV$$

$$D + T \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{1}_{0}n + 17{,}6\ MeV$$

$$D + {}^{3}_{2}He \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{1}_{1}H + 18{,}3\ MeV$$

$$6D \rightarrow 2{}^{4}_{2}He + 2{}^{1}_{0}n + 2{}^{1}_{1}H + 43{.}2\ MeV \qquad (17\text{-}9)$$

(1 MeV = $1{,}60 \times 10^{-13}$ Joule)

17-9 reaksiyonunda oluşan ürünler radyoaktif olmadıklarından radyoaktif kirlenme de sözkonusu değildir. Teknolojiler geliştiğinde, öyle ümit ediyoruz ki döteryum kaynak olarak kullanılıp bol miktarda enerji üretilebilecektir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Dünyadaki mevcut fosil kaynaklarına dayanan enerji kaynakları (petrol, doğal gaz, kömür v.s), bugünkü tüketim hızıyla devam edildiğinde en iyimser tahminle 120 - 150 yıl daha enerji sağlayabilecek ve nihayet tükeneceklerdir. Döteryum kaynağının fazla olması enerji problemine uzun vade de çözüm getirebilecektir. Yapılan hesaplamalara göre, dünya nüfusu bugünkünün bir kaç katına çıktığında bile, mevcut döteryum yukarıda söylendiği gibi uzun zaman enerji verebilecek adeta tükenmez bir kaynaktır. Ancak denizlerdeki ağır suyu normal sudan ayırarak enerji haline çevirmenin, çok basit ve ucuz bir işlem olmadığını da vurgulamak gerekir.

17-8 RADYOİZOTOPLARIN KULLANIM ALANLARI

Radyoizotoplar aşağıda özetlenen alanlarda kullanılır ve büyük bir önem taşırlar.

1) Bilimsel araştırma ve kimyasal analizlerde :

Reaksiyonların kinetik ve mekanizmalarının incelenmesinde, özellikle organik maddelerin yapılarının aydınlatılmasında, fotosentez gibi işlemlerde kullanılırlar.

2) Tıp alanında :

Hastalıkların teşhisinde (radyografi) ve tedavisinde kullanılırlar; kalp rahatsızlıkları, kanser tedavisi radyoizotopların yoğun olarak kullanıldığı alanlardır.

3) Biyokimya dalında:

Biyokimyasal reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılmasında yararlanılır.

4) Fizyoloji dalında :

Radyoizotopların vücutta dolaşımını ve ilaçlar ile suyun dokulara nasıl ulaştığını izlemek için kullanılır.

5) Sanayide:

Gıda maddelerinin korunmasında su ve petrol borularındaki sızmaların tespitinde, çelik gibi maddelerin kalite kontrolünde radyoizotoplardan yararlanılır.

6) Tarım alanında :

Gübrelerin bitkiler tarafından ne oranda alındığını ve toprağın verimliliğini tespit amacıyla kullanılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

SORULAR

17–1) Kimyasal reaksiyonlarda ve çekirdek reaksiyonlarında açığa çıkan enerjiler karşılaştırıldığında neler söylenebilir?

17–2) Bir radyoaktif cisim hangi durumlarda alfa (α), beta (β^-) partikülleri ve hangi hallerde gama (γ) radyasyonu yayınlar?

17–3) Bir çekirdeğin kararsızlığında proton/nötron oranı nasıl etki de bulunur?

17–4) Kararsız çekirdek ve kararlı çekirdek ne demektir? Kararsız bir çekirdek kararlı hale nasıl geçer ?

17–5) Radyoaktif bir cisim kaç türlü radyasyon yayar? Bunlardan en tehlikelisi hangisidir? nedeniyle açıklayınız.

17–6) Aşağıdaki çizelgeyi tamamlayınız. (Not: Birincisi cevaplandırılmıştır.)

Sembolü	n (sayılar)	p	Sembolü	n (sayıları)	p
1) $^{1}_{1}H$	0	1	11) $^{24}_{11}Na$		
2) $^{2}_{1}H$			12) $^{27}_{13}Al$		
3) $^{3}_{1}T$			13) $^{39}_{19}K$		
4) $^{4}_{2}Hc$			14) $^{56}_{26}Fc$		
5) $^{16}_{8}O$			15) $^{64}_{29}Cu$		
6) $^{17}_{8}O$			16) $^{80}_{35}Br$		
7) $^{18}_{8}O$			17) $^{214}_{83}Bi$		
8) $^{19}_{9}F$			18) $^{232}_{90}Th$		
9) $^{20}_{10}Ne$			19) $^{234}_{91}Pa$		
10) $^{23}_{11}Na$			20) $^{235}_{92}U$		

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

17–7) 6. soruda hangi çekirdeklerin kararsız olabileceğini nedeniyle açıklayınız.

17–8) Güneş enerjisi kaynağının, Karbon–Azot (C–N) zincir reaksiyonu olduğu ileri sürülmektedir. Aşağıdaki reaksiyonları gözönüne alarak.

$$^{12}_{6}C + ^{1}_{1}H \rightarrow ^{13}_{7}N + \gamma$$

$$^{13}_{7}N \rightarrow ^{13}_{6}C + ^{0}_{1}e$$

$$^{13}_{6}C + ^{1}_{1}H \rightarrow ^{14}_{7}N + \gamma$$

$$^{14}_{7}N + ^{1}_{1}H \rightarrow ^{15}_{8}O + \gamma$$

$$^{15}_{8}O \rightarrow ^{15}_{7}N + ^{0}_{1}e$$

$$^{15}_{7}N + ^{1}_{1}H \rightarrow ^{12}_{6}C + ^{4}_{2}He$$

$$4\,^{1}_{1}H \rightarrow ^{4}_{2}He + 2\,^{0}_{1}e + 38$$

reaksiyonunun oluşabileceğini gösteriniz.

17–9) Bir mol a) elektron b) proton c) nötron enerjiye dönüştüğünde kaç kalori enerji oluşur?

17–10) Yarılanma süresi 9 saat olan radyoaktif bir elementin (7/8)'inin bozunması için geçmesi gereken süre kaç saattir?

17–11) 1 gram U–235 çekirdeğinin parçalanmasıyla açığa çıkan enerji yaklaşık kaç kJ'dür?

17–12) Radyoaktif bir element a) 1 α ve 2β^- b) 2α ve 1β^- ışıması yaptığında proton ve nötron sayıları nasıl değişir?

17–13) Radyoaktif bir cisim arka arkaya 10 defa α ve 8 defa β^- ışıması yaparsa atom ve kütle numaraları nasıl değişir?

17–14) Bir çekirdek reaksiyonununda açığa çıkan enerji, 200 gün boyunca her gün 10 ton suyu 20°C den 95°C ye ısıtmak için kullanılmaktadır. Bir nükleer reaktörde gerçekleştirilen bu işlemde, kullanılan radyoaktif çekirdeğin enerjiye dönüşen miktarı ne kadardır? (Suyun spesifik ısısı 4,18 J / g°C dir)

17–15) $^{10}_{5}B + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{13}_{6}C + {}^{1}_{1}H$ reaksiyonunda 2 mol B–10 izotobunun nükleer reaktörde enerjiye dönüşmesinde açığa çıkan enerjiyi sağlamak için; kg başına 800 kcal veren kaliteli kömürden ne kadar gerekir?

(Gerçek kütleler) $^{4}_{2}He$ =4,001507, $^{13}_{6}C$ = 13,00335, $^{1}_{1}H$ = 1,00783 akb, $^{10}_{5}B$ = 10,012939 akb

17–16) 10^{-8} g Ra–226 izotobu içeren bir radyoaktif kaynak, verimi % 50 olan bir sayıcıda dakikada 10900 sayım veriyor. Radyumun yarılanma süresini bulunuz.

17–17) Yarılanma süresi 241 gün olan Th–234 izotobunun bozunma sabiti λ ne kadardır?

17–18) Yarılanma süresi 14,3 gün olan radyoaktif fosfordan 0,5 mg bulunmaktadır. Ne kadar zaman sonra bu maddeden $4,84 \times 10^{-4}$ mg kalır?

17–19) Th– 232'nin yarılanma süresi $1,39 \times 10^{10}$ yıldır. Th, bozunarak Pb–208 izotobuna dönüşmektedir. Bir taşta $^{208}Pb/^{232}Th$ oranının 7/1 olduğu bulunmuştur. Buna göre bu taşın yaşı yaklaşık kaç yıldır?

17–20) 1 Curie'lik radyoaktiflik gösteren bir izotop kaç Rutherford'luk ve kaç Becquerel'lik radyoaktiflik gösterir?

17–21) Aşağıdaki çekirdek reaksiyonlarını tamamlayınız.

a) $^{7}_{3}Li + {}^{1}_{1}H \rightarrow {}^{4}_{2}He + ?$

b) $^{9}_{4}Be + {}^{2}_{1}H \rightarrow {}_{5}B + {}^{1}_{0}n$

c) $_{5}B + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{7}_{3}Li + {}^{4}_{2}He$

d) $^{197}_{79}Au + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}_{79}Au + \gamma$

e) $^{11}_{5}Be + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{14}_{6}C + ?$

17–22) Aşağıda kısaltılmış şekilde gösterilen çekirdek reaksiyonlarını yazınız.

a) $^{13}_{6}C\,(p, \gamma)\,{}^{14}_{7}N$ b) $^{15}_{7}N\,(p, \alpha)\,{}^{12}_{6}C$

c) $^{2}_{1}H\,(D, n)\,{}^{3}_{2}He$ d) $^{11}_{5}B\,(\alpha, p)\,{}^{14}_{6}C$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

17–23) Canlı bir bitkideki C–14 izotobunun bozunma hızı 1g madde için yaklaşık 15sayım/dak olarak bilinmektedir. Bir mağarada bulunan ağaçtan yapılı eski bir eşyadan alınan 1 gramlık örneğin 1,7 sayım/dak. radyoaktiflik gösterdiği ölçüldüğüne göre bu eşyanın yaklaşık yaşı nedir? (C–14 izotobunun yarılanma süresi 5770 yıldır.)

17–24) Bir maddenin altıncı yarılanma sonunda 1181,25 gramı bozunmaya uğradığına göre başlangıçtaki miktarını hesaplayınız.

17–25) Radyoaktif bir maddenin üçüncü yarılanma sonunda % 87,5'u bozunduğuna göre bu maddenin başlangıçtaki kütlesi kaç birimdir?

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM XVIII

AMETALLER

Elementler metaller ve ametaller olmak üzere iki ana guruba ayrılabilir. Metaller ve ametallerin genel özellikleri karşılaştırıldığında, birbirleriyle tamamen zıt özelliklere sahip oldukları görülür. Örneğin, metaller ısı ve elektriği çok iyi ilettikleri halde, ametallerin ısı ve elektrik iletkenliği çok düşüktür. Bazı elementler ise hem metalik hem de ametalik özelliklere sahiptirler ve yarımetal olarak isimlendirilirler. Bu elementler yarımetal olarak adlandırıldıkları halde, kimyasal özellikleri ametallere daha yakındır; bu nedenle, ayrı bir bölüm halinde incelenmeyip, ametallerle birlikte ele alınacaktır. Bu bölümde bazı önemli ametal ve yarımetaller ile bunların oluşturdukları bileşikler ve özellikleri incelenecektir.

18–1 AMETAL VE YARIMETALLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ

Ametal elementleri; H,C, N, P, O, S, Se, halojenler ve asal gazlardır. Ametallerin herbiri, kendine özgü birtakım özelliklere de sahip olmakla birlikte, genel olarak aşağıda özetlenen davranışları gösterirler.

a) Az sayıda elektron alarak asal gazların elektron dizilişine sahip olabildikleri gibi, değerlik tabakasındaki elektronların bir kısmını veya tamamını da verebilirler; dolayısıyla genel olarak negatif değerlik kazanmakla birlikte, pozitif değerlik te alabilirler. Örneğin; klor, KCl bileşiğinde –1 değerlikli, $KClO_4$ (potasyum perklorat) ve $KClO_3$ (potasyum klorat) bileşiklerinde ise sırasıyla +7 ve +5 değerliklidir.

b) Pek çoğu, oda şartlarında iki atomlu gaz molekülleri halinde bulunmakla birlikte (H_2, N_2, O_2, F_2, Cl_2), bazıları sıvı (brom) ve katı (iyod, kükürt, karbon) halde de bulunabilirler.

c) Ametaller yalıtkan özellik gösterirler; yani ısı ve elektrik iletkenlikleri çok düşüktür. Çünkü değerlik tabakasında yer alan orbitallerin çoğu tam doludur ve bu orbitallerde yer alan elektronlar atomun çekirdeği tarafından kuvvetle çekilirler, dolayısıyla serbestlikleri engellenir.

d) Ametaller, metallerle iyonik bileşikler, kendi aralarında ise kovalent bileşikler oluştururlar.

e) İyonlaşma enerjileri, elektron ilgileri ve elektronegatiflikleri yüksektir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

f) Katı haldeki ametaller, metallerin aksine mat (parlak olmayan) bir görünüme sahiptirler.

g) Ametallerin oksijen ile oluşturdukları bileşikler (ametal oksitleri) asidik özellik gösterirler.

Yarı metaller; B, Si, Ge, As, Sb, Te, Po ve At dir. Metalik ve ametalik karakter arasında kalan birtakım özelliklere sahiptirler. Elektriksel iletkenlikleri, metallerden daha düşük ametallerden ise daha yüksektir ve yarı iletken davranış gösterirler. Oda şartlarında katı halde bulunurlar, negatif ve pozitif değerlikli olabilirler. Metallerle ve ametallerle bileşik oluşturabilirler, oksitleri amfoterdir; yani hem asidik hem de bazik özellik gösterirler.

18-2 HİDROJEN VE BİLEŞİKLERİ

Hidrojen; yerkabuğunda, denizlerde ve atmosferde bulunan bir elementir; oksijen ile, canlı hayatının devamı için çok büyük bir öneme sahip olan suyu oluşturur. Kömür, petrol ve doğal gazın bileşiminde bulunan hidrokarbon bileşikleri, hidrojenin karbon ile etkileşimi sonucunda oluşurlar. Bitkilerde ve hayvansal maddelerde bol miktarda hidrojen bulunur.

Hidrojenin ${}_{1}^{1}H$, ${}_{1}^{2}H$ ve ${}_{1}^{3}H$ olmak üzere üç izotopu bulunur; bunlardan ikinci ve üçüncüsü sırasıyla döteryum (D) ve tiridyum (T) olarak isimlendirilir. Hidrojen izotoplarından sadece tiridyum radyoaktif özellik gösterir.

Hidrojen; metallerin su ,sulu asitler ve sulu bazlar ile reaksiyonu sonucunda elde edilir . Na, K ve Ca gibi çok aktif olan alkali ve toprak alkali metalleri, oda sıcaklığında su ile etkileşerek H_2 gazı oluştururlar.

$$2\,Na\,(k) + 2\,H_2O \rightarrow 2\,NaOH(sulu) + H_2\,(g)$$

Mg ve Fe gibi aktifliği daha düşük olan metaller ise ancak kızgın su buharı ile reaksiyona girebilirler.

$$3Fe\,(k) + 4\,H_2O(g) \rightarrow Fe_3O_4\,(k) + 4\,H_2(g)$$

Mg, Zn, Fe, Sn, Pb ve diğer birçok metal sulu asitlerle reaksiyona girdiğinde hidrojen gazı oluştururlar. Fakat Fe, Sn ve Pb gibi aktifliği çok düşük olan metallerin H_2 gazı çıkarabilmesi için derişik asit kullanmak gereklidir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$Zn(k) + 2HCl(sulu) \rightarrow ZnCl_2(sulu) + H_2(g)$$
(derişik)

veya

$$Zn(k) + 2H^+(sulu) \rightarrow Zn^{2+}(sulu) + H_2(g)$$

Bazı metallerin, alkali çözeltiler ile etkileşmesi sonucunda da H_2 gazı elde edilebilir.

$$Zn(k) + 2OH^-(sulu) + 2H_2O \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}(sulu) + H_2(g)$$

Hidrojen gazı elde etmek için kullanılan diğer bir yöntem suyun elektrolizidir. Elektroliz yapılırken akımın geçişini sağlamak (yani suyun iletkenliğini arttırmak) amacıyla, suya bir miktar asit ilave edilmelidir.

$$2H_2O \xrightarrow{\text{elektroliz}} 2\,H_2(g) + O_2(g)$$

Endüstride H_2 gazı eldesi, sulu NaCl çözeltisinin elektroliziyle gerçekleştirilir ve bu sırada NaOH te elde edilir.

$$2NaCl(sulu) + 2\,H_2O \xrightarrow{\text{elektroliz}} 2\,NaOH(sulu) + H_2(g) + Cl_2(g)$$

Kok kömürünün su buharıyla etkileşimi sonucunda da H_2 gazı elde edilir; fakat su buharı çok yüksek sıcaklıkta olmalı ve katalizör kullanılmalıdır.

$$C(k) + 2\,H_2O\,(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2(g)$$

Renksiz ve kokusuz olan hidrojen gazının en önemli özelliği yanıcı olmasıdır.

Hidrojenin Reaksiyonları ve Bileşikleri

Hidrojen, uygun şartlar sağlandığında hemen hemen bütün elementlerle reaksiyon verir. Hidrojenin metaller ile oluşturduğu bileşikler **hidrürler** olarak isimlendirilir (NaH, CaH_2, AlH_3 gibi) ve su ile reaksiyona girerek yeniden H_2 gazı oluştururlar.

$$2K(k) + H_2(g) \rightarrow 2KH\,(k)$$

$$2KH + H_2O \rightarrow H_2(g) + 2\,KOH\,(sulu)$$

Lityum hidrür ve sodyum hidrürün, $AlCl_3$ veya BCl_3 ile etkileşiminden oluşan bileşikler, organik sentez reaksiyonlarında indirgen olarak kullanılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$4\,NaH(k) + AlCl_3(k) \xrightarrow{eter} NaAlH_4(k) + 3\,NaCl$$

$$4\,LiH(k) + BCl_3(k) \xrightarrow{eter} LiBH_4(k) + 3\,LiCl$$

Hidrojen, oksijen ile reaksiyona girerek su oluşturur ve bu reaksiyonda önemli derecede ısı açığa çıkar. Sözkonusu reaksiyonda oluşan ısı erime noktaları çok yüksek olan Pt, Al_2O_3 ve SiO_2 gibi maddeleri eritmek için kullanılarak **otojen kaynak** işlemi gerçekleştirilir (reaksiyonda açığa çıkan ısı ile 2800°C lik sıcaklık elde edilebilir). Hidrojen ve oksijen gazlarından oluşan karışım, özellikle H_2/O_2 oranı 2/1 olduğunda çok patlayıcıdır; bu nedenle roketlerde yakıt olarak kullanılır.

$$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g) \qquad \Delta H° = -286\ kJ/mol$$

Yüksek basınç ve sıcaklıkta, azot ve hidrojen gazları arasındaki reaksiyon amonyak oluşumuyla sonuçlanır. Sudaki çözünürlüğü çok yüksek olan amonyak, evlerde temizlik için kullanılan maddelerin imalinde önemli bir yer tutar.

$$N_2(g) + 3H_2(g) \xrightarrow{katalizör} 2NH_3(g)$$

Hidrojen yüksek sıcaklıklarda birçok metal oksidin oksijeniyle su vermek üzere birleşir ve metal oksitlerini metale indirger. Bu tür reaksiyonlar metallürjide kullanılır.

$$Fe_2O_3(k) + 3H_2(g) \rightarrow 2Fe(k) + 3H_2O$$

$$CdO(k) + H_2(g) \rightarrow Cd(k) + H_2O$$

18–3 BOR VE BİLEŞİKLERİ

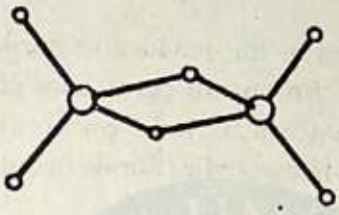
Bir yarımetal olan bor doğada daima bileşikleri halinde bulunur; sert, gri ve parlak bir görünüme sahiptir. En önemli bor mineralleri Borakalsit $CaB_4O_7 \cdot 4H_2O$, Boraks (tinkal) $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$, Pandermit $Ca_2B_6O_{11} \cdot 3H_2O$, kolemanit $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$ ve Borasittir ($2Mg_3B_8O_{15} \cdot MgCl_2$). Yüksek sıcaklıkta iyi bir indirgen olarak davranır. Bor saf ve kristal halinde BBr_3'ün yüksek sıcaklıkta (yaklaşık 1500°C) hidrojen ile indirgenmesiyle oluşur.

$$2\,BBr_3(g) + 3\,H_2(g) \rightarrow 2\,B(k) + 6\,HBr(g)$$

Bor'un hidrojen ile oluşturduğu bileşikler **boran** olarak isimlendirilir; bunlar, genel formülleri B_nH_{2n+2} olan bir seri oluştururlar. Sözkonusu serinin ilk üyesi BH_3 tür ve dimerleşmiş halde kararlıdır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Diboran'da (B_2H_6)ise hidrojen atomları iki bor atomu arasında köprü ödevi görerek BH_3 moleküllerini birbirine bağlar. Şekil 18-1'de diboran'ın yapısı gösterilmiştir.



Şekil 18-1: Diboran (B_2H_6)'ın yapısı

Bor yüksek sıcaklıkta halojenler ile reaksiyona girdiğinde BX_3 genel formülüyle gösterilen bor trihalojenürler oluşur. Bor trihalojenürlerinde, bor'un okteti tamamlanmadığı için bu bileşikler Lewis asidi* olarak davranırlar.

$$2B + 3X_2 \rightarrow 2BX_3$$

$$BX_3 + :NH_3 \rightarrow X_3B{-}NH_3$$

Borik asit (H_3BO_3) ve boratlar, bor'un en önemli bileşiklerini oluştururlar. Borik asit kristali, üçgen düzlem yapısındaki $B(OH)_3$ moleküllerinin hidrojen bağlarıyla birarada tutulmasıyla oluşmuştur. Borik asit zayıf bir monoprotik asittir (K_a=6,0 x 10^{-10}); sulu ortamda hidrojen atomlarından birini suya vermek yerine, H_2O'dan OH^- iyonu uzaklaştırmak suretiyle asit özellik kazanır. Borik asit bir Lewis asididir; sudan bir elektron çifti kabul ederek oktetini tamamlar ve tetrahedral yapıdaki borat, $B(OH)_4^-$ anyonunu oluşturur.

$$B(OH)_3 + H_2O \rightarrow B(OH)_4^- + H^+$$

* Bir bağ oluşturmak üzere, diğer bir molekül veya iyondan bir elektron çiftini kabul eden maddeler Lewis asidi olarak isimlendirilirler.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Borik asit ısıtıldığında, su kaybederek metaborik asit (HBO_2); ısıtmaya devam edilirse yeniden su kaybı ile bor trioksit (B_2O_3) elde edilir.

$$2\,H_3BO_3 \xrightarrow[-2H_2O]{\text{ısı}} 2\,HBO_2 \xrightarrow[-H_2O]{\text{ısı}} B_2O_3$$

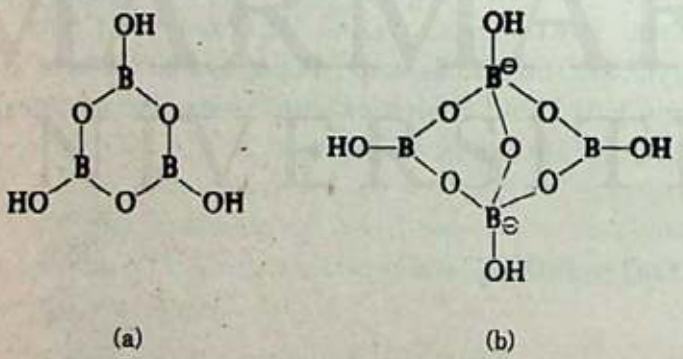
B_2O_3 görünüşü cama benzeyen bir maddedir. Borik asit tuzları, **boratlar** olarak isimlendirilir. En önemli borat bileşiği $Na_2[B_4O_5(OH)_4)].8H_2O$ şeklindeki sodyum tetraborattır; daha çok boraks olarak bilinir ve $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$ fürmülüyle gösterilir. Boraksın sulu çözeltisi hidroliz nedeniyle baziktir.

$$B_4O_5(OH)_4^{2-} + 5\,H_2O \rightarrow 4\,H_3BO_3 + 2\,OH^-$$

Kalsiyum ve magnezyum borat bileşikleri suda çözünmediklerinden, boraks suyun sertliğini gidermek yani Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarını sudan uzaklaştırmak için kullanılır. Şekil 18–2'de metaborik asit ve tetraborat anyonunun yapıları gösterilmiştir.

Diğer önemli bir borat bileşiği sodyum perborattır. Sodyum perborat ($NaBO_2$), borik asit ve NaOH'in H_2O_2 ile reaksiyonundan elde edilir. Çamaşır tozları; sabun, soda ve boratların karışımından oluşur.

$$H_3BO_3 + NaOH + H_2O_2 \longrightarrow NaBO_2 \cdot H_2O_2 + 2\,H_2O$$



Şekil 18-2: Metaborik asit (a) ve tetraborat anyonunun (b) yapıları.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

18–4 KARBON VE BİLEŞİKLERİ

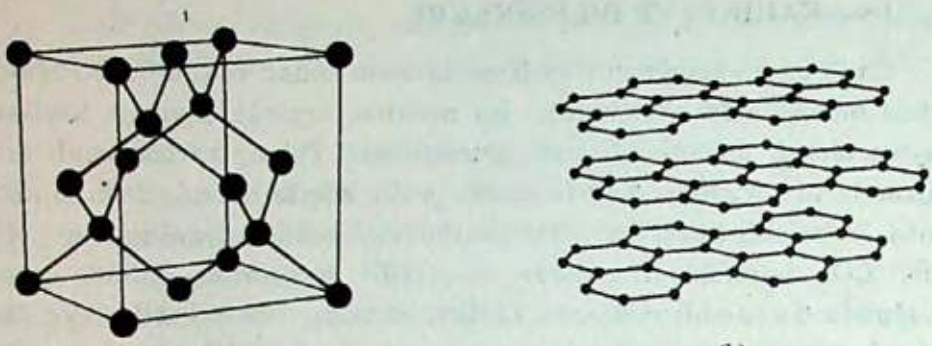
Canlı organizmaların neredeyse tamamı sudan ve çok fazla sayıda karbon bileşiğinden oluşmuştur. Bu nedenle, organik kimyayı karbon kimyası olarak da adlandırmak mümkündür. Fakat, karbon canlı organizmaların haricinde; doğada elmas, grafit, kömür halinde de bulunur. Ayrıca, hidrojenli bileşikleri (hidrokarbonlar) halinde doğal gaz ve petrolde, CO_2 halinde atmosferde ve çeşitli mineraller halinde yerkabuğunda da önemli miktarda karbon bulunur. Organik bileşikler dışında kalan karbon bileşikleri inorganik karbon bileşikleri olarak isimlendirilir. Organik bileşikler Bölüm XX de çok ayrıntılı bir şekilde ele alınacağından, bu bölümde karbonun yalnız inorganik bileşikleri üzerinde durulacaktır.

Karbonun elmas ve grafit olmak üzere iki allotropu* mevcuttur. Elmasda, her karbon atomu bir tetrahedralin köşelerinde bulunan dört karbon atomuna kovalent bağ ile bağlıdır; tetrahedralin köşelerinde bulunan atomlar da diğer üç karbona bağlıdır (Şekil 18-3-a). Elmas kristalindeki yapının bozulması için çok fazla sayıda kovalent bağın kopması gereklidir; bu nedenle elmas çok serttir. Karbonun diğer allotropu grafitte ise her karbon atomu kendisine en yakın olan üç karbon atomuna bağlanarak, altıgen halkalar şeklinde, aynı düzlem üzerinde bulunan bir tabaka yapısı oluşmuştur. Bu tabaka üzerinde karbon atomları birbirine sp^2 hibrit orbitalleriyle bağlıdır. Karbon atomlarında hibritleşmeye katılmayan p orbitalleri, düzlemsel yapının altına ve üstüne doğru yönlenmiştir. Dolayısıyla, tabaka içinde kalan bağlar kuvvetli iken, tabakalar arasındaki yapı ise daha zayıftır. Bunun en kuvvetli kanıtı, tabakada yer alan atomlar arasındaki uzaklığın 141 pm, tabakalar arasındaki uzaklığın ise 335 pm olmasıdır (Şekil 18-3-b). Grafit, tabakalar arasında kalan p orbitallerindeki elektronların serbest hareket edebilmeleri sonucunda çok iyi bir iletkendir ve bu nedenle elektrod malzemesi olarak kullanılır. Ayrıca, tabakalar birbiri üzerinden kolayca kayabildiği için, grafit çok yumuşaktır. Buna bağlı olarak, kurşun kalemlerde yazı yazmayı sağlayan madde grafittir ve kalem kullanılırken grafitin tabakaları birbiri üzerinden kayarak kağıda geçer.

---

* Bir elementin birden fazla kristal şeklinde bulunmasına allotropi; bu kristal şekillerine de allotroplar adı verilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



(a) (b)

Şekil 18-3: Elmas (a) ve grafitin (b) yapısı

Karbon, kısıtlı miktarda O_2 ile yakıldığında, renksiz ve kokusuz bir gaz olan karbonmonoksit gazı elde edilir.

$$2C\,(k) + O_2(g) \rightarrow 2CO(g)$$

Kok kömürü üzerinden, yüksek sıcaklıkta su buharı geçirilirse, CO(g) ve $H_2(g)$ karışımı elde edilir; bu karışım **su gazı** olarak isimlendirilir ve endüstride yakıt olarak kullanılır. CO gazı, kandaki hemoglobin maddesini bağlayarak oksijen taşınmasını engellediğinden zehirleyici özellik taşır; kokusuz olması, bu tehlikeli niteliği arttıran bir unsurdur. Karbonmonoksit indirgen bir bileşiktir; havada CO_2 oluşturmak üzere yanar, metal oksitlerini metale indirger.

$$2\,CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,CO_2(g)$$

$$CuO(k) + CO(g) \rightarrow Cu(k) + CO_2(g)$$

Karbondioksit, yüksek sıcaklıkta ve aktif kömür katalizörlüğünde Cl_2 ile reaksiyona girerek, karbonil klorür ($COCl_2$) gazını oluşturur; bu gaz çok zehirli bir gaz olması nedeniyle, ne yazık ki kimyasal silah olarak kullanılabilmektedir.

$$CO(g) + Cl_2(g) \rightarrow COCl_2(g)$$

Renksiz ve kokusuz bir gaz olan CO_2, karbon ve karbon içeren bileşiklerin oksijenin fazlasıyla yakılması ile elde edilebildiği gibi, çeşitli metal karbonatların ısıtılmasıyla da oluşur.

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

$$CaCO_3(k) \xrightarrow{\text{ISI}} CaO(k) + CO_2(g)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

CO_2 gazının aşırı soğutulmasıyla elde edien katı karbondioksit **kuru buz** olarak isimlendirilir. CO_2 gazının yoğunluğu havadan daha düşük olduğu için, yangın söndürücülerde sıvı karbondioksit kullanılır ve dolayısıyla yanan cisimler üzerine püskürtüldüğü zaman hava ile teması önler. Karbondioksit gazı, su içerisinde dikkate değer bir ölçüde çözünerek zayıf diprotik bir asit olan karbonik asidi oluşturur.

$$CO_2(g) + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3(sulu)$$

Karbon, kükürt ile birlikte ısıtılırsa karbon sülfür (CS_2) oluşur. Karbon sülfür, yanıcı ve zehirli bir bileşiktir; klor gazı ile reaksiyonundan karbontetraklorür (CCl_4) elde edilir. Karbontetraklorür yağlar için iyi bir çözücüdür ve bu nedenle yağ lekelerini temizlemek için kullanılabilir; ancak aynı zamanda zehirlidir ve kolayca derinin içine sızabilir.

$$C(k) + 2S(k) \rightarrow CS_2(k)$$

$$CS_2(g) + 3Cl_2(g) \rightarrow CCl_4(g) + S_2Cl_2(g)$$

Metal oksitlerin karbon ile ısıtılmasıyla, kalsiyum karbür (CaC_2) bileşiği elde edilir; bu bileşiğin su ile reaksiyonundan $Ca(OH)_2$ ve asetilen (C_2H_2) oluşur.

$$CaO + 3C \xrightarrow{\text{ısı}} CaC_2 + CO$$

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

Metan ve amonyak karışımının, yüksek sıcaklıkta havada yakılmasıyla hidrojen siyanür (HCN) elde edilir. HCN, zayıf bir asittir; alkali metal tuzu, kükürt ile reaksiyona girerek sodyumtiyosiyanat bileşiğini oluşturur. Tiyosiyanat iyonu (SCN^-) Fe^{3+} iyonu ile koyu kırmızı renkli bir kompleks iyon oluşturduğundan, Fe^{3+} iyonunun belirlenmesinde önemlidir.

$$2\,CH_4 + 2\,NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2\,HCN + 6\,H_2O$$

$$NaCN + S \rightarrow NaSCN$$

$$SCN^- + Fe^{3+} \rightleftharpoons FeSCN^{2+}$$

Demirtiyosiyanat kompleksi
(kırmızı renkli)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

18–5 AZOT, FOSFOR VE BİLEŞİKLERİ

Azot ve Bileşikleri

Atmosferde %78 oranında bulunan azot, yerkabuğunda şili güherçilesi ($NaNO_3$) şeklinde bulunur. N_2 endüstriyel olarak, sıvı hale getirilen havanın fraksiyonlu destilasyonu ile elde edilir. Renksiz ve kokusuz bir gaz olan azot gazı, NH_4Cl ve $NaNO_2$ ile doyurulmuş bir çözeltinin ısıtılmasıyla veya sodyum azotür'ün kuru kuruya ısıtılmasıyla da elde edilebilir.

$$NH_4Cl\,(sulu) + NaNO_2(sulu) \xrightarrow{ısı} NaCl(sulu) + N_2(g) + 2H_2O$$

$$2\,NaN_3(k) \xrightarrow{ısı} 2\,Na(s) + 3\,N_2(g)$$

Azot, aynı periyotta kendisinden sonra gelen oksijene nazaran daha düşük reaktivite gösterir; reaksiyona girme eğilimi sıcaklığın yükseltilmesiyle arttırılır. N_2, yüksek sıcaklık ve basınçta H_2 ile reaksiyona girerek NH_3 oluşturur. Amonyak üretimi endüstride önemli bir yer tutar; çünkü, gübre olarak kullanılanılan azotlu bileşiklerin üretiminde amonyak başlangıç maddesidir.

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

Azotun hidrojen ile oluşturduğu diğer önemli bileşikler hidrazin (N_2H_4) ve hidroksilamin (NH_2OH)dir; bu bileşiklerde, amonyağın bir hidrojeni sırasıyla $-NH_2$ ve $-OH$ gruplarıyla yer değiştirmiştir. Hidroksil amin, nitrik asidin çeşitli yükseltgen maddeler ile redüksiyonundan oluşur, kuvvetli indirgendir ve amonyak gibi zayıf bir bazdır.

$$2\,NH_3(sulu) + NaClO(sulu) \rightarrow N_2H_4(sulu) + H_2O + NaCl(sulu)$$

$$HNO_3\,(sulu) + 6e^- + 6H^+\,(sulu) \rightarrow NH_2OH\,(sulu) + 2H_2O$$

$$NH_2OH\,(sulu) + H_2O \rightleftharpoons NH_3OH^+\,(sulu) + OH^-\,(sulu)$$

Azotun, hidrojen ve oksijen içeren HNO_3 ve HNO_2 bileşikleri asidik özellik gösterirler. Nitrik asit, NH_3 ve O_2'nin Pt katalizörlüğünde etkileşimini takib eden reaksiyonlar sonucunda sentez edilir. (**Ostwald işlemi**). Bu reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir.

$$4\,NH_3\,(g) + 5\,O_2\,(g) \underset{\longleftarrow}{\xrightarrow{Pt}} 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g)$$

$$2\,NO\,(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2\,(g)$$

$$3\,NO_2\,(g) + H_2O \longrightarrow 2HNO_3\,(sulu) + NO\,(g)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Nitrik asit kuvvetli bir asit ve iyi bir yükseltgendir; NO_3^- iyonu şartlara bağlı olarak NO veya NO_2 ye indirgenerek, aktivitesi hidrojenden küçük olan metalleri yükseltger.

$$Cu(k) + 4\ HNO_3(sulu) \rightarrow Cu(NO_3)_2\ (sulu) + 2\ NO_2(g) + 2\ H_2O$$

derişik

$$3Cu(k) + 8\ HNO_3(sulu) \rightarrow 3Cu(NO_3)_2(sulu) + 2NO(g) + 4\ H_2O$$

seyreltik

Nitröz asidi (HNO_2), nitrik asidin tersine zayıf bir asittir. NO ve NO_2 gazlarından oluşan bir karışımın su ile etkileşmesinden elde edilir.

$$NO(g) + NO_2(g) + H_2O \rightleftharpoons 2\ HNO_2(sulu)$$

Nitröz asidinin tuzları nitritler olarak adlandırılır. Örneğin sodyum nitrit*, NO ve NO_2 gazları karışımının sodyum hidroksit ile reaksiyonundan elde edilir. Nitröz asidi ve nitritlerin, nitrat iyonuna yükseltgenme eğilimi çok yüksek olduğundan kuvvetli indirgendirler.

$$NO(g) + NO_2(g) + 2\ NaOH\ (sulu) \rightarrow 2\ NaNO_2(sulu) + H_2O$$

$$NaNO_2(sulu) + H_2O \rightarrow NaNO_3\ (sulu) + 2e^- + 2\ H^+$$

Azotun oksijen ile etkileşiminden azot oksitler oluşur. Azot oksitleri NO, NO_2, N_2O, N_2O_4 ve N_2O_5 şeklinde çok farklı bileşimlerde olabilirler. NO ve NO_2 molekülleri tek sayıda elektron bulundurduklarından paramagnetiktirler ve serbet radikal halindedirler; bu nedenle çok reaktif ve kararsızdırlar. Örneğin, herhangi bir reaksiyon sonucunda oluşan NO, hemen havanın oksijeniyle birleşerek NO_2'ye dönüşür; NO_2'de bir serbest radikal olduğundan dimerleşerek N_2O_4'e dönüşür.

$$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ NO_2(g)$$

$$2\ NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$$

* $NaNO_2$ ve $NaNO_3$, uzun bir süre etlerin korunması için kullanılmıştır. Bu bileşikler kandaki hemoglobinin yükseltgenmesini önleyerek, etlerin uzun bir süre taze ve kırmızı bir görünümde kalmasını sağlarlar.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Fosfor ve Bileşikleri

Fosfor çok reaktif bir element olduğundan doğada serbest halde bulunamaz; yerkabuğunda fosfat mineralleri halinde bulunur. Fosfor endüstriyel olarak; fosfat kayası, kum ve karbondan oluşan karışımın 1400-1500 C'ye ısıtılmasıyla elde edilir.

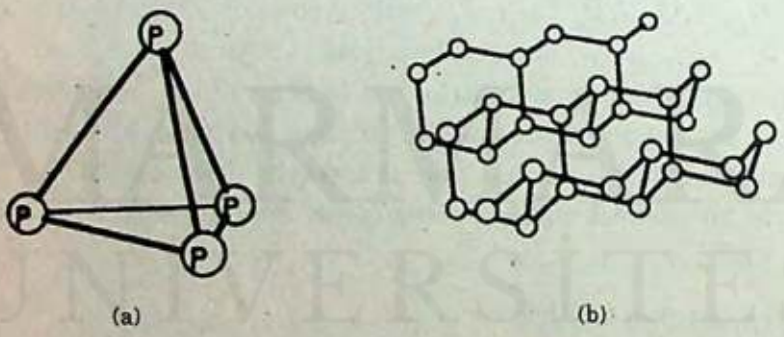
$$2\ Ca_3(PO_4)_2(k) + 6\ SiO_2(k) + 10C(k) \rightarrow 6\ CaSiO_3(s) + 10\ CO(g) + P_4(g)$$

Fosforun; beyaz,kırmızı ve siyah olmak üzere üç allotropu mevcuttur. Bunlardan en çok bilineni beyaz fosfordur ve düzgün dörtyüzlünün köşelerinde bulunan fosfor atomlarından, yani P_4 moleküllerinden oluşmuştur. Beyaz fosfor oldukça reaktiftir ve havada kendiliğinden alev alarak oksitlenir.

$$P_4(k) + 5\ O_2(g) \rightarrow P_4O_{10}(g)$$

$$P_4(k) + 3\ O_2(g) \rightarrow P_4O_6(g)$$

Beyaz fosforun; hava bulunmayan bir ortamda 250°C'ye kadar ısıtılmasıyla kırmızı fosfor, çok yüksek basınçlarda ısıtılmasıyla da siyah fosfor elde edilir. Siyah fosfor, grafite benzeyen tabakalar şeklinde bir yapı oluşturur. Şekil 18-4'de beyaz ve siyah fosforun yapıları gösterilmiştir.



Şekil 18-4: Beyaz fosfor (a) ve siyah fosforun (b) yapıları

Fosfor, fosfor(III)oksit (P_4O_6) ve fosfor(V)oksit (P_4O_{10}) olmak üzere iki oksit bileşiği oluşturur; kısıtlı oksijen içinde yakılırsa P_4O_6, bol oksijen içinde yakılırsa P_4O_{10} elde edilir.

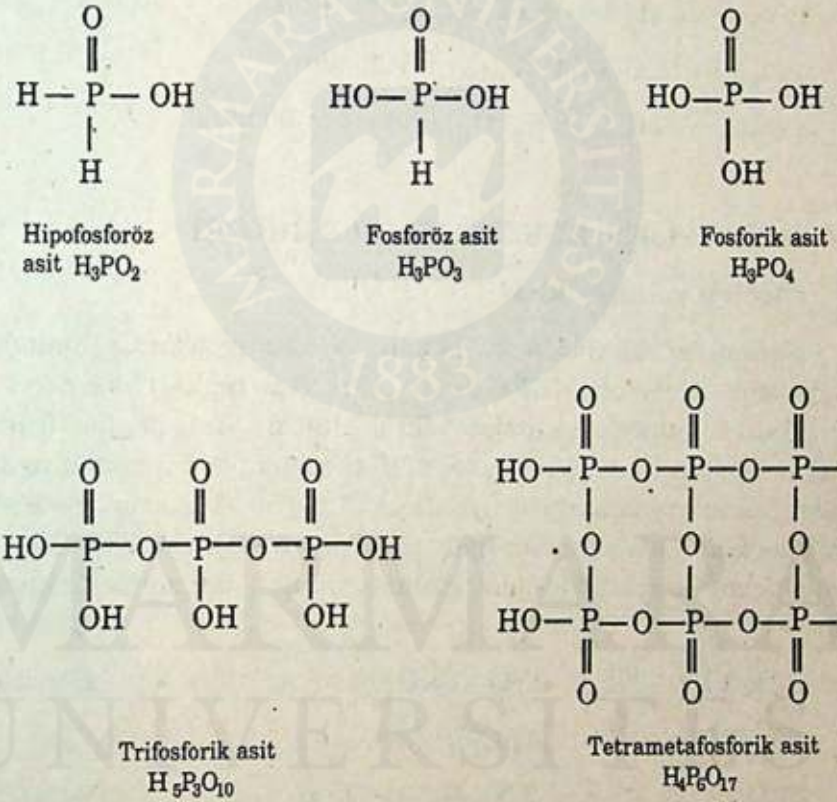
P_4O_{10}'in su ile reaksiyonundan ortofosforik asit (H_3PO_4) elde edilir. (H_3PO_4), 215°C nin üzerine ısıtılırsa pirofosforik asit ($H_4P_2O_7$) oluşturur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$P_4O_{10}(k) + 6\,H_2O \longrightarrow 4\,H_3PO_4(sulu)$$

$$2\,H_3PO_4 \xrightarrow{ISI} H_4P_2O_7 + H_2O$$

Fosforun diğer oksiasitleri, fosforöz ve hipofosforöz asitleridir. Orto fosforik asidin ikiden fazla molekülü, aradan su moleküllerinin ayrılmasıyla metafosforik asitleri oluşturur. Şekil 18-5'te fosfor oksiasitlerinin açık formülleri gösterilmiştir.



Şekil 18-5: Fosforun oksiasitleri

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Fosforun oksiasitlerinin asitliği, O-H guruplarındaki hidrojenlerden kaynaklanır; bu nedenle H_3PO_2, H_3PO_3 ve H_3PO_4 sırasıyla monoprotik, diprotik ve triprotik asitlerdir.

Fosfor, halojenlerle reaksiyona girerek fosfortrihalojenürleri ve fosfor pentahalojenürleri oluşturur; halojenürlerin hidroliziyle de fosforik asit oluşur.

$$2P + 3Cl_2 \rightarrow 2PCl_3$$

$$PCl_3 + Cl_2 \rightarrow PCl_5$$

$$PCl_3(s) + 3\,H_2O \rightarrow H_3PO_3(sulu) + 3\,HCl(sulu)$$

$$PCl_5(k) + H_2O \rightarrow POCl_3(s) + 2HCl(sulu)$$

$$POCl_3(s) + 3H_2O \rightarrow H_3PO_4(sulu) + 3\,HCl(sulu)$$

18-6 OKSİJEN, KÜKÜRT VE BİLEŞİKLERİ

Oksijen ve Bileşikleri

Normal sıcaklıklarda iki atomlu renksiz moleküller halinde bulunan oksijen elementi, -183°C'de sıvı, -218°C'de ise katı hale geçer. Yerkabuğunun ve atmosferin toplam olarak %50 sini oksijen oluşturur. Yerkabuğunda; oksit, karbonat ve sülfat mineralleri halinde bulunan oksijen, insan vücudunun da yaklaşık % 60'ını oluşturur. Endüstriyel olarak havanın sıvılaştırılmasıyla veya suyun elektroliziyle elde edilir. Oksijen içeren birçok bileşiğin ısıtılmasıyla da gaz halinde oksijen elde edilir.

$$2\,HgO(k) \xrightarrow{ISI} 2\,Hg(k) + O_2(g)$$

$$2\,KClO_3(k) \xrightarrow{ISI} 2\,KCl(k) + 3\,O_2(g)$$

$$2\,Na_2O_2(k) \xrightarrow{ISI} 2\,Na_2O(k) + O_2(g)$$

Atmosferin stratosfer tabakasında bulunan ozon (O_3) molekülleri, zararlı ultraviyole ışınları absorblamak suretiyle, yeryüzündeki canlı hayatının devamında çok önemli bir rol oynar. Atmosferde ozon oluşumu basitleştirilmiş olarak aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$O_2 + h\nu \rightarrow O + O$$

$$O_2 + O \rightarrow O_3$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Ozon molekülleriyle atomik oksijenin etkileşmesi ise, ne yazık ki yeniden O_2 moleküllerinin oluşumuyla sonuçlanır.

$$O_3 + O \rightarrow 2\,O_2$$

Atmosferde ozon molekülleri bir taraftan oluşurken diğer taraftan bozunmaktadır. Kozmetik sanayide kullanılan diflorodikloro hidrokarbon bileşikleri bu dengeyi ozunun bozunması yönünde etkilediğinden, birçok ülkede bu maddelerin üretimi yasaklanmış veya sınırlandırılmıştır. Çok güçlü bir yükseltgen olan ozon, sudaki bakterileri etkisiz hale getirmek için de kullanılabilir.

Elementlerin hemen hemen tamamı oksijen ile reaksiyona girerek oksit adı verilen bileşikleri oluştururlar.

$$2\,Na(k) + O_2(g) \rightarrow Na_2O_2(k)$$

$$2\,Mg(k) + O_2(g) \rightarrow 2\,MgO(k)$$

$$C(k) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$$

Değişik değerliğe sahip olabilen metaller, kullanılan metal ile oksijenin miktarlarına ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak farklı oksit bileşikleri oluştururlar. Demir oksitlerinin oluşumu aşağıda gösterilmiştir.

$$2\,Fe\,(k) + O_2\,(g) \xrightarrow{600^\circ C} 2\,FeO\,(k)$$

$$4\,Fe\,(k) + 3O_2\,(g) \xrightarrow{500^\circ C} 2\,Fe_2O_3\,(k)$$

$$3\,Fe\,(k) + 2O_2\,(g) \xrightarrow{500^\circ C} Fe_3O_4(k)$$

Toz demir

Birçok bileşik de oksijen ile reaksiyona girerek oksitleri oluşturur.

$$2\,CdS(k) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2CdO(k) + 2SO_2(g)$$

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g)$$

Oksit bileşikleri; **normal oksitler**, **peroksitler** ve **süperoksitler** olmak üzere sınıflandırılabilir. Bu bileşiklerde oksijenin değerliği sırasıyla O^{2-}, O_2^{2-} ve O_2^{-} şeklindedir; sözkonusu oksitlerin Lewis yapıları aşağıda gösterilmiştir.

$\left[|\overline{O}|\right]^{2-}$ Oksit anyonu

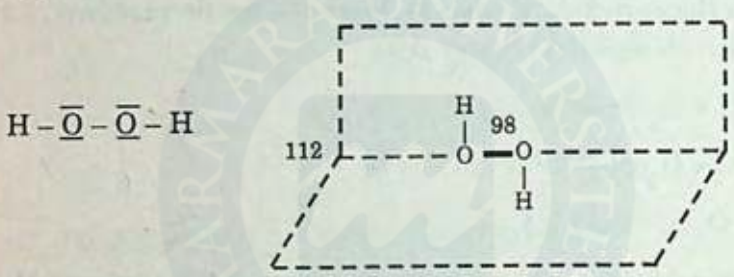
$\left[|\overline{O}-\overline{O}|\right]^{2-}$ Peroksit anyonu

$\left[|\overline{O}-\overline{O}|\right]^{-}$ Süperoksit anyonu

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Oksit anyonları suda çok kararsızdırlar; bu kararsızlık, metal ve ametal oksitlerin su ortamında sırasıyla bazik ve asidik özellik göstermelerine neden olur.

Oksijenin hidrojen ile oluşturduğu bileşiklerden biri su, diğeri ise hidrojen peroksittir (H_2O_2). H_2O_2 molekülünde, O–O bağı oldukça zayıftır ve molekül çok kolay bir şekilde iki $\overline{O}$ – H radikaline parçalanabilir; bu nedenle hidrojen peroksit çok reaktif bir bileşiktir. H_2O_2'in Lewis formülü ve düzlemsel olmayan molekül yapısı Şekil 18-6'da gösterilmiştir.



Şekil 18–6: Hidrojen peroksitin yapısı

Hidrojen peroksit, laboratuvarda baryum peroksitin sülfürik asit ile etkileşmesinden elde edilir;

$$BaO_2(k) + H_2SO_4(sulu) \longrightarrow BaSO_4(k) + H_2O_2(sulu)$$

saf halde ısıtıldığında, şiddetli bir reaksiyon sonucunda bozunarak oksijen gazı oluşturur.

$$2H_2O_2(s) \xrightarrow{ısı} 2H_2O(s) + O_2(g)$$

Laboratuvarlarda kullanılan H_2O_2 %30 luk sulu çözeltisi şeklindedir; bu nedenle bozunma hızı çok yavaştır. Hidrojen peroksit asit ortamda çok kuvvetli bir yükseltgendir;

$$H_2O_2(sulu) + 2\,H^+(sulu) + 2e^- \longrightarrow 2\,H_2O\,(s) \qquad E°=1,77V$$

bu özelliği nedeniyle ağartıcı olarak büyük bir öneme sahiptir. H_2O_2'de oksijen atomunun değerliği –1 olduğundan indirgen olarak da davranabilir.

$$H_2O_2(sulu) \longrightarrow O_2(g) + 2\,H^+(sulu) + 2e^-$$

Metal oksitleri, suda çözündüklerinde bazik özellik, ametal oksitleri ise asidik özellik gösterirler.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$Na_2O(k) + H_2O(s) \rightarrow 2\,NaOH(sulu)$

$CaO(k) + H_2O(s) \rightarrow Ca(OH)_2(sulu)$

$SO_3(g) + H_2O(s) \rightarrow H_2SO_4(sulu)$

$CO_2(g) + H_2O(s) \rightarrow H_2CO_3(sulu)$

Bazı metal oksitleri ise asitlere karşı baz, bazlara karşı asit; yani hem bazik hem de asidik özellik gösterirler; bu tür oksitler **amfoter oksitler** olarak isimlendirilirler. ZnO ve Al_2O_3 amfoter oksitlere örnek olarak gösterilebilir.

$Al_2O_3(k) + 6H^+(sulu) \rightarrow 2\,Al^{3+}(sulu) + 3\,H_2O$

$Al_2O_3(k) + 2\,OH^-(sulu) + 3\,H_2O \rightarrow 2Al\,(OH)_4^-(sulu)$

Alüminat anyonu

$ZnO(k) + 2\,H^+(sulu) \rightarrow Zn^{2+}(sulu) + H_2O$

$ZnO(k) + 2\,OH^-(sulu) + H_2O \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}(sulu)$

Çinkat anyonu

Kükürt ve Bileşikleri

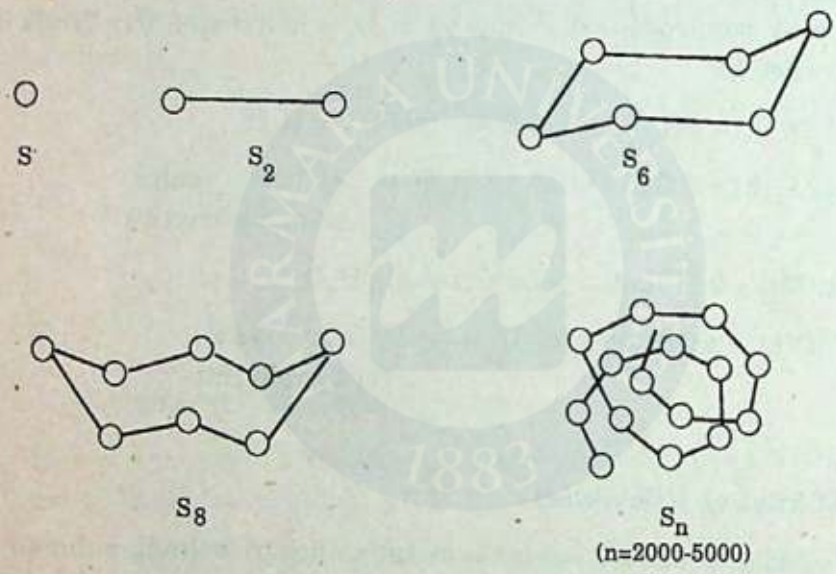
Doğada, elementel halde ve metal sülfürleri halinde bulunan kükürdün; rombik, monoklinik ve amorf olmak üzere çeşitli allotropları mevcuttur. Kükürt molekülleri; S_2, S_6, S_8 ve S_n (n=2000–5000) şeklinde olabilir (Şekil 18-7). Rombik ve monoklinik kükürt kristal yapıdadır ve her iki kristal yapısı, sekiz üyeli S_8 moleküllerinin düzenli bir şekilde biraraya gelmesiyle oluşmuştur. Rombik kristal yapısı, oda sıcaklığında kükürdün en kararlı allotropik şeklidir; çok yavaş olarak ısıtıldığında, 96°C'de iğne şeklindeki monoklinik kristal yapısına dönüşür. Isıtma işlemine devam edilirse, kükürt 119°C'de erir; 160°C civarında, taç şeklindeki S_8 moleküllerinde halka açılması gerçekleşir ve bunlar biraraya gelerek uzun spiral şeklindeki zincirler oluştururlar. S_8 halkalarının açılması ve biraraya gelmesi nedeniyle sıvı kükürt, 160°C civarında çok viskoz (yoğun) dur; su içine dökülerek birdenbire soğutulursa, kauçuk gibi esnek bir özelliğe sahip olan amorf (plastik) kükürt oluşur. 160°C'den sonra ısıtmaya devam edilirse, 445°C'de sıvı kükürt kaynar ve gaz haline geçer; gaz fazında hala S_8 molekülleri mevcuttur, sıcaklık arttırılmaya devam edilirse, sırasıyla S_6, S_4, S_2 molekülleri ve S atomları

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

oluşur. Oda sıcaklığındaki rombik kükürdün ısıtılmasıyla gerçekleşen olaylar aşağıda özetlenmiştir.

$$S_8\,(\text{rombik}) \xrightarrow{96^\circ C} S_8(\text{monoklinik}) \xrightarrow{119^\circ C} S_8(\text{sıvı}) \xrightarrow[\text{Halka açılması}]{160^\circ C} (S_8)_n(\text{sıvı})$$

$$\xrightarrow{445^\circ C} S_8(g) \longrightarrow S_6(g) \longrightarrow S_4(g) \xrightarrow{1000^\circ C} S_2(g) \xrightarrow{2000^\circ C} S(g)$$



Şekil 18-7: Kükürde ait farklı molekül yapıları.

Kükürt, doğadaki kükürt yataklarından elde edilir. Kükürt yataklarına yüksek basınç altında, aşırı ısıtılmış su yollanarak kükürt eritilir; eritilen kükürt su ile karışmış haldedir ve basınçlı hava yardımıyla yüzeye çıkarılır.

Kükürt havada ısıtıldığında, 350°C'de mavi bir alevle yanarak kükürtdioksit (SO_2) oluşturur.

$$S(k) + O_2(g) \xrightarrow{\text{ısı}} SO_2(g)$$

SO_2; renksiz, kötü kokulu ve zehirli bir gazdır, -10°C'de sıvılaşır. Bakterileri parçalayan bir etkiye sahip olduğundan bazı meyvelerin korunmasında kullanılır. Pt veya V_2O_5 katalizörlüğünde ısıtılırsa, kükürt trioksit (SO_3) elde edilir.

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$$

Kükürt trioksitin kaynama noktası 45°C, donma noktası ise 17°C'dir; bu nedenle, katı halde çok uçucu bir maddedir ve SO_3 moleküllerinden oluşmuş polimerik bir yapı gösterir. SO_3, çok kuvvetli bir su çekici olduğundan, havadaki nem ile dahi hemen reaksiyona girerek süfürik asit oluşturur.

$$SO_3(g) + H_2O(g) \rightarrow H_2SO_4(g)$$

Bu nedenle, katı haldeki renksiz SO_3 kristalleri ağzı eritilerek kapatılmış olan cam kaplarda saklanır. Baca gazlarından atmosfere ulaşan SO_2, önce SO_3 haline daha sonra da su ile etkileşerek asit yağmuruna dönüşebilir. Bu durum sanayinin yoğun olduğu ve fazla miktarda kükürt içeren yakıtların çok kullanıldığı bölgelerde büyük bir tehlike yaratabilir.

Sülfürik asit (H_2SO_4), endüstride çok büyük öneme sahip olan bir kimyasal maddedir; patlayıcı madde, gübre, boya ve deterjan yapımında kullanılır. Ayrıca, akülerde de elektrolit olarak kullanılır. H_2SO_4'ün endüstriyel olarak üretimi aşağıdaki basamakları içerir ve **kontakt yöntemi** olarak adlandırılır.

1) Kükürdün havada ısıtılmasıyla SO_2 oluşumu.

$$S + O_2 \rightarrow SO_2$$

2) Katalizör kullanılarak SO_2'nin SO_3'e yükseltgenmesi

$$2SO_2 + O_2 \xrightarrow[\text{Pt veya } V_2O_5]{\text{katalizör}} 2SO_3$$

3) SO_3'ün su ile etkileşmesi

$$H_2O + SO_3 \rightarrow H_2SO_4$$

Sülfürik asit üretimi sırasında SO_3'ün su ile direkt reaksiyona girmesine izin verilmez; çünkü bu reaksiyon çok şiddetli olarak gerçekleşir. Bu nedenle, SO_3 gazı %98 lik H_2SO_4 içinden geçirilerek kontrollü bir şekilde,

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

zaman zaman su ilave edilir; eğer hiç su ilave edilmezse, % 100 lük H_2SO_4 ve polisülfürik asitler oluşur.

$$H_2SO_4(s) + SO_3(g) \rightarrow H_2S_2O_7(s)$$
Disülfürik asit (pirosülfürik asit)

$$H_2S_2O_7(s) + SO_3(g) \rightarrow H_2S_3O_{10}(s)$$
Trisülfürik asit

Sülfürik asit %98 lik olarak üretilir ve bu şekilde satılır; dolayısıyla az miktarda su içerir. Bu nedenle %98 lik H_2SO_4, suyun sülfürik asitteki çözeltisi niteliğindedir ve bu çözeltide su tamamen iyonlarına ayrışmış haldedir. Bu özellikten faydalanarak, konsantre sülfürik asit desikatörlerde kurutucu olarak kullanılabilir. H_2SO_4'ün kaynama noktası çok yüksek olduğundan (338°C), bazı maddelerin erime noktasının tayininde de kullanılabilir. Sulu sülfürik asit kuvvetli bir yükseltgendir; aktif metalleri hidrojen gazı çıkışıyla sülfatlara dönüştürür.

$$Zn(k) + H_2SO_4(sulu) \rightarrow ZnSO_4(sulu) + H_2(g)$$

$$Fe(k) + H_2SO_4(sulu) \rightarrow FeSO_4(sulu) + H_2(g)$$

Aktifliği düşük olan metaller, sulu H_2SO_4 ile reaksiyon vermezler; fakat oksitleri, sülfatları haline dönüşür.

$$CuO(k) + H_2SO_4(sulu) \rightarrow CuSO_4(sulu) + H_2O$$

$$HgO(k) + H_2SO_4(sulu) \rightarrow HgSO_4(sulu) + H_2O$$

Derişik sülfirik asit, soğuk olduğunda metallerle reaksiyon vermez; sıcak olarak kullanıldığında, aktif metallere H_2 çıkışı ile, aktifliği düşük olan metallere ise $SO_2(g)$ çıkışı ile etki eder.

$$Cu(k) + 2\,H_2SO_4(sulu) \rightarrow CuSO_4(sulu) + SO_2(g) + 2H_2O$$
derişik ve sıcak

Kükürdün hidrojen ve oksijenle oluşturduğu bileşikler, oksiasitler sınıfına girer. O – O gurubu içeren oksiasitler **peroksiasit**; S – S gurubu içeren oksiasitler ise **tiyoasit** olarak isimlendirilir. Tiyoasitler oldukça kararsızdır; çünkü tiyosülfat ($S_2O_3^{2-}$) iyonları asit ortamda SO_2 ve S'e parçalanır. Tiyosülfat iyonları, sodyum sülfitin bazik ortamda elementel kükürt ile kaynatılmasıyla elde edilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$S_2O_3^{2-} + 2\,H^+ \rightarrow SO_2(g) + S(k) + H_2O$

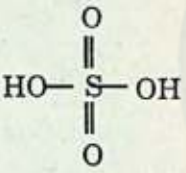
$Na_2SO_3(sulu) + S(k) \xrightarrow{ısı} Na_2S_2O_3(sulu)$

Şekil 18-8'de kükürdün oluşturduğu oksiasitlerin açık formülleri gösterilmiştir. Sülfüröz asidi (H_2SO_3) saf halde elde edilemez; iyi bir indirgen olduğu gibi yükseltgen olarak da kullanılabilir.

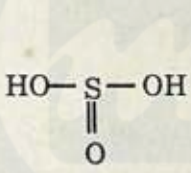
$SO_2(g) + H_2O \rightarrow H_2SO_3(sulu)$

$Cl_2(g) + SO_3^{2-}(sulu) + H_2O \rightarrow SO_4^{2-}(sulu) + 2Cl^-(sulu) + 2H^+$
indirgen

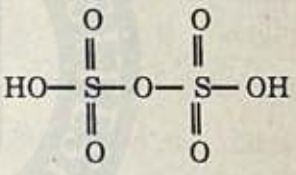
$2\,H_2S\,(g) + 2H^+(sulu) + SO_3^{2-}(sulu) \rightarrow 3S(k) + 3H_2O$
yükseltgen



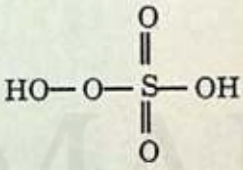
Sülfürik asit
H_2SO_4



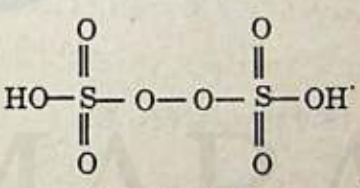
sülfüröz asit
H_2SO_3



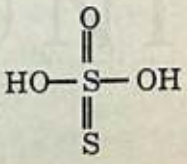
Pirosülfürik asit
$H_2S_2O_7$



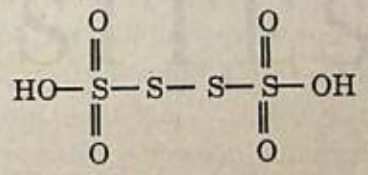
Peroksimonosülfürik asit
H_2SO_5



Peroksidisülfürik asit
$H_2S_2O_8$



Tiyosülfürik asit
$H_2S_2O_3$



Tetratiyosülfürik asit
$H_2S_4O_6$

Şekil 18 - 8: Kükürdün oksiasitleri

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Metaller kükürtle, metal sülfür adı verilen bileşikleri oluştururlar. Alkali ve toprak alkali metal sülfürleri suda çözünür; diğer metal sülfürlerinin sudaki çözünürlüğü çok azdır. Metal sülfürlerinin çoğu asit ortamda iyi çözünür. Asitlerle metal sülfürleri arasındaki etkileşme sonucunda, kötü kokulu ve çok zehirli bir gaz olan hidrojen sülfür elde edilir.

$$FeS\,(k) + 2\,HCl\,(sulu) \rightarrow H_2S(g) + FeCl_2(sulu)$$

Metal katyonlarının sulu çözeltilerinden H_2S gazı geçirildiğinde metal sülfürleri çöker; bu çöktürme işlemi katyonların kalitatif analizinde (tanınmasında) büyük önem taşır. Fakat hidrojen sülfürün sulu çözeltisi zayıf asit özelliği taşıdığından, H_2S gazı geçirilen bir metal iyonu çözeltisinde metal sülfürün çöküp çökmeyeceği ortamın pH'sıyla çok yakından ilgilidir.

$$H_2S(sulu) + M^{2+}(sulu) \rightarrow MS(k) + 2H^+(sulu) \qquad M : metal$$

Metal sülfürlerin çöktürülmesinde kullanılan H_2S çözeltisinin elde edilmesi için kullanılan diğer bir yöntem, tiyoasetamidin hidrolizidir.

$$CH_3CSNH_2 + H_2O \rightarrow CH_3CONH_2 + H_2S(g)$$

$$H_2S(g) + H_2O \rightleftharpoons HS^-(sulu) + H_3O^+(sulu)$$

$$HS^-(sulu) + H_2O \rightleftharpoons S^{2-}(sulu) + H_3O^+(sulu)$$

18–7 HALOJENLER

Periyodik tablonun VII A gurubunda yer alan flor, klor, brom, iyot ve astatin elementleri **halojenler** olarak isimlendirilir. Astatin, oldukça az bulunan doğal radyoaktif bir elementtir. Halojenler çok reaktif olduklarından doğada serbest halde bulunmazlar; halojenür ve oksihalojenür içeren mineraller halinde bulunurlar. Halojen içeren minerallerin en çok bilinenleri; CaF_2 (Fluorspar), Na_3AlF_6 (kriyolit), NaCl (kayatuzu), $MgCl_2$ (acı tuz), NaBr, NaI, $NaIO_3$ ve $NaIO_4$ tır. Klor en fazla bulunan halojendir; brom ve iyot, flor ve klora nazaran daha az bulunur.

Flor, KF'ün susuz HF'deki çözeltisi elektroliz edilerek hazırlanır.

$$2\,KHF_2\,(s) \xrightarrow[\text{ISI}]{\text{elektroliz}} H_2(g) + F_2(g) + 2\,KF(s)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Saf haldeki HF elektriği iletmediği halde, oluşan K^+ ve HF_2^- iyonları elektriksel iletkenliği ve dolayısıyla elektrolizi sağlar. F^- iyonları, dişlerde ve kemiklerde bulunan kalsiyum hidroksiapatit, $Ca_5(PO_4)_3OH$ bileşiğindeki OH^- iyonuyla yer değiştirerek asitlere karşı çok dayanıklı olan sert bir tabaka oluşturur. Bu nedenle, diş macunlarına ve hatta bazı şehir sularına NaF ilave edilmektedir.

Klor, erimiş sodyum klorürün veya sulu sodyum klorür çözeltisinin elektroliziyle hazırlanır.

$$2\,NaCl\,(s) \xrightarrow{\text{elektroliz}} 2Na(s) + Cl_2(g)$$

$$2\,NaCl(sulu) + 2\,H_2O \xrightarrow{\text{elektroliz}} H_2(g) + Cl_2(g) + 2NaOH(sulu)$$

Klor; kumaşların ağartılmasında, kuru temizleme işlemlerinde ve polivinilklorür (PVC) yapımında kullanılır. Ayrıca, bakterileri öldürmek için şehir sularına klor katılır; yüzme havuzlarında da aynı amaçla hipoklorit iyonu (ClO^-) kullanılır.

Tuz yataklarından veya deniz suyundan elde edilen bromür iyonlarının klor ile yükseltgenmesinden ise brom elde edilir.

$$Cl_2(g) + 2\,Br^-(sulu) \rightarrow 2Cl^- + Br_2(g)$$

Brom bileşikleri ateşe dayanıklı kumaş ve plastiklerin yapımında, gümüş bromür de fotoğraf filmlerinin imalinde kullanılır.

İyot, deniz suyundan elde edilen iyodür tuzlarının klor veya brom ile yükseltgenmesinden yada sulu çözeltide $NaIO_3$'ın $NaHSO_3$ ile indirgenmesinden elde edilir.

$$Cl_2(g) + 2\,I^-(sulu) \rightarrow 2Cl^-(sulu) + I_2(g)$$

$$2\,IO_3^- + 5HSO_3^- + H_2O \rightarrow 5HSO_4^- + 2OH^- + I_2$$

İyot içeren organik bileşikler antiseptik olarak kullanılır; örneğin iyodun alkoldeki çözeltisi **tentürdiyot** olarak bilinir ve iyi bir antiseptiktir. AgI, fotoğraf filmlerinin yapımında kullanılır. İyot, büyümeyi sağlayan tiroksin hormonunun yapısında bulunan bir elementtir. Bu hormon, tiroid bezleri tarafından salgılanır; eğer beslenme yoluyla ihtiyaç duyulan miktarda iyot alınmıyorsa, bu durum tiroid bezlerinin genişlemesine neden olur ve **guatr** adı verilen hastalık ortaya çıkar.

Halojenler tipik ametal elementleridir ve genel özellikleri aşağıdaki gibi özetlenebilir:

a) Halojenler, normal şartlarda iki atomlu moleküller halinde bulunurlar (F_2,Cl_2, Br_2, I_2 gibi).

b) Halojen atomları bir elektron alarak asal gazların elektron dizilişine ulaşırlar; bu nedenle kolaylıkla -1 yüklü iyonlar oluştururlar. Flor dışında kalan halojenler, pozitif değerlikte alabilirler.

c) Çok reaktif elementlerdir; metallerle reaksiyona girerek iyonik bileşikler oluşturabildikleri gibi, diğer ametallerle de reaksiyona girerek kovalent bağlı bileşikler oluştururlar.

d) İyonlaşma enerjileri, elektron ilgileri ve elektronegatiflikleri oldukça yüksektir.

e) Standard elektrod potansiyelleri oldukça büyük ve pozitiftir; bu nedenle serbest elementleri kolaylıkla halojenür iyonları haline indirgenebilir.

f) Değişik fiziksel hallerde bulunurlar; oda sıcaklığında, F_2 ve Cl_2 gaz, Br_2 sıvı, I_2 ise katıdır. Çünkü, katı ve sıvı fazda halojen molekülleri arasında van der Waals kuvvetleri sözkonusudur; bu kuvvetler, molekül ağırlığının artmasıyla büyür.

g) Elektronegatifliği en yüksek olan halojen flordur. Periyodik tabloda, elektronegatiflik yukarıdan aşağıya doğru azaldığından, bir halojen, grupda kendisinden sonra geleni bileşiğinden açığa çıkarır. Yani, flor kloru, klor bromu, brom da iyodu bileşiklerinden açığa çıkarır.

$$F_2(g) + 2NaCl(k) \rightarrow 2\ NaF(k) + Cl_2(g)$$

$$Cl_2(g) + 2\ Br^-(sulu) \rightarrow 2\ Cl^-(sulu) + Br_2(s)$$

$$Br_2(g) + 2I^-(sulu) \rightarrow 2Br^-(sulu) + I_2(k)$$

Çizelge 18–1'de halojenlere ait bazı atomik ve fiziksel özellikler gösterilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çizelge 18-1: Halojenlere ait bazı atomik ve fiziksel özellikler

Element	F	Cl	Br	I
Birinci iyonlaşma enerjisi (eV/atom)	17,42	12,96	11,81	10,45
Elektronegatiflik	3,98	3,16	2,96	2,66
Erime noktası (°C)	-220	-101	-7,2	+114
Kaynama noktası (°C)	-188	-34,6	+58,8	+184,4
Oda sıcaklığındaki fiziksel hali	açık sarı gaz	sarı-yeşil gaz	kırmızı-kahverengi sıvı	Mor-siyah katı

Halojenlerin Bileşikleri ve Reaksiyonları

Halojenlerin hidrojen ile etkileşmesinden hidrohalojenürler elde edilir. Halojenler X_2 şeklinde gösterilirse bu reaksiyonlar aşağıdaki gibi yazılır.

$$X_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2\,HX(g)$$

Klor ve özellikle florun hidrojen ile reaksiyonu şiddetli bir şekilde gerçekleşir; brom ve iyot daha yavaş reaksiyon verir. Sözkonusu reaksiyonlar, sağa doğru tam olarak gerçekleşmezler, yani bir denge kurulur.

HF ve HCl, metal halojenürlerin sülfürik asit ile reaksiyonundan da elde edilebilir.

$$CaF_2(k) + H_2SO_4(s) \rightarrow CaSO_4(k) + 2\,HF(g)$$

$$NaCl(k) + H_2SO_4(s) \rightarrow NaHSO_4(k) + HCl(g)$$

Bromür ve iyodürler ise derişik H_2SO_4 ile bromu ve iyodu yükseltgenirler.

$$2\,NaBr(k) + 2H_2SO_4(s) \rightarrow Na_2SO_4(k) + Br_2(g) + SO_2(g) + 2H_2O(g)$$

H_2SO_4'e göre daha zayıf bir yükseltgen olan H_3PO_4'ün, bromür ve iyodürlerle etkileşmesinden ise HBr ve HI oluşur.

$$NaBr(k) + H_3PO_4(s) \rightarrow NaH_2PO_4(k) + HBr(g)$$

$$NaI(k) + H_3PO_4(s) \rightarrow NaH_2PO_4(k) + HI(g)$$

Hidrohalojenürler; fosfor trihalojenürlerin hidroliziyle de hazırlanabilir.

$$PX_3(s) + 3\,H_2O \rightarrow H_3PO_3(sulu) + 3HX(g)$$

Hidrohalojenürler suda oldukça iyi çözünerek asidik özellik gösterirler. HF zayıf, diğerleri ise kuvvetli asittir.

$$HF\,(sulu) \rightleftharpoons H^+\,(sulu) + F^-\,(sulu)$$

$$HCl\,(sulu) \rightarrow H^+\,(sulu) + Cl^-\,(sulu)$$

Halojenler, hidrojen dışındaki ametallerle de reaksiyona girerek ametal halojenürlerini oluştururlar.

$$C(s) + 2Cl_2(g) \rightarrow CCl_4(s)$$

$$2P(k) + 3Cl_2(g) \rightarrow 2PCl_3(s)$$

$$S(k) + Cl_2(g) \rightarrow SCl_2(s)$$

Ametal halojenürleri kovalent bağlı bileşiklerdir. En çok kullanılan ametal halojenür bileşiği karbon tetraklorürdür ve diğerlerinin aksine suda çözünmez; fakat diğer ametal halojenürleri ve birçok madde için iyi bir çözücüdür.

Halojenler, birçok metalle reaksiyona girerek metal halojenürleri oluştururlar.

$$2\,Na\,(k) + Cl_2(g) \rightarrow 2\,NaCl(k)$$

$$Ca(k) + F_2(g) \rightarrow CaF_2(k)$$

Alkali ve toprak alkali metal halojenürleri iyonik karakterleri, dolayısıyla erime ve kaynama noktaları yüksek olan renksiz kristal şeklinde bileşiklerdir. Alüminyum gibi yükseltgenme basamağı ve iyonlaşma enerjisi yüksek olan metallerin halojenürleri ise iyonik karakterleri, dolayısıyla erime ve kaynama noktaları daha düşük olan bileşiklerdir. Ametal halojenürlerinin erime ve kaynama noktaları, metal halojenürlere nazaran belirgin bir şekilde daha düşüktür. Çizelge 18-2'de bazı metal ve ametal halojenürlerinin erime noktaları verilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

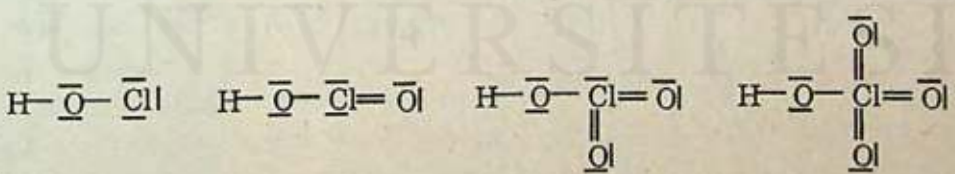
Çizelge 18-2: Bazı metal ve ametal halojenürlerinin erime noktaları(°C)

LiCl	$BeCl_2$	BCl_3	CCl_4	NCl_3	OCl_2
610	405	-107	-23	-27	4
NaCl	$MgCl_2$	$AlCl_3$	$SiCl_4$	PCl_3	SCl_2
808	714	192	-68	-91	-122

Halojenler, birbirleriyle etkileşerek de bileşik oluşturabilirler. Bu tür bileşiklerde; bir halojen atomu, gurupta kendinden önce gelen (yani elektronegatifliği daha yüksek olan) diğer halojen atomlarıyla çevrelenmiştir. BrF_5, BrF_3, ICl_3, ve IF_3 bu tür bileşiklere örnek olarak verilebilir. Katı iyot, sulu iyodür çözeltisiyle etkileşerek triyodür (I_3^-) iyonu oluşturur. Bu nedenle iyot, suda çok az çözündüğü halde, KI çözeltisinde iyi çözünür.

$$I_2(k) + KI(sulu) \rightarrow I_3^-(sulu) + K^+(sulu)$$

Oksijen ve hidrojen içeren halojen bileşikleri, halojenlerin oksiasitleri olarak isimlendirilir. Sözkonusu bileşikler Çizelge 18-3'te gösterilmiştir. Klor, brom ve iyodun çeşitli oksiasitleri bulunmakla birlikte, flor oksiasit bileşikleri oluşturmaz. En çok bilinen ve en fazla kullanılan, klorun oksiasitleridir. Perklorik ($HClO_4$) ve klorik asit ($HClO_3$) kuvvetli asitlerdir; kloröz ($HClO_2$) ve hipokloröz (HClO) asitleri ise suda tam olarak iyonlaşmazlar ve zayıf asittirler. Bazı halojen oksiasitlerinin Lewis formülleri aşağıda örnek olarak gösterilmiştir.



Hipoklöröz asit — Kloröz asit — Klorik asit — Perklorik asit

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Hipokloröz asidi saf halde elde edilemez; klorun suda çözünmesiyle ancak sulu çözeltisi halinde hazırlanabilir.

$$Cl_2(g) + H_2O \rightleftharpoons HClO(sulu) + HCl(sulu)$$

NaOH'in klor ile reaksiyonundan hipokloröz asidin tuzu olan sodyum hipoklorit elde edilir.

$$2\,NaOH(sulu) + Cl_2(g) \rightarrow NaCl(sulu) + NaClO(sulu) + H_2O$$

NaClO kuvvetli yükseltgendir; bu nedenle renk giderici ve beyazlatıcı olarak kulanılır.

Klordioksitin su ile etkileşmesinden kloröz asit ve klorik asit birlikte oluşur. Bu asitlerin tuzu olan klorit (ClO_2^-) ve kloratlar (ClO_3^-) ise klordioksitin alkali çözeltilerle reaksiyonundan elde edilir. Kloratlar, klorun en kararlı oksijenli tuzlarıdır.

$$2\,ClO_2(g) + H_2O \rightleftharpoons HClO_2(sulu) + HClO_3(sulu)$$

$$2\,ClO_2(g) + 2OH^-(sulu) \rightarrow ClO_2^-(sulu) + ClO_3^-(sulu) + H_2O$$

Baz ile reaksiyonun gerçekleştiği ortama H_2O_2 katılırsa, klorat klorite indirgenir.

$$ClO_3^-(sulu) + H_2O_2(sulu) \rightarrow ClO_2^-(sulu) + H_2O + O_2(g)$$

Perklorat asidi, $KClO_4$'ın derişik H_2SO_4 ile etkileşmesinden elde edilir; kuvvetli nem çekici ve güçlü bir yükseltgendir.

$$KClO_4(k) + H_2SO_4(s) \rightarrow KHSO_4(k) + HClO_4(s)$$

Çizelge 18-3: Halojenlerin oksiasitleri

Halojenin değerliği	Klor	Brom	İyot
+1	HClO	HBrO	HIO
+3	$HClO_2$	—	
+5	$HClO_3$	$HBrO_3$	HIO_3
+7	$HClO_4$	—	HIO_4, H_5IO_6, $H_4I_2O_9$

Cl^-, Br^- ve I^- iyonları, sulu çözeltiden gümüş halojenürleri şeklinde çöktürülerek analiz edilir; AgCl, AgBr ve AgI'ün çözünürlük çarpımları birbirinden farklı olduğundan, sözkonusu iyonlar çöktürme

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

yoluyla birbirinden ayrılabilir. Böyle bir işlemde önce AgI, daha sonra AgBr ve en son AgCl çöker.

Br^- ve I^- iyonları içeren bir çözeltiye klorlu su ilave edilirse, Br^- ve I^-, Br_2 ve I_2'a yükseltgenirken, Cl_2 klorür iyonlarına indirgenir; brom ve iyot karbon tetraklorürde moleküler halde (yani Br_2 ve I_2 şeklinde) çözündüğünden, aynı çözeltiye CCl_4 ilave edilerek, sözkonusu halojenler organik çözücüye alınabilirler. Karbon tetraklorürde; I_2 menekşe, Br_2 ise kırmızı renkli bir çözelti oluşturur.

İyot, analitik kimyadaki redoks titrasyonlarında çok yaygın olarak kullanılan bir reaktiftir. Standard bir I_2 çözeltisi çeşitli indirgen maddeleri tayin etmek için; I^- iyonları içeren standard bir çözelti ise yükseltgen maddeleri tayin etmek için kullanılır.

$$SO_3^{2-} + I_2 + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2I^- + 2H^+$$

$$2MnO_4^- + 10\,I^- + 16H^+ \rightarrow 2\,Mn^{2+} + 5\,I_2 + 8\,H_2O$$

Moleküler iyot nişasta ile mavi renkli bir kompleks oluşturur. I_2'un iyodüre indirgendiği reaksiyonlarda mavi rengin kaybolması titrasyon sonunun belirlenmesinde kullanılır.

$$I_2 + \text{nişasta} \rightarrow \text{mavi kompleks}$$

$$I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

18–8 ASAL (SOY) GAZLAR

Periyodik tabloda sıfır yada VIII A gurubunda yer alan He, Ne, Ar, Kr, Xe ve Rn asal gazlar olarak isimlendirilir. Asal gazlar atmosferde bulunurlar ve sıvı havanın damıtılmasıyla elde edilirler. Kimyasal reaktiflikleri çok düşük olduğundan 1962 yılına kadar hiç bir soy gaz bileşiği elde edilememiştir; ancak günümüzde 25 kadar soy gaz bileşiği yapılabilmektedir. Reaktiflikleri çok düşük olduğundan atmosferde tek atomlu renksiz gaz halinde bulunurlar; atomları arasında zayıf van der Waals etkileşmeleri sözkonusu olduğundan erime ve kaynama noktaları çok düşüktür.

Helyum, ilk olarak keşfedilen asal gazdır. Hidrojenden sonra gelen en hafif element olduğundan balonları doldurmak için kullanılır. Ayrıca dalgıçların kullandığı oksijen tüplerinde de bir miktar helyum bulunur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Kaynama noktası 4,2 K olan helyum 2,2 K'e kadar soğutulursa, vizkozitesi hemen hemen sıfıra yaklaşır ve süper akışkan olarak davranır.

Düşük basınçta neon gazı içeren bir tüp içinden elektrik akımı geçirilirse, uyarılmış neon atomları kırmızı bir ışıma oluştururlar; bu nedenle gaz boşalma tüplerinde ve lambalarda kullanılır.

Argon en fazla bulunan asal gazdır; laboratuvarda ve teknikte inert atmosfer oluşturmak için ve elektrik ampüllerinde kullanılır. Kripton ve ksenonun önemli kullanım alanları yoktur. Radondan α ışınları kaynağı olarak kanser tedavisinde yararlanılır.

1962 yılında N. Barlett ksenon ile PtF_6'ün etkileşmesinden $XePtF_6$ bileşiğini elde etmiştir.

$$Xe(g) + PtF_6(g) \rightarrow Xe\,PtF_6(k)$$

Bu konuda ilerleyen çalışmalar, Xe'un yüksek sıcaklıklarda F_2 ile doğrudan reaksiyon verdiğini göstermiş ve XeF_2, XeF_4, XeF_6 bileşikleri hazırlanmıştır.

$$Xe\,(g) + F_2(g) \rightarrow XeF_2(k)$$

$$Xe\,(g) + 2F_2(g) \rightarrow XeF_4(k)$$

$$Xe\,(g) + 3F_2(g) \rightarrow XeF_6(k)$$

Ksenonun oksitleri, oksijen ile ksenonun direkt etkileşmesi sonucunda elde edilemezler; ksenon trioksit bileşiği, tetraflorür veya hegzaflorürün su ile reaksiyonundan hazırlanır.

$$XeF_6(k) + 3H_2O \rightarrow XeO_3(k) + 6\,HF\,(sulu)$$

$$6\,XeF_4(k) + 12\,H_2O \rightarrow 2\,XeO_3(k) + 4Xe(g) + 3O_2(g) + 24HF(sulu)$$

Ksenonun, özellikle Flor ve oksijen ile birçok bileşik oluşturmasının nedeni, elektronegatifliği yüksek olan bu elementlerin, ksenonon en son enerji düzeyindeki elektronları aynı tabakada yer alan d orbitallerine çıkarabilmesidir. Helyum ve neonda d orbitalleri bulunmadığından ve iyonlaşma enerjileri çok yüksek olduğundan bunların bileşik oluşturması zor gözükmektedir. Kriptonda da d orbitalleri mevcut olduğu halde, iyonlaşma enerjisi yüksek olduğundan, şu ana kadar ancak KrF_2 bileşiği hazırlanabilmiştir. Radon, radyoaktif bir element olduğu için, radon bileşiklerinin senteziyle ilgili çalışmalar yapılmamıştır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

SORULAR

18-1) Metallerin ve ametallerin özelliklerini karşılaştırınız.

18-2) Metal ve ametal elementlerinden yola çıkarak aşağıdaki tuzları elde etmek için gerekli reaksiyonları yazınız.

a) Na_2SO_4 b) K_2CO_3 c) Na_3PO_4 d) $KClO_4$

18-3) Aşağıdaki reaksiyonları tamamlayınız.

a) $Na(k) + H_2(g) \rightarrow$

b) $Ca(k) + H_2(g) \rightarrow$

c) $LiH(k) + AlCl_3(k) \xrightarrow{eter}$

d) $Na\,H(k) + BCl_3(k) \xrightarrow{eter}$

e) $B_2O_3 + H_2O \rightarrow$

f) $Ca(k) + H_2O \rightarrow$

g) $Zn(k) + HCl\ (sulu) \rightarrow$

18-4) Grafitin yapısını ve elektriksel iletkenliğini açıklayınız.

18-5) BCl_3 bileşiğinin asidik özelliğini açıklayınız.

18-6) H_3PO_2, H_3PO_3 ve H_3PO_4 asitlerinin tamamı üç hidrojen bulundurdukları halde, sırasıyla monoprotik, diprotik ve triprotik asit olmalarını nasıl açıklarsınız?

18-7) Sülfürik asitin özelliklerini ve ne amaçlarla kullanıldığını açıklayınız.

18-8) Aşağıdaki tepkimleri tamamlayınız

a) $Cu(k) + H_2SO_4(sulu) \rightarrow$

b) $Zn(k) + H_2SO_4(sulu) \rightarrow$

c) $Cl_2(g) + Br^-(sulu) \rightarrow$

d) $Br^-(sulu) + MnO_4^-(sulu) + H^+(sulu) \rightarrow$

18-9) H_2O_2'in çok reaktif bir bileşik olmasının nedenini açıklayınız.

18-10) Kontakt yöntemiyle sülfürik asit eldesini ve asit yağmurunu açıklayınız.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

18-11) Metal halojenürleriyle ametal halojenürlerinin erime noktalarını karşılaştırınız.

18-12) Ksenon birçok bileşik oluşturduğu halde He, Ne ve Ar'un bileşik oluşturmamasını nasıl açıklarsınız?

MARMARA ÜNİVERSİTESİ 1883

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM XIX

METALLER

Elementlerin büyük bir kısmını metaller oluşturur. Periyodik tabloda hidrojen hariç IA gurubu, II A gurubu, bor hariç III A gurubu, IV A gurubundan kalay ile kurşun ve II A ile III A gurupları arasında kalan elementler metaldirler. Bu bölümde metallerin genel özellikleri, alkali ve toprak alkali metaller, Alüminyum, kalay, kurşun, önemli bazı geçiş metalleri ve sözkonusu metallerin oluşturduğu bileşikler ele alınacaktır.

19–1 METALLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ VE ELDE EDİLMELERİ

Metallerin genel özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabilir.

a) Metallerin ısı ve elektrik iletkenlikleri oldukça yüksektir.

b) Civa hariç, oda sıcaklığında katıdırlar. Civa, oda sıcaklığında sıvı olan tek metaldir.

c) Yoğunlukları yüksektir ve serttirler; yine de bazıları kolaylıkla tel ve levha haline getirilebilirler.

d) Erime ve kaynama noktaları genellikle yüksektir.

e) Sadece pozitif değerlikli olabilirler.

Su ile reaksiyona girerek hidrojen gazı oluşturan Na, K ve Ca gibi metaller aktiflikleri yüksek olan metallerdir. Mg, Zn, Al, Fe ve Pb metallerinin aktiflikleri ise daha düşüktür ve bunlar ancak sulu asitlerle reaksiyona girebilirler. Cu, Ag ve Au ise ne su ile ne de soğuk ve seyreltik sulu asitlerle hidrojen gazı oluşturmaz ve aktiflikleri çok düşük olan metaller olarak bilinirler. Metaller bu şekilde, su veya sulu asitler ile reaksiyon verme yada yükseltgenme eğilimlerine göre dizildiklerinde **metallerin aktiflik sırası** oluşur.

Na, K, Ca Mg, Zn, Al, Fe, Pb Cu, Ag, Au

Yukarıda gösterilen aktiflik sırasında solda yer alanlar kuvvetli indirgendirler ve kolaylıkla yükseltgenebilirler; sağda yer alanlar ise çok zayıf indirgendirler, yükseltgenmeleri oldukça zordur.

Bazı soy metaller (altın gibi) doğada serbest halde bulundukları halde, metallerin çoğu çeşitli bileşikleri (metal filizleri) halinde bulunurlar. Metallerin, filizlerinden elde edilmesi işlemi **metalürji** olarak

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

isimlendirilir. Metal filizleri daha çok oksit veya sülfür bileşikleri halindedir ve kum, kil, toprak, taş şeklinde birçok safsızlık içerir; bu safsızlıklar filizin işlenmesi sırasında uzaklaştırılır. Bir metalin elde edilmesiyle ilgili metalürjik işlemler üç ana başlık altında toplanabilir:

a) Zenginleştirme veya ön işlem

b) İndirgeme

c) Saflaştırma

Zenginleştirme bir fiziksel ayırma işlemidir. Filizde var olan safsızlıklara ve metal bileşiklerine bağlı olarak çeşitli zenginleştirme yöntemleri mevcuttur. Örneğin Zn, Cu ve Pb içeren sülfür filizlerine uygulanan zenginleştirme yöntemi flotasyon (yüzdürme) dur. Bu yöntemde metal filizi, çeşitli katkı maddeleri içeren yağ ve su karışımına dökülür; safsızlıklar dibe çökerken metal bileşiklerini içeren parçacıklar hava akımı yardımıyla yüzeye çıkarılır ve ayrılır. Demir içeren çeşitli filizlere uygulanan yöntem ise elektromıknatıs kullanımıdır. Altın gümüş gibi serbest metallerin ayrılması için kullanılan diğer bir yöntem ise civa ile malgama oluşturmak ve daha sonra civayı destilasyon ile uzaklaştırmaktır.

Zenginleştirme işleminden sonra, bileşik halindeki metali serbest hale dönüştürmek için indirgeme yöntemi uygulanır. Fe, Sn, Zn, Co ve Ni gibi metallerin oksit filizlerinin indirgenmesinde karbon veya karbonmonoksit kullanılır.

$MO(k) + C(k) \rightarrow M(k) + CO(g)$ M: metal

$MO(k) + CO(g) \rightarrow M(k) + CO_2(g)$

Cu, Pb, ve Hg içeren bazı filizlerin indirgenmesi için havada kavurmak yeterlidir ve bir indirgen kullanılmasına gerek kalmaz.

$PbS(k) + O_2(g) \rightarrow Pb(k) + SO_2(g)$

Mn ve Fe gibi aktifliği düşük olan bazı metalleri içeren oksitlerin indirgenmesinde alümunyum tozu kullanılır ve bu işlem **Goldschmidt yöntemi** olarak bilinir.

$3\,MnO_2(k) + 4Al(k) \rightarrow 3\,Mn(k) + 2\,Al_2O_3(k)$

$Fe_2O_3(k) + 2\,Al(k) \rightarrow 2\,Fe(s) + Al_2O_3(k)$

İndirgeme işlemi oldukça yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilir; erimeyi

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

kolaylaştırmak için filize, kireçtaşı ($CaCO_3$) katılır. Alkali ve toprak alkali metallerin elde edilmesinde, indirgeme işlemi erimiş metal klorürlerinin elektroliziyle sağlanır.

Metaller, indirgeme yoluyla elde edilidikten sonra saflaştırılmaları gerekir. Metallerin çoğu, elektroliz edilerek saflaştırılırlar ve bu yöntemle katotda çok saf metal elde edilir. Cu, Sn Pb, Au, Zn, Cr ve Ni; tuzlarının çözeltisi elektroliz edilerek saflaştırılırlar.

19-2 ALKALİ METALLER VE BİLEŞİKLERİ

IA gurubunda yer alan Li, Na, K, Rb, Cs ve Fr elementleri alkali metalleri oluştururlar. Sodyum ve potasyum doğada en çok bulunan alkali metallerdir ve çeşitli bileşikleri halinde bulunurlar. Na_2CO_3 ve NaOH endüstriyel olarak en çok üretilen on tane kimyasal madde arasında yer alır. Lityum, sezyum ve rubidyum nadir olarak bulunan elementlerdir. Alkali metaller erimiş tuzlarının elektroliziyle elde edilirler; genel özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabilir:

a) Alkali metaller değerlik tabakalarındaki tek elektronu kolayca kaybederek +1 yüklü iyonlar oluştururlar; bu nedenle kuvvetli indirgendirler.

b) Birkaç istisna dışında bileşikleri iyoniktir.

c) Metalik özellikleri gereği parlaktırlar; fakat diğer metallerin aksine, bıçakla kesilebilecek derecede yumuşaktırlar.

d) Bunsen alevine tutulduklarında çeşitli renkler oluştururlar; Li, Na ve K tuzu çözeltisine batırılmış bir platin tel, alevi sırasıyla kırmızı, sarı ve menekşe renge boyar.

e) Isı ve elektriği çok iyi iletirler.

f) Bulundukları periyotda iyonlaşma enerjileri en küçük, atom ve iyon yarıçapları ise en büyük olan elementlerdir.

g) Diğer metallerin aksine, yoğunlukları ve erime noktaları oldukça düşüktür. Lityum, sodyum ve potasyumun yoğunlukları ilginç bir şekilde sudan daha küçüktür. Sezyumun erime noktası o kadar düşüktür ki (29°C), sıcak günlerde sıvı halde bulunabilir.

Alkali metaller oldukça reaktiftirler; hidrojen ile hidrürleri, halojenlerle de halojenürleri oluştururlar.

$2M(k) + H_2(g) \rightarrow 2MH(k)$ M: Alkali metal

$2M(k) + X_2(g) \rightarrow 2MX(k)$ X: Halojen

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Lityum, oksijen ile etkileşerek normal oksit; sodyum, peroksit; potasyum, ribidyum ve sezyum ise O_2^- iyonları içeren süper oksit bileşiği oluşturur.

$4Li(k) + O_2(g) \rightarrow 2\ Li_2O(k)$

$2\ Na(k) + O_2(g) \rightarrow Na_2O_2(k)$

$K(k) + O_2(g) \rightarrow KO_2(k)$

Alkali metaller su ile reaksiyon vererek hidrojen gazı oluştururlar.

$2M(k) + 2H_2O(s) \rightarrow 2\ MOH(sulu) + H_2(g)$

Alkali metallerin su ile etkileşmesi oldukça şiddetlidir; reaksiyonun şiddeti, grupta yukarıdan aşağıya doğru inildikçe artar. Alkali metal hidroksitleri, metal oksitlerinin su ile reaksiyonundan da elde edilebilir.

$Li_2O(k) + H_2O(s) \rightarrow 2\ LiOH\ (sulu)$

Alkali metallerin ve oksitlerinin hazırlanması pahalı ve zor olduğundan, hidroksitler daha çok alkali metal klorürlerinin sulu ortamda elektrolizinden elde edilirler. Elektroliz işleminde elde edilen NaOH ve Cl_2'dan sodyum hipoklorit oluşumunu engellemek amacıyla katot ve anot bölmeleri bir diyafram yardımıyla birbirinden ayrılır.

Anot : $2\ Cl^-(sulu) \rightarrow Cl_2(g) + 2e^-$

Katot: $2Na^+(sulu) + 2\ H_2O + 2e^- \rightarrow 2\ NaOH\ (sulu) + H_2(g)$

$2\ NaCl + 2\ H_2O \rightarrow 2\ NaOH(sulu) + H_2(g) + Cl_2(g)$

$2\ NaOH + Cl_2 \rightarrow 2\ NaClO + H_2$

Sodyum karbonat (soda), doğada önemli miktarda bulunmakla birlikte, endüstride çok fazla kullanıldığı için kireç taşı ($CaCO_3$) ve sodyum klorürden hazırlanır.

$CaCO_3(k) + 2\ NaCl(sulu) \rightarrow Na_2CO_3(sulu) + CaCl_2(sulu)$

Na_2CO_3 çeşitli kristal şekillerinde bulunur; sudan $Na_2CO_3 . 10\ H_2O$ şeklinde kristallenir, ısıtılırsa önce $Na_2CO_3 . 7\ H_2O$ ve daha sonra $Na_2CO_3 . H_2O$ haline dönüşür.

Alkali metaller azot içinde ısıtıldıklarında nitrit bileşikleri oluştururlar;

sözkonusu bileşikler su ile reaksiyona girerek amonyak ve alkali metal hidroksiti verirler.

$$6\,M(k) + N_2(g) \xrightarrow{\text{ısı}} 2\,M_3N(k)$$

$$M_3N(k) + 3\,H_2O(s) \rightarrow NH_3(sulu) + 3\,MOH\,(sulu)$$

Sodyum sülfat ve sodyum hidrojensülfat, NaCl'ün H_2SO_4 ile reaksiyonundan HCl üretiminde yan ürün olarak elde edilirler.

$$NaCl + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HCl$$

$$2\,NaCl + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2\,HCl$$

Alkali metal bileşiklerinin oldukça önemli kullanım alanları mevcutdur. Sodyum hidroksit ve potasyum hidroksit endüstride sırasıyla **kostik soda** ve **kostik potas** olarak isimlendirilir. Tekstil sanayisinde, pamuk ipliğinin yüzeyini daha düzgün ve parlak hale getirmek (mersezire yapımında) için sodyum hidroksit kullanılır. Sodyum hidroksit, ayrıca sabun ve gliserin yapımında, kağıt endüstrisinde önemli bir yer tutar. Sodyum klorür birçok sodyum bileşiğinin üretiminde çıkış maddesi olarak ve sofra tuzu olarak kullanılır. Kan ile aynı ozmotik basınca sahip olan fizyolojik tuz çözeltisi (serum) 100 gram suda 0,9 gram NaCl içeren çözeltiden ibarettir. Sodyum karbonat (soda); kağıt, petrol ve özellikle cam endüstrisi ile dokumacılıkta kullanılan önemli bir bileşiktir. K_2SO_4, KNO_3 ve KCl ise gübre yapımında kullanılırlar.

19–3 TOPRAK ALKALİ METALLER VE BİLEŞİKLERİ

II A gurubunda yer alan Be, Mg, Ca, Sr, Ba ve Ra toprak alkali metalleri oluştururlar. Doğada serbest halde bulunmayıp bileşikleri halinde bulunurlar ve erimiş tuzlarının elektroliziyle elde edilirler. Radyum ve izotoplarının tamamı radyoaktif olup çok nadir olarak bulunur.

Alkali metaller gibi toprak alkali metaller de katı halde bulunurlar; fakat alkali metallere nazaran daha serttirler, erime noktaları ise daha yüksektir. Yine de mağnezyum ve berilyum hariç diğer toprak alkali metaller oldukça yumuşaktır. Alkali metal tuzlarının tümü suda çok iyi çözündükleri halde, toprak alkali metal tuzlarının çoğu suda oldukça az çözünür. Toprak alkali metaller de ısı ve elektriği iyi iletirler; atom yarıçapları alkali metallerden daha küçük, iyonlaşma enerjileri ise daha büyüktür. Çizelge 19-1'de alkali ve toprak alkali metallerin bazı fiziksel ve atomik özellikleri gösterilmiştir. Berilyum ve magnezyum, yük-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

sek iyonlaşma enerjileri nedeniyle elektronegatiflikleri çok yüksek olan bileşikler oluştururlar (BeO ve BeF_2 gibi). Be ve Mg hariç, toprak alkali metaller ve bileşikleri alevi çeşitli renklere boyarlar; kalsiyum , stronsiyum ve baryum, alevi sırasıyla kiremit kırmızısı, kırmızı ve yeşil renge boyarlar.

Çizelge 19-1: Alkali ve toprak alkali metallerin bazı fiziksel ve atomik özellikleri

Element	Erime noktası (°C)	Kaynama noktası (°C)	Yoğunluk ($g\ cm^{-3}$)	İyonlaşma enerjisi ($kJ\ mol^{-1}$)			Atom yarıçapı (pm)
				Birinci	ikinci	Üçüncü	
Li	186	1336	0,53	520	7297	–	135
Na	97,5	880	0,97	496	4560	–	154
K	62,3	760	0,86	420	3060	–	196
Rb	38,5	700	1,53	400	2650	–	211
Cs	28,5	670	1,87	380	2420	–	267
Be	1280	2970	1,86	900	1757	14800	90
Mg	650	1100	1,74	740	1450	7720	130
Ca	850	1490	1,55	590	1150	4930	174
Sr	770	1380	2,60	550	1060	4140	192
Ba	710	1140	3,60	500	960	3470	222

Toprak alkali metaller oldukça reaktif elementlerdir. Berilyum hariç, diğer toprak alkali metaller hidrojen ve azot ile reaksiyona girerek hidrür ve nitrür bileşikleri oluştururlar. Oksijen ile oluşturdukları oksit bileşikleri ısıya karşı oldukça dayanıklıdır, suda çözünmezler, fakat su ile reaksiyona girerek bazik çözeltiler oluştururlar. Berilyum, magnezyum ve kalsiyum; BeO, MgO ve CaO şeklinde normal oksit bileşikleri oluşturdukları halde baryum, peroksit (BaO_2) bileşiği verir. Berilyum hariç, toprak alkali metalleri su ile etkileşerek hidroksit bileşikleri oluştururlar; magnezyum, ancak buhar halindeki su ile reaksiyona girebilir. Halojenlerle suda oldukça iyi çözünen bileşikleri oluştururlar; karbon ile ısıtıldıklarında ise karbür bileşikleri verirler. Aşağıda toprak alkali metallerin önemli reaksiyonları gösterilmiştir (M: Toprak alkali metal).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$M(k) + H_2(g) \rightarrow MH_2(k)$

$3\ M(k) + N_2(g) \rightarrow M_3N_2(k)$

$2\ M(k) + O_2(g) \rightarrow 2\ MO(k)$

$Ba\ (k) + O_2(g) \rightarrow BaO_2(k)$

$M(k) + 2\ H_2O(s) \rightarrow M(OH)_2(k) + H_2(g)$

$Mg(k) + H_2O(g) \rightarrow MgO(k) + H_2(g)$

$M(k) + X_2 \rightarrow MX_2(k)$

$M + 2\ C \rightarrow MC_2$

Toprak alkali metal oksitleri genellikle karbonatların ısıtılmasıyla elde edilir.

$$MgCO_3(k) \xrightarrow{\text{ısı}} MgO(k) + CO_2(g)$$

Kireç taşı olarak ta bilinen $CaCO_3$'ın özel fırınlarda yakılmasıyla **sönmemiş kireç** (CaO); sönmemiş kirecin su ile ekzotermik reaksiyonu sonucunda (kirecin söndürülmesi) ise **sönmüş kireç,** yani $Ca(OH)_2$ elde edilir. $Ca(OH)_2$'in sudaki çözünürlüğü çok düşüktür; su ile karıştırıldığında **kireç sütü** olarak isimlendirilir ve badana yapımında kullanılır.

$$\underset{\text{kireç taşı}}{CaCO_3(k)} \xrightarrow{\text{ısı}} \underset{\substack{\text{sönmemiş}\\ \text{kireç}}}{CaO(k)} + CO_2(g)$$

$$CaO(k) + H_2O(s) \rightarrow \underset{\text{sönmüş kireç}}{Ca(OH)_2(k)}$$

$Ca(OH)_2$'in doymuş çözeltisinden ibaret olan kireç sütü CO_2 gazının tanınmasında kullanılır; kireç sütü içinden CO_2 gazı geçirilirse, çözünmeyen $CaCO_3$ oluşumu nedeniyle çözelti bulanık bir hal alır.

$$Ca(OH)_2\ (sulu) + CO_2(g) \rightarrow CaCO_3(k) + H_2O(s)$$

Çözünürlüğü çok düşük olan $Mg(OH)_2$'in sudaki süspansiyonu midedeki asitliği gidermek amacıyla ilaç olarak kullanılır. Sudan $CaCl_2.6H_2O$ şeklinde kristallenen kalsiyum klorür ısıtılırsa, kristal suyu uzaklaştırılır ve susuz kalsiyum klorür nem çekici veya kurutucu olarak kullanılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

19–4 ALÜMİNYUM VE BİLEŞİKLERİ

Alüminyum, doğada en fazla bulunan ve oldukça reaktif bir metaldir; bu nedenle serbest halde bulunmayıp çeşitli alüminosilikat minerallerinde Al_2O_3(alümina) şeklinde bulunur. En önemli alüminyum mineralleri, alüminyum eldesinde kullanıldıkları için boksit ($Al_2O_3 \cdot XH_2O$) ve kriyolit (Na_3AlF_6)tir. Saf alüminyum, oldukça yumuşak bir metal olmasına karşılık bakır, mangan ve magnezyum içeren bazı alaşımları oldukça sert ve dayanıklıdır. Bu nedenle, uçakların ve çeşitli uzay araçlarının yapımında alüminyum alaşımları önemli bir yer tutar. Alüminyum çok reaktif bir metal olduğu halde korozyona karşı çok dayanıklıdır. Çünkü, yüzeyinde ince bir oksit tabakası oluşur ve bu koruyucu bir etki yapar. Dolayısıyla taşımacılıkta, gıdaların saklanmasında, çeşitli mutfak kaplarının yapımında kullanıldığı gibi, ısı ve elektriği iyi iletmesi nedeniyle elektrik nakil hatlarında bakır yerine de kullanılır.

Alüminyum, saf Al_2O_3'ün erimiş kriyolitteki çözeltisi elektroliz edilerek hazırlanır. Al_2O_3ün erime noktası 2050°C olduğu halde, erimiş kriyolitte yaklaşık 1000°C'de çözünerek Al^{3+} ve O^{2-} iyonlarına ayrışır. Elektroliz işleminde, karbonla kaplanmış çelik bir tank katot olarak kullanılır ve elektrik akımından kaynaklanan ısı nedeniyle, erimiş halde elde edilen alüminyum bu tankta toplanır (Şekil 19-1). Anot olarak, erimiş haldeki elektrolit içine batırılmış karbon çubuklar kullanılır. Katotta alüminyum elde edilirken, anotta ise karbondioksit oluşur. **Hall işlemi** olarak da bilinen bu elektrolizde gerçekleşen reaksiyonlar basitleştirilmiş olarak

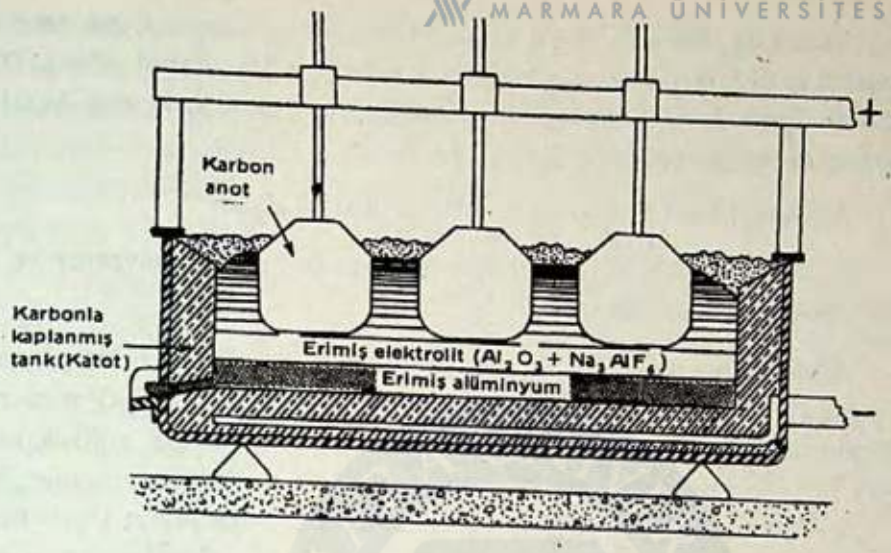
$$\text{Katot} : 4Al^{3+}(s) + 12e^- \rightarrow 4Al(s)$$

$$\text{Anot} : 3C(k) + 6\,O^{2-}(s) \rightarrow 3CO_2(g) + 12e^-$$

$$\text{Toplam: } 4\,Al^{3+}+(s) + 3C(k) + 6\,O^{2-}(s) \rightarrow 4Al(s) + 3\,CO_2(g)$$

şeklindedir. Elektroliz işlemi sırasında karbon elektrodlar zamanla CO_2'e dönüşür; bu nedenle belirli kullanım süresinden sonra değiştirilirler. Hall işlemi sırasında kullanılan elektrik enerjisi oldukça yüksektir. Bu nedenle, alüminyum üretiminde bu işlemi kullanan tesisler elektriğin ucuz bir şekilde temin edildiği yerlerde kurulur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 19–1: Alüminyumun elektrolitik olarak üretimi (Hall işlemi)

Alüminyum, seyreltik asit çözeltileriyle etkileşerek H_2 gazı oluşturur.

$$2Al(k) + 6\,HCl(sulu) \rightarrow 2\,AlCl_3(sulu) + 3H_2(g)$$

Alüminyum klorür sulu çözeltisinde Al^{3+} iyonları hidrate haldedir; her Al^{3+} iyonu altı tane su molekülü ile çevrilidir, yani $Al(H_2O)_6^{3+}$ şeklindedir. Çözelti buharlaştırılırsa elde edilen alümiyum kristalleri de $[Al(H_2O)_6]Cl_3$ şeklinde hidratlaşmış haldedir; fakat daha çok $AlCl_3 . 6\,H_2O$ şeklinde gösterilir.

Alüminyum, sulu baz çözeltilerinde de çözünerek tetrahidroksi alüminat anyonları ve H_2 gazı oluşturur.

$$2Al(k) + 2OH^-(sulu) + 6\,H_2O \rightarrow 2Al(OH)^-_4(sulu) + 3H_2(g)$$

Alüminyum, klor gazı içinde ısıtılırsa susuz $AlCl_3$ oluşur ve bu bileşik oldukça nem çekicidir.

$$2\,Al(k) + 3\,Cl_2(g) \rightarrow 2\,AlCl_3(k)$$

Alüminyum iyonları içeren bir çözeltiye sodyum hidroksit çözeltisi ilave edilirse, çözünürlüğü düşük olan $Al(OH)_3$ elde edilir. Eğer OH^- iyonlarının fazlası ilave edilirse $Al(OH)_3$ çözünür.

$$Al^{3+}(sulu) + 3OH^-(sulu) \rightarrow Al(OH)_3(k)$$

$$Al(OH)_3(k) + OH^-(sulu) \rightarrow Al(OH)^-_4(sulu)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Yukarıda, $Al(OH)_3$'in aşırı bazik ortamda çözünmesini gösteren reaksiyonda, $Al(OH)_3$ Lewis asidi (bir elektron çiftini kabul eden), OH^- iyonu ise Lewis bazı (bir elektron çiftini veren) olarak davranır. $Al(OH)_3$ aynı zamanda asit ortamda da çözünür.

$$Al(OH)_3(k) + 3\ HCl(sulu) \rightarrow AlCl_3(sulu) + 3\ H_2O$$

Dolayısıyla, $Al(OH)_3$ hem asit hem de baz olarak davranır ve bu özelliği nedeniyle amfoterdir.

Alüminyum oksit (Al_2O_3), susuz olarak korundum minerali şeklinde bulunduğu gibi, hidratlaşmış olarak boksit ($Al_2O_3 . XH_2O$) minerali şeklinde de bulunur. Alümina (Al_2O_3), erime noktası çok yüksek olan (2050°C) ve oldukça sert bir bileşiktir. Al_2O_3'in bu özellikleri, bileşikte yer alan Al^{3+} ve O^{2-} iyonları arasındaki elektrostatik çekim kuvvetinin çok büyük olmasından kaynaklanır. Aynı nedenle, diğer birçok metal oksit gibi alüminyum oksit de suda çözünmez. $Al(OH)_3$'e benzer şekilde, Al_2O_3 bileşiği hem asitlerle hem de bazlarla etkileşerek amfoter özellik gösterir.

$$Al_2O_3(k) + 6HCl(sulu) \rightarrow 2\ Al^{3+}(sulu) + 6Cl^-(sulu) + 3\ H_2O$$

$$Al_2O_3(k) + 2\ NaOH(sulu) + 3\ H_2O \rightarrow 2\ Na^+(sulu) + 2Al(OH)_4^-(sulu)$$

Alüminyum, sulu sülfürik asit içinde çözünürse $Al_2(SO_4)_3$ tuzu oluşur.

$$2\ Al(k) + 3H_2SO_4(sulu) \rightarrow Al_2(SO_4)_3(sulu) + 3\ H_2(g)$$

Alüminyum sülfat genel formülü $MAl(SO_4)_2 .12\ H_2O$ şeklinde gösterilen ve **şap** olarak isimlendirilen çift tuzlar oluşturur (M: Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Ag^+, NH_4^+). Şaplar, yapısında M^+, Al^{3+} ve SO_4^{2-} iyonlarıyla birlikte su molekülleri bulunduran iyonik katılardır.

19–5 KALAY, KURŞUN VE BİLEŞİKLERİ

Kalay ve kurşun, doğada fazla bulunmayan elementlerdendir. En önemli mineralleri SnO_2 (Kassiterit) ve PbO (Galen) dir. Kalay ve kurşun, bu minerallerin karbon ile indirgenmesi sonucunda elde edilir.

$$SnO_2 + 2C \xrightarrow{\text{ISI}} Sn + 2CO$$

$$PbO + C \xrightarrow{\text{ISI}} Pb + CO$$

IV A grubunda yer alan kalay ve kurşun, karbona benzeyen bir

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

elektron dizilişine sahip olduklarından $SnCl_4$ ve $PbCl_4$ gibi bazı kovalent bileşikler oluştururlar. Ancak, kalay ve kurşun elementlerinin atom yarıçapları karbona nazaran daha büyük olduğundan, değerlik elektronları çekirdek tarafından daha zayıf olarak çekilir ve kolaylıkla +2 yüklü iyon haline geçebilirler. Bu nedenle Pb(II) ve Sn(II) bileşikleri daha fazla sayıdadır ve özellikle Pb(II) bileşikleri iyoniktir.

Kalay, oksijen ile kalaymonoksit ve kalaydioksit olmak üzere iki ayrı bileşik oluşturur. Kurşun ise, havada ısıtıldığında sarı renkli PbO, oksijen içinde ısıtıldığında ise kırmızı kurşun olarak da isimlendirilen Pb_3O_4 bileşiği oluşur. Kırmızı kurşun, hem Pb(II) hem de Pb(IV) iyonları içeren bir bileşiktir ve $2PbO.PbO_2$ şeklinde gösterilebilir. Ayrıca, PbO'in ısıtılmasıyla da elde edilebilir.

$$2Sn(k) + O_2(g) \xrightarrow{ISI} 2SnO(k)$$

$$2\,SnO(k) + O_2(g) \longrightarrow 2\,SnO_2(k)$$

$$2\,Pb(k) + O_2(g) \xrightarrow{ISI} 2\,PbO(k)$$

$$3\,Pb(k) + 2O_2(g) \xrightarrow{ISI} Pb_3O_4(k)$$

$$6\,PbO(k) + O_2(g) \xrightarrow{ISI} 2\,Pb_3O_4(k)$$

Kırmızı kurşun, derişik nitrik asit ile etkileştiğinde aşağıdaki reaksiyon gereği, çözünen ve çözünmeyen iki ayrı kurşun bileşiği oluşturur. Kurşun dioksit (PbO_2) akümülatörlerde elektrod malzemesi olarak kullanılan önemli bir bileşiktir.

$$Pb_3O_4(k) + 4\,HNO_3(sulu) \rightarrow 2\,Pb(NO_3)_2\,(sulu) + PbO_2(k) + 2H_2O$$

Kurşun ve kalay, halojenlerle dihalojenür ve tetrahalojenürleri oluştururlar. Dihalojenürler, tetrahalojenürlerden daha iyonik ve daha az uçucu bileşiklerdir. Bu reaksiyonlar X halojeni ve M metali göstermek üzere

$$M + X_2 \rightarrow MX_2$$

$$M + 2X_2 \rightarrow MX_4$$

şeklinde yazılabilir. Kalay ve kurşunun bütün dihalojenürleri ve $PbBr_4$ ile PbI_4 dışındaki diğer tetrahalojenürleri kararlıdır. PbX_2 bileşiklerinin sudaki çözünürlükleri oldukça düşüktür ve Pb^{2+} iyonları içeren çözeltiye halojen iyonları katılarak çöktürülürler; sıcak sudaki çözünürlükleri daha yüksektir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Pb^{2+} yada Sn^{2+} iyonları içeren bir çözeltiye alkali metal hidroksiti ilave edilirse beyaz renkli $Pb(OH)_2$ veya $Sn(OH)_2$ çöker. Bu hidroksit bileşikleri amfoter özellik gösterirler. Yani, hem bir baz olan hidroksitin fazlasında, hem de asit ortamda çözünürler. M, kurşun ve kalayı göstermek üzere bu reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir:

$$M^{2+} + 2OH^- \rightarrow M(OH)_2(k)$$

$$M(OH)_2(k) + 2OH^-(sulu) \rightarrow M(OH)_4^{2-}(sulu)$$

$$M(OH)_2(k) + 2\,HCl(sulu) \rightarrow MCl_2(sulu) + 2H_2O$$

Bazı kurşun bileşikleri boyar madde olarak kullanılır. $Pb(OH)_2 \cdot PbCO_3$, **kurşun beyazı;** $PbCrO_4$ ise **krom sarısı** olarak bilinir. Kurşun, sülfürik asitden etkilenmediği için kimya endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir metaldir. Kalay kolaylıkla tel ve levha haline getirilebilir; havaya, suya, asit ve bazlara karşı çok dayanıklıdır. Bu nedenle dayanıklı bazı metallerin kaplanmasında kalaydan faydalanılır. Tunç, bakır ve kalay; lehim ise kurşun ve kalay alaşımıdır.

19–6 GEÇİŞ METALLERİ

Periyodik tabloda, IIA ve IIIA grupları arasında kalan elementler geçiş metalleri (elementleri) olarak isimlendirilir. Her periyotda on tane olmak üzere 4., 5. ve 6. periyotlarda yer alan elementler temel geçiş metallerini, periyodik tablonun altındaki ondörtlü iki sıra ise iç geçiş metallerini (Lantanit ve Aktinitler) oluştururlar. Periyodik tablodaki B (alt) gruplarının sıralanışı incelenecek olursa, IIIB–VIIB gruplarından sonra üç düşey sıradan oluşan VIII B gurubunun ve daha sonra da I B ve II B gruplarının yer aldığı görülür. Grup numaraları, genellikle bir grupta yer alan metallerin sahip olabilecekleri en yüksek değerliğe karşılık gelir. VIII B grubunda, yatay benzerlikler düşey olanlardan daha fazladır. Örneğin Fe, Co ve Ni arasındaki benzerlikler, Ni, Pd ve Pt arasındaki benzerliklerden daha fazladır.

Geçiş metallerinin erime noktaları oldukça yüksektir. Çok çeşitli değerliğe sahip olabilirler. d ve f alt tabakaları tam dolu olmadığı için çoğu paramağnetiktir. Oluşturdukları bileşikler genellikle renklidir. Ayrıca kompleks iyonlar oluştururlar.

Geçiş metallerinin bir kısmı oldukça serttir; bu nedenle saf halde veya alaşımları halinde yapı malzemesi olarak kullanılırlar; örneğin demir ve demirin krom, mangan nikel gibi bazı geçiş elementleriyle oluş-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

turduğu çelik alaşımları bu alanda önemli bir kullanım alanına sahiptir. Gümüş, altın ve platin gibi bazı geçiş metalleri ise yumuşaktırlar ve kolayca işlenebilirler; ayrıca bu metallerin reaktiviteleri çok düşük olduğundan korozyona karşı çok dayanıklıdırlar ve elektrod malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılırlar. Demir, bakır ve çinko gibi bazı geçiş metalleri de insan organizmasında önemli fonksiyonlara sahiptirler; demir, kanda oksijenin taşınmasını sağlayan hemoglobin maddesinin yapısında önemli bir yer tutar; bakır çinko ve demir, bazı enzimlerin yapısında yer alır.

Krom ve Bileşikleri

Sert ve ağır bir metal olan kromun en önemli minerali, kromittir ($FeO.Cr_2O_3$). Kromitin kömürle indirgenmesi sonucunda **ferrokrom** adı verilen demir ve krom alaşımı elde edilir ve bu alaşım kromlu çelik yapımında kullanılır.

$$FeO.Cr_2O_3 + 4C \rightarrow \underbrace{Fe + 2\,Cr}_{\text{Ferrokrom}} + 4\,CO(g)$$

Krom, parlak ve korozyona dayanıklı bir metal olduğundan demir ve çeliğin kaplanmasında (kromaj) çok yaygın olarak kullanılır.

Krom, +2, +3 ve +6 olmak üzere üç farklı değerlikte bulunabilir. Kromun +6 değerlikli olduğu bileşikler kuvvetli yükseltgen, +2 değerlikli olduğu bileşikler ise kuvvetli indirgendir; en kararlı yükseltgenme basamağı +3 tür. Kromun, +6 değerlikli halde elektronegatifliği oldukça yüksektir ve bu nedenle Cr(VI) bileşiklerinin kovalent karakteri çok yüksektir. En çok bilinen Cr(VI) bileşikleri; krom(VI)oksit (CrO_3), potasyum ve sodyum dikromat bileşikleri ($K_2Cr_2O_7$, $Na_2Cr_2O_7$) ile patosyum ve sodyum kromat bileşikleridir (K_2CrO_4, Na_2CrO_4). Sulu çözeltide, kromat ve dikromat iyonları arasında ortamın asitlik ve bazlığına göre sağa ve sola hareket edebilen bir denge kurulur.

$$\underset{\text{Sarı}}{2\,CrO_4^{2-}} + 2H^+ \rightleftharpoons \underset{\text{Turuncu}}{Cr_2O_7^{2-}} + H_2O$$

Yani sarı renkli kromat çözeltisinin asitlendirilmesiyle kırmızı-turuncu renkli dikromat çözeltisi, bu çözeltiye baz ilave edilmesiyle de yeniden sarı renkli kromat çözeltisi oluşur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$Cr_2O_7^{2-} + 2\,OH^- \rightleftharpoons 2\,CrO_4^{2-} + H_2O$$

Sülfürik asitli dikromat çözeltisi kuvvetli yükseltgen özelliği nedeniyle, laboratuvarda cam eşyaların temizlenmesinde kullanılır. $PbCrO_4$ (krom sarısı) ve $PbO \cdot PbCrO_4$ (krom kırmızısı) gibi ağır metal kromatları suda çok az çözündüklerinden boyar madde olarak kullanılırlar.

Sulu çözeltilerde menekşe veya yeşil renkli olan Cr^{3+} iyonu, $CrCl_3 \cdot 6\,H_2O$, $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$ ve $KCr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ gibi birçok tuzlar oluşturur. Bu tuzlarda Cr^{3+} iyonu altı tane su molekülüyle sarılmış halde yani $Cr(H_2O)_6^{3+}$ şeklindedir. Cr^{3+} iyonları içeren bir çözeltiye baz ilave edilirse yeşil renkli bir çökelek olan $Cr(OH)_3$ elde edilir.

$$Cr^{3+}(sulu) + 3\,OH^-(sulu) \rightarrow \underset{\text{yeşil}}{Cr(OH)_3(k)}$$

Krom(III)hidroksit bileşiği bazın aşırısında ve seyreltik asitlerde çözünür; bu nedenle amfoter bir bileşiktir.

$$Cr(OH)_3\,(k) + OH^-\,(sulu) \rightarrow Cr(OH)_4^-\,(sulu)$$

$$Cr(OH)_3\,(k) + 3\,HCl(sulu) \rightarrow CrCl_3(sulu) + 3\,H_2O$$

Bu bileşik kuvvetle ısıtılırsa suyunu kaybederek krom(III)oksit bileşiğine dönüşür. Cr_2O_3 bileşiği elde etmek için diğer bir yol amonyum dikromat bileşiğinin ısıtılmasıdır.

$$(NH_4)_2Cr_2O_7(k) \xrightarrow{\text{ISI}} N_2\,(g) + Cr_2O_3(k) + 4\,H_2O(g)$$

Krom (III) oksit erime noktası çok yüksek, reaktivitesi ise çok düşük olan bir bileşiktir. Krom metalinin yüzeyi bu dayanıklı oksit bileşiği ile çok ince bir tabaka halinde örtülü haldedir. Bu nedenle bir çok metal koruma veya dekoratif amaçlı olarak krom ile kaplanır.

Kromun oksijen ile oluşturduğu bileşiklerde, kromun değerliği arttıkça sözkonusu bileşik bazdan aside doğru değişen bir özellik gösterir; CrO ve $Cr(OH)_2$ bazik; Cr_2O_3 ve $Cr(OH)_3$ amfoter; CrO_3 ve H_2CrO_4 ise asidik özelliğe sahiptirler. Çizelge 19-2'de krom bileşiklerine ait değerlik, asitlik-bazlık ve renk gibi bazı özellikler gösterilmiştir.

$$CrO + H_2O \rightarrow \underset{\text{baz}}{Cr(OH)_2} \xrightarrow{2H^+} Cr^{2+} + 2\,H_2O$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$Cr_2O_3 + 3H_2O \rightarrow \underset{\text{amfoter}}{2Cr(OH)_3}$$

$$Cr(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Cr^{3+} + 3\,H_2O$$

$$Cr(OH)_3 + OH^- \rightarrow CrO_2^- + 2H_2O$$

$$CrO_3 + H_2O \rightarrow \underset{\text{asit}}{H_2CrO_4} \xrightarrow{2OH^-} CrO_4^{2-} + 2H_2O$$

Çizelge 19-2: Krom Bileşikleri

Değerlik	Oksit	Hidroksi bileşiği	Asit-Baz özelliği	İyon	Renk
+2	CrO	$Cr(OH)_2$	Baz	Cr^{2+}	Açık mavi
+3	Cr_2O_3	$Cr(OH)_3$	Amfoter	Cr^{3+} CrO_2^-	menekşe veya yeşil yeşil
+6	CrO_3	H_2CrO_4 $H_2Cr_2O_7$	Asit	CrO_4^{2-} $Cr_2O_7^{2-}$	sarı turuncu

Mangan ve Bileşikleri

Kırmızı-gri renkli bir metal olan mangan kuvvetli asitlerle H_2 çıkaran bir metaldir. Genellikle, MnO_2 ve demir oksitlerin karışımı indirgenerek demir-mangan alaşımları elde edilir ve bu alaşımlar mangan çelikleri olarak bilinir. Mangan saf halde pek fazla kullanılmaz. Mangan, bileşiklerinde +2, +3, +4, +6 ve +7 olmak üzere çok değişik değerliklerde bulunabilidiğinden, özellikle redoks reaksiyonlarında büyük önem taşır.

Önemli bir mangan bileşiği olan mangandioksit (MnO_2), hem yükseltgen hem de indirgen özellik taşır. Çünkü, bu bileşikte mangan +3 değerliklidir ve ara yükseltgenme basamağında bulunur. MnO_2 hidroklorik asit ile etkileştiğinde, klorür iyonlarını Cl_2'a yükseltgerken, kendisi Mn^{2+} ye indirgenir ve bu reaksiyon laboratuarda klor gazı hazırlamak için kullanılır.

$$MnO_2(k) + 4\,HCl(sulu) \rightarrow Cl_2(g) + Mn^{2+}(sulu) + 2Cl^-(sulu) + 2\,H_2O$$

Mn^{2+} iyonları içeren bir çözeltiye OH^- iyonları ilave edilirse, beyaz renkli $Mn(OH)_2$ çökeleği elde edilir; bu çökelek hava ile etkileşerek, bir Mn(III) bileşiği olan kahverengi MnO(OH) haline yükseltgenir. Ayrıca Mn^{2+} iyonları bulunduran bir çözeltiden H_2S gazı geçirilirse açık pembe renkli MnS çöker.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$Mn^{2+}(sulu) + S^{2-}(sulu) \rightarrow MnS(k)$$

MnO_2, kuru pillerde iletkenliği arttırmak amacıyla grafit ile karıştırılarak anot malzemesi olarak kullanılır. Bu bileşik havada katı KOH ile ısıtıldığında, O_2'yi indirgerken kendisi MnO_4^{2-} iyonuna yükseltgenir.

$$2\ MnO_2(k) + 4\ KOH(k) + O_2(g) \rightarrow 2\ K_2MnO_4(k) + 2\ H_2O$$

Potasyum manganat (K_2MnO_4) bileşiği +6 değerlikli mangan iyonu içeren tek bileşiktir. MnO_4^{2-} iyonu sadece bazik ortamda kararlıdır; manganat iyonları içeren bir çözeltiye asit ilave edilirse permanganat iyonları (MnO_4^-) ve MnO_2 oluşur.

$$3\ MnO_4^{2-} + 4\ H^+ \rightleftharpoons 2\ MnO_4^- + MnO_2 + 2H_2O$$

Yeşil Mor Siyah

Potasyum permanganat çok kuvvetli bir yükseltgendir ve analitik kimyada bu amaçla çok yaygın olarak kullanılır.

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

Demir, Kobalt, Nikel ve Bileşikleri

Demir, yerkabuğunda alüminyumdan sonra en fazla bulunan metaldir. Kobalt ve nikel ise demir kadar fazla bulunmaz. Çelik, % 1-1,7 kadar karbon içeren bir demir-karbon alaşımıdır. Çeliğe gereken oranlarda Cu, Ni, Cr, V, Mn ve Si gibi elementler katılarak çeşitli özellikler kazandırılır. Demir, nemli havada su ve oksijen ile etkileşerek pas adı verilen $Fe_2O_3 \cdot X\ H_2O$ bileşiğini oluşturur ve bu olay **korozyon** olarak isimlendirilir. Demirin yüzeyinde bu yolla bir koruyucu oksit tabakası oluştuğundan, metal derişik HNO_3 ve H_2SO_4'ten etkilenmez. Kobalt gümüş beyazı renginde olup havanın oksijeninden etkilenmez; seyreltik asitlerde yavaş, nitrik asitte ise hızlı bir şekilde çözünerek Co(II) bileşiklerini oluşturur. Nikel de kobalt ile aynı renkte fazla sert olmayan bir metaldir; nitrik asitte oldukça iyi çözünür. Nikel ve kobalt çeşitli özellikte çelikler elde etmek amacıyla kullanılır. Bu üç metal, görünüşleri, erime noktaları, yoğunlukları, iyonlaşma enerjileri bakımından birbirlerine çok benzerler. Sözkonosu metallerin hepsi çok çeşitli kompleks bileşikler ve iyonlar oluştururlar; bunlar koordinasyon bileşikleri başlığı altında bu bölümün sonunda genel olarak incelenecektir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Demir, bileşiklerinde genellikle +2 ve +3 değerliklidir. FeO, Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 olmak üzere üç değişik oksit bileşiği oluşturur. Fe_3O_4 bileşiği yapısında hem Fe^{2+} hem de Fe^{3+} iyonları içerir ve FeO . Fe_2O_3 şeklinde de gösterilir.

Fe(II) tuzları alkali hidroksitlerle $Fe(OH)_2$ çökeleği oluştururlar; bu çökelek havadan etkilenerek kırmızı-kahverengi $Fe(OH)_3$'e yükseltgenir. Bu nedenle $Fe(OH)_2$ elde etmek zordur. En önemli Fe(II) tuzu $FeSO_4$. 7 H_2O dur ve sulu çözeltiden kristallendirilerek elde edilebilir. Fe^{2+} iyonu içeren çözeltiler açık yeşil renklidir.

En önemli Fe(III) tuzu $FeCl_3$ tür; hidratlaşmış halde $FeCl_3$. 6 H_2O şeklindedir ve $Fe(H_2O)_6^{3+}$ iyonları bulundurur. Susuz demir (III) klorür, Cl_2 gazının sıcak Fe üzerinden geçirilmesiyle elde edilir ve kovalent bir bileşiktir. Fe^{3+} iyonu içeren çözeltiler sarı renklidir. Fe^{2+} iyonu çok kolay bir şekilde Fe^{3+} iyonuna yükseltgenir; yükseltgenme bazik çözeltide çok daha kolay bir şekilde gerçekleşir.

Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonları, siyanür (CN^-) iyonlarının aşırısıyla, sırası ile ferrosiyanür ve ferrisiyanür kompleks iyonlarını oluştururlar

$$Fe^{2+} + 6\ CN^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$$

ferrosiyanür kompleksi (açık sarı)

$$Fe^{3+} + 6\ CN^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-}$$

ferrisiyanür kompleksi (kırmızı)

Suda çözünen bir Fe(III) tuzunun potasyum ferrosiyanür K_4 $[Fe(CN)_6]$ ile etkileşmesinden **Prusya mavisi** adı verilen koyu mavi renkli bir çökelek ve bir Fe(II) tuzunun potasyum ferrisiyanür K_3 $[Fe(CN)_6]$ ile etkileşmesinden ise **Turnbull mavisi** adı verilen yine aynı, fakat biraz daha açık renkli bir çökelek elde edilir. Bu iki çökeleğin de bileşimi $KFeFe(CN)_6$ olarak verilebilir.

Kobalt, bileşiklerinde +2 ve +3 değerliklidir. Co^{2+} iyonu sulu çözeltilerde $Co(H_2O)_6^{2+}$ şeklinde bulunur. $CoCl_2$. 6 H_2O, $Co(NO_3)_2$. 6 H_2O ve $CoSO_4$.6H_2O gibi tüm Co(II) tuzları sulu çözeltilerden hidrate halde kristallendirilebilirler. Sulu çözeltileri ve tuzların kendileri pembe veya

kırmızı renklidir. Co^{2+} iyonları içeren bir çözeltiye sodyum hidroksit ilave edilirse pembe renkli $Co(OH)_2$ çöker. Aynı çözeltiden H_2S gazı geçirilirse siyah renkli CoS çökeleği oluşur.

$$Co^{2+}(sulu) + 2\ OH^-(sulu) \rightarrow \underset{\text{pembe}}{Co(OH)_2(k)}$$

$$Co^{2+}(sulu) + S^{2-}(sulu) \rightarrow \underset{\text{siyah}}{CoS(k)}$$

Nikel bileşiklerinde +2 değerliklidir. Ni(II) tuzlarına ait sulu çözeltiler $Ni(H_2O)_6^{2+}$ iyonları içerirler ve yeşil renklidirler. Ni^{2+} iyonları içeren çözeltiye baz ilave edilmesi $Ni(OH)_2$ çökeleğini oluşturur; amonyak ilavesiyle de yine yeşil renkli nikel hidroksit çökeleği oluşur. Fakat amonyağın aşırısı ilave edildiğinde koyu mavi renkli $Ni(NH_3)_6^{2+}$ kompleksi oluşur ve çözünme gerçekleşir.

$$Ni(H_2O)_6^{2+}(sulu) + 2OH^-(sulu) \rightarrow \underset{\text{yeşil}}{Ni(OH)_2(k)} + 6\ H_2O$$

$$Ni(OH)_2(k) + 6\ NH_3(sulu) \rightarrow \underset{\text{mavi}}{Ni(NH_3)_6^{2+}(sulu)} + 2OH^-(sulu)$$

Bakır, Gümüş ve Bileşikleri

Bakır ve gümüş atomlarında en dış tabakada yer alan d orbitalleri tam doludur ve s orbitalinde de bir elektron taşırlar; s orbitalindeki bir elektronu verebildikleri gibi d orbitallerindeki bir veya iki elektronu da verebildiklerinden +2 ve +3 değerlikli bileşikler de oluşturabilirler. Bakır, bileşiklerinde +1 ve +2; gümüş ise +1 değerliklidir; Ag (II) ve Ag(III) bileşikleri de bulunmakla birlikte, bunlar kararlı bileşikler değildirler.

Bakır korozyona karşı oldukça dayanıklı, elektriksel iletkenliği yüksek ve yumuşak bir metaldir. Kolaylıkla levha ve tel haline getirilebilir, elektrik tellerinde önemli bir kullanım alanına sahiptir. Korozyona karşı dayanıklılığından dolayı, gümüş ile birlikte uzun yıllar metal paraların yapımında ve süs eşyası olarak kullanılmıştır. Bakır alaşımları halinde de çok kullanılır. Tunç, bakır-kalay; pirinç ise bakır-çinko alaşımıdır.

Bakır hidrojenden daha zayıf bir indirgen olduğundan HCl'den etkilenmez; HNO_3 ve H_2SO_4 gibi yükseltgen asitlerden ise etkilenir. Seyreltik nitrik asit ile NO, derişik nitrik asit ile NO_2 gazı, sıcak ve derişik

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

sülfat asidi ile ise SO_2 gazı oluşturarak yükseltgenir. Aynı reaksiyonlar gümüş için de sözkonusudur.

$$3Cu(k) + 8\ HNO_3(sulu) \rightarrow 3\ Cu(NO_3)_2\ (sulu) + 2\ NO(g) + 4\ H_2O$$

seyreltik

$$Cu(k) + 4\ HNO_3(sulu) \rightarrow Cu(NO_3)_2\ (sulu) + 2\ NO_2(g) + 2\ H_2O$$

derişik

$$Cu(k) + 2\ H_2SO_4(sulu) \rightarrow CuSO_4\ (sulu) + SO_2(g) + 2\ H_2O$$

$$3\ Ag(k) + 4\ HNO_3(sulu) \rightarrow 3\ AgNO_3(sulu) + NO(g) + 2\ H_2O$$

$$2\ Ag\ (k) + 2\ H_2SO_4(sulu) \rightarrow Ag_2SO_4(sulu) + SO_2(g) + 2\ H_2O$$

Bakır, havada kuvvetle ısıtılırsa siyah renkli bakır (II) oksit oluşur; bu bileşik bakır (II) nitratın ısıtılmasıyla da elde edilebilir.

$$2Cu(NO_3)_2\ (k) \xrightarrow{\text{ısı}} 2\ CuO\ (k) + 4\ NO_2(g) + O_2(g)$$

En önemli Cu(II) bileşiklerinden olan bakır sülfat, bakır (II) oksitin sülfürik asitte çözünmesiyle hazırlanır ve sulu çözeltiden $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ şeklinde kristallendirilebilir. Mavi renkli $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ kuvvetle ısıtılırsa suyunu kaybederek beyaz renkli susuz bakır sülfata dönüşür.

$$CuSO_4 \cdot 5\ H_2O(k) \xrightarrow{\text{ısı}} CuSO_4(k) + 5\ H_2O(g)$$

Bakır, klor gazının aşırısı ile etkileşerek ısıtıldığında kahverengi Cu(II) klorür bileşiği oluşur; sözkonusu bileşik Cu(II) oksitin HCl ile etkileşmesinden de hazırlanabilir ve sulu çözeltiden yeşil renkli $CuCl_2 \cdot 2\ H_2O$ şeklinde kristallendirilebilir.

$$Cu(k) + Cl_2(g) \rightarrow CuCl_2(k)$$

$$CuO(k) + 2\ HCl(sulu) \rightarrow CuCl_2(sulu) + H_2O(s)$$

Cu^{2+} iyonları içeren bir çözeltiden H_2S gazı geçirilirse, siyah renkli CuS çöker.

$$Cu^{2+}(sulu) + H_2S(g) \rightarrow CuS(k) + 2H^+(sulu)$$

siyah

Cu(II) tuzları çözeltilerine sodyum hidroksit ilave edildiğinde açık mavi renkli $Cu(OH)_2$ çökeleği elde edilir:

ANKARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$Cu^{2+}(sulu) + 2\ OH^{-}(sulu) \rightarrow \underset{\text{koyu mavi}}{Cu(OH)_2(k)}$$

Aynı çözeltiye NH_3 ilave edilirse çökelek çözünür ve koyu mavi renkli bir çözelti oluşur:

$$Cu(OH)_2\ (k) + 4\ NH_3\ (sulu) \rightarrow Cu(NH_3)_4^{2+} + 2\ OH^{-}(sulu)$$

Bakır (II) oksit, bakır ile birlikte ısıtılırsa kırmızı renkli Bakır (I) oksit oluşur:

$$CuO\ (k) + Cu(k) \xrightarrow{\text{ısı}} \underset{\text{kırmızı}}{Cu_2O(k)}$$

Sıcak bakır üzerinden HCl buharları geçirilirse beyaz renkli Cu(I) klorür elde edilir. Cu(I) iyodür ise, Cu^{2+} iyonlarının iyodür iyonları ile indirgenmesinden hazırlanabilir.

$$2Cu(k) + 2\ HCl(g) \rightarrow 2\ CuCl(k) + H_2(g)$$

$$2Cu^{2+}(sulu) + 5I^{-}(sulu) \rightarrow \underset{\text{beyaz}}{2\ CuI(k)} + I_3^{-}(sulu)$$

Cu^{+} iyonları sulu çözeltide kararsızdır; Cu^{2+} iyonuna ve serbest bakıra dönüşür.

$$2\ Cu^{+}(sulu) \rightarrow Cu^{2+}(sulu) + Cu(k)$$

Gümüş, yumuşak bir metal olup süs eşyası ve metal para yapımında, ayrıca kaplama işlemlerinde yaygın olarak kullanılır. Aynalar da cam üzerine gümüş kaplanmasıyla elde edilir.

Renksiz gümüş nitrat en çok kullanılan gümüş tuzudur; gümüşün seyreltik nitrik asitte yükseltgenmesiyle elde edilir. Bu bileşik organik maddelerle etkileştiğinde kolaylıkla metalik hale indirgenir. Deri üzerine damlatıldığında yakıcı bir etki yapar ve siyah gümüş metaline dönüşür; fotoğrafçılıkta çok kullanılır.

Ag^{+1} iyonları içeren bir çözeltiye alkali hidroksit ilave edilirse AgOH çöker; bu bileşik kararsız olup gümüş oksite dönüşür.

$$4Ag^{+1}\ (sulu) + 4OH^{-}(sulu) \rightarrow 2\ AgOH(k) \rightarrow Ag_2O(k) + H_2O$$

Gümüş oksit, amonyak ile gümüşdiamin kompleks iyonu oluşturarak çözünür.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$Ag_2O(k) + H_2O + 4NH_3 \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]^+ + 2\ OH^-$$

Gümüş halojenürler, AgF dışında suda çok az çözünür. AgF ve AgCl beyaz, AgBr açık sarı ve AgI sarı renkli bileşiklerdir. AgCl ve AgBr amonyakta kompleks oluşumu ile çözünürlerken, AgI ise çözünmez.

$$AgBr(k) + 2\ NH_3(sulu) \rightarrow Ag(NH_3)_2^+ + Br^-(sulu)$$

Tüm halojenürler alkali siyanürlerde kompleks oluşturarak çözünürler, ışığa karşı çok duyarlıdırlar ve parçalanarak gümüş ve halojene ayrışırlar.

$$AgCl(k) + 2\ CN^-(sulu) \rightarrow Ag(CN)_2^- + Cl^-(sulu)$$

$$AgX \xrightarrow{ışık} Ag + \frac{1}{2}X_2 \qquad X: \text{halojen}$$

Civa, Çinko Kadmiyum ve Bileşikleri

Çinko, kadmiyum ve civa aynı grupta yer alan metallerdir. Elektron konfigürasyonları s^2d^{10} şeklinde sonra erdiğinden bileşiklerinde +2 değerliklidirler. Ayrıca Civa, Hg_2^{2+} veya $[Hg\text{-}Hg]^{2+}$ şeklinde , iki civa atomunun kovalent bağ ile birbirine bağlandığı bir iyon da oluşturabilir.

Civanın donma noktası -38,9°C dir ve oda sıcaklığında sıvı olan tek metaldir. İyi bir iletken olan civanın ısıyla genleşme katsayısı 0-300°C arasında sabittir; camı ıslatmayan bir sıvıdır ve yoğunluğu oldukça yüksektir. Bu nedenle termometre ve barometrelerde yaygın bir şekilde kullanılır. Buharları ve çözünen bileşikleri oldukça zehirlidir. Demir hariç diğer tüm metallerle alaşım oluşturur ve civanın alaşımları **malgama** olarak isimlendirilir. Civanın gümüş ve kalay ile oluşturduğu malgama diş hekimleri tarafından dolgu malzemesi olarak kullanılır.

Civa, seyreltik asitlerle reaksiyon vermez; derişik nitrik asit ve sıcak derişik sülfürik asitle aşağıda gösterilen reaksiyonları verir.

$$Hg(s) + 4\ HNO_3(sulu) \rightarrow Hg(NO_3)_2\ (sulu) + 2\ NO_2(g) + 2\ H_2O$$
derişik

$$Hg(s) + 2\ H_2SO_4(sulu) \rightarrow HgSO_4(sulu) + SO_2(g) + 2\ H_2O$$
sıcak ve derişik

Civa sülfat ve sodyum klorür tuzlarının ısıtılmasıyla civa (II) klorür oluşur. Bu bileşik kovalent bir bileşik olup sulu çözeltide dahi iyonize olmamış moleküller halinde bulunur.

$$HgSO_4(k) + 2NaCl(k) \xrightarrow{ISI} Na_2SO_4(k) + HgCl_2(g)$$

Civa (II) oksit, civanın havada ısıtılmasıyla veya Hg^{2+} iyonları içeren bir çözeltiye alkali metal hidroksiti ilave edilmesiyle hazırlanabilir.

$$2\,Hg(s) + O_2(g) \xrightarrow{ISI} 2\,HgO(k)$$

$$Hg^{2+}(sulu) + 2OH^-(sulu) \rightarrow HgO(k) + H_2O(s)$$

Civanın, civa (II) nitrat ile etkileşmesiyle civa (I) nitrat elde edilir. Bu bileşiğin sulu çözeltisi Hg_2^{2+}iyonları içerir; çözeltiye klorür iyonları ilave edilirse, beyaz renkli bir çökelek şeklinde, kovalent yapılı civa (I) klorür oluşur.

$$Hg\,(s) + Hg(NO_3)_2\,(sulu) \rightarrow Hg_2(NO_3)_2\,(sulu)$$

$$Hg_2(NO_3)_2\,(sulu) + 2Cl^-(sulu) \rightarrow Hg_2Cl_2(k) + 2NO_3^-(sulu)$$

Çinko, mavimsi beyaz ve parlak bir metaldir; havada koruyucu bir oksit tabakası veya bazik karbonat ile kaplanır. Demirden daha aktif olduğu için demiri korozyondan korumak için kullanılır; bu amaçla çinko ile kaplanan demir, galvanize demir olarak isimlendirilir. Çinko asitlerle etkileştiğinde hidrojen gazı oluşur. Ayrıca, alkali hidroksitlerde de hidrojen gazı çıkararak çözünür.

$$Zn(k) + 2\,H^+(sulu) \rightarrow Zn^{2+}(sulu) + H_2(g)$$

$$Zn(k) + 2\,OH^-(sulu) + 2\,H_2O \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}(sulu) + H_2(g)$$

Kadmiyum da mavimsi beyaz renkte ve parlak bir metaldir; ancak aktifliği çinkodan daha düşüktür. Bu nedenle asitlerde hidrojen gazı çıkararak çözündüğü halde alkali hidroksitlerle etkileşmez.

Çinko ve kadmiyum bileşikleri benzer özellikler gösterirler; her iki metalin tuzları kristal suyu bulundururlar ve sulu çözeltilerinde $M(H_2O)_4^{2+}$ iyonları içerirler (M: Cd ve Zn). Zn^{2+} veya Cd^{2+} iyonları bulunduran bir çözeltiye alkali hidroksit ilave edilirse jelatinimsi hidroksit çökelekleri oluşur. Çinkonun oksidi ve hidroksiti amfoter özellik gösterdiğinden, hidroksit iyonlarının aşırısında çözünür. Kadmiyum hidroksit için aynı durum sözkonusu değildir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$M^{2+}(sulu) + 2\ OH^-(sulu) \rightarrow M(OH)_2(k)$ M: Zn veya Cd

$ZnO(k) + H_2O \rightarrow Zn(OH)_2(k)$

$Zn(OH)_2(k) + 2H^+(sulu) \rightarrow Zn^{2+}(sulu) + 2H_2O$

$Zn(OH)_2(k) + 2OH^-(sulu) \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}(sulu)$

çinkat kopleks anyonu

Çinko hidroksit ve kadmiyum hidroksit sulu NH_3 ve alkali siyanürlerde de kompleks oluşturarak çözünürler.

$M(OH)_2 + 4\ NH_3 \rightarrow M(NH_3)_4^{2+} + 2OH^-$

$M(OH)_2 + 4\ CN^- \rightarrow M(CN)_4^{2-} + 2OH^-$ M: Cd veya Zn

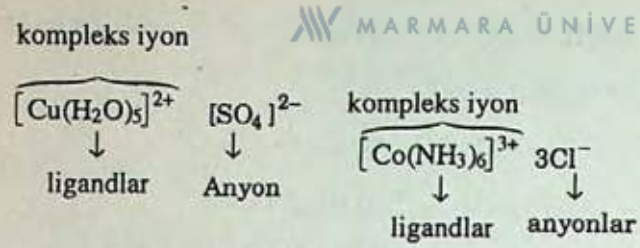
Çinko oksit (ZnO) ve çinko sülfür (ZnS) beyaz boyar madde, kadmiyum sülfür (CdS) ise sarı boyar madde olarak kullanılırlar. ZnS 1/10000 oranında bakır veya mangan içerdiğinde, **fosforesans** (karanlıkta parlama) özelliği gösterir.

19–7 KOMPLEKS İYONLAR VE KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİ

Geçiş metallerinin karakteristik özelliği, metal katyonunun bir veya daha fazla sayıda iyon yada molekül ile çevrili olduğu kompleks iyonlar ve kompleks moleküller oluşturmalarıdır. Bu kompleksler **koordinasyon bileşikleri** olarak da isimlendirilirler.

Bir metal iyonu, özellikle küçük ise ve aynı zamanda yüksek değerlikli ise, H_2O ve NH_3 gibi moleküllerdeki yada Cl^- ve OH^- gibi iyonlardaki bağ yapmayan (paylaşılmamış) elektron çiftlerini kuvvetle çekerek kendilerine bağlarlar. Geçiş metali atomuna bu şekilde bağlanan iyon veya moleküller **ligand** olarak adlandırılır. $CuSO_4.5H_2O$ bir koordinasyon bileşiğidir ve bileşikte yer alan H_2O molekülleri de ligand durumundadırlar; aslında bu bileşiği $[Cu(H_2O)_5]SO_4$ şeklinde göstermek molekülün yapısını ifade etmek açısından daha uygundur. Bu nedenle koordinasyon bileşiklerinin formülleri yazılırken, metalden sonra ligandlar belirtilir ve metal ile metale bağlanan ligandlar köşeli parantez içine alınır. Metal iyonu ve metal iyonuna bağlanan ligandlardan oluşan yapı **kompleks iyon** olarak isimlendirilir. $CuSO_4.5H_2O$ ve $CoCl_3.6NH_3$ koordinasyon bileşikleri için bu durum aşağıda açıklanmıştır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Çizelge 19–3'de çok bilinen bazı ligandlar ve komplekslerdeki isimleri gösterilmiştir. Bölüm 19–6'da çeşitli geçiş metali bileşiklerinin sulu çözeltilerinde varolduğu belirtilen $Fe(NH_3)_4^{2+}$, $FeCl_4^-$, $Cr(H_2O)_6^{3+}$, $Zn(NH_3)_4^{2+}$, $Zn(OH)_4^{2-}$ gibi yapılar kompleks iyonlar sınıfında yer alır. Kompleks iyon yada bileşiklerde yer alan tüm ligandlar, metal katyonu ile koordine kovalent bağ oluşturacak elektron çiftlerine sahiptirler. Dolayısıyla koordinasyon bileşiklerinin oluşması, bir Lewis asit-baz reaksiyonu şeklinde değerlendirilebilir; ligandların büyük bir çoğunluğu Lewis bazlarıdır. Bir komplekste, metal iyonuna bağlı ligand atomlarının toplam sayısına **koordinasyon sayısı** denir. Koordinasyon sayısı, metal iyonuna, metal iyonunun yüküne ve liganda bağlı olarak değişiklik gösteren bir sayıdır; çeşitli komplekslerde 2-8 arasında değişen değerler almakla birlikte, daha çok 2, 4 ve 6 koordinasyon sayılı bileşiklere rastlanır. Bir komplekste metalin sahip olduğu koordinasyon sayısı geometrik yapıyı da belirler. Çizelge 19–4'te çeşitli metal iyonlarının koordinasyon sayıları ve koordinasyon sayısına bağlı olarak ortaya çıkan geometrik yapılar gösterilmiştir.

Çizelge 19–3: Bazı Ligandlar ve komplekslerdeki isimleri

Ligandın İsmi	Ligandın formülü	Komplekslerdeki ismi
Su	H_2O	Akua
Amonyak	NH_3	Amin
Klorür	Cl^-	Kloro
Bromür	Br^-	Bromo
Siyanür	CN^-	Siyano
Hidroksit	OH^-	Hidroksi
Okzalat	$C_2O_4^{2-}$	Okzalato
Tiyosülfat	$S_2O_3^{2-}$	Tiyasülfato
Tiyasiyanür (Rodanür)	SCN^-	Tiyasiyanato

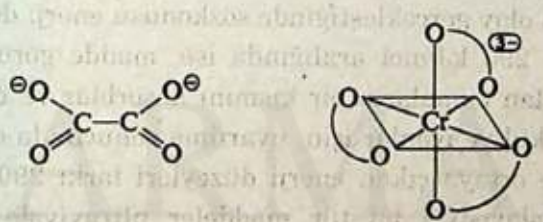
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çizelge 19–4: Kompleks İyonlarda Koordinasyon Sayıları ve Geometri

Koordinasyon Sayısı	Geometri	Metal iyonu
2	Lineer (Doğrusal)	Cu^{+}, Ag^{+}, Au^{+}
4	Kare düzlem	Cu^{2+}, Ni^{2+}, Pt^{2+}, Pd^{2+}
4	Tetrahedral	Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Al^{3+}
6	Oktahedral	Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{3+} Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Al^{3+}, Pt^{4+}, Sc^{3+}

Not: Sadece tek bir koordinasyon sayısına sahip olabilen iyonlar koyu olarak yazılmıştır.

Metal katyonuna bağlanacak tek bir atoma sahip ligandlara **monodentat (bir dişli) ligandlar**, iki atoma sahip ligandlara **bidentat (iki dişli) ligandlar** ve ikiden fazla sayıda atoma sahip olanlara da **polidentat (çok dişli) ligandlar** denir. Çizelge 19–3'de yer alan ligandlardan okzalat anyonu dışındakiler tek dişlidirler. Okzalat anyonu ise iki ayrı oksijen atomuyla bir metale bağlanabildiğinden bidentattır. Şekil 19–2'de okzalat anyonunun ve Co^{3+} ile oluşturduğu kompleks iyonun yapısı gösterilmiştir.



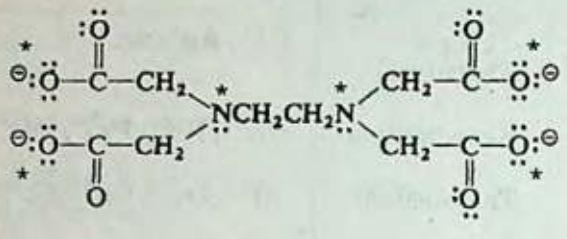
Okzalat anyonu $Cr(C_2O_4)_3^{3-}$ kompleks iyonu

Şekil 19–2: Okzalat anyonu ve Co^{3+} ile oluşturduğu kompleksin yapıları (Kompleksde okzalat anyonu O–O şeklinde kısaltılarak gösterilmiştir).

Etilendiamin tetraasetik asitin (EDTA) dianyonu (Şekil 19–3) ise bir metal katyonuna bağlanabilecek altı ayrı atom bulundurur (iki tane azot, dört tane oksijen) ve bu nedenle polidentat yani çok dişli bir ligandtır. İki dişli veya çok dişli ligandlar taşıyan kompleksler **kelatlar** olarak isimlendirilirler ve çok kararlıdırlar. Bu nedenle EDTA kompleks oluşturmaya pek yatkın olmayan Ca^{2+} iyonlarıyla dahi çok sağlam kompleks oluşturur; bu özelliği nedeniyle de suyun sertliğini gidermek için,

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

kurşun zehirlenmelerinde antidot olarak, yiyeceklerde bozulmayı önleyen katkı maddesi olarak geniş bir kullanım alanına sahiptir.



Şekil 19-3: Altı koordinasyon atomu taşıyan polidentat, Etilendiamin tetraasetat anyonu (Koordinasyon atomları * ile belirtilmiştir.)

Geçiş metallerinin oluşturduğu bileşikler büyük bir çoğunlukla renklidirler. Örneğin hidratlaşmış haldeki Cu^{2+} bileşikleri mavi, Ni^{2+} bileşikleri yeşil renklidir; $KMnO_4$ mor, Fe_2O_3 koyu kırmızı, $K_2Cr_2O_7$ turuncu ve K_2CrO_4 sarı renklidirler. Diğer taraftan, alkali ve toprak alkali metallerin bileşikleri renksizdirler. Bazı bileşiklerin renkli olmalarının nedeni, görünür ışık bölgesinde yer alan belirli dalga boyalarındaki ışımaları absorblarken bir kısmını ise yansıtmalarıdır. Bir molekül veya iyon ışığı absorbladığı zaman, bir veya daha fazla sayıda elektron temel (uyarılmamış) haldeki enerji düzeylerinden daha yüksek enerjili düzeylere geçerler; bu olay gerçekleştiğinde sözkonusu enerji düzeyleri arasındaki fark 170 - 290 kJ/mol aralığında ise, madde görünür bölgede (700–400nm) yer alan ışımaların bir kısmını absorblar ve renkli özellik kazanır. Bazı molekül ve iyonlar için, uyarılma sonucunda elektronların yer değiştirmesiyle ortaya çıkan enerji düzeyleri farkı 290 kJ/mol den daha büyüktür; dolayısıyla bu tür maddeler ultraviyole ışınları absorblarlar ve renksizdirler.

Geçiş metallerinin oluşturduğu bileşiklerde, metal atomunun d orbitallerindeki elektronlar da kullanılır. Bu farklı, fakat birbirine yakın enerji düzeyindeki d orbitallerinde yer alan elektronların gerçekleştirdiği geçişler nedeniyle kompleks bileşiklerin çoğu renklidirler. Dolayısıyla d orbitalleri tamamıyla dolu olan Zn^{2+} ve Sc^{3+} iyonları ise renksizdirler; çünkü d orbitalleri arasında elektron geçişleri sözkonusu olamaz. Bazı bileşiklerin renkli olmaları ise, d orbitallerindeki elektron geçişleriyle ilgili değildir; örneğin Br_2, I_2 ve AgBr, AgI gibi bazı bileşikler ve moleküller de renklidirler. Kompleks bileşikler dışında kalan bileşiklerin renkli olmaları, kolayca polarize olabilmelerinden ve kolayca polarize olabilen

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(elektronlarının yerleri değiştirilebilen) molekül yada iyonlardaki geçişlerin, görünür bölgedeki ışımalara karşılık gelmesinden kaynaklanır.

Kompleks bileşiklerin isimlendirilmesi diğer basit bileşiklere göre biraz daha zordur. Bu nedenle bu bileşiklerin adlandırılmasında aşağıda özetlenen kurallara uymak gereklidir.

1) Komplekslerde yer alan ligandlar Çizelge 19–3 deki isimleriyle söylenirler. Örneğin NH_3 (amonyak), komplekste amin şeklinde isimlendirilir.

2) Kompleks iyonlarda ligandlar önce, metal iyonu sonra söylenir. Ligandın önüne ligandın sayısını belirten di (2), tri (3), tetra (4), penta(5), ve hekza(6) eklemeleri yapılır.

3) Kompleks bileşiklerde, katyonun ismi anyondan önce söylenir.

4) Negatif yüklü kompleks iyonlarda, metal isminin sonuna -at son eki getirilir (Alüminat, kromat, manganat gibi). Bazı komplekslerde ise bu ek, metallerin latince kökenli isimlerinin sonuna eklenir: Ferrat (demir), Kuprat (bakır), Plumbat (Pb), Arjentat (gümüş), Stannat (kalay). Pozitif yüklü kompleks iyonlarda ise metalin ismi korunur.

5) Metalin değerliği, metalden sonra parantez içinde yazılır.

Aşağıda çeşitli kompleks iyon ve bileşiklerin adlandırılmasıyla ilgili örnekler verilmiştir:

$K_4Fe(CN)_6$	: Potasyum hekzasiyanoferrat (II)
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	: Hekzasiyanoferrat (III) iyonu
$[Co(NH_3)_4(NO_2)Br]^+$	: Tetraaminbromonitrokobalt (III) iyonu
$[Ag(CN)_2]^-$	: Disiyanoarjentat (I) iyonu
$[Co(H_2O)_6]^{3+}$	: Hekzaakuakobalt (III) iyonu
$[Cr(NH_3)_3\ Cl_3]$	: Triklorotriaminkrom (III)
$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$	: Diklorotetraaminkobalt (III) iyonu
$[Ni(CN)_4]^{2-}$	: Tetrasiyanonikelat (II) iyonu
$K_3[Cr(NO_2)_6]$	: Potasyum hekzanitrokromat (III)
$[Co(NH_3)_4\ (H_2O)\ Cl]Cl_2$	: Kloroakuatetraaminkobalt (III) klorür

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

SORULAR

19-1) Metallerin aktiflikleriyle, su ve sulu asitlerle oluşturdukları reaksiyonlar arasındaki ilişkiyi açıklayınız.

19-2) Aşağıdaki reaksiyonları tamamlayınız ve denkleştiriniz.

a) $Na(k) + H_2O \rightarrow$

b) $Na_2O_2(k) \xrightarrow{\text{ISI}}$

c) $KOH(sulu) + Cl_2(g) \rightarrow$

d) $Na(k) + N_2(g) + H_2O \xrightarrow{\text{ISI}}$

19-3) Be ve Mg toprak alkali metal oldukları halde oluşturdukları bileşiklerin kovalent karakterinin yüksek olmasını nasıl açıklarsınız?

19-4) Al, Al_2O_3 ve $Al(OH)_3$'ün amfoter özelliklerini kimyasal tepkimelerle açıklayınız.

19-5) Kalay ve kurşunun halojenlerle oluşturduğu bileşiklerin kovalent ve iyonik karakterlerini karşılaştırınız.

19-6) Geçiş elementlerinin belirgin özelliklerini sayınız.

19-7) CrO, Cr_2O_3 ve CrO_3'ün asit, baz veya amfoter özelliklerini kimyasal tepkimelerle açıklayınız.

19-8) MnO_2 bileşiği yükseltgenmidir yoksa indirgenmidir?

19-9) Bakır ve gümüşün, HCl, HNO_3 ve H_2SO_4 ile reaksiyonlarını yazınız.

19-10) Çinko ve kadmiyum metalleri amfotermidir? Kimyasal tepkimelerle açıklayınız.

19-11) Geçiş elementlerinin oluşturduğu kompleks bileşiklerin çoğu renklidir; nedenini açıklayınız.

19-12) Aşağıdaki kompleksleri isimlendiriniz.

a) $[Cr(NH_3)_2(CN)_4]^-$ b) $[Ag(NH_3)_2]^+$ c) $[Co(NH_3)_3]Cl_3$

d) $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ e) $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$ f) $[Pt(NH_3)_4Cl_2]SO_4$

g) $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ h) $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ j) $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

19-13) Aşağıda adları belirtilen komplekslerin formüllerini yazınız.

a) Tetraamin bakır (II) iyonu

b) Kloropentaaminkrom (III) iyonu

c) Karbonatotetraaminkobalt (III)nitrat

d) Potasyum tetrakloroferrat (II)

e) Triokzalatokobaltat (III) iyonu

f) Kloronitrotetraaminkobalt (III) iyonu

g) Dihidroksitetraaquaalüminyum (III) klorür

19-14) Aşağıdaki kompleks iyonlarda ve bileşiklerde metalin değerliğini ve koordinasyon sayısını belirtiniz.

a) $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ b) $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$ c) $[Cu(CN)_4]^{3-}$

d) $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ e) $[Cr(C_2O_4)Br_4]^-$ f) $[Cu(NH_3)_4CO_3]$

19-15) $CoCl_3 . 6 NH_3$, $CoCl_3 . 5 NH_3$ ve $CoCl_3 . 4NH_3$ bileşiklerinin birer molleri $AgNO_3$'ın aşırısı ile ayrı ayrı reaksiyona girdiklerinde sırasıya 3 mol, 2 mol ve 1 mol AgCl çöker. Her bileşiğin 1 molü 3 mol Cl atomu içerdiği halde, farklı miktarlarda AgCl çökmesinin nedenini açıklayınız.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM XX
ORGANİK KİMYA

20–1 GENEL BİLGİLER

Kimyasal bileşikler, eski zamanlarda sağlandıkları kaynaklara göre organik ve anorganik olmak üzere iki sınıfta toplanmıştır. Bitkisel ve hayvansal kaynaklardan elde edilen ve yalnızca canlı organizmalar tarafından sentezlenebileceğine inanılan bileşikler için **organik** terimi kullanılmıştır. Bu grubun dışındaki bütün bileşikler ise **anorganik bileşikler** olarak adlandırılmıştır.

İlk defa 1828 yılında F. Wöhler, anorganik bir tuz olan amonyum siyanatı ısıtarak canlı organizma ürünü olarak bilinen üre'yi sentezlemiştir. Bu sentez ile organik bileşiklerin yalnızca canlı organizmalardan sentezlenebileceği inancı da yıkılmıştır.



üre

Bu çalışmanın ışığı altında **organik kimya**'yı, bitkisel ve hayvansal organik bileşiklerin yanısıra, doğada bulunmayan fakat sentez yolu ile elde edilebilen organik bileşikleri inceleyen bir kimya dalı olarak tanımlayabiliriz. Bu bileşiklerin tümü karbon atomu içerdiklerinden, organik kimyayı karbon bileşikleri kimyası olarak da tanımlayabiliriz.

Karbon atomunun bir kimya dalı oluşturabilmesini daha iyi anlamak için özelliklerini inceleyelim. Karbon, periyodik tabloda 2. periyod IVA grubunda yer alır. Karbon atomu elektron alan ve veren elementlerin ortasında bulunması nedeniyle, diğer karbon atomları veya başka atomlarla elektronlarını ortaklaşa kullanarak düz veya dallanmış zincirler veya halkalar şeklinde binlerce kararlı bileşik meydana getirir. Bileşiklerinde, karbon atomlarına bağlanabilen diğer atomların başlıcaları hidrojen, oksijen, kükürt, azot, flor, klor, brom, iyot ve fosfor'dur. Organik ve anorganik bileşikler arasındaki başlıca farklar Çizelge 20-1-1'de kısaca özetlenmiştir.

Çizelge 20-1-1 : Organik ve anorganik bileşikler arasındaki başlıca farklar

Organik Bileşikler	Anorganik Bileşikler
• Düşük erime noktası gösterirler	• Yüksek erime noktası gösterirler
• Düşük kaynama noktası gösterirler	• Yüksek kaynama noktası gösterirler
• Sudaki çözünürlükleri düşüktür (polar olmayan çözücülerde çözünürler)	• Suda kolay çözünürler
•Yanıcıdırlar	•Yanıcı değildirler
• Çözeltileri elektriği iletmezler	• Çözeltileri elektriği iletirler.
• Kovalent bağlıdırlar	• İyonik bağlıdırlar
• İzomerleri vardır	• İzomerleri yoktur
•Kimyasal reaksiyonları genellikle yavaştır	• Kimyasal reaksiyonları hızlıdır

a) Organik Bileşiklerin Analizi

Gerek doğal kaynaklardan ve gerekse laboratuarda sentez yoluyla elde edilen bir organik bileşiğin hangi elementlerden oluştuğunu saptamak ve yapısını aydınlatmak için sırasıyla saflaştırma ve saflığını saptama, kalitatif ve kantitatif analiz uygulanır.

Organik bileşiğin saflaştırılması için kristallendirme, süblimleştirme, destilasyon, ekstraksiyon ve kromatografi uygulanır. Saflığının saptanması ise fiziksel özellikleri ölçülerek yapılır. Ölçülebilen fiziksel özellikler fiziksel sabitler olup, en çok kullanılan fiziksel sabitler; katı halde bulunan bileşiklerde erime noktası, sıvı haldeki bileşiklerde ise kaynama noktasıdır. Kimyasal ve fiziksel yöntemlerle saflaştırıldıktan sonra değişmeyen fiziksel sabitler gösteren maddeye **saf madde** denir.

Saflaştırılmış ve saflığı saptanmış fakat tanımlanamamış organik bileşiğe kalitatif analiz uygulanarak hangi elementlerden oluştuğu saptanabilir. Bir organik bileşiğin karbon ve hidrojen içerip içermediğini anlamak için, bu bileşiğin örneği CuO ile ısıtılır. Karbon karbondiokside, hidrojen ise suya yükseltgenir. CO_2 ve H_2O analitik yöntemler kullanılarak tanımlanır. Halojenlerin, azotun ve kükürt'ün varlığının tespit edilmesi için ise **Lassaigne testi** uygulanır. Organik bileşik örneği metalik sodyum ile ısıtılarak eritilirse, halojenler sodyum halojenürleri,

azot sodyum siyanürü (NaCN), kükürt ise sodyum sülfürü (Na_2S) verir. Organik bileşik azot ve kükürtü birarada içeriyorsa sodyum rodanürü (NaSCN) verir. Halojenlerin aranmasında kullanılan bir diğer yöntemde **Beilstein testi**'dir. Organik bileşik örneğine dokundurulan bakır tel aleve tutulur. Organik maddedeki halojenürler bakır halojenürleri vererek alevi yeşile boyarlar. Organik maddede azot varsa Beilstein testi uygulanmaz çünkü bakır siyanürde alevi yeşile boyar.

Hangi elementten oluştuğu saptanan bir organik bileşiğe, kantitatif analiz yöntemleri uygulanarak elementlerin yüzde miktarları tayin edilir. Karbon ve hidrojen tayini için bileşik örneği CuO ile yakılır. Çıkan buharlar magnezyum perklorat (kurutucu) ve NaOH (kuvvetli bir baz) içeren iki tüpten geçirilir. Birinci tüpte H_2O, ikinci tüpte ise CO_2 absorbe edilir. Tüplerdeki kütle artışından H_2O ve CO_2 miktarı ve buradan da bileşikteki karbon ve hidrojen yüzdeleri hesaplanır. Azot tayini için **Dumas yöntemi** kullanılır. Azot içeren organik bileşik örneği CuO beraberinde yakılır. Bileşikteki azot elemental N_2'e dönüşür. Oluşan azot hacminden azot yüzdesi hesaplanır. Halojenlerin kantitatif analizinde ise **Carius Metodu** kullanılır. Halojen içeren organik bileşik nitrik asit ile ısıtılır, tüpe yerleştirilen gümüş tel, halojenleri gümüş halojenürlere dönüştürür. Buradan da halojen yüzdesi hesaplanır.

Örnek 20-1 : C, H ve O içeren 1,1 g organik bileşiğin CuO ile yakılmasından 1,32 g H_2O ve 2,074 g CO_2 elde edilmiştir. Bu bileşikteki C, H ve O yüzdelerini hesaplayınız.

Çözüm :

$$\text{Örnekteki H miktarı} = \text{Elde edilen } H_2O\text{'un kütlesi} \times \frac{H_2\text{'nin mol kütlesi}}{H_2O\text{ 'un mol kütlesi}}$$

$$= 1{,}32\ \text{g} \times \frac{2\ \text{g}}{18\ \text{g}} = 0{,}146\ \text{g}$$

$$\text{Örnekteki C miktarı} = \text{Elde edilen } CO_2\text{'in kütlesi} \times \frac{\text{C'nun mol kütlesi}}{CO_2\text{'in mol kütlesi}}$$

$$= 2{,}074\ \text{g} \times \frac{12\ \text{g}}{44\ \text{g}} = 0{,}566\ \text{g}$$

dır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Örnekteki H % 'si = $\frac{0,146}{1,1}$ x 100 = % 13,2

Örnekteki C % 'si = $\frac{0,566}{1,1}$ x 100 = % 51,4

olarak bulunur. C ve H'in yüzdelerinin toplamı 64,6 olduğundan bileşiğin % 35,4'ü oksijendir.

b) Organik Bileşiklerde Kimyasal Formüller

Organik molekülde bulunan her bir elementin, bağıl atom sayılarını veren en basit formüle **ampirik formül**, mutlak atom sayılarını gösteren formüle ise **molekül formülü** denir. Ampirik ve molekül formülü anorganik kimyacılar için yeterli bilgi vermesine karşın, organik kimyacılar için yeterli değildir. Bu nedenle organik kimyada, **yapı formülü (structural formül)** adı verilen ve moleküldeki atomların bağlanma düzenini gösteren formül çok sık kullanılmaktadır. Ayrıca **sıkıştırılmış yapı formülü** de **(condensed structural formül)** organik kimyacılar için çok önemlidir. Çizelge 20-1-2'de bazı organik bileşiklerin kimyasal formülleri verilmiştir.

Örnek 20–2 : Bir önceki örnekteki (Örnek 20–1) organik bileşiğin mol kütlesi 46 olduğuna göre ampirik ve molekül formülü nedir?

Çözüm : Organik bileşiğimiz % 13,2 H, % 51,4 C ve % 35,4 O içermektedir. Bu miktarı her bir elementin mol kütlesine bölerek, sözkonusu elementlerin, bu bileşiğin 100 gramındaki atom-gramlarını bulmuş oluruz.

$$C = \frac{51,4}{12} = 4,28 \text{ atom-g} \qquad H = \frac{13,2}{1} = 13,2 \text{ atom-g} \qquad O = \frac{35,4}{16} = 2,21 \text{ atom-g}$$

Her bir elementin, 1 atom-gramında aynı sayıda atom ($6,02 \times 10^{23}$) bulunması nedeniyle, bileşikteki atomların bağıl sayılarını $C_{4,28}\ H_{12,2}\ O_{2,21}$ şeklinde gösterebiliriz.

Moleküldeki atom sayıları kesirli olamayacağından, her sayıyı en küçük sayıya böleriz.

$$C = \frac{4,28}{2,21} \cong 2 \qquad H = \frac{13,2}{2,21} \cong 6 \qquad O = \frac{2,21}{2,21} = 1$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bu sonuçlar organik bileşiğin ampirik formülünün (en basit formül) C_2H_6O olduğunu gösterir.

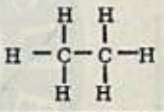
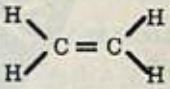
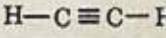
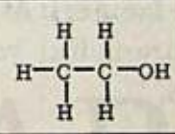
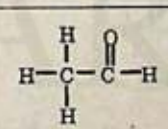
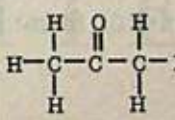
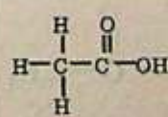
Molekül formülü moleküldeki her bir elementin mutlak atom sayılarını gösterdiğinden

$[C_2H_6O]_n = 46$ yazılabilir,

$n = 1$

dir. Buradan bu bileşiğin molekül formülü C_2H_6O olarak bulunur.

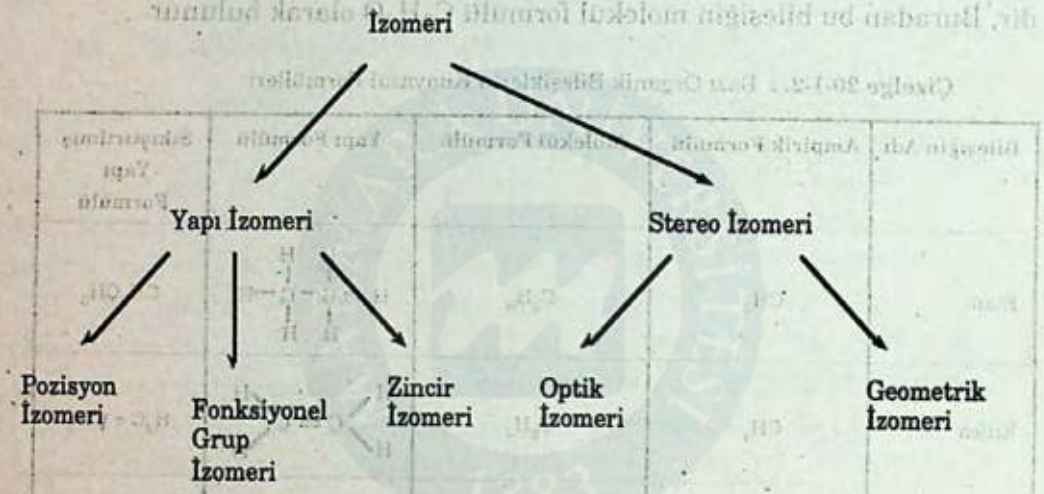
Çizelge 20-1-2. : Bazı Organik Bileşiklerin Kimyasal Formülleri

Bileşiğin Adı	Ampirik Formülü	Molekül Formülü	Yapı Formülü	Sıkıştırılmış Yapı Formülü
Etan	CH_3	C_2H_6		CH_3CH_3
Etilen	CH_2	C_2H_4		$H_2C = CH_2$
Asetilen	CH	C_2H_2		HC ≡ CH
Etil alkol	C_2H_6O	C_2H_6O		CH_3CH_2OH
Asetaldehit	C_2H_4O	C_2H_4O		CH_3CHO
Aseton	C_3H_6O	C_3H_6O		CH_3COCH_3
Asetik asit	CH_2O	$C_2H_4O_2$		CH_3COOH

MARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

c) Organik Bileşiklerde İzomeri

Aynı molekül formülüne sahip olan bileşiklere **izomer bileşikler,** bu özelliğe de **izomeri** denir. İzomeri, **yapı ve stereo izomerisi** (Bölüm 20-2-6 ve 20-10'da inceleyeceğiz) olarak ikiye ayrılır. Molekül formülü aynı yapı formülü farklı olan bileşikler **yapı izomerleri**'dir. Molekül ve yapı formülleri aynı fakat atomların uzaydaki dizilişleri farklı olan bileşiklere ise **stereoizomerler** denir.

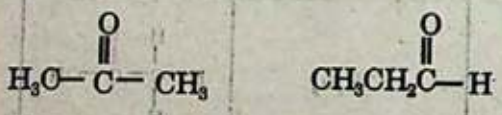


Pozisyon İzomeri: Atom veya atom gruplarının (substituentlerin) karbon zinciri üzerindeki yerlerinin farklı olmasından ileri gelen izomeridir. Örneğin;



1,1-dikloretan — 1,2-dikloretan

Fonksiyonel Grup İzomeri: Farklı fonksiyonel grup içermelerine rağmen, aynı molekül formülüne sahip olan bileşiklerin gösterdiği izomeridir. Örneğin;



propanon — propanal

Zincir İzomeri : Molekül formülü aynı, karbon zinciri farklı bileşiklerin gösterdiği izomeridir. Örneğin;



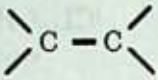
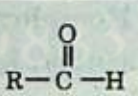
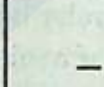
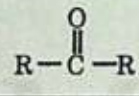
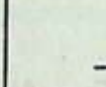
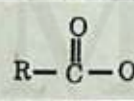
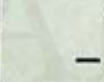
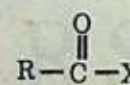
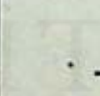
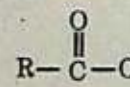
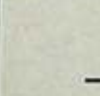
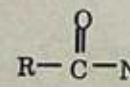
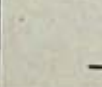
d) Fonksiyonel Gruplar ve Homolog Seriler

Fonksiyonel grup, bir organik molekülün önemli tepkimelerini veren kısmı olarak tanımlanabilir. Bir organik bileşik, bir veya daha fazla fonksiyonel grup içerebilir. Çizelge 20-1-3'de de görüldüğü gibi alkoller için fonksiyonel grup –OH, esterler için –COOR, aldehitler için –COH'dır.

Organik bileşikler içerdikleri fonksiyonel gruplara veya molekülün gösterdiği temel özeliklerine göre sınıflandırılırlar. Aynı sınıfta birbiri ardına gelen üyeler arasında CH_2 kadar bir fark vardır. Bu şekilde, birbiri ardına gelen üyeler arasında sabit ve belirli bileşim olan serilere **Homolog Seriler** ve üyelerine de **Homolog**'lar denir. Homolog seriyi oluşturan bütün bileşikler aynı elementleri içerdiklerinden tek bir genel formülle gösterilirler ve temel özellikleri aynıdır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çizelge 20-1-3 : Organik Bileşiklerin Yapısında Bulunan Fonksiyonel Gruplar

Organik Bileşikler	Genel Formül	Fonksiyonel Grup
Alkan	RH	
Alken	$R_2C=CR_2$	
Alkin	$RC\equiv CR$	$-C\equiv C-$
Aren	ArH	
Alkil halojenür	RX	$-X$
Alkol	ROH	$-OH$
Fenol	ArOH	$-OH$
Eter	R_2O	$-O-$
Aldehit		
Keton		
Karboksilik asit		
Asit halojenür		
Ester		
Amit		
Amin	R_3N	$-\overset{\vert}{N}-$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

20-2 DOYMUŞ HİDROKARBONLAR

Hidrokarbonlar, karbon ve hidrojen'den oluşan basit organik bileşiklerdir. **Doymuş hidrokarbonlar** C–C tek bağları içerirler, diğer bir deyişle herbir karbon atomu diğer dört atoma kovalent bağla bağlıdır. Doymuş hidrokarbonlar; **parafinler** veya **alkanlar** olarak da adlandırılırlar. Doymuş hidrokarbonların Parafin (Latincede, reaksiyon aktivitesi az) olarak adlandırılması, yapısındaki reaksiyon yatkınlığı az olan C–C ve C–H sigma bağlarından ileri gelmektedir. **Alkan** ise sistematik adlarıdır. Doymuş hidrokarbonları, **alkanlar** ve **sikloalkanlar** olarak iki sınıfta inceleyeceğiz.

a) Alkanlar

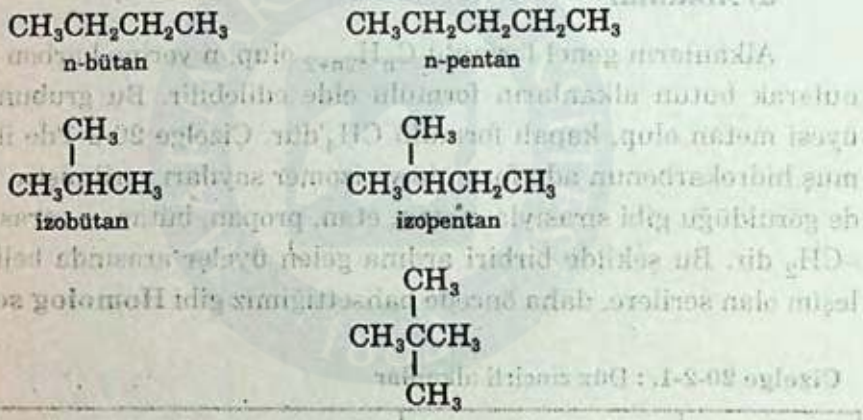
Alkanların genel formülü C_nH_{2n+2} olup, n yerine karbon sayısı konularak bütün alkanların formülü elde edilebilir. Bu grubun en basit üyesi metan olup, kapalı formülü CH_4'dür. Çizelge 20-2-1'de ilk 10 doymuş hidrokarbonun adı, formülü ve izomer sayıları verilmiştir. Çizelgede de görüldüğü gibi sırasıyla metan, etan, propan, bütan,..... arasıdaki fark $-CH_2$ dir. Bu şekilde birbiri ardına gelen üyeler arasında belirli bir bileşim olan serilere, daha öncede bahsettiğimiz gibi **Homolog seri** denir.

Çizelge 20-2-1. : Düz zincirli alkanlar

Alkanlar	Molekül Formülü	Sıkıştırılmış Yapı Formülü	İzomer Sayısı
Metan	CH_4	CH_4	1
Etan	C_2H_6	CH_3CH_3	1
Propan	C_3H_8	$CH_3CH_2CH_3$	1
Bütan	C_4H_{10}	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	2
Pentan	C_5H_{12}	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	3
Hekzan	C_6H_{14}	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	5
Heptan	C_7H_{16}	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	9
Oktan	C_8H_{18}	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	18
Nonan	C_9H_{20}	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	35
Dekan	$C_{10}H_{22}$	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	75

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çizelge 20-2-1'de görüldüğü gibi metan, etan ve propan için yalnızca bir izomeri varken bütan için iki tane izomeri söz konusudur. Karbon sayısının artmasıyla izomer sayısı da artar. Örneğin pentanın üç izomeri vardır. Tek bir formülün söz konusu olduğu ilk üç alkan (metan, etan ve propan) kolaylıkla adlandırılır. Bu serinin diğer üyeleri düz zincirli ve dallanmış zincirli alkanlar olarak iki sınıfta toplanırlar. Düz zincirli alkanlar **n–** (normal) alkanlar, dallanmış zincirli alkanlar ise; **izo –**, **sek –** (sekonder) (dallanmış karbon atomu, bir hidrojen içeriyorsa) yada **neo** veya **ter –** (tersiyer) alkanlar (dallanmış karbon atomu, hidrojen içermiyorsa) olarak adlandırılırlar (Şekil 20-2-1).



Şekil 20-2-1 : (a) Bütan, (b) Pentan'ın izomerleri

Alkanlar'dan bir tane hidrojen atomunun uzaklaştırılmasıyla oluşan gruplara **alkil grupları** denir ve **R** sembolü ile gösterilirler. C_nH_{2n+1} formülüyle gösterilen bu grup, doymuş hidrokarbonların «an» sonekinin «il» ekiyle yer değiştirmesi suretiyle (Çizelge 20-2-2) adlandırılır.

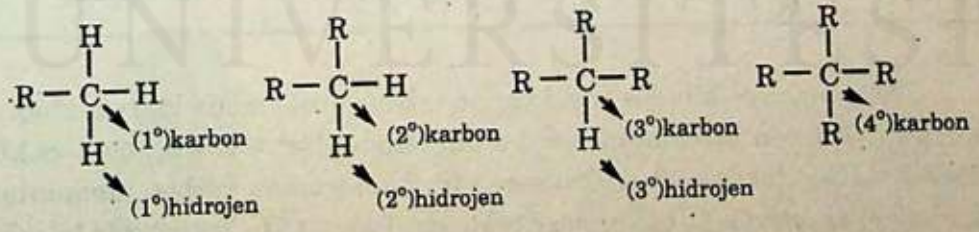
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çizelge 20-2-2 : Bazı alkil grupları ve kimyasal formülleri

Alkil Grubu	Sıkıştırılmış Yapı Formülü
Metil	CH_3-
Etil	CH_3CH_2- veya C_2H_5-
Propil	$CH_3CH_2CH_2-$ veya C_3H_7-
Bütil	$CH_3CH_2CH_2CH_2-$ veya C_4H_9-
İzobütil	$(CH_3)_2\,CHCH_2-$
sek- bütil	$CH_3CH_2\underset{\displaystyle |}{CH}\,CH_3$
ter-bütil	$(CH_3)_3C-$

Alkanlardaki karbon atomları, bağlı oldukları alkil gruplarının sayısına göre adlandırılabilirler. Yalnızca bir alkil grubuna bağlı karbon atomuna **primer (1) karbon atomu**, iki alkil grubuna bağlı karbon atomuna **sekonder karbon atomu**, üç ve dört alkil grubuna bağlı karbon atomlarına ise sırasıyla **tersiyer (3)** ve **kuaterner (4) karbon atomu** denir.

Primer karbon atomuna bağlı hidrojen atomlarına **primer (1)**, sekonder karbon atomuna bağlı hidrojenlere **sekonder (2)** ve tersiyer karbon atomuna bağlı hidrojen atomuna ise **tersiyer (3) hidrojen** denilir.



Uluslararası adlandırma sistemi IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)'ın, alkanların adlandırılmasında belirlediği

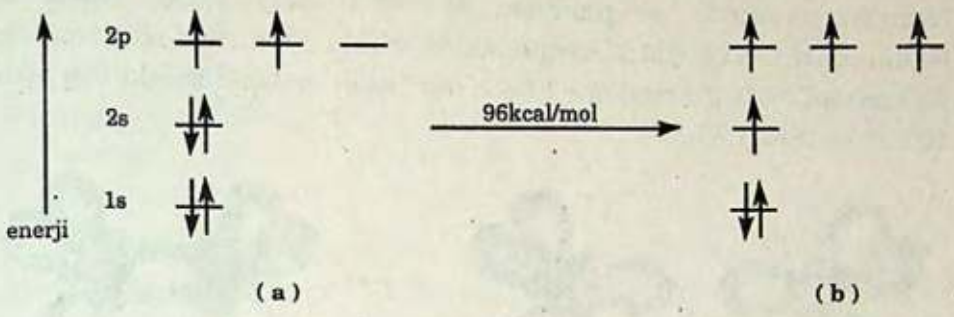
kurallar şunlardır. Düz zincirli hidrokarbonlar, en uzun karbon zincirine göre adlandırılırlar ve «an» son eki molekülün doymuş hidrokarbon olduğunu gösterir. Dallanmış alkanlar; düz zincirli alkanların içerdiği hidrojenlerin, substitüent gruplarla yer değiştirmesinden oluşan türevleridir. Karbon atomları dallanma yerine en yakın uçtan başlamak üzere numaralandırılırlar. Substitüentler ise ana zincire bağlanma noktasından başlanarak numaralanırlar. Substitüentler alfabetik olarak sıralanır ve substitüent grubun ana zincire bağlanma noktasını gösteren rakam, substitüent isminin önüne konur. Eğer molekül aynı substitüent'ten birden fazla içeriyorsa, substitüent grubunun sayısını göstermek üzere di-, tri, tetra, ... önekleri kullanılır. Çizelge 20-2-3, bazı alkanların IUPAC sistemine göre adlandırılmasını göstermektedir.

Çizelge 20-2-3 : Alkanlardaki IUPAC Sistemine Göre Adlandırılması

Sıkıştırılmış Yapı Formülü	Numaralandırma	IUPAC adı
$(CH_3)_2\,CH\,CH_2\,CH(CH_3)_2$	$CH_3CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_3$ (5 4 3 2 1)	2,4- dimetilpentan
$(CH_3)\,CH(C_3H_7)_2$	$CH_3CH(CH_2CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_3$ (4 3 2 1; 5 6 7)	4- metilheptan
$(CH_3)_2\,CH\,C(CH_3)_3$	$CH_3CH(CH_3)C(CH_3)(CH_3)CH_3$ (4 3 2 1)	2,2,3- trimetilbütan
$(C_2H_5)_3\,CH$	$CH_3CH_2CH(CH_2CH_3)CH_2CH_3$ (5 4 3 2 1)	3- etilpentan

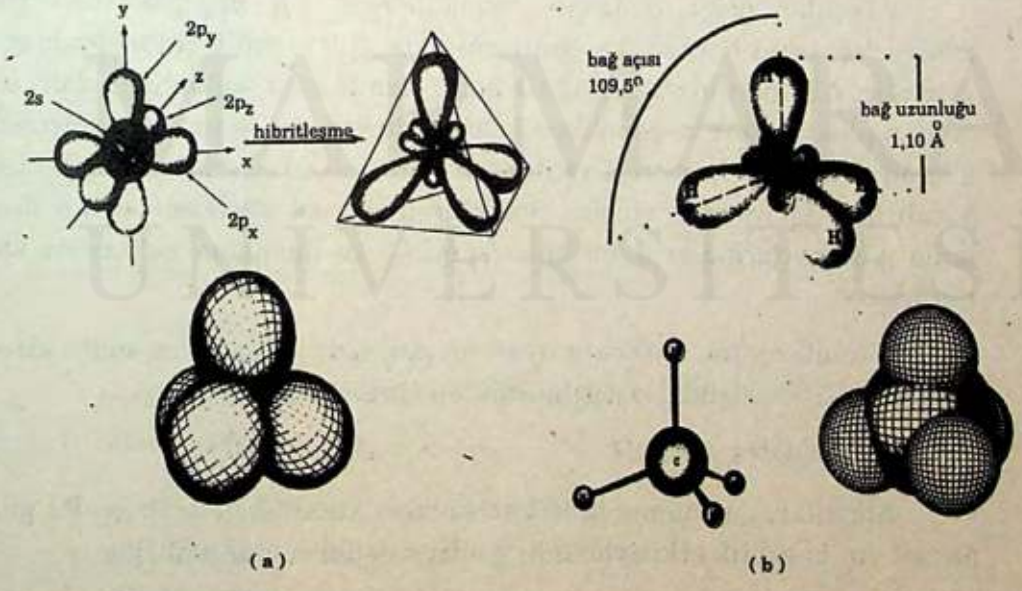
Alkanlar sp^3 hibritleşmesi yapan tetrahedral yapıda karbon atomu içerirler. Karbon atomunun son yörüngesinde dört elektron olup Şekil 20-2-2-a'daki elektron düzenine sahiptir. Bu durumda karbon atomunun iki bağ oluşturarak CH_2 vermesi beklenir. Fakat CH_2 kararlı bir bileşik değildir ve karbon ve hidrojenin oluşturduğu en basit bileşik CH_4'dür Bunu anlamak için karbon atomunun uyarılmış (Şekil 20-2-2-b) haline bakalım.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



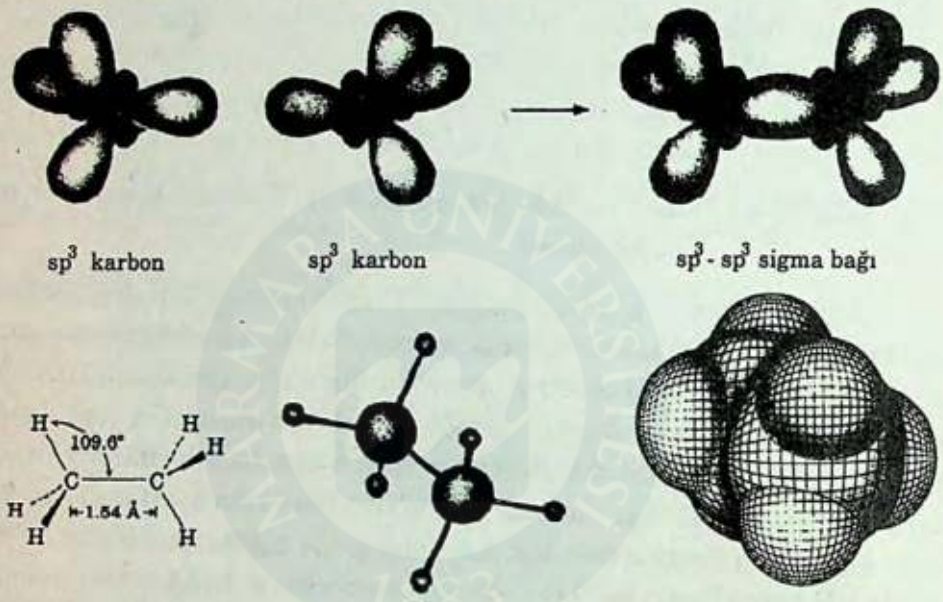
Şekil 20-2-2 : (a) Normal karbon atomunda, (b) Uyarılmış karbon atomunda elektron düzeni

Karbon atomu uyarılmış halinde, 2s orbitalindeki bir elektronunun boş $2p_z$ orbitaline yükselmesi sonucunda dört değerlik elektronuna sahip olur. (2s) ($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) elektronlarının birbirleri ile girişimi sonucu dört eşit sp^3 hibrit orbitali oluşur. Karbon atomu tetrahedral'in merkezinde olup dört hibrit orbitali tetrahedral'in dört köşesine yönelmiştir ve aralarındaki açı 109,5°'dir. Karbon atomunun dört hibrit orbitalinin, dört hidrojen atomu ile girişiminden meydana gelen metan molekülünde dört aynı C–H bağı oluşur; her bir C–H bağ uzunluğu ve bağ kuvveti sırasıyla 1,10 Å, 104 $kcalmol^{-1}$ (435 $kJmol^{-1}$) dür. Metan molekülünde herbir H–C–H bağ açısı 109,5°'dir (Şekil 20-2-3) yani tetrahedral açıdır.



Şekil 20-2-3 : (a) sp^3 hibrit orbitallerinin oluşumu, (b) Metanın yapısı

Etan (C_2H_6) molekülünde ise C–C sigma bağı, iki sp^3 hibrit orbitalinin girişiminden oluşur. Geriye kalan üçer hibrit orbitalinin altı hidrojen atomuyla girişiminden altı C–H bağı oluşur. Etan molekülündeki C–H bağları, metandakine oranla daha zayıf olup (etan için 98 $kcalmol^{-1}$), bağ uzunluğu 1,54 Å dur. Etan molekülündeki bağ açıları 109,6°'dır (Şekil 20.2.4).



Şekil 20.2.4 : Etanın yapısı

Alkanlar polar olmayan moleküllerdir. Bu nedenle suda çözünmezler; fakat benzen, karbontetraklorür gibi organik çözücülerde çözünürler. Alkanlar'ın yoğunluğu 1 gml^{-1} den (suyun yoğunluğundan) az olup, renksiz, tatsız ve genellikle kokusuzdurlar. 1-4 arası karbon içeren alkanlar gaz, 5-25 karbon içerenler sıvı ve daha fazla karbon içerenler ise katıdırlar. Ayrıca düz zincirli alkanlar aynı mol kütlesine sahip dallanmış izomerlerinden daha yüksek erime ve kaynama noktasına sahiptirler.

Alkanların tek karbonlu üyesi metan, sodyum asetatın sudlu kireç (NaOH+CaO) karışımı ile ısıtılmasından elde edilir.

$$CH_3COONa + NaOH \longrightarrow CH_4 + Na_2CO_3$$

Alkanlar, doymamış hidrokarbonların katalitik (Ni, Pt ve Pd gibi metallerin katalitik etkisiyle) hidrojenlenmesinden elde edilirler.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\underset{\text{alken}}{RCH{=}CH_2} \xrightarrow{Ni/H_2} \underset{\text{alkan}}{RCH_2CH_3}$$

$$\underset{\text{asetilen}}{HC{\equiv}CH} \xrightarrow{Ni/2H_2} \underset{\text{etan}}{CH_3CH_3}$$

Alkanlar, metalik sodyumun alkil halejenürler üzerine etkisinden de elde edilebilirler **(Wurtz Tepkimesi)**. Simetrik alkanların eldesinde oldukça kullanışlı bir yöntem olan Wurtz tepkimesi, farklı alkil halejenürler kullanıldığı zaman düşük verim verir.

$$2RX + 2Na \longrightarrow R\text{-}R + 2NaX$$

Alkil halejenür'lerin $LiAlH_4$ ve Zn/HCl ile indirgenmesi de, alkanların eldesinde bir diğer yöntemdir.

$$4R\text{-}Cl + LiAlH_4 \longrightarrow 4R\text{-}H + LiCl + AlCl_3$$

Alkanların eldesinde kullanılan en önemli reaksiyon ise **Gringnard reaksiyonu**'dur. Alkil halejenürler, susuz eter içinde Mg ile Grignard reaktifi olan alkil-magnezyum halojenürleri verirler. Grignard reaktifi ise su ile seyreltik asitli ortamda alkanları verir.

$$\underset{\substack{\text{alkil}\\\text{halojenür}}}{RX} \xrightarrow{Mg} \underset{\substack{\text{grignard}\\\text{reaktifi}}}{RMgX} \xrightarrow{H_2O} RH + MgOHX$$

Örneğin;

$$\underset{\text{1-bromoktan}}{CH_3(CH_2)_6CH_2Br} \xrightarrow[H_2O]{Mg} \underset{\text{oktan}}{CH_3(CH_2)_6CH_3}$$

Ayrıca; karboksilli asitlerin alkali tuzlarının elektrolizide alkanları verir **(Kolbe Sentezi)**.

$$RCOOK \xrightarrow{e} RCOO^- + K^+$$
$$RCOO^- \longrightarrow [RCOO] + e^-$$
$$[RCOO] \longrightarrow R\cdot + CO_2$$
$$R\cdot + R\cdot \longrightarrow R\text{-}R$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Daha öncede bahsettiğimiz gibi alkanların (parafinler) reaksiyon yatkınlıkları azdır. Oda sıcaklığında derişik sülfürik asit, sodyum hidroksit, sodyum metali gibi kuvvetli reaktiflerle reaksiyon vermezler. Buna karşın, alkanlar uygun koşullar altında klor veya brom ile reaksiyon verirler. Alkanların halojenlendirilmesi reaksiyonu, tipik radikal substitüsyon (yerdeğiştirme) (bir organik moleküldeki bir atomun yerine başka atom veya atom grubunun girmesi) reaksiyonu olarak bilinir ve başlama, büyüme ve sonlanma olarak üç basamak üzerinden yürür (Tek bir elektronun hareketi ⌒ şeklinde gösterilir).

$$\underset{\text{metan}}{CH_4} + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{metilklorür}}{CH_3Cl} + HCl$$

Başlama (radikal'in oluşması) : Bu basamak reaktif radikallerin oluşmasını içerir. Kısmen zayıf Cl–Cl bağı ışık etkisiyle homolitik olarak parçalanarak, iki klor radikali (Cl•) verir. Radikaller, üzerlerinde tek sayıda elektron bulunan atom veya atom grupları olup çok reaktiftirler.

$$Cl - Cl \xrightarrow{\text{ışık}} 2Cl\bullet$$

Yürüme : Cl_2, metan molekülü ile reaksiyon vermediği halde klor radikali metan molekülüne etkiyerek metil radikali ($CH_3\bullet$) ve HCl verir. Reaktif metil radikali ise Cl_2 ile tekrar klor radikali ve metil klorür verir. Birbirine bağlı olarak devam eden bu iki reaksiyon zincir reaksiyonu olup, **a** basamağında harcanan klor radikal'i **b** basamağında oluşmaktadır.

$$(a)\ Cl\bullet + H - CH_3 \longrightarrow H - Cl + \bullet CH_3$$

$$(b)\ \bullet CH_3 + Cl - Cl \longrightarrow Cl - CH_3 + Cl\bullet$$

(**c**) a ve b basamaklarının tekrarı

Sonlanma : İki radikalin birleşerek, kararlı bir ürün vermesiyle zincirleme reaksiyon sonlanır.

$$Cl\bullet + Cl\bullet \longrightarrow Cl - Cl$$

$$Cl\bullet + \bullet CH_3 \longrightarrow Cl - CH_3$$

$$\bullet CH_3 + \bullet CH_3 \longrightarrow CH_3 - CH_3$$

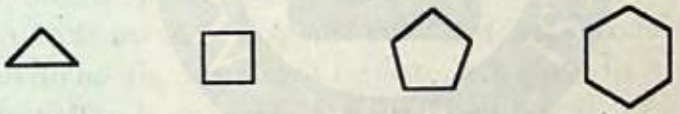
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Tepkimenin devam etmesiyle diklormetan (CH_2Cl_2), triklormetan ($CHCl_3$) ve apolar iyi bir organik çözücü olan karbontetraklorür (CCl_4) oluşur.

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$$
$$\xrightarrow{Cl_2} CH_2Cl_2 + HCl$$
$$\xrightarrow{Cl_2} CHCl_3 + HCl$$
$$\xrightarrow{Cl_2} CCl_4 + HCl$$

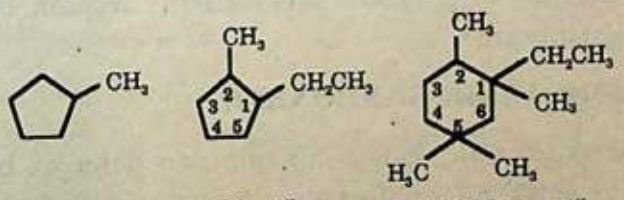
b) Sikloalkanlar

Alisiklik bileşikler olarak da bilinen **sikloalkanlar**, C_nH_{2n} genel formülüne sahiptirler. Bu bileşikler $-CH_2-$ birimleri içeren çok köşeli (polygon) iskelet yapısı gösterirler.



siklopropan siklobütan siklopentan sikloheksan

Sikloalkanlar, aynı sayıda karbon atomu içeren karşın alkanların isminin önüne «siklo» öneki getirilerek adlandırılırlar. Substitüe sikloalkanlarda; sadece bir substitüent olduğunda numaralamak gerekmez. Birden fazla substitüent bulunduğu durumda, substitüentler halkaya bağlanma noktasından başlayarak numaralandırılırlar. Aynen alkanlarda olduğu gibi substitüentler alfabetik olarak sıralanır ve substitüentin halkaya bağlandığı karbon atomunu gösteren rakam substitüent isminin önüne konur. Ayrıca aynı substitüent grubundan birden fazla varsa, substitüent isminin önüne di-, tri-, tetra-, penta- gibi önekler konur. Aşağıda bazı sikloalkanların adlandırılmasına örnekler verilmiştir.



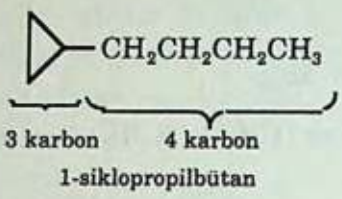
metil siklopentan

1-etil-2-metil siklopentan

1-etil-1,2,5,5-tetrametil sikloheksan

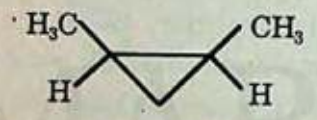
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Eğer substitüent, halkanın içerdiğinden fazla karbon atomu içeriyorsa bu taktirde bir alkan (sikloalkilalkan) gibi adlandırılır.

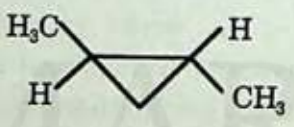


1-siklopropilbütan

Sikloalkanların, karşın olan açık zincirli alkanlardan daha az esnek olması (flexibility) tek farklarıdır. Açık zincirli doymuş hidrokarbonlarda (alkanlar), sigma bağları (–C–C–) etrafında serbestçe dönme söz konusudur; yani uzayda birbirlerine göre belirli yerleri yoktur. Oysa sikloalkanlarda –C–C–bağı koparılmaksızın böyle bir dönme söz konusu değildir ve uzayda birbirlerine göre iki farklı düzende yer alırlar yani iki farklı konfigürasyona sahiptirler. Bu iki farklı konfigürasyon, aynı karbon atomuna bağlı substitüentler farklı olduğu zaman söz konusudur. Örneğin 1,2-dimetilsiklopropan için iki farklı izomeri vardır. İki metil grubunun, zincirin aynı tarafında bulunduğu birinci izomeriye **cis-**, metil gruplarının zincirin zıt taraflarında bulunduğu diğer izomeriye **trans-**izomeri denir.



cis-1,2-dimetil siklopropan



trans-1,2-dimetil siklopropan

Her iki 1,2-dimetil siklopropanın, molekül formülleri aynı fakat atomların uzaydaki dizilişleri farklıdır. Bu izomeriye **geometrik izomeri** (Bölüm 20-10-b) denir. Bu tip izomerler aynı kimyasal reaksiyonları verirler; fakat fiziksel özellikleri farklıdır. Geometrik izomerler adlandırılırken cis- veya trans- öneki karşın organik bileşiğin adının başına getirilerek yapılır.

20–3 DOYMAMIŞ HİDROKARBONLAR

Doymamış hidrokarbonlar, karşın alkanlardan daha az hidrojen atomu içerirler, bu nedenle de yapılarında çifte veya üçlü bağlar bu-

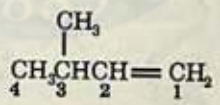
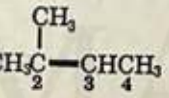
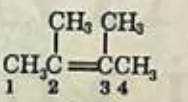
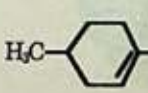
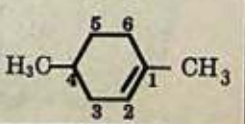
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

lunmaktadır. Yapılarında en az bir çifte bağ bulunan bileşiklere **alkenler** veya **olefinler**, üçlü bağ bulunan bileşiklere ise **alkinler** veya **asetilenler** denir.

a) Alkenler (Olefinler)

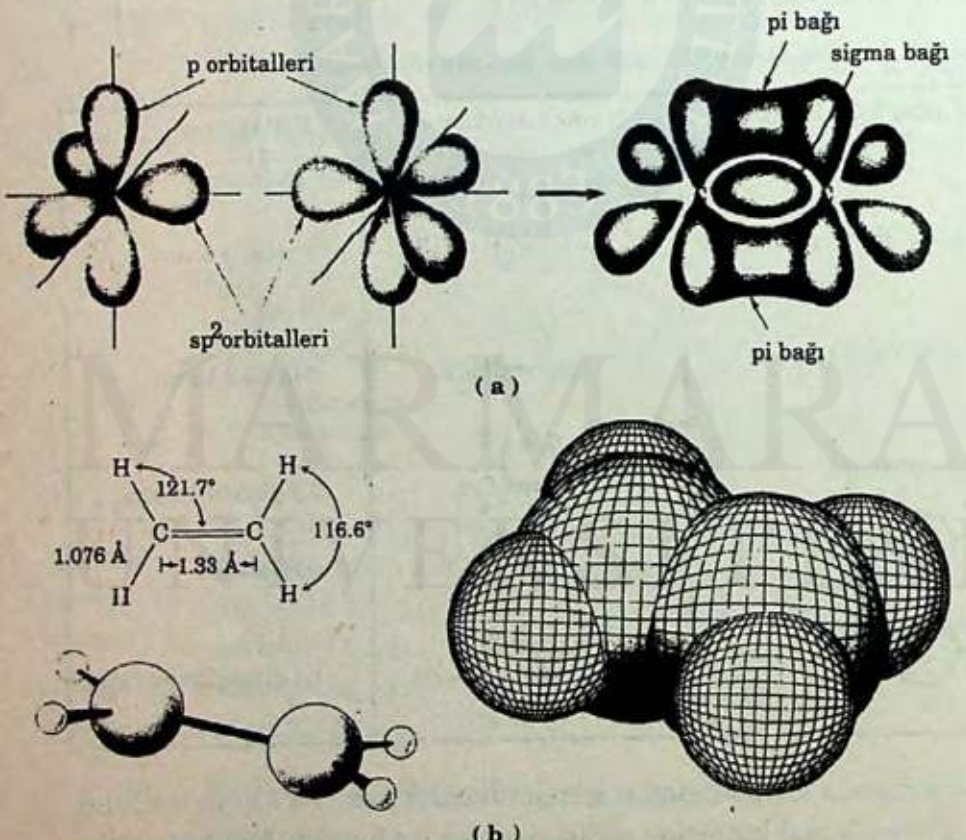
C_nH_{2n} genel formülüyle gösterilen ve yapılarında en az bir çifte bağ bulunan bu grubun en basit üyesi eten (etilen) dir (C_2H_4). Çifte bağ içeren halkalı hidrokarbonlara ise **sikloalkenler** denir. Alkenlerin IUPAC sistemine göre adlandırılması şu şekilde yapılır. Karbon-karbon (–C=C–) çifte bağı içeren en uzun karbon zinciri seçilir. Bu zincire karşın olan alkanın «an» sonekinin yerine «en» soneki getirilir. Düz ve dallanmış zincirli alkenlerin adlandırılması için, karbon atomları numaralandırılır; numaralandırma yapılırken, çifte bağı taşıyan karbon atomuna mümkün olan en küçük sayı verilir. Bu zincire bağlı substitüentlerin yeri de numaralar ile belirtilir. Çizelge 20-3-1'de alkenlerin adlandırılmasına bazı örnekler verilmiştir.

Çizelge 20-3-1 : Alkenlerin IUPAC sistemine göre adlandırılması

Sıkıştırılmış Yapı Formülü	Numaralandırma	IUPAC ismi
$(CH_3)_2CHCH=CH_2$		3-metil-1-büten
$(CH_3)_2C=CHCH_3$		2-metil-2-büten
$(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$		2,3-dimetil-2-büten
		siklohekzen
		1,4-dimetilsiklohekzen

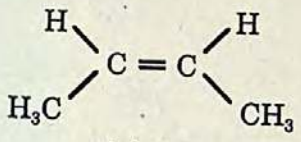
2-4 arasında karbon atomu içeren alkenler gaz, 5-17 arasındakiler sıvı, daha yüksek mol kütlesine sahip alkenler ise katıdır. Mol kütlesinin artmasıyla kaynama noktası yükselir, dallanma ise kaynama noktasını düşürür. Sudan hafif olan alkenler polar olmayan organik çözücülerde çözünürler.

Karbon atomunun (2s) ($2p_x$, $2p_y$) orbitallerinin girişimi sonucu trigonal düzleme sahip üç eşit sp^2 hibrit orbitali oluşur. Hibritleşmeye katılmayan trigonal düzeleme dikey $2p_z$ orbitalinin kendi gibi hibritleşmeyen başka bir $2p_z$ orbitali ile girişiminden ($2p_z$-$2p_z$) π bağı oluşur (π bağları, σ bağlarından daha zayıf bağlardır). En basit alken olan eten molekülünde (C_2H_4) ise iki karbon atomunun birer sp^2 hibrit orbitallerinin birbirleriyle ve ayrıca ikişer sp^2 hibrit orbitallerinin, dört hidrojen atomunun 1s atomik orbitalleri ile girişiminden bir C–C ve dört C–H bağı (σ bağları) oluşur. İki karbon atomunun hibritleşmeye katılmayan $2p_z$ orbitallerinin girişimi ile oluşan π bağı, iki atom çekirdeği doğrultusunda olmayıp bu doğrultunun alt ve üstünde bir yük yoğunluğu şeklindedir. Eten molekülünün C=C bağ uzunluğu 1,33 Å ve bağ açıları yaklaşık 120°'dir (Şekil 20-3-1). Eten molekülünün bağ uzunluğu (1,33Å), etan molekülündekine (1,54 Å) oranla daha kısa olmasına karşın eten molekülünün bağ enerjisi daha büyüktür.

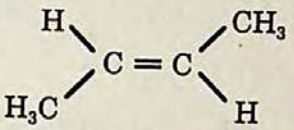


Şekil 20-3-1 : (a) sp^2 hibrit orbitallerinin oluşu, (b) Etenin yapısı

Karbon karbon çifte bağı (C=C), karbon karbon tekli bağına (C–C) oranla daha kuvvetli olduğundan, alkenlerde çifte bağ etrafında dönme engellenmiştir. Bu nedenle alkenler (2 sübstitüent içeren) için geometrik izomeri söz konusudur. Örneğin, 2-bütenin iki tane geometrik izomerisi vardır. İki metil grubunun, çifte bağın (C=C) aynı tarafında bulunduğu izomeri **cis-**, farklı tarafında bulunduğu izomeri ise **trans-** izomeridir.



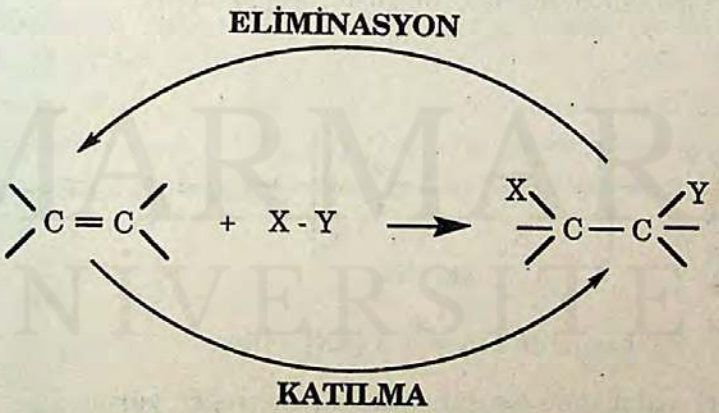
cis-büten



trans-büten

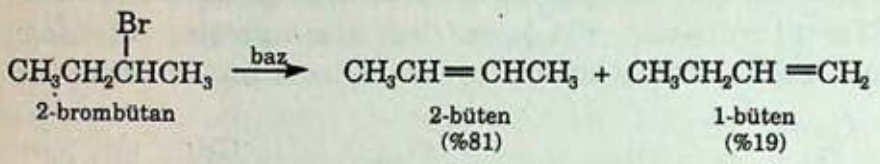
Üç veya dört substituent içeren alkenler, E-, Z- konfigürasyonu (Bölüm 20-10-b'de inceleyeceğiz) ile gösterilirler.

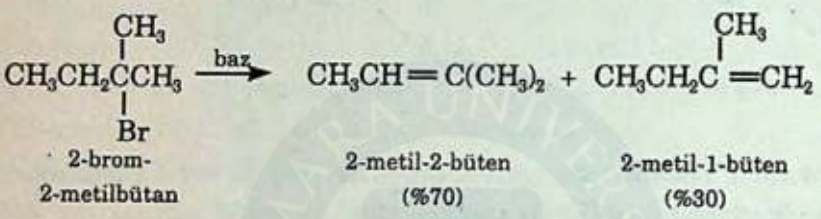
Alkenlerin eldesi **eliminasyon reaksiyonu** üzerinden yürür ve bu da alkil halojenür veya alkollerden sırasıyla hidrojen halojenür (HX) veya H_2O uzaklaştırılması şeklindedir. Alkenler doymamış hidrokarbonlar olduklarından, bu grup bileşikler için karekteristik **katılma reaksiyonu** verirler ve bu da hidrojen halojenür veya H_2O'nun alkenlere ilavesi şeklindedir.



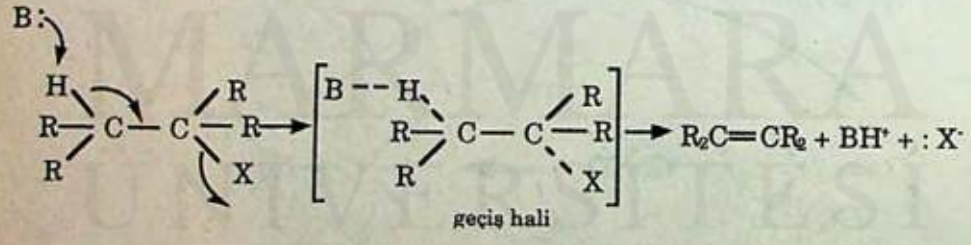
Alkil halejenürlerden HX'in uzaklaştırılması (dehidrohalojenasyon) ve alkollerden H_2O'un uzaklaştırılması (dehidratasyon), alkenlerin eldesinde kullanılan iki önemli **eliminasyon reaksiyonudur.** Dehidrohalojenasyon genellikle alkil halojenürlerin bir baz ile reaksiyonu olup, bu reaksiyonda halojen ile halojenin bağlı olduğu

karbon atomuna (α–C) komşu karbon atomundaki (β-C) bir hidrojen (β-H) ayrılır.



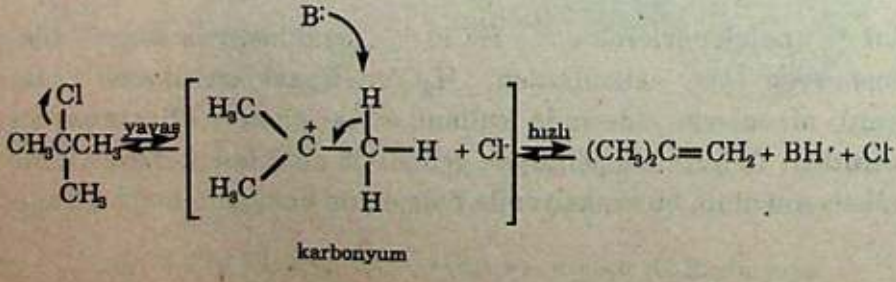


Denklemlerde de görüldüğü gibi birden fazla alken meydana gelmesi halinde çifte bağ çevresinde en fazla dallanmış alken başlıca üründür (**Zaitsev kuralı**). **Eliminasyon reaksiyonu** pek çok faktöre bağlı olarak (substrat (reaksiyona giren madde), baz, ayrılan grup, çözücü) E_1 ve E_2 olmak üzere iki farklı mekanizma üzerinden yürür. E_2 (bimoleküler) reaksiyonu, bir geçiş bileşiği vermeksizin tek basamakta oluşur. Reaksiyonun mekanizması aşağıda gösterildiği gibidir.



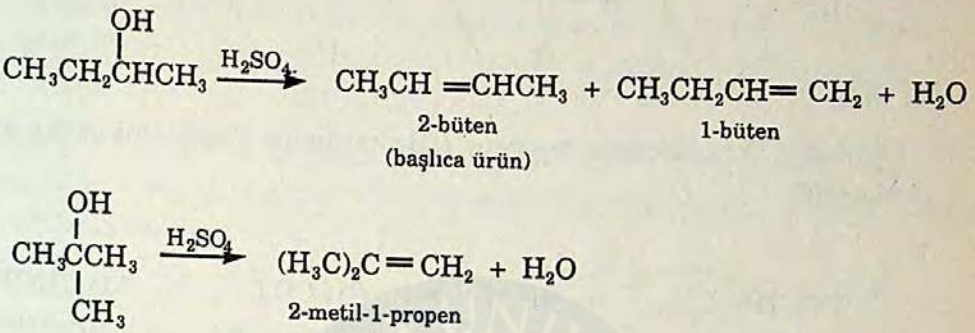
Reaksiyonun hızı = k x [RX] x [Baz]

E_1 (ünimoleküler) reaksiyonu ise, iki basamak üzerinden yürür.

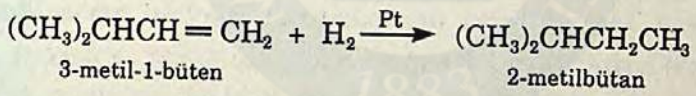


Reaksiyonun hızı = k x [RX]

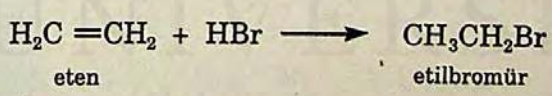
Dehidratasyon ise alkollerden asit katalizörlüğünde su ayrılması şeklinde olur. Bu tip reaksiyonlarda dehidrohalojenasyon için gördüğümüz kural geçerlidir.



Daha öncede bahsettiğimiz gibi alkenler, kuvvetli σ bağı ile zayıf π bağı içerirler. π bağları, σ bağlarına oranla daha zayıf olduklarından kolaylıkla **katılma reaksiyonu** verirler. Ni, Pt, Pd gibi katalizörlerin etkisiyle alkenlere H_2 katılması alkanları verir.

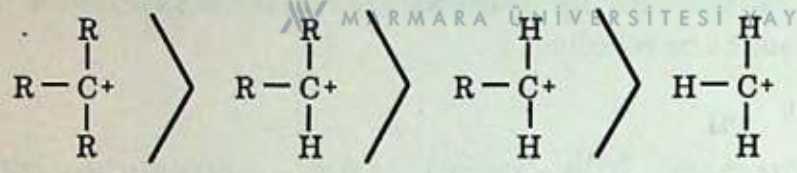


Hidrojen halojenür katılması ise halojen substitue alkanları verir. Elektronca zengin karbon-karbon çifte bağı nükleofil gibi hareket eder. HX ise kuvvetli bir mineral asit olup kuvvetli elektrofildir (Elektronca zengin atom veya atom gruplarına nükleofil, elektronca fakir atom veya atom gruplarına ise elektrofil denir). Reaksiyon elektron yoğunluğu yüksek olan bir çifte bağa proton katılması üzerinden yürüdüğü için, **elektrofilik katılma**'dır.

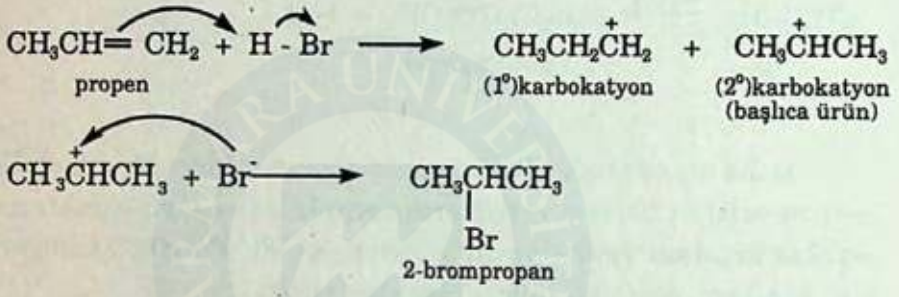


H_2O, HBr gibi bileşiklerin asimetrik alkenlere katılması **Markovnikov kuralına** göre olur, bu kurala göre; hidrojen, daha çok hidrojen içeren karbon atomuna bağlanır. Örneğin; propene HBr katılması reaksiyonunun ilk basamağı, **karbonyum iyonu** (karbokatyon) oluşumunu içerir. Pozitif yükün karbon atomunda taşındığı karbonyum iyonunda kararlılık sırası;

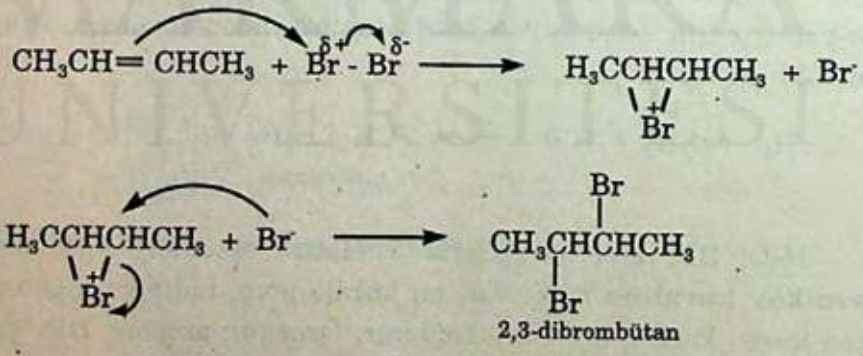
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



şeklindedir. Bu nedenle de propene HBr katılması Markovnikov kuralına göre ilerler.



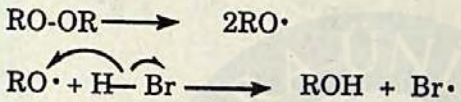
Alkenlerin klor ve brom ile reaksiyonu (iyot'un reaktivitesi azdır) dihalojen türevlerini verir. Halojen molekülü polar olmayan bir moleküldür; fakat bu molekül bir çifte bağa yaklaştığı zaman çifte bağın elektron bulutu halojen molekülünün elektron bulutunu iter. Bu nedenle çifte bağlı karbona yakın halojen atomu kısmen pozitif, diğeri ise kısmen negatif yüklüdür. 2-büten'e Br_2 katılması bromonyum iyonu oluşumu üzerinden yürür ve trans katılmadır.



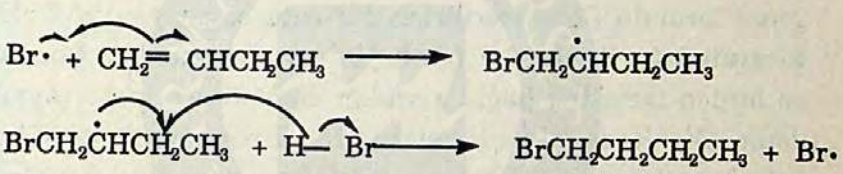
Alkenlere halojen katılması, herhangi bir molekülde karbon-karbon çifte bağının (C = C) tespitinde kullanılan önemli bir reaksiyon olup, Br_2'nin CCl_4 içindeki menekşe renkli çözeltisinde rengin derhal kaybolması çifte bağın varlığını göstermektedir.

Alkenlere normal koşullar altında hidrojen halojenür katılmasının, Markovnikov kuralına göre yürüdüğünü gördük. Katalizör olarak peroksit kullanılması halinde ise **radikalik zincir reaksiyonu** meydana gelir ve bu da brom radikalinin (Br•) alkene ilavesi şeklindedir. Daha öncede gördüğümüz gibi radikalik reaksiyonlar başlama, yürüme ve sonlama basamakları üzerinden yürür.

Başlama : Peroksit molekülündeki zayıf O-O bağının homolitik olarak kopmasıyla alkoksil radikali (RO•) oluşur. Alkoksil radikali HBr'e etkiyerek Br• oluşturur.

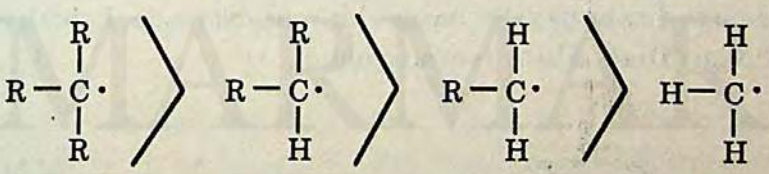


Yürüme :

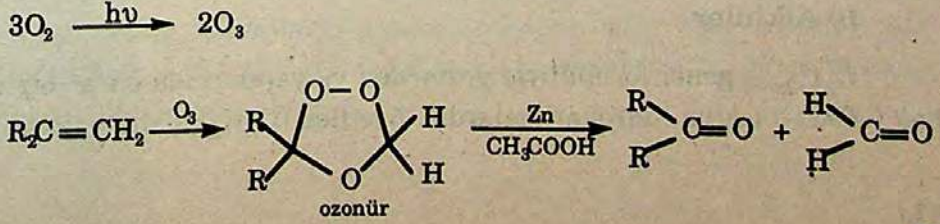


Sonlama : Bütün radikalleri öldüren tepkimeler.

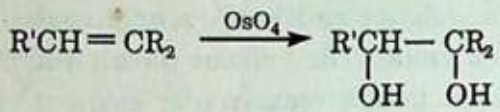
Görüldüğü gibi reaksiyon **Anti Markovnikov** kuralına göre yürmektedir. Bunun nedenini, karbonyum iyonunda olduğu gibi karbon radikallerinin kararlılık sırasında bulabiliriz.



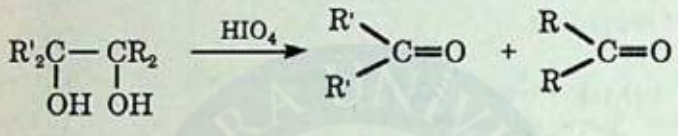
Alkenlerin diğer önemli bir reaksiyonu ise ozon katılmasıdır. Ozon, çifte bağı parçalayarak kararsız ve patlayıcı bir bileşik olan ozonüre yükseltger. Ozonür'ün Zn gibi indirgeyecilerle reaksiyonu karbonil bileşiklerini verir.



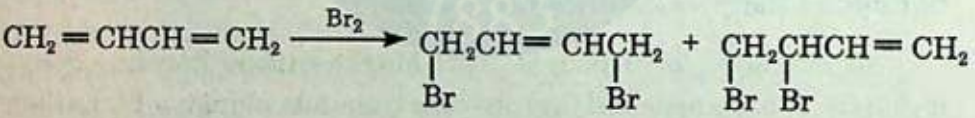
Alkenler aynı zamanda $KMnO_4$ ve OsO_4 ile yükseltgenerek 1,2-diolleri (glikoller) verirler.



1,2-diollerin HIO_4 ile reaksiyonu ise karbonil bileşiklerini verir.

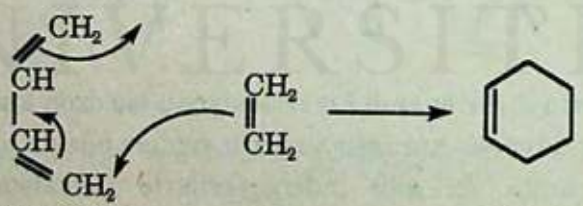


İki tane çifte bağ içeren hidrokarbonlara **dien**'ler denir ve C_nH_{2n-2} genel formülü ile gösterilirler. İki çifte bağın yanyana olduğu dienlere **kumulen (ardışık)**, bir tek bağla ayrıldığı dienlere **konjuge (eşlenik)** ve birden fazla tek bağla ayrıldığı dienlere ise **izole (ayrışık) dienler** denir. Dienlerde, alkenler gibi katılma reaksiyonu verirler. Konjuge dienlerin en büyük özelliği başlıca 1,4- katılması vermeleridir.



1,3-bütadien başlıca ürün

Konjuge dienlerin diğer önemli bir reaksiyonu da, halkalı alkenleri oluşturdukları **Diels Alder** reaksiyonudur.



1,3-bütadien eten siklohekzen

b) Alkinler

C_nH_{2n-2} genel formülüyle gösterilen ve yapılarında en az bir üçlü bağ (–C≡C–) içeren hidrokarbonlardır. Asetilen (C_2H_2), daha yüksek mol

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

kütleli homologlarının asetilenik hidrokarbonlar veya asetilenler olarak adlandırılması nedeniyle bu grubun en önemli ve en basit üyesidir. Alkinlerin IUPAC sistemine göre adlandırılması, karbon - karbon üçlü bağı içeren en uzun zincire karşın olan alkanın «an» soneki yerine «in» soneki konularak yapılır. Dallanmış alkinlerin adlandırılması için karbon atomları numaralandırılır. Numaralandırma yapılırken, üçlü bağı taşıyan karbon atomuna mümkün olan en küçük numara verilir. Çizelge 20-3-2'de alkinlerin adlandırılmasına örnekler verilmiştir.

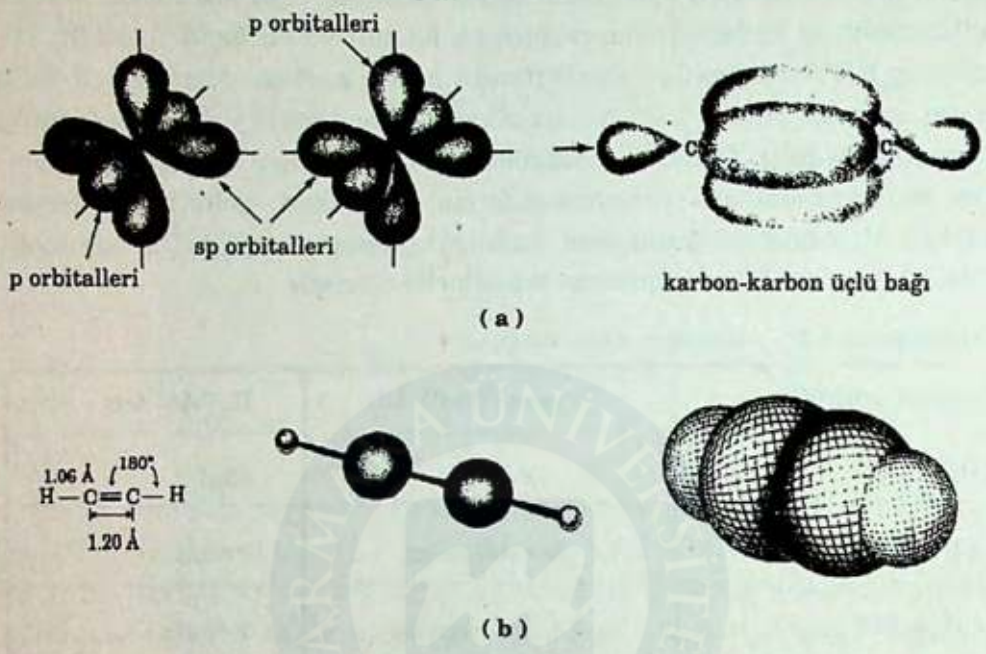
Çizelge 20-3-2 : Alkinlerin adlandırılması

Yapı Formülü	Yaygın (Özel) Adı	IUPAC Adı
$HC{\equiv}CH$	Asetilen	Etin
$CH_3{-}C{\equiv}CH$	Metilasetilen	Propin
$CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3$	Dimetilasetilen	2-Bütin
$CH_3(CH_2)_2C{\equiv}CH$	Propilasetilen	1-Pentin
$(CH_3)_2CH{-}C{\equiv}CH$	İzopropilasetilen	3-Metil-1-bütin

Alkinler, alkenlerden farklı olarak cis-, trans- izomerisi göstermezler. Bu grubun ilk üç üyesi gaz, diğer üyeleri ise sıvıdır. Alkinler, suda çözünmemelerine karşın eter, benzen gibi organik çözücüler içinde çözünürler.

Karbon atomunun (2s) ($2p_x$) orbitallerinin girişimi ile diagonal düzleme sahip iki eş sp hibrit orbitali (2σ bağı) oluşur. Hibritleşmeye girmeyen $2p_y$ ve $2p_z$ orbitallerinin kendileri gibi hibritleşmeye girmeyen 2p orbitalleriyle girişiminden 2π bağı oluşur. sp hibritleşmesinde orbitaller arası açı 180°'dir. En basit alkin asetilen molekülünde (C_2H_2) iki karbon atomunun birer sp hibrit orbitallerinin birbirleriyle ve ayrıca ikişer sp orbitalinin, iki hidrojen atomunun 1s atomik orbitali ile girişiminden bir C–C ve 2 C–H σ bağları oluşur. İki karbon atomunun hibritleşmeye girmeyen $2p_y$ ve $2p_z$ orbitallerinin girişimi ise 2π bağı verir. (Şekil 20-3-2) Karbon-karbon üçlü bağı, çift ve tek bağlı karbon-karbon bağından daha kısa fakat daha kuvvetli bağdır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 20-3-2 : (a) sp hibrit orbitallerinin oluşu, (b) Asetilenin yapısı

Alkinlerin en basit üyesi asetilen, çok kolay ve ucuz olarak kalsiyum karbür ve sudan elde edilebilir.

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow HC{\equiv}CH + Ca(OH)_2$$

Alkinlerin eldesinde ençok kullanılan yöntem; aynı alkenlerde olduğu gibi alkil halojenürlerden, HX'in eliminasyonudur. Alkinler çift kez doymamış hidrokarbonlar olduklarından iki molekül HX'in eliminasyonu söz konusudur. 1,2-dihaloalkanlara, kuvvetli bir bazın etkisiyle iki mol HX ayrılırken alkin eldesi gerçekleşir. HX'in eliminasyonunu, alkenlerin eldesinde görmüştük. Dihaloalkanlar ise alkenlere Br_2 ve Cl_2 ilavesiyle elde edilir. Örneğin :

$$\underset{\text{1-büten}}{CH_3CH_2CH{=}CH_2} + Br_2 \longrightarrow CH_3CH_2\underset{Br}{C}H\underset{Br}{C}H_2$$

$$\xrightarrow{2KOH}$$

$$\underset{\text{1-bütin}}{CH_3CH_2C{\equiv}CH} + 2KBr + 2H_2O$$

Alkinler iki zayıf π bağı içerdiklerinden, kolaylıkla **katılma reaksiyonu** verirler. Alkenlerde olduğu gibi elektronca zengin karbon-karbon üçlü bağı nükleofil gibi hareket eder ve reaksiyon elektrofilin bu üçlü bağa katılması üzerinden yürür.

$$HC{\equiv}CH + H_2 \xrightarrow{\text{katalizör}} H_2C{=}CH_2$$

Asimetrik alkinlere HX katılması alkenlerde de gördüğümüz gibi Markovnikov kuralına göre gerçekleşir.

$$\underset{\text{1-pentin}}{CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CH} \xrightarrow{HBr} \underset{\text{2-brom-1-penten}}{CH_3CH_2CH_2\overset{\displaystyle Br}{\overset{|}{C}}{=}CH_2} \xrightarrow{HBr} \underset{\text{2,2-dibrompentan}}{CH_3CH_2CH_2\overset{\displaystyle Br}{\overset{|}{\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}}}CH_3}$$

İstenildiği taktirde, 1 ekivalent HX ilavesinden sonra reaksiyon durdurulabilir. Asetilen molekülünün H_2O, HCN ve CH_3COOH ile katılma reaksiyonları aşağıda verilmiştir.

$$HC{\equiv}CH + HOH \longrightarrow [H_2C{=}CHOH] \rightleftharpoons \begin{matrix} H_3C & \\ & \diagdown \\ & C{=}O \\ & \diagup \\ H & \end{matrix}$$

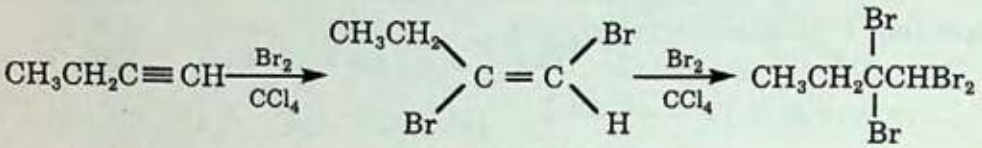
Alkenlere H_2O katılmasında, ilk basamakta bir **enol** (hem çifte bağ ve hem de OH grubu içeren bileşikler) olan vinil alkol elde edilir. Vinil alkoldeki OH grubunun hidrojeni, komşu karbona geçerek daha kararlı olan karbonil bileşiğini (keto formu) verir. Bu şekilde karbon iskeleti değişmeksizin bir atomun yerdeğiştirmesine **tautomeri** denir. Keto ve enol formlarının birbirine dönüşmeleri ise **keto-enol tautomerisi (dengesi)** olarak adlandırılır.

$$HC{\equiv}CH + HCN \longrightarrow \underset{\substack{\text{siyanoetilen}\\ \text{(akrilonitril)}}}{[H_2C{=}CHCN]}$$

$$\underset{\text{asetikasit}}{HC{\equiv}CH + CH_3COOH} \longrightarrow \underset{\text{vinilasetat}}{H_2C{=}CHOCOCH_3}$$

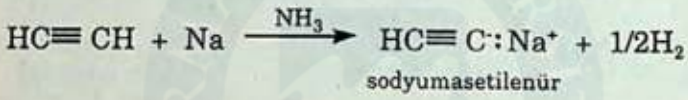
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Alkinlere Br_2 ve Cl_2 katılmasından **trans** katılma ürünleri elde edilir.



trans-1,2-dibrombüten

Alkinlerin diğer bir reaksiyonuda, üçlü bağ içeren karbon atomlarının içerdiği hidrojenin, metalle yer değiştirerek tuz oluşturması ve daha sonra alkil halojenürlerle alkillendirilmesidir.

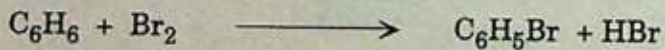


sodyumasetilenür



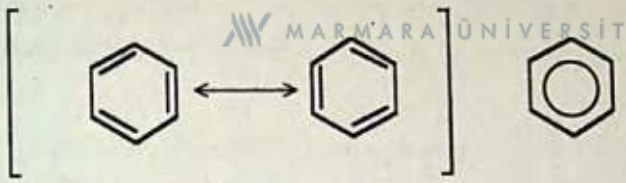
20–4 AROMATİK HİDROKARBONLAR (ARENLER)

Organik bileşikler, önceleri alifatik ve aromatik bileşikler olarak iki sınıfa ayrılmıştır. **Alifatik bileşikler**, karbon atomlarından oluşan açık zincirli, **aromatik bileşikler (arenler)** ise halkalı bileşikler olarak tanımlanmıştır. Aromatik terimi bu grup bileşiklerin hoş kokulu (aroma = hoş kokulu) olmaları nedeniyle kullanılmaktadır. Daha sonraları yapılan çalışmalar sonucunda; aromatik bileşikler benzen ve türevleri olarak tanımlanmış ve benzen'in molekül formülü C_6H_6 olarak bulunmuştur. Benzenin aynı sayıda karbon içeren hekzana (C_6H_{14}) göre sekiz eksik hidrojen içermesi, doymamış bir hidrokarbon olduğunu göstermesine karşın, alkenler için karekteristik pek çok katılma reaksiyonunu (alkali permanganat çözeltisi ve halojenler) vermez. Ancak özel şartlar altında halojenler ile reaksiyon verir; fakat bu reaksiyon katılma değil bir substitüsyon reaksiyonudur.



Benzen (C_6H_6) için çok sayıda yapı formülü önerilmiş olup, 1872 yılında Kekulé tarafından benzenin gerçek formülü bulunmuştur (Şekil 20-4-1).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 20-4-1 : Benzenin Kekulé tarafından önerilen formülü

Kekulé'ye göre benzen molekülü, birbirine dönüşebilen iki formülle gösterilebilir. Çünkü benzen halkasındaki karbon atomları sürekli titreşim yaparlar ve tek ve çifte bağlar sürekli yer değiştirirler. Bu nedenledir ki, benzende tek bir bağ uzunluğu bulunmuştur ve bu değer 1,40 Å'dur (Şekil 20-4-2).



Şekil 20-4-2 : (a) 1,3,5 siklohekzatrien (b) benzen molekülü

Benzen halkasındaki her bir karbon atomu sp^2 hibritleşmesi yapar Hibritleşmeyen altı tane 2p orbitali elektronları (π elektronları) ise halka düzleminin altında ve üstünde yük yoğunluğu oluştururlar. Bu elektronlar tamamıyla delokalizedir ve birbirleri ile girişim yaparak π bağlarını oluştururlar. Bu da benzen molekülüne kararlılık verir. Bu elektronların delokalizasyonu halka içine bir daire çizilerek gösterilir (Şekil 20-4-1).

Aromatik bileşikler kimyasal davranış bakımından benzene benzeyen bileşiklerdir. Aromatik bileşikler için ortak olan özellikler **(aromatiklik)** aşağıda kısaca özetlenmiştir.

1) Aromatik bileşikler halkalı yapıda düzlemsel moleküllerdir.

2) Doymamışlık göstermelerine karşın doymamış bileşikler için karekteristik katılma reaksiyonlarını vermezler. Buna karşın substitüsyon reaksiyonları verirler.

3) Aromatik bileşiklerin hidrojenlenme ve yanma ısıları düşüktür. Siklohekzen, 1,3-siklohekzadien ve benzenin, siklohekzana hidrojenlenmesi tepkimelerinin ΔH° değerleri sırasıyla –120, –232 ve –208 kJ/mol'dür.

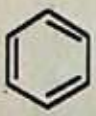
Eğer benzenin yapısı 1,3,5-siklohekzatrien olsaydı, hidrojenlenme ısısı siklohekzenin hidrojenlenme ısısının 3, 1,3-siklohekzadienin hidrojenlenme ısısının ise 2 katı olmalıydı. Oysa bulunan değer (–208 kJ/mol) beklenen değerden çok daha düşüktür. Bu da benzen halkasının kararlılığını (kararlılık enerji içeriği ile ters orantılıdır) gösterir.

4) 4n+2 sayıda (n = halka sayısı) delokalize π elektronu içerirler. **Hückel kuralı** olarak bilinen bu kurala göre 1,2,3,4,5 ..... halkalı aromatik bileşikler sırasıyla 6,10,14, 18 ..... π elektronu içerirler. Aromatik bileşiklerinin delokalize π elektronları içermeleri nedeniyle rezonans formülleri (mezomer sınır formülleri) yazılabilir.

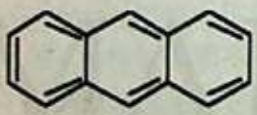
Hückel kuralını sırasıyla siklobütadien, benzen ve antrasene uygulayalım.



Tek halkalı (monosiklik) olan siklobütadien 4 π elektronu içerdiğinden **aromatik değildir.**



6 π elektronu içeren benzen **aromatiktir.**

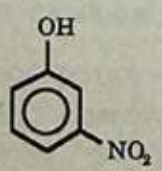


14 π elektronu içeren antrasen'de **aromatiktir.**

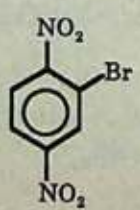
Benzen halkasındaki hidrojenlerin yerine substitüentlerin geçmesiyle benzen türevleri elde edilir. Bu bileşikler adlandırılırken eğer tek substitüent varsa substitüentin adı benzenden önce gelir. Birden fazla substitüent olması durumunda ise substitüentlerin yeri numaralandırılır ve substitüentlerin adları alfabetik olarak sıralanır.



metil benzen
(toluen)

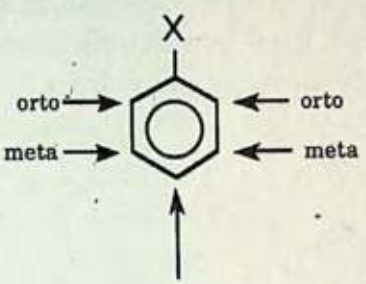


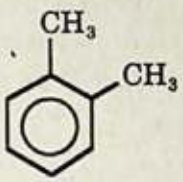
1-hidroksi-3-nitrobenzen
(3-nitrofenol)



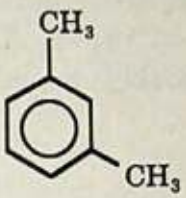
2-brom-1,4-dinitrobenzen

Yalnızca iki substitüent olması halinde orto (o)-, meta (m)-, para (p)- önekleri kullanılarak da adlandırma yapılabilir.





o-dimetil benzen (o-ksilen)



m-dimetil benzen (m-ksilen)



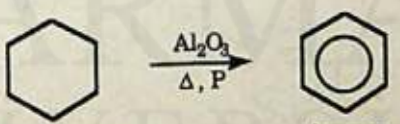
p-dimetil benzen (p-ksilen)

Arenlerden bir hidrojen uzaklaştırılmasıyla elde edilen gruba **aril grubu** denir ve **Ar-** şeklinde gösterilir.

C_6H_5- fenil $C_6H_5CH_2$- benzil $C_6H_5CH_2Br$ benzilbromür

Aromatik hidrokarbonlar suda çözünmezler, polar olmayan (veya düşük polarite gösteren) organik çözücülerde çözünürler. Yoğunlukları sudan düşük olup, mol kütleleri arttıkça kaynama noktaları yükselir.

Aromatik hidrokarbonlar, alkan ve sikloalkanların yüksek basınç ve ısı altında uygun katalizörlerle reaksiyonundan elde edilirler.



siklohekzan benzen

Aromatik hidrokarbonlar, iki yöntemle **(Wurtz-Fitting ve Friedel-Crafts reaksiyonu)** akillendirilebilir. **Wurtz-Fitting reaksiyonu**, alkil ve aril halojenürlerin eterli ortamda Na metali ile reaksiyonu olup alkil benzenleri verir.

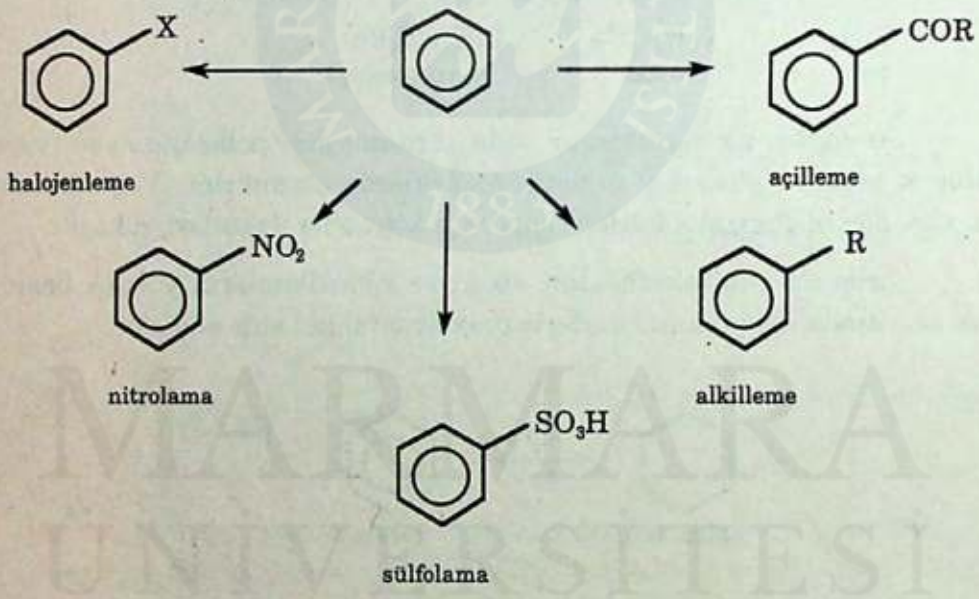
$$C_6H_5Br + 2Na \longrightarrow C_6H_5Na^+ + NaBr$$

$$C_6H_5Na^+ + CH_3CH_2CH_2Br \longrightarrow \underset{\text{propilbenzen}}{C_6H_5CH_2CH_2CH_3} + NaBr$$

Friedel-Crafts reaksiyonu ise, bir **elektrofilik aromatik substitüsyon** reaksiyonudur. Aromatik hidrokarbonların en önemli tepkimesi elektrofilik aromatik substitüsyon (yerdeğiştirme) reaksiyonu; bir elektrofilin (E^+) aromatik halka ile reaksiyonu sonucu, elektrofilin aromatik halkadaki hidrojenlerden birisi ile yerdeğiştirmesi şeklindedir.

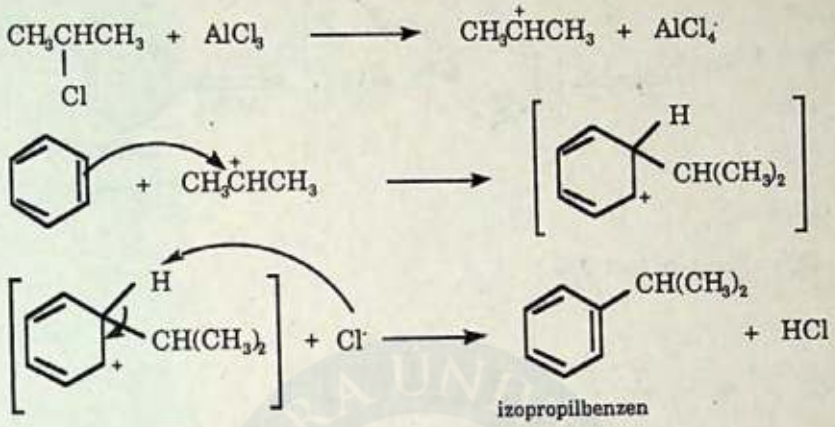


Eletrofilik aromatik substitüsyon reaksiyonu ile değişik substitüentler (Şekil 20-4-3) halkaya bağlanabilir.



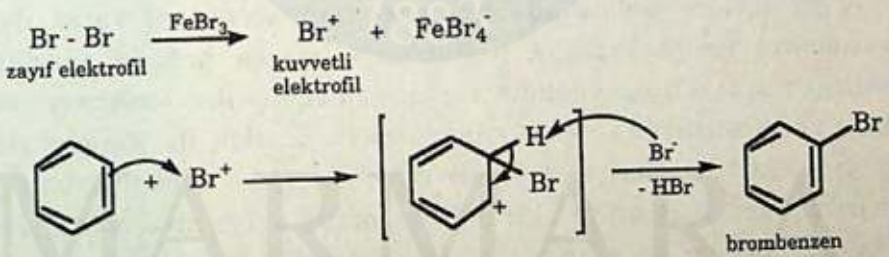
Şekil 20-4-3 : Bazı elektrofilik aromatik substitüsyon reaksiyonları

Friedel-Crafts alkillemesi : Katalizör olarak $AlCl_3$ kullanılır.



izopropilbenzen

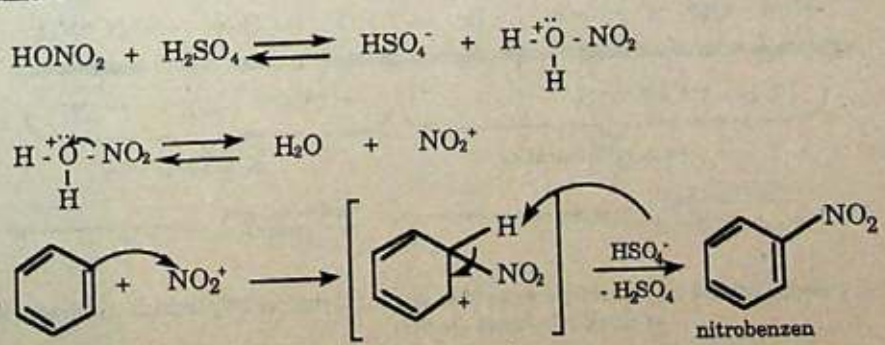
Halojenleme : Benzenin Br_2 ile reaksiyonu, substitüsyon ürünü brombenzeni verir. Daha öncede gördüğümüz gibi benzen halkası alkenlere göre daha az reaktiftir (daha kararlı). Alkenler, Br_2 ile reaksiyon verirken benzen vermez. Bu nedenle benzen halkasının bromlanması için $FeBr_3$ katalizör olarak kullanılır.



brombenzen

Aşağıda benzen halkasının nitrolama, sülfolama ve açilleme tepkimeleri verilmiştir.

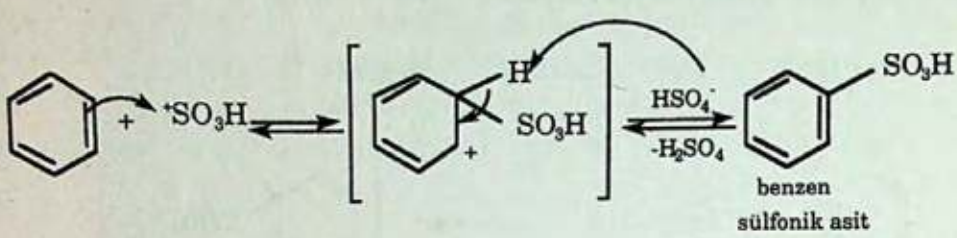
Nitrolama :



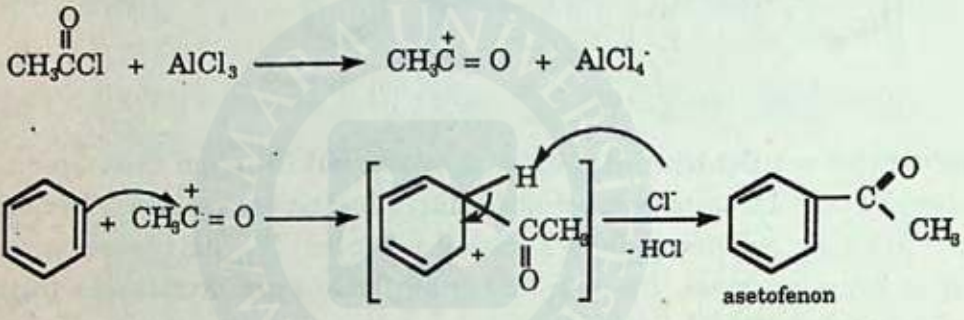
nitrobenzen

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

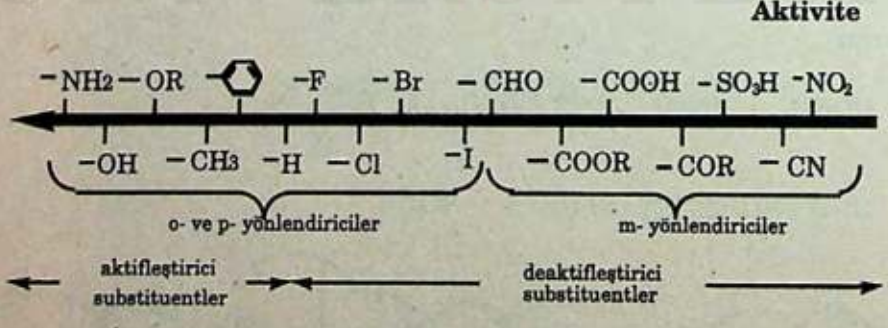
Sülfolama :



Friedel-Crafts açillemesi :

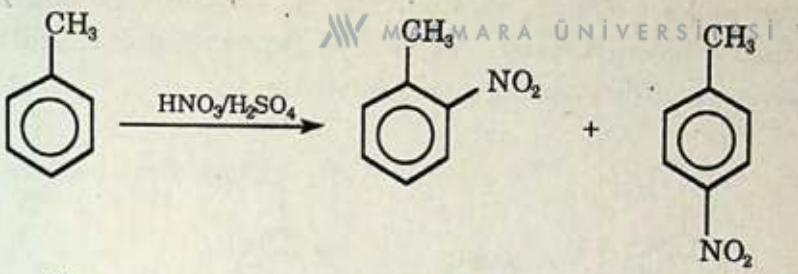


Eğer benzen halkasında herhangi bir substitüent varsa, ikinci substitüentin hangi karbona bağlanacağı benzen halkası üzerindeki substitüentin tabiatına bağlıdır. o-, p- yönlendiriciler (elektron verici) halkayı aktifleştirir ve substitüsyonu kolaylaştırırlar, m- yönlendiriciler halkayı deaktivite ederler (elektron çekicidirler) ve substitüsyonu güçleştirirler. Şekil 20-4-4'de elektrofilik aromatik substitüsyon reaksiyonu için aktifleştici ve deaktifleştirici substitüentler gösterilmektedir. Halojenler o- ve p- yönlendiriciler olmalarına karşın halkanın reaktivitesini azaltır ve reaksiyonu güçleştirirler.



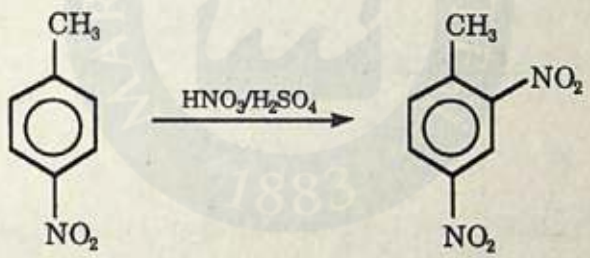
Şekil 20-4-4 : Elektrofilik aromatik substitüsyon reaksiyonunda aktifleştirici ve deaktifleştirici gruplar

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



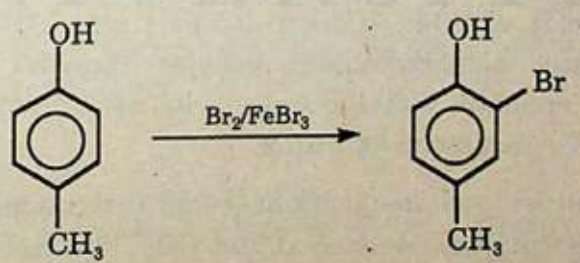
toluen o-nitrotoluen p-nitrotoluen

Eğer halka üzerinde birden fazla substitüent varsa, yöneltici gücü fazla olan substitüent üçüncü substitüentin hangi karbon atomuna bağlanacağını belirler. Örneğin p-nitrotoluen'de halka üzerinde 2 tane substituent vardır. CH_3 o-, p- ve NO_2 m- yönlendirici olduğundan p-nitrotoluen'in nitrolanmasından tek bir ürün elde edilir.



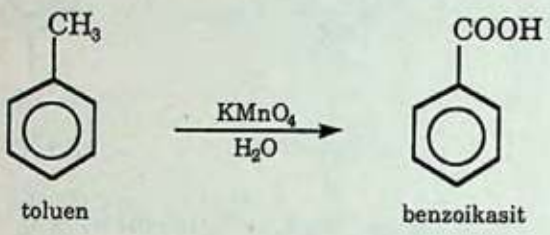
p- nitrotoluen 2,4-dinitrotoluen

p-metil fenolde halka üzerindeki substitüentten her ikisi de o- ve p- yönlendiricidir. Hidroksil, metile göre daha kuvvetli aktifleştirici olduğundan p-metilfenol'ün halojenlendirilmesindeki başlıca ürün 2-brom-4-metilfenol'dür.



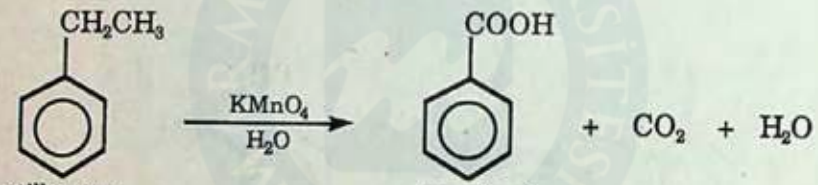
p-metilfenol 2-brom-4-metilfenol

Benzen halkası $KMnO_4$ ve $K_2Cr_2O_7$ gibi kuvvetli yükseltgenlere dayanıklı olması nedeniyle reaksiyon vermediği halde, alkilbenzenler bu reaktiflerle yan zincirde yükseltgenme gösterirler.



toluen benzoikasit

Alkil-benzenlerin yükseltgenmesinden daima benzoik asit elde edilir. Zincirdeki diğer karbon atomları ise CO_2'e yükseltgenirler.



etilbenzen benzoikasit

Eğer alkil halojenürler, benzilik hidrojen (benzen halkasına bağlı olan karbon atomunun taşıdığı hidrojen atomlarına benzilik hidrojenler denir) içermiyorsa bu yükseltgenme reaksiyonunu vermezler.

$$C_6H_5C(CH_3)_3 \xrightarrow{KMnO_4} \text{Reaksiyon vermez}$$

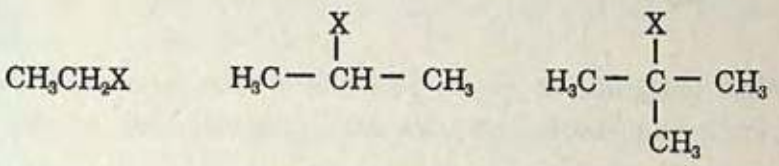
20–5 HİDROKARBONLARIN HALOJEN TÜREVLERİ

Hidrokarbonların halojen türevleri, hidrokarbonların içerdikleri bir veya daha fazla hidrojen atomunun, halojen atomları ile yer-değiştirmesinden elde edilirler. Halojen atomları genellikle X ile gösterilirler ve alifatik hidrokarbonların halojen türevleri **alkil halojenürler** (R-X), aromatik hidrokarbonların halojen türevleri ise **aril halojenürler** (Ar-X) olarak adlandırılırlar.

Alkil halejenürler, aynı inorganik halojenür tuzlarında olduğu gibi adlandırılırlar. Örneğin; NaCl sodyum klorür, CH_3Cl ise metilklorür olarak adlandırılır. Adlandırma yapılırken alkil grubunun adını halojenürün adı takip eder. Örneğin, metanın klorür türevlerinin adlandırılması şu şekildedir.

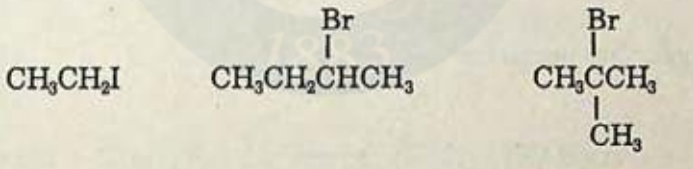
CH_3Cl : metilklorür, CH_2Cl_2 : metilenklorür, CCl_4 : karbontetraklorür

Ayrıca halojen atomunun bağlı bulunduğu karbon atomunun tabiatına bağlı olarak alkil halojenürler primer, sekonder ve tersiyer alkil halojenürler olarak da adlandırılırlar.



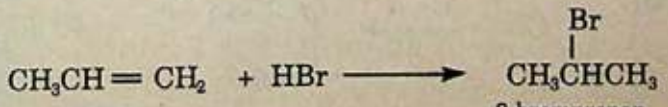
primer alkil halojenür — sekonder alkil halojenür — tersiyer alkil halojenür

Eğer, halojen atomu primer karbon atomuna (karbon atomu yalnızca bir karbon atomuna bağlıysa) bağlıysa **primer alkil halojenür,** sekonder karbon atomuna (karbon atomu iki ayrı karbon atomuna bağlıysa) bağlıysa **sekonder alkil halojenür (sek-)**, tersiyer karbon atomuna (karbon atomu üç ayrı karbon atomuna bağlıysa) bağlıysa **tersiyer alkil halojenür (ter-)** olarak adlandırılır.



etiliyodür — sek-bütilbromür — ter-bütilbromür

Alkil halojenürler suda çözünmezler. Klorür türevleri sudan hafif olmasına karşın, bromür ve iyodür türevleri daha ağırdır. Kaynama noktaları hidrokarbonlarınkinden yüksek olup, mol kütlelerinin büyümesiyle artar. Metil halojenürler (metiliyodür hariç) oda sıcaklığında gaz, homologları ise sıvıdırlar. Daha önce de bahsettiğimiz gibi (Bölüm 20-3-a) alkenlere hidrojen halojenür katılması (Markovnikov kuralına göre) alkil halojenürleri verir.



propen — 2-brompropan

Alkenlere halojenür molekülünün ilavesi ise dihalojenürleri verir.

$$\underset{\text{propen}}{CH_3CH{=}CH_2} + Br_2 \longrightarrow \underset{\text{1, 2-dibrompropan}}{CH_3\overset{Br}{\overset{|}{C}}H\overset{Br}{\overset{|}{C}}H_2}$$

Alkil halojenürler, çeşitli reaktiflerin (halojenür asitleri, tiyonil klorür, fosfor halojenürler) etkisiyle alkollerden elde edilebilirler.

a) Halojenür asitleri ile

$$\underset{\text{etanol}}{C_2H_5OH} \xrightarrow{HBr} \underset{\text{etilbromür}}{C_2H_5Br} + H_2O$$

b) Tiyonil klorür ile

$$C_2H_5OH + SOCl_2 \longrightarrow \underset{\text{etilklorür}}{C_2H_5Cl} + SO_2 + HCl$$

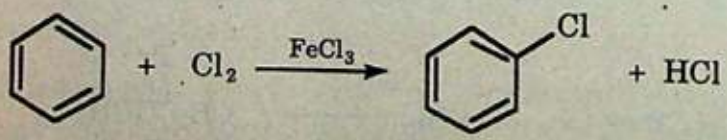
c) Fosfor halojenürler

$$3C_2H_5OH + PCl_3 \longrightarrow 3C_2H_5Cl + H_3PO_3$$

$$C_2H_5OH + PBr_5 \longrightarrow C_2H_5Br + HBr + POBr_3$$

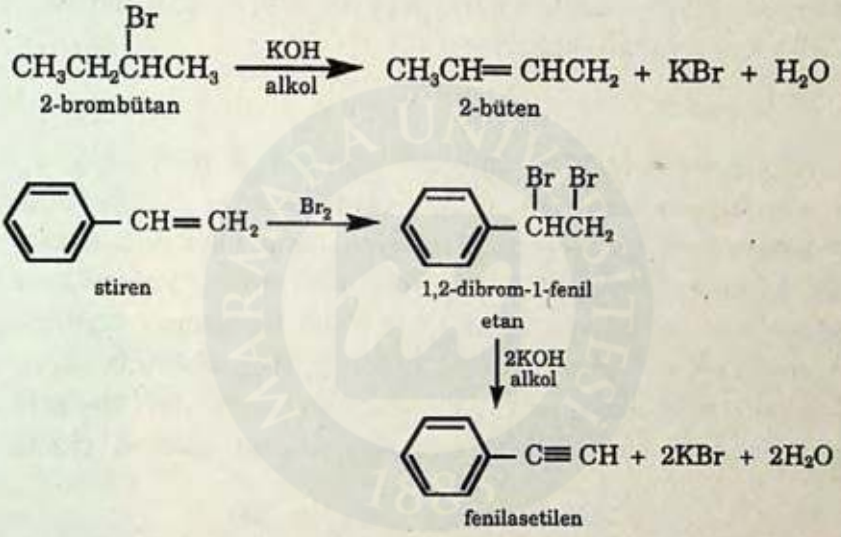
$$3C_2H_5OH + POCl_3 \longrightarrow 3C_2H_5Cl + H_3PO_4$$

Daha önceden bahsettiğimiz gibi aromatik hidrokarbonların uygun koşullarda halojenasyonu da aril halojenürleri verir.



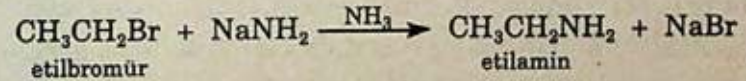
Alkil halojenürlerin verdiği pekçok reaksiyon **substitüsyon** veya **eliminasyon** reaksiyonlarından biri üzerinden ilerler. Çoğu zaman da

aynı alkil halojenür ve verilen reaktif için her iki reaksiyon da mümkündür. Bu taktirde reaksiyonun hangi mekanizma üzerinden yürüyeceği substratın ve nükleofilin tabiatına, konsantrasyonuna ve kullanılan çözücüye bağlıdır (Bölüm 20-6-a). Daha öncede bahsettiğimiz gibi (Bölüm 20-3-a ve 20-3-b) alkil holojenürlerin kuvvetli bir bazla reaksiyonu sonucu hidrojen halojenürün uzaklaştırılması ile karbon-karbon çifte bağı (C=C) oluşur. Aşağıda eliminasyon reaksiyonu ile alken ve alkinlerin eldesine örnekler verilmiştir.

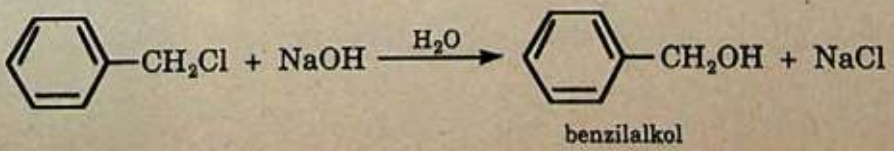


Alkil halojenürlerin içerdikleri halojen atomunun değişik nükleofiller ile yer değiştirmesinden değişik organik türevleri oluşur. Aşağıda alkil halojenürlerin verdiği bazı substitüsyon reaksiyonlarına örnekler verilmiştir.





Aromatik hidrokarbonlarda, halojen aromatik zincire bağlanmamışsa alkil halojenür gibi substitüsyon reaksiyon verirken, direk bağlanmışsa substitüsyon reaksiyonu vermez.

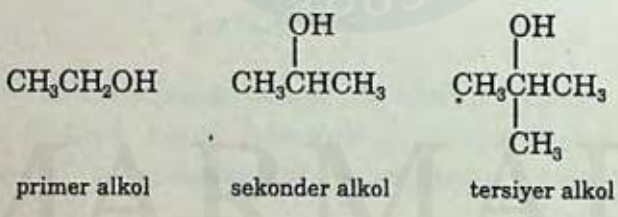


20–6 ALKOL, FENOL ve ETERLER

Alkol, fenol ve eterler suyun türevi olarak düşünülebilirler. Su molekülündeki bir hidrojen atomunun bir alkil grubuyla yer değiştirmesinden **alkoller**, hidrojen atomunun aril grubu ile yer-değiştirmesinden ise **fenoller** elde edilir. Alkoller R–OH, fenoller ise Ar–OH genel formülüyle gösterilir. Eğer su molekülündeki her iki hidrojen atomu alkil veya aril gruplarıyla yer değiştirirse, oluşan bileşik bir **eter**'dir. Eterler ise R–O–R' genel formülüyle gösterilirler, R ve R' alkil veya aril grupları olabilir.

a) Alkoller

Alkollerin özellikleri molekül içindeki karbon atomlarının dizilişine bağlı olarak değişir. Genel olarak alkoller, hidroksil grubunun bağlı olduğu karbon atomuna göre primer, sekonder ve tersiyer alkoller olarak üç sınıfta toplanırlar. Eğer hidroksil grubu, primer karbon atomuna (yalnızca bir karbon atomuna bağlı karbon atomu) bağlıysa primer alkol, sekonder karbon atomuna (iki ayrı karbon atomuna bağlı karbon) bağlıysa sekonder alkol (sek–), tersiyer karbon atomuna (üç ayrı karbon atomuna bağlı karbon) bağlıysa tersiyer alkol (ter–) olarak adlandırılır.



primer alkol sekonder alkol tersiyer alkol

Alkollerin yaygın (özel) adlandırılması, alkil grubunun sonuna «alkol» soneki ilave edilerek yapılır. IUPAC sistemine göre adlandırma yapılırken hidroksil grubunu taşıyan en uzun zincir seçilir, aynı sayıda karbon içeren alkanın adının sonuna «ol» soneki getirilir. Eğer aynı molekülde birden fazla hidroksil grubu varsa (polihidroksi alkoller) «diol, triol.....» sonekleri kullanılır. Ayrıca hidroksil grubunun yeri numara ile belirtilir ve numaralandırma yapılırken, hidroksil grubunu içeren karbon atomuna mümkün olan en küçük numara verilir. Eğer aynı molekülde, hem çifte bağ ve hem de hidroksil grubu varsa iki sonek kullanılır, numaralandırma yapılırken hidroksil grubunun önceliği vardır. Çizelge 20-6-1'de bazı alkollerin adlandırılmasına örnekler verilmiştir.

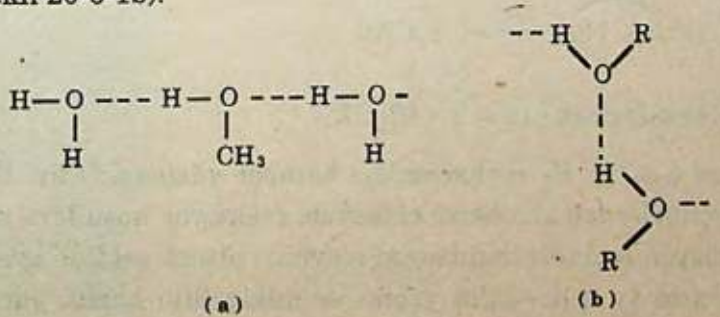
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çizelge 20-6-1 : Bazı alkollerin adlandırılması

Yapı Formülü	Yaygın (Özel) Adı	IUPAC Adı
CH_3OH	Metil alkol	Metanol
CH_3CH_2OH	Etil alkol	Etanol
$CH_3CH_2CH_2OH$	n-propil alkol	1-Propanol
$(CH_3)_2CHOH$	İzopropil alkol	2- Propanol
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	n-bütil alkol	1-bütanol
$C_6H_5CH_2OH$	Benzil alkol	Fenilmetanol
$H_2C = CHCH_2OH$	Allil alkol	2-propen-1-ol

Alkollerin ilk üç üyesi (metanol, etanol, propanol) sıvıdır ve suda tamamen çözünürler. Mol kütlelerinin artmasıyla çözünürlükleri azalır. Alkollerin suda kolay çözünmeleri, su molekülleriyle hidrojen bağları oluşturmalarından ileri gelir (Şekil 20-6-1a). Alkollerin mol kütlelerinin artmasıyla (alkil grubunun büyümesi ile) hidrofobik özellik etkin olur ve sudaki çözünürlükleri de azalır.

Alkollerin diğer bir özelliği de yüksek kaynama noktası göstermeleridir; karbon sayısının artmasıyla kaynama noktaları da artar. Alkollerin yüksek kaynama noktası (türedikleri doymuş hidrokarbonlardan daha yüksek) göstermeleri moleküler asosiasyonlarından (birleşme) ileri gelir. Alkol molekülleri intermoleküler hidrojen bağlarıyla birbirlerine bağlanarak yüksek mol kütleli moleküller verirler (Şekil 20-6-1b).



Şekil 20-6-1 : (a) Su molekülleriyle, (b) alkol moleküllerinin intermoleküler hidrojen bağları

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Alkenlere sülfürik asit katılmasından elde edilen alkil hidrojen sülfatların; su ile hidrolizi alkolleri verir. Bu reaksiyonda sülfürik asit katalizör görevi yapmaktadır.

$$RCH{=}CH_2 + HOSO_3H \longrightarrow \underset{\displaystyle HO_3SO}{\overset{\displaystyle |}{RCHCH_3}} \xrightarrow{HOH} \underset{\displaystyle HO}{\overset{\displaystyle |}{RCHCH_3}} + HOSO_3H$$

Örneğin; propilene H_2SO_4 katilizörlüğünde H_2O katılmasından izopropil alkol elde edilir.

$$CH_3CH{=}CH_2 + HOH \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\text{izopropilalkol (2-propanol)}}{CH_3CHOHCH_3}$$

Alkil halojenürlerin hidrolizi ise alkolleri verir (**Nükleofilik substitüsyon reaksiyonu, S_N**). Nükleofilik substitüsyon reaksiyonu S_N1 ve S_N2 olmak üzere iki farklı mekanizma üzerinden yürür. S_N2 reaksiyonu tek basamakta meydana gelir ve reaksiyonun mekanizması aşağıda gösterildiği gibidir.

$$Nü^- + RCH_2{-}X \longrightarrow \left[Nü\text{-}\overset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle |}{C}}H_2\text{-}X\right]^- \longrightarrow Nü{-}CH_2R + X^-$$

$$\text{Reaksiyonun hızı} = k \times [RCH_2X] \times [Nü]$$

S_N1 reaksiyonu ise iki basamak üzerinden yürür.

$$R_3C{-}X \xrightarrow{\text{yavaş}} R_3C^+ + X^-$$

$$R_3C^+ + Nü^- \xrightarrow{\text{hızlı}} R_3CNü$$

$$\text{Reaksiyonun hızı} = k \times [R_3CX]$$

S_N2 ile E_2 ve S_N1 ile E_1 reaksiyonları beraber yürümektedir. Bu nedenle alkil halojenürlerden alkollerin eldesinde reaksiyon koşulları, reaksiyonun substitüsyon lehine, eliminasyon aleyhine olacak şekilde ayarlanmalıdır. Substratın ve nükleofilin yapısı ve nükleofilin bazlık gücü, reaksiyonun substitüsyon veya eliminasyon üzerinden yürümesini etkiler. Kullanılan nükleofilin kuvvetli baz veya zayıf nükleofil olması,

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

substratın α-karbon atomunun dallanmış olması ve β-karbon atomunda elektron çekici bir grup bulunması reaksiyonun eliminasyon üzerinden yürümesini sağlar. Örneğin; NaOH'in sulu çözeltisinden primer halojenürlerin kullanılması ile reaksiyon substitüsyon lehine yürür. Sekonder ve tersiyer alkil halojenürler ise eliminasyon ürünleri verme eğilimi gösterirler.

$$CH_3CH_2CH_2Cl + NaOH \longrightarrow \underset{\text{1-propanol}}{CH_3CH_2CH_2OH} + NaCl$$

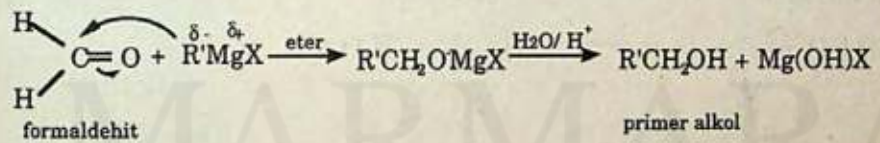
Ayrıca karbonil bileşiklerinin (Bölüm 20-7 ve 20-8) $LiAlH_4$ ve $NaBH_4$ ile indirgenmesi de alkolleri verir. Aldehit ve esterlerin indirgenmesi primer alkol, ketonların indirgenmesi ise sekonder alkolleri verir.

aldehit $\xrightarrow{\text{İndirgenme}}$ primer alkol

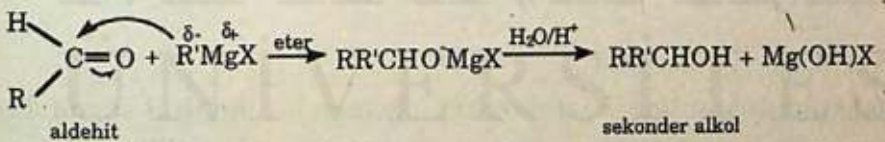
keton $\xrightarrow{\text{İndirgenme}}$ sekonder alkol

ester $\xrightarrow{\text{İndirgenme}}$ primer alkol

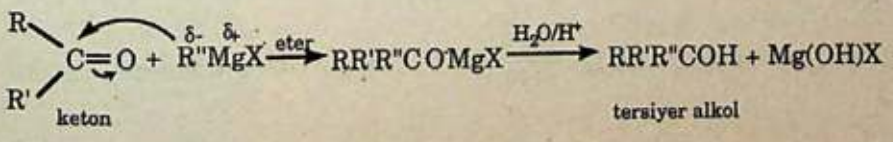
Aldehit, keton ve esterlerin, Grignard reaktifleri ile reaksiyonundan ise primer, sekonder ve tersiyer alkoller elde edilir.



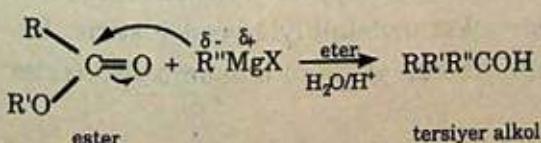
formaldehit — primer alkol



aldehit — sekonder alkol



keton — tersiyer alkol



ester — tersiyer alkol

Alkoller amfoter bileşikler olup, kuvvetli asitlere karşı proton alıcı, bazlara karşı proton verici olarak davranırlar.

$$CH_3OH + H_2SO_4 \rightleftharpoons CH_3\overset{+}{O}H_2 + HSO_4^-$$

$$CH_3CH_2OH + NaOH \rightleftharpoons CH_3CH_2O^-Na^+ + H_2O$$

Alkollerin aktif metaller ile reaksiyonundan hidrojen gazı çıkışı gözlenir. Hidrojen gazı çıkışı, organik moleküllerde hidroksil grubu olup olmadığının tespitinde çok önemlidir.

$$CH_3CH_2OH + Na \longrightarrow CH_3CH_2O^-Na^+ + 1/2H_2$$

Daha önce de bahsettiğimiz gibi (Bölüm 20-3-a), alkollerin intramoleküler dehidratasyonu (su çekilmesi) alkenleri verir.

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[180\,^\circ C]{H_2SO_4} \underset{\text{eten}}{CH_2=CH_2} + H_2O$$

Reaksiyon oksonyum iyonu oluşumu üzerinden yürür. Daha sonra su molekülünün ayrılmasıyla karbokatyon oluşur ve protonun uzaklaşması ile alkenler elde edilir.

$$CH_3CH_2OH + H^+ \longrightarrow CH_3CH_2\overset{+}{O}H_2$$

$$CH_3CH_2-\overset{+}{O}(H)-H \longrightarrow CH_3\overset{+}{C}H_2 + H_2O$$

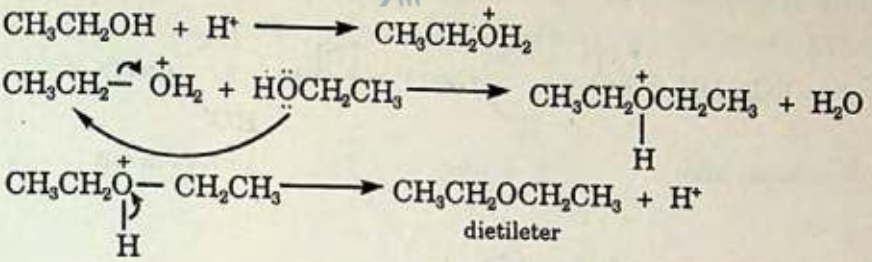
$$H-CH(H)-\overset{+}{C}H_2 \longrightarrow CH_2=CH_2 + H^+$$

Daha ılımlı koşullarda iki molekül alkolden bir molekül suyun dehidratasyonu (intermoleküler su ayrılması) ile eterler elde edilir.

$$R(CH_2)_nOH + HO(CH_2)_nR \xrightarrow[140\,^\circ C]{H_2SO_4} R(CH_2)_nO(CH_2)_nR + H_2O$$

Reaksiyonun ilk basamağı yine oksonyum iyonu oluşumunu içerir. daha sonra H_2O molekülü diğer bir alkol molekülüyle yerdeğiştirir. Reaksiyonun son basamağında ise katalizörün yeniden oluşumu ile eterler meydana gelir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Alkollerin hidrojen halojenürlerle reaksiyonundan, alkil halojenürler elde edilirler. HBr ve HI'ün alkollerle kolaylıkla reaksiyon vermesine karşın, daha az reaktif olan HCl'ün primer ve sekonder alkollerle reaksiyonu için $ZnCl_2$'e gereksinim vardır. $ZnCl_2$ ile doyurulmuş konsantre HCl çözeltisi **Lucas reaktifi** olarak bilinir ve Lucas reaktifi ile alkollerin reaksiyon hızı, tersiyer, sekonder, primer sırasıyla azalır.

$$C_2H_5OH + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} C_2H_5Cl + H_2O \quad \text{(yavaş)}$$

$$(CH_3)_2CHOH + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} (CH_3)_2CHCl + H_2O \quad \text{(hızlı)}$$

$$(CH_3)_3COH + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} (CH_3)_3CCl + H_2O \quad \text{(çok hızlı)}$$

Ayrıca alkollerin, tiyonil klorür ($SOCl_2$) ve fosfor halojenürler ile reaksiyonuda alkil halojenürleri verir (Bölüm 20-5).

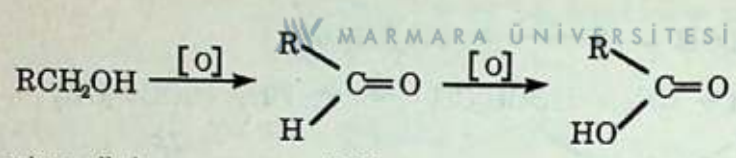
$$3ROH + PX_3 \longrightarrow 3RX + H_3PO_3$$

$$ROH + SOCl_2 \longrightarrow RCl + SO_2 + HCl$$

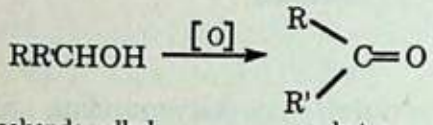
$$ROH + PX_5 \longrightarrow RX + POX_3 + HX$$

Alkollerin yükseltgenmesi aldehit ve ketonları (Bölüm 20-7) verir. Primer alkollerin yükseltgenmesi aldehitleri, aldehitlerin yükseltgenmesi karboksilli asitleri, sekonder alkollerin yükseltgenmesi ise ketonları verir. Tersiyer alkoller ise bu reaksiyonu vermezler. Alkollerin yükseltgenmesinde en çok kullanılan reaktif CrO_3'dür.

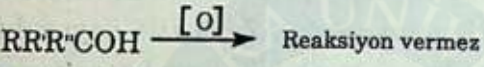
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



primer alkol — aldehit — karboksilli asit

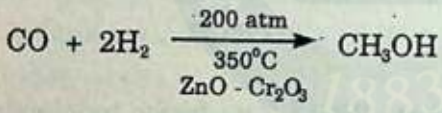


sekonder alkol — keton

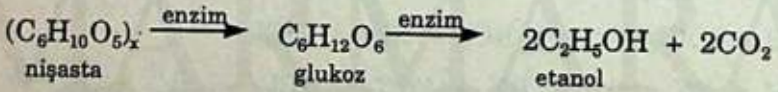


tersiyer alkol

Alkollerin en basit üyesi metanol (CH_3OH) odunun damıtılmasından ve karbonmonoksidin katalitik hidrojenasyonundan (hidrojenlendirilmesi) elde edilir.



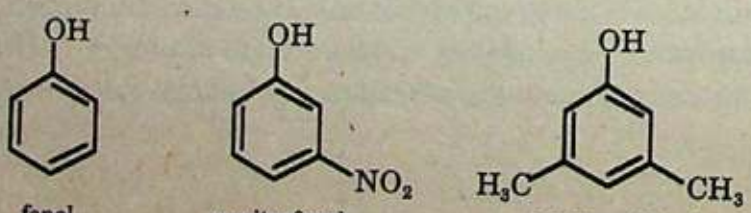
Etanol ise şeker veya nişastanın fermentasyonu sonucu oluşan glukoz'un, parçalanmasından elde edilir.



nişasta — glukoz — etanol

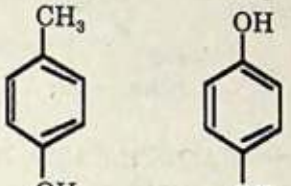
b) Fenoller

Aromatik halkaya direk bağlı hidroksil grubu içeren bileşikler **fenoller (hidroksi benzen)** olarak adlandırılırlar. Fenoller (C_6H_5OH) alkollerde olduğu gibi hidroksil grubu içermelerine karşın, alkollerden farklı özellikler gösterirler. Hidroksibenzen içeren bileşikler, fenollerin türevleri olarak adlandırılırlar.



fenol — m-nitrofenol — 3,5-dimetilfenol

Bunun yanısıra pekçok fenol türevi için özel adları kullanılmaktadır. Örneğin; fenollerin metil türevi krezol, hidroksi türevi ise hidrokinon olarak adlandırılır.

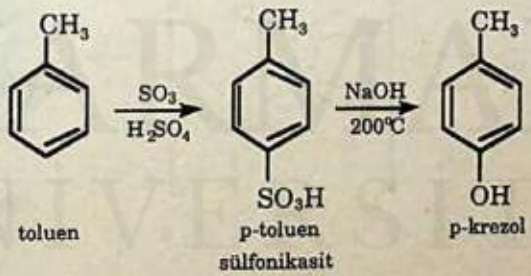


Fenol beyaz kristal bir bileşik olup, erime noktası 41°C ve kaynama noktası 182°C'dir. Fenoller çok amaçlı dezenfektan olarak kullanılırlar. Zayıf asidik özellik gösteren fenoller, kuvvetli bazlarla tuz oluştururlar. Buna karşın $NaHCO_3$ gibi zayıf bazlarla (zayıf asidik olmaları nedeniyle) reaksiyon vermezler.

$$C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow \underset{\text{sodyumfenolat}}{C_6H_5O^-Na^+} + H_2O$$

$$C_6H_5OH + NaHCO_3 \longrightarrow \text{Reaksiyon vermez}$$

Fenoller, toluenden elde edilen p-toluensülfonik asidin NaOH ile reaksiyonundan elde edilebilirler.



Ayrıca aril halojenürlerin yüksek sıcaklık ve basınçta NaOH ile reaksiyonuda fenolleri verir.

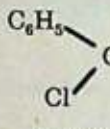
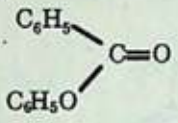
$$C_6H_5Cl + NaOH \xrightarrow[200atm]{300°C} C_6H_5OH + NaCl$$

Fenolatların, karboksilliasit klorürleri veya anhidritleri (Bölüm 20-8) ile reaksiyonundan esterler, alkil halojenürlerle reaksiyonundan **(Williamson sentezi)** ise eterler elde edilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa^+ + H_2O$

sodyumfenolat

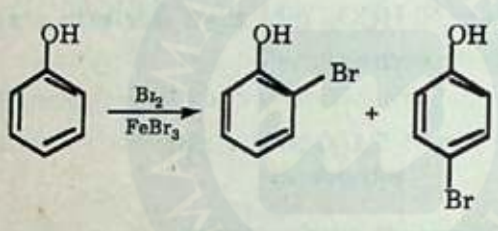
$C_6H_5ONa^+ +$  $\longrightarrow$  $+ NaCl$

benzoilklorür — fenilbenzoat

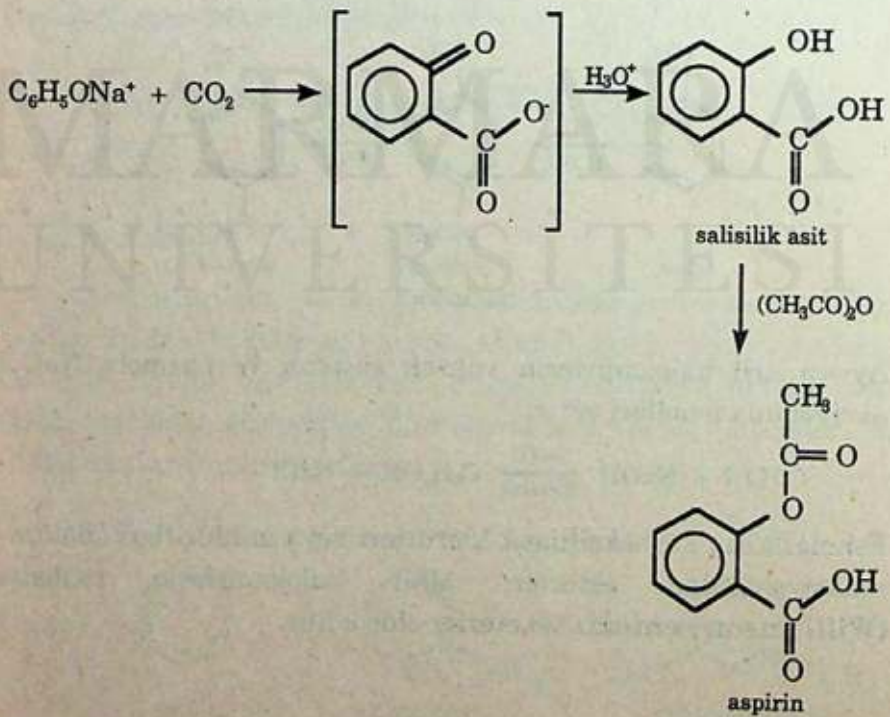
$C_6H_5ONa^+ + CH_3(CH_2)_3Br \longrightarrow C_6H_5O(CH_2)_3CH_3 + NaBr$

1-brombütan — bütilfenileter

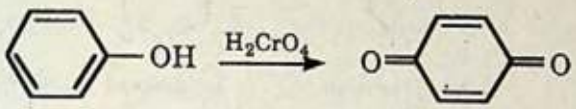
Daha öncede bahsettiğimiz gibi aromatik halkaya bağlı hidroksil grubu o– ve p– pozisyonlarını (Bölüm 20-4) aktifleştirir. Bu nedenle fenolün Br_2 ile reaksiyonundan o-bromfenol ve p-bromfenol elde edilir.



Fenollerin verdiği diğer önemli bir reaksiyon da karboksilasyon **(Kolbe-Schmitt)** reaksiyonudur.



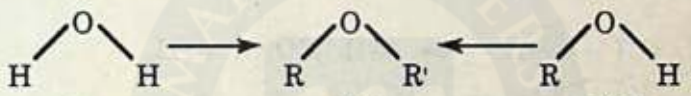
Ayrıca fenollerin kuvvetli yükseltgenlerle reaksiyonundan kinonlar elde edilir.



p-benzokinon

c) Eterler

Eterler su molekülündeki hidrojenlerin yerine alkil veya aril gruplarının geçmesiyle veya alkollerdeki hidroksil grubunun hidrojeninin yerine alkil veya aril gruplarının geçmesiyle elde edilirler.



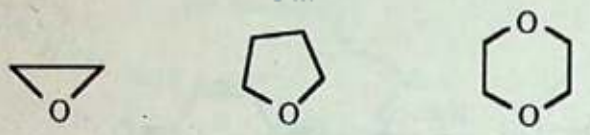
Eterler R–O–R' genel formülüyle gösterilirler; eğer R ve R' grubu aynı ise simetrik, farklı ise asimetrik eterler'dir. Eterler için çoğunlukla yaygın adları kullanılır. Bu adlandırmada her iki alkil grubunun isminin (alfabetik olarak sıralanır) ardından eter kelimesi gelir. Simetrik eterler için di– öneki kullanılır. IUPAC adlandırılması yapılırken ise alkiloksi hidrokarbonlar olarak düşünülür. Çizelge 20-6-2'de bazı eterlerin adlandırılmasına örnekler verilmiştir.

Çizelge 20-6-2 : Bazı eterlerin adlandırılması

Yapı Formülü	Yaygın (Özel) Adı	IUPAC Adı
CH_3OCH_3	Dimetil eter	Metoksimetan
$CH_3OCH_2CH_3$	Etilmetil eter	Metoksietan
$CH_3CH_2OCH_2CH_3$	Dietil eter	Etoksietan
$C_6H_5OCH_3$	Metilfenil eter (Anisol)	Metoksibenzen
$C_6H_5OCH_2CH_3$	Etilfenil eter	Etoksibenzen

Bazı önemli halkalı eterler (epoksitler) ise şunlardır:

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



etilenoksit — tetrahidrofuran THF — 1,4-dioksan

Eterler renksiz, kolay uçucu ve yoğunluğu sudan az olan gaz veya sıvıdırlar. Açıkta bırakılınca peroksitleri oluşturmalarına ve alev alıcı olmalarına rağmen çözücü olarak kullanılırlar.

Daha öncede bahsettiğimiz gibi **Williamson sentezi** eterlerin en önemli elde yöntemidir.

$$(CH_3)_3COH + NaH \longrightarrow (CH_3)_3CONa^+ + H_2$$

$$(CH_3)_3CONa^+ + CH_3Br \longrightarrow (CH_3)_3COCH_3 + NaBr$$

ter-bütilmetileter

Bu reaksiyonda, örnekte de görüldüğü gibi, alkil halojenür dallanmamış olmalıdır, aksi taktirde substitüsyon yerine eliminasyon reaksiyonu ile alkenler elde edilir.

$$CH_3ONa^+ + (CH_3)_3CCl \longrightarrow H_2C{=}C(CH_3)_2 + CH_3OH + NaCl$$

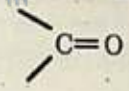
Eterlerin kuvvetli asitlerle ısıtılmasından, alkoller ve alkil halojenürler elde edilir.

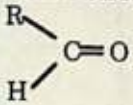
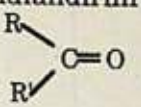
$$C_2H_5OC_2H_5 + HI \xrightarrow{\Delta} C_2H_5OH + C_2H_5I$$

Asidin aşırısının kullanılması halinde, oluşan alkol de alkil halojenürlere dönüşür.

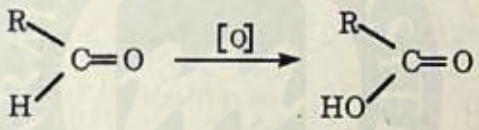
$$C_2H_5OC_2H_5 \xrightarrow[\Delta]{\text{aşırı HI}} 2C_2H_5I + H_2O$$

20–7 ALDEHİT ve KETONLAR

Aldehit ve ketonlar  (karbonil) grubu içermeleri nedeniyle karbonil bileşikleri olarak da adlandırılırlar.

Aldehitler  , ketonlar ise  genel formülüyle (R, R' alkil veya aril grupları olabilir) gösterilirler. Aldehit ve ketonların iki farklı grup organik bileşik olmalarına karşın, benzer özellikler göstermeleri nedeniyle birlikte inceleyeceğiz.

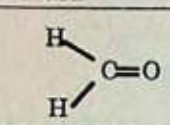
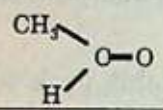
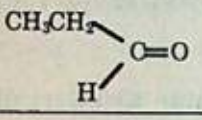
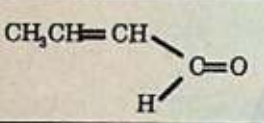
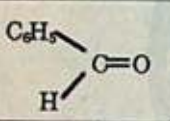
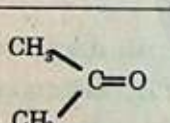
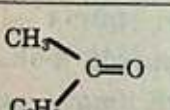
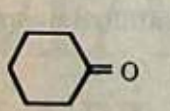
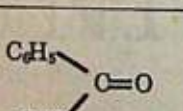
Aldehitlerin yaygın (özel) adları, yükseltgenme ürünleri olan karboksilli asitlerden türetilir.



Ketonların yaygın (özel) adlandırılması ise alkilaril, diaril veya dialkil ketonlar şeklinde yapılır. Aldehit ve ketonlar IUPAC sistemine göre adlandırılırken, karbonil grubunu içeren en uzun hidrokarbon zinciri seçilir. Aldehitler aynı sayıda karbon içeren alkanın sonuna «al», ketonlar ise «on» soneki getirilerek adlandırılırlar. Zincirde bulunan substitüentlerin yeri numaralandırılarak (numaralandırılmaya karbonil karbonundan başlanır) belirtilir.

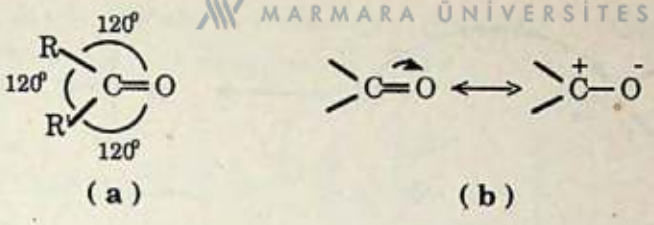
Çizelge 20-7-1'de aldehit ve ketonların adlandırılmasına ait bazı örnekler verilmiştir.

Çizelge 20-7-1 : Aldehit ve Ketonların adlandırılması

Yapı Formülü	Yaygın (Özel) Adı	IUPAC Adı
	Formaldehit	Metanal
	Asetaldehit	Etanal
	Propionaldehit	Propanal
	Krotonaldehit	2-Bütenal
	Benzaldehit	Fenilmetanal
	Aseton	Propanon
	Etilmetilketon	2-Bütanon
	Siklohekzanon	Siklohekzanon
	Benzofenon	Difenilmetanon

Aldehit ve ketonların verdiği kimyasal reaksiyonları, karbonil grubu belirlemektedir. Karbonil grubundaki karbon atomu sp^2 hibritleşmesi gösterir ve bütün bağ açıları 120°' dir (Şekil 20-7-1a).

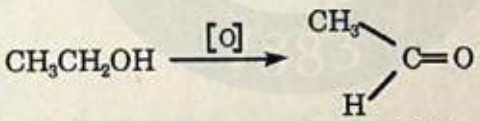
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



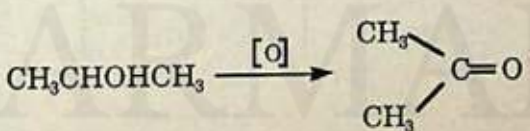
Şekil 20-7-1 : (a) Karbonil grubunda bağ açıları 120°dir, (b) Karbonil grubunun rezonans şekilleri

Karbon ve oksijen atomlarının elektronegativitelerinin farklı olması nedeniyle çifte bağ elektronları (π elektronları) eşit paylaşılmamıştır. Elektron yoğunluğu oksijen atomu etrafında fazladır (Şekil 20-7-1b).

Bölüm 20-6'da da bahsettiğimiz gibi aldehit ve ketonlar sırasıyla primer ve sekonder alkollerin yükseltgenmesinden elde edilirler. Yükseltgen olarak en çok CrO_3 kulanılır (Aldehitlerin yükseltgenmesi ise karboksilli asitleri verir).



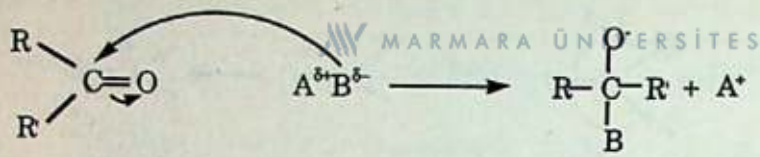
asetaldehit
(etanal)

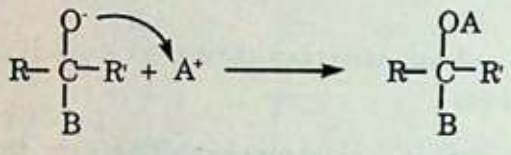


aseton
(dimetilketon)

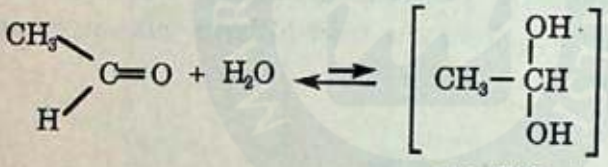
Aldehit ve ketonların en önemli reaksiyonları **nükleofilik katılma reaksiyonlarıdır.** Daha öncede bahsettiğimiz gibi karbonil grubu polar bir gruptur ve bu nedenle nükleofil reaktifler karbonil karbonuna saldırırlar. Elektrofil reaktifler ise karbonil oksijenine katılırlar.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

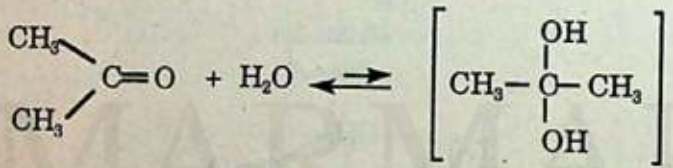




Aldehit ve ketonlara su, alkol ve HCN katılabilir (Su ve alkol bir denge tepkimesiyle katılır). Karbonil gruplarının su ile reaksiyonu sonucu karbonil hidratları oluşur. Karbonil hidratları kararsız olduklarından, başlangıç karbonil gruplarını verirler.

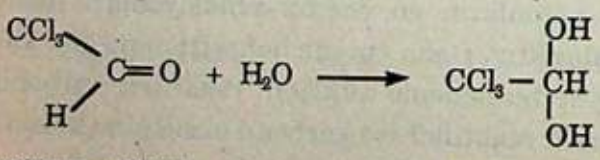


etanalhidrat
(kararsız)



asetonhidrat
(kararsız)

Eğer karbonil grubu elektron çekici gruplar içeriyorsa kararlı hidratlar oluşur.

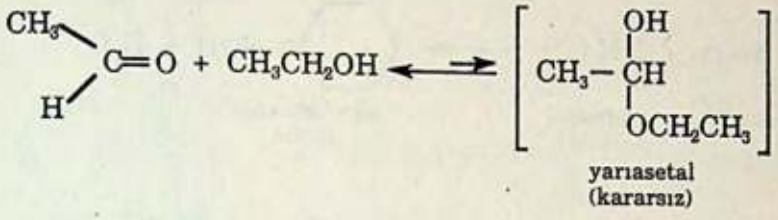


triklorasetaldehit
kloral

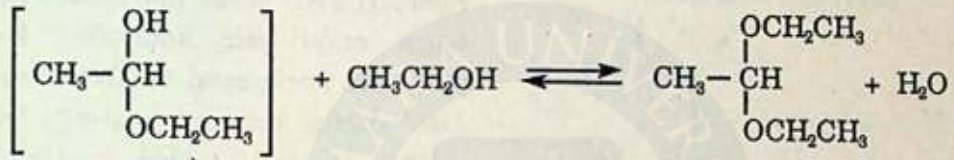
kloral hidrat
(kararlı)

Aldehit ve ketonlara asit katalizörlüğünde 1 mol alkol katılmasıyla

sırasıyla yarıasetal (hemiasetal) ve yarıketaller (hemiketal), ikinci mol alkolün katılmasıyla ise asetal ve ketaller elde edilir.



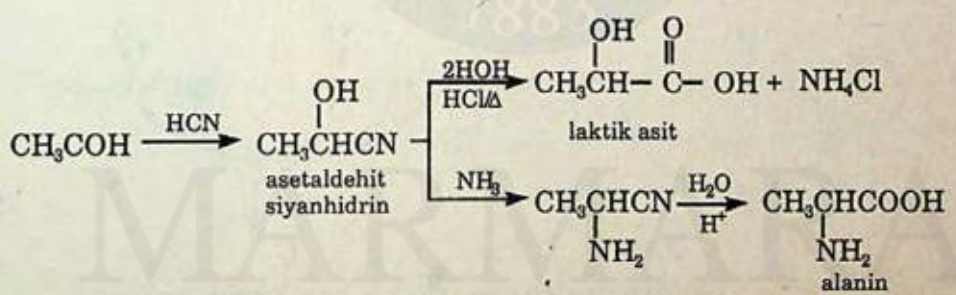
yarıasetal
(kararsız)



yarıasetal

asetal
(kararlı)

Aldehit ve ketonlara HCN katılmasıyla siyanhidrinler oluşur. Siyanhidrinler, hidroksi asit ve amino asitlerin eldesi için çok önemli ara ürünlerdir.

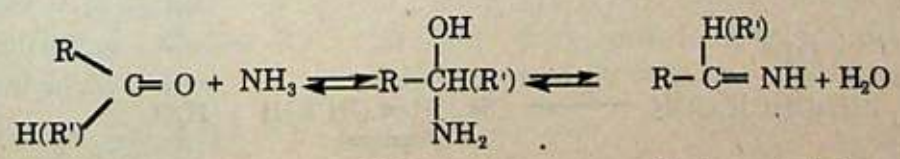


laktik asit

asetaldehit siyanhidrin

alanin

Karbonil grubuna NH_3 katılmasıyla karbonil amonyakları oluşur. Çoğu kez reaksiyon bu basamakta durmayıp ilerler ve H_2O'un eliminasyonu ile kararsız aldiminler veya ketiminler elde edilir.

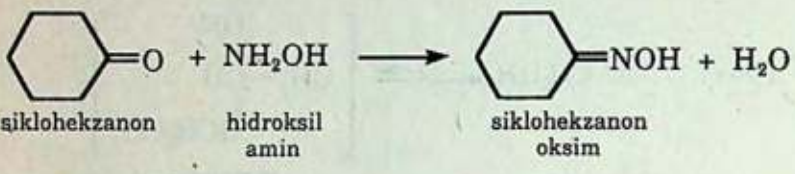


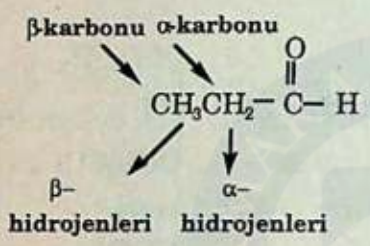
aldehit veya keton amonyak
(kararsız)

aldimin veya ketimin

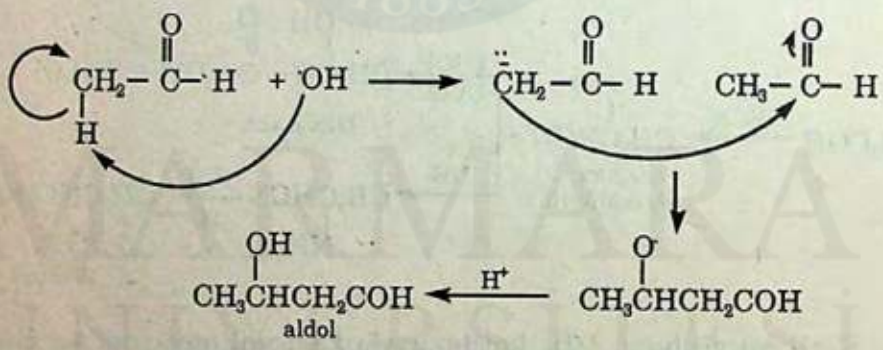
(kararsız)

Aldehit ve ketonların, amonyak türevleriyle reaksiyonu da mümkündür.

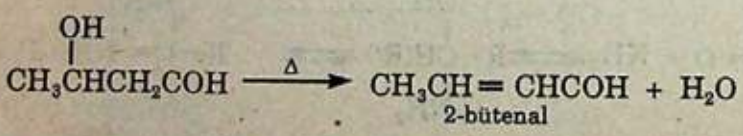




Aldehit ve ketonlarda α - hidrojenleri zayıf asidik hidrojenlerdir, bazik reaktiflerle kolaylıkla koparılarak karbanyon (enolate) (negatif yükün karbon atomunda taşıdığı iyon) elde edilir. Karbanyonun nükleofil olarak diğer bir karbonil grubuna katılmasıyla β–hidroksi aldehit veya ketonlar elde edilir. Reaksiyon ürünü **aldol** (**ald**ehit veya alk**ol** grubu içerdiğinden), reaksiyon ise **aldol kondensasyonu** olarak adlandırılır.

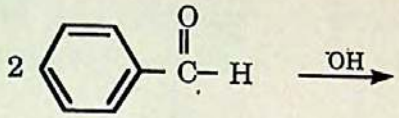


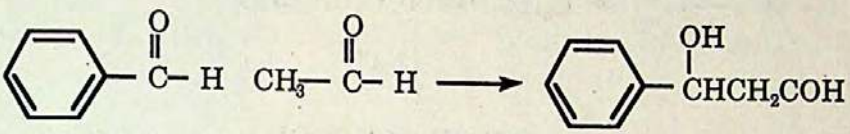
Oluşan ürünün dehidratasyonundan α, β - doymamış aldehit veya ketonları elde edilir.



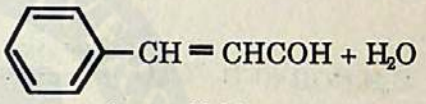
α - hidrojeni içermeyen aldehit ve ketonların aldol kondensasyonu vermesi söz konusu değilken, α - hidrojeni içeren aldehit ve ketonların bu reaksiyonu vermeleri mümkündür.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



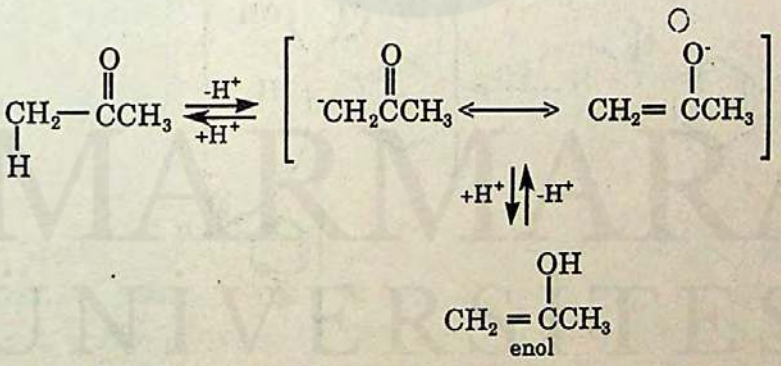


α-hidrojeni yok α-hidrojeni var 3-hidroksi-3-fenilpropanal



sinnamaldehit

Aldol kondensasyonunda α - hidrojeninin bazik reaktiflerle koparılmasından **karbanyon (enolate)** elde edildiğini görmüştük. Bu iyon için iki rezonans strüktürü yazılabilir ve protonlanması ile **enoller** (alk**en** ve alk**ol** içerdiğinden) elde edilir.

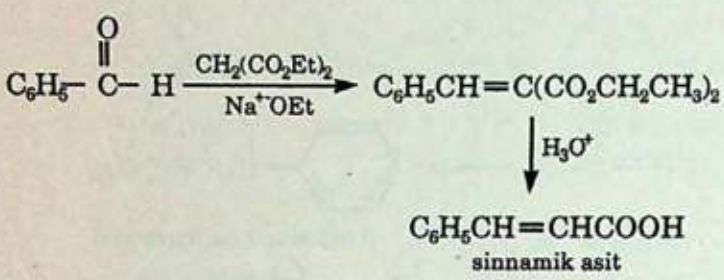


Daha önce de belirttiğimiz gibi (Bölüm 20-3b) keto ve enol formlarının birbirlerine dönüşmeleri keto-enol tautomerisi (dengesi) olarak adlandırılır. Aseton için keto-enol dengesinde % 99,9 keto ve % 0,1 enol bulunur.

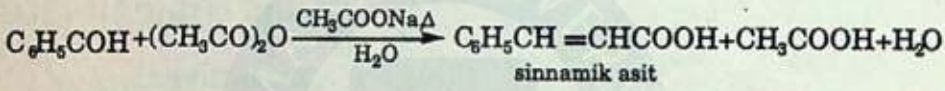
Karbonil bileşiklerinin aldol kondensasyonuna benzer iki önemli reaksiyonu **Knoevenagel** ve **Perkin Sentezi**'dir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

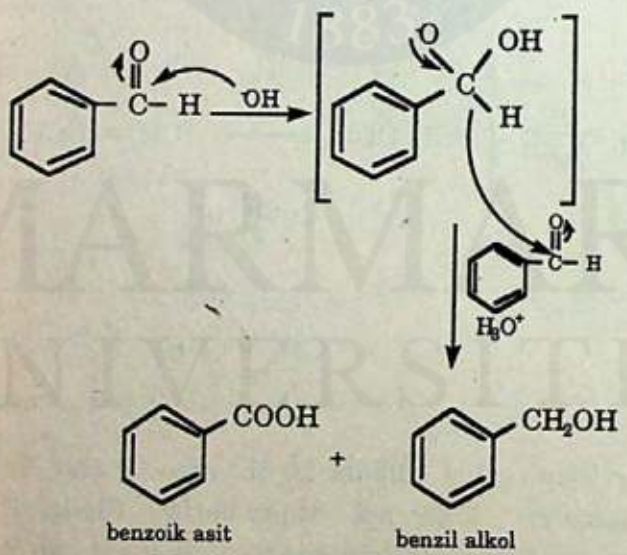
Knoevenagel Sentezi



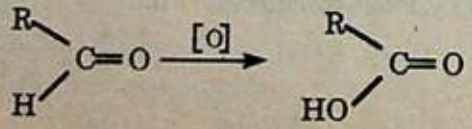
Perkin Sentezi



Aldehitlerin (α-hidrojen içermeyen) diğer önemli bir reaksiyonuda **Cannizaro reaksiyonu**'dur. Bu reaksiyon ile benzaldehit'ten indirgenme ürünü benzil alkol ve yükseltgenme ürünü benzoik asit elde edilir.



Aldehitler, ketonlardan farklı olarak uygun yükseltgenlerle ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$) karboksilli asitlere yükseltgenirler.



Ayrıca aldehitler, bazik ortamda Cu(II) tartaratı **(Fehling belirteci)** ve gümüşnitratın amonyaklı çözeltisini **(Tollens belirteci)** indirgerler.

$$CH_3COH + 2Cu^{2+} + 5OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + Cu_2O + 3H_2O$$

$$HCOH + 2Ag(NH_3)_2^+ + 3OH^- \longrightarrow HCOO^- + \underset{\text{gümüş aynası}}{2Ag^\circ} + 4NH_3 + 2H_2O$$

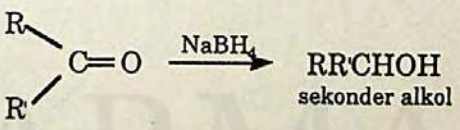
Metil ketonlar ise bazik ortamda halojenlerle haloformları verirler.

$$RCOCH_3 + 3I_2 + 4NaOH \longrightarrow RCOONa + \underset{\text{iyodoform}}{CHI_3} + 3NaI + 3H_2O$$

Reaksiyonda I_2 yerine Cl_2'nin kullanılmasından kloroform elde edilir.

Aldehit ve ketonların uygun reaktiflerle ($LiAlH_4$ veya $NaBH_4$) indirgenmesinden sırasıyla primer ve sekonder alkoller (Bölüm 20-6-a) elde edilir.



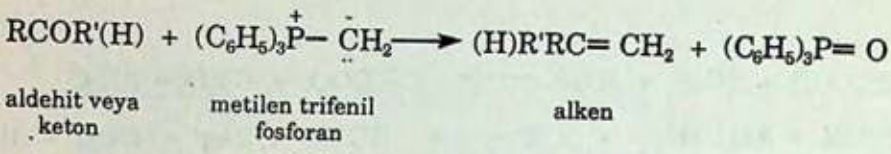


Ayrıca aldehit ve ketonlar, kuvvetli koşullar altında karşın hidrokarbonlara indirgenirler. Bu amaçla kullanılan iki yöntem: **Clemmensen** (çinko amalgam ve HCl ile) ve **Wolff Kishner** (hidrazin N_2H_4 ve bir baz ile 200 C) indirgenmesidir.

$$C_6H_5COCH_2CH_3 \xrightarrow{Zn(Hg)/HCl} \underset{\text{propilbenzen}}{C_6H_5CH_2CH_2CH_3}$$

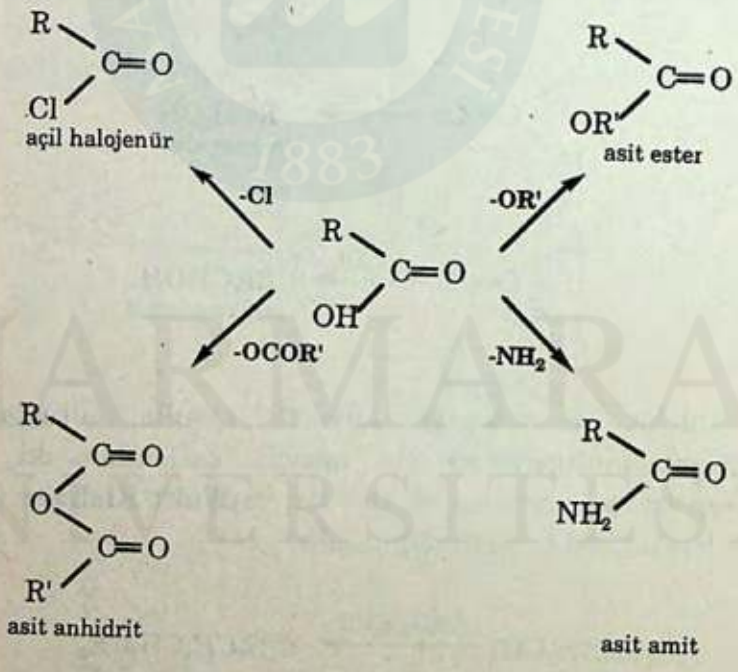
$$C_6H_5COCH_3 \xrightarrow[200\,^\circ C]{N_2H_4/NaOH} \underset{\text{etilbenzen}}{C_6H_5CH_2CH_3}$$

Aldehit ve ketonların fosfaranlarla reaksiyonu ise alkenlerin eldesinde kullanılan önemli bir reaksiyondur ve **Witting Reaksiyonu** olarak bilinir.



20–8 KARBOKSİLLİ ASİT VE TÜREVLERİ

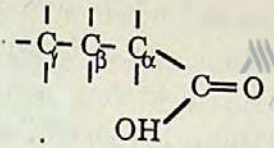
Karboksil grubu (COOH) içeren bileşikler, **karboksilli asitler** olarak adlandırılır ve RCOOH genel formülüyle gösterilirler (R = aril veya alkil grubu). Karboksilli asit türevleri ise, hidroksil grubunun yerine başka atom veya atom gruplarının substitüsyonu ile elde edilirler. Hidroksil grubunun; halojen (X), açiloksil (OCOR'), alkoksil (OR') veya amino (NH_2) grubu ile yer değiştirmesinden sırasıyla **açil halojenürler, karboksilli asit anhidritleri, karboksilli asit esterleri** ve **karboksilli asit amitleri** elde edilir.



a) Karboksilli Asitler

Karboksilli asitler için genellikle yaygın (özel) adları kullanılır. Bu adlandırma karboksilli asitlerin elde edildikleri kaynaklara göre yapılır. Substituent içeren asitlerde, substituentin yeri α, β, γ, ile belirtilir (karboksil karbonuna komşu karbon atomuna α C'nu denir).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



IUPAC sistemine göre adlandırılırken ise, karboksil grubu içeren en uzun hidrokarbon zinciri seçilir. Aynı sayıda karbon içeren alkanın adının sonuna «oik asit» soneki getirilerek adlandırma yapılır. Substituentlerin yeri ise numaralar (numaralandırma karbonil karbonundan başlanarak yapılır) ile belirtilir. Çizelge 20–8–1'de karboksilli asitlerin adlandırılmasına bazı örnekler verilmiştir.

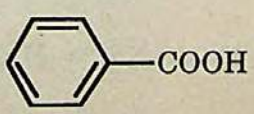
Çizelge 20–8–1: Karboksilli asitlerin adlandırılması

Yapı Formülü	Yaygın (Özel) Adı	IUPAC Adı
HCOOH	Formik asit	Metanoik asit
CH_3COOH	Asetik asit	Etanoik asit
CH_3CH_2COOH	Propionik asit	Propanoik asit
$CH_3(CH_2)_2COOH$	Bütirik asit	Bütanoik asit
$CH_3(CH_2)_3\ COOH$	Valerik asit	Pentanoik asit
$(CH_3)_2CH\ COOH$	İzobütirik asit (α–metilpropionik asit)	2–metilpropanoik asit
$CH_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{\vert}{C}}HCH_2COOH$	β–hidroksibütirik asit	3–hidroksibütanoik asit

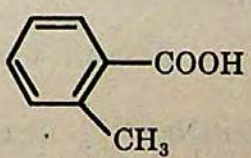
İki tane karboksil grubu içeren asitler (dikarboksilli asitler) için özel adları kullanılır.

$HOOCCOOH$	$HOOCCH_2COOH$	$HOOC(CH_2)_2COOH$
okzalik asit	malonik asit	süksinik asit

Aromatik karboksilli asitler ise benzoik asit türevi olarak adlandırılırlar.

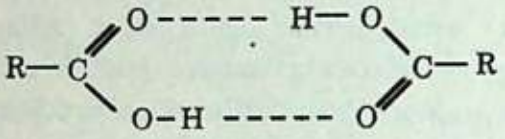


benzoik asit



2-metilbenzoik asit
veya
o-metilbenzoik asit

Karboksilli asitlerin ilk dokuz üyesi renksiz sıvı, diğer üyeleri ise katıdırlar. Mol kütlesi düşük karboksilli asitler suda tamamen çözünürler. Ayrıca karboksilli asitlerin kaynama noktaları, aynı sayıda karbon içeren alkollerden daha yüksektir. Çünkü karboksilli asit molekülleri, hidrojen bağları ile bağlı dimerler halinde bulunurlar.



Bölüm 20–7 ve Bölüm 20–4'de bahsettiğimiz gibi karboksilli asitler, aldehit ve aromatik hidrokarbonların yükseltgenmesinden elde edilirler. En çok kullanılan yükseltgenme reaktifleri CrO_3, $KMnO_4$ ve $K_2Cr_2O_7$'dir.

$$\underset{\text{aldehit}}{RCOH} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{k.asit}}{RCOOH}$$

$$\underset{\text{toluen}}{C_6H_5CH_3} \xrightarrow[\Delta]{KMnO_4/H^+} \underset{\text{benzoik asit}}{C_6H_5COOH}$$

Karboksilli asitlerin eldesinde kullanılan diğer bir yöntemde, nitrillerin (bu bölümün ileriki kısımlarında göreceğiz) hidrolizidir. Nitriller ise alkil halojenürlerden elde edilirler.

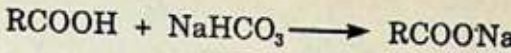
$$CH_3Br + KCN \longrightarrow \underset{\text{asetonitril}}{CH_3CN} + KBr$$

$$\underset{\text{asetonitril}}{CH_3CN} \xrightarrow{H_2O/H^+} \underset{\substack{\text{asetik asit}\\ \text{etanoik asit}}}{CH_3COOH}$$

Karboksilli asitler zayıf asitler olup, kuvvetli bazlar ile karboksilli asit tuzlarını verirler.

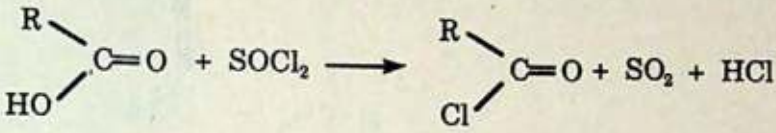
$$RCOOH + NaOH \longrightarrow RCOO^-Na^+ + H_2O$$

Zayıf bazlar ($NaHCO_3$) ile reaksiyonlarından ise karboksilli asit tuzları ve CO_2 elde edilir.

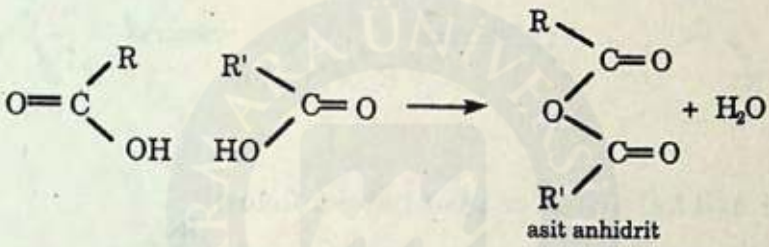


MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

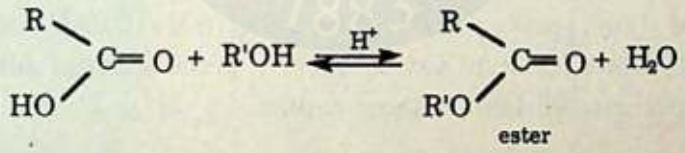
Karboksilli asitlerin $SOCl_2$, PCl_3 veya PCl_5 ile reaksiyonundan açil halojenürler elde edilir.



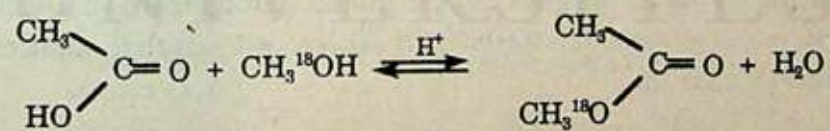
Asit anhidritleri ise, iki mol karboksilli asit molekülünden 1 mol suyun eliminasyonu ile elde edilirler.



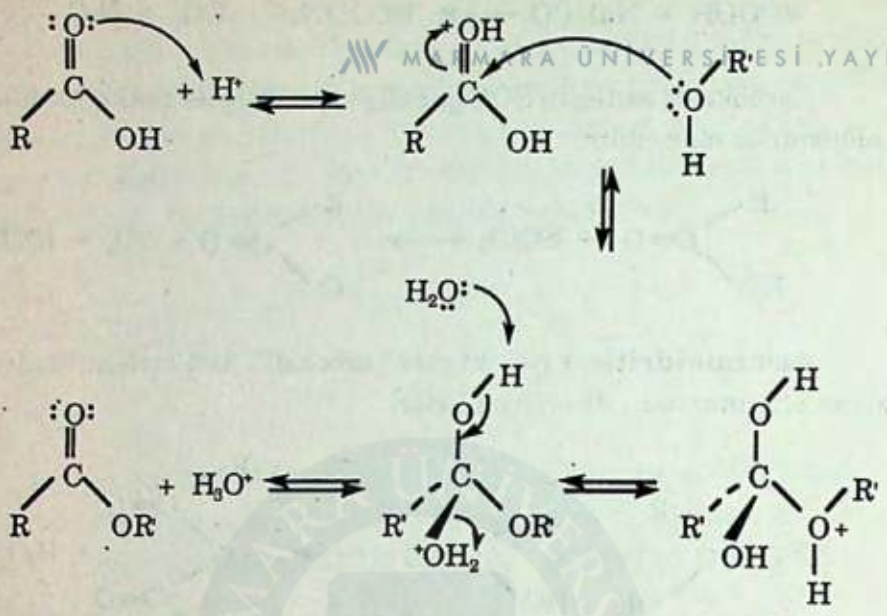
Karboksilli asitlerin, alkollerle reaksiyonundan ise (asit katalizörlüğünde) **asit esterleri** elde edilir.



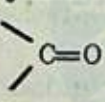
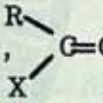
Çift yönlü okla gösterilmesinden de anlaşılacağı gibi bu bir denge tepkimesidir. Soldan sağa doğru **esterleşme**, sağdan sola ise **ester hidrolizi** reaksiyonudur. ^{18}O izotopu kullanılarak yapılan çalışmalar sonucu, sudaki oksijenin karboksilli asit'den geldiği anlaşılmıştır.



Reaksiyon karbokatyon oluşumu üzerinden yürür.



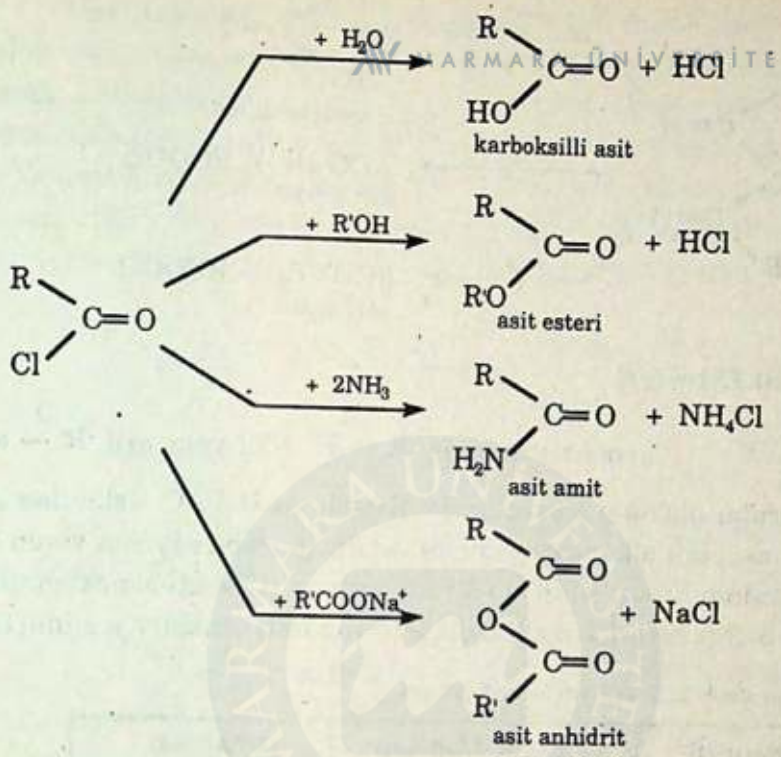
b) Açil halojenürler (Asit halojenürleri)

Açil grubu  içeren açil halojenürler,  genel formülüyle gösterirler. Açil halojenürlerin yaygın (özel) adlandırılmasında, aynı sayıda karbon atomu içeren karboksilli asitin adının sonundaki «k asit» soneki «l halojenür» soneki ile yerdeğiştirilir. IUPAC sistemine göre adlandırılmasında ise, aynı sayıda karbon içeren alkanın adının sonuna «oil halojenür» soneki ilave edilerek yapılır.

CH_3CH_2COCl
propanoil klorür

C_6H_5COBr
benzoil bromür

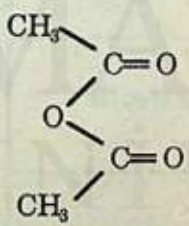
Daha öncede bahsettiğimiz gibi açil halojenürler, karboksilli asitlerin $SOCl_2$, PCl_3, PCl_5 ile reaksiyonunda elde edilirler. Açil halojenürler çok reaktiftirler (elektronegatif halojen atomu içerdiğinden) ve uygun reaktiflerle reaksiyonlarından karboksilli asitler, asit esterleri, amitleri ve anhidritleri elde edilir.



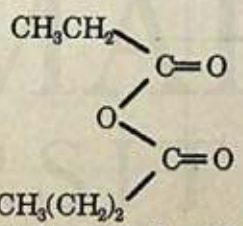
c) Asit anhidritleri



genel formülüyle gösterilen asit anhidritleri, türedikleri asitin adının «asit» sonekinin «anhidrit» soneki ile değiştirilmesi şeklinde adlandırılırlar.

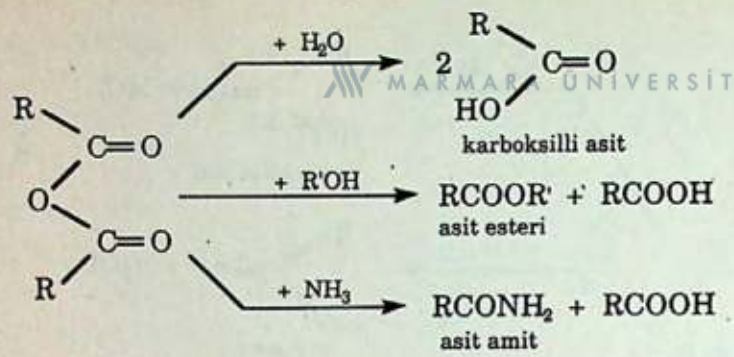


asetik anhidrit
etanoik anhidrit

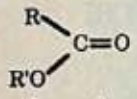


bütirik-propiyonik anhidrit

Daha öncede bahsettiğimiz gibi iki mol karboksilli asitten bir mol su çıkmasıyla ve açil halojenürlerinin karboksilli asit tuzlarıyla reaksiyonundan asit anhidritleri elde edilir. Asit anhidritlerinin, su, alkol ve aminlerle reaksiyonundan sırasıyla karboksilli asitler, asit esterleri ve amitleri elde edilir.

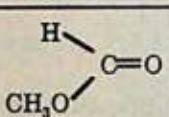
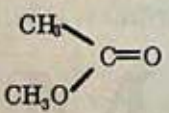
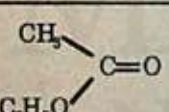
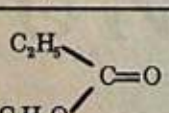
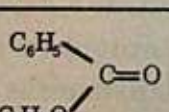
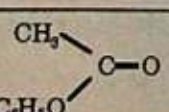


d) Asit Esterleri



genel formülüyle (R → H, alkil veya aril, R' → alkil veya aril grubu olabilir) gösterilirler. Esterlerin IUPAC sistemine göre adlandırılması alkil alkanoat şeklinde yapılır. Karbon sayısını veren hidrokarbon isminin başına alkil'in (R') adı, sonuna ise «oat» soneki getirilir. Çizelge 20–8–2'de esterlerin adlandırılmasına bazı örnekler verilmiştir.

Çizelge 20–8–2: Esterlerin adlandırılması

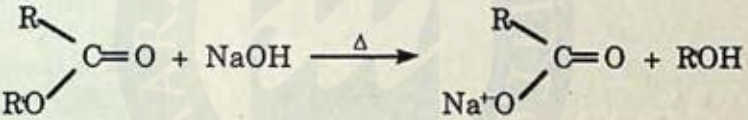
Yapı Formülü	Yaygın (Özel Adı)	IUPAC Adı
	Metil format	Metil metanoat
	Metil asetat	Metil etanoat
	Etil asetat	Etil etanoat
	Propil propionat	Propil propanoat
	Etil benzoat	Etil benzoat
	Fenil asetat	Fenil etanoat

Güzel kokuları nedeniyle parfüm endüstrisinde kullanılan asit esterleri çoğunlukla renksiz sıvılar olup suda çözünmezler. Esterler çözücü olarak kullanılmaları nedeniyle endüstriyel açıdan çok önemlidirler. Ayrıca oldukça düşük kaynama ve erime noktası gösterirler. Daha önce de bahsettiğimiz gibi asit esterleri, karboksilli asitlerin alkollerle (asit katalizörlüğünden) reaksiyonundan elde edilirler. Esterlerin hidrolizi ise esterleşme reaksiyonunun tersi olup, denge ester oluşumu lehinedir.

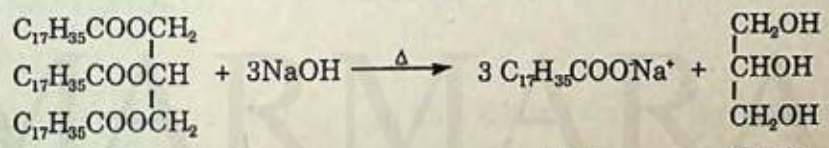


etiletanoat
etilasetat

Asit esterlerinin baz katalizli hidrolizine **«sabunlaşma»** denir ve karboksilli asit tuzları elde edilir.

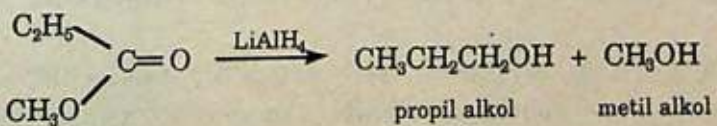


Yağların (yağ asitleri ile gliserinin verdiği triesterler) NaOH veya KOH ile hidrolizi, yağ asitlerinin sodyum veya potasyum (yumuşak sabun) tuzlarını yani sabunları verir. Bu nedenle, bu reaksiyona **sabunlaşma** denir. Bu reaksiyonda sabunun yanısıra gliserinde (gliserol) elde edilir.



yağ — sabun — gliserin (gliserol)

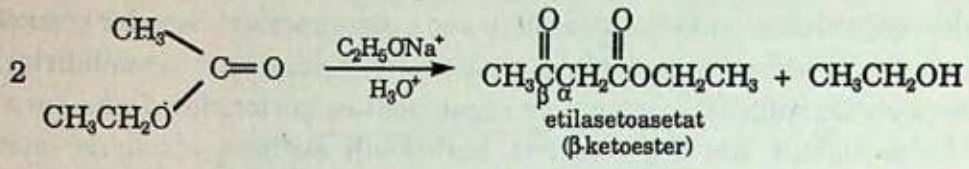
Esterlerin $NaBH_4$ ve $LiAlH_4$ gibi indirgenlerle reaksiyonundan alkoller elde edilir.



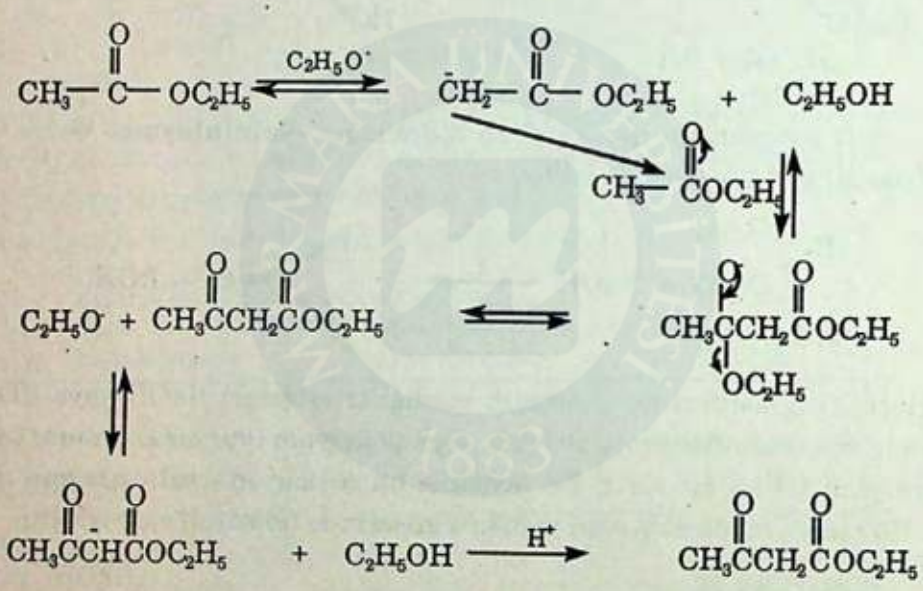
propil alkol — metil alkol

Esterlerin α–hidrojenleride aldehit ve ketonlarda olduğu gibi asidik özellik gösterir. İki molekül etilasetat, bir eşdeğer gram sodyum etoksitle reaksiyona girerek bir β–ketoester olan etilasetoasetat'ı **(Claisen Kondensasyonu)** verir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

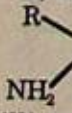


İlk basamakta asidik α–hidrojeni, bazik reaktifle koparılarak karban iyonu oluşturur. İkinci basamakta oluşan karbanyon, diğer karbonil grubuna katılır. Reaksiyonun mekanizması aşağıda gösterilmiştir.

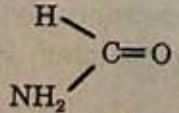


Eğer iki ester grubuda aynı molekülde ise molekül içi kondensasyon reaksiyonu meydana gelir. Bu reaksiyona **Dieckmann kondensasyonu** denir.

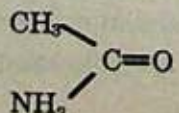
e) Asit Amitleri



genel formülüyle gösterilen asit amitleri, türedikleri karboksilli asitin yaygın (özel) adının «ik asit» sonekinin «amit» ile, veya IUPAC adının «oik asit» sonekinin «amit» soneki ile değiştirilmesi şeklinde adlandırılırlar.



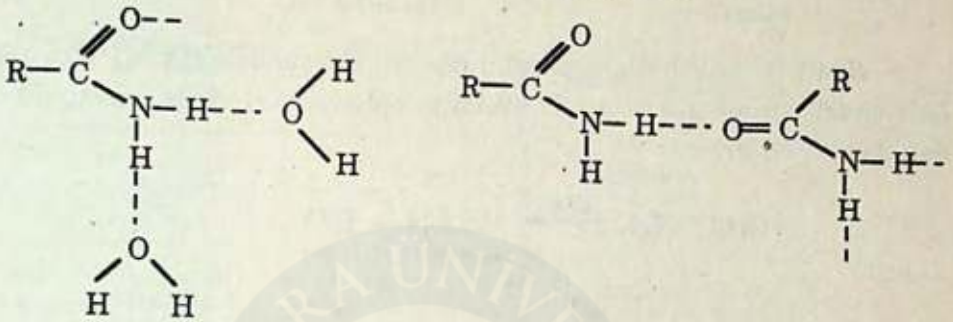
formamit
metanamit



asetamit
etanamit

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bu grubun ilk üyesi formamit sıvı, diğer üyeleri ise katıdırlar. Düşük mol kütleli amitler su ve alkolde çözünürler (Şekil 20–8–1a), mol kütlesinin artmasıyla çözünürlükleri azalır. Ayrıca asit amitleri yüksek erime ve kaynama noktası (Şekil 20–8–1b) gösterirler.

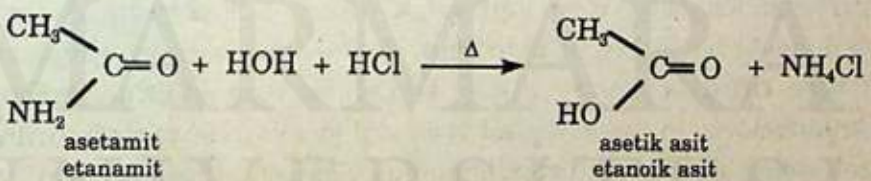


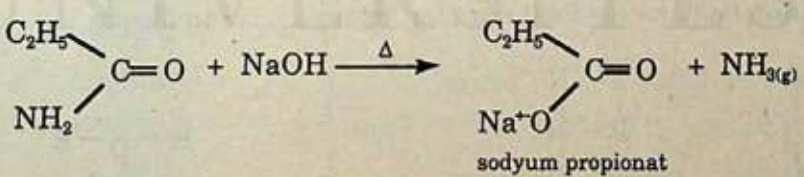
Şekil 20–8–1: (a) Amitlerin su molekülleri ile verdikleri hidrojen bağları, (b) Amit molekülleri arasındaki intermoleküller hidrojen bağları.

Daha öncede bahsettiğimiz gibi asit amitleri, karboksilli asit türevlerinin amonyak ile reaksiyonundan elde edildiği gibi, amonyum tuzlarının ısıtılmasından da elde edilirler.

$$CH_3COO^+NH_4 \xrightarrow{\Delta} CH_3CONH_2 + H_2O$$

Amitlerin asidik hidrolizi karboksilli asitleri, bazik hidrolizi ise karboksilli asit tuzlarını verir.





f) Nitriller

Nitriller, R–C≡N genel formülüyle gösterilirler ve aynı sayıda karbon içeren alkanın adının sonuna «onitril» soneki getirilerek adlandırılırlar.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$CH_3C \equiv N$ $\qquad$ $CH_3(CH_2)_2\,C \equiv N$

asetonitril $\qquad$ bütironitril

etanonitril $\qquad$ bütanonitril

Nitriller, amitlerden su çekilmesiyle elde edilebildikleri gibi alkil halojenürlerin alkollü ortamda alkali metal siyanürleri ile reaksiyonundan da elde edilirler.

$$CH_3CONH_2 \xrightarrow{P_2O_5} \underset{\text{asetonitril}}{CH_3CN} + H_2O$$

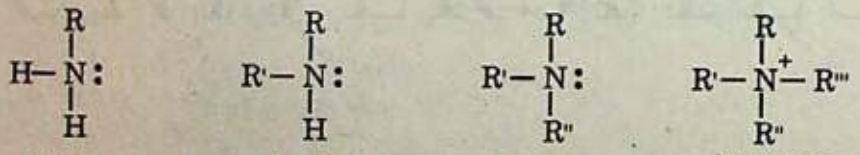
$$CH_3CH_2Br + KCN \longrightarrow \underset{\substack{\text{propionitril}\\ \text{propanonitril}}}{CH_3CH_2CN} + KBr$$

Nitrillerin H_2/Pt veya $LiAlH_4$ gibi indirgenlerle reaksiyonunundan aminler elde edilir.

$$\underset{\text{etanonitril}}{CH_3CN} \xrightarrow{LiAlH_4} \underset{\text{etilamin}}{CH_3CH_2NH_2}$$

20–9 AMİNLER

Aminler amonyaktaki hidrojenlerin, alkil veya aril gruplarıyla yerdeğiştirmesinden elde edilen (amonyak türevi) bileşiklerdir. Amonyak molekülündeki bir, iki ve üç hidrojenin yerine alkil veya aril gruplarının geçmesiyle sırasıyla mono–, di– ve triaminler elde edilirler. Amonyak molekülündeki üç hidrojenin alkil veya aril gruplarıyla yerdeğiştirilmesi ve azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftine bir alkil veya aril grubunun bağlanması ile kuaterner amonyum iyonu oluşur.



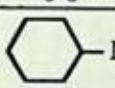
primer amin $\qquad$ sekonder amin $\qquad$ tersiyer amin $\qquad$ kuaterner amonyum katyonu

Alifatik aminler, azot atomuna bağlı alkil grubunun adının sonuna «amin» soneki getirilerek adlandırılırlar. Aynı alkil grubundan birden fazla varsa di–, tri–, tetra– .... önekleri kullanılır. Eğer farklı alkil grupları varsa alkil adları alfabetik sırayla belirtilir. Aromatik aminlerin en

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

basit üyesi anilindir ($C_6H_5NH_2$). Diğer aromatik aminler, anilin türevi olarak adlandırılırlar. Çizelge 20–9–1'de aminlerin adlandırılmasına bazı örnekler verilmiştir.

Çizelge 20–9–1: Aminlerin adlandırılması

Yapı Formülü	Aminin Tipi	Adı
CH_3NH_2	Primer	Metilamin
$CH_3CH_2NH_2$	Primer	Etilamin
$CH_3NH\,CH_2CH_3$	Sekonder	Etilmetilamin
$CH_3N(CH_2CH_3)_2$	Tersiyer	Dietilmetilamin
$(CH_3)_3CNH_2$	Primer	ter–Bütilamin
	Primer	Siklohekzilamin

Aminler (primer ve sekonder) kendi molekülleri arasında hidrojen bağları oluşturduklarından yüksek kaynama noktası gösterirler. Ayrıca primer ve sekonder aminler su molekülleriyle hidrojen bağları oluşturmaları nedeniyle, suda çözünürler. Mol kütlesi arttıkça çözünürlükleri azalır. Aminler, azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti nedeniyle bazik özellik gösterirler. Aminlerin bazik özelliği

$$ArNH_2 < ArCH_2NH_2 < R_3N < RNH_2 < R_2NH$$

şeklinde olup, mineral asitleri ile tuzları verirler.

$$(C_2H_5)_2NH + HCl \longrightarrow (C_2H_5)_2\overset{+}{N}H_2Cl^-$$

Amit, N–substitueamit, N, N–disubstitueamitlerin $LiAlH_4$ ile indirgenmesinden (karbonil grubunun, metilen ($-CH_2-$) grubuna) sırasıyla primer, sekonder ve tersiyer aminler elde edilir.



Nitrillerin katalitik hidrojenasyonu veya $LiAlH_4$ ile indirgenmesi primer aminleri verir.



MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Ayrıca nitro bileşiklerinin asidik ortamda kalay ve demir ile indirgenmesinden de primer aminler elde edilir.

$$\underset{\text{nitrobenzen}}{C_6H_5NO_2} \xrightarrow{Sn/HCl} \underset{\text{anilin}}{C_6H_5NH_2}$$

Amonyağın alkil halojenürlerle alkilendirilmesinden de aminler elde edilir.

$$NH_3 + CH_3I \longrightarrow H_3\overset{+}{N}CH_3I^- \rightleftharpoons H_2NCH_3 + HI$$

Benzer şekilde, aminlerde alkil halojenürlerle reaksiyon verirler. Bu reaksiyonun dezavantajı, reaksiyonun ilk basamakta durmaması ve oluşan ürünün, alkil halojenürün aşırısı ile reaksiyonundan tersiyer ve hatta kuaterner amonyum tuzlarını vermesidir.

$$CH_3NH_2 + CH_3I \longrightarrow (CH_3)_2NH + HI$$
$$(CH_3)_2NH + CH_3I \longrightarrow (CH_3)_3N + HI$$
$$(CH_3)_3N + CH_3I \longrightarrow (CH_3)_4\overset{+}{N}I^-$$

Primer ve sekonder aminlerin açil halojenür ve asit anhidritleriyle reaksiyonundan ise asit amitleri elde edilir. Tersiyer aminler ise bu reaksiyonu vermezler.

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}O\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 + CH_3NH_2 \xrightarrow{NaOH} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}NHCH_3 + CH_3COONa^+ + H_2O$$

20–10 STEREOİZOMERİ

Molekül ve yapı formülü aynı, atomların uzaydaki dizilişlerinin farklı olduğu izomeriye **stereoizomeri** denir. Stereoizomeriyi **optik izomeri** ve **geometrik izomeri** olarak iki sınıfta inceleyeceğiz.

a) Optik İzomeri

Asimetrik bileşikler, polarize ışığın titreşim düzlemini sağa veya sola çevirirler. Bu özelliğe **optikçe aktiflik,** bu özelliğe sahip bileşiklere **optikçe aktif bileşik** ve bu izomeriye de **optik izomeri** denir.

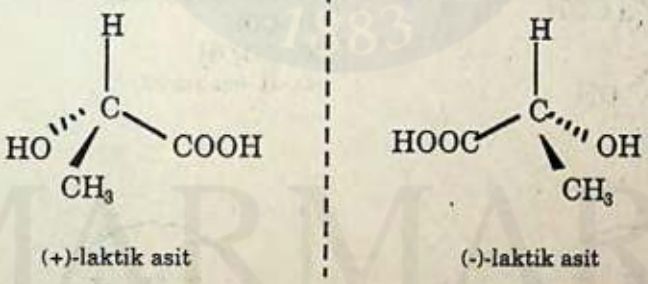
Dört farklı atom veya atom grubunun bağlı olduğu karbon atomu, asimetrik karbon atomu (atom veya atom gruplarının ikisi aynı olduğunda asimetriklik ortadan kalkar) olarak adlandırılır ve *C şeklinde göste-

rilir. Asimetrik karbon atomuna bağlı gruplar uzayda iki farklı yerleşme düzeni gösterirler. Bu iki düzen birbirlerinin ayna görüntüsü şeklinde olup üst üste çakışmaz. Bu şekilde; eğer molekül birbiri ile çakışmayan fakat birbirlerinin ayna görüntüsü olan iki farklı şekilde gösterilebiliyorsa **asimetrik molekül** (Şekil 20–10–1) denir.



Şekil 20–10–1: Asimetrik karbon atomu içeren bir bileşik ve onun ayna görüntüsü

Polarize ışığın titreşim düzlemini sağa çeviren moleküle **d şekli** denir ve (+) işareti ile gösterilir. Buna karşın polarize ışığın titreşim düzlemini sola çeviren moleküle **l şekli** denir ve (–) işareti ile gösterilir.



(+)-laktik asit (-)-laktik asit

Birbirlerinin ayna görüntüsü olup polarize ışığın titreşim düzlemini sağa veya sola çeviren izomerler **enantiyomerler** olarak adlandırılırlar. İki izomerinin eşit miktarda bulunduğu karışım ise optikçe aktiflik göstermez (her iki izomeri eşit miktarda fakat ters yönde çevirme gösterdiğinden). Bu karışım **rasem şekli** olarak adlandırılır ve **dl** veya (±) şeklinde gösterilir.

Günümüzde birden fazla asimetrik karbon atomu içeren bileşiklerin konfigürasyonunun gösterilmesinde çoğunlukla Cahn–Ingold–Prelog yöntemi kullanılır ve enantiomerler R– ve S– şeklinde gösterilirler.

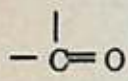
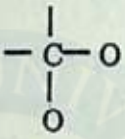
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bu yöntemde:

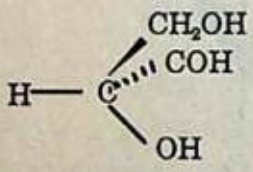
1) Asimetrik karbon atomuna bağlı dört atom en yüksek atom numarasından küçüğe doğru sıralanır.

2) Atomlar aynı olduğu zaman bunlara bağlı olan diğer atomlara bakılarak sıralama yapılır.

3) Çift bağ varsa, aynı atoma bağlı iki tane tek bağ olduğu kabul edilir. Örneğin;

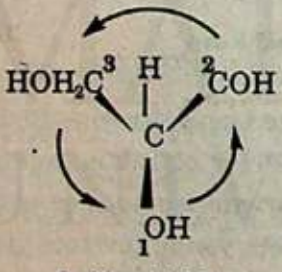

molekülü,

şeklinde gösterilebilir.

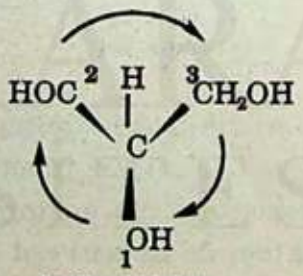
Karbon atomundan en düşük kütleli atoma bakıldığında, substituentler azalan atom numaralarına göre, eğer saat ibresi yönünde bulunuyorlarsa **R–**, saat ibresinin ters yönünde bulunuyorlarsa **S–**, (Şekil 20–10–2) ile gösterilirler.



Atom numaralarına göre diziliş

1) -OH (en yüksek)
2) -COH
3) -CH_2OH
4) -H (en düşük)

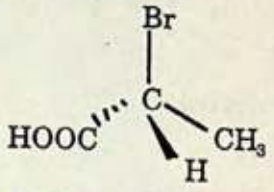

S-gliseraldehit


R-gliseraldehit

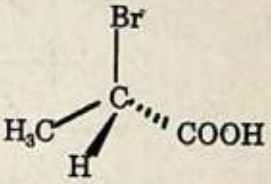
Şekil 20–10–2: Birbirlerinin ayna görüntüsü (enantiyomeri) olan R–, ve S– gliseraldehitin konfigürasyonu.

Aşağıda verilen iki molekülün R– ve S– sistemine göre adlandırılmasını inceleyelim. Substituentlerin artan atom numaralarına göre sırası Br > COOH > CH_3 > H'dir Birinci molekülde C'dan H'e doğru bakarsak

(C — H bağı kağıt düzleminin önüne doğrudur, bu nedenle kağıdın arkasına geçerek moleküle bakmak gerekir) Br, COOH, CH_3 sırasının saat ibresi yönünde olduğu görülür ve bileşik (R)–2–brompropanoik asittir. İkinci molekül ise birincisinin enantiomeridir (ayna görüntüsü) ve (S)–2–brompropanoik asit'tir.

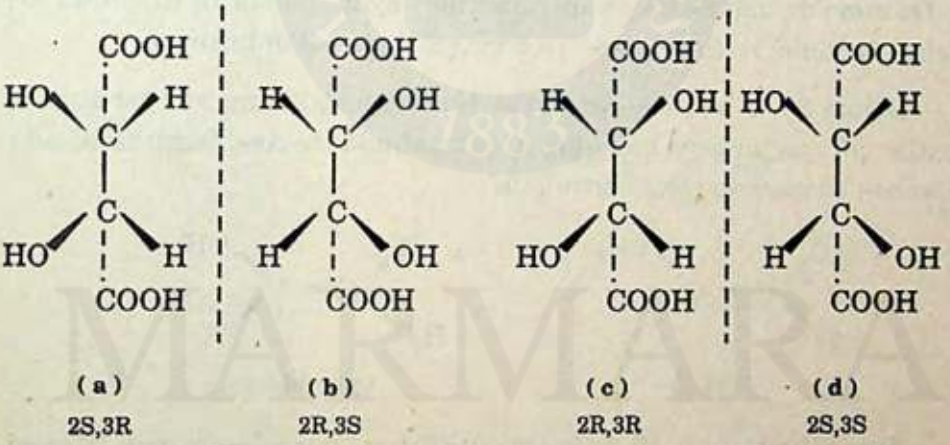


(R)-2-brompropanoik asit



(S)-2-brompropanoik asit

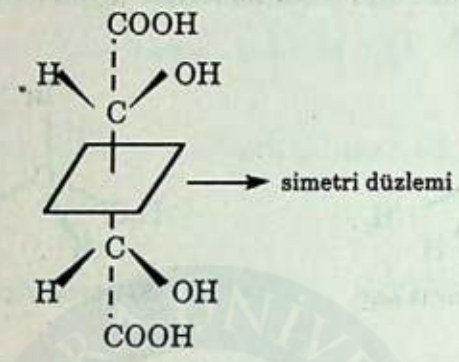
Molekülde birden fazla asimetrik karbon atomu (n) varsa, 2^n tane optik izomeri vardır. Şekli 20–10–3'de görüldüğü gibi iki farklı asimetrik karbon atomu içeren tartarik asit için dört farklı konfigürasyon (Şekil 20–10–3) yazılabilir.



Şekil 20–10–3–: Tartarik asitin konfigürasyonu

(a) ile (b) ve (c) ile (d) birbirinin **enantiomeri** olup fiziksel ve kimyasal özellikleri aynıdır. Ayrıca (a) ile (c) ve (d), (b) ile (c) ve (d) çiftleri arasında ayna görüntüsü ilişkisi yoktur ve **diastereomerler** denir. **Diastereomerler;** aralarında ayna görüntüsü bağıntısı olmayan ve farklı konfigürasyon gösteren optik izomerlerdir ve fiziksel ve kimyasal özellikleri farklıdır.

Molekülü iki eşit kısma ayıran simetri düzleminin iki tarafında kalan kısımların birbirlerinin aynı olması (Şekil 20–10–4) nedeniyle ortaya çıkan simetrik yapı ise **mezo** olarak adlandırılır.

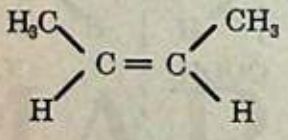


Şekil 20–10–4: Mezo tartarik asit

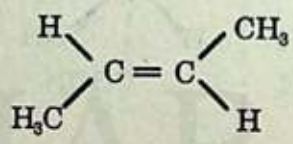
b) Geometrik İzomeri

Doymamış hidrokarbon ve halkalı bileşiklerde rastlanan **geometrik izomeri**'de; molekül ve yapı formülleri aynı, atomların uzaydaki dizilişleri farklıdır ve cis–, trans– izomeri şeklinde adlandırılırlar.

Bölüm 20–2–b'de cis– ve trans– izomeriyi açıklamış ve eğer substitüentler çifte bağın veya halkanın aynı tarafında ise cis–, farklı tarafında ise trans– izomeri olarak belirtmiştik.



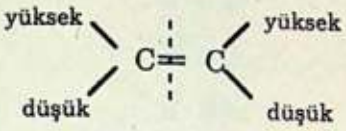
cis-2-büten



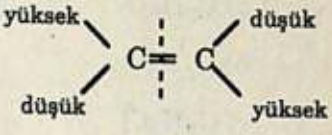
trans-2-büten

Eğer çifte bağa bağlı 3 veya 4 substitüent varsa geometrik izomeri **E–, Z–** konfigürasyonu ile belirtilir. Bu sistemde çifte bağla bağlı her bir karbon atomuna bağlı iki substitüent atom numaralarına göre işaretlenir. Eğer yüksek atom numaralı iki substitüent, çifte bağın farklı tarafındaysa E–, aynı tarafındaysa Z– şeklinde belirtilir.

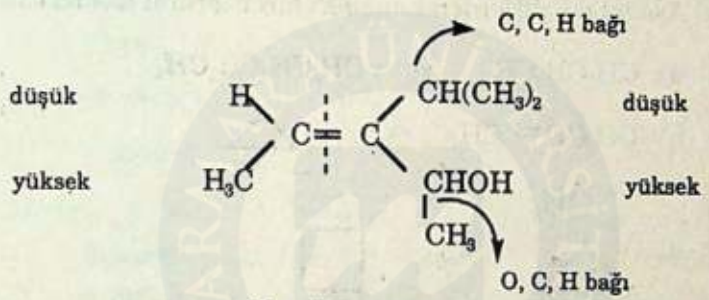
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



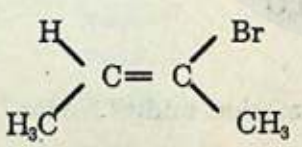
(Z)-



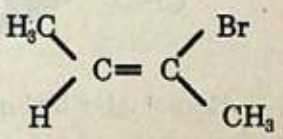
(E)-



Z konfigürasyonu



(E)-2-brom-2-büten



(Z)-2-brom-2-büten

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

SORULAR

20–1) Aşağıda verilen bileşiklerin izomerilerini yazınız.

a) C_3H_8O

b) $C_2H_6O_2$

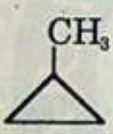
c) C_3H_7Cl

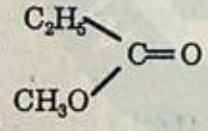
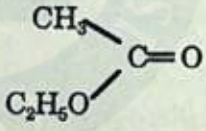
d) C_3H_6BrCl

20–2) Aşağıdaki çiftlerden hangileri birbirlerinin izomeri'dir? Neden?

a) $CH_3CH_2CH_3$ ve $CH_3CH_2CH_2CH_3$

b) $CH_3CH{=}CH_2$ ve 

c)  ve 

d)  ve 

20–3) Homologlar birbirlerinin izomerleri midir? Neden?

20–4) Aşağıda verilen bileşikler için yapı formüllerini yazınız.

a) 2,2–dimetil – 4–okten

b) 3,5–dimetil–1–hexin

c) 4–amino–1,2– diklorbenzen

d) 1,1,3– triiyotpropen

e) 3,5–dimetilfenol

f) potasyum propanoat

g) N–metil–3–fenil propanamit

h) N,N–dietilanilin

20–5) Aşağıdaki terimlerin herbirini tanımlayarak, birer örnek veriniz.

a) konjuge dienler

b) nükleofil

c) α–hidrojen

d) homolog

e) tek bağ

f) fonksiyonel grup

g) enol formu

h) esterleşme

i) karbonil grubu

20–6) X, Y, ve Z pentenin üç izomeridir ve hidrojenasyonlarından 2–metilbütan elde edilmektedir. Y ve Z'nin Cl_2 ile reaksiyonundan sırasıyla 1,2–diklor–3–metilbütan, ve 1,2–diklor–2–metil bütan elde edilmektedir. Her üç izomer için yapı formüllerini yazınız.

20–7) Molekül formülü C_5H_8 olan bir hidrokarbonun 2 mol H_2 ile reaksiyonundan 2–metilbütan elde edildiğine göre bu bileşiğin yapı formülünü bulunuz.

20–8) Allen ($H_2C = C = CH_2$) ve benzendeki her bir karbon atomunun ne tür hibritleşme yaptığını açıklayınız.

20–9) Benzenden başlayarak p–brombenzoik asit eldesini gösteriniz.

20–10) Aşağıda verilen reaksiyonları yazınız.

a) brombenzenin nitrolanması

b) nitrobenzenin bromlanması

c) fenolün klorlanması

d) anilinin bromlanması

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

20–11) Aşağıda verilen bileşiklerin eldelerini veriniz.

a) 1–bütanol (alkil halojenürden)

b) 2–bütanol (alkenden)

20–12) Alkenler ve karbonil bileşikleri çifte bağ içerirler,

a) Hangi tip çifte bağ daha polardır? Neden?

b) Hangi tür reaktifler karbon–karbon çifte bağı (C=C) ile reaksiyon verirler? Neden?

20–13) Formaldehit, benzaldehit ve benzofenon enol formu vermez. Neden?

20–14) Bütirik asitin

a) 1–bütanol

b) bütanal

c) 1–brompropan

d) etil bütanoat'dan

eldelerini yazınız.

20–15) Etilamin ve asetamit eldesini mümkün olan iki yöntemle veriniz.

20–16) Aşağıdaki verilen alkenler için cis– ve trans– izomerlerini (eğer varsa) yazınız.

a) $BrCH = CHCl$

b) $CH_3CH = CH_2$

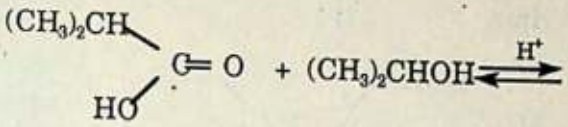
c) $CH_3CH_2CH = CHCH_3$

d) $(CH_3)_2\,C = CHCH_3$

e) $(CH_3)_2\,C = C(CH_3)\,CH_2CH_3$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

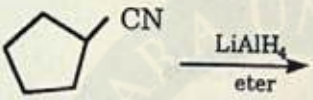
20–17) Aşağıda verilen denklemleri tamamlayınız.

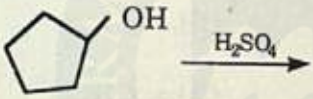
a) 

b) $C_6H_5COH \xrightarrow{KMnO_4}$

c) $(CH_3)_2CH(CH_2)_2OH \xrightarrow{CrO_3}$

d) $C_6H_5(CH_2)_2COOH + SOCl_2 \longrightarrow$

e) 

f) 

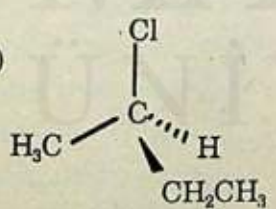
g) $CH_3CH_2Br \xrightarrow{KOH}$

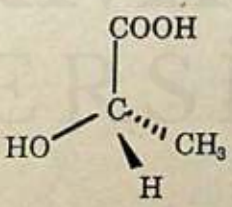
h) $CH_3CH_2C{\equiv}CH + HOH \longrightarrow$

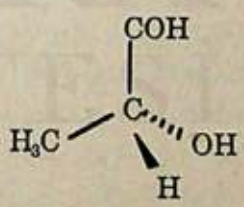
ı) $(CH_3)_2CHCH{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow$

j) $CH_3CH_2CH{=}CHCH_2 + HBr \longrightarrow$

20–18) Aşağıda verilen bileşikleri R ve S sistemine göre adlandırınız.

a) 

b) 

c) 

20–19) Aşağıda verilen bileşiklerden hangisinin mezo formu vardır? Neden?

a) 2,3– dibrombütan

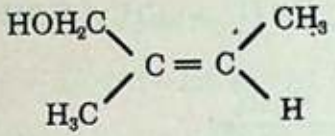
b) 2,4–dibrompentan

c) 2,3–dibrompentan

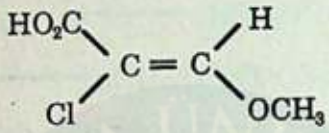
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

20–20) Aşağıdaki verilen alkenleri E ve Z konfigürasyonu ile gösteriniz.

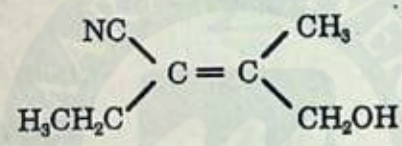
a)



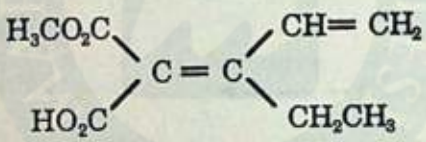
b)



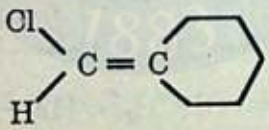
c)



d)



e)



MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM XXI
BİYOKİMYA

Biyokimya, canlı organizmaların yapısını ve canlıların bedeninde meydana gelen kimyasal değişimleri; kimyasal, biyolojik ve fiziksel yöntemler kullanarak inceleyen bir bilim dalıdır. Bu kimyasal değişimler biyomoleküllerin yapılarına bağlıdır ve bu bölümde biyomoleküllerin yapıları ve hücredeki işlevleri kısaca incelenecektir. Yapılan çalışmalar, hücrede başlıca dört tür biyomolekül bulunduğunu göstermiştir: karbonhidratlar, lipitler, proteinler ve nükleik asitler (DNA ve RNA). Bunlara ilave olarak hücrede vitaminler ve anorganik bileşikler de bulunmaktadır.

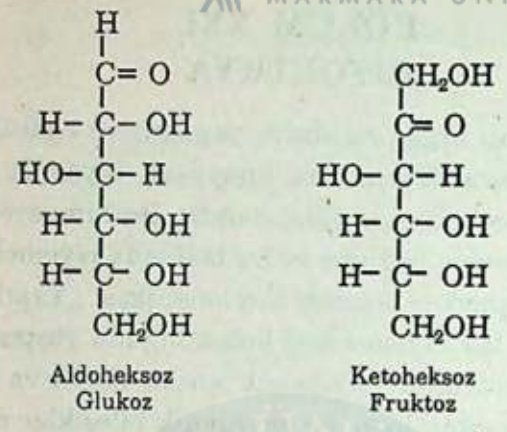
21-1 KARBONHİDRATLAR

$C_x(H_2O)_y$ genel formülüyle gösterilen bu bileşikler, ısıtılınca bozunarak karbon ve su vermeleri nedeniyle karbonhidratlar olarak adlandırılırlar. Bazı karbonhidratların, $C_x(H_2O)_y$ genel formülüne uymasına karşın; bazı karbonhidratlar, hidrojen ve oksijen oranının sudan farklı olması veya karbon, oksijen ve hidrojenin yanısıra yapılarında kükürt veya azot atomu içermeleri nedeniyle bu kurala uymazlar. Bu nedenle karbonhidratlar; **polihidroksialdehit** veya **polihidroksiketonlar** veya asit hidrolizi ile bu bileşikleri veren maddeler olarak tanımlanırlar. Karbonhidratlar yapılarına göre **monosakkarit, disakkarit** ve **polisakkaritler** olarak üç gruba ayrılırlar.

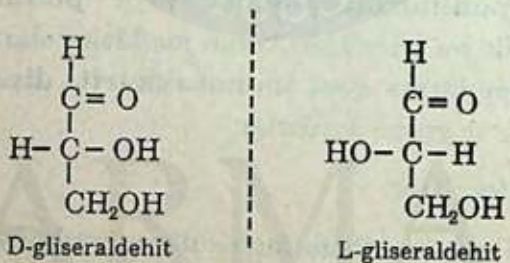
a) Monosakkaritler

Hidrolizleri ile daha küçük moleküllere ayrılmayan karbonhidratlardır. Beyaz kristaller halinde bulunan monosakkaritlerin lezzetleri tatlıdır. Suda kolay çözünmelerine karşın organik çözücülerde çözünmezler. Monosakkaritlerin IUPAC sistemine göre adlandırılmasında «oz» soneki kullanılır. Örneğin üç, dört, beş ve altı karbon içeren monosakkaritlere sırasıyla trioz, tetroz, pentoz ve heksozlar denir. İlaveten, aldehit grubu içeren monosakkaritlere **aldoz**, keton grubu içeren monosakkaritlere ise **ketoz** denir. Örneğin altı karbonlu ve aldehit grubu içeren monosakkarite **«aldoheksoz»**, keton grubu içeren monosakkarite ise **«ketoheksoz»** denir. Glukoz ve fruktoz ise sırasıyla aldoheksoz ve ketoheksoz'un yaygın (özel) adlarıdır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



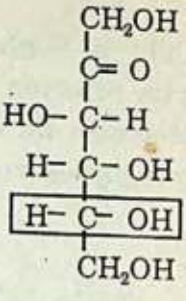
Monosakkaritlerin en basit üyesi gliseraldehit, asimetrik karbon atomu içermesi nedeniyle optikçe aktiftir. Gliseraldehit için birbirinin ayna görüntüsü olan (enantiomer) iki izomer şekli (Şekil 21-1-1) sözkonusudur. Fischer tarafından, hidroksil grubunun asimetrik karbon atomunun sağında bulunduğu izomer D-gliseraldehit, diğer izomer (hidroksil grubunun asimetrik karbon atomunun solunda bulunduğu izomeri) ise L - gliseraldehit olarak kabul edilmiştir.



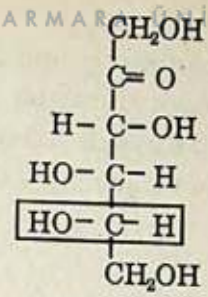
Şekil 21-1-1: Gliseraldehitin enantiomerleri

Bir trioz olan gliseraldehit, referans şeker olarak kabul edilmektedir ve şekerler, içerdikleri karbonil grubundan en uzakta bulunan asimetrik karbon atomuna bağlı hidroksil grubunun, sağda bulunması durumunda D-şeker, solda bulunması durumunda L-şeker olarak adlandırılırlar ve birbirlerinin ayna hayalidirler. Bir ketoheksoz olan fruktoz için D - ve L-yapıları aşağıdaki gibidir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



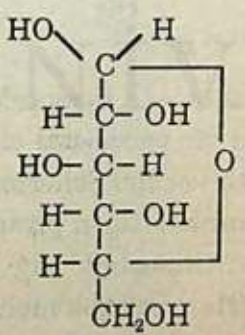
D-fruktoz



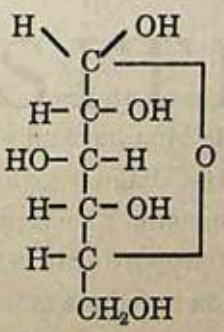
L-fruktoz

Daha öncede belirttiğimiz gibi asimetrik karbon atomuna sahip bileşikler polarize ışığın titreşim düzlemini sağa veya sola çevirirler. Bu optik rotasyon karakteri (+) veya (–) ile ifade edilir. Eğer bir şeker polarize ışığı sağa saptırıyorsa **dekstrorotator**'dur ve (+) ile gösterilir. Eğer polarize ışığı sola çeviriyorsa **levorotator**'dur ve (–) ile gösterilir. Örneğin D–fruktoz polarize ışığı sola, L–fruktoz ise sağa çevirir.

Monosakkaritler genellikle düz zincirler halinde gösterildikleri halde, sulu çözeltilerinde halkasal yapıdaki bileşikleri ile denge durumundadırlar. Aldoz şekerlerdeki halkasal yapı, karbonil karbonundan en uzakta bulunan asimetrik karbon atomundaki hidroksil grubu ile 1 nolu aldehidik karbon atomu arasında bir yarıasetal oluşması ile meydana gelir. Ketoz şekerdeki halkasal yapı ise karbonil karbonundan en uzakta bulunan asimetrik karbon atomundaki hidroksil grubu ile karbonil grubu arasında yarıketal oluşması ile meydana gelir. Aşağıda gösterildiği gibi; D–glukozun, sulu çözeltisi içinde halkasal yapı oluşturması ile 1 nolu karbon atomundaki hidroksil grubu sağda yer alıyorsa **α-D-glukoz**, solda yer alıyorsa **β-D-glukoz** denilir.



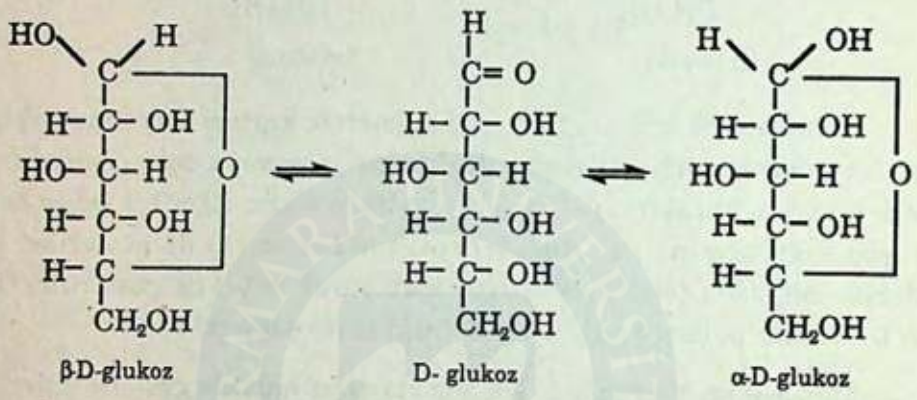
β-D-glukoz



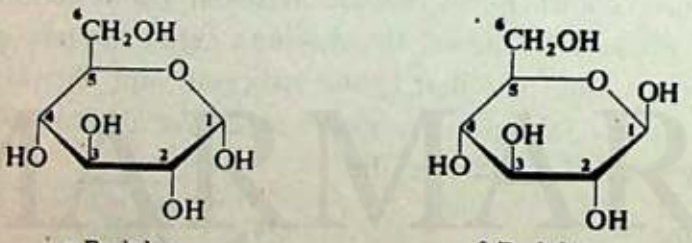
α-D-glukoz

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bu iki şekerin optik rotasyon derecesi farklıdır. α–D–glukoz ve β–D–glukoz suda çözülecek olursa bu şekerlerin optik rotasyon dereceleri zamana bağlı olarak değişecek ve bir dengeye erişecektir. Bu iki şekerin sulu çözeltide dengeye ulaşıncaya kadar birbirine değişmesi olayına **mutorotasyon** denilir.

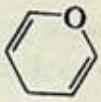


Glukozun bu iki halka şekli yukarıdaki gibi FISCHER formülüyle gösterilebileceği gibi HARWORTH formülü (atomlar arası uzaklık birbirine göre orantılı) adı verilen hekzogonal şekilde de (aşağıdaki gibi) gösterilebilir.



Yukarıda bahsettiğimiz gibi sulu çözeltilerinde monosakkaritteki aldehit grubu ile bir hidroksil grubu arasında bir yarıasetal oluşmaktadır. Oluşan C–O–C bağına **glikozidik bağ** adı verilir. Şekerin beş veya altı karbonlu olmasına göre halka yapısı **piranoz** (altıgen piran halkası) veya **furanoz** (beşgen furan halkası) olabilir. Glikozidik bağ iki monosakkarit arasında meydana gelirse **disakkaritler,** pek çok monosakkarit arasında meydana gelirse **polisakkaritler** elde edilir.

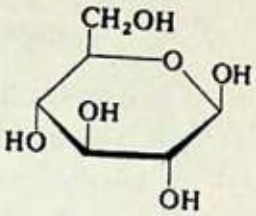
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



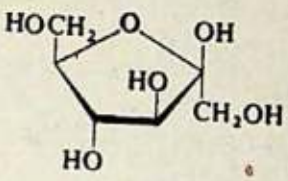
piran halka iskeleti



furan halka iskeleti

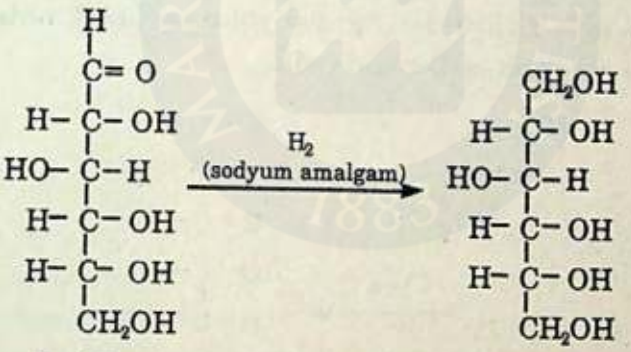


β-D-glukoz



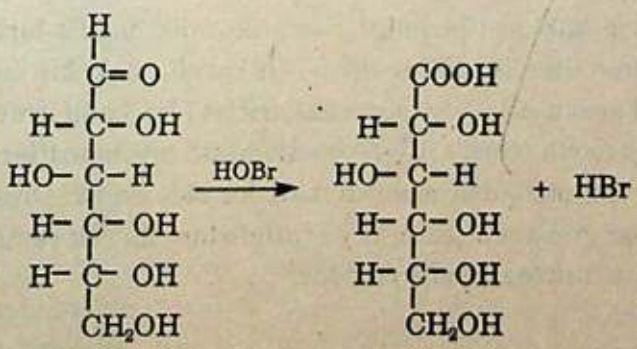
β-D-fruktoz

Monosakkaritler, yüksek basınçta metal katalizörlüğünde (veya sodyum amalgam) indirgenerek alkolleri verirler. Örneğin D–glukozun indirgenmesinden sorbitol elde edilir.



D- glukoz sorbitol

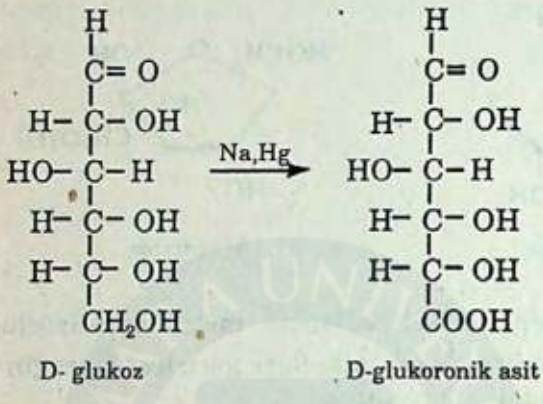
Aldoz şekerlerin, aldehit ve alkol grubunun yükseltgenmesiyle karboksil grupları (şeker asitleri) elde edilir. Aldoz şekerlerdeki aldehit grubunun, zayıf yükseltgenlerle veya özel enzimlerle karbonil grubuna yükseltgenmesi ile oluşan asitlere **aldonik asitler** denir.



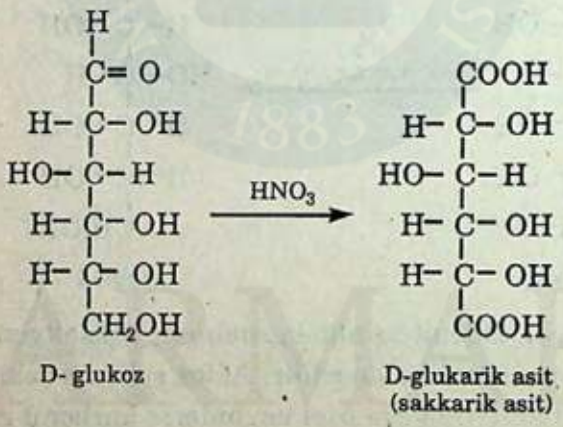
D- glukoz D-glukonik asit

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Aldehit grubunda değişiklik meydana gelmeden primer alkol grubunun karboksil grubuna yükseltgenmesiyle ise **üronik asitler** elde edilir.



Aldoz şekerler kuvvetli yükseltgenlerle (örneğin HNO_3) reaksiyona girerse hem aldehit, hemde alkol grubu yükseltgenerek **aldarik asitler** (iki karboksilli sakkarik asitler) elde edilir.



b) Disakkaritler

İki monosakkarit biriminin bir glikozidik bağ ile birleşmesiyle oluşan bileşiklere **disakkaritler** denir. Glikozidik bağ, bir monosakkaritteki hidroksil grubu ile diğer monosakkaritteki karbonil grubu arasından 1 mol su çıkmasıyla oluşur. Diğer bir ifade ile disakkaritlerin, asit katalizörlüğünde hidrolizinden monosakkaritler elde edilir. Disakkaritler, monosakkaritler gibi suda çözünür ve tatlıdırlar. En çok rastlanan disakkaritler **maltoz, laktoz** ve **sükroz**'dur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

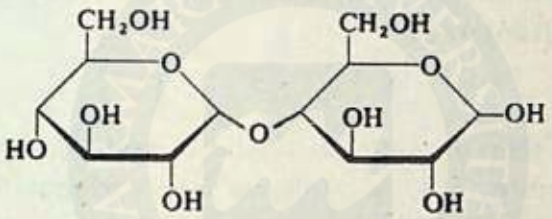
$$\text{Maltoz} + H_2O \xrightarrow{H^+} \text{Glukoz} + \text{Glukoz}$$

$$\text{Laktoz} + H_2O \xrightarrow{H^+} \text{Glukoz} + \text{Galaktoz}$$

$$\text{Sükroz} + H_2O \xrightarrow{H^+} \text{Glukoz} + \text{Fruktoz}$$

Maltoz

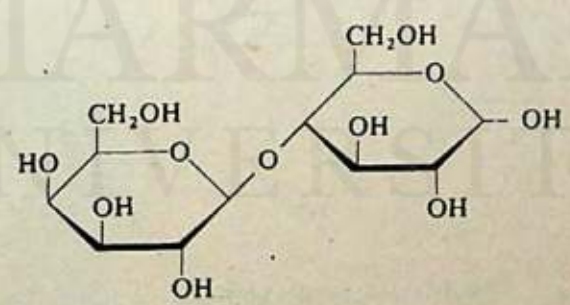
İki D–glukoz biriminin glikozidik bağ ile bağlanmasından elde edilir. Birinci D–glukoz monosakkaritindeki karbonil grubu ile ikinci D–glukoz monosakaritindeki dördüncü karbon atomuna bağlı hidroksil grubu arasında α (1-4) glikozidik bağı oluşmasıyla maltoz meydana gelir (Şekil 21–1–2).



Şekil 21–1–2: Moltozun yapısı

Laktoz

Süt şekeri olarak da bilinen laktozun hidrolizinden D–glukoz ve D–galaktoz elde edilir. D–galáktozun bir nolu karbon atomunun (karbonil) D–glukozun dört nolu karbon atomuna, β (1-4) glikozidik bağı ile bağlanmasıdan bir disakkarit olan laktoz elde edilir (Şekil 21–1–3).

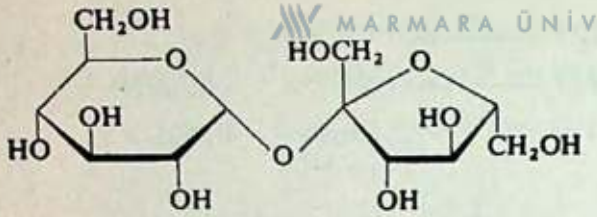


Şekil 21–1–3: Laktozun yapısı

Sükroz

Şeker pancarı ve şeker kamışında bulunan sükroz, D–glukoz ve D–fruktoz molekülleri arasından (α (1-2) glikozidik bağı ile bağlanarak) 1 mol su ayrılmasıyla elde edilir (Şekil 21-1-4).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



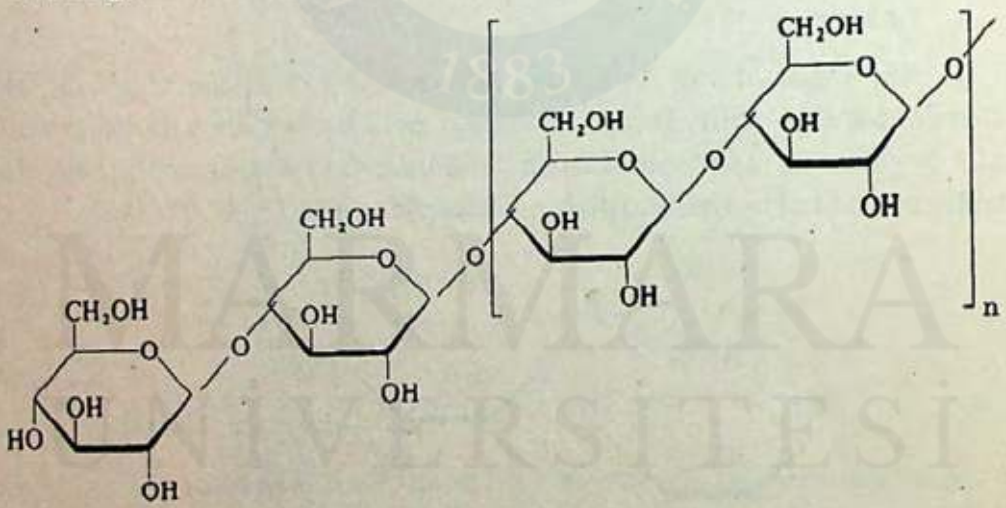
Şekil 21-1-4: Sükrozun yapısı

c) Polisakkaritler

Çok sayıda monosakkarit birimlerinin C–O–C bağları (glikozidik bağ) ile bağlanmasından polisakkaritler elde edilir. Tatsız olan polisakkaritler suda çözünmezler (veya çok az çözünürler) ve en önemlileri **selüloz, nişasta** ve **glikojen**'dir.

Selüloz

Pek çok bitkinin membranını oluşturan selüloz, doğada en çok bulunan karbonhidrattır. Bitkisel elyafların % 95'i, odunun % 50'si selülozdur. Selüloz, (Şekil 21-1-5) D–glukoz ünitelerinin β(1-4) glikozidik bağları ile bağlanmasından elde edilir.



Şekil 21-1-5: Selüloz'un yapısı

Nişasta

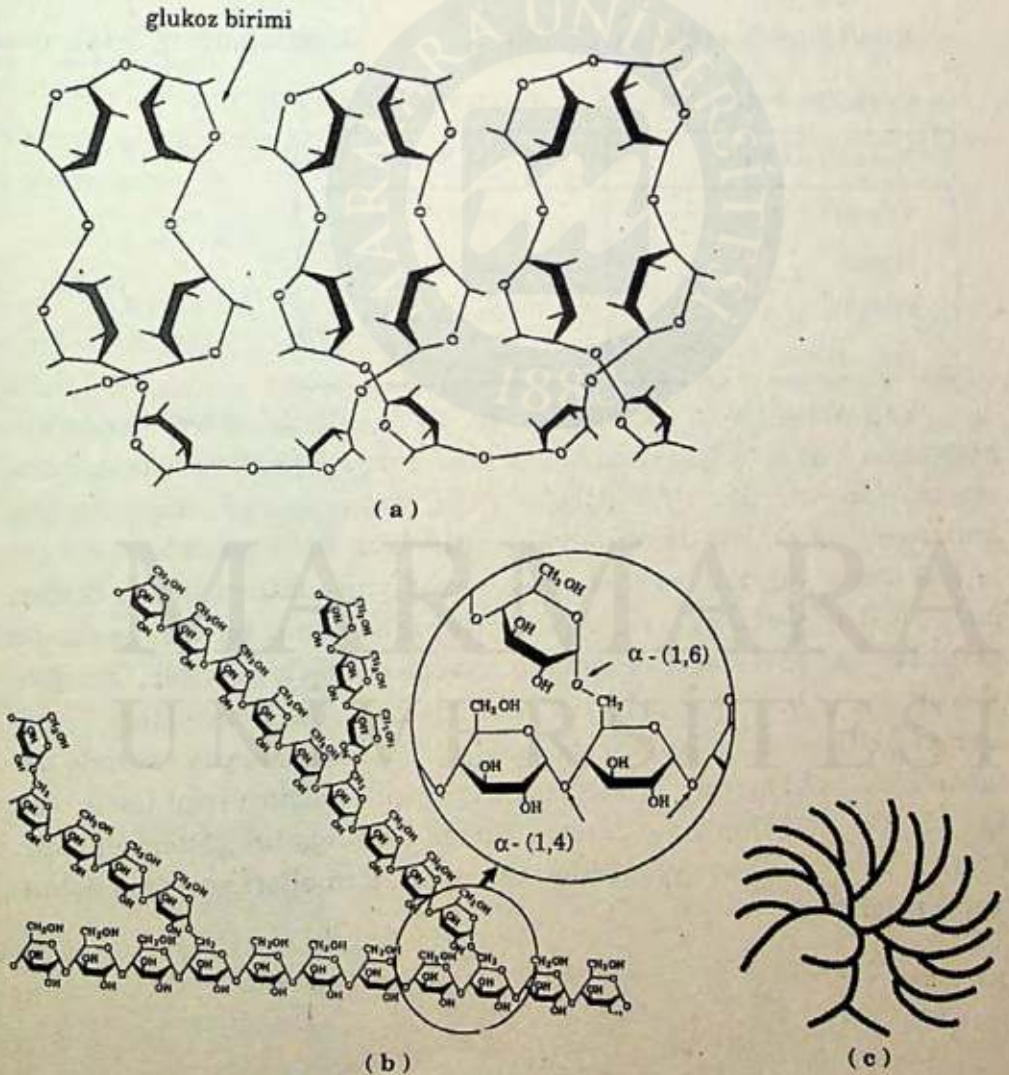
Patateste bol miktarda bulunan nişasta ise, D–glukoz ünitelerinin α (1-4)-glikozidik bağlarıyla bağlanmasıdan elde edilir. Nişasta, amiloz ve amilopektin karışımıdır. Amiloz, nişastanın % 20–30'unu oluşturur. D–glukoz ünitelerinin α(1–4) bağı ile bağlanması sonucu meydana gelir ve dallanma azdır (Şekil 21–1–6–a). Amilopektin ise % 70-80'ini oluşturur ve dallanma çoktu. Glukoz ünitelerinin α (1–4) bağı ile bağlanmasın-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

dan meydana gelir. 20–30 glukoz ünitesinden sonra bir dallanma noktası vardır. Buda bir glukoz ünitesinin 1 nolu karbon atomunun, düz zincirde yer alan glukoz ünitesinin 6 nolu karbon atomuna α (1–6) glikozidik bağı ile bağlanmasından meydana gelir (Şekil 21–1–6–b).

Glikojen

Hayvan hücrelerinde depo maddesi olan glikojen ise D–glukoz polimeridir. Düz zincirler, D–glukoz birimlerininin α (1-4) glikozidik bağı ile bağlanmasından, dallanma noktaları ise α (1-6) glikozidik bağı ile bağlanmasından meydana gelir (Şekil 21–1–6–c).



Şekil 21–1–6: (a) Amilozun yapısı, (b) Amilopektinin yapısı (c) Glikojen molekülünün dallı yapısının şematik olarak gösterilişi

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

21-2 LİPİTLER

Biyomoleküllerin önemli bir sınıfını oluşturan lipitler, canlı organizmaların önemli bir enerji kaynağı olup, hücre membranlarının temel elemanlarıdır. Suda çözünmeyen lipitler, polar olmayan organik çözücülerle hücre ve dokulardan elde edilirler. Lipitler **basit** ve **kompleks lipitler** (Tablo 21–2–1) olarak iki sınıfta toplanırlar.

Kompleks lipitler: Sabun yapılabilir lipitler olarak da isimlendirilen (yağ asitlerinin tuzları haline dönüştürülerek sabun yapılır) kompleks lipitlerin temel yapıtaşı yağ asitleridir.

Basit Lipitler: Yağ asitleri içermeyen (sabunlaşmayan) lipitlerdir.

Çizelge 21–2–1: Lipitlerin Sınıflandırılması

Kompleks Lipitler	Basit Lipitler
Triaçilgilseroller	Steroidler
Mumlar	Terpenler
Fosfogliseritler	Prostaglandinler
Spingolipitler	

Yağ Asitlerinin bir kısmı, hücre ve dokularda serbest halde bulunmasına karşın, çoğu organizmada hücresel yapı elemanı olarak bulunurlar. Yapı formülleri $CH_3(CH_2)_nCOOH$ olup, yapısında hiç çifte bağ içermeyen yağ asitleri **doymuş yağ asitleri**'dir. Bir veya daha fazla çifte bağ içeren yağ asitlerine ise **doymamış yağ asitleri** denir. Birden fazla çifte bağ içeren yağ asitlerinde, çifte bağlar daima bir CH_2 grubu ile ayrılırlar. Yağ asitleri genellikle kısa sembollerle ifade edilirler. Örneğin, stearik asit 18:0, oleik asit 18:1 Δ^9 şeklinde gösterilir. Semboldeki ilk rakam yağ asitindeki toplam karbon sayısını, ikinci rakam yağ asitinde bulunan çifte bağ sayısını, üçüncü rakam ise çifte bağın yerini (oleik asit için bir çifte bağ olup 9 ve 10 uncu karbon arasındadır) göstermektedir. Çizelge 21–2–2'de bazı yağ asitlerinin adları, formülleri ve erime noktaları verilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

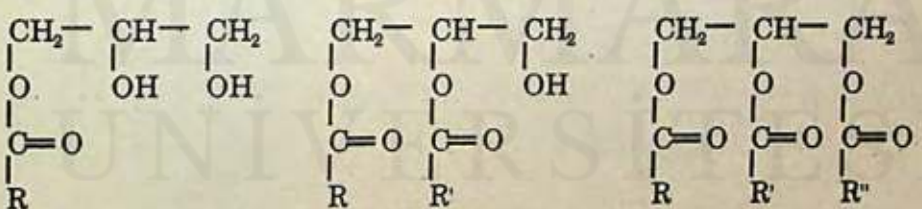
Çizelge 21-2-2: Bazı Yağ Asitleri

Yaygın (Özel) Adları	Sistematik Adı	Yapı Formülü	E.N. C
Laurik asit	n-Dodekanoik asit	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	44
Miristik asit	n-Tetradekanoik asit	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	54
Palmitik asit	n-Heksadekanoik asit	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	63
Stearik asit	n-Oktadekanoik asit	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	70
Palmitoleik asit	9-Heksadekenoik asit	$CH_3(CH_2)_5CH=CH(CH_2)_7COOH$	-1
Oleik asit	cis-9-oktadekenoik asit	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$	13
Linoleik asit	cis,cis-9,12-oktadekadienoik asit	$CH_3(CH_2)_3(CH_2CH=CH)_2(CH_2)_7COOH$	-5
Arakidonik asit	5,8,1,14 eikosatetraenoik asit	$CH_3(CH_2)_3(CH_2CH=CH)_4(CH_2)_3COOH$	-50

Çizelge 21-2-2'de de görüldüğü gibi aynı sayıda karbon atomuna sahip doymamış yağ asitleri, doymuş yağ asitlerinden daha düşük erime noktası gösterirler.

a) Kompleks Lipitler

Triaçilgliseroller: Nötral yağlar olarak da adlandırılan triaçilgliseroller (trigliserit), gliserolün ($CH_2OHCHOHCH_2OH$) yağ asitleriyle verdiği esterlerdir. Gliserolün üç hidroksil grubunun da, yağ asitleriyle esterleşmesinden triaçilgliseroller elde edilirken, bir hidroksil grubunun veya iki hidroksil grubunun yağ asitleriyle esterleşmesinden sırasıyla monoaçilgliserol ve 1,2- diaçilgliseroller elde edilir.



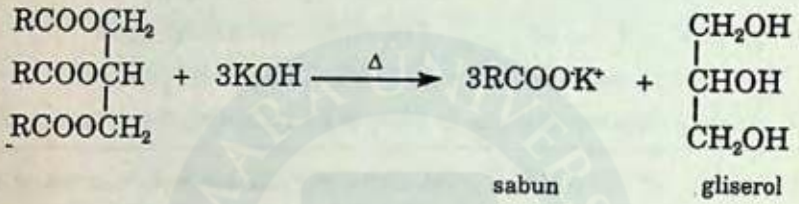
monoaçilgliserol 1,2-diaçilgliserol triaçilgliserol

Triaçilgliserollerin oda sıcaklığında katı halde bulunanlarına **katı yağlar,** sıvı halde bulunanlarına ise **sıvı yağlar** denilir. Triaçilgliseroller yapılarına göre de basit ve karışık triaçilgliseroller olarak ikiye ayrılırlar. Eğer yapısında tek bir yağ asiti mevcutsa basit, iki veya üç değişik yağ asiti mevcutsa karışık triaçilgliseroller denilir. Triaçilgliserollerin erime noktası, yapılarını oluşturan yağ asitlerine bağlı olarak tayin edilir. Doymuş yağ asitlerinden elde edilen triaçilgliseroller oda sıcaklığında

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

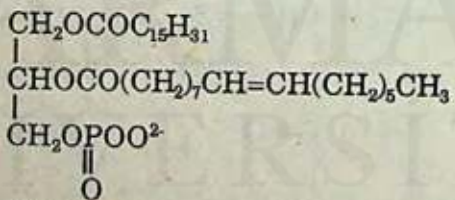
katı olmalarına rağmen, doymamış yağ asitlerinden elde edilen tiraçilgliseroller sıvıdırlar. Triaçilgliseroller suda çözünmemelerine karşın kloroform, benzen gibi organik çözücülerde çözünürler.

Triaçilgliserollerin, NaOH veya KOH ile hidroliz edilmesine **saponikasyon** veya **sabun meydana gelmesi** denir ve Na^+ veya K^+ sabunları ile gliserol elde edilir. Sabunlaşma reaksiyonu (Bölüm 20–8'de incelemiştik) aşağıda verilmiştir.



Mumlar: Uzun zincirli doymuş ve doymamış yağ asitlerinin (14–36 karbon arasında), uzun zincirli alkollerle (16–22 karbon arasında) esterleşmesinden elde edilirler.

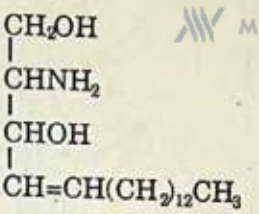
Fosfogliseritler: Fosfogliseritlerde (fosfolipitler), gliserolün bir ve ikinci hidroksil grubu uzun zincirli iki yağ asiti ile, üçüncü hidroksil grubu ise fosforik asit ile ester bağı yapmıştır. Fosfolipitler, apolar hidrokarbon bir kuyruk ve polar bir baş içermesi nedeniyle **polar lipitler** olarak da adlandırılırlar. Genellikle gliserolün birinci hidroksil grubuna bağlı yağ asiti doymuş, ikinci hidroksil grubuna bağlı yağ asiti ise doymamış yağ asitidir.



fosfogliserit

Spingolipitler: Bitkisel ve hayvansal hücrelerin membranında bulunan spingolipitler; uzun zincirli yağ asiti, uzun zincirli amino alkol **spingosin** (veya spingosin türevi ile) ve polar baş kısımdan meydana gelirler. Spingolipitlerin ana elementi olan spingosin bir amino alkol molekülüdür. Memelilerde çok miktarda bulunan spingosinin yapısı aşağıda verilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

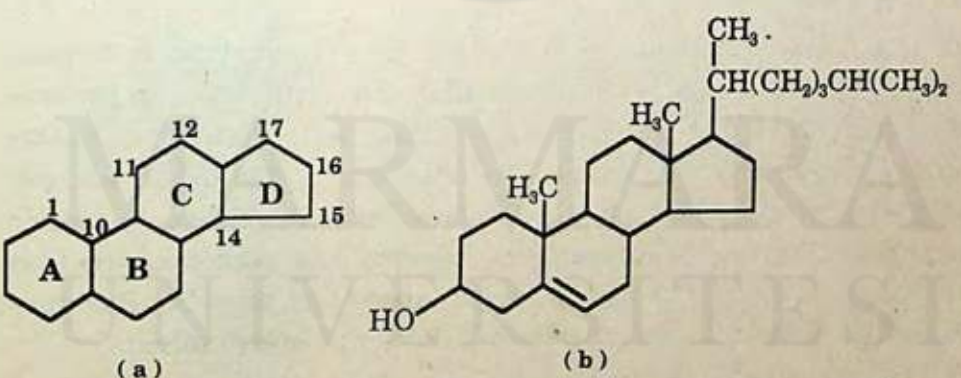


spingosin

Spingolipitler; spingomiyelinler (yapılarında fosfat grubu içerirler), serebrosidler (fosfat grubu içermezler ve bir veya daha fazla şeker ünitesinden meydana gelen polar baş nötraldir) ve gangliosidler (çok sayıda şeker ünitesinden meydana gelen polar baş kısma sahiptirler) olarak üç sınıfta toplanabilirler.

b) Basit Lipitler

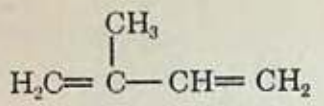
Steroidler: Steroidler, doymuş tetrasiklik bir hidrokarbon olan perhidroksiklopentanofenanthrenenin (Şekil 21–2–1–a) türevleridir. A halkasındaki 3, C halkasındaki 11 ve D halkasındaki 17 nolu karbona farklı grupların bağlanması ile farklı steroidler elde edilir. Hayvan dokularındaki ana steroid olan kolestrolün yapısı Şekil 21–2–1–b 'de verilmiştir.

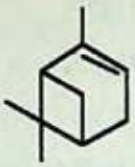


Şekil 21–2–1: (a) Perhidroksiklopentanofenantren halkası (b) kolesterolün formülü

Terpenler: Beş karbonlu bir hidrokarbon olan izopren (Şekil 21–2–2–a) birimlerinin tekrarı ile meydana gelirler. İki izoprenin birbirine bağlanması ile **monoterpenler** elde edilir. 3, 4, 5, 6 ve 8 izopren birimlerinin birbirine bağlanmasından sırasıyla **seşquiterpen, diterpen, sesterterpen, triterpen** ve **tetraterpenler** elde edilirler. Terpenler düz zincirli olabildiği gibi halkalı yapıda da bulunabilirler (Şekil 21–2–2– b).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ





izopren (2-metil-1,3-bütadien)

α-pinen

Şekil 21-2-2-: (a) İzopren (b) Bir monoterpen olan α–pinen yapısı

Prostaglandinler: Yağ asitlerinin türevi olan prostaglandinler, hormon olarak veya regülasyon sağlayan molekül olarak görev yaparlar. Doğal prostaglandinlerin hemen hemen tümü 20 karbonlu doymamış yağ asiti arakidonik asitin, halkalı yapı oluşturmasıyla meydana gelmiştir. Şekil 21–2–3'de prostaglandinlerin ana yapısı verilmiştir.



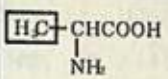
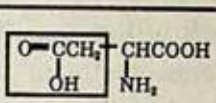
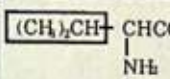
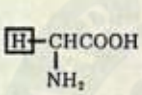
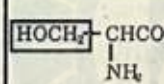
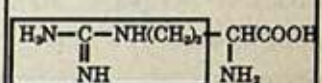
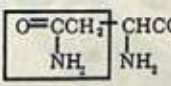
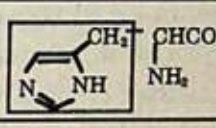
Şekil 21–2–3: Prostaglandinin ana yapısı

21–3 PROTEİNLER

Canlı organizmalarda çokça bulunan **proteinler,** bitki ve hayvan hücrelerinin % 50'den fazlasını oluştururlar. Çok sayıda bulunan proteinler, türlerine bağlı olarak organizmada değişik pek çok görev yapmaktadırlar. Örneğin; deri, saç, tırnak ve kaslar; görevlerine uygun pek çok proteinden meydana gelmişlerdir. Bunlara ilave olarak, bazı proteinler organizmada taşıma işi (hemoglobin, organizmada oksijen taşır), bazı proteinler biyokimyasal katalizör görevi **(enzimler)** yaparlar. Bazı proteinler ise metabolizmanın çalışmasını düzenlerler **(hormonlar).**

Proteinler, **amino asit** moleküllerinin uzun zincirler oluşturacak şekilde bağlanmasıyla **(peptit bağları)** meydana gelirler. Proteinlerin yapı taşı olan amino asitler, NH_2–CHR–COOH genel formülüyle gösterilirler ve polaritelerine göre polar olmayan, polar fakat nötral R grubu içeren, asidik ve bazik amino asitler olarak dörde ayrılırlar. Ayrıca organizmada sentez edilip edilmemelerine göre de **endojen** (sentezlenebilen) ve **eksojen** (sentezlenemeyen) amino asitler olarak ikiye ayrılırlar. Amino asitler için özel (yaygın) adları kullanılır ve Çizelge 21–3–1'de bazı amino asitlerin formülleri ve adları verilmiştir.

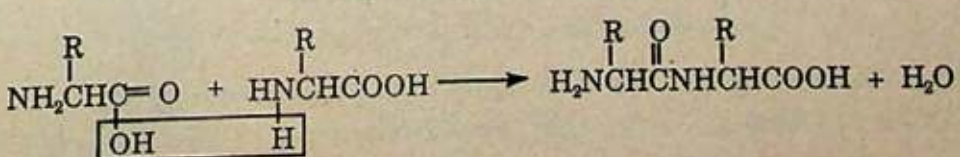
Çizelge 21–3–1: Bazı aminoasitlerin adları ve yapı formülleri

Amino asidin adı	Yapı Formülü	Amino asidin adı	Yapı Formülü
1) Polar olmayan R grubu içerenler		**3) Asidik amino asitler**	
Alanin		Aspartik asit	
Valin		Glutamik asit	
2) Polar fakat nötral R grubu içerenler		**4) Bazik amino asitler**	
Glisin		Lizin	
Serin		Arjinin	
Asparajin		Histidin	

Amino asitler, hem asidik (–COOH) ve hem de bazik ($-NH_2$) gruplar içerdiklerinden asitlerle ve bazlarla tuzları verirler yani amfoter maddelerdir. Yüksek erime noktası gösteren amino asitlerin suda kolay çözünmeleri **iç tuz yapısı** (zwitterion) göstermelerindendir.



Bir amino asitin amino grubunun diğer amino asitin karboksil grubuna bağlanmasıyla **peptitler** oluşur. Peptitler sırasıyla iki, üç veya dört amino asitten meydana gelmesine göre dipeptit, tripeptit ve tetrapeptitler olarak adlandırılırlar.



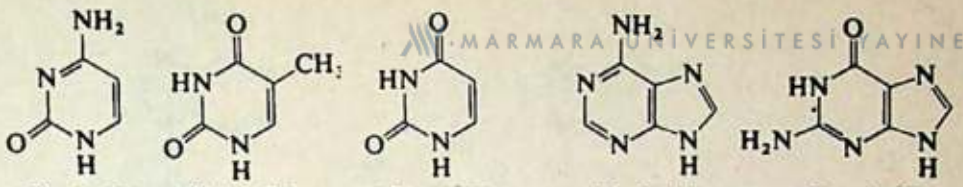
Bir protein molekülünde bulunan amino asitlerin sayısı ve diziliş sırası onun **primer yapısını** oluşturur. Bir protein molekülündeki polipeptit bağlarının (–C–N–) karbon ve azot atomları arasında meydana getirdiği hidrojen köprüleri moleküle bir konformasyon kazandırır ve buda onun **sekonder yapısını** verir. Protein molekülünde bulunan serbest fonksiyonel grupların (COOH, NH_2, OH veya SH) etkileşmesi ile polipeptit zinciri bükülmüş, helezonlaşmış bir yapı gösterir ve polipeptit zinciri katlanarak üç boyutlu bir yapı kazanır ki buda proteinlerin **tersiyer yapısıdır**. Bazı protein molekülleri ise birden fazla farklı polipeptit zinciri içerirler ve buda **kuaterner yapı** olarak adlandırılır.

Enzimler ise biyokimyasal reaksiyonları katalizleyen (hızlandıran) yüksek mol kütleli proteinlerdir. İnsan vücudunda 2000'den fazla enzim bulunmakta ve bunlar dakikada 100'den fazla reaksiyonu katalizlemektedirler. Pepsin, tripsin gibi bazı enzimler basit protein yapısındadırlar ve polipeptit zincirleri katalizör olarak davranır. Fakat diğer enzimler, protein olmayan (**kofaktör**) küçük moleküllü bir grup (kofaktör organik yapılı ise **koenzim** denir ve çoğunlukla bir vitamindir, eğer bir metal iyonu ise **aktivatör** denir) içerirler. Bu tip enzimlerde **apoenzim** adı verilen protein kısmı tek başına katalizör etkisi göstermezken iki grup (kofaktör ve apoenzim) birarada bulunduğunda biyokimyasal reaksiyonları katalizlerler. Enzimlerin etki ettikleri maddeler **substrat** (bazı enzimler sadece bir tek subtrata etki edebilir) olarak adlandırılır. Bir biyokimyasal reaksiyonda enzim ve substrat etkileşerek enzim-substrat kompleksini verirler. Reaksiyon tamamlandıktan sonra ise reaksiyon ürünleri ve enzim (yeni bir reaksiyonu katalizlemek için) oluşur.

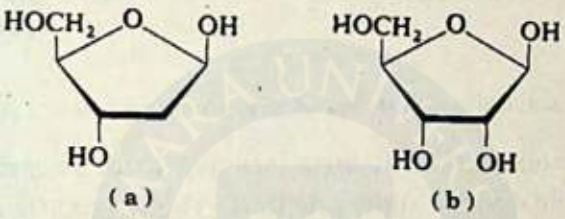
21–4 NÜKLEİK ASİTLER

Nükleotit birimlerinden oluşan nükleik asitler; DNA (deoksiribonükleik asit) ve RNA (ribonükleik asit) olmak üzere iki tiptirler. Nükleotitler, **pürin ve pirimidin bazları** (Şekil 21–4–1), **pentoz** (DNA için deoksiriboz ve RNA için riboz) (Şekil 21–4–2) ve **fosforik asit** olmak üzere üç tür molekülden meydana gelmişlerdir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

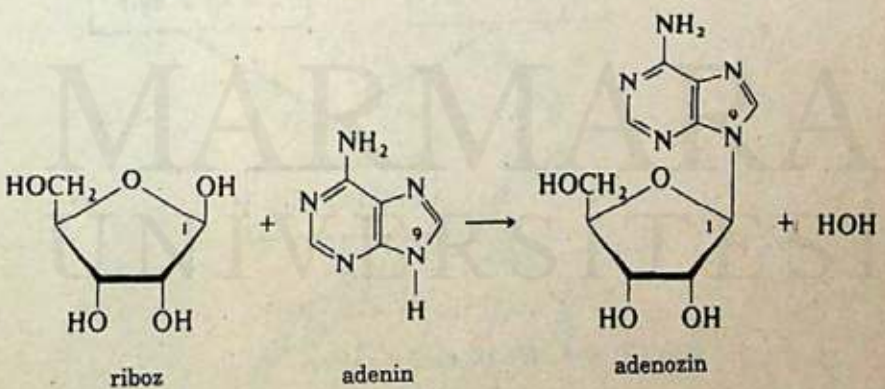


Şekil 21–4–1: (a) Pirimidin (b) Pürin bazları



Şekil 21–4–2: (a) Deoksiriboz (b) Riboz

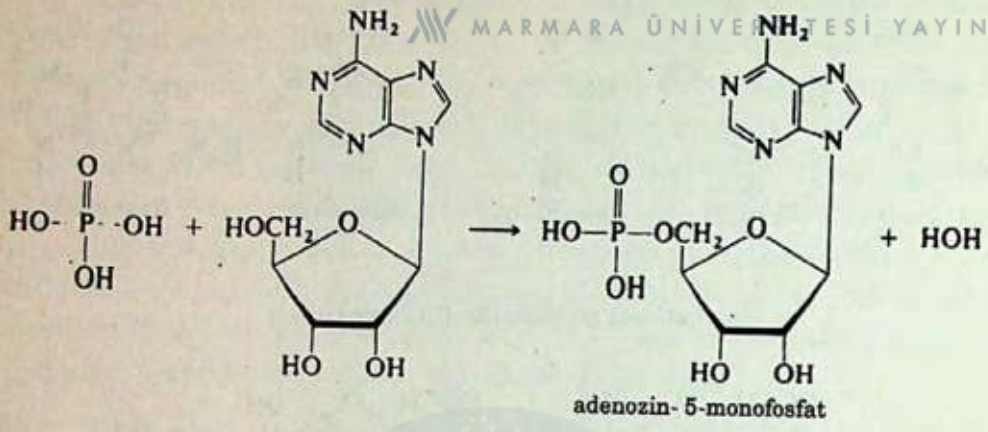
Bir pürin veya pirimidin bazının, bir pentoz ile kondenzasyonundan **nükleosit** molekülü elde edilir. Örneğin riboz ile adenin bazının kondenzasyonundan bir nükleosit olan adenozin (Şekil 21–4–3) elde edilir.



Şekil 21–4–3: Bir nükleosit olan adenozin eldesi

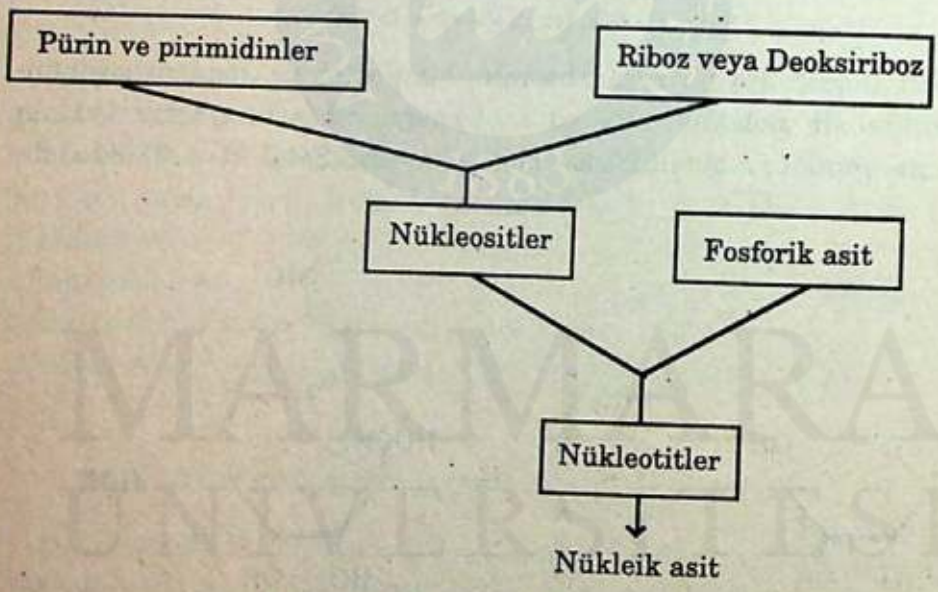
Nükleotitler (Şekil 21–4–4) ise nükleositlerin fosforik asit ile verdiği esterlerdir. Örneğin, adenilik asit (adenozin–5–monofosfat, AMP) bir nükleosit olan adenozin'in esteridir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 21–4–4: Bir nükleotit olan adenozin–5–monofosfatın eldesi

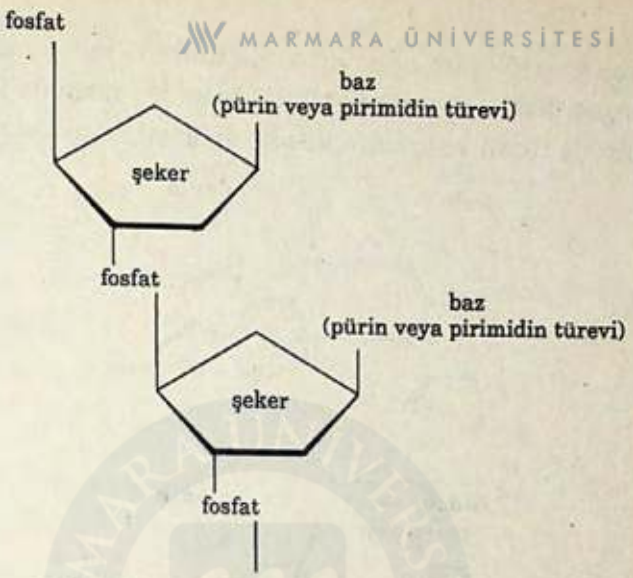
Oluşan bu mono nükleotit birimlerinden uzun zincirli polimerler (nükleik asitler) elde edilir. Nükleik asitlerin eldesi şematik olarak Şekil 21–4–5'de gösterilmiştir.



Şekil 21–4–5: Nükleik asitlerin eldesi

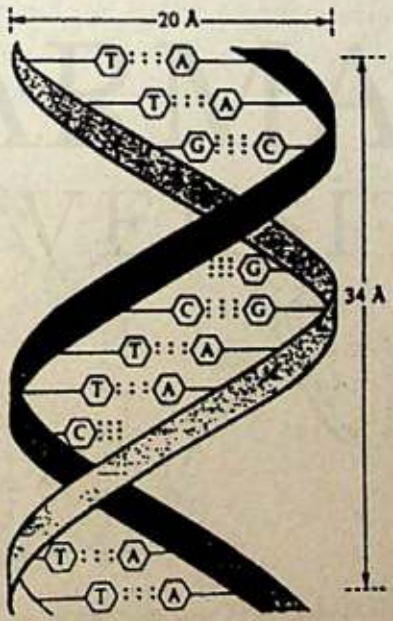
Hücre bölünmesi ile genetik özelliklerin nesilden nesile aktarılmasını sağlayan DNA'da nükleotit molekülü; adenin (A), guanin (G), sitozin (C) ve timin (T) bazları ile deoksiriboz ve fosforik asitten (örneğimizdeki gibi) meydana gelmiştir. DNA ile birlikte protein biyosentezinde görev yapan RNA'da ise nükleotit molekülü; adenin (A) guanin (G), sitozin (C) ve urasil (U) bazları ile riboz ve fosforik asitten meydana gelmiştir. Nükleik asitlerin kimyasal yapıları Şekil 21–4–6'da basitçe gösterilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



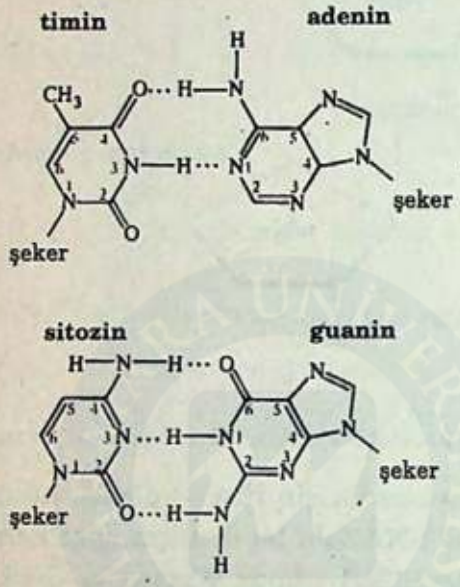
Şekil 21–4–6: Nükleik asitlerin kimyasal yapısı

Bazların (pürin ve pirimidin türevi) dizilişi nükleik asitlerde **primer yapıyı** oluşturur. DNA'daki bu dizilişin aynı kalması genetik özelliklerin devamını sağlar. 1953 yılında Watson ve Crick, iki polinükleotit zincirinde bulunan pürin ve pirimidin bazlarının hidrojen bağlarıyla bağlanmasından helezon yapıda olan DNA molekülünü (Şekil 21–4–7), oluşturduğunu buldular.



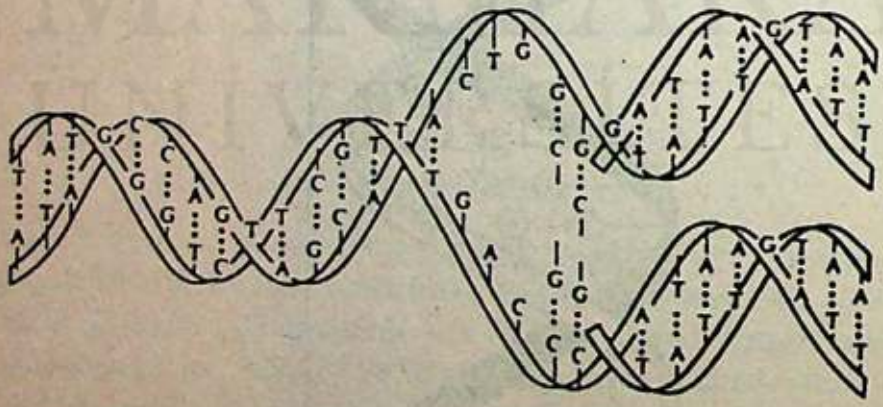
Şekil 21–4–7: Watson–Crick tarafından bulunan DNA yapısı

Watson-Crick'e göre adenin (A) ile timin (T) ve guanin (G) ile sitozin (C) hidrojen bağları verir (Şekil 21–4–8). Bu nedenle iki zincirde bulunan adenin ile timin ve guanin ile sitozin sayıları aynıdır.



Şekil 21-4-8: Pürin ve pirimidin bazları arasında meydana gelen hidrojen bağları

DNA molekülünün benzerini oluşturması **sekonder yapısı** ile tanımlanır. DNA'nın çift helisi açılır ve açılan her bir helis zinciri eşlenerek iki tane orjinal çift helisin aynısı oluşur. Bu olaya **DNA'nın replikasyonu** denir (Şekil 21–4–9) ve bu şekilde genetik özelliklerin (kalıtım) devamı sağlanır.



Şekil 21–4–9: DNA'nın replikasyonu

DNA helisi açıldıktan sonra timin (T) bazının yerine urasil (U) ve deoksiribozun yerine riboz geçerek RNA sentezlenebilir. RNA molekülleri tek bir nükleotit zincirinden meydana gelmişlerdir ve bazların belirli bir dizilişi vardır. Görevlerine göre üç tip RNA vardır: haberci RNA (mRNA), DNA'dan temel kodu alarak sentezlenecek protein zincirindeki amino asitlerin dizilişi hakkında genetik bilgi verir. Düşük mol kütleli taşıyıcı RNA (tRNA) büyüyen polipeptit zincirine, amino asit molekülünü en uygun zaman ve yerde ekler (Protein bileşimine giren her bir amino asit için en az bir tane tRNA vardır). Ribozonal RNA (rRNA) ise ribozom hücrelerini oluşturur ve protein biyosenteziyle görevlidir. DNA (dolayısıyla mRNA) da meydana gelebilecek herhangi bir değişiklik **mutasyon** olarak adlandırılır ve bölünme yoluyla nesilden nesile aktarılır. Buda bazı genetik hastalıklara neden olabilir.

21–5 VİTAMİNLER

Sağlıklı bir yaşam sürdürebilmesi için vücudun; karbonhidratlar, proteinler, lipitler ve inorganik tuzlarla birlikte vitaminlere de ihtiyacı vardır. Vitaminler vücutta sentezlenemeyen ve besinlerden alınan bileşiklerdir. Bölüm 21–3 te de bahsettiğimiz gibi koenzimlerin pek çoğu (hepsi değil) vitamindir ve çözünürlüklerine göre ikiye ayrılırlar.

1) Yağda çözünen vitaminler (A, D, E, K, F vitaminleri)

2) Suda çözünen vitaminler (B, C, H, P vitaminleri)

Herhangi bir vitaminin eksikliği organizmada pek çok rahatsızlıklara neden olur. Çizelge 21–5–1'de bazı vitaminler, bu vitaminlerin bulundukları besinler ve eksikliklerinde çıkabilecek rahatsızlıklar belirtilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

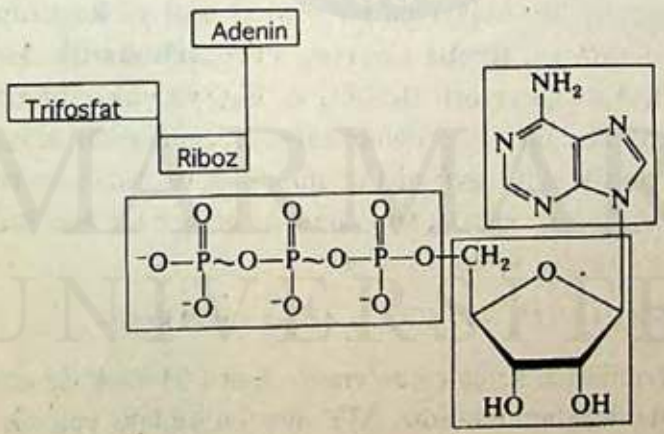
Çizelge 21–5–1: Bazı vitaminler, bulunduğu besinler ve eksikliğinde çıkabilecek rahatsızlıklar

Vitaminin Adı	Bulunduğu Besinler	Vücuttaki görevleri
Yağda çözünen vitaminler		
A Vitaminleri Retinol (A_1)	Balık yağı yumurta sarısı süt, tereyağı	Büyüme gelişme ve hastalıklara direnci arttırır. Eksikliği göz hastalıklarına neden olur.
D Vitaminleri Kalsiferol (D_2)	Yumurta sarısı, balık	Kemiklerin gelişmesini sağlar. Çalışması- kalsiyum ve fosfat metabolizması tarafından kontrol edilir.
E Vitaminleri Tokoferol	Bitkisel yağlar	Hücrelere oksijen taşıyan sistemi korurlar ve DNA'nın biyosentezinde biyolojik olarak görev alırlar.
K Vitaminleri Fillokinon (K_1)	İspanak ve diğer yeşil sebzeler	Kanın pıhtılaşmasını sağlar.
Suda çözünen vitaminler		
C Vitaminleri Askorbik asid	Limon, portakal, sebze ve süt	Vücudu mikroplara karşı korur.
B_1 Vitamini Tiyamin	Sakatat, tahıl, sebze ve süt	Sinir ve kas sisteminin düzenli çalışmasını sağlar.
B_2 Vitamini Riboflavin	Süt, et ve yeşil sebzeler	Büyümeyi sağlar. Eksikliği göz hastalıklarına neden olur.
B_6 Vitamini Pridoksin	Yumurta sarısı, süt, tahıl, sebze, maya	Eksikliği anemi hastalığına neden olur.
H Vitamini Biyotin	Sakatat, yumurta sarısı, maya	Deri ve kas sistemi için gereklidir.

21–6 BİYOKİMYASAL REAKSİYONLARDAKİ ENERJİ

Organizmada meydana gelen reaksiyonların tümü için **metabolizma** terimi kullanılır. Daha önce de belirttiğimiz gibi bu reaksiyonların hemen hemen tamamı protein yapısındaki enzimler tarafından kataliz-lenmektedir. Metabolik reaksiyonlar; **anabolizma** adı verilen basit moleküllerden kompleks moleküllerin biyosentezi ile **katabolizma** adı verilen kompleks moleküllerin daha küçük moleküllere yıkılmasını içerir. Anabolizma ve katabolizma birbirlerinden bağımsız olarak sürekli gerçekleşmektedir.

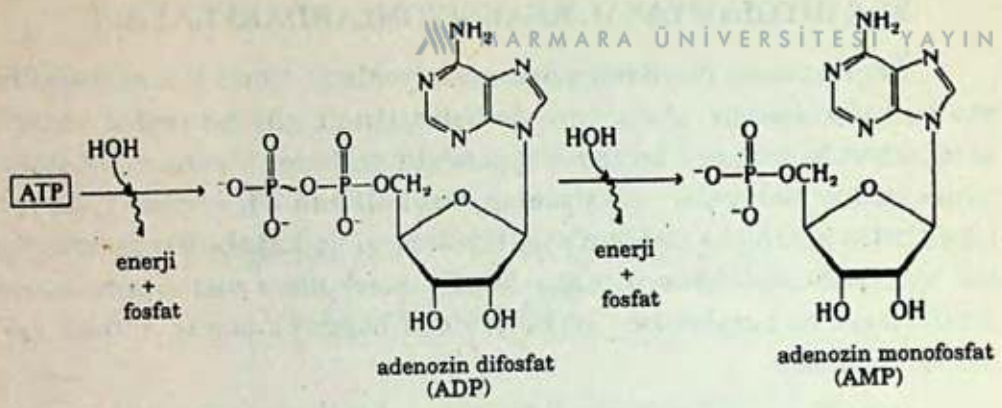
Bütün organizmaların, işlevlerini yerine getirebilmesi (yaşamını sürdürme, büyüme ve çoğalma) için enerjiye ihtiyacı vardır ve bu enerji besinlerin yakılmasından elde edilir. Besinlerin yakılmasından açığa çıkan enerji, hücresel faaliyetlerde kullanılmak üzere depolanır. Enerjinin depolanması adenozin difosfat'ın (ADP), adenozin trifosfata (ATP) dönüşmesiyle sağlanır. Enerji bakımından çok zengin olan ATP, adenozin, riboz ve üç fosfat grubundan meydana gelen bir nükleotit'dir (Şekil 21–6–1). Adlarından da anlaşılacağı gibi ADP (adenozin difosfat) iki fosfat, AMP (aldenozin monofosfat) ise bir fosfat grubunu içerir (~ hidrolizleri ile enerji veren bağlardır).



Şekil 21–6–1: Adenozin trifosfatı'n yapısı

ADP'ın ATP'a dönüşmesi için 7,3 kcalmol^{-1} enerjiye ihtiyaç vardır. Tersine; ATP'ın ADP'a hidrolizinden 7,3 kcalmol $^{-1}$enerji açığa çıkmaktadır (Şekil 21–6–2).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 21–6–2: ATP ve ADP'nin hidrolizi

Glukozun bir seri enzimatik reaksiyon üzerinden piruvik asit ve laktik asite dönüşmesi Şekil 21–6–3'de gösterilmiştir. Glukozdan piruvik aside kadar olan aşamalara **glikoliz, anaerobik yol** (oksijen gerekmeyen) veya **Embdlen–Meyerhof yolu** adı verilir.

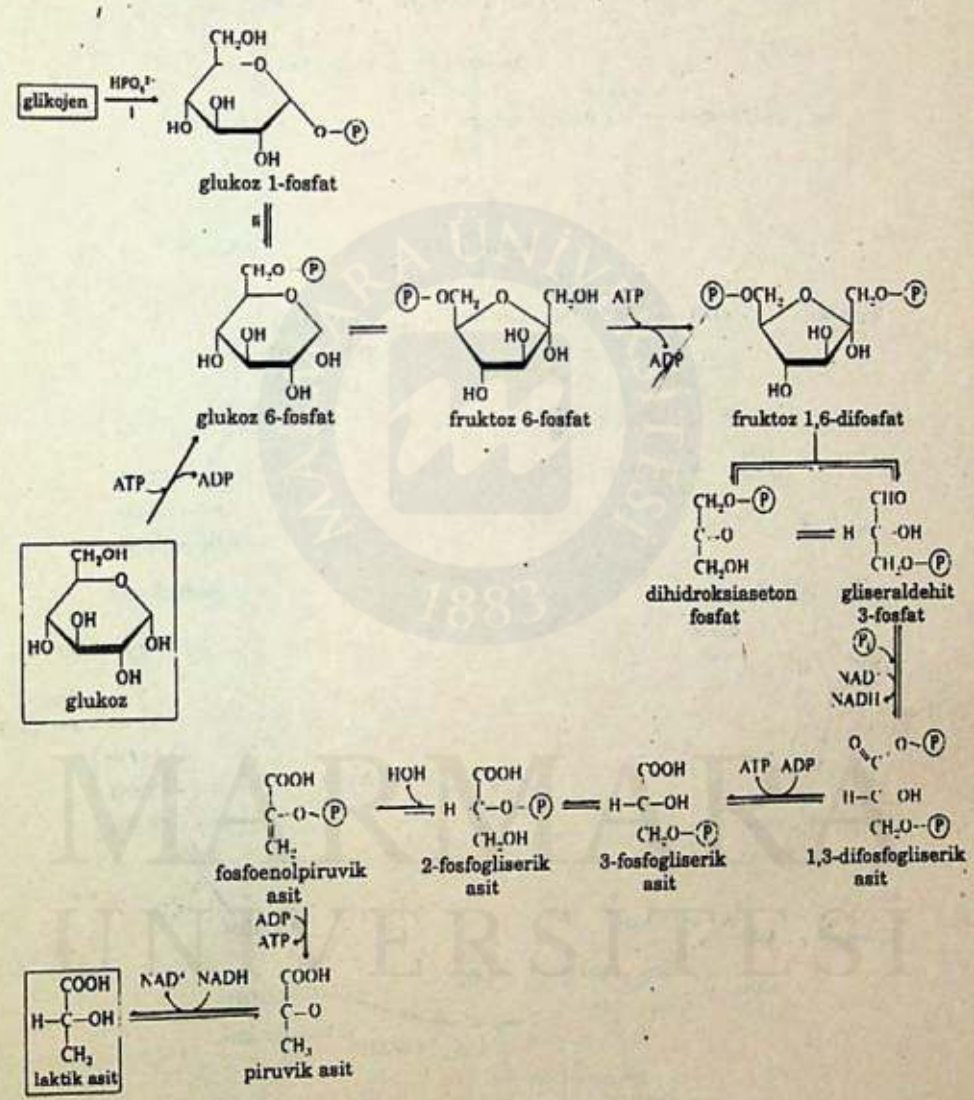
$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CHOHCOOH + 47 \text{ kcal}$$

Oluşan laktik asit ve piruvik asit karaciğere gelir ve burada laktik asidin bir kısmı piruvik asit üzeriden tekrar glikojene çevrilir. Bu reaksiyon için gerekli enerji, laktik asidin bir kısmının CO_2 ve H_2O'a yükseltgenmesinden sağlanır. Bu reaksiyon ise piruvik asit ve koenzim–A'dan elde edilen Asetil–CoA'nın **Krebs Çevrimi (Trikarboksilik Asit Çevrimi** veya **Sitrik Asit Çevrimi)** ile CO_2 ve H_2O'ya yükseltgenmesidir. Krebs Çevrimi, herbiri birbirine dönüşebilen bileşiklerden oluşmuştur. Bunlardan oksalasetik asit, çevrimi tamamlamak ve ikinci çevrimi başlatmak için Asetil–CoA ile sitrik asite dönüşür ve her bir basamakta bir enzim katalizör rolü görür (Şekil 21–6–4).

$$2CH_3COCOOH + 5O_2 \rightarrow 6CO_2 + 4H_2O + 639 \text{ kcal}$$

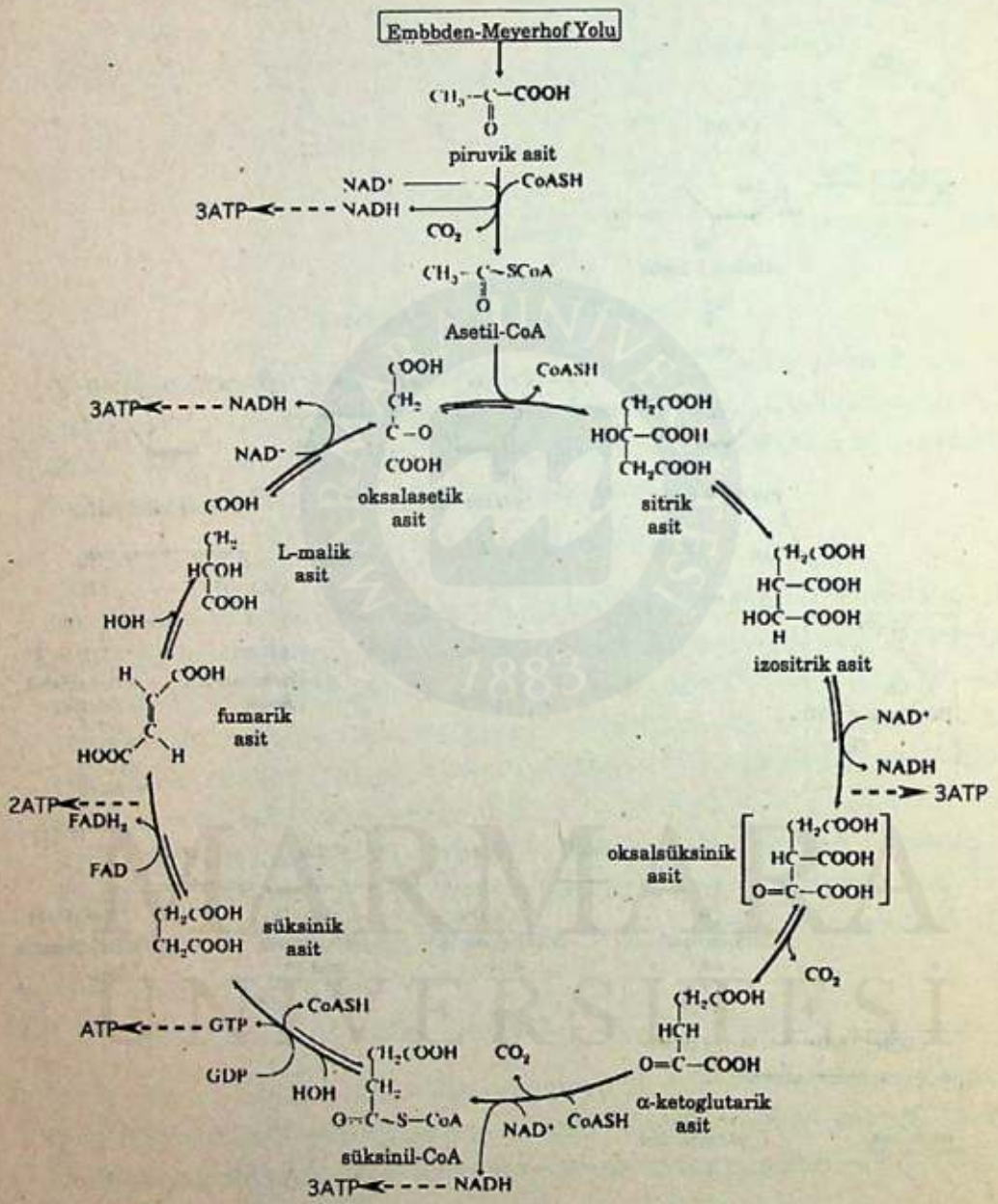
Krebs Çevriminden açığa çıkan enerji Şekil 21–6–4' de görüldüğü gibi ATP şeklinde depolanmaktadır. ATP molekülündeki yüksek enerjili fosfat bağlarının kırılması ile enerji serbest hale geçmekte ve hücresel faaliyetlerde kullanılmaktadır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 21–6–3: Embdlen Meyerhof Yolu

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 21–6–4: Krebs Çevrimi

SORULAR

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

21–1) Aşağıda verilen terimleri tanımlayarak birer örnek veriniz.

a) Karbonhidrat

b) Disakkarit

c) L–monosakkarit

d) Mutorotasyon

e) Aldotetroz

f) Glikozidik bağ

g) Tripeptit

h) Peptit bağları

21–2) Aşağıda verilen çiftler arasındaki farkları belirtiniz.

a) Aldoz ve ketoz

b) D–şeker ve L–şeker

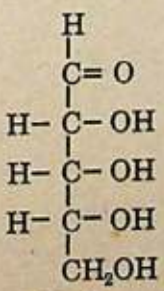
c) Proteinlerdeki primer ve sekonder yapı

d) Proteinlerdeki tersiyer ve kuaterner yapı

e) Nükleosit ve nükleotit

f) Nükleotit ve nükleik asit

21–3) Bir aldopentoz olan D–ribozun kuvvetli bir yükseltgenle (HNO_3) reaksiyonundan elde edilen aldarik asitin formülünü yazınız.



D-riboz

21–4) D–fruktoz'un sodyum amalgam ile indirgenmesinden elde edilen alkolün yapısını gösteriniz.

21–5) Selüloz ile nişasta, amiloz ile amilopektin arasındaki farklar nelerdir?

21–6) a) Stearik, linoleik ve laurik asit'den meydana gelen lipit molekülünün formülünü yazınız.

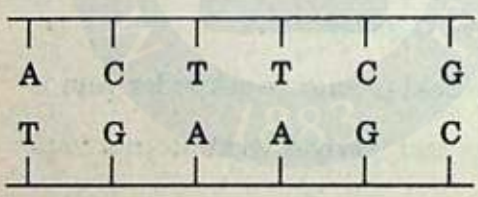
b) Tristearinin sabunlaşma reaksiyonunu yazınız.

21–7) Alanin, glisin ve serinden oluşan tripeptit zincirinin formülünü yazınız.

21–8) DNA, mRNA, tRNA ve rRNA'nın protein sentezindeki rollerini kısaca açıklayınız.

21–9) DNA ve RNA arasındaki farkları belirtiniz.

21–10) Aşağıdaki DNA diliminin replikasyonunu gösteriniz.



MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

EK I ELEMENTLERİN LİSTESİ

EK II ULUSLARARASI BİRİMLER SİSTEMİ (SI)

EK III EVRENSEL SABİTLER VE ÇEVİRME FAKTÖRLERİ

EK IV SULU ÇÖZELTİ DENGE SABİTLERİ

EK V BAZI TUZLARIN ÇÖZÜNÜRLÜK ÇARPIMI SABİTLERİ

EK VI YUNAN ALFABESİ

EK VII KAYNAKLAR

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

EK I : ELEMENTLERİN LİSTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Elementin adı	Elementin simgesi	Atom numarası	Atom kütlesi
Aktinyum	Ac	89	(227)
Altın	Au	79	196,967
Alüminyum	Al	13	26,9815
Amerikiyum	Am	95	(243)
Antimon	Sb	51	121,75
Argon	Ar	18	39,948
Arsenik	As	33	74,9216
Astatin	At	85	(210)
Azot	N	7	14,0067
Bakır	Cu	29	63,54
Baryum	Ba	56	137,34
Berilyum	Be	4	9,0122
Berkelyum	Bk	97	(247)
Bizmut	Bi	83	208,980
Bor	B	5	10,811
Brom	Br	35	79,909
Cıva	Hg	80	200,69
Çinko	Zn	30	65,37
Demir	Fe	26	55,847
Disprosyum	Dy	66	162,50
Einsteinyum	Es	99	(254)
Erbiyum	Er	68	167,26
Fermiyum	Fm	100	(253)
Fluor	F	9	18,9984
Fosfor	P	15	30,9738
Frankiyum	Fr	87	(223)
Gadolinyum	Gd	64	157,25
Galyum	Ga	31	69,72
Germanyum	Ge	32	72,59
Gümüş	Ag	47	107,870
Hafniyum	Hf	72	178,49
Hahniyum	Ha	105	(262)
Helyum	He	2	4,0026
Hidrojen	H	1	1,0079
Holmiyum	Ho	67	164,930
İndiyum	In	49	114,82
İridyum	Ir	77	192,2
İterbiyum	Yb	70	173,04
İtriyum	Y	39	88,905
İyot	I	53	126,9044
Kadmiyum	Cd	48	112,40
Kalay	Sn	50	118,69
Kaliforniyum	Cf	98	(289)
Kalsiyum	Ca	20	40,08
Karbon	C	6	12,01115
Klor	Cl	17	35,453
Kobalt	Co	27	58,9332
Kripton	Kr	36	83,80
Krom	Cr	24	51,996
Ksenon	Xe	54	131,30
Kurçatoviyum	Ku	104	(260)
Kurşun	Pb	82	207,19

* Parantez içindeki sayılar, elementin en kararlı veya en çok bilinen izotopunun atom kütlesini göstermektedir.

EK I : ELEMENTLERİN LİSTESİ (devamı)

Elementin adı	Elementin simgesi	Atom numarası	Atom kütlesi
Kükürt	S	16	32,064
Küriyum	Cm	96	247
Lantan	La	57	138,91
Lawrensiyum	Lw	103	(257)
Lityum	Li	3	6,939
Lutesyum	Lu	71	174,97
Magnezyum	Mg	12	24,312
Manganez	Mn	25	54,9380
Mendelviyum	Md	101	(256)
Molibden	Mo	42	95,94
Neodinyum	Nd	60	144,24
Neon	Ne	10	20,183
Neptünyum	Np	93	(237)
Nikel	Ni	28	58,71
Niyobiyum	Nb	41	92,906
Nobelyum	No	102	(256)
Oksijen	O	8	15,9994
Osmiyum	Os	76	190,2
Öropiyum	Eu	63	151,96
Palladyum	Pd	46	106,4
Platin	Pt	78	195,09
Plütonyum	Pu	94	(242)
Polonyum	Po	100	(210)
Potasyum	K	19	39,102
Praseodmiyum	Pr	59	140,907
Prometyum	Pm	61	(147)
Protoaktinyum	Pa	91	(231)
Radon	Rn	86	(222)
Radyum	Ra	88	(226)
Renyum	Re	75	(186,2)
Rodyum	Rh	45	102,905
Rubidyum	Rb	37	85,47
Rutenyum	Ru	44	101,07
Samaryum	Sm	62	150,35
Selenyum	Se	34	78,96
Seryum	Ce	58	140,12
Sezyum	Cs	55	132,905
Silisyum	Si	14	28,086
Skandiyum	Sc	21	44,956
Sodyum	Na	11	22,9898
Stronsiyum	Sr	38	87,62
Talyum	Tl	81	204,37
Tantal	Ta	73	180,948
Teknesyum	Tc	43	(99)
Tellür	Te	52	127,60
Terbiyum	Tb	65	158,924
Titan	Ti	22	47,90
Toryum	Th	90	232,038
Tulyum	Tm	69	168,934
Tungsten	W	74	183,65
Uranyum	U	92	238,03
Vanadyum	V	23	50,942
Zirkonyum	Zr	40	91,22

* Parantez içindeki sayılar, elementin en kararlı veya en çok bilinen izotopunun atom kütlesini göstermektedir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

EK II

ULUSLARARASI BİRİMLER SİSTEMİ (SI)

Çizelge 1 : SI Birim sisteminin temel birimleri

Fiziksel nicelik	birim	sembol
Uzunluk	metre	m
Kütle	kilogram	kg
Zaman	saniye	s
Elektrik akımı	amper	A
Sıcaklık	kelvin	K
Madde miktarı	mol	mol
Işık şiddeti	kandela	cd

Çizelge 2 : SI birimlerinin as ve üs katları

as katlar	adı	simgesi	üs katlar	adı	simgesi
10^{-1}	desi	d	10	deka	da
10^{-2}	santi	c	10^{2}	hekta	h
10^{-3}	mili	m	10^{3}	kilo	k
10^{-6}	mikro	μ	10^{6}	mega	M
10^{-9}	nano	n	10^{9}	giga	G
10^{-12}	piko	p	10^{12}	tera	T
10^{-15}	femto	f	10^{15}	peta	P
10^{-18}	atto	a	10^{18}	exa	E

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

EK III

EVRENSEL SABİTLER VE ÇEVİRME FAKTÖRLERİ

Çizelge 1 : Evrensel Sabitler

Sabit	Sembol	Değeri
Avogadro sabiti	N	$6{,}0221367 \times 10^{23}$/mol
Bohr çapı	a_0	$5{,}2917 \times 10^{-9}$ cm
Coulomb	coul[a]	amp s
Elektronun kütlesi	m	$9{,}1093897 \times 10^{-28}$ g $5{,}4859 \times 10^{-4}$ u
Proton yükü	e	$1{,}60217733 \times 10^{-19}$ C $4{,}8033 \times 10^{-10}$ $g^{1/2}/cm^{3/2}$ / s
Faraday sabiti	F	$9{,}6485309 \times 10^{4}$ C/mol
Evrensel gaz sabiti	R	$8{,}2056 \times 10^{-2}$ L/atm/K 8,3143 J/K mol
Joule	J	N m = kg m^2/s^2 = V C
İdeal gazın STP'deki Molar hacmi	–	22,4136 L
Nötronun kütlesi	–	$1{,}6749 \times 10^{-24}$ g 1,008665 u
Newton	N	kg m/s^2
Paskal	Pa	N/m^2 = kg/s^2 m
Planck sabiti	h	$6{,}6260755 \times 10^{-27}$ erg s $6{,}6260755 \times 10^{-34}$ J s
Protonun kütlesi	–	$1{,}6726 \times 10^{-24}$ g 1,007277 u
Işık hızı	c	$2{,}99792458 \times 10^{10}$ cm/s
Volt	V	J/coul = kg m^2/amp s^2

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çizelge 2 : Çevirme Faktörleri

Sabit	Sembol	Değeri
Angstron	Å	10^{-8} cm = 10^{-10} m = 0,1 nm = 100 pm
Atmosfer	atm	760 torr (mmHg) $1,01325 \times 10^{5}$ N/m^2 (Pa)
Kalori	cal	4,1840 J
Curie	Ci	$3,7 \times 10^{10}$ / s
Elektron volt	eV	$1,6022 \times 10^{-19}$ J
Erg	erg	10^{-7} J
Joule	J	10^{7} erg
Kelvin	K	K = °C+273,15 suyun üçlü noktası (0,01°C) = 273,16 K suyun donma noktası (0°C) = 273,15 K
torr (mm Hg)	torr	$1,31579 \times 10^{-3}$ atm
Atomik kütle birimi	u (akb)	$1,6605 \times 10^{-24}$ g 931,48 MeV

EK IV

SULU ÇÖZELTİ DENGE SABİTLERİ (298'Kde)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çizelge-1: Bazı zayıf asitlerin iyonlaşma sabitleri

Zayıf asit	İyonlaşma dengesi	Asitlik sabiti
Asetik asit	$HC_2H_3O_2 \rightleftharpoons H^+ + C_2H_3O_2^-$	$1,8 \times 10^{-5}$
Benzoik asit	$HC_7H_5O_2 \rightleftharpoons H^+ + C_7H_5O_2^-$	$6,0 \times 10^{-5}$
Klöröz asit	$HClO_2 \rightleftharpoons H^+ + ClO_2^-$	$1,1 \times 10^{-2}$
Siyanik asit	$HCON \rightleftharpoons H^+ + OCN^-$	$1,2 \times 10^{-4}$
Formik asit	$HCHO_2 \rightleftharpoons H^+ + CHO_2^-$	$1,8 \times 10^{-4}$
Hidrosiyonik asit	$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$	$4,0 \times 10^{-10}$
Hidroflorik asit	$HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$	$6,7 \times 10^{-4}$
Hipobromöz asit	$HOBr \rightleftharpoons H^+ + OBr^-$	$2,1 \times 10^{-9}$
Hipokloröz asit	$HOCl \rightleftharpoons H^+ + OCl^-$	$3,2 \times 10^{-8}$
Nitröz asit	$HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-$	$4,5 \times 10^{-4}$
Çok Prontonlu Asitler		
Arsenik asit	$H_3AsO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2AsO_4^-$	$K_1 = 2,5 \times 10^{-4}$
	$H_2AsO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HAsO_4^{2-}$	$K_2 = 5,6 \times 10^{-8}$
	$HAsO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + AsO_4^{3-}$	$K_3 = 3,0 \times 10^{-13}$
Karbonik asit	$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$	$K_1 = 4,2 \times 10^{-7}$
	$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$	$K_2 = 4,8 \times 10^{-11}$
Hidrosülfürik asit	$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$	$K_1 = 1,1 \times 10^{-7}$
	$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$	$K_2 = 1,0 \times 10^{-14}$
Okzalik asit	$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons H^+ + HC_2O_4^-$	$K_1 = 5,9 \times 10^{-2}$
	$HC_2O_4^- \rightleftharpoons H^+ + C_2O_4^{2-}$	$K_2 = 6,4 \times 10^{-5}$
Fosforik asit	$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$	$K_1 = 7,5 \times 10^{-3}$
	$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$	$K_2 = 6,2 \times 10^{-8}$
	$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$	$K_3 = 1,0 \times 10^{-12}$
Fosforöz asit	$H_3PO_3 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_3^-$	$K_1 = 1,6 \times 10^{-2}$
	$H_2PO_3^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_3^{2-}$	$K_2 = 7,0 \times 10^{-2}$
Sülfirik asit	$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$	Kuvvetli
	$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$	$K_2 = 1,3 \times 10^{-7}$
Sülfüroz asit	$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-$	$K_1 = 1,3 \times 10^{-2}$
	$HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{2-}$	$K_2 = 5,6 \times 10^{-8}$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

EK IV

SULU ÇÖZELTİ DENGE SABİTLERİ devamı (298'Kde)

Çizelge-2: Bazı Zayıf Bazların İyonlaşma Sabitleri

Zayıf baz	İyonlaşma dengesi	Bazlık sabiti
Amonyak	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	$1,8 \times 10^{-5}$
Anilin	$C_6H_5NH_3 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_4^+ + OH^-$	$4,6 \times 10^{-10}$
Dimetilamin	$(CH_3)_3NH + H_2O \rightleftharpoons (CH_3)_2NH_2^+ + OH^-$	$7,4 \times 10^{-4}$
Hidrazin	$N_3H_4 + H_2O \rightleftharpoons N_3H_5^+ + OH^-$	$9,8 \times 10^{-7}$
Metilamin	$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$	$5,0 \times 10^{-4}$
Piridin	$C_5H_5N + H_2O \rightleftharpoons C_5H_5NH^+ + OH^-$	$1,5 \times 10^{-9}$
Trimetilamin	$(CH_3)_3N + H_2O \rightleftharpoons (CH_3)_3NH^+ + OH^-$	$7,4 \times 10^{-5}$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

EK V

BAZI TUZLARIN ÇÖZÜNÜRLÜK ÇARPIMI SABİTLERİ

Tuz	Çözünürlük Çarpımı	Tuz	Çözünürlük Çarpımı
$PbBr_2$	$4,6 \times 10^{-5}$	BaF_2	$2,4 \times 10^{-5}$
Hg_2Br_2	$1,3 \times 10^{-22}$	CaF_2	$3,4 \times 10^{-11}$
AgBr	$5,0 \times 10^{-13}$	PbF_2	$4,0 \times 10^{-8}$
$BaCO_3$	$1,6 \times 10^{-9}$	MgF_2	$8,0 \times 10^{-8}$
$CdCO_3$	$5,2 \times 10^{-12}$	SrF_2	$7,9 \times 10^{-10}$
$CaCO_3$	$4,7 \times 10^{-9}$	$Al(OH)_3$	$5,0 \times 10^{-33}$
$CuCO_3$	2.5×10^{-10}	$Ba(OH)_2$	$5,0 \times 10^{-3}$
$FeCO_3$	$2,1 \times 10^{-11}$	$Cd(OH)_2$	$2,0 \times 10^{-14}$
$PbCO_3$	$1,5 \times 10^{-15}$	$Ca(OH)_2$	1.3×10^{-6}
$MgCO_3$	$1,0 \times 10^{-15}$	$Cr(OH)_3$	$6,7 \times 10^{-31}$
$MnCO_3$	$8,8 \times 10^{-11}$	$Co(OH)_2$	$2,5 \times 10^{-16}$
Hg_2CO_3	$9,0 \times 10^{-17}$	$Co(OH)_3$	$2,5 \times 10^{-43}$
$NiCO_3$	$1,4 \times 10^{-7}$	$Cu(OH)_2$	1.6×10^{-19}
Ag_2CO_3	$8,2 \times 10^{-12}$	$Fe(OH)_2$	$1,8 \times 10^{-15}$
$SrCO_3$	$7,0 \times 10^{-10}$	$Fe(OH)_3$	$1,0 \times 10^{-38}$
$ZnCO_3$	$2,0 \times 10^{-10}$	$Pb(OH)_2$	$4,2 \times 10^{-15}$
$PbCl_2$	$1,7 \times 10^{-5}$	$Mg(OH)_2$	$8,9 \times 10^{-12}$
Hg_2Cl_2	$1,1 \times 10^{-18}$	$Mn(OH)_2$	$2,0 \times 10^{-13}$
AgCl	$1,8 \times 10^{-10}$	$Hg(OH)_2(HgO)$	$3,0 \times 10^{-26}$
$BaCrO_4$	$8,5 \times 10^{-11}$	$Ni(OH)_2$	$1,6 \times 10^{-16}$
$PbCrO_4$	$2,0 \times 10^{-16}$	$AgOH\ (Ag_2O)$	$2,0 \times 10^{-8}$
Hg_2CrO_4	$2,0 \times 10^{-9}$	$Sr(OH)_2$	$3,2 \times 10^{-4}$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

EK V

BAZI TUZLARIN ÇÖZÜNÜRLÜK ÇARPIMI SABİTLERİ (devamı)

Tuz	Çözünürlük Çarpımı	Tuz	Çözünürlük Çarpımı
Ag_2CrO_4	$1,9 \times 10^{-12}$	$Sn(OH)_2$	$3,0 \times 10^{-27}$
$SrCrO_4$	$3,6 \times 10^{-5}$	$Zn(OH)_2$	$4,5 \times 10^{-17}$
PbI_2	$7,1 \times 10^{-9}$	Hg_2I_2	$4,5 \times 10^{-29}$
AgI	$8,5 \times 10^{-17}$	BaC_2O_4	$1,5 \times 10^{-8}$
CaC_2O_4	$1,3 \times 10^{-9}$	PbC_2O_4	$8,3 \times 10^{-12}$
MgC_2O_4	$8,6 \times 10^{-5}$	$Ag_2C_2O_4$	$1,1 \times 10^{-11}$
SrC_2O_4	$5,6 \times 10^{-8}$	$Ba_3(PO_4)_2$	$5,6 \times 10^{-8}$
$Ba_3(PO_4)_2$	$6,0 \times 10^{-39}$	Bi_2S_3	$1,6 \times 10^{-72}$
$Ca_3(PO_4)_2$	$1,3 \times 10^{-32}$	CdS	$1,0 \times 10^{-28}$
$Pb_3(PO_4)_2$	$1,0 \times 10^{-54}$	CoS	$5,0 \times 10^{-22}$
Ag_3PO_4	$1,8 \times 10^{-18}$	CuS	$8,0 \times 10^{-37}$
$Sr_3(PO_4)_2$	$1,0 \times 10^{-31}$	FeS	$4,0 \times 10^{-19}$
$BaSO_4$	$1,5 \times 10^{-9}$	PbS	$7,0 \times 10^{-29}$
$CaSO_4$	$9,1 \times 10^{-6}$	MnS	$7,0 \times 10^{-16}$
$PbSO_4$	$1,3 \times 10^{-8}$	HgS	$1,6 \times 10^{-54}$
Ag_2SO_4	$1,2 \times 10^{-5}$	NiS	$3,0 \times 10^{-21}$
$SrSO_4$	$7,6 \times 10^{-7}$	Ag_2S	$5,5 \times 10^{-51}$
SnS	$1,0 \times 10^{-26}$	ZnS	$2,5 \times 10^{-26}$
$KClO_4$	$8,9 \times 10^{-3}$	$AgC_2H_3O_2$	$2,3 \times 10^{-3}$
$K_2[PtCl_6]$	$1,4 \times 10^{-6}$	AgCNS	$1,0 \times 10^{-12}$
AgCN	$1,6 \times 10^{-14}$		

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

EK VI

YUNAN ALFABESİ

Büyük Harf	Küçük Harf	Türkçe Okunuşu	İngilizce Yazılışı
A	α	alfa	Alpha
B	β	beta	Beta
Γ	γ	gama	Gamma
Δ	δ	delta	Delta
E	ε	epsilon	Epsilon
Z	ζ	zeta	Zeto
H	η	eta	Eta
Θ	θ	teta	Theta
I	ι	ito	Iota
K	κ	kapa	Kappa
Λ	λ	lamda	Lambda
M	μ	mü	Mu
N	ν	nü	Nu
Ξ	ξ	ki	Xi
O	β	omikron	Omicron
Π	π	pi	Pi
P	ρ	ro	Rho
Σ	σ,s	sigma	Sigma
T	τ	to	Tau
Υ	τ	ipsülon	Upsilon
Φ	∅	fi	Phi
X	χ	kisi	Chi
Ψ	ψ	pisi	Psi
Ω	ω	Omega	Omega

ANKARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

EK VII

KAYNAKLAR

1) S.J. Baum, Introduction to Organic and Biological Chemistry, Macmillan Publishing Company, 1987.

2) R.D. Campbell, College Chemistry, Harcourt, Brace and World, Inc., USA, 1968.

3) «Collected Experiments», Longmons, Green and Co Ltd., London, 1968.

4) E. Erdik, Y. Sarıkaya, Temel Üniversite Kimyası I-II, Hacettepe Taş Kitapçılık Ltd. Şirketi, 1991.

5) R.J. Gillespie, D.A. Humphreys, N.C. Bairel, E.A.Robinson, Chemistry, Allyn and Bacon, Inc., Boston 1986.

6) E. M. Gözükara, Biyokimya I- II, Evin Matbaası II. Baskı, 1994.

7) J.E. Hearst and J.B. Efft, Contemporary Chemistry, Freeman, 1976.

8) A. İkizler, Organik Kimyaya Giriş, Karadeniz Üniversitesi Basımevi, 1985.

9) J. McMurry, Organic Chemistry, Brooks/Cole Publishing Company, 1992.

10) R.T. Marrison, R.N. Boyd, Organic Chemistry, Allyn and Bacon, Inc., 5the dition 1987.

11) C.E. Mortimer, Chemistry: A Conceptual Approach, Van Nostrand, 3rd Edition, 1975.

12) G. Okay, B. Özgün, Organik Kimya I-II, Bilim Yayınları, 4. Baskı, 1994.

13) S. Özeriş, Temel Organik Kimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Fatih Yayınevi Matbaası, 1983.

14) R.H. Petrucci, General Chemistry, Principles and Modern Applications 5th Edition, MacMillan Publishing Company, New York, 1989.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

15) M. Şahin, Elektrokimya ve Kimyasal Termodinamik, Marmara Üniversitesi, Atatürk Eğitim Fakültesi Yayınları, 1989.

16) C. Şenvar, Temel Kimya, Hacettepe Üniversitesi Yayınları Ankara, 1981.

17) E.R. Toon, G.L. Ellis, Foundations of Chemistry, Taş Kitapçılık ve Yayıncılık Ltd. Şti., 1986.

18) E.R. Toon, G.L. Ellis, Laboratory Experiments for Foundation of Chemistry, Taş Kitapçılık ve Yayıncılık Ltd. Şti., 1986.

19) N.K. Tunalı ve N.K. Aras, Kimya Temel Kavramları Başarı Yayınları, 4. Baskı Ankara, 1982.

20) G. Zubay, Biochemistry, MacMillan Publishing Company, 2nd edition, 1988.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

İNDEKS

Açık sistem, 387
Açil halojenürler, 614
Adenin, 649, 650
Adenozin difosfat, 655, 656
Adenozin monofosfat, 655, 656
Adenozin trifosfat, 655, 656
Ağır su, 480
Aktivatör, 648
Aktivite, 327
Akümülatör, 438
Alanin, 647
Alaşım, 11
Aldarik asitler, 638
Aldehitler, 601,
Aldimin, 605
Aldol, 606
-, Kondensasyonu, 606
Aldonik asit, 637
Aldozlar, 633
Alfa ışıması, 462
Alkali metaller, 81,531
Alkanlar, 557
Alkenler, 567
Alkil grupları, 558, 559
Alkil halojenürler, 586
Alkinler, 574
Alkoller, 590
-, Primer, 590
-, Sekonder, 590
-, Tersiyer, 590
Altın, 520
Alüminyum, 526
Ametal oksitler, 20
Ametaller, 1,7
Amilopektin, 640, 641
Amiloz, 640, 641
Aminler, 620
-, Primer, 620
-, Sekonder, 620
-, Tersiyer, 620
Amino asitler, 646, 647
-, Eksojen, 646
-, Endojen, 646
Ampirik formül, 163, 522
Anabolizma, 655
Anaerobik yol, 656
Analitik kimya, 1
Anilin, 621
Anlık dipol, 152
Anorganik birleşikler, 549, 550
Anot, 414
Anti-Markovnikov kuralı, 573
Antrasen, 580
Anyon, 17
Apoenzim, 648
Apolar kovalent bağ, 112
Arakidonik asit, 643
Arenler, 578
Aril grubu, 581
Aril halojenürler, 586
Arjinin, 647
Aromatik hidrokarbonlar, 578
Aromatiklik, 579
Asalgazlar, 515
Asetal, 605
Asetaldehit, 602, 603
Asetamit, 618
Asetilen, 575
Asetil-CoA, 656
Asetofenon, 584
Aseton, 603
Asetonhidrat, 604

Asimetrik,
-, karbon atomu, 622
-, molekül, 623
Asitler, 19, 21, 349, 353, 356, 358
-, Arrhenius tanımı, 349
-, BrØnsted tanımı, 351
-, Lewis tanımı, 352
Asitlik gücü, 360
Asparajin, 647
Aspartik asit, 647
Aspirin, 598
Atmosfer,
-, basıncı, 191
-, ölçülmesi, 192
Atom, 10
-, ağırlığı 38
-, büyüklüğü, 91
-, çekirdeği, 55
-, gram, 45
-, kütle numarası, 39
-, kütlesi, 38
-, yarıçapı, 92
Avogadro
-, kanunu, 191
-, sayısı, 44
Ayrımsal destilasyon, 28
Ayrışma derecesi, 356
Azot, 496

Bağ,
-, açıları, 147
-, derecesi, 124
-, elektronları, 120
-, yapmayan elektron, 113, 120
Bağıl
-, atom kütlesi, 39
-, atom ağırlığı, 39
Bakır, 520, 536
Balmer serisi, 63
Barotlar, 492
Basınç, 191
Baş kuantum sayısı, 82
Bazlar, 19, 21, 362, 363
-, Arrhenius tanımı, 349
-, Lewis tanımı, 352
Bazlık sabiti, 362
Becquerel, 471
Beilstein testi, 551
Belirli birleşimler kanunu, 35
Belirli kütleler kanunu, 35
Belirsizlik ilkesi, 70
Benzaldehit, 602
Benzen, 578, 579
-, sülfonik asit, 584
Benzil alkol, 608
Benzil bromür, 581
Benzoik asit, 586, 608, 611
Benzoil bromür, 614
Beta yayımlaması, 460
Benzil grubu, 581
Bidentat, 543
Bileşen, 2, 491
Bileşik, 1, 10, 41
Birim hücre, 140
Birim sistemler, 6, ekler II
Biyokimya, 1, 633
Biyomolekül, 633
Boltzman sabiti, 199
Bor, 490
-, atom teorisi, 67
Boran, 490
Borik asit, 491
Boyle düzeneği, 194
Boyle-Mariotte kanunu, 193
Brackett serisi, 64

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Broglie, 69
Brombenzen, 584
Bromlama, 583
Brown hareketleri, 217
Buhar basıncı, 222, 270
Buharlaşma, 23, 217
-, entalpisi, 219
-, ısısı, 219
1,3-bütadien, 574
sek-bütilbromür, 587
ter-bütilbromür, 587

Cannizaro reaksiyonu, 608
Carius metodu, 551
Charles kanunu, 195
Civa, 539
Claisen kondensasyonu, 617
Clausius-Clapeyron denklemi, 225, 227
Clemmensen yöntemi, 609
Coulomb kuvveti, 60
Curie, 471

Çekirdek
-, kimyası, 1
-, reaksiyonları, 459
Çekme yöntemi, 29
Çift bağ, 114
Çift helis yapı, 652
Çinko, 530, 539
Çökme reaksiyonları, 338
Çözelti, 250
-, hazırlama, 259
Çözücü, 250
Çözünen, 250
Çözünürlük çarpımı, 335

Dalga, 61
-, boyu, 61, 69
-, mekaniği, 69, 70
Dalton atom teorisi, 51
Dalton yasası, 205
Değerlik
-, elektron çiftleri itmesi, 140
-, elektronları, 82
-, tabakası, 82
Dehidratasyon, 569
Dehidrohalojenasyon, 569
Dekstrorotator, 635
Demir, 534
Denge sabiti, 314
Denklem denkleştirilmesi, 171
Deoksiriboz, 649
Derişik çözelti, 251
Destilasyon, 27
Diaçilgliseroller, 643
Diamagnetik, 118
Diastereomer, 625
Diboran, 491
Dieckmann kondensasyonu, 618
Dielektrik sabiti, 233
Dienler, 574
-, İzole, 574
-, Konjuge, 574
-, Kümüle 574
Dies Alder reaksiyonu, 574
Dietileter, 599
Dikarboksilli asitler, 611
Dinamik denge, 222
1,4-dioksan, 600
Dioller, 574, 590
Dipol-dipol etkileşmesi, 148
Dipolmoment, 126
Disakkaritler, 638, 639
Disosiasyon, 356

Diterpen, 645
DNA, 650, 651, 652
-, primer yapısı, 651
-, replikasyonu, 652
-, sekonder yapısı, 652
Donma, 220
-, ısısı, 221
-, sıcaklığı, 220
Doygun çözelti, 331, 333
Doymamış hidrokarbonlar, 566
Doymuş hidrokarbonlar, 557
Döteryum, 480
Duet kuralı, 113
Dulong -Petit kanunu, 40
Dumas yöntemi, 551

E-konfigürasyonu, 626, 627
Eliminasyon reaksiyon, 570
-, E_1, 570
-, E_2, 570
Ebüliyoskopi, 274
EDTA, 543
Ekstraksiyon, 29
Elektrod, 46
-, potansiyeli, 420
Elektrofil, 571
Elektrofilik arom subs., 582, 583, 584
Elektrolit, 412, 414
Elektroliz, 445, 452
Elektromagnetik ışıma, 61, 70
Elektron, 39, 51
-, ilgisi, 99
-, konfigürasyonu, 75
-,yakalaması, 462
-, dizilişi 75, 182
Elektronegatiflik, 100, 121
Element, 1, 10, 41
Embdlen-Meyerhof yolu, 656, 657
Emülsiyon, 249
En etkin metal, 89
En sık hekzagonal istiflenme, 246
En sık küresel istiflenme, 246
Enantiomerler, 623, 625
Enerji, 9
Enol, 577, 607
Entalpi, 397
Entropi, 403, 407
Enzimler, 646, 648
Erime, 23, 221
-, ısısı, 221
-, sıcaklığı, 221
Ester hidrolizi, 613
Esterleşme, 613
Eş sıcaklık eğrisi, 193
Eşdeğer gram, 45
Eşdeğer kütle, 179, 256
Etan, 562
Eterler, 599
Etilasetoasetat, 617
Etilen oksit, 600
Etilen, 568
Etkime değeri, 180, 256
Evrensel gaz sabiti, 198

Faraday kanunları, 445, 446
Faz, 218, 231
-, diyagramları, 231
Fehling belirteci, 609
Fenolat, 597, 598
Fenoller, 597
Fischer formülü, 636
Fizikokimya, 1
Fiziksel denge, 313
Fizyon, 477

Fonksiyonel grup, 555, 556
Formal yük, 120
Formaldehit, 602
Formamit, 618
Formül kütlesi, 166
Fosfogliseritler, 644
Fosfor, 498
Frekans, 61, 69
Friedel-Crafts,
-, açillemesi, 684
-, alkillemesi, 583
Fruktoz, 633, 634, 635
-, D-fruktoz, 635
-, L-fruktoz, 635
Furan halkası, 636, 637
Füzyon, 477, 478

Gama ışıması, 462
Gay-Lussac kanunu, 195
Gaz sabiti, 198
Gazların kinetik teorisi, 200
Gazların sıvılaştırılması, 212
Genel gaz denklemi, 197
Gerçek gazlar, 207
Gerçek karışımlar, 327
Glikojen, 656
Glikoliz, 656
Glikozidik bağ, 636
Gliseraldehit, 624, 634
Gliserin, 617, 634
Gliserol, 617, 644
Glisin, 617
D-Glukarik asit, 638
D-Glukonik asit, 637
D-Glukoronik asit, 638
Glukoz, 633
-, D-glukoz, 635
-, β-D-glukoz, 635
-, L-glukoz, 635
Glutamik asit, 647
Gold Schmidt yöntemi, 520
Graham diffüzyon kanunu, 203
Grignard reaktifi, 563, 593
Grup, 81
Guanin, 649, 650
Gümüş, 520, 536

Hacim, 1
-, yüzdesi, 252
Hal değişkenleri, 388
Hal işlemi, 526
Haloformlar, 609
Halojenleme, 583
Halojenler, 508
Harworth formülü, 636
Heksozlar, 633
Helis yapı, 652
Hess yasası, 398, 401
Heterojen denge, 319
Heterojen karışımlar, 25, 249
Hetrz, 61
Hibritleşme, 130, 131, 135, 560, 568, 575
Hidrojen, 489
-, α-hidrojeni, 606
-, β-hidrojeni, 606
-, bağı, 149
-, Primer, 559
-, Sekonder, 559
Hidrokarbonlar, 557
Hidrokinonlar, 597
Hidroksilamin, 606
Hidrür, 489
Histidin, 647

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Homojen
-, denge, 318
-, karışım, 25, 249
Homolitik bölünme, 573
Homolog, 555, 557
-, seriler, 555, 557
Hormonlar, 646
Hund kuralı, 76, 77
Hückel kuralı, 580

Isınma eğrileri, 229
Isınma ısısı, 396
Işık, 61

İç enerji, 395
İç geçiş elementleri, 82
İç tuz, 647
İdeal gazlar, 193, 200
İkili bağlar, 114
İletkenlik, 411
İndikatör, 369
-, pH, 369
İndüklenmiş dipol, 152
İstiflenme en sık, 246
İş, 391
İyodoform, 609
İyon, 17, 18
-, bağı, 167
-, değerliği, 18
-, elektron yöntemi, 379
İyonik katılar, 246
İyonlaşma, 15
-, enerjisi, 15
-, gerilimi, 15
İzo dallanması, 558
İzobütan, 555
İzolatör, 412
İzomeri, 554
-, Geometrik, 554, 566, 626
-, cis-, 566, 569, 626
-, Fonksiyonel grup, 554
-, Optik, 554, 622
-, Pozisyon, 554
-, Stereo, 554, 622
-, trans, 566, 569, 626
-, Yapı, 554
-, Zincir, 554, 555
İzopren, 645, 646
İzopropil benzen, 583
İzoterm, 193
İzotop, 39, 56, 58
-, yüzde bolluğu, 58

Karboksilli asitler, 611
-, amitleri, 618, 619
-, esterleri, 606, 608
-, halojenürleri, 614
-, anhidritleri, 615, 616
Kadmiyum, 539
Kalay, 528
Kalitatif analiz, 1, 24, 550
Kalori, 391
Kalorimetre, 392
-, sabiti, 393
Kanal ışınları, 53
Kantitatif analiz, 1, 24, 551
Kapalı sistem, 387
Kapasite özelliği, 388
Kararlılık kuşağı, 460
Karbanyon iyonu, 606
Karbokatyon, 571, 572
Karboksilasyon, 598

Karbon, 493
α-karbonu, 606, 611
β-karbonu, 606, 611
-, Primer, 559
-, Sekonder, 559
Karbonhidratlar, 604
Karbonil grubu, 601
Karbontetraklorür, 565
Karbonyum iyonu, 571
Karışım, 10, 25
Karma iletkenler, 413
Katabolizma, 655
Katı yağlar, 643
Katılar, 237
Katıların
-, uzay örgüsü, 240
-, yapılarının tayini, 238
Katılma reaksiyonu, 569
-, Alkenlere, 569
-, Alkinlere, 577
-, Karbonil bileşiklerine, 603, 604
-, Nükleofilik , 593, 603
Katlı oranlar yasası, 36
Katot, 414
-, tüpü, 52
-, ışınları, 51
Katyon, 17
Kaynama, 224
-, noktası, 224
-, noktası yükselmesi, 273
-, sıcaklığı, 225
Kekulé formülleri, 579
Kelvin ölçeği, 10
Ketiminler, 605
Ketonlar, 601
Ketozlar, 633
Kimyasal bağ, 105, 125
Kimyasal denge, 313, 405
Kireç taşı, 525
Kısmi basınç, 206, 320
Kısmi iyonik karakter, 127
Kloroform, 609
Knoevenagel sentezi, 608
Kobalt, 534
Koenzim, 648
Kofaktör, 648
Kolbe sentezi, 563
Kolbe-Schmitt reaksiyonu, 588
Kolesterol, 645
Koligatif özellikler, 272
Kontatk yöntemi, 504
Kontsantrasyon, 251
Koordinasyon sayısı, 542
Koordine kovalent bağ, 148
Korozyon, 431
Kostik potas, 523
Kostik soda, 523
Krebs çevrimi, 656
Krezoller, 597
Kriyoskopi, 275
Krom, 531
Ksilenler, 581
Kuantum
-, Baş, 72
-, Magnetik, 72
-, mekaniği, 69
-, sayısı, 71
-, Spin, 72
-, Yan, 72
Kuaterner
-, amonyum katyonu, 620
-, karbon atomu, 559
Kurşun, 528
Kükürt, 503

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Kütle, 1, 2
-, kesri, 252
-, numarası, 57
-, yüzdesi, 252

Laktik asit, 605, 656
Laktoz, 639
Lassaigne testi, 550
Laurik asit, 643
Le Chatelier prensibi, 323, 326, 334
Levorotator, 635
Lewis
-, formülleri, 105, 118
-, sembolleri, 115,
Ligand, 517
Linoleik asit, 643
Lipitler, 642
-, Basit, 642
-, Kompleks, 642
Lizin, 647
London kuvvetleri, 152
Lucas reaktifi, 595
Lyman serisi, 63

Madde, 1, 2
Maltoz, 639
Mangan, 533, 534
Markovnikov reaksiyonu, 571, 577
Meta, 581
Metabolizma, 655
Metal oksitler, 20
Metalik
-, bağlar 152
-, iletkenler, 412
-, katılar, 243
Metaller, 1, 519,
Metalurji, 519
Metan, 561
Mezo bileşik, 626
Millikan deney, 53
Miristik asit, 643
Mol, 44
-, kesri, 253
-, kütlesi, 41
-, yüzdesi, 253
Molalite, 254
Molar ısı, 41
Molarite, 256
Molekül, 10
-, formülü, 41, 163, 552
Molekülsel katılar, 243, 244
Monadentat, 543
Monasakkaritler, 633
Monoaçilgliseroller, 643
Mumlar, 644
Mutasyon, 653
Mutlak
-, sıcaklık, 196
-, sıfır noktası, 196
Mutorotasyon, 636

Neo dallanması, 558
Neopentan, 558
Nerts yasası, 423
Nikel, 534
Nişasta, 640
Nitriller, 619, 620
Nitrobenzen, 583
Nitrolama, 583
Normal alkanlar, 558
Normalite, 256
Nötralleşme, 373
Nötron, 39, 56

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Nükleer
-, enerji, 474, 475
-, reaktör, 464, 479
Nükleik asitler, 648
-, primer yapısı, 651
-, sekonder yapısı, 652
Nükleofilik , 593, 603
Nükleosit, 649
Nükleotit, 649

Oksidasyon sayısı, 167
Oksijen, 500
Oksitler, 19
Oksonyum iyonu, 594
Oktahedral, 144
Oktet, 106, 109
-, kuralı, 106
Olefinler, 567
Oleik asit, 643
Optikçe aktif, 622
-, bileşik, 622
Orbital, 70, 76
Organik bileşikler, 549, 550
Organik kimya, 1, 549
Ortam, 387
Orto, 581
Otojen kaynak, 490
Ozon, 573
Ozonür, 573
Örgü enerjisi, 333
Öz direnç, 411
Öz kütle, 2
Özgül ısı, 40

Palmitik asit, 643
Palmitoleik asit, 643
Para, 581
Paramagnetik, 118
Paschen serisi, 64
Pauli ilkesi, 75
Pentozlar, 648, 649
Peptit bağları, 646
Peptitler, 647
Periyodik tablo, 81, 83
Perkin sentezi, 608
Peroksiasit, 505
Peroksit, 501
Pfund serisi, 64
pH, 353
-, metre, 355
Pil, 414, 434
α-pinen, 646
Piran halkası, 636, 637
Pirimidin bazları, 648, 649
Piruvik asit, 656
Planck kuantum teorisi, 66
Planck sabiti, 66
Polar
-, kovalent bağ, 112
-, molekül, 126
Polidentat, 543
Polihidroksialdehit, 633
Polihidroksiketon, 633
Polisakkaritler, 640, 641
Pozitif ışınlar, 53
Pozitron yayımlaması, 461
Prostaglandinler, 646
Proteinler, 646
-, kuaterner yapısı, 648
-, primer yapısı, 648
-, sekonder yapısı, 648
-, tersiyer yapısı, 648
Proton, 39, 50
Prusya mavisi, 535
Pürin bazları, 648, 649

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

R-sistemi, 623
Radikal, 564
Radikalik zincir reaksiyonu, 573
Radyo aktiflik, 54, 459, 463
Rasem bileşik, 623
Redoks, 176
Rezonas, 119
RNA, 650, 653
Riboz, 649
Roentgen ışınları, 238
Rutherford, 471
Rydberg sabiti, 63

S-sistemi, 623, 624
Sabun, 617
Sabunlaşma, 617, 644
Saf madde, 550
Sakkarik asit, 638
Salisilik asit, 598
Sekonder dallanması, 558
Selüloz, 640
Serbest radikaller, 118
Serebrositler, 645
Serin, 647
Sesquiterpen, 645
Sesterpen, 645
Sıcaklık, 9
Sıkıştırılmış yapı formülü, 552
Sikloalkanlar, 565
Sikloalkenler, 567
Silisyum, 564
Sınırlayıcı reaktif, 183
Sinnamaldehit, 607
Sipingomiyelinler, 645
Sitozin, 649, 50
Sitrik asit çevrimi, 656
Sitrik asit, 656
Sıvı hal, 217
Sıvı yağlar, 643
S_N1, 592
S_N2, 592
Soğuma eğrileri, 229
Sorbitol, 637
Soygazlar, 515
Sönmemiş kireç, 525
Sönmüş kireç, 525
Spektroskop, 65
Spektroskopi, 65
Spektrum, 62
    -, Çizgi, 64
    -, Kesiksiz, 63
Spesifik
    -, direnç, 411
    -, hacim, 2
    -, ısı, 40
Spingolipitler, 644
Spingosin, 644
Stearik asit, 643
Steroidler, 645
Su, 232
Substrat, 570, 648
Süblimleşme, 23, 221
    -, entalpisi, 221
    -, entropisi, 221
Sübstitüsyon Reaksiyonları
    -, Elektrofilik, 582, 583, 584
    -, Nükleofilik, 592
    -, Radikalik, 564
Sükroz, 639
Sülfolama, 584
Sülfürik asit, 504
Süperoksit, 501
Süspansiyon, 249
Süt şekeri, 639
Süzme yöntemi, 25

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Şekerler
D-şekerler, 634
L-şekerler, 634
Şiddet özelliği, 388

Tabaka, 68
Tampon çözeltiler, 374
Tartarik asit, 625
Tautomeri, 577, 607
Temel hal, 63
Tentürdiyot, 509
Terpenler, 645
Tersine reaksiyonlar, 314
Tersiyer dallanması, 558
Tetrahedral, 143
-, karbon, 561
Tetrahidrofuran, 600
Tetraterpenler, 645
Thomson atom modeli, 54
Timin, 649, 650
Titrasyon, 371
Tiyoasit, 506
Tollens belirteci, 609
Toluen, 580
Toprak alkali metaller, 82, 523
Triaçilgliseroller, 643
Trigliseritler, 643
Trikarboksilli Asit Çevrimi, 656
Triol, 590
Triterpenler, 645
Turnbull mavisi, 565
Tuz köprüsü, 416
Tuzlar, 19, 20

Urasil, 649, 650
Üçlü nokta, 231
Üre, 549
Üronik asitler, 638

Valens bağ teorisi, 128
Valin, 647
van der Waals kuvvetleri, 151
Vinil alkol, 577
Vitaminler, 653, 654

Williamson sentezi, 597
Witting reaksiyonu, 610
Wolff Kishner reaksiyonu, 609
Wurtz Fitting reaksiyonu, 581
Wurtz tepkimesi, 563
X-ışınları, 54, 238

Yağ, 617
Yağ asitleri, 642
-, Doymuş, 642
-, Doymamış, 642
Yapı formülü, 552
Yarı iletkenler, 413
Yarı metaller, 1, 8
Yarı pil, 419
Yarıasetal, 605, 635
Yarıketal, 605
Yarılanma süresi, 468
Yoğunlaşma, 217,
Yükseltgenme, 167
-, sayısı, 120
Yüz, 237
Yüzde bileşim, 161

Z-konfigürasyonu 626, 627
Zaitsev kuralı, 570
Zincirleme reaksiyonlar, 478

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ 1883

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

ISBN : 975 - 400 - 132 - 4

Marmara Universitesi
Teknik Eğitim Fakültesi
Döner Sermaye İşletmesi
Matbaa Biriminde Basılmıştır.